

学 位 論 文 の 要 旨

専攻名	物質生産工学	ふりがな氏名	Hemida, Hany Hussein Abdel Ghafar
学位論文題目	Preparation and Characterization of Novel Photocatalyst for Water Purification		
<p>Preparation and characterizations of novel photocatalysts for the water purification from waste water containing organic pollutants were carried out in this thesis. Study started with the preparation of carbon coated $W_{18}O_{49}$ as visible light active photocatalyst obtained through heat treatment of $WO_{2.9}$ and poly(vinyl alcohol) (PVA). Thin carbon layer was formed on $W_{18}O_{49}$ surface through carbon coating process. Its layer was less than 2 nm thickness. WP10 ($WO_{2.9}/PVA = 90/10$) exhibited higher photocatalytic activity for phenol decomposition than other samples (WP20, WP30, WP40 and WP50) due to suitable thin carbon layer for adsorption of phenol in its aqueous solution. However, the photocatalytic activity of carbon coated $W_{18}O_{49}$ is not high. Therefore, photocatalytic activity of it requires to be improved.</p> <p>Improvement of the photocatalytic activity of carbon coated $W_{18}O_{49}$ was carried out through metal doping. Three metals, Fe, Ni and Co were selected as dopant to it. Its metal doping was carried out through heat treatment of $WO_{2.9}$ with metal precursor, followed by carbonization with PVA at 800 °C in N_2 atmosphere. Photocatalytic activity of it was estimated by rate constant through behavior of phenol decomposition. In the case of iron doping, photocatalytic activity of carbon coated $W_{18}O_{49}$ was strongly enhanced after iron doping. Inclusion of 0.72% iron derived the highest rate constant for phenol decomposition under visible light. It is considered that the iron doping less than 1 % and carbon coating by addition of 10% PVA are effective in the improvement for the photocatalytic activity. On formation of carbon coated $W_{18}O_{49}$, columnar morphology was recognized, and it was decreased with increasing amount of addition of iron acetate. It could be related to the deposition of $FeWO_4$. It was strongly indicated that $FeWO_4$ showed the photocatalytic effect in this results.</p> <p>Preparation and characterization of novel photocatalyst carbon coated $FeWO_4$ was investigated. Preparation of it was carried out by heat treatment of $WO_{2.9}$ with iron acetate, followed by carbonization with PVA at 800 °C in N_2 atmosphere. Prepared powders consisted mainly of $FeWO_4$. Carbon coating to the $FeWO_4$ prevents the sintering and crystal growth of $FeWO_4$. The photocatalytic activities of their samples were confirmed by phenol decomposition in its aqueous solution. Carbon coated $FeWO_4$ revealed photocatalytic activity under visible light. However, the photocatalytic activity of $FeWO_4$ without carbon coating could not be detected. Carbon coating to the $FeWO_4$ derived the photocatalytic activity under visible light irradiation. Carbon coating through addition of 10 % PVA derived the highest photocatalytic activity to decompose the phenol.</p> <p>Hybridization of $W_{18}O_{49}$ and TiO_2 was tried for the further improvement. Carbon coated WO_x-TiO_2 composites were prepared through heat treatment of $WO_{2.9}$ with TiO_2 (ST-01; Ishihara Sangyo Co. Ltd.), followed by carbonization with PVA as carbon precursor at 800 °C in Ar atmosphere. They consisted mainly of WO_2 and TiO_2 anatase. Peaks of $W_{18}O_{49}$ were also observed on the XRD pattern of their samples prepared. Carbon coated WO_x-TiO_2 composites exhibited much higher photocatalytic activity than TiO_2 (ST-01). However, their photocatalytic activities decreased with increasing the amount of PVA. 1/2WTP10 ($WO_{2.9}/TiO_2 = 1/2$, 10% PVA) exhibited the highest photocatalytic activity for phenol decomposition. Its high photocatalytic activity could be related to high crystallinity of anatase and suitable thin carbon layer for adsorption of pollutant. The high photocatalytic activity of carbon coated WO_x-TiO_2 composites could also be related to the existence of $W_{18}O_{49}$ containing oxygen vacancies which can be worked as electron trapping centers, preventing charge recombination. It was suggested that carbon strongly influenced the photocatalytic activity in these results.</p>			

学位論文の要旨

専攻名	物質生産工学	ふりがな氏名	Hemida, Hany Hussein Abdel Ghafar
-----	--------	--------	--------------------------------------

