

氏名 (本籍)	王 欣 (Xin WANG) ( 中華人民共和国 )		
学位の種類	博 士 ( 生物工学 )		
学位記番号	博 甲 第6685号		
学位授与年月日	平成25年7月25日		
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当		
審査研究科	生命環境科学研究科		
学位論文題目	Application of Visible Light Absorbing Catalysts Basing on Silver Salts in Blue-green Algal Toxic Metabolites (Microcystins) Removal (有毒物質(Microcystins)除去のための可視光応答型銀化合物光触媒の応用)		
主査	筑波大学准教授	博士 (理学)	内海 真生
副査	筑波大学教授	博士 (農学)	張 振亜
副査	筑波大学准教授	博士 (生物工学)	楊 英男
副査	筑波大学准教授	工学博士	雷 中方

## 論 文 の 要 旨

ラン藻類が産生するミクロキスティン類 (MCs) は人間や野生動物に対する強力な肝臓毒である。このMCsは物理化学的および生物的作用に対して高い安定性を示すことから、水処理過程での有効な除去手法の構築が課題となっている。現在、太陽光照射で高い反応性を示す光触媒が、太陽光が低コスト、半永久的でクリーンなエネルギー源であることから、下水処理関連分野で注目されている。これまではチタンを主原料とする光触媒がUV光照射条件下で非常に優れた安定性・反応性を持つことからMCs除去に用いられてきた。一方で、可視光域の光に反応性を持つ光触媒を用いたMCs除去は、可視光域が太陽光の42%しか占めないことからあまり検討されていなかった。ここにおいて近年、従来の光触媒

( $\text{WO}_3$ 、 $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ 、 $\text{BiVO}_4$ ) と比較し高効率に有機汚濁物質を除去可能な $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ からなる新しい可視光応答型光触媒が報告された。しかしながらこの新しい光触媒は自己光腐食特性を有しており、実用化には改良が必要である。そこで本論文では、自己光腐食性を軽減し、モデル太陽光照射環境下でMCsを分解可能な、高い安定性と高効率の反応性を持つ可視光応答型銀化合物光触媒を開発することを目的に一連の研究を行った。

まず、 $\text{Ag}/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ ヘテロ結合の作成を試みた。その結果、 $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 光触媒よりも $\text{Ag}/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 光触媒は簡単にMC-LRを分解した。これは、照射処理により $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ の形態が変化し、銀ナノ粒子の $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 上への沈着が生じたことによる。また、 $\text{Ag}/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ の光触媒性能は触媒投与量と光強度に依存することが示された。一方、このヘテロ結合触媒によるMCsの酸化では、 $\text{MC-YR} > \text{MC-RR} > \text{MC-LR}$ の順で除去が困難になることが判明した。また、MC-LR分解時に $\text{Ag}/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 触媒が最大光触媒活性を示す銀ナノ粒子と $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ の組成比は必ずしも最も安定性が高い組成比と一致しないことが明らかになった。

ここで、 $\text{Ag}/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ が不安定な状態にある主要原因は $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ の継続的な溶出によると考えられた。そこで、ハイブリッド $\text{AgBr}/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ を作成し、 $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ の周囲を $\text{AgBr}$ フィルムで被うことで溶出を低減させることを試みた。この $\text{AgBr}/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 触媒はモデル太陽光照射環境下でのMCs分解に関してより高い光触媒効率を持っていることが判明した。しかしながら、 $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 自身は比較的安定であったが、 $\text{AgBr}$ が光腐食特性を持つ銀イオン塩であることから、光触媒反応状況下で光腐食現象を防ぐことが出来なかった。

そこで、銀原子付加により光触媒活性が加速されるチタニア ( $\text{TiO}_2$ ) を *in situ*沈着法を用いてハイブリッド $\text{AgBr}/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ に結合させた。このヘテロ結合 $\text{AgBr}/\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2$ は光触媒反応過程中的 $\text{AgBr}$ 溶出による $\text{AgBr}/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ の光触媒能力の減少を緩和することが予想された。実験結果は、モデル太陽光照射環境下でのMCs分解に関して $\text{AgBr}/\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2$ 光触媒が $\text{AgBr}/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ より高い光触媒能力を有している

ことを明確に示した。この理由として触媒表面積の増加、および銀ナノ粒子、AgBr、Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>およびTiO<sub>2</sub>間の連合反応が考えられた。また、AgBr/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>ヘテロ結合光触媒はAgBr/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>と比較してモデル太陽光照射環境下での安定性に優れていた。さらに、AgBr/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>は様々な環境条件(pH変化、各種陽・陰イオン存在下、腐食物質存在下)でのMC-LR分解において高い光触媒活性を維持できることが判明した。

このヘテロ結合構造を持つAgBr/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>触媒はモデル太陽光照射環境下での優れた光触媒活性を持つばかりでなく、銀原子の投入量を湿重量で72%から53%に減少させる、すなわちAgBr/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>光触媒の実用化の際のコストを顕著に低下させることが可能である。従って、この新しい光触媒は光触媒分野への大きな応用ポテンシャルを有しているといえる。

## 審 査 の 要 旨

本論文は「有毒物質(Microcystins)除去のための可視光応答型銀化合物光触媒の応用」と題して、低コスト、半永久的でクリーンなエネルギー源である太陽光を利用する新規光触媒を開発し、人間活動の増大に伴い世界中で問題が顕在化しているラン藻類産生毒素マイクロキスティン(MCs)の高効率分解手法を構築することを目的に、光触媒改良に関する一連の実験および解析が行われた。

著者は、新たに報告された、従来の光触媒(チタンやタングステンが主原料)と比較し高効率に有機汚濁物質を除去可能なAg<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>が主成分の可視光応答型光触媒に注目し研究を開始している。この際、報告時の欠点として挙げられていた自己光腐食性を低減させ安定性を高めること、ならびにより高効率の反応性を持つ可視光応答型銀化合物光触媒を開発すること、という明確な目的のもと一連の研究を行っている。光触媒作成に必要な関連分野技術・理論を積極的に取り入れ、Agヘテロ結合による新規触媒(Ag/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)、触媒構成要素の溶出抑制を目的としたハイブリッド新規触媒(AgBr/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)、さらに、更なる溶出抑制を目的に*in situ*沈着法を用いてハイブリッド新規触媒(AgBr/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>)の作成に成功した。いずれの光触媒も、モデル太陽光照射環境下でMCsを分解可能であり、その光触媒能力は、出発点であったAg<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>触媒と比較して高い値が得られた他、安定性の向上にも成功した。これら一連の触媒開発過程は、太陽光照射環境下でUV照射と遜色なく作用する光触媒の開発に対して大いに参考となる最初の成果であり、重要な新規知見である。

また、著者はMCsの種類によって光触媒分解特性に違いがあり、その違いがMCsの分子構造の違いによるものであることを明らかにしている他、光触媒反応でMCsや有機汚濁物質を分解できる原因物質(各種ラジカル)の発生状況に関しても詳細に測定し、分解機序を考察している。これら一連の結果も今後の光触媒開発や反応機序解明研究に大いに資することができる重要な知見といえ、今後の発展が期待される成果である。

平成25年6月5日、学位論文審査委員会において、審査委員全員出席のもとに論文の審査及び最終試験を行い、本論文について著者に説明を求め、関連事項について質疑応答を行った。その結果、審査委員全員によって合格と判定された。

よって、著者は博士(生物工学)の学位を受けるのに十分な資格を有するものとして認める。