

## 分解選択性を有する酸化チタン光触媒の開発と応用

|       |                                                                                             |
|-------|---------------------------------------------------------------------------------------------|
| メタデータ | 言語: jpn<br>出版者:<br>公開日: 2017-10-05<br>キーワード (Ja):<br>キーワード (En):<br>作成者:<br>メールアドレス:<br>所属: |
| URL   | <a href="http://hdl.handle.net/2297/16657">http://hdl.handle.net/2297/16657</a>             |

|            |                                 |
|------------|---------------------------------|
| 氏 名        | 加 藤 真 示                         |
| 生 年 月 日    |                                 |
| 本 籍        | 岐阜県                             |
| 学 位 の 種 類  | 博士（工学）                          |
| 学 位 記 番 号  | 博甲第 648 号                       |
| 学位授与の日付    | 平成 16 年 3 月 25 日                |
| 学位授与の要件    | 課程博士（学位規則第 4 条第 1 項）            |
| 学位授与の題目    | 分解選択性を有する酸化チタン光触媒の開発と応用         |
| 論文審査委員(主査) | 竹内 浩士（自然科学研究科・教授）               |
| 論文審査委員(副査) | 指宿 堯嗣（自然科学研究科・教授）               |
|            | 尾形 敦（自然科学研究科・助教授）               |
|            | 金岡千嘉男（自然科学研究科・教授）古内 正美（工学部・助教授） |

## 学 位 論 文 要 旨

Titanium dioxide ( $\text{TiO}_2$ ) is well known as a useful photocatalyst for elimination of environmental pollutants and is a harmless white powder.  $\text{TiO}_2$  photocatalyst absorbs photons with wavelength below 380 nm, and promotes redox reactions on its surface. In this research  $\text{TiO}_2$  photocatalyst was endowed selective degradation effect by means of binding particular adsorption.

In this research, the two air purification photocatalytic filters were developed. First, the silver-deposited photocatalytic filter ( $\text{Ag}/\text{TiO}_2\text{-CF}$ ) was prepared by coating  $\text{TiO}_2$  powder on the porous ceramics substrate and successively depositing nano-sized silver particle on  $\text{TiO}_2$  means of photodeposition method. The photocatalytic degradation rate hydrogen sulfide and methylmercaptan by were 8 times and 9 times larger, respectively, than those by conventional photocatalytic filter. The sulfur atoms of hydrogen sulfide was oxidized into sulfate ion, which was accumulated on the filter. X-ray photoelectron spectroscopy showed that the oxidation state of deposited silver did not change during the degradation test. The interaction between deposited silver co-catalyst and sulfur atom is considered to be responsible for the enhancement of degradation of the sulfur compound into sulfate ion.  $\text{Ag}/\text{TiO}_2\text{-CF}$  exerted its effect by using the offensive odor to treat such a kitchen exhaust odor.

Next, the apatite-coated photocatalytic filter ( $\text{HAp}/\text{TiO}_2\text{-FCB}$ ) was prepared by coating  $\text{TiO}_2$  powder on the fibrous ceramics body and successively depositing hydroxyapatite on  $\text{TiO}_2$  by means of soaking treatment. It was observed that the deposition of hydroxyapatite improved the adsorption ability of  $\text{TiO}_2$  photocatalyst for acetaldehyde and colon bacillus, and eventually,  $\text{HAp}/\text{TiO}_2\text{-FCB}$  could effectively decompose them.

Furthermore, I found that the electric potential derived from the redox reaction of CD4-conjugated  $\text{TiO}_2$  ( $\text{CD4}/\text{TiO}_2$ ) illuminated by UV light was highly effective at inactivating a wide range of high-titered primary the spread of human immunodeficiency virus type 1 (HIV-1) isolates regardless of virus co-receptor usage or genetic clade. Conjugation of CD4 molecules to the surface of  $\text{TiO}_2$  was clearly

detected using atomic force microscopy and the specific attachment of HIV-1 virions to CD4-conjugated  $\text{TiO}_2$  was confirmed by scanning electron microscopy. *In vitro* incubation of HIV-1 isolates with CD4/ $\text{TiO}_2$  and UV illumination lead to inhibition of viral infectivity in both H9 cells and peripheral blood mononuclear cells (PBMC). Importantly, plasma virions from HIV-1-infected individuals were also shown to be completely inactivated following interaction with CD4-conjugated  $\text{TiO}_2$  and UV light. Targeted CD4 binding and viral inactivation by electric potential is a novel immunophysical strategy that may have applications for reducing infectivity of a broad range of primary HIV-1 isolates.

