

氏 名	ツェデブ ニンジェバドガル Tsedev Ninjbadgar
学位(専攻分野)	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	理 博 第 2829 号
学位授与の日付	平成 16 年 5 月 24 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	理 学 研 究 科 化 学 専 攻
学位論文題目	Polymer Coated γ -Fe ₂ O ₃ Nanoparticles: Synthesis and Physical Properties (高分子被覆化 γ -Fe ₂ O ₃ ナノ微粒子: 合成及び物性)
論文調査委員	(主 査) 教 授 高 野 幹 夫 教 授 島 川 祐 一 教 授 梅 村 純 三

論 文 内 容 の 要 旨

近年、ナノスケール領域における材料設計が大きな注目を集めており、様々な機能性ナノ構造体が設計・合成されている。特に無機材料と有機材料がナノスケールで複合化された無機/有機ナノ複合材料は、無機および有機物質に固有の優れた性質の複合化による新奇な性質の発現が期待され、盛んに研究されている。本論文は、 γ -Fe₂O₃ ナノ微粒子のコアおよび poly (methyl methacrylate) (PMMA) のシェルからなる無機/高分子-コア/シェル型ナノ微粒子に関する研究をまとめたものであり、全5章からなる。

第1章は序論であり、鉄(III)酸化物、磁性ナノ微粒子の磁気的性質、および磁性ナノ微粒子の表面修飾方法に関する解説が述べられている。また、磁性ナノ微粒子を含む無機/有機ナノ複合材料に関する既往の研究を概説し、本研究の目的と論文の概要がまとめられている。

第2章では実験手法に関して述べられている。カプリル酸被覆化 γ -Fe₂O₃ ナノ微粒子および γ -Fe₂O₃/PMMA-コア/シェル型ナノ微粒子の合成方法、および試料の物性測定に用いた手法に関してまとめられている。

第3章では、 γ -Fe₂O₃/PMMA-コア/シェル型ナノ微粒子の前駆体であるカプリル酸被覆化 γ -Fe₂O₃ ナノ微粒子(直径 4nm)の溶液法による合成、および構造と磁性を評価した結果がまとめられている。調製されたカプリル酸被覆化 γ -Fe₂O₃ ナノ微粒子は、磁気的に無秩序な表面相が存在するがカプリル酸で均一かつ緻密に被覆されているため、極めて低い磁気異方性を示すことを明らかにしている。

第4章では、 γ -Fe₂O₃/PMMA-コア/シェル型ナノ微粒子の合成および物性に関して検討している。リガンド交換反応によりカプリル酸被覆化 γ -Fe₂O₃ ナノ微粒子の表面に原子移動ラジカル重合(ATRP)法の開始部位(CDS)を導入し、続いてメチルメタクリレートの ATRP を行うことにより γ -Fe₂O₃/PMMA-コア/シェル型ナノ微粒子を合成する新しい方法を確立している。また、カプリル酸、CDS および PMMA で被覆された γ -Fe₂O₃ ナノ微粒子の磁気特性を比較することにより、コアである γ -Fe₂O₃ ナノ微粒子の磁気特性に有機物シェル層が及ぼす影響を明らかにしている。

第5章では、 γ -Fe₂O₃/PMMA-コア/シェル型ナノ微粒子の熱的性質に関して検討している。 γ -Fe₂O₃ ナノ微粒子の存在により PMMA シェル層の熱分解反応が大きく促進されることを明らかにしている。また、 γ -Fe₂O₃ ナノ微粒子の α -Fe₂O₃ 相への相転移反応は、PMMA シェル層の存在による粒成長の阻害により顕著に抑制されることも見いだしている。

論 文 審 査 の 結 果 の 要 旨

近年、ナノスケール領域における材料設計が大きな注目を集めており、様々な機能性ナノ構造体が設計・合成されている。特に無機材料と有機材料がナノスケールで複合化された無機/有機ナノ複合材料は、無機および有機物質に固有の優れた性質の複合化による新奇な性質の発現が期待され、盛んに研究されている。本論文は、 γ -Fe₂O₃ ナノ微粒子のコアおよび poly (methyl methacrylate) (PMMA) のシェルからなる無機/高分子-コア/シェル型ナノ微粒子に関する研究をまと

めたものであり、全5章からなる。第1章では研究の背景および目的が、また第2章では試料の合成方法および物性測定方法が述べられている。第3章、第4章および第5章では、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{PMMA}$ -コア/シェル型ナノ微粒子の合成および物性測定に関する結果が述べられており、その詳細は下記である。

第3章では、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{PMMA}$ -コア/シェル型ナノ微粒子の前駆体であるカプリル酸被覆化 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ナノ微粒子（直径4nm）を溶液合成法により調製し、その磁気特性を評価している。調製された $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ナノ微粒子は、磁氣的に無秩序な表面相が存在するがカプリル酸で均一かつ緻密に被覆されているため、極めて低い磁気異方性を示すことを明らかにしている。

第4章では、リガンド交換反応によりカプリル酸被覆化 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ナノ微粒子の表面に原子移動ラジカル重合（ATRP）法の開始部位（CDS）を導入し、続いてメチルメタクリレート（MMA）のATRPを行うことにより $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{PMMA}$ -コア/シェル型ナノ微粒子を合成する新しい方法を確立している。また、性質が異なる有機物シェル層（カプリル酸、CDS および PMMA）で被覆された $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ナノ微粒子の磁気特性を比較することにより、コアである $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ナノ微粒子の磁気特性に有機物シェル層が及ぼす影響を明らかにしている。

第5章では、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{PMMA}$ -コア/シェル型ナノ微粒子の熱的性質を検討し、PMMA シェル層の熱分解反応が $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ナノ微粒子の存在により大きく促進されることを明らかにしている。また、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ナノ微粒子の $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 相への相転移反応は、PMMA シェル層の存在による粒成長の阻害により顕著に抑制されることも見いだしている。

本論文で得られた主な結果は下記である。(i)リガンド交換反応および ATRP を併用する新しい無機/高分子-コア/シェル型ナノ微粒子の合成方法を開発し、この手法を用いて $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{PMMA}$ -コア/シェル型ナノ微粒子の合成に成功した。(ii)性質の異なる有機物のシェル層（カプリル酸、CDS および PMMA）がコアである $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ナノ微粒子の磁気特性に与える影響を明らかにした。(iii) $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ナノ微粒子が PMMA の熱分解反応を促進することを見いだした。これらは、無機/有機-コア/シェル型ナノ微粒子の新規開発とその物性制御に関して重要な寄与を含んでいるといえる。

このように本論文の学問的意義は大きく、本論文は博士（理学）の学位論文として価値あるものとして認める。また、論文内容とそれに関連した試問を行った結果、合格と認めた。