

第 1 章 緒論

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によって汚染されていた場合、人体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、深刻な健康被害を与えてきた。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、産業は一層の低コスト化をも求められることになった。環境負荷低減のための設備投資は、企業にはコスト面で大きな負担となるだけでなく、生産プロセス自体を低環境負荷型に変更する、いわゆるグリーンケミストリー概念を適用する必要性が高まっている。

1970 年に本多、藤嶋らは、二酸化チタンに紫外線を照射することで、水が、酸素と水素に分解することを見い出した。この原理を利用すると、太陽光などに含まれる微弱な紫外線を利用して、様々な汚染物質を分解除去することが可能である。しかしながら、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となる。

一方で、近年では超電導磁石の普及に伴い、1 T を超える強磁場が比較的容易に利用できるようになり、磁場という新たな反応場でのみ観測される興味深い磁場効果が報告されている。しかしながら、磁場の環境分野への応用という観点では、磁気によって排水あるいは廃棄物中の重金属などを取り除く、いわゆる磁気分離が知られているほかには、ほとんど報告例は無い。

本論文では、二酸化チタン光触媒を複合化した材料の開発に、磁場と複合めっきを応用している。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ことがよく知られているが、この状態を維持したまま、電気めっきによって金属結晶を析出させると、析出した金属がバインダーとなって、配列した粒子を固定することが可能と考えられる。こうして得られた材料は表面積が大幅に増加しているため、この材料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、磁場と複合めっき法を応用した材料作製手法を検討した。本手法はこれまでに報告の無いものであり、作製上様々なパラメータが存在する。その一つ一つを検討することで、作製条件の最適化を目指した。

次に、作製した材料を用いた有害ガスの除去特性を検討した。分解対象としては、次の 2 種類の物質を選んだ。一つは、大都市圏や道路沿道では依然として濃度低減が求められている窒素酸化物 (NO_x) であり、もう一つは、滅菌ガスとして多用されており、人体への有害性が高く、取扱上危険性も高いが、現

状では法的な排出規制が無いエチレンオキシドである。

最後に、これらの有害ガス除去特性を材料形状にフィードバックしつつ、同時に、実用化を視野に入れた形で作製手法の改良を試み、再び窒素酸化物の除去によって活性評価を行った。

本論文は、新規な材料作製、光触媒の複合化、汚染ガスの浄化、そしてその結果を踏まえた作製手法の改良という、一連のプロセスを報告したものであり、各々の過程で潜在的な発展性を含んだものとなっている。本論文が必ずしも光触媒に限定することなく、様々な材料開発、あるいは有害ガスの浄化において、活用されれば幸いである。

第 2 章 二酸化チタン光触媒

2 . 1 二酸化チタン

チタンは地球上の元素中 9 番目に存在率が高く、自然界にも多量に存在する白色の無機化合物である。また、無害かつ安定であり、また高い屈折率を持つため、白色顔料として古くから用いられてきた。二酸化チタンには、ルチル(Rutile)、アナターズ(Anatase)、ブルッカイト(Brockite)の 3 種の結晶形がある。これらの特徴を表 1 に示す。

表 1 二酸化チタンの結晶形と特徴

	Rutile (金鉱石)	Anatase (鋭錘石)	Brockite (板チタン石)
密度/ gcm^{-3}	4.27	3.90	4.13
結晶系	正方晶系	正方晶系	斜方晶系
融点/	1825	915 以上で ルチル転位	650 以上で ルチル転位
屈折率 n_D	2.72	2.52	2.63
モース硬度	7.0 ~ 7.5	5.5 ~ 6.0	5.5 ~ 6.0
バンドギャップ/eV	3.0	3.2	3.2

二酸化チタンは、高温条件下ではルチル構造に転位する。白色顔料として用いられているのは、このルチル型である。これに対して、光触媒にはアナターゼ型が用いられることが多い。

1970 年、本多・藤嶋はルチル型二酸化チタン単結晶を電極として、光を当てると電流が流れる現象、いわゆる本多・藤嶋効果を見出し、1972 年には雑誌 Nature に掲載された。これがきっかけとなり二酸化チタン光触媒が脚光を浴びることとなった。

2 . 2 半導体光触媒

光のエネルギーによって活性化する触媒を光触媒と呼ぶが、最も一般的に使用されているのが半導体光触媒である。半導体光触媒には、ガリウムリン、ガリウムヒ素、硫化カドミウム、チタン酸ストロンチウム、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化鉄、酸化タングステンなどがある。半導体は通常、電気を通さない不導体であるが、バンドギャップエネルギー以上の波長の光を当てると、電子が伝導帯に移動し、これと同時に価電子帯には正孔ができる。電子は強い還元力を、正孔は強い酸化力を有している。大部分の半導体は、水中で光を照射する

と、半導体自体が光溶解を起してしまうが、二酸化チタンは光溶解を起さない。二酸化チタンの価電子帯は酸素の 2p 軌道からなり、伝導帯はチタンの 3d 軌道からなることが知られている。バンドギャップエネルギーは伝導帯の最低点と価電子帯の最高点のエネルギー差であり、半導体によって大きく異なる。バンドギャップエネルギーから決まる光吸収波長は、二酸化チタン光触媒(アナターゼ型)では 388nm 以下、ルチル型で 413nm 以下となり、この波長の光が照射された場合に、二酸化チタン表面に電子、正孔が生じることになる。

2.3 光触媒作用

二酸化チタン光触媒に紫外線を照射すると、次の 2 つの作用が起こる。1 つは光触媒分解であり、もう 1 つは光親水化である。それぞれについて簡単に述べる。

2.3.1 光触媒分解

二酸化チタンはルチルで 3.0eV、アナターゼとブルッカイトで 3.2eV のバンドギャップエネルギーを有する。光触媒として使われるアナターゼ型二酸化チタンのバンドギャップエネルギーは、光の波長に換算すると概ね 380nm 以下の紫外線に相当する。この波長以下の光線を照射することで、二酸化チタン表面に電子と正孔が生じる。この 2 つは互いに再結合によって元の状態に戻るものもあるが、表面に拡散してきたものは反応に関与することになる。電子は、表面吸着酸素と反応し、スーパーオキシドアニオン ($O_2 \cdot^-$) を生成し、一方で正孔は表面吸着水と反応して、ヒドロキシラジカル ($OH \cdot$) を生じるか、表面捕捉正孔 (h^+) となる。



また、活性種としては、この 2 つの活性酸素のほか、元素状酸素などが考えられている。実際の反応機構は必ずしも明確になっていないが、これらの活性酸素が、光触媒表面に吸着した様々な有機物質の分解に大きく関与すると考えられている。

2.3.2 光親水化

二酸化チタン薄膜に光照射を行うと、二酸化チタン表面の水に対する接触角が減少して 0° 近くになり、水を弾かない超親水表面となる。この光誘起超親水化が起こるメカニズムについては、まだ、分からない部分も多く、現在も研究が進められているが、図1のように、二酸化チタン表面に生じる正孔と酸素原子との作用によって、チタン - 酸素間の結合距離が長くなり、ここに空気中の水分子が解離吸着することで、表面水酸基の密度が増加するためと考えられている。

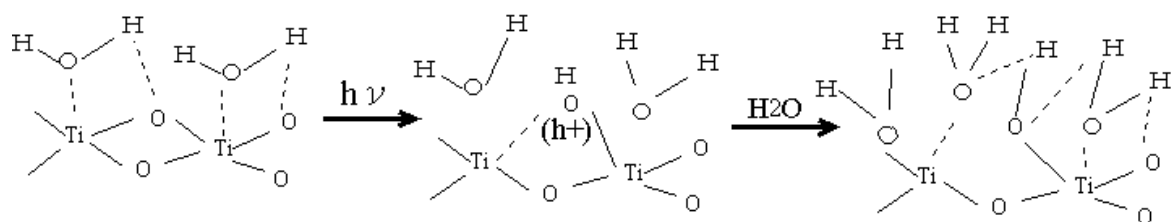


図1 超親水表面の生成メカニズム

2.4 光触媒用二酸化チタン

二酸化チタン結晶は粉末状であるが、粉末のままでは、空気や水の浄化に使うのは難しい。特に水の浄化では水と二酸化チタン粉末の分離が、また、空気浄化でも、二酸化チタン上に残った物質と二酸化チタンの分離が困難である。従って、通常は基材上に固定して使用するのが有効である。光触媒用二酸化チタンは、粉末状のもののほか、水溶液に微細な二酸化チタン粒子を分散させてあるゾル状のもの、アルコール中に二酸化チタンの前駆物質であるチタンアルコキシドを分散させてあるもの、無機系バインダーを含んだ二酸化チタンコーティング液などが市販されている。一般的には、これらを基材上にコーティングした後、 800°C 以上の高温で焼成し、結晶性の高い二酸化チタン膜を得ることになる。また、近年では常温で固化できるものも開発されている。現在では多くの光触媒用二酸化チタンが市販されているが、代表的な例を表2に示す。

表 2 代表的な光触媒用二酸化チタンの例

製造元	商品名	粒 径 /nm	比表面積 /m ² g ⁻¹
石原産業	ST-01	7	300
"	ST-21	20	50
日本アエロジル	P-25	21	50
テイカ	AMT-100	6	260
"	AMT-600	30	50
チタン工業	PC-101	20	340
"	PC-102	50	145
"	PC-101-A	40	300
古河機械金属	DN-22A	6.8	325
"	DN-1-0	9.0	290
"	DN-S1	14.1	130
"	DN-1	22.2	72

2 . 5 製造法

二酸化チタンは、硫酸塩や塩化物、あるいはアルコキシドなどの有機チタン化合物から製造され、液相法、気相法などの手法がある。表 3 に二酸化チタン微粒子の製造技術を示す。

表 3 二酸化チタン微粒子の製造技術

製 法		特 徴
液相法	ゾルゲル法	Ti(OR) _n , TiCl ₄ をアルコール中で加水分解
	水溶液加水分解法	TiOSO ₄ , TiCl ₄ の水溶液中での加水分解
	逆相ミセル法	炭化水素媒体中で、界面活性剤で分散した Ti 化合物を加水分解
気相法	噴霧燃焼法	気化、超音波噴霧等で気相に原料化合物を高分散し、酸化分解
	気相加水分解法	ハロゲン化合物やアルコキシド等を気化し、気相で加水分解
固相法	高温固相反応法	K ₂ Ti ₄ O ₉ などの合成
担持法	液相担持	Ti 化合粒溶液を高比表面積担体に担持、乾燥
	気相担持	プラズマ溶射法、CVD 法 (Ti 化合物を気化、高比表面積担体上に凝縮)

2.6 固定化法

400 以上に加熱された耐熱基材上に、チタニウムアルコキシドなどの有機系チタニウム化合物溶液を、ミスト状や蒸気状にして吹き付け焼成する方法と、基材上に有機チタニウム化合物溶液を塗布した後、焼成して成膜する方法に大別される。留意点としては、基材との密着性保持と、クラックの防止のために、必要以上に一度に成膜しないこと。基材からの不純物元素の拡散防止のために、必要に応じた拡散防止層を設けることなどがある。表4に成膜技術をまとめた。一般には耐熱基材への成膜法である。

表4 光触媒薄膜の成膜技術

手 法	特 徴	長 所	短 所
スプレーコーティング	TiO ₂ コロイド溶液を噴霧し、乾燥	量産性	均一性 平板基材が主
CVD	気相 Ti 化合物蒸気などを気化し、支持体表面に析出	緻密性 均一性	特殊装置要
ディップコーティング	TiO ₂ コロイド溶液に支持体を含浸させ、乾燥	大面積成膜が可能、	量産性 液管理
スピンコーティング	TiO ₂ コロイド溶液を高速回転体に滴下し、乾燥、加熱固定	簡便性、確立された技術	大面積成膜は困難
塗布	TiO ₂ コロイド溶液をローラなどで塗布、乾燥	簡便性 量産性	塗布液開発に難 平板のみ
スパッター	真空または低圧酸素雰囲気などで、金属 Ti などを気化させ、析出	密着性 均一性	成膜速度
レーザーアブレーション	真空中、高エネルギーで TiO ₂ 薄膜を形成	高性能薄膜	装置が高価 量産性
陽極酸化	金属 Ti を陽極酸化し、表面に TiO ₂ 層を形成	高強度の膜形成	低活性

一方、非耐熱素材への固定化は、光触媒の応用範囲を大きく広げるものとなるが、耐久性と光触媒活性を兼ね備えるという点ではまだ不十分である。この原因は次の2点にある。まず、二酸化チタン光触媒は、紫外線が照射されると、近傍のほとんどの有機物を分解してしまうため、脱離を起してしまうこと。もう1点は、無機系接着材を使用した場合には、光触媒分解には耐久性があるものの、接着強度を高めるために添加量を増やすと、バインダーが二酸化チタン

表面を覆ってしまい、結果的に活性が大きく低下するためである。

2.7 金属担持型二酸化チタン

二酸化チタン光触媒に紫外線を照射すると、表面に電子、正孔が生じることが先に述べたが、金属を担持させた場合には、電荷分離効果によって再結合を抑制させることが可能と考えられる。また、別項で述べるが、担持金属の軌道との相互作用によって、光吸収波長のシフトが期待される。ここでは、金属の担持方法について述べる。

(1) 光析出法

担持させたい金属イオンを含む溶液中に二酸化チタンを分散させ、光照射を行うと、光触媒作用によって還元サイトに金属が析出する。析出条件などによって活性が異なる。

(2) 混合法

メノウ乳鉢などに光触媒と金属粉末を入れてすり混ぜる方法である。簡便な割には高い活性を示し、再現性も良い。

(3) 含浸法

光触媒を担持金属塩水溶液中に浸漬し、乾燥後に水素雰囲気などで加熱して還元処理を行う。

(4) 化学析出法

光触媒を担持金属塩水溶液中で激しく攪拌して、還元剤を加える手法である。

(5) イオン注入法

金属イオンに数十 KeV 以上の高エネルギーを与え、固体表面に衝突させると、試料表面にほとんど損傷を与えずに、試料の内部深くにイオンを注入することができる。注入深さの平均値は、注入イオンのエネルギーにほぼ比例する。

2.8 可視光応答型光触媒

二酸化チタンが光触媒作用を生じることができる 380nm 以下の紫外線は、太陽光中の 3 % 前後に過ぎない。もし、二酸化チタンが可視光で活性化するようになれば、太陽光を有効に利用することができるだけでなく、屋内の蛍光灯などの光も利用でき、応用範囲が大幅に広がる。このため、可視光応答型二酸化チタンの開発が積極的に進められている。

二酸化チタンのバンドギャップエネルギーは、伝導帯であるチタンの 3d 軌道と、価電子帯である酸素の 2p 軌道とのエネルギー差である。このエネルギー差

を縮めることで、光吸収波長を長波長側へ、すなわち可視光側へシフトさせることができる。表 5 に光触媒の可視光応答化技術を示す。

表 5 光触媒の可視光応答化技術

分 類	基本技術	応 用 例
バンド構造	格子酸素欠陥	X 線、低温プラズマ等の高エネルギー照射、高温排気、水素還元、機械処理
	窒素、炭素、フッ素の導入	高温窒素、窒素化合物雰囲気焼成、スパッタリング、湿式調製法
	不純物準位の導入	湿式法、乾式法の Cr、V、Fe など、遷移金属イオンによるドーピング
異種半導体との組合せ	異種機能、多電子過程の組合せ	CdS, ZnS, ZnO, Fe ₂ O ₃ , WO ₃ , SnO ₂ , V ₂ O ₅ などとの組合せ
色素増感	色素、貴金属錯体添加光触媒	TiO ₂ 薄膜製造時や、使用時に増感剤色素、貴金属錯体を添加

2.9 光触媒作用の応用

二酸化チタンの光触媒作用は、様々な分野への応用が模索されており、一部は既に実用化され、また、評価方法の標準化も進められている。光触媒作用の利用の観点から、以下に 4 つの基本分野について述べる。

2.9.1 空気浄化

空気浄化としては、大気浄化、室内空気浄化、排ガス浄化などが対象となる。大気浄化の代表は、自動車などから排出される窒素酸化物の浄化である。この場合には、一酸化窒素や二酸化窒素を酸化し、硝酸イオンとして光触媒上に固定することになる。実際に道路沿道の窒素酸化物を低減する試みもなされている。硝酸の生成量は良好であるものの、一度大気中に拡散した窒素酸化物を、道路沿道に設置した光触媒パネルや光触媒を複合化させた防音壁などで浄化するため、沿道大気中における窒素酸化物の濃度低減は難しい。

室内空気浄化の代表は、建材などから放出される化学物質、特にシックハウス症候群の原因物質として知られるホルムアルデヒドなどの低減である。この分野では光触媒を利用した空気清浄機が実際に販売されている。

排ガス浄化は、空気中に排出、拡散する前段階であり、空気中の濃度低減には効果的であるが、排ガスの流量が大きく、光触媒作用によって浄化するためには、システム的な工夫が必要と考えられる。

低濃度汚染を対象とする空気浄化を高い効率で行うには、光触媒機能とともに、多孔質担体などを併用して、高比表面積化や吸着機能による汚染物質の濃縮を行うのが一般的である。多孔質担体としては、シリカ、アルミナ、ゼオライト、活性炭などが使用可能である。

2.9.2 水の浄化

水処理には活性汚泥などの微生物処理が多く用いられているが、光触媒を懸濁、あるいは固定化した材料を用いることで、排水中の微量有機成分の処理が可能となる。また、藻やこけなどの繁殖も抑えることができるため、浄水器などのほか、光触媒を用いた水槽や花瓶などが市販されている。近年では、焼却灰、土壌中ダイオキシン、汚染地下水中の有機塩素化合物、飲料水中の内分泌攪乱物質の分解などにおいても、光触媒の有効性が確認され、応用が期待されている。

2.9.3 防臭・脱臭

一般に、脱臭には消臭、吸着、オゾン酸化、触媒燃焼の4種類の手法がある。消臭方式は芳香臭によって、悪臭をうち消す方法であり、吸着は活性炭などの吸着剤によって悪臭を出す成分を吸着する方式である。オゾンを用いる方式は悪臭成分をオゾンによって酸化分解するが、残存するオゾンの無害化处理などが必要である。触媒燃焼は白金などに数百の熱を加えて、分解する方式である。二酸化チタン光触媒は、紫外線の照射に伴い生じる電子、正孔による強い酸化力によって、常温で悪臭成分を酸化分解することが可能と考えられる。

2.9.4 防汚・抗菌

光触媒のセルフクリーニング機能を利用した製品は既に実用化されている。具体的には、トンネルの照明のカバーガラス、蛍光灯、窓ブラインドなどに広く使用されている。二酸化チタン表面は光照射により親水化するため、光触媒反応と組み合わせることで、効果的なセルフクリーニング機能を有する。これを利用し、建物外壁やガラス、標識、表示板など様々な分野への応用が考えられる。また、銀や銅などは抗菌性金属として知られているが、これらを二酸化チタンコーティング表面に微量に担持させた光触媒抗菌タイルなどは、MRSA(メシチリン耐性黄色ブドウ球菌)や、各種の感染症などによる院内感染が懸念される病院や老人ホームなどで採用されている。公共施設、トイレなどの不特定多数が利用する場所、あるいは衛生性が求められる食品関連施設では、カビや雑菌、ウイルスなどの生物系汚染物質を不活性化し、細菌などの毒素を分解す

ることが可能であり、雑菌の繁殖抑制に光触媒機能が利用されている。

2.10 性能評価試験法の標準化

現在、光触媒は高機能化が進み、様々な分野で実用化、製品化が進んでいる。国内市場だけでも、参入企業は 1000 社以上、約 300 億円と言われており、海外でも韓国、中国、米国、欧州などで市場が形成されつつある。しかし、光触媒を使用した製品では、効果が目に見える形で現れるのに何ヶ月もかかる場合も多く、効果についてもその評価が曖昧な状態であった。この弊害として、ほとんど効果が無いのに光触媒効果を唱っている、いわゆる“まがい物”も市場に出回り、真の光触媒効果に対する信頼性を損なう可能性がある。このため、光触媒製品の品質を評価する、統一された方法を確認する必要性が生じ、日本ファインセラミックス協会を事務局とした光触媒標準化委員会が設立された。標準化委員会では、2005 年までに JIS と ISO の原案を作成することを目標として、光触媒加工製品に関する規格、基準の作成が進められている。委員会では次の 5 項目について検討が行われている

次の 4 項目は性能評価に関するものである。

- 1) セルフクリーニング
- 2) 空気浄化
- 3) 水質浄化
- 4) 抗菌、防かび

また、5) として、1) ~ 4) の性能を試験するための標準光源、励起用標準光源について検討が進められている。

なお、2) の空気浄化については、2004 年に窒素酸化物の除去性能評価試験方法(JISR1701 - 1)として採用された。

参考文献

- 1) 藤嶋昭，橋本和仁，渡部俊也，光クリーン革命，(株)シーエムシー(2001)
- 2) 藤嶋昭，橋本和仁，渡部俊也，光触媒のしくみ，日本実業出版社(2001)。
- 3) 大谷文章，光触媒のしくみが分かる本，(株)技術評論社(2003)。
- 4) 埜田博史，トコトンやさしい光触媒の本，日刊工業新聞社(2002)。
- 5) 橋本和仁，藤嶋昭，図解 光触媒の本，(株)工業調査会(2003)。
- 6) 佐藤しんり，光触媒とはなにか，講談社ブルーバックス(2004)。
- 7) 清野学，酸化チタン - 物性と応用技術，技報堂出版(株)(1991)。
- 8) 野坂芳雄，野坂篤子，入門光触媒，東京図書(株)(2004)。
- 9) 竹内浩士，指宿堯嗣，光触媒ビジネス最前線，(株)工業調査会(2001)。

- 10) 竹内浩士, 村澤貞夫, 指宿堯嗣, 光触媒の世界, (株)工業調査会(1998).
- 11) 麻蒔立男, 薄膜の本, 日刊工業新聞社(2002).
- 12) 岸宣仁, 光触媒が日本を救う日, (株)プレジデント(2003).
- 13) 秋山司郎, 埜田博史, 光触媒と関連技術, 日刊工業新聞社(2000).
- 14) 野浪亨, 光触媒とアパタイト, 日刊工業新聞社(2002).
- 15) 宮本純之, 北島昌夫, 化学フロンティア グリーンケミストリー, (株)化学同人(2001).
- 16) 吉川敏一, 河野雅弘, 野原一子, 活性酸素・フリーラジカルのすべて, 丸善(2000).
- 17) (社)日本化学会編, 光が関わる触媒化学 (季刊化学総説 No.23), 学会出版センター(1994).
- 18) 工業材料, 日刊工業新聞社, **47** (6) (1999).
- 19) 工業材料, 日刊工業新聞社, **51**(7) (2003).
- 20) 工業材料, 日刊工業新聞社, **51**(11) (2003).
- 21) 橋本和仁, 野口寛, 渡部哲也, 表面技術, **50** (12) 1017-1077 (1999).
- 22) 吉本哲夫, 表面技術, **50** (3) 242-246 (1999).
- 23) 下吹越光秀, 表面技術, **50** (3) 247-250 (1999).
- 24) 山口靖英, 表面技術, **50** (3) 255-259 (2003).
- 25) 竹内浩士, 表面技術, **50** (3) 260-264 (1999).
- 26) 駒木秀明, 表面技術, **55** (5) 315-319 (2004).
- 27) A. Fujishima and K. Honda, Nature, **238**, 37-38 (1972).
- 28) R. Wang, K. Hashimoto, A. Fujishima, M. Chikuni, E. Kojima, A. Kitamura, M. Shimohigoshi, and T. Watanabe, Nature, 388, 431-433 (1997).
- 29) B. Krautler and A. J. Bard, J. Am. Chem. Soc., **100**, 5985-5993 (1978).
- 30) 安保正一, 胡芸, 北野政明, 竹内雅人, 松岡雅也, 化学, **58** (9) 18-23 (2003).

第3章 複合めっきと磁場効果

3.1 めっき

3.1.1 表面処理

表面処理は製品の付加価値を高めるために、素材の表面に施す加工である。内部とは異なった性質を表面に与え、製品の要求する機能、性能に合致させる処理を指す。従って、表面処理の対象に金属だけでなく、プラスチックも含まれる。表面処理法は大きく次の3つに分類される。

- (1) 基板の表面を変化させて、目的とする表面を得る方法
- (2) 基板の表面を変化させずに、他の物質を被覆する方法
- (3) (1)と(2)を複合した方法

(1)には、いわゆる機械的処理法や熱処理などがある。(2)はめっき法、ゾルゲル法や塗装などが分類され、(3)はめっき熱処理などの方法が代表的である。次項では本論文で用いためっき法について詳しく述べる。

3.1.2 めっきの分類

めっきは、表面に金属の被膜を形成させる技術である。めっきには電気めっき、無電解めっき、真空めっき、熔融めっきなどがあり、ウェットプロセス(湿式法)とドライプロセス(乾式法)に分類できる。以下にそれぞれの特徴を述べる。

- (1) 湿式法 電解法と非電解法とに大別される。表6に概要を示す。
- (2) 乾式法 水溶液などの湿式系を用いない処理方法である。概要を表7に示す。
- (3) その他の方法

薄膜作製法として代表的なものに、ゾルゲル法がある。これは、乾式法と湿式法を組み合わせたものである。また、材料を高温で熔融し、霧状にした状態で基板上に吹き付ける溶射法や、レーザービームで表面の限られた部分を瞬間的に高温とし、結晶の微細化、表面のアモルファス化などを行う方法などがある。

本論文においては、湿式表面処理の中でも、代表的な電気銅めっきを利用している。次項で銅めっきについて述べる。

表 6 湿式法の概要

特 徴			原 理	応 用
電 解 法	カソード反応 利用（金属析 出）		<p>電解液中の金属イオンがカソードにおいて電子によって還元されて、析出し、金属皮膜となる。</p> $M^{z+} + ze^{-} = M$	電気めっき
	アノード反応 利用	金属 溶解	<p>アノードにおいて次のようなアノード溶解反応によって電解液中に溶け出してイオン化する。</p> $M = M^{z+} + ze^{-}$	電解研磨、表面 活性化、電解 エッチング
		酸素 発生	<p>アノード溶解が起こらない条件では、アノードで各種の活性酸素が生成し、安定な酸化皮膜を形成する。</p> $H_2O = 1/2 O_2 + 2H^{+} + 2e^{-}$	陽極酸化、電解 アノード洗浄
非 電 解 法	無電解めっき		<p>電子はめっき液中の還元剤や基板金属から供給され、金属イオンが還元析出する。還元剤としては次亜リン酸ソーダやホルマリンが用いられる。基板表面自身が還元剤として働くものを置換めっきと呼ぶ</p>	化学めっき、置 換めっき
	その他		<p>一般の化学反応を利用した表面処理である。リン酸塩処理やクロメート処理などのほか、アルカリ脱脂処理や酸洗処理なども含まれる。</p>	化成処理、脱 脂、酸洗処理

表 7 乾式法の概要

分 類	原 理	応 用
PVD(物理蒸 着法)	<p>目的とする物質を真空中で加熱蒸発させたり、スパッタ現象を利用して、基板上に蒸着させる。蒸発ガスに電気的な操作を加えて、運動エネルギーを与えて成膜させる</p>	イオンプレーティング、 スパッタリング、イオン 注入法
CVD(化学蒸 着法)	<p>基板上で導入ガスに反応を起させて、目的とする物質の皮膜を生成する方法</p>	プラズマ CVD、光 CVD、 レーザー CVD、低圧 CVD

3.1.3 銅めっき

銅は柔らかく、加工性に富むとともに、耐食性に優れている。さらに、防錆目的や密着力向上、装飾のために、様々な種類の銅めっきが使用されている。銅めっき浴には様々な種類があるが、現在最も利用されているのは、シアン化銅を主体とするアルカリ性浴と、硫酸銅を使用した酸性浴である。シアン化銅浴は、鉄や亜鉛ダイカストその他の多くの金属上に直接密着性の良いめっきが可能であるが、強い毒性があり、作業上または排水処理上問題がある。これに対して酸性銅浴は、作業が簡単で比較的大電流を流すことが可能であり、電流効率も良いので、装飾品の下地めっきや、プラスチックの中間めっきとして使用されている。本論文では硫酸銅浴による電気銅めっきを用いている。次項で硫酸銅浴を用いた銅めっきについて述べる。

3.1.4 硫酸銅めっき

古くから使用されていためっき浴である。つきまわりが良くない、鉄鋼素地や亜鉛ダイカスト素地等に直接めっきができない等の問題があったが、高電導度であるため、陰極、陽極分極が小さく、銅析出に必要な浴電圧が低いなどの利点がある。近年では光沢剤の開発などによりプラスチックへのめっきも行われるだけでなく、均一電着性の優れた浴も開発され、プリント基板のスルーホールめっきなど、利用範囲が広がっている。

一般的な硫酸銅めっき浴の基本組成は、主成分として硫酸と硫酸銅を混合溶解させ、この中に、光沢剤や塩素などを添加したものである。

表 8 に一般的な硫酸銅めっき浴の組成を示す。

表 8 一般的な硫酸銅めっき浴の組成

項 目	範 囲
硫酸銅	200 ~ 250 gL ⁻¹
金属銅	50 ~ 62 gL ⁻¹
硫 酸	30 ~ 75 gL ⁻¹
塩 素	20 ~ 40 mg
添加剤	適 量
浴 温	20 ~ 50
陰極電流密度	1 ~ 10 Adm ⁻²
陽極電流密度	0.5 ~ 5 Adm ⁻²
攪 拌	適 当

3 . 1 . 5 硫酸銅めっきの析出機構

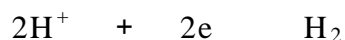
硫酸銅めっき浴は硫酸と硫酸銅からなっており、めっき浴中では次式のように硫酸銅は解離して2価の銅イオンとなっている。



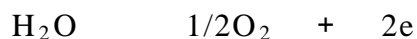
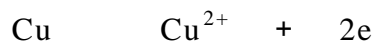
また、硫酸は次式のように解離している。



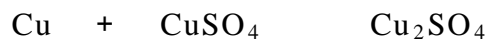
めっきが開始されると、次式のように陰極では2価の銅イオンが還元され、陰極に析出するとともに、水素イオンは水素ガスとなる。



陽極では、通常銅電極を使用するため、金属銅が酸化されて2価の銅イオンとなり、水は電気分解されて水素ガスと酸素ガスが発生する。



銅陽極は、電流を流していない場合でも化学的に溶解する。まず、銅と硫酸銅が反応し、硫酸第一銅となり、この硫酸第一銅は硫酸と空気中の酸素との接触によって硫酸銅となることで、連続的にめっき浴中に溶け込み、銅イオンを供給する。



3.1.6 浴成分の働き

以下に銅めっき浴中の各成分について述べる。

(1) 硫酸銅

銅イオンの供給源である。高電流密度でめっきを行う場合には、硫酸銅濃度を高くするが、硫酸の濃度によって硫酸銅の溶解度が変わる。

(2) 硫酸

硫酸の作用は以下の4点である。

電気電導度を増大させ、電流の通りを良くする。

硫酸が多くなるにつれ、銅イオン濃度が減少し、析出した銅結晶が小さくなる。

陽極の溶解を促進する。

酸化第一銅や水酸化第二銅の沈殿が析出するのを防止する。

(3) 塩素イオン

光沢銅めっきをする場合には、微量の塩素を添加する。添加量は一般浴で $20 \sim 40 \text{mgL}^{-1}$ である。過剰の使用は高電流部のヤケを生じ、平滑性が低下する。また、塩素イオンの補充には、塩酸や塩化ナトリウムを使用するが、水道水を使用する場合には、水道水中の塩素イオンを考慮する必要がある。

3.2 複合めっき

複合めっきは、電気めっきや無電解めっきによる析出金属中に、微粒子や繊維状物質を含む複合皮膜を得る方法であり、めっき法を用いた金属複合材料の作製法である。微粒子を分散させて、分散相を第2相とする皮膜を得る手法は分散めっきとも呼ばれる。

3.2.1 歴史

めっき浴中に含まれる不純物粒子が、めっき金属中に共析出するという現象を上手く利用し、適当な粒子をめっき浴中に多量に添加して、粒子と析出金属を複合化する試みは1920年代から行われていた。1950年代になって、各種金属複合材料の開発が進み、金属や合金が単独では持ち得なかった新しい機能が引き出されることで、めっき法によっても複合材料と同種の機能性皮膜が得られることが明らかとなり、複合めっきの開発が急激に進み始めた。1970年代になり、めっきの需要が装飾めっきから機能めっきに変化するにつれ、複合め

きの研究も増加した。複合めっきに用いられるマトリックス金属としては、ニッケルが非常に多い。これは、ニッケルめっきがある程度の硬度を持つと同時に、めっき条件も複合めっきに適しているためと考えられる。このほか、無電解ニッケルめっき、銅めっき、クロムめっき、亜鉛めっきなどが報告されている。一方、分散させる粒子はアルミナが最も多い。このほかシリコンカーバイド、硫化モリブデン、樹脂などが用いられる。最近では、四フッ化エチレンなどの樹脂の利用も検討されている。

3.2.2 種類

複合めっきの種類には次のようなものがある。

- (1) 微粒子を分散相として、めっき液中に懸濁させる方法。
 - (2) 分散粒子が大きかったり、重かったりする場合には、めっきされる表面に粒子を予め沈降させておき、析出金属により粒子を埋め込んでいく沈降共析法。
 - (3) 繊維を埋め込んだり、巻き付けたりしてめっき皮膜に取り込む方法。
- また、得られた表面は(1)、(2)は複合めっき、(3)は繊維強化複合めっきと呼ばれる。

3.2.3 基本技術

(1) 分散粒子

複合めっきでは、一般に工業用原料として供給されている合成粉体が使用されている。合成粉体はそのままの形か、あるいは、粉碎、熱処理、表面改質などの処理がなされて、複合めっきに利用される。基本的には、通常のめっき浴で不溶性、あるいは難溶性の粒子であれば、すべてめっきと複合化することができる。めっきと粉体粒子の共析のしやすさは、粒子の大きさ(粒径)や表面電荷に左右される。複合めっきは、めっき浴中に懸濁されている粉体粒子がめっきに付着(吸着)している間に、析出する金属中に巻き込まれて生成するものであるが、粒子には自重があり、重力が働くので粒径が大きくなるほどめっき面への付着が困難となり、金属と共析しにくくなる。粉体粒子が固体表面に接すると、付着力が働き、また、それを分離する力として重力が働く(電極面が重力に対して垂直の場合)、付着力は固体の表面物性に直接関係する複合力で、主として分子間力(ファンデルワールス力)、毛管力(水分による濡れ)、静電力(固体表面の正と負の電荷による)などが含まれる。この場合、粒子に働く重力(W)と付着力(F)は次式で表される

$$W = \left(\frac{\rho}{6} \right) D^3$$

$$F = k D$$

ここで ρ は粒子の密度、 D は粒径である。

図 2 は粉体粒子に働く各種の力を、粒子に働く重力を 1 とした場合の比較値とし、粒径の関数として示したものである。

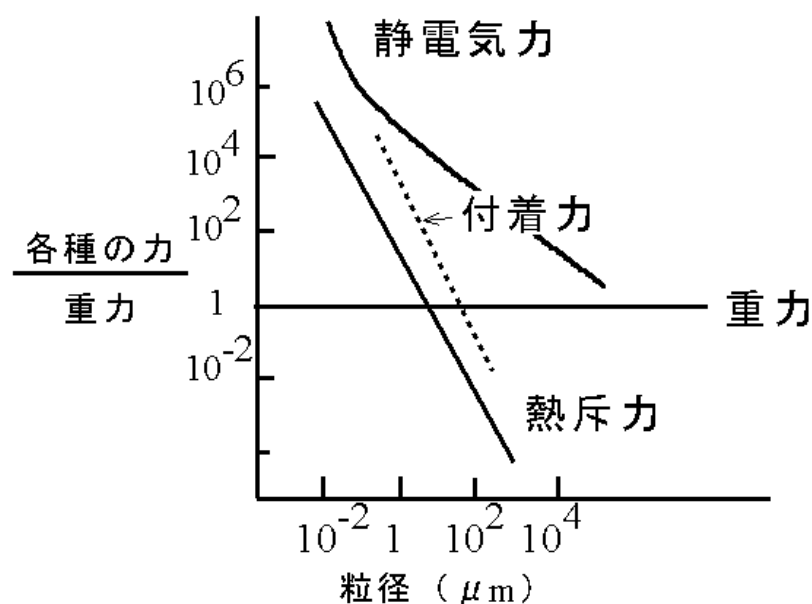


図 2 粉体粒子に働く各種の力

粒子の見かけの付着力は、粒径が小さくなるほど支配的となる。($F > W$) 一方、粒体などの巨大なものは、これを構成する粒子の一つ一つに加わる重力が支配的となり、このような粒子は懸濁液を用いる複合めっきには使用できない ($F < W$)。数十 μm 以下の粉体になると、付着力と重力が同等になってくる ($F = W$)。複合めっきでは、粉体以下の粒径を持つ粒子が用いられるが、実際の複合めっき浴中では、めっき浴の攪拌によって粒子が運動力を持っており、重力以外の斥力がかかるので、図 2 の曲線は小粒径側へシフトする。従って、めっき浴の攪拌の力に応じて、共析する粒径も変化する。

これまでに複合めっきに用いられた粉体を表 9 に示す。複合めっきの作製にあたっては、皮膜の使用目的により、分散相となる粉体粒子の固有の性質、すなわち、機械的性質、電子・電磁氣的性質、光学特性、熱的機能、化学的特性などが考慮される。また、耐食性はどのようなめっきでも備わっていなければならない機能であり、粒子とめっき金属を組み合わせた場合の相互作用、皮膜の

使用環境での粒子自体の耐食性に十分注意しておかなければならない。

表 9 これまでに報告された分散粒子の例

マトリックス	分散粒子
Ni	Al ₂ O ₃ , Cr ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ , TiO ₂ , ZrO ₂ , ダイヤモンド, SiC, TiC, WC, BN, TiN, PTFE, 黒鉛, CaF ₂ , CdS, ZnS, Cr, Mo, Ti, Ni, Fe, W, ガラスなど
Cu	Al ₂ O ₃ , TiO ₂ , ZrO ₂ , SiO ₂ , SiC, TiC, BN, PTFE, 黒鉛など
Co	Al ₂ O ₃ , Cr ₂ O ₃ , BN, ダイヤモンドなど
Fe	Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ , SiC, WC, B, PTFEなど
Cr	Al ₂ O ₃ , CeO ₂ , ZrO ₂ , TiO ₂ , SiO ₂ , SiCなど
Zn	ZrO ₂ , SiO ₂ , TiO ₂ , Cr ₂ O ₃ , SiC, TiC, Alなど

(2) めっき浴

粉体の懸濁電解質溶液であり、この中でマトリックスとなる金属が安定に析出し、浴の管理が容易に行えるものでなければならない。このため、金属塩や緩衝剤など、浴の主成分には、単金属や合金のめっき浴と同種のものが用いられる。また、めっき液による分散粒子の濡れ性や、分散性の向上、粒子の共析の促進、金属マトリックスの改質などを行うために、添加剤が用いられる場合も多い。

析出する金属の塩

水和した金属の単イオンか、錯イオンの形で含まれている。一般に金属濃度が $1 \sim 3 \text{ mol/L}^{-1}$ の比較的高い濃度の浴が多い。これは、金属の電析反応が物質移動支配が進むと、めっきの品質が低下するためで、できるだけ金属濃度を高くし、めっきの限界電流を高めるためである。

電解質

支持電解質とも呼ばれる。めっき液の電導度を増大させるために、比較的高い濃度で加えられる。このような電解質には、カソードやアノードで水素や酸素の発生による浴の pH の変動を最小限に抑える緩衝剤としての役割もある。

錯化剤

金属イオンの錯化剤には様々な役割がある。金属イオンとの錯体が安定になるほど金属析出過電圧が大きくなる。この場合、分極が大きくなり、めっきの均一電着性が向上する。金属イオンを錯体化すると、金属の析出電位が移動することを利用し、析出電位を接近させ、合金を析出しやすくする手法などが用いられる。また、カソードとめっきされる金属イオンの置換反応を防止する必要がある場合には、金属イオンを錯体化して、析出電位をより負に移すことが行われる。