光触媒として知られる  $\text{TiO}_2$  は、強力な酸化作用を有するものの、複数物質の混合体から特定の物質を選択して酸化分解するといった機能性は持たない。本研究では、 $\text{TiO}_2$  に選択的吸着性を与えることで、特定物質に高い分解能を有する光触媒材料の開発を行った。

はじめに、社会的なニーズが高く、実用化において経済効果も高いと判断した空気浄化用光触媒フィルターの開発に着手した。悪臭に含まれる多様な化学物質のなかで、従来の  $\text{TiO}_2$  では硫黄化合物に対する除去性能が低いことが問題になっていた。そこで、本研究では、硫黄化合物の分解除去を目的として、3次元網目構造を持つセラミック多孔体に  $\text{TiO}_2$  を塗布し、更に、光電着法によって  $\text{TiO}_2$  表面に、1~10 nm の Ag 微粒子を担持した光触媒フィルターを作製した(Fig.1, Ag/ $\text{TiO}_2$ -CF)。このフィルターを用いて、 $\text{H}_2\text{S}$  ガスおよび  $\text{CH}_3\text{SH}$  ガスの吸着分解実験を行ったところ、Ag 担持光触媒フィルターは、Ag 未担持のものと比較して、除去率が約 8~9 倍へと飛躍的に向上した(Fig.2, 4)。さらに、XPS による表面分析およびフィルター付着物の定性定量分析から、除去された  $\text{H}_2\text{S}$  は、その大部分が硫酸へと変性し、フィルター表面に固定化されることが明らかとなった(Fig.3)。

次に、室内環境において削減要望の多いアセトアルデヒドおよびホルムアルデヒドをターゲットとした光触媒フィルターの開発を行った。生体内でのヒドロキシアパタイト(HAp)の生成過程を模擬した手法で、 $\text{TiO}_2$  塗布後のセラミック多孔体に板状結晶を析出させた(Fig.5, HAp/ $\text{TiO}_2$ -CF)。アセトアルデヒドを用いた吸着分解実験では、HAp 担持前と比較して、HAp 担持によりアセトアルデヒドの吸着能が光触媒フィルターに付加されることが明らかとなった(Fig.6)。さらに、HAp 担持光触媒フィルターに対して、抗菌性評価を行った結果、HAp による大腸菌吸着効果の発現とともに、室内環境レベルの紫外線を6時間照射することで、大腸菌の死滅が確認された(Table 1)。したがって、この光触媒フィ

ルターは、アセトアルデヒドの除去とともに、室内浮遊菌への抗菌効果が発現できるものと期待される。

ここで、前述の Ag 担持光触媒フィルターの実用化を目指して、実際の悪臭に対するフィールド試験(中華料理店からの排気臭脱臭)を9ヶ月間実施した(Fig.7)。実験規模と装置設計の容易さから、予めを光触媒フィルター2枚と紫外線ランプを相互に配置した光触媒ユニットを作製した。フィルター通過風速を0.8 m/sとし、運転開始直後、4ヵ月後、9ヵ月後にそれぞれ臭気濃度を測定した。その結果、4ヶ月間では脱臭性能に劣化がなく、1回のフィルター通過で臭気濃度が82%削減され、9ヵ月後でも58%の削減率を示すことが分かった。また、洗浄メンテナンスによって、使用後の光触媒フィルターから、炭素分や硫黄分を除いた結果、 $\text{H}_2\text{S}$ 除去率が新品のフィルターと比較して約90%まで回復することが明らかとなった。したがって、開発した Ag 担持光触媒フィルターは、長期間使用に耐え得る脱臭性能を有するとともに、簡単な洗浄メンテナンスによっても性能回復ができる画期的な脱臭フィルターであると結論できる。

