

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

東 英子

目 次

第 1 章 序論

1. 1	緒言	1
1. 2	既往の研究	2
1. 2. 1	光触媒に関する研究の始まりと反応機構について	2
1. 2. 2	光触媒の研究動向	4
1. 3	本論文の目的と構成	5
	引用文献	7

第 2 章 チタニア薄膜およびチタニアシリカ薄膜の調製とキャラクタリゼーション

2. 1	緒言	11
2. 2	チタニア薄膜およびチタニアシリカ薄膜の調製	13
2. 2. 1	アモルファスチタニア微粒子の調製方法	13
2. 2. 2	チタニアおよびチタニアシリカ薄膜の作製	14
2. 2. 3	ニッケル、銀など金属をドーブしたチタニア薄膜の調製	15
2. 3	チタニア微粒子および透明チタニア薄膜のキャラクタリゼーション	16
2. 3. 1	アモルファスチタニア微粒子の調製とキャラクタリゼーション	16
2. 3. 2	透明チタニアおよびチタニアシリカ薄膜の調製とキャラクタリゼーション	21
2. 3. 3	金属ドーブチタニア溶液および薄膜の調製とキャラクタリゼーション	37
2. 4	本章のまとめ	45
	引用文献	46

第 3 章 チタニア薄膜の光触媒活性評価

3. 1	緒言	48
3. 2	チタニア薄膜による黄色ブドウ球菌の殺菌	49
3. 2. 1	はじめに	49
3. 2. 2	実験	49
3. 2. 3	結果と考察	52

3.2.4	まとめ	55
3.3	チタニア薄膜によるレジオネラ菌の殺菌	56
3.3.1	はじめに	56
3.3.2	実験	56
3.3.3	結果と考察	58
3.3.4	まとめ	63
3.4	銀ドーブチタニア薄膜によるレジオネラ菌の殺菌	64
3.4.1	はじめに	64
3.4.2	実験	64
3.4.3	結果と考察	66
3.4.4	まとめ	77
3.5	本章のまとめ	78
	引用文献	79

第4章 チタニア／シリカ光触媒の活性評価

4.1	緒言	81
4.2	触媒調製とキャラクタリゼーション	82
4.2.1	チタニア／シリカおよび金属ドーブチタニア／シリカの調製	82
4.2.2	チタニア／シリカのキャラクタリゼーション	83
4.3	チタニア／シリカ光触媒による枯草菌の殺菌	88
4.3.1	はじめに	88
4.3.2	実験	88
4.3.3	結果と考察	92
4.3.4	まとめ	96
4.4	チタニア／シリカ光触媒による農薬の分解	97
4.4.1	はじめに	97
4.4.2	実験	98
4.4.2.1	分解実験方法	98
4.4.2.2	GC/MS による反応生成物の分析	101
4.4.3	結果と考察	103
4.4.3.1	分解実験の結果	103
4.4.3.2	GC/MS による定性分析の結果	110
4.4.3.3	反応物の構造と分解挙動の関係に関する考察	117
4.4.4	まとめ	124

4.5 チタニア／シリカ光触媒によるアセトアルデヒドの分解	125
4.5.1 はじめに	125
4.5.2 実験	126
4.5.3 結果と考察	128
4.5.4 まとめ	141
4.6 本章のまとめ	142
引用文献	143
第5章 総括	145
博士論文に関連する投稿論文リスト	147
謝辞	148

第 1 章 序論

1.1 緒言

「酸化チタン (TiO_2)」は高い屈折率、優れた着色力、白さ、隠ぺい力を持つため、1920 年代より白色顔料として急速に普及し、現在まで塗料、インク、陶磁器、プラスチック、化粧品や食品添加剤など様々な分野で使用されている。また、白色塗料としてだけでなく、触媒活性、紫外線吸収能、光半導性などの機能を持つファインセラミックとして知られている[1]。近年では、その光触媒機能に注目が集まり、環境浄化用の触媒として期待されている。酸化チタン光触媒にバンドギャップに相当する 380nm 以下の紫外線が照射されたとき、電子と正孔が生成する。これらと反応して生成した OH ラジカルなどの活性種は非常に強い酸化力を持ち、周りに存在する有機物を酸化する。この反応機構を利用して有害有機物を酸化分解する研究が行われている[2-5]。酸化チタンの製造は主として、北米、西欧、日本等の顔料メーカーにより、塩素法、硫酸法などで行われている。これらの方法で製造した酸化チタンは塩素や硫酸根が残留することがある。特に光触媒として用いる場合には、反応生成物中に取り込まれ有害な副生成物を生じる可能性もある。市販の光触媒として最も有名な酸化チタンは Degussa 社の P-25 と呼ばれる粉末で、非常に高活性である。酸化チタン光触媒を環境浄化用触媒として実用化するためには粉末状では分離が難しいため、担体上への固定化が必要不可欠であり、現状で完成形はなく、残された研究課題は多い。

一方、遷移金属酸化物をガラスや金属などの基板上にコーティングすることによって得られる薄膜は、基板の性質を画期的に改善し、新しい機能を付与できる。金属酸化物薄膜を調製する方法の一つとして金属アルコキシドを出発原料とするゾルーゲル法がある[6-8]。一般にゾルーゲル法とは、金属アルコキシドに、加水分解に必要な水、溶媒としてアルコール、触媒となる酸やアルカリの混合溶液を調製し、溶液中で加水分解・縮重合を起こさせ、ゾルを経てゲルを生成する方法である。ゾル状の金属酸化物溶液を基板上にコーティングし、ゲル化後に焼成することで大面積の基板上にも均質な薄膜を形成できる。透明な薄膜を得るには塩酸などの酸を添加して加水分解反応速度を制御する必要がある。しかし、この場合、焼成後も薄膜中に塩素(Cl)などの不純物が残存し、これが薄膜の機能低下を引き起こす可能性がある。

本論文では、酸化チタン光触媒の実用化を念頭に、固定化した酸化チタンの調製方法について研究した。チタンアルコキシドを出発原料としてゾルーゲル法を経由した、Cl などの不純物を含まない光触媒の調製を試み、透明酸化チタン薄膜の調製方法を見出した。また、多孔質シリカビーズなどの担体に担持するチタニア/シリカ光触媒や、これらに銀(Ag)あるいは白金(Pt)などの金属を少量ドープしたハイブリッド光触媒を調製し、光触媒活性試験により、その効果を検証した。

1.2 既往の研究

1.2.1 光触媒に関する研究の始まりと反応機構について

1.1 節で述べたように酸化チタンは古くから白色顔料として使用されてきたが、一方で、酸化チタンを含有する塗膜やプラスチックが日光などに長期的に曝露されることで変色や白亜化などの現象が起こることも定性的に認められていた。酸化チタンの光反応性は、本多・藤嶋により光増感電解酸化現象[9, 10]、所謂、「本多・藤嶋効果」が確認されたことにより大きく注目された。この反応は、当時のエネルギー事情と相まって「水からの水素製造」という部分に非常に大きな期待が寄せられた[11-13]。

酸化チタン光触媒の持つ強力な酸化力を有害有機物の分解など環境浄化に利用する研究は1980年代に広まった。酸化チタン光触媒の反応機構は明確にされているわけではないが、一般的に、Fig. 1-1 に示すような機構で進行すると考えられている[14]。

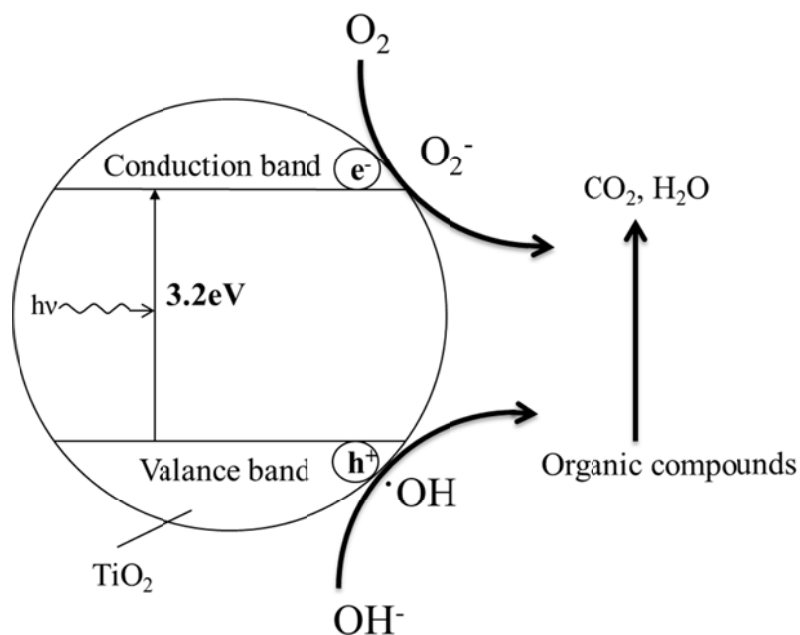
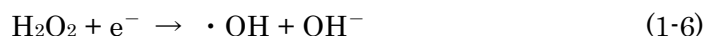
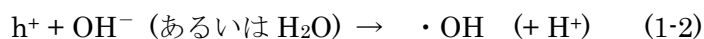
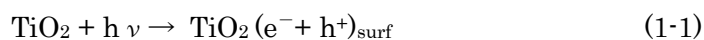


Fig. 1-1 Mechanism of Photocatalysis



TiO_2 表面にバンドギャップ（アナタースの場合、3.2eV）以上の光（約 380nm 以下の紫外線）が照射されると、価電子帯の電子 e^- が励起されて伝導帯に移り、価電子帯には電子の抜けた穴、正孔 h^+ が生成する（式 1-1）。電子と正孔は再結合することもあるが、価電子帯の正孔と酸化チタン表面近傍のヒドロキシイオンあるいは水が反応して、ヒドロキシラジカルが生成する（式 1-2）。一方、伝導帯の電子と酸化チタン表面に存在する酸素が反応してスーパーオキシドアニオンになり（式 1-3）、その後、ヒドロペルオキシドラジカルやヒドロキシラジカルが生じる（式 1-4～1-6）。これらのラジカル活性種は非常に強い酸化力を持ち、これらにより有機物を非選択的に分解し、最終的には CO_2 や H_2O 、簡単な構造の無機物へと分解する。一方、正孔 h^+ により直接酸化分解されるものもあると考えられている。

1.2.2 光触媒の研究動向

上述したように、酸化チタン光触媒による有機物分解など環境浄化プロセスへの応用に
関する研究は 1980 年代後半より急速に広まっていった。Ollis らは[15-17]、粉末の酸化チ
タンを用いて地下水汚染の原因物質とされるトリクロロエチレンなど含塩素有機化合物の
分解反応を行い、Langmuir-Hinshelwood 型の速度式による速度解析を行い酸化チタン光
触媒の反応機構について検討している。Matthew らは[18]、粉末の酸化チタンを懸濁した
系で反応物として構造式中に窒素や硫黄、塩素などの原子を含むものあるいはアミノ基や
ニトロ基などの置換基をもつ有機物に対する分解実験を行い、無機イオン（硝酸イオン、
亜硝酸イオン、アンモニウムイオンなど）から反応機構の解明を目指している。この他に
も 1990 年代は酸化チタン光触媒の反応機構の解明を目指したものが多かった[19, 20]。

筆者らは、これまで酸化チタンを熱反応に利用してきたが[21]、光触媒の酸化作用を環境
汚染物質の無機化に応用する目的で、触媒学会の参照触媒酸化チタンを利用して懸濁系で
の有機物分解試験を開始した[22]。その後、酸化チタン光触媒に関する研究の動向は、気相
中や水中に微量に含まれる有害有機物分解に利用する環境浄化用触媒としての研究へ移行
していった。特に水処理においては光触媒の固定化の必要性が生じ、固定化した光触媒の
調製に関する研究が広まった[23-26]。また、酸化チタン光触媒が非選択的に有機物を分解
することを応用して、有機物の一つとして「細菌」を殺菌する研究が進められていった
[27-29]。酸化チタン光触媒による水中の有機物分解や殺菌処理は有用であることが明らか
になる一方、「製品化」や「事業化」するには技術的な困難が多く、産業用として事業化に
至るケースは非常に少ない。日本においては、宇部興産(株)の光触媒繊維モジュール「アク
アソリューション」シリーズ等が著名である。

酸化チタンが紫外光にしか応答しない欠点を補うため、金属や窒素などの元素をドーブ
して可視光応答の光触媒を調製する研究も進んでいる[30, 31]が、現状で実用化には至って
いない。可視光域に応答域を広げる応用の一つには色素増感太陽電池の開発も含まれ[32,
33]、他にも酸化チタンの励起を超音波で行う研究[34]、ガン治療に利用する研究[35]など
幅広く行われている。立花らは TiO_2 ナノ粒子の懸濁水溶液を超音波で励起させ、皮膚がん
の一種であるメラノーマ細胞にダメージを与える研究[36]を行っているが、2012 年より本
研究で開発したチタニアシリカ透明溶液をナノ粒子溶液として利用している。

1.3 本論文の目的と構成

「酸化チタン」の調製方法は工業化されているプロセスも含めて様々であり、また、光触媒として利用する場合、本来、粉末である酸化チタンを固定化する方法やその担体も様々である。本研究では、酸化チタン光触媒の実用化を念頭に、固定化した酸化チタン（以下、チタニアと称する）の調製方法について研究した。新規な方法として、ゾルーゲル法で調製した、塩素や硫黄などの不純物を含まないチタニア微粒子を用いて、透光性に優れたチタニア薄膜を作製する方法を見出した。また、光触媒として応用する場合、シリカビーズを担体としてチタニアを担持するチタニア／シリカ光触媒も調製した。これらの光触媒の活性を評価するために、近年社会で問題となっているレジオネラ菌や芽胞を形成することで殺菌しにくいと言われる枯草菌などの殺菌を行った。また、化学的な構造と反応性の関係の評価するために、有機物として農薬の分解も行った。さらに、金属をドーピングした光触媒も調製し、金属とチタニア光触媒のハイブリッド効果を検証した。

本論文はチタニア光触媒の調製方法と物性評価、その光触媒活性について論述したものである。本論文は Fig. 1-2 に示すように 5 章で構成されている。第 2 章では、透光性に優れた酸化チタン薄膜およびチタニアシリカ薄膜の新規調製方法について述べる。また、それらの物性についても言及する。第 3 章では、チタニア薄膜を用いた黄色ブドウ球菌、レジオネラ菌の殺菌について述べる。また、殺菌試験ではシャーレ等を用いた実験が一般的であるが、反応管の内壁にチタニアあるいは銀をドーピングしたチタニアをコーティングした光触媒を作製し、循環型の光触媒殺菌装置によりレジオネラ菌の殺菌試験を行った結果についても述べる。第 4 章では、水の大量処理などを想定して、チタニア量を増やした光触媒を調製した。シリカビーズにチタニアを担持したチタニア／シリカ光触媒を調製し、芽胞を有する枯草菌が殺菌可能か検証した。また、有機物分解が可能か検討するために、窒素を含む農薬を取り上げ、その物性と光触媒活性に相関がみられるか検証した。また、白金を担持したチタニア／シリカ光触媒を用いて気相中のアセトアルデヒドの酸化分解を行い、光触媒反応と光触媒装置の光源の熱を利用した熱化学反応とハイブリッド効果を見出した。第 5 章では、以上の結果を総括した。

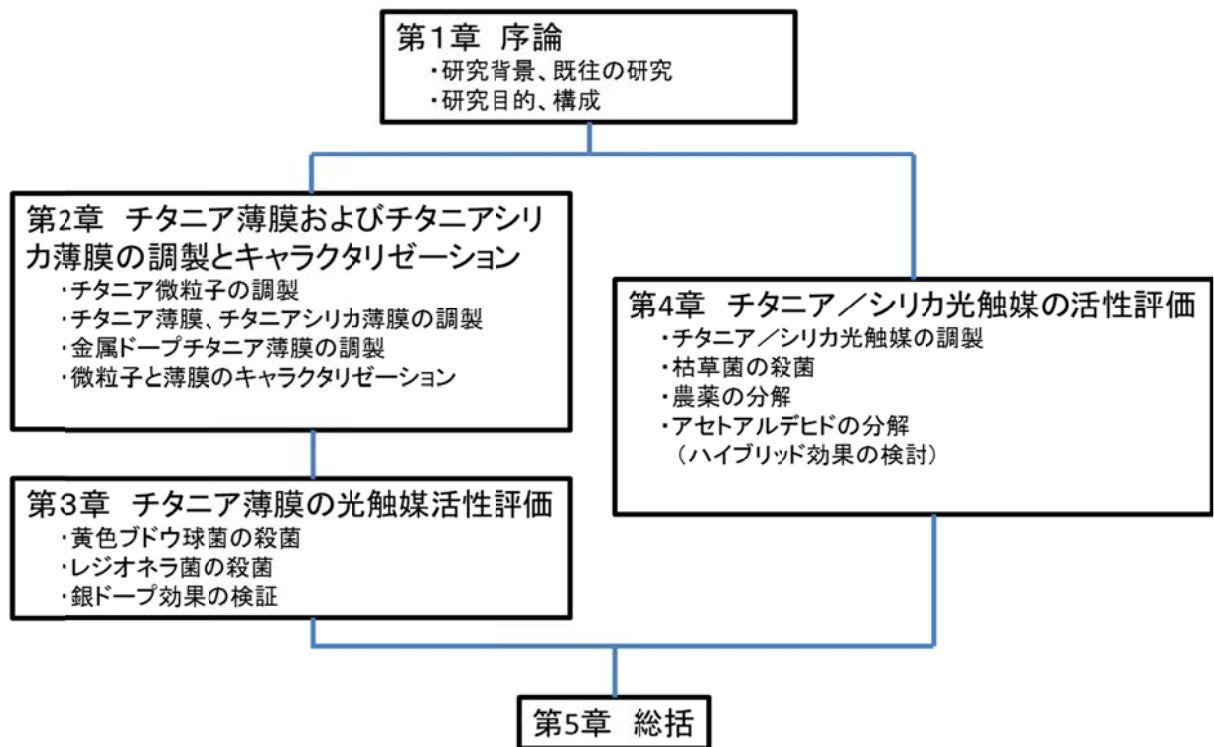


Fig. 1-2 Construction of this dissertation

引用文献

- [1] 清野 学, “酸化チタン 物性と応用”, 技報堂出版 (1991), ISBN 4-7655-0375-5
- [2] M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi, and D. W. Bahnemann, “Environmental applications of semiconductor photocatalysis”, *Chemical Reviews*, 95, 69-96 (1995)
- [3] V. Augugliaro, L. Palmisano, M. Schiavello, A. Sclafani, L. Marchese, G. Martra, and F. Miano, “Photocatalytic degradation of nitrophenols in aqueous titanium dioxide dispersion”, *Applied Catalysis*, 69, 323-340 (1991)
- [4] J.-M. Herrmann and C. Guillard, “Photocatalytic degradation of pesticides in agricultural used water”, *Chemistry*, 3, 417-422 (2000)
- [5] H. Lachheb, E. Puzenat, A. Houas, M. Ksibi, E. Elaloui, C. Guillaud, and J.-M. Herrmann, “Photocatalytic degradation of various types of dyes (alizarin S, crocein orange G, methyl red, congo red, methylene blue) in water by UV-irradiated titania”, *Applied Catalysis B: Environmental*, 39, 75-90 (2002)
- [6] H. Dislich and P. Hinz, “History and principles of the sol-gel process, and some new multicomponent oxide coatings”, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 48, 11-16 (1982)
- [7] N. D.S. Mohallen and M. A. Aegerter, “Multilayer SiO₂ and TiO₂ coatings on glasses by the sol-gel process”, *Journal of Non-Crystalline Solids* 100, 526-530 (1988)
- [8] 作花澄夫, “ゾルーゲル法の科学”, アグネ承風社 (1988), ISBN978-4-900508-12-5
- [9] 藤嶋昭, 本多健一, 菊池真一, “TiO₂ 半導体電極における光増感電解酸化”, *工業化学雑誌*, 72 (No. 1) 108-113 (1969)
- [10] A. Fujishima, and K. Honda, “Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode”, *Nature* 238, 37-38 (1972)
- [11] T. Kawai and T. Sakata, “Photocatalytic hydrogen production from liquid methanol and water”, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 24, 694-695 (1980)

- [12] T. Maruyama and T. Nishimoto, "Hydrogen evolution over a powdered semiconductor photocatalyst", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 30, 1634-1638 (1991)
- [13] K. E. Karakitsou, and X. E. Verykios, "Effect of altermvalent cation doping of TiO₂ on its performance as a photocatalyst for water cleavage", *J. Phys. Chem.*, 97, 1184-1189 (1993)
- [14] 安保正一監修, 高機能光触媒創製と応用技術研究会編集, "高機能な酸化チタン光触媒～環境浄化・材料開発から規格化・標準化まで～", (株)NTS, (2004), ISBN4-86043-062 X
- [15] A. L. Pruden and D. F. Ollis, "Photoassisted heterogeneous catalysis: The degradation of trichloroethylene in water", *J. Catalysis*, 82, 404-417 (1983)
- [16] D. F. Ollis, C.-Y. Hsiao, L. Budiman, and C.-L. Lee, "Heterogeneous photoassisted catalysis: Conversion of perchloroethylene, dichloroethane, chloroacetic acids, and chlorobenzenes", *J. Catalysis* 88, 89-96 (1984)
- [17] C. S. Turchi and D. F. Ollis, "Photocatalytic degradation of organic water contaminants: Mechanisms involving hydroxyl radical attack", *J. Catalysis*, 122, 178-192 (1990)
- [18] G. K.-C. Low, S. R. McEvoy, and R. W. Matthews, "Formation of nitrate and ammonium ions in titanium dioxide mediated photocatalytic degradation of organic compounds containing nitrogen atoms", *Environ. Sci. Technol.*, 25, 460-467 (1991)
- [19] V. Augugliaro, M. J. Lopez-Munoz, L. Palmisano, J. Soria, "Influence of pH on the degradation kinetics of nitrophenol isomers in a heterogeneous photocatalytic system", *Applied Catalysis A: General*, 101, 7-13 (1993)
- [20] K. Okamoto, Y. Yamamoto, H. Tanaka, M. Tanaka, and A. Itaya, "Heterogeneous photocatalytic decomposition of phenol over TiO₂ powder", *Bull. Chem. Soc. Jpn*, 58, 2015-2022 (1985)
- [21] 中野勝之, 小川哲功, "低濃度エタノール蒸気の完全酸化用触媒 Pt-TiO₂/SiO₂ の性能", *化学工学論文集*, 19 (No. 5), 835-839 (1993)

- [22] 大渕英子, 中野勝之, “酸化チタン光触媒の水中有機汚染物質処理プロセスへの応用”, 化学工学シンポジウムシリーズ 62, 49-56 (1998)
- [23] R. W. Matthews, “Photooxidative degradation of coloured organics in water using supported catalysis”, *Water Research*, 25 (No. 10), 1169-1176 (1991)
- [24] S. Horikoshi, N. Watanabe, H. Onishi, H. Hidaka and N. Serpone, “Photodecomposition of nonylphenol polyethoxylate surfactant in a cylindrical photoreactor with TiO₂ immobilized fiberglass cloth”, *Applied Catalysis B: Environmental* 37, 117-129 (2002)
- [25] Y. Chen, and D. D. Dionysiou, “TiO₂ photocatalytic films on stainless steel: The role of Degussa P-25 in modified sol-gel methods”, *Applied Catalysis B: Environmental*, 62, 255-264 (2006)
- [26] M. V. Shankar, S. Anandan, N. Venkatachalam, B. Arabindoo, and V. Murugesan, “Fine route for an efficient removal of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) by zeolite-supported TiO₂”, *Chemosphere*, 63, 1014-1021 (2006)
- [27] M. Bektölet, and C. V. Araz, “Inactivation of *Escherichia coli* by photocatalytic oxidation”, *Chemosphere*, 32, 959-965 (1996)
- [28] A. G. Rincón, and C. Pulgarin, “Photocatalytical inactivation of *E. coli*: effect of (continuous-intermittent) light intensity and of (suspended-fixed) TiO₂ concentration”, *Applied Catalysis: Environmental*, 44, 263-284 (2003)
- [29] A. Pal, S. O. Pehkonen, L. E. Yu, and M. B. Ray, “photocatalytic inactivation of gram-positive and gram-negative bacteria using fluorescent light”, *J. Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 186, 335-341 (2007)
- [30] B. Wawrzyniak, and A. W. Morawski, “Solar-light-induced photocatalytic decomposition of two azo dyes on new TiO₂ photocatalyst containing nitrogen”, *Applied Catalysis B: Environmental*, 62, 150-158 (2006)

- [31] S. N. R. Inturi, T. Boningari, M. Suidan, and P. G. Smirniotis, "Visible-light-induced photodegradation of gas phase acetonitrile using aerosol-made transition metal (V, Cr, Fe, Co, Mn, Ni, Cu, Y, Ce, and Zr) doped TiO₂", *Applied Catalysis B: Environmental*, 144, 333-342 (2014)
- [32] M. S. Liang, C. C. Khaw, C.C. Liu, S. P. Chin, J. Wang, and H. Li, "Synthesis and characterization of thin-film TiO₂ dye-sensitised solar cell", *Ceramics International* 39, 1519-1523 (2013)
- [33] M. Zhu, L. Chen, H. Gong, M. Zi, and B. Cao, "A novel TiO₂ nanorod/nanoparticle composite architecture to improve the performance of dye-sensitized solar cells", *Ceramics International*, 40, 2337-2342 (2014)
- [34] Y. L. Min, K. Zhang, Y. C. Chen, and Y. G. Zhang, "Sonodegradation and photodegradation of methyl orange by InVO₄/TiO₂ nanojunction composites under ultrasonic and visible light irradiation", *Ultrasonics Sonochemistry*, 19, 883-889 (2012)
- [35] J. Xu, Y. Sun, J. Huang, C. Chen, G. Liu, Y. Jiang, Y. Zhao, and Z. Jiang, "Photokilling cancer cells using highly cell-specific antibody-TiO₂ bioconjugates and electroporation", *Bioelectrochemistry*, 71, 217-222 (2007)
- [36] Y. Harada, K. Ogawa, Y. Irie, H. Endo, L. B. Feril Jr., T. Uemura, and K. Tachibana, "Ultrasound activation of TiO₂ in melanoma tumors", *J. Controlled Release*, 149, 190-195 (2011)

第 2 章 チタニア薄膜およびチタニアシリカ薄膜の調製とキャラクターゼーション

2.1 緒言

第 1 章で述べたように、光触媒の研究では、主として Degussa 社が製造する P-25 と呼ばれる酸化チタンが用いられている。これは、アナタース構造とルチル構造が 7:3 の比で混合された、粒径数 nm の白色粉体であり、光触媒活性は世界最高と言われている。しかし、液相反応で使用する場合、その性状より、処理後に固液分離し光触媒を回収する必要がある等の欠点を有し、実用的な利用には至っていない。

本研究では、光触媒の実用化を念頭に、固定化した酸化チタン（以降、チタニアと称する）の調製方法を検討した。一般に「ゾルーゲル法」と呼ばれる方法を用いた。ゾルーゲル法は、1970 年頃にドイツ（当時の西ドイツ）の Schott 社の H. Dislich [1, 2] やフランスの Teichner ら[3]によるものが最初とされる。日本では、1980 年代に作花らの研究により大きく進展した[4, 5]。ゾルーゲル法の概要を Fig. 2-1 に示す。

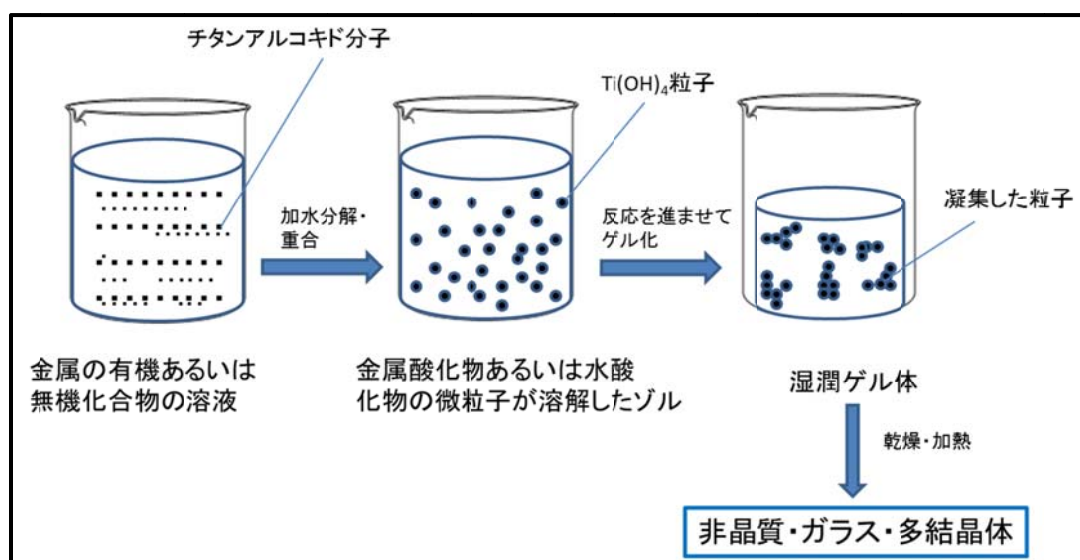


Fig. 2-1 The outline of sol-gel method

ゾルーゲル法は、金属の有機あるいは無機化合物の溶液から出発し、溶液中で化合物の加水分解・重合によって溶液を金属酸化物または水酸化物の微粒子が溶解したゾルとし、さらに反応を進ませてゲル化し、できた多孔質のゲルを加熱して非晶質、ガラス、多結晶体を得る方法の総称である。本研究では、チタンのアルコキシドであるチタンテトライソプロポキシドを出発原料として、加水分解・縮重合により、水酸化チタンを経由して、酸化チタンを得る。原料には、(例えば、四塩化チタンや硫酸チタンのように) 塩素も硫黄も含まないため、触媒毒となる元素を含まず、調製時に生成物の水洗プロセスを省くことができるため、有害な廃液も生じない。反応開始時の反応成分の組成比や反応温度により、生成した酸化チタンの結晶型などの性質を制御できる。一般に水の比率が高い場合や高温では結晶成長が起こりやすく、低温や水の組成が低い場合には、アモルファス（非晶質）微粒子が生成する[6]。アモルファス微粒子は高い固体酸性を有し、過酸化水素水中に容易に溶解する。本章では、この性質を利用した水性チタニア溶液およびチタニアシリカ溶液の調製方法および、これらの溶液をコーティングした透明薄膜の調製方法、ニッケル、銀などの金属をドーピングした薄膜の調製方法や膜厚制御方法について述べる。調製したチタニア微粒子、透明チタニア薄膜、チタニアシリカ薄膜、金属ドーピングチタニア薄膜について、それぞれの物性を調査した。

2.2 チタニア薄膜およびチタニアシリカ薄膜の調製[6, 7, 8]

2.2.1 アモルファスチタニア微粒子の調製方法

チタニア微粒子の調製方法のフローチャートを Fig. 2-2 に示す。チタンテトライソプロポキシド (TIP, $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$, キシダ化学㈱) と 2-プロパノール (IPA, $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$, 和光純薬工業㈱) を所定のモル比 ($\text{TIP}/\text{IPA}=1/5$) で混合し、密閉状態にて 278K、2 時間の攪拌後、 $\text{IPA}/\text{H}_2\text{O}=5/4$ で混合した IPA/ H_2O 混合溶液を加えて反応させた ($\text{TIP}/\text{IPA}/\text{H}_2\text{O}=1/10/4$ の混合比のときアモルファス状態のチタニアが得られる)。反応速度は速く H_2O を加えると直ちに白色微粒子が生成する。反応速度が速すぎると温度制御が困難となるので反応温度を 278K に設定した。白色懸濁液を吸引濾過後、373K で 20 時間、通気乾燥後、めのう乳鉢で粉砕して白色のアモルファスチタニア微粒子を得た。遠心沈降法により測定した二次粒子の平均粒子径は $1.71\ \mu\text{m}$ 、また実測した BET 表面積 $735\text{m}^2/\text{g}$ 、真密度 $2.00\text{g}/\text{cm}^3$ から平均一次粒子径は数 nm 程度と推算できる。得られたアモルファスチタニア微粒子については、赤外分光法 (フーリエ変換赤外分光装置 FT-IR1600 シリーズ、㈱パーキンエルマー) および UV-vis 拡散反射分光法 (マルチパーパス自記分光光度計 MPS-2000、㈱島津製作所) によりキャラクタリゼーションを行った。結果を 2.3.1 項に示す。

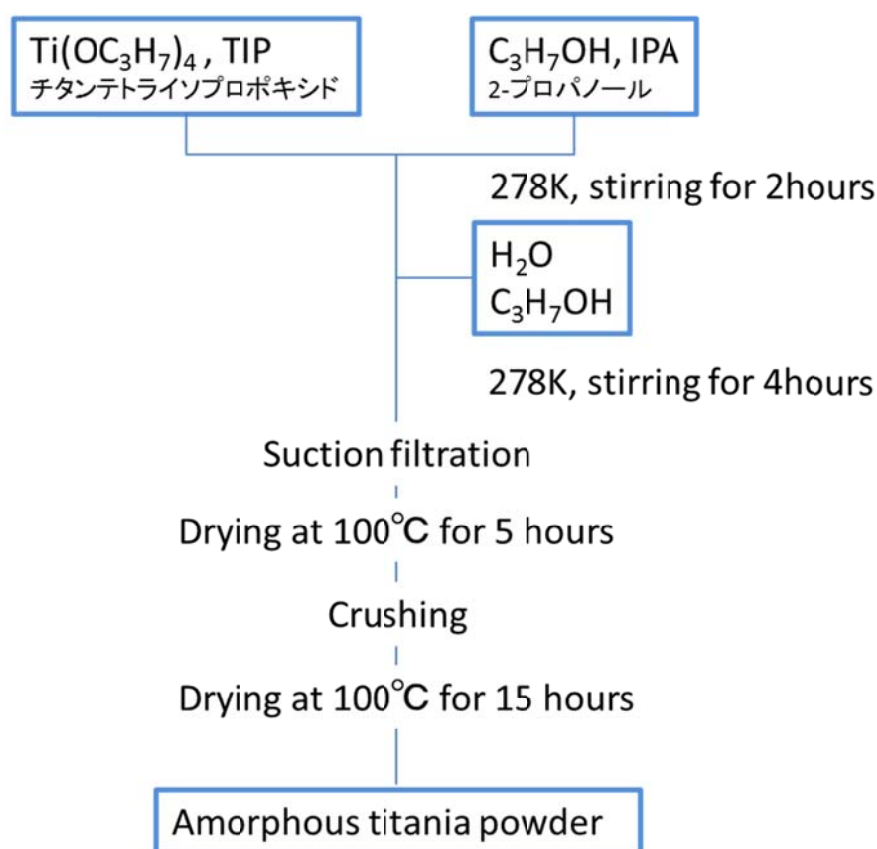


Fig. 2-2 Block diagram of preparing amorphous titania powder

2.2.2 チタニアおよびチタニアシリカ薄膜の作製[9]

2.2.1 で調製したアモルファスチタニア微粒子を過酸化水素水 (31wt%, 三菱瓦斯化学㈱あるいは 30wt%, 和光純薬工業㈱) に溶解させてコーティング溶液を調製した。溶液調製フローチャートを Fig. 2-3 に示す。所定量のアモルファス微粒子を秤取し、これに 31wt% 過酸化水素水 10mL を加えて、293K の恒温槽中で攪拌すると、白色の粒子は気泡を発生しながら溶解し、黄色の沈殿物を生成するか、透明あるいは不透明のゲル体となる。ここまでの操作を「一次処理」と呼ぶ。一次処理において、透明なゲル体を生成したものについて、さらに所定量の過酸化水素水を加えて 0.5 時間攪拌した。これを「二次処理」と呼ぶ。得られた黄色透明の溶液をチタニアコーティング溶液として使用した。また、アモルファスチタニア微粒子に過酸化水素を加えた一次処理後、テトラエチルオルトケイ酸 (TEOS, 和光純薬工業㈱) を所定のモル比 ($\text{Ti/Si}=1/0\sim 1/9$) になるように添加し、同様のプロセスを経ることでチタニアシリカコーティング溶液を得ることができる。

薄膜の基板として用いるスライドガラスは、2-プロパノールで超音波洗浄を行い、ステンレスは 2% アルカリ脱脂剤水溶液を用いて室温で 2 時間の浸漬脱脂洗浄、水洗、酸洗、さらに 35% 硝酸水溶液を用いて室温で 1 時間の不動態化処理を行った後、ともに水洗、乾燥して使用した。薄膜はこの基板をコーティング溶液に浸漬し、所定の速度で引き上げ、室温で 30 分乾燥後、ガラス基板に関しては 373~737K、ステンレス基板に関しては 373~973K で焼成して作製した。膜厚を増加させるときには上述の操作を繰り返した。作製した透明チタニア薄膜は赤外分光法および X 線回折によってキャラクタリゼーションを行った。結果を 2.3.2 項に示す。

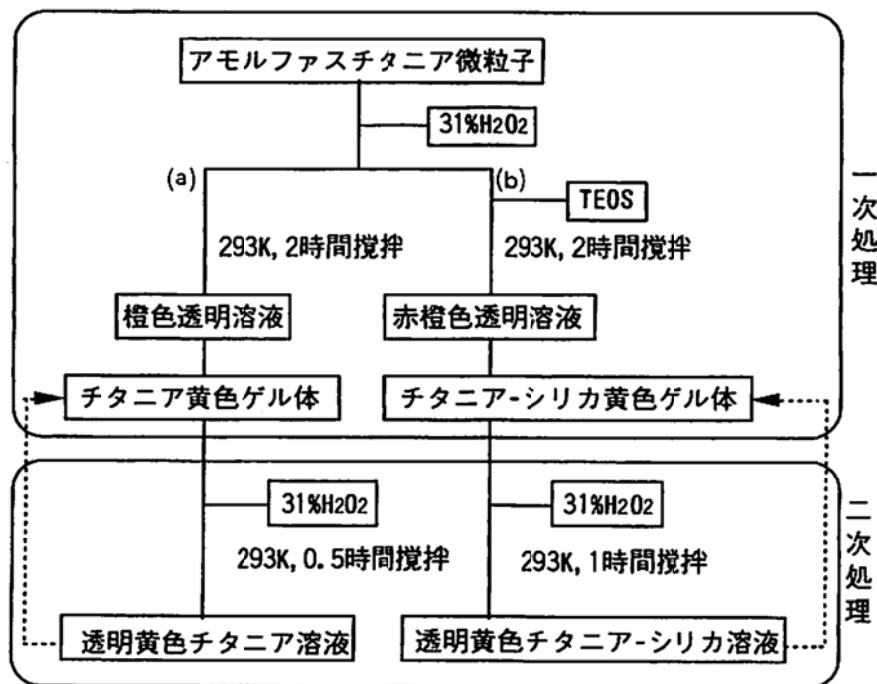


Fig. 2-3 Block diagram of preparing titania and titania-silica solution

2.2.3 ニッケル、銀など金属をドーピングしたチタニア薄膜の調製

金属をドーピングした透明なチタニア溶液を調製するために、試行錯誤的に金属塩を混合した。アモルファスチタニア微粒子に金属塩をあらかじめ混合して、過酸化水素と反応させても溶解は起こらず、不透明な沈殿物を形成した。この沈殿物にさらに過酸化水素水を加えても透明な溶液は得られなかった。一方、2.2.2の一次処理の過程で金属塩を添加すると透明な溶液が得られる場合があった。このことについて、酢酸ニッケル、硝酸ニッケル、硫酸ニッケルを用いて透明な金属ドーピングチタニア溶液を調製する方法を検討し、その後、酢酸銅および酢酸銀を用いて、各種金属をドーピングした透明チタニア薄膜を調製した。

2.3 チタニア微粒子および透明チタニア薄膜のキャラクタリゼーション

2.3.1 アモルファスチタニア微粒子の調製とキャラクタリゼーション

本研究で用いた TIP を原料としたゾルーゲル法では、次の式 2-1 および 2-2 のような加水分解・縮重合反応によってチタニアが形成される。



Fig. 2-2 に示した方法でチタニア微粒子を調製した過程を Fig. 2-4 に写真で示す。(a)は、出発原料の TIP と IPA を混合した様子、(b)は、これに IPA 水溶液を添加し、加水分解・重合後ゾルになった状態、(c)は、調製したチタニア微粒子である。得られたチタニア微粒子の赤外拡散反射スペクトルを Fig. 2-5 に示す。結晶性のチタニア微粒子と比較するために日本触媒学会提供の参照触媒 JRC-TIO-2 (アナタース) および JRC-TIO-3 (ルチル) のスペクトルも併記する。JRC-TIO-3 (ルチル) では、 900cm^{-1} にピークを示し、JRC-TIO-2 (アナタース) では 935cm^{-1} にピークがみられる。これらの吸収ピークは Ti-O-Ti の伸縮振動によるものと考えられる。また、JRC-TIO-3 (ルチル) では 460cm^{-1} と 370cm^{-1} に弱い吸収を示し、JRC-TIO-2 (アナタース) では $370\sim 400\text{cm}^{-1}$ に弱い吸収がみられる。これらも Ti-O-Ti の伸縮振動によるものと考察した。一方、本研究で調製したチタニア微粒子のスペクトルは結晶性のものと比較してブロードであり、 990cm^{-1} にピークを示した。既往の研究[7]で X 線回折法によりアモルファス性状であることが確かめられたチタニア微粒子において、このようなスペクトルが示されており、本研究で調製したチタニア微粒子はアモルファス性状であると推察した。この 990cm^{-1} のピークは Ti=O の伸縮振動によるものと考えられる。

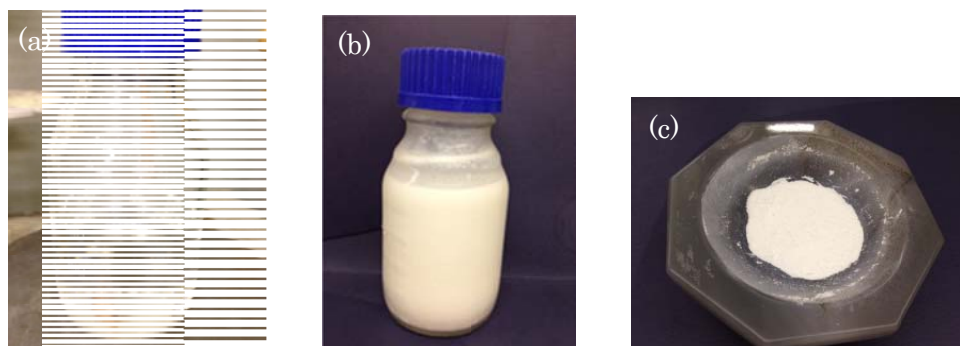


Fig. 2-4 Photograph showing the appearances of titania preparation. (a) Mixture of TIP and IPA, (b) sol of TiO_x , and (c) powder of TiO_2 .

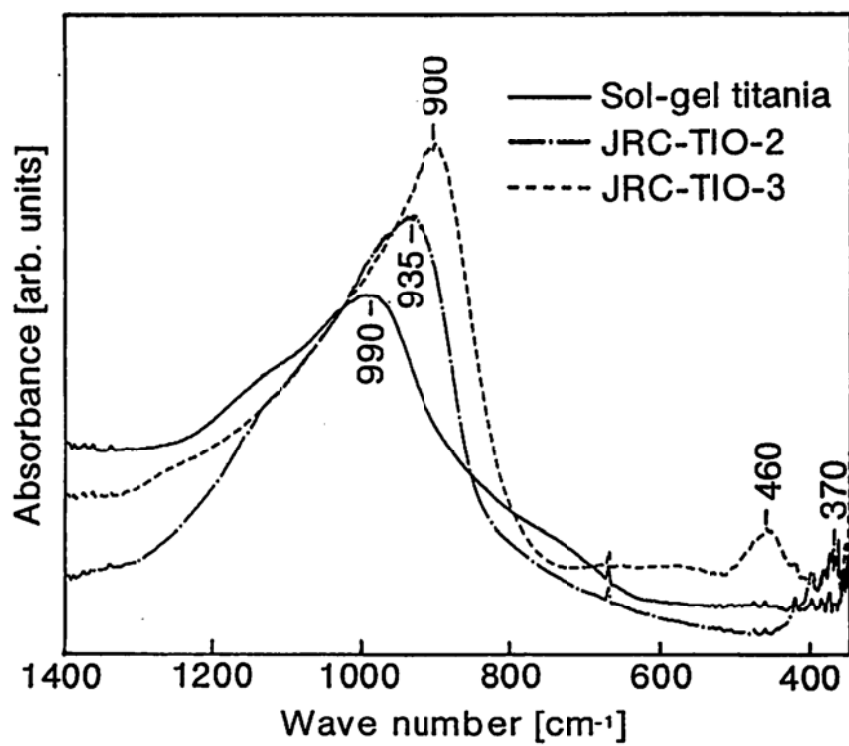


Fig. 2-5 FT-IR DRS of titania powder

次に、紫外－可視拡散反射分光光度法によるチタニア微粒子のスペクトルを Fig. 2-6 に示す。結晶性のチタニアと比較して、本研究で調製したチタニア微粒子は基礎吸収端（吸収ピークの接線の傾きとベースラインの交点）の位置が低波長側にシフトしている。この基礎吸収端波長 λ から、以下の式 2-3 により算出した光学ギャップエネルギー E を Table 2-1 に示す。

$$E = h\nu = hc/\lambda = 1239.85/\lambda \quad (2-3)$$

結晶性のチタニア（JRC-TIO-2 および JRC-TIO-3）の値は、バンドギャップエネルギー値（アナタース：3.23 eV、ルチル：3.02 eV）と一致しており、この方法で光学ギャップエネルギーを求めることは有効であると考えた。一般に、アモルファスチタニアは、結晶性のチタニアより大きい値を持つといわれており、本研究で調製したチタニア微粒子の光学ギャップエネルギーは 3.32 eV であることからアモルファス性状であると考えられる。このように赤外拡散反射スペクトル（FT-IR DRS）や紫外・可視拡散反射スペクトル（UV-Vis DRS）を測定することで、X 線回折でなくてもチタニアの結晶性が推察できる。これは、後述するチタニア薄膜等の結晶性を判断する場合等に有用である。

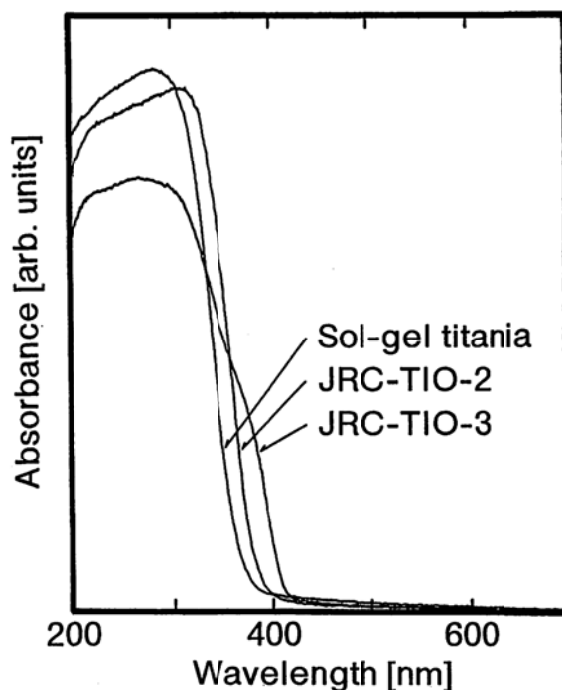


Fig. 2-6 UV-Vis DRS of titania powder

Table 2-1 Gap energy of titania powder calculated from wavelength of absorbance edge

試料	基礎吸収端波長	光学ギャップエネルギー
	[nm]	[eV]
本研究で調製したチタニア	374	3.32
JRC-TIO-2 (アナタース)	381	3.25
JRC-TIO-3 (ルチル)	410	3.02

一方で、本研究で調製したチタニア微粒子を 373～1073K で 1 時間焼成し、XRD 測定を行った。得られた XRD パターンを Fig. 2-7 に示す。焼成温度 473K 以下のチタニア微粒子ではチタニア特有の回折ピークは全く見られなかったことより、アモルファス状態であり、上述の分析結果を支持するものとなった。573K 以上の焼成で、アナタース結晶特有のピーク $2\theta = 25, 38, 48, 53, 55^\circ$ 付近に観察され、これはそれぞれ(101), (004), (200), (105), (211)面に相当する。873K 以上での焼成でルチル結晶特有のピークが $2\theta = 28, 36, 41, 54, 57^\circ$ 付近に観察され、それぞれ(110), (101), (111), (211), (220)に相当する。873K で焼成したチタニア微粒子にはアナタース結晶とルチル結晶に由来する両方のピークが観察され、両者が混在した状態にあること、973K で焼成したチタニア微粒子についてはアナタース結晶のピークが完全に消失しルチル結晶であることがわかる。本法で調製したチタニア微粒子が、一般に報告されている 1188K [10]より低温でルチル化する(873K 以上の焼成でルチル化が始まり、973K では完全にルチルに転移する)理由として、チタニア微粒子の粒子径が非常に小さいためと推察した。

一般にアナタースおよびルチルの結晶性チタニアは、弗酸、熱濃硫酸および溶融アルカリ塩以外の酸、アルカリ、水、有機溶剤などには溶解しないといわれている。一方、アモルファス性状の場合、硫酸、塩酸、過酸化水素水などに溶解することが知られている。本研究で調製したチタニア微粒子は、上述のようにアモルファス性状であると推察したが、その溶解性について、硫酸(10N、石津製薬㈱)、塩酸(10N、石津製薬㈱)、過酸化水素水(31wt%、三菱瓦斯化学㈱)を用いて検討した。各チタニア微粒子 0.1g に対し、硫酸、塩酸、過酸化水素水 50mL を加えて攪拌した(室温)あとの挙動を Table 2-2 にまとめた。アナタースおよびルチル結晶のチタニア微粒子は、いずれの試薬に対しても溶解しなかった。本研究で調製したチタニア微粒子を過酸化水素水に加えると、白色の微粒子は黄色に変化し、気泡を発生しながら溶解した。この溶液は黄色であった。硫酸や塩酸に対しても微粒子は溶解し、無色の溶液を形成した。以上より、本研究で調製したチタニア微粒子がアモルファス性状であることが確かめられた。

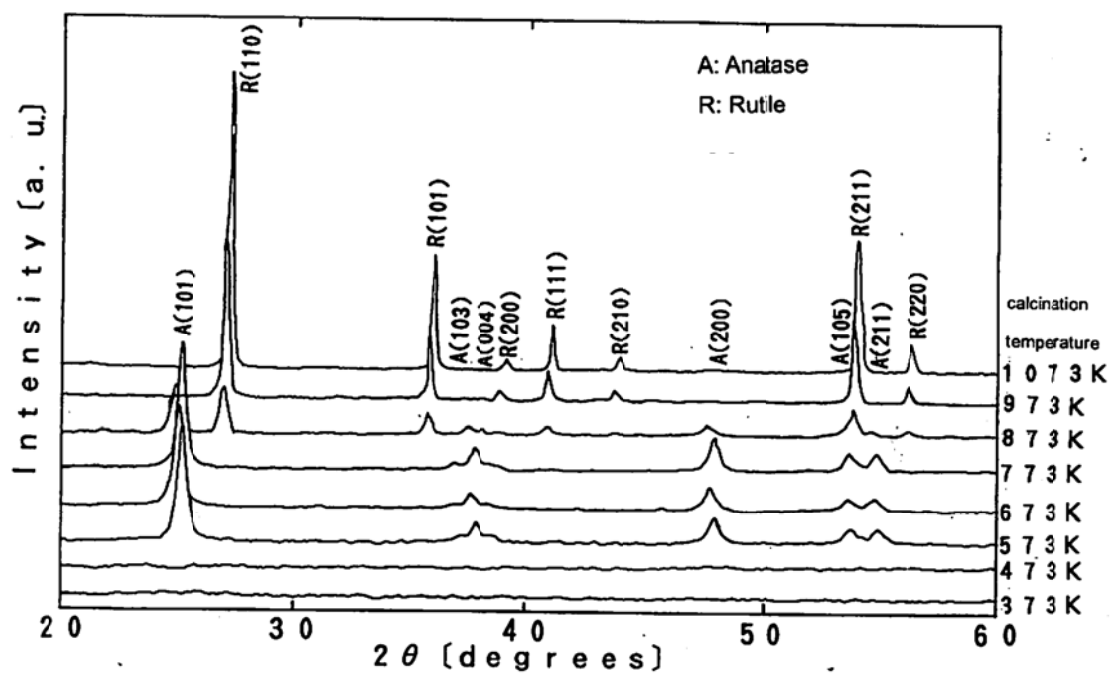


Fig. 2-7 XRD pattern of titania powder calcined at various temperature

Table 2-2 Dissolubility of titania powder into H_2O_2 , H_2SO_4 , and HCl

試料	溶解性		
	H_2O_2	H_2SO_4	HCl
チタニア微粒子	○	○	○
JRC-TIO-2 (アナターズ)	×	×	×
JRC-TIO-3 (ルチル)	×	×	×

2. 3. 2 透明チタニア薄膜およびチタニアシリカ薄膜の調製とキャラクタリゼーション

前項で明らかになったアモルファスチタニア微粒子の性質を利用してコーティング溶液の調製および薄膜の作製を行った。アモルファスチタニア微粒子に 10、20、31wt%の過酸化水素水を加える（一次処理）と Fig. 2-8 および Fig. 2-9 (a)～(c)の写真に示すように過酸化水素濃度によって溶解の状態に差が認められた。

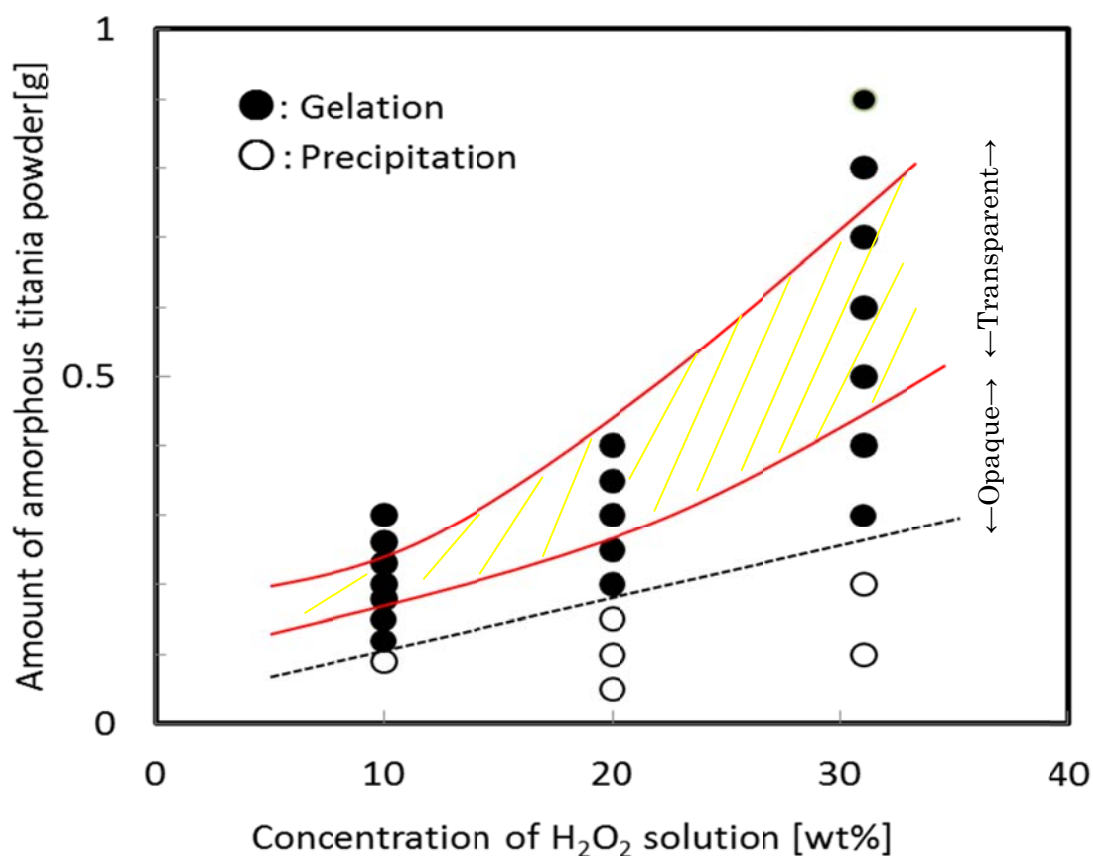


Fig. 2-8 Performance of titania solution (primary treatment)

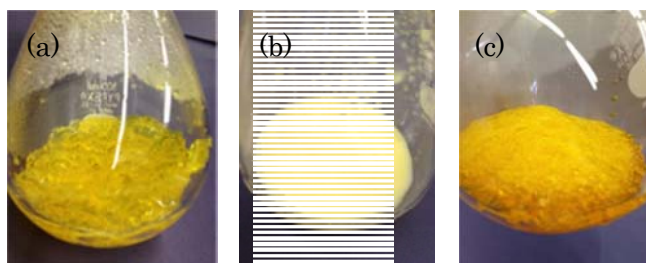
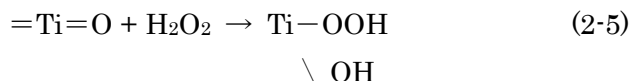
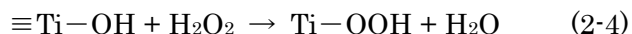


Fig. 2-9 Photograph showing the appearances of titania after addition of H₂O₂ solution. (a) Yellow transparent gel shown with the slash, (b) opaque solution, and (c) gel including remain of titania powder.

