

令和4年度～令和6年度

ナノマテリアル研究センター 研究活動報告書

目 次

1. 研究センター名, 研究期間, 研究組織.....	3
2. まえがき	4
3. 研究成果の概要.....	5
4. 研究成果	6
1. 単層カーボンナノチューブの新規合成手法の開発と生成メカニズムの解明.....	6
2. カーボンナノチューブの内部空間を利用したナノ材料合成と物性制御と電池電極材料への 応用	13
3. 金属酸化物ナノシートの合成と応用.....	24
4. 深層学習によるカーボンナノチューブ画像の Denosing.....	29
5. その他の活動	37
6. まとめと今後の展望	38
7. 研究業績リスト.....	39

1. 研究センター名, 研究期間, 研究組織

研究センター名：ナノマテリアル研究センター

研究期間：令和4年度～令和6年度

名誉センター長 飯島澄男 終身教授（理工学研究科応用化学専攻）

研究組織：研究代表者 丸山隆浩（理工学部応用化学科）

研究分担者 坂東俊治（理工学部応用化学科）

才田隆広（理工学部応用化学科）

堀田一弘（理工学部電気電子工学科）

2. まえがき

ナノマテリアル研究センターは、2017 年秋に文部科学省の私立大学研究ブランディング事業（世界展開型）に本学の“新規ナノ材料の開拓と創製による名城大ブランド構築プログラム”が採択された際に設立された。本学は、1980 年代の戦略的創造研究推進事業（ERATO）の林超微粒子プロジェクトにおける上田良二教授（当時）によるナノスケールの微粒子に関する研究から始まる、ナノ材料研究の長い伝統をもつ。当時、同プロジェクトの研究員であった飯島澄男終身教授は、その後、本学の安藤義則名誉教授がアーク放電装置で合成した試料の中からカーボンナノチューブを発見した。これにより、本学におけるナノ材料研究が花開くことになる。その後、2002 年度に採択された文部科学省の 21 世紀 COE プログラム“ナノファクトリー”において、青色 LED の窒化物半導体と並んで、ナノ材料は本学を代表する 2 大材料として本学の材料研究を推進力となった。2022 年度からは、新たに領域指定研究センターとして、引き続き新規ナノ材料の開拓と創製を目指し、研究を進めている。

ナノ材料は、ナノメートルスケール（通常、粒径・直径や厚さが 100 ナノメートル以下）の物質である。そのため、その構造や物性を正確に分析することは容易ではなく、ナノ材料が注目すべき性質をもつことは知られていたものの、世界中で爆発的に研究が進展したのは原子レベルでの分析が容易になった今世紀に入ってからである。特に 2010 年にアンドレ・ガイムとコンスタンチン・ノボセロフの「二次元物質グラフェンに関する革新的実験」に関する研究に対してノーベル物理学賞が授与された後、多くの研究者が二次元物質の研究に参入し、様々な二次元物質が報告され、その合成や物性に関する研究が盛んに行われている。本ナノマテリアル研究センターでは、本学を代表するナノ材料である、カーボンナノチューブを中心に、様々な一次元・二次元ナノ材料に対し、応用を見据えつつ、合成研究を中心に開拓を行っている。また、ナノ材料の解析を短時間で行うため、画像処理技術の開発も進めている。さらに、本学のナノ材料研究を世界に発信するため、海外の大学や研究機関との交流も積極的に取り組んでいる。本報告書では、主に令和 4 年度～6 年度のナノマテリアル研究センターの活動を中心に報告する。

3. 研究成果の概要

ナノ材料は、その形状から 0 次元ナノ材料（クラスター、ナノ粒子）、一次元ナノ材料（ナノチューブ、ナノワイヤー）、二次元ナノ材料（グラフェン、ナノシート、層状物質）に分類される。前述のように、ナノマテリアル研究センターでは、本学を代表するナノ材料であるカーボンナノチューブ（CNT）に関する研究を中心に、様々な一次元・二次元のナノ材料の合成と応用に関する研究を進めている。

CNT に関する研究では、CNT の合成とそのメカニズムを明らかにする研究、および CNT 内部のナノ空間を利用した新規ナノ材料の合成に関する研究を行っている。例えば、単層の CNT（SWCNT）のカイラリティの均一化に向け、ハイエントロピー合金ナノ粒子を中心に、新規金属触媒を用いた SWCNT 合成に取り組んでいる。また、触媒粒子からの SWCNT 生成メカニズムの解明を目指し、その場 X 線吸収微細構造（XAFS）測定による SWCNT 生成過程の、その場分析を進めている。一方、CNT の内部空間を利用した新規ナノ材料の合成として、CNT 内の細長い微細なナノ空間を利用した FeSe ナノワイヤーの合成や、炭素の一元鎖（カーボンチェーン）の合成を行っている。さらに、この手法を利用し、CNT へのドーピング技術の開発も進めている。また、CNT 以外の一次元ナノ材料として、金属酸化物ナノチューブの合成に関する研究も行っている。二次元ナノ材料に関しては、グラフェンと窒化ホウ素、金属酸化物ナノシートに関する研究を行っている。金属酸化物ナノシートに関しては、燃料電池の電極材料への応用を見据え、研究を進めている。さらに、ナノ材料解析の際、しばしば問題となる高分解能電子顕微鏡（TEM）像中に現れるノイズの除去のための、新たな画像処理技術の開発も進めている。本報告書では、これらの研究のうち、ある程度成果がまとまったものについて紹介する。

4. 研究成果

4-1. 単層カーボンナノチューブの新規合成手法の開発と生成メカニズムの解明

理工学部応用化学科 丸山隆浩

1. はじめに

カーボンナノチューブ (Carbon nanotube: CNT) はグラフェンシートを巻いた構造の円筒状の物質である。層数が1層のものを単層カーボンナノチューブ (Single-walled carbon nanotube: SWCNT), 2層以上のものは多層カーボンナノチューブ (Multi-walled carbon nanotube: MWCNT) と呼ばれる (図1)。化学的に安定であり, 高いアスペクト比もつ上, フレキシブルで高い導電性をもつことから, Li イオンバッテリーの導電助剤などへの利用が進んでいる。中でも SWCNT は, Si を上回る高い電子移動度をもつ上, グラフェンシートの巻き方 (これを“カイラリティ”と呼ぶ) により, 半導体にも金属にもなり得ることから, コンピュータやスマートフォン向けの次世代の LSI (大規模集積回路) 用トランジスタとしての応用が期待されている。しかし, 実用化の実現には解決しなければならない課題も多い。ここでは, SWCNT 合成に関して我々のグループが行っている研究内容について, いくつかを紹介する。

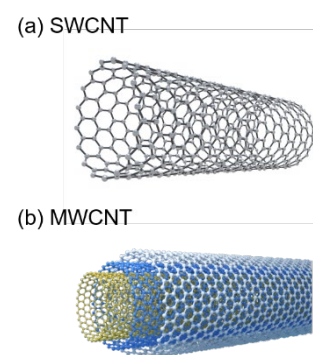


図1 SWCNT と MWCNT.

2. ハイエントロピー合金ナノ粒子を触媒に用いた単層カーボンナノチューブの合成

カーボンナノチューブ (CNT) は炭素原子のみから成るグラフェンシートを巻いたような構造の円筒状の微細な物質である (図2)。グラフェンシートが一層から成る CNT は単層カーボンナノチューブ (SWCNT) と呼ばれ, グラフェンシートの巻き方 (カイラリティ) により, 金属にも半導体にも成る特徴をもっている。半導体型 SWCNT のバンドギャップは, その直径に依存し, 直径が細くなるほどバンドギャップが大きくなる (直径 1 nm で, おおよそ 1 eV 程度)。また, SWCNT は高いキャリア移動度をもつため, 半導体型 SWCNT を用いれば Si よりも高速に動作するトランジスタとなり, パソコンやスマートフォンなどの電子機器の動作速度が向上する。さらに, SWCNT トランジスタは消費電力が少なく, 省エネルギー化にも有効である。しかし, 現在行われている

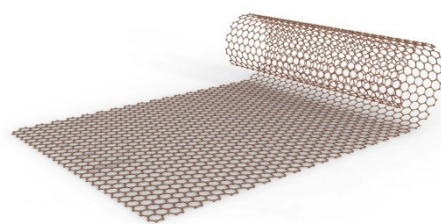


図2 グラフェンシートを巻いた構造の SWCNT.

合成手法では、半導体型 SWCNT のみを選択的に作製することは困難であり、金属型と半導体型 SWCNT が混在して生成する。そのため、生成した SWCNT を選別し、半導体型のみを抽出して使用方法がとられているが、トランジスタ作製のコストを下げにくいという問題があった。そこで、半導体型 SWCNT のみを選択的に合成する技術の開発が望まれてきた。

現在、広く行われている化学気相成長（CVD）法による SWCNT 合成では、Fe ナノ粒子を触媒に用いて、炭化水素などの原料ガスと高温で反応させて SWCNT を生成させる（図 3）。その際、触媒粒子の粒径や構造が SWCNT の直径やカイラリティを決定すると考えられている。SWCNT の電子状態はカイラリティにより決まるため、特定の電子構造をもつ SWCNT の合成実現のため、粒径や構造がそろった触媒粒子を用いた SWCNT 合成が試みられてきた。しかし、一般的な合成温度（700～1000℃）においても、Fe ナノ粒子の凝集が進行するため、例え均一な Fe 触媒粒子を用いても、直径やカイラリティのそろった SWCNT を生成させることはできなかった（図 4）。

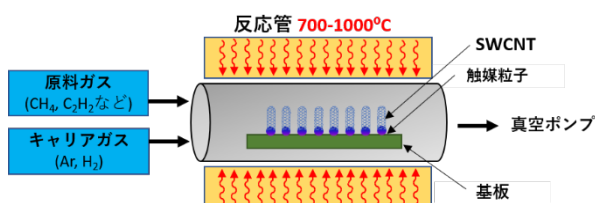


図 3 CVD 法による SWCNT の合成。

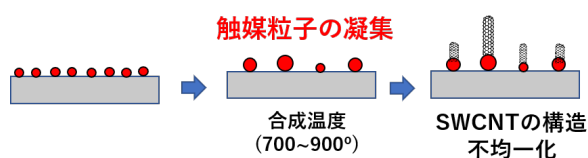


図 4 触媒粒子の凝集による SWCNT の構造の不均一化。

触媒粒子の凝集を抑制するには、融点の高い金属を触媒に用いることが有効であり、我々の研究室では、過去に高融点の白金族元素を触媒に用いた SWCNT 合成を行ってきた。しかし、直径 1 nm 以下の細径の SWCNT の合成は実現できたものの、依然 SWCNT にカイラリティ分布が存在し、半導体型 SWCNT のみの合成は困難であった。以上から単体の金属触媒を用いた合成では SWCNT の伝導型制御は難しいと思われる。このような背景のもと、近年、合金触媒粒子を用いてカイラリティのそろった SWCNT を合成する試みがなされている。過去他グループによる研究では、ほとんどが二元系の合金粒子を用いているが、高温での安定性と触媒活性を両立できる触媒として、我々のグループではハイエントロピー合金（HEA）ナノ粒子に注目し、SWCNT 合成の可能性について調べた。

HEA とは 5 元素以上から成り、かつ、各元素がほぼ等量含まれている合金のことである。エントロピーが高いため、高温でも結晶構造が壊れにくく安定であり、近年注目されている材料の一つである。また、ナノ粒子サイズの HEA の合成も行われるようになり、HEA ナノ粒子が、様々な反応において高い触媒活性を示すことが報告されている（図 5）。しかし、HEA ナノ粒子を触媒に用いて SWCNT 合成を行った報告はこれまでになかった。本研究では、Ru, Rh, Pd, Ir, および Pt の白金族の 5 元素から成る HEA ナノ粒子を触媒に用いて SWCNT 合成を試みた。図 6 に生

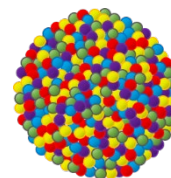


図 5 HEA のイメージ図。

成した SWCNT の走査電子顕微鏡 (SEM) 像と透過電子顕微鏡 (TEM) 像を示す。高密度で SWCNT が生成している様子がわかる。単体の白金族元素 (Ru, Pd, Ir, Pt) を触媒に用いた場合と比較して, HEA に合金化することで大幅に生成量が増加した。また, SWCNT 合成後の HEA ナノ粒子の STEM-EDS 像を図 7 に示す。SWCNT 合成中も HEA ナノ粒子の相分離は確認されず, 各元素が均一に粒子内に分布していることがわかる。さらに, SWCNT 合成後の HEA ナノ粒子の TEM 像と XRD パターンを図 8 に示す。SWCNT 合成後も HEA は面心立方(fcc)構造をとり, 結晶構造が変化していないことが確認できた。以上から, HEA ナノ粒子は, SWCNT の生成効率が高く, かつ, 構造が安定で SWCNT 生成中も凝集や相分離などの構造変化が生じにくいことが明らかとなった。今後, HEA ナノ粒子の特性を活かすことで, カイラリティ均一性の高い SWCNT の合成が実現できると期待できる。

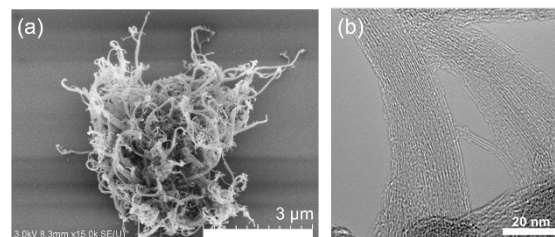


図 6 HEA 触媒から生成した SWCNT の(a) SEM 像と(b) TEM 像。

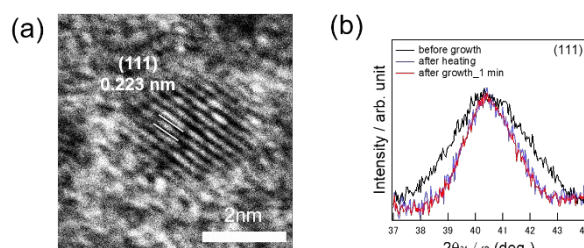
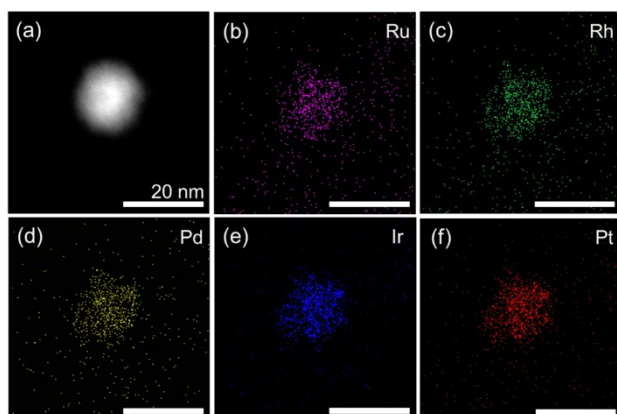


図 7 (左) SWCNT 合成後の HEA 触媒粒子の STEM 像と EDS マッピング。
図 8 (上) SWCNT 合成後の HEA 触媒粒子の(a) TEM 像と(b) XRD パターン。

3. 液相合成

現在, SWCNT の合成には, CVD 法が広く用いられている (図 3)。CVD 法は気相の原料を用いるため, 連続的に SWCNT 合成を行うことができ, 大量合成に適した手法である。しかし, CVD 法では, 原料ガスの排気用の真空ポンプなど, 合成に高価な実験機器が必要となる。そのため, 合成コストの低減が難しい。SWCNT の応用を広げるには, SWCNT の合成コストを下げるのが求められており, そのためには真空装置を用いない合成手法の開発が一つの答となる。そこで, 液相の原料を用いて SWCNT 合成を行う, “液相合成法”を試みた。

液相合成法の実験装置を図 9 に記す。液相合成法は, 液体状態の有機化合物中で金属触媒を加熱し CNT 合成を行う手法である。本研究

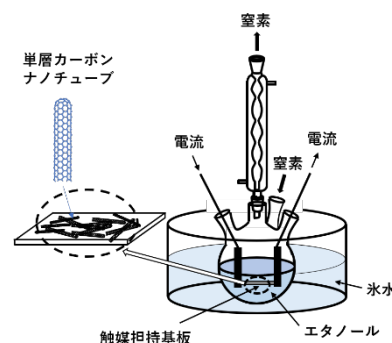


図 9 CNT 生成用の液相合成装置。

では、原料に液体エタノールを用い、触媒に Co と Ir を用いて実験を行った。過去の液相合成法では MWCNT は得られているものの SWCNT 合成の報告はない。その原因として触媒に金属薄膜を使っており、触媒の形状が影響していることが考えられた。そこで、本研究では、粒径 3 nm 程度以下の金属粒子を作製し、触媒に用いて CNT 合成を試みた。

Co 触媒粒子を担持した SiO₂/Si 基板をエタノール中に浸し、基板を通電加熱することで昇温し、SWCNT 合成を行った。図 1 0 に合成した CNT のラマンスペクトルの温度依存性を示す。G バンドと RBM ピークが観測され、液相合成法により SWCNT が生成していることが確認できた。また、RBM ピークの波数から、SWCNT の直径を見積もったところ、概ね 1.0 nm から 1.6 nm の間に直径が分布しており、合成温度が高くなるにつれ、直径が太くなる傾向がみられた。SWCNT の生成量と結晶性の温度依存性を見積もるため、ラマンスペクトル中の G バンドと基板の Si のフォノン由来のピークの強度比（“G/Si 比”）と G バンドと D バンドの強度比（“G/D 比”）を温度に対してプロットしたものを図 1 1 に示す。合成温度 700°C において G/Si 比、G/D 比とも最も高くなり、生成量・結晶性ともに最も良好であることがわかる。特に合成温度 700°C で生成した SWCNT の G/D 比は 10 以上あり、CVD 法で合成した SWCNT と比べ遜色ない結晶性の SWCNT が生成していた。合成温度 700°C で生成した SWCNT の走査電子顕微鏡（SEM）像と透過電子顕微鏡（TEM）像を図 1 2 に示す。SEM 像からも SWCNT が高密度で生成していた。以上から、Co 触媒とエタノールを用いた液相合成法により、CVD 法に匹敵する結晶性と生成量の SWCNT が得られる可能性があることが明らかとなった。

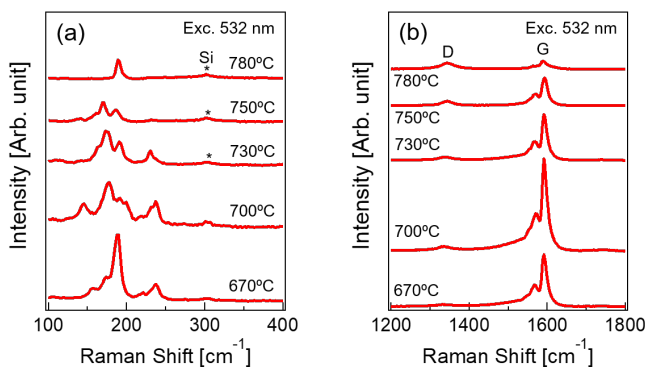


図 1 0 Co 触媒を用いて液相合成法により得られた SWCNT のラマンスペクトル: (a) RBM 領域, (b) 高波数領域。

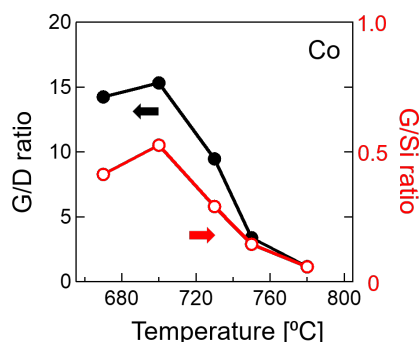


図 1 1 Co 触媒を用いて液相合成法により得られた SWCNT のラマンスペクトルの G/D 比と G/Si 比の合成温度依存性。

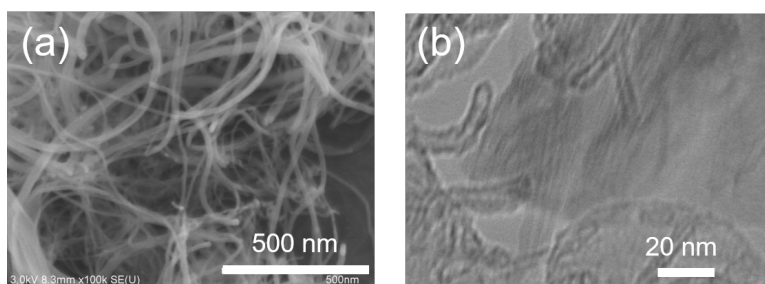


図 1 2 合成温度 700°C で Co 触媒を用いて液相合成法により得られた SWCNT の (a) SEM 像と (b) TEM 像。

さらに、Ir を触媒に用いた液相合成法による SWCNT 成長を行い、同様に SWCNT が生成することがわかった。また、Co 触媒に比べ、生成量は少ないものの、直径 1.1 nm 以下の細い直径の SWCNT が生成する様子が観察された。液相合成法による SWCNT 生成は、我々のグループ以外にほとんど報告がなく、今後、触媒種や実験手法を改良していくことにより、さらなる生成量の向上が期待できる。

4. 単層カーボンナノチューブの生成メカニズムの解明

CVD 法では、粒径数 nm の金属触媒粒子が原料ガスと反応して SWCNT が生成する（図 1 3）。このとき、SWCNT の直径は触媒粒子の粒径と関係し、粒径が大きくなるほど SWCNT 直径が大きくなることが知られている。また、最近の理論シミュレーションから、触媒粒子の炭化状態が SWCNT の成長モードと関係し、炭化物の触媒粒子からは垂直モードで、金属状態の触媒粒子からは接線モードで SWCNT 成長が生じることが予想されている（図 1 4）。しかし、SWCNT 生成中の触媒粒子は 700°C 以上の高温であり、その化学状態を直接分析することは困難であった。特にナノ粒子の場合、融点や固溶度がバルク状態と異なることが知られており、バルクの性質から予想される化学状態とは異なる状態をとる可能性がある。

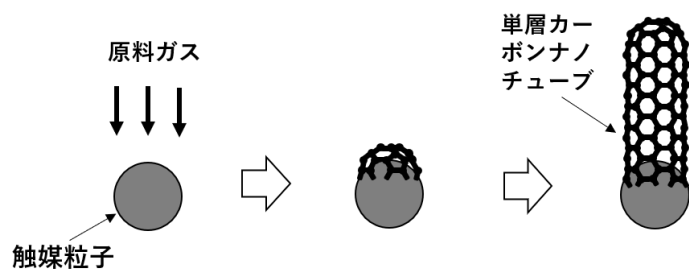


図 1 3 CVD 法における触媒粒子からの SWCNT 生成過程.

