

| | | | |
|-----------|---|--------|-------|
| 氏名 | Feng Gao | | |
| 学位の種類 | 博士（工学） | | |
| 学位記番号 | 総博甲第121号 | | |
| 学位授与年月日 | 平成29年9月22日 | | |
| 学位授与の要件 | 学位規則第4条第1項 | | |
| 文部科学省報告番号 | 甲第601号 | | |
| 学位論文題目 | Synthesis of hydroxyapatite-based nanocomposites and their application in electrochemical sensors (水酸アパタイトを基盤としたナノ複合体の合成および電気化学センサーへの応用) | | |
| 論文審査委員 | 主査 | 島根大学教授 | 田中 秀和 |
| | | 島根大学教授 | 小俣 光司 |
| | | 島根大学教授 | 半田 真 |

論文内容の要旨

Electrochemical sensors are a type of modern devices that can effectively transform the molecule recognition events into the detectable electronic signals. Due to their advantages of remarkable detectability, experimental simplicity and low cost, they have found a number of interesting applications in the areas of environmental, industrial, food and clinical analyses. With the development of nanoscience and nanotechnology, it is found that the reasonable incorporation of nanomaterials into electrochemical sensors can greatly enhance the analytical performance of the sensors. Hydroxyapatite (HAp) is a calcium phosphate similar to the human hard tissues in morphology and composition, and the nanosized HAp presents some outstanding properties like good biocompatibility, high stability, rich active sites, and so on, which enable it can be served as an excellent nanomaterial for electrochemical sensing application. In this thesis, the nanosized HAp and its composites with carbon nanotubes (CNTs) and graphene were synthesized, and then be utilized as electrochemical sensing materials for the selective and sensitive determination of heavy metal ions, drug molecule of luteolin, and industrial pollutant of hydrazine. The thesis consists of 5 chapters, the abstracts of each chapter are mentioned as follows.

Chapter 1: The brief introduction of electrochemistry; calcium hydroxyapatite; carbon material were described. Moreover, some questions of the previous studies were pointed out and the significance and purpose of this study were stressed.

Chapter 2: The uniform rod-like HAp particles were synthesized through a simple wet method, which was characterized by X-ray diffraction (XRD), Fourier-transform infrared (FTIR) and transmission electron microscopy (TEM). The composite of HAP-Nafion was then prepared and used as a matrix for simultaneous determination of Hg^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} and Cd^{2+} by differential pulse anodic stripping voltammetry (DPASV). The good dispersibility, large specific surface area, rich active sites, and strong

adsorption property of the composite contributed to the enhanced stripping signals of the four heavy metal ions. Under the optimized experimental conditions, the calibration curves for Hg^{2+} covered two linear ranges from 0.1 to 1.0 μM and from 3.0 to 10.0 μM . For Cu^{2+} , Pb^{2+} and Cd^{2+} , the linear calibration curves ranged from 0.1 μM to 10.0 μM . Based on a signal-to-noise ratio characteristic of 3, the detection limits of Hg^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} and Cd^{2+} were estimated to be 0.030 μM , 0.021 μM , 0.049 μM and 0.035 μM , respectively. The developed method was also utilized for the detection of Hg^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} and Cd^{2+} in real water samples, and satisfactory results were obtained.

Chapter 3: A nanocomposite of HAp-CNT was synthesized by in-situ transformation of CNT-calcium phenyl phosphate (CaPP) with the assist of enzyme such as alkaline phosphatase at $\text{pH} = 9$ and 37°C . The nanocomposite was characterized by XRD, FTIR and TEM. Then the HAp-CNT was cast onto a glassy carbon electrode (GCE) and used as a sensing platform for the electrochemical determination of luteolin. The electrochemical experiments indicated that the HAp-CNT modified GCE (HAp-CNT/GCE) could greatly enhance the electrochemical response of luteolin. A series of experimental parameters including the type and pH value of supporting electrolyte, accumulation time and accumulation potential were optimized. The electrochemical parameters such as electron transfer rate constant and electron transfer coefficient of luteolin at the HAp-CNT/GCE were also investigated. Under the optimal conditions, the reduction peak currents presented a good linear relationship with the concentration of luteolin in the range of 4.0×10^{-7} to 1.2×10^{-5} M. The detection limit was estimated to be 8.0×10^{-8} M.