続いて、 $\text{TiO}_2$ の様々な応用を検討するなかで、吸着の選択性をさらに高める工夫をするならば、全く新しい分野への光触媒の展開が可能であると考え、特定の生体内タンパクが示す抗原抗体反応に注目した。研究のターゲットは、脅威的なウイルスであるヒト免疫不全ウィルスタイプ1(HIV-1)とした。HIV-1の感染経路を鑑みて、HIV-1と特異的な吸着を示すCD4分子に着目し、これを $\text{TiO}_2$ 表面に固定化する試みを行った。この固定化には、シランカップリング剤と架橋剤としてグルタルアルデヒドを用いた(Fig.9)。CD4分子は、 $\text{TiO}_2$ 固定化後もHIV-1吸着能を保持していることがSEM観察から明らかとなった(Fig.9)。また、CD4固定化 $\text{TiO}_2$ は、 $\text{TiO}_2$ 単体と比較して、HIV-1不活化率を向上させるとともに、HIV-1サブタイプ(計25種)に対して、同様に高い不活化効果(感染抑制率95%以上)を示した(Table 2)。また、治療状況の異なるHIV感染患者(6名)の血清を用いた不活化実験においても、同様の結果が得られた(Table 3)。以上から、CCR5-およびCXCR4-指向性の株を含む幅広いHIV-1サブタイプに対して、CD4固定化 $\text{TiO}_2$ を用いた場合は同一条件で不活化でき、且つ、免疫療法や化学療法との組み合わせが可能であることを示唆している。

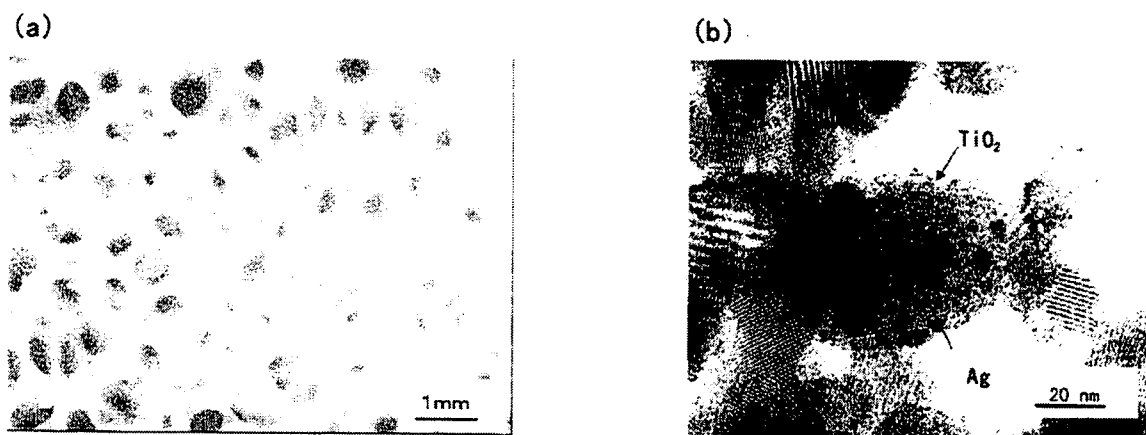


Fig.1 光触媒フィルターの基材(a)と光触媒フィルターの表面構造 [Ag/TiO<sub>2</sub>-CF, TEM 写真 (b)]