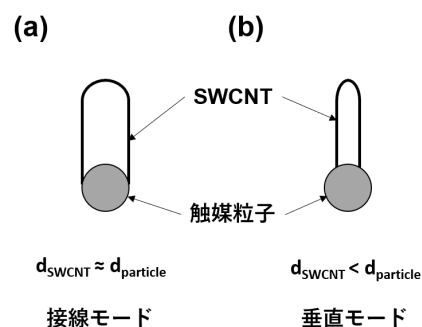


図 1 4 SWCNT の成長モード：
(a) 接線モードと(b) 垂直モード.

“SWCNT 生成後”ではなく、“SWCNT 生成中”の触媒粒子の化学状態を明らかにするには、“その場 (in situ)”分析が必須となる。これまで TEM や XPS による、その場分析が行われてきたが、これらの手法は、分析に電子を用いるため、基本的に真空中での測定となる。そのため、高温状態や原料ガス雰囲気中での分析を十分に行うことができず、通常の CVD 合成条件下での分析を行うことが難しかった。そこで、我々のグループでは、X 線吸収微細構造 (XAFS) 測定による“その場”分析を考案した。SWCNT 生成中の“その場”XAFS 測定は、過去に中国のグループが Co 触媒に対して行った報告があるものの、Fe や Ni 触媒に対してはまだ行われていない。本研究では、SWCNT 合成によく用いられる Fe, Co, および Ni 触媒の化学状態を明らかにし、違いを比較することを目指し、実験を行った。

XAFS 測定はエネルギー可変の X 線源を用いるため、放射光施設あいしンクロトン光センターにて実験を行った。ビームライン BL11S2 に小型の CVD 装置を設置し、触媒粒子を堆積したアルミナ粉末をペレット化して CVD 装置内にセットした (図 1 5)。CVD の反応管を合成温度まで昇温後、10 分間エタノールガスを供給し SWCNT 合成を行った。この間、約 1 分おきに XAFS スペクトルの測定を行った。

図 1 6 にエタノールガスを原料に用いた SWCNT 合成中の各触媒金属の X 線吸収端近傍構造 (XANES) スペクトル (XAFS スペクトルの吸収端付近) を示す。比較のため、各金属とその酸化物・炭化物の XANES スペクトルを図中に点線で記してある。エタノール供給後、スペクトル形状が若干変化し、触媒粒子の化学状態が変化していることがわかる。触媒金属の化学状態を調べるため、XAFS スペクトル中の EXAFS 領域のスペクトルからバックグラウンドを差し引き、フーリエ変換して動径構造関数 (RSF) を抽出した。各触媒金属の RSF を図 1 7 に示す。エタノール供給後、Fe 触媒のピーク位置が短距離側にシフトし、Fe-C の結合が形成された様子が示唆される。一方、Co 触媒の場合もスペクトル形状は変化した。主に、Co-Co と Co-C の結合距離の間にピークトップが存在した。また、Ni 触媒の場合は、Ni-Ni の結合距離に近い位置にピークが存在し、主に金属状態となっている可能性がある。

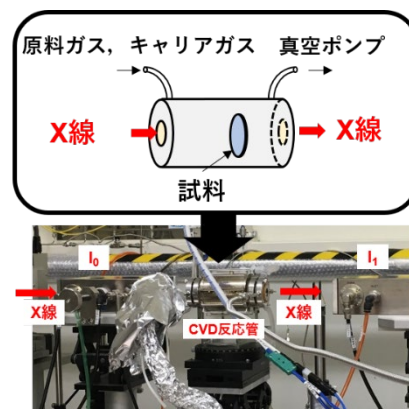


図 1 5 その場 XAFS 測定に使用した小型 CVD 装置の概略図 (上) と、あいしンクロトン光センターのビームラインに本装置を設置した写真 (下)。

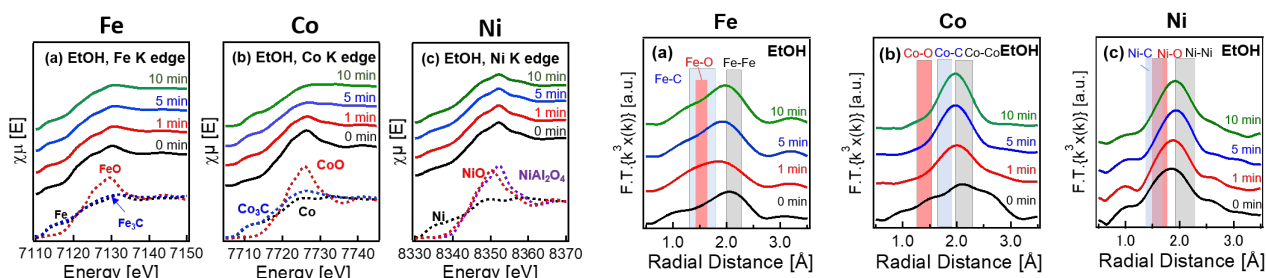


図 1 6 エタノールを原料に用いた Fe, Co, Ni 触媒から SWCNT 生成における各触媒金属の、その場 XAFS スペクトル (XANES スペクトル)。

図 1 7 エタノールを原料に用いた Fe, Co, Ni 触媒から SWCNT 生成における各触媒金属の RSF (動径構造関数)。

さらに、触媒金属の化学状態の違いの詳細を明らかにするため、各触媒の RSF に対してカーブフィッティングによる解析を行い、触媒粒子中の金属状態と炭化状態・酸化状態の割合の変化について調べた。図 1 8 にエタノールガスの照射時間による、結合状態の割合の変化を示す。Fe 触媒の場合は、金属状態に相当する Fe-Fe 結合が最も多かったものの、Fe-C 結合も 40% 近く存在し、Fe 触媒が炭化されていることがわかった。また、Co 触媒の場合も Co-C 結合が存在し、炭化されているものの、Fe 触媒に比べてその割合は少なかった。一方、Ni 触媒の場合は Ni-C の結合は見られず、触媒粒子はほぼ金属状態であることがわかった。さらに、X 線回折 (XRD) による分析などから、Fe 触媒の場合は炭化鉄 Fe_3C の状態の触

媒粒子から SWCNT が生成しているのに対し、Ni 触媒の場合は金属状態の触媒粒子から、また、Co 触媒の場合は表面 1 ～ 2 層が炭化した粒子から、SWCNT が生成しており、金属により SWCNT 生成中の炭化状態が異なることが明らかとなった。実際に触媒粒子の炭化状態が成長モードに影響を与えるかについては、現在 TEM 観察による分析を行っている。

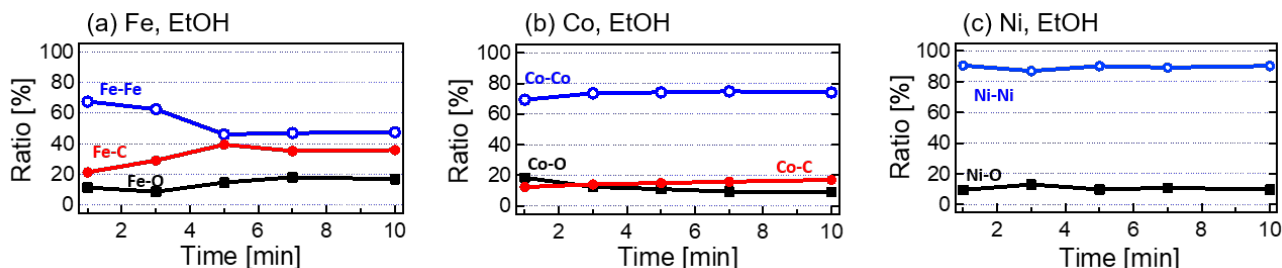


図 1 8 エタノールを原料に用いた SWCNT 合成における、Fe、Co、Ni 触媒の結合の割合の時間変化。

5. まとめ

SWCNT の合成手法の開発と生成メカニズムの解明に研究を進めた。合成に関しては、応用上重要となる SWCNT のカイラリティ制御に向け、HEA ナノ粒子が触媒として有効であることを示した。また、応用を進めるには合成コストの低減も重要であるが、装置コストの安価な液相合成法により、CVD 法と遜色ない結晶性をもつ SWCNT が合成できることを示した。この 2 つの技術を発展させることで、SWCNT のカイラリティ制御と合成の低コスト化につながることが期待できる。また、SWCNT 生成メカニズムを明らかにするため、通常の CVD 合成条件下での SWCNT 生成に対して、その場 XAFS 測定を行い、触媒金属種により炭化状態が異なることを明らかにした。さらに触媒の化学状態と成長モードとの関係を詳しく調べることで、SWCNT の構造制御に向けた指針が得られると考えられる。

本稿の内容は、以下の学術論文にて公開した研究成果の一部である。

- [1] Shu Matsuoka, Kamal Prasad Sharma, Takahiro Saida, Kohei Kusada, Hiroshi Kitagawa, Takahiro Maruyama, “Single-walled carbon nanotube synthesis with RuRhPdIrPt high entropy alloy catalysts”, Chem. Phys. Lett. 841 (2024) 141178.
- [2] Takahiro Maruyama, Karin Nakami, Moeri Sugiyama, Shinya Mizuno, Kamal Prasad Sharma, Takahiro Saida, “Liquid-phase synthesis of single-walled carbon nanotubes using Co and Ir nanoparticle catalysts”, J. Nanopart. Res. 26 (2024) 133.
- [3] Shinya Mizuno, Jumpei Horiuchi, Kamal Prasad Sharam, Takahiro Saida, Takahiro Maruyama, “In situ XAFS study on the chemical states of transition-metal nanoparticle catalysts during single-walled carbon nanotube growth under conventional CVD condition”, J. Nanopart. Res. (掲載予定) .

4-2 カーボンナノチューブの内部空間を利用したナノ材料合成と物性制御、電池電極材料への応用

理工学部応用化学科 坂東俊治

4-2-1 カーボンナノチューブ内に成長する遷移金属ナノワイヤー合成条件探索と評価

1. はじめに

原子レベルの太さを有するナノワイヤー中を移動する電子または正孔は、その運動方向が1次元方向に制限されるため、速い速度で運動することができる。さらに、長さ方向には無限の大きさを持つが直径方向は原子レベルであるため、その物性は量子論的な効果を強く受け、通常のパルク物質とは異なる物性を示す。例えば半導体的特性を持つナノワイヤーでは、価電子帯から伝導帯に励起された電子、もしくは価電子帯に形成された正孔が、内部電場の影響を受け互いに逆方向に高速移動するような現象が期待できる。このような特徴を示すナノワイヤーが合成できれば、ナノ発電機、熱電材料、ガスセンサーなどへの応用が期待できる。

本研究では、いろいろな種類のナノワイヤーを作製する手段として、1軸方向に広がるナノ空間を利用することを考え、カーボンナノチューブ内に広がる分子サイズの空間を利用することにした。カーボンナノチューブには金属型と半導体型が存在し、電子材料へ応用する場合には半導体型を用いることが望ましい。カーボンナノチューブの半金分離（半導体型と金属型を分けること）を行う技術は現在確立されつつあるが、まだ分離されたナノチューブ試料を安価に手に入れることができるレベルには達していない。しかし、カーボンナノチューブ内に成長したナノワイヤーとのかの電荷移動を伴う相互作用により、すべてのナノチューブが半導体化できる可能性もある。このような可能性を追求し、半金混在するカーボンナノチューブを用いて遷移金属ナノワイヤーを成長させる実験を行った。ナノワイヤー研究は2000年ごろから急速に活性化しており、単一金属ナノワイヤー（Ag, Ni など）や合金ナノワイヤー（MoTe, AgNi, InP など）の作製・物性評価・熱電素子への応用などが研究されている。本研究では鉄系超伝導体として有名なFeSe合金を、カーボンナノチューブを鋳型として1軸方向に成長させることを試みた。

2. 試料作製方法および評価法

カーボンナノチューブ(SWCNT)としてOCSiAl社製の単層カーボンナノチューブ(TUBALL)を使用した。まず、購入したSWCNTを1000°Cの高温水素で2時間前処理を行い、原子欠陥やナノカーボンダストを取り除いた。その後、乾燥空気を流しながら580°Cまで1°C/分の割合で昇温し、SWCNTの開口処理を行う。このカーボンナノチューブを硬質1級のガラス管に10 mg程度入れ、石英ウールで隔離した後にSeとFeCl₃をSe:Feの原子比が1:1になるように合計で50 mg程度入れる。その後速やかに真空引きを行い室温で10⁻² Pa

程度まで真空度が上がったら150°Cまで温度を上げ、12時間程度真空引きを行う。この過程で FeCl_3 の塩素の一部が脱離し、 FeCl_x となることを昇温脱離実験により確認しており、その後のナノワイヤー合成に良い影響を与えている。真空度が 10^{-3}Pa 台になったら、ガストーチでガラス管を溶融し、真空封入する。このようにして作製した真空封入アンプルを数本用意し、320~450°Cの温度範囲で反応させ、ナノチューブ内にFeSeナノワイヤーを成長させた。反応後、ナノチューブ部分のみを回収し、エタノール洗浄で未反応の FeCl_x を除去する。次に未反応のSeを除去するため、210°Cで24時間真空引きを行い、ナノワイヤー内包カーボンナノチューブ試料とした。このようにして各種温度で反応させた試料を高分解能透過電子顕微鏡(HRTEM)観察、ラマン散乱分光、X線光電子分光(XPS)測定を行い、FeSeナノワイヤー成長に関する評価を行った。

3. 実験結果

真空封入アンプルを 320, 360, 400, 450°Cで72時間加熱して作製した試料のラマン散乱スペクトルを図1に示す。図1には参考のためにナノワイヤーを内包しない単層カーボンナノチューブ (empty-CNT), FeCl_x 内包CNT ($(\text{FeCl}_x)\text{@CNT}$), Se内包CNT (Se@CNT) のラマン散乱スペクトルも示した。図1左は低波数領域、右は高波数領域のラマン信号である。図1左のスペクトルには、320~450°CでSeと FeCl_x を反応させた試料にのみ~250 cm^{-1} 付近にFeSeナノワイヤーに起因するラマンバンドが確認できる。図1右のスペクトルはナノチューブのGバンド信号であり、empty-CNTのピーク位置を基準にすると Se@CNT 以外の試料ではすべてピーク位置が高波数側にシフトしているのがわかる。このことは、ナノチューブ内の

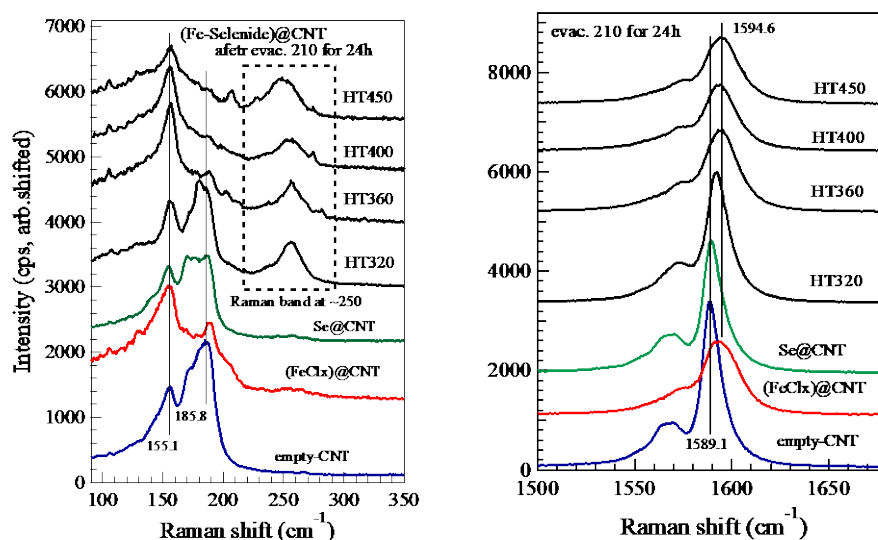


図1 FeSe ナノワイヤーを内包した単層ナノチューブのラマン散乱。低波数側のラマン散乱スペクトル（左）で検出される~250 cm^{-1} のラマンバンドは FeSe ナノワイヤーに起因する振動モードであると解釈できる。高波数側（右）の G バンド信号のシフトは、ナノチューブとナノワイヤーの間の電荷移動を示すものである。

ナノワイヤーとナノチューブとの間で電荷移動があり、ナノチューブ側に正孔の生成を示唆するものである。つまり、内包されたナノワイヤーはナノチューブから電子注入されていることを意味する。

図2は FeSeナノワイヤーをナノチューブ内に内包する高分解能電子顕微鏡像とFeSeナノワイヤーのモデル図である。試料は360°Cの反応で合成した試料である。このHRTEM像では二層カーボンナノチューブ内に FeSeと思われるナノワイヤーが成長しているのがわかる。図に挿入されたモデル図（イラスト）の青および橙色の丸は、それぞれFe, Seの原子を表すものであり、HRTEMで観察した黒色の原子像と対応を示す。

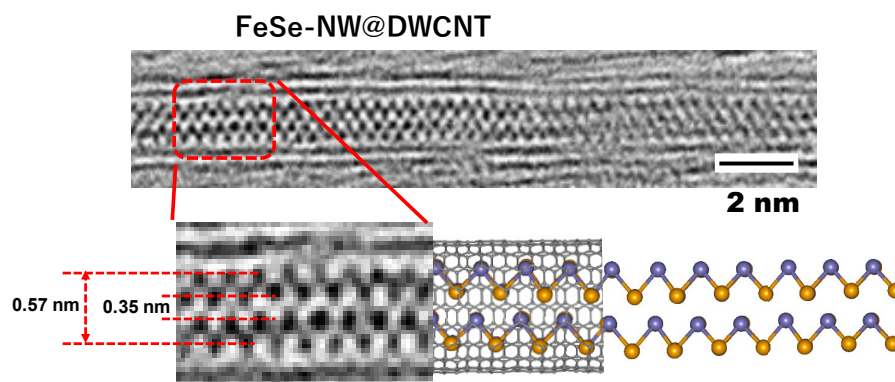


図2 FeSe ナノワイヤー(FeSe-NW)を内包する二層カーボンナノチューブ(DWCNT)の高分解能電子顕微鏡像と対応する FeSe ナノワイヤーのモデル図。試料は、真空封入アンブルを360°Cで72時間処理したものである。

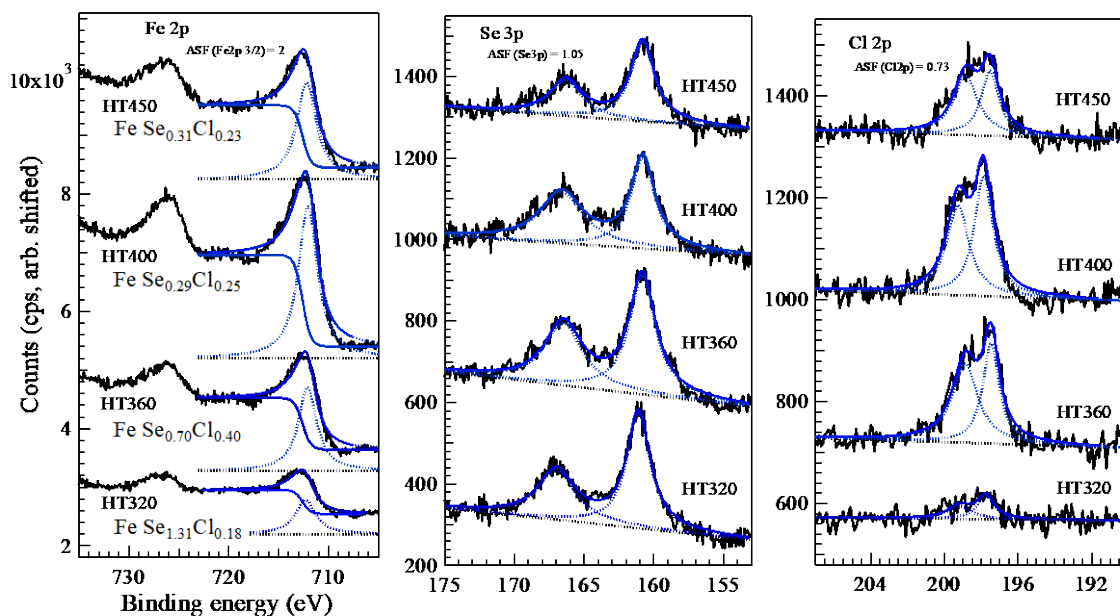


図3 Fe2p, Se3p, Cl2p バンドのXPS スペクトル。Fe2p(3/2), Se3p, Cl2p のXPS 信号をローレンツ関数でフィッティングし、面積比により組成比を評価した。原子感度因子は Fe2p(3/2), Se3p, Cl2p に対してそれぞれ、2, 1.05, 0.73 を用いた。