Fig. 2-8 中に示す過酸化水素水濃度のもとでは、斜線で示した領域で透明な黄色ゲル体を得られた (Fig. 2-9 (a)参照)。この発色は、粒子表面に化学吸着した過酸化物種 ($-OOH$) によるものと考えられ[11]、チタニア微粒子の表面に存在する $-OH$ 基あるいは $=O$ 基と過酸化水素の反応 (式 2-4 および 2-5) [12, 13]



によって形成されると推察した。アモルファスチタニアは粒径数 nm オーダーの超微粒子の集合体 (粒径数 μm) であるため、反応は粒子外表面から内部に向かって進行する。過酸化水素の分解反応による大きな発熱と生成した気泡の急膨張による効果で、粒子は分散され数 nm オーダーの超微粒子分散系を形成し、溶液は透明になる。斜線の領域よりチタニア微粒子の量が少ない条件では、溶解の速度が低いため粒子が分散する前に、生成した過酸化物種がゲル化し、不透明な黄色のゲル体や沈殿物を生成すると推察した (Fig. 2-9 (b))。また、多量のチタニア微粒子を加えた場合には反応に関与する過酸化水素が不足するため、ゲル体中にチタニア微粒子が残存していることが確認された (Fig. 2-9 (c))。これらのことから、一次処理が溶液の透明化に重要なプロセスであることがわかった。透明溶液がゲル化するまでの時間は、2～3.5 時間と非常に短く、発生する気泡のため均一な膜が得られず、コーティング溶液として使用できなかった。そこで、一次処理により得た生成物にさらに 31wt% 過酸化水素水を加えて攪拌し、二次処理を行った。一次処理において得られた透明ゲルは、水素結合やファンデルワールス力のような比較的弱い化学結合で構成されていると考えられ、二次処理によってゲルを解こうし、再度分散することで透明な溶液が得られた。この溶液はある時間が経過すると気泡の発生がみられなくなる。この時点で溶液は pH2～3 と強い酸性を示すため、これにアンモニア水溶液 (25%、和光純薬工業株) 数滴を加えて pH を調整することにより、中和されたコーティング溶液を得た。

以上より、一次処理として、アモルファスチタニア 0.5～0.7g に対して、31wt% 過酸化水素水 10mL を加えて透明ゲルを得たあとに、二次処理として、過酸化水素水 50～100mL の過酸化水素水を加えれば、透明なコーティング溶液が得られることがわかった。二次処理における過酸化水素水の添加量によって溶液のチタニア濃度や粘度を調整できる。以降の実験においては、アモルファスチタニア 1.0g に対して、過酸化水素水 20mL を加えて一次処理を行い、その後、120mL 加えたものを基本組成として扱う。この溶液のチタニア濃度は TiO_2 換算で 0.6% である。

一方、チタニアにシリカを加えたチタニアシリカについても、本法 (Fig. 2-3) で調製すると、モル比 $\text{Ti/Si}=1/0\sim 1/9$ の広い範囲で透明な溶液を得ることができた。一般的なゾル-ゲル法で得られるチタニア-シリカは乳白色を呈し、また相分離などにより均一な組成とならない場合が多い。前述した過酸化水素の分解反応による効果で、チタニアおよびシリカが溶液中に高分散され透明なチタニアシリカ溶液を得ることができたと推察した。溶液中のチタニアおよびシリカの状態について考察するために溶液をゲル化させ乾燥して、フレーク状のチタニアシリカ複合酸化物を得た。これを FT-IR DRS および UV-Vis DRS にて分析を行った。結果を Fig. 2-10 および 2-11 に示す。FT-IR DRS では、シリカおよびチタニア単独のスペクトルにはない吸収ピークが $960\sim 970\text{cm}^{-1}$ と 770cm^{-1} 付近に認められ、これが Ti-O-Si の結合に関連するピークと考えられる。Fig. 2-5 で示したようにアモルファスチタニアについても Ti=O に帰属すると考えられる吸収ピークが 990cm^{-1} に現れるが、Fig. 2-10 におけるピークは Ti の比率が上昇するにつれピークが低くなる。したがって、チタニアに帰属するものとは考えにくい。以上より、 $960\sim 970\text{cm}^{-1}$ のピークは Ti-O-Si の伸縮振動によるものと判断した。また、チタニアの大部分はチタニア-シリカ結合を形成せず、チタニアとして存在する可能性が示唆された。一方、UV-Vis DRS では Fig. 2-11 に示すように基礎吸収端はシリカ含有率が増すにつれて高エネルギー側にシフトするが、シフトの割合はそれほど大きくない。本法で調製したチタニアシリカ中の Ti-O-Si 結合は部分的で、全体に及ぶわけではないと推察される。

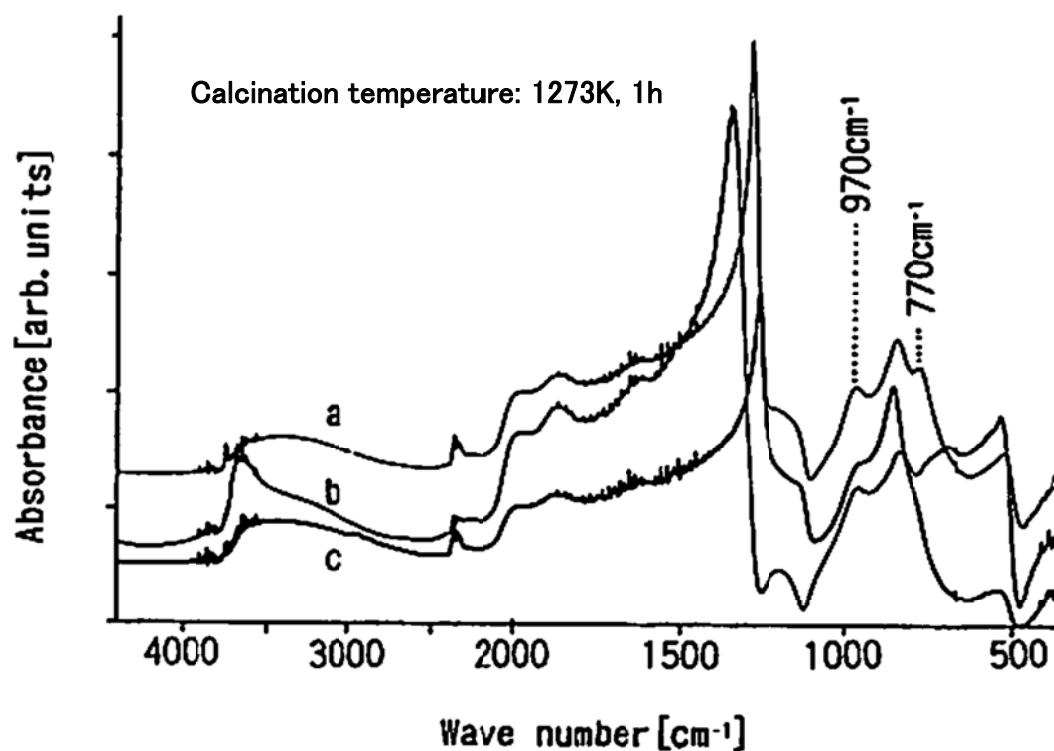


Fig. 2-10 FT-IR DRS of titania-silica flakes

(a; Ti/Si=1/1, b; Ti/Si=1/9, c; Ti/Si=1/0.5)

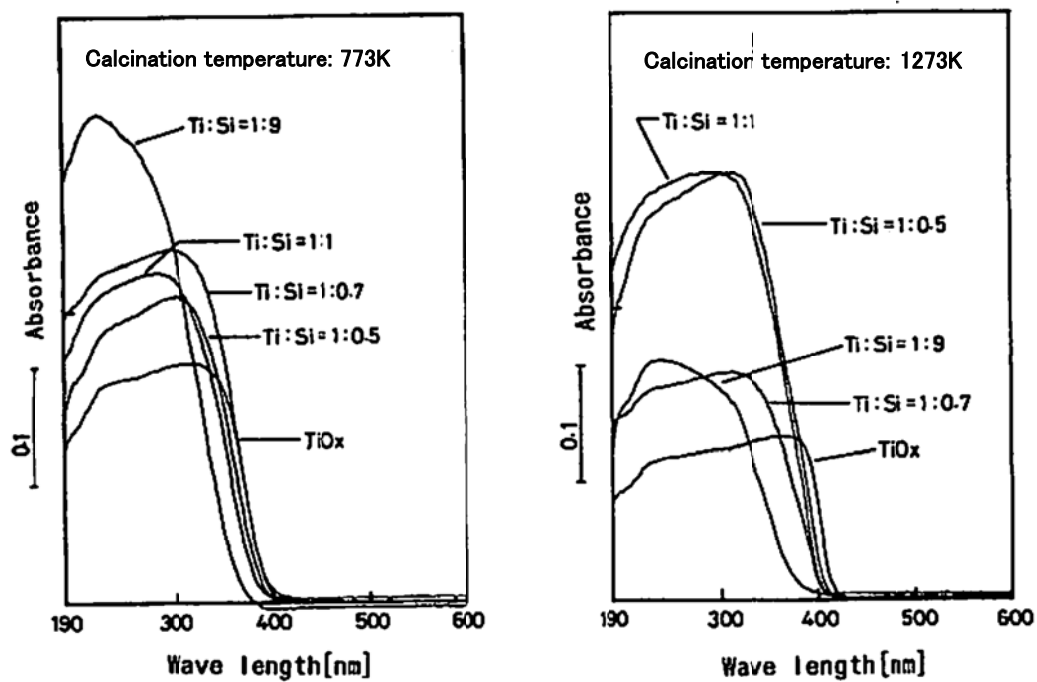


Fig. 2-11 UV-vis DRS of titania-silica flakes

次に、これまで述べてきたような特徴をもつ透明なチタニアおよびチタニアシリカ溶液を用いて薄膜の作製を行い、薄膜の物性に関する種々の検討を行った。

基本組成のチタニア溶液を洗浄したガラス基板上にディップコーティングし、473～773K で焼成した薄膜の XRD パターンを Fig. 2-12 に示す。焼成温度 573K 以上で $2\theta = 25, 38, 48^\circ$ 付近に強い回折ピークがみられる。これは粉末状のチタニアのアナタース結晶の (101), (004), (200) に対応しており、573K という比較的低温で薄膜の結晶化が始まっていることがわかる。石英基板上にチタニア溶液をディップコーティングし、更に高温で焼成し結晶の成長を観察した結果を Fig. 2-13 に示す。焼成温度 1073K 以上でルチルへの転移が観察されたが、一方で、1273K においてもアナタース結晶特有の(101)に由来する回折ピークは消失せず、薄膜の状態ではアナタースからルチルへの結晶構造の転移が妨げられる可能性が示唆された。これはガラス（石英）基板と薄膜の界面を通して、高温焼成時に基板成分の Si が薄膜中に拡散し、チタニアの結晶化を阻害したためと推察した。

ガラス基板上に作製したチタニア薄膜の強度は JIS 鉛筆硬度法[14]を参考にし、6B～9H の鉛筆による引っ掻き傷が基板に達したかを顕微鏡で確認して求めた。573K 以上で焼成したチタニア薄膜の鉛筆硬度値はいずれも 9H 以上の値を示し、硬度の高い膜が得られることがわかった。これは XRD などの結果から推察して結晶化の進行によるものと判断した。

種々の焼成温度で作製したステンレス基板上的チタニア多層膜についての FT-IR DRS を Fig. 2-14 に示す。ガラス基板の場合にみられる基板自体による大きな吸収はなく、良好なスペクトルが得られた。焼成温度 473K でのスペクトルはブロードであるが、573K 以上では 850cm^{-1} 付近に鋭いピークが現れる。アモルファスチタニア微粒子の結晶化によっても FT-IR DRS におけるピークのシャープ化[15]がみられ、前述したチタニア薄膜の XRD の結果と一致することから、結晶化の進行による Ti-O-Ti の伸縮振動に帰属するものと考えられる。また、チタニア薄膜の原子間力顕微鏡(AFM)による表面形態の観察結果を Fig. 2-15 に示す。(a)が 773K で焼成したチタニア薄膜、(b)が 1473K で焼成したチタニア薄膜の表面である。(a)は表面が平滑であるのに対し、(b)は多数の亀裂が生じている。前述の XRD の結果より、1273K で焼成したチタニア薄膜においてルチル化が始まっており、1473K という高温での焼成によるルチル化に伴う膜の収縮に起因すると推察している。

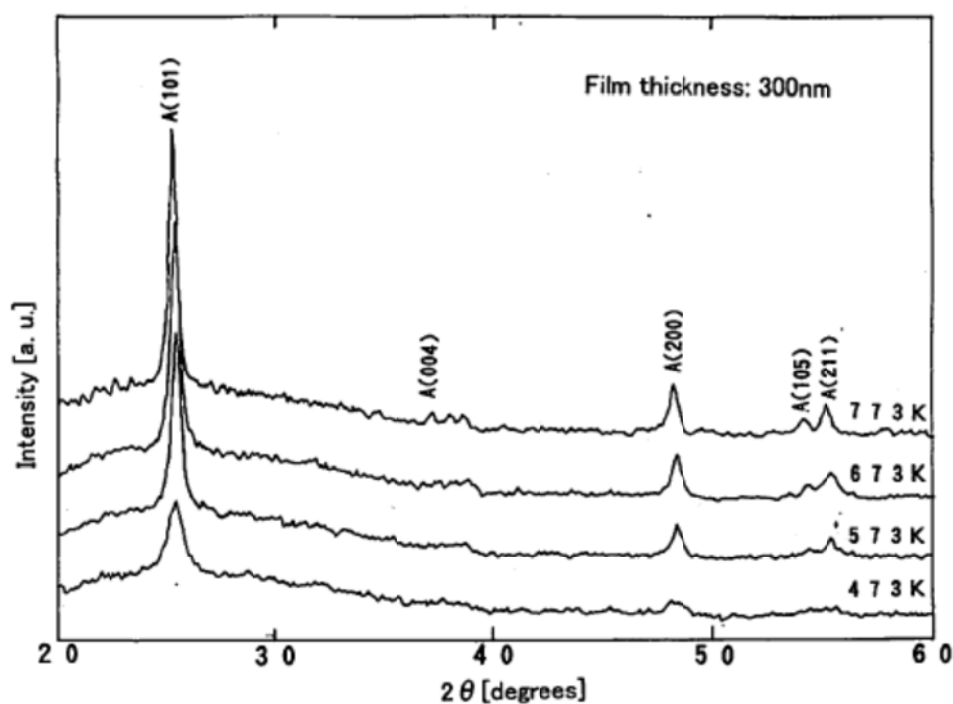


Fig. 2-12 XRD spectra of titania thin films on glass plate at various calcination temperatures (473~773K)

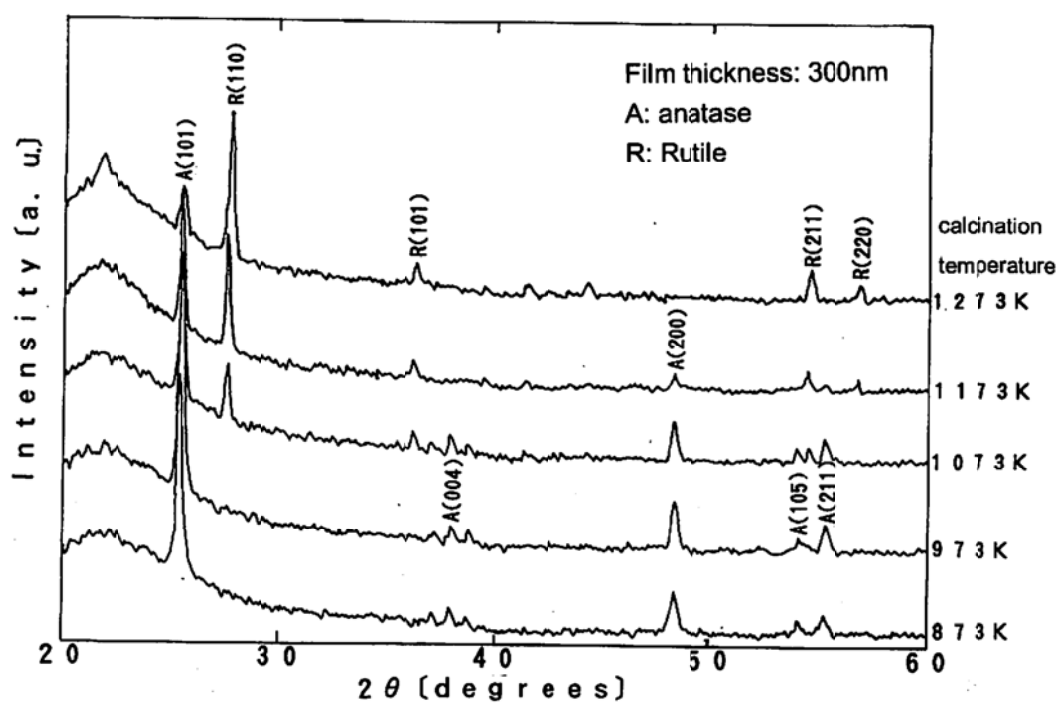


Fig. 2-13 XRD spectra of titania thin films on quartz glass plate at various calcination temperatures (873~1273K)

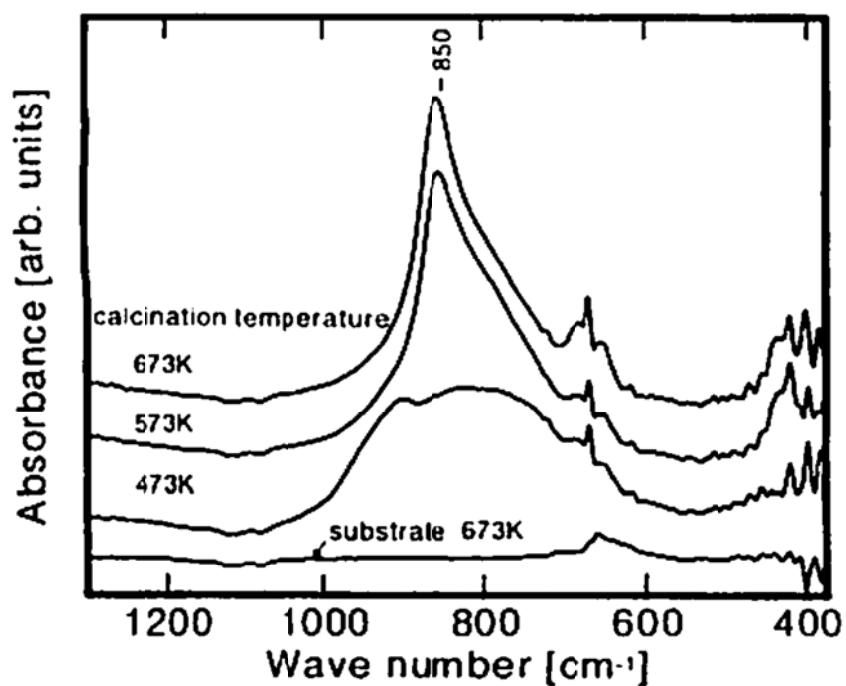


Fig. 2-14 FT-IR DRS of titania thin films on stainless steel at various calcination temperature

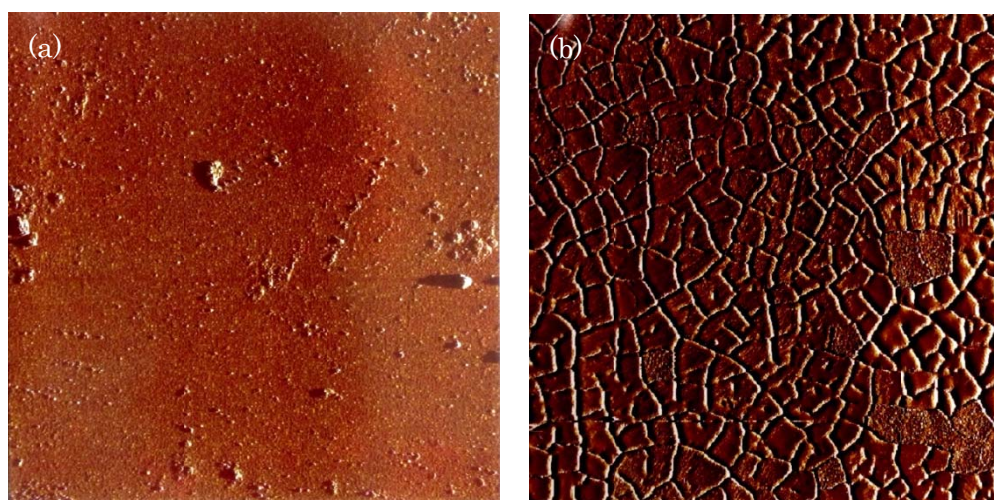


Fig. 2-15 AFM image of titania thin film (a) calcined at 773K, and (b) calcined at 1473K

次に、チタニア薄膜を 10N の塩酸、硫酸に浸漬し、その前後の UV-vis スペクトルを観察することで、薄膜の耐酸性について検討した。未焼成～473K で焼成した薄膜は 24 時間以内に硫酸、塩酸に溶解した。例として、473K で焼成したガラス基板上的チタニア薄膜の塩酸処理前後の透過スペクトルを Fig. 2-16 (A)に示す。図中の(b)は酸処理後のスペクトルであるが、ガラス基板のスペクトル(c)と重なっており、薄膜が完全に溶解したことを示している。同様に焼成温度 773K のチタニア薄膜のスペクトルを Fig. 2-16 (B)に示す。この薄膜では 24 時間の酸処理前後で透過スペクトルにわずかな変化しかみられず、さらに 7 日間酸に浸漬しても薄膜の状態に変化はなかった。Fig. 2-12 の XRD パターンより明らかなように 773K で焼成したチタニア薄膜は完全に結晶化しており、これが耐酸性を向上させたと考えた。焼成温度 573～673K で得た薄膜は塩酸には 24 時間以内に溶解し、硫酸中では徐々に溶解し、3 日後には基板より剥離した。この焼成温度領域ではアナターズへの結晶化が十分に進行しておらず、アモルファス状態とアナターズ結晶が混在しているためと推察した。

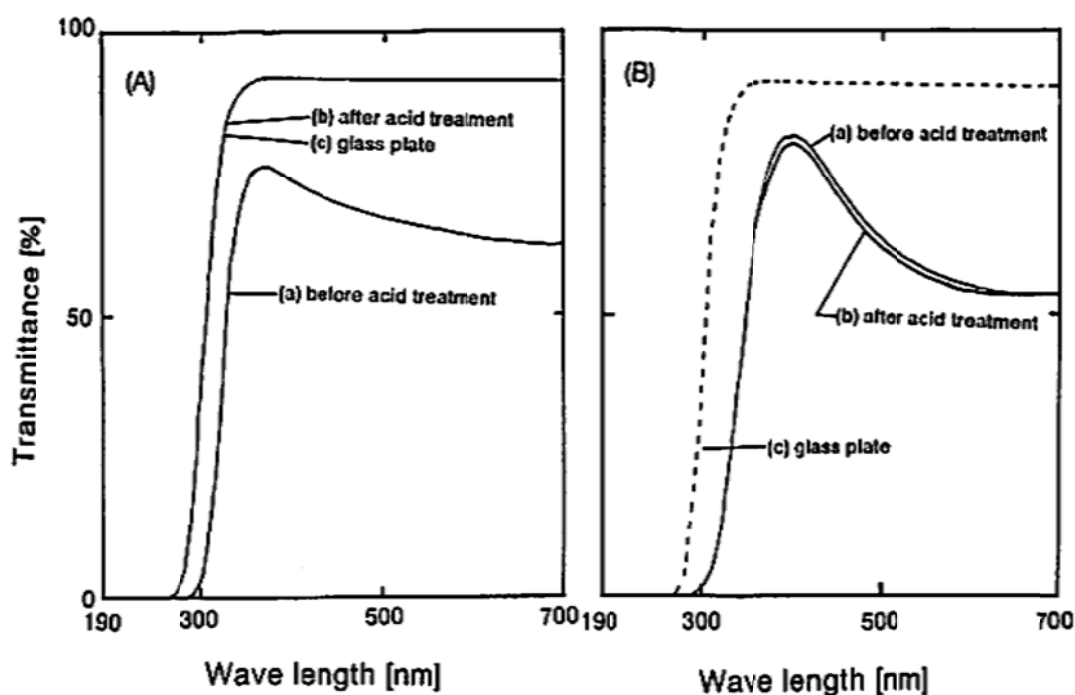


Fig. 2-16 UV-vis TMS of titania thin films, (A) calcined at 473K and (B) calcined at 773K, before and after dipping in HCl solution

最後に、チタニア薄膜の膜厚の制御方法について検討した。チタニア溶液を種々の温度で保存し、経時に伴う溶液の粘度の変化を測定した結果を Fig. 2-17 に示す。いずれの温度においても過酸化水素水を添加した後のコーティング溶液の粘度は $1\text{mPa}\cdot\text{s}$ であるが、安定期を経た後、徐々に上昇し、ある時点から急激に上昇した。粘度が約 $1000\text{mPa}\cdot\text{s}$ に達したとき溶液の一部にゲル化がみられた。保存温度を 293K とした場合、溶液がゲル化するまでの時間は約 70 時間であるのに対し、 273K では約 700 時間となった。 303K とした場合、溶液は激しく反応し、瞬時にゲル化した。チタニア溶液の粘度を 1, 5, 70, $150\text{mPa}\cdot\text{s}$ として、それぞれの溶液を用いて、ディップコーティング法を用い、引き上げ速度 10cm/min で 1 回コーティング操作を行い、 773K で焼成して、チタニア薄膜を得た。これらの薄膜を上部から 1cm 間隔で分割し、それぞれの中心の透過スペクトルを測定した。例として、粘度 $1\text{mPa}\cdot\text{s}$ と $5\text{mPa}\cdot\text{s}$ のスペクトルを Fig. 2-18 (a), (b) に示す。Fig. 2-18 (a) に示すように、溶液の粘度が $1\text{mPa}\cdot\text{s}$ の場合、薄膜の位置によるスペクトルの形状および吸収端（透過率が 1% になる波長と定義）の位置に違いはみられず、作製した薄膜はほとんどむらのない均質な薄膜であるといえる。これは、溶液の粘度が低いため、1 回のコーティング操作により形成される薄膜が非常に薄く、基板の引き上げと同時に膜が乾燥し、ゲル化するためと考えられる。一方、Fig. 2-18 (b) より、溶液の粘度が $5\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以上になると、得られたチタニア薄膜の透過スペクトルや吸収端の位置は各測定点で異なり、膜厚に分布が生じていることが明らかになった。これは、コーティング溶液の粘度の増加に伴い、1 回のコーティング操作により付着するチタニア薄膜の厚みが増し、膜表面において液だれが生じたことが原因と考えられる。したがって、膜厚に分布のない均質な薄膜を得るためには、コーティング溶液の粘度を約 $1\text{mPa}\cdot\text{s}$ に設定する必要がある。

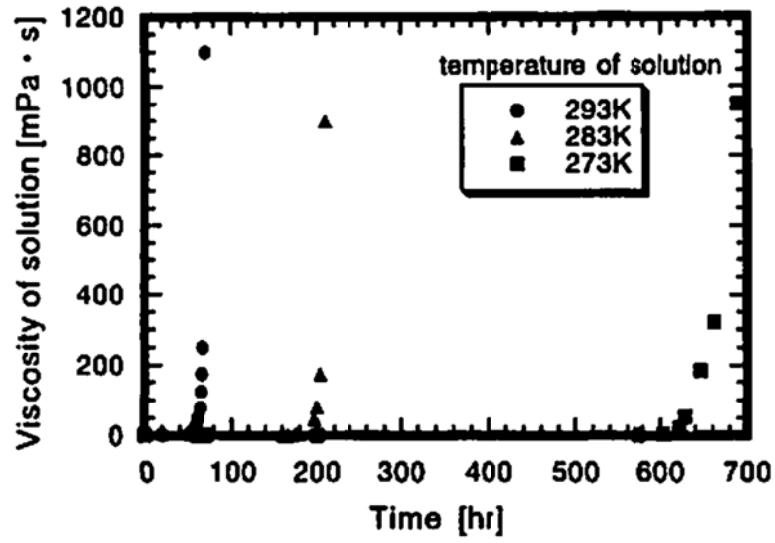


Fig. 2-17 Relation between viscosity of titania coating solution and the time after preparing

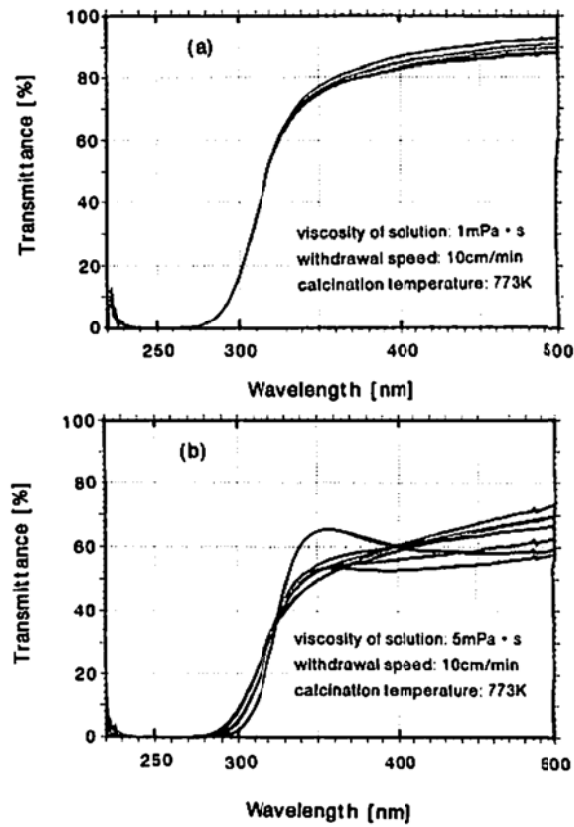


Fig. 2-18 UV-vis transmission spectra of titania thin films at various point, (a) viscosity of solution; 1 $\text{mPa} \cdot \text{s}$, (b) viscosity of solution; 5 $\text{mPa} \cdot \text{s}$

コーティング溶液粘度 $1\text{mPa}\cdot\text{s}$ 、引き上げ速度 $10\text{cm}/\text{min}$ 、焼成温度 773K の条件下で、コーティング操作を繰り返して得たチタニア薄膜のコーティング回数と質量法により算出した膜厚の関係を Fig. 2-19 に示す。質量法とは、コーティング操作前後で精密電子天秤 (CHAN2000, CHAN INSTRUMENTS, INC.) を用いてチタニア薄膜の質量を測定し、薄膜が均一であると仮定して、質量の増加分を形成された薄膜の質量とし、薄膜の表面積および密度 (773K で焼成したのでアナターズ結晶の $3.9\text{g}/\text{cm}^3$ を用いた) より平均膜厚を算出する方法である。コーティング操作の繰り返し回数が増すと 1 回のコーティング操作によって形成される薄膜の膜厚が徐々に増加した。これは膜厚の増加に伴い膜の表面が粗くなり、コーティングの際の溶液の付着量が増加することに起因すると推察した。

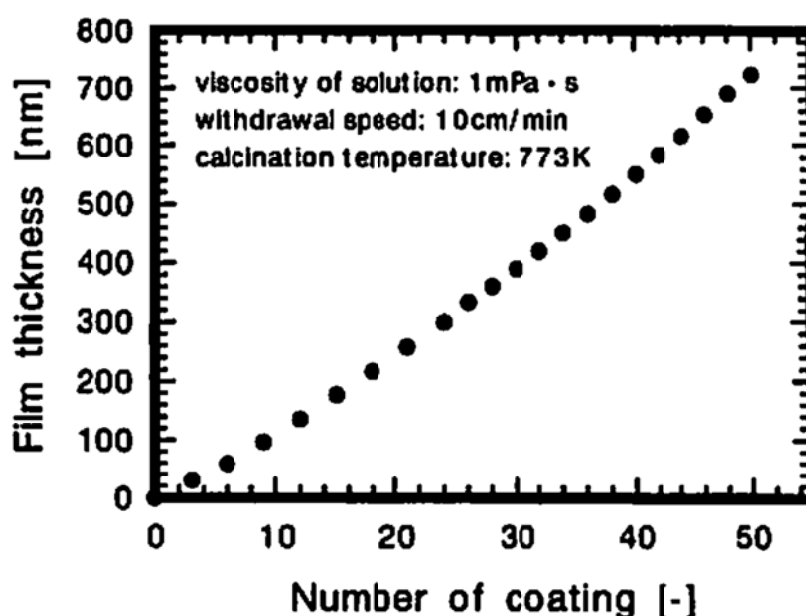


Fig. 2-19 Relation between film thickness and number of coatings

膜厚の異なるチタニア薄膜の UV-Vis 透過スペクトルを Fig. 2-20 に示す。膜厚の増加に伴い、吸収端の位置が長波長側にシフトしたため、質量法によって求めた膜厚と透過スペクトルの吸収端の波長をプロットすると Fig. 2-21 に示すような関係が得られた。この関係を利用して吸収端の位置より約 270nm と推察した膜厚は、Fig. 2-22 に示す走査型電子顕微鏡により実測した値 (約 280nm) とほぼ一致することが確認できた。したがって、以降は作製したチタニア薄膜の UV-Vis 透過スペクトルを測定し、吸収端の位置から膜厚を推算した。また、Fig. 2-20 に示した質量法による膜厚が 720nm の薄膜を用いて、拡散反射スペクトルを測定した。屈折率 d を $2.0\sim 2.6$ と仮定して、それぞれの屈折率における膜厚を求め

ると $d=2.3$ のとき質量法による実測値と一致したため、このチタニア薄膜の屈折率は $d=2.3$ と判断した。これは純粋なアナタース粉末の屈折率 $d=2.5$ よりもわずかに低い。ゾルーゲル法により調製した薄膜についてもこのような傾向があると報告されており[16,17]、これは焼成時に薄膜へのガラス基板成分 (Na, Si) の拡散、あるいは薄膜と基板の界面付近でアナタース結晶と異なる構造を有する Ti-O-Si 等の結合が形成されることに起因すると推察できる。Fig. 2-21 において、チタニア薄膜の膜厚が約 400nm 以上になった場合、膜厚の増加による吸収端の位置の変化が小さくなり、吸収端の位置より膜厚を推算することが困難になる。しかし、この領域においては拡散反射スペクトルに干渉波形が生じるため、算出した屈折率 $d=2.3$ を用いて膜厚を推算できる。また、 $1\mu\text{m}$ 程度の厚みが得られた薄膜の場合、SEM による実測も容易であった。例として Fig. 2-23 に膜厚 $1.7\mu\text{m}$ のチタニア薄膜の SEM 写真を示す。膜厚が増加しても非常に均質な膜が形成されていることが観察できる。このように種々の方法で膜厚を測定 (推算) できることがわかった。

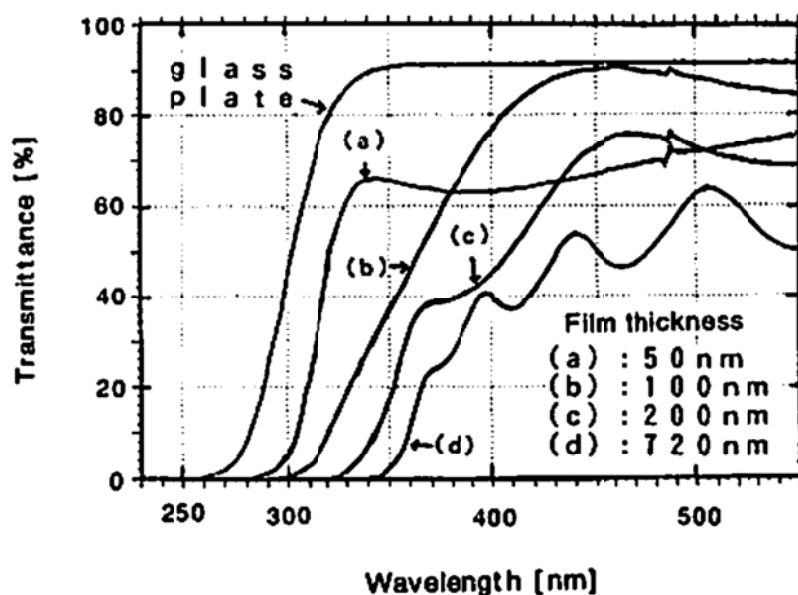


Fig. 2-20 Effect of thickness of titania thin film on the absorption edge of UV-vis transmission spectra

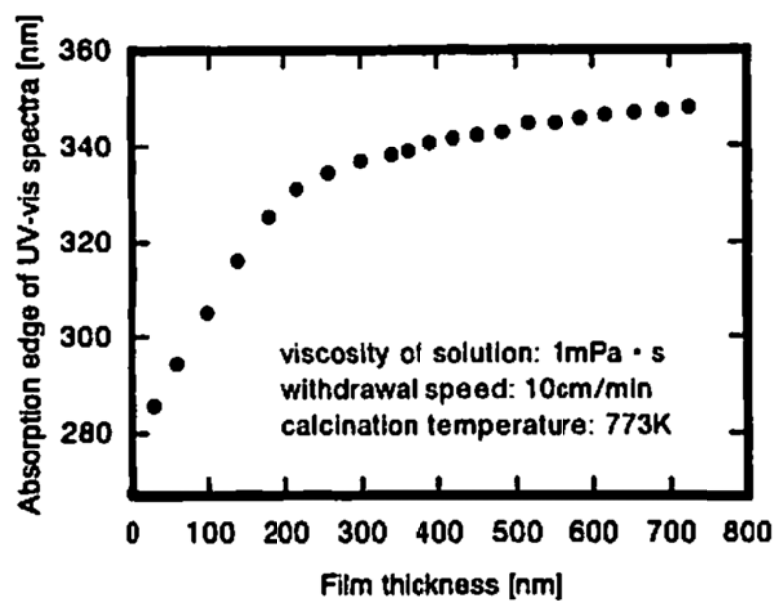


Fig. 2-21 Relation between absorption edge of UV-vis transmission spectra and film thickness

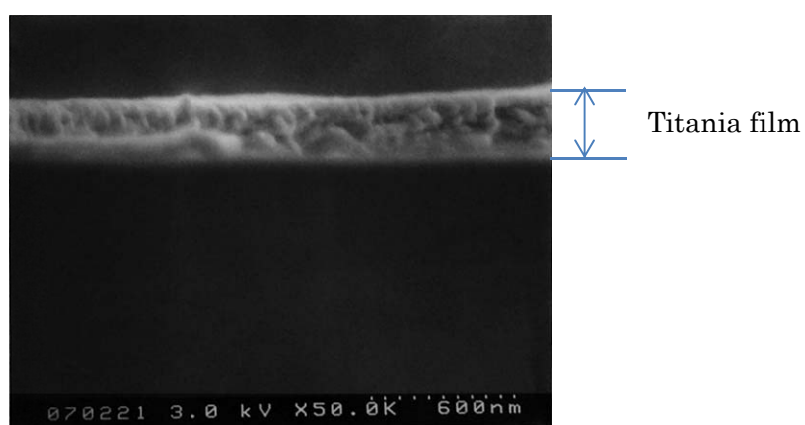


Fig. 2-22 SEM image of titania film (280nm of film thickness)

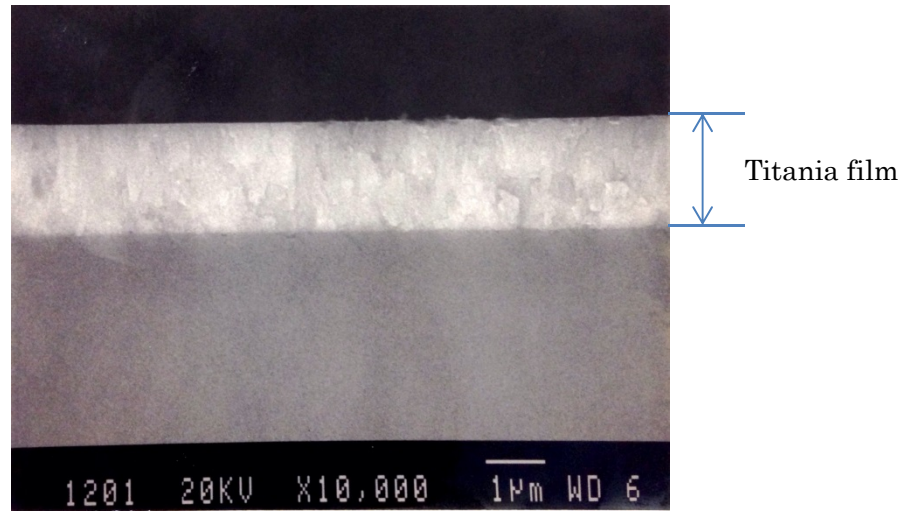


Fig. 2-23 SEM image of titania film (1.7 μ m of film thickness)

1mPa・s のチタニア溶液を用いて引き上げ速度を 2～20cm/min に設定し、1 回のコーティング操作を行い、得られた薄膜について、上部から 1cm 間隔で分割し、それぞれの透過スペクトルを測定することにより、吸収端の位置から膜厚を推算し、引き上げ速度の膜厚に及ぼす影響について検討した。薄膜上部からの距離と膜厚の関係を Fig. 2-24 に示す。これより、引き上げ速度の増加に伴い 1 回のコーティング操作により基板上に形成される薄膜の膜厚は増加すること、また 1 回のコーティング操作で 10nm 前後の非常に薄い膜が形成されることがわかる。さらに膜の上部から下部にわたって、膜厚に分布のない均質な薄膜であることが観察された。

ディップコーティング法により形成される薄膜の膜厚 θ は、溶液の粘度 η 、基板の引き上げ速度 v 、溶液の表面張力 σ 、溶液の密度 ρ 、重力加速度 g を用いた Dislich らの式 2-6 によって表わされることが報告されている[18, 19]。

$$\theta = K \left(\eta v / \sigma \right)^{\frac{1}{6}} \times \left(\eta v / \rho g \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2-6)$$

ここで、コーティング溶液の濃度および温度を一定とすると、溶液の表面張力と密度を定数とみなせる。さらに溶液の粘度を 1mPa・s に固定すると、式 2-6 は引き上げ速度のみの関数として表わせ、式 2-7 のようになる。

$$\ln \theta = \ln K' + \frac{2}{3} \ln v \quad (2-7)$$

膜厚と引き上げ速度について対数プロットし、傾き 2/3 の直線を引くと、Fig. 2-25 で示すように、実験点はほぼこの直線上にあり、上式 2-7 に従うことがわかった。

以上より、粘度 $1\text{mPa} \cdot \text{s}$ のコーティング溶液を用いると、基板の引き上げ速度およびコーティング回数によって、 $\text{nm} \sim \mu\text{m}$ オーダーの広範囲にわたって膜厚を制御できると考えられる。

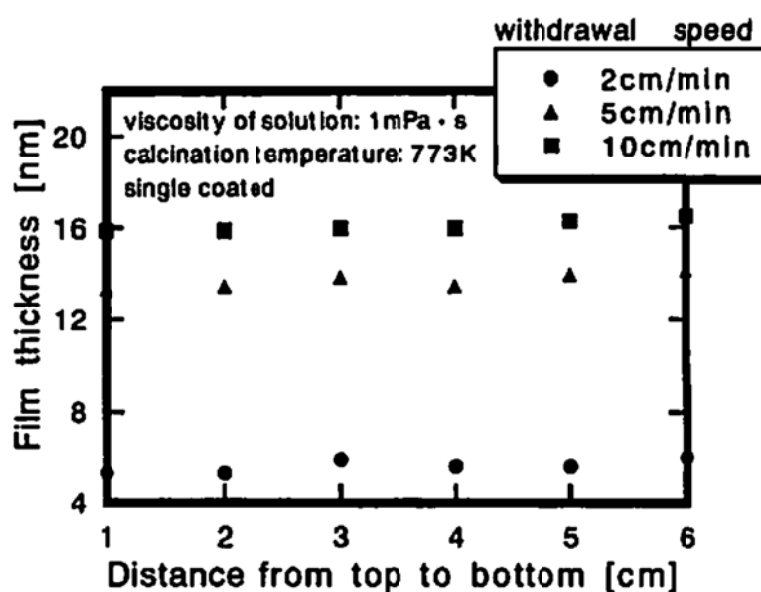


Fig. 2-24 Distribution of film thickness from top to bottom of a plate

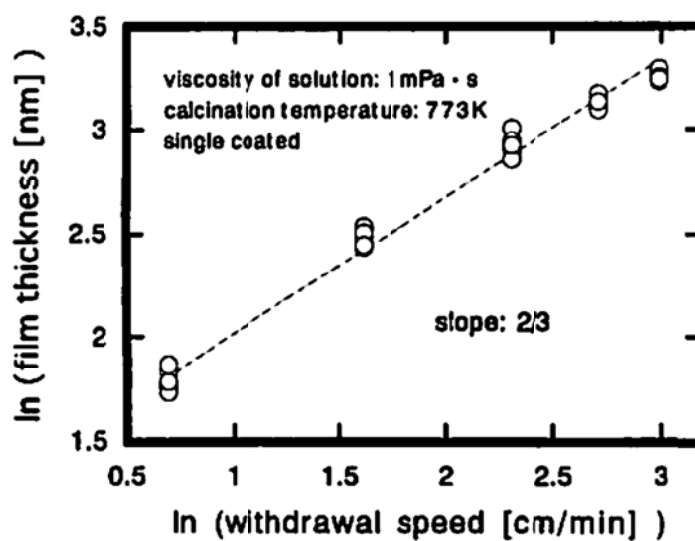


Fig. 2-25 Relation between film thickness and withdrawal speed

Nomenclature

d = refractive index [-]

g = acceleration due to gravity [m/s^2]

v = withdrawal speed [m/s]