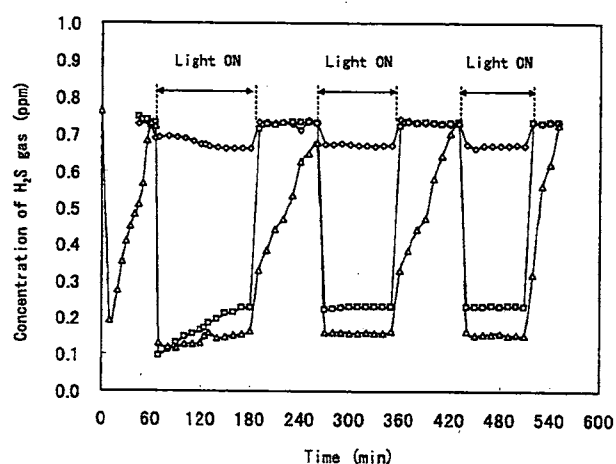


Fig.2 硫化水素の吸着分解実験結果

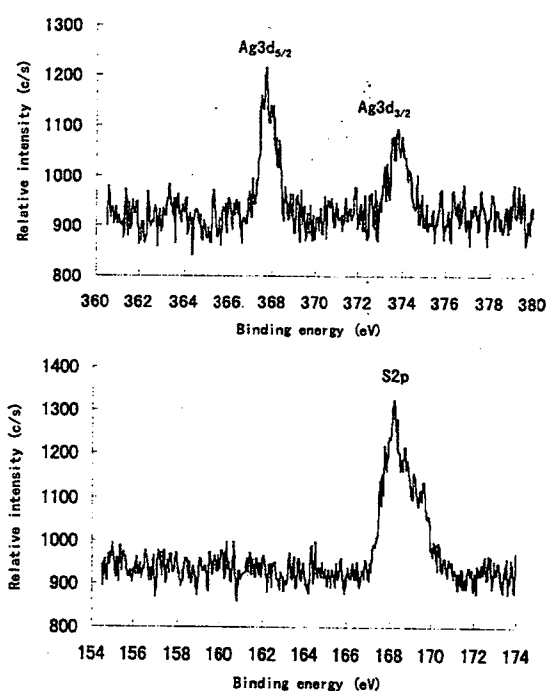


Fig.3 硫化水素の吸着分解実験(5h)後の Ag(1.0)/TiO<sub>2</sub>-CF 表面における XPS チャート

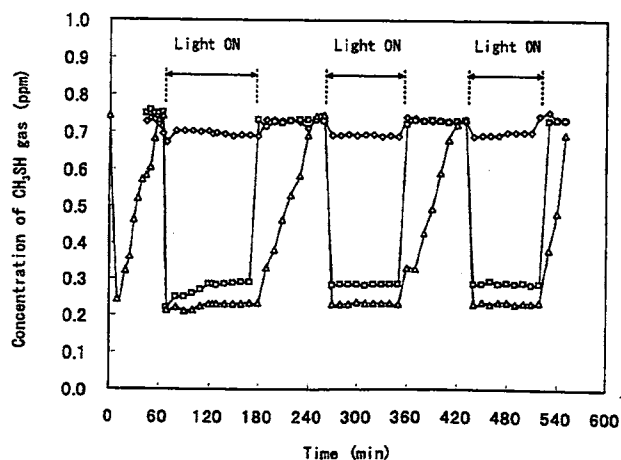


Fig.4 メチルメルカプタンの吸着分解実験結果

(◇): TiO<sub>2</sub>-CF; Ag未担持  
 (□): Ag(1.0)/TiO<sub>2</sub>-CF; Ag 0.2 mg  
 (△): Ag(1.0)/TiO<sub>2</sub>-CF; Ag 1.0 mg  
 (Light ON): 紫外線照射時; 2 mW/cm<sup>2</sup>  
 TiO<sub>2</sub>: 1.5 g、サイズ: 50 x 50 x 13 mm  
 ガス濃度: 0.75 ppm、流量: 3 L/min、  
 温度: 22-25℃、湿度: 50%

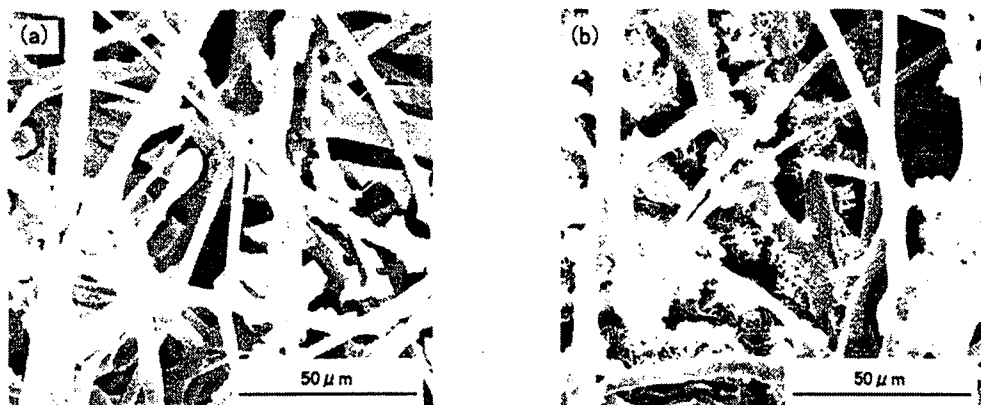


Fig.5 HAp 担持前の光触媒フィルター(a) と HAp 担持後の光触媒フィルター表面構造 [HAp/TiO<sub>2</sub>-CF, SEM 写真 (b)]

