

氏名	ALVIN LIM TEIK ZHENG (マレーシア)		
学位の種類	博士 (工学)		
学位記番号	生工博甲第417号		
学位授与の日付	令和3年9月24日		
学位授与の条件	学位規則第4条第1項該当		
学位論文題目	Functionalization of Graphene through Hydrothermal Treatment to Produce Hydrogel/ Aerogel and Its Applications (ヒドロゲル/エアロゲルを製造するための水熱処理によるグラフェンの機能化とその応用)		
論文審査委員会	委員長	准教授	加藤 珠樹
		教授	横野 照尚
		准教授	前田 憲成
		〃	安藤 義人

### 学位論文内容の要旨

環境汚染による良質な水源は年々少なくなっており、水質の保全及び浄化は現在社会において重要な課題となっている。本論文では、2次元の平面性ナノ炭素材料であるグラフェンを使った機能性材料の開発とその応用について研究を行っている。適切な条件にて水熱反応を用いることで酸化グラフェンの還元をおこなうと、その反応過程により還元型グラフェン間で水素結合を引き起こして3次元ネットワーク化されたヒドロゲルを得ることができる。この反応方法に様々な極性分子や触媒を組み合わせることによってヒドロゲルを合成することによって、乾燥後は多孔質構造を併せ持つグラフェンによる3次元構造体を得ることができる。この3次元構造体の制御及び吸着材料としての評価は未だ十分になされていない。大きい表面積を持つ還元型グラフェンの3次元構造体を触媒の担持体にし、廃液への吸着材として利用できることをモデル反応で示し、様々な極性分子や触媒をグラフェンの3次元構造体と組み合わせることによる形態、構造、及び熱的变化について評価を行い、さらに触媒としての特性を明らかにすることで、水の浄化に向けた吸着材としての応用性についても評価を行っている。

本論文の構成を以下に示す。

第1章では、グラフェン及びその誘導体の特長及び合成法を示している。また、水熱反応により得られるグラフェンヒドロゲルの位置づけを紹介している。廃液から吸着材や光触媒を利用した浄水への取り組みに関して既報を挙げて技術的な背景について説明をおこない、本研究の目的を述べている。第2章では、水熱反応により調整された還元型グラフェンヒドロゲルの構造を制御するために、鎖長の異なる脂肪族系ジカルボン酸誘導体(DCA)を架橋剤として用いた場合に得られる構造体について検討を行って

いる。鎖長の短い DCA は最も大きい比表面積で高い熱安定性を示すこと、そして、鎖長が長くなるに伴い、体積と含水量が増加することを明らかにしている。第 3 章では、水熱処理によって調製されたグラフェンの 3 次元構造体へのアルカリ土類金属の二価イオンとの相互作用について評価をおこない、その構造に与える影響についてまとめている。また、陽イオン染料であるメチレンブルー、およびローダミン B に対する吸着能力に関して検討を行い、3 次元構造体の細孔分布と吸着料との関係について評価を行っている。その結果、多層構造であるグラフェンの層間にイオンが挿入し、層間距離が広げられたことで表面積や細孔容積などの物理的変化が染料の吸着能力に影響を与えることを述べている。第 4 章では、鎖長の異なるアルキルアミンによる 3 次元グラフェン構造体への吸着挙動、それを利用した表面改質について述べている。1 段階目に還元型グラフェンを水熱反応処理、その後 2 段階目としてアルキルアミン誘導体を用いた浸漬/攪拌処理という 2 段階の方法により、簡便にグラフェン 3 次元構造体の表面修飾ができることを示している。また、メチレンブルーとビスフェノール A を使った吸着モデル反応をおこない、鎖長の異なるアルキルアミンにより表面修飾された構造体の吸着能力を評価している。その結果より、3 次元構造体の空孔サイズと吸着分子の大きさとの関係から考察を行い、グラフェン表面に吸着するアルキル鎖の違いによって空孔サイズが変化し、ゲスト分子の吸着量に影響を及ぼすことを明らかにしている。第 5 章では、グラフェン 3 次元構造体を触媒の担持体にするための検討を行っている。担持する触媒として銀ナノ粒子およびメソ位に異なる鎖長を持つポルフィリン分子を用いてグラフェン 3 次元構造体表面への吸着を行うことによってグラフェン層間距離を調整し、吸着表面積の制御を行っている。また、得られた触媒担持グラフェン 3 次元構造体を用いてメチレンブルーによる吸着挙動を検討した結果、触媒の担持によって吸着能力が上がること、さらに得られた 3 次元構造体は吸着材として複数回利用できる安定性を示すことをまとめている。第 6 章では前章の担持法に基づき光触媒である酸化チタン  $\text{TiO}_2$ 、酸化銅  $\text{CuO}_2$  を担持することを検討している。生成された触媒担持ヒドロゲルは不安定な構造体で形状維持が困難であった為、セルロースナノファイバーをヒドロゲルの支持体として添加して水熱反応を行った結果、安定なグラフェン 3 次元構造体を得ることができることを示し、その特性について評価を行っている。水浄化に向けた吸着材として利用する際には、吸着材の表面に微生物によるバイオフィームが形成された場合は、表面の吸着性に大きな影響を与えることが考えられるため、触媒の担持されたグラフェン 3 次元構造体の抗菌活性の評価を行い、触媒の影響により高い抗菌効果を示すことも明らかにしている。

最後に、第 7 章では第 2 章から第 6 章までの研究成果を完結にまとめ、研究の総括と今後の展望について述べている。

## 学位論文審査の結果の要旨

本論文に関しては、特に指摘はなかった。また、公聴会では、マレーシアやタイからの参加者も含め25名の出席者があった。審査委員より本研究のコンセプトや合成した材料の特性や機能について分析結果に基づいた質問や材料の組み合わせで異なる特性について様々な質問が出た。また、参加者からも将来の応用面、更なる進歩性など種々の質問や提案がなされた。いずれも著者の説明によって質問者の理解が得られた。

以上により、論文審査及び最終試験の結果に基づき、審査委員会において慎重に審査した結果、本論文が博士（工学）の学位に十分値するものであると判断した。