

氏名	ZHU QI		
学位の種類	博士 ( 生物工学 )		
学位記番号	博 甲 第 8 6 1 4 号		
学位授与年月日	平成 3 0 年 3 月 2 3 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	Study on Solar-light-driven P/Ag/Ag <sub>2</sub> O/Ag <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> /TiO <sub>2</sub> Photocatalyst (太陽光利用できる P/Ag/Ag <sub>2</sub> O/Ag <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> /TiO <sub>2</sub> 光触媒に関する研究)		
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	博士 (農学)	北村 豊
副査	筑波大学准教授	博士 (理学)	内海 真生
副査	筑波大学准教授	博士 (理学)	山田 小須弥

## 論 文 の 要 旨

審査対象論文は、太陽光を利用できる新規光触媒材料の開発及びその環境・エネルギー分野への応用の観点から、銀・酸化銀およびリン酸銀を含有する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、光触媒材料の研究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<sub>2</sub> は紫外線に対してのみ光触媒活性を示し、幅広い波長範囲をもつ太陽光の利用は困難である。そのため、太陽光を利用できる高効率な新規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先行研究を概説している。TiO<sub>2</sub> 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る。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。ドーパントとして、たとえば金属では Ag、非金属では P、半導体では Ag<sub>2</sub>O や Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 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最適配合条件、合成方法、活性評価、及びその応用に関する報告は未だになされていない。また、光触媒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合成し、それを用いて難分解性の染料の分解、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光触媒 P/Ag/Ag<sub>2</sub>O/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> の開発を試みた。著者は、まず TiO<sub>2</sub>、Ag/Ag<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub> と P/Ag/Ag<sub>2</sub>O/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> をゾル-ゲル法で合成し、太陽光に対する光触媒活性をローダミン B の分解実験により評価した。その結果、P/Ag/Ag<sub>2</sub>O/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> は、TiO<sub>2</sub> と Ag/Ag<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub> に比べ高い分解効率を示し、優れた光触媒活性が確認された。また、Ag と Ti のモル比を検討し、その最適条件 (1:10) を見出した。さらに、合成した光触媒材料の同定、及び光触媒活性メカニズムを解明するため、粉末 X 線回折 (XRD)、紫外・可視吸収スペクトル (UV-vis)、光ルミネセンス (PL)、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) などの測定手段を用いた。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、ドーピング元素の含量、及び化

学結合状態を評価し、P/Ag/Ag<sub>2</sub>O/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> 光触媒の構造解析、及び太陽光に対する高い光触媒活性を示すメカニズムを解明した。

第3章では、第2章で開発したTiO<sub>2</sub>とリン酸銀を含むP/Ag/Ag<sub>2</sub>O/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>材料をガラスチューブにコーティングすることにより光触媒塗膜を形成させ、そのコーティング層数、焼結温度と時間を検討している。その結果、三層コート、400℃で2hの焼結条件が最適な塗膜生成条件であることを明らかにした。その光触媒塗膜をガラスチューブにコーティングしてローダミンBの分解実験を行ったところ、P/Ag/Ag<sub>2</sub>O/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>材料塗膜は1hでローダミンBをほぼ完全に分解できたが、TiO<sub>2</sub>の塗膜は65%の分解率にとどまり、新規光触媒塗膜の太陽光に対する高い光触媒活性が証明された。さらに、同一のチューブに対し数十回サイクルの分解実験を繰り返しても同様の分解率が得られた。よって、本研究で開発した太陽光を利用できる光触媒膜の高い光触媒活性と安定性が確認され、高効率低コストの廃水処理への実用化の可能性が示唆された。

第4章では、第2章でゾル-ゲル法で合成した光触媒をさらに高活性化するため、著者は、ゾル-ゲルと水熱法からなる二段階制御法による新規触媒材料の合成を試みている。水熱反応の温度や時間を検討したところ、最適な水熱反応の条件は、反応温度120℃、反応時間3時間であり、二段階制御法による太陽光利用可能な光触媒の合成に成功した。太陽光に対する光触媒活性をローダミンB分解実験で検討した結果、第2章のゾル-ゲル法で合成した光触媒より2倍以上の高い光活性を持つことを確認し、極めて有効な新規材料の開発に成功した。また、XRD、UV-vis、PL、SEM、TEM、XPSなどを用い、二段階合成法の光触媒材料は、小さい結晶サイズと高い表面積を有することを確認した。特にバンドギャップはゾル-ゲル法の2.21 eVから2.91 eVまで拡がり、水分解に水素が生成しやすい範囲に収まり、ゾル-ゲル法で合成した場合に比べ8倍も高い水素生成量が得られた。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、高い光触媒活性と安定性を持つ太陽光利用可能な新規光触媒の開発に成功した。これらの材料により、難分解染料の高効率な分解、水分解による酸素と水素の生成が可能となり、今後、環境・エネルギー分野への貢献が期待できると述べている。

## 審 査 の 要 旨

従来の代表的な光触媒TiO<sub>2</sub>は紫外線に対してのみ光触媒活性を持ち、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待望されている。本論文において著者は、TiO<sub>2</sub>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(Ag<sub>2</sub>O、Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)をドーピングすることによって、太陽光利用可能な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-ゲル法とゾル-ゲル+水熱法の二段階制御法を行うことによって、更に活性の高い光触媒材料を開発した。また、これらの材料を用いた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知見を見出し、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、光触媒材料の基礎的分野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発展にも貢献すると評価できる。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30年1月18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。