学位論文題目	Preparation and Characterization of Novel Photocatalyst for Water Purification 水の浄化のための新規光触媒の調製とキャラクタリゼーション		
--------	--	--	--

廃液からの水の浄化のため、新規光触媒の合成とキャラクタリゼーションを行った。可視光照射下で光触媒能を示す炭素被覆 $W_{18}O_{49}$ の合成は、 $WO_{2.9}$ とポリヴィニルアルコール(PVA)炭素前駆体の混合、熱処理によって行われた。 $W_{18}O_{49}$ 表面には、その炭素前駆体の熱処理により薄い炭素層が被覆され、その炭素層の厚さは2 nm程度となった。合成された試料を用いてフェノールの分解を試みたところ、WP10 ($WO_{2.9}/PVA = 90/10$)において、他の条件で合成された試料 (WP20, WP30, WP40 and WP50)より高い光触媒活性が示された。この高い光触媒活性は、表面に形成された薄い炭素層とそこへの吸着効果によるものと考えられた。しかしながら、炭素被覆 $W_{18}O_{49}$ の光触媒活性は必ずしも高いものではなく、さらに高い光触媒活性が求められた。

そこで、炭素被覆 $W_{18}O_{49}$ の光触媒活性を改良するために金属元素のドーピングを行った。Fe, Ni及び Coをドーパントとして選んだ。それら金属のドーピングは、それらの金属錯体を N_2 雰囲気中800 °Cで $WO_{2.9}$ と熱処理することにより行った。その光触媒活性は、フェノール水溶液の分解挙動から分解速度受数を評価することによって行われた。種々のドーピング効果を比較したところ、鉄をドーピングした場合、炭素被覆 $W_{18}O_{49}$ の光触媒能は著しく向上した。可視光照射下で、フェノールの分解を試みたところ、ドーピングした鉄の含有率が0.72%において、最も効率の良い分解速度定数を示した。1%以下の鉄のドーピングと10%のPVAの添加による炭素被覆は、光触媒能の改善において最も効果的であることが明らかとなった。炭素被覆 $W_{18}O_{49}$ の形成に於いて、円柱形状の粒子が観察され、それは鉄前駆体、すなわち酢酸鉄の添加量の増加に伴って減少した。これは、鉄の添加に伴って形成された $FeWO_4$ の析出に関連し、その $FeWO_4$ は、光触媒効果を示すと考えた。

そこで、合成された $FeWO_4$ に炭素を被覆することを試み、炭素被覆 $FeWO_4$ の合成とそのキャラクタリゼーションについて検討を行った。その合成は、 $WO_{2.9}$ を酢酸鉄と混合して400°Cで熱処理を施し、さらに N_2 雰囲気中800 °Cで炭素化処理によって行われた。得られた粉体は、 $FeWO_4$ を主とし、炭素被覆が施されることによって、焼結が抑制され、 $FeWO_4$ の結晶成長もまた抑制された。この炭素被覆 $FeWO_4$ の光触媒活性は、水溶液中のフェノールの分解によって確認され、この炭素被覆 $FeWO_4$ は、可視光照射下で光触媒活性を示した。しかしながら、炭素が被覆されていない $FeWO_4$ の光触媒活性は検出されなかった。このことから、 $FeWO_4$ への炭素被覆は、可視光照射下での光触媒活性を発現させた。10%のPVAの添加による炭素被覆は、フェノールを分解するための最も高い光触媒活性を出現させる条件となった。

さらなる光触媒活性のために、 $W_{18}O_{49}$ と TiO_2 複合化を試みた。炭素被覆 WO_x-TiO_2 コンポジットは、 $WO_{2.9}$ と TiO_2 (ST-01; 石原産業株式会社)を混合し、PVAとともに Ar 雰囲気下 800 °Cで熱処理することによって得られた。合成されたコンポジットは、主に WO_2 と TiO_2 アナタース相からなり、 $W_{18}O_{49}$ のピークもXRDからは確認された。炭素被覆 WO_x-TiO_2 コンポジットは、市販されている酸化チタン TiO_2 (ST-01)より、高い光触媒活性を示した。しかしながら、その光触媒活性は、PVA の添加量の増大に伴って減少した。フェノールの分解には、1/2WTP10 ($WO_{2.9}/TiO_2 = 1/2$, 10% PVA) を用いることにより、最も高い光触媒活性を示した。コンポジットの光触媒活性は、酸化チタン TiO_2 アナタースの高い結晶性と、被覆された薄い炭素層への吸着もまた関与していると考えられた。炭素被覆 WO_x-TiO_2 の最も高い光触媒活性は、結晶中に存在する $W_{18}O_{49}$ 酸素空孔が 電子のトラッピングセンターとして働き、チャージの再結合を防いでいるものと考えられた。以上のことから炭素は、これらの結果に於いて、光触媒活性に強く影響を与えているものと考えられた。

