

氏 名 上田 盟子

主論文審査の要旨

上記の学位論文提出者は、酸化グラフェン膜層間の機能を用いた新規オールカーボン電気化学デバイスに関する研究を行い、以下に記述したように多くの世界に先駆ける研究成果を挙げた。その成果をまとめたものが学位論文となっている。

学位論文の第1章では、酸化グラフェン(GO)・還元 GO(rGO)の作製方法とそれらの固体電解質膜・電極に対する適合性、および一般的な電気化学デバイス・オールカーボンデバイスに関する研究背景が示されている。

第2章では、GO/金属界面の反応およびイオン拡散を誘発する特異な GO 層間の新機能について報告している。GO 表面に堆積させた種々の金属(Cu, Ag, Ni, Au, Pt)が、室温で容易に GO 膜内部へ浸透するといった新規現象を見出すとともに、その反応機構を解明している。遷移金属(Cu, Ag, Ni)は、高湿度環境下でイオン (Cu^{2+} , Ag^+ , Ni^{2+})として素早く GO 内部へ浸透することを見出している。特に、①GO が還元し rGO となる一方で、遷移金属が酸化しイオン化する「GO/遷移金属間での酸化還元反応」後、②金属イオンが H_2O とともに、GO の COOH を介して H^+ と交換しながら GO 内部に浸透する反応機構を明らかにした点は意義深い。一方、貴金属(Au, Pt)は、GO の酸素官能基と酸化還元反応を起こさないために浸透速度は遅いものの、室温で原子クラスターとして GO 内部へ拡散することを明らかにしている。この場合、GO に存在する多量の欠陥もしくはエッジが、原子クラスターの移動サイトとして機能すると結論付けている。本研究によって明らかにされた、GO/金属界面の酸化還元反応と特異な GO 層間に基づくイオン拡散挙動は、金属イオンを利用した GO 固体電解質膜開発において重要な基礎的知見といえる。

第3章では、GO 固体電解質膜、rGO 電極を用いたオールカーボンスーパーキャパシタ(GOSC)およびレドックス電池(GORB)の開発について報告している。GO 膜両面への紫外光照射のワンステップで rGO/GO/rGO が構築でき、このデバイスが電位差 1 V ではプロトン型のスーパーキャパシタとして、1.7 V では酸素官能基の酸化還元起因するレドックス電池として機能することを発見している。rGO/GO/rGO を 1 V で充電した場合、最大で約 2 mF/cm^2 の静電容量が得られ、 $1,000 \text{ mV/s}$ といった速い掃引速度にも応答することを明らかにしている。最終的に、GOSC の静電容量の起源は、GO 層間に閉じ込められた①プロトン伝導と②水分子の分極に由来すると結論付けている。一方、rGO/GO/rGO を 1 V 以上で充電した場合、1.5 V 以上で放電プラトーが出現し始め、1.7 V の充電電圧で起電力 0.75 V、クーロン効率 53%の優れた電池特性を示すことを見出している。最終的に、作製した GORB の酸化還元メカニズムは、①カソード: $\text{C=O} + \text{H}^+ + \text{e}^- \leftrightarrow \text{C-OH}$ 、アノード: $\text{CH (defect)} + \text{CO}_2 \leftrightarrow 2\text{C=O (or C-O)} + \text{H}^+ + \text{e}^-$ もしくは②カソード: $4\text{H}^+ + 4\text{e}^- + \text{O}_2 \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}$ 、アノード: $\text{CH (defect)} + \text{CO}_2 \leftrightarrow 2\text{C=O (or C-O)} + \text{H}^+ + \text{e}^-$ のいずれかの反応であると結論付けている。作動電圧に応じてプロトン型のスーパーキャパシタおよび酸素官能基の酸化還元起因するレドックス電池として機能する「オールカーボン電気化学デバイス」の作製に成功し、

実証したのは本研究が世界で初めてである。

第4章では、上記各論の結果を総括し、得られた成果を要約している。

本内容は、既に掲載されている学術専門誌（外国誌3報）に公表され、上記以外の申請者が関与した論文は23報ある。また本研究は、独創性や新規性の観点から国内外の学会で認められるところとなっている。実際にこれらの研究に関して、国際会議8回(Best Presentation Award:1回)および国内会議15回(ポスター賞:1回)、合わせて23件の学術講演を行っており、講座の学位授与基準を十分に満たしている。申請者は、化学的専門の知識、総合的理解力や研究能力も高く、これら多くの研究成果が高く評価された結果、平成27年4月より日本学術振興会特別研究員(DC2)に採用されている。以上から鑑みて、研究指導委員会は学位論文審査の対象として十分であると判断した。

最終試験の結果の要旨

委員会は、学位論文提出者に対して当該論文の内容及び、関連分野全般について諮問を行った。その結果、学位論文提出者は、当該研究内容分野及び、周辺領域について十分な知識と理解力を有していると判断した。また、学位論文提出者は既に英語による論文26報（うち筆頭著書が2報）を公表し、学会等で23件（うち国際学会が8件）の講演を行っており語学力に関しても十分な能力を有すると判断される。以上の理由から、学位論文提出者は、研究者として十分な研究遂行能力をもち、英語による論文作成能力についても学位授与に付随して要求されるレベルにあると認め、最終試験は合格と判断した。当該論文の内容は既に学術論文及び国内外の学会で公表済みであるため、学位論文のインターネット公表を「全文」とした。また、剽窃チェックソフトを利用し剽窃がないことを確認済である。

審査委員	産業創造工学専攻物質生命化学講座	教授	栗原	清二
審査委員	理学専攻化学講座	教授	速水	真也
審査委員	産業創造工学専攻物質生命化学講座	准教授	鯉沼	陸央
審査委員	産業創造工学専攻物質生命化学講座	教授	町田	正人