

博士論文の要旨及び審査結果の要旨

氏名 ZHANG SHUANG  
 学位 博士 ( 工学 )  
 学位記番号 新大院博 (工) 第 474 号  
 学位授与の日付 平成 30 年 3 月 23 日  
 学位授与の要件 学位規則第 4 条第 1 項該当  
 博士論文名 Adsorption of metallic ions by layered double hydroxides (LDH) intercalated with the chelating agents EDTA or EDDS  
 (キレート剤 (EDTA あるいは EDDS) を層間挿入した層状複水酸化物 (LDH) による金属イオンの吸着)

論文審査委員 主査 准教授・狩野 直樹  
 副査 教授・佐藤 峰夫  
 副査 教授・児玉 竜也  
 副査 准教授・戸田 健司

博士論文の要旨

近年、地球規模での環境汚染が懸念されており、その中の一つとして重金属による汚染が挙げられる。重金属が高濃度で存在する場合、植物や生物への毒性が高く、環境中での生分解性が低い。そこで、水資源の利用や環境保全の観点から、重金属を効率よく迅速に処理し、可能な限り元の安全な状態に戻す技術が重要で不可欠と考えられる。本研究では、重金属として鉛および銅を対象とした。一方、希土類元素 (REEs) 等のレアメタルは、幅広い産業分野で利用されており、近年需要が拡大しているものの、日本では資源枯渇の危機にある。また資源は、特定国に偏在しており、安定供給が課題となっている。そこで、新たな金属吸着剤の開発は、汚染除去のみならず、資源回収・確保の面からも着目される。

本研究では、ハイドロタルサイト (layered double hydroxides: LDHs) にキレート剤を層間挿入して合成した新規材料を用いて、水溶液中からの鉛 (Pb)、銅 (Cu) および REEs の吸着実験を行い、環境浄化や資源回収に役立てることを目指した。本研究で用いた LDHs は、アニオン交換機能を有する層状複水酸化物で、比較的容易に合成できることが知られている。高温に強く、金属イオン除去への利用が期待されており、オキソアニオンの吸着剤として広く使われている。また金属イオンとの錯体形成が見込めるキレート剤として、エチレンジアミン四酢酸 (EDTA) の他に、生分解性キレート剤である [S,S]-エチレンジアミンコハク酸三ナトリウム塩 (EDDS) を用いた。

合成した材料を用いて、元素分析 (C, N の定量)、赤外スペクトル解析 (FT-IR)、X 線回折 (XRD)、比表面積測定 (N<sub>2</sub>-BET)、走査電子顕微鏡 (SEM)、電子線マイクロアナライザー (EPMA)、金属定量 (ICP, 原子吸光) 等を行い、各材料の特性評価を行うとともに、Pb, Cu および REEs の吸着・脱着実験、再生実験を行った。得られたデータを吸着等温線や速度論モデルへの適応、熱力学的解析等を行い、吸着メカニズムの検討を行った。

本論文は、以下の 5 章から成り立つ。

第 1 章では、本論文の背景を概観し、既往研究や吸着に関する理論等を述べ、これらをふまえて本研究の意義と目的、社会的重要性について言及した。

第2章では、各種材料（LDH, LDH-EDTA, LDH-EDDS）の合成方法やキャラクターゼーションの結果について言及した。その結果、LDHsにキレート剤が確実に層間挿入していることなどがわかった。また、層間挿入により比表面積の増加なども確認できた。

第3章では、これらの吸着剤を用いて行ったPb, Cuの吸着実験の結果を述べ、(1) LDHsへのキレート剤の層間挿入によりこれらの金属に対する吸着容量が増加した、(2) LDH-EDTAおよびLDH-EDDSがPb, Cuの適切な吸着剤になりうる、等の知見を得ている。

第4章では、上記の吸着剤を用いたREEsの吸着実験の結果を述べ、キレート剤の層間挿入により、REEsに対しても吸着容量が増加することを述べるとともに、キレート剤の層間挿入後や再生実験後のXRDパターンの変化などに基づき、吸着メカニズムの検討も行っている。

第5章では、この論文で得られた知見の概略と結論、さらには本研究の今後の応用展開について述べた。

#### 審査結果の要旨

審査は、提出された論文草稿に対する書面審査、および平成30年2月15日（木）午前10時から約1時間30分（質疑・討論含む）にわたって行われた公開論文発表会での口頭審査の両面から行われた。審査委員会は上記の学位申請論文（以下、論文）について以下の項目を中心にして審査を実施した。

- ・学位申請希望者による論文説明として、研究の意義、背景、目的、実験方法、研究の新規性、結果の解析法、結論と今後への展望
- ・論文内容に対する質疑・応答
- ・専門知識や関連分野の知識

本論文は、新規に創製した「LDHにEDTAまたはEDDSを層間挿入した物質」を用いた重金属および希土類元素の除去・回収法の提唱を行っており、環境保全や資源回収に向けてのアプローチがなされている。このように、環境保全や資源回収に対する今後の応用が期待される内容が含まれているため、工学的に充分意義のある論文となっている。

審査の結果、論旨、実験方法、実験結果の解析法、学術上の知識ともに学位論文として充分であり、また学位申請希望者の学力や語学力も博士の学位にふさわしいと評価した。さらに本内容は、レフリーシステムの確立された学術雑誌に筆頭著者3件を含む4件掲載されており、学術価値が高いとの認識が得られた。

よって、本論文は博士（工学）の博士論文として十分であると認定した。