

氏名	Xiaohong Hu (呼 小紅)		
学位の種類	博 士 (生物工学)		
学位記番号	博 甲 第 8167 号		
学位授与年月日	平成 29年 3月 24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	Synthesis and Application of Phosphate Based Solar-light-driven Composite Photocatalysts (リン酸塩をベースとした太陽光利用できる光触媒の合成と応用)		
主査	筑波大学教授	博士 (生物工学)	楊 英男
副査	筑波大学教授	工学博士	王 碧昭
副査	筑波大学教授	博士 (農学)	北村 豊
副査	筑波大学准教授	博士 (理学)	内海 真生

論 文 の 要 旨

審査対象本論文は、太陽光を利用可能な新規光触媒材料の開発及びその環境・健康・エネルギー分野への応用の観点から、リン酸塩をベースとした光活性の高い光触媒材料の合成とその応用に関する検討を含むものである。

第 1 章では、光触媒材料開発の現状とその問題点が述べられている。従来の代表的な光触媒である TiO_2 は紫外線に対してのみ光活性を示し、幅広い波長範囲をもつ太陽光の利用は困難である。そこで、太陽光を利用できる高効率な新規の光触媒の開発が期待されている。著者はまず太陽光利用可能な触媒材料に関する既往の知見を概説した。 TiO_2 と BiPO_4 はこれまで優れた光触媒として開発されたが、紫外線下での利用に限られ、可視光領域でも利用可能な触媒材料はこれらの触媒をベースにして、金属、非金属、また半導体をドーピングすることが有効と考えられる。ドーピングする物質として、たとえば金属では Ag 、非金属では P 、半導体ではリン酸塩 Ag_3PO_4 、 BiPO_4 が挙げられる。しかしながら、上記すべてのドーパントを含む材料の合成方法、活性評価及び応用検討に関する報告は未だになされていない。また光活性を示すメカニズムについても明らかではない。そこで、著者は、上記のドーパントをすべて含む新規光触媒材料を開発し、その材料を用いて難分解性の廃棄物の分解、がん細胞の殺傷及び水分解による酸素、水素生成への効果をそれぞれ検討し、そのメカニズムの解明を進めた。

第 2 章では、太陽光を利用できる新規光触媒 $\text{P/Ag/Ag}_2\text{O/Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2$ の開発を試みた。まず TiO_2 、 $\text{Ag/Ag}_2\text{O/TiO}_2$ と $\text{P/Ag/Ag}_2\text{O/Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2$ をゾル-ゲル法で合成し、太陽光に対する光活性はローダミン B 分解実験により評価した。その結果、 $\text{P/Ag/Ag}_2\text{O/Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2$ は、 TiO_2 と $\text{Ag/Ag}_2\text{O/TiO}_2$ に比べ最も高い分解効率を示し、優れた光活性が確認された。また、光活性メカニズムを解明するため、粉末 X 線回折 (XRD)、拡散反射スペクトル (DRS)、走査型電子顕微鏡 (SEM)、透過型電子顕微鏡 (TEM)、

X線光電子分光 (XPS) などを用いた。特に、XPS を用いて光触媒の電子状態を分析することによって、XPS スペクトルから、ドープ元素の含量及び化学結合状態を評価し、P/Ag/Ag₂O/Ag₃PO₄/TiO₂ 光触媒の構造解析及び太陽光に対する高い光活性を示すメカニズムを解明した。さらに、本材料を用いて、白色 LED 照射条件におけるがん細胞 (Hela) に対する殺傷効果を検討し、10⁵ 個の Hela 細胞のうち 40 分間で 70% が死滅し、その有効性を明らかにした。

著者は第 3 章で、第 2 章で開発した TiO₂ とリン酸銀を含む P/Ag/Ag₂O/Ag₃PO₄/TiO₂ 材料を Bi₂WO₆ に変換し、二段水熱法を用いて、Ag/Ag₂O/BiPO₄/Bi₂WO₆ 新材料の合成を試みた。高い光活性を求め、水熱反応の温度、時間、Bi と Ag の割合、PO₄³⁻ の添加量について検討し、太陽光利用可能な新規 Ag/Ag₂O/BiPO₄/Bi₂WO₆ の合成に成功した。太陽光に対する光活性をローダミン B 分解実験より検討し、その結果、Ag/Ag₂O/BiPO₄/Bi₂WO₆ は P/Ag/Ag₂O/Ag₃PO₄/TiO₂ 材料より、5 倍以上も高い光活性を持つことが確認され、極めて有効な新規材料の開発に成功した。また、XRD、DRS、SEM、TEM、XPS などを用い、Ag/Ag₂O/BiPO₄/Bi₂WO₆ は可視光領域の高い光吸収、高効率電子とホールとの分離、高い表面積を有することを確認した。特に TEM 観察より、ヘテロ接合の層状構造の BiPO₄ と Bi₂WO₆ の間の強い結合によって触媒内部の電子移動が促進され、光触媒表面の電子とホールとの再結合を抑制することで太陽光に対する高い光活性を示すというメカニズムを解明した。また、PO₄³⁻ は水分解における水素生成の促進効果が確認されたことで、本材料を用いて、太陽光を光源とした水分解による酸素と水素の生成は従来材料より極めて高い酸素と水素の生成を明らかにしている。

以上を総括すると、著者は、リン酸塩をベースとした太陽光利用可能な新規光触媒の開発に成功している。これらの材料により、難分解物質の高効率分解、がん細胞の殺傷、水分解による酸素と水素の生成が可能となり、今後、環境・健康・エネルギー分野への貢献が期待できる。

審 査 の 要 旨

従来の代表的な光触媒 TiO₂ は紫外線に対してのみ光活性を持ち、太陽光のような幅広い波長範囲の利用は困難であるため、太陽光を利用した高い活性を持つ新規光触媒の開発が期待されている。本論文において著者は、TiO₂ と Bi₂WO₆ を用いて可視光領域でも吸収可能な材料を金属 (Ag)、非金属 (P)、また半導体 (Ag₃PO₄, BiPO₄) をドープすることによって、リン酸塩をベースとした二種類の新規光触媒材料の開発に成功している。これらの材料はそれぞれゾル-ゲル法と二段水熱反応を制御することによって、極めて光活性の高い新規材料を開発した。また、これらの材料を用いたがん細胞殺傷の評価方法を開発した。さらに、分解し難い有害物質の高効率分解、水の分解による高い水素と酸素の生成効果を確認し、そのメカニズムを解明している。

その結果に基づき、太陽光利用可能な新規光触媒材料開発における重要な学術的ポイントを見出し、さらなる高活性材料の提案が可能になっている。これらは、光触媒材料の発展に大きく貢献するとともに、エネルギー・環境分野等の応用分野の研究の発展にも貢献すると評価できる。また、材料のがん細胞殺傷効果とその評価法の確立により、健康分野への展開の可能性を示した。したがって、本論文で示された成果は、今後、材料、環境、エネルギー、健康に関する研究の発展に大きく寄与しうると評価できる。

平成 29 年 1 月 27 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。