添加剤

めっき皮膜の平滑化（レベリング）、光沢化、内部応力の緩和、ピットの防止、アノード溶解性の向上などの目的で、種々の添加剤が用いられる。特に無電解めっき浴は、析出させる金属イオン、金属イオンの還元剤、錯化剤、pH 緩衝剤、pH 調節剤、安定剤、添加剤の混合溶液である。分散粒子をこの浴中に入れると、粒子の表面で金属イオンの還元反応が起こり、浴が分解する場合があるため、分散粒子は使用の直前にめっき浴に混合される。この時、浴の分解を防ぐために安定剤が添加される。粉体は、粒径が小さいほど表面積が増大し、表面エネルギーも高くなる。このため、めっき浴中の吸着性の添加剤は、分散粒子に吸着して有効濃度が低下するので、複合めっきにおける吸着性添加剤は、通常の浴より多く入れられる。表面エネルギーが低い粉体（有機ポリマー、黒鉛、二硫化物、ホウ化物）は表面が疎水性であるので、めっき浴による濡れ性を向上させないと共析は困難となる。このような場合には界面活性剤を添加させる必要もある。

（３）めっき槽及び浴の攪拌

複合めっき皮膜の機能が十分に発揮されるためには、皮膜中の粒子の分布が均一で、その含有率が所定のレベルに保たれ、かつ、金属マトリックスの析出が正常でなければならない。このためには、めっき浴の攪拌が重要となる。複合めっきにおける浴の攪拌は次の点で重要である。

めっき浴の均一な懸濁状態を維持

分散粒子のめっき面への一定速度での輸送

金属マトリックスの正常な析出状態の維持

複合めっき液は電解質溶液であり、その中ではコロイド状の粒子（1nm～100nm）でも、粒子同士の相互作用によって凝集し、沈降する。通常の複合めっきでは、十数 μm 以下の粒径を持つ粒子が用いられるので、粒子の凝集や沈降

を防ぎ、均一な懸濁状態を維持するためには、連続的な浴の攪拌が必要となる。
また、浴中濃度が増すほど攪拌も強める必要がある。

浴の攪拌は、分散粒子をめっき面に一定の強さで衝突させる効果もある。通常の複合めっきでは、分散粒子自体が電場の影響を受けて、めっき液本体から、めっき面へ移動する効果は極めて小さいと考えられる。従って、粒子とめっき面との間に相互作用が起こる距離まで、浴の機械的攪拌を行って、粒子を輸送する必要がある。また、分散粒子がめっき面へ吸着すると、析出金属イオンの濃度勾配が生じたり、めっき面近傍のpHが上昇しやすくなったりし、金属マトリックスの析出状態が異常になる場合がある。

3.2.4 生成機構

(1) 金属の電析過程

めっきされる金属イオンは、水分子が配位した水和イオン、あるいは錯イオンとして存在する。水和金属イオンは電気二重層で還元されて金属原子となり、それによる結晶核の生成と成長が進んで、めっき皮膜が形成される。金属の電析が起こる界面相は、電極（めっき面）/ヘルムホルツ二重層/拡散二重層/拡散層から構成され则认为られている。電析反応が起こる電気二重層の構造を図3に示す。

Grahamによれば、ヘルムホルツ二重層は、裸のアニオンが吸着される内部ヘルムホルツ面（約1）と水和イオンや裸のカチオンが吸着される外部ヘルムホルツ面（約3）とから成っている。界面相で起こる反応は以下のステップを経て進行する。

- 1) 溶液内部から電極（カソード）表面への水和金属イオンの移動。
- 2) 水和金属イオンが拡散二重層内へ入った後、ヘルムホルツ二重層を介して電極に吸着し、ここで、電場の作用により水和金属イオンが脱水する。
- 3) 金属イオンと電極間で放電（還元）が起こり、金属原子が生成する。
- 4) 電極表面に金属の吸着原子が生じる。
- 5) 吸着原子が表面の活性サイトへ拡散する。
- 6) 金属格子の中へ吸着原子が取り込まれ、結晶核が生まれる。
- 7) 結晶核が生成し、相互に隣接し合っめてめっき皮膜が形成される

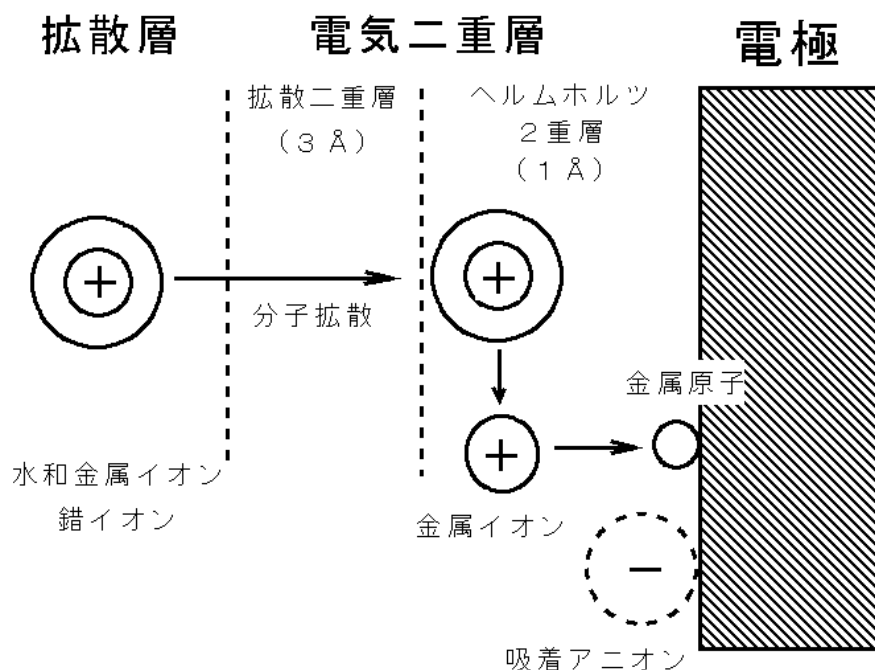


図3 電極（カソード）近傍における金属イオンの挙動

金属の電析が起こる表面には、ステップ、キンク、ホールなどの活性なサイトがあり、金属イオンの還元によって生じた原子はこれらのサイトへ組み込まれ、結晶核が生成する。

電極 - 溶液界面で金属イオンに電子を供与し、ある一定の電流密度と、それによって決まる一定速度の反応を起すためには、カソードの電位を平衡電位より負に移し、カソードを分極させる必要がある。この分極された電位 $E(i)$ と平衡電位 E_e との差は過電圧（ ）と呼ばれ、次式で表される。

$$= E(i) - E_e$$

過電圧は、電極が平衡から遠ざかっている幅、あるいは一定の電流密度を与えるために、電極 - 溶液間に加える電位差に相当する。

（2）分散粒子の帯電

電解質溶液中で種々のイオンが分散粒子に吸着すると、金属電極の場合と同様に粒子の表面にも、ヘルムホルツ層と拡散二重層からなる電気二重層が形成される。すなわち、アニオンが特異吸着されている内部ヘルムホルツ層、及び水和イオンが吸着している外部ヘルムホルツ層が形成され、その外側に水和イオンの拡散二重層が広がっていると考えられる。カチオンとアニオンは、固体

への吸着の程度が異なるので、その表面吸着量の差によって、粒子の表面電荷（ ）が現れる。 は次式で表すことができる。

$$= F (c^{+} - A^{-})$$

F はファラデー定数、 c^{+} 及び A^{-} は、それぞれカチオン及びアニオンの表面吸着量である。

金属酸化物、窒化物、炭化物などの粒子には、電解質溶液中で種々のイオンが吸着し、粒子は帯電している。粒子に電荷を与えるイオンは電位決定イオンと呼ばれ、水素イオン及び水酸イオンが電位決定イオンとなる場合の粒子の表面電荷は次式で表される。

$$_0 = F (H^{+} + OH^{-})$$

また、 $_0 = 0$ となる溶液の pH は零電荷点(PZC)と呼ばれる。

表 10 に様々な酸化物の PZC を示す。

実際の複合めっき浴の場合は、水和金属イオンやその対イオンの粒子への吸着が重要となる。一方で、電位決定イオンがない PTFE やフッ化黒鉛、窒化ホウ素などは表面エネルギーが低く、水に対する濡れ性が乏しいので、複合めっき浴中では、種々の界面活性剤を添加し、分散粒子に電荷が付与される。

表 10 種々の酸化物の零電荷点(PZC)

酸化物	PZC
SiO ₂	2 ~ 3
SiO ₂	2.7
SnO ₂	5.6
TiO ₂ (ルチル)	5.3 ~ 7.3
TiO ₂ (アナターゼ)	6.2
-MnO ₂	7.3
Fe ₃ O ₄	6.5 ~ 7.3
-Fe ₂ O ₃	8.4
-FeOOH	8.4 ~ 9.4
ZnO	8.5 ~ 9.5

(3) 分散粒子の共析過程

複合めっきの生成過程は非常に複雑で、現在も解明はされていないが、一般的に、粒子のめっき面への吸着と、金属の析出を考慮した電気化学的機構で説明される場合が多い。複合めっきでは、金属の析出と、それによって成長するめっき面への分散粒子の吸着が同時に進行する。この場合、浴中の分散粒子には電析する水和金属イオンや対イオン、界面活性剤などが吸着している。分散粒子は電荷を帯びているが、粒子が電気泳動によって溶液の離れた場所からカソード表面へ移動して共析することは無い。粒子は次の過程を経て、析出金属と共析すると考えられる。

めっき面の攪拌によるカソード表面へ粒子が移動する。

カソード表面の二重層内に分散粒子の一端が入り、カソード - 粒子間の静電的相互作用によ

りて粒子が引きつけられ、カソードに吸着する。
吸着粒子に対して、重力及びめっき浴の攪拌に伴う機械的な分離力が働き、粒子は一部が脱離する。浴の攪拌強度が一定であれば、粒子は一種の吸着平衡状態となる。

カソードと粒子の間で金属の析出が起こり、粒子がより強くカソードに結合される。

粒子と粒子の間で、金属の析出によってマトリックスが成長し、同時に粒子も析出金属に巻き込まれる。

分散粒子は水和イオンと比べてはるかに大きいので、マトリックスの析出速度に応じて徐々に金属中へ巻き込まれていく。従って、めっき皮膜中では、水和イオンは全く存在せず、粒子と金属の純粋な界面ができる。こうして金属と分散粒子の電気化学的な複合化が進む。

(4) Guglielmi の理論

複合めっき皮膜中の分散粒子の共析量は、一般的に浴中の粒子濃度が増加するにつれはじめ急に増加したのち、徐々に増加し、ある一定値に近づく傾向を示す。Guglielmi はめっき皮膜の粒子含有率と、浴中の粒子濃度との関係は、Langmuir 型の吸着等温線に類似していること、及び粒子共析率が電流密度依存性を示すことから、粒子が次の二段階の吸着過程によって皮膜中に取り込まれると仮定して、共析過程の理論式を導いた。

粒子がカソード表面に物理的に吸着し、大きな被覆率で弱い吸着層を形成する。

カソードの電場によって、電気化学的に粒子が強く吸着される

$$\frac{C}{\alpha} = \frac{W \cdot i_0}{n \cdot F \cdot D \cdot V_0} \cdot \exp((A - B)\eta) \cdot \left(\frac{1}{k} + C \right)$$

ここで、 C は浴中粒子濃度、 α は皮膜中の粒子の体積率、 W は析出する金属の原子量、 i_0 は析出する金属の交換電流密度、 n は析出する金属の価数、 F はファラデー定数、 D は析出する金属の密度、 V_0 、 B は粒子の共析に関する定数、 A は金属の析出に関する定数、 η は金属析出の過電圧、 k は粒子とカソードとの相互作用の強さを示す定数である。

種々の η に対して C/α を C に対してプロットすると直線関係が得られ、 C 軸上の切片が $-1/k$ となる。この値から k 値を求めることができる。更にこの式の傾きを表す式から次式を得る。

$$\log \tan \phi = \log \frac{W \cdot i_0^{B/A}}{n \cdot F \cdot D \cdot V_0} + \left(1 - \frac{B}{A}\right) \cdot \log i$$

この $\log \tan \phi$ と $\log i$ をプロットすると直線関係が得られる。その勾配 $1 - B/A$ から、 A と B の関係を求めることができる。

3.2.5 生成因子

生成する複合皮膜の組成や皮膜特性は、多くの析出条件によって影響される。複合めっきの特性に直接影響する因子は、皮膜中の粒子含有率と粒子の分布である。一般に分散粒子が共析しやすい条件は次のようなものである。

粒子表面の正の電荷密度が高いこと。

粒径及び粒子の密度が小さいこと。

金属の析出速度が大きいこと。

カソード表面への粒子の衝突頻度を高めるとともに、吸着粒子が脱離しない程度の強さの撹拌を行うこと。

以下に、分散粒子の共析量に及ぼす因子について述べる。

(1) 粒子濃度

複合めっき皮膜中の粒子含有率は、浴中の粒子濃度が増すとともに、急に増大したのち、徐々に増大し、次第に一定値に近づく傾向がある。粒子濃度が低い場合には、吸着粒子の占有率が低いので、粒子の共析量は浴中の濃度にほぼ比例して増大する。粒子濃度が高くなると、吸着した粒子の間隔が狭くなり、

後から粒子が吸着する確率は低くなる。質量が大きな分散粒子は、浴濃度が高くなるほど、サスペンションを維持するために、浴の攪拌を強めなければならないので、浴濃度の高いところで濃度が増すとともに共析量が減る場合もある。

(2) 粒子の表面電荷

分散粒子がめっき浴の攪拌によって、めっき面へ運ばれ接近すると、粒子 - カソード間で静電的相互作用が働く、正に帯電した粒子は吸引され、負に帯電した粒子は反発される。

1. (3) カソード電流密度

カソード電流密度が増すとともに、粒子の共析量が増す場合と、逆に減少する場合とがあり、電流密度の変化にともなう粒子の共析挙動は複雑である。めっきのカソード電流密度は、金属の析出速度に比例する。複合めっきにおいては、金属の析出速度が増すとともに、粒子の共析速度は増大する。一方、皮膜中の粒子含有率は、粒子と金属の析出速度の比によって決まる。

(4) 攪拌とめっき面の運動

浴の攪拌やめっき面の運動も、粒子共析量に複雑に作用する。浴を強く攪拌すると、めっき表面の吸着粒子は脱離しやすくなり、また、粒子の運動エネルギーが大きくなるので、カソードへ吸着しにくくなる。このため、粒子共析量は攪拌速度が増すとともに減少する。一方、攪拌によって分散粒子の衝突頻度が増す作用が現れると共析量は増加する。

(5) 分散粒子の導電性

導電性粒子を含む複合めっき浴では、カソード表面に捕捉された粒子はカソードの一部となって、負に帯電し、金属の電析が粒子表面でも起こるので、非導電性粒子と比べて、導電性粒子は金属中へ巻き込まれやすい。また、捕捉された導電性粒子上に電流が集中すると、複合めっき表面はこぶ状あるいはデンドライト状になって粗くなる。また、共析した粒子近傍に空孔などが発生しやすい。この場合、粒径を小さくしたり、分散性を向上させたり、あるいは導電性粒子の表面処理を行うと、平滑な複合めっき皮膜が得られる。

3.3 磁場効果

3.3.1 磁場

磁場の歴史は、紀元前から鉄を吸い付ける鉱物、マグネタイトの発見によって始まり、現在では、方位磁針やモーター、カードなどの磁気記録、医療現場のMRIなど、磁力は我々の生活に深く関与している。また、リニアモーターカーは磁力によって車体を浮かせるとともに、推進力としても利用することで、時速500kmを超える高速で走行可能な次世代の移動手段として期待されている。近年では、超電導材料に関する研究の発展から、超電導コイルに大電流を流すことで、10T程度の強磁場を発生させることができる超電導磁石の入手が比較的容易になってきた。これに伴い、新たな反応場としての磁場への関心の高まりとともに、様々な反応プロセスへの磁場の影響に関する研究が活発化し、興味深い磁場効果が報告されている。

磁石にはN極とS極とがあり、N極からS極に向かって磁力線が放出されている。この磁力線が存在する場が磁場である。磁場の強さは、磁力線の密度、すなわち磁束密度として表すことができる。この磁場中に電流が流れるとローレンツ力(F)が生じる

$$F = I \times B$$

このローレンツ力は、電流と磁束密度の積で表され、その方向はいわゆるフレミング左手の法則として知られている。電流と磁場とには密接な関係があり、次の2点が重要である。

(1) 電流の周りには磁場が発生する

直流電流の進行方向に対して、右周りに磁場が発生する。(いわゆる右ネジの法則)

(2) 電磁誘導

磁場が時間的に変化するとき、電流を流そうとする力、すなわち起電力が生じる。また、電流の向きは、その電流により新たに生じる磁場が、磁石の動きによる磁場の変化をうち消す向きとなる(レンツの法則)。

物質の持つ磁性は、原子を構成する電子の軌道運動や、自転運動に起因する磁気モーメントの方向により、次のように分類される。

常磁性

磁気モーメントがばらばらの方向を向いており、全体として磁化が無いもの。

強磁性

磁気モーメントの方向が一方向に揃っているもの。

反強磁性

分子の共有結合などで、反対方向を向いている磁気モーメントが同数あることで、全体として磁化が無いもの。

フェリ磁性

大きさの異なる磁気モーメントが交互にならんでいるもの。

3.3.2 磁性体の特性

磁性体の特性を表す代表的な方法として磁化曲線がある。強磁性体も外部から強磁場をかけて磁化すると、磁化の変化とともに磁束密度が変化する。この変化を示したものが磁化曲線である。図4に永久磁石（ハード磁性材料）の磁化曲線を示す。一般に、磁場を増加していく時と、減少していく時とでは磁化曲線は異なり、ヒステリシスカブとなる。磁束密度がゼロの時の磁場を保磁力、磁場がゼロの時の磁束密度を残留磁束密度と呼ぶ。優れた永久磁石は残留磁束密度が大きいだけでなく、保磁力も大きいことが要求される。また、磁束密度と磁場の積で、最も大きな値を最大エネルギー積（ BH_{max} ）と呼び、ハード磁性材料の性能を表す指標として用いられる。

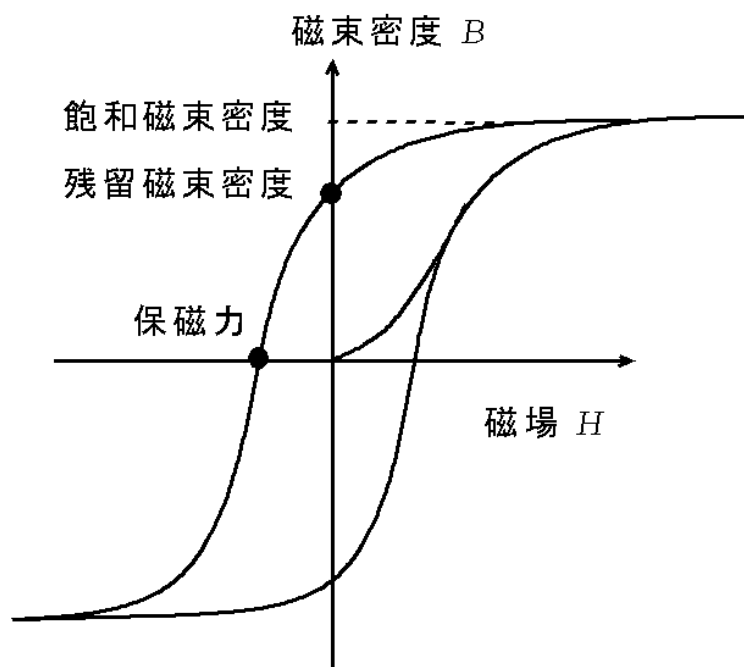


図4 永久磁石の磁化曲線

3.3.3 永久磁石

本論文では超電導磁石を用いて得られる強磁場とともに、いくつかの永久磁石を用いている。様々な磁石の特性を表 11 にまとめた。

表 11 永久磁石の種類と特性

種 類	残留磁束密度 B(kG)	保 磁 力 Hc(kOe)	最大エネルギー積 BHmax(MGOe)
フェライト磁石	4.0	3.2 ~	40 ~ 55
アルニコ磁石	8.5	1.7 ~	30 ~ 32
セリウム磁石	6.5 ~ 8.3	4.0 ~	10 ~ 16
サマリウム磁石	10 ~ 12	6.5 ~	10 ~
ネオジウム磁石	12 ~ 14	10 ~	4.0 ~

3.3.4 電磁石

電流の周りに磁場が発生することは先に述べたが、この原理を利用して磁場を得るものが電磁石である。以下に電磁石の例を示す。

(1) 水冷マグネット

電磁石で強い磁場を得るためには、コイルに流れる電流を大きくする必要があるが、コイルには電気抵抗が存在するので、熱が発生する。消費電力が大きくなると、発生する熱も大きくなり、その熱でコイル自体が溶け出すため、大量の冷却水で冷却する方法である。

(2) 超電導マグネット

電気抵抗がゼロとなる超電導体をコイルとして使用することで、大電流を流すことを可能にしたものである。しかしながら、現在のところ、超電導現象は臨界温度以下の極低温でのみ得られる現象であるため、液体ヘリウムなどを用いてコイルを冷却する必要がある。また、超電導には臨界磁場が存在し、それ以上の磁場では超電導状態が崩れてしまう。従って、臨界温度、臨界磁場が高く、臨界電流の大きなものをコイルの材質に選ぶ必要がある。10T 程度までの磁場を発生させる超電導マグネットのコイルには、ニオブ、チタン合金の細線を、多数寄り合わせて銅の中に埋め込んだものが用いられることが多い。近年では、コイルとともに、リード線の一部に酸化物高温超電導体を使ったマグネットが開発され、発熱が更に少なくて済むことから、小型循環式のヘリウムガス

冷凍機で十分な冷却効果を得ることができ、普及が進んでいる。

(3) ハイブリッドマグネット

超電導マグネットと水冷マグネットの長所を合わせたものが、ハイブリッドマグネットである。この方式では、超電導マグネットで可能な限り強い磁場を発生させ、これに水冷式マグネットで磁場を上乗せするという手法を用いている。この方法の問題点は、双方のマグネットの間に働く電磁力と電磁誘導であり、マグネットの中心を完全に一致させる必要がある。このため高い工作精度が要求される。最大で 50T 位まで発生が可能である。

(4) パルス強磁場

短時間ではあるが、更に強い磁場を発生させる手法である。瞬間的なので、発熱量も少なく、冷却の必要がない。100T 以上の強磁場が得られる。しかしながら、発生する磁場によって、コイルを押し広げる方向に力が働き、コイルの破壊が起こるため、1 回ずつコイルを交換する必要がある。

3.3.5 磁場効果

1 個の原子、分子のもつ磁気モーメントを考慮すると、電子スピンの 1 テスラの磁場中で受けるゼーマンエネルギーは、温度に換算すると 1K 以下である。従って、300K 前後の室温では、ほとんどその影響は無視することができる。室温に匹敵する温度になるには、100T 以上の磁場が必要であることを考えると、磁場は熱力学的には顕著な効果を及ぼすことは考えにくい。しかし、磁場の作用に関しては、これまでに様々な顕著な磁場効果が見い出されてきた。

(1) 電気化学プロセスにおける磁場効果

カソードとアノードの間を流れる電解電流に対して、磁場を作用させると、しばしば反応速度が加速される現象が起こる。電流と磁場の相互作用によって、フレミングの左手の法則に従いローレンツ力が生じ、電解液が流動する、いわゆる MHD(Magnetohydrodynamics)流れが起こる。この MHD 流れは溶液の攪拌として働き、反応種の移動速度を上げることになる。また、一方では電極反応が減速する場合もある。これは、電極における結晶核の成長において、局所的な濃度や電流密度などの変化、すなわち「非平衡ゆらぎ」の形成に対して磁場が作用し、微小な MHD 流れである、マイクロ MHD 流れが、強く影響を及ぼすためと考えられる。このマイクロ MHD 流れによって、めっき面の平滑化などの効果が確認されている。3.3.6 及び 3.3.7. で詳しく述べる。

(2) 磁気分離

磁気分離には以下に示すように、いくつかの原理が応用できる。

強磁性粒子を吸着剤として用い、溶質を磁性粒子ごと分離。

磁性流体の見かけ上の比重を、磁場勾配で変化させ、比重の異なる粒子を浮遊、沈降させる比重分離。

導電性の差を利用して交流磁場による粒子内渦電流から生じる力で、導電性粒子を分離する。

強磁性粒子の分離。

強磁性体の磁化率の差を利用する分離。

これらによって、重金属排水プラントや自動車スクラップからの非磁性金属回収。排缶やスクラップからのアルミニウムの回収などが可能である。

(3) 磁気配向

磁化率そのものに異方性があるか、または、形状が異方性を持つ分子や粒子は、磁場によって配向する。特に液晶などのように、分子整列作用のある場合には、全体としての磁化が作用し、液晶高分子などでは磁場配向が見られる。更に、伊藤らは液晶性を持たない高分子、例えばポリエチレンテレフタレートなどでも磁場配向を見出した。このほか、血液中のフィブリンや赤血球などへの磁場の影響も知られており、血液の粘性係数や血沈速度が磁場で変化することと原因と考えられている。

(4) その他

酸素は常磁性であり、気体の中では大きな磁化率を持つことから、燃焼に対する磁場効果や、水への溶解度の増加などが見い出されている。また、水に強磁場を作用させることで表面が凹む“磁気モーゼ効果”が知られている。これは水の反磁性によって説明できる。このほかにも、生体や微生物などへの磁場効果など、様々な検討がなされ、興味深い磁場効果が見い出されている。

3 . 3 . 6 MHD 効果

磁場中において一定電圧下で電気化学反応を行うと、しばしば電流値が増大し、反応速度が加速される現象が現れる。これは、電極間に流れる電解電流に磁場が作用することで、磁場と電流の相互作用によってローレンツ力が生じ、このローレンツ力によって電解液が流動するためである。この溶液の流動をMHD フローと呼ぶ。図 5 に MHD フローの概念図を示す。MHD フローによる

攪拌効果で反応種の移動速度が上がり、電解電流が増加すると考えられる。この現象を MHD 効果(Magnetohydrodynamic effect)と呼ぶ。青柿らはこの現象の定式化を試み、電流値が磁束密度の 3 分の 1 乗に比例して増加することを明らかにした。電気めっきは、電気化学反応を利用しているため、この MHD フローの影響を強く受けることになる。

3.3.7 マイクロ MHD 効果

強磁場中において、めっき液に生じる MHD フローは肉眼でも確認できるが、このマクロな MHD フローのほかに、微小な流れも存在する。これがマイクロ MHD フローである。例えば、希酸中での金属の溶解では、図 6 のように金属表面に酸化部分と還元部分ができ、局部電池が形成されることが知られているが、この局部電池を流れる循環電流に対して磁場が作用した場合には、非常に小さな溶液の流れが生ずることになる。これがマイクロ MHD フローである。このマイクロ MHD フローは、無電解めっきや金属の化学溶解などに大きな影響を及ぼす。この影響は必ずしも溶液の攪拌効果により反応速度を増加させるとは限らず、減少させる場合もある。磁場中でのめっき反応が強い抑制効果を受ける原因について、図 7 に示すマイクロ MHD フローによる、非平衡濃度ゆらぎの成長阻害が考えられる。めっき反応の進行に伴い、溶液中では濃度や電流密度などの物理量が変化するが、この変化の部分が非平衡ゆらぎである。めっきの基本となる電気化学的な結晶成長を考えた場合には、めっき面で形成される電気二重層の中で、電気的な釣り合いが破れて局所的に結晶核が形成されるときであり、核の周りには局所的な濃度変化が生じることになる。これが非平衡濃度ゆらぎである。この濃度ゆらぎは、核の成長に伴って成長し、同時にゆらぎの成長が結晶核の成長を促すことになる。濃度ゆらぎが MHD フローによって阻害された場合、反応速度は大きく抑制されるだけでなく、めっき面は平滑化する。実際、銀の無電解置換めっき反応では、反応速度に及ぼす磁場の影響が低磁場と高磁場で異なり、銅の無電解めっきでも、めっき面の平滑化が起こることが報告されている。

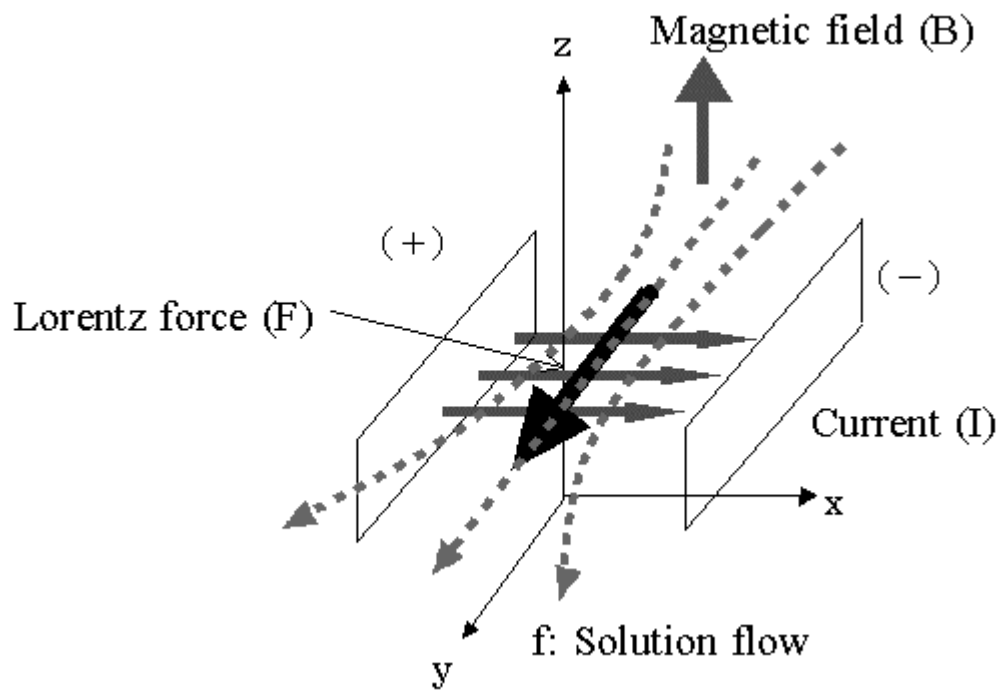


図 5 MHD フロー概念図

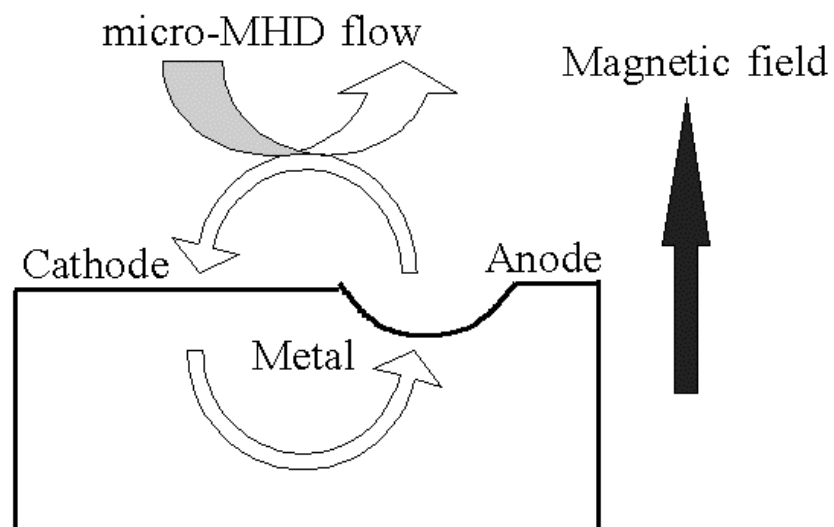


図 6 マイクロ MHD フローの概念図

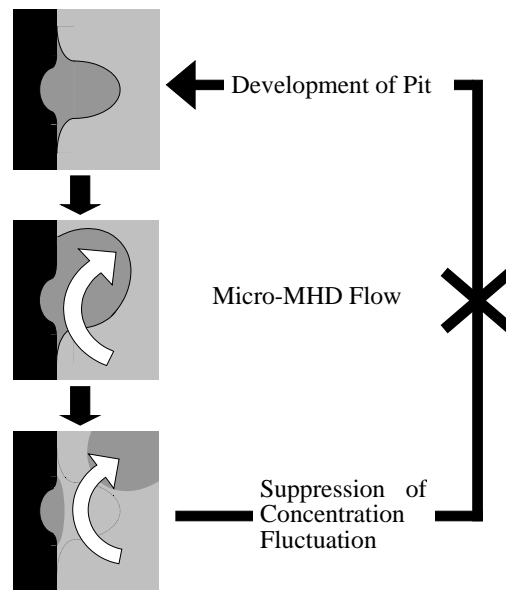


図7 マイクロ MHD フローによる濃度ゆらぎの成長阻害

参考文献

- 1) 山川正光, 磁石の本, 日刊工業新聞社(2001).
- 2) 谷腰欽司, 磁気と磁石のしくみ, (株)日本実業出版社(2000).
- 3) 中川康昭, 磁気のおはなし, 日本規格協会(1995).
- 4) 鈴木康雄, 希土類の話, 裳華房(1998).
- 5) 山名式雄, めっき作業入門, (株)理工学社(1991).
- 6) 表面技術協会編, 表面処理工学 - 基礎と応用 -, 日刊工業新聞社(2000).
- 7) 春山志郎, 表面技術者のための電気化学, 丸善(2001).
- 8) 逢坂哲彌, 小山昇, 大坂武男, 電気化学法 - 基礎測定マニュアル -, 講談社(1989).
- 9) 佐々木義典, 山村博, 山口健太郎, 五十嵐香, 掛川一幸, 結晶化学入門, 朝倉書店(1999).
- 10) (社)日本化学会編, 実験化学講座 電気・磁気, 丸善(1991).
- 11) J.M.ウエスト, 電析と腐食 (第2版), 産業図書(1977).
- 12) 岡本剛, 井上勝也, 腐食と防食, 日本化学会編産業化学シリーズ, 大日本図書(1987).
- 13) 触媒学会編, 触媒講座第3巻固体触媒のキャラクタリゼーション, 講談社(1985).
- 14) 榎本英彦, 古川直治, 松村宗順, 複合めっき, 日刊工業新聞社(1989).
- 15) Derek Pletcher and Frank C.Walsh, Industrial Electrochemistry Second Edition, chapman and hall (1984).

- 16) S.Yonemochi and R.Aogaki, Chem. Lett., (4) 388-389 (2000).
- 17) 米持真一, 岩坂奉倫, 青柿良一, 表面技術, **50** (11) 1015-1018 (1999).
- 18) 西浜幸男, 表面技術, **50** (2) 135-139 (1999).
- 19) 本間敬之, 表面技術, **50** (5) 395-399 (1999).
- 20) 青柿良一, 表面技術, **50** (5) 421-424 (1999).
- 21) 北沢宏一, 化学工業, **48** (10) 769-774 (1997).
- 22) 青柿良一, 化学工業, **48** (10) 788-793 (1997).