高分解能電子顕微鏡では多くのナノチューブで、ナノワイヤーの存在を確認することができ、図2に示したようなモデル図との対応を示すことができたが組成比を知ることはできない。そこで、XPSを用いて組成分析を行った。その結果を図3に示す。Fe2pおよびSe3p信号の他にCl2p信号も検出される。このことは反応に用いた塩化鉄に含まれる塩素がナノワイヤー中にも存在することを示している。それぞれの成分のピークフィットを行い、原子感度因子を考慮した面積比を比較することにより組成比を求めた。その結果、表1に示すようにナノワイヤー中にはかなりの量のClが化合物として含まれることが分かった。次の課題としてはナノワイヤーから塩素を除去することであるが、現在高温水素処理により除去することが可能であることを実験的に確かめている。さらにこのような水素処理によりナノチューブ内に成長したナノワイヤーの結晶性も改善されることも確認されつつあるが、さらなる研究が必要であるため、塩素を含む FeSeCl@CNT 試料に高温水素処理を施し、塩素を除去した結果の1例を図4に示し、本報告ではその詳細を割愛する。

表1 XPSにより決定したナノワイヤーの組成比。反応温度が高いとSeの含有量が減る傾向がある。

反応温度	320°C	360°C	400°C	450°C
略号	HT320	HT360	HT400	HT450
組成比	$\text{FeSe}_{1.31}\text{Cl}_{0.18}$	$\text{FeSe}_{0.70}\text{Cl}_{0.40}$	$\text{FeSe}_{0.29}\text{Cl}_{0.25}$	$\text{FeSe}_{0.31}\text{Cl}_{0.23}$

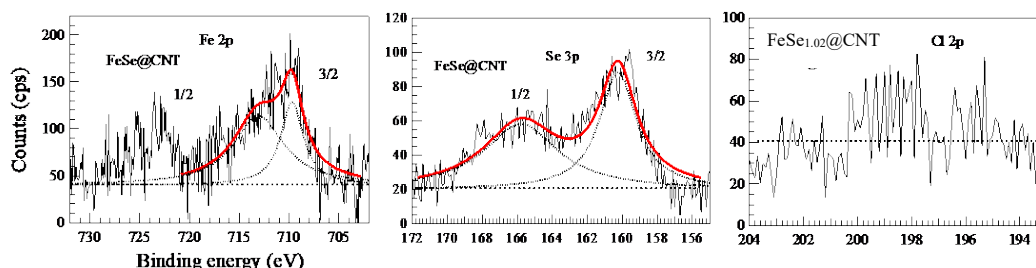


図4 高温水素処理により塩素を除去した FeSe ナノワイヤーを内包する単層カーボンナノチューブ (SWCNT)の XPS スペクトル。Cl2p の信号は検出されない。Fe2p(3/2)と Se3p の面積信号強度の解析より、SWCNT 内に形成されたナノワイヤーの組成比を $\text{FeSe}_{1.02}$ と評価できる。

4-2-2 フレキシブル太陽電池構築を目指した内包型単層カーボンナノチューブ薄膜の作製および評価

1. はじめに

フレキシブル太陽電池構築を目指し、p型およびn型の特性を有する単層カーボンナノチューブフィルムの作製を試みた。単層カーボンナノチューブ (SWCNT) はp型の特性を有することが知られている。しかし、n型の特性を持つSWCNTの報告例は少ない。さらにp型特性を持つSWCNTといえども、大気中でその特性は劣化する。このような状況を踏まえ、SWCNT内に広がるナノ空間にゲスト分子（原子）を挿入

し、大気中で安定な各種分子（原子）内包型ナノチューブを作製し、特性評価を行う。評価方法として、内包状態は高分解能電子顕微鏡により観察し、p型、n型の判断はラマン散乱法により行うこととした。

2. 試料作製および評価結果

大気中で安定なp型SWCNTの候補としてはSe, Te, FeCl₃を選び、n型SWCNTとしてTMA-Cl（塩化テトラメチルアンモニウム）、FeCp（フェロセン）を用いた。内包方法は真空封入アンプルを用いた気相反応法である。ただし、TMA-Clについては液相中でのドーピングを行った。得られた試料のラマン散乱の結果を図5に示す。TMA-Cl, FeCpを内包させると、Gバンドピークがレッド（低波数）シフトし、n型となることを期待したが、実験結果はいずれの試料でもブルー（高波数）シフトを示し、p型となった。これらの結果は、ナノチューブへの各種分子の内包率が低いことに起因するものと思われ、解決すべき課題である。

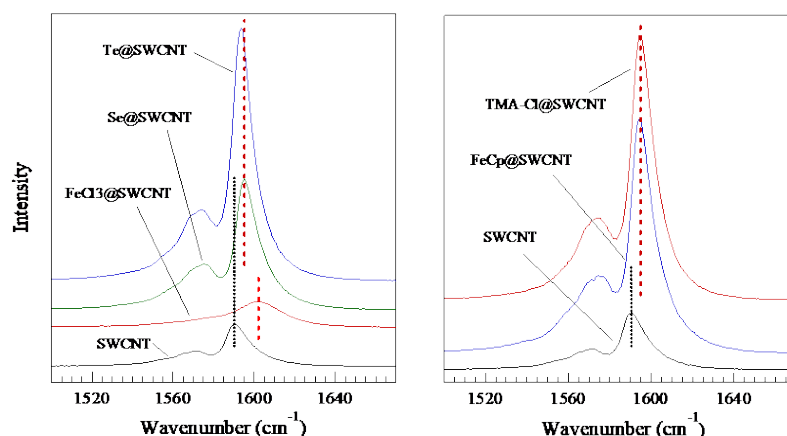


図5 ラマン散乱による p 型, n 型の評価. 各種分子と SWCNT の反応により, G バンドピークはすべてブルー（高波数）シフトし, p 型 SWCNT となることがわかる.

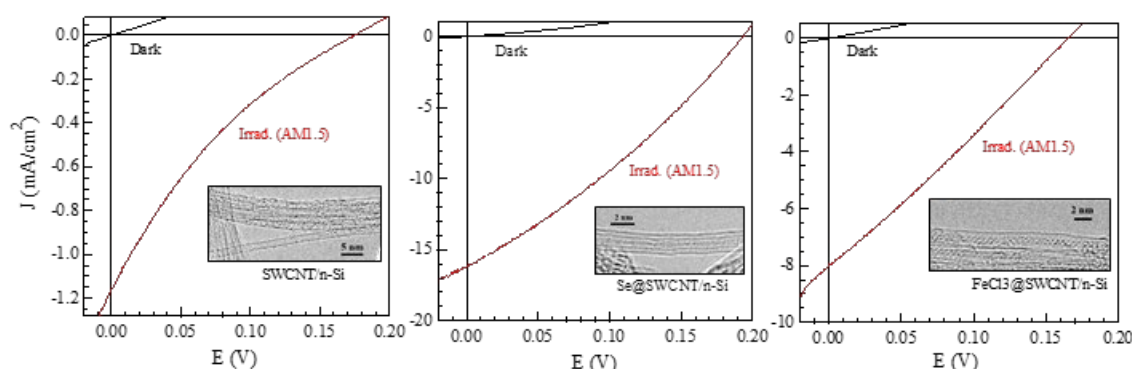


図6 J-V 特性. 左から SWCNT/n-Si, Se@SWCNT/n-Si, FeCl₃@SWCNT/n-Si の特性, および, TEM 像を示す. Se@SWCNT/n-Si, FeCl₃@SWCNT/n-Si では, 短絡電流密度が SWCNT/n-Si よりも 10 倍以上増加することがわかる.

作製した試料の中でも G バンドのブルーシフトが比較的大きく、p 型化が促進されている Se@SWCNT と FeCl₃@SWCNT、および基準となる SWCNT について、フィルタリング法で薄膜を作製して n 型 Si 基板上に転写し、pn 接合型太陽電池を作り、特性を調べた。図 6 はその結果である。この図より SWCNT/n-Si (図中左) に比べ、他の 2 つのセルの短絡電流密度は 10 倍以上増加したことがわかり、内包型 SWCNT の優位性を示唆する。

次に課題となった SWCNT 内包率改善のための実験を示す。SWCNT を水素ガス中 1200°C で高温処理をした後、開口処理を施す(ただし、高温水素処理 1000°C、開口処理 580°C でも十分な効果が得られる)。この高温水素処理により、SWCNT にまとわりついている鱗片状分子ダストを除去すると、内包率が飛躍的に上昇することを確認した。図 7 は C₆₀ 分子を内包させたときの結果である。高温水素処理を施していない SWCNT (図 3 の黒枠内の TEM 像) では C₆₀ 分子がほとんど内包されていないのに対し、高温水素処理を行った SWCNT (赤枠内の TEM 像) では、内包率の飛躍的な上昇が確認できる。

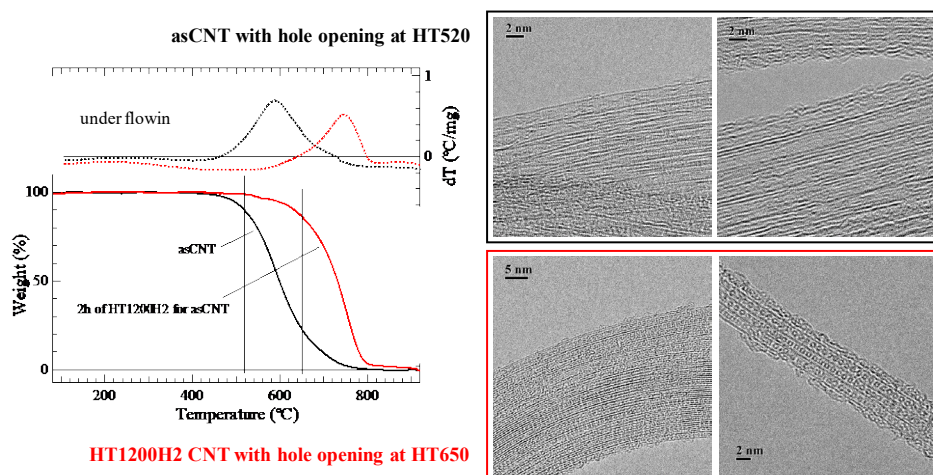


図 7 高温水素処理による C₆₀ 内包率の違い。図中の左に示す熱分析の結果より、開口処理温度を決定した。赤枠内の TEM 像は高温水素処理を行った SWCNT に C₆₀ を内包させた試料である。黒枠内のものより内包率が高いことがわかる。

4-2-3 トリプチセン-フェナジン (Tri-Phz) 複合分子の π - π 相互作用による単層ナノチューブへの吸着と酸化還元特性

1. はじめに

カーボンナノチューブ表面の修飾はエポキシ、カルボキシなどの簡単な官能基を付加するだけのものから、それらの官能基をもとにさらに高分子化していくなどの方法が取られる。このように表面修飾し

たカーボンナノチューブは、導電性を持つ強固な多孔質薄膜として各種電極材料や表面改質材料としての用途が見込まれる。カーボンナノチューブの表面修飾はこのような化学修飾を行うものばかりでなく、界面活性剤を用いて緩くナノチューブ表面に物理吸着させる方法がある。このような物理吸着は、ナノチューブと界面活性剤の間の分子間力に基づく π - π 相互作用に帰属するものであり、一般的に大きな分子量を持つ界面活性剤が必要になる。本報告では比較的分子量の小さいトリプチセン分子とフェナジン分子を複合化したトリプチセン-フェナジン (Trip-Phz) 複合分子が、ナノチューブ表面にまとわりつきやすい状態を電子顕微鏡で確認したことを示す。Trip-Phz 分子は名古屋大学で合成されたものであり、同大学との共同研究を実施した。本報告は主に名城大で実施した部分をピックアップしたものである。

2. 電子顕微鏡観察 (名城大で実施)

電子顕微鏡 (TEM) 観察は、次の 4 種類の試料について行った。1 つは表面修飾していない単層カーボンナノチューブ (SWCNT: OCSiAl 社製 TUBALL) であり、その他は、トリプチセン (Trip)/SWCNT, フェナジン (Phz)/SWCNT, Trip-Phz/SWCNT である。2 mg 程度の DMF (ジメチルホルムアミド) /TEA (トリエチルアミン) 混合溶液 2 mL (容量比=3/1) に、Trip, Phz, Trip-Phz を 2 mg 程度加えた溶液を 3 種類用意し、それぞれに、0.1 mg 程度の SWCNT を加え、超音波振動を利用して均一に分散させた。この分散液を Cu マイクログリッド上に滴下して TEM 観察を行った。

図 1 (a), (d) は SWCNT のみの TEM 像であり、1 本が直径 1 nm 程度の単層カーボンナノチューブが集まって直径 5-10 nm 程度の束を形成していることが分かる。この TEM 像を基準としてナノチューブ表面の状態を判断していく。図 8 (b), (e) は Trip/SWCNT であり、(e) のイラストで示した Trip 分子とナノチ

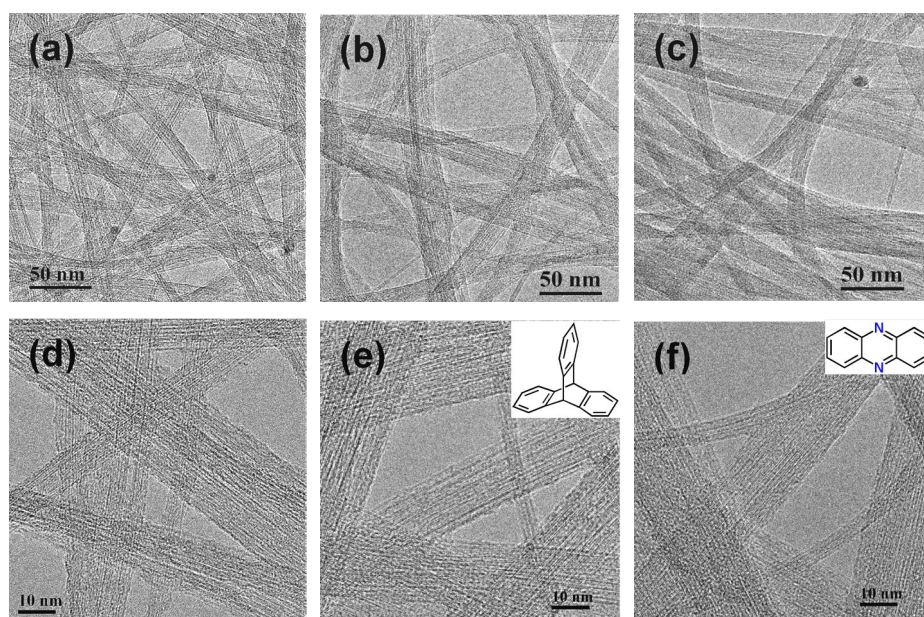


図 8 電子顕微鏡像. (a, d), (b, e), (c, f) は、それぞれ SWCNT, Trip/SWCNT, Phz/SWCNT である. (e, f) のイラストは triptycene (Trip), phenazine (Phz) 分子の構造図である.

ューブを混合してもナノチューブ表面には何も付着していないことが読み取れる。図 8 (c), (f) は Phz/SWCNT であり，この場合も Trip/SWCNT の場合と同様にナノチューブ表面に吸着物を確認することはできない。これらの結果は Trip, Phz とナノチューブとの間の相互作用は弱く，ナノチューブ表面に取り付いて安定化しないことを示す。ところが Trip-Phz 分子の場合，図 9 に示すように，ナノチューブ表面はゼラチン質で覆われたカエルの卵のように，何かが付着しているようになっている。この何かが Trip-Phz 分子の集合体である。図 9 (b) の挿入図は電子回折像であり，ぼやけた 2 つの回折リングを確認することができる。これはナノチューブの 10 および 11 回折線がナノチューブの周りにまわりついた Tri-Phz 分子により散乱され，ぼやけたものである。図 9 (c) は拡大図と Trip-Phz 分子のイラストであり，黄色の両矢印で示した部分が SWCNT の束にまわりついた Trip-Phz 層であり，5-10 nm の厚さであることがわかる。さらに注意深く観察すると，SWCNT 束の直径が若干細くなっており，Trip-Phz 分子はナノチューブの束をほどく効果があるものと思われる。

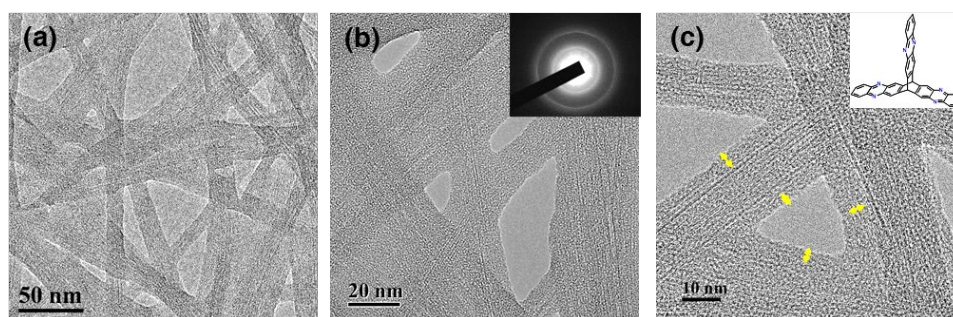


図 9 Trip-Phz/SWCNT 複合体の電子顕微鏡像。(b), (c) の挿入図はそれぞれ，電子回折像，Trip-Phz 分子の構造図である。電子回折像にみられる「2つのぼやけた回折リング」は内側からそれぞれナノチューブの 10, 11 回折線である。

3. Tri-Phz/SWCNT 複合体の電気化学特性（名古屋大学で実施）

図 10 は酸性アセトニトリル溶液 (0.2M HClO₄ or PTS (p-toluenesulfonic acid)/CH₃CN) 中で，Trip-Phz 分子の酸化還元状態を示したものである。プロペラのような構造をもつ Trip-Phz 分子の比較的長いプロペラ間に挟まれた部分の曲率とナノチューブの曲率の整合性，および， π - π 相互作用により，酸性アセトニトリル溶液中で酸化状態 (Trip-PhzH₆³⁺) になっていた Trip-Phz がナノチューブからの電荷移動により還元される様子を示したものである。このように酸性溶液中でナノチューブに取り

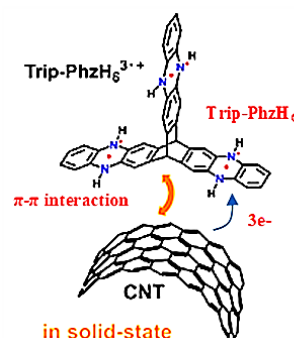


図 10 Trip-Phz 分子とカーボンナノチューブの関係を示すイラスト。酸性アセトニトリル溶液中でのナノチューブからの電荷移動により Trip-Phz が還元され，安定化する。

付いた Trip-Phz 分子は、ナノチューブとの間で起こる電荷移動により安定に酸化・還元されることが期待できる。

図 1 1 は 1M H₂SO₄ 水溶液中で Trip-Phz/SWCNT を作用極、Pt を対極、参照電極として Ag/AgCl を用いて充放電特性を測定したものである（名古屋大で実施）。図中の記号 CNT、および、番号 1-5 は作用極に用いた活物質を示す。CNT は SWCNT だけ、1, 2, 3, 4, 5 は Trip-Phz/SWCNT の重量比がそれぞれ 1/5, 3/5, 5/5, 7/5, 10/5 を表す。Trip-Phz の割合が増えるほど蓄電容量（capacitance）は増加し、図 1 1 (b) から読み取れるように Trip-Phz/SWCNT = 7/5 あたりで飽和する。蓄電容量は放電電流により若干変化するが、低い負荷電流（1 A/g）では、Trip-Phz/SWCNT 電極の容量は 400 F/g に達するのに対し SWCNT 単体の電極では 50 F/g 程度であり、Trip-Phz の付加により 8 倍程度蓄電容量が増加する。また、サイクル特性評価も 1 A/g の負荷電流で 1000 回程度行い、性能の劣化がほとんどないことを確認している。

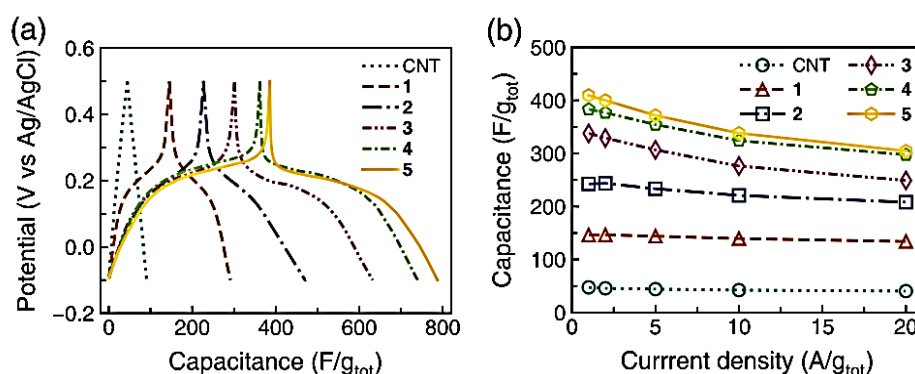


図 1 1 Trip-Phz/SWCNT 複合電極の充放電特性. (a)は負過電流 1A/g で測定した充電-放電特性, (b)は蓄電容量の負荷電流依存性である. 図中の記号 CNT は SWCNT のみで作用極を作製した場合である. 番号 1-5 は Trip-Phz/SWCNT の重量比がそれぞれ 1/5, 3/5, 5/5, 7/5, 10/5 の割合で混合した試料を作用極とした場合である. 負荷電流密度 (current density) と蓄電容量 (capacitance) は共に作用極中の活物質の総重量で規格化した値であり, g_{tot} と表記している.

