

氏名	Cai Xingke
学位の種類	博士（工学）
学位記番号	博甲第7521号
学位授与年月日	平成27年7月24日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
審査研究科	数理工学科学研究科
学位論文題目	Heteroassembly of Graphene Oxide and Titania Nanosheets: Fabrication, Photocatalytic Reduction and Electrical Properties (酸化グラフェンと酸化チタンナノシートのヘテロ集積: 累積、光触媒還元、電気的特性)

主査	筑波大学教授	理学博士	佐々木 高義
副査	筑波大学教授	理学博士	小島 誠治
副査	筑波大学教授	Ph.D.	Dmitri V. Golberg
副査	筑波大学准教授	博士(理学)	森 孝雄

論 文 の 要 旨

グラフェンが高速電子伝導など優れた特性を示すことが明らかにされたことが契機となり、近年原子～分子レベルの薄さの2次元物質に関する注目度が急速に高まってきており、カルコゲナイド、酸化物、水酸化物、炭化物、窒化物など様々な材料系に研究が広がりを見せている。これらの2次元物質はそのナノレベルの薄さに由来して特異な電子状態や量子現象を発現したり、究極的に大きい表面積に基づいて極めて高い反応性や触媒性を発揮するため、物理、化学をはじめとして様々な分野で高い関心が払われている。このような背景の中で異種2次元物質をヘテロ積層または複合化することで、機能の大幅な増強や変調、さらには全く新しい機能、現象を創出することを目指す先駆的な研究が最近いくつか報告され、2次元物質分野での新たなフロンティアとして注目を集めつつある。2次元物質はその特異な極薄2次元構造のため、別の2次元物質と積層した場合、最大の面積を介して接合されるため、両者間で極めて大きな電子的、磁氣的、光学的、化学的相互作用が発生すると予想され、それにより様々な機能発現、変調が期待される。実際最近の研究により、グラフェンと六方晶窒化ホウ素との接合によりキャリア移動度の大幅な向上など顕著な効果が生じることが報告されており、本研究戦略が有効であることが示されている。しかし多くの2次元物質に関する無限とも言える組み合わせの中で、まだ研究例はごく一部に限られている。2次元物質の重要なジャンルとして一群の酸化物ナノシートがあげられる。これまでに数十種類の層状金属酸化物が単層剥離され、多彩な機能を持つ酸化物ナノシートの合成が達成されている。その中で酸化チタンナノシートは優れた光触媒性、誘電性を示す代表的な酸化物ナノシートであり、これとグラフェンなど異種2次元物質とのヘテロ接合、複合化、それにより機能開拓は非常に興味深い課題で

あり、本論文でこの課題に取り組んだ。

本論文の構成は次の通りである。序論では2次元物質の背景と最近の研究動向を解説し、本研究の動機、目的について述べている。第2章では酸化チタンナノシートと酸化グラフェンをそれぞれのコロイド溶液から自己組織化吸着させることを繰り返すことで超格子薄膜が構築できることを、原子間力顕微鏡観察、光吸収スペクトル、X線回折データなどから示した。さらに得られたヘテロ膜に紫外光を照射すると酸化チタンナノシートの光触媒効果により酸化グラフェンが効率的に還元できることを明らかにした。第3章では還元された膜をチャンネルとして電界効果トランジスターを製作しその特性を調べた結果、紫外光照射下でコンダクタンスが7倍に増大することを見出した。詳細な解析の結果、酸化チタンナノシート中で生成した励起電子がグラフェン中に蓄積されたためであることを論証し、光応答性の酸化チタンナノシートとグラフェンをナノレベルで接合した結果生じた興味深い光変調特性であることを示した。

第4章では酸化チタンナノシートや酸化グラフェンのコロイド溶液に高分子量のポリカチオンを加えると、単分散性を保ったまま、表面電荷を正に転換できることを、ゼータ電位データや各種顕微鏡観察により初めて明らかにした。第5章では前章で得られた知見に基づき、様々なナノシートコロイドの表面電荷を反対に制御し、その溶液を混ぜ合わせるという簡便なプロセスにより、2種類の2次元物質が交互に積層した超格子状材料をバルクスケールで合成できることを実証した。最後に第6章において本研究の総括とともに、意義、将来展望などについて記述している。

〔批評〕

本論文では酸化チタンナノシートと酸化グラフェンをレイヤーバイレイヤーで積層した超薄膜およびコンポジット材料を溶液プロセスにより構築するとともに、酸化チタンナノシートの光触媒効果により酸化グラフェンが効率的に還元できることを明らかにした。さらに得られたヘテロ膜の電気伝導性が顕著な光変調を示すことを見出した。実験の手順、データの取得と解析、それらからの結論の導出は妥当と判断される。本論文は光化学機能および誘電機能に優れた酸化チタンナノシートと、その際立った電子伝導が注目を集めているグラフェンを分子レベルで秩序積層させた最初の例といえ、その協奏的相互作用により新奇な機能が発現することを実証したことは大きな成果であり、今後のさらなる研究展開の突破口になるものと期待される。

〔最終試験結果〕

平成27年6月22日、数理物質科学研究科学学位論文審査委員会において審査委員の全員出席のもと、著者に論文について説明を求め、関連事項につき質疑応答を行った。その結果、審査委員全員によって、合格と判定された。

〔結論〕

上記の論文審査ならびに最終試験の結果に基づき、著者は博士(工学)の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。