

様式 I

博士學位論文調査報告書

論文題目

On-surface synthesis of two-dimensional graphene nanoribbon networks

(二次元グラフェンナノリボンネットワークの表面合成)

申請者

Xu Zhen (許 振)

最終学歴

令和 元年 9 月

京都大学大学院エネルギー科学研究科エネルギー基礎科学専攻博士課程
(研究指導認定退学)

学識確認

平成 年 月 日 (論文博士のみ)

調査委員
(主査)

京都大学大学院エネルギー科学研究科
教授 坂口 浩司

調査委員

京都大学大学院エネルギー科学研究科
教授 松田 一成

調査委員

京都大学大学院エネルギー科学研究科
教授 野平 俊之

(続紙 1)

京都大学	博士 (エネルギー科学)	氏名	Xu Zhen (許 振)
論文題目	On-surface synthesis of two-dimensional graphene nanoribbon networks (二次元グラフェンナノリボンネットワークの表面合成)		
(論文内容の要旨)			
<p>本論文は、「二次元グラフェンナノリボンネットワークの表面合成」についての結果をまとめたもので、5章からなっている。</p> <p>第1章は序論で、一次元ナノ炭素細線であるグラフェンナノリボン (GNR) の特徴や従来研究で明らかになった点や問題点、また本研究の目的について以下の様に論じている。一次元ナノ炭素細線である GNR は、幅やエッジ構造により電子状態が大きく変化する半導体であることが理論的に予測されており、太陽電池、熱電変換素子、スーパーキャパシタ等のエネルギー変換・貯蔵材料への応用が期待されている。前駆体分子を金属表面で化学反応を起こさせ GNR を合成する表面ボトムアップ合成法は、幅やエッジ構造の制御が可能であり、大きな注目を集めている。表面ボトムアップ合成法により、これまでに様々なエッジ構造を持つ GNR の合成は報告されているものの、エネルギー利用を目指すために必要な材料としての電気物性や熱物性に関する研究は未開拓である。本論文では、前駆体分子を設計・有機合成し、二ゾーン化学気相成長法を用いた新しい二次元炭素構造の表面合成、及び、電気、熱物性についての検討によるエネルギー利用材料としての可能性の探索を目的とした。</p> <p>第2章では、実験の詳細や方法論について論じている。二ゾーン化学気相成長法についての装置構成や原理・特徴、走査トンネル顕微鏡をはじめとする分析装置、本研究で用いた前駆体分子の有機合成法やその同定について論じている。</p> <p>第3章では、アセン型 GNR の表面ボトムアップ合成に及ぼす前駆体分子の鎖長効果について論じている。関連する従来の研究結果から、三個のベンゼン環から成る Z 型ポリフェニレン前駆体分子はアセン型 GNR を形成することが報告されている。本研究では、四個のベンゼン環から成る Z 型のポリフェニレン前駆体分子を有機合成し、二ゾーン化学気相成長法を用いて、Au(111)基板上での表面化学反応について検討した。各種温度において金属基板上に生成させた炭素構造の走査型トンネル顕微鏡測定と密度汎関数法を用いた理論計算により、四個のベンゼン環から成る Z 型ポリフェニレン前駆体分子は、三個のベンゼン環から成る前駆体と大きく異なる以下の成長機構で二次元炭素構造を形成することを明らかにした。はじめに前駆体分子は、Au(111)基板上 250 °C で脱臭素化後、400 °C で分子内脱水素縮環反応を経て、ドメイン内でホモキラルの自己組織化した分子配列構造を取った。更に 450 °C 以上の加熱により、自己組織化した分子は金属基板上で拡散し、分子間縮環反応や炭素-炭素環単結合反応を起こし、二次元炭素構造を形成することを明らかにした。成長機構を明らかにするため、</p>			

Au(111)表面上での Z 型前駆体分子のコンフォメーションに関する密度汎関数法を用いる第一原理計算を行った。その結果、三個のベンゼン環から成る Z 型ポリフェニレン前駆体分子ジラジカルは、250 °C の Au(111)表面上で一個のラジカル基が基板表面の金原子と相互作用することにより立体キラル構造が安定配置であるのに対し、四個のベンゼン環から成る Z 型ポリフェニレン前駆体分子ジラジカルでは、長いベンゼン環と金表面の大きな表面相互作用により、表面キラル構造が安定化することを明らかにした。また、この前駆体分子の構造の違いが異なる表面化学反応を引き起こす要因となることを明らかにした。