4-2-4 ナトリウムイオン電池電極用導電助剤の検討：単層カーボンナノチューブ（SWCNT）および多層カーボンナノチューブ（MWCNT）を用いた場合の性能評価

1. はじめに

ナトリウムイオン二次電池の正極、および、負極の活物質は一般的に絶縁体であり、両電極に導電性を持たせるために付加する導電性助剤の選択は電池容量、充放電寿命等の性能に直接関係する。電極に用いる活物質の多くは多孔質体や粉末状態のものであり、活物質の大きさ等を考慮して導電性助剤を選ぶ必要がある。本報告では導電性助剤として単層カーボンナノチューブ（SWCNT, OCSiAl 社 TUBALL）、多層カーボンナノチューブ（MWCNT, Sigma-Aldrich）を選び、ナトリウムイオン電池の活物質としてナ

トリウム含有酸化バナジウムナノ構造体（正極用活物質：Na-V-O），ナトリウム含有酸化チタンナノ構造体（負極用活物質：Na-Ti-O）との複合化を行った。

2. 電極作製方法

導電助剤の添加量は活物質に対して～8wt%程度加え，エタノール中で超音波分散させた後，カーボンシート上に滴下・乾燥させ厚膜を作った。その後，～50wt%程度の PVDF（ポリフッ化ビニリデン）の NMP（N-メチル-2-ピロリドン）溶液を適量滴下して，PVDF 補強電極を作製した。

3. 実験結果

図 1 2 に作製した電極表面を走査電子顕微鏡で観察した結果を示す。単層ナノチューブを導電助剤として用いた場合の正極および負極表面の様子を，それぞれ図 1 2 (a), (c) に示す。また，同様に多層ナノチューブを用いた場合の様子は，図 1 2 (b), (d) である。

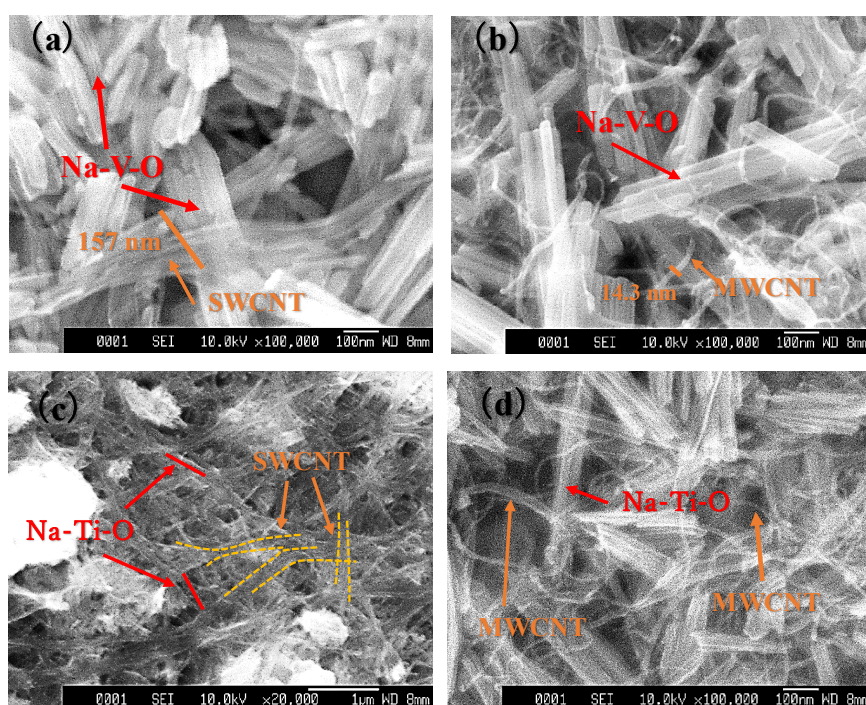


図 1 2 導電性助剤を添加した電極表面の走査電子顕微鏡像。単層カーボンナノチューブ (SWCNT) を添加した Na-V-O（正極活物質）および Na-Ti-O（負極活物質）の SEM 像は，それぞれ (a)，(c) であり，多層カーボンナノチューブ (MWCNT) を添加したものが (b)，(d) である。

図 1 2 (a), (c)より，導電助剤として SWCNT を用いた場合，両活物質（Na-V-O および Ni-Ti-O）共に，SWCNT が束状で存在するため，個々の活物質にまとわりついていないため，電子を供給するための導電パス形成が不十分であると判断できる。一方 MWCNT の場合，図 1 2 (b), (d)に示すように個々の活物質に MWCNT がまばらにまとわりつき，導電パスとして有効に作用するものと判断できる。図 1 3 は，Na-V-O を正極，Na-Ti-O を負極とし，EC/DEC 電解質溶液に 1 mol/L の NaClO_4 を電解質としてフルセルを組み立て，電池容量の負荷電流依存性を測定した結果である。SWCNT, MWCNT のどちらの導電助剤を用いても負荷電流が $\sim 100\text{mA/g}$ を超えると性能劣化を示すが，MWCNT を用いた場合の方が大きな電池容量を示すことが分かる。図 1 2 の観察結果と合わせると，MWCNT が活物質に効率的に絡み合い，有効な導電パスとして働き電池容量の増加に寄与したものと判断できる。つまり，導電助剤として MWCNT の方が SWCNT より優れていることを示唆する結果である。

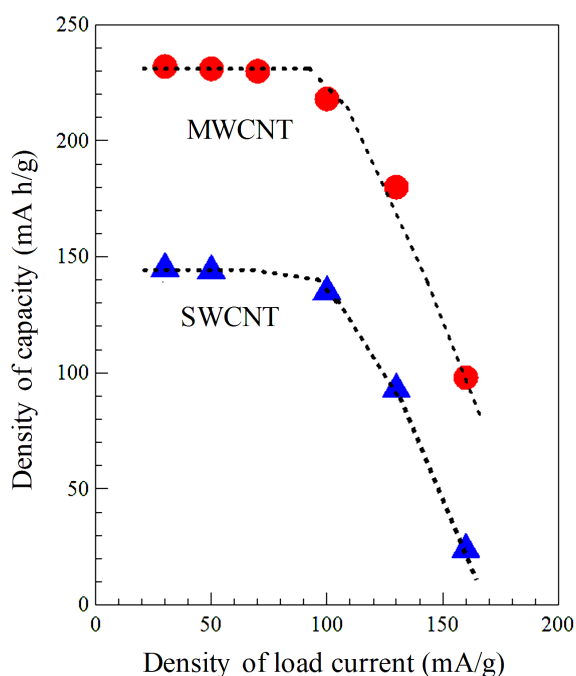


図 1 3 導電助剤の違いによる電池容量の負荷電流依存性。単層カーボンナノチューブ (SWCNT)，多層カーボンナノチューブ (MWCNT) 共に負過電流 100mA/g 程度までは一定の電池容量を示すが，電池容量は導電助剤として MWCNT を用いた場合， $\sim 230\text{mAh/g}$ と SWCNT を用いた場合の $\sim 140\text{mAh/g}$ よりも大きな値を示す。

4-3 金属酸化物ナノシートの合成と応用

理工学部応用化学科 才田 隆広

4-3-1 酸化セリウムナノフラワーの合成

1. はじめに

現在、酸化セリウム(CeO_2)は、半導体製造の研磨剤、日焼け止め、触媒など、幅広い分野で利用されている。この CeO_2 は、セリウムイオンの酸化還元に伴い、酸化雰囲気下では酸素を取り込み、還元雰囲気下では酸素を供給する酸素貯蔵放出能を示す。一方で、価格の高騰や国内での入手が困難になるなどの供給のリスクが問題となっている。このため、 CeO_2 の高活性化や高効率化が求められている。 CeO_2 の触媒活性は、その物性に大きく依存する。このため高活性化や高効率化を実現するために、 CeO_2 ナノ構造体の合成が検討されている。中でも、ナノシートもしくは板状の CeO_2 を花弁状に形成させる CeO_2 ナノフラワーは、粒子状の CeO_2 と比べて放射率の向上や、CO 除去の活性向上が報告されている。

現在、報告されている CeO_2 ナノフラワーの合成手法のほとんどが、高压や高温を必要とする水熱合成法である。最近、共沈法により、低温域もしくは常温域における $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ や $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ のナノフラワーの合成が報告されている。しかし、これらのナノフラワーを CeO_2 に酸化するために依然として 200°C 以上の熱処理が必要である。そこで、本研究では、低温常圧条件下で前駆体である $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ナノフラワーを合成し、過酸化水素を用いた常圧 25°C での酸化処理による CeO_2 ナノフラワーの合成を行った。

2. 実験方法

CeO_2 と HNO_3 , H_2O_2 を所定量で混合し、 CeO_2 を溶解させた後、超純水で希釈することにより 0.3 M Ce^{3+} 酸性水溶液を得た。その後、 0.5 M NaHCO_3 を攪拌しながら滴下することで $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ナノフラワーを得た。乾燥後、 $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ に所定量の過酸化水素を攪拌しながら加え、7日間 25°C で静置することで CeO_2 ナノフラワーを得た。得られた CeO_2 ナノフラワーは、XRD, SEM および XPS にて評価した。

3. 成果

酸化前の $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ナノフラワーと酸化後の CeO_2 ナノフラワーの XRD パターンでは、酸化前の $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ナノフラワーの X 線回折ピークが $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ のピーク位置と一致した(図1)。ここで、 $2\theta=10.4^\circ$ から等間隔にみられるピークは(00*n*)面であり、ナノフラワーに含まれる層状構造の底

面反射による回折ピークであると考えられる。また、 H_2O_2 による酸化処理後および比較として合成した熱処理後の X 線回折ピークは、共に CeO_2 の回折ピークと一致した。

SEM 像から、 NaHCO_3 滴下時の温度および熟成条件により得られる $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ の形態が変化することが分かった。低温条件下で得られた $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ は、幅約 $2\sim 5\ \mu\text{m}$ 、厚さ約 $100\ \text{nm}$ の花卉からなるナノフラワーであり、板状の厚い花卉と透けるほど薄い花卉が混在していた。また、図 2 に示すように、前駆体の構造は H_2O_2 による酸化後も維持され、 CeO_2 ナノフラワーを形成していた。

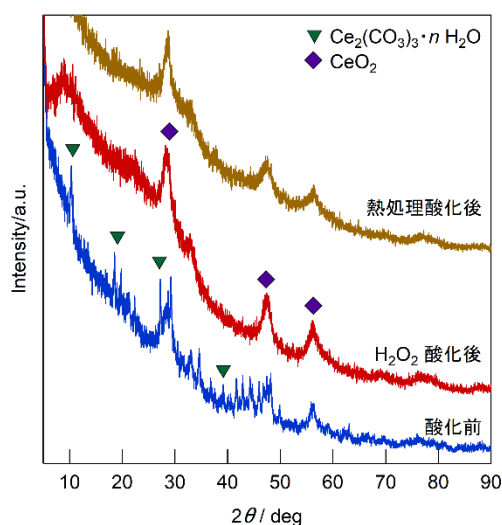


図 1 酸化前の $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ナノフラワーと酸化後の CeO_2 ナノフラワーの XRD パターン。

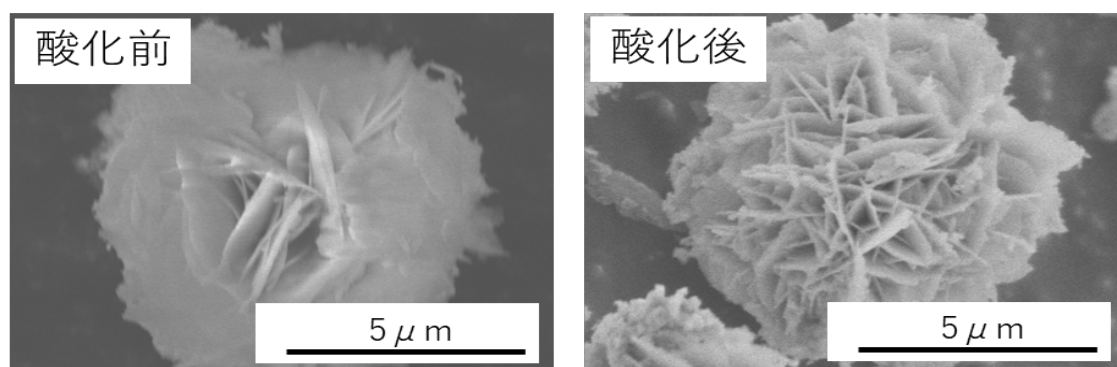


図 2 H_2O_2 酸化前後の形態の変化の SEM 像。

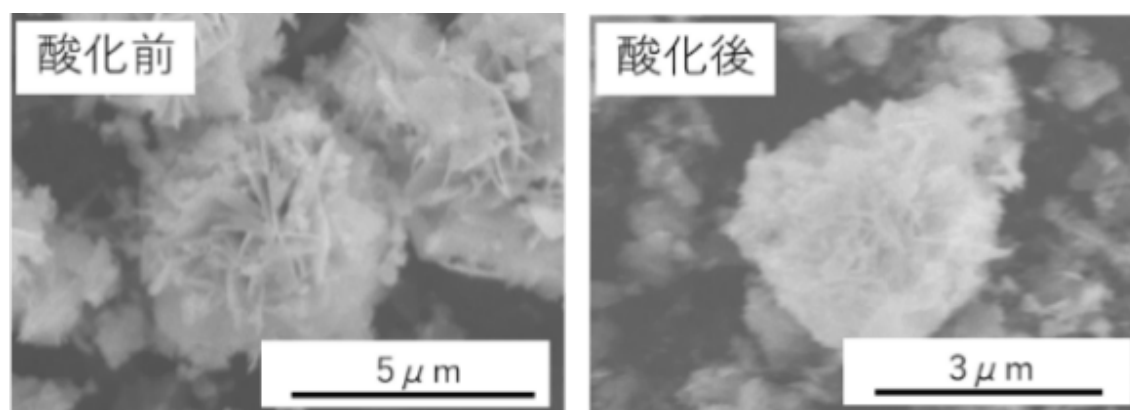


図 3 焼成酸化前後の形態の変化の SEM 像。

図 3 に熱

処理による酸化処理前後の SEM 像を示す。熱処理で得られた CeO_2 ナノフラワーは、熱分解により構造の一部が崩壊し、前駆体である $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ナノフラワーより小さくなっていた。対して、 H_2O_2 に

よる酸化で得られた CeO_2 ナノフラワーは、崩壊が少なく、前駆体からのサイズ変化はみられなかった。したがって、熱処理による酸化よりも H_2O_2 を用いた室温での酸化処理の方が、形態保持性に優れていると言える。

本研究では、低温常圧条件下で前駆体である炭酸セリウム($\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)のナノフラワーを合成し、過酸化水素を用いて酸化処理を行うことで常温常圧条件下にて CeO_2 ナノフラワーの合成を行った。 H_2O_2 を用いた酸化では、熱分解に伴う形態の崩壊が少なく、前駆体の構造を維持した CeO_2 ナノフラワーを得ることに成功した。

4-3-2 酸化ルテニウムナノシートからなる球形構造体の固体高分子形燃料電池用アノード触媒への応用

1. はじめに

固体高分子形燃料電池 (PEFC) は、有害物質を放出しない次世代電源として注目されている。このアノード触媒には、耐 CO 被毒性を有する白金ルテニウム合金触媒 (PtRu/C) が主に用いられている。しかし、PtRu/C は高電位での Ru の溶出により耐 CO 被毒性が低下することや、担体が形成する複雑な細孔構造による物質拡散性の低さが問題となっている。この電極触媒の物質拡散性は、触媒利用率に直結するため触媒耐久性と同様に重要な検討項目の一つである。

触媒層における物質拡散性を向上させるには、担体により形成される細孔径が徐々に小さくなる階層構造が最も適している。そこで、物質拡散性に優れた触媒担体として酸化ルテニウムナノシート (RuO_2ns) 壁を有する球形の触媒担体($\text{RuO}_2\text{ns-Sphere}$)の開発を行い、Pt ナノ粒子を担持することで Pt 担持 $\text{RuO}_2\text{ns-Sphere}$ 触媒 (Pt/ $\text{RuO}_2\text{ns-Sphere}$) の合成を行った。また、CO 酸化に対する助触媒能の評価も行った。加えて、より触媒層の拡散性を向上させることを目的として、粒子径の異なる三種類の $\text{RuO}_2\text{ns-Sphere}$ を調製し、評価した。

2. 実験方法

RuO_2ns は既報に倣い合成した¹⁾。また、 $\text{RuO}_2\text{ns-Sphere}$ は、Layer By Layer (LBL) 法によりシリカビーズ上に RuO_2ns を積層することで調製した。具体的には、三種類の大きさのシリカビーズを PVA 共重合体水溶液、 RuO_2ns コロイド溶液の順に浸漬させることにより RuO_2ns を堆積させ、この操作を 10 回繰り返すことで大小異なる $\text{RuO}_2\text{ns-Sphere}$ をそれぞれ得た。

$\text{RuO}_2\text{ns-Sphere}$ への Pt ナノ粒子の担持は以下のように行った。まず、ジニトロジアミン白金錯体と $\text{RuO}_2\text{ns-Sphere}$ をそれぞれエタノールに分散させた溶液を混合し、 60°C で蒸発乾固を行った。得られた粉

末を再びエタノールに分散させ、ヒドラジン-水和物を添加した後、24 時間、100°C の加熱還流で白金錯体を還元し、Pt/RuO₂ns-Sphere を得た。

Pt/RuO₂ns-Sphere の物性評価は XRD, XPS, SEM により行った。また、電気化学測定は回転ディスク電極法で行い、参照極を Ag/AgCl 電極、対極を Pt 線、電解液を 60°C の 0.1 M HClO₄ とした。触媒インクは Pt/RuO₂ns-Sphere の small, medium, big をそれぞれ作製し、グラッシーカーボン上に small, medium, big の順で各触媒インクをコーティングすることで目的の触媒層を形成した。

3. 成果

図 4 に示す XRD の結果から、Pt と Ru の合金化が起こっておらず、Pt/RuO₂ns-Sphere 中の Pt が金属であると示唆された。また、XPS の結果から、Pt/RuO₂ns-Sphere の担体表面が RuO₂ns で構成され、担持された Pt の大部分が 0 価であることも確認した。

Pt/RuO₂ns-Sphere の SEM 像から、RuO₂ns-Sphere が球形であり、表面に Pt 粒子が担持されていることを確認した (図 5)。一方で、部分的に Pt 粒子が担持されていない箇所も存在した。このような場所は、RuO₂ns の被覆が不十分であり、シリカビーズの表面が露出していたため Pt 粒子が担持されなかったと推測する。