第4章 試料作製

4.1 緒言

第2章で述べたように、一般に二酸化チタン光触媒を用いた汚染空気の浄化には、二酸化チタン光触媒の基板上への固定化が有効であり、かつ、分解対象ガスとの接触面積が大きくなるように、材料表面積を大きくする必要がある。本論文では、材料表面積を増大させる方法として、磁場と複合めっき法を用いて多数の柱状突起を形成し、その表面上に二酸化チタンを複合化させた、新規な材料の創製を目指した。本論文における材料作製の根幹をなす、分散材磁場共析めっきの概念を図8に示した。この手法によれば、固相分散材として、強磁性体微粒子などを磁場によって特定の方向に配列させ、この状態を維持したまま電気めっきを行うことで、固相分散材がめっき皮膜中に埋め込まれ、磁場を取り去った後も、皮膜中に固相分散材が特異的に配列した材料が得られることになる。本章では、磁場を用いた微細な突起からなる三次元構造の形成と、その表面への二酸化チタンの複合化について検討した結果を述べる。ニッケル微粒子を磁場によって基板に対し垂直方向に配列させ、磁場を作用させた状態のまま、硫酸銅水溶液を用いて電析を行うと、基板及び配列したニッケル粒子表面に銅結晶が析出する。この析出した銅結晶がバインダーとなって、ニッケル粒子が突起状に配列した状態で基板上に固定される。まず、この突起の形成条件の検討を行った。また、この表面上への二酸化チタンの複合化には複合めっき法を用いた。そこで次に、基礎的な作製条件の検討として、平面基板上へ二酸化チタンを複合化する条件の検討を行った。この条件とは、支持電解質濃度、磁束密度、電流密度、複合めっき浴中の二酸化チタン濃度である。また、これらの作製条件を検討した上で、突起試料中への二酸化チタンの複合化について検討を行った。

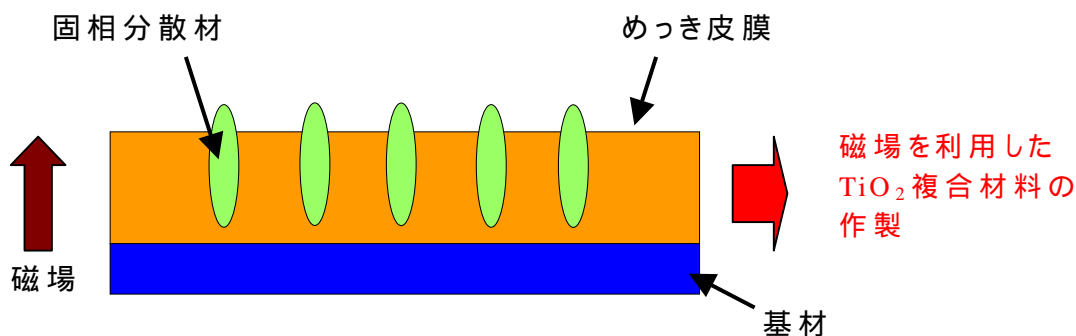


図8 分散材磁場共析めっきの概念図

4.2 実験装置

4.2.1 電解セル

本手法は磁場中での電析を基本としているため、まず、磁場中で電析を行うための反応装置を作製した。反応装置が磁場によって引力を受けた場合には、実験操作上問題が生じるだけでなく、強磁場中では実験装置自体が破損してしまう。このため、アクリル製の実験装置を作製した。その外観及び構造の模式図を図9に示す。

めっき液を導入する円柱部分は内径 30mm、肉厚 2mm のアクリルパイプを用いており、これを、直径 30mm の円をくり抜いた $40 \times 40 \times 1$ mm のアクリル板に接合した。実験中の液漏れを防ぐため、直径 30mm のシリコン製リングを挟み、アクリル板の四隅をアクリル製ネジで締め付けることで、リングを介して電極が密着できるようにした。

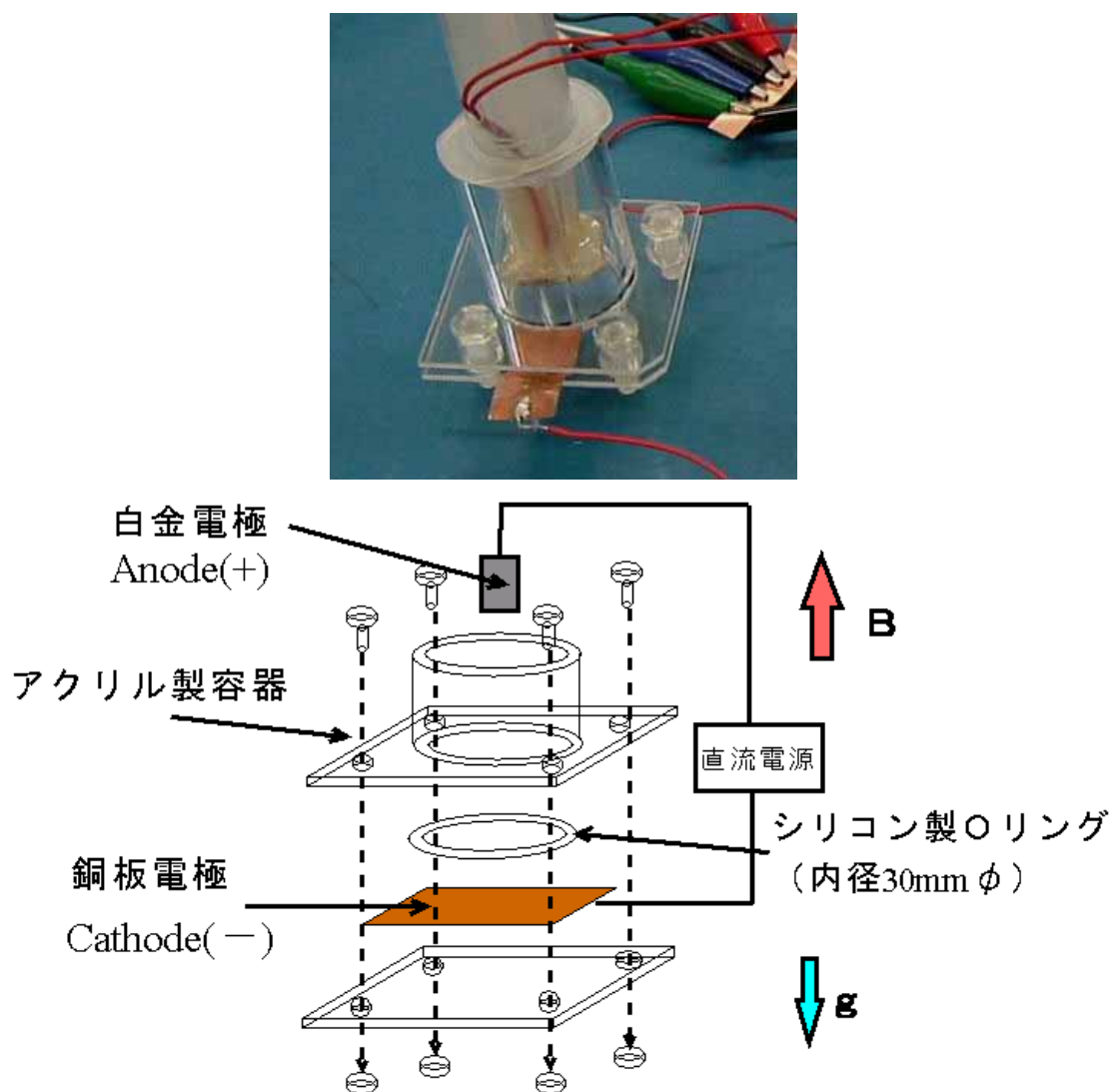


図9 磁気めっき装置の外観と模式図

4.2.2 電極の種類と配置

カソード電極（析出側）には銅板（純度 99.96%, 厚さ 0.1mm, Nilaco）を用いた。実験後の材料評価のしやすさを考慮して、銅板は 2 枚重ねで使用了。上側の銅板の形状は $40 \times 40 \times 0.1\text{mm}$ 、下側の銅板の形状は $20 \times 40 \times 0.1\text{mm}$ であり、下側の銅板にはリード線を固定して、外部電源装置に接続した。アノード電極には白金板を使用了。アノード電極の形状と配置は次のとおりである。

（1）角形電極

$20 \times 30 \times 0.1\text{mm}$ の白金板（純度 99.98%, Nilaco）の両面半分（ $10 \times 30\text{mm}$ ）をテフロンシールで覆い、電極の両面それぞれ $10 \times 30\text{mm}$ を露出させ、電極面積を両面合計で 6cm^2 とした。角形電極を使用する場合はカソード（銅基板）に対して垂直に配置した。

（2）円形電極

直径 27.6mm, 厚さ 0.1mmの白金板（純度 99.98%, Nilaco）の片側全面をテフロンシールで覆い、シーリングした面の中央に小穴をあけ、リード線をハンダ接続した。この電極面積も角形電極と同じく 6cm^2 である。円形電極を使用する場合にはカソード（銅基板）に対して平行に配置した。

4.2.3 磁石

実験には 2 種類の磁石を使用了。1 つは市販の角形フェライト磁石であり、もう 1 つは超電導磁石である。それぞれの形状と特徴を以下に示す。

（1）フェライト磁石

$40 \times 40 \times 10\text{mm}$ の形状であり、表面で 650gauss (0.065T) の磁束密度を有している。永久磁石の磁場は磁石表面からの距離に依存する。そこで、磁石近傍の磁場分布を測定した。測定した結果を図 10 に示す。磁束密度は磁石表面から距離が離れるに従い低下した。また、磁石の端部で大きく変動していた。実験には直径 30mm 面内で均一な磁束密度が必要と考えられるため、磁石表面から 10mm の位置を用いた。この位置での磁束密度は 430gauss (0.043T) であった。

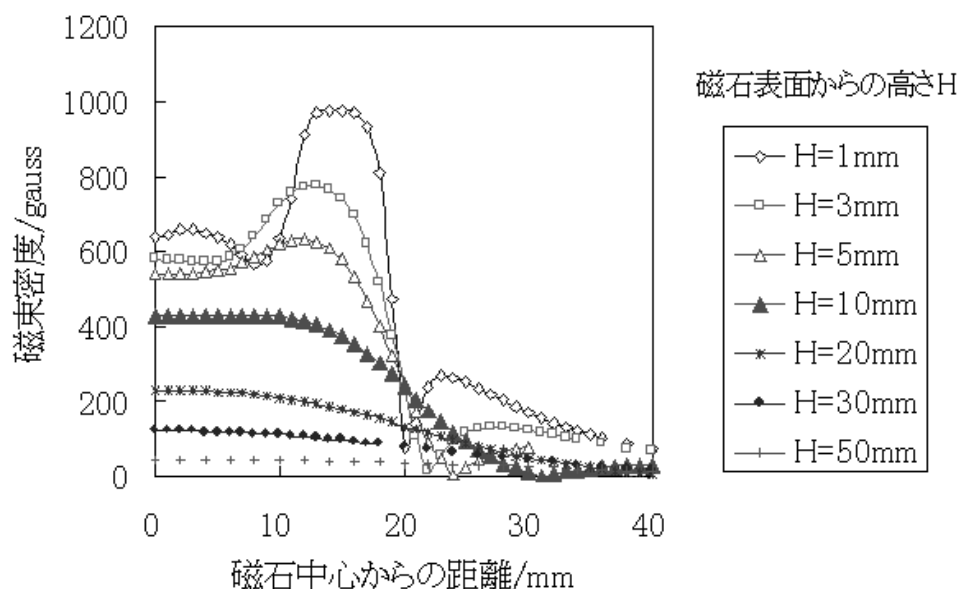


図 10 フェライト磁石表面近傍の磁場分布

(2) 超電導磁石

超電導磁石は、内部の超電導物質からなるコイルを、数 K 程度の低温に冷却して超電導状態を作り出し、ここに大電流を流すことで磁場を発生させるものである。実験には図 11 に示す液体ヘリウムフリー超電導磁石（HF10-100VHT、住友重機械工業株）を使用した。超電導磁石は中央部にボアと呼ばれる空間があり、実験はこのボア内で行われる。ボア内の磁束密度は、概ねボア開口面あるいは磁場中心からの距離に依存するが、同一面内でも、その位置によって値が異なる。また、磁束密度は電流値を変化させることで連続的に設定することが可能である。一般には、ボア内で最も強い磁束密度が得られる位置、すなわち磁場中心における磁束密度に対する電流設定値が示されている。本磁石の磁場中心における磁束密度と電流設定値を表 12 に示す。本磁石ではボア開口面から 21cm 下方に存在する磁場中心で最大 10T の磁束密度を発生させることが可能である。磁石は横置きにして使用することも可能であり、重力に対する磁場の方向を直交、または平行に設定することが可能である。また、磁界はボア内だけでなく、ボア以外の場所、超電導磁石の外側にも存在するため、磁石近傍にあるものは全て磁場の影響を強く受けることになる、取扱には十分な注意が必要である。



図 11 実験に使用した超電導磁石
(HF10-100VHT, 住友重機械工業(株)製)

表 12 磁場中心における磁束密度と電流設定値

電 流 値 / A	磁 束 密 度 / T
16.3	1
32.6	2
48.9	3
65.2	4
81.5	5
97.8	6
114.1	7
130.4	8
146.7	9
163.1	10

先にも述べたが、超電導磁石ボア内部の磁束密度は、ボア開口部あるいは磁場中心からの距離が同一面内でも異なっている。すなわち、磁場分布には勾配が生じている。実験では、基板上に作用する磁束密度が均一でない場合、基板上に配置するニッケル粒子がこの影響を受けるため、

試料作製上問題が生じる。そこで、少なくとも基板上の電析面では、均一な磁束密度に設定する必要がある。ガウスマーターを用いてボア中の磁場分布を調べたところ、ボア開口面から 11cm 下方に、同一面内で磁束密度が均一となる位置が存在することを確認した。磁場中心における磁束密度に対応する、この面での磁束密度を表 13 に示す。この位置における磁束密度の最大値は、磁場中心を 10T に設定した場合、6.2T となる。超電導磁石を使用する場合には、全てこの位置に実験装置を配置した。

表 13 均一磁場面における磁束密度

磁場中心における 磁束密度 / T	均一磁場面における 磁束密度 / T
1	0.6
2	1.2
3	1.9
4	2.5
5	3.1
6	3.7
7	4.3
8	5.0
9	5.6
10	6.2

4.3 実験材料

銅板及び白金板以外に、実験に使用した材料及び試薬は次のとおりである。

4.3.1 ニッケル微粒子

ニッケル微粒子は Nilaco 製、純度 99.99%、粒径 3 ~ 7 μm (平均粒径 5 μm) または平均粒径 10 μm のものを使用した。

4.3.2 めっき浴

めっき浴は、硫酸銅二水和物 ($\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 和光純薬工業(株)製) を超純水に溶解し、濃度 1molL^{-1} としたものを使用した。1 回の実験で使用する量は 20mL である。

4.3.3 二酸化チタン

二酸化チタンは、以下の3種類を候補として使用した。

- (a) TiO_2 (平均粒径 $5\ \mu\text{m}$, anatase, 和光純薬工業㈱)
- (b) P-25 (平均粒径 21nm , 日本アエロジル)
- (c) ST-01 (平均粒径 7nm , 石原産業㈱)

4.4 試料前処理

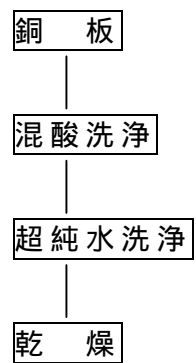
銅板は、使用前に 0.8molL^{-1} 硝酸、 4.2molL^{-1} 硫酸及び 0.01molL^{-1} 塩酸の混酸 20mL 中に 30 秒間浸漬し、表面に生成した酸化物及び有機物を取り除いた。速やかに超純水で酸を洗い流し、キムタオルで拭き取り、乾燥させたものを使用した。

4.5 実験操作

実験操作のフローを図 12 に示す。前処理を施した銅板を、Oリングを介して電解セルに固定したのち、精密電子天秤でニッケル微粒子 0.2g を測り取り、銅板上に配置した。次に、電解セルをフェライト磁石上または超電導磁石のボア内に挿入して磁場を作用させた。ニッケル微粒子を基板に対して垂直方向に配列させた後、ガラス棒を用いて振動を与えて、全体を均一にした。次に、二酸化チタン粉末の規定量をガラス製ビーカーに測り取った後、 1.0molL^{-1} 硫酸銅水溶液 20mL をマイクロピペットで正確に測りとり、ビーカーに加えた。こうして得られた、二酸化チタンを懸濁させた硫酸銅溶液を十分に攪拌したあと、超音波洗浄機 (VS-25, AS ONE) で 1 分間処理した。二酸化チタン粉末が十分に分散懸濁したら、この溶液を静かに電解セル内部に注入した。

電源装置にはポテンシオガルバノスタット (PS-14, 東方技研) を使用した。めっき実験装置の外観を図 13 に示す。電流値は 1A 、 0.75A 、 0.5A 、 0.25A に設定した。電析時間は 1A の時 30 分、 0.75A の時 40 分、 0.5A の時 60 分、 0.25A の時 120 分とした。電析後にセルから試料を取り出し、超純水で十分に洗浄し、乾燥させた。

【前処理】



【複合めっき】

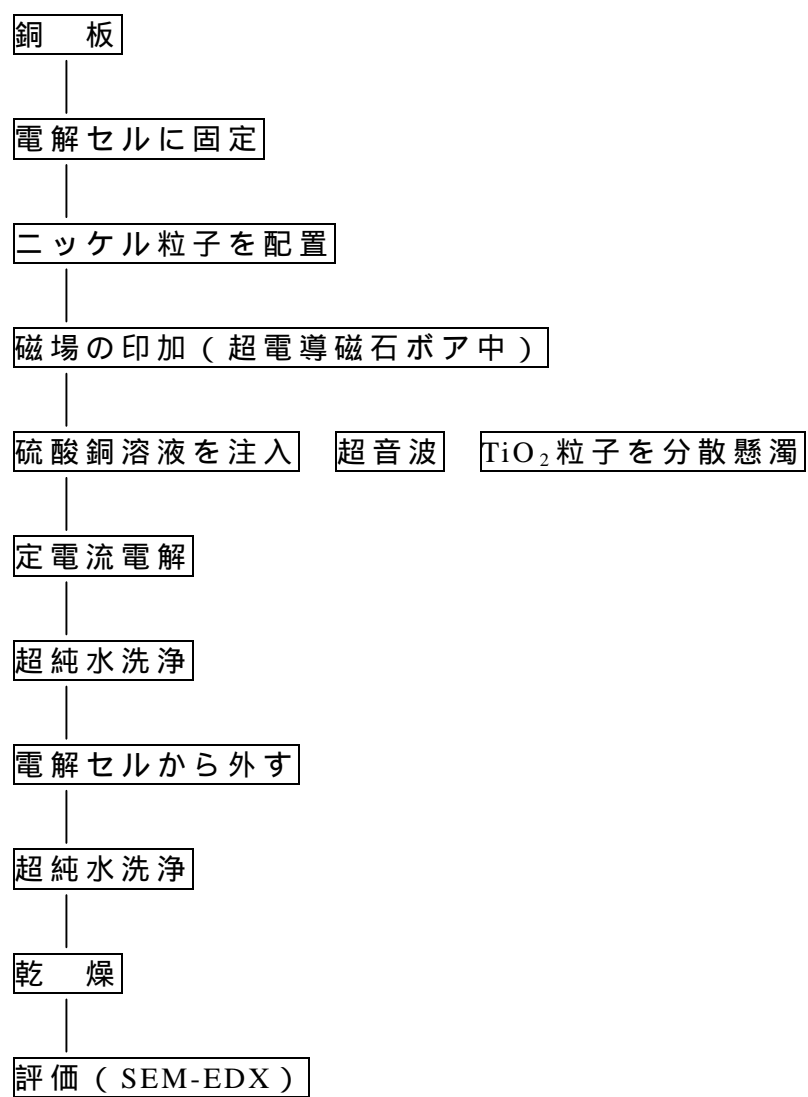


図 12 実験操作手順

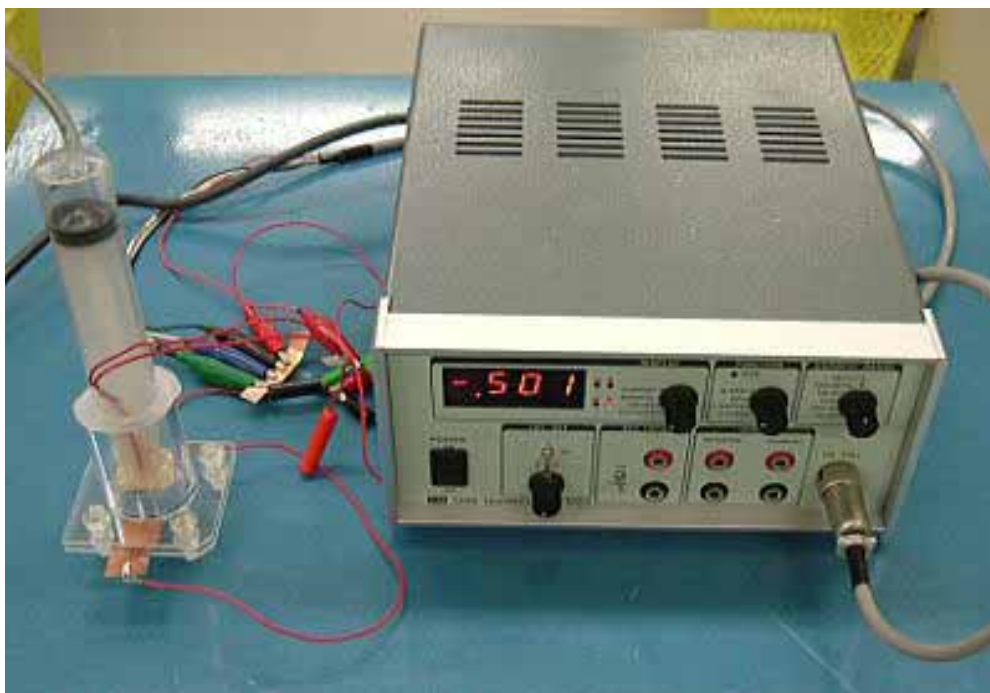


図 13 めっき実験装置の外観

4.6 評価方法

4.6.1 突起形状

十分に洗浄、乾燥させた試料を目視で観察し、突起が基板に対して垂直方向に形成されていることを確認したのち、走査型電子顕微鏡（Scanning Electron Microscope, SEM）によって観察した。SEMでは最低倍率（40倍前後）でできるだけ広範囲を撮影し、画像から突起を計数した。一視野が約 0.1cm^2 であるので、これを3回以上繰り返し、平均突起数密度を求めた。

4.6.2 二酸化チタン複合率

試料中の二酸化チタン複合率は、エネルギー分散型X線検出器付き走査型電子顕微鏡 (SEM-EDX Type-N, Hitachi) を用いて定量した。測定条件を表 14 に示す。

測定回数は、平面試料の場合には3カ所以上、突起試料の場合は、突起先端部及び底面部をそれぞれ3回以上測定し、測定値の平均値をその試料の二酸化チタン複合率とした。また、必要に応じて、突起試料中の二酸化チタンの分布を調べるために、試料上の突起を切り取り、試料台に固定して、面分析（マッピング）を行った。

表 14 SEM-EDX の測定条件

項 目	設 定
加速電圧	20 KV
エミッション電流	90 ~ 110 μ A
パルス処理	P4
DT	20 ~ 30%
計数率	1000cps 以上
補正法	ZAF 法

また、マッピング時は表 14 に次の条件を追加設定して行った。

画素数 256 × 256

測定時間 10sec/flame × 50 回積算

測定対象 X 線 O K , TiK , CuK

4 . 6 . 3 表面積

作製した突起試料の表面積測定には、窒素吸着 Brunauer-Emmett-Teller(BET)法を用いた。試料を細かく切り刻んで測定セルに入れ、比表面積測定器(ASAP-2010, 島津製作所)によって測定した。測定は細孔分布及び比表面積測定モードで行った。

4 . 7 二酸化チタンの選定

実験に用いる二酸化チタン粉末を選択するため、硫酸銅溶液中に二酸化チタンを入れ、超音波処理後 5 分間静置して、二酸化チタン粒子の挙動を調べた。二酸化チタンは 4 . 3 . 3 に示す 3 種類のものを使用した。静置 5 分後のビーカー底面部の写真を図 14 に示した。和光純薬工業製二酸化チタン()及び P-25 は、大部分がビーカー底面に沈殿していたが、ST-01 は 5 分後も、他に比べて良好な懸濁状態を維持しており、沈殿量も少なかった。使用した 3 種類の二酸化チタンの粒径は、ST-01 < P-25 < TiO₂ (和光純薬工業)であり、ST-01 が良好な懸濁状態を保っているのは、他の 2 つに比べて粒径が非常に細かく、沈降速度が遅いことが主要因と考えられる。以上の結果から、本研究には ST-01 を使用することにした。



(a) TiO_2 (和光純薬工業株)



(b) P-25 (日本アエロジル)



(c) ST-01 (石原産業株)

図 14 二酸化チタン微粒子の分散状態
(5分経過後の様子)

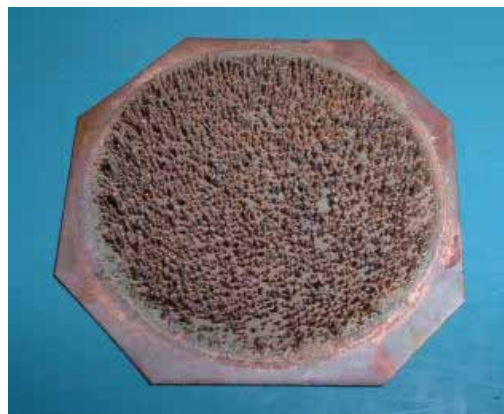
4.8 ニッケル粒子の選定

次に、実験に用いるニッケル微粒子を選定するため、粒径の異なる2種類のニッケル微粒子を用いて突起形成を試みた。結果を図15に示す。平均粒径 $5\mu\text{m}$ のものでは、十分に突起が固定されず、突起の均一性の低い試料が得られた。これに対して、平均粒径 $10\mu\text{m}$ のニッケル微粒子を使用した場合には、ほとんどの突起が磁場中で配列した状態のまま固定され、均一性の高い突起形状の試料が得られた。ニッケル微粒子の粒径が細かい場合には、突起自体の強度が弱く、硫酸銅溶液注入時や強磁場中で生じるMHDフローによって、突起形成位置のズレなどが起き、固定が不十分となったものが、電析終了後のボアからの取り出し時や純

水での試料洗浄時などに壊れてしまったものと考えられる。以上の結果から、本研究には、原則として粒径 $10\mu\text{m}$ のニッケル微粒子を用いることとした。



(a) 平均粒径 $5\mu\text{m}$



(b) 平均粒径 $10\mu\text{m}$

図 15 粒径の異なるニッケル微粒子を用いた突起形成

4.9 突起試料の基礎評価

4.9.1 突起数密度と突起長さ

得られた突起試料の電子顕微鏡写真を図 16 に示した。また、この突起の構造を模式的に示したものが図 17 である。試料表面には多数の柱状突起が形成した。この突起はニッケル微粒子を基本骨格とし、電析によって析出した銅結晶をバインダーとして固定されたものである。図 18 に突起の最大長さと突起数密度の磁束密度依存性を示した。突起の最大長さは、磁束密度が大きいほど小さくなり、 6.2T では 2mm であった。また、フェライト磁石で得られる 0.043T では 5mm であった。突起の数密度は、磁束密度が大きいほど高くなり、 0.043T では $100\text{個}\text{cm}^{-2}$ であったものが、最大磁束密度である 6.2T では $1200\text{個}\text{cm}^{-2}$ となった（図 19 参照）。すなわち、柱状突起は強磁場中では微細化し、同時に高数密度となることが分かった。この理由は次のように考えられる。磁束密度は単位面積あたりの磁力線の数である。ニッケル微粒子がこの磁力線に沿って配列すれば、磁束密度が高いほど、単位面積あたりの突起数は増加する。これに対して、磁束密度が低い場合には、単位面積あたりの磁力線は減少するので、突起数密度も減少したと説明できる。

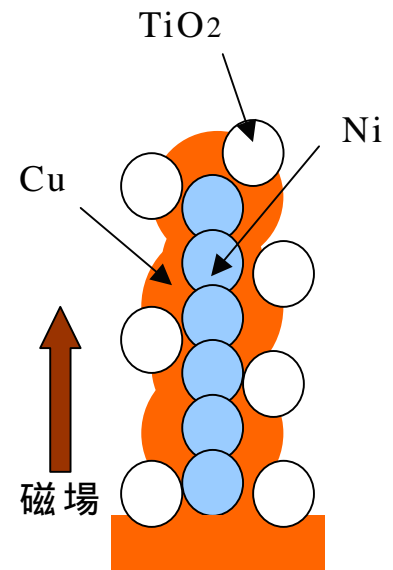
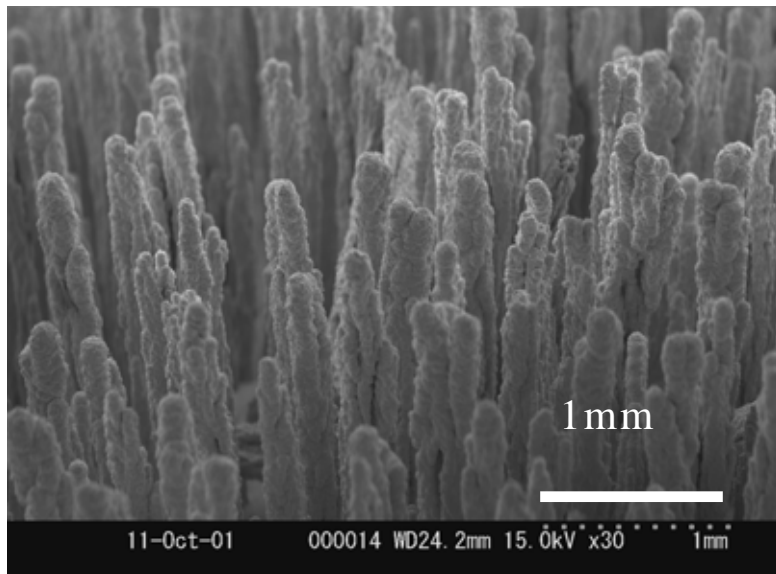


図 16 得られた試料表面の電子顕微鏡写真

図 17 突起構造模式図

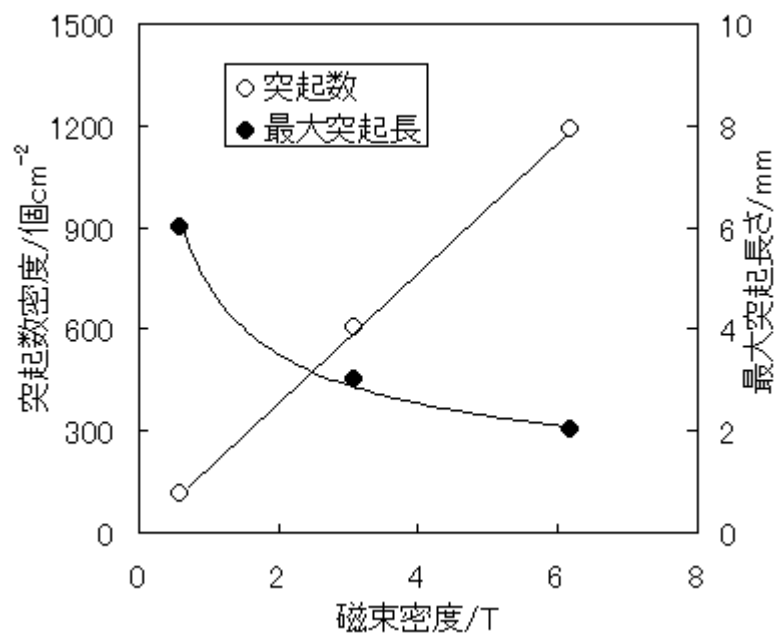
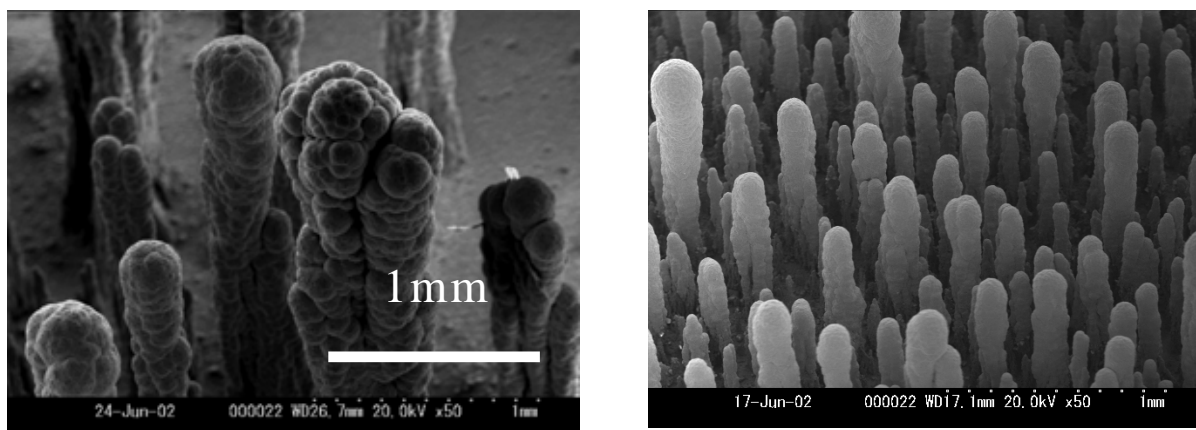


図 18 突起数密度と突起サイズの磁束密度依存性



(a) 0.043T

(b) 6.2 T

図 19 突起試料の比較

4 . 9 . 2 表面積

強磁場によって突起数密度が増加し、突起自体が微細化すれば、試料表面積も増加すると考えられる。窒素吸着 BET 法による比表面積測定の結果を図 20 に示した。磁束密度 0.043T で作製したものは、表面積が非常に小さく、信頼性のある測定値が得られなかった。これに対して 3.1T、6.2T で作製したものは、表面積の増加が確認された。試料表面積は 6.2T で作製した場合に最も大きく、基板底面積に対して約 800 倍に増加していた。これにより、強磁場中で作製した高数密度微細突起では、試料表面積が大幅に増加することが確認できた。

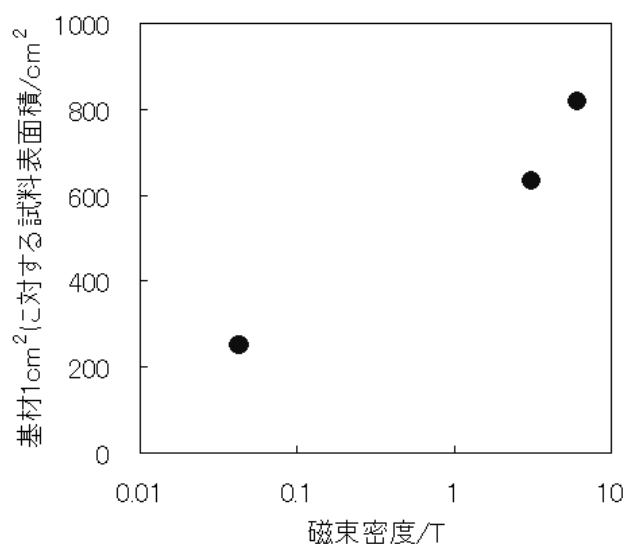


図 20 試料作製時の磁束密度と表面積の変化

4.9.3 二酸化チタンの複合状態

得られた突起試料表面に、二酸化チタン光触媒が複合化されていることを確認するため、SEM-EDXを用いて元素分析を行った。図 21 に定性分析の結果を示した。試料中には銅、チタン、酸素及びニッケルの強いシグナルが観測されたが、硫黄及び塩素のシグナルも若干見られた。硫黄と塩素は、前処理で使用した混酸中の硫酸、塩酸の残査と考えられたため、再度純水で十分に洗浄を行ったところ、銅、チタン、酸素およびニッケルのシグナルのみとなった。また、ニッケルは突起のみに検出された。次に二酸化チタンの分布状態を調べるために、面分析（マッピング）を行った。図 22 に結果を示した。銅、チタン、酸素は突起部および底面からほぼ均一に検出され、試料表面に二酸化チタンが複合化されたことが確認できた。

次に、突起中の二酸化チタンの分布を調べるために、突起を基板から切り取り、電子顕微鏡試料台に固定して元素分析を行った。突起先端部の面分析を行った結果を図 23 に示した。突起全体のマッピングを行った結果を図 24 に、突起の根本部分から先端部にかけての線分析の結果を図 25 に示す。銅は一様に検出されたが、チタンのシグナルは先端部で少なく、根本部分で多くなっていた。逆にニッケルのシグナルは根本部で最も多く、先端部で少なくなっていた。これは、銅結晶の析出が必ずしも均等に起こっておらず、完全に被覆されていないニッケル微粒子が存在するためである。

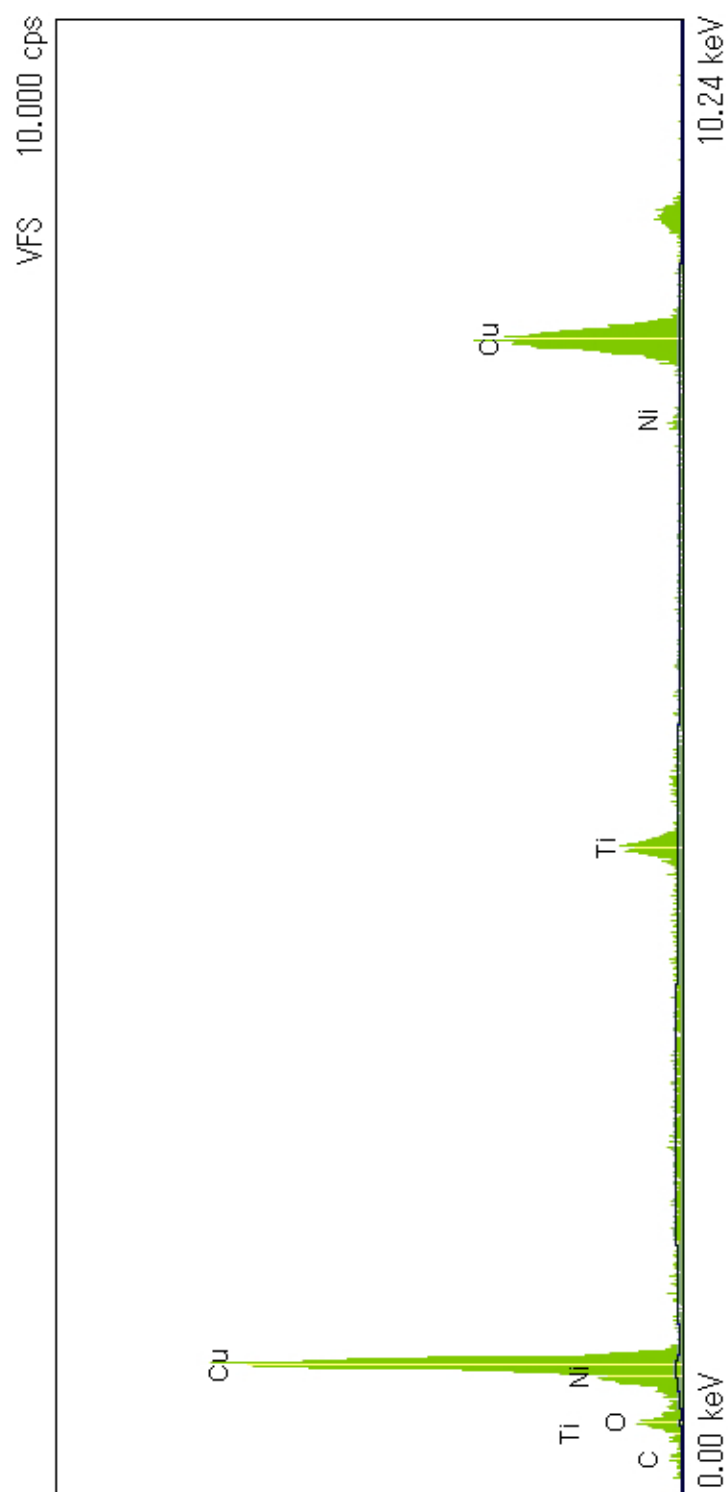
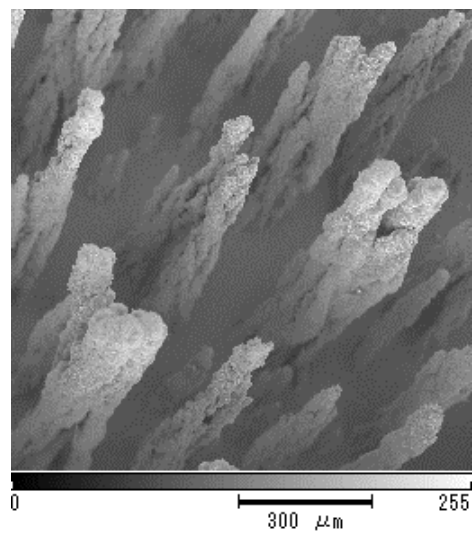
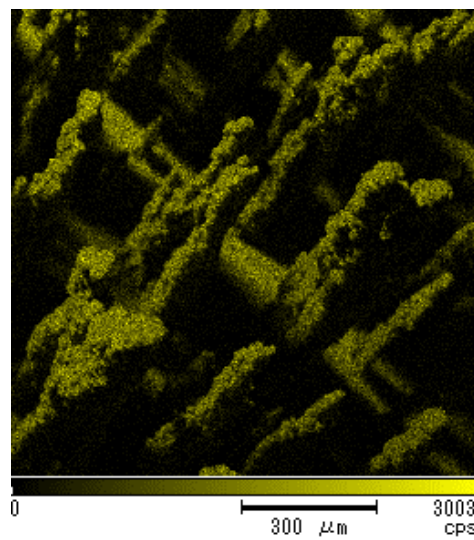


図 21 試料表面の元素分析（定性）結果

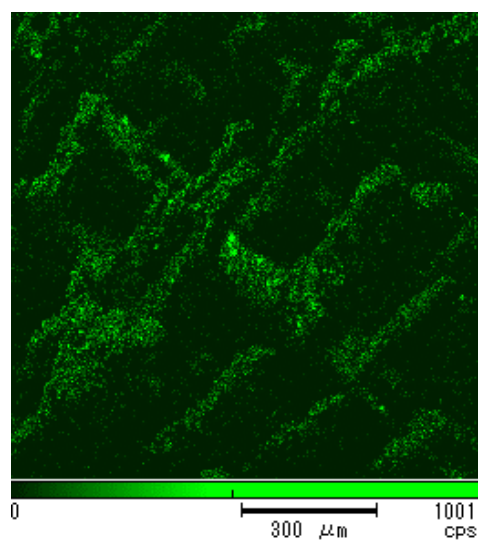
SEM



Cu



Ti



O

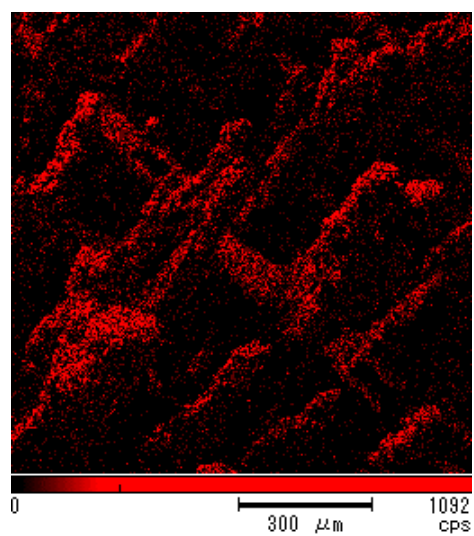
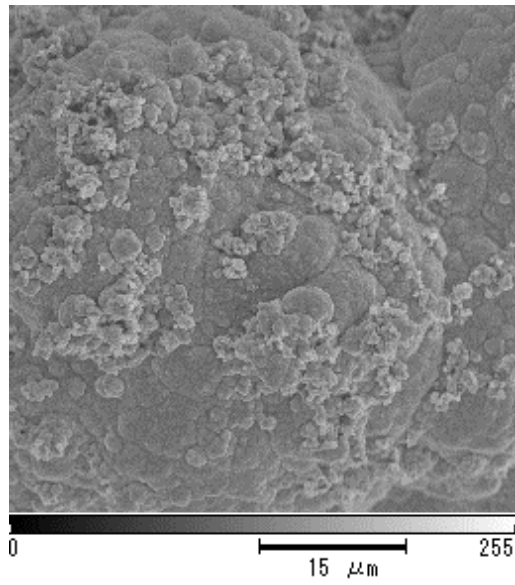
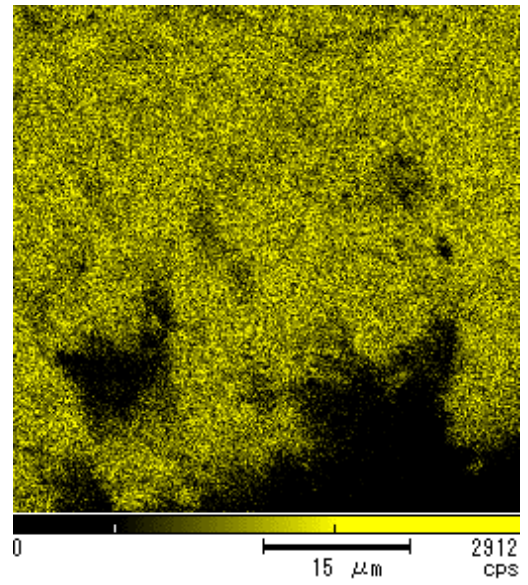


