

## 論文の内容の要旨

専攻名 システム創成工学専攻

氏名 Md Shahadat Hossain

本論文は、低密度、高散乱性、高比表面積などの特徴を有する、内部に空洞を有する金属酸化物中空粒子の合成とその工学的応用について検討したものである。中空粒子合成方法としては、無機材料前駆体溶液の噴霧熱分解などのテンプレートフリー法と、鋳型を用いて中空構造を形成するテンプレート法に大別されるが、本論文では、均一なサイズの中空粒子が安定に得られるテンプレート法に着目した。有機材料をテンプレートとして用いる場合、中空粒子を得るためには、燃焼、溶媒による溶解などの方法で有機テンプレートを除去する必要があるが、燃焼時における有毒ガスの発生などの環境負荷に対する対応が必要である。本論文では、近年持続可能な炭素材料として注目されている各種糖類の水熱炭素化反応に注目し、この反応で得られる球状ナノ炭素材料を中空粒子合成のテンプレートとする、ヘマタイト( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ )、酸化亜鉛(ZnO)及び酸化亜鉛/亜鉛フェライト( $\text{ZnO}/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ )ナノコンポジットの3種類の金属酸化物中空粒子の合成について、糖類の選択、水熱反応条件や、酸化物焼成温度などの各種実験条件の検討を行い、最適な合成方法の確立について種々検討した結果をまとめたものである。得られた金属酸化物中空粒子のうち、ZnOについては、その光学特性を利用した光触媒としての有効性についての確認を行っている。

本論文は5章で構成されており、第2章から第5章に実施した研究内容を記載している。

第1章は序論であり、本研究で検討した金属酸化物である $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、ZnO、 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ の特徴、およびそれらのナノ材料をシェルとする中空粒子の特徴と機能、およびこれらの酸化物を光触媒として用いた場合の光触媒反応特性について既往の研究を紹介し、これらに対する本研究の特徴、目的と有効性を述べた。

第2章では、フルクトース由来の水熱炭素化ナノ粒子をテンプレートとする、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 中空粒子の合成と、その特性評価および熱的安定性に関して検討した。 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 前駆体である無水 $\text{FeCl}_3$ とフルクトースを含む水溶液をテフロン内壁ステンレス製耐圧容器に封入後、 $180^\circ\text{C}$ で16時間加熱後、水洗とエタノール洗浄、真空乾燥を順次行った後、 $500^\circ\text{C}$ で3時間焼成することより、目的とした $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 中空粒子を得た。 $180^\circ\text{C}$ 水熱合成試料と $500^\circ\text{C}$ 焼成試料のX線回折(XRD)測定より、 $180^\circ\text{C}$ 水熱合成試料ではコアの炭素材料由来のC(002)ピークのみが測定された一方で、 $500^\circ\text{C}$ 焼成試料では、C(002)ピークの消失と $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 由来のXRDパターンのみが観測された。また $500^\circ\text{C}$ 焼成試料の電界放出形走査電子顕微鏡(FE-SEM)、エネルギー分散型X線分析(EDX)および透過型電子顕微鏡(TEM)観察より、 $40\sim 50\text{ nm}$ 程度の $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 一次粒子凝集体で形成される $40\sim 150\text{ nm}$ 程度のシェル膜厚を持つ $400\sim 900\text{ nm}$ 程度の大きさの球状中空粒子が形成されていることを確認した。さらに、熱重量示差熱分析(TF-DTA)より、 $500^\circ\text{C}$ 焼成 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 中空粒子では室温から $1000^\circ\text{C}$ に至る幅広い温度領域で質量減少が見られず、また高温焼成実験結果から $700$

°C 焼成でも中空構造を保つことを明らかにした。この高い熱的安定性から、本論文で得られた  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 中空粒子はガスセンサや酸化鉄リチウムイオン2次電池電極材料などへの適用が可能であることを述べた。

第3章では、スクロース由来水熱炭素化テンプレートによるZnO中空粒子の合成と、その特性評価および光触媒としての適用可能性に関して検討した。前駆体である硝酸亜鉛六水和物 (Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O) とスクロースを含む水溶液を水熱加熱し得られた試料を洗浄、減圧乾燥後に600 °C で4時間焼成した。得られたZnO中空粒子は500nm程度の大きさで、40 nm 程度のZnO一次粒子の凝集からシェルが構成されていた。このZnO中空粒子を各種有機色素水溶液に分散させた後、400 W 高圧水銀ランプでUV光を照射した時の有機色素分解挙動を調べ、ZnO中空粒子が同等のサイズの一次粒子からなるZnO粉体よりも10%程度高い光触媒分解能を有することを示した。拡散反射スペクトル(DRS)測定から、ZnO中空粒子がその構造に起因するUV光に対する高い散乱性を有し、このことがZnO中空粒子が高い光触媒活性を持つ原因の一つとなり得ることを明らかにした。更に、繰り返し使用試験の結果から、粉末状ZnOに比べZnO中空粒子は回収が容易で反応系外への流出が大幅に抑制されることを明らかにし、実用性の面からのZnO中空粒子の有効性を示した。

第4章では、第2章および第3章と同様のテンプレート法によるZnO/ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ナノコンポジット中空粒子の合成と特性評価に関して検討した。無水FeCl<sub>3</sub>、Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O とスクロースを含む水溶液を出発原料としワンポット水熱合成、洗浄、乾燥後500 °C 焼成することで、500~2500 nm 程度の大きさの中空粒子が得られた。FE-SEM/EDX, XRD, XPS及びBET比表面積測定結果から、この中空粒子は前駆体水溶液中のFe/Zn比に対応した高純度のZnOとZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>のナノコンポジットシェルから構成され高い比表面積を有することを明らかにした。以上の結果から、ZnO/ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ナノコンポジット中空粒子が磁気分離可能な光触媒として利用可能であることを示した。

第5章は総括であり、本論文の成果をまとめると共に、本法で合成した各種中空粒子のドラッグデリバリーシステムや2次電池電極材料への展開などの今後の展望について記している。