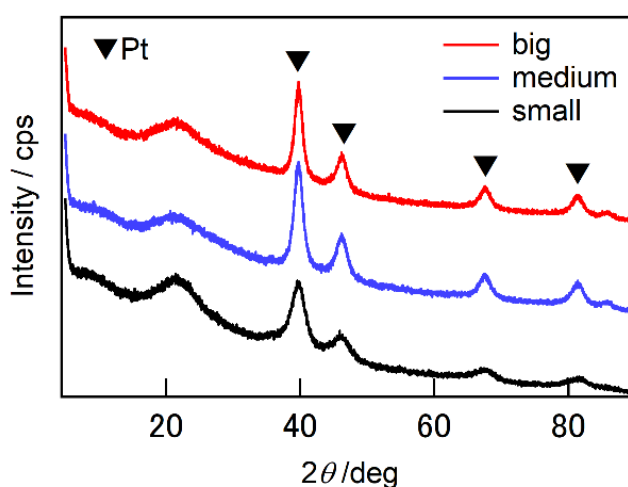


図 4 担体の大きさが異なる Pt/RuO₂ns-Sphere の XRD パターン。

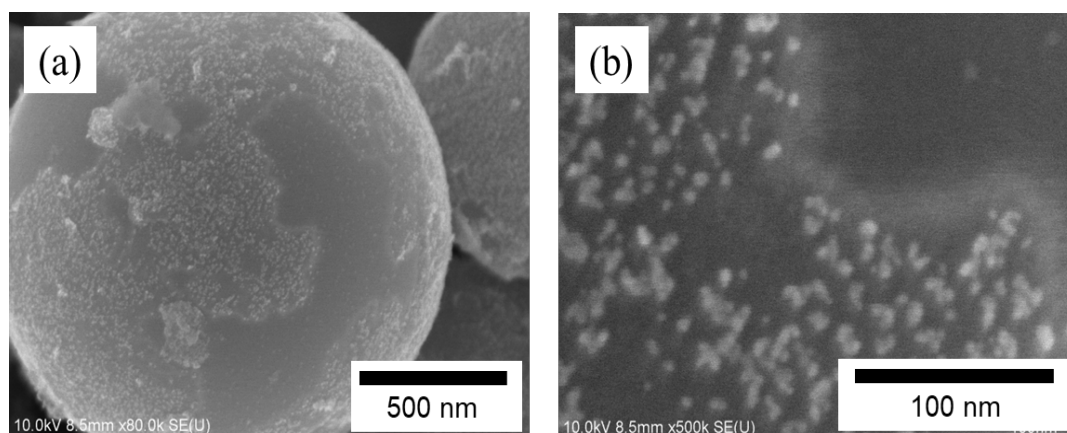


図 5 Pt/RuO₂ns-Sphere の(a) 80 倍 (b) 500 倍の SEM 像。

Pt/RuO₂ns-Sphere と Pt/C の CO ストリッピングボルタモグラムを図 6 に示す。Pt/RuO₂ns-Sphere の CO 酸化ピークは、Pt/C よりも低電位側に観察された。このため、Pt/RuO₂ns-Sphere では RuO₂ns の助触媒効果が十分に機能していると考えられる。しかし、Pt/RuO₂ns-Sphere の CO 酸化ピークの面積は、非常に小さかった。従って、Pt/RuO₂ns-Sphere における Pt 粒子の担持率が低いと推測され、これは SEM による観察結果と一致する。

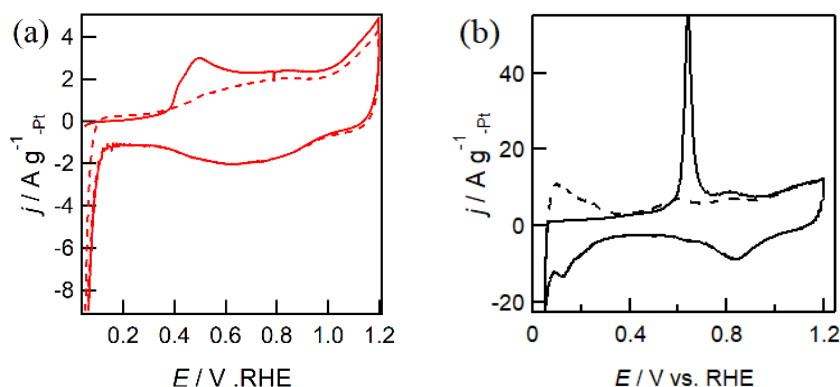


図 6 (a) Pt/RuO₂ns-Sphere と (b) Pt/C の CO ストリッピングボルタモグラム。
(CO 吸着後：実線、COSV 後：点線)

本研究では、粒径の異なる RuO₂ 系球形担体を用いて新規の触媒層の構築を目指し、その CO 酸化活性を評価した。今回合成した Pt/RuO₂ns-Sphere は、RuO₂ns が助触媒として機能したため、優れた耐 CO 被毒性を示した。しかしコア材であるシリカビーズに対する RuO₂ns の被覆が不十分であり、Pt 粒子を十分に担持することが出来なかった。

参考文献

- (1) K. Fukuda et al., *Inorganic Chemistry*, **49**, (2010) 4391-4393.

4-4 深層学習によるカーボンナノチューブ画像の Denoising

理工学部電気電子工学科 堀田一弘

1. 概要

Image Denoising は、ノイズを含む観測画像からきれいな画像を復元することを目的とするタスクであるが、実世界のノイズの複雑さにより、従来の手法では十分な性能が得られないという課題がある。CVF-SID は、ノイズ画像をクリーン成分とノイズ成分に分離することにより、この課題に対処しようとしたが、最適化が困難であるという問題が残っている。BNN や LAN といった手法は平坦な領域の復元には有効であるものの、文字などの微細な構造の復元には受容野が小さくノイズの影響を受けやすいため限界がある。本研究では、ノイズ強度を考慮した復元を実現するため、以下の3つの新しいモジュールと1つの損失設計を提案する：(1) Noise-Intensity Estimator (NLE), (2) Dynamic Fusing Module (DFM), (3) Noise-Intensity Bias (NLB), (4) 損失関数設計である。NLE は事前学習済みの ResNet18 によりノイズ強度を分類的に推定する。DFM は異なる受容野の出力を融合し、ノイズが強い領域に対して BNN 出力を適用する。NLB は NLE の出力を U-net にバイアスとして加え、拡散モデルに着想を得てノイズ強度に適応する復元を可能にする。これらのモジュールを組み合わせることにより、PSNR・SSIM の向上と細部復元性能の改善が確認された。

2. はじめに

Image Denoising は、ノイズを含む画像から本来のきれいな画像を復元する技術であり、医療画像、監視映像、モバイルカメラなど多くの実応用で重要な役割を果たしている。合成ガウスノイズを対象とした手法は数多く提案されており、代表的なものに DnCNN[1]がある。しかし、実環境のノイズはセンサ特性や撮影条件によって変動し、空間的に相関がある場合も多く、これにより従来手法の性能が大きく低下することが報告されている。これに対して、CVF-SID[2] はノイズ画像をクリーン成分とノイズ成分に分離することにより復元を行うが、分離に関する最適化が困難であるため十分な性能向上が見られない。Blind-Spot 系の BNN[3]や LAN といった手法は、教師データを必要とせず、自己教師あつ的に復元を行う点で優れているが、微細構造、特に文字のような細かなエッジを含む領域では復元が困難である。これは、小さな受容野を必要とする畳み込み演算がノイズに対して脆弱であるためである。したがって、入力画像中のノイズ強度を事前に推定し、それに応じて復元をする仕組みが必要である。

3. 関連研究

近年、深層学習ベースの Image Denoising が進展しており、特に DnCNN は合成ノイズを対象とした復元において高い性能を示している。しかし、実世界のノイズは非線形かつ多様な構造を持ち、DnCNN のような単一ノイズモデルに基づく手法では十分に対応できないことが明らかとなっている。そのため、きれいな画像なしで学習可能な自己教師あり手法（Noise2Noise[4]、Noise2Void[5]など）が注目されているが、これらは空間的に独立なノイズを前提としており、実際の RGB 画像で観測される空間的相関ノイズには不十分である。この問題を解決するために提案された BNN は、Blind-Spot Network の概念を拡張し、空間相関ノイズの除去を可能にしている。LAN は、局所領域からの補間を活用してテクスチャや平坦領域を復元できるが、微細構造の再現には限界がある。また、拡散モデルでは、各タイムステップに応じたノイズレベルに基づき U-net を通じて復元処理を行う。このように、ノイズ強度に応じた適応的処理の重要性は近年広く認識されており、本研究でもこの方向性を踏襲している。

4. 提案手法

1) Noise-Intensity Estimator (NLE)

本研究で提案するモデルの概要を図 1 に示す。Denosing タスクでは、入力画像に含まれるノイズ成分の強度が画像ごとに異なるため、復元が困難となる。この課題に対処するために、本研究ではノイズ除去とは別にノイズ強度を推定するタスクを設定し、分類に基づいてノイズ強度を推定する Noise-Intensity Estimator (NLE) を提案する。

ノイズ付き画像 I_n は、次のようにクリーン画像 x とノイズ成分 n の和として表される

$$I_n = x + n$$

ここで、クリーン画像 I_c とノイズ画像 I_n の加重平均を I_α と定義し、以下のように展開する

$$I_\alpha = \alpha I_c + (1 - \alpha) I_n = x + (1 - \alpha)n$$

この $(1 - \alpha)$ をノイズ強度と見なし、この値を推定することにより画像のノイズレベルを捉えることが可能となる。本手法では、ImageNet-1k で事前学習された ResNet18 をベースとし、加重画像 I_α を

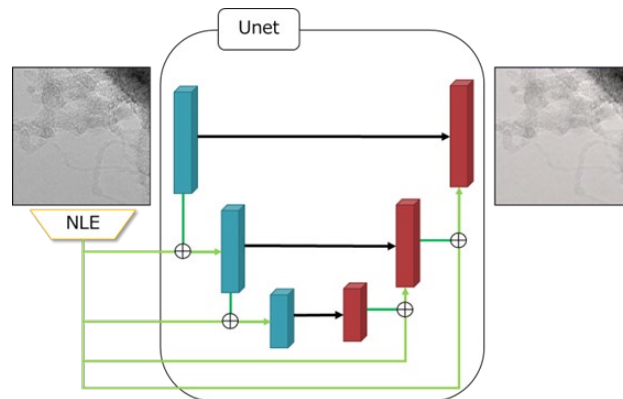


図 1 NLE を使用した U-net.

11 クラス（0 から 1 まで 0.1 刻み）に分類するように NLE を学習する。つまり，クラス番号が小さい程ノイズが少なく，大きい程ノイズが強いことを意味する。

2) Dynamic Fusing Module (DFM)

LAN は隣接画素からのテクスチャ復元に強く，平坦領域や大きな構造の復元に適しているが，文字などの微細な構造の復元には課題がある。これは，小さな受容野が必要な微細構造の復元において，ノイズの影響を受けやすいためである。この問題に対処するため，本研究では異なる受容野サイズを持つ畳み込みの出力を融合する Dynamic Fusing Module (DFM) を提案する。得られた画像は固定重みの NLE に入力され，より低いクラス（ノイズが弱い）になるよう DFM を学習する。DFM の構造を図 2 に示す。3×3 および 5×5 の畳み込み層を設け，ストライドとパディングを調整して出力画像の空間サイズを一致させる。異なる受容野によって得られる特徴マップの差異は，ノイズのランダム性と構造的特徴を区別するのに有効である。Pixel Selector では，特徴差が閾値 γ より小さい領域では出力を平均し，大きい領域では BNN の出力を使用する。最終的に生成された画像を NLE に入力し，クラス 0（ノイズが少ない）と判定される確率を最大化するように DFM を学習する。これにより，文字やエッジのような微細構造の復元が可能となる。

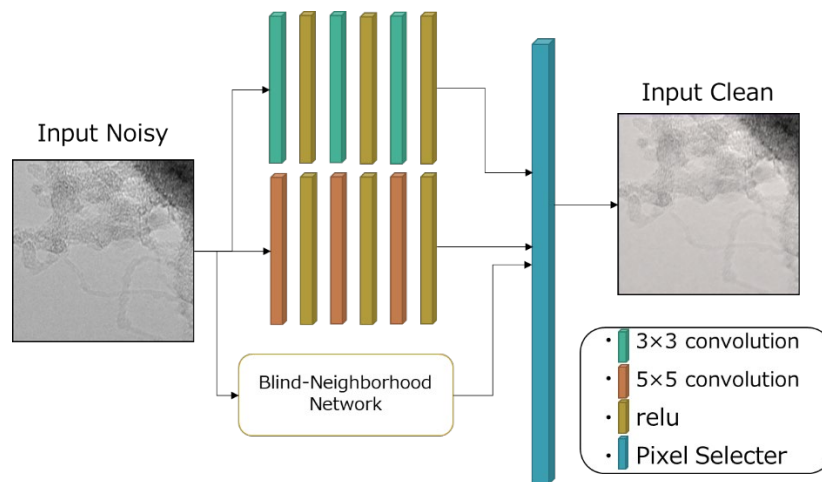


図 2 Dynamic Fusing Module (DFM).

3) Noise-Intensity Bias (NLB)

拡散モデルでは，U-net にタイムステップ情報を与え，各ステップで異なるノイズ強度に対応する処理を行う。本研究ではこの考え方に基づき，NLE の出力を U-net のエンコーダおよびデコーダの特徴マップにバイアスとして加える Noise-Intensity Bias (NLB) を導入する。ノイズ付き画像 I_n を NLE に入力する

ことにより、ノイズ強度の確率分布 P_{class} を得る。そして、最も高い確率を持つクラス番号を C 、その確率を P_{max} としたとき、バイアス B_{α} は次のように定義する

$$B_{\alpha} = \gamma(C + P_{max})$$

ここで、 γ はスケーリング係数であり、出力特徴マップに加えられるバイアスである。これにより、モデルはノイズ強度に応じて柔軟に復元処理を調整できるようになる。

4) 損失関数

提案する DFM は、出力画像が事前学習済みかつ重みを固定した NLE に入力された際に、クラス 0（＝低ノイズ）として正しく分類されるように学習される。このために、DFM の出力をきれいな画像とみなすようモデルを誘導する損失関数を導入する。本損失関数は、クラス 0 の予測確率を最大化するだけでなく、クラス間の連続性も考慮する設計となっている。具体的には、マージンロスと最適輸送ロスの 2 つを組み合わせる構成である。マージンロスは、バッチごとに、クラス 0 のロジットが他の任意のクラスのロジットより十分に高くなるように設計されている。

$$L_{margin} = \left(\frac{1}{B \times 10} \right) \times \sum_{b=1}^B \sum_{c=1}^{10} \max(0, 1.0 + \text{logit}_{\{others,b,c\}} - \text{logit}_{\{0,b\}})$$

ここで、 B はバッチサイズ、 $\text{logit}_{\{0,b\}}$ はバッチ b におけるクラス 0 のロジット出力、 $\text{logit}_{\{others,b,c\}}$ は他のクラス c に対応するロジットである。クラス 0 のロジットが他クラスよりも低くなる状況をペナルティとして強化し、クラス 0 の出力を促進する。

次に、モデルの出力確率分布 P をクラス 0 のみに確率が集中しているターゲット分布 Q に一致させるため、最適輸送損失（Sinkhorn 距離）を導入する。

Q は以下のように定義される。

$$Q[i] = \begin{cases} 1.0 & (i = 0) \\ 0.0 & (i \neq 0) \end{cases}$$

このとき、最適輸送ロスは以下で与えられる

$$L_{OT} = \text{Sinkhorn}(P, Q)$$

Sinkhorn 距離は、モデルの出力分布 P を Q に近づけるように学習を促す役割を果たす。全体の損失関数としてマージンロスと最適輸送ロスを加算して、DFM のための損失関数を定義する。

$$L_{total} = L_{margin} + L_{OT}$$

この損失関数により、モデルはクラス 0 の予測を強化すると同時に、クラス間の連続性（例えばクラス 1 や 2 など）も考慮したスムーズな学習が可能となる。また、U-net の学習には、DFM 出力と U-net 出力との SSIM（構造類似度）損失、および BNN 出力と U-net 出力との MSE（平均二乗誤差）損失を組み合わせる。

$$L_{U-net} = \lambda_{SSIM} \times L_{SSIM}(\text{output}_{DFM}, \text{output}_{U-net}) + \lambda_{MSE} \times L_{MSE}(\text{output}_{BNN}, \text{output}_{U-net})$$

ここで、 λ_{SSIM} および λ_{MSE} は、それぞれの損失に対する重み係数であり、SSIM は構造情報の一致度、MSE は画素単位での差異を最小化する。

5. 実験

1) データセット

Denoising モデルの学習には、SIDD-Medium データセット（320 枚の画像）およびカーボンナノチューブ画像（1192 枚）を使用した。SIDD-Medium で学習したモデルは、SIDD-Validation データセット（1280 枚のパッチ）および DND データセット（50 枚の画像）を用いて評価した。一方、カーボンナノチューブ画像には教師画像（ノイズのないきれいな画像）が存在しないため、SwinIR を用いてノイズ画像から生成された擬似クリーン画像を用いて Noise Intensity Estimator (NLE) を学習した。カーボンナノチューブ画像に対しては、主に定性的な評価が実施した。

ノイズ強度推定モデル (NLE) の学習には、各画像に対してランダムに生成されたパラメータ α に基づいてノイズ付き画像 I_α を作成した。評価においては、異なる乱数シードで生成された α を用いて学習データには含まれないノイズ強度を持つテスト画像を生成し、これを用いて性能評価を行った。さらに、DFM および U-net の学習には、SIDD-Validation データセット（1280 枚のパッチ）を使用した。本研究では教師画像を用いないため、SIDD-Validation に含まれるクリーン画像は使用していない。定量評価には PSNR および SSIM が用いられた。学習条件は以下の通りである。NLE は、ImageNet-1k で事前学習された ResNet18 を微調整して使用し、ノイズ画像を入力としてノイズ強度を分類する。最適化関数には Adam を使用し、学習率を $1e-5$ に設定した。学習率の調整には Cosine Annealing スケジューラを用いた。その後、NLE の重みを固定し、DFM および U-net の学習を実施した。この段階でも最適化関数には Adam を用い、同様に学習率は $1e-5$ 、Cosine Annealing スケジューラで調整した。

2) ノイズ強度分類精度

表 1 ノイズ強度分類精度.

本研究では、入力画像のノイズ強度を推定するための NLE モジュールを学習した。NLE モジュールは、入力画像のノイズ強度を 0～10 の 11 クラスに分類するタスクに設定され、その分類精度は表 1 に示されている。

表 1 から分かるように、NLE モジュールは学習データに対して 90% 以上の分類精度を達成し、ノイズ強度分布が異なるテストデータに対しても約 85% の精度を達成した。これは、NLE が入力画像のノイズ強度を適切に推定できることを示している。

Noise Intensitys	Accuracy
0(Clean)	91.67%
1	73.68%
2	85.00%
3	90.48%
4	77.27%
5	88.89%
6	79.17%
7	85.19%
8	94.12%
9	77.78%
10(Noisy)	90.00%
mean	84.84%

3) 復元性能の評価

画像デノイジングの結果を表 2 に示す。表 2 では、SASS は空間的適応型自己教師あり学習を用いた U-net の結果を表している。提案手法は、PSNR および SSIM の両面で精度の改善を示している。具体的には、CVF-SID と比較して PSNR が 3.49 向上、SSIM は 0.031 向上した。さらに、SASS と比較しても PSNR が 0.54、SSIM は 0.011 の改善が見られた。

表 2 デノイジング結果.

Method	PSNR	SSIM
CVF-SID	34.07	0.911
SASS	37.02	0.931
Ours	37.56	0.942

また、図 3 にデノイズ画像の評価例、図 4 にカーボンナノチューブデータセットでの出力例を示している。図 3 において、提案手法は特に文字などの微細な構造において高い復元性能を示している。図 4 において、提案手法は、赤枠内のように細い線状構造を明瞭に保持しつつ、背景ノイズの除去にも優れている。

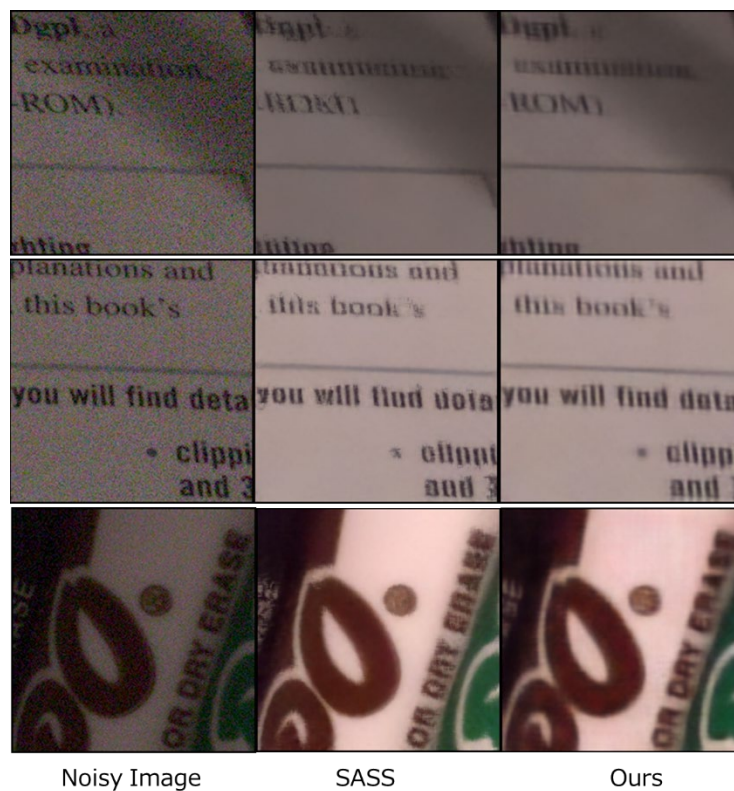


図 3 デノイジング結果の定性評価.

