

論文内容要旨 (和文)

平成28年度入学 大学院博士後期課程

物質化学工学専攻

氏 名 HOSSAN MD SHAMIM



論 文 題 目 Development of TiO₂/polymer nanocomposite for removal of dyes

(色素の除去に向けたTiO₂/ポリマーナノ複合体の開発)

本論文は、色素の除去に向けた新しいTiO₂/ポリマーナノ複合体の開発について述べたものである。

第一章では、本論文に書かれた研究において開発されたTiO₂/ポリマーナノ複合体であるTiO₂-ポリ(3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルメタクリレート) (TiO₂-PCHPMA) の設計方針と有用性を主とした背景を述べた。有機物による環境汚染の対策として、特に光触媒を用いた分解と吸着剤を用いた吸着を中心とした様々な除去方法について述べた。これに向けては様々なTiO₂/ポリマー複合体が報告されており、その特長と欠点について紹介した。既存の材料の課題を解決し得る材料としてのTiO₂-PCHPMAの設計について、分子構造および合成法の観点から述べた。

第二章では、TiO₂-PCHPMAの合成と、色素の選択的な吸着及び分解について述べた。TiO₂-PCHPMAは、3-メトキシシリルプロピルメタクリレートで表面修飾したTiO₂存在下での、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルメタクリレートのフリーラジカル重合により合成した。TiO₂-PCHPMAは水溶液中においてカチオン性色素であるメチレンブルーを吸着したが、アニオン性であるメチルオレンジは吸着しなかった。メチレンブルーの吸着により、紫外線照射下でのメチレンブルーの分解が加速されることが分かった。メチルオレンジのUV照射下における分解も定量的に進行したが、その速度は修飾されていないTiO₂と同等であり、相互作用に寄与しないPCHPMA層が分解挙動に影響しないことが分かった。この結果から、TiO₂-PCHPMAはカチオン性色素の選択的除去と回収、および工業排水などに含まれる様々な色素の分解に向けた材料として期待できる。

第三章では、TiO₂-PCHPMAの様々な色素の吸着及び分解による除去挙動について述べた。TiO₂-PCHPMAは5-10の広いpH範囲において、メチレンブルーに加えてカチオン性色素であるベーシックレッド2、ベーシックレッド5、ベーシックブルー17も定量的に吸着した。吸着は非常に速やかに進行し、数秒で平衡に達した。この優れた吸着特性を元に、カチオン性であるメチレンブルーとアニオン性であるメチルオレンジの混合物のTiO₂-PCHPMAへの吸着挙動を評価したところ、メチレンブルーのみが選択的に吸着された。さらに、上記のカチオン性色素に対する除去挙動を詳細に検討したところ、TiO₂-PCHPMAは未修飾のTiO₂よりも速やかに各色素を除去できることが分かった。このように、TiO₂-PCHPMAは多様なカチオン性色素の除去に適用できることが明らかとなり、工業排水の処理における有用性が示された。

第四章では、様々な焼成条件で調整したTiO₂をもちいたTiO₂-PCHPMAの合成と、得られたTiO₂-PCHPMAのメチレンブルー除去挙動について述べた。TiO₂を合成した後、洗浄および50℃にて24時間乾燥したのち、200、300、400、および700℃で焼成した。焼成したTiO₂を第二章で述べた方法により修飾し、TiO₂-PCHPMAを得た。各TiO₂-PCHPMAをT₅₀-PCHPMA、T₂₀₀-PCHPMA、T₃₀₀-PCHPMA、T₄₀₀-PCHPMA、T₇₀₀-PCHPMAと略す。これらの10秒間でのメチレンブルー吸着能は、T₅₀-PCHPMAが98%、T₂₀₀-PCHPMAが90%、T₃₀₀-PCHPMAが47%、T₄₀₀-PCHPMAが20%、T₇₀₀-PCHPMAが15%であった。このように焼成温度が高くなるに従って、吸着能が低下した。これは、TiO₂表面のTi-OH基が焼成により減少し、こ

