

学位論文要旨 (Summary of the Doctoral Dissertation)	
学位論文題目 (Dissertation Title)	Enhanced photocatalytic and antibacterial properties by AgTiO ₂ coating for water treatment (AgTiO ₂ 被覆材による水処理用途での光触媒能と抗菌性の向上)
氏名 (Name)	Azzah Nazihah binti Che Abdul Rahim
<p>安全な水の安定供給は世界的な課題である。例えば、マレーシアは海洋油田やガス田を有し、石油・ガス産業が盛んである。石油やガスの採掘では多量の石油随伴水 (Produced water, PW) が副生するが、現在の処理法では PW に含まれる有機物 (例えば、海水に溶解したフェノール類) を完全に除去することは困難である。世界的な環境規制の厳格化を背景に、溶存した微量の有機物を除去できる、簡易で経済的な新しい水処理法が望まれている。新規な浄水や排水処理法の 1 つとして期待されている膜による水処理法は、施設構成やメンテナンスが簡易な特徴を持ち、様々な用途で実用化が進んでいる。一方、膜表面の汚れやバイオフィルムの形成により、膜性能が低下する課題がある。そこで本研究では、膜面に AgTiO₂ コートを施すことで、光触媒能による有機物の除去と、微生物増殖の抑制を試みた。</p> <p>第 1 章では、本研究の背景を整理し、本研究の目的を述べた。</p> <p>第 2 章では市販の TiO₂ 粉末を多孔質セラミック膜やガラスファイバー膜に固定する手法を検討した。加えて、TiO₂ の光触媒能を利用して、銀を光還元で TiO₂ に担持し、AgTiO₂ コート層を得た。光還元で用いる酢酸銀水溶液の濃度により銀の担持量を制御できることや、銀の一部が酸化銀として担持している可能性を示した。</p> <p>第 3 章では AgTiO₂ コートを施した膜の光触媒能を、水に溶解したギ酸の分解を例として検討し、水中でのギ酸分解に与える Ag 担持量の影響を示した。また、PW の高度処理を念頭に、水中に共存する NaCl や MgSO₄ などの塩がギ酸の分解能に与える影響を検討し、Cl⁻ や SO₄²⁻ などの陰イオンが光触媒表面に吸着することでギ酸の光分解能が低下することを示した。</p> <p>第 4 章では暗所での AgTiO₂ コートによる大腸菌の増殖抑制効果を検討した。AgTiO₂ コートを施した膜を水に浸漬した場合は銀の溶出量はほぼ見られなかったが、NaCl を含む溶液への浸漬では銀が溶出した。溶出した銀イオンの濃度は、銀の担持量によらずほぼ同じ値に漸近した。一方、大腸菌の抑制効果は銀の担持量により異なった。銀の担持量が大きい場合は、少ない担持量の場合の約 4 倍の大腸菌の増殖抑制効果を示した。AgTiO₂ コートを施した膜の後処理や、酢酸銀溶液を用いた検討なども行い、これらの結果から、暗所での本実験条件では、溶出した銀イオンに加えて、AgTiO₂ 表面の酸化銀が大腸菌の増殖を抑制する効果がある可能性を示した。</p> <p>第 5 章では AgTiO₂ コートを施した膜を用いて大腸菌を含む水のろ過を行い、酸化銀との数秒程度の接触で大腸菌の増殖阻害がおきることを示した。</p> <p>第 6 章では本研究によって得られた知見を整理し、今後の展望や課題をまとめて述べた。</p>	

<h2>学 位 論 文 要 旨</h2> <p>(Summary of the Doctoral Dissertation)</p>	
学位論文題目 (Dissertation Title)	Enhanced photocatalytic and antibacterial properties by AgTiO ₂ coating for water treatment (AgTiO ₂ 被覆材による水処理用途での光触媒能と抗菌性の向上)
氏 名 (Name)	Azzah Nazihah binti Che Abdul Rahim
<p>Access to clean water has been a crucial global problem, especially with climate change, increasing population, and industrial activities. As one of Malaysia's leading economic activities, the Oil and Gas Industry generates a massive amount of wastewater called Produced Water (PW). Dissolved organics in produced water, such as organic acids and phenolic compounds, are concerning due to the possibility that they can be toxic, non-biodegradable, and have bioaccumulation properties. Conventional treatments such as adsorption, incineration, and biological treatment seem to have difficulties treating these dilute but toxic components in an economical and environmentally friendly manner. Regulations on wastewater management has also been stricter around the globe. Therefore, there is a need on a new water treatment method to treat the diluted organics in a large volume of wastewater.</p> <p>Membrane technology has been of interest in the water treatment technologies' industrial and research scenes. It offers simpler configuration and maintenance. However, the application is limited by the reduction of performance over time due to fouling phenomena. This study researched on photocatalytic removal of diluted organic in water and potential of biofouling reduction by deposition of AgTiO₂ coating on membrane surface.</p> <p>In Chapter 1: Introduction, the research background and purpose of this research were discussed. At the end of this chapter, the thesis framework was shown.</p> <p>In Chapter 2: Preparation and characterization of TiO₂ and AgTiO₂ coatings; the method to prepare AgTiO₂ coatings on membrane support were explained. The prepared membranes were characterized with XPS, SEM, TEM, and ICP analysis to understand the prepared coatings. Results shows that the concentration of silver deposited on the membrane can be control by the concentration of silver in the precursor (silver acetate solution) used during the photochemical deposition step. Via XPS, it was found that the state of silver prepared through this method is oxide state.</p> <p>In Chapter 3: Removal of dissolved organic pollutants in water by photooxidation, the photocatalytic performance of prepared membranes was studied. Decomposition of diluted formic acid was performed under UV-light, and the concentration was evaluated using UV-spectrophotometer. AgTiO₂ membranes show better photocatalytic activity then TiO₂ membrane. The concentration of silver on the membrane was found to influence its photocatalytic performance. In relation to PW application which commonly contain high salts, influence of salt types; NaCl, MgSO₄, MgCl₂ and K₂SO₄ and concentration were studied. All salts were found to inhibit the membranes'</p>	

photocatalytic performance.