図 22 SEM-EDX による試料の面分析結果（マッピング）（30 倍）

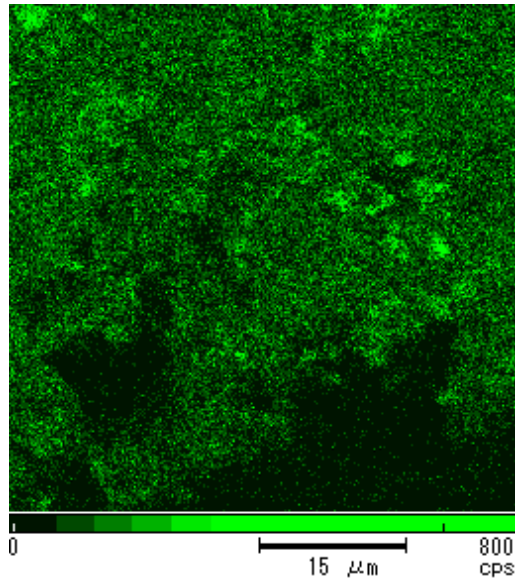
SEM



Cu



Ti



O

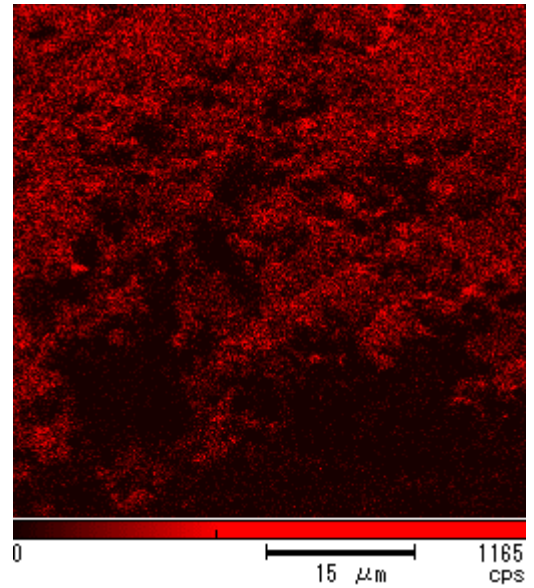


図 23 SEM-EDX による突起先端部の面分析結果(1000 倍)

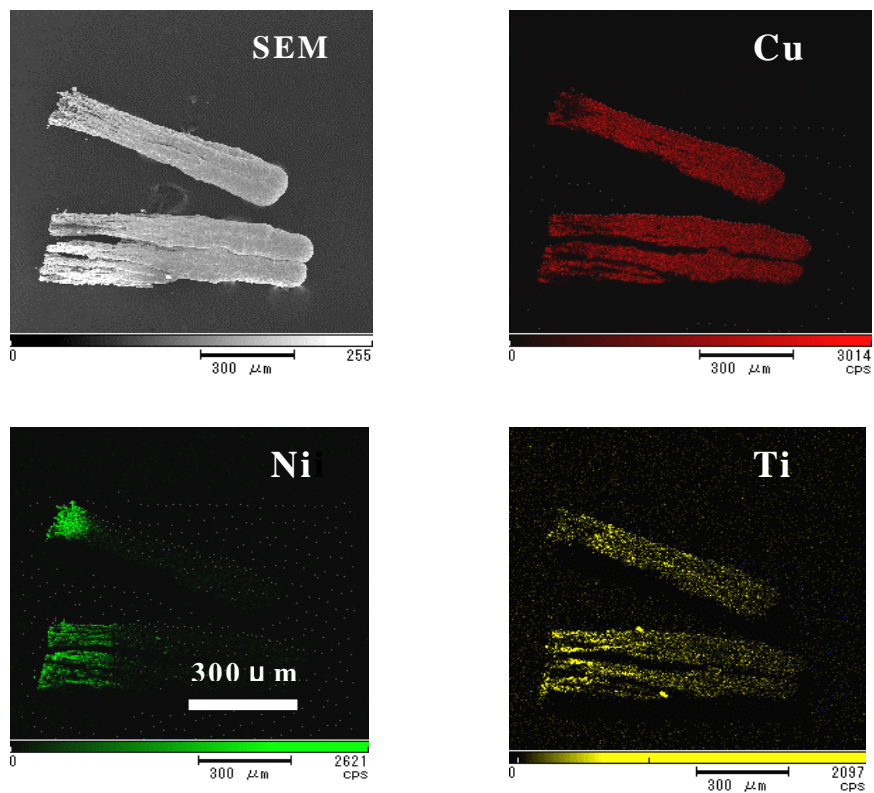
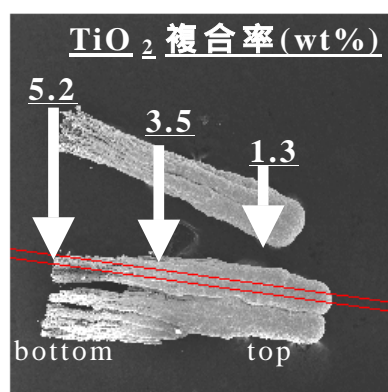
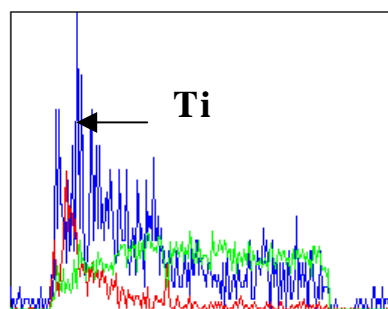


図 24 突起全体の面分析結果

ラベル	フルスケール [cps]
— 22 Ti K α	600
— 28 Ni K α	2500
— 29 Cu K α	5000



方向
→

図 25 突起の線分析結果

4.10 平面基板への二酸化チタン複合化

本材料表面に、より多くの二酸化チタンを複合化するために、まず、平面基板への二酸化チタン複合化条件を検討した。以下に結果を示す。

4.10.1 支持電解質

硫酸銅溶液を用いた電気銅めっきでは、支持電解質として硫酸を添加するのが一般的である。そこで、まず硫酸の添加量を変化させて、二酸化チタン複合率の変化を調べた。結果を図 26 に示した。硫酸の添加量を 0.5molL^{-1} から 1.5molL^{-1} まで変化したところ、硫酸を添加した場合には、いずれの濃度においても二酸化チタン複合率は減少した。複合化された二酸化チタンの分布状態について、SEM-EDXによる面分析により調べた結果を図 27 に示した。硫酸を添加していない(a)と比べ、硫酸を添加した(b)では、二酸化チタン複合率が減少しているだけでなく、二酸化チタン粒子が凝集して複合化する傾向が見られた。

以上の結果を踏まえ、材料作製における基本条件としては、硫酸は添加しないこととした。

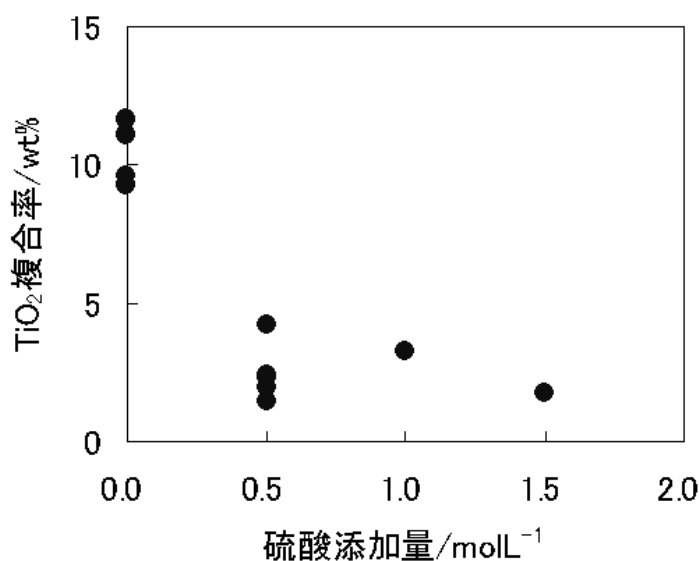
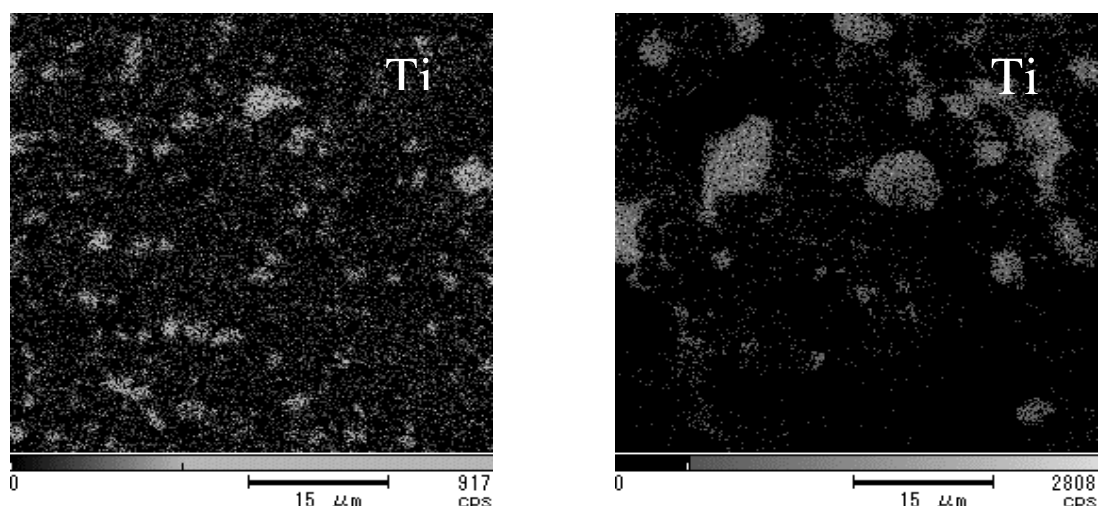


図 26 TiO₂複合率の硫酸濃度依存性



(a) 硫酸無添加

(b) 硫酸 1molL^{-1} 添加

図 27 硫酸添加による二酸化チタンの分散状態の変化

4.10.2 電流密度

電気めっきでは電流密度は重要な条件であり、これは複合めっきでも同様と考えられる。表 15 及び図 28 に二酸化チタン複合率の電流密度依存性を示す。電気量が一定となるように電析時間を調整し、電流密度を変化させた結果、 8.4A dm^{-2} 以下の電流密度では、二酸化チタン複合率は高くなることが分かった。

一般に、めっき反応においては、電流密度が高い場合には異常析出が増え、析出面の凹凸が増す傾向にあり、電流密度が低い方が析出面は緻密となることが知られている。電極表面上に吸着した二酸化チタン粒子が緻密な銅結晶で固定された方が、より強く保持され、二酸化チタン複合率は高くなると考えられる。

表 15 TiO_2 複合率の電流密度依存性

TiO_2 添加量 /g	TiO_2 浴中濃度 /g L^{-1}	電流密度 /A dm^{-2}	電析 時間 /min	TiO_2 複合率 /wt%			
				Point 1	Point 2	Point 3	平均
0.0710	3.55	16.7	30	0.7	0.7	0.7	0.7
0.0697	3.49	12.5	40	0.5	0.8	1.0	0.8
0.0705	3.53	8.4	60	1.8	1.6	1.7	1.7
0.0710	3.55	4.2	120	1.3	1.7	1.8	1.6

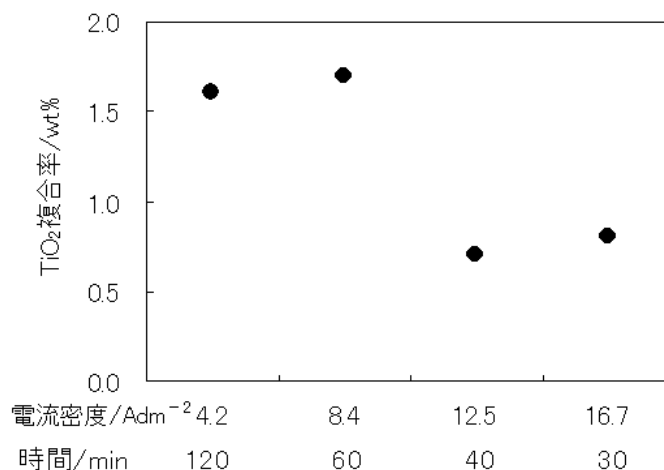


図 28 二酸化チタン複合率の電流密度依存性

TiO_2 濃度は 3.5gL^{-1} ，磁束密度は 3.1 T

4 . 10 . 3 浴中の二酸化チタン濃度

めっき面への二酸化チタン複合率は、硫酸銅溶液中の二酸化チタン濃度の影響を強く受けると考えられる。磁場を作用させずに、めっき浴中の二酸化チタン濃度を変化させ、二酸化チタン複合率を調べた。結果を表 16 及び図 29 に示した。電流密度を 16.7Adm^{-2} 又は 8.4Adm^{-2} とし、めっき浴中の二酸化チタン濃度を 0gL^{-1} から 3.5gL^{-1} まで増加させると、これにともない、試料中の複合率も増加した。また、二酸化チタン濃度が 3.5gL^{-1} 以上の場合には、複合率は増加せず、逆にやや減少した。

表 16 TiO_2 添加量と試料中の複合率

TiO_2 添加量 /g	TiO_2 浴中濃度 / gL^{-1}	電 流 密 度 / A dm^{-2}	TiO_2 複 合 率 /wt%			
			Point1	Point2	Point3	平 均
0.0147	0.74	16.7	3.0	2.8	1.9	2.9
0.0711	3.56	16.7	12.2	11.9	9.3	11.1
0.1538	7.69	16.7	11.2	12.9	10.7	11.6
0.2581	12.91	16.7	11.0	10.2	10.4	10.4
0.0149	0.75	8.4	13.0	13.1	11.0	12.4
0.0700	3.50	8.4	16.1	16.8	17.5	16.8
0.3018	15.09	8.4	13.5	16.2	15.0	14.9

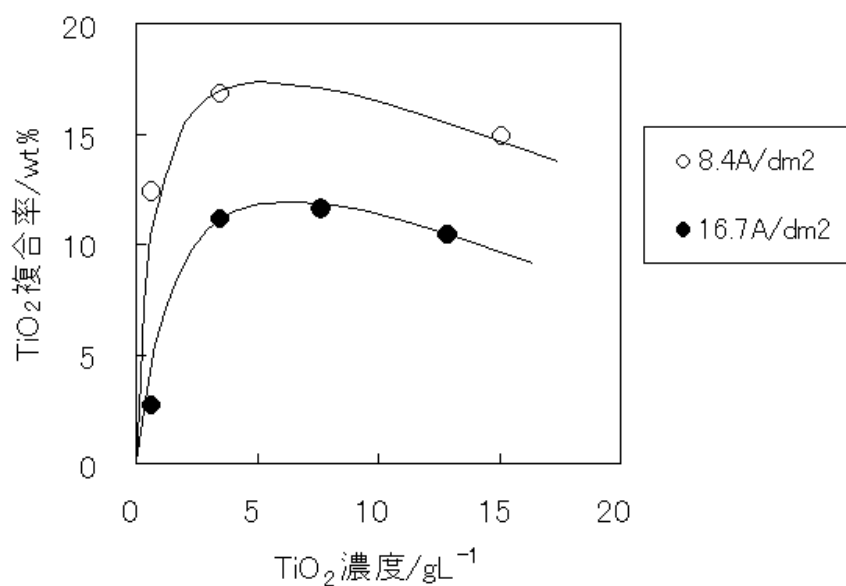


図 29 二酸化チタン複合率の浴中濃度依存性

4 . 10 . 4 磁束密度

めっき反応は、電極表面における電子及びイオンの酸化還元反応である。溶液中を流れる電流に対して垂直方向に磁場が作用すると、ローレンツ力が発生し、これによる溶液の流動である MHD フローが生じることは先に述べた。MHD フローは溶液の攪拌として働き、めっき浴中に含まれる二酸化チタン粒子の複合化にも影響を与えることが予想される。

そこで、電流密度及びめっき浴中の二酸化チタン濃度を一定とし、磁束密度を変化させた場合の、二酸化チタン複合率を検討した。結果を表 17 及び図 30 に示す。いずれの二酸化チタン濃度においても、複合率は磁束密度の増加とともに急激に低下し、3.1T 以上の強磁場ではほとんど複合化されなかった。

表 17 TiO₂複合率の磁束密度依存性

磁束密度 /T	TiO ₂ 添加量 /g	TiO ₂ 浴中濃度 /gL ⁻¹	TiO ₂ 複合率/wt%			
			Point1	Point2	Point3	平均
0	0.0147	0.74	3.0	2.8	1.9	2.6
0	0.0699	3.50	6.3	5.6	6.2	6.0
0	0.1538	7.69	11.2	12.9	10.7	11.6
0.6	0.0145	0.73	1.3	1.1	1.4	1.3
0.6	0.0705	3.53	1.5	2.5	1.8	1.9
0.6	0.1511	7.56	5.9	6.6	7.6	6.7
3.1	0.0139	0.70	0.2	0.2	0.1	0.2
3.1	0.0710	3.55	0.7	0.7	0.7	0.7
3.1	0.1509	7.55	0.4	0.3	0.5	0.4
6.2	0.0147	0.74	0.2	0.4	0.4	0.3
6.2	0.0702	3.51	0.9	0.8	0.4	0.7
6.2	0.1500	7.50	0.5	1.0	0.6	0.7

電流密度は 16.7 A dm⁻²

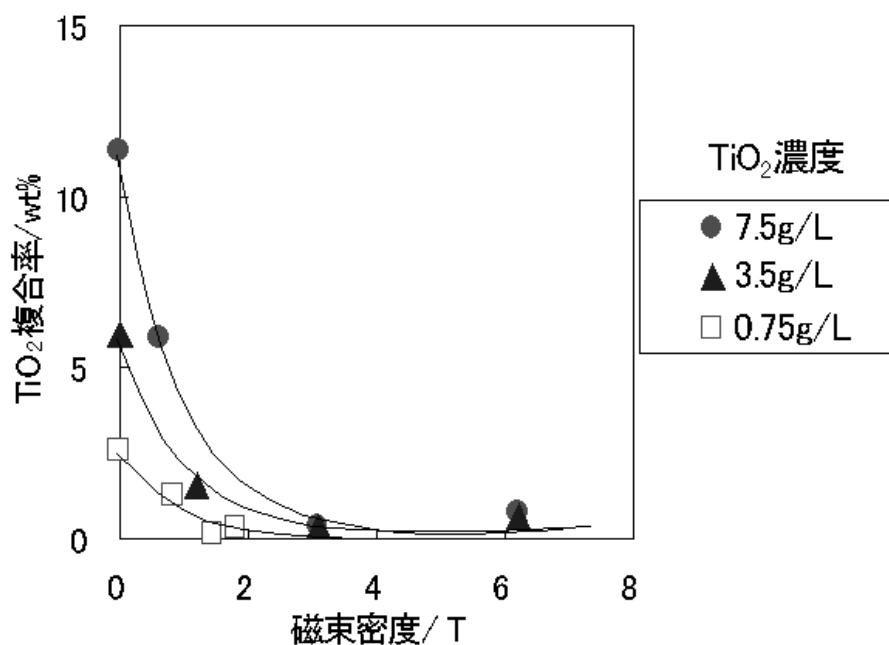


図 30 二酸化チタン複合率の磁束密度依存性

4.11 模擬突起への二酸化チタン複合化

4.10.4において、平面試料では作用させる磁束密度が強くなるほど二酸化チタン複合率が低下することが分かったが、突起に対する複合率についても検討する必要がある。そこで、突起への二酸化チタン複合化実験を行った。実験系を簡略にするため、多数の柱状突起を形成させず、図31に示す模擬突起試料を用いた。模擬突起は、銅基板上に予め長さ10mm、径0.5mmの銅線1本を垂直に立ててハンダ付けして作り、ここに二酸化チタンの複合化を試みた。複合率の測定は、基材底面から2.5mm、5.0mm、7.5mmの3点で行った。結果を表18に示す。また、基材底面部の二酸化チタン複合率と、突起の底面から2.5mmにおける複合率を図32に示す。

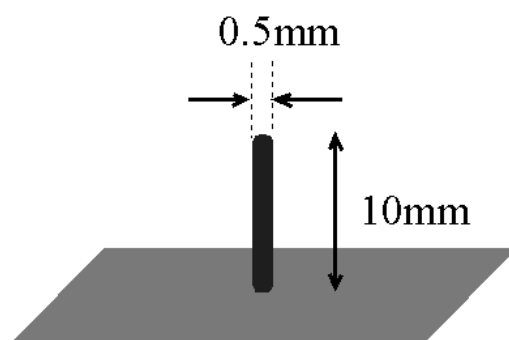


図31 模擬突起試料

表18 模擬突起へのTiO₂複合化試験

磁束 密度 /T	TiO ₂ 添加量 /g	TiO ₂ 浴中濃度 /gL ⁻¹	TiO ₂ 複合率/wt%			
			底 面	突起上の底面からの距離		
				2.5mm	5.0mm	7.5mm
0	0.0699	3.50	6.0	2.3	1.0	0.3
1.2	0.0714	3.57	1.6	0.6	0.4	0.4
3.1	0.0698	3.49	0.4	0.4	0.1	0.2
6.2	0.0702	3.51	0.7	0.2	0.2	0.0

基材底面への二酸化チタン複合率は、磁束密度の増加とともに減少し、ほぼ3.1T以上の磁束密度で、二酸化チタン複合率は1.0%以下となった。これは4.10.4の結果と同様である。また、突起への複合率は、いずれの位置においても、磁束密度の増加とともに減少した。底面から2.5mmの位置は、実際に作製する突起試料の最大長さを想定したものであるが、

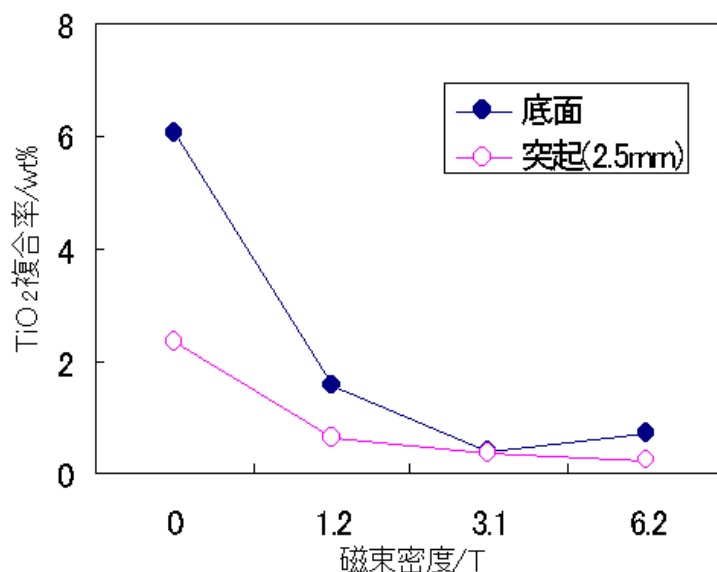


図 32 模擬突起へのTiO₂複合率の磁束密度依存性

複合率が 1%を超えたものは、無磁場の場合のみであった。この結果から、突起部分についても平面試料の場合と同様に、強磁場中では二酸化チタンはほとんど複合化できないことが分かった。

4.12 二酸化チタン複合化における強磁場の影響

4.10.2 及び 4.10.3 の検討で、電流密度及び二酸化チタンのめっき浴中濃度については、適当な条件を見い出すことができたが、磁束密度については、二酸化チタン複合率が無磁場で最大となった。

一方で 4.9.2 の検討結果から、強磁場中で得られる高数密度微細突起試料は、大きな表面積を有し、本材料作製上の目的である、汚染ガスの浄化に有効と考えられるだけでなく、無磁場では突起自体を形成することができない。すなわち、本材料作製における磁束密度というパラメータに対して、試料表面積と二酸化チタン複合率はトレードオフの関係にあることが分かった。従って、本材料による大気浄化への応用を行うためには、強磁場中で二酸化チタン光触媒が複合化できない原因を明らかにする必要があると考えられる。

めっき浴中に分散した微粒子が、めっき皮膜中に共析（複合化）する機構は、概ね次のような過程を経ると考えられている。

- 粒子と浴中イオンとの反応
- 微粒子の電極方向への移動
- 微粒子の電極への吸着

微粒子の金属皮膜への固定

磁場中で生じる MHD フローは、攪拌効果により電極への物質移動を促進すると考えられるため、の過程を促進する効果があると考えられる。一方で電極表面における MHD フローは、の過程で電極に吸着した二酸化チタン粒子に対してせん断力としてはたらき、粒子の脱離を促進させてしまう可能性もある。もし、そうであれば、MHD フローを抑制した条件下では、二酸化チタン複合率は増加すると考えられる。また、溶液を機械的に攪拌し、擬似的な MHD フローを作り出し、その強度を変化させた場合にも、二酸化チタン複合率は影響を受けると考えられる。そこで、強磁場中での複合率低下の原因を明らかにするため、以下の3点について更に検討を行った。

また、MHD フローとは別に、磁場が直接的に二酸化チタン粒子に影響を及ぼす可能性も考えられるが、二酸化チタンの磁化率は非常に小さいため、その効果は無視してよいと考えられる。

表 19 に本実験系で使用する物質の磁化率を示す。

表 19 本実験系に関連する物質の磁化率

化合物	磁化率 $/10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$	備考
TiO ₂ ()	+5.9	
H ₂ O	-12.63	Liquid, 293K
O ₂	+3449	Gas
Cu	-5.46	
CuO	+238	
CuSO ₄	+1330	
Ni	-	強磁性体

4.12.1 電極配置の変更

作用させる磁束密度が同じであっても、電極の配置を変化させた場合には、MHDフローの強度を変えることができると考えられる。図 33 に、基板に対するアノードの位置関係とMHDフローの模式図を示す。磁場とアノードが平行となる配置 (a) では、電流(i)には磁場と直交する成分(i_x)が存在するために、ローレンツ力(F)が生じ、MHDフローが生じやすい条件であるのに対し、磁場とアノードが直交する配置 (b) では、電

流(i)は磁場と並行となり、MHDフローが抑制された条件となる。それぞれの電極配置において、電流密度を 8.4Adm^{-2} 、磁束密度を 3.1T として、めっき液中の二酸化チタン濃度を 0.7gL^{-1} 、 3.6gL^{-1} 、 7.5gL^{-1} とした場合の二酸化チタン複合率を測定した。結果を図 34 に示す。いずれの二酸化チタン濃度の場合においても、MHDフローの抑制された条件化である、配置 (b) で二酸化チタン複合率は増加していた。

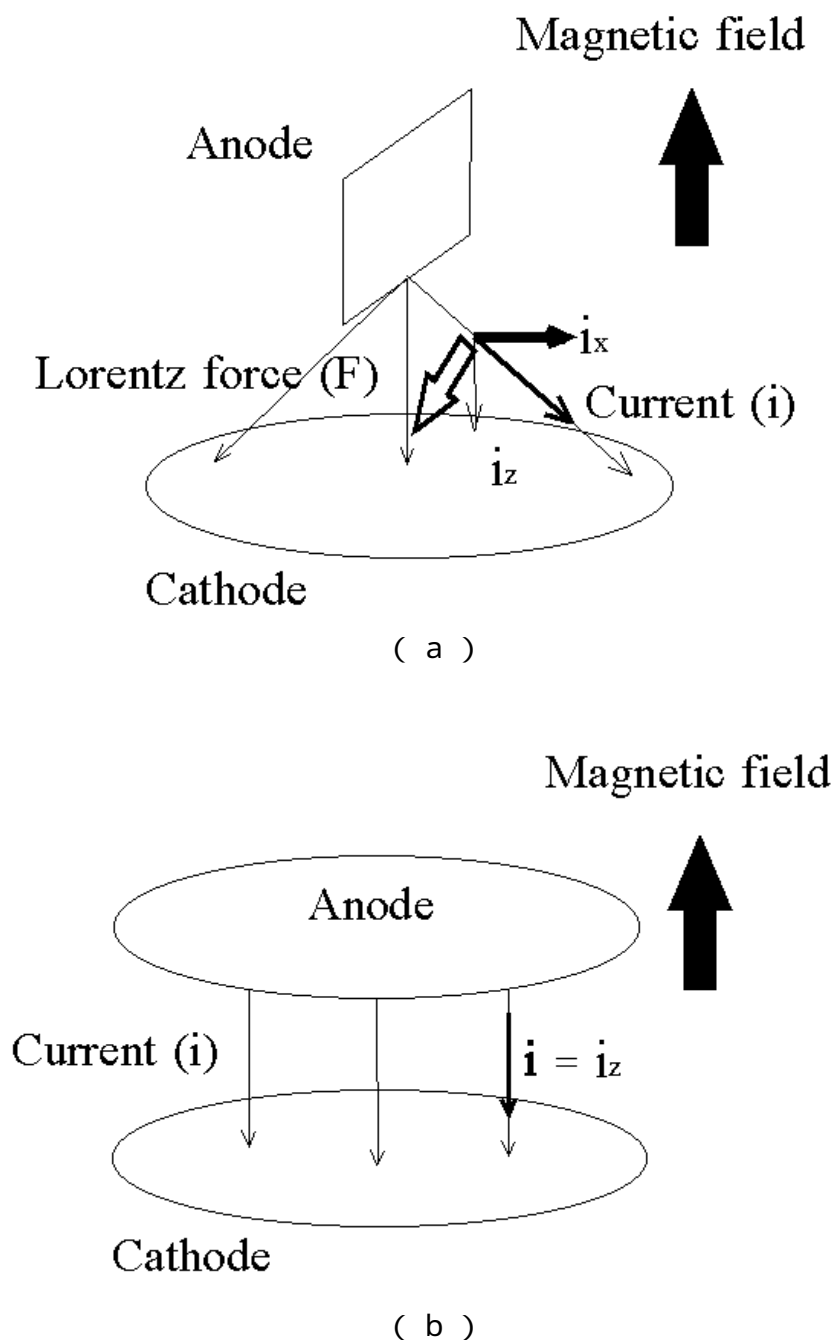


図 33 電極配置と MHD フローの模式図

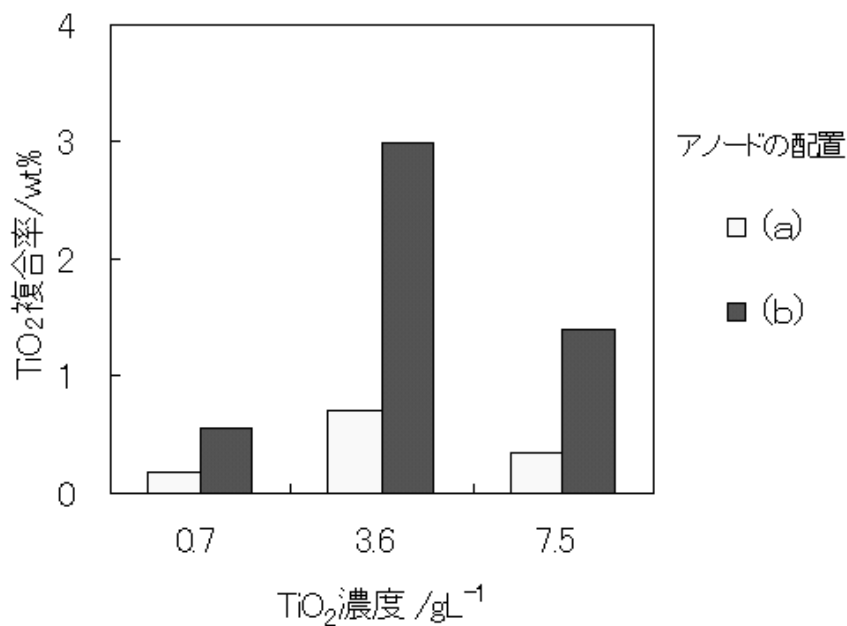


図 34 電極配置による二酸化チタン複合率の変化

4.12.2 攪拌強度

磁場と電流の作用で生じる MHD フローは、磁束密度が大きいほど強くなる。もし、溶液の流動が、電極に吸着した二酸化チタン粒子の脱離を促進するならば、無磁場で機械的に溶液を流動させた場合にも、攪拌強度の変化に伴う二酸化チタン複合率の変化が予想される。機械攪拌装置の概略図を図 35 に示す。攪拌棒には大きさ $10 \times 5\text{mm}$ の攪拌翼が 2 枚取り付けられている。また、攪拌回転数は自由に設定することができる。図 36 に析出面の写真を示す。攪拌回転数が 300rpm の場合には、析出面に渦状の痕跡が確認でき、溶液の流動の影響を強く受けていたことが分かる。また、各回転数における二酸化チタンの複合率を表 20 及び図 37 に示す。攪拌回転数 100rpm では、二酸化チタン複合率にやや増加が見られたが、それ以上では、回転数の増加とともに複合率は減少し、300rpm ではほとんど複合化されていない。100rpm までの回転数では、攪拌による溶液流動により電極表面への物質移動が促進され、二酸化チタン複合率が若干増加したと思われるが、更に回転数を増加した場合には、MHD フローと同じように、電極に吸着した二酸化チタン粒子に対するせん断力が強くはたらき、粒子の脱離が促進されたために、複合率が減少したと考えられる。また、攪拌回転数は溶液の回転数とは異なるが、300rpm は磁束密度 3.1T で生じる MHD フローに相当すると推定された。

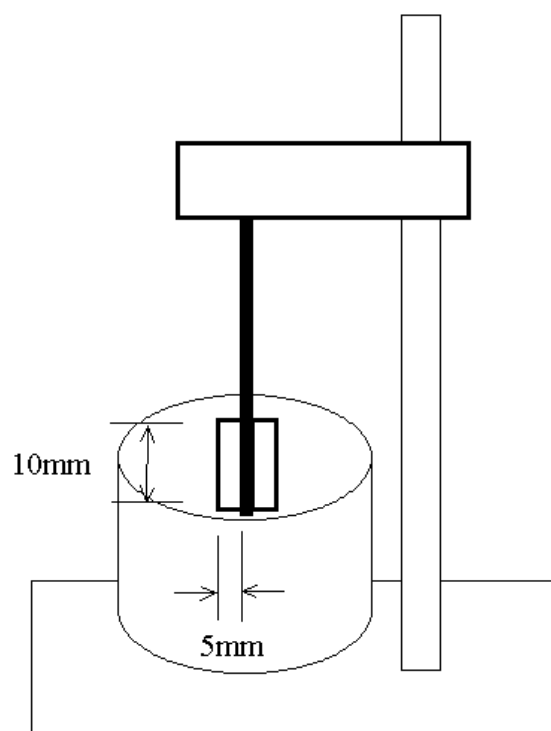
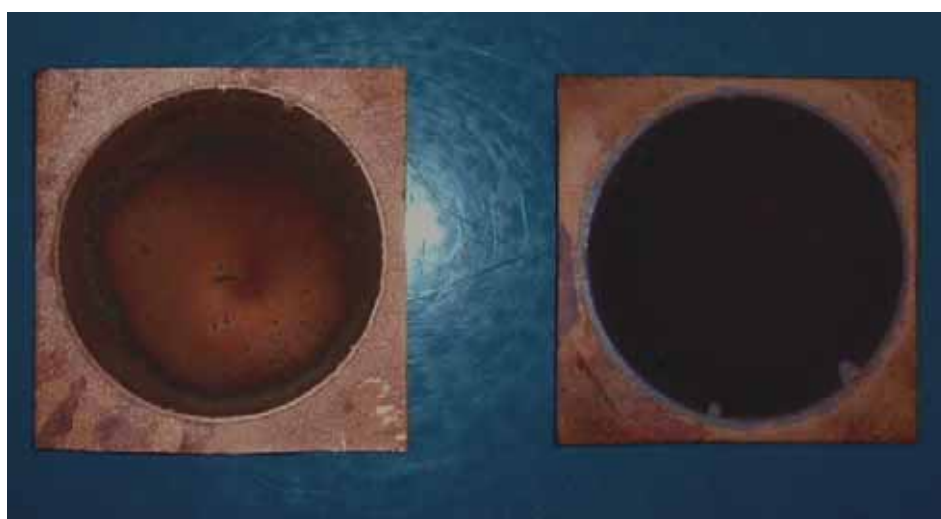


図 35 攪拌装置の概略図



(a) 300 rpm

(b) 0 rpm

図 36 機械攪拌後に得られた電析面

表 20 TiO₂ 複合率の攪拌回転数依存性

TiO ₂ 添加量 /g	TiO ₂ 浴中濃度 /gL ⁻¹	回転数 /rpm	TiO ₂ 複合率 /wt%			
			Point1	Point2	Point3	平均
0.0699	3.50	103	11.3	11.6	11.6	11.5
0.0711	3.56	203	5.9	6.2	5.7	5.9
0.0707	3.54	305	1.0	1.2	1.0	1.1

電流密度は 16.7/Adm⁻²

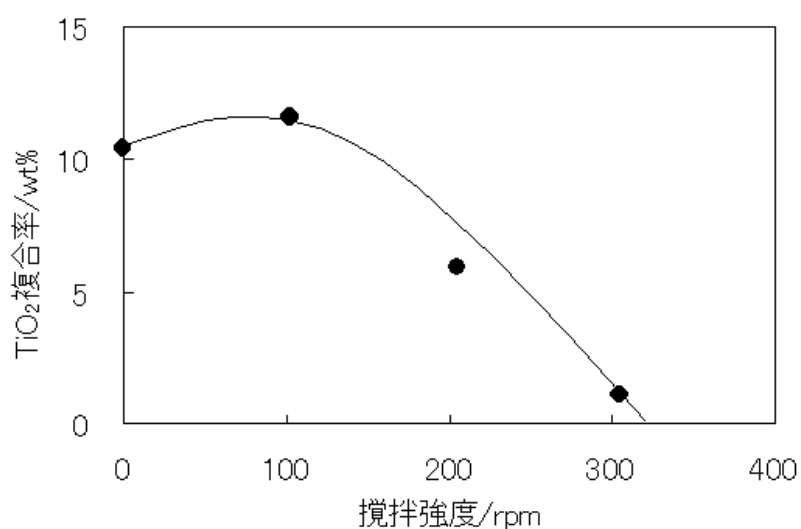
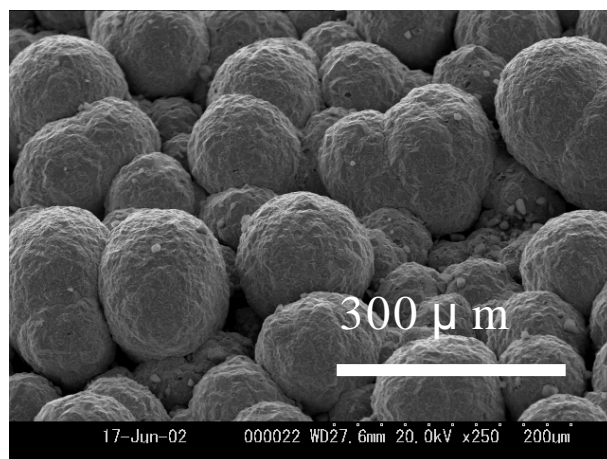