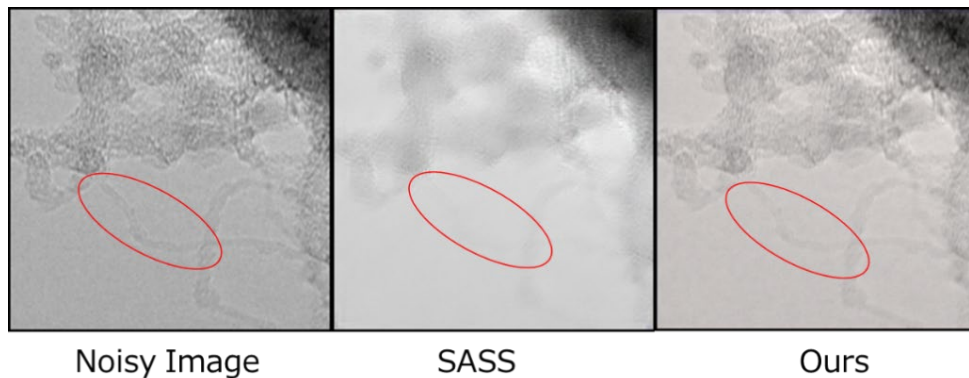


図4 カーボンナノチューブデータセットでの定性評価。

6. おわりに

本研究では、自己教師あり学習における画像デノイズングの新たなアプローチとして、入力画像のノイズ強度を考慮した手法を提案した。提案手法では、ノイズ強度を分類的に予測する Noise-Intensity Estimator (NLE) を導入し、その出力を活用する 2 つの手法を新たに設計した。1 つ目は、異なる受容野サイズを持つ特徴を融合し、ノイズが多い領域に対しては Blind-Spot 型のネットワークの出力を選択する Dynamic Fusing Module (DFM) である。2 つ目は、NLE の出力を U-net の各層にバイアスとして加える Noise-Intensity Bias (NLB) である。提案手法は、合成データ (SIDD) におけるノイズ強度推定タスクにおいて 85% の分類精度を達成した。また、復元タスクにおいても、PSNR および SSIM の両面で従来手法を上回る性能を示した。さらに、教師画像が存在しないカーボンナノチューブ画像に対する定性的評価においても、ノイズを効果的に除去しながら微細な構造を維持することが確認された。本研究の結果は、ノイズ強度という補助情報を活用することにより、高精度かつ柔軟な画像デノイズングが可能であることを示しており、今後の実環境における応用可能性を示唆している。本研究では、自己教師あり画像デノイズングの文脈において、ノイズ強度を明示的に学習に取り込む新しいアプローチを提案した。具体的には、ノイズ強度を分類的に推定する NLE を導入し、その出力に基づいて復元を行う DFM および NLB を設計した。これにより、従来手法が苦手としていた微細構造の復元性能が大きく向上した。SIDD および CNT データセットを用いた実験により、提案手法が PSNR や SSIM といった定量指標だけでなく、視覚的な観点からも優れた復元性能を有していることが確認された。また、教師画像が存在しない状況下でも、提案手法は高い有効性を示した。

今後の課題としては、ノイズ推定精度をさらに高めるための NLE の改良や、復元モジュールと分類器を統一的に学習するエンドツーエンドの学習戦略の構築が挙げられる。

参考文献

- [1] Zhang, K., Zuo, W., Chen, Y., Meng, D., and Zhang, L. Beyond a Gaussian denoiser: Residual learning of deep cnn for image denoising. *IEEE transactions on image processing*, 26(7), pp.3142–3155, 2017.
- [2] Neshatavar, R., Yavartanoo, M., Son, S., and Lee, K. M.. Cvf-sid: Cyclic multi-variate function for self-supervised image denoising by disentangling noise from image. In *Proceedings of the IEEE/CVF Conference on Computer Vision*, pp.17583-17591, 2022.
- [3] Li, J., Zhang, Z., Liu, X., Feng, C., Wang, X., Lei, L., and Zuo, W. Spatially adaptive self-supervised learning for real-world image denoising. In *Proceedings of the IEEE/CVF Conference on Computer Vision and Pattern Recognition*, pp.914–9924, 2023.
- [4] Lehtinen, J. (2018). Noise2noise: Learning image restoration without clean data. *arXiv:1803.04189*.
- [5] Lee, W., Son, S., and Lee, K. M. Ap-bsn: Selfsupervised denoising for real-world images via asymmetric pd and blind-spot network. In *Proceedings of the IEEE/CVF Conference on Computer Vision and Pattern Recognition*, pp.17725–17734, 2022.

5. その他の活動

ナノマテリアル研究センターでは、国際的な研究協力を積極的に推進している。これまで、フランス、インド、中国、マレーシア、ネパールの大学や研究機関と共同研究を行っている。これらの交流を通じて、2022年度から2024年度の間、国際共著論文を10件発表している。また、JST（科学技術振興機構）の、さくらサイエンスプログラムの支援を利用した人的交流も活発に行っている。2023年1月にデンプ人文科学大学（インド）から、2024年1月に上海大学（中国）と常州工学院（中国）から、研究者や学生が本学を訪問し、ナノマテリアル研究センターの教員や、本学の学生と研究交流を行った。また、その際、国際シンポジウムを開催し、飯島澄男名誉センター長に講演いただくなど、活発な交流を実施した。それ以外にも本学の研究者招へい制度を利用して、ナノサイエンス&テクノロジー研究所（インド）から Kaushik Ghosh 教授を招へいし、3か月間本学に滞在し、CNT合成と応用に関する共同研究を行った。さらに、これらの国際交流を基に、これまで、デンプ人文科学大学、トリブバン大学、インド工科大学ダムバード校の3大学と学部間協定を締結している。

本センターの所属教員は、国内外からの招待講演・依頼講演を20件以上行い、それ以外にも、毎年、名城大学リサーチフェアなどの展示会への出展を行っている。特許出願や近隣の高校への出前講義も積極的に行っており、ナノ材料に関する研究成果を継続して、全世代に向けて積極的に発信している。

6. まとめと今後の展望

今世紀に入り、ナノ材料は注目される研究分野の一つとなっている。ナノ材料は形状により、一次元、二次元、および、三次元ナノ材料と分類されるが、グラフェン研究のノーベル賞受賞以来、その種類の豊富さから、二次元ナノ材料に関する研究は爆発的に増え、様々な二次元ナノ材料が合成され、その物性が調べられている。本ナノマテリアル研究センターでも、グラフェンや窒化ホウ素の合成などの基礎的な研究に加え、金属酸化物ナノシートの燃料電池電極材への応用など、応用を見据えた研究も並行して行っている。一方、カーボンナノチューブ（CNT）は、依然、代表的な一次元ナノ材料の一つであり、最初に発見された CNT は本学で合成されたこともあり、ナノマテリアル研究センターでも CNT 研究が占める比重は大きい。近年、Li イオン電池の電極の導電助剤などへの応用など、CNT の需要が増えつつあるが、国内での研究者人口は横ばい、もしくは減少気味である。しかし、CNT の多彩なポテンシャルは未だ十分に発揮されていないのが現状である。ナノマテリアル研究センターでは CNT やグラフェン、金属酸化物ナノシートの合成を中心とした基礎技術の開発を中心に、様々な応用を目指した合成技術の開発を進めていく予定である。また、その際、重要となるナノ材料評価の高速化に向け、電子顕微鏡像の画像解析に新たなアルゴリズムを取り込み、画像処理技術の高度化を目指しつつ、研究を進めている。

7. 研究業績リスト

7-1 学術論文

- 1) Bidit Lamsal, Deepshikha Karki, Ramesh Puri, Kamal Prasad Sharma, Takahiro Maruyama, Rameshwar Adhikari, “Facile Synthesis of Disordered Graphitic Charcoal by Direct Pyrolysis of Mustard Oil Cake and Sugarcane Bagasse”, Adv. Mater. Lett. 16 (2025) 25011768. (2025年3月) (査読有)
- 2) Qi Chen, Rie Suizu, Yoshiaki Shuku, Haruka Omachi, Michio M. Matsushita, Shuta Fukuura, Takashi Yumura, Shunji Bandow, Kunio Awaga, “Unveiling π - π interaction in triptycene-phenazine/SWCNT redox chemistry using ESR spectroscopy”, J. Mater. Chem. A, 12 (2024) 24096-24102. (2024年8月) (査読有)
- 3) Takahiro Maruyama, Karin Nakami, Moeri Sugiyama, Shinya Mizuno, Kamal Prasad Sharma, Takahiro Saida, “Liquid-phase synthesis of single-walled carbon nanotubes using Co and Ir nanoparticle catalysts”, J. Nanopart. Res. 26 (2024) 133. (2024年6月) (査読有)
- 4) Shu Matsuoka, Kamal Prasad Sharma, Takahiro Saida, Kohei Kusada, Hiroshi Kitagawa, Takahiro Maruyama, “Single-walled carbon nanotube synthesis with RuRhPdIrPt high entropy alloy catalysts”, Chem. Phys. Lett. 841 (2024) 141178. (2024年4月) (査読有)
- 3) S. Naritsuka, Y. Kato, M. Nonogaki, R. Yokoi, K. Osamura, Y. Yanase, T. Maruyama, “A-plane GaN microchannel epitaxy on r-plane sapphire substrate using patterned graphene mask”, J. Cryst. Growth 630 (2024) 127593. (2024年3月) (査読有)
- 4) Eri Matsubara, Ryota Yamada, Ryosuke Kondo, Toma Nishibayashi, Yoshinori Imoto, Sho Iwayama, Tetsuya Takeuchi, Satoshi Kamiyama, Takahiro Maruyama, Hideto Miyake, Shintaro Kobayashi, Taiji Yamamoto, Motoaki Iwaya, “Analysis of Altered Layers Formed during Substrate Exfoliation of AlGaN Crystals Grown on Periodic AlN Nanopillars Using the Heated-Pressurized Water Method”, phys. status solidi (b) (2024) 2300574. (2024年2月) (査読有)
- 5) Kar Fei Chan, Mohd Hafiz Mohd Zaid, Md Shuhazlly Mamat, Masaki Tanemura, Hidetoshi Miyazaki, Shahira Liza, Takahiro Maruyama, Katsuya Sako, Kamal Prasad Sharma, Nurul Huda Osman, Nurul Najiha Mazu, Yazid Yaakob, “Simultaneously improved surface hardness and thermal diffusivity of carbon nanotube/zinc silicate composites via colloidal processing”, Mater. Chem. Phys. 309 (2023) 128357. (2023年11月) (査読有)
- 6) Ryoya Yamada, Eri Matsubara, Ryosuke Kondo, Toma Nishibayashi, Koki Hattori, Yoshinori Imoto, Sho Iwayama, Tetsuya Takeuchi, Satoshi Kamiyama, Takahiro Maruyama, “Exfoliation mechanism of AlGaN-based thin films using heated-pressurized water”, Appl. Phys. Express 16 (2023) 105504. (2023年10月) (査読有)
- 7) Sonam Tamang, Anu Surendran, Kamal P Sharma, Jyoti Giri, Sabu Thomas, Takahiro Maruyama, Sabita Shrestha, Rameshwar Adhikari, “Structural, thermal, and surface wetting properties of epoxy resin/multiwalled carbon nanotubes composites”, Spectrum of Emerging Sciences, 3 (2023) 9-16. (2023年7月) (査読有)
- 8) Ashish Gaur, Vikas Pundir, Takahiro Maruyama, Chandan Bera, Vivek Bagchi, “Electronic redistribution over the active sites of NiWO₄-NiO induces collegial enhancement in hydrogen evolution reaction in alkaline medium”, J. Colloid Interface Sci. 641 (2023) 82-90. (2023年7月) (査読有)
- 9) Weiwei Chang, Tao Luo, Tianxiang Zhu, Qianqian Li, Bo Lu, Zhen-Yan Deng, Yi Liu, Takahiro

- Maruyama, Xinluo Zhao, “Anti-Stokes Raman Scattering of the Smallest Carbon Nanowires Made of Long Linear Carbon Chains Inserted inside Single-Walled Carbon Nanotubes”, *J. Phys. Chem. C*, 127 (2023) 12068–12076. (2023年6月) (査読有)
- 10) Arun Acharya, Ramesh Puri, Jyoti Giri, Komal Prasad Malla, Lekh Nath Khatiwada, Kamal Prasad Sharma, Takahiro Maruyama, Rameshwar Adhikari, “Preparation of Hydroxyapatite from Buffalo Bone and its Biodegradable Nanocomposite with Poly(Butylene Adipate-co-Terephthalate)”, *Macromol. Symp.* 408 (2023) 2200169. (2023年4月) (査読有)
 - 11) Shiraj Pokhrel, Jyoti Giri, Bhim P. Kafle, Kamal P. Sharma, Takahiro Maruyama, Rameshwar Adhikari, “Preparation of Electrically Conducting Bamboo Paper Using Multi-Walled Carbon Nanotubes”, *Macromol. Symp.*, 408 (2023) 2200131. (2023年4月) (査読有)
 - 12) Arun Acharya, Ramesh Puri, Jyoti Giri, Komal Prasad Malla, Lekh Nath Khatiwada, Kamal Prasad Sharma, Takahiro Maruyama, Rameshwar Adhikari, “Preparation of Hydroxyapatite from Buffalo Bone and its Biodegradable Nanocomposite with Poly(Butylene Adipate-co-Terephthalate)”, *Macromol. Symp.*, 408 (2023) 2200169. (2023年4月) (査読有)
 - 13) K. F. Chan, M. H. M. Zaid, M. S. Mamat, M. Tanemura, S. Liza, H. Miyazaki, T. Maruyama, K. Sako, K. Pr. Sharma, N. H. Osman, N. K. Sa’at, H. I. Mazlan, Y. Yaakob, “Experimental investigation on thermal properties of carbon nanotubes/zinc silicate composites prepared by powder processing”, *Diamond Relat. Mater.* 134 (2022) 109772. (2023年4月) (査読有)
 - 14) S. Karasawa, T. Saida, K. P. Sharma, S. Naritsuka, T. Maruyama, “Single-walled carbon nanotube growth from Ni catalyst particles under the conventional growth condition by alcohol catalytic chemical vapor deposition: in situ XAFS study”, *Jpn. J. Appl. Phys.* (2023年3月) (査読有)
 - 15) S. Karasawa, K. P. Sharma, D. Yamamoto, T. Saida, S. Naritsuka, T. Maruyama, “In situ XAFS study on chemical states of Co and Ir nanoparticles under conventional growth condition of single-walled carbon nanotube via alcohol catalytic chemical vapor deposition”, *Chem. Phys. Lett.* 808 (2022) 140135. (2022年12月) . (査読有)
 - 16) A. Nakashima, T. Murahashi, R. Achiwa, T. Kashio, T. Maruyama, S. Naritsuka, “Direct precipitation of multilayer graphene on c-plane sapphire using a crystallized Ni catalyst”, *J. Cryst. Growth* 598 (2022) 126885. (2022年11月) (査読有)
 - 17) Ryo Ushiroguchi, Rie Suizu, Yuki Matsunaga, Haruka Omachi, Yuya Doi, Yuichi Masubuchi, Shunji Bandow, Kunio Awaga, “CNT gels formed by a triptycene analogue enabling coexistence of CNT-gelator and intergelator interactions”, *Chem. Lett.* 51 (11) 1070–1073 (2022). (2022年11月) (査読有)
 - 18) S. Karasawa, K. P. Sharma, D. Yamamoto, T. Saida, S. Naritsuka, T. Maruyama, “In situ XAFS study of the chemical state of a Co catalyst during single-walled carbon nanotube growth under conventional growth conditions using alcohol catalytic chemical vapor deposition”, *Chem. Phys. Lett.* 804 (2022) 139889. (2022年10月) (査読有)
 - 19) T. Saida, E. Niwa, R. Igami, M. Mashiyama, “Investigation of the Active Site on Rhodium Oxide for the Oxygen Reduction Reaction Using In-Situ XAFS”, *ECS Transactions* 109 (2022) 103-108, (2022年9月) (査読有)
 - 20) I. De, M. Pahuja, H. M. U. D. Wani, A. Dey, T. Dube, R. Ghosh, N. Kankan, J. Mishra, J. J. Panda, T. Maruyama, K. Ghosh, M. Singh, “In-vitro toxicity assessment of a textile dye Eriochrome Black T and its nano-photocatalytic degradation through an innovative approach using Mf-NGr-CNTs-SnO₂ heterostructures”, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 243 (2022) 113985. (2022年8月) (査読有)

- 21) T. Kashio, A. Nakashima, T. Murahashi, R. Achiwa, T. Maruyama, S. Naritsuka”, “Nanodiamond as the carbon source for precipitation of multilayer graphene on a Si substrate”, Jpn. J. Appl. Phys. 61 (2022) 060909. (2022年5月) (査読有)
- 22) Y. Charles-Blin, T. Kondo, Y. Wu, S. Bandow, K. Awaga, “Salt-assisted Pyrolysis of Covalent Organic Framework for Controlled Active Nitrogen Functionalities for Oxygen Reduction Reaction”, Bull. Chem. Soc. Jpn. 95 (2022) 972–977. (2022年4月) (査読有)
- 23) Youn Charles-Blin, Taiga Kondo, Yang Wu, Shunji Bandow, Kunio Awaga, “Salt-assisted Pyrolysis of Covalent Organic Framework for Controlled Active Nitrogen Functionalities for Oxygen Reduction Reaction”, Bull. Chem. Soc. Jpn. **95** (6), 972–977 (2022). (2022年4月) (査読有)

7-2 学会・シンポジウム等

【招待講演・基調講演】

- 1) Sumio Iijima, Hong Kong Advanced Transmission Electron Microscopy 2024, Hong Kong. (2024 年 11 月)
- 2) Takahiro Maruyama, “Research Progress on Synthesis and Growth Mechanism of Single-Walled Carbon Nanotube”, International Conference on Functional Nanomaterials and their Applications in Sustainability, Environment, Energy, and Biotechnology (ICFNA 2024), BITS Pilani, KK Birla Goa Campus, India. (2024 年 11 月)
- 3) Sumio Iijima, The 2nd Carbon-based Electronics Development Forum, Taiyuan, China. (2024 年 10 月)
- 4) Takahiro Maruyama, Shinya Mizuno, Jumpei Horiuchi, Shusaku Karasawa, Kamal Prasad Sharma, Shigeya naritsuka, Takahiro Saida, “In situ XAFS analysis on transition metal catalysts during SWCNT growth”, 14th A3 Symposium of Emerging Materials: Nanomaterials for Energy and Electronics(A3), Fengcheng International Hotel, Jincheng, China. (2024 年 10 月)
- 5) Sumio Iijima, 14th A3 Symposium of Emerging Materials: Nanomaterials for Energy and Electronics(A3), Fengcheng International Hotel, Jincheng, China. (2024 年 10 月)
- 6) Sumio Iijima, Summer School of Carbon-based electronics, Beijin. (2024 年 8 月)
- 7) Sumio Iijima, Symposium on Advanced Nanomaterials 2024, Nagasaki. (2024 年 7 月)
- 8) Sumio Iijima, Exploring Frontiers in Material Science through the Electron Microscope,上海. (2024 年 4 月)
- 9) Sumio Iijima, MORE-TEM2024,大阪. (2024 年 3 月)
- 10) Sumio Iijima, 13th A3 Symposium of Emerging Materials: Nanomaterials for Energy and Electronics(A3), Seoul, South Korea. (2023 年 10 月)
- 11) Sumio Iijima, 7CBNM Carbon-based Nanoporous Materials, Nagano. (2023 年 10 月)
- 12) Sumio Iijima, International conference on Materials Science, Engineering & Technology, Singapore. (2023 年 9 月)
- 13) Sumio Iijima, NanoSeries 2023, Madrid, Spain. (2023 年 6 月)
- 14) 飯島澄男, 2022 JEOL TEM ユーザーズミーティング (JEOL), 東京浅草橋ヒューリックホール. (2023 年 1 月)
- 15) Sumio Iijima, 13th A3 Symposium of Emerging Materials: Nanomaterials for Energy and Electronics(A3), Waseda University, Tokyo. (2022 年 10 月)

