

氏名（本籍） ひがし えいこ
東 英子 (福岡県)

学位の種類 博士（工学）

報告番号 乙第 1524 号

学位授与の日付 平成 26 年 9 月 30 日

学位授与の要件 学位規則第 4 条第 2 項該当（論文博士）

学位論文題目

**チタニア系光触媒の調製とその応用および光触媒のハイブリッド化に
関する研究**

論文審査委員（主査）	福岡大学	教授	中野 勝之
（副査）	福岡大学	教授	重松 幹二
	福岡大学	教授	鈴川 一己
	九州大学大学院	教授	白石 文秀

(博士学位申請論文内容の要旨)

本論文は、チタニア系光触媒と金属をドーピングしたハイブリッド型の新規光触媒調製方法とその応用に関する研究を体系的にまとめたものである。酸化チタン (TiO_2 、以下、チタニアと称する) は光触媒として非常に有用であり、Degussa 社が製造する「P25」の光触媒活性は非常に高く、研究ベースでは多く使われている。しかし、P25 のようなナノ粒子を実用的に用いるには解決すべき問題がある。例えば、水処理に用いる場合、処理後に固液分離する必要があるが、ナノ粒子であるために完全に分離することは難しい。

以上の観点から、筆者らは、実用化を念頭に固定化したチタニア光触媒の調製方法について検討した。塩素や硫黄を含まないチタンアルコキシドを原料に、ゾルーゲル法を用いてアモルファスチタニア微粒子を調製し、これを過酸化水素水に溶解して、透明チタニア溶液を得る方法を見出した。本法を利用したチタニア溶液、およびこれにシリカを添加したチタニアシリカ溶液は既に新規物質として特許を得て、工業的に製造されている。この溶液を塗布した薄膜は、基材のテクスチャを損なわない、ほぼ無色透明な薄膜であり、高い硬度を有し、かつ高い光触媒機能を有することを明らかにした。また各種金属を所定の濃度でドーピングしても薄膜の透明性は維持されることを示した。

黄色ブドウ球菌やレジオネラ菌など病原性を有する細菌を用いて、チタニア薄膜の光触媒殺菌試験を行い、殺菌が可能で、また、細菌の死骸から漏出する毒素 (黄色ブドウ球菌の場合は TSST-1、レジオネラ菌の場合はエンドトキシン) も分解できることを明らかにした。黄色ブドウ球菌の薬剤耐性菌 MRSA についても殺菌試験を行い、黄色ブドウ球菌と同様に殺菌可能であった。また、光触媒殺菌前後の SEM による菌の観察で、チタニア光触媒により菌が原形を留めないほどに分解されていることも明らかにした。

一方、大量の水処理や大気処理に利用することを前提に、シリカなどの担体上にゾルーゲル法を用いてチタニアを担持するチタニア/シリカ光触媒も開発した。この方法では、透明性は失われるものの、チタニアを多量に固定できる。この調製方法においても触媒毒となる塩素や硫黄を含まない材料を用いたことに特徴がある。このチタニア/シリカ光触媒を用いて、有芽胞菌である枯草菌の殺菌、水中の有機物 (農薬) の分解、気相中のアルデヒド類等の分解反応を行った。枯草菌には病原性はなく、我々の身の回りにも存在する一般的な雑菌であるが、高低温、乾燥、貧栄養などの過酷な状況下では芽胞を作るため、非常に殺菌しにくい菌の一種である。芽胞を有した枯草菌が殺菌できれば、例えばオーシスト (殻) を形成する病原性をもつクリプトスポリジウムなども殺菌可能であろうという発想のもと、枯草菌の殺菌を行ったところ良好な結果を得た。チタニア/シリカに銀をドーピングしハイブリッド化することにより、光触媒の欠点である暗反応下での殺菌も補完できるだけでなく、更に光照射下では、光触媒の効果を増幅するような効果がみられることが明らかになった。通常の枯草菌は、チタニア/シリカ光触媒で殺菌できるが、芽胞を形成した枯草菌は殺菌できず、銀をドーピングしたチタニア/シリカ光触媒でのみ殺菌可能なこと

がわかった。

水中における有機物分解の対象としてこれまで実施してきたフェノール等の簡単な構造の有機物ではなく、構造内に窒素を含む六員環農薬を用いて、複雑な構造の有機物でも分解可能かを検討した。六員環内の窒素数 0~3 の農薬およびそれらの骨格に相当する化合物をチタニア/シリカ光触媒を用いて、その分解速度と構造の関係を検討したところ、構造内に含まれる窒素数が増えるほど分解しにくくなる傾向がみられた。実験で対象とした物質の構造と反応性について検討するために、半経験的分子軌道法を用いて物質の HOMO エネルギー準位を算出したところ、分解速度定数と正の相関が得られることを見出した。

光触媒の弱点の一つとされる高濃度の有機物分解については気相中のアセトアルデヒドの分解反応を実施し、検討した。アセトアルデヒドはチタニア/シリカ光触媒を用いて分解でき、また、反応器出口で分解したアセトアルデヒドと当量の二酸化炭素が検出されたため、完全酸化分解できることを示すことができた。一方、高濃度であるため反応中に生成した中間体やコーク様物質が光触媒表面に蓄積することで徐々に劣化することが明らかになった。しかし、気相中の有機物分解で顕著に起こった触媒劣化に対しては、白金を担持し、ハイブリッド化することにより熱化学的反応（白金上での燃焼反応）を同時に利用して解決できることを見出した。これにより、劣化した触媒のセルフリジェネレーション（自己再生）も可能となり、長期間にわたって連続操作が可能であることが分かった。