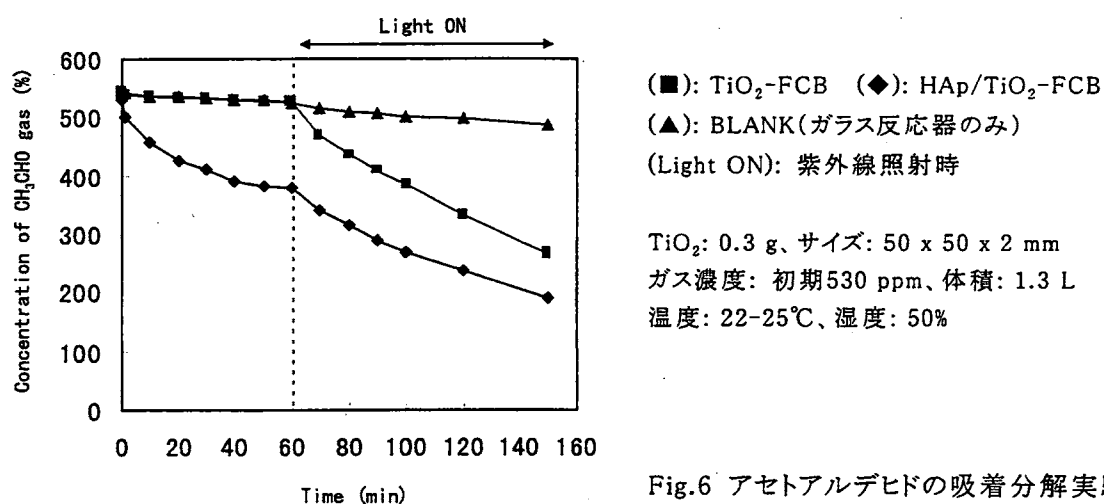
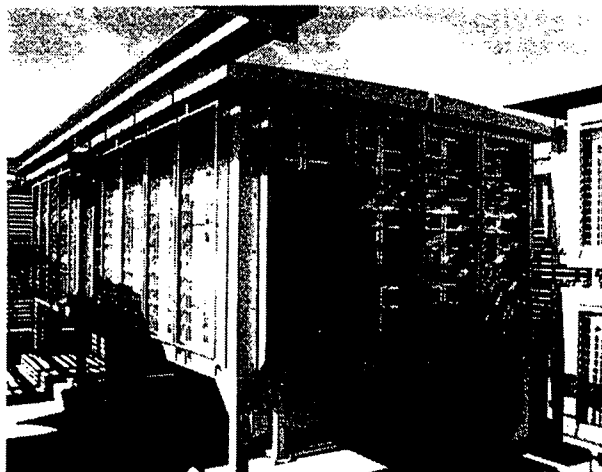


Fig.6 アセトアルデヒドの吸着分解実験結果

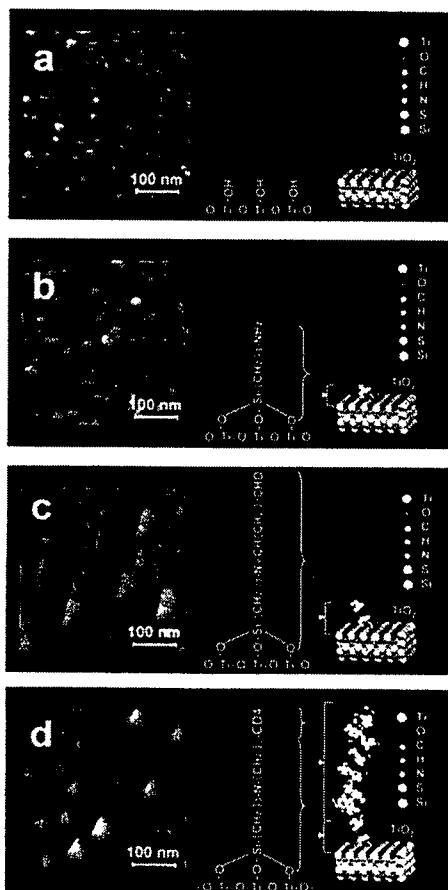
|                           | Viable cells (cells) |                   |
|---------------------------|----------------------|-------------------|
|                           | 0 h                  | 6 h               |
| HAp/TiO <sub>2</sub> -FCB | $2.2 \times 10^4$    | <10               |
|                           | $1.5 \times 10^4$    | <10               |
|                           | $2.4 \times 10^4$    | <10               |
| BLANK                     | $1.8 \times 10^4$    | $0.9 \times 10^4$ |
|                           | $3.6 \times 10^4$    | $1.2 \times 10^4$ |
|                           | $2.9 \times 10^4$    | $1.5 \times 10^4$ |

