

論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称	博 士 (理 学)	氏名	BANGUN SATRIO NUGROHO
学位授与の要件	学位規則第 4 条第①・2 項該当		
論文題目			
<p>Synthesis, Properties of Graphene Oxide, Graphene Oxide Quantum Dots, and Its Composite: A Cesium Detector for Environmental Monitoring</p> <p>(酸化グラフェン、酸化グラフェン量子ドット、その複合体の合成と性質：環境モニタリングのためのセシウム検出器)</p>			
論文審査担当者			
主 査	教 授	中島 覚 (自然科学研究支援開発センター)	
審査委員	教 授	井上 克也	
審査委員	教 授	水田 勉	
審査委員	教 授	石坂 昌司	
〔論文審査の要旨〕			
<p>2011 年 3 月に発生した東京電力福島第一原子力発電所の事故では、環境中に大量の放射性物質が放出された。その中でも ^{137}Cs は大量に放出され、30.2 年と長い半減期を持つために、それが環境中で移行して飲み水の中に混入する可能性がある。この ^{137}Cs を吸着する材料は既に知られているが、新たな材料を開拓することは重要である。また新たに ^{137}Cs を検出できる材料の開発も重要である。これらの研究は化学が貢献できるところであり、また、放射線災害復興を推進するフェニックスリーダー育成プログラムにとって重要な研究課題である。</p> <p>酸化グラフェン (GO) は表面やエッジに水酸基やカルボキシル基などの官能基を多く持つためこれを用いることとした。さらにドーソン型ポリオキソメタラート (POM) やセシウムグリーン ($\text{C}_{32}\text{H}_{33}\text{NO}_8$) と GO とのナノ複合体を用いてセシウムの吸着や検出の検討を行った。</p> <p>酸化グラフェンは修正 Hummers 法を用いて合成した。酸化の進め方の違いにより、炭素の割合が多い酸化グラフェンと炭素の割合が少ない酸化グラフェンを作り分けることができた。これらの酸化グラフェンとドーソン型 POM を混合することにより複合体 (GO-POM 複合体) を合成した。TEM eds で W, O, C の元素の分布を観察することにより均一なナノ複合体となっていることを確認した。</p> <p>GO、POM、GO-POM 複合体を用いて塩化セシウム (CsCl) の吸着試験を行った。GO、POM とも CsCl を吸着するが、GO-POM 複合体では吸着量が GO、POM 単独よりも増加することが分かった。また GO に CsCl を吸着すると凝集が起きることを観察した。また SEM 測定より、CsCl と考えられる粒が生じていた。CsCl の吸着後、GO 及び GO-POM の TEM 観察を行った。黒色のスポットが観測され、eds よりセシウムの存在が認められた。電子線照射による直接還元の結果生成し、セシウムのクラスターであると考えられる。粉末 X 線回折測定を行った。低角度側に観測された回折がセシウムを吸着すると消え、ハローパターンが観測されるようになった。これはセシウムを吸着すると結晶性が悪くなってアモ</p>			

ルファス状になったためと考えられた。また、ラマンスペクトルの 2D バンドがセシウム吸着により変化した。

次に GO とセシウムグリーン (CG) のナノ複合体の研究を行った。

まず GO を用いて GO 量子ドット (GOQDs) を合成した。用いた GO は炭素の割合が低いものを用いた。TEM 観察により GO はしわが寄った形状をしており、それらが重なり合っていた。この GO に NaOH 水溶液を加えて還流を行った。TEM 観察により、GO 上に数 nm サイズの酸化デブリと呼ばれるものが観察された。これが GOQDs であり、厚さは AFM 測定により 1.5 nm~2.0 nm 程度であった。

吸収スペクトルを測定した。GOQDs は 800 nm から 200 nm にかけてブロードな吸収を示し、205 nm にピークを、そして 270 nm と 330 nm にショルダー (吸収) を持っていた。

GOQDs の発光スペクトルを測定した。発光強度は酸性条件下と塩基性条件下で異なっていた。すなわち酸性条件下では強度が強く、塩基性条件下では強度が弱かった。これは既に報告されているプロトン化、脱プロトン化、あるいはエポキシ化と関係している。また塩基性から酸性に変えると発光位置も 435 nm から 454 nm へシフトした。

GOQDs-セシウムグリーン(CG)複合体の発光スペクトルを測定した。酸性条件下では構成成分の足し合わせの発光スペクトルを示したが、塩基性条件下では強度が大変強くなった。酸性条件下では、GOQDs と CG の物理的な混合物と考えられたが、塩基性条件下では GOQDs と CG の間に化学結合が形成されていると考えられた。

CsCl 水溶液を用いて GOQDs 及び GOQDs-CG 複合体の Cs 吸着実験を酸性条件下で行った。まず、GOQDs に Cs を加えていくと発光強度が徐々に減少した。GOQD:CG が 5:1 の複合体 (複合体-51) では、発光強度が Cs 量の増加とともに増加した。GOQD:CG が 8:1 の複合体 (複合体-81) でも同様の実験を行った。最初 Cs を加えた時は発光強度が少し減少したが、Cs 量を増加させると発光強度が増加した。これは、複合体-81 では複合体-51 よりも GOQDs の割合が高いために GOQDs による発光強度が減少したが、さらに増加すると複合体の効果が顕著に出たために発光強度が増大したと考えられた。TEM eds 測定により、Cs が強く観測されたが、Cl の強度が弱かった。

塩基性条件下で GOQDs 及び GOQDs-CG 複合体の Cs 吸着実験を行った。すべての場合で、セシウムを加えていくと発光強度が減少することが分かった。

比較のために K^+ 、 Sr^{2+} の吸着実験を行った。酸性条件下、 K^+ の添加とともに発光強度は減少した。酸性条件下、 Sr^{2+} を添加すると最初発光強度は増加し、さらに加えると減少した。塩基性条件下では K^+ 、 Sr^{2+} とも同様に発光強度が減少した。特に Sr^{2+} において顕著でより強固な錯体が形成されたと考えられた。

セシウム金属のナノ粒子の生成機構について考察した。得られたナノ粒子を TEM 観察すると eds で Cs と Cl が 1:1 の強度で観測された。これにさらに電子線を照射するとナノ粒子の動きが観測された。長時間照射後の eds 測定では Cl が観測されず、Cs 金属が得られた。これは電子線照射による直接還元の結果である。

このように、セシウムの吸着と検出の観点から、GO 及び GO-POM 複合体、GOQDs-CG 複合体に関する物質研究を行った。

以上、審査の結果、本論文の著者は博士 (理学) の学位を授与される十分な資格があるものと認める。

公表論文

1. **Bangun Satrio Nugroho**, Muh Nur Khoiru Wihadi, Fabian Grote, Siegfried Eigler, Satoru Nakashima, “Potentiality of graphene oxide and polyoxometalate as radionuclide adsorbent to restore the environment after Fukushima disaster: A mini review”, *Indones. J. Chem.*, **21** (3), 776-786 (2021).
2. **Bangun Satrio Nugroho**, Akane Kato, Chie Kowa, Tomoya Nakashima, Atsushi Wada, Muh Nur Khoiru Wihadi, Satoru Nakashima, “Exploration of Cs trapping phenomenon by combining graphene oxide with $K_6P_2W_{18}O_{62}$ as Nanocomposite”, *Materials*, **14**, 5577 (2021).
3. **Bangun Satrio Nugroho** and Satoru Nakashima, “Improvement of Cs detection performance and formation of CsCl and Cs nanoparticles by tuning graphene oxide quantum dot-based nanocomposite”, *RSC Adv.*, **12**, 19667-19677 (2022).