η = viscosity of solution [$\text{Pa} \cdot \text{s}$]

θ = film thickness [m]

ρ = density of solution [kg/m^3]

σ = surface tension of solution [N/m]

2.3.3 金属ドーピングチタニア溶液および薄膜の調製とキャラクタリゼーション

金属をドーピングしたチタニア溶液の調製を試行錯誤的に行った。アモルファスチタニア微粒子と金属塩を予め混合して、過酸化水素と反応させても溶解は起こらず、不透明な沈殿物を形成した。この沈殿物にさらに過酸化水素水を加えても透明な溶液は得られなかった。先述の Fig. 2-3 のチタニア溶液調製において、一次処理の過程で金属塩を添加した場合、透明な溶液が得られた。酢酸ニッケル、硝酸ニッケル、硫酸ニッケルを用いた場合の二次処理後の溶液の状態を Table 2-3 にまとめる。

Table 2-3 Condition of titania solution after adding various nickel salts

金属ドーピング量	添 加 金 属		
	酢酸ニッケル	硝酸ニッケル	硫酸ニッケル
0.1wt%	黄色透明	黄色透明	黄色透明
1wt%	黄色透明	黄色透明	黄色透明
2wt%	黄色透明	不透明沈殿	不透明沈殿
3wt%	黄色透明	不透明沈殿	不透明沈殿
4wt%	黄色透明	不透明沈殿	不透明沈殿
5wt%	黄色透明	不透明沈殿	不透明沈殿

金属ドーピング量が 1wt%以下の場合、すべての塩について黄色透明な溶液が得られた。酢酸ニッケルの場合には 0～5wt%の広範囲において黄色透明の溶液が得られた。金属をドーピングした透明なチタニア溶液を調製するには一次処理の段階において金属塩を添加することが重要なポイントである。一次処理の段階ではアモルファスチタニアが過酸化水素水に完全に溶解し、激しい気泡発生を伴い反応している状態であり、このエネルギーで金属塩が容易に分散されると推察した。また、二次処理後に金属塩を添加した場合、金属塩の種類によらず、添加と同時に溶液が相分離をおこし、透明な溶液は得られなかった。二次処理後には、アモルファスチタニアと過酸化水素水の反応はほぼ終結しており、形成されたチタニアの錯体が縮合反応によりモノマーからポリマーへ徐々に重合している段階といえる。ここでは水素結合のような弱い化学結合力で平衡が維持されており、透明溶液の状態を保っていると考えられる。ここへ金属塩が混入することにより、平衡が崩れ、チタニアが凝集して相分離を引き起こしたと推察した。

数種類のニッケル塩を 1wt% ドープして得られた透明チタニア溶液のゲル化するまでの時間とゲル化後の溶液の状態について検討した。酢酸ニッケルの場合には、溶液の保存温度 293K で約 3 日程度であり、金属を含まないチタニア溶液と同程度であった。また、形成されるゲル体は黄色透明であり、これに過酸化水素水を添加すると容易にゾル化し、再利用が可能であった。これに対し、硝酸ニッケルおよび硫酸ニッケルの場合には、両者とも調製後 15 時間程度でゲル化した後、チタニアが凝集し不透明な沈殿物を形成した。この沈殿物に過酸化水素水を再添加しても、再度分散させることはできなかった。以上より、アモルファスチタニア微粒子と過酸化水素水が激しく反応している一次処理の段階において、酢酸ニッケル等の有機金属塩を添加することにより、広範囲の添加率で透明な金属ドープチタニア溶液を調製できることが明らかになった。

次に、酢酸銅、酢酸銀および酢酸ニッケルを用いて、上述の方法で得た金属ドープチタニア溶液について、金属ドープ量と透明性の変化について視覚的に検討した。Cu をドープした溶液では 3wt% 以上で透明性が低下し、10wt% 以上で不透明な沈殿物が生成した。Ni に関しては 5wt% 以下では透明な溶液が得られ、10wt% 以上では Cu と同様の挙動を示した。これに対して、Ag では 0~20wt%（実験した全濃度範囲）にわたって透明性に優れた溶液が得られた。以上のように、金属塩の種類によらず、低濃度では本方法によって金属ドープチタニア溶液が得られるが、高濃度領域においては金属の種類によって透明性や溶解性に差が生じることがわかった。二次処理終了後からゲル化するまでの時間（ゲル化時間）についても Fig. 2-26 に示すように、金属の種類や濃度によって差異が生じた。

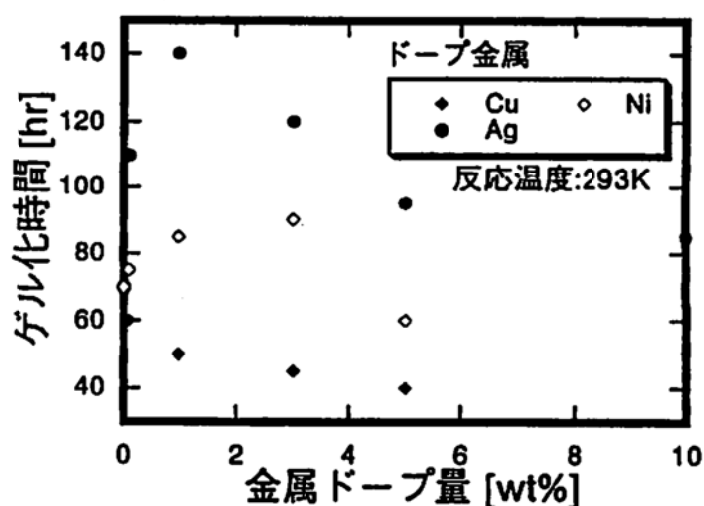


Fig. 2-26 Relation between the gelation time and the doping amount of various metals

この方法で調製したチタニア溶液がゲル化した後、焼成、あるいは高温還元することにより、透明なフレークを得ることができる。また、溶液を基板上にコーティングすることにより、透明な薄膜を得ることができる。コーティングは、チタニア薄膜の場合と同様の条件のもと、ディップコーティング法で行った。ゲル体を種々の温度で焼成し、得られたフレークをメノウ乳鉢で粉砕して得られた粉末の赤外拡散反射スペクトルを測定した。ドーパント金属として酢酸ニッケルを用いた場合を Fig. 2-27 に、硝酸ニッケルを用いた場合を Fig. 2-28 に、硫酸ニッケルを用いた場合を Fig. 2-29 にそれぞれ示す。373K の焼成によって得られた粉末のスペクトルから、酢酸ニッケルを用いた場合にはチタニア微粒子と同様なスペクトルが得られたが、硝酸ニッケルを用いた場合には $-\text{NO}_2$ 対称伸縮振動に帰着する吸収が得られ、硫酸ニッケルを用いた場合には $-\text{SO}_2$ 対称伸縮振動に帰着するピークと $\text{S}=\text{O}$ 伸縮振動に帰する吸収ピークが観測された。 $-\text{NO}_2$ については、573K での焼成で消滅するが、硫化物は 773K で焼成後も不純物として残留することが明らかになった。

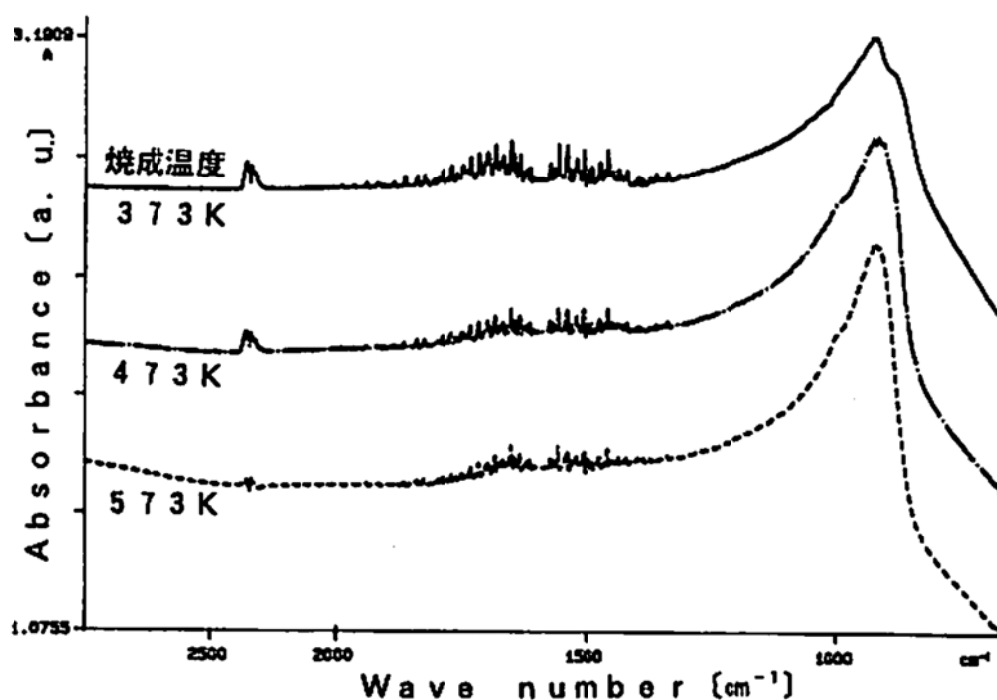


Fig. 2-27 FT-IR DRS of nickel (nickel acetate) doped titania calcined at various temperatures

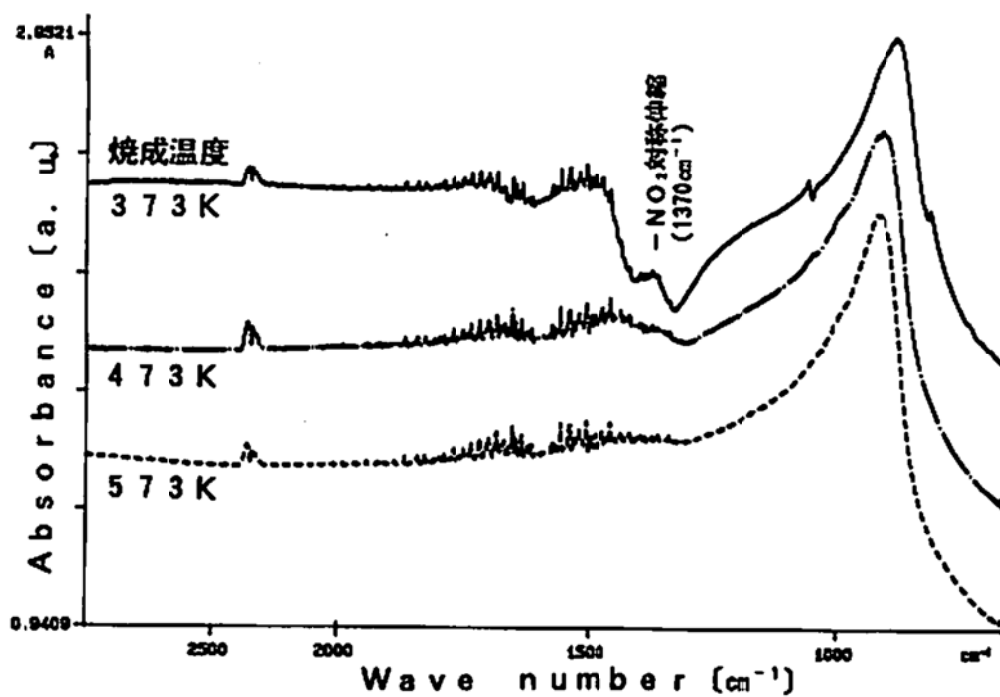


Fig. 2-28 FT-IR DRS of nickel (nickel nitrate) doped titania calcined at various temperatures

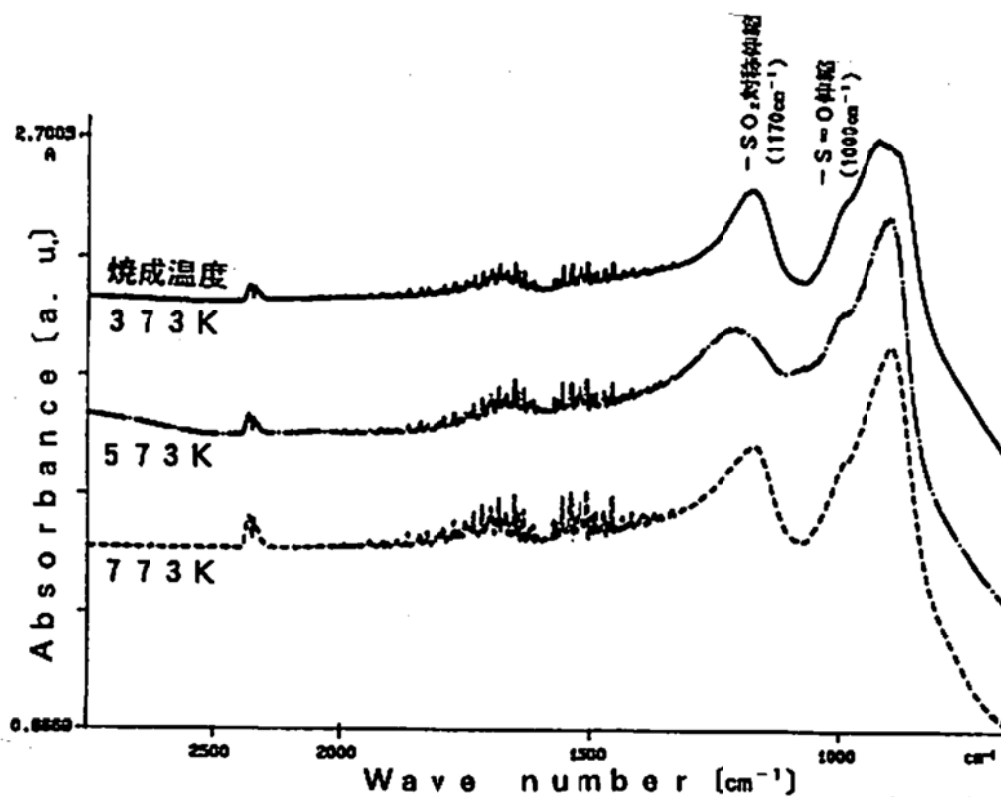


Fig. 2-29 FT-IR DRS of nickel (nickel sulfate) doped titania calcined at various temperatures

酢酸ニッケルを添加したニッケルドープチタニア粉末の XRD パターンを Fig. 2-30 (a)に示す。参照試料として、アモルファスチタニアと 5wt%になるように酢酸ニッケルを物理的に混合して、熱履歴が等しくなるように 773K で焼成した試料の XRD パターンを Fig. 2-30 (b)に示す。物理混合の試料では、Ni(111), (200)および NiO(200)回折ピークが観察されるのに対して、ニッケルドープチタニア溶液から製造された粉末については 20wt%においてわずかな NiO(200)の回折ピークが観察される程度であり、10wt%以下ではニッケルに帰するピークは全く観察されなかった。これは溶液中でニッケルが高度に分散しており、焼成によってもニッケルあるいはニッケル酸化物の粒子の成長が抑制され、XRD では回折ピークを示さないほどの超微粒子を形成しているためと推定される (Cu および Ag をドープしたチタニア粉末に関しても同様の傾向がみられた)。

20wt%のニッケルドープチタニアを種々の温度で焼成あるいは還元した粉末の XRD パターンを Fig. 2-31 に示す。573K 以下では、チタニアに特有なピーク以外は観察されなかった。773K の焼成において、NiO(200)が観測され、ニッケルは一部が NiO として結晶化することがわかった。その粉末を 573K で水素還元すると NiO(200)は消失し、Ni(111)に還元された。さらに 773K で還元すると Ni の結晶化が進行し、Ni(111)に加えて、Ni(200)も観察されるようになる。773K の還元により、アナタースの回折ピークの高さが急激に上昇するのは、低温での処理ではニッケルとチタニアのアナタース結晶との強い相互作用があることを示しており、高温での水素還元による Ni の結晶成長に伴い、これが解除されたものと推察した。

金属をドープしたチタニア薄膜の光学特性に関しては、膜厚約 250nm の薄膜について UV-vis 透過スペクトルを Fig. 2-32 に示す。薄膜の焼成温度は 773K とした。金属を 1wt%ドープしたにも関わらず可視光透明性が高いことがわかる。前述のように、焼成後も金属は超微粒子を形成しているため、高い透明性を維持できると推察している。吸収端と膜厚の関係を Fig. 2-33 に示す。金属を含むチタニアにおいても吸収端は膜厚に依存するが、金属をドープした場合にはチタニア単味と比較して長波長側にシフトすることがわかる。

ニッケルドープチタニア薄膜の XAS や XANES に関する物性とその考察については、共同研究者が論文[20]にまとめている。

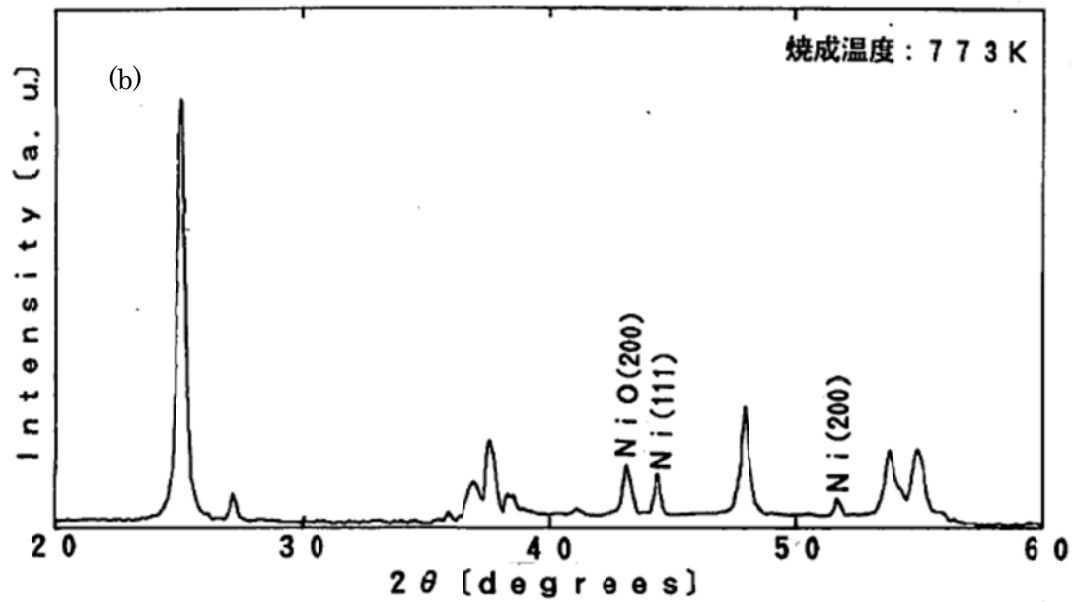
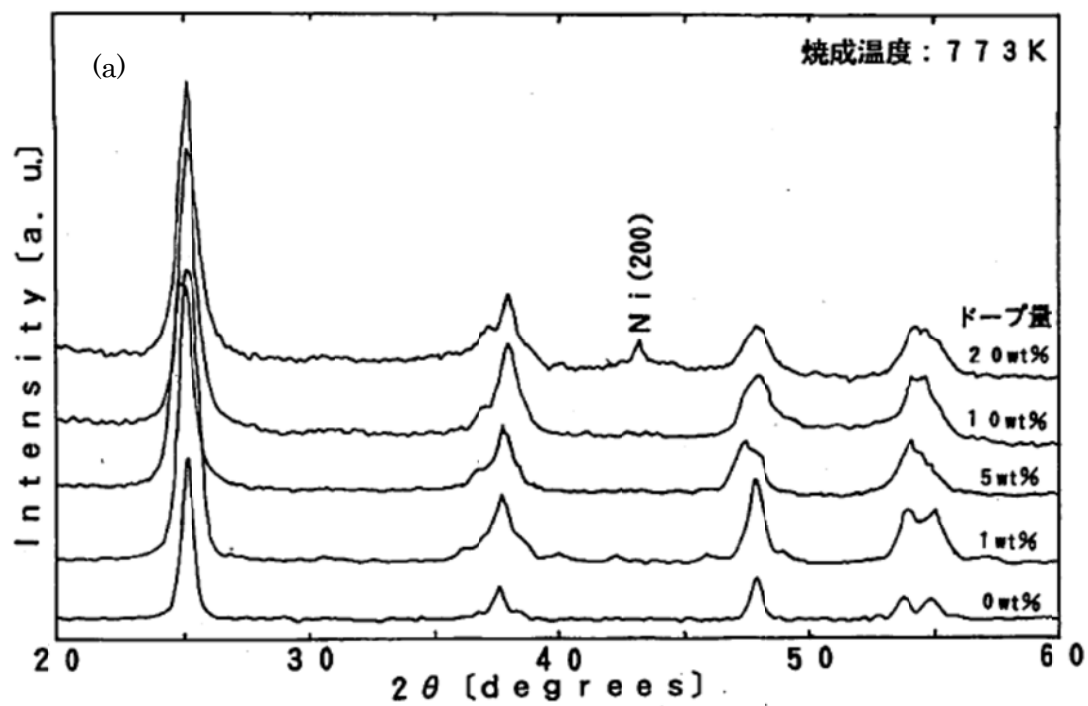


Fig. 2-30 XRD patterns of nickel/titania; (a) nickel doped titania, and (b) mixture of titania powder

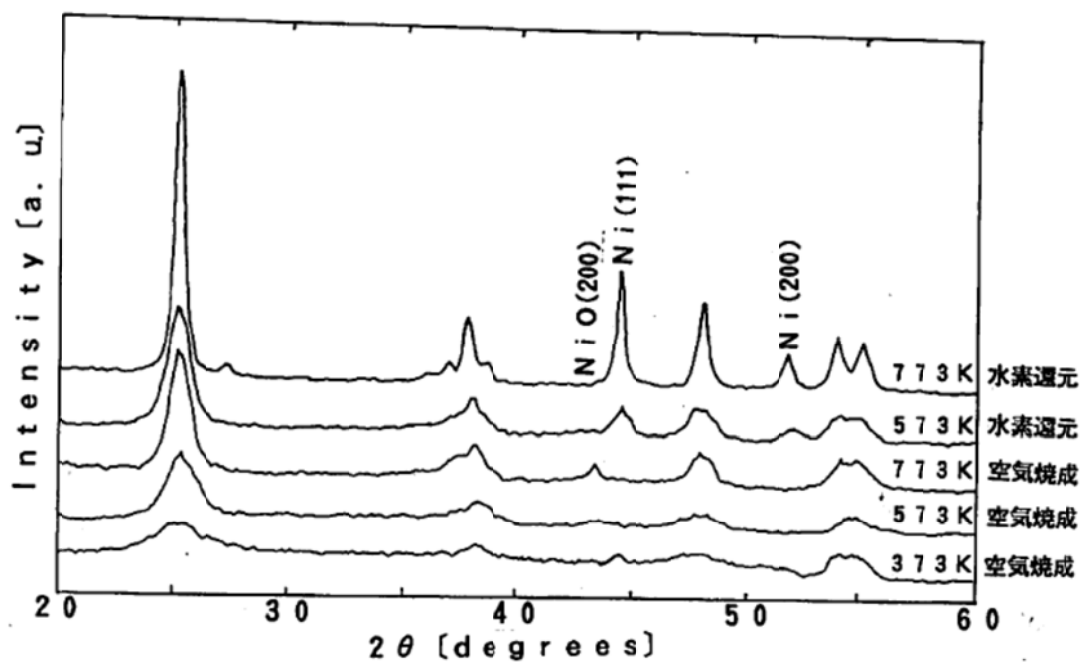


Fig. 2-31 XRD patterns of nickel doped titania under various calcination conditions

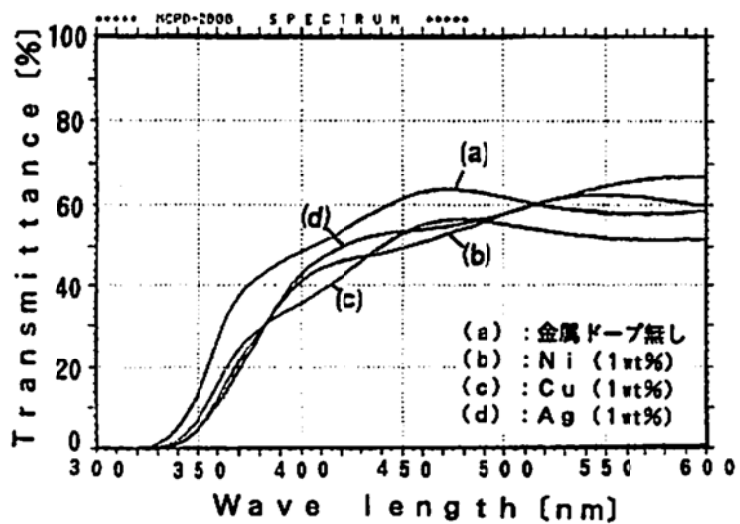


Fig. 2-32 UV-vis transmission spectra of Ni, Cu, and Ag doped titania thin films

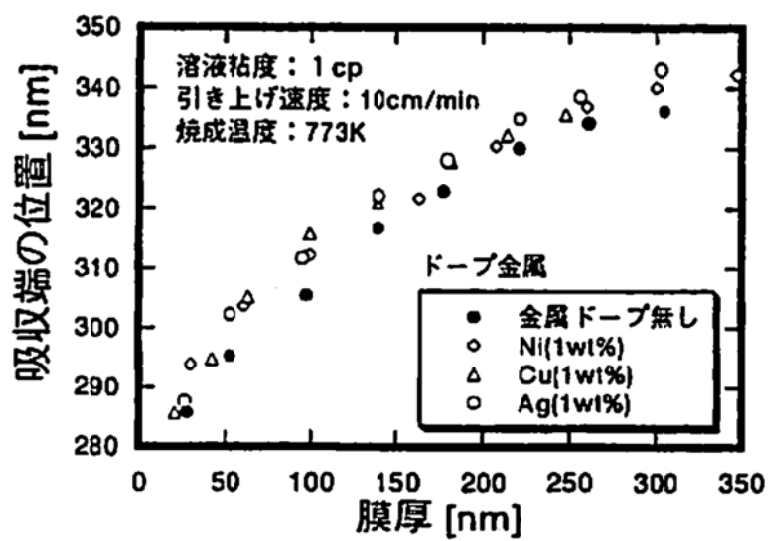


Fig. 2-33 Relation between absorption edge of UV-vis transmission spectra of Ni, Cu, and Ag doped titania films and film thickness

2.4 本章のまとめ

本章では、透明チタニア溶液、チタニア薄膜およびチタニアシリカ薄膜の調製方法について検討し、それらのキャラクタリゼーションの結果について述べた。チタンイソプロポキシドを出発原料としてアモルファス性状のチタニア微粒子を調製し、それを過酸化水素水に溶解させて透明のチタニア溶液を得る方法を見出した。これにシリカを加えた透明チタニアシリカ溶液も調製した。また、試行錯誤によりチタニア溶液に銀、銅、ニッケルなどの金属を加えても透明性を維持できる方法も見出した。これらをガラス基板上にディップコートし、773Kで焼成することで透明のチタニア薄膜、チタニアシリカ薄膜および金属ドーパチタニア薄膜を調製できた。得られた薄膜は鉛筆硬度値で9H以上を示し、高い硬度を有すること、また、酸やアルカリに対しても耐性を持つことが明らかになった。チタニア溶液の粘度や薄膜調製時の引き上げ速度などを制御することで任意の膜厚でかつ均質な薄膜を調製することが可能である。チタニアはアナターズへ結晶化しており、光触媒活性を有することが期待できる。

次章において、チタニア薄膜、Agドーパチタニア薄膜の光触媒機能を検討するために、黄色ブドウ球菌、レジオネラ菌などの殺菌試験を行った。

なお、本法によるチタニア溶液およびこれにシリカを加えたチタニアシリカ溶液の製造方法は、特許第3641269号および第3642490号を取得し、現在は、㈱アサカ理研およびチタニアLLPにより、製造、販売されている。

引用文献

- [1] H. Dislich; *Angew. Chem. Int. Ed.*, 10, 363-370 (1971)
- [2] H. Dislich; *J. Non-Crystal. Solids*, 73, 599-612 (1985)
- [3] G. A. Nicolson and S. J. Teichner; *Bull. Soc. Chem., Fr.* 1906 (1968)
- [4] S. Sakka; *Treatise on Materials Science and Technology*, 22. Glass III, ed. M. Tomozawa and R. Doremus, Academic Press, New York, p. 129-167 (1982)
- [5] 作花済夫; *ゾル - ゲル法の科学*, 榊アグネ承風社 (1988), ISBN978-4-900508-12-5
- [6] K. Matsuo, T. Takeshita and K. Nakano; Formation of Thin Films by the Treatment of Amorphous Titania with H₂O₂, *J. Crystal Growth*, 99, 621-624 (1990)
- [7] K. Matsuo and K. Nakano; Characterization of semiconductor oxides by IR diffuse reflectance spectroscopy, *Applications of Surface Science*, 41/42, 53 (1989)
- [8] 大淵英子, 山本幸司, 中野勝之; 酸化チタン透明薄膜状触媒の調製法, *化学工学論文集*, 21, No. 6, 1075-1081 (1995)
- [9] 中野勝之, 山本幸司, 志鶴真介; 新規合成法によるチタニア - シリカの機能, *化学工学シンポジウムシリーズ* 42, 62-71 (1994)
- [10] 清野学; *酸化チタン 物性と応用技術*, 技報堂出版 (1991), ISBN 4-7655-0375-5
- [11] D. Klissurski, K. Hadjiivanov, M. Kantcheva, and L. Gyurova; Study of peroxide-modified titanium dioxide (anatase), *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 86, 385-388 (1990)
- [12] H. J. Ledon and F. Varescon; Role of peroxo vs. alkylperoxo titanium porphyrin complexes in the epoxidation of olefins, *Inorg. Chem.*, 23, 2735-2737 (1984)
- [13] T. Tatsumi, M. Nakamura, and H. Tominaga; Catalytic performance of and state of titanium in titanasilicate for selective oxidation, *触媒*, 33, 444-447 (1991)

- [14] 日本規格協会; JIS ハンドブック 金属表面処理 p.505 (1983)
- [15] K. Nakano, E. Obuchi, Y. Shiraishi, and K. Yamamoto; Characteristics of amorphous titania, 45th Symo. on Colloid Surface Chem., 458 (1992)
- [16] F. Bel Hadj, R. Sempere, and J. Phalippou; Study of thin solid films elaborated by dip coating, J. Non-Crystal. Solid, 82, 417-425 (1986)
- [17] H. Hirashima and T. Kusaka; Structure of thin sol-gel coatings near the surface of substrates, Material Research Society Symposium Proceedings, 271, 1992
- [18] 橋本和仁, 藤嶋昭; 光触媒のすべて, CMC, 1998, ISBN978-4-882312-08-6
- [19] I. Stawbridge, and P. F. James; The factors affecting the thickness of sol-gel derived silica coating prepared by dipping, J. Non-Crystal. Solid, 86, 381-393 (1986)
- [20] S. Matsuo, N. Sakaguchi, E. Obuchi, K. Nakano, R. C. C. Perera, T. Watanabe, T. Matsuo, and H. Wakita; X-ray absorption spectral analyses by theoretical calculations for TiO₂ and Ni-doped TiO₂ thin films on glass plates, Analytical Sciences, 17, 149-153 (2001)

第 3 章 チタニア薄膜の光触媒活性評価

3.1 緒言

本章では、第 2 章で調製した透明チタニア薄膜および金属ドーピングチタニア薄膜の光触媒としての機能を確かめるために、水中での殺菌に関する活性試験を行った。第 1 章でも述べたように、光触媒反応はチタニアに紫外線が照射されたときに電子、正孔が生じ、それらと反応して活性種が生成し、チタニア表面に吸着などにより存在する有機物を酸化分解する反応である。本章で扱う細菌も、タンパク質などで構成される有機物の一種と考えると、光触媒により殺菌、分解が可能であると考えられる。これまでもチタニア光触媒による殺菌に関する研究が報告されている[1~3]。また、Ag などの金属をドーピングしたチタニア光触媒を用いた殺菌に関する研究もおこなわれている[4, 5]。

本研究においては、チタニア薄膜の光触媒活性の有無を調べるために、予備的な実験として、ファージと呼ばれる細菌に感染するウイルス(本研究では *Lactobacillus* PL-1 phage)の不活化を行ったところ、ウイルスの不活化が認められた[6]。チタニア薄膜が光触媒機能を有する可能性が示唆されたため、黄色ブドウ球菌(および MRSA とよばれる病原性のブドウ球菌)、レジオネラ菌[7]に対する活性試験をシャーレ内で行った。次に、装置の実用化を想定して、一般に行われるシャーレでの実験ではなく、循環型の光反応器を作製してレジオネラ菌の殺菌を行った。また、その際、チタニアの殺菌効果を高めるために、銀 (Ag) をドーピングしたハイブリッド光触媒を調製し、活性試験を行った。

3.2 チタニア薄膜による黄色ブドウ球菌の殺菌

3.2.1 はじめに

多くの細菌は、グラム染色による染色性の違いによって、ブドウ球菌や連鎖球菌などのグラム陽性菌と、大腸菌、サルモネラ菌、レジオネラ菌などのグラム陰性菌に分類される。グラム陽性菌とグラム陰性菌では細胞の表層構造が異なっている。グラム陽性菌では、細胞膜の外側が強固な厚い細胞壁（10～100nm）で覆われている。一方、グラム陰性菌の細胞壁は、細胞膜の外側にペプチドグリカン層があり、その外側を外膜が覆っている複雑な構造をしている。

本節で殺菌の対象とした黄色ブドウ球菌はさまざまな病原因子を持ち、これらの作用が組み合わさって病変が生じる。ヒトの病気を例に挙げると、化膿症、食中毒、毒素性ショック症候群などである。また、ブドウ球菌はペニシリンなどの抗生剤に対して薬剤耐性菌が生じやすく、多剤耐性菌が多い。ペニシリン系の耐性のうちメチシリンに対するものは、メチシリン耐性黄色ブドウ球菌（MRSA）として特別に扱われる。本研究では、チタニア薄膜により、黄色ブドウ球菌およびその耐性菌である MRSA の殺菌を行い、さらにブドウ球菌から生成する毒素 TSST-1 の分解が可能か検討した。

3.2.2 実験

本実験で使用した実験装置を Fig. 3-1 に示す。②の反応器（シャーレ）におけるチタニア薄膜の配置図を Fig. 3-2 に、また、実験条件を Table 3-1 に示す。

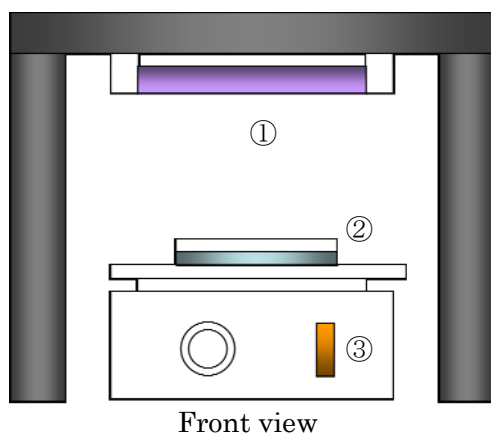


Fig. 3-1 Experimental apparatus

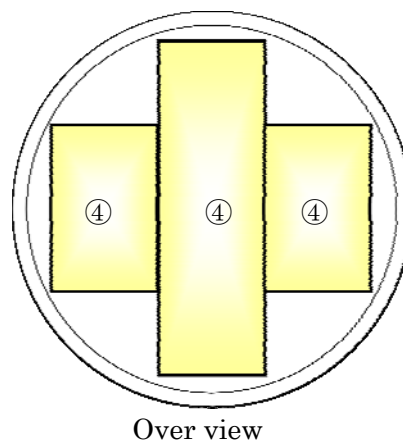


Fig. 3-2 Arrangement of TiO₂

①Black light ②Reactor(Glass laboratory dish) ③Stirrer ④TiO₂ plate

Table 3-1 Experimental conditions

Reactor	Glass laboratory dish
Light source	15W Black light ×2
Distance from light source to liquid surface	6.5cm
Light strength on the liquid surface	3.5mW/cm ²
Target bacteria	<i>Staphylococcus aureus</i>
Phosphoric acid buffer solution capacity	20mL
Stirring speed	30rpm
Total surface area of TiO ₂ plate	39.5cm ²
TiO ₂ plate Size	7.6cm×2.6cm and 3.8cm×2.6cm×2
Film thickness	40nm
Liquid culture medium	Heart Infusion broth (HI broth)
Agar culture medium	Brain Heart Infusion (BHI agar)
Buffer solution	Phosphoric acid buffer solution

実験方法を以下に示す。

- ① スラントにて培養してある株菌を、白金耳を使って 4.5mL の HI broth 液体培地に植えて、37℃で一晩振とう培養した。
- ② 実験装置のブラックライトを点灯させ、光強度が一定になるまで放置した。また、攪拌速度を所定の速度に設定した。
- ③ 菌を培養した液を 2 μ L 採取し、PBS 20mL の入ったシャーレに注入し、菌液を調製した。
- ④ 菌液の入ったシャーレを、すでに UV 照射されている攪拌機上に置いた。
- ⑤ 所定時間ごとにシャーレ中の菌液をサンプリングし、生理食塩水の入った試験管で適度に希釈した。
- ⑥ 希釈した液 0.1mL を BHI agar 培地にコンラージ棒を用いてまき、37℃に調節したふ卵器に入れて一晩培養した。

- ⑦ 培養した寒天培地上のコロニーの数を数え、生菌数 (N) を得た。生菌数は以下の式 3-1 から求めた。

$$\text{生菌数 } N[\text{cfu/mL}] = (\text{コロニー数}) / (0.1\text{mL}) \quad (3-1)$$

- ⑧ 式 3-2 のように、生菌数を初生菌数 (N_0) で割ることにより生存率を算出し、生存率が一次反応に従うと仮定し、式 3-3 より、減少速度定数 k を求めた。

$$\text{生存率 } [\%] = (N / N_0) \times 100 \quad (3-2)$$

$$\ln(N_0/N) = kt \quad (3-3)$$

3.2.3 結果と考察

チタニア薄膜を用いて、黄色ブドウ球菌の殺菌を行った結果を Fig. 3-3 に示す。

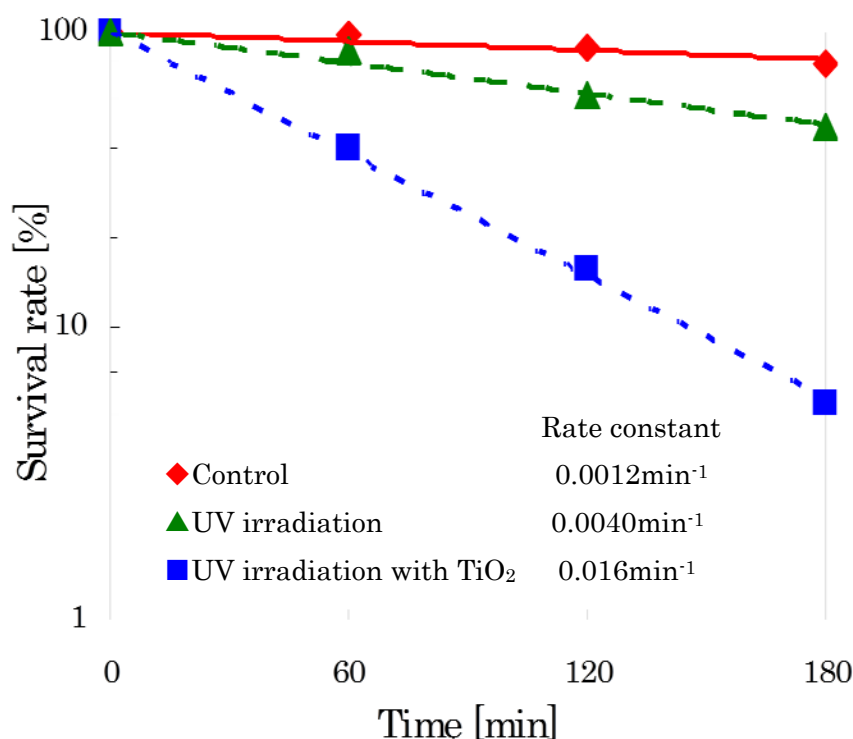


Fig. 3-3 Survival rate of *Staphylococcus aureus* with process time

Stirring speed : 30rpm

◆ Control ▲ UV irradiation ■ UV irradiation with TiO₂

Control は、チタニア光触媒を用いず、かつ紫外線（UV）を照射しない場合のことであり、攪拌機による攪拌での黄色ブドウ球菌の減少の有無を確認した。コントロール実験の操作時間 180 分では、菌はほとんど減少せず、したがって、チタニア光触媒および UV の場合の菌の減少は正味の殺菌効果と判断できる。Fig.3-3 において、Control および UV 照射のみの場合では生存率の減少がほとんど見られないのに対して、チタニア光触媒に UV 照射を行ったものでは生存率が大きく減少していることから、チタニア光触媒を用いることで、黄色ブドウ球菌を有効に殺菌することができることが証明された。Y 軸を片対数でプロットすると、黄色ブドウ球菌の生存率が直線状に低下するため、この反応が一次反応に従うと仮定して減少速度定数を求めたところ、Control での速度定数は 0.0012min^{-1} 、UV 照射のみを行ったものでは 0.0040min^{-1} となり、ほとんど殺菌効果がないのに対して、チタニア光触媒に UV を照射した実験結果では速度定数が 0.016min^{-1} となった。これより、光触媒を用いることで黄色ブドウ球菌を効果的に殺菌できることを検証できた。

次に、メチシリン耐性黄色ブドウ球菌（MRSA）のチタニア光触媒による殺菌実験を行い、菌の生存率の経時変化を Fig. 3-4 に示す。

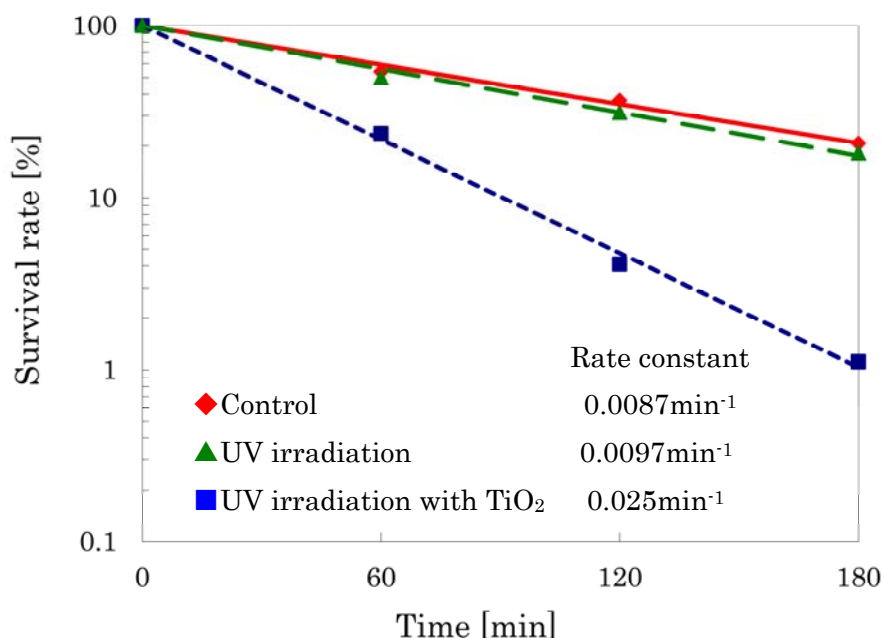


Fig. 3-4 Survival rate of MRSA with process time

Stirring speed : 60rpm

◆ Control ▲ UV irradiation ■ UV irradiation with TiO₂

Fig.3-4 についても、Fig.3-3 と同様に片対数をとると、黄色ブドウ球菌の残存率のプロットが直線状になったため、この反応が一次反応に従うものと仮定して減少速度定数を求めた。Control での速度定数は 0.0087min^{-1} 、UV 照射のみを行ったものでは 0.0097min^{-1} となり、臨床株の黄色ブドウ球菌を用いた場合と同様に殺菌効果がほとんどないのに対して、チタニア光触媒に UV を照射した場合では速度定数が 0.025min^{-1} となり、チタニア光触媒は薬剤耐性菌に対しても十分な殺菌効果が得られることが分かった。抗生剤などの薬剤処理においては、通常の菌と薬剤耐性菌では、殺菌効果に大きな差が生じるところであるが、本法による殺菌では、通常の菌と薬剤耐性菌に対する効果には差はあまり生じず、薬剤耐性菌に対しても通常の菌と同様の効果が期待できる。

黄色ブドウ球菌から生成する毒素（TSST-1）は、毒素性ショック症候群という重篤な症状を引き起こすが、この TSST-1 について光触媒にて分解可能か検討した。Fig. 3-3 と同条件で殺菌試験を行い、光照射 0, 60, 180, 300, 480 分にサンプリングを行った。毒素の検出には、ブドウ球菌 TSST-1 検出用キット（TST-RPLA、生研）を用いた。結果を Fig. 3-5 に示す。

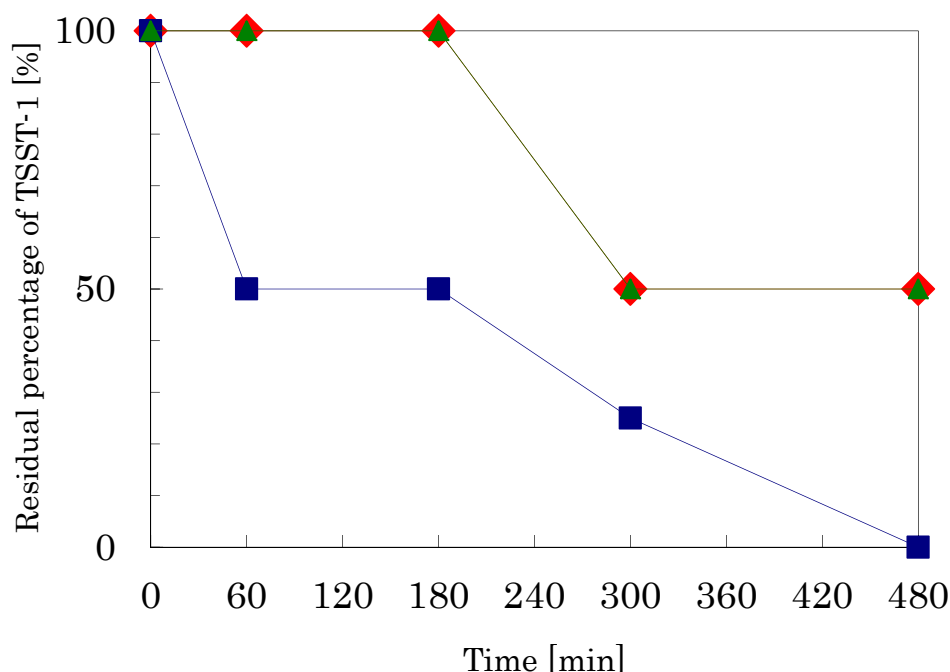


Fig. 3-5 Decomposition rate of TSST-1 with process time

Stirring speed : 30rpm

◆ Control ▲ UV irradiation ■ UV irradiation with TiO₂

Control および光触媒を用いない UV 照射のみの場合では、自然分解により毒素の量が減少しているものの、480 分後も毒素が残存している。一方、チタニア薄膜を用いると毒素は経時に伴い減少し、480 分後には検出されなかった。これより、チタニア光触媒を用いると、黄色ブドウ球菌が生成する毒素を分解、無害化することができることが明らかになった。

毒素濃度の測定に用いたブドウ球菌 TSST-1 検査用キットでは、段階希釈を行うため、階段状の濃度変化となり、実験誤差は大きくなるが、定性的には、チタニア光触媒が黄色ブドウ球菌由来の毒素の分解に有効であることが確認できた。

光触媒処理前後の黄色ブドウ球菌の形状を確認するために、走査型電子顕微鏡 (SEM, S-900, Hitachi) で観察した。写真を Figs. 3-6 (a)~(e)に示す。(a)と(b)はコントロール、(c)は UV 照射のみ、(d)と(e)はチタニア薄膜+UV 照射の場合の菌の様子を撮影した。コントロールでは、全体でぶどうの房のような状態であり、個々の菌も正常であるように見える。チタニア薄膜を用いない、UV 照射のみの(c)では、菌の表面がくぼんでいるものもあるが、大きく崩れてはいない。一方、チタニア薄膜に UV 照射した(d)と(e)では、ブドウのような球形を維持しているものはほとんどなく、菌の表面が荒れており、表面から破壊が進んでいる様子が観察された。グラム陽性菌である黄色ブドウ球菌は硬くて厚い細胞壁を持つと推察されるが、チタニア薄膜に UV を照射した際に生じる強い酸化作用により表面を構成する物質が徐々に分解されたと推察した。

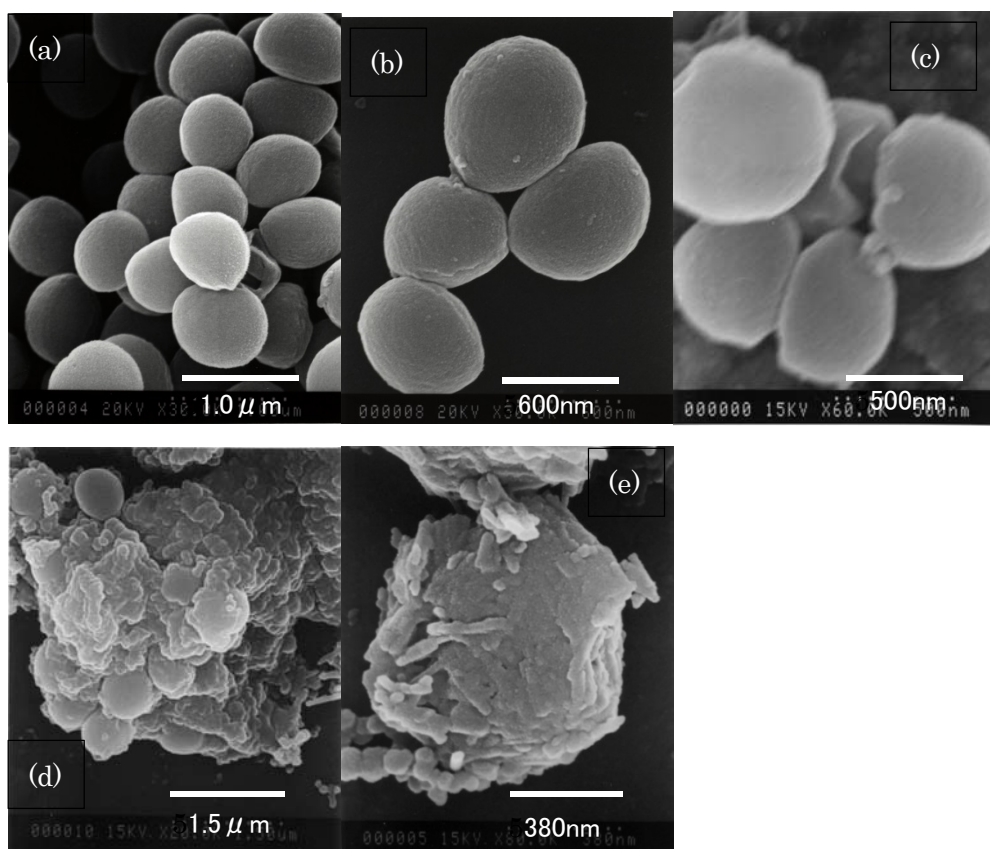


Fig. 3-6 Scanning electron micrographs of *Staphylococcus aureus*; (a) (b) control, (c) UV irradiation without photocatalyst, and (d) (e) titania thin film with UV irradiation