のためにラジカル重合の足がかりとなるメタクリロイル基の導入率が低下して吸着を担うポリマー鎖の導入量が低下したこと、および同じく吸着に寄与するTi-OH自体も減少したことによると考えられる。また、2時間でのメチレンブルー分解能は、T₅₀-PCHPMAが85%、T₂₀₀-PCHPMAが71%、T₃₀₀-PCHPMAが63%、T₄₀₀-PCHPMAが66%、T₇₀₀-PCHPMAが63%であった。このように焼成温度があがるに従って分解能も低下する傾向があったものの、吸着能ほど顕著ではなかった。これは、焼成によってTiO₂の結晶性が向上し、光触媒能が向上したためであると考えられる。すなわち、吸着による分解の促進が抑えられた代わりに、コアであるTiO₂自体の活性が向上して光分解能が向上したものと考えられる。以上のようにT₅₀-PCHPMAが吸着と分解の双方で有効であることが示され、ポリマー修飾により高温で焼成しなくても吸着性と光触媒活性を高められることがわかった。

第五章では、本論文の研究を総括し、将来の展望について述べた。

論文内容要旨 (英文)

平成 28 年度入学 大学院博士後期課程

物質化学工学専攻

氏 名 _____ HOSSAN MD SHAMIM _____



論文題目 **Development of TiO₂/polymer nanocomposite for removal of dyes**

The PhD thesis describes development of TiO₂/polymer nanocomposite for removal of dyes.

Chapter 1 describes the general introduction on the design and motivation of the TiO₂/polymer nanocomposite, TiO₂-poly(3-chloro-2-hydroxypropyl methacrylate) (TiO₂-PCHPMA), explored in this study. The environmental concern of organic pollutants is stated with the various methods for removal of pollutants, especially based on degradation by photocatalysts and adsorption by adsorbents. Precedent TiO₂/polymer composites for removal of organic pollutants are explained with the features and the limitations. TiO₂-PCHPMA was designed for removal of dyes by adsorption and degradation.

Chapter 2 describes the preparation of TiO₂-PCHPMA for selective adsorption and degradation of dyes. TiO₂-PCHPMA was prepared by free radical polymerization of CHPMA in the presence of TiO₂ modified with 3-(trimethoxysilyl)propyl methacrylate. TiO₂-PCHPMA adsorbed cationic methylene blue (MB), but did not adsorb anionic methyl orange (MO) in their aqueous solutions. The adsorption accelerated degradation of MB under UV irradiation. The degradation of anionic MO proceeded completely with TiO₂-PCHPMA under UV irradiation, and the efficiency was not affected by the PCHPMA layer. TiO₂-PCHPMA is potentially applicable as a material capable of selective removal and recovery of cationic dye, and degradation of other dyes from industrial effluents.

Chapter 3 describes the detailed investigation on the performance of TiO₂-PCHPMA for rapid removal of cationic dyes from aqueous solutions by adsorption and degradation. TiO₂-PCHPMA adsorbed cationic dyes, basic red 2 (BR2), basic red 5 (BR5), basic blue 17 (BB17), and MB, quantitatively in a wide range of pH from 5 to 10. The adsorption proceeded very rapidly, and reached equilibrium in a few seconds. TiO₂-PCHPMA selectively separated cationic MB from a mixture with anionic MO by the selective adsorption ability. The photocatalytic activity of TiO₂-PCHPMA under UV irradiation was higher than that of bare TiO₂. The excellent removal efficiency of TiO₂-PCHPMA either by adsorption or degradation is advantageous in applications for treatment of industrial effluents by the selective separation by adsorption and degradation under UV irradiation.

Chapter 4 describes the comparative study on rapid removal of MB using TiO₂-PCHPMA prepared from TiO₂ prepared under various calcination conditions. Synthesized TiO₂ was washed and dried at 50 °C for 24 hours and calcined at 200, 300, 400 and 700 °C for 2 hours. Then, the calcinated TiO₂ was modified with PCHPMA according to the method described in Chapter 2. The products indicated as T₅₀-PCHPMA, T₂₀₀-PCHPMA, T₃₀₀-PCHPMA, T₄₀₀-PCHPMA, and T₇₀₀-PCHPMA were used for rapid removal of MB. The efficiencies of adsorption of MB within 10 seconds onto T₅₀-PCHPMA, T₂₀₀-PCHPMA, T₃₀₀-PCHPMA, T₄₀₀-PCHPMA, and

T₇₀₀-PCHPMA were 98, 90, 47, 20, and 15%, respectively. The degradation efficiencies of MB by T₅₀-PCHPMA, T₂₀₀-PCHPMA, T₃₀₀-PCHPMA, T₄₀₀-PCHPMA, and T₇₀₀-PCHPMA under UV irradiation for 2 hours were 85, 71, 63, 66, and 63% respectively. For these results, it is clear that T₅₀-PCHPMA shows higher removal efficiency in both adsorption and degradation process.