Chapter 4: Chemical reduction and thermal treatment are the most promising approaches for large-scale synthesis of graphene. However, the toxic/hazardous reducing agents or large energy consumption are necessary for these two methods. In this work, it is unexpectedly found that, the in-situ growth of HAp on graphene oxide (GO) under a moderate temperature (85°C) can effectively trigger the reduction of GO, which is testified by XRD, FTIR, electronic adsorption spectra, Raman spectroscopy and electrochemistry. Such a reduction process needs neither extra reducing agents nor high-temperature thermal treatment. The TEM experiment further demonstrates that the rod-like HAp nanoparticles are uniformly attached on the surface of reduced GO (rGO) to form the composite. Electrochemical sensing assays show that the synthesized HAp-rGO nanocomposite presents excellent electrocatalytic capacity for the oxidation of a toxic reducing agent of hydrazine. Based on this, an electrochemical sensor for hydrazine detection was developed, which displays outstanding performance in the index of low fabrication cost, short response time (~ 2 s), wide linear range (2.50×10^{-6} M $\sim 1.16 \times 10^{-3}$ M), low detection limit (4.27×10^{-7} M), and good selectivity. When the sensor was utilized for detection of hydrazine in real water samples of industrial wastewater satisfactory results were achieved.

Chapter 5: Conclusions and scope of these studies were described.

論文審査結果の要旨

本論文は、高い生体親和性を有する水酸アパタイト (HAp) を基盤として、Nafion イオン交換膜や還元型酸化グラフェン、カーボンナノチューブのような高比表面積・高伝導率もつ炭素材料とのナノ複合体を合成し、その構造、粒子形態、物性を評価し、さらに、得られたナノ複合体を用いて電気化学センサーを作製し、水中の重金属イオンやルテオリン、ヒドラジンの高感度検出を試みた研究を纏めたものであり、5章からなっている。

第1章では、概略紹介として、本研究の背景・意義・目的 (電気化学と電気化学センサーの原理、HAp および炭素材料 (カーボンナノチューブ、グラフェン) の構造、物性、合成方法、これ

らの複合化，電気化学センサーへの応用とその問題点，研究課題とその解決法など）が述べられている。

第2章は，湿式法により形成した棒状 HAp ナノ粒子とイオン交換膜の一種である Nafion とのナノ複合体を調製し，これを用いた重金属 (Hg^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+}) の同時高感度検出のための電気化学センサーの開発を行った研究結果を纏めている。調製したセンサーは，いずれの重金属イオンも $0.1\sim 10.0\ \mu\text{M}$ の範囲で検出でき，その検出限界は Hg^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} でそれぞれ $0.030\ \mu\text{M}$, $0.021\ \mu\text{M}$, $0.049\ \mu\text{M}$, $0.035\ \mu\text{M}$ であった。また，従来のセンサーと比べ，感度が大幅に向上している。これらの結果は，開発したセンサーは環境水中の重金属イオンの高感度定量分析に有用であることを示唆している。

第3章は，カーボンナノチューブ表面に固定化したフェニルリン酸カルシウムを酵素の一種であるアルカリホスホターゼを用い， 37°C で加水分解することで HAp-カーボンナノチューブナノ複合体を合成し，これをフラボノイドの中でも抗がん作用があることが知られているルテオリンの高感度定量分析用電気化学センサーに応用した研究結果を纏めている。緩衝溶液，pH，検出時間などの分析条件を最適化した後，ルテオリンの検出・定量を行ったところ， $4.0\times 10^{-7}\ \text{M}\sim 1.2\times 10^{-5}\ \text{M}$ の範囲で良い定量性を確認し，その検出限界は $8.0\times 10^{-8}\ \text{M}$ と高感度であった。したがって，本センサーは，生体内のルテオリンの高感度定量分析に有用であることが示唆された。

第4章は，酸化グラフェン表面に HAp を生成することで，HAp-還元型酸化グラフェンナノ複合体を調製し，その構造と物性評価を行い，さらにヒドラジン定量用高感度電気化学センサーに応用した研究結果を纏めている。開発したセンサーは，ヒドラジンを $2.5\times 10^{-6}\ \text{M}\sim 1.16\times 10^{-3}\ \text{M}$ の範囲で定量することが可能で，その応答速度2秒以内，検出限界は $4.27\times 10^{-7}\ \text{M}$ と非常に高感度であった。これらのことから，本センサーは工業排水中のヒドラジン濃度のモニタリングに利用できることを示唆している。

第5章は，本論文の総括と今後の展望について述べられている。

以上のように，本論文は，HAp を基盤として種々のナノ複合体を合成し，その構造，粒子形態，物性評価を行うとともに，重金属やルテオリン，ヒドラジンを検出するための高感度電気化学センサーに応用した研究成果を纏めたもので，非常にオリジナリティーが高く，十分な価値がある研究結果が含まれており，生体材料分野，電気化学分野，それらの融合分野における学術貢献度が極めて高いと判断された。これらの成果は，申請者を筆頭著者とした3編の関連論文（査読付き国際学術雑誌）に掲載されている。これらのことから，本博士論文は極めて優れたものと評価され，博士（工学）の学位授与に十分値する内容であると審査委員会全員一致で判定した。