【一般講演】

- 1) 四本真央, 才田隆広, 春山雄一, 成塚重弥, 丸山隆浩, “単層カーボンナノチューブ成長における遷移金属触媒に対する触媒担持層の効果の違い”, 第 72 回応用物理学会春季学術講演会, 14p-K207-2, 東京理科大学 野田キャンパス. (2025 年 3 月)
- 2) Kamal Prasad Sharma, Takahiro Maruyama, “SWCNTs synthesis by ACCVD: An insight into role of catalyst NPs”, 第 72 回応用物理学会春季学術講演会, 14p-K207-3, 東京理科大学 野田キャンパス. (2025 年 3 月)
- 3) 水野慎也, 柄澤周作, 才田隆広, 成塚重弥, 丸山隆浩, “エタノール CVD 中のその場 XAFS 測定による Ni 触媒からの単層カーボンナノチューブ成長メカニズムの解明”, 第 72 回応用物理学会春季学術講演会, 14p-K207-5, 東京理科大学 野田キャンパス. (2025 年 3 月)
- 4) 堀内順平, 水野慎也, 才田隆広, 成塚重弥, 丸山隆浩, “その場 XAFS 測定によるアセチレンを原料に用いた Fe 触媒からの単層カーボンナノチューブ生成過程の解明”, 第 72 回応用物理学会春季学術講演会, 14p-K207-6, 東京理科大学 野田キャンパス. (2025 年 3 月)
- 5) 小山征哉, 才田隆広, 丸山隆浩, “その場 DRIFTS 測定によるカーボンナノチューブ成長下における Co 触媒粒子上でのエタノールとアセチレンの分解過程の分析”, 第 72 回応用物理学会春季学術講演会, 14p-K207-8, 東京理科大学 野田キャンパス. (2025 年 3 月)
- 6) 大住彩花, 太田航, 成塚重弥, 丸山隆浩, “Si 基板上へのグラフェンのドライ転写”, 第 72 回応用物理学会春季学術講演会, 15p-P05-31, 東京理科大学 野田キャンパス. (2025 年 3 月)
- 7) 丸山隆浩, 四本真央, 春山雄一, “共鳴光電子分光法による単層カーボンナノチューブ合成用触媒粒子の電子状態の研究”, ニュースバルシンポジウム 2025, ポスター発表. アクリエひめじ, 姫路 (2025 年 3 月)
- 8) Kamal Prasad Sharma, Takahiro Maruyama, “An insight into CVD synthesis of isolated pentagonal h-BN single crystals”, The 68th Fullerenes-Nanotube-Graphene General Symposium, 3-6, Meijo University, Tempaku Campus, Nagoya. (2025 年 3 月)
- 9) Shinya Mizuno, Jumpei Horiuchi, Takahiro Saida, Shigeya Naritsuka, Takahiro Maruyama, “In situ XAFS analysis of single-walled carbon nanotube growth from metal Co catalysts formed by reduction with pure hydrogen”, The 68th Fullerenes-Nanotube-Graphene General Symposium, 3P-18, Meijo University, Tempaku Campus, Nagoya. (2025 年 3 月)
- 10) Ayaka Osumi, Wataru Ohta, Sigeya Naritsuka, Takahiro Maruyama, “Graphene dry-transfer on Si substrate and its application to GaAs nanochannel epitaxy”, The 68th Fullerenes-Nanotube-Graphene General Symposium, 3P-7, Meijo University, Tempaku Campus, Nagoya. (2025 年 3 月)
- 11) Yukiya Koyama, Takahiro Saida, Takahiro Maruyama, “Analysis of dissociation process of ethanol on Co catalysts supported on Al₂O₃ and SiO₂ by in situ DRIFTS measurement”, The 68th Fullerenes-Nanotube-Graphene General Symposium, 2P-17, Meijo University, Tempaku Campus, Nagoya. (2025 年 3 月)
- 12) Haruma Sunako, Chen Zhao, Xinluo Zhao, Takahiro Maruyama, “High-yield synthesis of SWCNWs through fusion of high concentration of polyynes”, The 68th Fullerenes-Nanotube-Graphene General Symposium, 1P-40, Meijo University, Tempaku Campus, Nagoya. (2025 年 3 月)
- 13) Jumpei Horiuchi, Shinya Mizuno, Takahiro Saida, Shigeya Naritsuka, Takahiro Maruyama, “Effect of carrier gas on chemical states of Fe catalysts during SWCNT growth: in situ XAFS study”, The 68th Fullerenes-Nanotube-Graphene General Symposium, 1P-18, Meijo University, Tempaku Campus, Nagoya. (2025 年 3 月)
- 14) Yuji Saiki, Shunji Bandow, “Effect of hydrogen treatment for growing β -phase FeSe nanowire in the carbon

- nanotube”, The 68th Fullerenes-Nanotube-Graphene General Symposium 1P-15, Meijo University, Tempaku Campus, Nagoya. (2025 年 3 月)
- 15) 丸山隆浩, “金属触媒粒子の化学状態がカーボンナノチューブ成長に与える影響”, 第 13 回あいちシンクロトロン光センター成果発表会, 2024 年度成果公開無償利用事業, 名古屋国際センター 別棟ホール. (2025 年 3 月)
 - 16) T. Maruyama, S. Matsuoka, K.P. Sharma, T. Saida, K. Kusada, H. Kitagawa, “High yield single-walled carbon nanotube growth with platinum-group based high entropy alloy catalysts”, 2024 Materials Research Society (MRS) Fall Meeting & Exhibit, NM01.02.05, Hynes Convention Center, Boston, USA (2024 年 12 月).
 - 17) S. Naritsuka, Yuta Yanase, Yuki Ueda, T. Maruyama, “A New Growth Approach-Alignment van der Waals Epitaxy of Graphene”, 2024 Materials Research Society (MRS) Fall Meeting & Exhibit, NM01.02.12, Hynes Convention Center, Boston, USA (2024 年 12 月).
 - 18) Yuichi Haruyama, Akira Heya, Koji Sumitomo, Seigo Ito, Mao Yotsumoto, Takahiro Maruyama, “Distribution of sp² content in atomic hydrogen exposed diamond-like carbon film investigated by using NEXAFS and photoelectron spectroscopy”, The10th international Symposium on Surface Science (ISSS-10), 5P06, Kitakyushu International Conference Center (2024 年 10 月).
 - 19) Takahiro Maruyama, Shu Matsuoka, Kamal Prasad Sharma, Takahiro Saida, Kohei Kusada, Hiroshi Kitagawa, “Single-walled carbon nanotube synthesis using high-entropy alloy catalysts composed of platinum-group metals”, The10th international Symposium on Surface Science (ISSS-10), 3D02, Kitakyushu International Conference Center (2024 年 10 月).
 - 20) Haruto Tsuzuki, Takahiro Maruyama, Takahiro Saida, “Influence of Dopant Atoms in TiO₂ for Its Electron Structure and Activity of Oxygen Reduction Reaction in Acidic Environmental”, PRiME 2024, MA2024-02, 4708, Hawaii Convention Center & Hilton Hawaiian Village, US (2024 年 10 月).
 - 21) Mayu Negishi, Akichika Banno, Takahiro Maruyama, Takahiro Saida, “Influence of a Tiny Quantity of Ir in Ru Binary Oxide for Oxygen Evolution Reaction Using the Model Electrode Method”, PRiME 2024, MA2024-02, 4692, Hawaii Convention Center & Hilton Hawaiian Village, US (2024 年 10 月).
 - 22) Chika Kano, Arisa Nimi, Takahiro Maruyama, Takahiro Saida, “Influence of Strong Metal-Support Interaction to the Noble Metal Catalyst for the Activity and Durability Oxygen Reduction Reaction”, PRiME 2024, MA2024-02, 4678, Hawaii Convention Center & Hilton Hawaiian Village, US (2024 年 10 月).
 - 23) Rin Kamino, Hisazaki Kazuma, Mayu Negishi, Takahiro Maruyama, Takahiro Saida, “Estimation of the Active Surface Area on the Pt Catalyst during ORR Proceeds with the in-Situ XAFS Method”, PRiME 2024, MA2024-02, 4677, Hawaii Convention Center & Hilton Hawaiian Village, US. (2024 年 10 月)
 - 24) Akichika Banno, Mayu Negishi, Takahiro Maruyama, Takahiro Saida, “Activity and Stability of Ru Binary Oxides with Different Ir/Ru Ratios for Oxygen Evolution Reaction in Acidic Environmental”, PRiME 2024, MA2024-02, 4654, Hawaii Convention Center & Hilton Hawaiian Village, US. (2024 年 10 月)
 - 25) 春山雄一, 部家彰, 住友弘二, 伊藤省吾, 四本真央, 丸山隆浩, “原子状水素照射した水素化ダイヤモンドライクカーボン薄膜に対する sp² 結合炭素濃度の深さ方向分析”, 第 85 回応用物理学会秋季学術講演会, 20p-P01-3, 朱鷺メッセほか 2 会場&オンライン. (2024 年 9 月)
 - 26) Kamal Prasad Sharma, Takahiro Maruyama, “CVD synthesis of isolated pentagonal h-BN single crystals”, 第 85 回応用物理学会秋季学術講演会, 19a-A31-7, 朱鷺メッセほか 2 会場&オンライン. (2024 年 9 月)
 - 27) 成塚重弥, 柳瀬優太, 丸山隆浩, “m 面サファイア基板上に減圧 CVD 成長したグラフェンの配向

- 性評価”, 第 85 回応用物理学会秋季学術講演会, 18p-A37-2, 朱鷺メッセほか 2 会場&オンライン.
(2024 年 9 月)
- 28) 堀内順平, 水野慎也, 才田隆広, 成塚重弥, 丸山隆浩, “その場 XAFS 測定による Al_2O_3 担体上の Fe 触媒からの単層カーボンナノチューブ生成過程の解明”, 第 85 回応用物理学会秋季学術講演会, 17a-P01-8, 朱鷺メッセほか 2 会場&オンライン. (2024 年 9 月)
 - 29) 丸山隆浩, “はじめに”, 第 85 回応用物理学会秋季学術講演会「カーボンナノチューブの物性・応用研究の最新動向」, 17p-A23-1, 朱鷺メッセほか 2 会場&オンライン. (2024 年 9 月)
 - 30) 四本真央, 才田隆広, 春山雄一, 成塚重弥, 丸山隆浩, “Ir および Co 触媒を用いた単層カーボンナノチューブ成長におけるバッファ層が与える効果の違い”, 第 85 回応用物理学会秋季学術講演会, 16p-A31-10, 朱鷺メッセほか 2 会場&オンライン. (2024 年 9 月)
 - 31) 水野慎也, 柄澤周作, 才田隆広, 成塚重弥, 丸山隆浩, “その場 XAFS 測定による Ni 触媒からの単層カーボンナノチューブ成長メカニズムの解明”, 第 85 回応用物理学会秋季学術講演会, 16p-A31-9, 朱鷺メッセほか 2 会場&オンライン. (2024 年 9 月)
 - 32) 小山征哉, 才田隆広, 丸山隆浩, “その場 DRIFTS 測定によるカーボンナノチューブ成長下における Al_2O_3 , SiO_2 担持 Co 触媒粒子上でのエタノール分解過程の分析”, 第 85 回応用物理学会秋季学術講演会, 16p-A31-5, 朱鷺メッセほか 2 会場&オンライン. (2024 年 9 月)
 - 33) 仲見果倫, カマルサラマ, 才田隆広, 丸山隆浩, “Co と Ir 触媒を用いた液相合成法による単層カーボンナノチューブ成長”, 第 85 回応用物理学会秋季学術講演会, 16p-A31-3, 朱鷺メッセほか 2 会場&オンライン. (2024 年 9 月)
 - 34) Shigeya Naritsuka, Yuta Yanase, Takahiro Maruyama, “Comparative study of epitaxial alignment of graphene on both m-plane and r-plane sapphires”, The 67th Fullerenes-Nanotubes-Graphene General Symposium, 2P-29, Kochi University of Technology, Eikokuji Campus, Kochi. (2024 年 9 月)
 - 35) Yuji Saiki, Shunji Bando, “Approach for low temperature growth of FeSe nanowire in the carbon nanotube”, The 67th Fullerenes-Nanotubes-Graphene General Symposium, 2P-13, Kochi University of Technology, Eikokuji Campus, Kochi. (2024 年 9 月)
 - 36) Shinya Mizuno, Shusaku Karasawa, Takahiro Saida, Shigeya Naritsuka, Takahiro Maruyama, “Elucidation of growth mechanism of single-walled carbon nanotubes from Ni catalysts by in situ XAFS measurement”, The 67th Fullerenes-Nanotubes-Graphene General Symposium, 1P-12, Kochi University of Technology, Eikokuji Campus, Kochi. (2024 年 9 月)
 - 37) Takahiro Saida, Nao Funahashi, Miyu Mashiyama, Takahiro Maruyama, “Influence of Nb Doping on the Performance of Oxygen Reduction Reaction on TiO_2 in Acidic Environmental”, 245th Electrochemical Society (ECS) Meeting, MA2024-01, 2091, San Francisco, USA. (2024 年 5 月)
 - 38) 四本真央, 松岡就, 才田隆広, 春山雄一, 成塚重弥, 丸山隆浩, “Co および Ir 触媒を用いた単層カーボンナノチューブ成長におけるバッファ層の影響”, 第 71 回応用物理学会春季学術講演会, 22p-P07-2, 東京都市大学 世田谷キャンパス&オンライン. (2024 年 3 月)
 - 39) 小山征哉, 才田隆広, 丸山隆浩, “その場 DRIFTS 測定によるカーボンナノチューブ成長下での Al_2O_3 , SiO_2 担持 Co および Ir 触媒粒子上でのエタノール分解過程”, 第 71 回応用物理学会春季学術講演会, 22p-P07-1, 東京都市大学 世田谷キャンパス&オンライン. (2024 年 3 月)
 - 40) 水野慎也, 柄澤周作, 才田隆広, 成塚重弥, 丸山隆浩, “その場 XAFS 測定による Co 触媒とアセチレンの反応による単層カーボンナノチューブ成長メカニズムの解明”, 第 71 回応用物理学会春季学術講演会, 23p-32A-16, 東京都市大学 世田谷キャンパス&オンライン. (2024 年 3 月)
 - 41) 松岡就, サラマ・カマル, 草田康平, 才田隆広, 北川宏, 丸山隆浩, “カーボンナノチューブ合成に

- における RuRhPdIrPt ハイエントロピー合金触媒の安定性と生成効率”，第 71 回応用物理学会春季学術講演会，22p-32A-4，東京都市大学 世田谷キャンパス&オンライン．(2024 年 3 月)
- 42) 杉山萌梨，サラマ・カマル，才田隆広，春山雄一，丸山隆造，“メラミンフォームを基盤としたナノカーボンハイブリッド構造体の作製”，第 71 回応用物理学会春季学術講演会，22p-P07-3，東京都市大学 世田谷キャンパス&オンライン．(2024 年 3 月)
 - 43) Kamal Prasad Sharma, Shu Matsuoka, Takahiro Maruyama, “An insight into SWCNTs synthesis by ACCVD: role of alloy over selectivity”, 第 71 回応用物理学会春季学術講演会，22p-32A-3，東京都市大学 世田谷キャンパス&オンライン．(2024 年 3 月)
 - 44) 長村皓平，横井稜也，柳瀬優太，中川碧，丸山隆造，成塚重弥，“AlN テンプレート基板上でのグラフェンの直接成長に伴う AlN 2 次元構造の生成メカニズム”，第 71 回応用物理学会春季学術講演会，22a-21-7，東京都市大学 世田谷キャンパス&オンライン．(2024 年 3 月)
 - 45) 横井稜也，柳瀬優太，長村皓平，丸山隆造，成塚重弥，“グラフェンナノパターンマスクを用いて成長した r 面サファイア基板上 a 面 GaN-MCE 層の評価”，第 71 回応用物理学会春季学術講演会，25a-21C-1，東京都市大学 世田谷キャンパス&オンライン．(2024 年 3 月)
 - 46) 横井稜也，長村皓平，柳瀬優太，丸山隆造，成塚重弥，“r 面サファイア基板上にリモートエピタキシーした極薄膜 a 面 GaN 層を用いた InGaN の逆臨界膜厚エピタキシー過程の観察”，第 71 回応用物理学会春季学術講演会，25a-21C-2，東京都市大学 世田谷キャンパス&オンライン．(2024 年 3 月)
 - 47) 丸山隆造，四本真央，春山雄一，“真空紫外光電子分光法によるカーボンナノチューブ成長用金属触媒ナノ粒子の電子状態の分析”，ニュースバルシンポジウム 2024，ポスター発表．アクリエ姫路，姫路 (2024 年 3 月)
 - 48) Kohei Osamura, Yuta Yanase, Ryoya Yokoi, Aoi Nakagawa, Takahiro Maruyama, Shigeya Naritsuka, “Formation mechanism of AlN 2D structure during graphene direct growth on AlN template substrate”, The 66th Fullerenes-Nanotubes-Graphene General Symposium, 3P-33, Nagoya University Noyori Conference Hall. (2024 年 3 月)
 - 49) Shu Matsuoka, Kamal Sharma, Kohei Kusada, Takahiro Saida, Hiroshi Kitagawa, Takahiro Maruyama, “Stability of RuRhPdIrPt High-Entropy Alloy in CNT Synthesis and High Catalytic Activity Due to Unique Electronic Structure”, The 66th Fullerenes-Nanotubes-Graphene General Symposium, 3P-12, Nagoya University Noyori Conference Hall. (2024 年 3 月)
 - 50) Mao Yotsumoto, Shu Matsuoka, Takahiro Saida, Yuichi Haruyama, Shigeya Naritsuka, Takahiro Maruyama, “Effect of Al₂O₃ and MgO buffer layers on Co and Ir catalysts and single-walled carbon nanotube growth”, The 66th Fullerenes-Nanotubes-Graphene General Symposium, 2P-12, Nagoya University Noyori Conference Hall. (2024 年 3 月)
 - 51) Yukiya Koyama, Takahiro Saida, Takahiro Maruyama, “Elucidation of decomposition process of ethanol on Co and Ir catalysts supported on Al₂O₃ and SiO₂ by using in situ DRIFTS measurement”, The 66th Fullerenes-Nanotubes-Graphene General Symposium, 2P-10, Nagoya University Noyori Conference Hall. (2024 年 3 月)
 - 52) Kamal Prasad Sharma, Takahiro Maruyama, “An insight into vertically-aligned SWCNTs: impact of catalyst”, The 66th Fullerenes-Nanotubes-Graphene General Symposium, 2-6, Nagoya University Noyori Conference Hall. (2024 年 3 月)
 - 53) Yuta Yanase, Ryoya Yokoi, Kohei Osamura, Takahiro Maruyama, Shigeya Naritsuka, “XPS characterization of graphene grown on r-plane sapphire using low-pressure CVD”, The 66th Fullerenes-Nanotubes-Graphene General Symposium, 1P-21, Nagoya University Noyori Conference Hall. (2024 年 3 月)

- 54) Shinya Mizuno, Shusaku Karasawa, Takahiro Saida, Shigeya Naritsuka, Takahiro Maruyama, “Effect of carrier gas on chemical state of Co catalysts supported on alumina during SWCNT growth: in situ XAFS analysis”, The 66th Fullerenes-Nanotubes-Graphene General Symposium, 1P-13, Nagoya University Noyori Conference Hall. (2024 年 3 月)
- 55) Shuji Nagata, Shuta Fukuura, Qi Chen, Rie Suizu, Kunio Awaga, Shunji Bandow, Takashi Yumura, “A Computational Study on Structural Properties of Phenazine-fused Triptycenes on Carbon Nanotubes”, The 66th Fullerenes-Nanotubes-Graphene General Symposium, 1P-12, Nagoya University Noyori Conference Hall. (2024 年 3 月)
- 56) Moeri Sugiyama, Sharma Kamal, Takahiro Saida, Shigeya Naritsuka, Yuichi Haruyama, Takahiro Maruyama, “Fabrication of nanocarbon hybrid structures based on melamine foam”, The 66th Fullerenes-Nanotubes-Graphene General Symposium, 1P-11, Nagoya University Noyori Conference Hall. (2024 年 3 月)
- 57) Yuji Saiki, Natsumi Fujii, Shunji Bandow, “Effect of temperature quenching on the growth of FeSe nanowire in the carbon nanotube”, The 66th Fullerenes-Nanotubes-Graphene General Symposium, 1P-10, Nagoya University Noyori Conference Hall. (2024 年 3 月)
- 58) Takahiro Maruyama, Yukiya Koyama, Shinya Mizuno, Mao Yotsumoto, Shusaku Karasawa, Kamal Prasad Sharma, Yuichi Haruyama, Shigeya Naritsuka, Takahiro Saida, “In situ XAFS and DRIFT studies on reaction during carbon nanotube growth by alcohol catalytic chemical vapor deposition”, 日本表面真空学会学術講演会(JVSS2023), 11p01, 名古屋国際会議場. (2023 年 10 月)
- 59) Hisazaki Kazuma, Takahiro Maruyama, Takahiro Saida, “Study on the Design of Electrocatalysts for Polymer Electrolysis in the Aqueous Solution”, 244th ECS Meeting, MA2023-02, Gothenburg, Sweden. (2023 年 10 月)
- 60) 杉山萌梨, サラマ・カマル, 才田隆広, 春山雄一, 丸山隆造, “カーボンナノチューブとメラミンフォームから構成されたナノカーボンハイブリッド構造体の作製”, 第 84 回応用物理学会秋季学術講演会, 22a-A306-10, 熊本城ホール. (2023 年 9 月)
- 61) Kamal Prasad Sharma, Shu Matsuoka, Takahiro Maruyama, “An insight into narrow diameter SWCNTs synthesis by ACCVD”, 第 84 回応用物理学会秋季学術講演会, 22a-A306-6, 熊本城ホール. (2023 年 9 月)
- 62) 水野慎也, 柄澤周作, 才田隆広, 成塚重弥, 丸山隆造, “その場 XAFS 測定による Al_2O_3 担体上の Co 触媒からの単層カーボンナノチューブ成長メカニズムの解明”, 第 84 回応用物理学会秋季学術講演会, 22a-A306-4, 熊本城ホール. (2023 年 9 月)
- 63) 丸山隆造, 小山征哉, 四本真央, 柄澤周作, サラマ・カマル, 才田隆広, 成塚重弥, 春山雄一, “その場測定による単層カーボンナノチューブ生成過程の解明: Co 触媒と Ir 触媒の比較”, 第 84 回応用物理学会秋季学術講演会, 22a-A306-3, 熊本城ホール. (2023 年 9 月)
- 64) 松岡就, サラマ・カマル, 草田康平, 才田隆広, 北川宏, 丸山隆造, “RuRhPdIrPt ハイエントロピー合金触媒からの SWCNT 合成”, 第 84 回応用物理学会秋季学術講演会, 22a-A306-1, 熊本城ホール. (2023 年 9 月)
- 65) 長村皓平, 横井稜也, 丸山隆造, 成塚重弥, “AIN テンプレート基板を用いた AIN リモートエピタキシー予備実験”, 第 84 回応用物理学会秋季学術講演会, 21a-B101-16, 熊本城ホール. (2023 年 9 月)
- 66) 横井稜也, 柳瀬優太, 長村皓平, 丸山隆造, 成塚重弥, “グラフェンナノパターンマスクを用いた r 面サファイア基板上での a 面 GaN マイクロチャンネルエピタキシーの検討”, 第 84 回応用物理学会秋季学術講演会, 21a-B101-13, 熊本城ホール. (2023 年 9 月)