図 37 二酸化チタン複合率の攪拌強度による変化

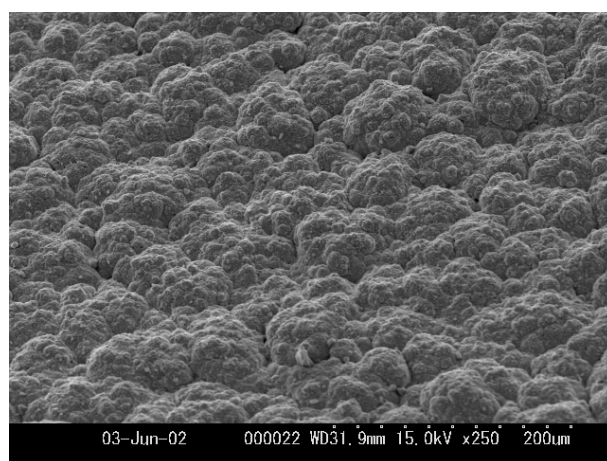
4.12.3 析出面の観察

磁束密度を変化させた場合の析出表面の電子顕微鏡写真を図 38 に示す。作製時の磁束密度が強くなるほど、電析表面の凹凸が減少し、平滑性が増す様子が分かる。これは第 3 章で述べたマイクロ MHD 効果によるものと考えられる。複合めっきにおいては、共析粒子が電極表面に強く保持されているほど、共析しやすいと考えられる。このことは、析出面の凹凸が大きいほど、いわゆるアンカー効果によって、粒子が電極面に保持されやすくなることを意味している。すなわち、強磁場中で析出面の平滑性が増した場合には、二酸化チタン粒子は電極表面上に保持されにくくなると予想される。

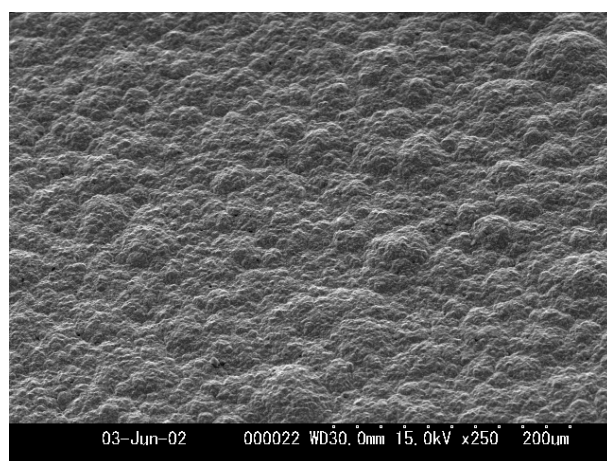
以上の検討結果から、強磁場中では MHD フロー（マイクロ MHD フロ



(a) 0 T



(b) 0.6 T



(c) 6.2 T

図 38 磁束密度による電析面の平滑性の差

ー)により、電析表面が平滑化し、これと同時に、電極表面に吸着した粒子へのせん断力が増すことで脱離が促進され、急激に二酸化チタン複合率が低下したものと考えられる。

また、磁束密度を 3.1T とした条件下でニッケル微粒子を配列させたあと、電析を 5 分で終了し、電析初期の表面形態観察を試みた結果を図 39 に示す。電析の開始と同時に、目視でも MHD フローによる溶液の激しい流動が確認された。5 分間の電析では多くの突起は完全に固定されておらず、セルからの取り出し時に壊れてしまった。

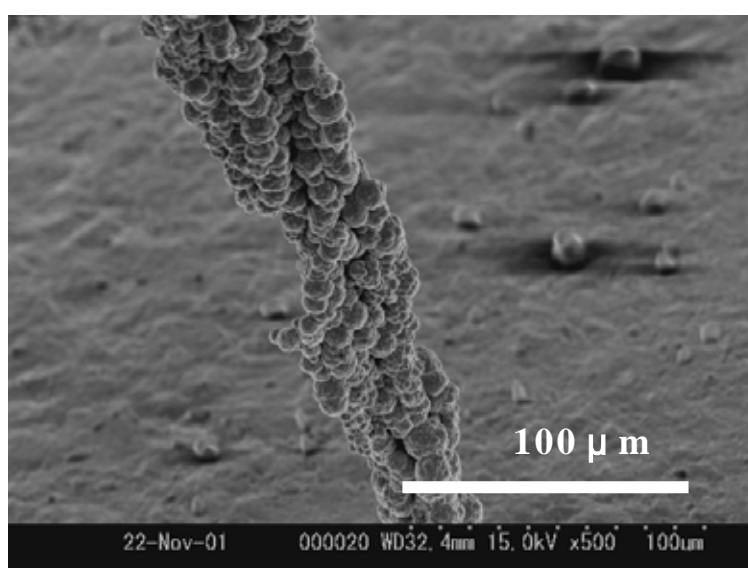


図 39 電析初期における突起の SEM 写真

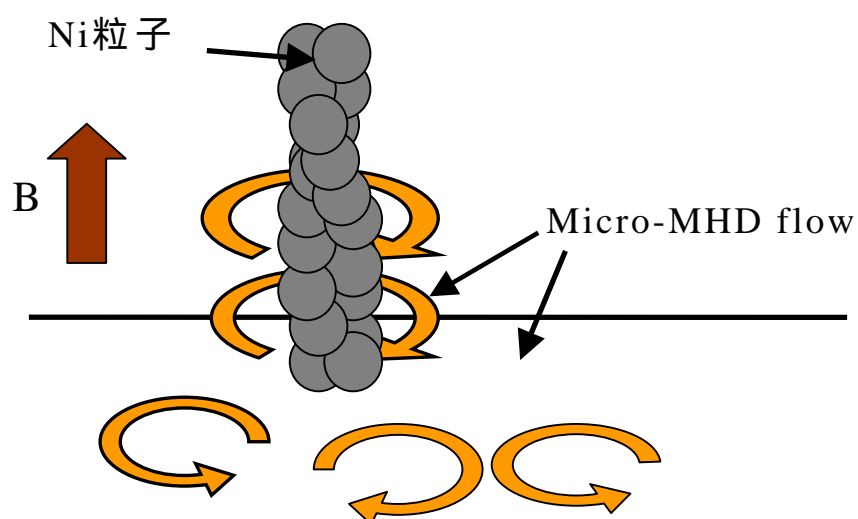


図 40 表面に生じた MHD フローの模式図

また、固定されていた柱状突起には、銅結晶に完全に覆われていないニッケル微粒子が確認でき、積み上がったニッケル微粒子には螺旋構造が見られた。ニッケル微粒子を配置して、磁場を作用させただけではこのような構造は形成されないことから、電析時に強い MHD フローが生じ、これによってニッケル微粒子の積層構造にずれが生じたものと考えられる。このときに生じた MHD フローを模式的に表したものが図 40 である。

4.13 試料作製手法の改良

これまでの検討で、強磁場中では高数密度微細突起を有する試料が得られ、このときに表面積は最大となるが、二酸化チタンはほとんど複合化できないことが分かった。また、この原因は磁場そのものによる影響ではなく、磁場により生じる MHD フローまたはマイクロ MHD フローにより、電極表面に吸着した二酸化チタン粒子の脱離が促進するためと考えられた。そこで、二酸化チタンをより多く複合化した微細突起を得るために、作製手法の改良を試みた。

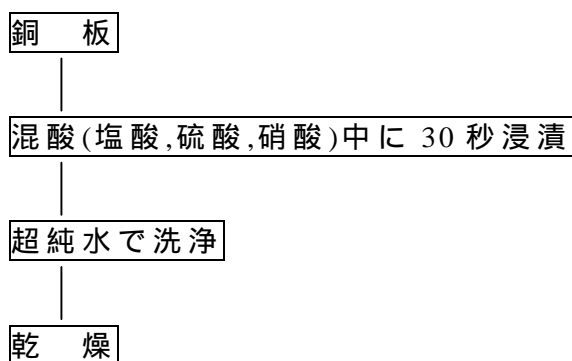
これまでは、突起の形成と二酸化チタンの複合化を 1 工程で行っていたが、磁場を作用させる工程と、無磁場で行う工程の 2 つに分けることで、微細突起試料に二酸化チタンを複合化できる可能性がある。以下に各工程を示す。

工程 1：微細突起形成

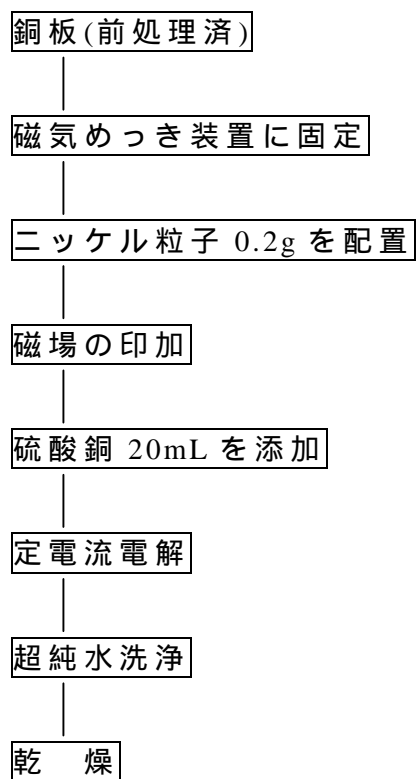
工程 2：二酸化チタン複合化

工程 1 は、ニッケル粒子を強磁場中で配列させて電析を行い、高密度微細突起の形成のみを行うものであり、工程 2 は、磁場を取り除いた条件下で、二酸化チタン粒子を分散懸濁させた硫酸銅溶液を用いて電析を行うものである。新たな作製手順を図 41 に示す。

【基板前処理】



【工程 1】



【工程 2】

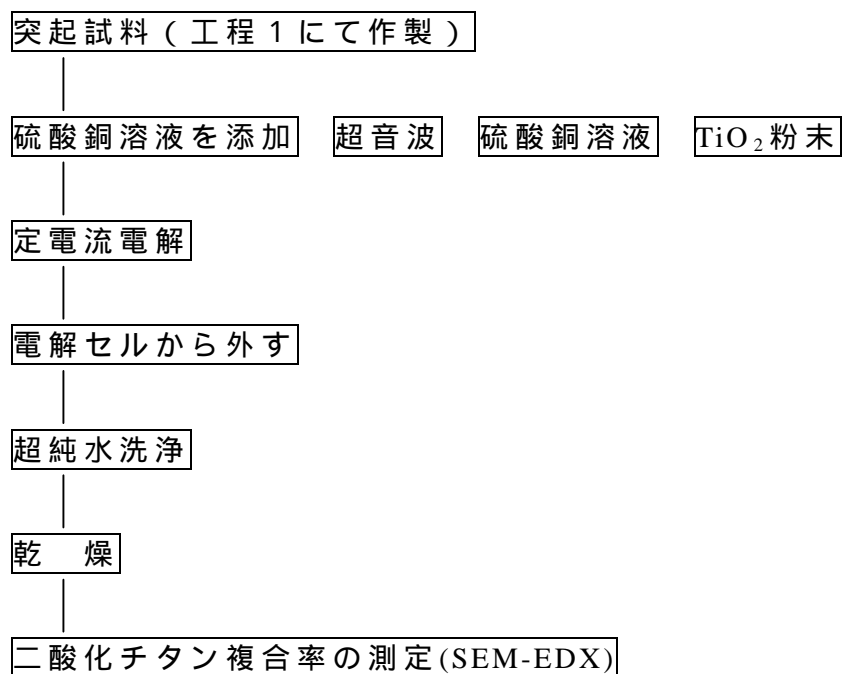


図 41 新たな作製手順

新たな手順で作製した、微細突起試料中の二酸化チタン複合率を測定したところ、底面で 15%、突起先端部で 5% となり、二酸化チタン複合率は従来と比べて大幅に増加していた。

4.14 突起先端への二酸化チタン複合化

4.13 において、高密度微細突起試料への二酸化チタンの複合率の増加が達成できたが、依然として底面部と比べて突起先端部の複合率は低い。本材料を用いた汚染ガスの浄化を行う場合、分解対象ガスとの接触頻度が高く、同時に、最も光照射効率が良いのは突起の先端部である。従って、底面部よりも突起先端部に多くの二酸化チタンを複合化させた方が、汚染ガスの分解除去効率は良いと考えられる。これまでの検討から、突起中の二酸化チタン複合率は根本部分で高く、先端部になるに従って減少することが分かっているが、突起先端部の二酸化チタン複合率を増やすために、再び電析条件の検討を試みた。ここでは、二酸化チタンを複合化させる工程 2 において、電極配置の変更と硫酸の添加を試みた結果を図 42 に示す。硫酸を添加しない従来の条件では、アノード電極の配置を銅板に対して平行にしても、底面及び突起先端部の複合率に大きな変化は見られない。これに対して、硫酸を 0.5molL^{-1} 添加した場合には、底面の複合率は大幅に低下した。これは 4.10.1 における検討結果を支持するものであるが、突起先端部の複合率は大幅に増加していた。特に、アノード電極を銅板に対して垂直に配置した条件下では、突起先端部の複合率は 17.4% に上昇し、硫酸無添加における基材底面と突起先端部の二酸化チタン複合率が逆転した結果が得られた。この理由を図 43 に模式的に示した。カソードとアノード間に電流を流そうとすると、溶液自体が抵抗としてはたらくが、突起があれば、アノードに最も近い突起先端部に電流が集中することが予想される。硫酸を添加しない場合には、溶液抵抗は大きくなり、アノードと底面又は微細突起の先端部との距離差は相対的に緩和される。すなわち基材底面にも電流が流れ、十分に銅の析出が起こる。溶液中の二酸化チタン粒子は徐々に沈降するため、めっき液中の基材底面近傍の二酸化チタン濃度は、突起先端部近傍と比べて相対的に高くなっているため、突起先端部よりも複合率は高くなる。これに対して、硫酸を添加した場合には、めっき浴の導電率は上昇するため、アノードに対する基材底面と突起先端部の距離の差が相対的に増加し、電流は突起先端部に集中しやすくなる。二酸化チタンが電極に吸着しても、銅が析出しない場合には、二酸化チタンの複合化は起こらな

いため、底面部と比べて突起先端部で銅の析出速度が速ければ、二酸化チタンの複合率も高くなると考えられる。

この現象は、電極配置を変更することで更に促進されと考えられる。すなわち、カソードに対してアノードが平行な場合と比べ、アノードが垂直な場合（図 43(b)）には、電流はアノード電極のカソードに近い部分から放射状に分布すると考えられるため、突起先端部に電流が集中しやすい環境となり、突起先端部に二酸化チタンを多く複合化させた試料が得られたと考えられる。

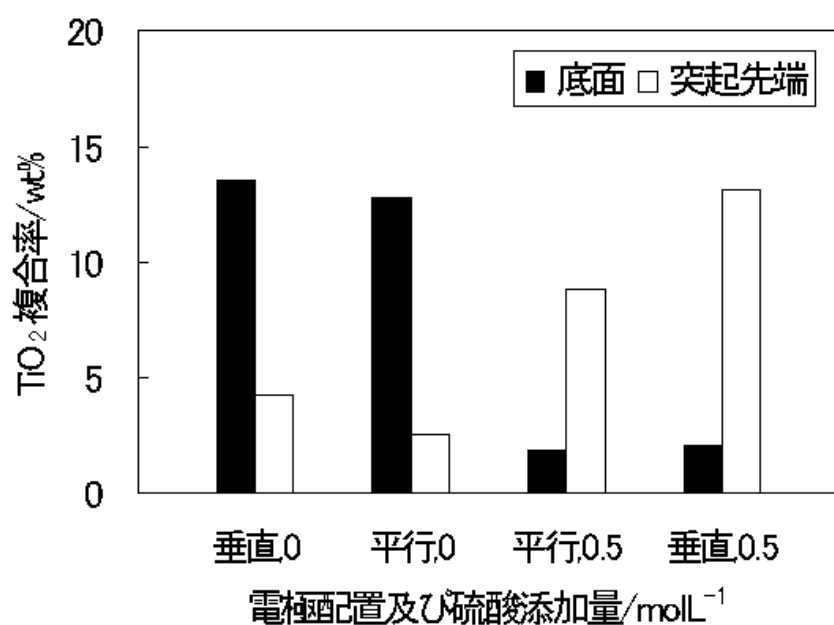
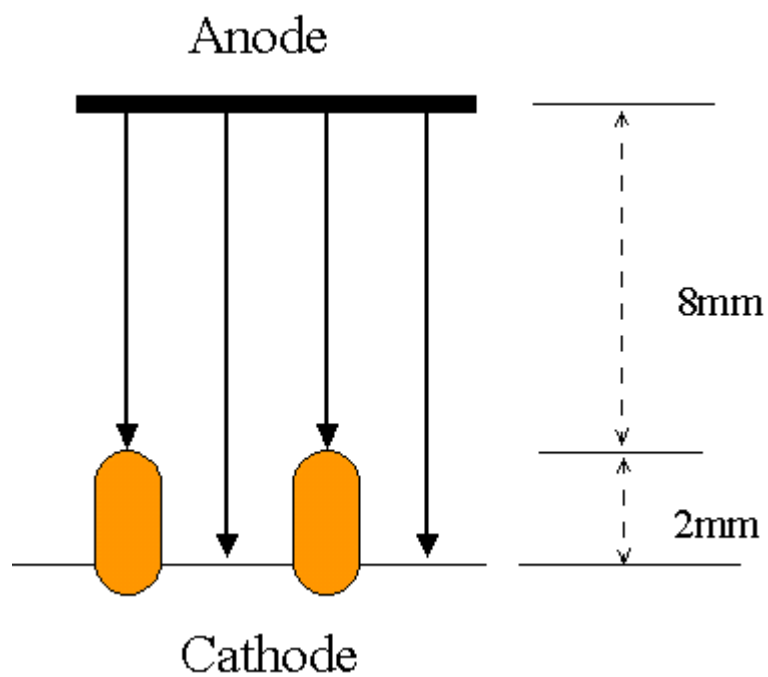
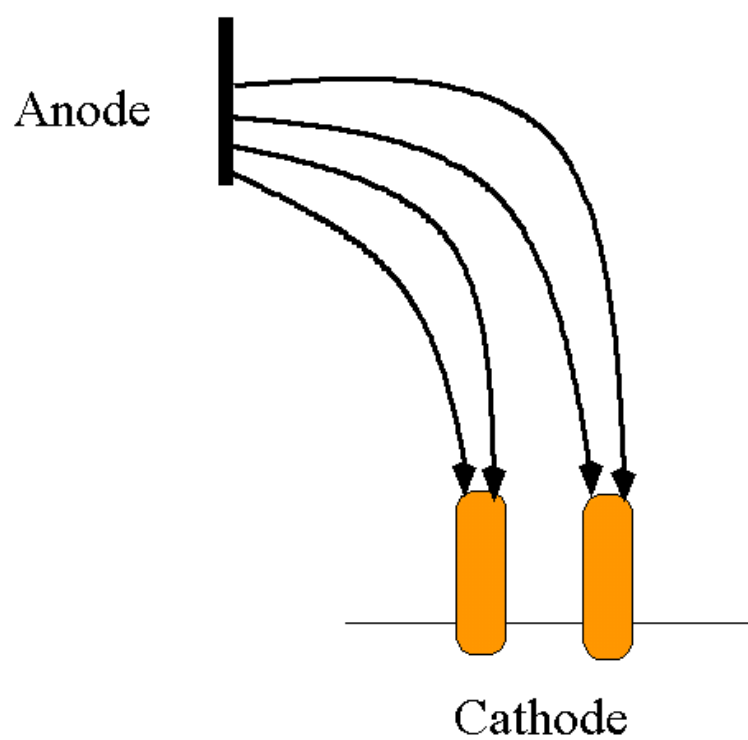


図 42 電極配置の変更と硫酸の添加による、二酸化チタン複合率の変化



(a) 平行配置，硫酸無添加



(b) 垂直配置，硫酸 0.5mol L^{-1} 添加

図 43 作製条件の違いによる電流分布の模式図

4.15 結言

磁場と複合めっき法を応用した、分散材磁気共析めっきの概念を応用して、基板である銅板表面に、ニッケル微粒子を基本骨格とした、多数の微細柱状突起の形成が可能であることが分かった。この突起は、電気めっきによって析出した銅結晶がバインダーとなってニッケル微粒子が固定されたものである。本手法で得られた突起試料は、表面積が大幅に増加していると考えられるため、この表面に二酸化チタン光触媒を複合化させれば、高効率で有害ガスを浄化できる環境浄化材料としての応用が期待できる。そこで、本章では、突起の形成条件と二酸化チタンの複合化条件について検討を行った。まず、作製条件の検討に先立ち、いくつかの条件検討を行った。複合めっき法によって二酸化チタンを材料上に固定するためには、めっき浴中で分散性が良好であることが必要であり、容易に凝集したり、沈降してしまう場合には、めっき皮膜中への複合化は難しい。このため、実験に用いる二酸化チタン微粒子の選択を行った。硫酸銅溶液中で分散試験を行った結果、石原産業(株)製の ST-01 が適していた。また、ニッケル粒子については、粒径 $10\text{ }\mu\text{m}$ のものが突起の形成には適していた。

次に、突起の形成条件と二酸化チタンの複合化条件について検討を行った。本研究では、強磁性体であるニッケル微粒子に磁場を作用させ、基板に対して垂直方向に配列させて、これをめっき法によって固定する。まず、突起形成の条件として、磁束密度を変化させて突起形状を調べたところ、磁束密度の増加とともに、突起が微細化し、同時に突起数密度が増加することが分かった。また、突起の微細化と突起数密度の増加によって、試料表面積が増加し、6.2T で作製した突起試料の表面積は、銅板に対して約 800 倍に増加していた。このことから、突起形成には強磁場が有効であることが分かった。

次に、二酸化チタンの複合化条件を検討した。作製上の基礎的パラメータとして、支持電解質、電流密度、めっき浴中の二酸化チタン濃度、磁束密度について平面試料を用いて検討した。一般に、電気銅めっきでは、支持電解質として硫酸を添加するため、硫酸の添加量を変化させたところ、無添加の場合と比べて、添加条件下では、二酸化チタンの複合率は低くなり、また、二酸化チタンが凝集して析出する傾向が見られた。次に、電流密度の検討を行った。一般に、銅めっきでは低い電流密度で電析を行った方が緻密な結晶が得られ、細部へのつきまわりも向上することから、二酸化チタン粒子あるいはニッケル粒子の固定も良好となると

考えられるが、これを支持する検討結果が得られた。引き続き、めっき浴中の二酸化チタン濃度について検討した。一般的には、分散粒子のめっき浴中濃度を増やすと、粒子の複合率も上昇すると考えられるが、分散粒子がある量を超えると、粒子は固定されにくくなる。実際に、二酸化チタンの浴中濃度を増加させていくと、最初は濃度増加とともに、材料中の複合率も増加したが、浴中濃度が 3.5g L^{-1} 前後になると頭打ちとなり、それ以上添加した場合には、徐々に複合率が低下する傾向が見られた。最後に、磁束密度について検討を行った。その結果、二酸化チタンの複合率は、磁束密度の増加とともに減少し、強磁場中ではほとんど複合化できないことが分かった。この結果は、材料作製上、微細突起形成における強磁場の有効性と相反するものであり、二酸化チタンの複合化における磁場の影響について更に検討する必要が生じた。

電気めっきのように電解電流が流れている場合、ここに磁場が作用すると、ローレンツ力が生じ、MHD フローと呼ばれる溶液の流動が起こることが知られている。複合めっきにおいては、溶液の流動は分散粒子の電極への衝突頻度を高めるため、ある程度の攪拌は有効と考えられるが、その反面、電極表面における強い溶液の流れは、電極表面に吸着した二酸化チタン粒子に対するせん断力となり、電極からの脱離を促進する可能性もある。これを確かめるために、次の2つの手法によって、二酸化チタン複合率の変化を調べた。1つはアノード電極の配置を変化させて、MHD フローが起こりにくい条件を作り出す方法である。アノードを銅板に対して平行に配置し、電流と磁場が平行となる条件下では、二酸化チタンの複合率が上昇することが分かった。もう1つは、機械的な攪拌で擬似的な MHD フローを作り出す方法である。無磁場で機械的な攪拌を行い、攪拌回転数を変化させたところ、回転数が 100rpm を超えると、二酸化チタンの複合率は減少し、300rpm ではほとんど複合化されなくなった。これは、溶液の激しい流動が電極に吸着した二酸化チタン複合率の脱離を促進させることを支持する結果である。このほかに、磁束密度を変化させた場合の電析面の変化を調べた。分散粒子の複合化には、分散粒子の電極上への吸着と保持が重要であるが、析出表面は平滑であるより、凹凸の多い方がいわゆるアンカー効果によって電極上に保持されやすくなる。強磁場中では、めっき面の平滑化が起こる例が報告されているが、本反応系においても、磁束密度の上昇に伴う、銅析出表面の平滑化が起こっていた。以上の結果から、強磁場中では、MHD フローあるいはマイクロ MHD フローによる吸着粒子へのせん断力と、析出面の

平滑化が同時に起こり、電極表面に吸着した二酸化チタン粒子が脱離しやすい条件となるために、二酸化チタン複合率が大きく低下することが分かった。

そこで、作製方法を再検討し、従来の 1 工程から、2 工程に分けた作製を試みた。これは、工程 1 において強磁場中で微細高数密度突起を形成し、工程 2 で、磁場を取り除き、二酸化チタンを複合化させるものである。実際にこの手法によって得た突起試料は、突起先端部で 5 % の二酸化チタンの複合化が確認できた。

本材料の応用である汚染ガス浄化について考えた場合、本材料と汚染ガスの接触頻度は、突起の先端部で最も大きくなると考えられる。また、光照射に対する照射効率が最も良いのも突起先端部である。2 工程の試料作製により、基材底面で 15 % 前後、突起先端部で 5 % 前後の二酸化チタンの複合化ができたが、突起先端部でも基材底面と同程度の二酸化チタンを複合化できれば、有害ガスの除去には有利である。アノード電極配置の変更と硫酸の添加により、突起先端部で 17 % の二酸化チタンの複合化に成功した。また、この理由として、電流分布の変化が考えられた。

参考文献

- 1) 山口文雄, 小浦延幸, 根岸秀之, 井出本康, 表面技術, **49** (5) 525-529 (1998).
- 2) 山口文雄, 小浦延幸, 根岸秀之, 表面技術, **48** (11) 1119-1123 (1997).
- 3) 林秀孝, 表面技術, **45** (12) 1250-1253 (1994).
- 4) 出口武典, 宮崎大輔, 増原憲一, 岩崎光伸, 多田弘明, 伊藤征司郎, 色材, **74** (9) 437-443 (2001).
- 5) 岩岸哲也, 八重真治, 松田均, 表面技術, **49** (11) 1235-1236 (1998).
- 6) S.Yonemochi, A.Sugiyama, K.Kawamura, T.Nagoya, and R.Aogaki, J. Appl. Electrochem., **34** (12) 1279-1285 (2004).
- 7) R.Aogaki, Proceedings of the 4th meeting, Symposium on New Magneto-Science, NRLM-JST, 27-46 (2000).
- 8) 森本良一, 走出真, 永井寛, 杉山敦史, 青柿良一, 表面技術, **53** (7) 453-458 (2002).
- 9) R.Aogaki and A.Sugiyama, Proceedings of the 6th meeting, Symposium on New Magneto-Science, 136-141 (2002).
- 10) 米持真一, 岩坂奉倫, 青柿良一, 表面技術, **50** (11) 1015-1018

- (1999).
- 11) S.Yonemochi and R.Aogaki, Chem. Lett., (4) 388-389 (2000).
 - 12) 山田隆志, 浅井滋生, 日本金属学会誌, **65** (10) 910-915 (2001).
 - 13) 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, 第 42 回日本労働衛生工学会抄録集, 56-57 (2002).
 - 14) S.Yonemochi, Y.Nagai, M.Hashiride, R.Morimoto, A.Sugiyama, T.Nagoya, and R.Aogaki, Proceedings of the 6th Meeting, Symposium on New Magneto-Science, 161-166 (2002).
 - 15) 野田博行, 及川和夫, 尾形健明, 松木健三, 鎌田仁, 日本化学会誌, (8) 1084-1090 (1986).
 - 16) P.A.Sermon, K.Rollins, P.N.Reyes, A.A.Lawrence, M.A.M.Luengo, and M.J.Davies, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, **83**, 1347-1535 (1987).
 - 17) T.Deguchi, K.Imai, M.Izasaki, H.Tada and S.Ito, J. Electrochem. Soc., **147** (6) 2263-2267 (2000).
 - 18) N.R.de Tacconi, K.Carmona, and K.Rajeshwar, J. Phys. Chem. B., **101** (49) 10151-10154 (1997).
 - 19) 日本工業規格, JIS K 0104.
 - 20) N. Guglielmi, J. Electrochem. Soc., **119** (8) 1009-1012 (1972).
 - 21) A.M.J.Kariapper and J.Foster, Trans. Inst. Metal Finish., **52**, 87-91 (1974).
 - 22) J.P.Celis, J.R.Roos, and C.Buelens, J. Electrochem. Soc., **134** (6) 1402-1409 (1987).
 - 23) Y.Matsutomo, J.Kurimoto, T.Shimizu, and E.Sato, J. Electrochem. Soc., **128** (5) 1040-1044 (1981).
 - 24) Y.Sakata, T.Yamamoto, T.Okazaki, H.Imamura, and S.Tsuchiya, Chem. Lett., 1253-1254 (1998).
 - 25) 高橋功ほか, 第 101 回表面技術講演大会要旨集, 178 (2000).
 - 26) 'Handbook of Chemistry and Physics', 71st edition, (edited by D.R.Lide, CRC press, 1990) p.4-138.
 - 27) 特開 2002-088482.

第 5 章 窒素酸化物の除去による活性評価

5 . 1 緒言

二酸化チタンの光触媒活性を評価する方法としては、メーカーなどにより様々な手法が提示されている。これまでに比較的多く行われている光触媒活性の評価方法を表 21 に示す。最も簡便な方法の一つは、メチレンブルーなどの色素を用いて、脱色の度合いを測定するものである。また、アセトアルデヒドの分解などによる活性評価事例も多い。第 2 章で述べたように、活性の評価手法が異なれば、光触媒活性の比較は難しいだけでなく、アセトアルデヒドのように、紫外線のみでも分解が起こる場合には、二酸化チタンによる光触媒活性のみを抽出することが難しくなるなど、様々な課題がある。独立行政法人産業技術総合研究所の竹内らは、窒素酸化物の除去による光触媒活性の評価法を提案し、2004 年にこれが JIS 化されている。この手法を以下に示す。自動車などの発生源から排出される窒素酸化物の大部分は、一酸化窒素 (NO) として排出されるが、 NO は光触媒上でなくとも酸素存在下で酸化され、徐々に二酸化窒素 (NO_2) に変換される。これが更に、二酸化チタン光触媒による酸化作用を受けると、硝酸 (HNO_3) となり、二酸化チタン上に固定されるため、窒素酸化物の除去量は、硝酸イオンの生成量より求めることができる。また、一酸化窒素の硝酸への変換過程で生じる二酸化窒素は、二酸化チタン表面に保持されにくく、中間生成物として放出される可能性がある。二酸化窒素は一酸化窒素と比べて毒性が高く、大気環境基準が設定されている。従って、活性評価に際しては NO_2 の生成量も評価することが望ましい。

また、第 2 章でも述べたとおり、二酸化チタン光触媒は、そのバンドギャップエネルギーから、紫外線を照射した場合にのみ光触媒活性を生じるが、表面に他の金属元素を担持させた場合には、軌道の相互作用によって、バンドギャップエネルギーが長波長側にシフトし、可視光によっても励起される可能性がある。本材料は、銅を担持した二酸化チタンでもあるため、可視光応答性の有無についても併せて評価を行った。

表 21 光触媒活性の評価方法

分解対象	方 法
メチレンブルー	色素としてメチレンブルーを用い、分解によって、水色の脱色を分光光度計で測定
アセトアルデヒド	テドラーバッグ内にアセトアルデヒドを満たし、濃度の減少を検知管、あるいは GC/FID 法などで測定、同時に二酸化炭素も測定
窒素酸化物	一酸化窒素ガスを容器内に満たし、光触媒作用によって材料上に生成した硝酸イオン（一部亜硝酸イオン）を純水中に溶出して、イオンクロマトグラフ法によって測定
メタノール水溶液	メタノールから発生する水素を GC/TCD などによって測定する（白金担持二酸化チタンの場合に利用）
酢 酸	酢酸の分解によって生じる二酸化炭素を測定する（水溶液中の有機化合物の分解活性）

【光触媒活性評価法(JIS1701-1)】から

試験装置：流通式（ガス供給速度 3Lmin^{-1} ）

光源：光化学用蛍光ランプ（ブラックライト）または、キセノンランプ
波長 $300 \sim 400\text{nm}$ の照射強度が 10Wm^{-2} 以下となるように、距離を調整。

窒素酸化物測定装置：化学発光式窒素酸化物自動測定器

【試験方法】以下の3つの過程からなる。

（１）試験片の前処理

有機物の除去：紫外線ランプで5時間以上の照射

水洗：精製水に2時間以上浸漬後、風乾

（２）汚染物質の除去試験

暗条件での吸着量、光照射化の除去量、試験後の脱着量を評価

条件：NO 濃度 1.0ppm ，温度 25.0 ± 2.5 ，相対湿度 50%

（３）溶出試験

試験片を超純水に1時間浸漬し、亜硝酸イオン(NO_2^-)と硝酸イオン(NO_3^-)の濃度を測定する。

5.2 評価方法

5.2.1 反応ガス

分解対象ガスとして選んだ一酸化窒素は、窒素で希釈された大気測定用標準ガスを使用し、使用時に 1.0ppm となるように調製した。

5.2.2 反応装置

使用した反応装置を図 44 に示した。本装置はガス置換型デシケーターを利用して作製したものであり、 0.194m^3 の内容積を持つ。装置中には 2 段の中棚を設けており、上側の棚の下面には、2 本のブラックライトブルーランプが設置できるようになっている。ブラックライトは TOSHIBA 製の FL10BLB を使用した。通常は 1 本のみを使用して照射を行った。装置内の上下には、内部のガス濃度が均一になるようにファンを設けた。作製した試料は、下側の棚の上面に置き、紫外線強度計で試料表面の位置における紫外線強度を測定し、波長 365nm における強度が 2.0mWcm^{-2} となるように、ブラックライトからの距離を調整した。

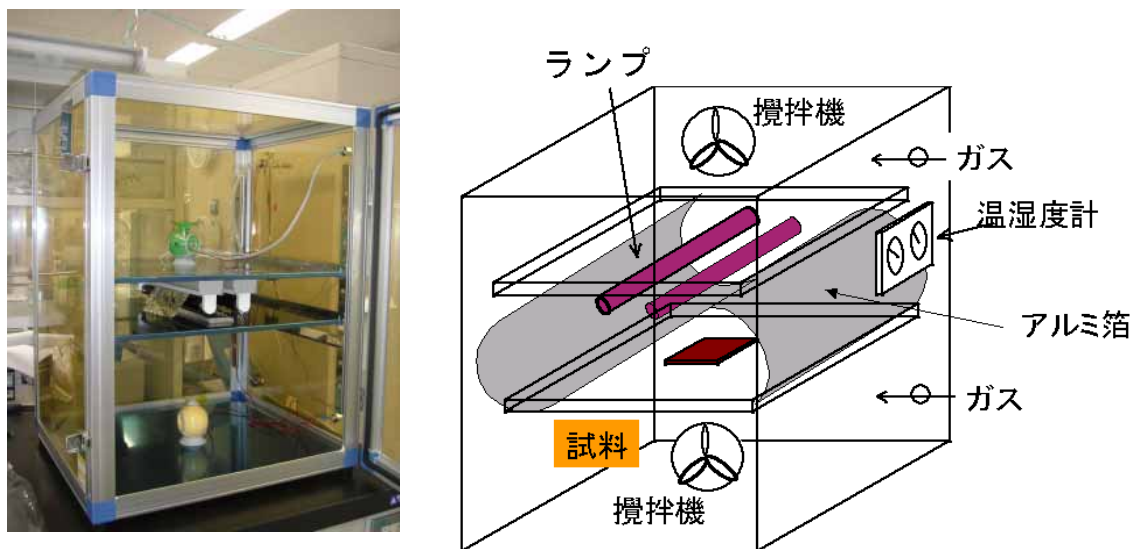


図 44 密閉型反応装置（内容積 0.194m^3 ）

（アルミ箔とランプ 2 本は 5.3.4 で使用。通常はランプ 1 本で照射）

5.2.3 二酸化窒素生成速度

試料を配置し、初期濃度 1.0ppm の一酸化窒素を導入した後、反応装置内部の濃度が均一となるように 5 分間ファンを回した後、ブラックライトを照射した。ファンは照射中も回し続けた。1 時間の照射を行った後、

ブラックライトを消灯し、側面のガスバルブに吸収発色液 25mLの入ったバブラーを接続した。吸収発色液はJIS K0104 に準じ、以下の方法で調製した。まず、スルファニル酸（窒素酸化物測定用、和光純薬工業）2.5gを、酢酸（窒素酸化物測定用、和光純薬工業）25mLを含む温水 450mLに溶解した。この溶液を冷却後、N-1-ナフチルエチレンジアミン（窒素酸化物測定用、窒素酸化物測定用）を用いて濃度 1g L^{-1} の水溶液 25mLを加えて 500mL全量とし、褐色瓶に保存した。この溶液を吸収発色液として、反応後ガスを導入した。二酸化窒素が生成している場合には、吸収液が赤く変色するので、これを紫外・可視分光光度計（UV-2200A, 島津製作所）を用いて波長 545nmの吸収を調べた。検量線作成用標準試薬には、亜硝酸ナトリウム（特級、純度 98.5%、和光純薬工業）を用いた。

5. 2. 4 窒素酸化物除去速度

窒素酸化物が除去された場合には、硝酸イオン（ NO_3^- ）として試料上に固定されるが、少量の亜硝酸イオン（ NO_2^- ）も生成する。硝酸イオン及び亜硝酸イオンの定量法は次のとおりである。光照射後の試料を、ガラス製秤量瓶に注意深く置き、超純水 10mLを添加して 1 時間放置した。超純水中に溶出した硝酸イオン及び亜硝酸イオンを、イオンクロマトグラフ法（IC-20, Dionex）で定量した。また、窒素酸化物除去速度は、光照射 1 時間後に試料上に生成した硝酸イオンと亜硝酸イオンの合計を、試料の基材面積 1m^2 あたりの生成量に換算して求めた。

以下にイオンクロマトグラフ法の分析条件を示す。

イオンクロマトグラフィー分析条件

【陰イオン】

カラム	IonPac AS12A
ガードカラム	AG-12A
溶離液	2.7mM Na_2CO_3 + 0.3mM NaHCO_3
流量	1.2mLmin^{-1}
温度	35
サプレッサ	リサイクルモード、電流値 100mA
検出	電気伝導度
試料導入量	25 μL

【陽イオン】

カラム	IonPac CS12A
ガードカラム	CG-12A
溶離液	20mM メタンスルホン酸
流 量	1.0mLmin ⁻¹
温 度	35
サプレッサ	リサイクルモード、電流値 100mA
検 出	電気伝導度
試料導入量	25 μ L

5 . 2 . 5 可視光応答性

図 44 の実験装置を使用し、ブラックライトを白色蛍光灯（パルック Natural, FL10EN, National）に変えて光照射を行った。また、使用に先立ち、波長 365nm の紫外線強度を測定するとともに、波長 400nm 以下の紫外光を完全に遮断するため、蛍光灯を紫外線カットフィルムで覆い、光照射を行った。評価はフィルム使用及び未使用の場合についてそれぞれ行い、窒素酸化物除去速度を求めた。

