

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	高分子フォトニック結晶を用いた金属イオン分析システムの開発
Title(English)	
著者(和文)	佐賀要
Author(English)	Kaname Saga
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第11193号, 授与年月日:2019年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:塚原 剛彦,大貫 敏彦,竹下 健二,吉田 克己,鷹尾 康一郎
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第11193号, Conferred date:2019/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

論文審査の要旨及び審査員

報告番号	甲第	号	学位申請者氏名	佐賀 要		
		氏名	職名		氏名	職名
論文審査 審査員	主査	塚原 剛彦	准教授	審査員	吉田 克己	准教授
	審査員	大貫 敏彦	教授			
		竹下 健二	教授			
		鷹尾 康一朗	准教授			

論文審査の要旨 (2000 字程度)

本論文は、「高分子フォトニック結晶を用いた金属イオン分析システムの開発」と題し、6章より構成されている。

第1章「序論」では、原子力関連施設の廃止措置に伴い発生する放射性廃棄物の保管管理・処理処分における化学分析の重要性について概説すると共に、既存の分離分析法に付随する課題を指摘している。その上で、ナノ粒子と感応性高分子ゲルから成る高分子フォトニック結晶は、標的金属イオンに応じて反射光波長を変化させることができるため、迅速・簡便な金属イオン分析法になり得ることを述べ、高分子フォトニック結晶の作製、物性解明及び分離分析性能の評価を行うという本研究の意義と目的を示している。

第2章「Poly(NIPAAm)を基材とするコア・シェルナノ粒子の合成と特性評価」では、ポリスチレン(PS)をコアに、poly[N-isopropylacrylamide] (poly(NIPAAm))ハイドロゲルをシェルに持つコア・シェルナノ粒子をエマルジョンラジカル重合法で合成すると共に、コア・シェルナノ粒子の温度及びアニオン効果について解析している。その結果、温度上昇に伴うpoly(NIPAAm)コアの収縮によって、粒子径は20℃で390 nmから40℃で280 nmまで減少し、アニオン添加によっても変化することを見出している。また、0.5 M 各種アニオンを含む水溶液中におけるコア・シェルナノ粒子の下限臨界溶液温度(LCST: Lower Critical Solution Temperature)は、 $\text{SCN}^- (42^\circ\text{C}) > \text{Br}^- (35^\circ\text{C}) > \text{NO}_3^- (34^\circ\text{C}) > \text{Cl}^- (30^\circ\text{C}) > \text{CH}_3\text{COO}^- (26^\circ\text{C})$ の順に低温側へシフトし、水の水素結合の強さの指標であるホフマイスター系列に従うことを明らかにしている。

第3章「オンチップ Close-Packed 高分子フォトニック結晶を用いたアニオン分析」では、コア・シェルナノ粒子をマイクロ化学チップ上に集積化した最密充填型高分子フォトニック結晶の開発と、それによるアニオン分析を実施している。乾燥状態では青色を呈する高分子フォトニック結晶に蒸留水を通過すると、コア・シェルナノ粒子が速やかに膨潤して赤色に変化するが、各アニオン溶液を通過させると、アニオンの種類と濃度に応じて異なる色に変化することを見出している。反射光測定の結果、蒸留水の波長777 nmに対し、ホフマイスター系列に従って $\text{SCN}^- (774 \text{ nm}) > \text{Br}^- (758 \text{ nm}) > \text{NO}_3^- (760 \text{ nm}) > \text{Cl}^- (736 \text{ nm}) > \text{CH}_3\text{COO}^- (697 \text{ nm})$ の順に低波長側へシフトすることを明らかにしている。分析に必要な試料体積は数10 nL、反応時間は数分であり、極微量で迅速なアニオン分析法に成り得ることを実証している。

第4章「オンチップ Non-Close-Packed 高分子フォトニック結晶フィルムを用いた金属イオンセンシング」では、シリカナノ粒子とポリアクリル酸ゲルから成る非最密充填型高分子フォトニック結晶フィルム(AAcフィルム)を作製すると共に、それを用いた金属イオンセンシングを実施している。光重合によりポリアクリルアミド(AA)を主鎖とする高分子フォトニック結晶フィルム(AAフィルム)を合成した後、AAフィルムを所定時間NaOH溶液に含浸させてアミド基を加水分解することで、ポリアクリル酸を主鎖とするAAcフィルムへ転換させることに成功している。金属イオン溶液(50 μM)をAAcフィルムに滴下したところ、酸素ドナーを有するポリアクリル酸とランタノイド(La^{3+} , Lu^{3+})が選択的に配位することによりゲル体積が急激に収縮し、反射光波長のシフト量は、 $\text{Cs}^+ (0 \text{ nm}) < \text{Sr}^{2+} (50 \text{ nm}) \ll \text{La}^{3+} (199 \text{ nm}) < \text{Lu}^{3+} (203 \text{ nm})$ の順に大きくなることを見出している。このAAcフィルムは100 nMの検出限界を有し、定量下限は10 μM 、試料量は最小40 nLであることから、金属イオンセンサーとして十分な性能を有していることを明らかにしている。

第5章「Poly(NIPAAm)を利用した無廃棄物型水系溶媒抽出法の開発と評価」では、poly(NIPAAm)の相転移現象を用いて水溶液中から直接ランタノイド(Ln)・アクチノイド(An)を抽出分離する手法の開発と抽出特性の評価を行っている。Ln (=La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, and Lu)及びAn (=Am, Cm)を含む模擬使用済燃料廃液に、poly(NIPAAm)と疎水性抽出剤(N,N,N',N'-tetraoctyldiglycolamide (TODGA)又は2-ethylhexyl基を有するdiamideamine (ADAAM(EH)))を投入・攪拌した後、40℃に昇温してpoly(NIPAAm)相転移を進行させることにより、Ln-TODGA又はLn/An-ADAAM(EH)錯体を内包したpoly(NIPAAm)ゲルとして回収することに成功している。回収前後の溶液中の各金属イオン濃度をICP-MS及び α 線測定装置で測定し、抽出率を求めた結果、全てのLnはほぼ100%、Amは65%、Cmは30%抽出されることを見出している。また、 ^1H 及び ^{13}C -NMR測定により、Ln-TODGA及びLn-ADAAM(EH)の分子構造は、Ln : TODGA又はADAAM = 1 : n (n = 1 ~ 3)のイオン対錯体としてpoly(NIPAAm)ゲル状に吸着されることを明らかにしている。

第6章「結論」では、各章において得られた結果を総括し、本論文の結論としている。

これを要するに、本論文は金属イオン選択能を有する機能性ポリマーゲルと無機ナノ粒子とから成る高分子フォトニック結晶を創製すると共に、ポリマーゲルの相転移現象に基づく水系廃液からの金属イオン直接分離法と組み合わせることで、極微量、簡便、低廃棄物な新しい金属イオン分離分析システムを開発しており、工学上及び工業上貢献するところが大きい。よって本論文は、博士(工学)の学位論文として十分価値あるものと認められる。

注意: 「論文審査の要旨及び審査員」は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。