Table 1 HAp/TiO<sub>2</sub>-FCB の大腸菌に対する抗菌実験結果



処理風量: 5400 m<sup>3</sup>/h,  
 面風速: 0.8 m/s  
 設置場所: 中華料理店の排気口  
 (東京都)

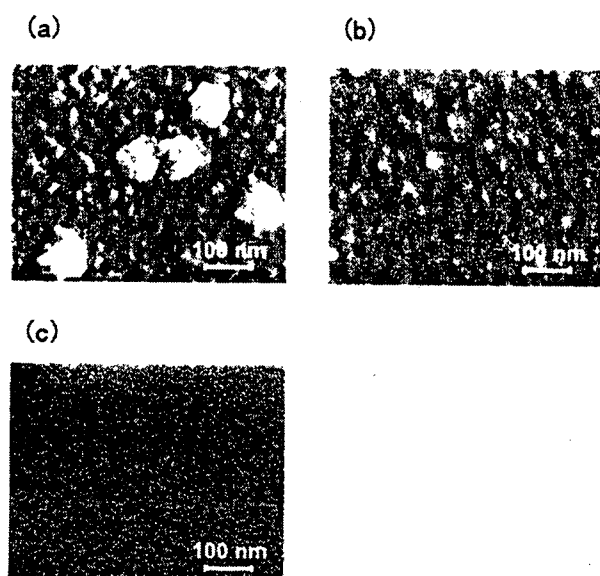
Fig.7 Ag/TiO<sub>2</sub>-CFを組み込んだ光触媒脱臭装置の外観



AFM 像 a: 未処理の  $\text{TiO}_2$  表面  
b: アミノ基導入後の  $\text{TiO}_2$  表面  
c: アルデヒド基導入後の  $\text{TiO}_2$  表面  
d: CD4 固定化  $\text{TiO}_2(\text{CD4}/\text{TiO}_2)$  表面

Bio High Polymer Modeling System により  
描写した各工程の分子構造(右側)

Fig.8 CD4 分子の  $\text{TiO}_2$  表面への  
結合過程の原子間力顕微鏡(AFM)像



(a):  $\text{CD4}/\text{TiO}_2$  表面に吸着した HIV 粒子(直径約 100 nm)  
(b): 紫外線照射後の  $\text{CD4}/\text{TiO}_2$  表面  
(c): CD4 未固定の  $\text{TiO}_2$  表面(紫外線照射なし)