5 . 3 評価結果

実験は磁場中で作製した突起試料とともに、平面試料についても行った。以下にそれぞれの結果を述べる。

5 . 3 . 1 平面試料

二酸化チタン複合率の異なるいくつかの試料を用いて、窒素酸化物の除去を行った結果を図 45 に示す。図中の blank は、試料無しで紫外線のみを照射したものである。平面試料では、二酸化チタン複合率の増加とともに窒素酸化物除去速度が増加した。二酸化チタン複合率に対して除去速度をプロットした図 46 から、両者の値には高い相関関係が見られ、次のように一次回帰式が求められた。

$$r = 0.0078 \quad c + 0.0171 \cdots \cdots (1)$$

ここで r は窒素酸化物除去速度 (mmol m⁻² h⁻¹)、 c は試料中の二酸化チタン複合率 (wt%) である。

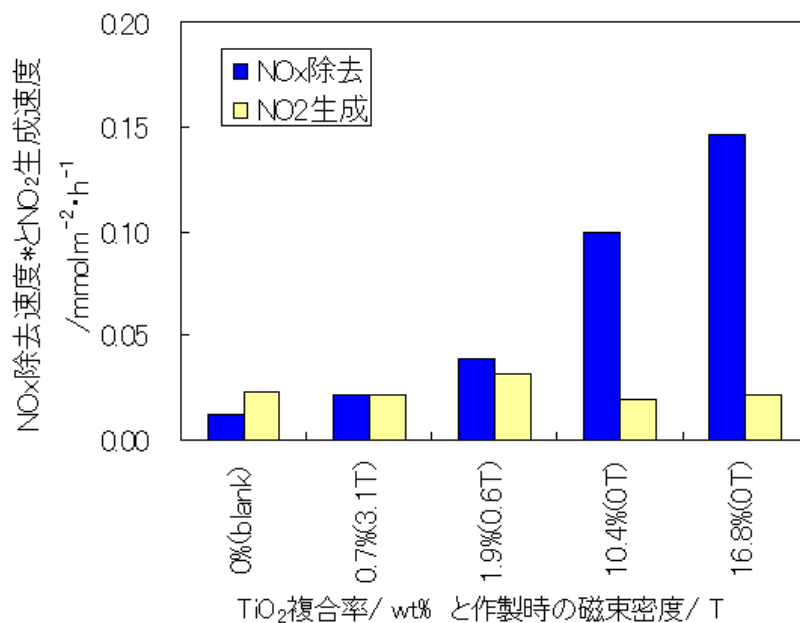


図 45 平面試料を用いた場合の NO_x 除去速度

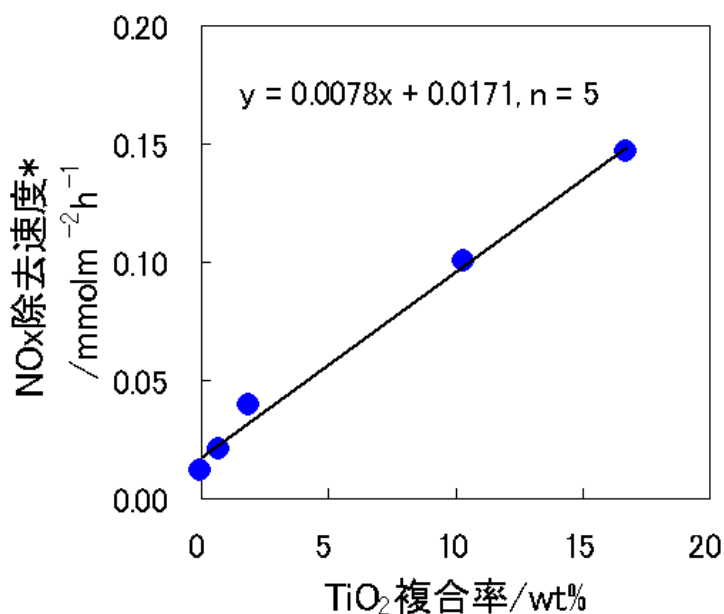


図 46 TiO₂複合率とNO_x除去速度の関係

また、一酸化窒素の酸化過程で中間生成物として生成する二酸化窒素は、材料中の二酸化チタン複合率に関わらず、blankとほぼ同じ値であった。試料中の二酸化チタン複合率と窒素酸化物の除去速度に、直線的な関係があることは合理的な結果と考えられるが、二酸化窒素の生成量が一定であることは、特に窒素酸化物の除去速度の大きな試料の場合に、

二酸化窒素の生成が抑制されていたことを示している。先に述べたように、人体への毒性は、一酸化窒素に比べて、二酸化窒素の方が強く、窒素酸化物の除去過程で、二酸化窒素の生成量が増加することは望ましくない。光触媒表面で生成すると考えられる活性酸素である、ヒドロキシルラジカル($\text{OH}\cdot$)と一酸化窒素及び二酸化窒素との気相反応速度定数は、一酸化窒素で $680 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 、二酸化窒素で $1100 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ であり、二酸化窒素の酸化速度が約 2 倍大きく、試料上に NO_2 が保持されていたならば、速やかに酸化されと考えられる。しかしながら、一般には、二酸化チタン自体の吸着能はあまり高くなく、光触媒反応の進行とともに、二酸化窒素の生成量も増加する傾向がある。これを防ぐために、二酸化チタンのほかに、材料中に吸着剤を複合化するなどの対策が必要である。本試料で二酸化窒素の生成が抑制されていたことは、中間生成物である二酸化窒素が、材料表面で保持されていることを示唆しており、本材料を用いた窒素酸化物の除去では、吸着剤の複合化が不要であることを示している。二酸化窒素の生成が抑制される理由は、現時点では明らかでは無いが、マトリックスとしての銅、あるいは酸化銅との親和性や、電析時に生じる細孔が、吸着した二酸化窒素を保持する役割を果たしているものと考えられる。

5.3.2 突起試料

次に、突起試料による窒素酸化物の除去を試みた。結果を図 47 に示した。また、用いた突起試料の突起先端部と底面部の二酸化チタンの複合率を表 22 に示した。試料 a は突起先端部よりも底面部の二酸化チタン複合率が大きいもの、試料 b は両者がほぼ同じ値のもの、試料 c は突起先端部の二酸化チタン複合率が底面に比べて大きいものである。また、試料は全て超電導磁石を用い、磁束密度 6.2T で作製したものである。

窒素酸化物の除去速度は、突起先端部の二酸化チタン複合率が高いほど大きくなっていった。突起試料は平面試料に比べて、表面積が非常に大きく、窒素酸化物除去速度の大幅な向上を期待したが、予想に反して、除去速度が最大であった試料 c でも $0.048 \text{ mmol m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ であり、平面試料で最も高い除去速度である $0.15 \text{ mmol m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ と比べて、3 分の 1 程度であった。また、平面試料では二酸化窒素の生成は抑制されていたが、突起試料では、除去速度の増加とともに、二酸化窒素の生成速度も増加していた。

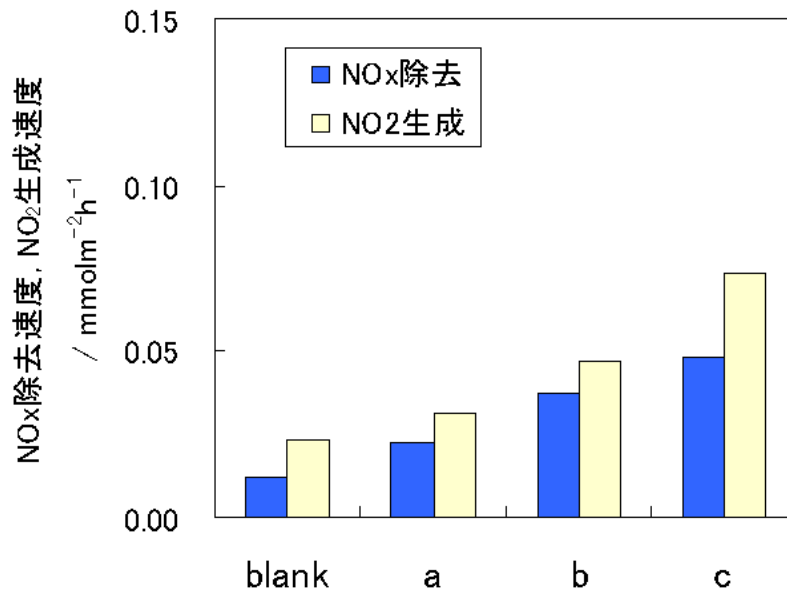


図 47 突起試料を用いた場合の NO_x 除去速度
各試料の二酸化チタン複合率は表 22 に示す。

表 22 突起試料の二酸化チタン複合率

試料	二酸化チタン複合率/wt %	
	底面	突起先端
blank	0	0
a	13.9	3.5
b	9.0	8.4
c	2.2	17.4

5.3.3 突起試料の課題

5.3.1と5.3.2から、窒素酸化物除去速度は、平面試料と比べて表面積の大きな突起試料の方が低いという結果が得られたため、その原因を検討する必要性が生じた。突起試料では、微細な柱状突起が数密度約 1200 個 cm⁻²という、空間的に非常に密な状態で存在している。このため、隣接する突起により、光照射の影の部分が多く存在し、これによって紫外線が突起の下部側面や底面にほとんど到達していない可能性が考えられる。もしそうだとすれば、窒素酸化物除去の大部分は紫外線の十分に照射されている突起の先端部で起こっており、他の部分の二酸化チタンは、ほとんど反応に寄与していないことになる。この仮説を検

証するために、突起試料の除去速度を以下の2つ方法で補正し、比較を行った。

(1) 突起試料の除去速度を、基材底面に対する突起先端部の投影面積の割合で割ることで、除去速度を補正する。

$$R_{\text{corr.}} = R / (A_{\text{top}} / A) \cdots (2)$$

ここで $R_{\text{corr.}}$ は補正除去速度、 R は突起試料の除去速度、 A_{top} は突起先端部の投影面積の合計値、 A は基材底面の投影面積である。 A は定数であり 7.07cm^2 である。

また (A_{top} / A) は次のように求めた。まず、電子顕微鏡で試料を直上から低倍率で撮影した。得られた画像データについて、図48のように、突起先端部と底面のコントラストの差を利用して画像処理を行い、突起の先端部のみを抽出した。一視野の面積とともに、抽出部の面積が計算で求まるため、両者の比から (A_{top} / A) の値が得られた。この操作を複数の視野に対して行うことで、平均値 0.345 が得られた。すなわち、(2) 式は

$$R_{\text{corr.}} = R / 0.345 \cdots (3)$$

となる。

(2) 突起先端部の二酸化チタン複合率から、同じ複合率を持つ平面試料による除去速度を予測する。

この予測には、5.3.1 で得られた平面試料における除去速度と二酸化チタン複合率の関係式(1)を用い、(4) 式とした。

$$R_{\text{exp.}} = 0.0078 C_{\text{top}} + 0.0171 \cdots (4)$$

ここで $R_{\text{exp.}}$ は予測除去速度、 C_{top} は突起先端部の二酸化チタン複合率である。

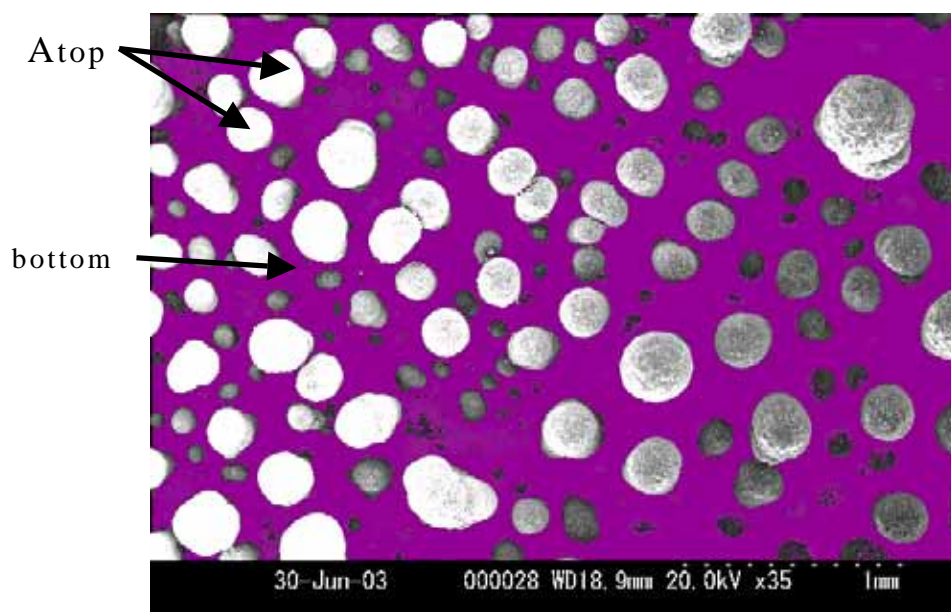


図 48 画像処理による突起先端部投影面積 (A_{top}) の算出

もし、仮説が正しいならば、 $R_{corr.}$ と $R_{exp.}$ は一致するはずである。3種類の突起試料に対してこの評価を行った結果を図 49 に示した。図中の直線は、両者の値が一致する $R_{corr.} = R_{exp.}$ を表す。図 49 から、いずれの試料においても、両者の値は概ね一致していることが分かる。このことから、突起試料における窒素酸化物除去の大部分は、突起先端部で起こっていたことが分かった。また、各プロットの、直線 $R_{corr.} = R_{exp.}$ からの僅かなずれは、突起側面や底面においても、完全に紫外線が届かない訳では無く、微弱な紫外線により、一部の二酸化チタンが反応に寄与した結果と考えられる。また、この影の領域が多い場合には、材料上に吸着した一酸化窒素は、銅の作用もしくは空気酸化などによって、二酸化窒素に変換されて放出される量が増えると考えられる。

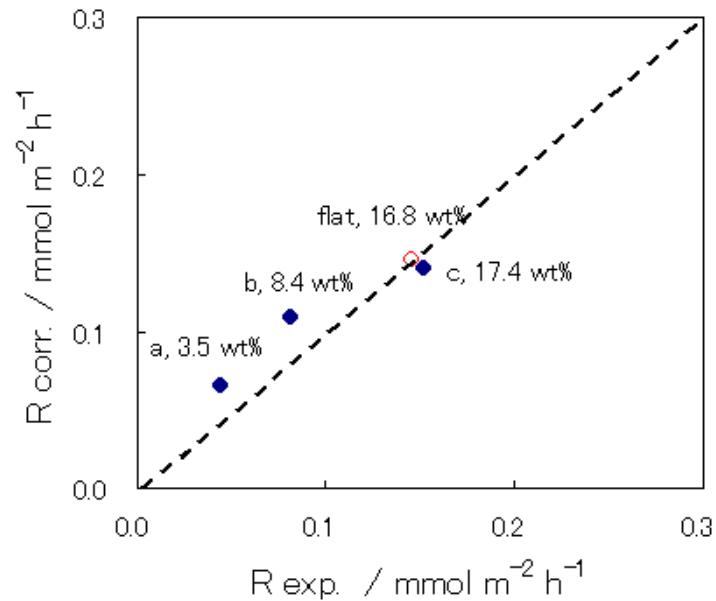


図 49 NO_x 除去速度予測値と補正值の関係
 図中の数字は突起先端部(flat は平面上)の TiO₂ 複合率を示す。また試料名は表 22 に対応する

5 . 3 . 4 光照射手法の改良

強磁場中で得られた高数密度微細突起試料では、図 50 に示すように突起自体の影によって紫外線が照射されない二酸化チタンが増え、これらが反応に寄与しないために、活性の低下が起きているものと考えられた。従って、突起の影を減らすような光照射を行えば、除去率は増加すると考えられる。

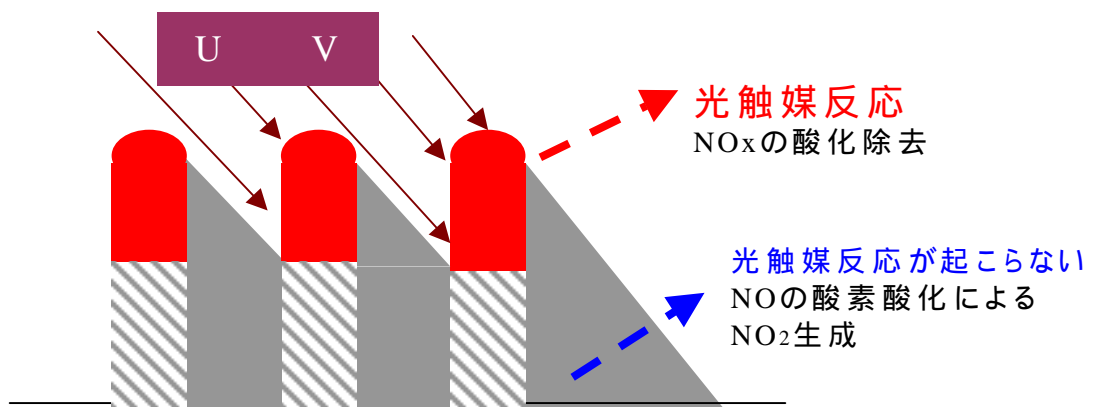


図 50 微細突起試料における光照射の影と反応模式図

そこで、図 44 に示す 2 本のランプとアルミ箔を使用し、突起試料に対して多面的な照射を試みた。新たな照射条件下で、従来と同じ試料位置における紫外線強度を測定したところ 2.3mWcm^{-2} に増加していた。従来の光照射条件における除去速度と比較を行うため、試料位置をランプからやや遠ざけて、波長 365nm の紫外線強度が 2.0mWcm^{-2} となるようにした。1 時間後の除去速度を図 51 に示す。窒素酸化物除去速度は大幅に改善し、試料 a で $0.023\text{mmol m}^{-2} \text{h}^{-1}$ から $0.119\text{mmol m}^{-2} \text{h}^{-1}$ へ、試料 c で $0.048\text{mmol m}^{-2} \text{h}^{-1}$ から $0.085\text{mmol m}^{-2} \text{h}^{-1}$ となった。

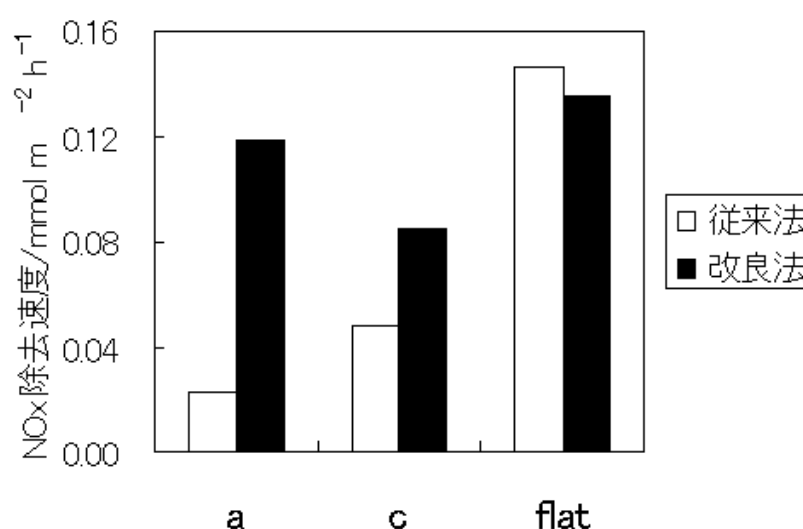


図 51 光照射手法の改良による NO_x 除去速度の変化
改良法は多面的な照射を行った場合を示す

また、比較対照として平面試料でも評価を行った。除去速度は従来法で $0.146\text{mmol m}^{-2} \text{h}^{-1}$ 、多面的な光照射を行った改良法で $0.135\text{mmol m}^{-2} \text{h}^{-1}$ となり、突起が無い場合には、光照射条件はほぼ同じであることを確認できた。多面的な光照射を行ったことで、試料 a では除去速度は約 5 倍に、試料 c では約 2 倍に増加した。試料によって除去速度の増加率が異なっているが、これは、試料 a では突起先端部に比べて、底面の二酸化チタン複合率が大きく、多面的な照射が行われた場合には、より多くの二酸化チタンに紫外線が照射されるようになったためと説明できる。これに対して、試料 c では基材底面と比べ、突起先端部の二酸化チタン複合率が高いために、突起側面や基材底面へ効率的に照射が行われても、試料 a と比べると除去速度の増加率は低いものと考えられる。

この結果を、図 49 にプロットしたものが、図 52 である。従来の照射条件では、補正值 $R_{\text{corr.}}$ と予測値 $R_{\text{exp.}}$ とはほぼ一致していたが、多面的に照射を行った場合には、突起先端部だけが反応に寄与した場合の予測値 $R_{\text{exp.}}$ に対して、補正值 $R_{\text{corr.}}$ が大幅に高い値を示していた。このことは、紫外線の照射状態が改善されたために、突起の先端部だけでなく、突起側面や基材底面においても、二酸化チタンが光触媒反応を生じた結果と考えられる。

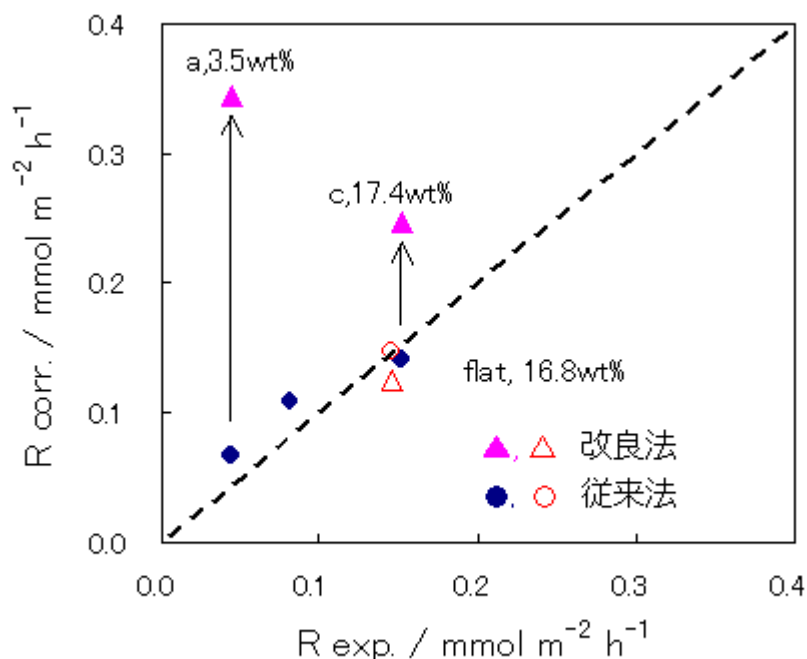


図 52 光照射手法を変更した場合の NO_x 除去速度の補正評価

5.3.5 可視光応答性

本材料は二酸化チタンを電析によって析出した銅結晶で固定したものである。すなわち銅を担持させた二酸化チタンと見ることもでき、可視光によっても光触媒反応が生じる可能性がある。これを確認するために、ブラックライトを白色蛍光灯に取り替えて以下の検討を行った。まず、試料位置において、白色蛍光灯から発生する紫外線(365nm)を測定した。その結果 0.03 mW cm^{-2} と微弱ながら、紫外線が確認されたため、紫外線カットフィルムを用いることで紫外線を完全に遮断することとした。用いたフィルムの紫外線カット特性を図 53 に示す。フィルムを使用した場合の紫外線強度(365nm)が 0 mW cm^{-2} であることを確認した上で、白色蛍光灯を 2 時間照射した。得られた窒素酸化物除去速度を図 54 に示す。

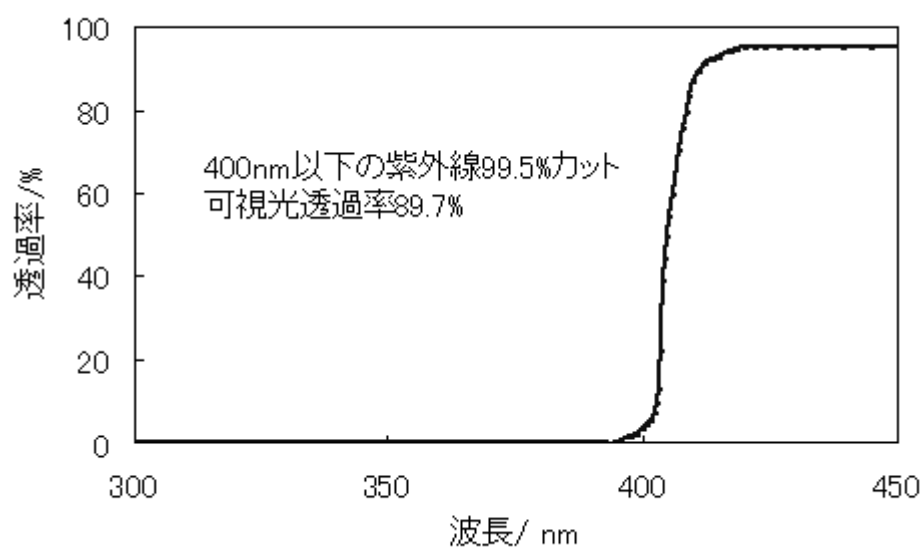


図 53 使用したフィルムの紫外線カット特性

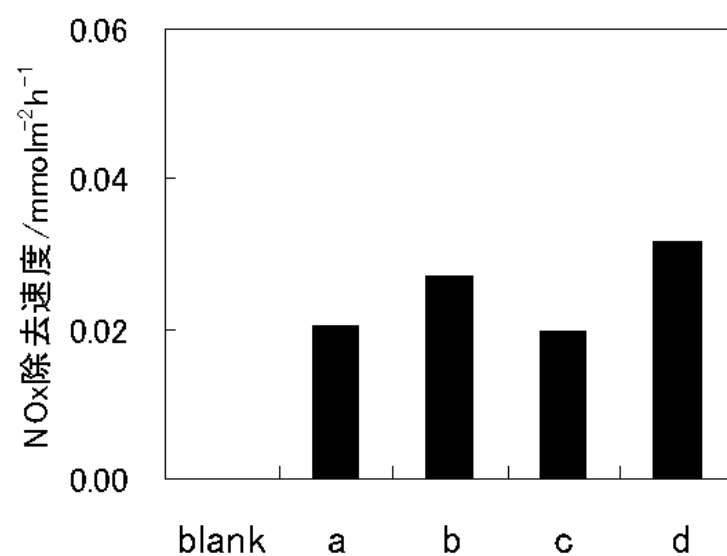


図 54 白色蛍光灯照射時の窒素酸化物除去速度

各試料の二酸化チタン複合率は表 23 に示す。

除去速度は図 45 と同様に求めた。

表 23 試料の二酸化チタン複合率と実験条件

実 験	二酸化チタン複合率 /%	UV カットフィルム	NO 濃度 /ppm
a	9.5	未使用	1
b	11.6	未使用	3
c	9.5	使用	1
d	17.4(先端)/3.7(底面)	使用	1

使用した試料と実験条件を表 23 に示す。試料には二酸化チタン複合率が 9.5%と 11.6%の平面試料と、突起先端 17.4%、底面部 3.5%の突起試料の 3 種類を用いた。a と b は紫外線カットフィルムを使用していない場合であり、c と d はフィルムを使用した場合である。

除去速度は a で $0.021 \text{ mmol m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ 、b で $0.027 \text{ mmol m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ であり、一酸化窒素初期濃度の高いもので高くなっていた。また、二酸化チタン複合率 9.5%の試料を用い、フィルターを使用した a と未使用の c とで、除去速度はほとんど変わらなかった。また、突起先端部の二酸化チタン複合率の高い試料を使用した d では、除去速度は $0.032 \text{ mmol m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ となった。以上の結果から、活性は低いながらも複合めっき法で作製した本試料においても、可視光応答性が発現していることが確認できた。

金属最表面における元素の結合状態を調べるためには、X 線光電子分光法が有効である。そこで、XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy, Axis ULTRA, Klatos)により、結合状態を調べた。複合化前の二酸化チタンと銅皮膜中に複合化後の二酸化チタンにおける、Ti2p スペクトルを図 55 に示す。本試料の Ti2p ピークは、複合化前の二酸化チタン粒子のものと比べて、0.75eV 低い値であった。これは、銅とチタンとの軌道の相互作用により、複合化された二酸化チタンの光吸収波長が長波長側にシフトしている可能性を示唆している。しかしながら、除去速度は紫外線照射時の値より大幅に低く、実用性を考えた場合には、蛍光灯により窒素酸化物の除去を行うのは難しいと考えられる。

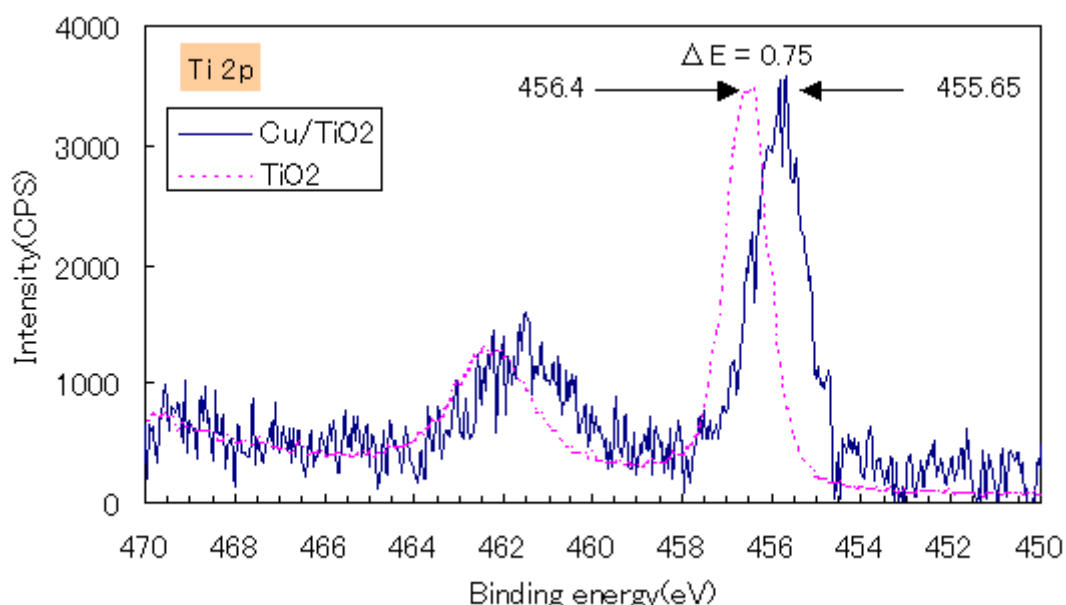


図 55 X線光電子分光法による二酸化チタンの Ti2p スペクトル

また、比較として可視光応答型二酸化チタン(ブルーアクティブ PW-25,エコデバイス(株)製)を用い、複合めっき法によって本材料上への複合化を試みたが、これまでの複合化条件では、ほとんど複合化されなかった。

5.4 結言

第4章で作製した光触媒複合材料を用い、窒素酸化物の除去による活性評価について検討を行った。道路沿道大気中の窒素酸化物を光触媒で低減しようとする試みは、1990年代後半から大都市圏の自治体などで試行的に行われてきている。また、独立行政法人産業技術総合研究所の竹内らは、早くから光触媒を用いた窒素酸化物の除去を検討しており、2004年には、光触媒による大気浄化評価方法としてJIS化された。以上のように、窒素酸化物の除去による活性評価手法は、これまでに十分な検討が行われており、現状では評価方法が確立している。そこで、独自に開発した光触媒複合材料の評価方法として、窒素酸化物の除去を選択した。自動車などから排出される窒素酸化物は、生成初期には一酸化窒素として放出され、これが大気中で徐々に酸化されて二酸化窒素となる。二酸化窒素は毒性が高く、大気環境基準が設定されている。活性評価はできるだけJIS法に準拠した形で実施した。窒素酸化物としては大気計測用の標準ガスを用いて初期濃度を 1.0ppmとし、10Wのブラックライトブルー

ランプを用いて、波長 365nm の紫外線強度が 2.0mWcm^{-2} となるように試料位置を調整した。一酸化窒素は空気酸化及び二酸化チタン光触媒表面上で、まず二酸化窒素に変換され、その後、硝酸イオンにまで酸化されたものが試料上に固定されることになる。流通型反応装置が作製できず、また、化学発光式窒素酸化物自動測定器が入手できなかったことなどから、試料に対して十分に内容積の大きい、ガス置換型デシケータを用い、内部に 2 個のファンを設けた密閉式反応装置を作成した。光照射時間は、反応速度が十分に速い初期の 1 時間とした。照射後に試料を取り出して超純水に浸漬し、溶出した主反応生成物である硝酸イオンと、少量の亜硝酸イオンをイオンクロマトグラフ法によって定量した。評価には、この 2 種のイオン生成量の合計値から求めた、反応初期 1 時間における窒素酸化物の除去速度を用いた。また、試料上からの脱離、あるいは酸素酸化によって生成する二酸化窒素の生成速度についても JIS K0104 に準拠して測定した。

評価は平面試料と突起試料の双方について行った。平面試料による窒素酸化物除去速度は、試料中の二酸化チタン複合率の増加とともに増加し、両者の関係は一次回帰式で表せることが分かった。また、中間生成物である二酸化窒素は、試料無しで光照射を行ったブランク試験とほぼ同程度であり、生成が抑制されていた。これに対し、突起試料による除去速度は、突起先端部の二酸化チタン複合率の増加とともに、増加したものの、平面試料と比べると、予想に反して低い値となった。更に二酸化窒素の生成も、除去速度の上昇に伴い増加した。高数密度微細突起試料では、空間的に密に存在する突起によって光照射の影が多く、光触媒反応は、突起先端部でのみ起こっていたとの仮説を立て、検証を試みた。まず、基材底面に対する突起先端部の投影面積の割合を算出し、この値で突起試料の窒素酸化物除去速度を割って得られる補正除去速度を求めた。次に、平面試料の場合に得られた、二酸化チタン複合率と窒素酸化物除去速度との回帰式を用い、突起先端部の二酸化チタン複合率を有する平面試料を仮定して、除去速度の予測値を求めた。これらの値を比較すると、両者はほぼ一致していることから、窒素酸化物の除去の大部分は突起先端部で起こり、突起側面や基材底面の二酸化チタンは、ほとんど反応に寄与していないことが分かった。

この結果を踏まえた上での活性向上のための方策として、ランプを 2 本に増やし、かつ周囲をアルミ фольで覆うことによって、突起に対して多面的な光照射を試みた。紫外線強度が従来と同じ 2.0mWcm^{-2} と

なるように、試料位置を調整して光照射を行った結果、突起試料の窒素酸化物除去速度は2～5倍に向上し、突起の側面や底面の二酸化チタンが反応に寄与したと考えられる結果が得られた。しかしながら、除去速度は平面試料と同程度であり、突起による表面積の増加が十分に生かされていない点で課題が残った。

参考文献

- 1) 環境省，平成16年度版環境白書．
- 2) 大気汚染法令研究会，平成15年度版 日本の大気汚染状況．
- 3) 日本工業規格，JIS R1701-1
- 4) K.Takeuchi and T.Ibusuki, *Atmos. Environ.*, **20** (6) 1155-1160 (1986).
- 5) 竹内浩士，指宿堯嗣，資源と環境，**3** (2) 102-109 (1994).
- 6) 竹内浩士，大気環境学会誌，**33** (3) 139-150 (1998).
- 7) T.Ibusuki and K.Takeuchi, *J. Mol. Catal.*, **88**, 93-102 (1994).
- 8) K.Hashimoto, K.Wasada, M.Osaki, E.Shono, K.Adachi, N.Toudai, H.Kominami, and Y.Kera, *Applied Cat.*, **30**, 429-436 (2001).
- 9) T.Nonami, H.Taoda, Nguen Thi Hue, E.Watanabe, K.Iseda, M.Tazawa, and M.Fukaya, *Material Research Bulletin*, **33** (1) 125-131 (1998).
- 10) 利根川義男，関口和彦，野村公康，坂本和彦，大気環境学会誌，**38** (4) 227-235 (2003).
- 11) G.Buska and V.Lorenzelli, *J. Catal.*, **72**, 303 (1981).
- 12) K.Komazaki, H.Shimizu, and S.Tanaka, *Atmos. Environ.*, **33**, 4363-4371 (1999).
- 13) T.Ibusuki and K.Takeuchi, *Atmos. Environ.*, **20**, 1711-1715 (1986).
- 14) S.Yonemochi, A.Sugiyama, K.Kawamura, T.Nagoya, and R.Aogaki, *J. Appl. Electrochem.*, **34** (12) 1279-1285 (2004).
- 15) 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，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予稿集，192-193 (2003).
- 16) H.Harada, *Chem. Express*, **6** (12) 961-964 (1991).
- 17) E.Pelizzetti, C.Minero, V.Maurino, H.Hidaka, N.Serpone, and R.Terzian, *Ann. Chim.*, **80** (1-2) 81-87 (1990).
- 18) K.Harada, T.Hisanaga, and K.Tanaka, *New J. Chem.*, **11** (8/9) 597-600 (1987).
- 19) 竹内雅人，山下弘巳，安保正一，触媒，**42** (2) 154-155 (2000).

- 20) 安保重一，窪川裕，表面科学，**4** (4) 200-211 (1983).
- 21) J.C.D'Oliveira, G.Al-sayyed, and P.Pichat, Environ. Sci. Technol., **24** (7) 990-996 (1990).
- 21) 日本表面科学会編，X線光電子分光法，丸善 (2003).
- 22) 日本工業規格, JIS K0104.