(注) 和文 2,000 字又は英文 800 語以内

学位論文審査結果の要旨

専攻	物質生産工学専攻	氏名	Hemida, Hany Hussein Abdel Ghafar
論文題目	Preparation and Characterization of Novel Photocatalyst for Water Purification		
主査	豊田 昌宏		
審査委員	飯尾 心		
審査委員	氏家 誠司		
審査委員	井上 高教		
審査委員	津村 朋樹		

審査結果の要旨 (1000字以内)

水の浄化のため、新規光触媒の合成とキャラクタリゼーションを行った。可視光照射下で光触媒能を示す炭素被覆 $W_{18}O_{49}$ の合成は、 $WO_{2.9}$ とポリヴィニルアルコール(PVA)炭素前駆体の混合、熱処理によって行われた。 $W_{18}O_{49}$ 表面には、その炭素前駆体の熱処理により2 nm程度の薄い炭素層が被覆された。合成された試料を用いてフェノールの分解を試みたところ、WP10 ($WO_{2.9}/PVA = 90/10$)において、高い光触媒活性が示される事が報告された。この高い光触媒活性は、表面に形成された薄い炭素層への吸着効果によるものと考えられた。しかしながら、炭素被覆 $W_{18}O_{49}$ 以上の高い光触媒活性が求められた。炭素被覆 $W_{18}O_{49}$ の光触媒活性を改良するために金属元素のドーピングを行った。Feをドーパントとして選び、 N_2 雰囲気中800 °Cで $WO_{2.9}$ と熱処理することにより行い、その光触媒活性を調べたところ、鉄をドーピングした場合、炭素被覆 $W_{18}O_{49}$ の光触媒能はフェノール水溶液の分解に対して著しく向上した。1%以下の鉄のドーピングと10%のPVAの添加による炭素被覆は、光触媒能の改善において最も効果的であることを明らかとした。炭素被覆 $W_{18}O_{49}$ の形成に於いて、鉄の添加に伴って $FeWO_4$ が析出され、その $FeWO_4$ の光触媒効果について検討を行った。合成された $FeWO_4$ に炭素を被覆することを試み、炭素被覆 $FeWO_4$ の合成とそのキャラクタリゼーションについて検討を行った。この炭素被覆 $FeWO_4$ の光触媒活性は、水溶液中のフェノールの分解によって確認され、この炭素被覆 $FeWO_4$ は、可視光照射下で光触媒活性を示した。この時炭素が被覆されていない $FeWO_4$ の光触媒活性は検出されなかったことから、 $FeWO_4$ への炭素被覆は可視光照射下での光触媒活性を発現させることを明らかにした。

さらなる光触媒活性のために、 $W_{18}O_{49}$ と TiO_2 複合化を試みた。炭素被覆 WO_x-TiO_2 コンポジットは、市販されている酸化チタン TiO_2 (ST-01)より、高い光触媒活性を示した。炭素被覆 WO_x-TiO_2 の最も高い光触媒活性は、結晶中に存在する $W_{18}O_{49}$ 酸素空孔が 電子のトラッピングセンターとして働き、チャージの再結合を防いでいるものと考えられた。このことから炭素は、光触媒活性に強く影響を与えていることを示唆された。

$FeWO_4$ への炭素被覆は、これまでに報告されていない新しい光触媒で、かつ可視光で触媒活性を示すことを見出した価値は大きいと判断され、学位論文として問題はないと結論づけられた。また、炭素被覆 WO_x-TiO_2 コンポジットにおいて、結晶中に存在する $W_{18}O_{49}$ 酸素空孔が 電子のトラッピングセンターとして働くことについて、その測定方法の有効性について議論が活発に行われた。トラッピングセンターとして働く可能性については、説明がなされたことから、また、論文としてのオリジナリティも高いことから、審査の結果合格とした。