3.2.4 まとめ

本節では、チタニア薄膜を用い、グラム陽性菌である黄色ブドウ球菌の殺菌を行った。チタニア薄膜に紫外線を照射すると黄色ブドウ球菌およびその耐性菌である MRSA とともに生存率が減少し、良好に殺菌できることが明らかになった。また、黄色ブドウ球菌が生成する毒素も分解、無害化できることが定性的には確認できた。

次節では、丸底ガラス製回分反応器を用い、チタニア薄膜を用いて、グラム陰性菌であり、塩素耐性を示すレジオネラ菌の殺菌を行う。

3.3 チタニア薄膜によるレジオネラ菌の殺菌

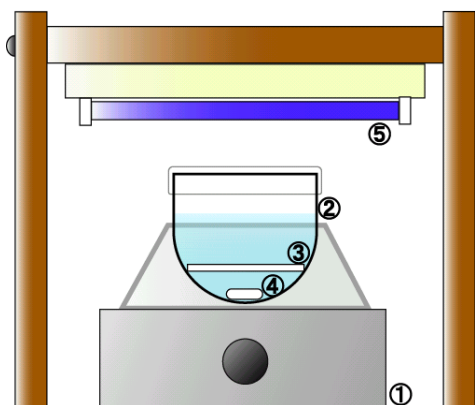
3.3.1 はじめに

レジオネラ菌は、 $2\sim 5\mu\text{m}$ 程度の好気性グラム陰性の桿菌であり、環境中に普通に存在するが、通常では感染症を引き起こすことは少ない。レジオネラ菌の一種である *Legionella pneumophila* を高齢者など抵抗力の低い人々が体内に取り込んだとき、レジオネラ肺炎を引き起こし、重篤な場合、死に至ることもある。1976年にアメリカ合衆国ペンシルバニア州で発見されて以来、例えば、日本においても、2002年、宮崎県の公衆浴場での集団感染など、冷却塔の循環水、温泉施設などで、多数の被害が報告されている。レジオネラ菌はアメーバに寄生したり、バイオフィルムに付着したりしやすいため、消毒剤が届きにくく、効きにくいとされている。

本節では、チタニア薄膜を用いて、この *Legionella pneumophila* (以下、*L. pneumophila*) の殺菌が可能か検討した。また、同時に、レジオネラ菌などグラム陰性菌の細胞壁の構成物質の一つであるエンドトキシン (Endotoxin、内毒素) と呼ばれる物質が分解・無毒化できるかについても検討した。

3.3.2 実験

本実験で使用した装置の概略図を Fig. 3-7 に示す。光源には、波長 $300\sim 400\text{nm}$ の紫外線を発光するブラックライト (UV-A) および波長 254nm の紫外線を発光する殺菌灯 (UV-C) を用いた。その他の実験条件を Table 3-2 に示す。実験は以下の方法で行った。



①Magnetic stirrer ②Reactor ③Glass plate ④Stirring bar ⑤6W×Ultraviolet radiation

Fig.3-7 Schematic diagram of experimental apparatus

Table 3-2 Experimental conditions

Reactor	Round bottom flask
Light source	6W×Black Light(UV-A) or Germicidal Lamp (UV-C)
Light intensity on the liquid surface	1.00 mW/cm ²
Target bacteria	<i>Legionella pneumophila</i> Philadelphia-1 (<i>L.pneumophila</i>)
Solution volume	100 mL
Stirring speed	100 rpm
Catalyst	Titania thin film (size of glass plate: 55×40×1mm)
Film thickness	40nm
Initial viable cell count	10 ³ cfu/mL

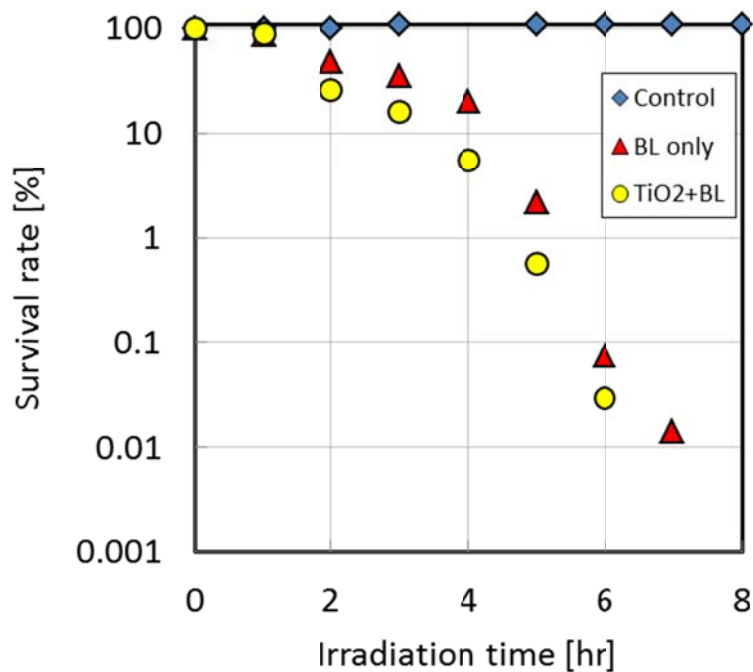
実験方法を以下に示す。

- ① B-CYE α 培地上のレジオネラ菌のコロニーを、白金耳を用いて釣菌し、B-CYE α 培養液に接種し、2日間培養した。
- ② 滅菌した蒸留水の入った試験管中に接種し、660nm におけるの吸光度（濁度 (O.D.)）が 1.000(生菌数約 10⁹ cfu/ml)となるように調製した。
- ③ ②の菌液を 10³ 倍希釈した後、0.1mL を滅菌蒸留水 99.9mL 入った反応器中に加えた。
- ④ ③の反応器を攪拌器上に設置し、その中にチタニア光触媒を浸漬した。
- ⑤ 溶液を攪拌しながら、反応器上部より紫外光(UV-A または、UV-C)を照射した。
- ⑥ 一定時間処理を行った後、サンプリングした菌液を平板培養法により寒天平板培地上に植え、3～4 日間培養した。培養した寒天培地上のコロニー数を数え、前述の式 3-1～3-3 により、生菌数、生存率、殺菌速度定数 k を算出した。

3.3.3 結果と考察

チタニア薄膜によるレジオネラ菌の殺菌に関する生存率の経時変化を Fig. 3-8 に示す。紫外線を照射しない場合、レジオネラ菌の生菌数は低下しなかった (Control)。光源として UV-A を用い、チタニア光触媒がない場合、菌が検出されなくなるまでに 8 時間要した。UV-A 照射下でのチタニア光触媒を用いた場合、7 時間要した。一方、UV-C を光源として用いた場合、実験開始 20 分までには活性のある菌は検出されなくなった。紫外光の波長の違いにより抗菌効果に差があり、低波長の光源 (UV-C) を用いると UV-A に比べ非常に高い抗菌効果が得られた。一方で、チタニア薄膜の有無により、生存率の経時変化に顕著な差が見られなかったため、次に光照射前後のレジオネラ菌の形状を SEM により観察した。

(a) Black light



(b) Germicidal lamp

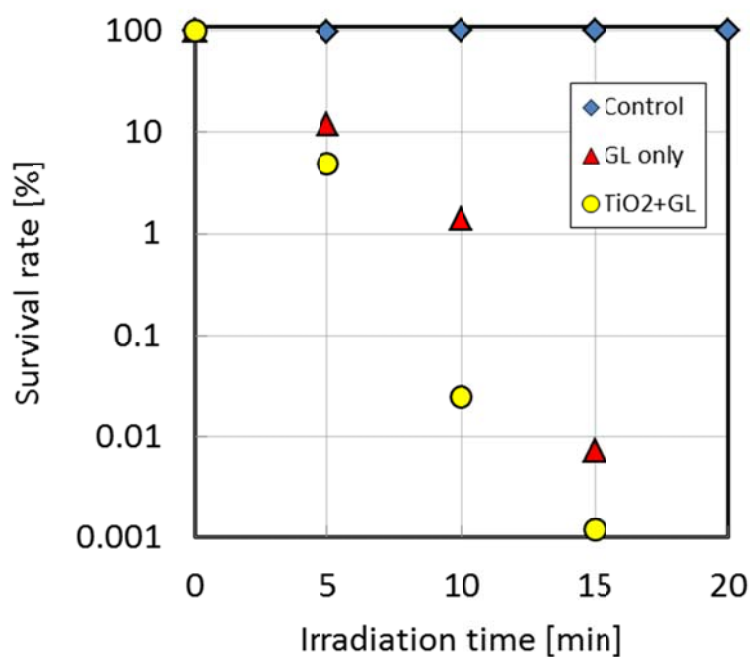


Fig. 3-8 Time courses of the survival rate with irradiation time
(Initial viable cell count: 10^3 cfu/mL)
Light source: (a) black light (300-400nm), (b) germicidal lamp (254nm)

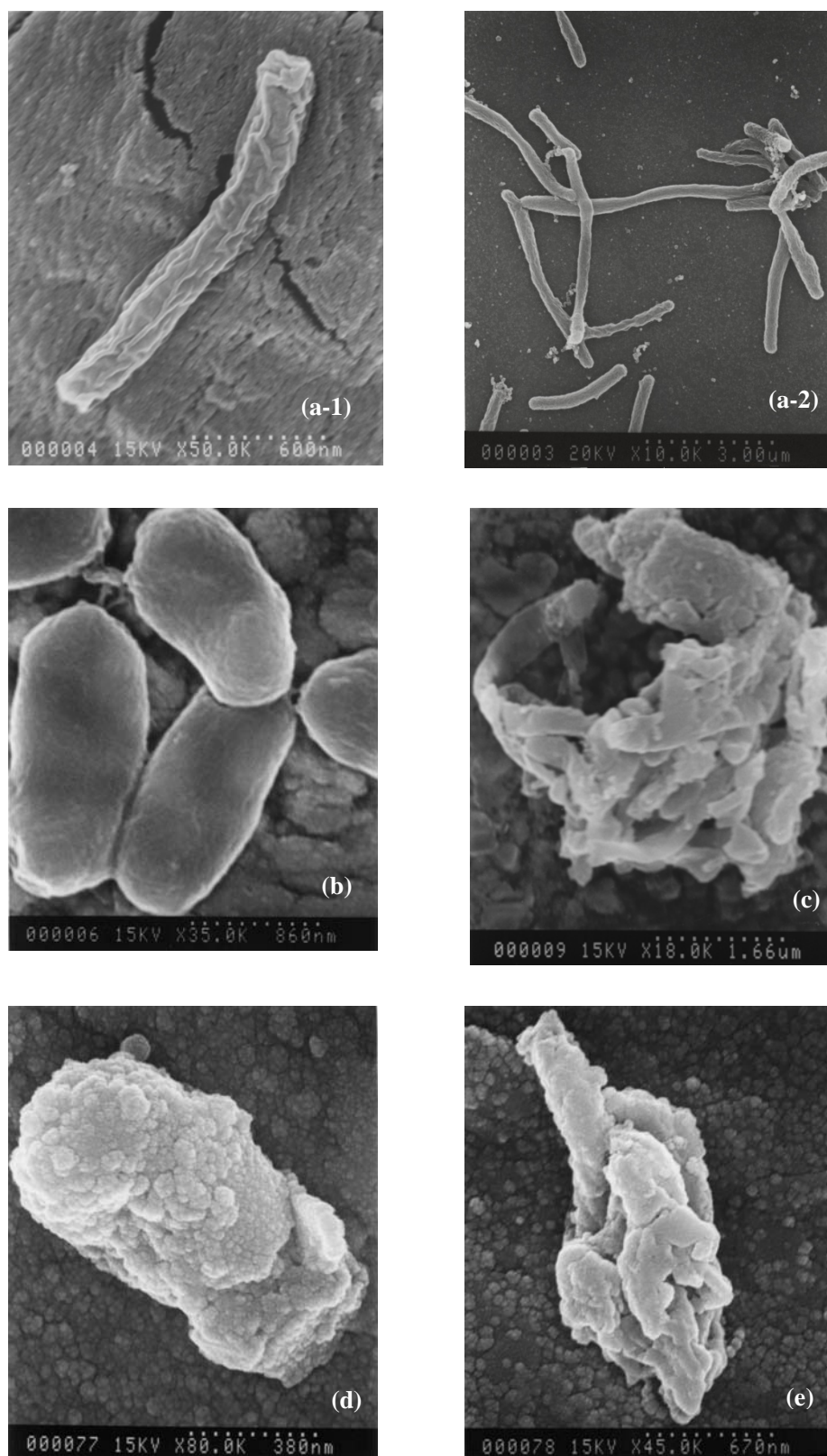


Fig. 3-9 Scanning electron micrographs of the *L.pneumophila* ; (a-1,2): *L.pneumophila* (Control) , (b): *L.pneumophila* irradiated UV-A for 20hr, (c): *L.pneumophila* irradiated UV-A for 20hr contained TiO_2 , (d): *L.pneumophila* irradiated UV-C for 20hr, (e): *L.pneumophila* irradiated UV-C for 20hr contained TiO_2

各々の処理を 20 時間行った場合のレジオネラ菌の SEM 写真を Fig. 3-9 (a)~(e)に示す。Fig. 3-9 (a-1 および a-2) は紫外線を照射しない Control のレジオネラ菌である。全長が $2\sim 20\mu\text{m}$ の細長い菌であることがわかる。これに波長 $300\sim 400\text{nm}$ の UV-A を照射したものが(b)である。菌の形は残っているが、全体的に膨張している。チタニア薄膜を用い、UV-A を照射した場合が(c)である。細胞壁が破壊され、原形を留めていない。生存した菌の有無や生菌数を確認する培養の操作においては、光触媒の有無にかかわらず、どちらの場合もコロニーは形成されなかったため、Fig. 3-8 の生存率の経時変化で示したように、チタニア薄膜の有無に有意差は見られなかったが、SEM で観察すると、殺菌後の菌の形状は大きく異なっていることが明らかになった。チタニア薄膜を用いた場合のほうが、細胞壁が破壊に至るなどより強いダメージが与えられていると推察できる。

一方、波長 254nm の UV-C を用いた場合、20 分程度ですべての菌が殺菌されるが、20 時間後の菌の形状は、チタニアを使用しない場合(d)と使用した場合(e)では異なっていた。短い波長の紫外線が照射された場合、細胞壁が外側から破壊され、表面が荒れているのに加え、チタニア薄膜があると、細胞壁が破れ、中身も破壊されており、より強いダメージを受けたと推察できる。

次に、光触媒反応中のエンドトキシン（内毒素）の濃度を測定した。エンドトキシンはレジオネラ菌の細胞壁の構成物質であるが、死骸から漏出することもあり、敗血症などを引き起こす人体に有毒な毒素である。一般的な殺菌や消毒では、エンドトキシンは残留したままであるため、危険性が残る。チタニア薄膜による光触媒作用でエンドトキシンの分解・除去が可能か検討した。レジオネラ菌の殺菌実験における反応溶液中のエンドトキシン濃度を Fig. 3-10 に示す。エンドトキシン濃度の測定は *Limulus Amoebocyte Lysate assay*（検出限界; 1.0pg/mL ）によった。

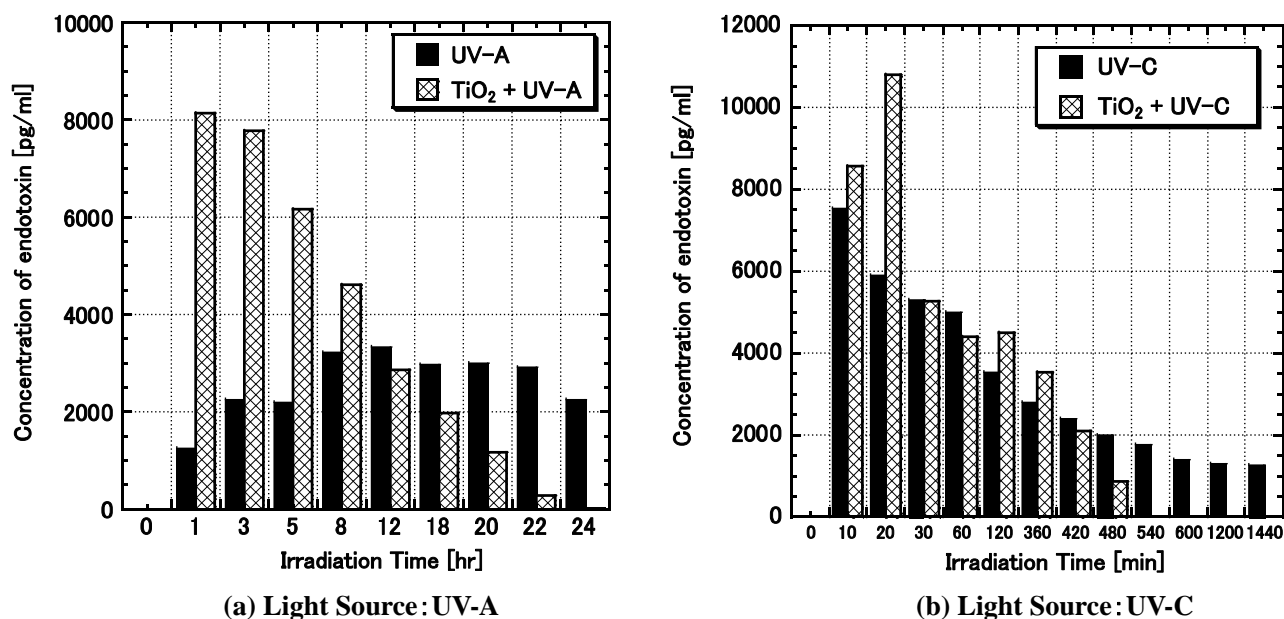


Fig.3-10 Time courses of concentration of endotoxin under irradiation

Fig. 3-10(a)より、UV-A 照射のみでは、エンドトキシンの溶液中への漏出は 1,250～3,000pg/mL であり、チタニア薄膜が存在する場合の初期（～3 hr）のような大幅な濃度増加（概ね 8,000pg/mL）は見られなかった。UV-A のみでは、前述した SEM 写真においても、菌は膨張するものの、細胞壁が破壊されるなどには至っておらず、エンドトキシンの漏出が比較的少ないことと合致する。しかし、24 hr 後も 2,160pg/mL 残留しているため、危険性は残っていると判断できる。チタニア薄膜が存在する場合、SEM 写真でも見られたように、レジオネラ菌の細胞壁が破壊されており、その分、溶液中にエンドトキシンが多量に流出したと推察した。一方で、経時とともにエンドトキシン濃度は徐々に減少し、24 hr 後は不検出となっており、チタニア薄膜の作用により分解除去できたことがわかる。

波長の短い UV-C を光源とした場合、Fig. 3-10(b)に示すように、チタニア薄膜の有無にかかわらず光照射開始初期（～20min）で多量のエンドトキシンが検出された。UV-C は強いエネルギーの光であるため、SEM 写真において、光照射のみ（光触媒が存在しない）でも菌の表面が破壊され、荒れた様子が観察されたため、エンドトキシンの漏出量も多くなったと考えられる。また、600min 以降、その減少は停滞し、24 hr（1440min）後においても、1,260pg/mL 残留しており、UV-C のみでは完全に分解できない可能性が示唆された。一方、チタニア薄膜が存在すると初期のエンドトキシン濃度は非常に高くなったが、経時とともに減少し 540min で不検出となり、チタニア薄膜の優位性が示された。エンドトキシンは極低濃度でも重篤な病状を引き起こすことがあり、完全に分解・除去できることが望ましいため、本実験によりチタニア薄膜を用いた光触媒作用で不検出となるまで分解できることを示すことができ、チタニア薄膜の有用性を示すことができた。

3.3.4 まとめ

本節では、チタニア薄膜を用い、光源にブラックライト（UV-A）と殺菌灯（UV-C）を用いて、レジオネラ菌の殺菌を行った。レジオネラ菌は、チタニア薄膜の有無にかかわらず、紫外線を照射することで殺菌できた。しかし、殺菌後の菌の形状には違いがあり、チタニア薄膜がある場合は、細胞壁が破壊され、より強いダメージを受けることが明らかになった。また、細胞壁の構成要素であるエンドトキシンという内毒素はチタニア薄膜がある場合のみ完全に分解除去できることが明らかになり、チタニア薄膜の優位性を示すことができた。

なお、本節の実験結果については、論文[7]にまとめている。

3.4 銀ドーブチタニア薄膜によるレジオネラ菌の殺菌 (Ag ドープ効果の検証)

3.4.1 はじめに

3.2 および 3.3 においては、スライドガラス上に透明チタニア溶液をコーティングしたチタニア薄膜を用いて、グラム陽性菌の黄色ブドウ球菌およびグラム陰性菌のレジオネラ菌の殺菌試験を行った。反応器として、シャーレや丸底ガラス容器を用い、チタニア薄膜が殺菌に有効であることを明らかにした。

本節では、内壁にチタニア溶液をコーティングしたガラス管を用いて循環式の回分反応器を作製し、レジオネラ菌の殺菌を行った。前述したようにレジオネラ菌は循環式の冷却塔や温泉施設で繁殖し問題になることも多く、その解決策として、連続的に殺菌処理ができることが必要と考えた。また、殺菌効果を向上させるために、銀をドーブすることが有効か検証した。

3.4.2 実験

2.1.3 で述べた方法により、銀 (Ag) をドーブしたチタニア溶液を調製した。予めアセトンで洗浄した石英ガラス管 (内径 10mm、外径 12mm、長さ 270mm) に Ag ドープチタニア溶液を少量導入し、内壁にコーティングした。余分な液は廃棄し、ガラス管を 30 分自然乾燥した後、773K にて 30 分焼成した。この操作を 10 回繰り返し、Ag ドープチタニア薄膜を作製した。対照として、チタニア溶液についても同様の操作を行い、チタニア薄膜を塗布した石英ガラス管を作製した。どちらのガラス管についても透明性は失われることなく塗布できた。内壁にコーティングしているため膜厚の測定はできなかった。これらの薄膜塗布石英ガラス管を反応器として用い、本項の実験を行った。

実験装置を Fig. 3-11 に、実験条件を Table 3-3 に示す。

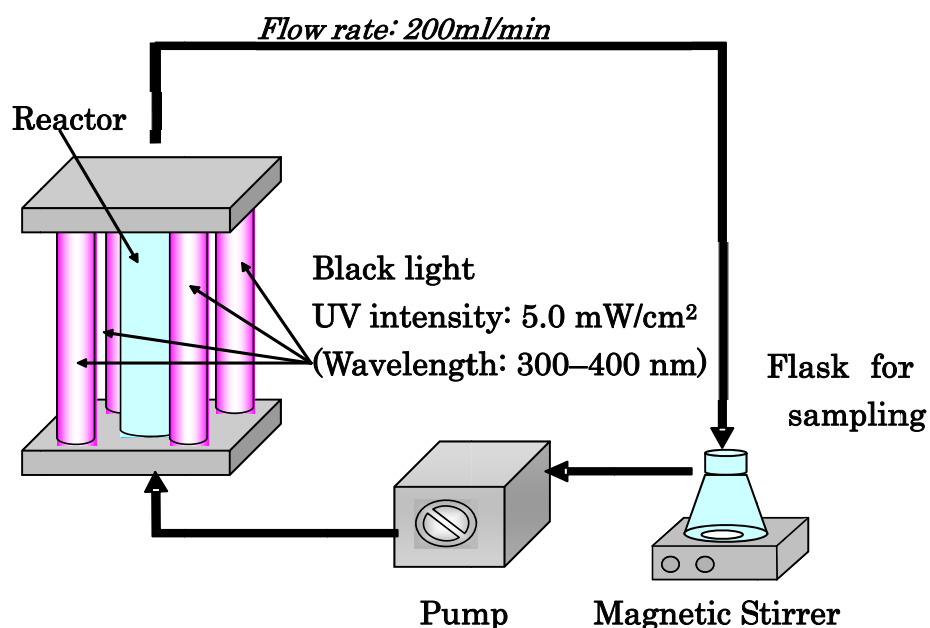


Fig. 3-11 Schematic of the experimental apparatus.

Table 3-3 Experimental conditions

Reactor	1% or 3% Ag-Ti coated quartz glass tube (I.D.×O.D.×Length 10mm×12mm×270mm)
Light source	Black light (6W×4) UV intensity : 5.0mW/ cm ² (Wavelength : 300~400nm) Or Germicidal lamp (6W×4) UV intensity : 7.0mW/ cm ² (Wavelength : 200~300nm)
Volume of mobile phase	Sterilization water 200mL
Bacteria	<i>L. pneumophila</i>
Bacteria suspension	2mL
Flow rate	200mL/min
Initial viable cell count	20,000~24,000 cfu/mL
Agar culture medium	BCY- α agar

実験方法を以下に示す。

- ①冷凍保存してあるレジオネラ菌を培地に植えて約 7~10 日間培養した。
- ②培養した菌を白金耳で適量とり生理食塩水 2mL に加えた。
- ③調整した菌液 2ml を装置内移動相である滅菌水 200ml の入った三角フラスコに加えた。
- ④液送ポンプのスイッチを入れ、菌液を含んだ滅菌水を装置内循環させた。
- ⑤殺菌灯より UV を照射した。
- ⑥所定時間(60min)ごとに菌液をサンプリングし生理食塩水の入った試験管で希釈した。
- ⑦希釈した菌液を 0.1mL とり、BCY- α agar にまいた。
- ⑦菌液をまいた寒天培地を 37°C に設定したふ卵器中で 7~10 日間培養した。
- ⑧培養した寒天培地上のコロニー数を数え、前述の式 3-1~3-3 により、生菌数、生存率、殺菌速度定数 k を算出した。

3.4.3 結果と考察

チタニアあるいはAg ドープチタニアを塗布した反応器を用いて、ブラックライト (BL) を光源として、レジオネラ菌の殺菌実験を行った。生存率の経時変化を Fig. 3-12 に示す。生存率は生菌数から算出しているが、初生菌数は各条件、20,000～24,000 cfu/ml となるように設定した。

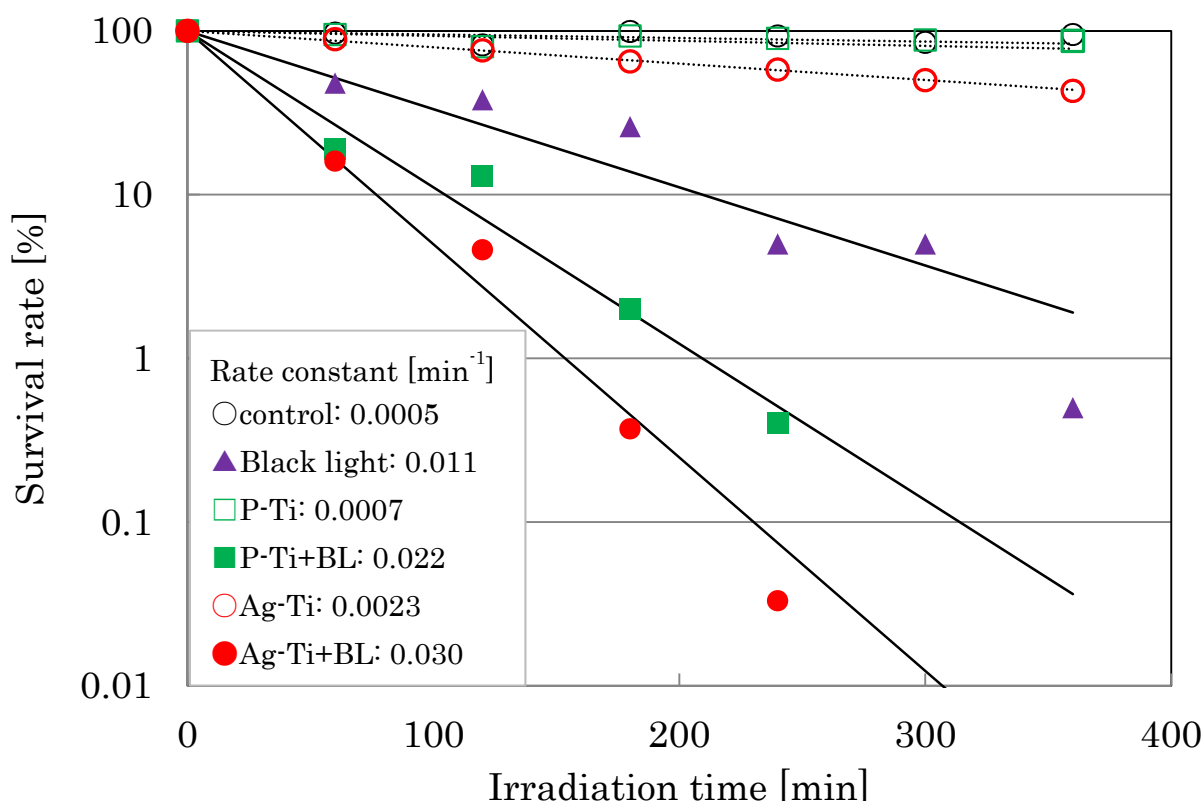


Fig. 3-12 Plot of the survival rate of *L. pneumophila* against the process time. BL: black light; P-Ti titania thin film; Ag-Ti: silver-doped titania thin film.

Fig. 3-12 の Control とは菌に対して何の殺菌処理も施さず、菌液を循環させただけの条件であり、時間が経過しても菌数に大きな変化がなかった。ブラックライトによる紫外線のみを照射した場合 (BL)、実験開始後 360min までレジオネラ菌が検出されたが、チタニア (P-Ti) に UV を照射した場合 (P-Ti + BL) では 240min で検出限界となった。同様に Ag ドープチタニア (Ag-Ti) に UV を照射した場合 (Ag-Ti + BL) も 240min で検出限界となった。Fig.3-12 のレジオネラ菌の生存率の時間に対する片対数プロットが直線状になったため、この反応が一次反応に従うと仮定して、以下に示す式 3-3 により殺菌速度定数を算出した。

$$\ln(N_0/N) = kt \quad (3-3)$$

各時間における生菌数を N [cfu/ml]、初生菌数を N_0 [cfu/ml]、時間を t [min]、殺菌速度定数(反応速度定数)を k [min^{-1}]とする。算出した殺菌速度定数は図中に示している。

チタニアと Ag ドープチタニアに UV を照射した場合 (P-Ti + BL と Ag-Ti + BL) の殺菌速度定数は、それぞれ 0.022min^{-1} と 0.032min^{-1} となり、UV 照射のみの場合 (BL) の速度定数 0.012min^{-1} の約 2 倍あるいは 3 倍となり、チタニア光触媒、Ag ドープチタニア光触媒によるレジオネラ菌に対する殺菌効果が認められた。チタニア光触媒と比較して Ag ドープチタニア光触媒のほうが高い殺菌効果を示した。また、Ag ドープチタニア光触媒については UV を照射しない暗反応下でもレジオネラ菌の生存率が減少していることが分かる。

以上の結果より、本項で示した循環型の光触媒殺菌装置が有効であること、チタニア光触媒に銀をドープすることによって殺菌効果が向上し、UV を照射しない暗反応下でも殺菌効果を示すことが確かめられた。

次に、光源をブラックライト (BL) から殺菌灯 (GL) に変更して、同様の実験を行った。また、これ以降の実験においては、銀のドープ量が 3% の Ag ドープチタニア光触媒を用いた。レジオネラ菌の生存率の経時変化を Fig. 3-13 に示す。生存率は生菌数から算出しているが、初生菌数は各条件、60,000~64,100 cfu/ml となるように設定した。

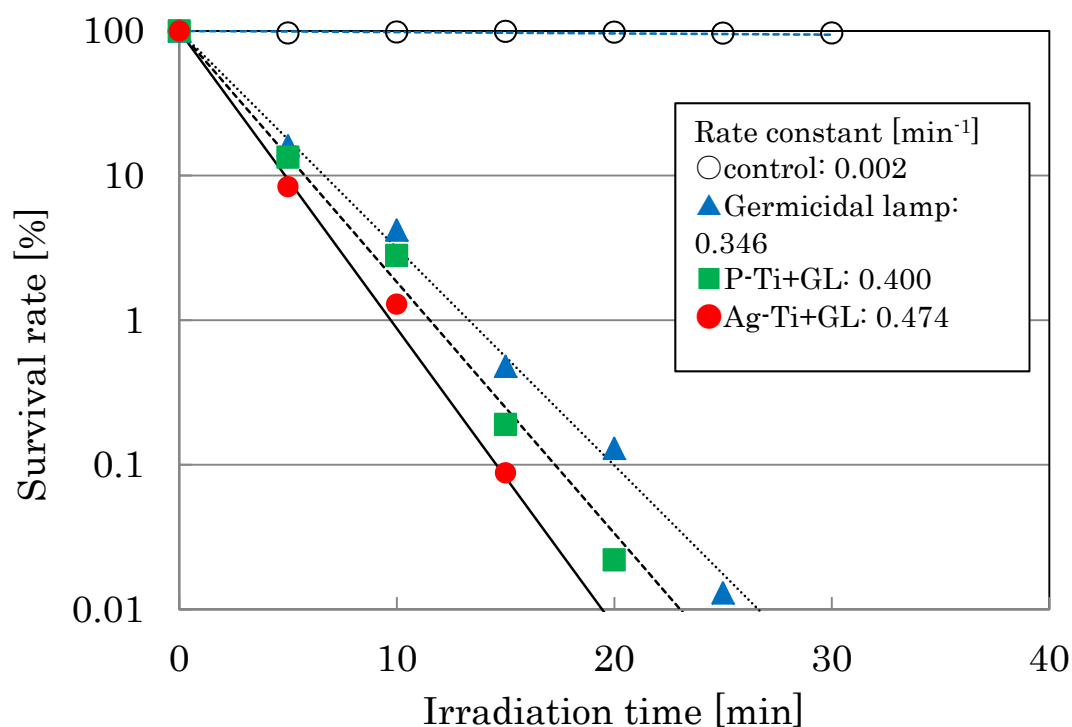


Fig. 3-13 Plot of the survival rate of *L. pneumophila* against the process time for Ag-Ti and P-Ti thin film with irradiation by the germicidal light. GL: germicidal light; P-T titanium thin film; Ag-Ti: silver-doped titania thin film.

Fig. 3-13 の Control においても、時間が経過しても菌数に大きな変化は見られず、装置内を循環させただけではレジオネラ菌が死なないことを示している。殺菌灯 (GL) を用いて UV のみを照射した場合、照射開始後、急速に生存率が減少し始め、25min で検出限界となった。チタニア光触媒に UV を照射した場合 (P-Ti + GL) は 20min で検出限界となり、完全に死滅するまでの時間が短縮している。さらに、Ag ドープチタニア光触媒に UV を照射した場合 (Ag-Ti + GL) は 15min で検出限界となった。ブラックライトの場合と同様に一次反応として整理し、得られた殺菌速度定数を図中に示した。

チタニア光触媒と Ag ドープチタニア光触媒に UV を照射した場合 (P-Ti + GL と Ag-Ti + GL) の殺菌速度定数は、それぞれ 0.411min^{-1} と 0.480min^{-1} であり、GL からの照射のみの場合 (GL) の値 0.347min^{-1} と比較して増加しているが、Ag をドープすることによる殺菌効果の向上はわずかであった。しかし、光源を BL から GL に変更した場合、殺菌速度定数は約 15 倍大きくなり、この結果より GL の高い殺菌効果が検証できた。

また、Fig. 3-12 では UV を照射しない暗反応下での Ag ドープチタニアの殺菌速度定数は 0.010min^{-1} と低かったのに対し、Fig. 3-13 ではドープする銀の量をチタニアに対して 1wt% から 3wt% に増加させたため、 0.052min^{-1} となり、約 5 倍の殺菌効果を示した。このことから高い殺菌効果を得るためには銀のドープ量を増加させることが効果的であると思われる。

次に操作条件について検討した。Ag ドープチタニア光触媒を塗布した反応器を用いて、反応液の流量を 100~1000mL/min (線速度 $0.021\sim0.21\text{m/s}$) としてレジオネラ菌の殺菌を行った。光源は殺菌灯 (GL) とした。種々の流量での生存率の経時変化を Fig. 3-14 に示す。初生菌数は各条件、61,200~79,400 cfu/ml である。

Fig. 3-14 は縦軸に生存率、横軸に経過時間を示している。Control とは菌に対して何の殺菌処理も施していない場合で、装置内を循環させただけの条件であり、これによって装置内を循環させただけでは菌数の変化がないことを示している。

Ag-Ti に UV を照射した場合 (Ag-Ti + GL)、流量を大きくすることにより殺菌効果が高くなるという傾向が得られた。流量 100mL/min の場合 20min で、200 および 600mL/min の場合は 15min、800 および 1000mL/min の場合は 10min でレジオネラ菌が検出限界となり、流量を上げるごとに完全に死滅するまでの時間が減少している。この反応が一次反応に従うと仮定して殺菌速度定数を算出した。殺菌速度定数と流速の関係を Fig. 3-15 に示す。Fig. 3-15 には比較のため、UV 照射のみの場合 (GL) の速度定数もプロットした。

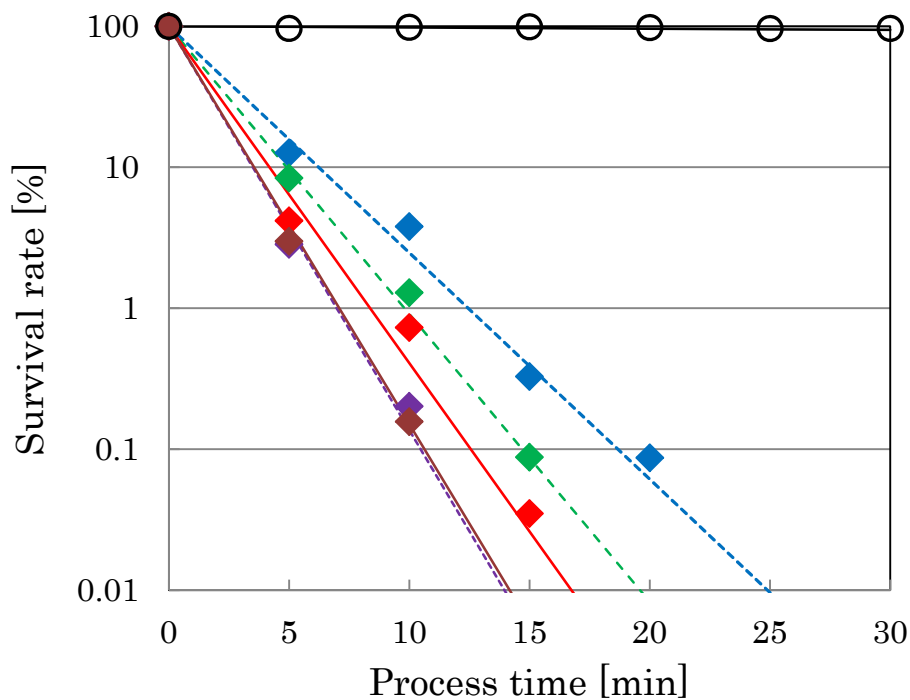


Fig. 3-14 Plot of the survival rate of *L. pneumophila* against the process time at various flow rates in the presence of thin films of silver-doped titania films and GL irradiation. ○ Control ◆ Ag-Ti + GL (◆:100 ◆:200 ◆:600 ◆:800 ◆:1000 mL/min).

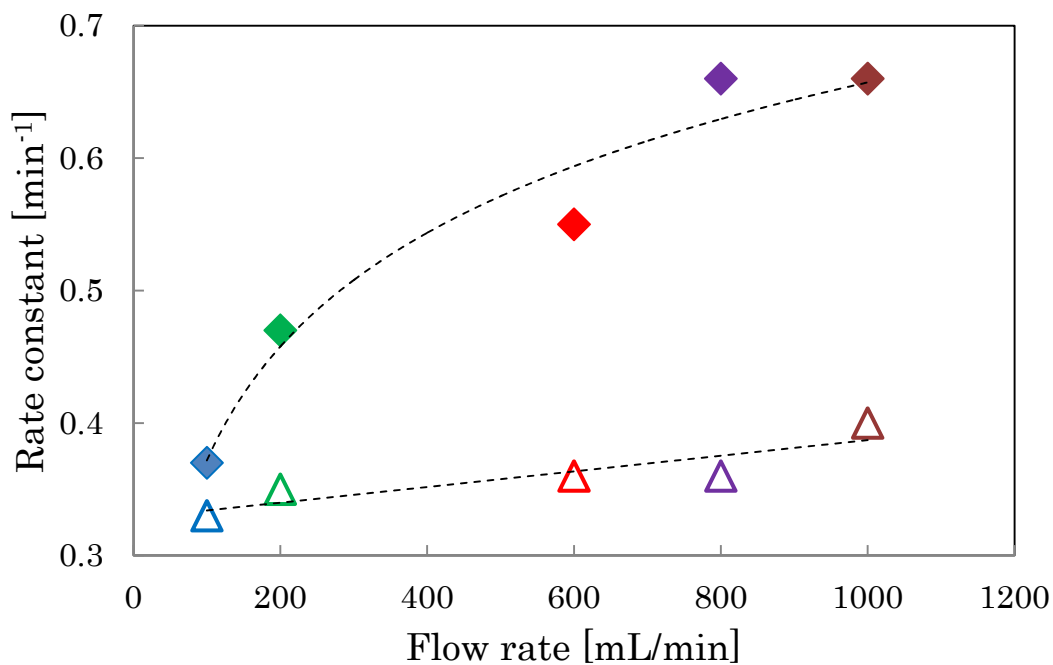
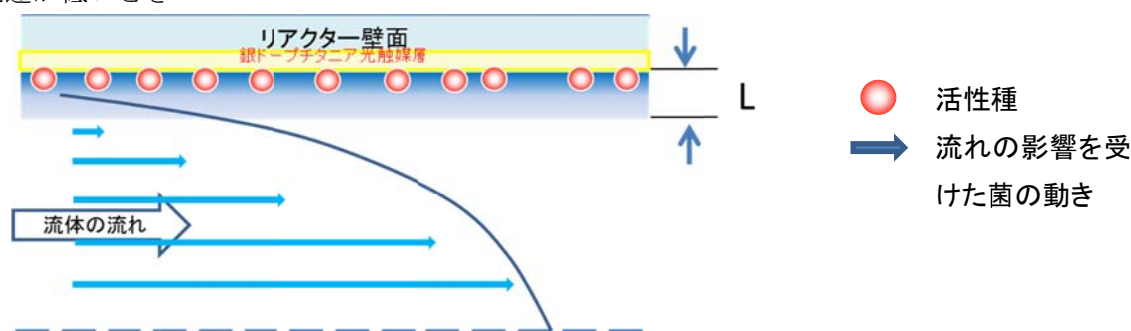


Fig. 3-15 Dependence of the reaction rate constant on the flow rate. △ GL (△:100 △:200 △:600 △:800 △:1000 mL/min) ◆ Ag-Ti + GL (◆:100 ◆:200 ◆:600 ◆:800 ◆:1000 mL/min)

Fig. 3-15 は横軸に流量、縦軸に殺菌速度定数を示している。流量 100~1000mL/min の範囲でUV照射のみの場合 (GL)、流量が大きくなっても殺菌速度定数はあまり増加せず、最大の場合で 1.2 倍程度であった。一方、Ag ドープチタニア光触媒を使用した場合(Ag-Ti + GL)、殺菌速度定数は、流量が大きくなるのに伴い増加し、流速 800mL/min で最大となり、それ以降は一定であった。800mL/min の場合、100mL/min の場合より殺菌速度定数は 1.8 倍程度大きくなり、光触媒を用いた場合のみ、流速への依存が大きいことが確認できた。UV 照射のみの場合、流速の速度定数への影響が小さかった原因は、光触媒がない場合、殺菌は紫外線の強度への依存が大きく、流速が増加することで、レジオネラ菌に紫外線が当たる確率は大きくなるが、その増加分は光触媒があるときほど速度定数に大きく影響しないためと推察している。

光触媒がある場合、光源からの光強度が一定であれば、流速等の条件には関係なく光触媒表面に生成する活性種の数等は等しくなる。流速が低い場合、レジオネラ菌を含む反応流体は Fig. 3-16(a)に示すように、規則正しく層をなして流れていると考えられる。このとき、液と固体 (光触媒) の境界膜 L は厚くなっており、レジオネラ菌は触媒表面に達することが少なく、活性種と接触することなく管内を通過していると推察できる。一方、Fig. 3-16(b)に示すように流速が増加するにしたがって流れは乱れ始め、不規則な渦を生じる。この渦によって境界膜が薄くなり、光触媒表面に生じた活性種との接触機会が増え、結果として速度定数が大きくなっていると推察した。

(a)流速が低いとき



(b)流速が高いとき

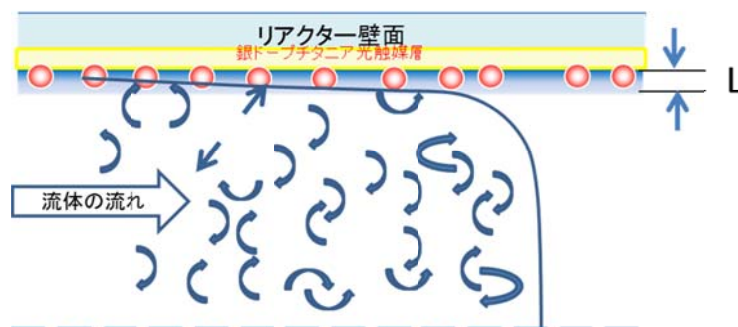


Fig.3-16 Illustration of model flow in the reactor.

また、流速が増加すると流れに乱れが生じ、レジオネラ菌の触媒表面への移動速度が増加する。低流速のときは境膜が厚いため、レジオネラ菌の液境膜内における移動速度 $D/L = k_L$ (D : レジオネラ菌の自己拡散係数、 L : 境膜厚み) は小さい。しかし、高流速になると境膜の厚み L が減少し、レジオネラ菌の液境膜内における移動速度 k_L が増加するため、その結果として殺菌速度定数が増加したと推察できる。

流れの状態を知る手法の一つとしてレイノルズ数が用いられる。レイノルズ数は以下の式 3-4 で与えられる。

$$Re = \frac{UD}{\nu} \quad (3-4)$$

Re: Reynolds number [-]

U: average velocity [m/s]

D: internal diameter of the reactor [m]

ν : kinetic viscosity [m²/s]

この式を用いて円管内の流水が乱流になる臨界レイノルズ数 Re を 2000~2300[-]、本実験条件でのレジオネラ菌を含む菌液の動粘度を水とほぼ等しい（光源の定常状態時の水温 30℃の動粘度とした）と仮定した場合、管内は $U=0.16\sim0.18$ m/s、つまり体積流量 754 ~ 868 mL/min で乱流になっていると考えられる。乱流領域では境膜厚みが一定であるため、拡散律速下での速度定数は一定となり、それ以下の流速では速度定数は流速に依存する。実験結果は、この考察と概ね合致すると言える。

次に、チタニア薄膜および Ag ドープチタニア薄膜を用いた殺菌操作前と 12 時間後のレジオネラ菌の形状の SEM 写真を示す。

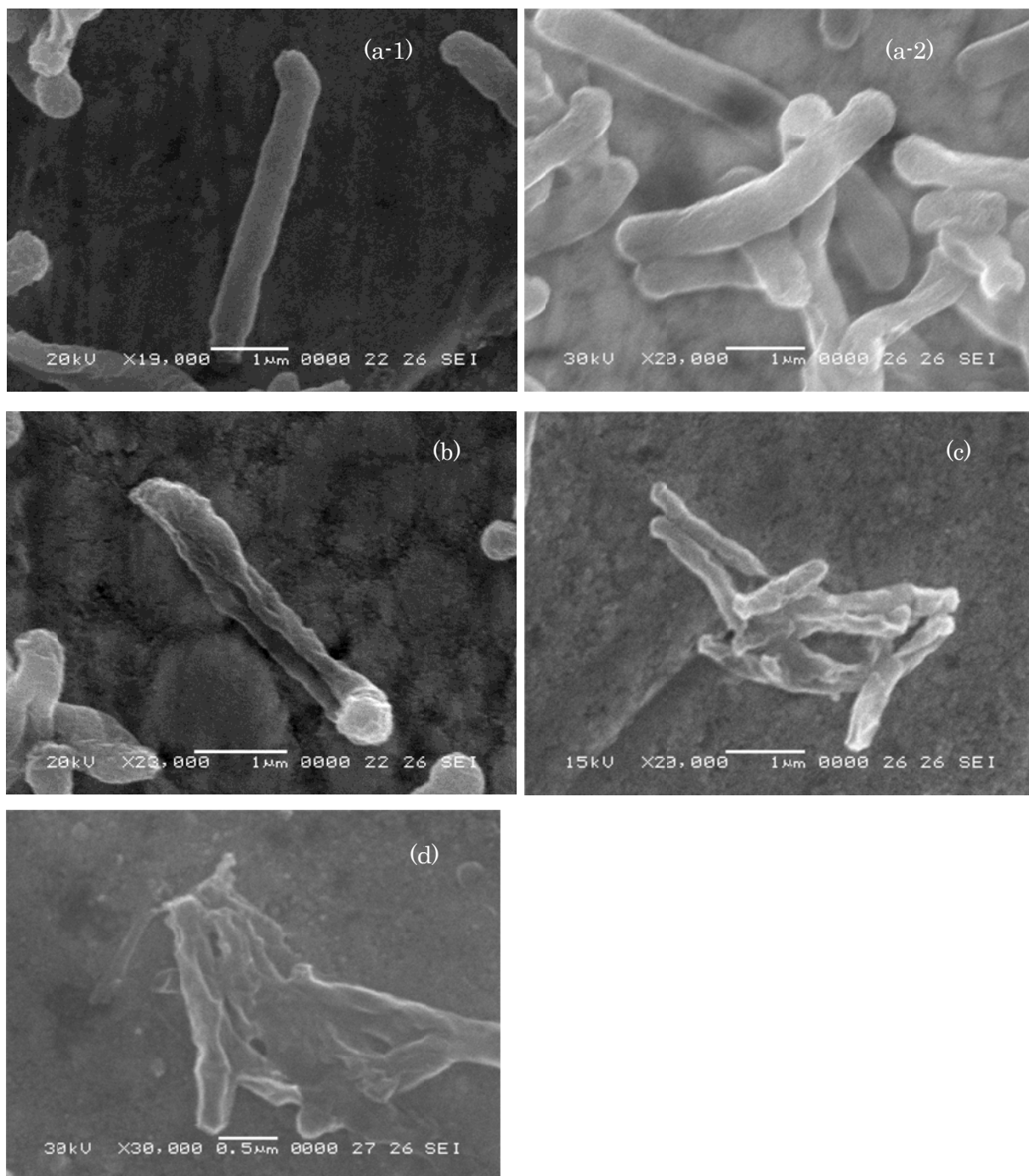


Fig. 3-17 Scanning electron micrographs of *L. pneumophila*. (a-1, a-2) Control, (b) GL irradiation for 12h, (c) P-Ti irradiated GL for 12h, and (d) Ag-Ti irradiated GL for 12h

Fig. 3-17 (a-1)および(a-2)は Control の条件のレジオネラ菌である。いかなる殺菌操作も施していないため、菌は正常な状態を保っていることが確認できる。Fig. 3-17(b)は、GLを光源として、12h 照射した場合（光触媒なし、GL 照射のみ）の SEM 写真である。この

とき既にすべてのレジオネラ菌が死滅しているが、形状は、全体的に **Control** の場合と同様に菌の細胞壁にあまり変化がみられない。一部の菌は、細胞壁のしわが増え、窪んでいるものもある。しかし、光源のみでは、“窪み”や“しわ”が確認できるが、細胞壁の破壊には至っていない。

Fig. 3-17 (c)に、チタニア光触媒に **GL** より 12hUV 照射した場合(**P-Ti + GL**)の **SEM** 写真を示す。このとき、菌はすべて死滅しており、菌の細胞壁の細胞壁の変形・破壊が確認できた。また、**Ag** ドープチタニア光触媒に **GL** より 12hUV 照射した場合(**Ag-Ti + GL**)の **SEM** 写真を **Fig. 3-17 (d)**に示す。原形を保った菌はほとんどみられず、いずれの菌も細胞壁が破れたような状態になっている。光触媒反応による細胞壁の変形・破壊が確認できた。

Fig. 3-13 において、光源を **GL** とした場合、光触媒の有無にかかわらず 20min 前後でレジオネラ菌は不検出となり、光触媒を使用する明確な優位性が見いだせていなかった。しかし、**SEM** 写真より、**GL** からの紫外線のみの場合には菌の死骸が残存すること、光触媒を使用した場合、細胞壁が破壊され、その後、経時に伴い、菌自体の分解が進んでいくことが明らかになった。

Yao らの研究[8, 9]で、**TiO₂-coated ceramic foam** あるいは **Cu²⁺/TiO₂-coated ceramic foam** によりレジオネラ菌が殺菌できることが明らかにされているが、シャーレ状の反応器を使っており、本研究において循環型の反応器を用いて殺菌性能を評価した点は、実用化の観点から有意義であると考えている。また、**SEM** により UV 照射のみによる殺菌とは異なりチタニア光触媒および **Ag** ドープチタニア光触媒の優位性も明らかにできた。

3.2 節と同様に **Ag** ドープチタニア光触媒についても、レジオネラ菌の死滅により溶液中に漏出すると考えられるエンドトキシンの分解が可能か検討した。実験方法はこれまでと同様の方法で行ったが、光照射時間を延長した。0、0.25、0.5、1、4、8、12、24 hour 毎にフラスコ中の菌液を 2mL サンプルングし、滅菌処理済みのチューブに入れてフタをした。サンプル内のエンドトキシン濃度測定は、**Limulus Amoebocyte Lysate assay**（検出限界；1.0pg/mL）によった。エンドトキシン残存量の経時変化を **Fig.3-18** に示す。

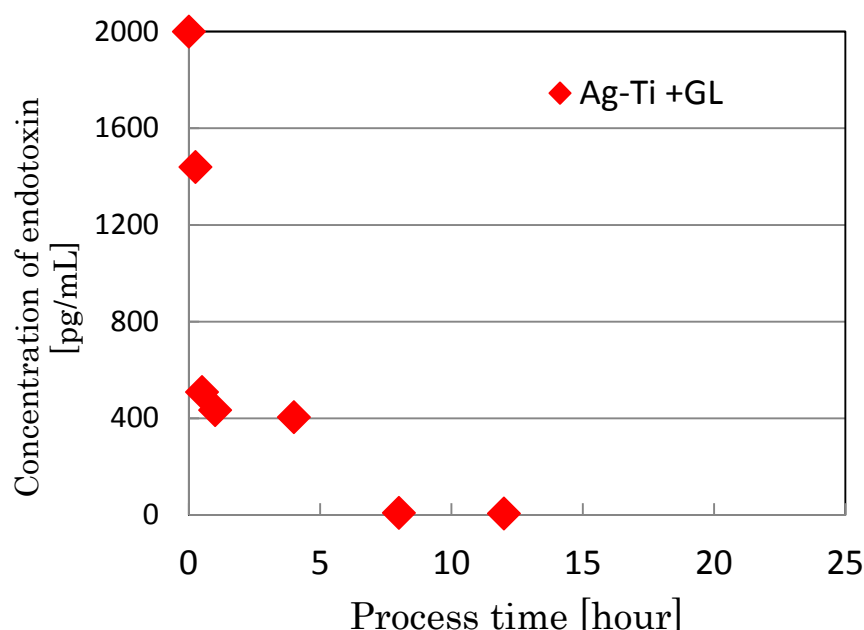


Fig. 3-18 Plot of the concentration of endotoxin of *L. pneumophila* against the process time using Ag-Ti thin film with irradiation by the germicidal light.

