

氏名（本籍）	天野 真聡（愛知県）
学位の種類	博士（工学）
学位記番号	甲第 255 号
学位授与の日付	令和 5 年 3 月 22 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
学位論文題目	六角板状酸化亜鉛粒子を基盤とした複合材料の調製とその物性
論文審査委員	(主査) 教授 橋本 和明 (副査) 教授 柴田 裕史 教授 五十嵐 香 教授 松澤 秀則 非常勤教員 小浦 節子

学位論文の要旨

六角板状酸化亜鉛粒子を基盤とした複合材料の調製とその物性

本論文は、アニオン界面活性剤存在下における水熱合成法で得られる六角板状酸化亜鉛(ZnO)粒子を基盤として、金微粒子(AuNPs)やハイドロキシアパタイト(HAp)との複合化によって高機能化を試みるとともに、それらの形成メカニズムや粒子径制御メカニズムについて記述したもので、全 5 章で構成されている。

第 1 章では、界面活性剤の基本的な物性や ZnO の形状制御に関する様々な研究を示し、本研究の背景について記した。

第 2 章では、結晶面の配向性に着目した ZnO 粒子の形状制御と、それに付随して変化する光触媒活性能についての検討について記した。酸化亜鉛の c 面は、他の結晶面と比較すると相対的な活性点が多いことが知られているため、c 面配向性を有する板状の酸化亜鉛粒子は高い光触媒活性能を発現することが知られている。我々は、アニオン界面活性剤存在下における水熱合成法にて、c 面配向性の著しく高い六角板状の酸化亜鉛粒子を合成することに成功した。酸化亜鉛の c 面に対してアニオン界面活性剤が吸着することで、c 軸方向への結晶成長が抑制され、ab 軸方向へと結晶成長が進行するため、板状の粒子は合成される。このとき、界面活性剤は酸化亜鉛粒子の結晶成長の方向を決定することから、結晶構造規定剤(Crystal-Growth-Agents)として作用することとなる。また、アニオン界面活性剤のアルキル鎖の鎖長や、濃度によって得られる粒子の形状に変化が現れることが分かった。特に、アルキル鎖を変化させることによって、粒子径に影響を及ぼすことが明らかとなった。これは、粒子表面に吸着する界面活性剤のアルキル鎖間に作用する van der

Waals 力が、アルキル鎖長によって異なるためである。メチレンブルー(MB)を用いた光触媒活性能の評価では、板状 ZnO 粒子は明らかに高い分解効率を示し、c 面配向性を獲得したことで光触媒活性能が向上したことが明らかとなった。

第 3 章では、可視光応答性を付与するために、AuNPs を複合化させた六角板状 ZnO 粒子の合成を行った。コロイド状の AuNPs とアニオン界面活性剤を ZnO 粒子の前駆溶液と混合し、水熱処理することで六角板状の AuNPs/ZnO 複合粒子を容易に合成することができた。また、AuNPs の添加量を増加させると、得られる六角板状複合粒子の粒子数が増加し、粒子径は減少することが明らかとなった。粒子径減少における AuNPs の添加効果として、前駆溶液中に存在する AuNPs が ZnO 粒子形成のための結晶核として作用したことが考えられる。TEM 像を見ると、AuNPs の添加量を増加させても、1 つの ZnO 粒子に複合化されている AuNPs が増加していなかったことから、核として作用していることを裏付けている。AuNPs 非存在下で得られる ZnO 粒子と比較して、AuNPs 存在下では結晶成長量に対する核発生量が多いと考えられるため、生成される粒子の大きさが減少したと考えられる。得られた AuNPs/ZnO 複合粒子の可視光照射下における光触媒活性能を MB の分解率から評価したところ、AuNPs を複合化させていない ZnO 粒子と比較すると高い活性効率を示すことが分かった。比表面積の値と MB の分解率を規格化したところ、ZnO 粒子と AuNPs 複合粒子では、光触媒活性能に大きな差がないことが明らかとなった。MB の吸着濃度が高すぎるため、MB の LUMO から ZnO の伝導帯に移動する励起電子の濃度が高いことが原因と考えられる。AuNPs を複合化させたことによる電荷分離効率の向上の効果以上に、MB を吸着させたことに起因する効果が光触媒活性能を向上させた。そこで、可視光域に吸収を持たない PEG2000 を用いて光触媒活性能を評価したところ、ZnO 粒子では可視光下で分解能を示さなかったのに対して、AuNPs/ZnO 複合粒子では可視光下で分解能を示した。このことから、AuNPs を ZnO に複合化させることで、可視光下においても光触媒活性能を発現する材料となることが分かった。

