

早稲田大学大学院理工学研究科

# 博士論文審査報告書

## 論文題目

磁場を利用した光触媒複合材料の開発と  
大気浄化への応用

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

申請者

米持 真一

Shinichi Yonemochi

環境資源及材料理工学専攻 環境安全工学研究

2005年 3月

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、10 T程度の強磁場が比較的容易に利用できるようになり、磁場という新反応場で様々な磁場効果が報告されている。鉄やニッケルのような強磁性体粒子は、磁場中で磁力線に沿って配列するが、この状態を維持したまま、めっき法で金属結晶を析出させると、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、都市部で依然として濃度低減が求められており、同時に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が確立されている、窒素酸化物の除去を検討した。引き続き、法的な排出規制が無く、局所的ながらも高濃度で大気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。エチレンオキシドは、強い有害性と高い反応性を持つことから、様々な副生成物の生成が予想されるため、これら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、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について述べた。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電気めっきを行うと、析出した銅結晶がバインダーとなることで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。この材料表面に複合めっき法を利用して二酸化チタン光触媒を複合化させた。まず、突起の形成条件を検討した結果、磁束密度が大きいほど突起は微細化するとともに、数密度が増加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 倍に増加した。次に、磁束密度、電流密度、めっき液中の二酸化チタン濃度を変化させ、基板中への二酸化チタンの複合率を測定した。二酸化チタン複合率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。詳細な検討の結果、この原因は電極表面に吸着した二酸化チタン粒子が、MHD フローによって脱離するためと考えられた。そこで、微細突起を形成し表面積を増加させると同時に、形成された突起中の二酸化チタン複合率を増加させるために、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 工程で作製することで、微細突起への二酸化チタン複合率の増加が可能となった。

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、空気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、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、評価上の留意点が明らかになっているため、作製した材料の活性評価として、窒素酸化物の除去を行った。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、二酸化チタン複合率と窒素酸化物除去速度は、一次回帰式で表されることが分かった。一方、突起試料の窒素酸化物除去速度は、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が、平面試料と比べると低かった。この原因を、空間的に密な突起による光照射の影響により、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考え、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、光照射手法を改良したところ、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上回ることではできなかった。

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。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、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。本材料 1 個を用い、エチレンオキシドの初期濃度を 10 ppm とし、BLB ランプを用いて光照射を行うと、1 時間で最大 72 % の除去が確認された。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ると、除去率は 85 % に向上した。

同時に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中間生成物が放出される可能性がある。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うことで、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添加して光照射を行うと、これらが速やかに除去されることが分かった。

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述べた。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たが、実用化を視野に入れた場合には、永久磁石が使用できればコスト的に有利である。また、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、突起数密度も減少する。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150個 $\text{cm}^{-2}$ 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て、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、突起数密度をある程度減少させることが有効であること。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している。永久磁石であるネオジウム磁石への切り替えにより、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。

以上、本論文は、新規形状の形成、光触媒の複合化、有害ガスの除去、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、個々の過程で潜在的な発展性を含んだものとなっている。これらの成果の公表は、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ける寄与に資するものと考えられる。

よって、本論文は、博士(工学)の学位論文として価値あるものと認められる。

2005年2月

審査員	主査	早稲田大学教授	工学博士(早稲田大学)	名古屋	俊士
		早稲田大学教授	工学博士(東北大学)	佐々木	弘
		早稲田大学教授	工学博士(早稲田大学)	山崎	淳司
		職業能力開発総合大学校教授	工学博士(東京大学)	青柿	良一