

## 論文内容要旨 (和文)

平成 18 年度入学 大学院博士後期課程 物質生産工学 専攻 物質設計工学 講座

学生番号 06522210

氏名 趙 潔



(英文の場合は、その和訳を ( ) を付して併記すること。)

論文題目 Morphology Control of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Based Materials by Aqueous Solution (水溶液プロセスによる Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-ベース材料の形態制御)

本論文は、水溶液プロセスによっていろいろな形の Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-ベース材料 (例えば: Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ナノ粒子、CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 薄膜と Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 中空粒子) の合成方法の開発と、得られた試料の性質、評価及び応用について記述したものである。この研究で水溶液から目的の物質を析出させるときの析出速度と pH 条件などを制御することにより、粒径が揃っているナノ粒子と無機及び有機基板の上に金属酸化物と水酸化物の析出反応を起こすことで達成される。反応システムが金属イオンの濃度や、pH 条件、析出反応に必要な試薬の濃度、反応温度、時間などを検討することによって析出速度を制御し、理想的な合成条件を見つけ出すことで、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ナノ粒子、CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 薄膜と Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 中空粒子を作製するものである。Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ナノ粒子を合成するときに新たな方法を提出され、半透膜を利用して改良した共沈殿法による粒径がそろっている Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ナノ粒子を合成することができた。この方法の有利な点は合成する全過程に pH 値が一定な値に保つことができる。それに、この方法の操作手順は非常に簡単で大規模な生産も可能になることである。CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 薄膜と Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 中空粒子を作製するときは直接水溶液から金属水酸化物前駆体を析出させた。この方法を適用できる析出反応として、金属イオンと過酸化水素とで生成する金属過酸化物を析出物とする反応、水溶液中での金属イオンの酸化数による溶解度の違いを利用し金属水酸化物を析出させる反応、酵素反応による基板付近だけ pH 値を高めさせる反応である。

Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ナノ粒子を合成する時、NaOH が半透膜を通して反応体系の外から中に拡散することにより反応体系に加えた Fe<sup>2+</sup> と Fe<sup>3+</sup> イオンを加水分解することによって平均粒径約 15nm の粒子が合成できた。得られた粒子は極めて小さい保磁力と残留磁化率を示すフェリ磁性を持っている。この方法の特徴は Fe<sup>2+</sup> と Fe<sup>3+</sup> イオンの加える速度を制御することによって、合成の全過程の pH 条件を一定な値に保つことができ、粒径が均一なナノ粒子を作製できる。続いて、得られた粒子とグラム陰性菌の一種類の *Sphaerotilus natans* という微生物を結合し、重金属イオンを含有する汚水の処理剤を作製した。

フェリ磁性を持っている Co<sub>x</sub>Fe<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub> 薄膜を水溶液から有機添加物と溶媒を完全に使用していない新たなゾル-ゲル法で作製した。作製の手順は、まず、水溶液から α-FeOOH 前駆体薄膜をガラス基板の上に析出させ、次に、得られた試料を Co<sup>2+</sup> イオンを含んでいる水溶液の中に浸漬させ、Co<sup>2+</sup> イオンを前駆体膜の上に吸着させてから、最後に、55%CO+45%CO<sub>2</sub> の雰囲気中で 673K

度で1時間焼結することである。

体内の深部がん温熱治療材料としての利用が期待されるフェリ磁性  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  中空粒子を、ウレアーゼを含有したポリビニルベンゼン (PDVB) を鋳型として合成した。ポリビニルアルコール (PVA) 水溶液中でウレアーゼ含有 PDVB 鋳型を調製し、その鋳型を  $37^\circ\text{C}$  の  $\text{Fe}^{3+}$  含有水溶液に浸漬して表面に鉄の水酸化物を析出させた後、 $50\%\text{H}_2+50\%\text{CO}_2$  の雰囲気中で加熱することにより試料を得た。

これらの方法は、固相から粉砕する方法及び PVD や CVD など気相から析出させる方法で作製する際の問題点である、設備投資に高いコストがかかることや試料を作製する時に膨大なエネルギーを消費することなどを解決できる方法である。室温と常温付近で水溶液からいろいろな形の金属酸化物材料を作製するので必要とされるエネルギーは非常に少ないものであり環境負荷も少ない、グリーンケミストリを達成することも可能である。さらにこれらの方法を工業的に応用する場合においてもスケールアップが容易である。

## 論文内容要旨 (英文)

平成 18 年度入学 大学院博士後期課程

物質生産工学専攻 物質設計講座

学生番号 06522210

氏名 趙 潔



論文題目 Morphology Control of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-based Materials by Aqueous Solution

This paper mainly described the preparation methods of several kinds of morphologies of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-based materials, such as: Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles, CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> thin film and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> hollow microspheres, in aqueous solution. To obtain the nanoparticles with narrow size distribution or metal oxide or metal hydroxide deposited on surface of inorganic or organic substrates, the deposition rate of the target materials in the solution must be controlled. The deposition rate usually can be optimized by controlling the pH value of reaction system, the ion concentration in the starting solution and the reaction temperature. As the preparation process of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles, a new modified co-precipitation method which uses a half-permeable membrane to precipitate Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> in water under a constant pH, was put forwarded. The manipulation procedure of this method is very simple and can be used to scale-up production. To the synthesis of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> thin film and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> hollow spheres, the direct deposition method from an aqueous solution was adopted. Comparing with the vapor phase deposition method, the direct deposition method is more advantageous since it is possible to deposit metal oxide or hydroxide thin films on substrates with large dimensions and complicated shapes at low temperature without involving any energy-consuming equipment. Some kinds of deposition reaction can be applied to this technique: the deposition metal oxides by varying of valences of metal ions in aqueous solution, only increasing the pH value nearby the surfaces of substrates by catalysis reaction of urea-urease. In the process of the synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> hollow microspheres, the suspension polymerized polydivinylbenzene (PDVB) template was adopted.

The Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles were fabricated by hydrolyzing Fe<sup>2+</sup> and Fe<sup>3+</sup> ions with NaOH diffusing through a half-permeable membrane. The Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles, about 15nm in diameter, showed ferrimagnetism with very small coercivity and remanent magnetization. And the nanoparticles were combined with *Sphaerotilus natans*, a Gram-negative bacterium used in biosorption of heavy metal ions in water, to prepare a composite biosorbent.

The ferrimagnetic Co<sub>x</sub>Fe<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub> thin films have been prepared on glass substrates by a new aqueous solution-based sol-gel method without involving any organic additives or solvents. This process consists of deposition of precursor ( $\alpha$ -FeOOH) thin films in an aqueous solution,

adsorption of  $\text{Co}^{2+}$  on the precursor film and heat-treatment of the Co-bearing precursor film at 673K for 1h in a flow of 55%CO + 45%CO<sub>2</sub>.

Hollow Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> microspheres a few tens micrometers in diameter were fabricated by calcining iron hydroxide precipitated on spherical PDVB template with enzymatically supplied ammonia. Monophasic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> hollow spheres were obtained by calcining the precursor at 1073K for 1h in anequimolar mixed gas of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>.

(12pt シングルスペース 300 語程度)

## 別紙

専攻名	物質生産工学専攻	氏名	趙 潔
学位論文の審査結果の要旨			
<p>本論文は5章から構成されている。</p> <p>第1章では、<math>\text{Fe}_3\text{O}_4</math>の構造、性質およびさまざまな形態の材料の合成方法に関する調査研究の結果をまとめている。</p> <p>第2章では、<math>\text{Fe}_3\text{O}_4</math>ナノ粒子の新しい合成法を提案するとともに、<i>Sphaerotilus natans</i>との複合吸着材を作製し、その吸着特性を評価した。<math>\text{Fe}_3\text{O}_4</math>ナノ粒子の合成には、<math>\text{Fe}^{2+}</math>イオンと<math>\text{Fe}^{3+}</math>イオンの混合水溶液を加水分解する際に、半透膜を通して供給される水酸化物イオンを用いることにより、<math>\text{Fe}_3\text{O}_4</math>の生成初期から最後まで一定のpHを保てるように工夫をした。これにより、平均粒径15nmの、単分散のナノ粒子を得た。複合吸着材は重金属イオンの対して良好な吸着特性を示しただけでなく、繰り返し特性も良好で、かつ磁石で捕集可能なものであった。</p> <p>第3章では、有機溶媒を用いない新たなゾルゲル法を用いての<math>\text{Co}_{0.73}\text{Fe}_{2.27}\text{O}_4</math>の合成と評価について記した。この方法はまず前駆体である水酸化鉄の薄膜を作製し、それにコバルトイオンを吸着させた後に焼成を施す方法で、焼成の雰囲気制御によりコバルトフェライト特有の磁性を持つ薄膜を得た。</p> <p>第4章では数十<math>\mu\text{m}</math>の直径を持つ<math>\text{Fe}_3\text{O}_4</math>中空粒子の合成方法について記した。この合成方法は、ウレアーゼを内包したポリジビニルベンゼン中空テンプレートを作製し、これを尿素と鉄イオンを含む水溶液に浸し、テンプレートの表面に水酸化鉄を析出した後に焼成を施す方法である。テンプレートの粒径を制御することにより、中空粒子の直径を制御できることを明らかにした。</p> <p>第5章は全体の総括を記した。</p> <p>この学位論文は、下記の論文発表に基づいている。</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. "Preparation of <math>\text{Fe}_3\text{O}_4</math> Nanoparticles and Their Application to Composite Biosorbent" <i>J. Zhao, X.H. Guan, H. Unuma, Journal of the Ceramic Society of Japan, 115</i>[8] (2007) 475-478</li> <li>2. "Preparation of Cobalt Ferrite Thin Films by an Organic-Free, Aqueous Solution-Based Sol-Gel Method" <i>J. Zhao, X.H. Guan, H. Unuma, Journal of the Ceramic Society of Japan, 115</i>[3] (2007) 227-229</li> <li>3. "Ferrimagnetic Magnetite hollow Microspheres Prepared via Enzymatically Precipitated Iron Hydroxide on a Urease-bearing Polymer Template" <i>J. Zhao, Hironobu Sekikawa, Takahiro Kawai, H. Unuma, Journal of the Ceramic Society of Japan, 117</i> [3] (2009) in press.</li> </ol> <p>以上、博士学位論文として十分な内容を備えていると判断し、合格とする。</p>			
最終試験の結果の要旨			
<p>公聴会后、学位論文に関連した無機化学および材料科学分野の口頭試問を、20分にわたって行った。</p> <p>学位論文の背景となる基礎科学、材料の応用分野および将来展望などについて、十分な理解と考察がうかがえた。</p> <p>よって、最終試験は合格とする。</p>			