- 67) 柳瀬優太, 長村皓平, 丸山隆浩, 成塚重弥, “m 面サファイア基板上グラフェン CVD 成長における面内配向性”, 第 84 回応用物理学会秋季学術講演会, 21a-A306-7, 熊本城ホール. (2023 年 9 月)
- 68) 四本真央, 松岡就, 才田隆広, 春山雄一, 成塚重弥, 丸山隆浩, “触媒担持バッファ層が単層カーボンナノチューブ成長に与える影響”, 第 84 回応用物理学会秋季学術講演会, 19p-P01-5, 熊本城ホール. (2023 年 9 月)
- 69) 小山征哉, 才田隆広, 丸山隆浩, “その場 DRIFTS 測定による CNT 成長下での Co および Ir 触媒粒子上でのエタノール分解過程に関する研究”, 第 84 回応用物理学会秋季学術講演会, 19p-P01-2, 熊本城ホール. (2023 年 9 月)
- 70) Yuta Yanase, Ryoya Yokoi, Takahiro Maruyama, Shigeya Naritsuka, Takuo Sasaki, “Study of in-plane alignment of graphene grown on m-plane sapphire using low-pressure CVD”, The 65th Fullerenes-Nanotubes-Graphene General Symposium, 1P-5, Nishijin Plaza, Kyushu University. (2023 年 9 月)
- 71) Takahiro Saida, Yuto Nohara, Takahiro Maruyama, “Durability Estimation for Pt/Carbon-Sphere with the Reduced Graphene Oxide Wall Using the Start/Stop and the Load Fluctuation Tests in Acidic Electrolyte”, 243th Electrochemical Society (ECS) Meeting, MA2023-01, 2270, Boston, USA. (2023 年 8 月)
- 72) 各務嘉記, 古川陽一, 丸山隆浩, 堀田一弘, “ShiftIR-GAN による超解像度”, 画像の認識・理解シンポジウム(MIRU2023), アクトシティ浜松 (2023 年 7 月).
- 73) The 23rd International Conference on the Science and Applications of Nanotubes and Low-Dimensional Materials (NT’23), Takahiro Maruyama, “In situ XAFS analysis for chemical states of metal catalysts during SWCNT growth by ACCVD”, Arcachon, France. (2023 年 6 月)
- 74) T. Maruyama, “Innovation and Applications of Carbon nanotubes”, International Webinar on Innovation and Applications in Materials Chemistry, (インド) オンライン (2023 年 3 月)
- 75) 野々垣誠望, 加藤雄騎人, 長村皓平, 横井稜也, 丸山隆浩, 成塚重弥, “リモートエピタキシーを目指した RF-MBE による GaN の低温成長”, 第 70 回応用物理学会春季学術講演会, 18a-B401-2, 上智大学, 東京. (2023 年 3 月) .
- 76) 横井稜也, 加藤雄騎人, 野々垣誠望, 丸山隆浩, 成塚重弥, “m 面サファイア基板上での Ga 吸着原子の表面拡散距離のグラフェン層数依存性”, 第 70 回応用物理学会春季学術講演会, 17p-PB07-12, 上智大学, 東京. (2023 年 3 月)
- 77) 山田凌矢, 松原衣里, 長谷川亮太, 近藤涼輔, 薮谷歩武, 服部光希, 西林到真, 井本圭紀, 榊間隆一郎, 岩山章, 岩谷素顕, 竹内哲也, 上山智, 熊谷慎也, 丸山隆浩, 三宅秀人, 小林信太郎, 山本泰司, “飽和蒸気圧水処理で AlN を処理することによって形成される変質層の結晶面依存性”, 第 70 回応用物理学会春季学術講演会, 17a-B401-3, 上智大学, 東京. (2023 年 3 月)
- 78) 松原衣里, 長谷川亮太, 西林到真, 薮谷歩武, 山田凌矢, 近藤涼輔, 岩山章, 岩谷素顕, 竹内哲也, 上山智, 熊谷慎也, 丸山隆浩, 小林信太郎, 山本泰司, 三宅秀人, “飽和蒸気圧水で AlN を処理することにより形成された変質層の解析”, 第 70 回応用物理学会春季学術講演会, 17a-B401-2, 上智大学, 東京. (2023 年 3 月)
- 79) 加藤雄騎人, 野々垣誠望, 丸山隆浩, 成塚重弥, “ナノパターングラフェンマスクを用いた r 面サファイア基板上での a 面 GaN マイクロチャンネルエピタキシーに与える成長温度の効果”, 第 70 回応用物理学会春季学術講演会, 17a-B401-1, 上智大学, 東京. (2023 年 3 月)
- 80) 柳瀬優太, 三田和輝, 福西康寛, 長村皓平, 丸山隆浩, 成塚重弥, “m 面サファイア基板上に減圧 CVD 成長したグラフェンの面内配向性”, 第 70 回応用物理学会春季学術講演会, 17a-B309-2, 上智大学, 東京. (2023 年 3 月)
- 81) 福西康寛, 村橋知明, 三田和輝, 柳瀬優太, 丸山隆浩, 成塚重弥, “有機 Cu を用いた減圧 CVD

- による r 面サファイア上のグラフェン直接低温成長”，第 70 回応用物理学会春季学術講演会，17a-B309-1，上智大学，東京。（2023 年 3 月）
- 82) K. P. Sharma, S. Kondo, T. Maruyama, “Synthesis of SWCNTs and Graphene 3D hybrid structures by ACCVD”，第 70 回応用物理学会春季学術講演会，16a-B309-4，上智大学，東京。（2023 年 3 月）
 - 83) 柄澤周作，サラマ・カマル，才田隆広，成塚重弥，丸山隆造，“その場 XAFS 測定による単層カーボンナノチューブ成長中の 鉄族金属触媒の化学状態の解明”，第 70 回応用物理学会春季学術講演会，16p-B309-2，上智大学，東京。（2023 年 3 月）
 - 84) 三田和輝，福西康寛，柳瀬優太，丸山隆造，成塚重弥，“m 面サファイア基板上でのグラフェンの減圧 CVD 成長——3-ヘキシン分圧依存性——”，第 70 回応用物理学会春季学術講演会，15a-PA01-21，上智大学，東京。（2023 年 3 月）
 - 85) 長村皓平，柳瀬優太，丸山隆造，成塚重弥，“減圧 CVD による AlN 基板上へのグラフェンの直接成長”，第 70 回応用物理学会春季学術講演会，15a-PA01-15，上智大学，東京。（2023 年 3 月）
 - 86) 柄澤周作，サラマ・カマル，才田隆広，成塚重弥，丸山隆造，“その場 XAFS 測定による単層カーボンナノチューブ 成長メカニズムの解明: Ir 触媒と Pt 触媒の比較”，第 70 回応用物理学会春季学術講演会，15a-PA01-5，上智大学，東京。（2023 年 3 月）
 - 87) 杉山萌梨，サラマ・カマル，才田隆広，成塚重弥，丸山隆造，“カーボンフォームとカーボンナノチューブから成るナノカーボンハイブリッド構造体の作製”，第 70 回応用物理学会春季学術講演会，15a-PA01-3，上智大学，東京。（2023 年 3 月）
 - 88) 丸山隆造，柄澤周作，春山雄一，“真空紫外光電子分光法による金属触媒ナノ粒子の電子状態分析”，ニュースバルシンポジウム 2023，ポスター発表。イーグレ姫路，姫路（2023 年 3 月）
 - 89) S. Matsuoka, K. Sharma, T. Saida, T. Maruyama, “SWCNT synthesis with high-entropy alloy catalysts: dependence of property on growth condition”, The 64th Fullerenes-Nanotubes-Graphene General Symposium, 3P-13, IB building, Nagoya University. （2023 年 3 月）
 - 90) K. P. Sharma, T. Maruyama, “An Overview of Sub-nanometer diameter SWCNTs Growth by ACCVD”, The 64th Fullerenes-Nanotubes-Graphene General Symposium, 3-7, IB building, Nagoya University. （2023 年 3 月）
 - 91) T. Goto, R. Achiwa, S. Naritsuka, T. Maruyama, “Study of direct precipitation of graphene using photoresist as carbon source”, The 64th Fullerenes-Nanotubes-Graphene General Symposium, IB building, 2P-22, Nagoya University. （2023 年 3 月）
 - 92) S. Karasawa, K. Sharma, T. Saida, S. Naritsuka, T. Maruyama, “Elucidation of growth mechanism of single-walled carbon nanotubes from platinum catalyst by in situ XAFS analysis”, The 64th Fullerenes-Nanotubes-Graphene General Symposium, 2P-2, IB building, Nagoya University. （2023 年 3 月）
 - 93) R. Achiwa, T. Murahashi, S. Naritsuka, T. Maruyama, T. Sasaki, S. Fujikawa, “In situ X-ray observation of bilayer graphene precipitation from crystallized Ni catalyst”, The 64th Fullerenes-Nanotubes-Graphene General Symposium, 1P-29, IB building, Nagoya University. （2023 年 3 月）
 - 94) M. Sugiyama, K. Sharma, T. Saida, S. Naritsuka, Y. Haruyama, T. Maruyama, “Fabrication of nanocarbon hybrid structure composed of carbon nanotubes and carbon foams”, The 64th Fullerenes-Nanotubes-Graphene General Symposium, 1P-15, IB building, Nagoya University. （2023 年 3 月）
 - 95) 各務嘉記，丸山隆造，堀田 一弘，“ShiftIR GAN を用いたカーボンナノチューブ画像の超解像度化”，パターン認識とメディア理解研究会（PRMU），はこだて未来大学，函館。（2023 年 3 月）
 - 96) Y. Kakamu, T. Maruyama, K. Hotta, “Re-learning ShiftIR for Super-Resolution of Carbon Nanotube

- Images”, 18th International Joint Conference on Computer Vision, Imaging and Computer Graphics Theory and Applications (VISAPP2023), Lisbon, Portugal. (2023 年 2 月)
- 97) 柄澤周作, サラマ・カマル, 才田隆広, 成塚重弥, 丸山隆浩, “その場 XAFS 測定による単層カーボンナノチューブ成長メカニズムの解明: Fe 触媒と Ir 触媒の比較”, 名古屋大学シンクロナ光研究センターシンポジウム, 名古屋大学野依記念学術交流館. (2023 年 1 月)
- 98) 杉山萌梨, サラマ・カマル, 才田隆広, 成塚重弥, 丸山隆浩, “メラミンフォームをベースとしたナノカーボンハイブリッド構造体の作製”, 第 49 回炭素材料学会年会, P04, 姫路市民会館. (2022 年 12 月)
- 99) 丸山隆浩, 柄澤周作, サラマ・カマル, 才田隆広, 成塚重弥, “X 線吸収分光法によるカーボンナノチューブ生成過程における触媒粒子の化学状態の解明”, 第 49 回炭素材料学会年会, 2B05, 姫路市民会館. (2022 年 12 月)
- 100) T. Maruyama, S. Karasawa, K. P. Shrama, S. Naritsuka, T. Saida, “In situ XAFS analysis of chemical state of catalyst particles during single-walled carbon nanotube growth by chemical vapor deposition”, 35th International Microprocesses and Nanotechnology Conference (MNC 2022), 10B-3-1, JR Hotel Clement Tokushima. (2022 年 11 月)
- 101) R. Achiwa, T. Murahashi, S. Naritsuka, T. Maruyama, T. Sasaki, S. Fujikawa, “In situ X-ray observation of graphene precipitation from crystallized Ni catalyst ---Cooling rate dependence---”, 第 41 回電子材料シンポジウム (EMS41), We1-8, ダイワロイアルホテル THE KASHIHARA, 橿原, 奈良. (2022 年 10 月)
- 102) M. Nonogaki, Y. Kato, K. Osamura, R. Yokoi, S. Naritsuka, T. Maruyama, T. Sasaki, S. Fujikawa, “In situ observation of heteroepitaxial growth of InGaN on GaN/graphene template”, 第 41 回電子材料シンポジウム (EMS41), Th1-2, ダイワロイアルホテル THE KASHIHARA, 橿原, 奈良. (2022 年 10 月)
- 103) K. Hisazaki, T. Maruyama, T. Saida, “The Oxidation Behavior of Model Molecules for Electrolysis of Polymer Materials”, 242th Electrochemical Society (ECS) Meeting, MA2022-02, オンライン (2022 年 10 月)
- 104) 加藤雄騎人, 野々垣誠望, 長村皓平, 横井稜也, 成塚重弥, 丸山隆浩, “グラフェン/r 面サファイア上での GaN リモートエピタキシーに及ぼす窒素流量の効果”, 日本結晶成長学会国内会議, 01p-P19, RCC 文化センター, 広島 (2022 年 10 月)
- 105) 福西康寛, 村橋知明, 三田和輝, 柳瀬優太, 丸山隆浩, 成塚重弥, “有機 Cu を用いた r 面サファイア基板上でのグラフェン減圧 CVD 成長”, 第 83 回応用物理学会秋季学術講演会, 23a-B202-6, 東北大学, 仙台 (2022 年 9 月)
- 106) 柄澤周作, サラマ・カマル, 才田隆広, 成塚重弥, 丸山隆浩, “その場 XAFS 測定による単層カーボンナノチューブ成長中の Co 触媒と Ir 触媒の化学状態の比較”, 第 83 回応用物理学会秋季学術講演会, 23a-B203-6, 東北大学, 仙台 (2022 年 9 月)
- 107) 松岡就, サラマ・カマル, 才田隆広, 丸山隆浩, “金属-炭素間結合強度のゴルディロックスゾーン下限近傍元素を触媒に用いた SWCNT 成長”, 第 83 回応用物理学会秋季学術講演会, 22a-B203-6, 東北大学, 仙台 (2022 年 9 月)
- 108) 三田和輝, 福西康寛, 柳瀬優太, 丸山隆浩, 成塚重弥, “m 面サファイア基板上でのグラフェンの減圧 CVD 成長 — 成長温度依存性 —”, 第 83 回応用物理学会秋季学術講演会, 21p-P12-20, 東北大学, 仙台 (2022 年 9 月)
- 109) 柳瀬優太, 三田和樹, 丸山隆浩, 成塚重弥, “m 面サファイア基板上でのグラフェン減圧 CVD

成長－成長圧力依存性－”，第 83 回応用物理学会秋季学術講演会，21p-P12-19，東北大学，仙台（2022 年 9 月）。

- 110) 各務嘉記，丸山隆造，堀田一弘，“SwinIR を用いたカーボンナノチューブ画像の再学習型超解像度化手法”，第 83 回応用物理学会秋季学術講演会，21p-P12-4，東北大学，仙台（2022 年 9 月）
- 111) 柄澤周作，サラム・カマル，才田隆広，成塚重弥，丸山隆造，“その場 XAFS 測定による単層カーボンナノチューブ 成長メカニズムの解明: Fe 触媒と Ni 触媒の比較”，第 83 回応用物理学会秋季学術講演会，21a-P12-3，東北大学，仙台（2022 年 9 月）
- 112) S. Karasawa, K. P. Sharma, T. Saida, S. Naritsuka, T. Maruyama, “In situ XAFS analysis of chemical state of Co catalysts prepared by solution method during single-walled carbon nanotube growth”, The 22nd International Vacuum Congress (IVC-22), Mon-E1-4, Sapporo Convention Center. (2022 年 9 月)
- 113) Y. Fukunishi, T. Murahashi, K. Mita, Y. Yanase, T. Maruyama, S. Naritsuka, “Improvement of low pressure CVD of graphene using Cu metal organic compound as catalyst --- 3-hexyne flow rate dependence ---”, The 63th Fullerenes-Nanotubes-Graphene General Symposium, 1P-18, Tokyo Metropolitan University (2022 年 8 月)
- 114) 各務嘉記，丸山隆造，堀田一弘，“ShiftIR を用いたカーボンナノチューブ画像の再学習型超解像度化手法”，第 25 回画像の認識・理解シンポジウム(MIRU2022)，姫路市文化コンベンションセンター（2022 年 7 月）

【依頼講演】

- 1) Takahiro Maruyama, “Synthesis and Growth Mechanism of Carbon Nanotube towards sustainable society”, インド工科大学ダンバード校 (Indian Institute of Technology Dhanbad (IIT Dhanbad)), ダンバード (インド) (2024年11月)
- 2) Takahiro Maruyama, “Synthesis and Growth Mechanism of Single-Walled Carbon Nanotube”, 中央機械工学研究所 (Council of Scientific & Industrial Research - Central Mechanical Engineering Research Institute (CSIR-CMERI)), ドゥルガプール (インド) (2024年11月)
- 3) 丸山隆造, “Synthesis and growth mechanism of single-walled carbon nanotubes by alcohol catalytic chemical vapor deposition”, 京都大学理学部 (2023年4月)
- 4) Takahiro Maruyama, “Single-walled carbon nanotube growth by alcohol catalytic chemical vapor deposition”, Institute of Nanoscience & Technology (INST), モハリ (インド) . (2023年2月)
- 5) Takahiro Maruyama, “Single-walled carbon nanotube growth by alcohol catalytic chemical vapor deposition” Punjab Engineering College (PEC), パンジャブ (インド) . (2023年2月)
- 6) Takahiro Maruyama, “Single-walled carbon nanotube growth by alcohol catalytic chemical vapor deposition”, Indian Institute of Technology Roorkee (IIT Roorkee), ルールキー (インド) . (2023年2月)
- 7) 丸山隆造, “新規ナノ材料の開拓と創製による名城大ブランディング構築プログラム～“カーボンニュートラルに向けたナノ材料研究””，名城大学リサーチフェア2022，私立大学研究ブランディング事業最終報告会，ウイंकあいち，名古屋. (2023年1月)

7－3 研究成果の公開状況

【国際シンポジウム】

- 1) “Interantional meeting between Shanghai University and Meijo University, ~Reseach Exchange Program

through Carbon nanomaterials”, 上海大学との交流シンポジウム（2025年1月）

- 1) “International Symposium between Dhemope College of Arts and Science and Meijo University, ~Symposium on Advanced Materials”, デンブ人文科学大学との交流シンポジウム（2024年1月）

【プレスリリース】

- 1) 丸山隆浩 “世界初 液相法での単層カーボンナノチューブ合成に成功”（2024年8月）
- 2) 丸山隆浩 “ハイエントロピー合金からのカーボンナノチューブ合成に成功”（2024年4月）

7-4 国際交流

【国際交流プログラム】

- 1) さくらサイエンスプログラム，上海大学（中国）との交流 2025年1月
- 2) さくらサイエンスプログラム，デンブ人文科学大学（インド）との交流，2024年1月

【学部間協定（MoU）】

- 1) IIT Dhanbad（インド工科大学）締結，2025年3月
- 2) デンブ人文科学大学との学部間協定の延長，2024年12月

【名城大学招へい研究員】

Kaushik Ghosh 教授（Institute of Nano Science & Technology（インド））2024年4月～2024年6月

【関連セミナー】

- 1) Mukul Kumar, “Mass production of carbon nanotubes from camphor at Nano Factroy (21th Centruy COE) Meijo University: An inspiring story”, 2024年9月27日
- 2) 草田康平（京都大学），“他元素ナノ物質開発と触媒への応用”，2023年11月11日（理工談話会）
- 3) Kaushik Ghosh (Institute of Nano Science & Technology), “Strategy to Adopt Various Approaches for the Development of Sustainable Society”, 2023年3月24日

7-5 特許

- 1) 丸山隆浩（発明者） 名称「単層カーボンナノチューブの製造方法」，特開2024-179458 出願日 2023年6月15日，公知日 2024年12月26日
- 2) 丸山隆浩，松岡就（発明者） 名称「単層カーボンナノチューブ用触媒，及び単層カーボンナノチューブの製造方法」特開2024-170994，出願日 2023年5月29日，公知日 2024年12月11日
- 3) 丸山隆浩（発明者） 名称「単層カーボンナノチューブの製造方法」，特開2024-149815，出願日 2024年8月19日，公知日 2024年10月18日
- 4) 丸山隆浩（発明者） 名称「単層カーボンナノチューブの製造方法」，特開2022-120959，出願日 2021年2月8日，公知日 2022年8月19日

7-6 その他

【展示会への出展】

- 1) 名城大学リサーチフェア2024（2024年11-12月）
- 2) 名城大学リサーチフェア2023（2023年3-4月）
- 3) 名城大学リサーチフェア2022（2023年1月）
- 4) メッセナゴヤ2023（2022年11月）

【出前講義】

- 1) 丸山隆浩，静岡県立浜名高校，浜松（2024年11月）
- 2) 丸山隆浩，三重県立神戸高校，鈴鹿（2024年10月）
- 3) 丸山隆浩，名古屋市立名古屋北高校，名古屋（2023年11月）
- 4) 才田隆広，愛知県立長久手高等学科（2023年11月）
- 5) 才田隆広，静岡県立浜名高等学科（2023年11月）
- 6) 坂東俊治，名城大学附属高校，名古屋（2023年6月）
- 7) 丸山隆浩，福井県立若狭高校，オンライン（2023年3月）