縦軸にエンドトキシンの量、横軸に経過時間を示している。Ag ドープチタニア光触媒に UV 照射をした場合(Ag-Ti + GL)、照射開始直後からエンドトキシンが分解し始めた。殺菌灯を光源とした場合、通常の殺菌試験では、25min で検出限界となり、レジオネラ菌はすべて死滅してしまう。今回、エンドトキシンの定量のためにサンプリングを行った 0.5h 後では、すべてのレジオネラ菌は死滅している。光照射開始直後 2000pg/mL と高濃度であったエンドトキシン量は、0.5 時間で 509pg/mL、8 時間後には 8.5pg/mL と時間ごとに減少し、24 時間後には検出限界である 1.0pg/ml 以下となった。Sunada らの研究[10]において、大腸菌由来のエンドトキシンについて光触媒を用いて分解しているが、本研究により病原性を有するレジオネラ菌由来のエンドトキシンも光触媒で分解できることが明らかにできた。以上の実験より、Ag ドープチタニア光触媒についても GL で UV 照射をした場合、単にレジオネラ菌を殺菌するだけでなく、内毒素であるエンドトキシンも同時に分解できることが確認された。

最後に薄膜状光触媒の耐久性について検討した。チタニア薄膜自体の酸やアルカリに対する耐久性については、第 2 章で述べた。本節では、光触媒としての劣化試験を行った。銀ドープチタニア光触媒を用いて連続的に殺菌実験をおこなった場合のレジオネラ菌の生存率の経時変化を Fig. 3-19 に示す。加速的な劣化試験として、負荷はオートクレーブ処理によって熱を加えることとした。1 回 25 分の殺菌試験を行い、1 回の操作が終わるごとに

オートクレーブ処理を行った。オートクレーブ処理は 60℃、2atm の条件で 15min おこなった。その後、再度、殺菌試験を行った。同様に、同じ光触媒塗布反応器を用いて、計 10 回の殺菌試験を行った。いずれの試験においても、初生菌数は 59,600～70,800cfu/ml とした。結果を Fig. 3-19 に示す。

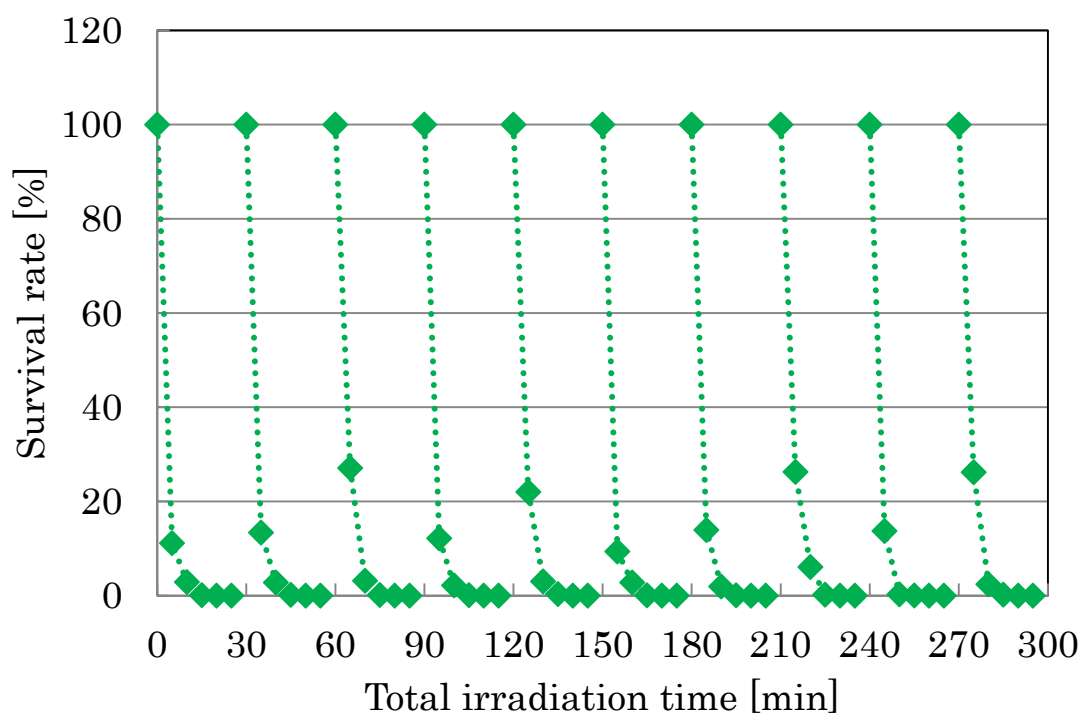


Fig. 3-19 Continual sterilization operations using a Ag-Ti coated quartz glass tube with irradiation by the germicidal lights. Every 30 minutes, fresh test solution including *L. pneumophila* was added in the reactor.

Fig. 3-19 は縦軸に生存率、横軸に経過時間を示している。25min の殺菌とオートクレーブ処理を 1 回の操作として繰り返して実験をおこなった。10 回までの操作においては、実験回数によらず、レジオネラ菌の生存率はプロット点に多少の誤差が認められるものの、どの操作においても 25min 以内にレジオネラ菌が不検出となった。定量的に評価するためにレジオネラ菌の減少が一次反応に従うと仮定して各操作の殺菌速度定数を算出し、グラフ化したものを Fig. 3-20 に示す。

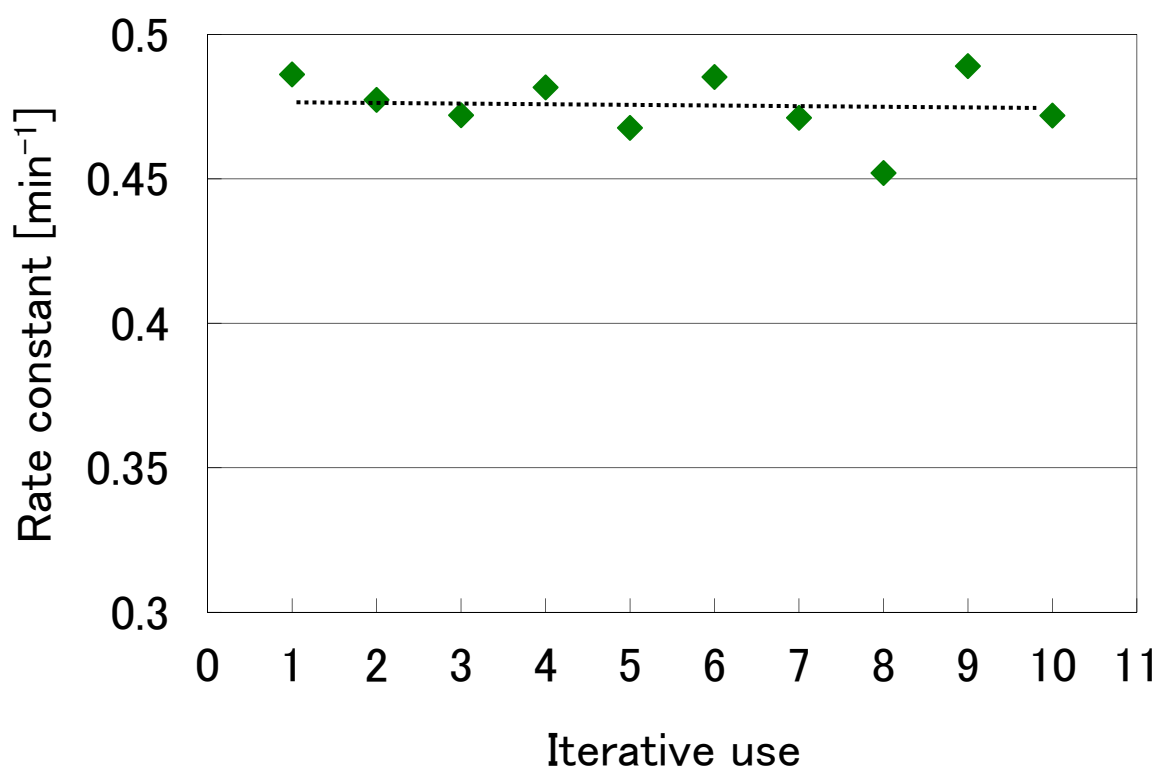


Fig. 3-20 Rate constant vs. iterative use. (continuous sterilization)

◆ Ag-Ti +GL

10 回までの操作において殺菌速度定数は実験回数によらずほぼ一定で推移しており、9 回目と 10 回目の操作時の殺菌速度定数が、初回時のそれに近いことにより劣化は起こっていないと考えられる。今後、実環境で想定できる劣化の条件を類推し、それについて検討する必要がある。

3.4.4 まとめ

本節では、チタニアおよび Ag ドープチタニア光触媒を反応管の内壁にコーティングし、循環型の光触媒反応器を製作し、レジオネラ菌の殺菌試験を行った。光源にはブラックライト (BL) と殺菌灯 (GL) を用いたが、どちらの場合も、光触媒を使用するとレジオネラ菌は死滅した。GL を使用した場合、光触媒の有無にかかわらずレジオネラ菌は非常に短時間で死滅したが、照射を続けると、光触媒がある場合のみ細胞壁の破壊が起こり、死骸も分解できることが SEM 観察により明らかになった。

なお、本節で述べた実験結果は、論文[11]にまとめている。

3.5 本章のまとめ

本章では、第 2 章で調製したチタニア薄膜および銀ドーパチタニア薄膜の光触媒活性を評価するために、黄色ブドウ球菌、レジオネラ菌の殺菌試験を行い、以下の知見を得た。

- (1) チタニア薄膜は光触媒活性を有し、黄色ブドウ球菌（メチシリン耐性黄色ブドウ球菌（MRSA）を含む）およびレジオネラ菌の殺菌が可能であった。また、殺菌後の菌の死骸から溶出する毒素（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）をも分解できることが明らかになった。
- (2) チタニア薄膜を用いた殺菌処理前後の菌の SEM 写真より、黄色ブドウ球菌の場合は細胞壁が平滑ではなくなり荒れた様子が観察された。また、レジオネラ菌の場合についても原形を留めないほどに破壊されている様子が観察された。どちらの場合もチタニア光触媒により細胞壁の分解が進んでいるためと推察した。
- (3) 石英管の内壁にチタニアあるいは銀ドーパチタニアをコーティングした循環型の光触媒殺菌装置を作製し、レジオネラ菌の殺菌を行ったところ、殺菌が可能であった。銀をドーパすることにより殺菌速度定数は大きくなり活性が高くなること、また、光を照射しない場合でも殺菌できることが明らかになった。

本実験で使用したチタニア薄膜および Ag ドーパチタニア薄膜は、膜厚 50 nm 程度の非常に薄い薄膜であり、含まれるチタニア量も少ない。透光性を求める場合には有用であるが、一方で大量の処理を行う場合にはチタニア量が不足する。

次章では、将来的な見地から、多孔質シリカビーズにチタニアを多量に担持したチタニア／シリカ光触媒を調製し、枯草菌などの殺菌が可能か検討した。また、殺菌のみならず、農薬の分解、気相中に高濃度で存在する有機物の分解等も可能か実験的に検討した。

引用文献

- [1] A. G. Rincón, C. Pulbarin; Photocatalytical inactivation of *E. coli*: effect of (continuous – intermittent) light intensity and of (suspended –fixed) TiO₂ concentration, *Appl. Catal. B*, 44, 263-284 (2003), [http://dx.doi.org/10.1016/S0926-3373\(03\)00076-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0926-3373(03)00076-6)
- [2] M. P. Reddy, A. Vanugopal, and M. Subramanyam; Hydroxyapatite-supported Ag-TiO₂ as *Escherichia coli* disinfection photocatalyst, *Water Research*, 41,379-386 (2007), <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2006.09.018>
- [3] J. A. Rengifo-Herrera, E. Mielczarski, J. Mielczarski, N. C. Castillo, J. Kiwi, and C. Pulgarin; *Escherichia coli* inactivation by N, S co-doped commercial TiO₂ powders under UV and visible light, *Appl. Catal. B*, 84, 448-456 (2008), <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2008.05.013>
- [4] L. Liu, Z. Liu, H. Bai, and D. D. Sun, Concurrent filtration and solar photocatalytic disinfection/ degradation using high performance Ag/TiO₂ nanofiber membrane, *Water Research*, 46, 1101-1112 (2012), <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2011.12.009>
- [5] K. Ubonchonlallate, L. Sikong, and F. Saito; Photocatalytic disinfection of *P. aeruginosa* bacterial Ag-doped TiO₂ film, *Procedia Engineering*, 32, 656-662 (2012), <http://dx.doi.org/10.1016/j.proeng.2012.01.1323>
- [6] Y. Kakita, E. Obuchi, K. Nakano, K. Murata, A. Kuroiwa, F. Miake, and K. Watanabe; Photocatalytic inactivation of *Lactobacillus PL-1* phages by a thin film of titania, *Biocontrol Science*, 5, 73-79 (2000)
- [7] T. Hayakawa, A. Kuroiwa, E. Higashi, and K. Nakano; Photoinduced bactericidal effect of titania thin film against *Legionella pneumophila*, *Med. Bull. Fukuoka Univ.*, 34, 71-81 (2007)
- [8] Y. Yao, T. Ochiai, H. Ishiguro, R. Nakano, and Y. Kubota; Antibacterial performance of a novel photocatalytic-coated cordierite foam for use in air cleaners, *Appl. Catal. B*, 106, 592-599 (2011), <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.06.020>

- [9] H. Ishiguro, Y. Yao, R. Nakano, M. Hara, K. Sunada, K. Hashimoto, J. Kajioka, A. Fujishima, and Y. Kubota; Photocatalytic activity of Cu²⁺/TiO₂-coated cordierite foam inactivates bacteriophages and *Legionella pneumophila*; Appl. Catal. B, 129, 56-61 (2013), <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.09.012>
- [10] K. Sunada, Y. Kikuchi, K. Hashimoto, and A. Fujishima; Bactericidal and detoxification effect of TiO₂ thin film photocatalysts, *Environmental Science & Technology*, 32 (5), 726-728 (1998)
- [11] E. Obuchi, K. Yanagi, K. Katoh, A. Kuroiwa, T. Soejima, and K. Nakano; Photocatalytic disinfection of *Legionella pneumophila* on silver-doped titania thin films, Environment and Natural Resources Research, 4 (2), 1-10, 2014, <http://dx.doi.org/10.5539/enrr.v4n2p>

第 4 章 チタニア／シリカ光触媒による殺菌および有機物分解

4.1 緒言

第 2 章ではゾルーゲル法によって調製したアモルファスチタニア微粒子を用いた透明チタニア薄膜の調製方法を見出し、第 3 章でその光触媒活性をレジオネラ菌や黄色ブドウ球菌など病原性を持つ細菌の殺菌により評価した。チタニア薄膜を用いることで殺菌が可能であり、また、細菌の死骸から漏出する毒素も光触媒で分解可能であることを明らかにした。一方、調製したチタニア薄膜は透明であるため、含まれるチタニアは量的にはごく微量であり、その用途は限られる可能性もある。本章では、光触媒利用の将来的な見地から、第 2 章と同様のゾルーゲル法を利用して、チタニアを多量に担持したチタニア／シリカ光触媒を調製し（透明性はない）、種々の反応系で光触媒活性を評価した。殺菌については、枯草菌の殺菌試験を行った。第 3 章で殺菌した菌とは異なり、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考えのもと、枯草菌を殺菌の対象菌に選択した。また、複雑な構造を有する農薬の分解、気相中に高濃度で存在する有機物の分解についても検討した。また、銀や白金などの金属をドーピングし、ハイブリッド化することにより、殺菌性能の向上や、多機能化できると考え、これらの調製を試みた。

4.2 触媒調製とキャラクターゼーション

4.2.1 チタニア／シリカおよび金属ドーブチタニア／シリカの調製

チタニアコーティング溶液に含まれるチタニア量は、微量であり（故に透明性が維持できる）、大量の排水中の有機物処理等に対応するために、ゾルーゲル法により、ビーズ状の多孔質シリカにチタニアを担持したチタニア／シリカ光触媒の調製を行った。調製フローチャートを Fig. 4-1 に示す。粒径を 2.80～3.35mm に篩い分けたシリカビーズ（平均細孔径 310Å、BET 表面積 117m²/g、富士シリシア化学㈱）にチタンテトライソプロポキシド (TIP) と 2-プロパノール(IPA) をモル比 1:1 で混合した溶液を一昼夜含浸させ、湿潤空気気流中で加水分解・縮重合させた。その後、773K で 2 時間焼成し、担持率約 24wt% のチタニア／シリカ光触媒を得た。本法では、TIP と IPA の混合溶液のモル比を変えることで、チタニアの担持率を増減できる。モル比 1:1 の場合、23～25wt% の担持率となる。また、シリカ以外の担体についても、アルミナ (NKHD-24 など、住友化学㈱) およびゼオライト（ゼオラム、東ソー㈱）を担体として、チタニア／アルミナおよびチタニア／ゼオライトを調製したが、1 回の操作で約 24wt% のチタニアを担持できる担体はシリカのみであり（同量の担持量を得るためにはアルミナは 2 回、ゼオライトでは 5 回の含浸～焼成の操作を繰り返す）、現状ではシリカビーズが最良の担体と判断し、以降の実験ではすべてチタニア／シリカを用いている（チタニア／アルミナおよびチタニア／ゼオライトの物性や反応性については[1]で述べている）。

チタニア／シリカに更に金属をドーブし、光触媒をハイブリッド化する方法を検討した。金属ドーブの目的として、チタニア／シリカ光触媒による殺菌を考える場合、光が照射されない場合にも殺菌する必要性が生じる可能性、また、水中での有機物分解においては、水による紫外線の吸収による分解効率の減少を防ぐ、可視光利用による応用範囲の拡大などが考えられる。

金属ドーブをする場合、TIP と IPA の混合液に、酢酸銀、酢酸銅、酢酸パラジウム、硝酸鉄などを所定の割合で添加し、それをシリカビーズに含浸させた。その後、チタニア／シリカの調製と同様の操作を行い、773K で 2 時間焼成し、金属ドーブチタニア／シリカ光触媒を得た。

また、通常の方法でチタニア／シリカを調製後、塩化白金酸六水和物(H₂PtCl₆・6H₂O)の水溶液に含浸、蒸発乾固を行い、その後 773K で水素還元を行うとにより、Pt-チタニア／シリカ光触媒を得た[2]。

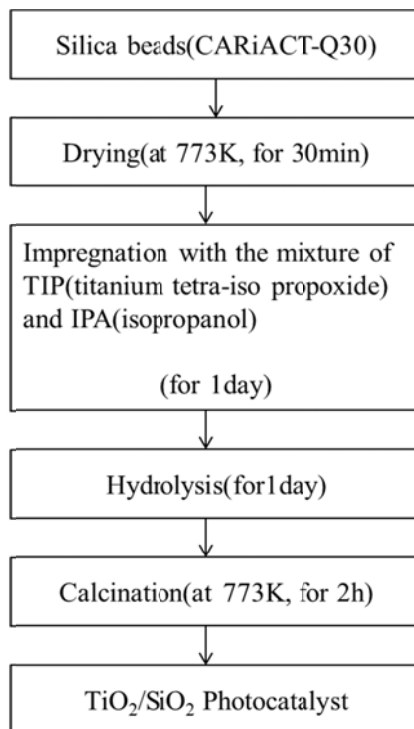


Fig. 4-1 Flowchart of TiO₂/SiO₂ preparation

4. 2. 2 チタニア／シリカ光触媒のキャラクタリゼーション

Fig. 4-1 の方法でチタニア／シリカ光触媒を調製した。得られた光触媒は、シリカビーズに対しチタニア担持量が 24wt%前後であった。Fig. 4-2 にチタニア／シリカ光触媒の写真を示す。ゾルーゲル法で調製したチタニア／シリカは白色を呈している。



Fig. 4-2 Photograph of TiO₂/SiO₂ photocatalyst

担体であるシリカビーズおよび調製したチタニア／シリカ光触媒の表面を走査型電子顕微鏡（SEM, 日本電子(株), JSE-6060）で観察し、Fig. 4-3 (a)～(e)に示す。

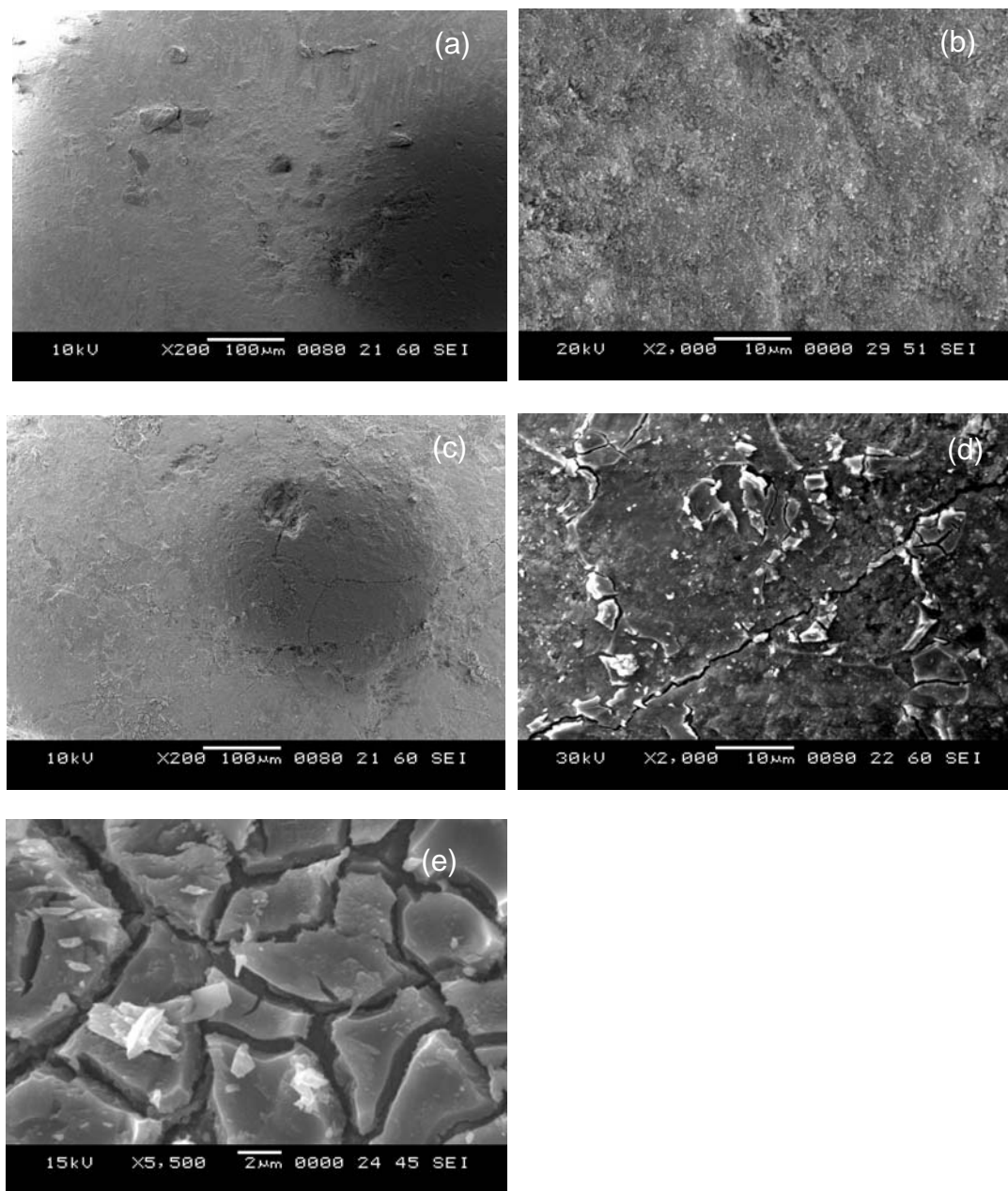


Fig. 4-3 Scanning electron micrograph of (a), (b); the surface of SiO₂ beads, and (c), (d), (e); the surface of 24wt%TiO₂/SiO₂ (x 200, 2000, and 5500 respectively)

Fig. 4-3 (a)および(b)は担体であるシリカビーズ、(c), (d)および(e)は 24wt%チタニア／シリカの SEM 写真である。200 倍の場合、(a)シリカも(c)チタニア／シリカも表面は平滑に見える。チタニアの場合、亀裂が入っており、チタニアをシリカビーズ表面に担持し、焼成した際に生じた亀裂と推察できる。倍率を高くした場合(2,000 倍および 5,500 倍)、担持されたチタニアの様子が詳細に観察できた。SEM 写真より、シリカビーズの表面はチタニアですべて覆われているが、複数の層で形成されており、チタニアが多く付着している部分が散見できる。特に 5,500 倍の(e)についてはチタニアが密集した状態であり、焼成により細かいクラックが生じている様子が確認できた。

次に、X 線回折装置 (XRD, 株式会社 Smart Lab) を用いて、チタニア／シリカの分析を行った。結果を Fig. 4-4 に示す。

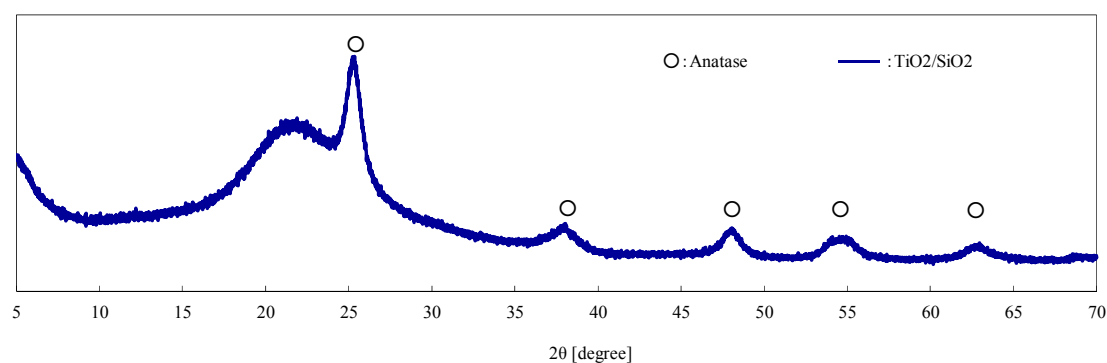


Fig. 4-4 XRD pattern of TiO₂/SiO₂ photocatalyst

第 2 章で述べたチタニア粉末の場合と同様に、Fig. 4-4 においてもチタニアのアナタース結晶特有のピークが $2\theta = 25, 38, 48, 53, 55^\circ$ 付近に見られた。また、チタニアの結晶サイズは 8.69nm であった。

チタニア／シリカ光触媒の細孔および BET 表面積については、比表面積/細孔分布測定装置 (株式会社島津製作所, TriStar 3000) を用いて分析したところ、チタニア／シリカ光触媒の細孔は 20nm 以降に多く分布しており、平均細孔径は 25nm、BET 表面積は 120m²/g であった。

4.2.1 で述べたように、チタニア／シリカには種々の金属をドーピングすることが可能であった。Fig.4-1 の調製フローチャートの TIP と IPA のモル比 1:1 の混合溶液を調製する際に、同時に酢酸銀、酢酸銅、酢酸パラジウム、硝酸鉄などの金属塩を所定のドーピング量になるように混合した後、シリカビーズなどの担体に含浸させることで、金属ドーピングチタニア／シリカを得ることができた。本章では主として Ag ドーピングチタニア／シリカ光触媒を用いて殺菌試験を行ったため、ここでは Ag(1wt%) ドーピングチタニア／シリカ光触媒の SEM 写真および蛍光 X 線分析装置 (ZSX 100e、理学電工株式会社) による成分分析の結果を示す。SEM 写真につ

いては Fig. 4-5 (a)および(b)に示す。(a)が 200 倍、(b)が 2,000 倍の写真であるが、前述のチタニア／シリカの SEM 写真と同じような状態であり、ドーピングされた銀については観察できなかった。銀のドーピング量がチタニアに対し 1wt%とわずかであるためと推察した。

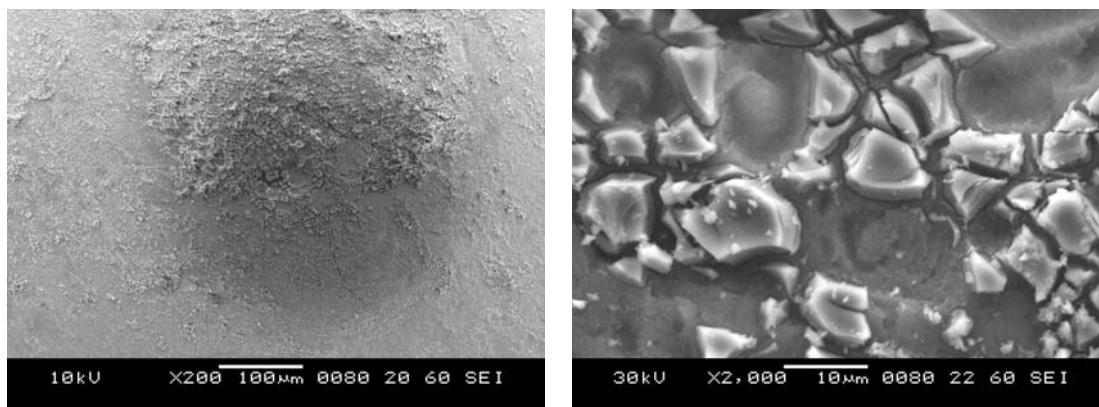


Fig. 4-5 Scanning electron micrograph of the surface of Ag- TiO₂/SiO₂ (a); x200, (b); x2,000

そこで、蛍光 X 線分析において Ag がドーピングされているか確認を行った。分析の前処理として、試料を 100℃で 1 日乾燥し、ミル (CMT TL-100) を用いて粉碎、アルミ製のリングに詰め、10t、30 秒加圧してプレートにし、測定を行った。チタニア／シリカおよび Ag-チタニア／シリカの成分分析結果を Fig. 4-6 (a)および(b)に示す。図より、どちらの試料の場合でも、チタニアおよびシリカの割合は同じ程度であり、Ag ドーピングした光触媒(b)については Ag も検出されており、本法により金属がドーピングされていることが証明できた。一方で、数値は検出された金属の相対的な質量比となっており、また、光触媒調製時の操作において (Fig. 4-1) シリカビーズに、チタンアルコキシドと酢酸銀のアルコール溶液を含浸後、加水分解する過程でビーズと含浸溶液を分離するため、溶液に残存した酢酸銀はドーピングされないまま除去される。この操作で Ag 量が計算値より、若干減少することもあり、正確な比とは一致しなかった。

このチタニア／シリカおよび銀ドーピングチタニア／シリカを用いて、次節において枯草菌を対象とした殺菌試験を行った。

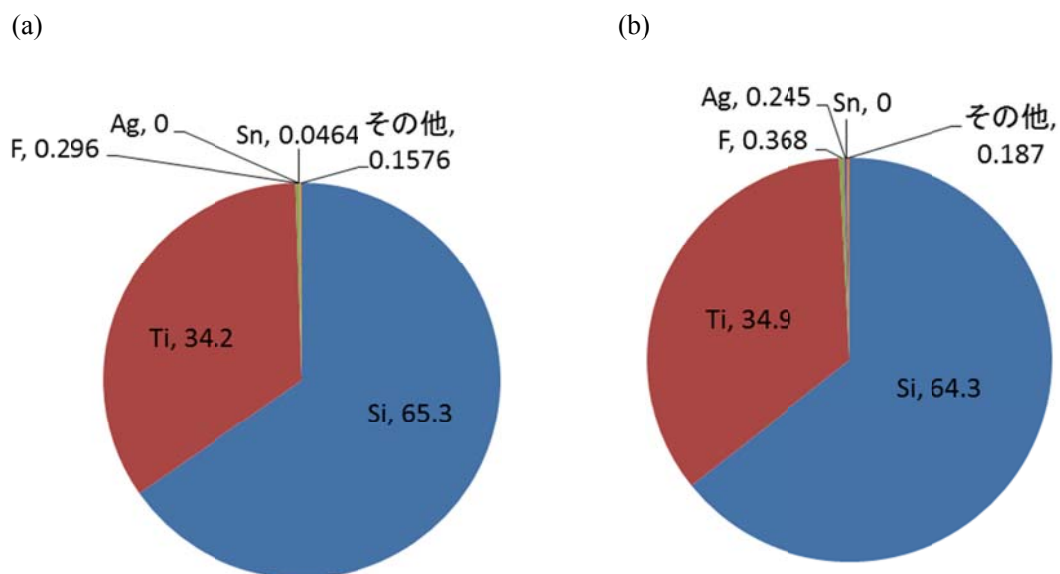


Fig.4-6 Elements and their atomic percentage of (a) $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$, and (b) Ag-doped $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ photocatalysts as detected by X ray fluorescence analysis (mass%)

4.3 チタニア／シリカ光触媒による枯草菌の殺菌

4.3.1 はじめに

第3章において、塩素耐性菌であるレジオネラ菌、黄色ブドウ球菌や薬剤耐性 MRSA など病原性を持つ細菌、およびそれらの死骸から排出される毒素をチタニア光触媒で分解できることを明らかにした。本節で用いる枯草菌 (*Bacillus subtilis*) とは、グラム陽性菌で芽胞を持つ桿菌で、土中や大気中に多数在住する。非病原性で、雑菌と考えられているが、芽胞(spore)を有し、非常に殺菌しにくいと言われている。一般に芽胞とは、一部の細菌が形成する、極めて耐久性の高い細胞構造であり、乾燥、高・低温、薬剤などに対して耐久性を示し、通常の殺菌（例えば 100℃での煮沸など）では完全には殺菌できない。

ところで、耐塩素耐性の原虫であるクリプトスポリジウムは、病原性を示し、オーシストと呼ばれる殻に覆われている。クリプトスポリジウムは極まれに水道水を汚染し、感染症を引き起こす。枯草菌の芽胞はクリプトスポリジウムのオーシストよりも耐久性の高い構造であるといわれており、このような背景から、枯草菌を光触媒で殺菌できれば、オーシストを持つクリプトスポリジウムの殺菌も可能と考えられ、本節では、チタニア／シリカおよび Ag ドープチタニア／シリカ光触媒による枯草菌の殺菌を試みた。第3章における実験で、光触媒の光源に殺菌灯 (GL) を用いると非常に効果的であることが明らかになったが、一方で、所謂、殺菌線 (254nm) による殺菌効果が非常に大きいため、本実験においては、光触媒の正味の活性を評価するため、光源は波長 300~400nm のブラックライト (BL) を用いて行った。

4.3.2 実験

枯草菌の殺菌試験には Fig. 4-7 に示す循環型光反応器を用いた。光触媒には、4.1 節で調製したビーズ状のチタニア／シリカおよびそれに銀 (Ag) をドープした Ag-チタニア／シリカを用い、これを石英管に充填し、外部からブラックライト (BL) で紫外線を照射した。その他の実験条件を Table 4-1 に示す。

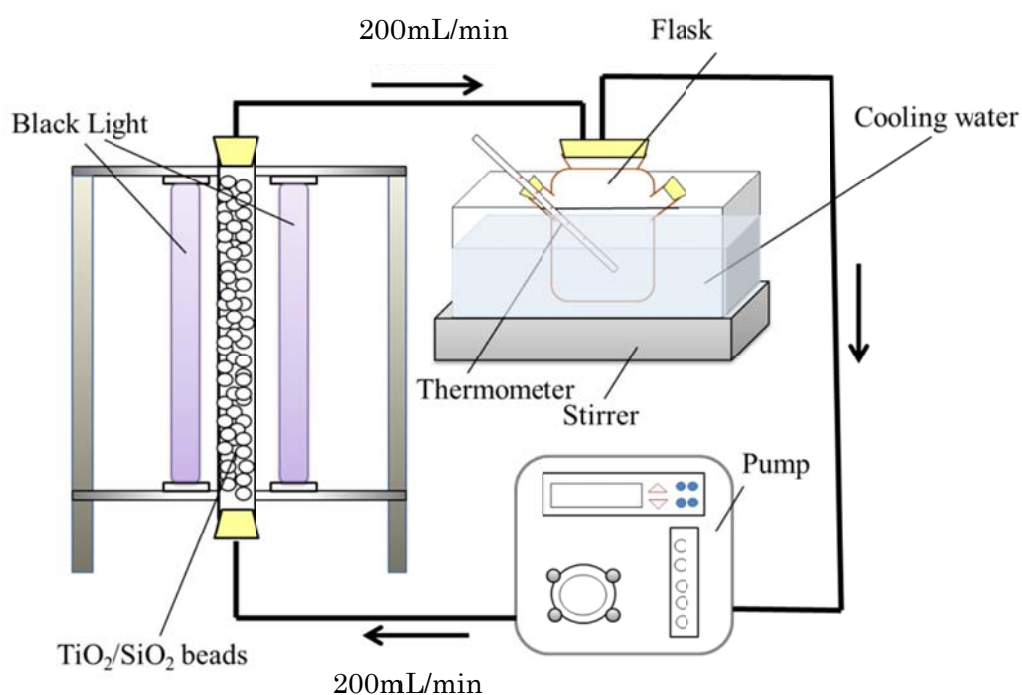


Fig. 4-7 Schematic of the experimental apparatus

Table 4-1 Experimental conditions

Reactor	quartz glass tube (I.D. \times O.D. \times Length 10mm \times 12mm \times 270mm)
Light source	Black light (6W \times 4) UV intensity : 5.0mW/ cm ² (Wavelength : 300~400nm)
Photocatalyst	23wt% $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ or Ag(1%)- $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$, 7g
Volume of mobile phase	Sterilization water 200mL
Bacteria	<i>Bacillus subtilis</i>
Bacteria suspension	2mL
Flow rate	200mL/min
Initial viable cell count	10^5 cfu/mL

以下に操作の手順を示す。

- ①液体培地 7mL に寒天培地に培養してある菌を植えて、一晚振とう培養した。
- ②振とう培養した試験管内の菌液をスピッツ管にうつし、遠心分離機 (3000rpm 4℃) で約 10min 遠心分離した。上澄み液を捨て、沈殿した菌に生理食塩水 3mL を加えた。
- ③調整した菌液を 2mL とって、生理食塩水 20ml の入ったビーカーに加えた。ここまでの操作で 10 倍希釈した菌液となった。
- ④③で調整した菌液 2mL を装置内移動層である滅菌水 200mL の入った三角フラスコに加えた。
- ⑤送液ポンプのスイッチを入れ、菌液を含んだ滅菌水を 200mL/min で循環させた。
- ⑥所定時間(5min) ごとにサンプリングし、生理食塩水の入った試験管で希釈した。
(10 万倍に希釈)
- ⑦希釈した菌液を 0.1mL とり、寒天培地にまいた。
- ⑧菌液をまいた寒天培地を 37℃に設定したふ卵器中で約 1 日培養した。
- ⑨培養した寒天培地上のコロニー数を数え、以下の式から生菌率を得た。

$$\text{生菌数[cfu/mL]} = \text{コロニー数} / 0.1\text{mL} \quad (4-1)$$

- ⑩各時間における生菌数 (N[cfu/mL]) を初生菌数 (N₀[cfu/mL]) で割った値を 100 倍したものを生存率と定義して、生存率の経時変化により殺菌効果を評価した。

$$\text{生存率[\%]} = (N/N_0) \times 100 \quad (4-2)$$

枯草菌は、菌液を 200mL の滅菌水に加えて調製し、その後、1 晩放置した。
この方法では枯草菌は芽胞を形成しておらず、通常の状態の枯草菌である。

一方、通常の状態の枯草菌と比較するために、芽胞を形成した枯草菌も調製した。通常の枯草菌を液体培地に植え、栄養の少ない状態で約 2 か月培養した。芽胞を形成は、Wirtz の芽胞染色と Pfeiffer 液による陰性染色により確認した。写真を Fig. 4-8 に示す。赤い染料で染まっていない米粒様のものが、芽胞を形成した枯草菌である。これが 6~7 割になったところで培養を終了し、殺菌実験に用いた。



Fig. 4-8 Photograph of *Bacillus subtilis* having spore

4.3.3 結果と考察

通常の枯草菌に対する殺菌実験の結果を Fig. 4-9 に示す。

チタニア／シリカ光触媒を用いると枯草菌は 180 分の光照射で生存率が 20%程度まで減少したが、一方で Ag ドープチタニア／シリカ光触媒を用いると 60 分で検出限界以下となった。光を照射しない場合でも、Ag ドープチタニア／シリカ光触媒では 180 分で生存率 25% となり Ag のみで殺菌効果があることが示された。これらの生存率の経時変化を不可逆一次反応と仮定して、速度定数を算出し、Table 4-2 にまとめた。

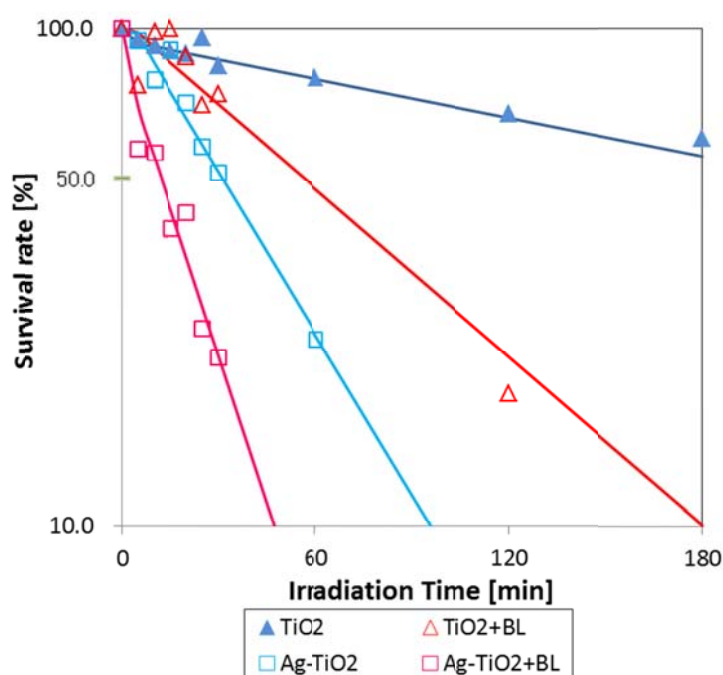


Fig.4-9 Plot of the survival rate of *Bacillus subtilis* against the irradiation time using Ag doped TiO₂/SiO₂ under UV irradiation

Table 4-2 Comparison of the rate constant using TiO₂/SiO₂ and Ag- TiO₂/SiO₂ photocatalysts

	Rate constant [min ⁻¹]	
	Dark (No BL)	BL irradiation
TiO ₂ /SiO ₂	0.003	0.013
Ag-TiO ₂ /SiO ₂	0.025	0.053

この値を用いてAgチタニア／シリカ光触媒の活性について考察し、Fig.4-10に図示する。光照射しないAgチタニア／シリカ光触媒による結果を1)に、チタニア／シリカ光触媒に光照射した結果を2)に示している。Agチタニア／シリカ光触媒による効果は、この1)と2)を足し合わせた活性4)を示すと予想できたが、実際には3)に示すように、計算線を上回る殺菌効果を得ることができた。これがAgドープによる「ハイブリッド効果」と推察している。このハイブリッド効果が得られるメカニズムについては今後検討が必要である。

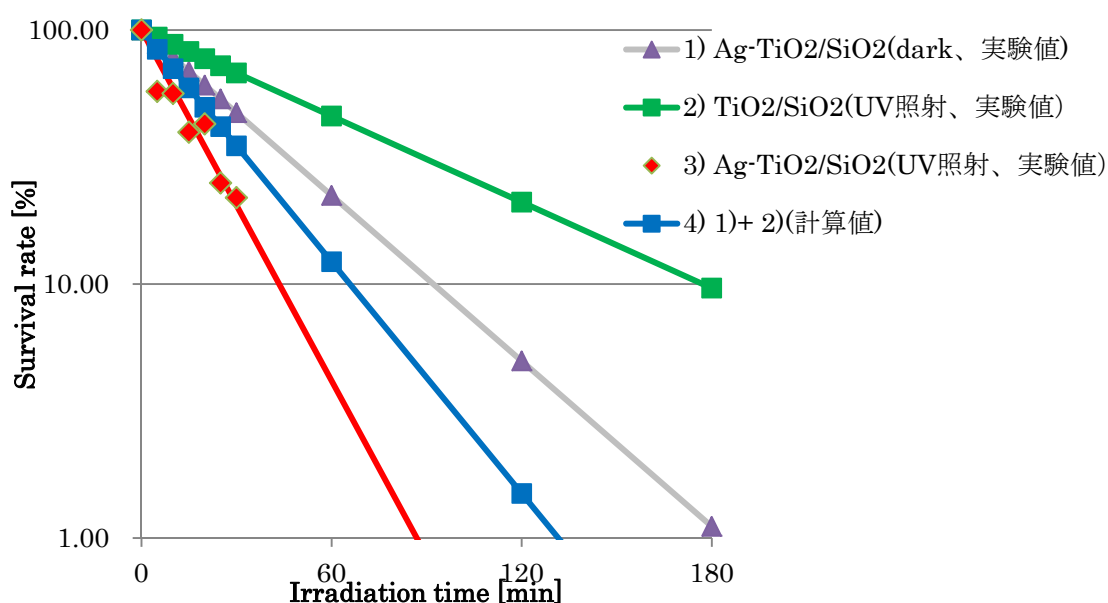


Fig. 4-10 Comparison of the survival rate of *Bacillus subtilis* using Ag-TiO₂/SiO₂ under UV irradiation (experimental value) and calculation value

枯草菌についても、チタニア／シリカ光触媒処理前後での SEM 写真を Figs. 4-11 および 4-12 に示す。処理後の枯草菌については、細胞壁が破壊され原形を留めていない形状を示しているものもあり、光触媒による効果が確認できた。また、第 3 章で示した細菌の光触媒処理後の SEM 写真は、光照射 12～24 時間後のものであったが、本節の枯草菌については、処理時間 60 分後のものであり、チタニア薄膜よりも大量のチタニアが担持されたチタニア／シリカ光触媒の効果を示すことができた。

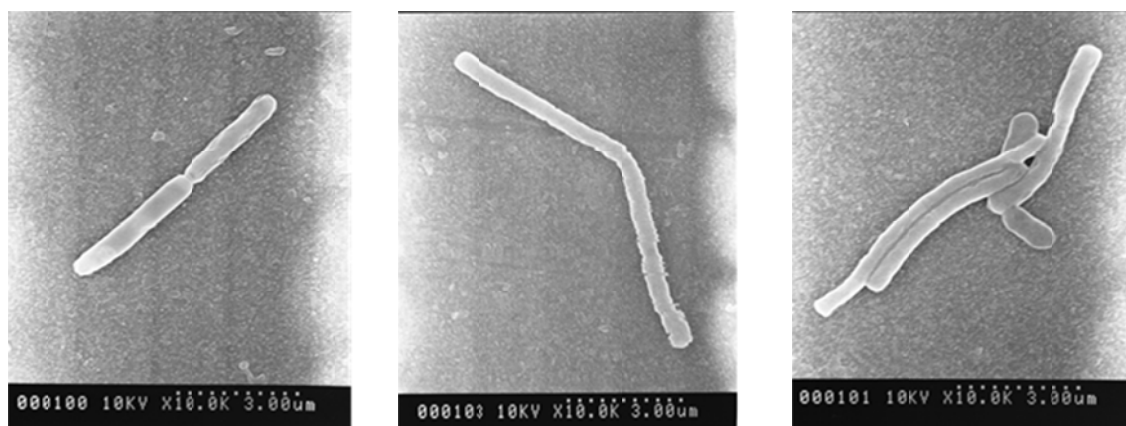


Fig. 4-11 Scanning electron micrographs of *Bacillus subtilis* before the treatment