Fig.9 電界放出型走査型電子顕微鏡(FESEM)を用いた  
 $\text{CD4}/\text{TiO}_2$  への HIV-1 吸着の観察

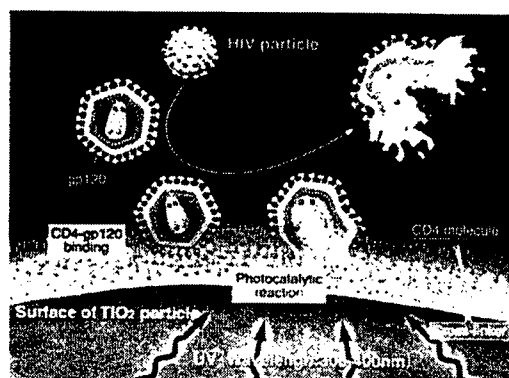


Fig.10  $\text{CD4}/\text{TiO}_2$  表面上での HIV-1  
不活化の予想模式図

Table 2 HIV-1 サブタイプ(25 種類)の PBMC に対するウイルス感染実験結果

| HIV-1 isolate              | Amino acid sequence of Env-V3 region |          |                  | Tropism <sup>a</sup> | ≥ 95%<br>Inhibition |
|----------------------------|--------------------------------------|----------|------------------|----------------------|---------------------|
| <b>Laboratory isolates</b> |                                      |          |                  |                      |                     |
| <i>Subtype B</i>           |                                      |          |                  |                      |                     |
| HIV-MN                     | CTRPNYNKRKRIHI                       | GPGRA    | FYTTKNIIGTIRQAHC | X4                   | 1                   |
| HIV-IIIB                   | -----N-T---KS-QR-----                |          | -V-IGK- -NM----- | X4                   | 1                   |
| HIV-SF2                    | -----N-T--G---                       |          | --A-EK-V-D-----  | X4                   | 1                   |
| HIV-AD8                    | -----N-T--S---                       |          | ---GD---D-----   | R5                   | 1                   |
| HIV-89.6                   | -----N-T-R-LS-                       |          | --ARR---D-----   | X4.R5                | 1                   |
| <b>Primary isolates</b>    |                                      |          |                  |                      |                     |
| <i>Subtype B</i>           |                                      |          |                  |                      |                     |
| HIV-MNp                    | -----N-R-T----                       |          |                  | X4                   | 1                   |
| JR-CSF                     | ----SN-K--S---                       |          | ---GE---D-----   | R5                   | 1                   |
| JR-FL                      | -----N-T--S---                       |          | ---GE---D-----   | R5                   | 1                   |
| CS2-2                      | -----N-T--S--M                       | ---K-    | ---GD---N---Y-   | R5                   | 1                   |
| CS3-5                      | ---I-N-T--S---                       |          | --A-GE---N-K---  | R5                   | 1                   |
| CS3-6                      | -----N-T--S-R-QR-----                |          | -V-IGK- -NM----- | R5                   | 1                   |
| CS4-4                      | -I---N-T--G---                       | -L-- WK- | --A-G---N-----   | X4.R5                | 1                   |
| CS4-8                      | -----N-T--S-R-QR-----                |          | -V-IGK- -NM----- | R5                   | 1                   |
| CS6-6                      | ---G--N-T--S-R-QR---                 |          | -V-IGK- -NM----- | R5                   | 1                   |
| CS6-8                      | -I---N-T--G---                       |          | --A-D ---N-----  | R5                   | 1                   |
| JCI-1                      | ---HKTI-----                         |          | ---Q-E-N-----    | X4                   | 1                   |
| JCI-2                      | ---SN-T-R-----                       |          | ---RQ-R-D-----   | X4                   | 1                   |
| JCI-3                      | ---N-I--H---                         |          | ---RG--RD--K---  | R5                   | 1                   |
| JCI-5                      | -----T--G---                         |          | V---G -RD--K---  | X4                   | 1                   |
| <i>Subtype B'</i>          |                                      |          |                  |                      |                     |
| 92TH014                    | -----N-T--S-L-                       | ---Q-    | W---GQ---D-----  | R5                   | 1                   |
| 92TH026                    | -----N-T--S-PL                       | ---Q-    | W---GQ-L-D-----  | R5                   | 1                   |
| <i>Subtype C</i>           |                                      |          |                  |                      |                     |
| ZMDB33                     | -----R----                           | ---V     | ---TD-----       | R5                   | 1                   |
| <i>Subtype D</i>           |                                      |          |                  |                      |                     |
| NDK                        | ---YKYT-O-TS-                        | -LRQS    | L--ITG-KKKT----- | X4.R5                | 1                   |
| <i>Subtype E</i>           |                                      |          |                  |                      |                     |
| 92TH022                    | ---SN-T-TS-T-                        | ---QV    | --R-GD---D--R-Y- | R5                   | 1                   |
| 92TH023                    | ---SN-T-TS-N-                        | ---QV    | --R-GD---D--K-Y- | R5                   | 1                   |

- a: 個々のウイルスのコレセプターの指向性(CCR(R5)または CXCR4(X4))は GHOST 細胞検査により決定した。
- b: 表中のウイルスはすべて継代 4 代以内であり、ヒト PBMC のみでウイルス力価を決定し、500 TCID<sub>50</sub>/mL に調製して用いた。数値は、紫外線未照射の対照サンプルと比較して、95%以上のウイルス増殖抑制を得るためのウイルスサンプルの希釈倍率を示す。結果は3回の独立した実験の平均値である。

不活化実験は、ウイルスストックおよび感染者血清から得た 500 TCID<sub>50</sub> を 24 穴プレートにそれぞれ分注し、CD4/TiO<sub>2</sub> を 0.25%(w/v) で添加後、室温で振とうさせながら 0.8 mW/cm<sup>2</sup> の紫外線を 1 時間照射した。照射後、前述の親水性フィルター(0.45 μm メッシュ)で TiO<sub>2</sub> 粉末を取り除き、ウイルス溶液 150 μL を 96 穴プレート中で PBMC(PHA 励起)10<sup>5</sup> cells を含んだ 75 μL の RPMI1640 培地と混合した。そして、培地を 3 日間おきに計 3 回交換し、培地中の HIV-1 p24 抗原量が測定できるように、感染処理後、37℃、5% CO<sub>2</sub> 存在下で 7 日間培養を継続した。各細胞の HIV-1 p24 抗原産生量は、免疫アッセイにより測定した。