第 4 章では、GNR の表面化学反応を利用した二次元 GNR ネットワークの合成と電気・熱物性について論じている。有機合成した各種前駆体分子を用いて、ニゾーン化学気相成長を行い金属基板上に表面合成した GNR を更に高温で加熱することにより、GNR 一次元鎖同士が化学結合した二次元 GNR ネットワークが形成されることを明らかにした。走査型トンネル顕微鏡を用いた原子レベル分析により、二次元 GNR ネットワーク構造は、GNR 一次元鎖同士が分子間縮環反応を起こし形成した幅広い GNR 構造、炭素—炭素単結合により形成した梯子型炭素構造から構成されることを明らかにした。走査トンネル分光測定により、各構造のバンドギャップ値から半導体であることが分かった。また、金属基板上で成長させた材料を絶縁性基板上に転写し電気物性を検討した結果、GNR 一次元鎖から二次元ネットワークへの転移により、電気伝導度とキャリア移動度は、数桁増大することが明らかになった。更に二次元 GNR ネットワークの熱物性について検討し、2 ω 法を用いて膜厚方向の熱伝導率を測定したところ、0.11 W m⁻¹ K⁻¹ と最も低い熱伝導率を持つ炭素材料の一つであることを明らかにした。

第 5 章は結論であり、本研究で得られた結果の意義や関連研究分野における位置について論じている。第 3 章で明らかにした四個のベンゼン環から成る Z 型のポリフェニレン前駆体分子の金属基板上での二次元炭素構造形成機構は、金属表面との相互作用による分子のコンフォメーション変化が二次元炭素構造形成反応機構に大きな効果を与えることを見出した特異な例であると評価できる。また、第 4 章で明らかにした GNR 鎖同士の脱水素縮環反応を利用した従来に無い広い幅を持つ GNR 構造や炭素—炭素単結合により形成した梯子型二次元炭素構造は、本研究で見出された新しい二次元ナノ炭素構造であると評価できる。また、二次元ナノ炭素構造は、ある程度大きな電気伝導性と低い熱伝導性を持つことが示され、ボトムアップ合成 GNR の炭素系熱電材料としての有用性を示した研究であると評価できる。以上から、本研究で明らかにされた成果は、エネルギー応用を目指す材料研究分野や表面科学研究分野において大きく貢献する成果であると結論された。

(続紙 2)

(論文審査の結果の要旨)

一次元ナノ炭素細線であるグラフェンナノリボン (GNR) は、太陽電池、熱電変換素子、スーパーキャパシタ等のエネルギー利用が期待されている。前駆体分子を金属表面で化学反応を起こさせ GNR を合成する表面ボトムアップ合成法は、幅やエッジ構造の制御が可能であり、これまでに様々なエッジ構造を持つ GNR の合成は報告されているものの、エネルギー利用を目指すために必要な材料としての電気物性や熱物性に関する物性研究は未開拓である。本論文では、前駆体分子を設計・有機合成し、二ゾーン化学気相成長法を用いて、二次元炭素構造の表面合成に成功すると共に電気、熱物性について明らかにし、エネルギー利用材料としての可能性を探った。具体的には以下の成果を得た。

(1) 四個のベンゼン環から成る Z 型ポリフェニレン前駆体分子を有機合成し、二ゾーン化学気相成長法を用いて、Au(111)基板上での二次元炭素構造形成について明らかにした。各種温度において金属基板上に生成させた炭素構造の走査型トンネル顕微鏡測定と DFT 理論計算により、ポリフェニレン前駆体分子は、Au(111)基板上 250 °C で脱臭素化、400 °C で分子内脱水素縮環反応を経てホモキラル的に自己組織化した分子配列構造を取り、450 °C 以上の加熱により自己組織化した分子は金属基板上で拡散し、分子間縮環反応、炭素-炭素環単結合反応を起こし、二次元炭素構造を形成する機構を明らかにした。

(2) 有機合成した各種前駆体分子を用いて、二ゾーン化学気相成長を行い、金属基板上に表面合成した GNR を更に高温で加熱することにより、GNR 一次元鎖同士が化学結合した二次元 GNR ネットワークが形成されることを明らかにした。走査型トンネル顕微鏡測定により、二次元 GNR ネットワーク構造は、GNR 一次元鎖同士が分子間縮環反応を起こし形成した幅広い GNR 構造、及び炭素-炭素単結合により形成した梯子型二次元炭素構造から構成されることを明らかにした。更に、金属基板上で成長させた材料を絶縁性基板上に転写し電気物性を検討した結果、GNR 一次元鎖から二次元ネットワーク構造への転移により、電気伝導度、キャリア移動度は数桁増大することを明らかにした。また、二次元 GNR ネットワークの熱物性について検討し、膜厚方向で $0.11 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ と最も低い熱伝導率を示す炭素材料の一つであることを明らかにした。これらの結果は、表面ボトムアップ合成 GNR の研究分野において、初めて熱、電気物性を明らかにした成果であり、炭素系熱電材料としてのエネルギー利用の可能性を示した研究であると評価できる。

以上の結果は、エネルギーに関連する表面科学分野、材料科学分野に大きく貢献する。よって、本論文は博士 (エネルギー科学) の学位論文として価値あるものと認める。また、令和 2 年 5 月 27 日に実施した論文内容とそれに関連した試問の結果合格と認めた。

論文内容の要旨、審査の結果の要旨及び学位論文の全文は、本学学術情報リポジトリに掲載し、公表とする。ただし、特許申請、雑誌掲載等の関係により、要旨を学位授与後即日公表することに支障がある場合は、以下に公表可能とする日付を記入すること。

要旨公開可能日： 年 月 日以降