第 6 章 エチレンオキシドの分解

6 . 1 緒言

エチレンオキシドは、被滅菌物細部への浸透が良好であり、また、低温での滅菌が可能であるため、医療現場や製造現場などで滅菌ガスとして用いられている。しかしながら、爆発性が大きく、取扱には十分な注意が必要であるとともに、人体への毒性も強く、発がん性が指摘されている。平成 13 年 3 月には労働安全衛生法施行令の改正により管理濃度 1ppm が設定され、作業環境測定が義務づけられた。このほか、PRTR 法（化学物質排出把握管理促進法）においては、第一種指定化学物質（13 物質が対象）に指定されており、環境中への排出量及び廃棄物としての移動量について、届け出が義務づけられた。また、大気汚染防止法においては有害大気汚染物質（234 物質が対象）のうち、優先取組物質（22 物質）に挙げられ、環境濃度の測定が行われている。平成 15 年度の首都圏 1 都 3 県における測定結果では一般環境中における濃度は $0.0039 \sim 0.63 \mu\text{g m}^{-3}$ の範囲であった。表 24 にエチレンオキシドに関する規制をまとめた。

表 24 エチレンオキシドに関する規制

法 令 等	取 扱
【国内】	
PRTR 法	特定第一種指定化学物質(13 物質)
大気汚染防止法	有害大気汚染物質における 優先取組物質(22 種)
労働安全衛生法	作業環境測定(管理濃度 1.0ppm)
日本産業衛生学会	許容曝露濃度 1.0ppm
高圧ガス保安法	
毒劇法	
【米国】	
産業衛生専門家会議 (ACGHI)	許容濃度 1.0ppm
労働安全衛生管理局基準	許容曝露限界値 0.5ppm

滅菌器による滅菌作業においては、エチレンオキシドは無希釈、あるいは二酸化炭素で希釈され、数十%を超える高い濃度で用いられる。滅菌器からの被滅菌物の取り出し時には、エアレーションによって残留す

るエチレンオキシドを除去するが、十数時間という長時間のエアレーションが必要である。また、大型滅菌器を使用する場合は、排ガス処理装置によって残留濃度を低減させる場合が多いが、大部分を占める、中型もしくは小型滅菌器では、排ガス処理は行われず、大気中あるいは排水中に高濃度で排出されている。

エチレンオキシドの排出基準は法では設定されていないが、東京都(環境確保条例)など、いくつかの自治体では排出基準を設定している。地方自治体におけるエチレンオキシドの排出規制の例を表 25 に示す。

表 25 地方自治体によるエチレンオキシドの排出規制

	条 例	内 容
三重県	生活環境の保全に関する条例	有害物質として指定し、一部の工業排気について、排出口の濃度基準を 200mg L^{-1} 、敷地境界 12mg L^{-1} と定める
東京都	都民の健康と安全を確保する環境に関する条例(環境確保条例)	有害ガスとして指定し、排出口濃度の排出規制基準値を 90mg L^{-1} として定めた。対象は工場又は、指定作業場(病床数 300 以上の病院)を含む。
大津市	生活環境の保全と増進に関する条例	指定化学物質とし、指定工場に対して排出量の削減を含む適正管理を求めている。

エチレンオキシドの処理に関しては、平成 15 年度に東京都で、「酸化エチレン処理技術の実証試験」(環境省委託)が実施された。処理方法の多くは触媒燃焼方式であり、このほかにエチレングリコールへ誘導体化する方式もある。触媒燃焼方式は加熱操作を伴うため、爆発の危険が伴う。一方で、誘導体化は危険性が低いものの、後処理が必要となるなど、一長一短がある。また、研究事例としては、これまでにプラズマによる処理や、短波長紫外線(185nm)と光触媒を用いたエチレンオキシドの分解など、厳しい反応条件での分解例は報告されている。

本章では、より温和な条件でのエチレンオキシド分解除去という観点で、第 4 章で作製した試料のエチレンオキシド分解への適用性についての検討結果を報告する。活性の評価はエチレンオキシドの除去率だけではなく、副生成物として生成する可能性があり、有害性の高いアルデヒド類についても検討した。更に、除去効率の向上と副生成物の抑制のための分解条件も検討した。

6 . 2 . 評価装置

図 56 に示す内寸法 W 260 × D 260 × H 120 mm (ランプ分を除いた内容積 5.7L) の反応装置内部に、ブラックライトブルーランプ (FL8BLB, NIPPO) 1 本と、容器内の気体濃度が均一となるようにファン 1 個を設置した。試料は 365nm の紫外線強度が 2.0mWcm^{-2} となる位置に配置した。エチレンオキシドの導入と反応後ガスの捕集は、反応装置側面に付属するガスバルブを介して行った。また、後にランプに反射板を付ける際には、湾曲させたステンレスミラーを用い、ランプと反対側の面は四フッ化エチレン樹脂 (テフロン[®]) フィルムで覆った。

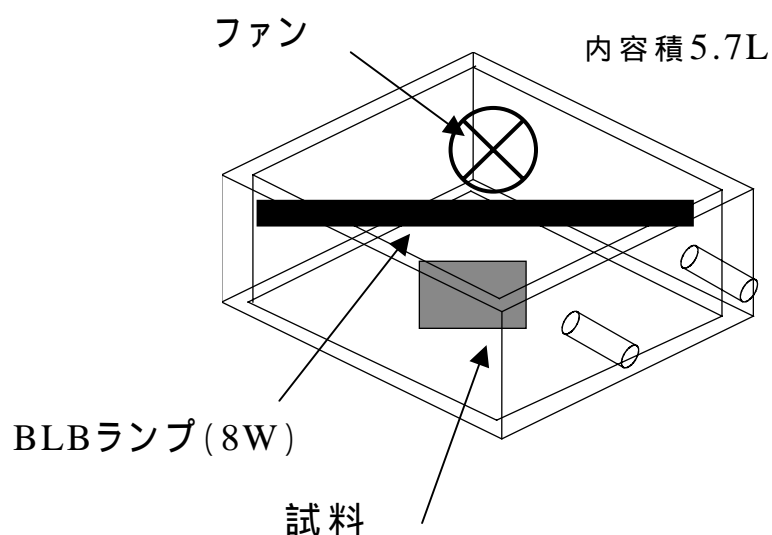
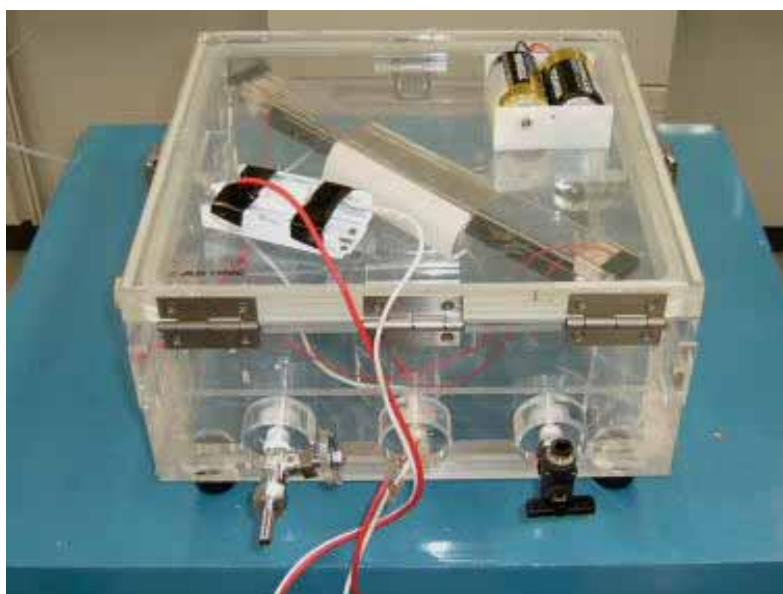


図 56 反応装置概略図

6.3 エチレンオキシド除去試験

試料は第4章で作製したものを、様々な二酸化チタン複合率の平面試料及び突起試料を使用した。エチレンオキシドは標準ガス(N₂希釈, ㈱太陽東洋酸素)を用いた。初期濃度は管理濃度の10倍として10ppmに設定した。十分に洗浄し、乾燥した試料を装置内部に配置した後、蓋を閉め、一方のガスバルブをアスピレータに接続して内部の空気を十分に排出した。その後、ガスボンベからエチレンオキシドを導入した。反応装置内の濃度が十分に均一となるように、ファンで攪拌しながら、反対側のガスバルブを開け、約1分間エチレンオキシドを流し続けてからバルブを閉めた。規定時間光照射を行った後、ランプを消し、約1分間静置後に反応後ガスの定量を行った。

6.4 反応後ガスの定量

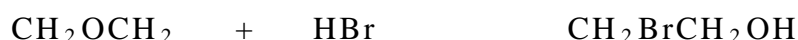
6.4.1 エチレンオキシドの定量

反応後のエチレンオキシドは、図57に示す臭化水素酸を含浸させた固体吸着管(ORBO-78, シグマアルドリッチ)を用い、捕集管内で2-ブロモエタノールに誘導体化した。反応式を以下に示す。捕集後、ガラス製捕集管の両端を切り、内部の捕集剤をバイアル瓶に移した。バイアル瓶内に、トルエン：アセトニトリル(1：1)溶媒1mLを添加し、約20分間静置した後、炭酸ナトリウム(Na₂CO₃)100mgを添加した。バイアルの口を密栓し、バイブレーターで十分に攪拌した。2時間後に、内部標準物質として、2-ブロモエタノールd₄体1μLをシリンジでスパイクし、試験液とした。分析はGC/MS(TraceMS, サーモクエスト)を用いてSIM法にて定量を行った。GC/MSの分析条件を表26に示した。



図 57 エチレンオキシド捕集管(ORBO-78)

< 反応式 >



エチレンオキシド 臭化水素酸 2 - ブロモエタノール

表 26 エチレンオキシド分析条件

分析条件	Trace MS (サーモクエスト)
カラム	DB-WAX (J&W) 径 0.25mm, 長さ 30m, 膜厚 0.25 μ m
キャリアーガス	He
昇温条件	40 (1min) ~ 200 (10 / min)
検出モード	SIM

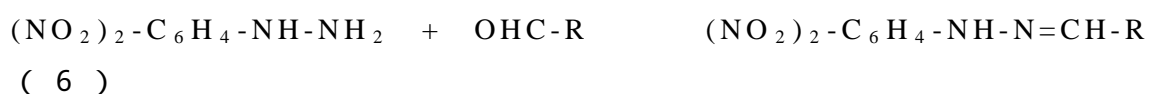
6.4.2 アルデヒドの定量

副生成物として予想されるアルデヒド（ホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒド）は、一方のガスバルブに、前段にオゾンスクラバー (Sep-Pak Ozone Scrubber, Waters) を装着した 2 連の 2,4-ジニトロフェニルヒドラジン（DNPH）固体捕集管 (XpoSure Aldehyde Sampler, Waters) を取り付け、ミニポンプで定速吸引した。捕集管の外観を図 58 に示す。吸引によって反応装置内部の気圧が下がり、捕集が困難となるため、もう一方のバルブに、内部を高純度窒素で満たしたサンプリングバッグ（内容積 5L）を取り付け、窒素ガスを供給し続けた。サンプリングバッグは途中で数回交換し、ガスをポンプ (MP-100H, SIBATA) で合計 20L 吸引して、装置内のアルデヒドを全て捕集管内に濃縮した。アルデヒドは 2,4-DNPH との反応によって、捕集管内でヒドラゾン体に誘導体化される。反応式を以下に示す。捕集が終了した後、オゾンスクラバーを外し、2 連の捕集管の片側にイオン交換樹脂 (TOYOPAK IC-SP M, TOSOH) を接続した。酢酸エチル及びアセトニトリルで、試験管にヒドラゾン体を溶出させた後、硫酸ナトリウム (Na_2SO_4) 3g を添加した。窒素吹き付けによって、溶媒を乾固直前まで揮散させ、酢酸エチル 1mL を添加した。更に 100mgL^{-1} ジフェニルアミン 20 μL を内部標準物質として添加し、試験液とした。分析は、GC/FTD（熱イオン化検出器）法（AutosystemXL, Perkin Elmer）によって行った。分析条件を表 27 に示した。



図 58 アルデヒド用 2,4-DNPH 捕集管 (左はオゾンスクラバー)

< 反応式 >



2,4-DNPH アルデヒド ヒドラゾン

表 27 アルデヒドの分析条件

分析装置	Autosystem XL(Perkin Elmer)
カラム	DB-1 (J&W) 径 0.25mm, 長さ 30m, 膜厚 0.25 μ m
キャリアーガス	He, Air, H ₂
昇温条件	50 (1min) ~ 200 (15 /min) 200 ~ 220 (2 /min) 220 ~ 250 (20 /min)
検出器	(熱イオン化検出器) FTD

6 . 4 . 3 エチレングリコールおよびシュウ酸除去試験

エチレングリコール (特級 , 関東化学株) を超純水中に溶解し、濃度を 100mgL^{-1} としたものを、試料上に 0.25mL 滴下した。シュウ酸はシュウ酸 2 水和物 (和光純薬工業株) を超純水中に溶解して、 100mgL^{-1} としたものを、試料表面に 0.5mL 滴下し、紫外線照射を行った。また、比較として、ガラス時計皿上に同量のエチレングリコール溶液またはシュウ酸溶液を添加して紫外線を照射した。照射後のエチレングリコール残量は試料をアセトン 10mL 中に 1 時間浸漬した後、GC/FID 法 (GC-14A, 島津製作所) にて定量した。エチレングリコールの分析条件を表 28 に示す。また、シュウ酸の残量は、試料を超純水 10mL 中に 1 時間浸漬した後、

イオンクロマトグラフ法(IC-20, Dionex)にて定量した。分析条件は第5

表 28 エチレングリコールの分析条件

項 目	設 定
カラム	2% Thermo 1000+ 0.5% H_3PO_4 on Gas ChromQ 80/100
カラム温度	80
インジェクション温度	200
検出器温度	200
キャリアー	He
燃焼ガス	H_2 / Air
検出器	水素炎イオン化検出器(FID)

章と同様である。

6 . 4 . 4 蟻酸と酢酸の除去試験

蟻酸（特級、関東化学(株)）及び酢酸（特級、関東化学(株)）をそれぞれ超純水中に溶解して 50mgL^{-1} 溶液を調製した。0.25mLをマイクロピペットで静かに試料上に滴下し、図 56 の反応容器中で2時間の紫外線照射を行った。また、比較としてガラス時計皿上に、同量の酢酸及び蟻酸を滴下し、紫外線照射を行った。評価は試料上に残留した蟻酸、及び酢酸を超純水 10mL中に浸漬し、6 . 4 . 3と同様にイオンクロマトグラフ法によって定量した。

6 . 5 評価結果

6 . 5 . 1 エチレンオキシド除去

紫外線照射1時間後のエチレンオキシド除去率を図 59 に、各試料中の二酸化チタン複合率を表 29 に示した。a - 1、a - 2 は平面試料である。平面試料では、除去率に大きな差は見られず、最大で 45%であった。b - 1、b - 2 及びcは突起試料である。b - 1 とb - 2 は基材底面と突起先端部の二酸化チタン複合率が異なるが、除去率に大きな差は見られなかった。除去率はcで最も高く、72%であった。cとbは試料作製時の磁束密度が異なり、突起数密度はcが 1190個cm^{-2} 、bが 600個cm^{-2} である。また、試料を存在させず、紫外線のみを照射した場合(図中のblank)でも、15%の濃度の減少が確認された。

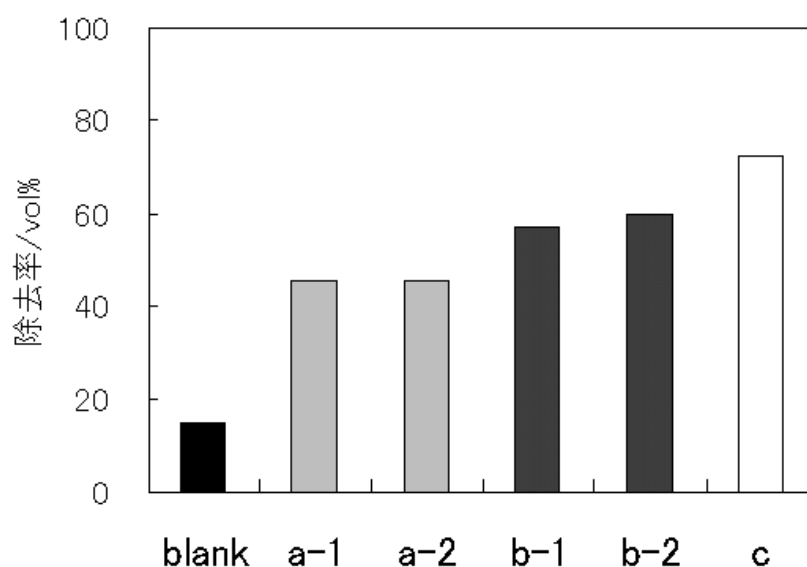


図 59 本材料を用いたエチレンオキシド除去率
各試料の二酸化チタン複合率は表 29 に示す

表 29 試料中の二酸化チタン複合率

試料	形状*	複合率 (%)
a - 1	平面	3
a - 2	平面	8
b - 1	立体	9(底面)、2(突起先端)
b - 2	立体	2(底面)、17(突起先端)
c	立体	15(底面)、5(突起先端)

*立体は突起試料を表す。

エチレンオキシドの無害化のためには、除去率が高いだけでなく、反応中間生成物の評価も不可欠である。予想される反応経路を図 60 に示す。エチレンオキシドは金属酸化物存在下で重合反応を起しやすく、反応に伴う発熱によって昇温して、発火に至る危険がある (path 1)。従って、反応中における温度変化とともに、材料上の重合生成物の有無を確認する必要がある。また、水分子や水酸ラジカルなどが付加して開環したエチレングリコールの生成 (path 2)、さらにエタノールを経る経路 (path 4) も考えられる。この他にも、メタノールを経る経路 (path 3) などが考えられる。

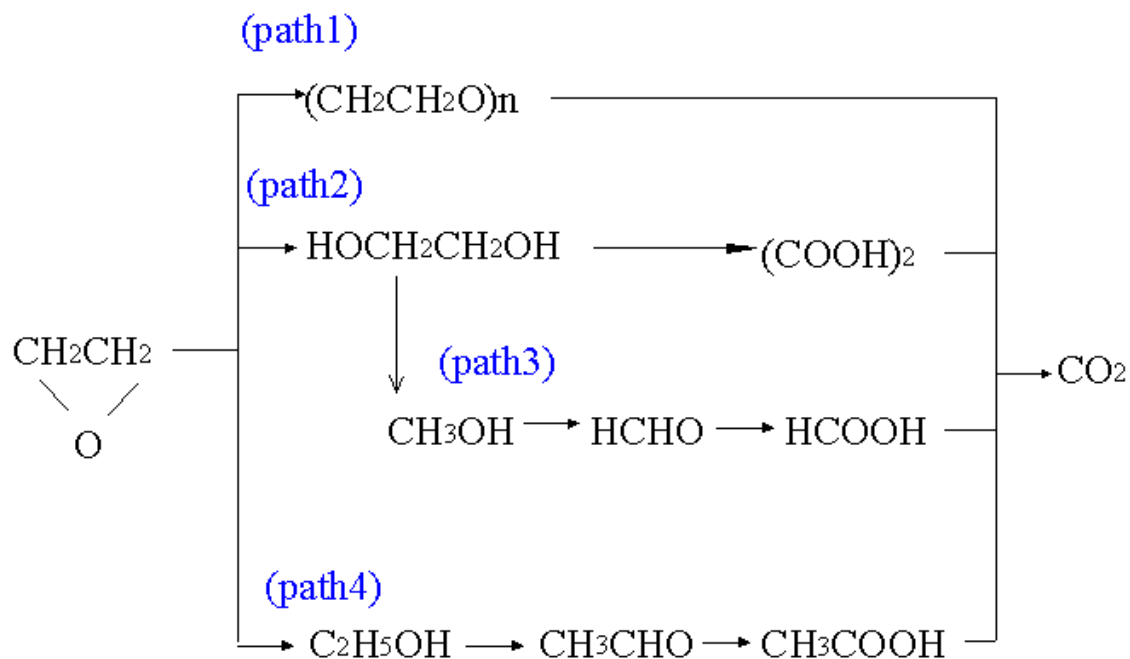


図 60 予想される反応経路

いずれの経路を経ても、試料上から脱離せずに二酸化炭素まで分解が進めば問題はないが、仮に、アセトアルデヒド、ホルムアルデヒドが生成し、材料上から脱離した場合には、新たな汚染を引き起こすことになる。

エチレンオキシドの分解によって、生成が予想される物質の物性値を表 30 に示す。エチレンオキシドは常温で気体として存在する。二酸化チタン表面において、中間生成物としてエチレングリコールが生成した場合には、材料上から脱離、揮散する可能性は低く、path 2 を経てシュウ酸が生成した場合についても同様である。これに対して、path 3 によりホルムアルデヒドが、path 4 によりアセトアルデヒドが生成する可能性がある。これらが生成した場合には、いずれも常温で気体として存在するため、容易に試料から脱離、揮散する可能性が高い。アセトアルデヒド、ホルムアルデヒドは人体に対して毒性が高く、生成量の評価は不可欠である。

表 30 化合物の物性値

化合物	化学式	分子量	沸点 ()
エチレンオキシド	C_2H_4O	44	10.7
アセトアルデヒド	CH_3CHO	44	20.2
ホルムアルデヒド	$HCHO$	30.03	- 19.3
シュウ酸	$(COOH)_2$	90.03	(mp.187)
エチレングリコール	HOC_2H_4OH	62.07	197.9
酢酸	CH_3COOH	60.05	117.8
蟻酸	$HCOOH$	46.03	100.8
エタノール	C_2H_5OH	46.07	78.3
メタノール	CH_3OH	32.04	64.7

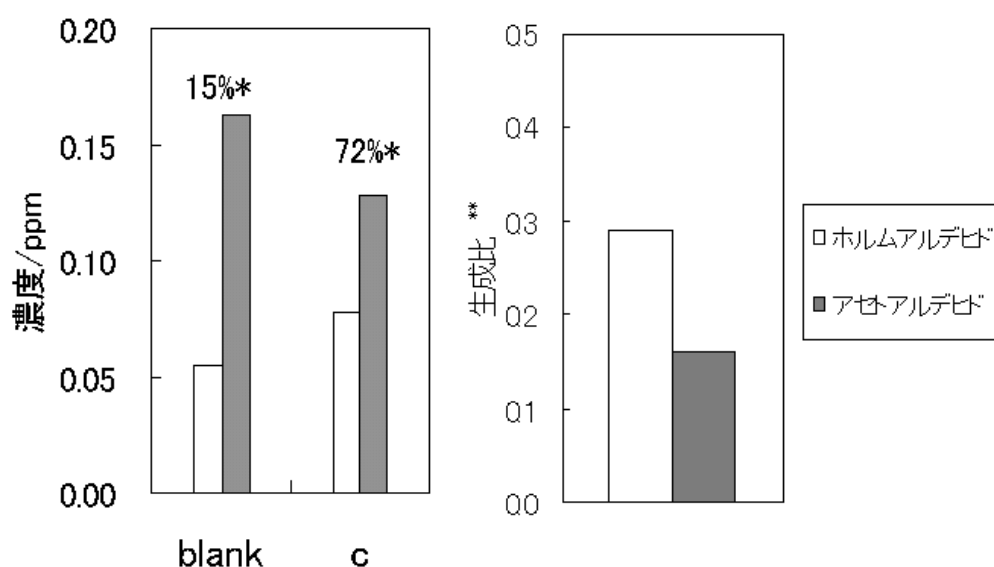


図 61 光照射 1 時間後のアルデヒド濃度と生成比

*エチレンオキシド転化率, **次式によって求めた値

(試料存在下のアルデヒド濃度 / エチレンオキシド転化率)

(blank におけるアルデヒド濃度 / エチレンオキシド転化率)

光照射 1 時間後の除去率が最も高かった試料 c を用いて、1 時間の紫外線照射を行った際のアセトアルデヒド、ホルムアルデヒドの濃度及び生成比を図 61 に示した。ホルムアルデヒドは 0.08ppm, アセトアルデヒド

ドは 0.13ppm であった。図中の blank は、試料無しで紫外線のみを照射したものであるが、ホルムアルデヒドが 0.06ppm, アセトアルデヒドが 0.16ppm 生成していた。いずれの場合にも、アルデヒドの生成が確認されたが、上式により、エチレンオキシドの転化率で補正した場合の生成比は、ホルムアルデヒドで 0.29, アセトアルデヒドで 0.16 となり、本試料存在下でアルデヒド生成が抑制されていることが分かった。blank と比べて c の方がホルムアルデヒドの生成量が多いが、これは、二酸化チタンの光触媒作用による炭素 - 炭素結合の切断によるものと考えられる。また、反応後の試料上には、重合生成物は確認されず、温度の上昇も起こらなかった。

6 . 5 . 2 除去率向上とアルデヒド抑制

本試料によってエチレンオキシドが無害化されたと評価するには、残留するエチレンオキシドの濃度が十分に低減され、少なくとも管理濃度以下 (1ppm 以下、除去率 90% 以上) に達した際の、アルデヒド濃度の評価が必要になる。試料 c を用いた場合の、除去率の経時変化を図 62 に示した。除去率は紫外線照射後 1 時間前後までは急激に上昇するが、その後は緩やかとなり、7 時間後に 99% の除去が確認された。エチレンオキシドの除去は、エチレンオキシドが二酸化チタン表面へ移動して吸着する過程と、二酸化チタン表面での光触媒反応過程からなると考えられる。実験を閉鎖系で行っているため、光照射初期はエチレンオキシド濃度が高く、エチレンオキシドは二酸化チタン表面へ十分に供給されるが、時間の経過とともに、反応装置内のエチレンオキシド濃度は低下し、二酸化チタン表面での光触媒反応よりも、エチレンオキシドが二酸化チタン表面へ移動して吸着する過程が律速過程となったためと考えられる。

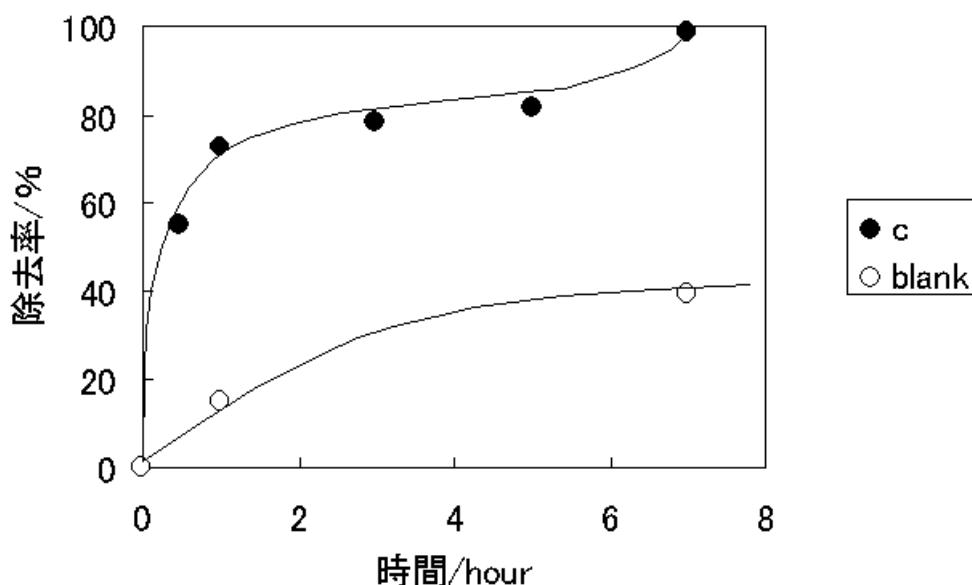


図 62 エチレンオキシド除去率の経時変化

試料 c 表面には多数の微細突起があり、これによって表面積が増加しているが、一方向からの紫外線照射では、空間的に密に存在する突起による影が生じ、照射を受けない部位の二酸化チタンは反応に寄与しない。もし、突起の側面や基材底面にも十分紫外線が照射できれば、反応に寄与する二酸化チタンは増加し、エチレンオキシド除去率が増加するとともに、副生したアルデヒドの分解も促進される可能性がある。そこで、突起に対して多面的な光照射を行うために、ランプの上側に湾曲したミラーを取り付け、突起に対して多面的に光が当たるように改良したものが c* (図 63 参照) である。この場合、従来の試料位置では、紫外線強度が若干増加するため、位置を再調整した。また、c**は酸化剤として酸素を添加して、c*の照射条件で除去を行ったものである。blank は前項同様に、試料無しでそれぞれの条件で照射を行った結果を示す。1 時間の光照射を行った結果を表 31 に示す。

1 時間後のエチレンオキシド除去率は c* で 85%、c** で 88% であった。c と比べて c* で除去率の増加が見られたが、これは c と比べて、突起側面あるいは基材底面の二酸化チタンが反応に寄与したためと考えられる。また、酸素を 20% 添加した c** では、c* と比べて除去率の増加は僅かであった。

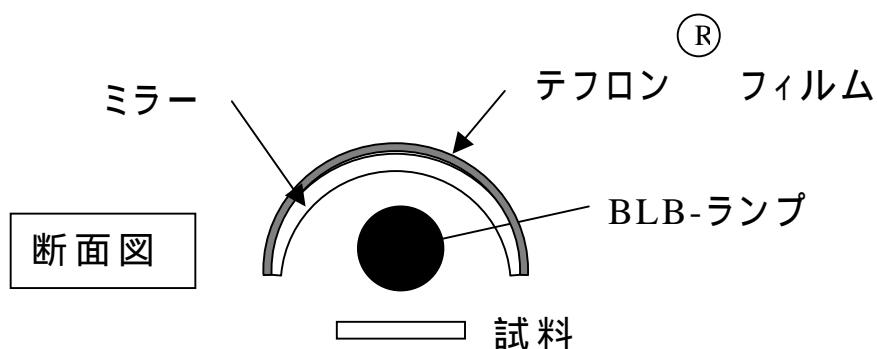


図 63 ランプの改良（表 31 の C*）

表 31 エチレンオキシド除去条件の検討

	ミラ -	酸素 / %	除去率 / %
C	-	-	72
C*		-	85
C**		20	88
blank	-	-	15
blank*		-	17
blank**		20	27

7 時間後のアルデヒド濃度を図 64 に、アルデヒド生成比を図 65 に示した。生成比は図 61 と同様に求めた。なお、エチレンオキシド転化率はそれぞれ c で 99%、c*が 97%、c**が 95%であった。1 時間の照射では c は blank と比べてアルデヒドの生成が抑制されていたが、7 時間後の濃度は、ホルムアルデヒドが 1.39ppm、アセトアルデヒドが 0.87ppm となり、時間の経過とともに生成量は増加していた。生成比で見ると、ホルムアルデヒドで 1.66、アセトアルデヒドで 1.87 となり、blank よりも高かった。これに対して c*における濃度は、ホルムアルデヒドで 0.25ppm、アセトアルデヒドで 0.31ppm であり、照射 1 時間後と比べると増加していたが、c と比べて低濃度であった。生成比では、ホルムアルデヒドで 0.30、アセトアルデヒドで 0.68 であり、抑制効果が確認された。また、c**ではホルムアルデヒド濃度が 0.23ppm、アセトアルデヒド濃度が 0.20ppm となり、c*と比べてホルムアルデヒドはあまり変化が見られなかったが、アセトアルデヒドは更に低濃度となった。生成比で見ても、ホルムアルデヒドで 0.28、アセトアルデヒドで 0.45 となり、アセトアルデヒドで抑制効果が見られたが、ホルムアルデヒドでは酸素添加による抑制効果はあまり見られなかった。

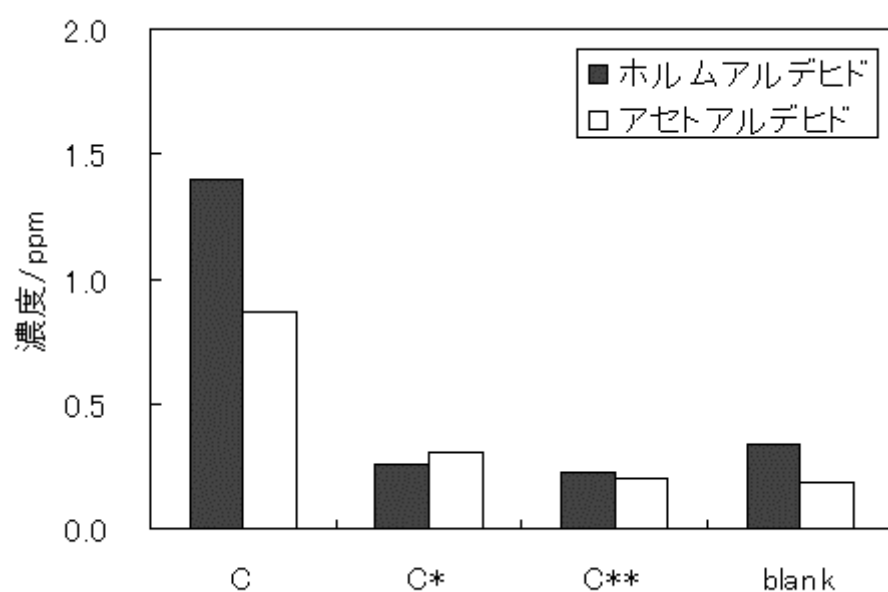


図 64 種々の反応条件におけるアルデヒド生成量の評価

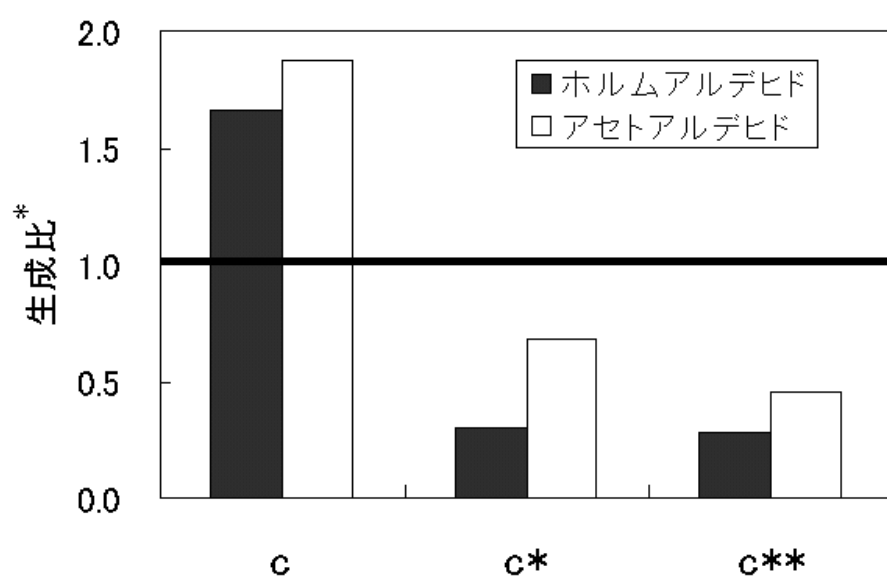


図 65 アルデヒド生成比の比較

*生成比は図 61 と同様に求めた。

酸素を添加した場合には、アルデヒドから対応するカルボン酸への変換が起こりやすくなると考えられる。従って、アルデヒドの生成について評価する際には、アルデヒドの酸化体であるカルボン酸についても考慮する必要がある。そこで、蟻酸及び酢酸を試料上に添加して光照射を行った。平面試料又は突起試料を用いて光照射を行った結果を表 32 に示す。表中の None は、ガラス時計皿上に蟻酸及び酢酸水溶液を同量滴下し、紫外線を照射したものである。蟻酸の除去率は 69～96%であり、試料上から速やかに除去されることが分かった。また、紫外線のみでも 33%の除去が起こっていた。これに対して、酢酸の除去率は 7～5%以下であった。光照射のみの場合でも 28%が除去されているため、酢酸は本材料上では分解されにくいものと考えられる。この理由については、マトリックスである銅と酢酸銅のような形になり、材料表面で安定化されていると推察される。以上の結果から、エチレンオキシドの副反応によってホルムアルデヒドが生成した場合には、蟻酸を経て更に分解が進むのに対して、アセトアルデヒドが生成した場合には、この酸化体である酢酸の段階で安定化され、それ以上変換され難いことを意味している。従って、エチレンオキシドの分解において、試料上から得られた酢酸は、酢酸の総生成量と考えることができる。試料上に生成した酢酸の定量を試みた結果、c**で生成した酢酸は、c*で生成した酢酸の 2 分の 1 であった。

これらの結果から、酸素添加時には、酸素由来の活性種がエチレンオキシドへ付加することにより、path 2 が更に促進され、これに伴い、アセトアルデヒドを生成する path 4 が抑制されたと推測される（図 66 参照）。一方、酸素の添加は、同時にホルムアルデヒドの酸化も促進すると考えられるが、path 2 の促進に伴い、ホルムアルデヒドを生成する Path 3 も増加したために、濃度減少が見られなかったと考えられる。

表 32 酢酸と蟻酸の除去率

試料	形状	TiO ₂ 複合率 / % (底面/先端)	除去率 / %	
			蟻 酸	酢 酸
a - 2	平面	8	85	7
b - 2	立体	2 / 17	69	< 5
c	立体	15 / 5	96	< 5
None	-	0	33	28

表 33 アルデヒドの室内環境濃度指針値

物質名	指針値
ホルムアルデヒド	0.08ppm
アセトアルデヒド	0.03ppm

このように、突起に対して多面的な光照射を行った場合、エチレンオキシドの除去率の向上とともに、アルデヒドの抑制が起こっていた。

ホルムアルデヒドとアセトアルデヒドは、ともに室内空気汚染物質の1つであり、表 33 に示すように、室内環境濃度指針値が設定されている。本検討において、最も抑制できた条件下での生成濃度は、ホルムアルデヒドが 0.23ppm、アセトアルデヒドが 0.20ppmであり、指針値と比較した場合には十分に低減できているとは言えない。しかしながら、今回の条件は内容積 5.7Lの反応装置中に、基板面 7cm²の試料 1 枚を配置しての評価結果である。従って、例えば紫外線強度を強くしたり、試料を複数個使用して光照射を行うことで、アルデヒドの更なる濃度低減が可能であると考えられる。

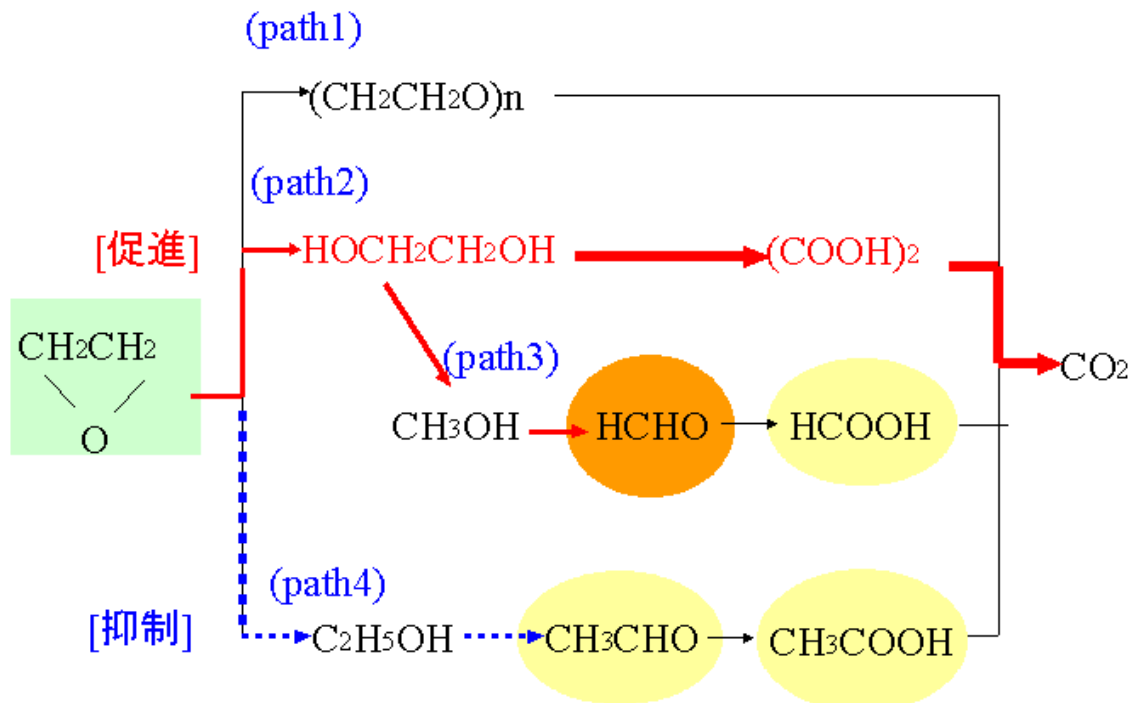


図 66 アルデヒド抑制条件下での反応経路

6.6 中間生成物の分解除去

これまでの結果から、本反応系では、エチレンオキシドが二酸化チタン表面で中間生成物のエチレングリコールを経て、更に酸化される経路（path 2）が主反応経路と推定される。もし、そうであるならば、中間生成物として考えられるエチレングリコールやシュウ酸を試料上に滴下して、光照射を行った場合、これらが速やかに試料上から除去されるはずである。エチレングリコールまたはシュウ酸を試料上に滴下して、2時間の光照射を行った結果を表 34 に示す。

表 34 エチレングリコールとシュウ酸の除去率

試料	形状	TiO ₂ 複合率 / % (底面/先端)	除去率 / %	
			エチレングリコール	シュウ酸
a - 2	平面	8	99	> 95
b - 2	立体	2 / 17	98	> 95
c	立体	15 / 5	93	93
None	-	0	73	30

None はガラス時計皿上にエチレングリコール水溶液またはシュウ酸水溶液を滴下し、紫外線を照射したものである。平面試料及び二酸化チタン複合率が異なる突起試料で、エチレングリコールを分解した場合の除去率は 93～99%であり、良好に分解されたことを示していた。また、試料無しの場合でも 73%の除去が確認され、紫外線照射条件下で分解されやすいことを示していた。一方、シュウ酸の除去率は 93～95%であり、エチレングリコールと同様に本試料上で速やかに分解除去された。また、ブランク試験では 30%の除去が確認された。以上の結果から、エチレンオキシド分解時の中間生成物として、エチレングリコールやその酸化体であるシュウ酸が本材料上に生成した場合、速やかに酸化分解されることが分かった。

6.7 結言

本章では、第 4 章で作製した微細突起試料の有害ガス除去への応用として、エチレンオキシドの分解除去について検討を行った結果を述べた。

エチレンオキシドは、人体への有害性ととともに、爆発性も高く、取扱上の注意が必要であるが、合成原料のほか、医療現場などにおいて滅菌ガスとして多用されている。大型滅菌装置などでは、滅菌処理後のガス

を排ガス処理装置によって処理しているのに対し、台数では主流である中型や小型の滅菌装置では、排ガス処理は行われずに、極めて高濃度で大気中に放出されている。被滅菌物の取り出し時には、通常エアレーションと呼ばれる換気を行うが、この所要時間は十数時間に及ぶものもあり、限られた時間で多くの滅菌を行う場合などには、十分なエアレーションがなされないままに被滅菌物が取り出され、作業者自身の曝露や、室内空気の汚染が懸念される。