Table 3 紫外線照射下の CD4/TiO<sub>2</sub> による患者血清中 HIV-1 の不活化率

(a)

| NIH No. | Sex | Stage | Treatment | Lymph. (/μl) | CD4 | CD4/CD8 | Subtype <sup>a</sup> | TCID <sub>50</sub> | % Inhibition <sup>b</sup> |
|---------|-----|-------|-----------|--------------|-----|---------|----------------------|--------------------|---------------------------|
| 769     | M   | CDC2  | AZT       | 1786         | 428 | 0.43    | B                    | 5000               | 91.6                      |
| 770     | M   | CDC2  | ddl       | 800          | 71  | 0.14    | B                    | 5000               | 90.8                      |
| 1647    | F   | CDC4  | -         | 500          | 38  | 0.13    | A                    | 500                | 100                       |
| 2713    | M   | CDC4  | -         | 2088         | 73  | 0.04    | B                    | 100                | 100                       |
| 2942    | F   | CDC4  | -         | 938          | 4   | 0.02    | E                    | 500                | 100                       |
| 2976    | M   | CDC4  | -         | 465          | 67  | 0.52    | B                    | 25                 | 100                       |

(b)

|                    |                                            |
|--------------------|--------------------------------------------|
| <b>Consensus A</b> | <b>CTRFNNNTRKSIRIGPGQAFTATGDIIGDIRQAHC</b> |
| NIH 1647           | -----HF-----THNN-----                      |
| <b>Consensus B</b> | <b>CTRFNNNTRKSIHIGPGRAFTTTGQIIGDIRQAHC</b> |
| NIH 769            | -----G---A-----N--H---                     |
| NIH 770            | -----P-----A--E--N-----                    |
| NIH 2713           | -----M-----I-A--D-----                     |
| NIH 2976           | -----M---K---AA-D-----K---                 |
| <b>Consensus E</b> | <b>CTRPSNNTRTSIRIGPGRVFYRTGDIIGDIRKAYC</b> |
| NIH 2942           | -----K-V---F-----Q---K--S-T-----           |

(a): 6 人の HIV-1 感染患者の臨床知見と検査結果

(b): 患者血清中 HIV-1 の Env-V3 領域のアミノ酸配列

a: サブタイプは、HIV-1 陽性患者から単離されたウィルス RNA の Env-V3 領域のアミノ酸配列から決定した。

b: 血清は PBMC を用いたウィルス感染実験により評価した。数値は紫外線を照射していない対照サンプル基準としたときの HIV-1 p-24 の産生量の抑制率を示している。結果は n=3 における 3 回の独立した実験結果の平均値±S.D である。

なお、不活化実験は、Table 2 と同じ。

## 学位論文審査結果の要旨

平成 16 年 1 月 28 日に第 1 回学位論文審査委員会を開催し、提出された学位論文について面接審査を行った。2 月 16 日の口頭発表後、第 2 回審査会を開催し、以下のとおり、判定した。

本論文は一般的には非選択的な酸化チタン光触媒反応について、特定の被処理物質に対して選択的、効率的な処理を行うための新たな検討を行ったものである。ガスとの接触効率、機械的強度、再生可能性の観点から、三次元網目構造を持つセラミックス多孔体を基材として選択した。光電着法によって銀の超微粒子を担持した光触媒フィルターを調製したところ、極低濃度の硫化水素等の除去率をほぼ 1 桁改善することを可能にした。また、ヒドロキシアパタイトを担持することで、アルデヒド類に選択性を有する光触媒を得た。X 線光電子分光等を駆使し、光触媒上の汚染物質変換過程を明らかにするとともに、長期耐久性試験を行って、脱臭能力の実用性を検証した。更に、抗原抗体反応を利用して、血液からのヒト免疫不全ウィルスの選択的分解を試み、同ウィルスの不活化に成功している。

以上の研究成果は、環境浄化への応用が注目される光触媒について、有効な応用範囲を新規に拡大するものである。したがって、本論文は博士（工学）に値すると判断する。