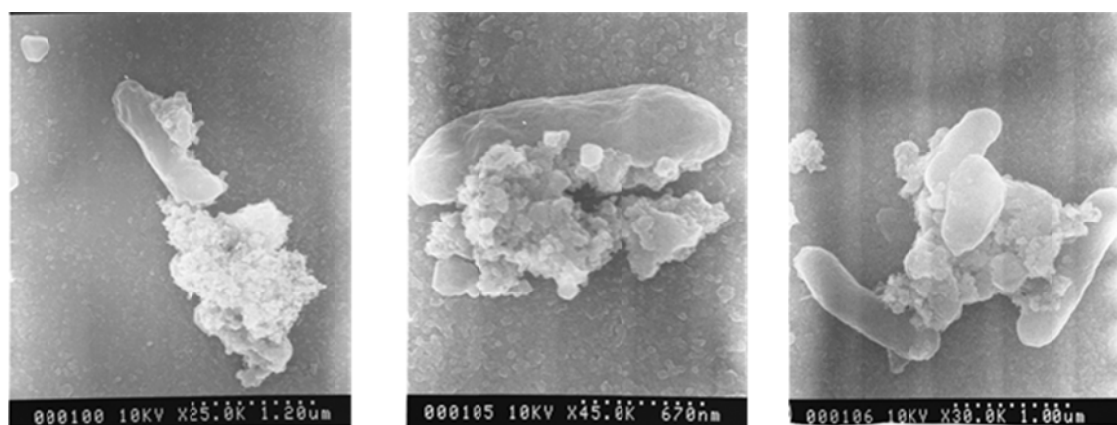


Fig.4-12 Scanning electron micrographs of *Bacillus subtilis* after $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ photocatalytic disinfection for 60 min

一方で、芽胞を形成した状態の枯草菌に対してもチタニア／シリカ光触媒が有効かを実験的に検証した。前述した方法で芽胞を形成した枯草菌が多い状態の菌液を用いて殺菌試験を行い、その生存率の経時変化を Fig. 4-13 に示す。チタニア／シリカ光触媒では芽胞を持った枯草菌の生存率は減少せず、殺菌できないことが明らかになった。芽胞が非常に強力であることも同時に示すことができた。一方、Ag をドーピングしたチタニア／シリカ光触媒を用いると殺菌することができた。また、Ag のドーピング量を 0.1～1.5wt% とした場合、0.5～1.0wt% Ag ドーピングチタニア／シリカ光触媒でのみ殺菌できることが明らかになり、Ag ドーピング量の最適値が、この範囲にあることを明らかにできた。

芽胞を形成した枯草菌が非常に強力に殺菌しにくいこと、Ag を 0.5～1.0wt% ドーピングしたチタニア／シリカ光触媒ではこの強力な細菌についても殺菌できることより、前述したクリプトスポリジウムなどの強力なものに対しても有効である可能性が示唆された。Ag ドーピングチタニア光触媒の Ag の作用について、チタニア表面に生成した電子を Ag が捕捉することにより、ラジカル種が長寿命化し光触媒活性が向上すると予想していたが、特定のドーピング量 (0.5～1.0wt%) のみで殺菌でき、これ以外のドーピング量では殺菌できなかった実験結果より、予想したメカニズムでは説明できない部分もある (ラジカル種による殺菌であれば、チタニア／シリカ光触媒においても時間さえかければ、芽胞を形成した枯草菌の殺菌ができるはずである。しかし、チタニア／シリカ光触媒では生存率は全く減少しなかった)。通常の枯草菌の殺菌で現れた「ハイブリッド効果」が特別な作用をもたらしている可能性もある。この殺菌のメカニズムおよび 1.5wt% ドーピングした場合、Ag ドーピングの効果が得られなかった原因については今後詳細に検討する必要がある。

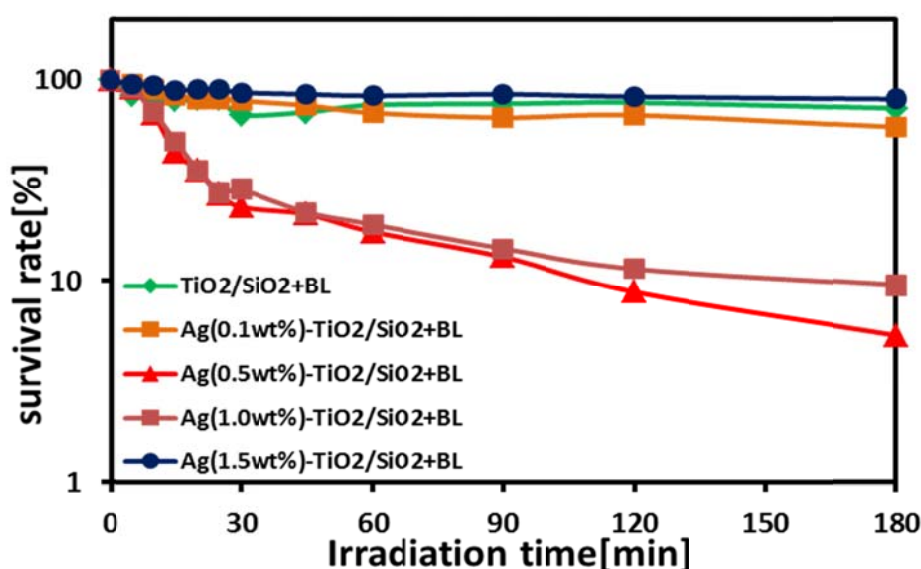


Fig. 4-13 Plot of the survival rate of *Bacillus subtilis* having spore against the irradiation time using various amount of Ag doped TiO₂/SiO₂ under UV irradiation

4.3.4 まとめ

本節では、チタニア／シリカ光触媒および Ag ドープチタニア／シリカ光触媒を用いて、枯草菌の殺菌実験を行った。通常の枯草菌は、チタニア／シリカおよび Ag ドープチタニア／シリカ光触媒で殺菌できた。また、光触媒処理前後の SEM 写真により菌が原形を留めないほどまでに分解されている様子を観察できた。チタニア／シリカに Ag をドープし、紫外線を照射した場合、Ag ドープチタニア／シリカを用いて暗所で得られた殺菌効果と、チタニア／シリカの光触媒効果を加算した以上の殺菌効果を得ることができた。これは Ag をドープすることによって得られる「ハイブリッド効果」と考えているが、そのメカニズムは現状では明らかにすることができなかった。芽胞を形成した枯草菌についてはチタニア／シリカ光触媒では生存率は減少せず、殺菌できなかったが、Ag ドープしたチタニア／シリカ光触媒では 180 分の光照射で生存率が 10%以下になるまで殺菌できた。芽胞を形成した枯草菌は、通常のチタニア／シリカ光触媒では殺菌できないくらい強力であるが、Ag ドープしたチタニア／シリカ光触媒で殺菌できたことで、耐塩素性で且つオーシストという殻をもつクリプトスポリジウムなどの殺菌しにくい細菌などについても、Ag ドープ光触媒が有効である可能性が示唆された。

なお、チタニア／シリカ光触媒では、枯草菌の他にも大腸菌や緑膿菌（多剤耐性菌の一つであり、院内感染の原因ともなる）についても殺菌可能であることを確かめている。

4.4 チタニア／シリカ光触媒による農薬の分解

4.4.1 はじめに

第3章および4.3節において、薄膜状チタニア光触媒あるいはチタニア／シリカ光触媒を用いて、レジオネラ菌や枯草菌などの殺菌を行い、良好な結果を得ることができた。本節では、チタニア／シリカ光触媒を用いて、水中の有機物の分解を行った。チタニア／シリカ光触媒による水中の有機物の分解については、2,4-ジニトロフェノール[3]、フェノール[1, 4]を反応物として用い、ベンゼン環に置換基が1~2つついた簡単な構造の有機物については分解、無機化できることを示した。また、実際の工場廃水中に含まれる有機物についても分解できることを報告した[5]。本節では、反応物として六員環内に窒素を含む農薬を使用し、チタニア／シリカ光触媒により分解を行った。

現在使用されている農薬のほとんどは、その有効成分が有機合成化合物である。複雑な構造を持つ多種多様の農薬の中で、本節で分解対象物質として使用した農薬は、六員環内に窒素を0~3つ含む物質で、かつ、水溶性のものを選択した。具体的には、六員環内に窒素を含まない (N=0) キシリルカルブ (本論文中では、以下 MPMC と記す。 $(C_6H_3)(CH_3)_2OCONHCH_3$)、窒素を一つ含む (N=1) ピクロラム ($(C_5N)Cl_3NH_2COOH$)、窒素を二つ含む (N=2) ピリミカーブ ($(C_4N_2)(CH_3)_2OCON(CH_3)_2N(CH_3)_2$)、窒素を三つ含む (N=3) シメトリン ($(C_3N_3)(NHCH_2CH_3)_2SCH_3$) を用いた。また、これらの農薬の基本骨格 (官能基を持たない六員環構造) に相当する物質 (本来は、N=0 ベンゼン、N=1 ピリジン、N=2 ピリミジン、N=3 1,3,5-トリアジンであるが、ベンゼンと 1,3,5-トリアジンは水に全く溶解しなかったため、N=0 フェノール、N=3 2,4-ジアミノ-6-メチル-1,3,5-トリアジンで代用した) についても分解反応を行い、六員環内の窒素数の違いや側鎖の有無が光触媒反応に与える影響について検討した。

4.4.2 実験

4.4.2.1 分解実験の方法

本節で使用した実験装置を Fig. 4-14 に、実験条件を Table 4-3 にそれぞれ示す。

分解実験は、以下の手順で行った。

- ①4.2 節で調製したチタニア／シリカ光触媒を反応管(石英ガラス, 長さ: 270mm, 内径: 10mm)に充填した。触媒を洗浄するため、Milli-Q water を 30 分循環させ、その後、装置内から排出した。
- ②あらかじめ調製しておいた 100ppm の溶液(農薬: MPMC, ピクロラム, ピリミカーブ, シメトリン, 基本骨格: フェノール, ピリジン, ピリミジン, 2,4-ジアミノ-6-メチル-1,3,5-トリアジン)からホールピペットで 50mL 採取し、1000mL メスフラスコに入れた。それを Milli-Q water により希釈して 5ppm の反応液を調製した。
- ③この溶液を 1000mL の三口フラスコに移して、流速 800mL/min で循環させた。
- ④循環開始から所定時間毎に少量溶液を採取し、高速液体クロマトグラフィー (HPLC, アジレント・テクノロジー(株), HP1100) および TOC 計 (島津製作所(株), TOC-V) で分析した。この操作を吸着平衡になるまで繰り返した。
- ⑤濃度が一定になった時点を吸着平衡に達したと判断し、ブラックライト(6W×4, 300~400nm)を照射し、光触媒反応を開始した。その後、所定時間毎にサンプリングを行い、反応物の濃度変化を観察した。
- ⑥実験終了後、Milli-Q water を循環させて、触媒を洗浄した。

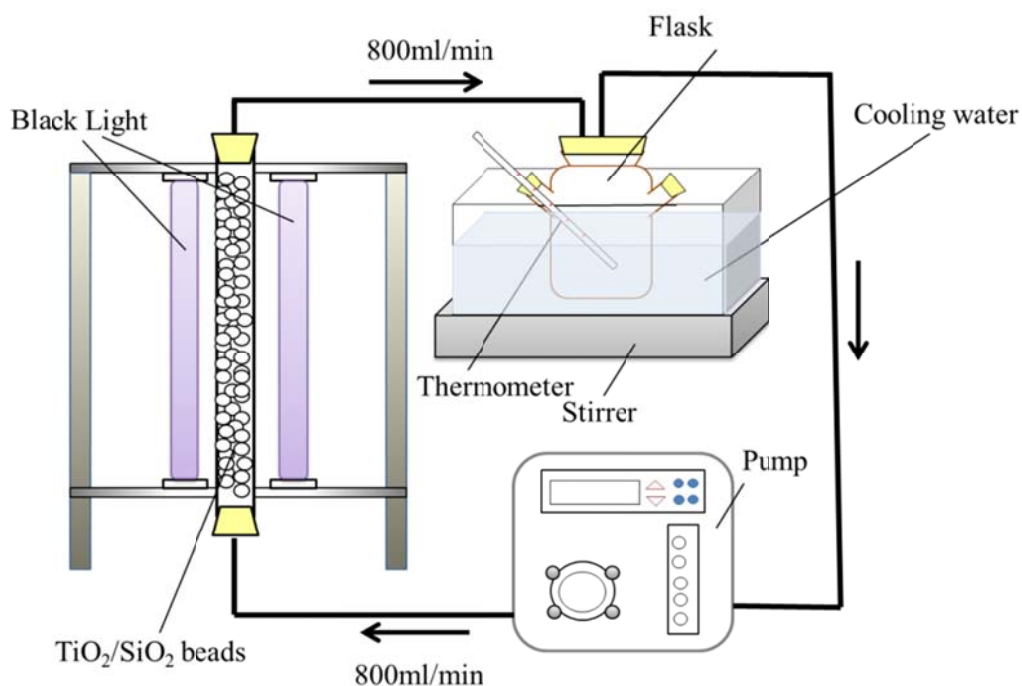
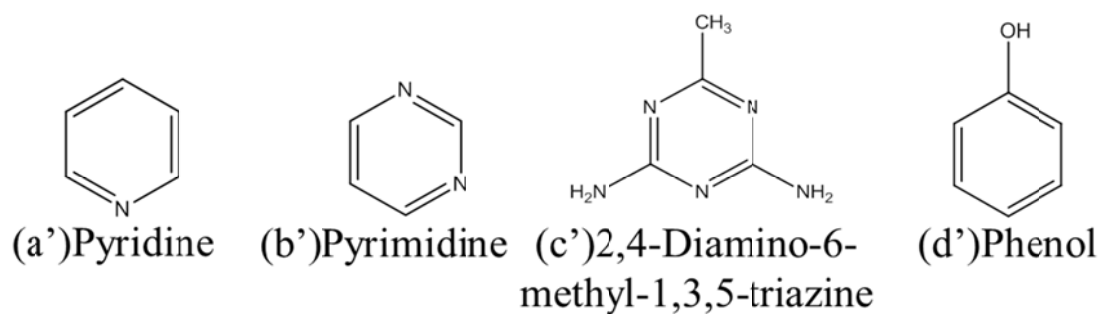
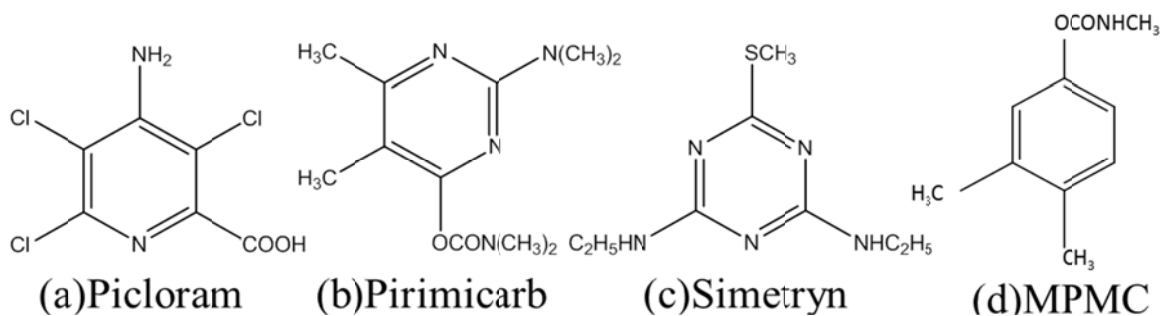


Fig. 4-14 Schematic of the experimental apparatus

Table 4-3 Experimental conditions

Solution	Agricultural chemicals (MPMC, Picloram, Pirimicarb, Simetryn) in aqueous solution	
	Skeletons (Phenol, Pyridine, Pyrimidine, 2,4-Diamino-6-methyl-1,3,5-triazine) in aqueous solution	
Volume of the solution	1000mL	
Initial concentration	5ppm	
Catalyst	TiO ₂ /SiO ₂ beads	
Reactor	Quartz glass tube (Length: 270mm, Inside diameter: 10mm)	
Light source	Black Light (6W×4, 300~400nm)	
Distance between the light and the catalyst	5mm	
Flow rate	800mL/min	

実験に使用した物質の構造、分子量などを以下に示す。



・ピクロラム (Picloram Standard)

$C_6H_3Cl_3N_2O_2$ 分子量 241.46 純度 98.0% 和光純薬工業(株)

・ピリミカーブ (Pirimicarb Standard)

$C_{11}H_{18}N_4O_2$ 分子量 238.29 純度 99.0% 和光純薬工業(株)

・シメトリン (Simetryn Reference Material)

$C_8H_{15}N_5S$ 分子量 213.30 純度 99.9% 和光純薬工業(株)

・MPMC (MPMC Standard)

$C_{10}H_{13}NO_2$ 分子量 179.22 純度 98.0% 和光純薬工業(株)

・ピリジン (Pyridine)

C_5H_5N 分子量 79.10 和光純薬工業(株)

・ピリミジン (Pyrimidine, 99%)

$C_4H_4N_2$ 分子量 80.07 純度 99.0% 和光純薬工業(株)

・2,4-ジアミノ-6-メチル-1,3,5-トリアジン (2,4-Diamino-6-methyl-1,3,5-triazine)

$C_4H_7N_5$ 分子量 125.13 純度 97.0% 和光純薬工業(株)

4. 4. 2. 2 GC/MS による反応生成物の分析

光触媒反応の分解前後、あるいは反応過程において、反応物（農薬）の光触媒による分解生成物を特定するため、反応溶液を抽出・濃縮し、ガスクロマトグラフ/質量分析計（GCMS-QP2010Plus, 島津製作所(株)）により分析を行った。

抽出操作に使用した試薬を以下に示す。

・ジクロロメタン

CH ₂ Cl ₂	分子量 84.93	純度 99.0%	和光純薬工業(株)
---------------------------------	-----------	----------	-----------

・ヘキサン

C ₆ H ₁₄	分子量 86.18	純度 96.0%	和光純薬工業(株)
--------------------------------	-----------	----------	-----------

・塩化ナトリウム

NaCl	分子量 18.44	純度 99.5%	和光純薬工業(株)
------	-----------	----------	-----------

・硫酸ナトリウム

Na ₂ SO ₄	分子量 142.04		和光純薬工業(株)
---------------------------------	------------	--	-----------

GC/MS を用いて定性分析を行う際に実施したサンプルの抽出の方法を以下に示す。

- ① 試料 500mL を試料で共洗いした 500mL メスシリンダーで正確に体積を測り、ジクロロメタンで共洗いした 1000mL 分液漏斗に移した。
- ② 25g 秤量した塩化ナトリウムを分液漏斗に入れ、試料液に溶かした。
- ③ ジクロロメタンを共洗いした 100mL メスシリンダーで 50mL 体積を測り、分液漏斗に入れた。その後、分液漏斗のコックを閉め、試料液と混合させた。その際、揮発したジクロロメタンのガス抜きをおこなった。
- ④ 試料液とジクロロメタンをよく混合させた。
- ⑤ エマルジョンが切れ、水相とジクロロメタン相に分かれるまで 10 分程度静置した。
- ⑥ 無水硫酸ナトリウムを充填した脱水カラムにジクロロメタン相を通過させ、脱水し、ジクロロメタンで共洗いした 200mL ナスフラスコに受けた。
- ⑦ ③～⑥の操作を 3～4 回繰り返し洗い出し後、エバポレータで濃縮した。

⑧ ヘキサンを加え、窒素雰囲気下で 1mL まで再濃縮した。

⑨ ⑧をバイアルに移し、分析試料を得た。

抽出方法をフローチャートにまとめて Fig. 4-15 に示す。

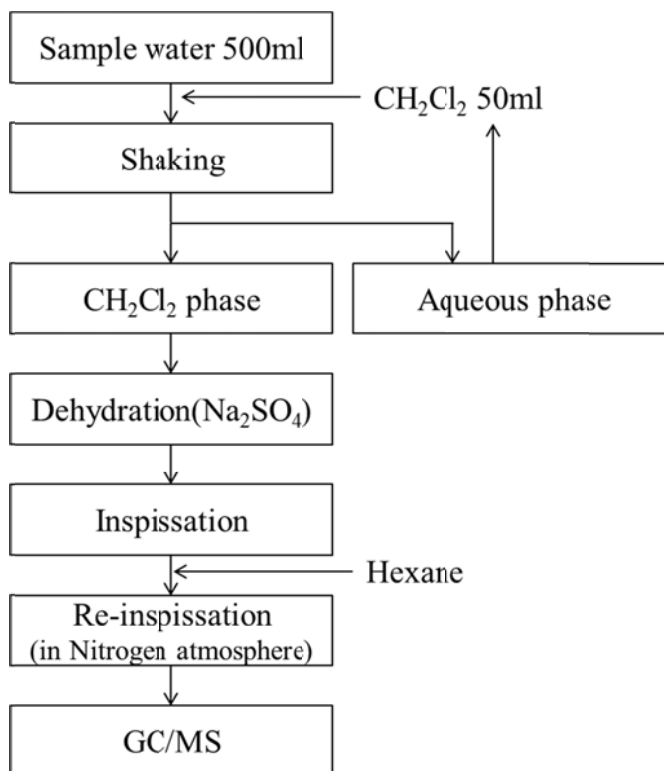


Fig.4-15 The flow chart of extraction

以上の抽出操作で得た分析試料を Table 4-4 に示す条件で GC/MS により分析を行った。

Table 4-4 The analytical conditions of GC/MS

	MPMC	Picloram	Pirimicarb	Simetryn
Column	Rtx-5MS(20M-0.25mm i.d., 0.25μm)			
Temperature of column oven (°C)	40	50	40	40
Temperature of vaporizing chamber (°C)	260	275	260	220
Pressure of helium gas(kPa)	82.3	48	82.6	78.2
Total flow(ml/min)	50	78.2	50	6
Temperature of ion source(°C)	200	200	200	200

4. 4. 3 結果と考察

4. 4. 3. 1 分解実験の結果

最初に、光触媒を使用せず、紫外光照射のみで、農薬（MPMC、ピクロラム、ピリミカーブ、シメトリン）の光分解試験を行った。反応物（農薬）濃度の経時変化を Fig. 4-16 に、溶液中の TOC(Total organic carbon)転化率の経時変化を Fig. 4-17 に示す。環内窒素数を物質名の横の括弧内に示している。

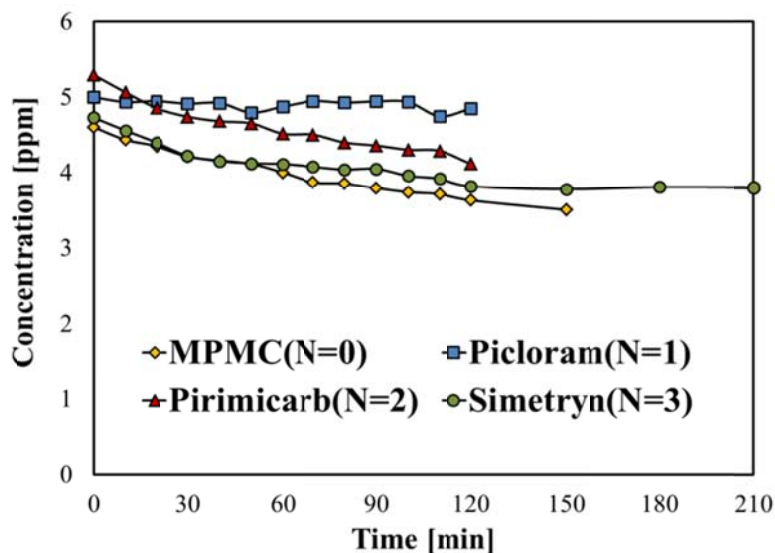


Fig. 4-16 Concentration of reactants (agricultural chemicals) with process time under UV irradiation without photocatalyst

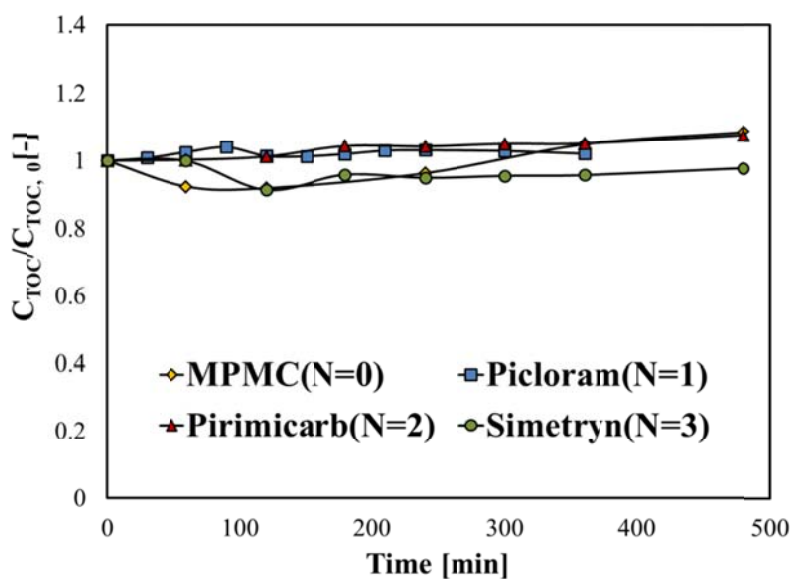


Fig. 4-17 Change in TOC conversion of reactants with process time under UV irradiation without photocatalyst

Figs. 4-16 および 4-17 より、ピクロラム (N=1) は、紫外線を照射しても、反応物濃度および TOC 値が減少せず、ピクロラムは紫外光には反応しないことが明らかになった。その他の農薬 (MPMC、ピリミカーブ、シメトリン) については、光照射 2 時間で反応物の濃度は約 1ppm 程度減少したが、TOC 濃度は 8 時間後でも全く減少しておらず、紫外光のみでは無機化できないことが明らかになった。したがって、以降の光触媒反応における反応物濃度の減少は、チタニア/シリカ光触媒の効果によるものとして扱っている。

次に、チタニア/シリカ光触媒を用いて農薬 (MPMC、ピクロラム、ピリミカーブ、シメトリン) および基本骨格 (フェノール、ピリジン、ピリミジン、2,4-ジアミノ-6-メチル-1,3,5-トリアジン) を分解したときの反応物濃度の経時変化を Fig. 4-18 および 4-19 に示す。時間 0 以前の区間は、紫外線を照射しない吸着による濃度変化を意味する。Fig. 4-18 より、吸着区間ではピクロラム濃度は全く減少せず、チタニア/シリカ光触媒表面に吸着しないことが明らかになった。それ以外の物質はわずかに濃度が減少した。一方で、時間 0 において紫外線照射を開始すると反応物の濃度は急激に減少し、チタニア/シリカ光触媒が有効であることがわかった。また、Fig. 4-19 は、基本骨格に相当する物質の光触媒による濃度減少を示しているが、いずれの物質でも光触媒により反応物濃度は減少しているが、農薬の場合に比べて濃度減少が緩やかであった。Figs. 4-18 および 4-19 の光照射開始時から 50 分までを不可逆一次反応に従うと仮定して、以下の式により、物質の減少に関する反応速度定数を算出し、Fig. 4-20 にまとめる。

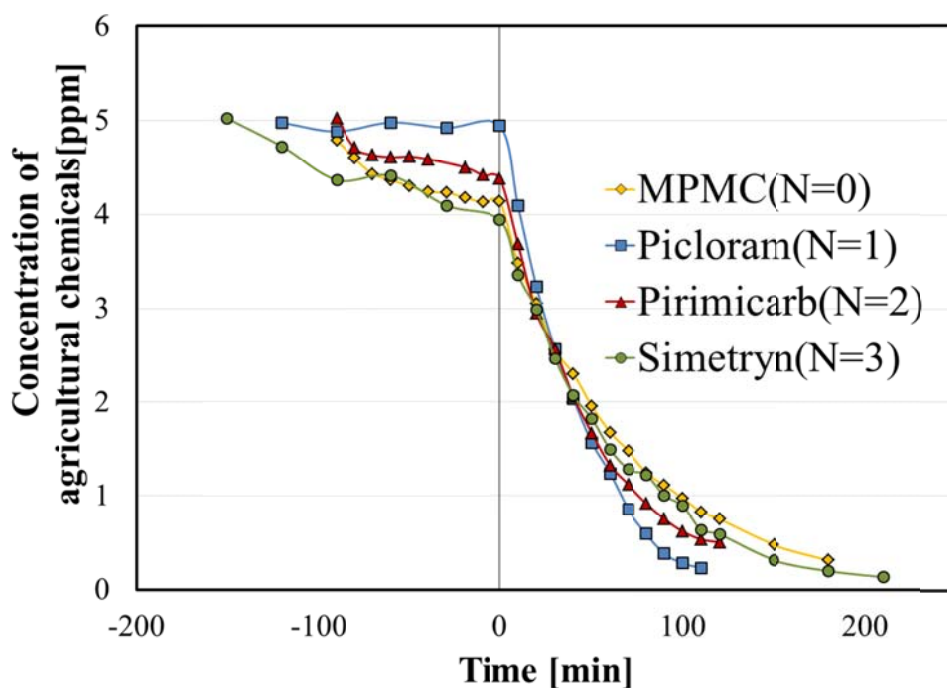


Fig. 4-18 Concentration of reactants (agricultural chemicals) with process time using $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ photocatalyst under UV irradiation

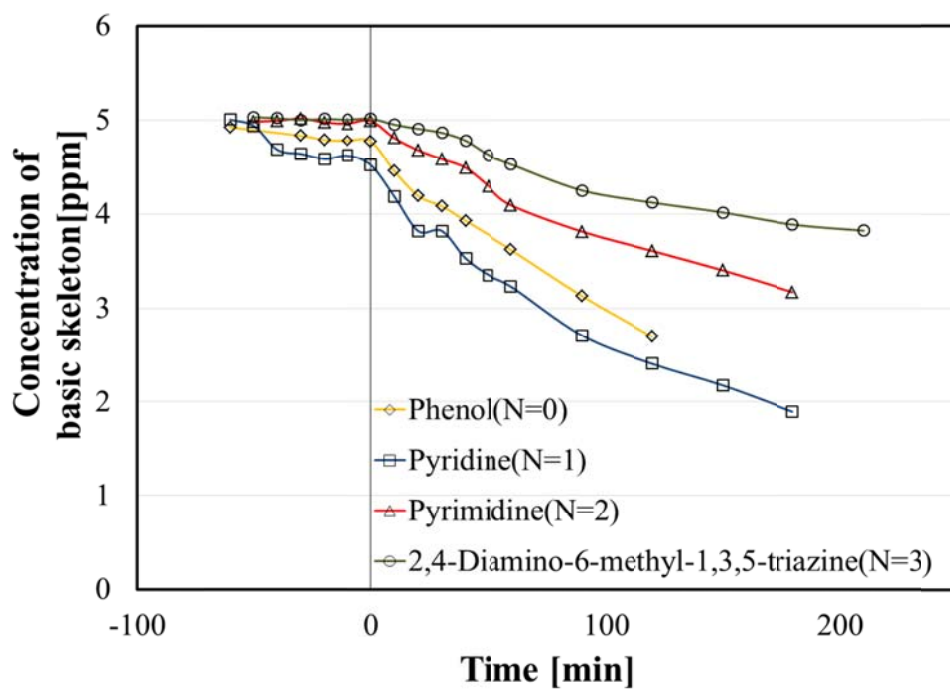


Fig. 4-19 Concentration of reactants (phenol, pyridine, pyrimidine, and 2,4-diamino-6-methyl-1,3,5-triazine) with process time using $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ photocatalyst under UV irradiation

$$\text{反応速度式} : \ln \frac{C_0}{C} = kt \quad (4-3)$$

C	:	時間 t における反応物の濃度 [mol/l]
C ₀	:	光照射 0 分における反応物の濃度 [mol/l]
k	:	反応速度定数 [min ⁻¹]
t	:	時間 [min]

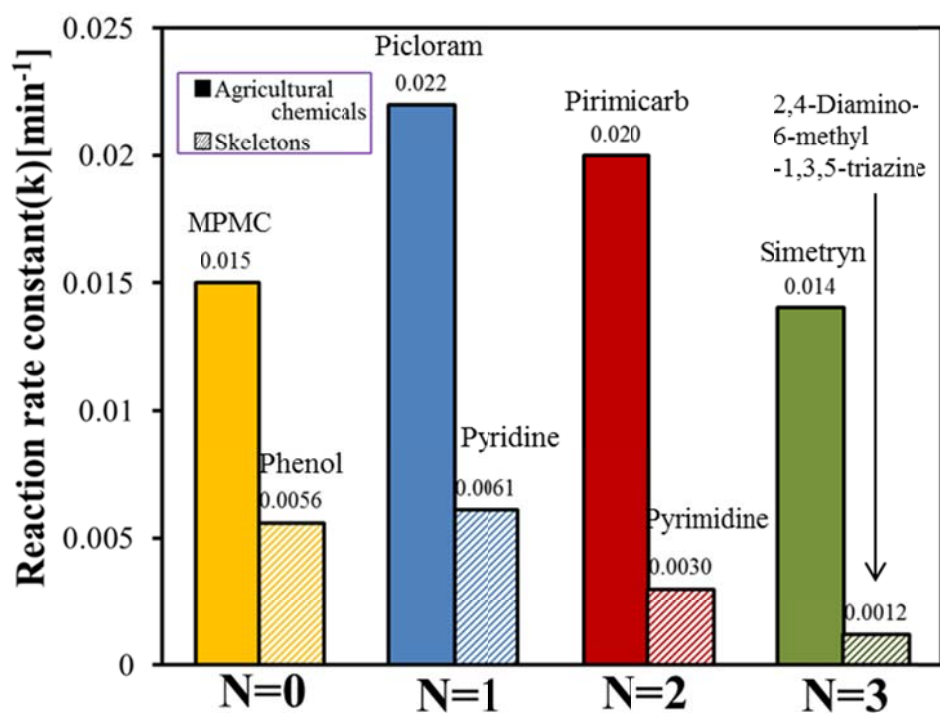


Fig. 4-20 Comparison of reaction rate constant of various reactants

Fig. 4-20 は反応速度定数を六員環内の窒素数毎に整理したものである。それぞれ左側が農薬、右側が基本骨格を示している。 $N=1$ ピクロラムの反応速度定数が最も大きくなり、窒素を含むものでは窒素数が増えると速度定数は小さくなることがわかる。また、農薬と基本骨格の速度定数を比較すると、側鎖を有する農薬の方が反応速度定数はかなり大きくなった。

次に、TOC 値の経時変化を示す。TOC とは Total Organic Carbon のことであり、液中の全有機炭素濃度を示す。したがって、物質の分解反応が進み、無機化され二酸化炭素に変換されると、TOC が減少していく。チタニア／シリカ光触媒により、農薬（MPMC、ピクロラム、ピリミカーブ、シメトリン）および基本骨格（フェノール、ピリジン、ピリミジン、2,4-ジアミノ-6-メチル-1,3,5-トリアジン）を分解したときの TOC の経時変化を Figs. 4-21 および 4-22 に示す。

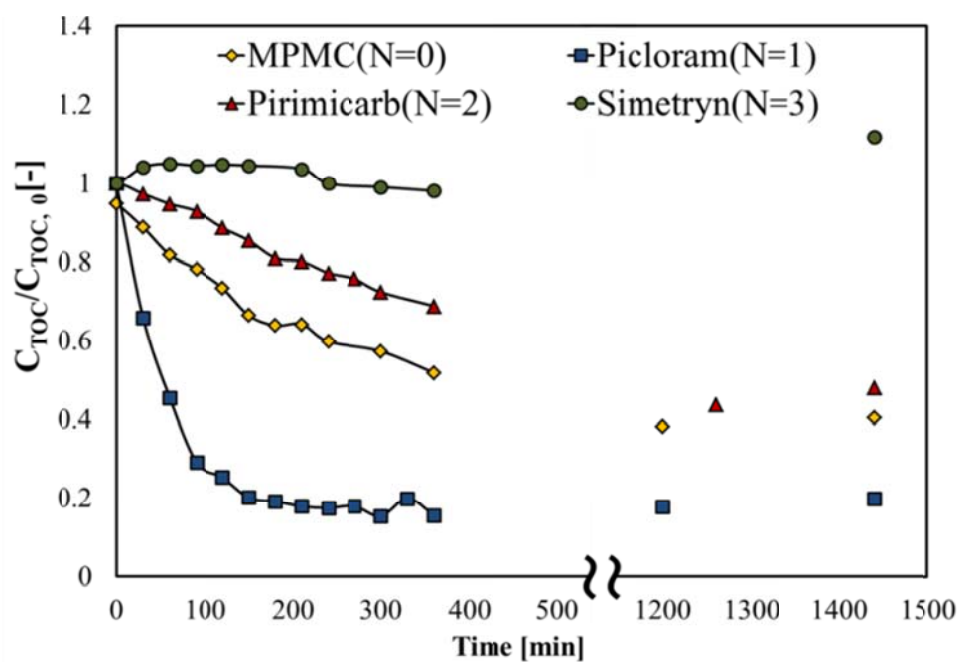


Fig. 4-21 Change in TOC conversion of reactants (MPMC, picloram, pirimicarb, and simetryn) with process time using $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ photocatalyst under UV irradiation

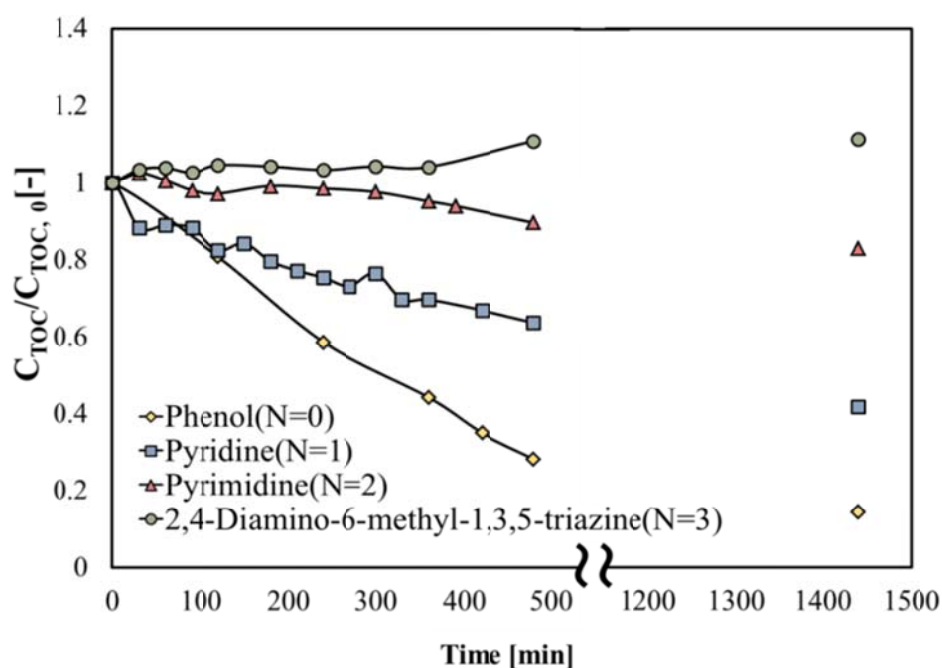


Fig. 4-22 Change in TOC conversion of reactants (phenol, pyridine, pyrimidine, and 2,4-diamino-6-methyl-1,3,5-triazine) with process time using $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ photocatalyst under UV irradiation

農薬については、六員環内に窒素を一つ含むピクロラムは、光照射を開始すると TOC も減少し、3 時間で 80%以上無機化している。N=0 の MPMC および N=2 のピリミカーブでも経時に伴い、徐々に減少している。一方で、N=3 のシメトリンに関しては、光照射開始 1 日（1440 分）後でも全く無機化しなかった。

基本骨格については、N=0 のフェノールおよび N=1 ピリジンは光照射後徐々に減少したが、N=2 のピリミジンおよび N=3 の 2,4-ジアミノ・6-メチル・1,3,5-トリアジンについては光を照射しても TOC は減少しなかった。特に、N=3 は全く無機化しないことが明らかになった。

これを 1 日後の TOC 減少率（無機化率）として、以下の式 4-4 で整理した。

1 日後の TOC 減少率（無機化率）[%]

$$= \frac{\text{光照射開始時点の TOC 濃度}[\text{mg}/\text{l}] - \text{光照射 1 日後の TOC 濃度}[\text{mg}/\text{l}]}{\text{光照射開始時点の TOC 濃度}[\text{mg}/\text{l}]} \times 100$$

(4-4)

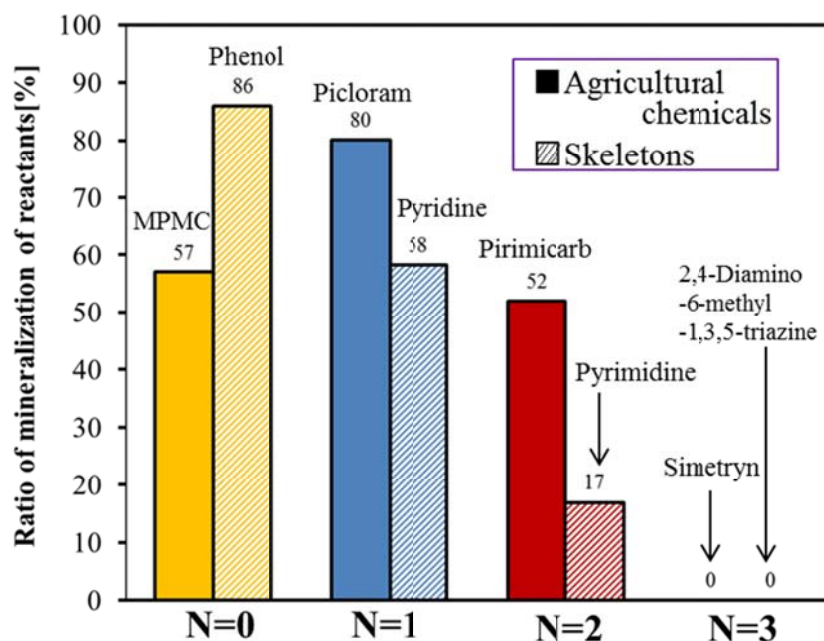


Fig. 4-23 Comparison of TOC conversion of various reactants

1 日後の TOC 減少率について窒素数毎に整理して、Fig. 4-23 に示す。TOC については、N=1 のピクロラムが 80%、N=0 のフェノールが 86%となり、無機化が進行した。フェノールは側鎖があるため、TOC が減少したと推察している。側鎖がない基本骨格の窒素数 N=1 と N=2 で考えると、側鎖を有する農薬の TOC は減少し、骨格のみはあまり減らないという結果になった。また、全体的には窒素数が少ない方が無機化しやすい傾向がみられた。一方、窒素数 N=3 の物質については、農薬、基本骨格（側鎖あり）どちらも全く無機化しなかったため、非常に安定した物質であることが示唆された。

4. 4. 3. 2 GC/MS による定性分析の結果

MPMC、ピクロラム、ピリミカーブ、シメトリンについて、反応開始時と任意の反応経過時間における GC/MS クロマトグラムを用いて、分解生成物の定性的な同定を行った。反応時間については図中に示している。MPMC についての GC/MS クロマトグラムを Figs.4-24～4-26 に、ピクロラムについては Figs. 4.27～4-29 に、ピリミカーブについては Figs. 4-30～4-32 に、シメトリンについては Figs. 4-33～4-35 に示す。

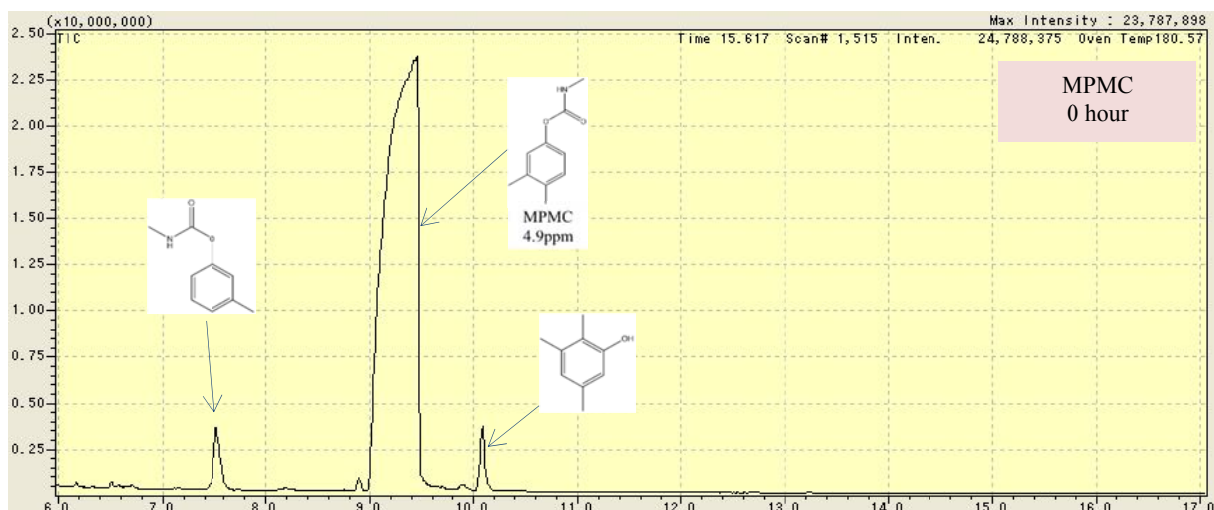


Fig. 4-24 GC/MS chromatogram of MPMC before the photocatalytic reaction

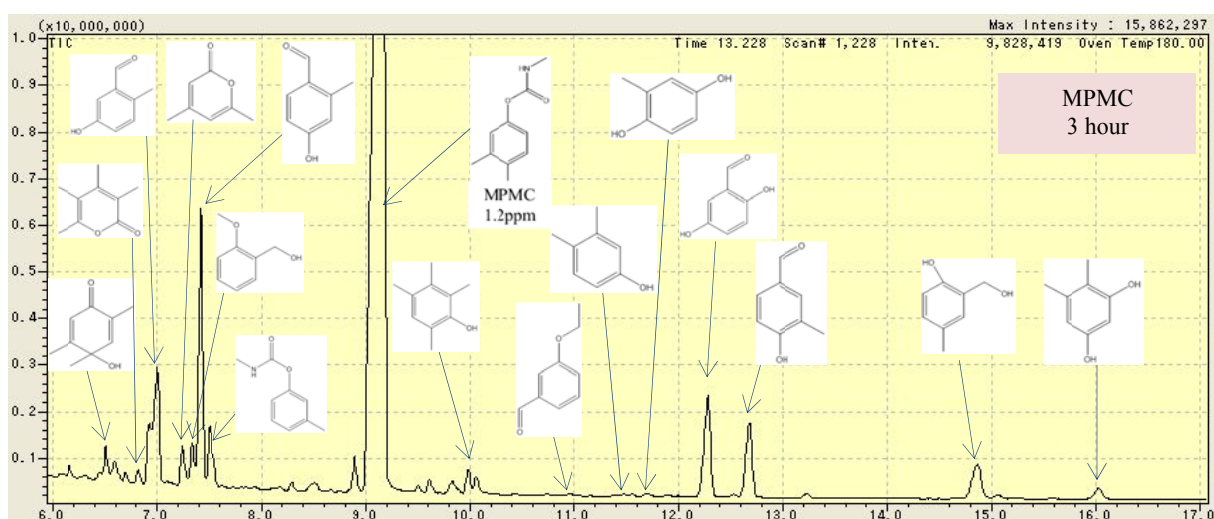


Fig. 4-25 GC/MS chromatogram of MPMC and its intermediates after 3 hours (Mineralization ratio : 30%)

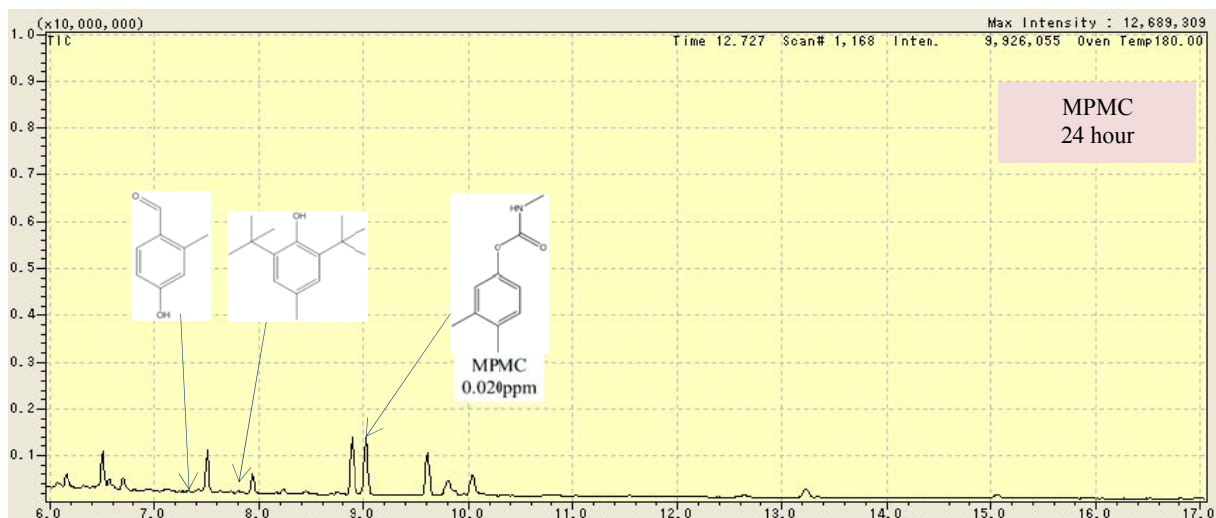


Fig. 4-26 GC/MS chromatogram of MPMC and its intermediates after 24 hours (Mineralization ratio : 60%)