第 4 章では、アミノ酸やタンパク質などの生体関連分子に対して、分離・吸着・分解能を有する新規材料の開発を試み、HAp との複合化を検討した。生体適合性の高いバイオセラミックスとして知られる HAp は、結晶面および粒子形状に依存して生体関連分子に対する吸着特性が変化することが知られている。明治大学の相澤らは、柱状と板状の HAp では塩基性および酸性タンパク質に対する吸着特性が異なり、形状を変化させることで選択的な吸着特性を発現することを見出している。しかしながら、HAp の晶析反応速度は著しく速く、pH 調整のためにアンモニアなどを添加すると直ちに析出してしまうことから、花弁状や針状の結晶を形成してしまう。そのため、HAp と光触媒材料との複合化についての研究は数多く存在するが、複合粒子の合成において結晶面の配向性および形状を制御することは依然として困難である。HAp の形状を制御するためには、晶析反応速度の制御と、結晶成長が進行する適切な足場を選択する必要がある。そこで本研究では、六角板状 ZnO 粒子の表面を(3-アミノプロピル)トリエトキシシランで処理することで HAp の晶析反応の足場として用いた。さらに、晶析反応速度を制御するために、エチレンジアミン 4 酢酸とカルシウムイオンからなるキレートを用いた。これらの手法を複合し、リン酸イオンや水酸化物イオンが ZnO 粒子表面に吸着するとともに、キレートから徐々に溶出するカルシウムイオン

がリン酸イオンや水酸化物イオンと反応し HAp の結晶核の生成と結晶成長を ZnO 粒子の表面上に限定することが可能となった。ここで得られた HAp/ZnO 複合粒子は、c 面配向性を有することが明らかとなった。HAp/ZnO 複合粒子が発現する種々の機能についての検討を行った。まず、疑似体液(SBF)に対して新生骨誘導能を発現するかどうかを調査した。HAp/ZnO 複合粒子を SBF に 3 日間浸漬させたところ、粒子の表面に新たな HAp の層が形成することが分かった。これは ZnO 粒子を用いた場合では発現しない機能であった。次に、酸性アミノ酸(アスパラギン)と塩基性アミノ酸(アルギニン)に対する吸着特性について検討した。アスパラギンとアルギニンのどちらに対しても、HAp/ZnO 複合粒子は吸着特性を発現した。いずれのアミノ酸も等電点以上では吸着しなかったことから、吸着に寄与するのは HAp/ZnO 複合粒子と種々のアミノ酸との静電的相互作用であることが示唆された。さらに、アミノ酸が吸着している HAp/ZnO 複合粒子に紫外光を照射したところ、アミノ酸が分解されていることが分かった。このことから、HAp/ZnO 複合粒子がアミノ酸に対する吸着特性だけでなく、光触媒活性を発現することが明らかとなった。

第 5 章では、第 2-4 章までの結果を基に、本研究の総括を記した。

審査結果の要旨

本論文は、アニオン界面活性剤存在下における水熱合成法で得られる六角板状酸化亜鉛(ZnO)粒子を基盤として、金微粒子(AuNPs)やハイドロキシアパタイト(HAp)との複合化によって高機能化を試みるとともに、それらの形成メカニズムや粒子径制御メカニズムについて記述したもので、全 5 章で構成されている。

第 1 章では、界面活性剤の基本的な物性や ZnO の形状制御に関する様々な研究を示し、本研究の背景を記した。

第 2 章では、結晶面の配向性に着目した ZnO 粒子の形状制御と、それに付随して変化する光触媒活性性能についての検討を記した。著者らは、アニオン界面活性剤存在下における水熱合成法にて、c 面配向性の著しく高い六角板状の酸化亜鉛粒子を合成することに成功した。酸化亜鉛の c 面に対してアニオン界面活性剤が吸着することで、c 軸方向への結晶成長が抑制され、ab 軸方向へと結晶成長が進行するため、板状の粒子は合成される。このとき、界面活性剤は酸化亜鉛粒子の結晶成長の方向を決定することから、結晶構造規定剤(Crystal-Growth-Agents)として作用することとなる。また、アニオン界面活性剤のアルキル鎖の鎖長や、濃度によって得られる粒子の形状に変化が現れることが分かった。特に、アルキル鎖を変化させることによって、粒子径に影響を及ぼすことが明らかとなった。これは、粒子表面に吸着する界面活性剤のアルキル鎖間に作用する van der Waals 力が、アルキル鎖長によって異なるためである。メチレンブルー(MB)を用いた光触媒活性性能の評価では、板状 ZnO 粒子は明らかに高い分解効率を示し、c 面配向性を獲得したことで光触媒活性性能が向上したことが明らかとなった。