これらを踏まえると、中型、小型滅菌装置を対象とした、安価であるとともに、簡便で、かつ効率の良い排ガス処理装置が求められる。また、作業環境が汚染された場合には、これを効率よく、かつ他の汚染を引き起こさないようにして除去することが必要である。

第4章で作製した光触媒複合材料は、多数の柱状突起により、広い表面積を有すると同時に、銅、あるいは、空気中で酸化された酸化銅をマトリックスとするものであり、反応性の高いエチレンオキシドを有効に分解処理する可能性を有していると考えられる。初期濃度を 10ppm に設定し、平面試料あるいは突起試料を用いてエチレンオキシドを分解すると、窒素酸化物の場合とは異なり、平面試料よりも突起試料で高い除去率が得られ、1 時間後の除去率は最大で 72% であった。これは窒素酸化物除去の場合と比べて、突起により増加した材料表面積が有効であることを意味している。

光触媒上でのエチレンオキシドの反応経路を考えた場合、様々な副生成物が予想される。特にアセトアルデヒド、ホルムアルデヒドは有害性が高く、また常温で気体であるために、生成した場合には材料表面から容易に脱離すると考えられる。仮にエチレンオキシドが除去された場合でも、アルデヒドの濃度上昇が起こった場合には、人体への影響を引き起こすことになる。

そこで、エチレンオキシドの除去率向上とともに、アルデヒドの生成抑制について検討を行った。第5章で述べた、窒素酸化物除去における検討結果を踏まえ、突起に対して多面的な光照射を行うために、照射装置の改良を行ったところ、除去率は 85% に上昇した。更に、アルデヒドの濃度も大幅に抑制されていた。また、更なる活性向上とアルデヒドの抑制を促すために、酸化剤として酸素を添加した条件でも評価を試みた。

従来型の一方向からの照射を行った場合には、アルデヒドの生成量は多く、エチレンオキシドがほぼ消失する 7 時間後には、ホルムアルデヒドで 1.39ppm、アセトアルデヒドで 0.87ppm であった。試料無しで光照

射を行った場合と比べ、生成比は 1.5 倍以上に増加した。このことは、マトリックスとしての銅の表面などで、エチレンオキシドはある程度反応するが、二酸化チタンに十分に光が当たっていないために、揮発性の高い中間生成物が生成した場合には、二酸化チタン上から脱離していることを意味している。

これに対して、突起に対して多面的な照射を行った場合は、エチレンオキシドの除去率が 85% に増加しただけでなく、ホルムアルデヒドの濃度は 0.25ppm、アセトアルデヒドで 0.31ppm であり、大幅に減少した。生成比でも、多面的照射の場合には、試料無しの場合と比べてホルムアルデヒドが 0.30、アセトアルデヒドが 0.68 であり、大幅に抑制されていた。更に酸素を添加した条件下では、生成比はホルムアルデヒドで 0.28、アセトアルデヒドで 0.45 となり、特にアセトアルデヒドで抑制効果が見られた。ホルムアルデヒドに比べて、アセトアルデヒドで酸素の添加効果が高かった理由については、アルデヒドの酸化体である蟻酸や酢酸の分解実験の結果などから、酸素由来の活性種の付加により、中間生成物としてエチレングリコールを経る経路 (path 2) が促進されたためであると考えられた。更に、試料上にエチレングリコールやシュウ酸を添加して照射を行った場合にも、これらが高い効率で除去されることが確認できた。以上の結果から、本反応系における主反応経路は、エチレングリコールを経る経路であることが推定された。

エチレンオキシド処理装置は、いくつかの方式が提案され、現在実証試験も行われているが、これらは処理装置として全ての要件を満たすものではない。磁場中で得られる微細突起構造に二酸化チタン光触媒を複合化させた本材料は、照射条件などを改良することで、より温和な条件でエチレンオキシドの分解が可能であるだけでなく、有害な副生成物を抑制しつつ、分解除去を行うことが可能であり、有意性を示すことができた。

実際に使用されている小型滅菌器は、数十リットルの容積が主流であり、使用されるエチレンオキシドはさらに高い濃度である。したがって実用化には、反応装置のスケールアップとともに、高濃度への適用性の検証が必要である。同時に、現時点においても突起による影により反応に寄与していない二酸化チタンは多数存在するはずである。従って、突起数密度や突起サイズの最適化をはかることで、更なる活性の向上が可能と考えられる。

参考文献

- 1) 環境省，平成 16 年度版環境白書.
- 2) 大気汚染法令研究会，平成 15 年度版日本の大気汚染状況.
- 3) 健康影響評価検討委員会，有機塩素系化合物・炭化水素類評価作業小委員会報告，環境省 (2004).
- 4) 樋口雅人，辰市祐嗣ほか，東京都環境科学研究所年報，20-24 (2003).
- 5) <http://www2.kankyo.metro.tokyo.jp/chem/eo/>
- 6) 松本和憲，蟹谷正史，富山県立大学紀要，**13**, 46-55 (2003).
- 7) 神沢千代治，田中啓一，久永輝明，大気汚染防止に関する総合研究平成 5 年度，25.1 ~ 25.8 (1994).
- 8) 米持真一，唐牛聖文，竹内庸夫，作業環境，**25** (6) 57-63 (2004).
- 9) a) 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，第 43 回日本労働衛生工学会抄録集，130-131 (2003). b) 米持真一，久保史織，名古屋俊士，第 44 回日本労働衛生工学会抄録集，60-61 (2004).
- 10) 米持真一，唐牛聖文，竹内庸夫，青柿良一，名古屋俊士，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予稿集，103-104 (2003).
- 11) 有害大気汚染物質測定方法マニュアル，環境省，(1997).
- 12) 有害大気汚染物質測定方法マニュアル，環境省，(1999).
- 13) (社)日本作業環境測定協会機関誌編集委員会，作業環境，**24** (2) 4-24 (2003).
- 14) 加藤隆，岡村嘉之，日根隆，作業環境，**24** (3) 35-38 (2003).
- 15) Y.Ichihashi and Y.Matsumura, Stud. Surf. Sci. Catal., **130B**, 1955-1960 (2000).
- 16) M.Bideau, B.Claudel, L.Faure, and H.Kazouan, J. Photochem. Photobiol. A: Chem., **61**, 269-280 (1991).
- 17) E.Cano and J.M.Bastidas, Canadian Metallurgical Quarterly, **41** (3) 327-336 (2002).
- 18) S.Wang and F.Shiraishi, Eco-Enginnering, **14** (2) 9-17 (2002).
- 19) 長俊之，滝沢与司夫，白石好正，渡辺雅人，伸銅技術研究会誌，**34**, 47-52 (1995).
- 20) D.S.Muggli and J.L.Falconer, J. Catal., **187**, 230-237 (1999).
- 21) 永田公二，伸銅技術研究会誌，**31**, 135-142 (1992).
- 22) 佐竹健太，永井寛，米持真一，埼玉県工業技術センター研究報告，**2**, 54-60 (2004).

- 23) 建築知識編集部, シックハウス[法規・建材・換気]完全マニュアル, 月刊建築知識 (増刊), (2003).
- 24) D.S.Muggli, S.A.Keyser, and J.L.Falconer, *Catal. Lett.*, **55**, 129-132 (1998).
- 25) T.Noguchi and A.Fujishima, *Environ. Sci. Technol.*, **32** (23) 3831-3833 (1998).
- 26) F.Shiraishi, T.Nakasako, and Z.Hua, *J. Phys. Chem. A* **2003**, 107, 11072-11081 (2003).
- 27) T.N.Obee and R.T.Brown, *Environ. Sci. Technol.*, **29**, (5) 1223-1231 (1995).
- 28) D.S.Muggli, J.T.McCue, and J.L.Falconer, *J. Catal.*, **173**, 470-483 (1998).
- 29) D.S.Mubbli, M.J.Odland, and L.R.Schmidt, *J. Catal.*, **203**, 51-63 (2001)
- 30) 久保亮五, 長倉三郎, 井口洋夫, 江沢洋編, 岩波理化学辞典 第4版, (1992).
- 31) H.Harada and T.Ueda, *New J. Chem.*, **8** (2) 123-124 (1984).
- 32) K.Tanaka, T.Hisanaga, and K.Harada, *New J. Chem.*, **13** (1) 5-7 (1989).
- 33) T.Hisanaga, K.Harada, and K.Tanaka, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **54** (1) 113-118 (1990).

第7章 ネオジウム磁石を用いた作製

7.1 緒言

本論文では、超電導磁石により得られる強磁場中で、銅基板上に高い数密度で微細柱状突起を形成するとともに、この表面に二酸化チタン光触媒を複合化した材料を作製し、窒素酸化物やエチレンオキシドの除去を試みてきた。しかしながら、窒素酸化物除去の初期段階では、平面試料と比べて突起試料の方が除去効率は低いという結果となった。この理由は空間的に密に存在する突起による光照射の影によって、活性化していない二酸化チタンが多数存在するためであることが分かった。突起側面や基材底面にもできるだけ紫外線が照射されるように光照射条件を改良したところ、突起試料の NO_x 除去速度を向上させることができた。しかし、それでもなお除去速度は、二酸化チタン複合率が同じ平面試料と同レベルであり、突起を形成することによる表面積の増加が、有効に生かされていたとは言い難かった。このことから、突起に対して多面的な光照射を行っても、突起が非常に密に存在する場合には、突起側面や基材底面部における二酸化チタンへの照射にも限界があると考えられた。そこで、本章では突起試料の活性向上のための第2の方策として、突起数密度の減少を試みた。これは隣り合う突起自体の間隔を広げることで、光照射の影を減らし、紫外線の照射効率を上げることを目指したものである。第4章の検討結果から、突起作製時の磁束密度を増加させると、突起の数密度も増加することが分かっており、突起数密度を減少させるためには、磁束密度を減少させればよい。しかし、一方では突起のサイズが大きくなり、表面積も減少してしまう(図67参照)。しかし、表面積をある程度減少させても、突起側面や基材底面に有効に紫外線が照射されれば、活性の向上が期待できる。そこで本章では、突起数密度に着目して試料作製を行い、窒素酸化物の除去によって活性評価を行った。

また、磁束密度を下げた試料作製は、実用化を視野に入れた場合には、コスト面で有利である。次項ではこの点について述べる。

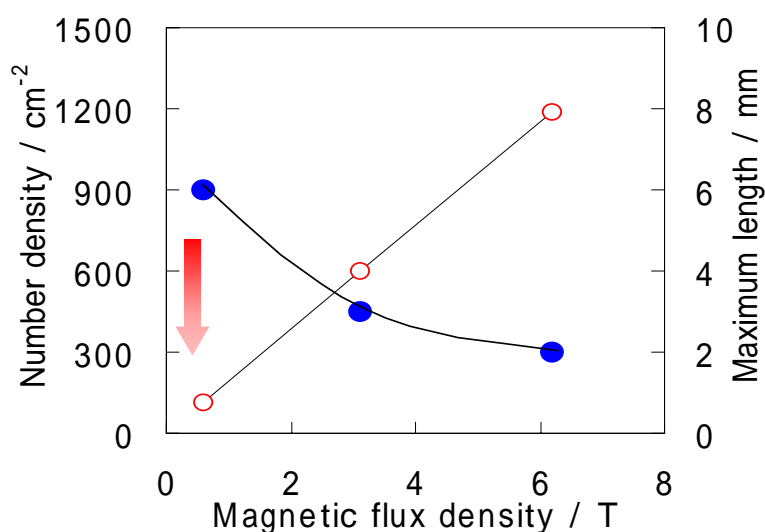


図 67 突起試料作製時の課題

7.2 永久磁石の利用

磁束密度を減少させ、材料作製時に永久磁石で発生する磁場を利用できるならば、実用化を考慮した場合には、大きな有意性が生まれることになる。第3章の表11に、現在入手可能な永久磁石を示したが、現状で最も強力であるネオジウム磁石は、最大1T程度までの磁場を発生させることが可能であり、汎用のフェライト磁石と比べて数倍以上の磁束密度を得ることが可能である。表35に超電導磁石とネオジウム磁石の価格、及び消費電力の比較を示す。

超電導磁石の消費電力は、発生させる磁束密度によって異なるため、約1T程度の磁場を得るための値を示した。また、参考に汎用のフェライト磁石についても併記した。

超電導磁石では、実験をボア内で行うため空間的な制約があるが、電流値によって磁束密度を連続的に変えられるといった長所も兼ねあわせている。一方、ネオジウム磁石では、空間的な制約は無いが、磁束密度は固定値なので、異なる磁束密度を得るためには、磁石からの距離を変えるしか方法がなく、磁力線の分布を考慮すると、設定できる位置の自由度は低い。設定する磁束密度が決まっている場合には、ネオジウム磁石の利用はコスト面では圧倒的に低く、実用化を考慮した場合には非常に有効と考えられる。しかしながら、磁力は超電導磁石には及ばないまでも非常に強力であるため、取り扱い上は十分な注意が必要である。

表 35 磁場発生コストの比較

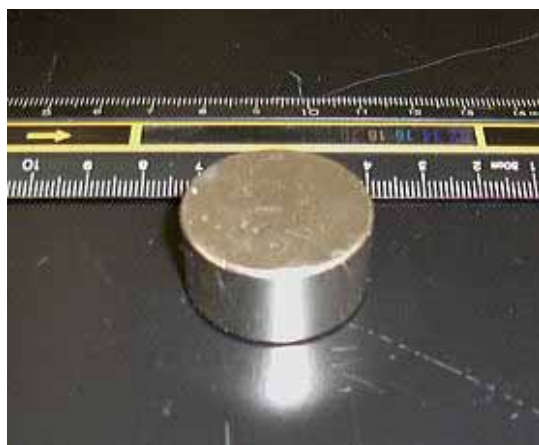
種 類	価 格	消費電力	備 考
超電導磁石 (HF10-100VHT, ボア 100mm)	数千万円	200V,16A (160A*)	冷凍機などの付属設備と メンテナンスが必要。運 転中に昇温による停止な どのトラブルあり。
ネオジウム磁石 (100mm)	数万円	無し	特になし
フェライト磁石	数百円 ～ 数千円	無し	1000gauss 程度まで

*10T を得る場合には 160A に設定

7 . 3 実験方法

7 . 3 . 1 ネオジウム磁石

使用したネオジウム磁石を図 68 に示す。めっき面が 30mm であるため、30mm (AS ONE 製) のものと 100mm (株)Magna 製) の 2 種類を用いた。いずれも厚さは 15mm である。磁石表面及び近傍の磁束密度はガウスメーターを用いて測定した。また、比較としてフェライト磁石(40 × 40 × 10mm)を使用した試料作製も行った。



(a) 30mm



(b) 100mm

図 68 使用したネオジウム磁石

7.3.2 試料作製

めっき装置は第4章と同様である。また、作製手法も磁場中で突起を形成させる工程と、磁場を取り去った後に、二酸化チタンを複合化させる工程からなる2工程とした。これまでの検討で、磁束密度を低下させた場合には、強磁場中で形成される突起と比べて、数密度が低い試料が得られるが、突起サイズは長くなってしまう。そこで、突起サイズの増加をできるだけ抑えるために、ニッケル微粒子の添加量を、従来の0.2gから0.1g、0.05gと減少させた。

また、磁束密度が弱くなると、ニッケル微粒子を配列させた後、硫酸銅溶液を注入する際に、ニッケル微粒子の配列が乱され、突起の形成が空間的に不均一となってしまう。従って、硫酸銅溶液注入時には十分な注意を払った。二酸化チタンの複合化条件は第4章と同様である。

7.3.3 試料の評価

第4章と同様である。SEM-EDXを用いて、SEM像を画像処理することで突起数密度を求め、二酸化チタン複合率はEDS検出器を用いて、突起先端部と基材底面について測定した。

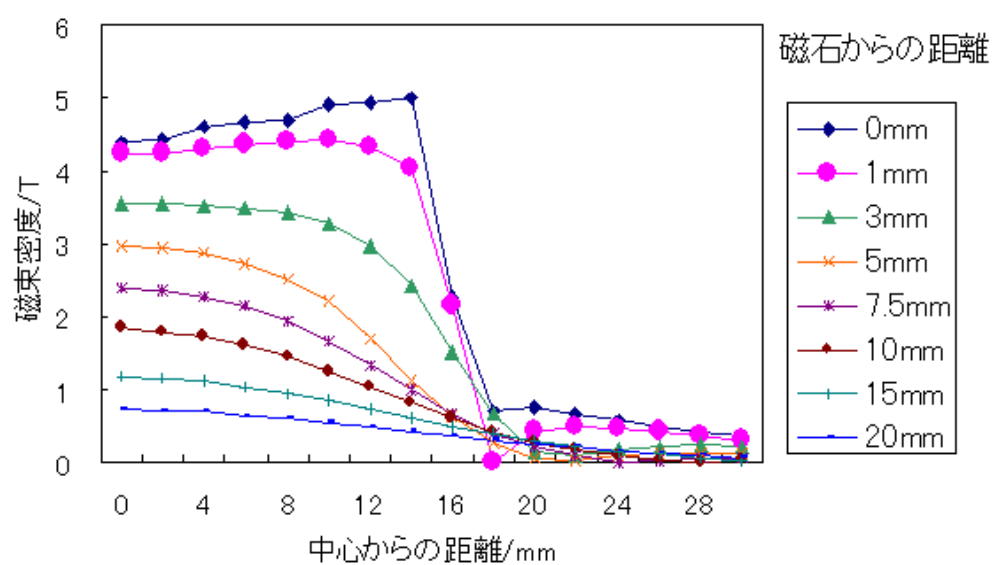
7.3.4 活性評価

第5章で使用した、図44の反応装置を使用した。光照射は全てブラックライト2本とアルミ箔を使用し、突起に対して多面的な照射を行う条件とした。照射強度は波長365nmで 2.0mWcm^{-2} とした。一酸化窒素(NO)の初期濃度を1.0ppmに設定し、1時間の照射を行った。光照射後に試料を取り出し、超純水10mL中に浸漬させて1時間放置し、溶出した硝酸イオン(NO_3^-)、及び亜硝酸イオン(NO_2^-)をイオンクロマトグラフ法により定量した。分析条件も全て第5章と同様である。

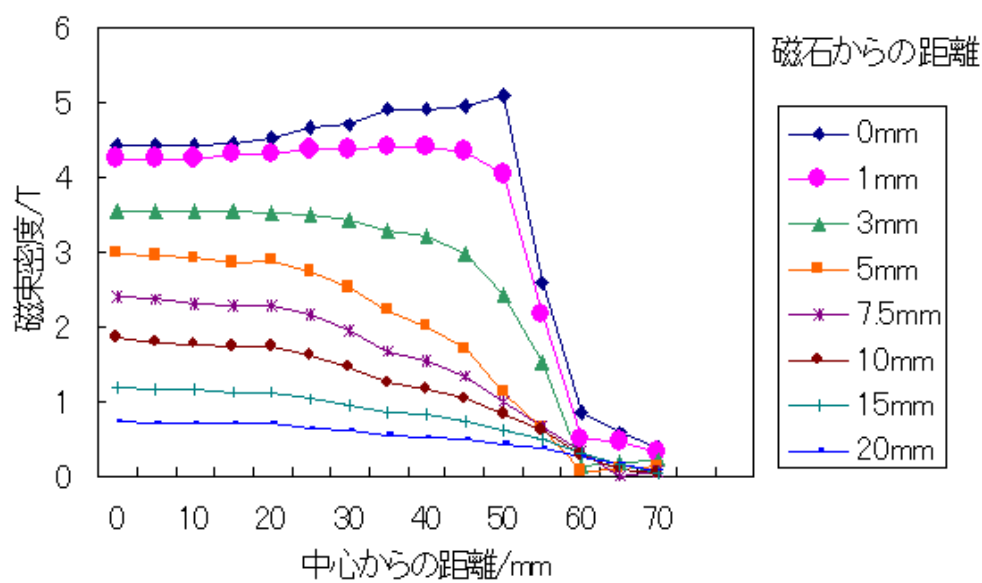
7.4 実験結果

7.4.1 磁場分布の計測

実験に先立ち、2種類のネオジウム磁石の表面及び近傍の磁場分布を、ガウスメーターで計測した。結果を図69に示す。磁束密度は、磁石表面で最も強く、磁石からの距離が離れるに従って減少した。また、磁石の周辺部では磁束密度の変化が著しく、周辺部から外側では急激に低下した。基板に対して垂直な突起を形成させるためには、突起を形成させる面内でできるだけ磁束密度が均一である必要があるため、0.45Tのほぼ



(a) 30mm



(b) 100mm

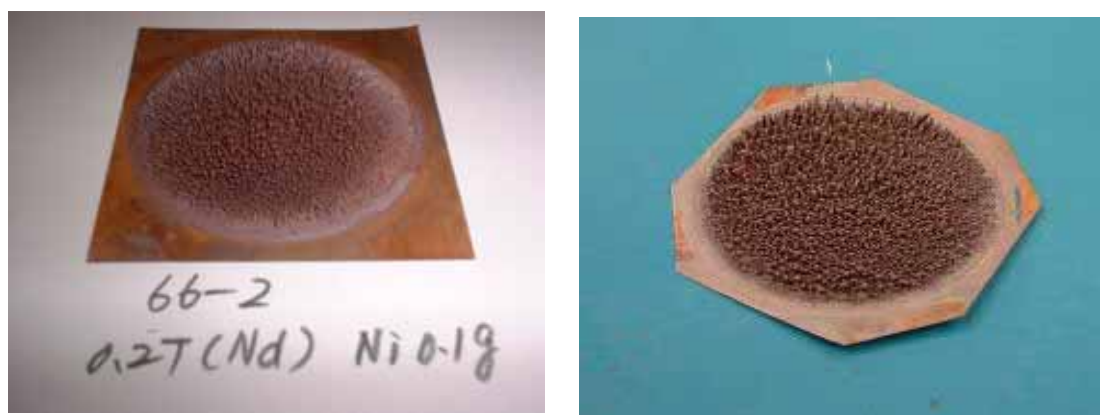
図 69 ネオジウム磁石表面近傍の磁場分布

均一な磁束密度が得られる、磁石表面から 1mm の位置を試料作製に用いることとした。また、フェライト磁石では、磁石表面から 10mm に存在する磁束密度が 0.043T でほぼ均一な位置を用いることとした。

7.4.2 突起の形成

2 種類のネオジウム磁石を使用して得られた突起試料の写真を図 70 に示す。いずれの場合も突起は形成できたが、30mm のネオジウム磁石を使用した場合、中心部の突起は基材に対して垂直であるのに対し、周辺部ほど外側に倒れた形で固定されていた。図 69(a)で、磁石表面から 1mm 上の位置に置いた基板部では磁束密度は均一であるが、約 2mm の長さの突起先端部、すなわち磁石表面から 3mm の位置では、磁束密度の均一性は損なわれている。このため、先端部のニッケル微粒子ほど、外側に反った状態で固定されたと考えられる。これに対して、100mm のネオジウム磁石を使用した場合は、全ての突起は基板に対して完全に垂直となっていた。これまでの分解実験における評価結果との比較を行うため、実験には 100mm のネオジウム磁石を使用することとした。

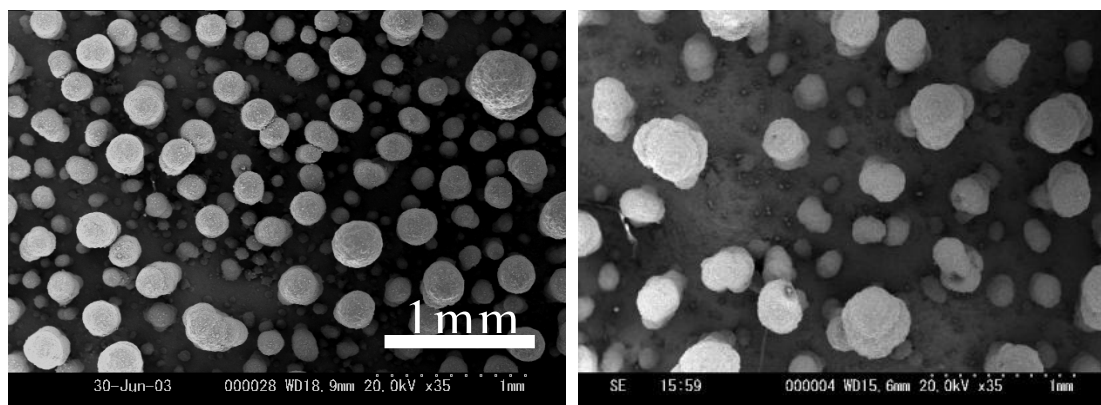
得られた試料の電子顕微鏡写真及び突起数密度を図 71 に示す。ネオジウム磁石を使用した場合、突起数密度は $100 \sim 200 \text{ 個 cm}^{-2}$ となった。また、ニッケル微粒子添加量を 0.1g とすることで、突起サイズを 2mm 程度に抑えることができた。一方で、フェライト磁石を使用した場合には、硫酸銅溶液注入の際に突起が崩れやすく、作製に注意を要したが、突起数密度 100 個 cm^{-2} 以下の試料を得ることができた。この場合には、突起サイズはやや長く 3~5mm 程度となり、微細突起の形成は困難であった。引き続き、従来通りの手法によって、二酸化チタンの複合化を行った。



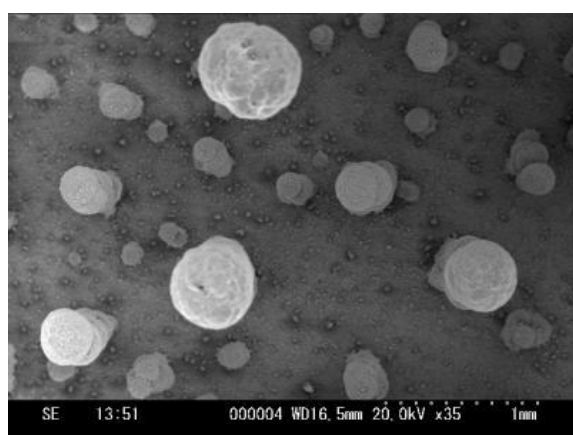
(a) 30mm

(b) 100mm

図 70 ネオジウム磁石を使用して得られた突起試料



(a)超電導磁石 6.2T(1200 個 cm^{-2}) (b)ネオジウム磁石(150 個 cm^{-2})



(c)フェライト磁石(80 個 cm^{-2})

図 71 異なる磁石で得られた突起試料の SEM 写真と突起数密度

7.4.3 窒素酸化物の除去

作製した突起試料を用いて、窒素酸化物の除去を行った。各試料の突起数密度及び二酸化チタン複合率を表 36 に示す。また、各試料による除去速度を図 72 に示す。フェライト磁石で得られる 0.043T で作製した試料 e では、除去速度が $0.08 \text{ mmol m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ であり、強磁場中で作製した試料 a、b よりも活性は低かった。これに対して、ネオジウム磁石で得られる 0.45T で作製した試料 c、d では、除去速度はそれぞれ 0.22、 $0.29 \text{ mmol m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ となり、試料 d では、最も高い活性を示した平面試料 f や、第 5 章の検討で得られた微細突起試料による最も高い除去速度(試料 a)と比べて 2 倍以上の除去速度が得られた。

表 36 試料の突起数密度及び二酸化チタン複合率

	TiO ₂ 複合率 / %		磁束密度 / T	突起数密度 / 個 cm ⁻²
	突起先端	底 面		
a	3.5	13.9	6.2*	1210
b	17.4	2.2	6.2	1033
c	3.5	14.5	0.45**	108
d	5.6	16.7	0.45	134
e	5.9	15.7	0.043***	89
f	-	16.8	-	-

*超電導磁石,**ネオジウム磁石,***フェライト磁石

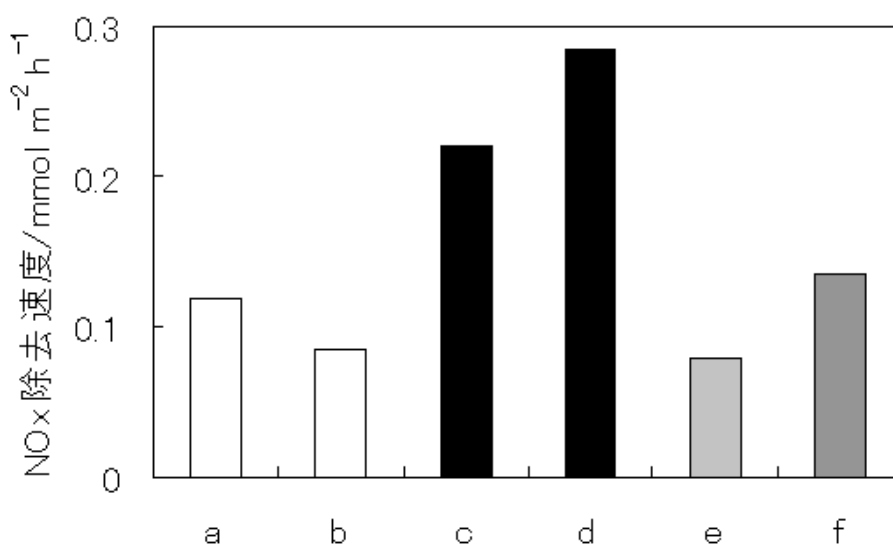


図 72 異なる磁石を用いて作製した試料による窒素酸化物除去速度
各試料の二酸化チタン複合率及び突起数密度は表 36 参照

この結果は、突起数密度を減らすことで、隣り合う突起による影が大幅に減少したことを意味している。また、フェライト磁石で作製した試料では、突起数密度が減ったことによる表面積の低下とともに、突起サイズが大きくなったことで、電解電流が突起先端部に集中し、先端部が肥大化した形状となったために、紫外線の照射効率が低下したことも原因と考えられる。更に、磁束密度がネオジウム磁石の約 10 分の 1 と弱いために、磁場によって配列したニッケル微粒子が、硫酸銅溶液を注入する際に壊れやすく、基板上の突起形成が不均一であることに加え、突起

サイズの制御が困難であったことから、フェライト磁石を用いた試料作製については、実用性は低いと考えられる。

7.5 結言

第4章で作製した二酸化チタン複合材料を用いた有害ガスの浄化について、窒素酸化物とエチレンオキシドの除去を検討した結果、いずれの場合にも、高い数密度の突起が、光照射に対する影の部分を増加させ、これによって活性が十分に発現しなかったり、また、副生成物を増加させるなどの悪影響を及ぼしていた。この対策として、光照射手法を改良し、突起試料に対して、多面的な照射を行ったところ、除去速度の向上や副生成物の抑制効果が見られた。特にエチレンオキシドの除去では、平面試料を上回る除去速度の増加と、副生成物としてのアルデヒドの生成抑制が見られたが、窒素酸化物の除去では、活性は向上したものの除去速度は平面試料と同程度であり、突起を形成させることの有意性が示せなかった。これは除去形態の差も影響していると考えられる。エチレンオキシドの場合には、生成物は一部のカルボン酸やエチレングリコール以外は試料上に残らず、常に新しい反応基質が二酸化チタン上に供給され、分解されるのに対し、窒素酸化物の場合には、硝酸イオンが最終生成物として試料上に固定されることになる。すなわち、一度使われた活性サイトは硝酸イオンなどで覆われるため、繰り返し使用されることは無く、洗浄などの再生操作が別に必要となる。第5章の検討結果から、光照射手法を改良しても、突起への照射効率改善には限界があると考えられたため、本章では試料表面積をある程度犠牲にして突起の数密度を減らし、より多くの突起側面あるいは底面に対し、効率的に光照射が行われるようにした。この試みには、もう一つの意図がある。第4章の検討で、突起数密度は試料作製時の磁束密度に依存することが分かっている。すなわち、突起数密度を減らす場合には、超電導磁石を用いて発生させる強磁場が必ずしも必要ではない可能性がある。超電導磁石を使用せず、永久磁石で試料作製が可能であれば、実用化を視野に入れた場合には、作製コストやスケールアップの点において大きなメリットとなる。以上のことを考慮して、強力な永久磁石である、ネオジウム磁石を使用した試料作製を試みた。添加するニッケル微粒子の総量を減少させ、磁束密度が低下にともなう突起サイズの増加を抑えつつ、突起試料の作製を行ったところ、超電導磁石を使用して得た 6.2T における突起数密度の約 10 分の 1 程度の試料を作製することが可能であった。この試料を用い、第5章の評価条件下で窒素酸化物の除去を試みた。その結果、

突起試料における除去速度が平面試料を上回り、約2倍の活性を示した。また、汎用の永久磁石であるフェライト磁石を用いた場合についても検討を行った。この場合には、更に突起数密度を減らした試料が作製できたものの、磁束密度がネオジウム磁石の10分の1程度と弱いために、垂直方向に配列したニッケル微粒子が、硫酸銅溶液の注入の際に崩れてしまうことが多かった。また、突起の形状の制御が難しいなどの問題もあり、活性自体も低かった。以上の結果から、本試料の作製には、超電導磁石による強磁場は、必ずしも必要でないものの、ある程度以上の磁束密度は必要であることが分かった。この条件に適合するものとして、現時点ではネオジウム磁石の有効性を示すことができた。これにより、作製コストやスケールアップなどの点で実用性が高められたと考えられる。

参考文献

- 1) 山川正光, 磁石の本, 日刊工業新聞社(2001).
- 2) 鈴木康雄, 希土類の話, 裳華房(1998).
- 3) S. Yonemochi, A. Sugiyama, K. Kawamura, T. Nagoya and R. Aogaki, J. Appl. Electrochem., **34** (12) 1279-1285 (2004).
- 4) Carlisle. B. H, Mach Des, **58** (1) 24-25, 28, 30 (1986).
- 5) 阿久津正徳, 冷凍, **73** (848) 527-531 (1998).
- 6) 宮川直通, 篠原伸広, 日本セラミックス協会学術論文誌, **107** (1247) 673-677 (1999).
- 7) 三枝勲ほか, 電気学会全国大会講演論文集, (2) 164 (2003).
- 8) 正木良三, 電気学会誌, **119** (8/9) 519-522 (1999).
- 9) 寺田裕一, 山口信之, 電機, (589) 20-22 (1997).

第 8 章 総括

本論文は、磁場と複合めっきを応用して、基板表面に多数の微細突起を形成し、これによって増加した表面に二酸化チタンを複合化させた、新規な光触媒複合材料の開発を目指したものである。材料作製手法の検討から、作製した材料を用いた有害ガスの除去までを詳細に検討し、更に、これらの結果を試料作製にフィードバックすることで、活性向上のための方向性を探るとともに、実用化を視野に入れた検討結果までを報告したものである。

近年では、超電導磁石の普及に伴い、10T 程度の強磁場が比較的容易に利用できるようになり、磁場という新たな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、析出した金属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られる。

一方、光触媒反応は二酸化チタン表面で生じるため、空気中の汚染物質の分解除去に利用するためには、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。本手法で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の低減が求められており、また光触媒材料による空気浄化性能の評価法として、評価手法の確立されている窒素酸化物の除去を検討した。引き続き、現実的な排出規制が無く、局所的ながらも高濃度で大気、あるいは排水中に放出されているエチレンオキシドの除去について検討を行った。特に、エチレンオキシドは、高い有害性のほか、反応性が高いガスであり、様々な副生成物の生成が予想されるため、副生成物についても詳しく検討した。

本論文は 8 つの章から構成される。第 1 章は緒言、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 章は、二酸化チタン光触媒について、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述べた。

第 3 章は複合めっきと磁場効果とし、前半部で光触媒を固定化する際に利用した複合めっき法について、その原理や、生成機構、生成因子について述べた。また、後半部では磁場及び磁場効果について述べた。

第4章では試料作製について述べた。銅基板上にニッケル微粒子を配置し、磁場を作用させると、ニッケル微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で電気めっきを行うと、析出した銅結晶がバインダーとなり、ニッケル微粒子が固定され、基材に対して垂直方向に多数の柱状突起を有する試料が得られた。この材料表面に二酸化チタン光触媒を複合化するために、複合めっき法を利用した。まず、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、突起数密度が上昇することが分かった。このとき、試料の表面積は、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、めっき浴中の二酸化チタン濃度を変化させ、基板中への二酸化チタンの複合率を測定した。二酸化チタン複合量は磁束密度が低いほど多く、強磁場中ではほとんど複合化されなかった。この原因を調べるために、まず、無磁場で機械的に溶液を攪拌し、攪拌強度と二酸化チタン複合率の関係を調べた。次に電極と磁場の位置関係を変えてMHDフローの生じにくい条件下で二酸化チタンの複合率を測定した。また、強磁場中ではマイクロMHDフローによって電析面が平滑化するために、電極上に吸着した二酸化チタン粒子が保持されにくいことなどから、この原因は、電極表面に吸着した二酸化チタンがMHDフローによって脱離が促進されるためと考えた。

そこで、微細突起を形成し、表面積を増加させると同時に、形成された突起中に、より多くの二酸化チタンを複合化するために、作製手法の改良を行った。これまでの突起形成と二酸化チタンの複合化を1工程で行う手法から、強磁場中での微細突起を形成する工程と、無磁場で二酸化チタン複合化を行う工程とに分けた、2工程を採用することで、微細突起表面への二酸化チタンの複合化に成功した。

第5章では、作製した二酸化チタン複合材料を用いた窒素酸化物の除去による活性評価について述べた。窒素酸化物は、一酸化窒素と二酸化窒素を指すが、大部分は一酸化窒素として排出され、これが空气中で二酸化窒素に変換される。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の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、これまでに詳しく検討されており、昨年、光触媒の活性評価法としてJIS化された。評価上の留意点が明らかになっていることも踏まえ、作製した材料の活性評価として、窒素酸化物の除去を行った。窒素酸化物は二酸化チタン表面で硝酸に酸化され、試料上に固定されるので、これを超純水で溶出して定量することで、窒

素酸化物の除去量を知ることができる。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できた。平面試料では、二酸化チタン複合量と窒素酸化物除去速度は、一次回帰式で表された。一方、突起試料による窒素酸化物除去速度は、突起先端部の二酸化チタン複合量の増加とともに増加したが、平面試料と比べて除去活性が低かった。この原因として、空間的に密な突起による光照射の影により、光触媒反応は突起先端部でしか起こっていないためであるとの仮説を立て、この検証を行った。突起側面や基材底面に複合化された二酸化チタンに対しても、効率的に紫外線を照射するために、光照射手法の改良を行ったところ、突起試料の窒素酸化物除去活性は向上したが、平面試料の除去速度を超えることはできなかった。

第6章では、第4章で作製した材料を用いた、エチレンオキシドの分解除去について検討した。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、人体への毒性が強く、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、稼働台数では主流を占める、小型や中型の滅菌装置では、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、エチレンオキシド処理装置に関しては、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 10ppm 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、突起に対して多面的な光照射を行うために、側面に湾曲したミラーを取り付けて照射を行うと、除去率は 85% に向上した。エチレンオキシド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が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が確認されたため、エチレンオキシドの除去率向上とともに、アルデヒドの抑制を検討した。突起に対して多面的な光照射を行った場合には、アルデヒドの生成は大幅に抑制された。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負荷して光照射を行ったところ、これらは速やかに除去された。

第7章では、永久磁石であるネオジウム磁石を用いた試料作製、及び作製した材料を用いた有害ガスの除去について報告した。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、実用化を視野に

入れた場合には、永久磁石などへの転換ができればコスト的に有利である。同時に、高数密度突起試料で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。このことは、必ずしも高い数密度の突起は必要ではない可能性を示唆している。これらを踏まえ、強力で比較的安価な永久磁石である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 $100 \sim 200 \text{ 個 cm}^{-2}$ の試料が得られ、この試料による窒素酸化物除去速度は、平面試料や活性の高かった突起試料と比べて約 2 倍に増加した。この結果は、突起による試料表面積の大幅な増加と比べた場合には、十分な活性とは言えないかも知れない。しかしながら、本材料の活性向上には、突起数密度のある程度の減少が有効であること。そして、必ずしも超電導磁石による強磁場を用いる必要がないことを示唆している。永久磁石であるネオジウム磁石に切り替えたことにより、作製コストやスケールアップの点で、実用化に向けて有意な成果が得られたと考える。