以上の結果より、本研究で調製した透明チタニア薄膜および銀をドーブしたチタニア薄膜は高い光触媒活性を有することが明らかになった。また、多孔質シリカビーズにチタニアを担持したチタニア/シリカ光触媒も殺菌や有機物分解において有効であることが明らかになった。銀や白金を用途に応じてドーブすることで、これまでにない機能（ハイブリッド効果）が発現することを明らかにした。

なお、本研究で開発したチタニアシリカ溶液は、国内外で特許を取得し、チタニア LLP で技術管理が行われている。製造技術は東亜合成(株)、(株)アサカ理研において改善され、量産が進んでいる。窓ガラスや外壁の防汚効果だけでなく、最近では、ソーラーパネルの反射防止膜として利用され始めた。可視光透過性能が向上し、さらに光触媒の防汚機能によりパネル表面を清浄に保つことで太陽光の吸収効率の低下を防ぐことから、ソーラーパネルの表面に塗布され発電効率の向上に寄与している。

(平成 26 年 6 月 4 日 提出)

{審査経過}

平成 26 年 6 月 18 日に開催された博士論文事前審査委員会で審査の結果、申請者は博士学位の申請資格に適合する者であると判定され、審査のための主査と副査が決定された。平成 26 年 7 月 9 日に開催された博士課程後期通常委員会で、申請論文の受理と審査委員が提案どおり承認された。平成 26 年 7 月 29 日開催の審査会では、申請者本人から申請論文の内容説明を受け、審査委員から論文の内容、論旨、図表の明快さなどについて約 30 項目の質疑並びに指示があった。申請者はこれらの質疑に対して的確に回答を行った。指摘事項については公聴会資料、本論文に加筆・修正することで了承された。公聴会は平成 26 年 8 月 22 日に開催され、学外者を含む 26 名が参加し、論文内容の説明後、細菌の形態と殺菌速度の関連性、銀の構造が殺菌速度に与える影響、殺菌できる菌体濃度の上限などについて質疑応答やコメントがあった。申請者はこれらに的確に回答した。

{審査委員の結論}

博士学位申請論文の要旨に記されているように、当該論文はチタニア系光触媒と金属をドーブしたハイブリッド型の新規触媒調製方法とその応用に関する研究を体系的にまとめたものである。論文構成は、第 1 章では序論として研究の目的や論文の構成を述べ、第 2 章から第 4 章では本論となっており、第 5 章では結果の総括を行っている。以下に審査過程での論文の評価を述べる。

白色の粉末であるチタニア（酸化チタン）をナノ粒子化して水中に懸濁させた透明水溶液の調製法をまず開発した。この溶液は透明ではあるが、ガラスに塗布するとわずかに失透するため、この改善に取り組んでいる。チタンアルコキシドを加水分解後にゲル化させて得たアモルファスチタニアを過酸化水素と反応させて透明チタニア溶液を製造するゾル-ゲル法のプロセスにおいて、テトラエチルオルトシリケート（TEOS）を導入し、ゾル化した後に透明ゲルを得ている。このゲルをさらに過酸化水素で処理して透明なチタニアシリカ溶液を得ている。このシリカの添加は従来のチタニア水溶液に比べてガラスに塗布した場合に透明性が高まった。これらの溶液はアメリカ合衆国の研究者より、世界標準の P-25 酸化チタンを凌ぐ可視光機能を有する新型の光触媒として認められており、新規物質として登録され、日本、アメリカ合衆国、中国などで特許も取得された。本論文ではこの物質の光触媒活性、粒子径分布、透光性能などの基本物性の他、塗布した薄膜の結晶構造、硬度などを明らかにしている。これらの結果は国内外の学術誌に掲載され学術的に高い評価を得ている。以上の内容は本論文の第 2 章にまとめられている。近年、このチタニアシリカ水溶液は、メガソーラーパネルの表面ガラス塗布膜として可視光透過率を高めかつ防汚機能を有するとして評価され量産が開始されている。

第 3 章では、この薄膜の機能として光触媒殺菌に関する性能評価を行っている。黄色ブドウ球菌やレジオネラ菌など毒性の高い細菌について殺菌操作を行い、これらの菌の細胞膜を紫外線照射下でチタニア表面に発生する水酸化ラジカルの有機物分解活性により破壊し、炭酸ガスや水に完全分解すること、それにより漏出した内毒素さえも分解除去できることを明らかにしている。これらの研究分野では大腸菌など無害な菌を使用して実証した発表例はあるが、本論文のように毒性の高い菌を使って実証したデータはほとんどなく、高い実用性の検証が評価された。

第 4 章では、さらに大量の水処理や高濃度アセトアルデヒドを分解するため多孔質のシリカにゾル-ゲル法で酸化チタンを担持する方法を開発している。この表面に金属をドーブし、金属特有の活性の他、電子の補足効果を利用して正孔と電子の再結合を抑制するなどの効果を複合的に活用（ハイブリッド効果）することによって薄膜の弱点を補強した高活性の触媒を得ている。また、これを使って流通式の充填層反応器で実験している。特に銀ドーブした触媒において芽胞を有する枯草菌の殺菌、さらに他の金属ドーブ触媒を農薬の分解に応用して成功している。さらに白金の触媒燃焼性能と酸化チタンの光触媒分解反応活性を組み合わせ高濃度のアセトアルデヒドを効果的に分解している。内容の一部は欧州化学工学会論文集に掲載され、また国際シンポジウムでも公表されている。この章で扱われた課題はこれまでほとんど試みられていない内容であり、今後の発展性を期待できる実用上の意義と新規性が評価された。

以上のように、本論文の申請者は福岡大学大学院学位規則第 18 条、および福岡大学大学院工学研究科博士學位申請取扱細則第 7 条に照らして、十分な学識と研究能力を有すると確認でき合格と判定した。