第 3 章では、可視光応答性を付与するために、AuNPs を複合化させた六角板状 ZnO 粒子の合

成を行った。コロイド状の AuNPs とアニオン界面活性剤を ZnO 粒子の前駆溶液と混合し、水熱処理することで六角板状の AuNPs/ZnO 複合粒子を容易に合成することができた。また、AuNPs の添加量を増加させると、得られる六角板状複合粒子の粒子数が増加し、粒子径は減少することが明らかとなった。TEM 像を見ると、AuNPs の添加量を増加させても、1 つの ZnO 粒子に複合化されている AuNPs が増加していなかったことから、核として作用していることを裏付けている。AuNPs 非存在下で得られる ZnO 粒子と比較して、AuNPs 存在下では結晶成長量に対する核発生量が多いと考えられるため、生成される粒子の大きさが減少したと考えられる。得られた AuNPs/ZnO 複合粒子の可視光照射下における光触媒活性を MB の分解率から評価したところ、AuNPs を複合化させていない ZnO 粒子と比較すると高い活性効率を示すことが分かった。MB の吸着濃度が高すぎるため、MB の LUMO から ZnO の伝導帯に移動する励起電子の濃度が高いことが原因と考えられる。AuNPs を複合化させたことによる電荷分離効率の向上の効果以上に、MB を吸着させたことに起因する効果が光触媒活性を向上させた。そこで、可視光域に吸収を持たない PEG2000 を用いて光触媒活性を評価したところ、ZnO 粒子では可視光下で分解能を示さなかったのに対して、AuNPs/ZnO 複合粒子では可視光下で分解能を示した。このことから、AuNPs を ZnO に複合化させることで、可視光下においても光触媒活性を発現する材料となることが分かった。

第 4 章では、アミノ酸やタンパク質などの生体関連分子に対して、分離・吸着・分解能を有する新規材料の開発を試み、HAp との複合化を検討した。HAp の晶析反応速度は著しく速く、pH 調整のためにアンモニアなどを添加すると直ちに析出してしまうことから、花卉状や針状の結晶を形成してしまう。そのため、HAp と光触媒材料との複合化についての研究は数多く存在するが、複合粒子の合成において結晶面の配向性および形状を制御することは依然として困難である。HAp の形状を制御するためには、晶析反応速度の制御と、結晶成長が進行する適切な足場を選択する必要がある。そこで本研究では、六角板状 ZnO 粒子の表面を(3-アミノプロピル)トリエトキシシランで処理することで HAp の晶析反応の足場として用いた。さらに、晶析反応速度を制御するために、エチレンジアミン 4 酢酸とカルシウムイオンからなるキレートを用いた。これらの手法を複合し、リン酸イオンや水酸化物イオンが ZnO 粒子表面に吸着するとともに、キレートから徐々に溶出するカルシウムイオンがリン酸イオンや水酸化物イオンと反応し HAp の結晶核の生成と結晶成長を ZnO 粒子の表面上に限定することが可能となった。ここで得られた HAp/ZnO 複合粒子は、c 面配向性を有することが明らかとなった。HAp/ZnO 複合粒子が発現する種々の機能についての検討を行った。まず、疑似体液(SBF)に対して新生骨誘導能を発現するかどうかを調査した。HAp/ZnO 複合粒子を SBF に 3 日間浸漬させたところ、粒子の表面に新たな HAp の層が形成することが分かった。これは ZnO 粒子を用いた場合では発現しない機能であった。次に、酸性アミノ酸(アスパラギン)と塩基性アミノ酸(アルギニン)に対する吸着特性について検討した。アスパラギンとアルギニンのどちらに対しても、HAp/ZnO 複合粒子は吸着特性を発現した。いずれのアミノ酸も等電点以上では吸着しなかったことから、吸着に寄与するのは HAp/ZnO 複合粒子と種々のアミノ酸との静電的相互作用であることが示唆された。さらに、アミノ酸が吸着し

ている HAp/ZnO 複合粒子に紫外光を照射したところ、アミノ酸が分解されていることが分かった。このことから、HAp/ZnO 複合粒子がアミノ酸に対する吸着特性だけでなく、光触媒活性性能を発現することが明らかとなった。

第 5 章では、第 2~4 章までの結果を基に、本研究の総括を記した。

以上、本論文は、アニオン界面活性剤存在下における水熱合成法で得られる六角板状酸化亜鉛 (ZnO) 粒子を基盤として、金微粒子 (AuNPs) やハイドロキシアパタイト (HAp) との複合化によって高機能化をはかるとともに、それらの形成メカニズムや粒子径制御メカニズム、さらには発展応用について重要な知見を得たものとして価値ある業績であると認める。したがって、学位申請者の天野真聡は博士(工学)の学位を得る資格があると認める。