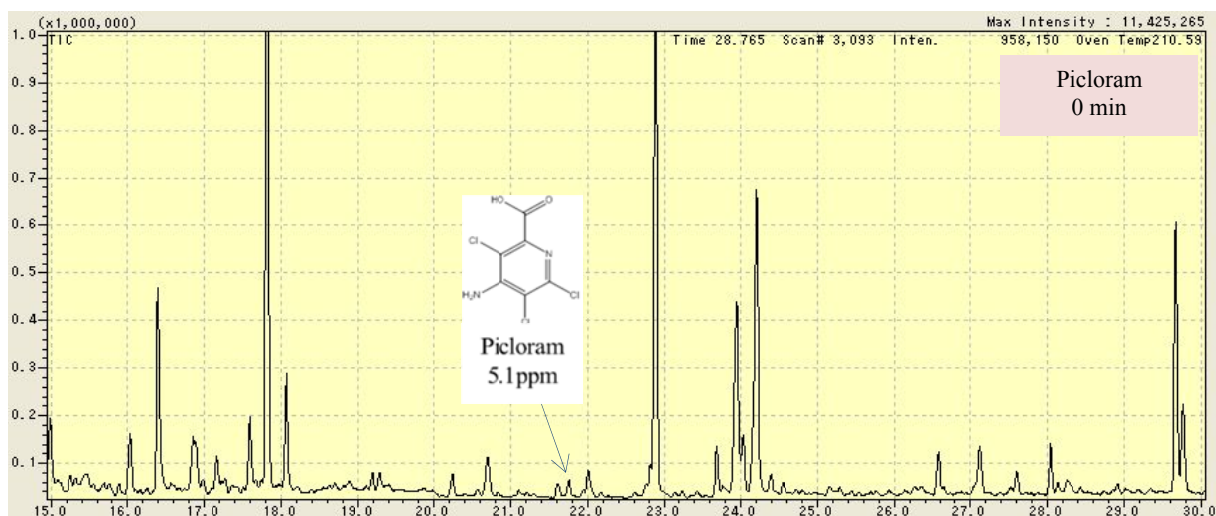


Fig. 4-27 GC/MS chromatogram of Picloram before the photocatalytic reaction

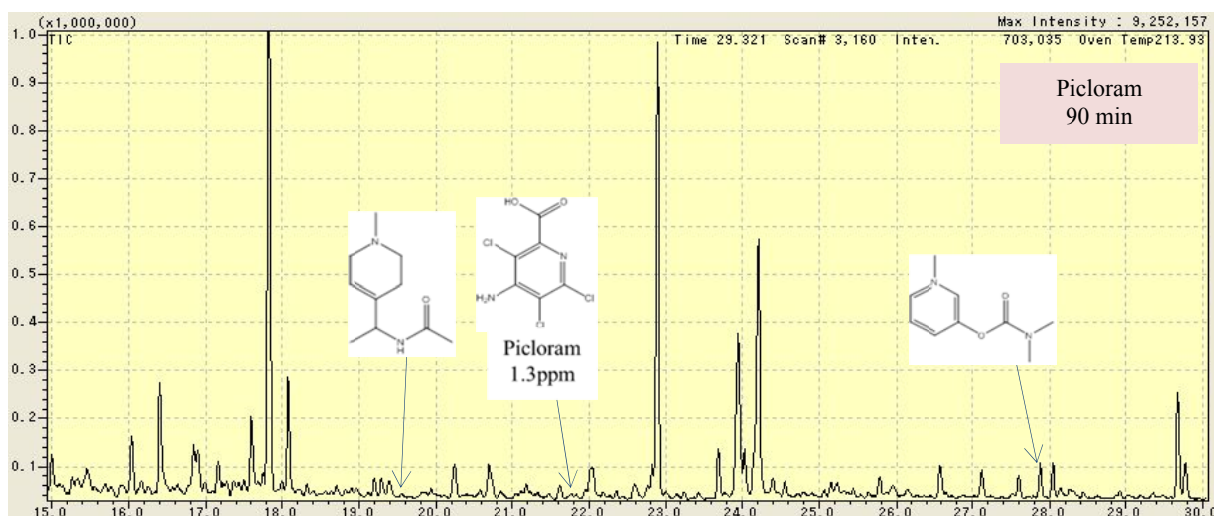


Fig. 4-28 GC/MS chromatogram of Picloram and its intermediates after 90 minutes (Mineralization ratio : 60%)

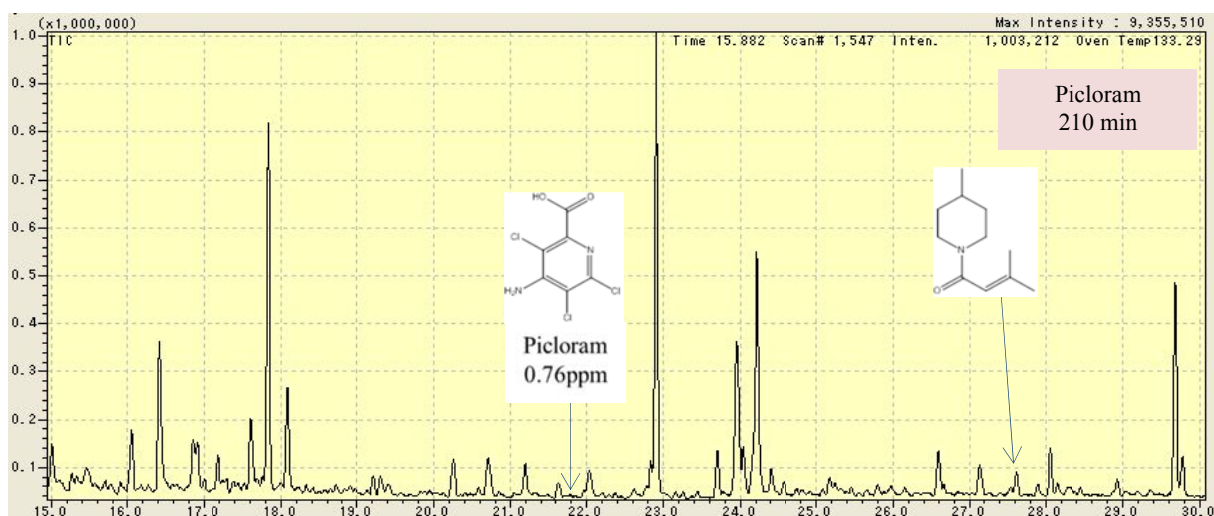


Fig. 4-29 GC/MS chromatogram of Picloram and its intermediates after 210 minutes (Mineralization ratio : 80%)

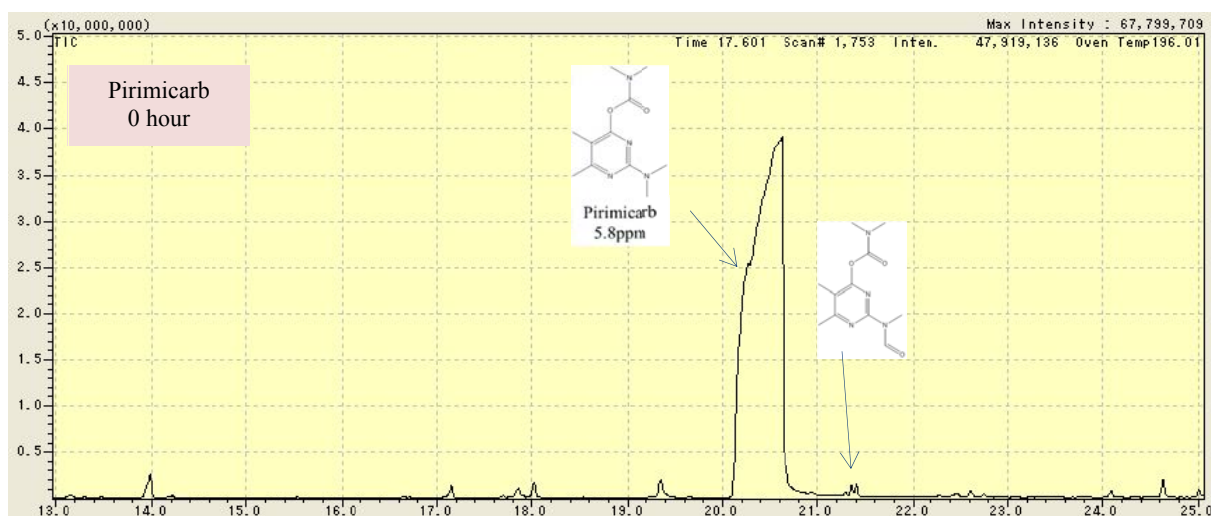


Fig. 4-30 GC/MS chromatogram of Pirimicarb before the photocatalytic reaction

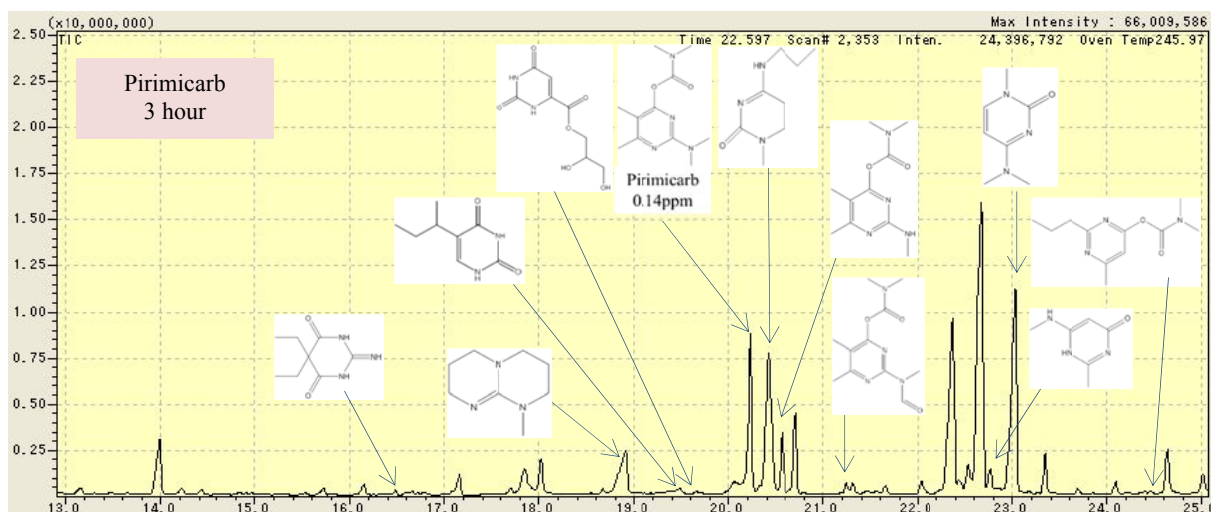


Fig. 4-31 GC/MS chromatogram of Pirimicarb and its intermediates after 3 hours (Mineralization ratio : 20%)

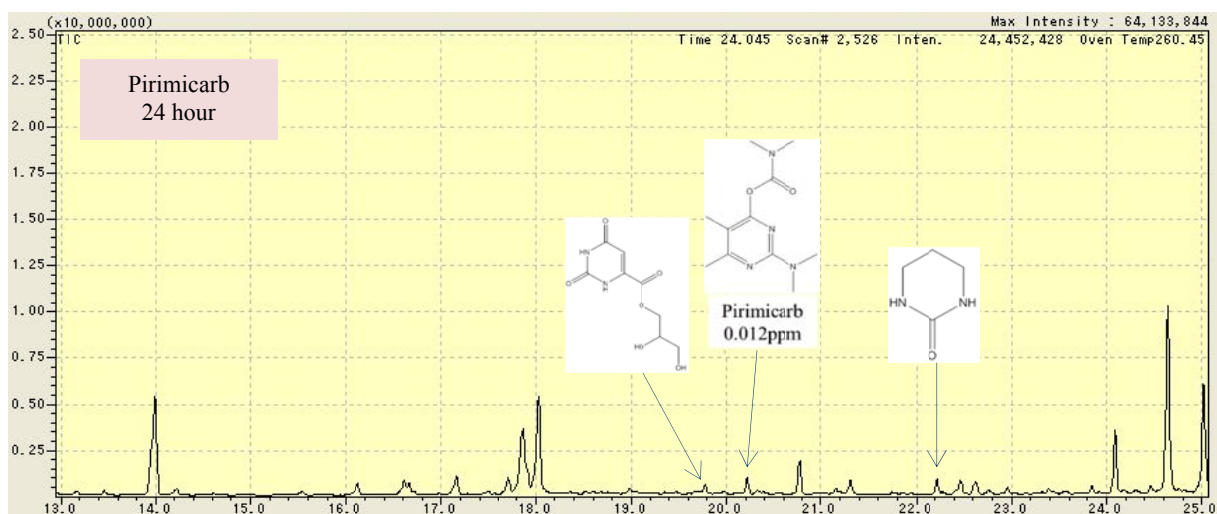


Fig. 4-32 GC/MS chromatogram of Pirimicarb and its intermediates after 3 hours (Mineralization ratio : 50%)

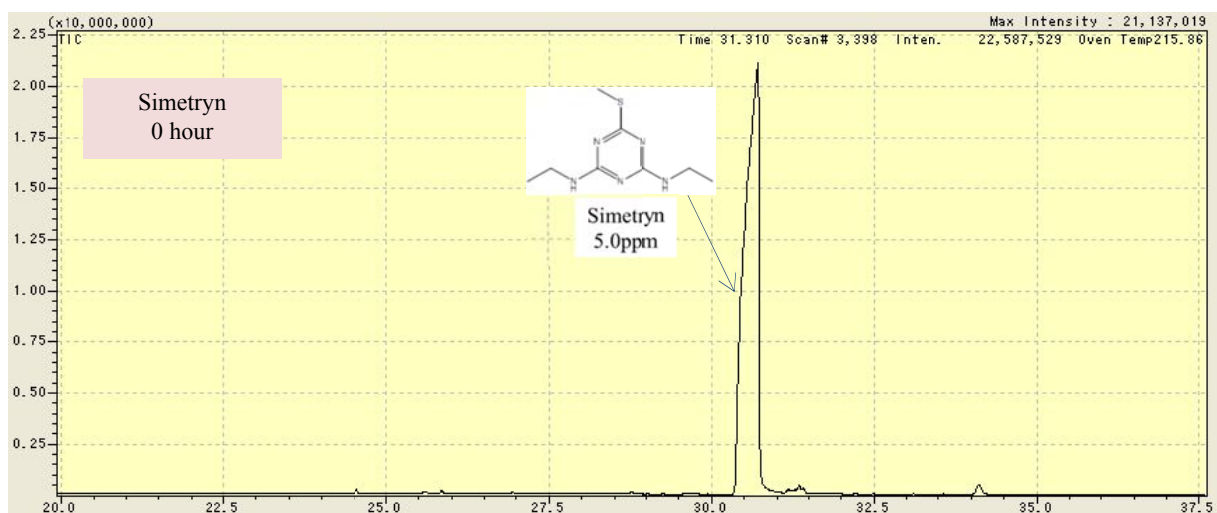


Fig. 4-33 GC/MS chromatogram of Simetryn before the photocatalytic reaction

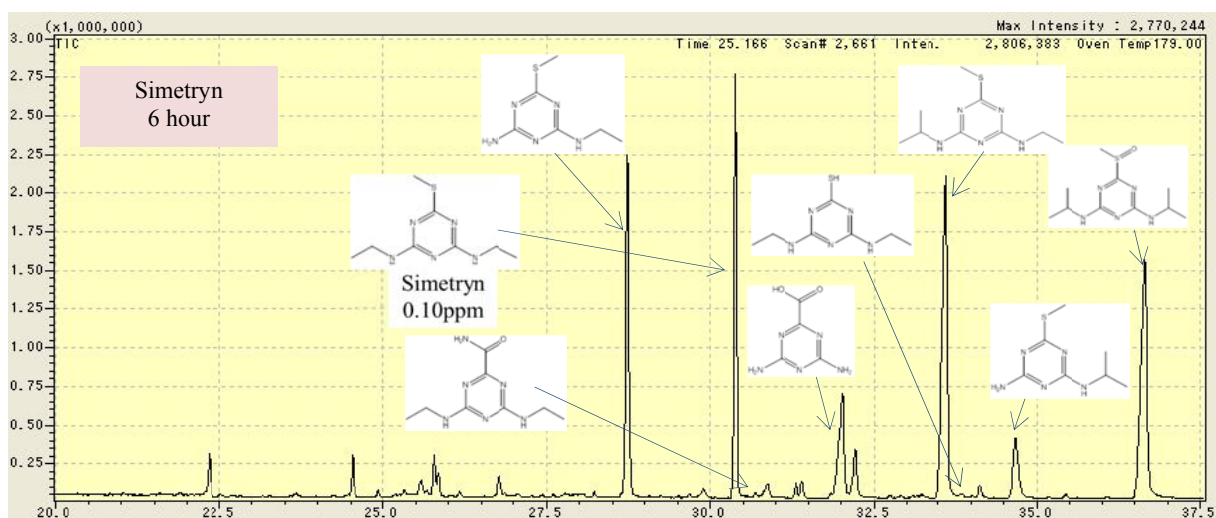


Fig. 4-34 GC/MS chromatogram of Simetryn and its intermediates after 6 hours (Mineralization ratio : 0%)

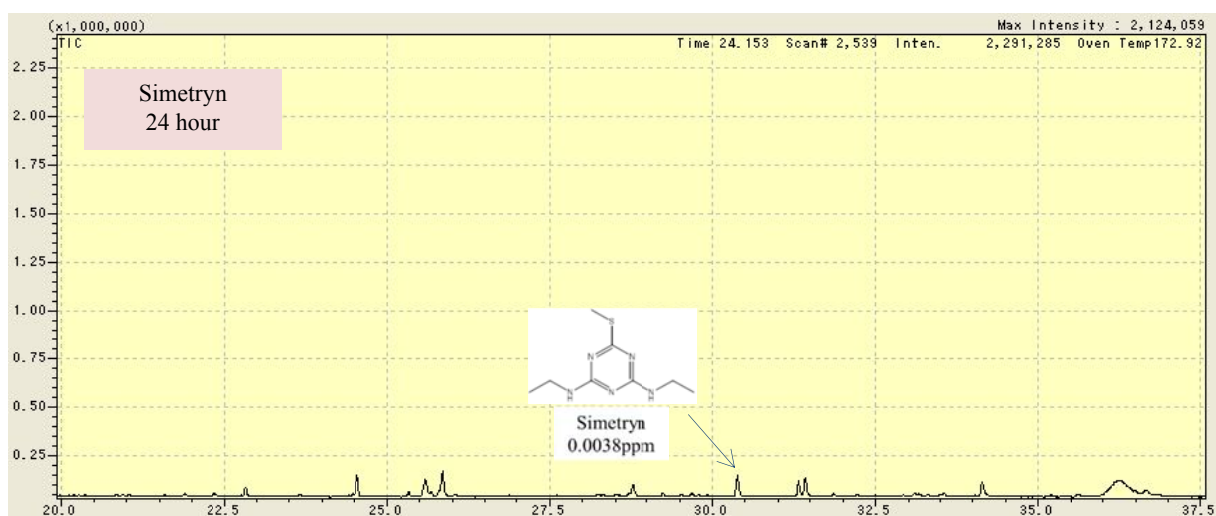


Fig. 4-35 GC/MS chromatogram of Simetryn and its intermediates after 24 hours (Mineralization ratio : 0%)

Figs.4-24～4-26 は、六員環内に窒素を含まない MPMC の GC/MS クロマトグラムを示している。それぞれ 0 分、3 時間後、24 時間後であるが、3 時間後でも無機化率が 30%であり、ベンゼン環が開裂していない状態の中間生成物が多くみられる。24 時間後では、ピーク数がかかなり減少するが、無機化率が 60%であることを考えると、抽出できていない中間生成物もあると推察できる。

六員環内に窒素を 1 つ含むピクロラムでは、90 分後の無機化率が 60% (Fig. 4-21 参照) であり、他の物質に比べ無機化が進んでいた。Figs. 4-27～4-29 より、ピクロラムでは照射前 0 分においてもいくつかのピークが検出されており（これについては同定できていない）、それらのピークを除くと、90 分後および 210 分後の溶液中から検出された成分は少ないといえ、TOC の結果と一致すると言える。中間体の中には、ピリジン骨格を有した成分が検出された。

Figs. 4-30～4-32 では、六員環内の窒素数が 2 のピリミカーブについて検討した。3 時間後は、MPMC (N=0) の場合と同様に、ピリミジン骨格を有した中間生成物が多種類検出された。1 日後の溶液は無機化が 50%程度まで進んでおり、ピーク数は減少したが、同様の成分が検出された。ピリミカーブは環内炭素数と側鎖の炭素数が等しいことから、チタニア／シリカ光触媒により、六員環の一部開裂したことに加え、側鎖が分解・無機化されたと推察した。

シメトリンについても Figs. 4-33～4-35 より 6 時間後の溶液からトリアジン骨格を有した成分が検出された。24 時間後ではピークの数および大きさともに減少し、シメトリンのみが検出された。しかし、前述のように、シメトリンは 24 時間後でも全く無機化しないという結果が得られていることから、GC/MS 分析の結果とは矛盾する。また、文献[6]によるとシメトリンの最終生成物は、シアヌル酸と言われているが、本法ではシアヌル酸は検出できていない。これらのことから、今回行った抽出条件および GC/MS 分析条件では全ての物質が検出できていないと考えられるため、今後はトリメチルシリル化などの方法で抽出操作を行い、GC/MS の分析条件も見直す必要がある。

4.4.3.3 反応物の構造と分解挙動の関係に関する考察

これまで述べてきたように、チタニア／シリカ光触媒を用いて、農薬（MPMC、ピクロラム、ピリミカーブ、シメトリン）および基本骨格（フェノール、ピリジン、ピリミジン、2,4-ジアミノ-6-メチル-1,3,5-トリアジン）を分解したときの反応物濃度の経時変化より、反応物の構造（側鎖の有無、六員環内の窒素数など）が反応性に影響を与えることが示唆された。この点について、有機物の反応性や安定性などを議論する際に用いられる分子軌道法を用いて物質の構造を評価することで、光触媒反応による分解挙動との関連を考察した。分子軌道法とは、以下に示すシュレーディンガー方程式の近似解法の一つであり、分子を構成する電子のエネルギー E と波動関数 Ψ を求める手法である。ここで、電子の波動関数は、各原子に属する原子軌道の線形和として表現し、これを分子軌道と呼ぶ。また、波動関数の2乗はその場所に電子が存在する確率密度を意味している。

$$H\Psi = E\Psi$$
$$H = \sum_i \left\{ -\frac{h^2}{8\pi^2 m_i} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \right) + V_i \right\}$$

上式を満たすエネルギー E と波動関数 Ψ を求めるためには、分子について多くの近似、仮定を導入しなければ解くことが出来ない。その近似法の1つが分子軌道法で、さらにその近似レベルによって以下の3つの方法に分類されている。

- (1)経験的分子軌道法（ヒュッケル法）
- (2)半経験的分子軌道法
- (3)非経験的分子軌道法（ab initio 法）

ここで「経験的」というのは、価電子のみを扱い、実験に基づく値を用いることにより計算を簡略化している、という意味である。非経験的分子軌道法は、実験値は使用せず、内殻を含むすべての電子を取り扱うため、非常に長い計算時間を要する[7]。そのため、大きい分子を取り扱う場合は半経験的分子軌道計算や経験的分子軌道計算を行う方が適している。

化学反応に関与する分子軌道の考え方としてフロンティア軌道理論がある。被占軌道のうちでエネルギーの最も高い軌道は最高被占軌道(HOMO, Highest Occupied Molecular Orbital)とよばれ、空軌道の中でエネルギーの最も低い軌道は最低空軌道(LUMO, Lowest Unoccupied Molecular Orbital)と呼ばれている。異なる分子間の反応性を比較するには、このフロンティア軌道のエネルギーが高いか低いかによって論じられ、HOMOのエネルギーが高いほど相手分子に電子を与える能力が高く、LUMOのエネルギーが低いほど相手分子から電子を受け取る能力が高い。また、これらの軌道上での電子の広がりから反応の起点が推察できる[8]。

一方、酸化チタン光触媒反応では酸化チタンに 380nm 以下の紫外光が照射されることに

より、電子が価電子帯から伝導帯に励起する。電子が抜け出た穴である正孔(h^+)や電子(e^-)によって酸素分子や水分子が酸化還元され、スーパーオキシドアニオン(O_2^-)やヒドロキシラジカル($\cdot OH$)が生成する。これらが活性種となり有機物を分解する。また、プラスの電荷を帯びた正孔(h^+)と有機物の直接的な反応もあるといわれている。そのため、光触媒反応にはラジカルや求電子剤などの活性種が関与していると考えられる[9]。

以上より、光触媒反応をラジカル反応とみなす場合、反応に関わるフロンティア電子は HOMO と LUMO の電子密度の和として表わされる。また、正孔 h^+ による直接的な反応の場合は HOMO の電子密度に関係すると考えることができる。いずれの場合も HOMO が関与することは明らかであると推察できるため、本研究においては、実験で使用した物質（農薬：MPMC、ピクロラム、ピリミカブ、シメトリンおよび基本骨格：フェノール、ピリジン、ピリミジン、2,4-ジアミノ-6-メチル-1,3,5-トリアジン）の HOMO のエネルギー準位と電子密度を算出し、実験結果との関係性を評価した。計算には、分子軌道計算プログラム（富士通㈱、SCIGRESS MO Compact 1.0）を用い、半経験的分子軌道法により算出した。計算の条件を Table 4-5 にまとめる。

Table 4-5 Calculation conditions

Program	MO-G
Coordinate	Z-Matrix
Charge	-1, 0, +1, +2
Calculation Types	Geometry Optimization（気相） or COSMO in water（液相）
Methods	PM5

気相中での状態、液相中（水中）での状態で計算した結果を Table 4-6 に示す。気相中での状態より液相中での状態の方が、より実際の反応条件に近いと考え、液相中での各物質の HOMO のエネルギー準位と光触媒反応で得られた反応物の分解に関する反応速度定数の関係を Fig. 4-36 に示す。

Table 4-6 計算結果

	Agricultural chemicals				Skeletons			
	MPMC	Picloram	Pirimicarb	Simetryn	phenol	Pyridine	Pyrimidine	2,4-Diamino-6-methyl-1,3,5-triazine
HOMO energy levels in gas phase	-8.840	-9.702	-8.674	-8.984	-8.953	-9.862	-9.589	-10.075
HOMO energy levels in aqueous solution	-9.191	-9.22	-9.129	-9.535	-9.164	-9.981	-10.418	-9.967

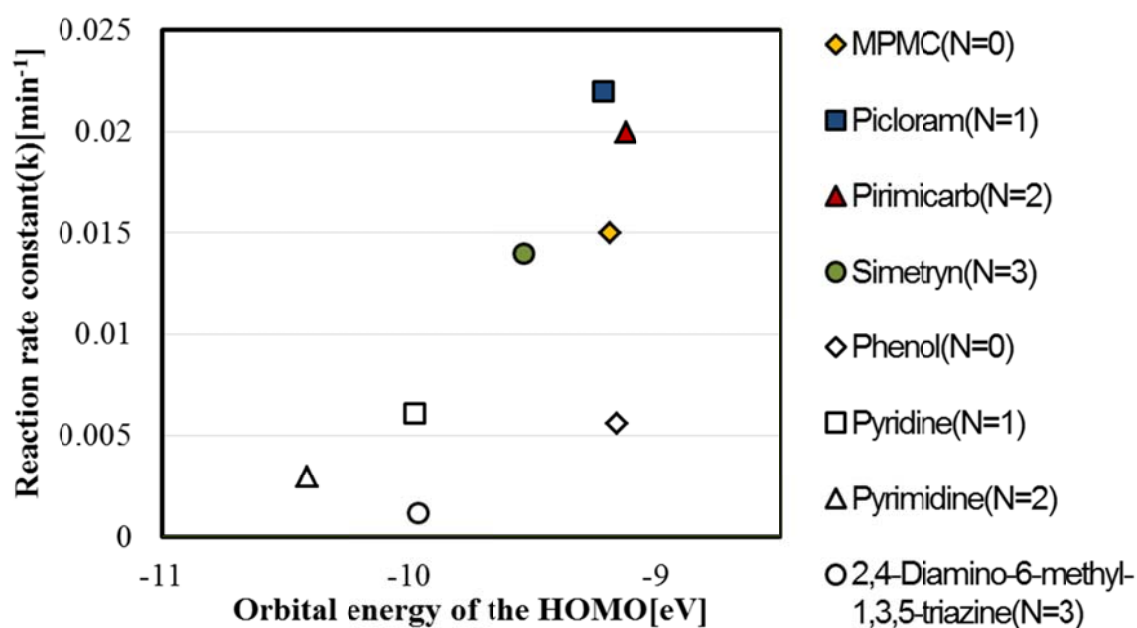


Fig. 4-36 Relationship between the rate constant and HOMO energy levels of the used compounds in aqueous solution

これより、反応速度定数が高いものほど HOMO の軌道エネルギーも大きくなっており、両者の間には正の相関が得られることが示された。また、側鎖を有する農薬の方が、基本骨格よりも HOMO の軌道エネルギーが大きく、反応性が高いと言える。以上より、HOMO のエネルギー準位の大小で、光触媒反応による分解挙動がある程度予測できる可能性が示唆された。

次に、SCIGRESS MO Compact 1.0 を用いて半経験的分子軌道法より HOMO の電子密度を算出した。これにより、フロンティア軌道上での電子の広がり、つまり電子密度を計算することで電子の偏りが観察でき、反応の起点が推測できる。各物質における HOMO の電子密度マップを Figs. 4-37～4-40 に示す。赤と青の網掛けの部分が電子の広がり（ローブ）に相当する。

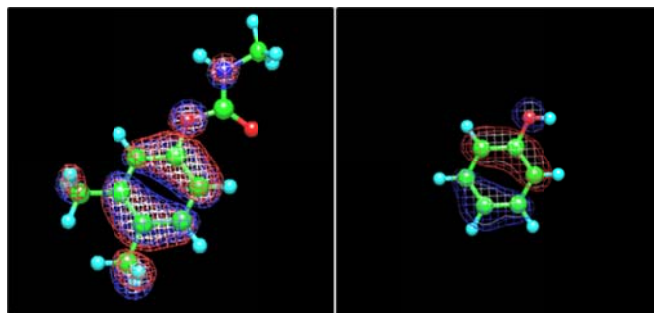


Fig. 4-37 HOMO electron density map of MPMC (Left figure) and Phenol (Right figure)

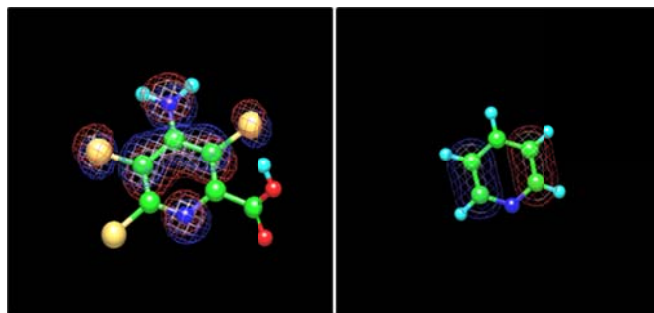


Fig. 4-38 HOMO electron density map of Picloram (Left figure) and Pyridine (Right figure)

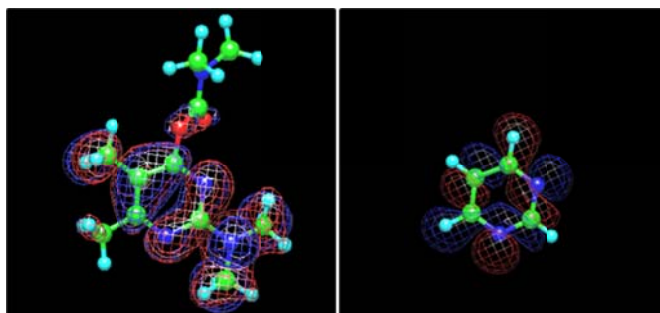


Fig. 4-39 HOMO electron density map of Pirimicarb (Left figure) and Pyrimidine (Right figure)

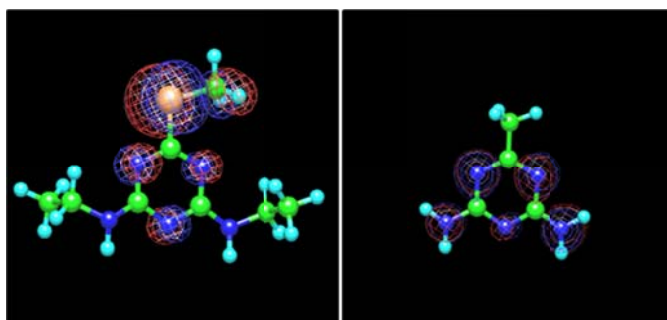


Fig. 4-40 HOMO electron density map of Simetryn (Left figure) and 2,4-diamino-6-methyl-1,3,5-triazine (Right figure)

Fig. 4-38 および Fig. 4-39 より、六員環内窒素数が 1 と 2 の基本骨格 (N=1 のピリジン、N=2 のピリミジン) については環内に電子密度が均等に分布しているのに対し、農薬 (ピクロラム、ピリミカーブ) では側鎖に電子密度の偏りが見られた。一方、六員環内窒素数 0 と 3 の基本骨格は、本来はベンゼンおよび 1,3,5-トリアジンであるが、本実験においてはそれぞれフェノールおよび 2,4-ジアミノ-6-メチル-1,3,5-トリアジンで代用しており、それらは側鎖を有するため、Fig. 4-37 および Fig. 4-40 でわかるように、代用した基本骨格および農薬ともに側鎖に電子密度の偏りが見られる計算結果となった。以上のことより、農薬は側鎖が反応の起点となって分解が進行することが推察できる。また、Fig. 4-20 で示した実験結果より、反応物の分解 (消失) 速度は、基本骨格 (官能基を持たない六員環) に相当する物質よりも農薬の方が高くなる傾向が得られており、この実験結果は分子軌道計算 (エネルギー準位、電子密度) の結果と一致すると言える。

最後に、分子軌道法を用いて、シメトリンの分解挙動についても考察した。シメトリンは環内に窒素を 3 つ含む物質であり、チタニア/シリカ光触媒を用いると反応物の濃度は減少したが、光照射 1 日後でも無機化されなかった。光触媒の活性を向上させると言われるような促進的な方法 (例えば、光源をブラックライトからより低波長の殺菌灯に変える、溶液の pH を調整する、OH ラジカルの生成を目的として過酸化水素水を添加する、Pd をドープした光触媒を使用するなど) を適用して分解実験を実施したが、TOC は下がらず、シメトリンは全く無機化できなかった。これらの結果よりシメトリンあるいはその分解生成物が非常に安定な物質であると考え、SCIGRESS MO Compact 1.0 を用いて半経験的分子軌道法より HOMO のエネルギー準位を算出し、シメトリンの安定性について考察した。

シメトリンが無機化しなかった理由としては、シメトリンを分解している過程で生じた中間体が影響していると考えられる。Figs. 4-33~4-35 で示したように GC/MS によりシメトリンの中間体の同定を行ったが、抽出条件あるいは GC/MS 分析条件が適切でなく、全ての中間体を同定することは困難であった。その中でも 6 時間後の溶液中からトリアジン骨格を有する成分①~⑦ (Fig. 4-41) を同定することができた。また、酸化チタン光触媒によるトリアジン系農薬の処理では側鎖から攻撃が始まり最終的に側鎖が -OH で置換された構造のシアヌル酸 (Fig. 4-42 参照) になるという報告がある [6]。そこで、GC/MS で同定できた①~⑦の中間体およびシアヌル酸の反応性を評価するため分子軌道計算を行った。これらの物質の HOMO 軌道のエネルギー準位を算出した結果を Fig. 4-43 に示す。

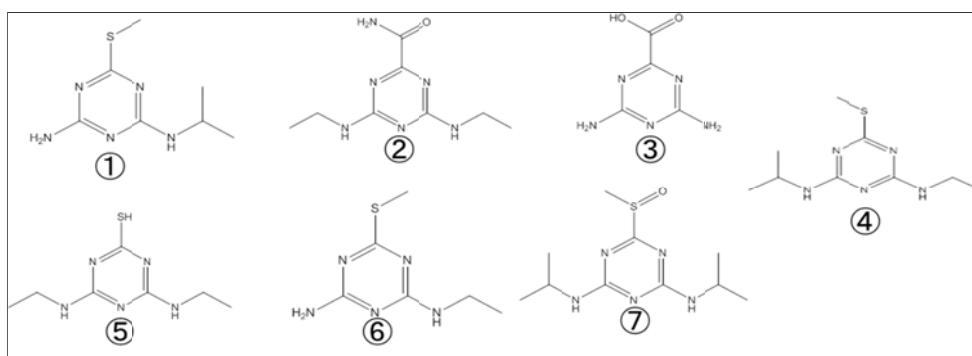


Fig. 4-41 The result of qualitative analysis at 6 hours

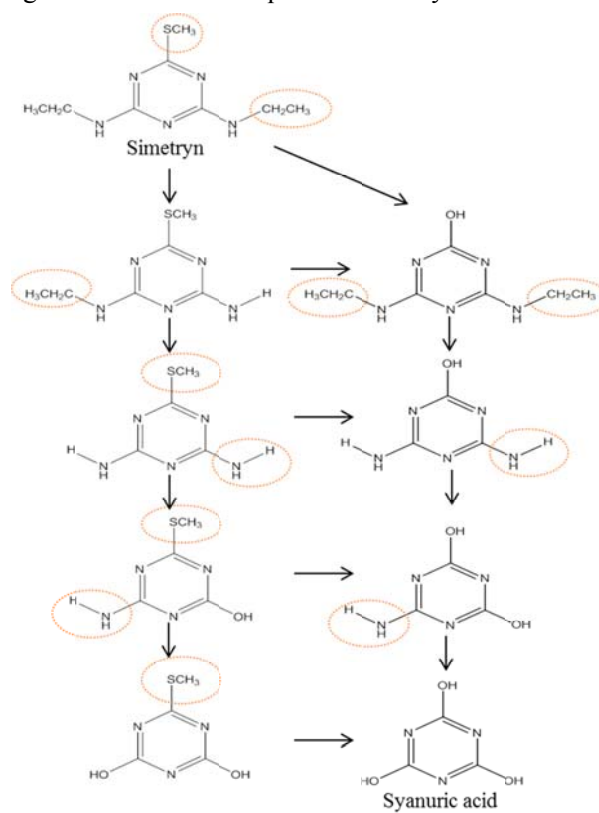


Fig. 4-42 Degradation pathway of Simetryn [8]

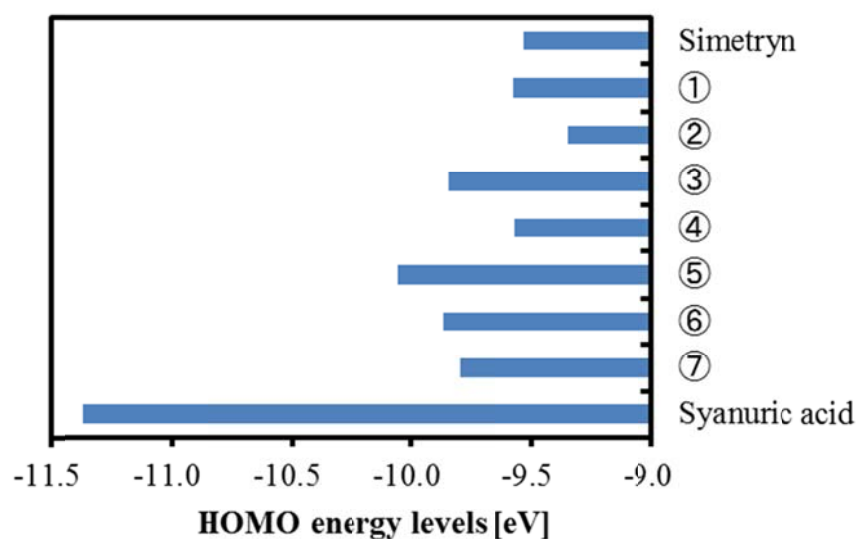


Fig. 4-43 The HOMO energy levels of Syanuric acid and intermediates detected by GC/MS

定性分析で検出された中間体①～⑦の HOMO のエネルギー準位は-10.056～-9.351eV となり、シメトリンのエネルギー準位よりも低い値が得られた。また、最終生成物であると言われているシアヌル酸については、-11.368eV となり大幅に低い値を示した。このことから、シメトリンは分解が進むにつれて徐々に安定した構造になると推察でき、環内に窒素を 3 つ含む農薬および骨格の無機化が出来なかった実験結果を支持する計算結果が得られた。

4.4.4 まとめ

本節では、チタニア／シリカ光触媒を用いて、六員環内窒素数の異なる種々の農薬およびそれらの基本骨格に相当する物質の分解試験を行った。また、それぞれの物質の反応性について半経験的分子軌道法により算出し、光触媒による分解挙動との関連を考察し、以下の知見を得た。

①分解に使用した8種類の物質はチタニア／シリカ光触媒により反応物濃度は減少したが、環内の窒素数や側鎖の有無により、分解速度やTOC減少率に違いがあらわれた。

②各物質のHOMOの軌道エネルギー準位が高いほど、チタニア／シリカ光触媒による分解速度定数が大きくなり、正の相関が得られた。

③各物質とも側鎖に電子密度が局在化しており、反応の起点となっていると推察でき、農薬と基本骨格では、農薬の方が分解されやすいという実験結果とよく一致した。

本節で述べた通り、反応物のHOMOのエネルギー準位や電子密度から、チタニア系光触媒による分解のしやすさなど、ある程度の反応性を予測できる可能性が示唆された。

一方で、本実験方法で調製したチタニア／シリカ光触媒が気相中でも有効か検討するために、次節においては、気相中での有機物の分解反応を行った。このとき生じた問題点を解決するために、チタニア／シリカに白金を担持したPtチタニア／シリカ光触媒を用いた分解反応も行った。

4.5 チタニア／シリカ光触媒によるアセトアルデヒドの分解（白金によるハイブリッド効果の検証）

4.5.1 はじめに

前節で述べたように、チタニア／シリカ光触媒は、水中での有機物の分解および細菌の殺菌に対して有効であることが明らかになった。本節では、チタニア／シリカ光触媒を用いて、空気中に存在する有機物の分解を行った。過去に研究室で取り扱った実験において、シックハウス症候群の原因物質といわれる低濃度のホルムアルデヒド、トルエン等の光触媒による分解が可能であることを報告している。日常空間での揮発性有機物（VOCs）の濃度は 1ppm 以下であることが多く、本光触媒で十分対応可能であると判断している。一方で、長期的な使用を考えると光触媒表面に、反応の副生成物である炭素様物質が付着し、紫外線の到達を阻害するため、光触媒は経時とともに劣化する。また、化学工場などにおいては、非常に高い濃度の揮発性有機物に曝されることも想定される。本節の実験においては、高濃度のアセトアルデヒドを用いてチタニア／シリカ光触媒により分解を行い、加速的な触媒劣化の状態を作り出し、劣化と同時に触媒再生する方法について検討した。触媒を再生させる手法として、通常の燃焼反応で用いられる白金 Pt を担持した Pt-チタニア／シリカ光触媒を調製し、光触媒反応で生成した副生成物を Pt の熱触媒的作用で燃焼除去するハイブリッド光触媒を考案した。

4. 5. 2 実験

本節で使用した実験装置を Fig. 4-44 に示す。また、実験方法を以下に述べる。

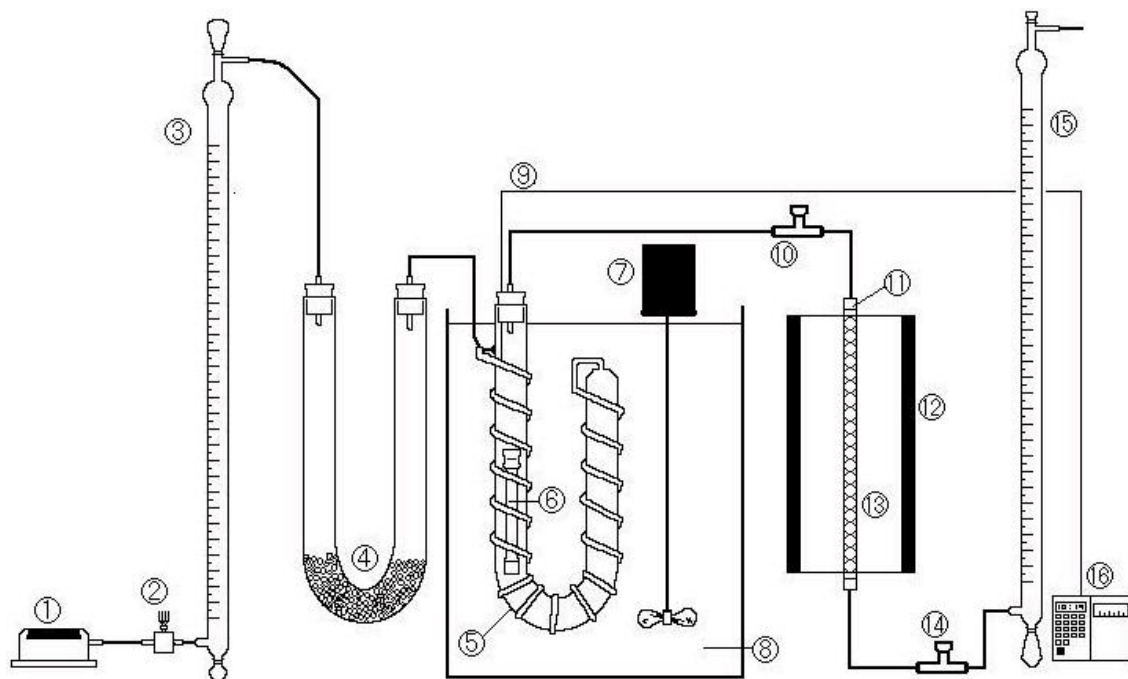


Fig 4-44 Schematic of the experimental apparatus

- | | |
|-----------------------------|--|
| ① Air pump | ⑨ Thermocouple |
| ② Flow control valve | ⑩ Sampling port (inlet) |
| ③ Soap-film flow meter | ⑪ Pyrex glass tube (reactor) |
| ④ Silica beads dryer | ⑫ Black lights (6Wx4, light sources) |
| ⑤ U-tube with coil | ⑬ Catalyst ($\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ or $\text{Pt-TiO}_2/\text{SiO}_2$) |
| ⑥ Diffusion tube | ⑭ Sampling port (outlet) |
| ⑦ Stirrer | ⑮ Soap-film flow meter |
| ⑧ Constant-temperature bath | ⑯ Thermometer |

①の空気ポンプより装置内に空気を導入し、②③により空気流量を 120mL/min に調節する。空気は④シリカゲル乾燥管を経由した後、蛇管付 U 字管に導入される。蛇管を経由するうちに空気は恒温槽設定温度（本実験では 14.0℃）と等しくなる。U 時間内にはアセトアルデヒド（特級、99%以上、メルク・ジャパン(株)）を入れたディフュージョンチューブ（(株)ガステック）が設置してあり、ここで揮発してきたアセトアルデヒドを同伴して、光触媒反

応器に送られる。光触媒反応器自体は 4.3 節および 4.4 節で使用したのと同じである。⑪の反応管（内径 5mm、外径 7mm、長さ 280mm）内に 4.2 節で調製したチタニア／シリカ光触媒あるいは Pt-チタニア／シリカ光触媒を充填した。反応管の入口⑩および出口⑭において、アセトアルデヒド濃度を測定し、入口と出口のアセトアルデヒド濃度が一致した時点で吸着平衡に達したとみなし、反応管の外部 4 方向からブラックライト（6W）を照射し、反応開始とした（反応管と光源の距離は 3mm あるいは 8mm に設定した）。このときのアセトアルデヒド濃度は 3000ppm であった。5 分毎に反応管入口と出口におけるアセトアルデヒドおよび CO₂ 濃度を TCD 付ガスクロマトグラフ（ヤナコ G180）にて測定した。

ガスクロマトグラフのカラム充填剤には、アセトアルデヒドの場合は Porapak Type S（Waters Corp.）、CO₂ の場合は活性炭（GL サイエンス株）を用いた。設定条件は、Injection 温度：383K、TCD 温度：383K、カラム温度：433K、ヘリウムガス流量：30mL/min とした。ガラスカラムのサイズは、内径 3.4mm、外径 5.0mm、長さ 2m であった。

アセトアルデヒドの光触媒による酸化分解反応における反応率および CO₂ 収率は以下の式 4-5 および 4-6 で定義した。

$$\text{反応率}[\%] = \frac{\text{入口アセトアルデヒド濃度}[\text{ppm}] - \text{出口アセトアルデヒド濃度}[\text{ppm}]}{\text{入口アセトアルデヒド濃度}[\text{ppm}]} \times 100$$

(4-5)

$$\text{CO}_2 \text{ 収率} = \frac{\text{CO}_2 \text{ 濃度}[\text{ppm}]}{\text{入口アセトアルデヒド濃度}[\text{ppm}] \times 2} \times 100$$

(4-6)

4. 5. 3 結果と考察

チタニア／シリカ光触媒および 0.1wt%Pt 担持チタニア／シリカ光触媒を用いて、アセトアルデヒドの分解試験をおこなった。光源と触媒を充填した反応管の距離を 3mm と 8mm に設定した場合のアセトアルデヒド反応率の経時変化を Fig. 4-45 に示す。また、そのときの CO₂ 収率の経時変化を Fig. 4-46 に示す。

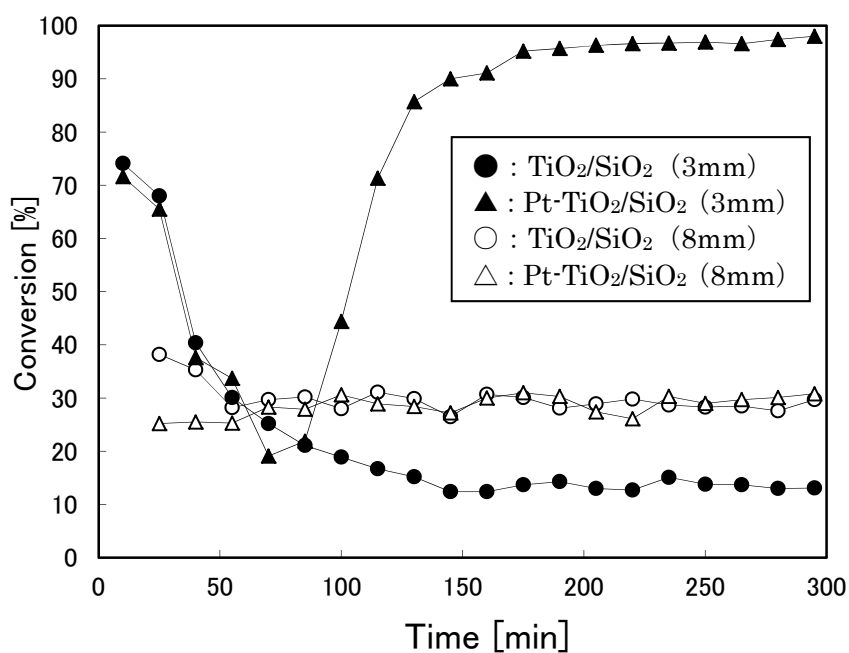


Fig. 4-45 Time courses of the conversion of acetaldehyde when the distance from the catalyst bed to light sources varied ●; TiO₂/SiO₂ (3mm at 420K), ▲; Pt-TiO₂/SiO₂ (3mm at 420K), ○; TiO₂/SiO₂ (8mm at 370K), △; Pt-TiO₂/SiO₂ (8mm at 370K)

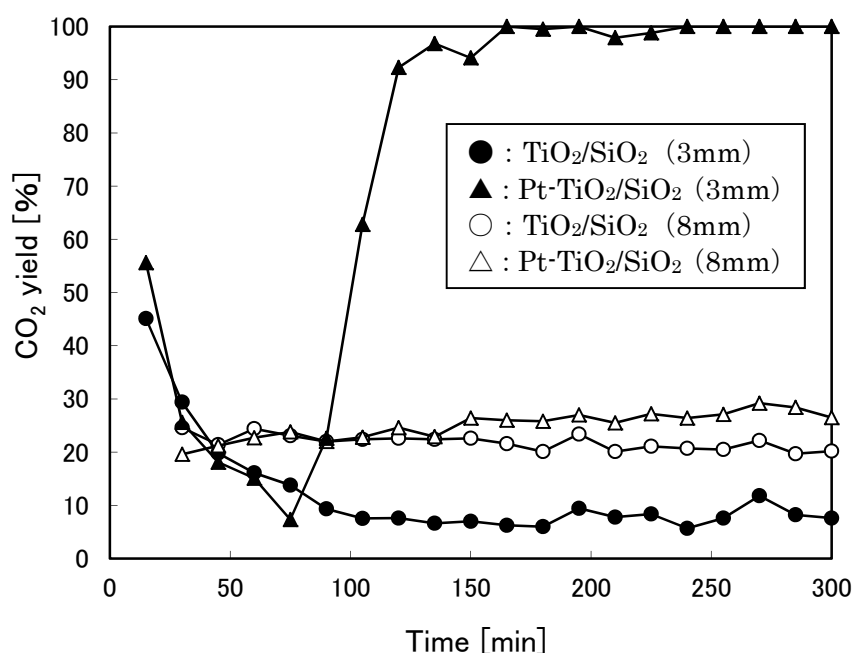


Fig. 4-46 Time courses of the yield of CO₂ when the distance from the catalyst bed to light sources varied ●; TiO₂/SiO₂ (3mm at 420K), ▲; Pt-TiO₂/SiO₂ (3mm at 420K), ○; TiO₂/SiO₂ (8mm at 370K), △; Pt-TiO₂/SiO₂ (8mm at 370K)