Chapter 5 concludes the works presented in this thesis and shows the future scopes of this research.

学位論文の審査及び最終試験の結果の要旨

2019年2月4日

理工学研究科長 殿

課程博士論文審査委員会

主査 落合文吾



副査 森 秀晴



副査 松嶋雄太



副査 増原陽人



副査



学位論文の審査及び最終試験の結果を下記のとおり報告します。

記

論文申請者	物質化学工学専攻	氏名	HOSSAN MD SHAMIM
論文題目	Development of TiO ₂ /polymer nanocomposite for removal of dyes (色素の除去に向けた TiO ₂ /ポリマーナノ複合体の開発)		
学位論文審査結果	合格	論文審査年月日	2019年1月28日～ 2019年2月4日
論文公聴会	2019年2月4日	場 所	工学部グリーンマテリアル成形加工研究センター406
最終試験結果	合格	最終試験年月日	2019年2月4日

学位論文の審査結果の要旨 (1,000字程度)

本論文は、色素の除去に向けたポリマー修飾酸化チタンの開発に関するものである。第一章では背景を、第二章ではカチオン性色素の選択吸着が可能なポリ(3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルメタクリレート)修飾酸化チタン (TiO₂-PCHPMA) の合成とその条件最適化を、第三章では TiO₂-PCHPMA によるメチレンブルー除去挙動の速度論および熱力学的な解析を、第四章では TiO₂-PCHPMA による様々なカチオン性色素の吸着および分解挙動の詳細な検討を、第五章では結論と展望を述べた。

静電相互作用によりルイス酸を吸着できるクロロアルキル基と親水性を確保するための水酸基を持つ PCHPMA 鎖で修飾した酸化チタンの合成を達成し、その構造が FTIR、SEM、TEM、TGA、EDX を用いて詳細に確認された。前駆体の酸化チタンの焼成の影響が詳細に検討されており、焼成による酸化チタンコアの光触媒活性の向上よりも、焼成せずに修飾の足がかりとなる水酸基を十分に残して修飾層を増加させた方が、総合的な吸着および光触媒活性が向上することを明らかにした。さらに、TiO₂-PCHPMA によるカチオン性の色素であるメチレンブルーとアニオン性の色素であるメチルオレンジの吸着挙動が検討されており、メチレンブルーは速やかに吸着されるもののメチルオレンジは全く吸着されないことを見出した。このメチレンブルーの選択吸着は、幅広い pH 範囲で起き、一般的な水処理の条件下で幅広く適用できることが分かった。また、UV 照射下での色素の分解においては、TiO₂-PCHPMA は未修飾の酸化チタンよりもメチレンブルーの分解が速く、メチルオレンジの分解速度は変わらないことが分かった。さらに多様なカチオン性色素に対する吸着及び分解も検討されており、TiO₂-PCHPMA がカチオン性色素の回収及び分解に幅広く適用できることを見出した。

上記の研究の目的と手法の独創性、および成果の有効性は、博士論文に十分値するものであった。また、成果は第三章の内容がすでに論文掲載されており、第四章の内容は一報の査読付き国際学会紀要として掲載されている。以上より審査基準を満たしていると判断し、合格と判定した。

なお、本論文は、研究倫理又は利益相反等に係る学内規則に基づく手続きは必要ない。

最終試験の結果の要旨

最終試験は、学位論文に関する事項について口頭にて行った。研究の背景となるこれまでの研究ならびに課題、研究の元となる理論的背景、および自身の研究の客観的な状況について十分に理解していると判断された。このことから、博士の学位を授与するのに十分な知識と能力を有していると判断し、最終試験を合格と判定した。