

氏名	刑 劍南		
授与した学位	博 士		
専攻分野の名称	環境学		
学位授与番号	博甲第	5 7 5 6	号
学位授与の日付	平成30年 3月23日		
学位授与の要件	環境生命科学研究科 環境科学専攻 (学位規則第4条第1項該当)		
学位論文の題目	Study of preparation and photocatalytic activity of carbon modified N-TiO <sub>2</sub> /montmorillonite composite (炭素修飾された N-TiO <sub>2</sub> /粘土複合体の調製と光触媒活性に関する研究)		
論文審査委員	教授 亀島 欣一	教授 難波 徳郎	准教授 紅野 安彦
	准教授 西本 俊介		
<b>学位論文内容の要旨</b>			
<p>TiO<sub>2</sub>/clay composites are materials prepared by intercalation of TiO<sub>2</sub> particles into the aluminosilicate interlayers of clay materials. The fact that the special properties of TiO<sub>2</sub>/clay composites, TiO<sub>2</sub>/clay composites were suggested as one of the most competitive candidates for applications to photocatalytic decomposition of organic contaminants in water. In this paper, carbon deposited N-doped TiO<sub>2</sub>/montmorillonite(CNTM) composite was synthesized by simple and easy process. N-doped TiO<sub>2</sub>/montmorillonite colloid was firstly prepared by a sol-gel method. Then, carbon deposition was performed by adding ethanol concurrent with the calcination at low temperature of 250°C. The photocatalytic activities of the CNTM composite under visible light were investigated by evaluating the decomposition of bisphenol-A. The possible synergistic effect of N-doped TiO<sub>2</sub> (N-TiO<sub>2</sub>) and the carbon species was preliminarily discussed.</p> <p>In Chapter 1, the background of organic water pollution and the overview of TiO<sub>2</sub> catalyst and TiO<sub>2</sub>/clay composite was carefully introduced. Meanwhile, the object of this thesis, to develop high active visible light responsive TiO<sub>2</sub>/clay composite, has been proposed, accordingly.</p> <p>In Chapter 2, the nitrogen doped TiO<sub>2</sub>/montmorillonite(NTM) composite was prepared by a sol-gel method, in which urea (as nitrogen source) is introduced into TiO<sub>2</sub> precursor. Two points, 1) The effect of N/Ti ratio on photocatalytic activity and 2) the effect of calcination temperature on photocatalytic activity, were mainly discussed via characterization and evaluation of photocatalytic activity. The decomposition of bisphenol-a(BPA) was carried out for evaluation of photocatalytic activity. From the results, it is worth to notice that the decomposition of BPA in the absence of irradiation or without a photocatalyst was almost negligible. When the N/Ti ratio of the NTM composite was increased, the decomposition rate of BPA increased until the N/Ti ratio up to 1.5, and then became to decrease gradually due to the fact that high doping amount leads to a large number of oxygen vacancies.</p> <p>In Chapter 3, the carbon deposited N-doped TiO<sub>2</sub>/montmorillonite(CNTM) composite was prepared with carbon modification. Ethanol, as a carbon source, was added into the N-doped TiO<sub>2</sub>/montmorillonite colloidal, treating with low temperature calcination. Characterization and evaluation photocatalytic activity were carried out in order to understand 1) the differences between the NTM composite and CNTM composite, 2) the effect of carbon content on photocatalytic activity. The high photocatalytic activity of the CNTM composite was due to the synergy effect of nitrogen doping and carbon deposition. Firstly, nitrogen doping enabled visible light response of TiO<sub>2</sub> particles in the composite, leading to photoexcitation of electrons and positive holes under visible light irradiation.</p>			

## 論文審査結果の要旨

環境浄化の触媒として酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ ) は最も有望な物質である。しかし、紫外光が必要であることや対象物質との親和性の影響が大きいことなどから、分解対象である層状化合物の層間に担持する等の複合化による高機能・高活性化が望まれている。本論文は、粘土鉱物層間に担持する  $\text{TiO}_2$  ゼルに窒素ドーピングした可視光応答性の付与と炭素修飾した高活性化を論じ、以下のような成果を得ている。

- ・窒素ドーピング  $\text{TiO}_2$  (N- $\text{TiO}_2$ ) / 粘土複合体の作製とその特性評価では、窒素ドーピングによる可視光下に成功し、その可視光下での有機物分解性能を明らかにしている。最適な窒素ドーピング量と熱処理条件を見出すと共に、その活性向上メカニズムを明らかにしている。
- ・炭素修飾されたN- $\text{TiO}_2$  / 粘土複合体の作製とその特性評価では、N- $\text{TiO}_2$  / 粘土複合体をアルコールで処理した後に熱処理するという簡便な手法で黒色化が達成され、その炭素修飾効果で有機物分解性能が飛躍的に向上することを見出している。この活性向上は光吸収で分離した電子とホールとの再結合が抑制されることで生じていることを明らかにし、その効果はN- $\text{TiO}_2$  上の炭素が助触媒として作用することと考察している。

以上のように、本論文は酸化チタンを環境浄化に高度利用するための知見を述べており、論文内容、論文発表会、参考論文を総合的に審査した結果、本論文は博士(環境学)の学位に値するものと認められる。