In Chapter 4: Antibacterial activity of AgTiO₂ membranes, the antibacterial activity towards E. coli by prepared AgTiO₂ membranes were investigated. Silver dissolution from membrane was found to be significantly increased in the presence of NaCl as compared to only water. Comparing membrane with lower Ag deposition, and around 20 times higher deposition, the silver dissolution from these membranes reached almost the same value after some time. However, as the amount of silver deposited on the membrane was higher, the antibacterial performance show around four times higher than the lower silver membrane. Based on other tests performed, it was concluded that there are potential of contribution from the silver oxide deposited on the membrane surface on the antibacterial activity of the AgTiO₂ membranes

In Chapter 5: Antibacterial activity in filtration system, prepared AgTiO₂ membrane was used to filter E. coli suspension in water. E. coli growth was found to be inhibited by short contact with silver on the coated membrane.

Finally, Chapter 6: Conclusion, the thesis was summarized, and future works were proposed.

(様式9号)

学位論文審査の結果及び最終試験の結果報告書

山口大学大学院創成科学研究科

氏名	Azzah Nazihah binti Che Abdul Rahim
審査委員	主査： 熊切 泉
	副査： 今井 剛
	副査： 星田 尚司
	副査： 通阪 栄一
	副査： 石井 治之
論文題目	Enhanced photocatalytic and antibacterial properties by AgTiO ₂ coating for water treatment AgTiO ₂ 被覆材による水処理用途での光触媒能と抗菌性の向上
【論文審査の結果及び最終試験の結果】	
<p>安全な水の安定供給は世界的な課題である。膜による浄水処理や排水処理は、施設構成やメンテナンスが簡易な特徴を持ち、様々な用途で実用化が進んでいる。一方、膜表面の汚れやバイオフィルムの形成により、膜性能が低下する課題がある。</p> <p>そこで本研究では、膜面にAgTiO₂コートを実施することで、光触媒能による有機物の除去と、微生物増殖の抑制を試みた。</p> <p>第1章では、本研究の背景及び目的を述べている。第2章ではAgTiO₂を膜表面に担持する手法を検討し、担持する銀のサイズや量を担持条件で制御できることや、銀の一部が酸化銀として担持されている可能性を示した。第3章ではAgTiO₂コートを実施した膜の光触媒能を、水に溶解したギ酸の分解を例として検討し、溶存有機物の分解能とコート条件の関連や、水中に共存する塩が分解能に与える影響を示した。第4章では暗所でのAgTiO₂コートによる大腸菌の増殖抑制効果を検討し、銀イオンに加えて、AgTiO₂表面が大腸菌の増殖を抑制する効果があることを示し、酸化銀が抗菌性を持つ可能性を提案した。第5章ではAgTiO₂コートを実施した膜を用いて大腸菌を含む水のろ過を行い、AgTiO₂との数秒程度の接触で大腸菌の増殖阻害がおきることを示した。第6章では得られた知見を整理し、今後の展望や課題をまとめて示した。</p> <p>公聴会には、本学の教員・学生や学外者約30人が参加し、多くの質疑討論が行われた。主な質問は、以下に示す材料の安定性や抗菌性に関するものであった。</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. 塩を含む水溶液に銀が溶解することを報告しているが、塩を含む排水の処理にAgTiO₂コートは使用できるのか？ 2. なぜ、AgTiO₂と接触すると大腸菌の増殖が抑制されるのか？ 3. AgTiO₂コートを施すことで、透過量が落ちることはないのか？それは実用化で問題にならないか？ 4. 銀よりも高い性能を示す材料はないのか？ 	

(様式9号)

どの質問に対しても発表者からの確かつ明確に回答がなされた。

以上より本研究は独創性、信頼性、有効性、実用性ともに優れ、博士（工学）の論文に十分値するものと判断した。

論文内容および審査会、公聴会での質問に対する応答などから、最終試験は合格とした。

なお、主要な関連論文の発表状況は下記のとおりである。（関連論文 計3編，参考論文 計0編）

(1) Izumi Kumakiri, Kohei Murasaki, Shotaro Yamada, Azzah Nazihah Binti Che Abdul Rahim, Haruyuki Ishii, A Greener Procedure to Prepare TiO_2 Membranes for Photocatalytic Water Treatment Applications, *Journal of Membrane Science & Research*, 8, 549416-549422, 2022

(2) Azzah Nazihah Binti Che Abdul Rahim, Shotaro Yamada, Haruki Bonkohara, Sergio Mestre, Tsuyoshi Imai, Yung-Tse Hung, Izumi Kumakiri, Influence of Salts on the Photocatalytic Degradation of Formic Acid in Wastewater, *International Journal of Environmental Research and Public Health (IJERPH)*, 19(23), 15736-15744, 2022

(3) Azzah Nazihah Binti Che Abdul Rahim, Hisashi Hoshida, Sergio Mestre, Izumi Kumakiri, Antibacterial properties of photochemically prepared AgTiO_2 membranes, *Water Science & Technology*, 87(2), 381-392, 2023