触媒と光源の距離を 8mm とした場合、チタニア／シリカ光触媒と Pt-チタニア／シリカ光触媒のアセトアルデヒド反応率および CO₂ 収率の経時変化に差はみられなかった。触媒と光源の距離を 3mm とした場合、チタニア／シリカ光触媒では、反応開始時のアセトアルデヒド反応率と CO₂ 収率はそれぞれ約 70%、45%と高いが、その後、急激に低下し、定常状態となった。一方、Pt-チタニア／シリカ光触媒においては、反応開始時のアセトアルデヒド反応率や CO₂ 収率が高いこと、その後低下することはチタニア／シリカ光触媒の場合と同様であるが、反応時間 70min より急激に上昇し、その後、アセトアルデヒド反応率は 100%近くで定常状態となり、アセトアルデヒドをほとんど除去し、かつ、CO₂ 収率も 100%であることから、反応したアセトアルデヒドは完全酸化されていることが明らかになった。反応の生成物として CO₂ の他に酢酸、ギ酸、ホルムアルデヒドなどが考えられる。この反応中に系外に放出される酢酸およびギ酸の濃度を検知管式気体測定器（株ガステック）により測定し、その経時変化を Fig. 4-47 に示す。なお、ホルムアルデヒドについては、反応管出口において未反応のアセトアルデヒドが存在する場合があるため、これが妨害ガスとなって、検知管でホルムアルデヒド濃度を計測できなかった。

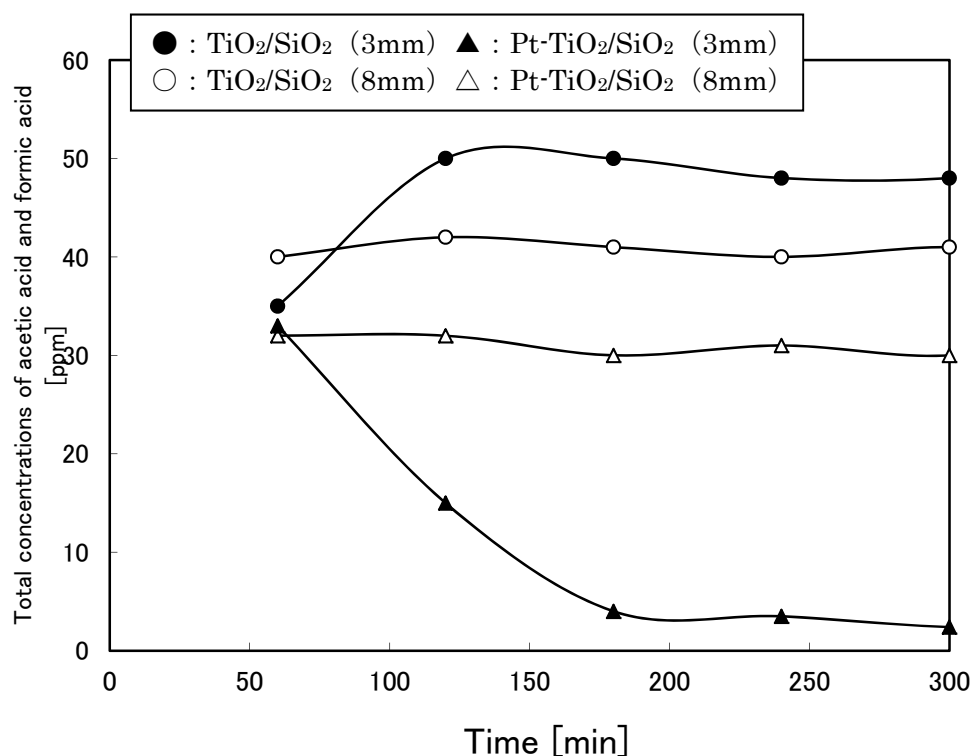


Fig. 4-47 Time courses of the total concentration of acetic acid and formic acid during photocatalytic decompositions of acetaldehyde ●; TiO₂/SiO₂ (3mm at 420K), ▲; Pt-TiO₂/SiO₂ (3mm at 420K), ○; TiO₂/SiO₂ (8mm at 370K), △; Pt-TiO₂/SiO₂ (8mm at 370K)

反応管と光源の距離が 8mm の場合、Pt-チタニア/シリカ光触媒の方が、チタニア/シリカ光触媒より中間生成物（酢酸およびギ酸）の系外流出量がわずかに低いものの、時間による増減は認められなかった。一方、3mm とした場合、チタニア/シリカ光触媒では、8mm の場合より中間生成物流出量が増加したが、Pt-チタニア/シリカ光触媒では、Figs.4-45 および 4-46 で反応率および CO₂ 収率が増加したのと同時に、中間生成物流出量も減少していき、最終的にはほとんど系外への流出は認められなくなった。

このように、反応管と光源との距離を短くすることで、チタニア/シリカ光触媒ではアセトアルデヒド反応率が低くなり、一方 Pt-チタニア/シリカ光触媒では反応率が 100% 近くなる現象が観察された。触媒により異なる挙動を示した原因について、以下に検討した。

まず、チタニア/シリカ光触媒について、反応管と光源の距離を短くすることで活性が低下する原因について検討した。

目視による観察では、反応終了後のチタニア/シリカの色が、8mm の場合より 3mm の場合の方が、濃い茶褐色を呈していた。これは、アセトアルデヒド分解反応の副生成物と

してコーク様物質が生成し、これが触媒表面に付着することにより、活性点を覆い、光触媒活性が低下したと推察した。反応終了後の褐色を呈している光触媒を燃焼用ガラス管に充填し、電気炉で 200～400℃まで昇温した。昇温中に生成した CO₂ は、触媒表面に付着していたコーク様物質などの中間生成物の燃焼によるものである。ガラス管出口において CO₂ 濃度を測定し、空気中の CO₂ 濃度と等しくなったところで実験終了とした。昇温中に生成した CO₂ のモル流量の経時変化を Fig. 4-48 に示す。雰囲気温度も併せて示す。

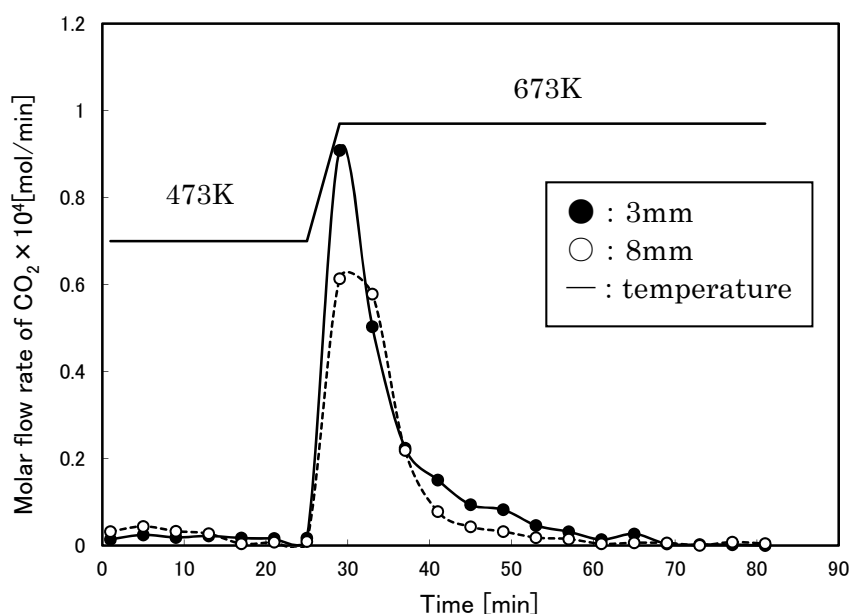


Fig. 4-48 Production of CO₂ in burning the fouled catalyst at the temperature of 473~673K

Fig. 4-48 を図積分して算出した総 CO₂ 量は、反応管と光源の距離 3mm の場合が 8.85×10^{-4} mol、8mm の場合が、 7.06×10^{-4} mol であった。生成した CO₂ 量は、触媒表面に付着したコーク様物質と考えることができる。

以上の結果より、反応管と光源の距離を 3mm とすることにより反応管内の温度が上昇し、コーク様物質の付着量が増加し、これにより活性点が覆われ、更に活性が低下していったと推察できる。また、Fig. 4-47 において中間生成物の流出量が徐々に増加したことからも、触媒表面に徐々にコーク様物質が蓄積していったことがうかがえる。以上より、チタニア／シリカ光触媒の活性低下は、触媒表面にコーク様物質が蓄積したことに起因する。

次に、Pt-チタニア／シリカ光触媒の活性が飛躍的に向上した原因について検討した。まず、アセトアルデヒド分解反応中の反応管内温度の経時変化を測定した。Fig. 4-49 に示す。

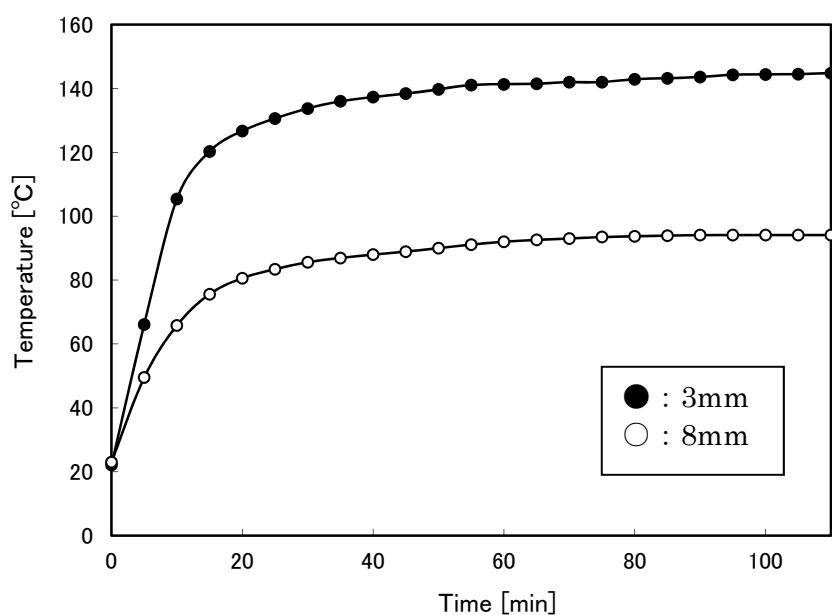


Fig 4-49 Time courses of the temperature in the reactor irradiated using black light as light sources

反応管内の温度は約 60 分で定常となり、そのときの温度は、反応管と光源の距離が 8mm の場合は 94℃、3mm の場合は 145℃であった。反応管と光源が近い 3mm の方が、約 50℃ 高温になることがわかった。

次に、この時の光強度を瞬間マルチ測光システム (MPCD-2000、大塚電子株) により測定し、次式 4-7 を使って、波長をエネルギーに換算し、Fig. 4-50 に示す。

$$eV = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (4-7)$$

h : プランク定数 ($=6.6261 \times 10^{-34}$ [J · s])

c : 光の速度 ($=2.9979 \times 10^8$ [m · s⁻¹])

λ : 波長 [m]

1eV = 1.6022×10^{-19} [J]

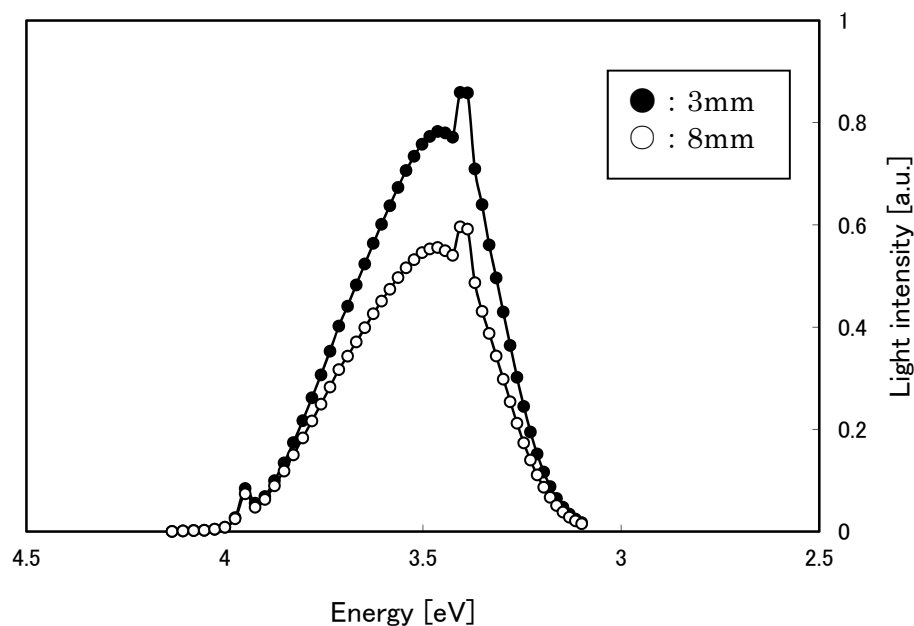


Fig. 4-50 Distribution of the photon energy of black light at each distance

この図を図積分し、総エネルギー量を算出した。反応管と光源の距離 8mm の場合のエネルギーを 1 とすると、3mm の場合は 1.36 となった。

Fig. 4-49 および 4-50 より、光源と反応管の距離を短くすることで、反応器内の温度およびエネルギー量が増加する。

次に、Fig. 4-44 で示した実験装置において、反応管と光源の間に空気ポンプを設置し、空気を流すことで触媒と光源の間を冷却し、反応管と光源の距離がかわっても反応管内温度が変化しないようにした。反応管内の温度の経時変化を Fig. 4-51 に示す。

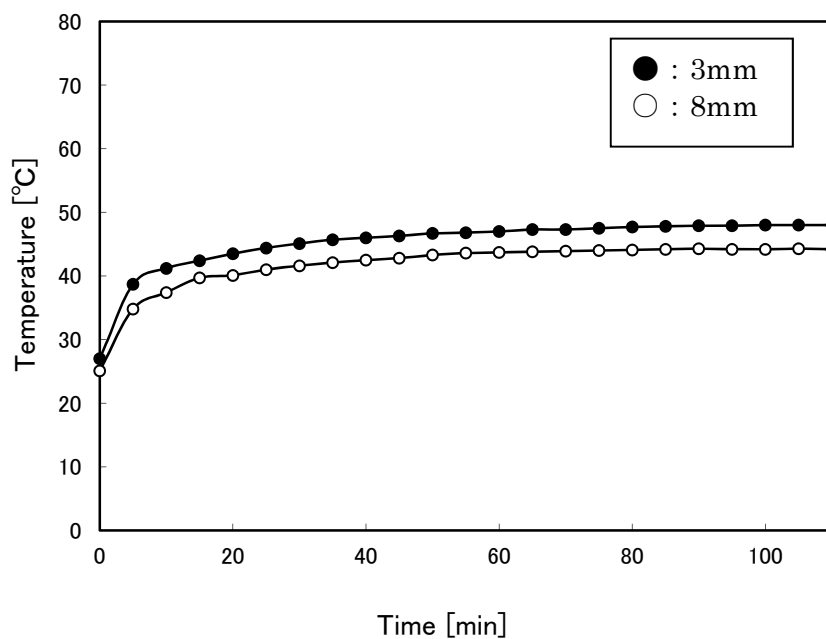


Fig. 4-51 Time courses of the temperature in the reactor irradiated using black light as light sources when the space between the catalyst bed and light sources was cooled by air flow

反応管内の温度は、反応管と光源の距離にかかわらず、40℃前後で定常状態となった。この状態で、アセトアルデヒドの分解試験を行い、反応率と CO₂ 収率を Figs. 4-52 および 4-53 に示す。

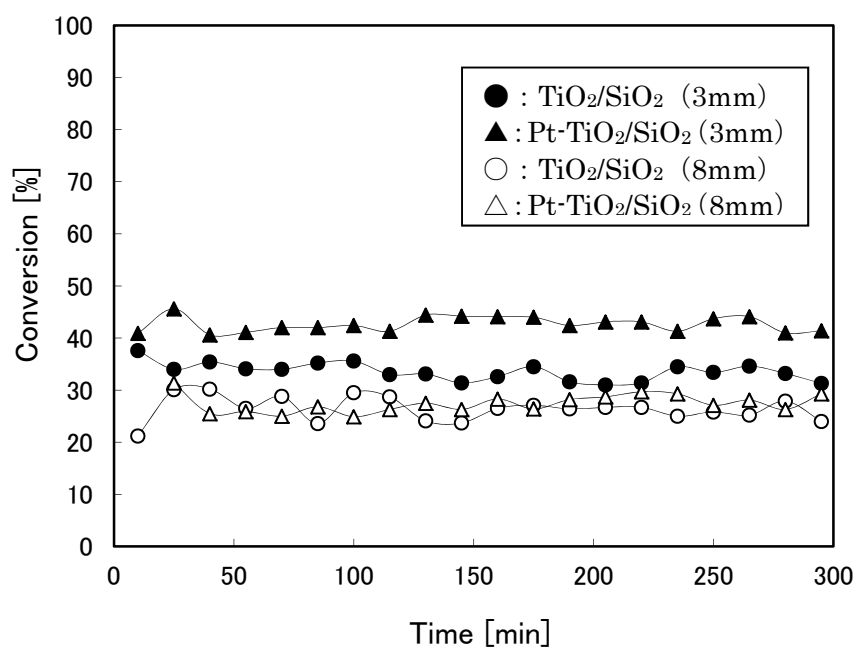


Fig. 4-52 Time courses of the conversion of acetaldehyde in the photocatalytic decompositions of acetaldehyde at 320K

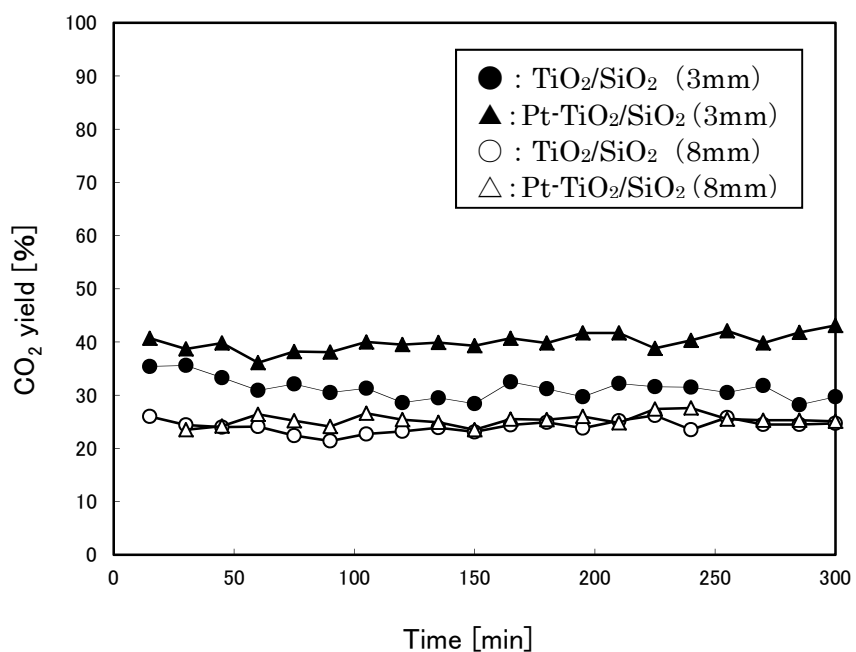


Fig. 4-53 Time courses of the yield of CO_2 in the photocatalytic decompositions of acetaldehyde at 320K

Figs. 4-52 および 4-53 では、反応管と光源の距離を変えることにより発生する反応管温度の上昇を抑制し、光強度の上昇がアセトアルデヒド分解に与える影響を検討した。距離が短くなり光強度が高くなる（エネルギー比 1.36 倍）ことにより、アセトアルデヒド反応率および CO_2 収率はわずかに高くなるが、Pt-チタニア/シリカ光触媒で Figs. 4-45 および 4-46 において観察されたような反応率と CO_2 収率の急激な上昇は見られなかったことから、光強度の上昇は Pt-チタニア/シリカ光触媒の高活性の直接的な原因ではないと推察した。

次に、反応管をアルミ箔で覆うことで光を遮断し、光源と反応管の距離を変えることにより温度のみが変化するような状態にし、アセトアルデヒドの分解試験を行った。反応率と CO_2 収率の経時変化を Figs. 4-54 と 4-55 にそれぞれ示す。

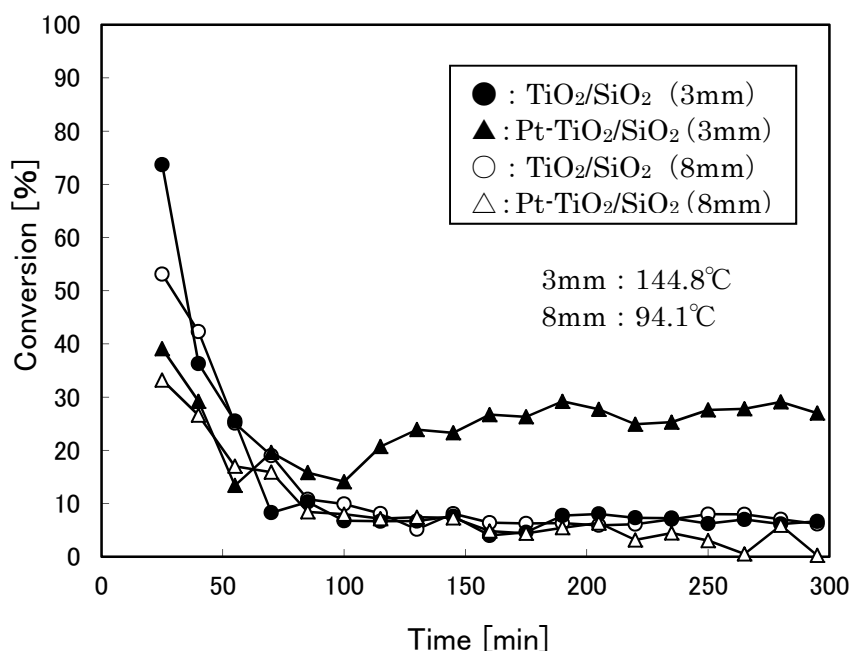


Fig. 4-54 Time courses of the conversion of acetaldehyde in the reactor shielded using aluminum foil

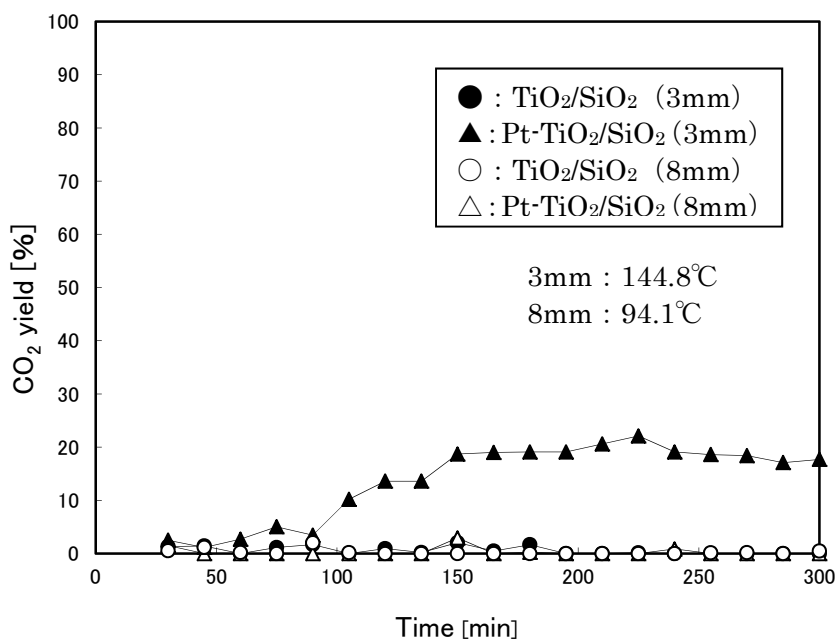


Fig. 4-55 Time courses of the yield of CO₂ in the shielded reactor

Figs. 4-54 および 4-55 より、Pt-チタニア／シリカ光触媒の場合、反応管と光源の距離 3mm の場合（温度 144.8℃）において、90min 前後からアセトアルデヒド反応率、CO₂ 収率ともに上昇している。反応管を遮光しているため光触媒反応はおこらないため、これは反応管内の熱により熱化学的な反応が起こったと推察できる。同じ温度においてもチタニア／シリカ光触媒ではほとんど反応しておらず、また、距離 8mm ではどちらの触媒でも反応していない。以上より、Pt-チタニア／シリカ光触媒にみられる触媒活性の急激な向上は温度上昇によるものと推察できる。光触媒反応を行う際に光源と反応管の距離を 3mm としたことで温度が上昇し、光触媒反応に加えて、熱化学的な反応が起こっていたと考えられる。

これまで Pt-チタニア／シリカ光触媒を用いて行った反応（反応管と光源の距離 3mm）の結果をまとめて Fig.4-56 に示す。図中の Thermo-photo は、光触媒反応＋反応中に発生した熱による反応を、photocatalytic は、空冷しながら行った光触媒反応（光反応）を、thermal とは、遮光して光触媒反応は起こらない状態にして高温(145℃)で起こった反応（熱反応）のことを指す。また、それぞれの反応において定常状態になった時の平均反応率を Table 4-7 にまとめる。

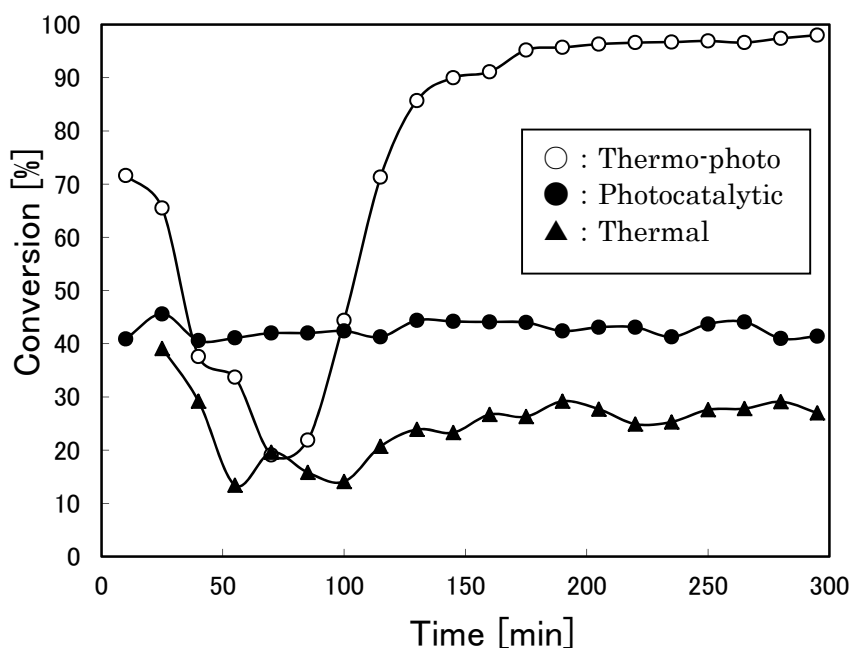


Fig. 4-56 Time courses of the conversion of acetaldehyde under various conditions; ○; Thermo-photocatalytic reaction at 145°C, ●; photocatalytic reaction at 40°C, and ▲; thermal reaction at 145°C and no UV irradiation

Table 4-7 Average conversion of acetaldehyde under various conditions

	Conversion [%]
Thermo-photo	96.6
Photocatalytic	42.6
Thermal	27.2

Fig. 4-56 および Table 4-7 より、熱反応と光反応の平均反応率を単純に加算すると 69.8% となり、光反応と熱反応が同時に起こっている場合の反応率（96.6%）には満たない。Pt-チタニア／シリカ光触媒では、光と熱の効果を加算した以上の複合的な効果により急激に反応率が上昇したと考えている。

前述したようにチタニア／シリカ光触媒については、アセトアルデヒドの分解で生じたコーク様物質が触媒表面に蓄積することで徐々に活性が低下した。Pt-チタニア／シリカ光触媒についても反応初期において、反応率の低下がみられる。このときは、チタニア／シリカ光触媒の場合と同様に触媒表面にコーク様物質が蓄積していると考えられる。一方で、反応時間 70min を境にアセトアルデヒド反応率が急激に上昇している。これらの事実より、雰囲気温度が 150°C 程度あれば、ある一定量のコーク様物質が蓄積した時点で、Pt の燃焼効果により触媒表面のコーク様物質が燃焼・除去され、その後、反応率が急激に上

昇すると推察した。これらを確認するために Pt-チタニア／シリカ光触媒を繰り返し使用（反応時間 300 分×5 回）してアセトアルデヒドの分解反応を行った。アセトアルデヒド反応率の経時変化を Fig. 4-57 に示す。

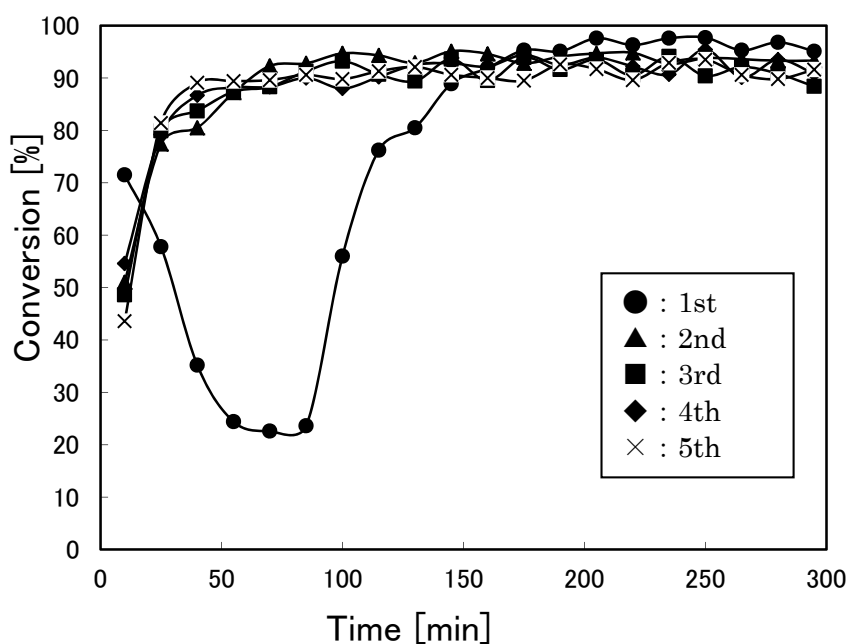


Fig. 4-57 Time courses of the conversion of acetaldehyde using the same Pt-TiO₂/SiO₂ photocatalyst for 5th times

Fig. 4-57 の 1 回目の反応において、反応開始後からアセトアルデヒド反応率は減少し、100 分前後で急激に上昇し、100%付近に達し定常となった。2 回目以降については、アセトアルデヒド反応率は、反応開始後から減少することなく上昇し 90%付近で一定となった。これより、触媒上で起こっている現象について推察した。1 回目の実験では、光触媒はフレッシュな状態（未使用）であるため、反応開始後からアセトアルデヒドの分解によって生じたコーク様物質が触媒表面に蓄積していき、反応率が低下していった。反応の経過とともにコーク様物質の蓄積が進み、ある一定量に達したとき、雰囲気温度 150℃程度の比較的低温においても Pt により触媒表面に蓄積されたコーク様物質が燃焼・除去され、その後、反応率が急激に上昇した。2 回目の実験については、1 回目の実験で着火しやすいコーク様物質が既に付着しているため、反応開始後、すぐに着火し、反応率がいったん減少することなく 90%程度まで上昇したと推察した。

この触媒を 5 回目まで使用した後、Fig. 4-48 と同様の方法、温度で、再生処理を行い、再度、5 回の繰り返し実験を行った結果を Fig. 4-58 に示す。

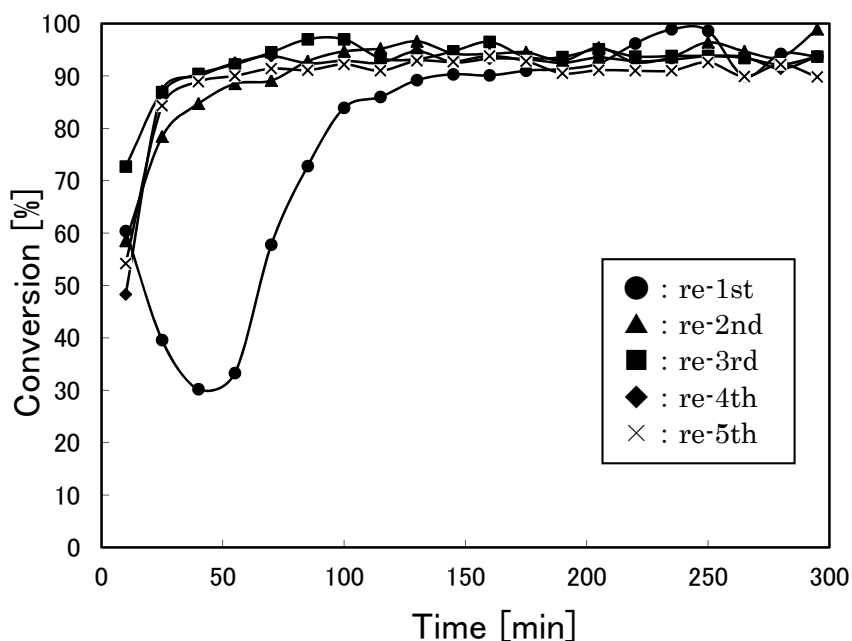


Fig. 4-58 Time courses of the conversion of acetaldehyde using the regenerated Pt-TiO₂/SiO₂ photocatalyst for 5th times

Fig. 4-58 においても、再生処理後 1 回目のアセトアルデヒド分解実験においては、反応開始後からアセトアルデヒド反応率が減少し、その後上昇するという経過がみられた。これは、再生処理により、Fig. 4-57 の実験で触媒表面に蓄積していたコーク様物質が燃焼除去されており、触媒表面が未使用の触媒と同様の状態に戻っていたため、新たにアセトアルデヒドの分解反応において生成したコーク様物質が蓄積する間は反応率が減少し、ある一定量のコーク様物質が蓄積されると、150℃の雰囲気温度で Pt による燃焼反応が起こり、反応率が上昇したと考えた。2 回目以降については、Fig. 4-57 の場合と同様に、前の回のコーク様物質が残存しているため、反応開始後から反応率は上昇したと推察している。

このように、Pt-チタニア/シリカ光触媒においては、光触媒反応と触媒燃焼反応のハイブリッド効果により低温でのコークの燃焼が起こっていると考えられ、これが、急激な触媒活性の向上をもたらすと推察した。これにより、光触媒反応で生成した中間体が触媒表面に蓄積することにより生じる触媒劣化は、Pt の燃焼反応により蓄積物が除去され、自己再生されることにより解消でき、光触媒の長寿命化が見込めることが明らかになった。

4.5.4 まとめ

本節では、チタニア／シリカ光触媒および Pt-チタニア／シリカ光触媒を用いて、気相中でのアセトアルデヒドの分解反応を行い、以下の結論を得た。

①チタニア／シリカ光触媒では、本実験で設定した条件においては、アセトアルデヒド反応率は 20～30% で定常状態となった。

②Pt-チタニア／シリカ光触媒においては、反応開始後はアセトアルデヒド反応率が減少し、その後、急激に上昇し 100% 付近で定常となった。これは、アセトアルデヒドの分解により生成した中間体であるコーク様物質が触媒表面に蓄積し、その間は反応率が低下するが、ある一定量蓄積した後は、雰囲気温度 150℃ 程度の低温で Pt による燃焼反応が起こり、反応率が急激に上昇するためと推察した。ここでは、光触媒反応と熱化学的な触媒燃焼反応の複合的な反応がおこっていると推察できる。

Pt の担持については、貴金属であり、コスト高になるという考え方もあるが、担持量が 0.1wt% と非常に少量であるため、Pt によってもたらされる複合的な効果による触媒活性向上と自己再生効果の方がはるかにメリットは大きいと考えている。このハイブリッド効果により、光触媒反応により生成した中間生成物を、触媒燃焼作用により燃焼除去し、触媒再生できることで、触媒の長寿命化が期待できる。

なお、本節の実験結果については、[2, 10]にまとめている。

4.6 本章のまとめ

本章では、多孔質シリカビーズにチタニアを担持したチタニア／シリカ光触媒の光触媒活性の評価を行った。チタニア／シリカおよび Ag をドーピングした Ag ドーピングチタニア／シリカ光触媒による枯草菌の殺菌、チタニア／シリカ光触媒による水中に微量に含まれる農薬の分解およびチタニア／シリカに Pt を担持した Pt-チタニア／シリカ光触媒による気相中のアセトアルデヒドの分解を行い、以下の結論を得た。

①枯草菌は、チタニア／シリカおよび Ag ドーピングチタニア／シリカ光触媒で殺菌できた。また、光触媒処理前後の SEM 写真により菌が原型を留めないほどまでに分解されている様子を観察できた。チタニア／シリカに Ag をドーピングし、紫外線を照射した場合、Ag ドーピングチタニア／シリカを用いて暗所で得られた殺菌効果と、チタニア／シリカの光触媒効果を加算した以上の殺菌効果を得ることができた。これは Ag をドーピングすることによって得られる「ハイブリッド効果」と考えているがそのメカニズムは現状では明らかにすることができなかった。芽胞を形成した枯草菌についてはチタニア／シリカ光触媒では生存率は減少せず殺菌できなかったが、Ag ドーピングしたチタニア／シリカ光触媒では 180 分の光照射で生存率が 10%以下になるまで殺菌できた。

②チタニア／シリカ光触媒により、本研究で実験対象とした窒素を含む農薬の反応物濃度は減少したが、TOC は減少しないものもあり、物質によって分解性に差が生じた。反応物の減少速度については、本研究の範囲内では、半経験的分子軌道法により算出した HOMO のエネルギー準位や電子密度に関連することが明らかになった。

③Pt-チタニア／シリカ光触媒により、気相中に高濃度に存在するアセトアルデヒドを CO₂ に完全酸化分解できることが明らかになった。反応の過程で生成する中間生成物やコーク様物質が触媒表面に蓄積すると、一時的に光触媒の活性（反応率）は下がるが、ある程度の量が蓄積し、かつ、光源により雰囲気温度が上昇すると、150℃程度の低温で燃焼作用によりコークが燃焼除去され、反応率が急激に上昇した。光触媒反応と燃焼反応のハイブリッド効果によるものと推察した。

引用文献

- [1] 中野涼子, 大淵英子, 加藤勝美, 中野勝之; 担体の異なる酸化チタン光触媒による水中フェノールの分解挙動, *化学工学論文集*, 38, 403-407 (2012)
- [2] K. Nakano, E. Obuchi, and M. Nanri; Thermo-photocatalytic decomposition of acetaldehyde over Pt-TiO₂/SiO₂, *Chemical Engineering Research and Design*, 82 (A2), 297-301 (2004)
- [3] K. Nakano, E. Obuchi, S. Takagi, R. Yamamoto, T. Tanizaki, M. Taketomi, M. Eguchi, K. Ichida, M. Suzuki, and A. Hashimoto; Photocatalytic treatment of water containing dinitrophenol and city water over TiO₂/SiO₂, *Separation and Purification Technology*, 34, 67-72 (2004), [http://dx.doi.org/10.1016/S1383-5866\(03\)00176-X](http://dx.doi.org/10.1016/S1383-5866(03)00176-X)
- [4] R. Chand, E. Obuchi, K. Katoh, H. N. Luitel, and K. Nakano; Enhanced photocatalytic activity of TiO₂/SiO₂ by the influence of Cu-doping under reducing calcination atmosphere, *Catalysis Communications*, 13, 49-53 (2011), <http://dx.doi.org/10.1016/j.catcom.2011.04024>
- [5] R. Nakano, R. Chand, E. Obuchi, K. Katoh, and K. Nakano; Performance of TiO₂ photocatalyst supported on silica beads for purification of wastewater after absorption of reflow exhaust gas, *Chemical Engineering Journal*, 176-177, 260-264 (2011), <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2011.05.072>
- [6] T. A. McMurray, P. S. M. Dunlop, and J. A. Byrne; The photocatalytic degradation of atrazine on nanoparticulate TiO₂ films, *J. Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 182, 43-51 (2006), <http://dx.doi.org/10.1016/j.jphotochem.2006.01.010>
- [7] 平井恒夫, 田辺和俊 (編集); 分子軌道法 MOPAC ガイドブック, 海文堂出版 (1994), ISBN 978-4303719900
- [8] 藤本博, 山辺信一, 稲垣都士; 有機反応と軌道概念, 化学同人 (1986), ISBN 978-4759801323

[9] 藤嶋昭; 酸化チタン光触媒による多摩川の水中の外因性内分泌攪乱化学物質の分解に関する研究, 財団法人 とうきゅう環境浄化財団, 研究助成・学術研究 Vol. 31, No. 230, (2003)

[10] E. Obuchi, T. Sakamoto, K. Nakano, and F. Shiraishi; Photocatalytic decomposition of acetaldehyde over $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$, *Chemical Engineering Science*, 54, 1525-1530 (1999)

第 5 章 総括

本研究は、チタニア光触媒の透明薄膜化、固定化および金属をドーブしたハイブリッド型の光触媒の新規調製方法とその応用について検討した。チタンテトライソプロポキシドを出発原料としてゾルーゲル法により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。これをガラス基板上に塗布したチタニア透明薄膜を作製し、その光触媒活性を調査した。また、シリカビーズを担体としてゾルーゲル法によりチタニアを担持したチタニア／シリカについても種々の反応により光触媒活性を調査した。以下に本論文で得られた結論を総括する。

まず、第 1 章では、研究の背景、光触媒反応のメカニズムや研究の動向を概説し、本研究の目的を述べた。

第 2 章では、ゾルーゲル法によりチタニア微粒子を調製し、その物性を FT-IR DRS、UV-Vis DRS、XRD などにより調査し、アモルファス性状であることを確かめた。アモルファスの場合のみ、酸に溶解する性質を利用して、これを過酸化水素水に溶解させ、透明なチタニア溶液が得られる条件を明らかにした。また、シリカを混合することで、透明なチタニアシリカ溶液を得ることができた。Ag、Ni、Cu などの金属塩をドーブし透明な金属ドーブチタニア溶液を得る方法も見出した。これをガラスなどの基板に塗布して、透明チタニア薄膜、チタニアシリカ薄膜、金属ドーブチタニア薄膜をそれぞれ作製し、その物性を調査した。チタニア溶液の粘度や薄膜調製時の引き上げ速度などを制御することで任意の膜厚でかつ均質な薄膜を調製することが可能であった。773K で焼成することによりチタニアはアナターズへ結晶化し、高い硬度を持つことが明らかになった。

第 3 章では、チタニア薄膜の光触媒活性を調査するために、黄色ブドウ球菌（メチシリン耐性黄色ブドウ球菌（MRSA）を含む）およびレジオネラ菌の殺菌を行い、良好に殺菌できた。殺菌後の菌の死骸から溶出する毒素（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。また、チタニア薄膜を用いた殺菌処理前後の菌の SEM 写真より、黄色ブドウ球菌の場合は細胞壁が平滑ではなく荒れた様子が観察された。レジオネラ菌の場合についても原形を留めないほどに破壊されている様子が観察された。どちらの場合もチタニア光触媒により細胞壁の分解が進んでいるためと推察した。これらの殺菌試験はシャーレ上で行ったが、将来的に連続処理を行うためのステップとして、石英管の内壁にチタニアあるいは銀ドーブチタニアをコーティングした循環型の光触媒殺菌装置を作製し、レジオネラ菌の殺菌を行ったところ、殺菌は可能であった。銀をドーブすることにより殺菌速度定数は大きくなり活性が高くなること、また、光を照射しない場合でも殺菌できることが明らかになった。

第 4 章においては、チタニア／シリカ光触媒を用いて、枯草菌の殺菌、窒素を含む六員環構造の農薬の分解、気相中に高濃度で存在するアセトアルデヒドの分解反応を行った。通常の状態の枯草菌は、チタニア／シリカおよび Ag ドーブチタニア／シリカ光触媒で殺菌

できた。また、光触媒処理前後の SEM 写真により菌が原形を留めないほどまでに分解されている様子を観察できた。チタニア／シリカに Ag をドーブし、紫外線を照射した場合、Ag ドープチタニア／シリカを用いて暗所で得られた殺菌効果と、チタニア／シリカの光触媒による殺菌効果を加算した以上の殺菌効果を得ることができた。これは Ag をドーブすることによって得られる「ハイブリッド効果」と考えているが、そのメカニズムは現状では明らかにすることができなかった。枯草菌は劣悪な環境下では芽胞を形成する。芽胞を形成した枯草菌は、チタニア／シリカ光触媒では殺菌できなかったが、Ag ドープしたチタニア／シリカ光触媒では 180 分の光照射で生存率が 10%以下になるまで殺菌でき、非常に有効であることを明らかにした。次に、チタニア／シリカ光触媒により、窒素を含む農薬の分解を行った。光触媒により反応物濃度は減少したが、TOC は減少しないものもあり、物質によって分解性に差が生じた。反応物の減少速度については、本研究の範囲内では、半経験的分子軌道法により算出した HOMO のエネルギー準位や電子密度に関連することが明らかになった。さらに、気相中に高濃度に存在するアセトアルデヒドが分解可能か検討した。チタニア／シリカ光触媒によりアセトアルデヒドは CO₂ まで完全酸化分解できることが明らかになった。一方で、反応の過程で生成する中間生成物やコーク様物質が触媒表面に蓄積することで、一時的に光触媒の活性（反応率）は下がったが、Pt を担持した Pt-チタニア／シリカ光触媒においては、ある程度の量のコーク様物質が蓄積し、かつ、光源により雰囲気温度が上昇することで、150℃程度の低温で燃焼作用によりコークが燃焼除去され、反応率が急激に上昇し、自己再生できることを見出した。Pt を担持することで、光触媒反応と燃焼反応のハイブリッド効果が得られることが明らかになった。

以上より、本研究で調製したチタニア薄膜、チタニアシリカ薄膜、Ag ドープチタニア薄膜は透明で、かつ高い硬度を持つ薄膜であり、光触媒活性も有するため、有用であることが明らかになった。チタニア／シリカ光触媒についても、多量のチタニアを固定化でき、高い光触媒活性を有していることがわかった。また、Ag や Pt をドーブすることでハイブリッド効果も得られることも明らかになった。これらの基礎研究により明らかになったことは光触媒の実用化の際に非常に有用である。例えば、用途に応じて、透明性を求める場合にはチタニア薄膜、高い光触媒活性を求める場合にはチタニア／シリカ光触媒と適材適所で使い分けることができるなど利点は多い。

第 2 章で調製したチタニア溶液およびこれにシリカを加えたチタニアシリカ溶液については、その製造方法は、特許第 3641269 号および第 3642490 号を取得し、現在は、(株)アサカ理研およびチタニア LLP により、製造、販売されている。これは、光触媒機能を利用した防汚効果を期待して住宅等の外壁や窓ガラスにスプレーコーティングを施すものである。実施例は URL: <http://www.rinkoh.com/cgi-bin/rinkoh/siteup.cgi?category=2&page=0> で確認できる。今後、太陽光パネルの防汚等にも応用される予定である。また、第 1 章で述べたように、本学医学部の立花克郎教授らの研究グループでは、本チタニアシリカ溶液を用いて、新規のがん治療方法の開発を行っており、その用途は更に広がると期待できる。

博士論文に関連する投稿論文リスト

- (1) 論文名：酸化チタン透明薄膜状触媒の調製法
化学工学論文集
大渕英子, 山本幸司, 中野勝之, 1995, Vol.21, No. 6, pp. 1075-1081
- (2) 論文名：Photocatalytic decomposition of acetaldehyde over $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ catalyst
Chemical Engineering Science,
Eiko OBUCHI, Takashi SAKAMOTO, Katsuyuki NAKANO,
Fumihide SHIRAISHI, 1999, Vol. 54, No. 10, pp. 1525-1530
- (3) 論文名：チタニア薄膜の調製における膜厚の制御
化学工学論文集
大渕英子, 橋村正之, 中野勝之, 1999, Vol. 25, No. 6, pp. 849-853
- (4) 論文名：Thermo-photocatalytic decomposition of acetaldehyde over Pt- $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$
Chemical Engineering Research and Design,
Katsuyuki NAKANO, Eiko OBUCHI, Masanori NANRI,
2004, Vol. 82 (A2) pp. 297-301
- (5) 論文名：Photoinduced Bactericidal Effect of Titania Thin Film against *Legionella pneumophila*
Medical Bulletin of Fukuoka University
Takeshi HAYAKAWA, Ataru KUROIWA, Eiko HIGASHI, Katsuyuki NAKANO, 2007,
Vol. 34, No. 2, pp71-81
- (6) 論文名：Photocatalytic Disinfection of *Legionella pneumophila* on Silver- Doped
Titania Thin Films
Environment and Natural Resources Research
Eiko OBUCHI, Keisuke YANAGI, Katsumi KATOH, Ataru KUROIWA, Toshinori
SOEJIMA, Katsuyuki NAKANO, 2014, Vol. 4, No. 2, pp. 1-10

謝辞

本論文は、約 20 年に亘るチタニア光触媒に関する研究成果をまとめたものである。

研究を遂行するにあたって、多くの方のご支援をいただきました。ここに特記して感謝の意を表します。

福岡大学着任時から終始ご指導を賜った福岡大学工学部化学システム工学科 中野勝之教授に深く感謝の意を表します。中野先生の「透明チタニア溶液（後の凜光）」に対する熱い思いとご指導なくして、本論文をまとめることはできませんでした。

査読の労をお取りいただいた福岡大学工学部化学システム工学科 重松幹二教授、鈴木一巳教授、九州大学大学院農学研究院 白石文秀教授に厚く御礼申し上げます。白石先生には、学会発表の折に度々貴重なご助言をいただき、感謝しております。

本研究の殺菌に関する実験のご指導、また、実験室、装置のご提供をいただきました元福岡大学医学部 黒岩中教授および福岡大学医学部 副島正紀講師に深謝いたします。先生方には専門的知見をご教授いただき、研究を進めることができました。

化学システム工学科の方々には多くの面でお世話になりました。特に、多くの討論にご参加いただき、ご助言をいただきました福岡大学 加藤勝美助教に深く感謝いたします。加藤先生には新しい切り口でのご意見もいただき、勉強になりました。

本論文をまとめるにあたって研究費をご支援いただいたチタニア総合科学技術 LLP 事務局長の前島武人殿に深謝いたします。また、チタニア溶液「凜光」のご提供をいただいたアサカ理研(株)殿に感謝の意を表します。

研究の遂行にあたり、多くの方々のご協力を賜りました。山本幸司氏、橋村正之氏、早川武氏、渡辺豊志氏、柳佳介氏、南里政則氏、坂本崇氏、長谷川（藤川）真梨子氏、天神ゆう子氏、中野涼子博士に感謝の意を表します。

また、研究・教育に携わる機会への導きをいただいた福岡女子大学 合原 眞 名誉教授にも深謝いたします。

最後に、いつも明るく私を支え、励ましてくれる、大切な家族や友人たちにもお礼を言いたいです。ありがとう。

2014 年 秋