

令和 2 年 6 月 11 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17H02745

研究課題名(和文) 反応性雰囲気での超高温プロセスによる新奇ナノ炭素構造体の創成

研究課題名(英文) Synthesis of novel nanocarbon materials by ultrahigh temperature process under reactive environment

研究代表者

小林 慶裕 (Kobayashi, Yoshihiro)

大阪大学・工学研究科・教授

研究者番号：30393739

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,100,000円

研究成果の概要(和文)：超高温・反応性雰囲気での熱プロセスにより、単層グラフェンに匹敵する優れた2次元物性を示すナノ炭素構造体である低欠陥・乱層・多層グラフェン薄膜を合成する手法を開発し、乱層構造に由来する物性的な優位性を検証した。グラフェン薄膜合成には、当初計画していた酸化グラフェンからの作製に加え、テンプレートグラフェン上への直接成長の両面からアプローチした。セルロースナノファイバやナノダイヤモンドをグラフェン層間に挿入するプロセスにより層間相互作用を制御し、単層性の顕在化に有効であること示した。乱層・多層薄膜での単層性の発現や環境効果の遮蔽により、移動度や伝導度などキャリア輸送特性の著しい向上を見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で得られたナノ炭素構造体である乱層グラフェン薄膜は、多層でありながら単層と同様の電子構造を持ち、本研究でもその一端が確認されたように、単層グラフェンの優れた特性の維持が期待される。すなわち、本技術は、グラフェンを実用材料として社会導入する場合の障害のひとつである多層化による電子物性の劣化という課題を解決するための基盤となるものである。本研究を進展させ、欠陥密度のいっそうの低減やドメインサイズ拡大、さらには3次元積層化を進めることにより、グラフェンを大面積フレキシブルエレクトロニクス材料や電極材料など様々な応用技術への展開が可能となる。

研究成果の概要(英文)：We have developed a thermal process for synthesizing low-defect/turbostratic/multilayer graphene thin films, which are nanocarbon structures with excellent two-dimensional physical properties comparable to single-layer graphene, by a thermal process at ultrahigh temperature under reactive atmosphere. The physical superiority originated from the turbostratic structure was verified from optical and electrical properties. Turbostratic multilayer graphene was synthesized by direct growth on template graphene, in addition to use graphene oxide as starting material. The interaction between graphene layers was controlled by inserting cellulose nanofibers and nanodiamonds between the layers, and it is effective for revealing the monolayer-like properties. Carrier transport properties such as mobility and conductivity were significantly improved, owing to the monolayer-like property caused from the turbostratic stacking and shielding of environmental effects by multilayer structure.

研究分野：ナノ材料物性工学

キーワード：グラフェン 酸化グラフェン ナノ炭素材料 超高温プロセス 化学気相成長法 乱層構造 キャリア輸送

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

(1) 従来のグラフェン研究における課題

低次元ナノ材料であるグラフェンは、バルク材料にはない優れた特性が実証されている。極めて高いキャリア移動度、電気・熱伝導性、可視光透過性、柔軟性・機械的強度、比表面積を併せ持つことが他にはない特長である。これらの革新的特性を持つグラフェンは、超高速FETなどの電子デバイス応用だけではなく、素材としての次世代応用技術、すなわちITO代替透明導電膜、リチウムイオン電池・空気電池などの電極材料、樹脂・金属との複合素材、IoT社会において必須となるユビキタスセンサーや熱電変換素子を構成するキー材料として有望視されている。ただし、この優れた特性は高結晶性の理想的な2次元格子構造を持つ単層グラフェンでのみ顕著であり、多層構造でのグラファイト(3次元)化や欠陥形成によって著しく劣化する。グラフェンの社会導入には、高性能な単層・低欠陥グラフェンの低コスト・大量製造技術の確立が求められる。しかし、高結晶性グラフェンが得られるグラファイト剥離や金属上CVD法ではバルクスケールの応用には生産性が不十分である。グラフェン実用化には単層・低欠陥グラフェンの低コスト・大量製造という要請を満足する新たな製造手法の創成が喫緊な課題となっている。

(2) 乱層構造グラフェン多層膜による課題解決の可能性

上記課題解決のアプローチとして、本研究では”乱層構造”の利用を提案する。広く知られているグラフェンの優れた特性は主に単層グラフェンの直線的な分散関係(電子構造)に起因するもので、多層化するとその特性は消失する(図1)。ところが、整ったAB(Bernal)積層構造ではなく、積層方向に構造相関のない乱層構造では、グラフェンシート層間の相互作用が抑制され、直線状の分散関係が維持された単層グラフェンの集合体のように振る舞う。この現象は、第一原理計算(例えばS. Latil et al., PRB 76(2007)201402R)により予言され、角度分解光電子分光・STM(例えばK. S. Kim et al., Nature Mater. 12(2013)887)やラマン分光などの実験から検証されている。すなわち、乱層構造を維持した低欠陥・単層グラフェン積層膜を大量に製造できれば、優れた物性と生産性を両立する新奇なナノカーボン材料が創成されることになる。

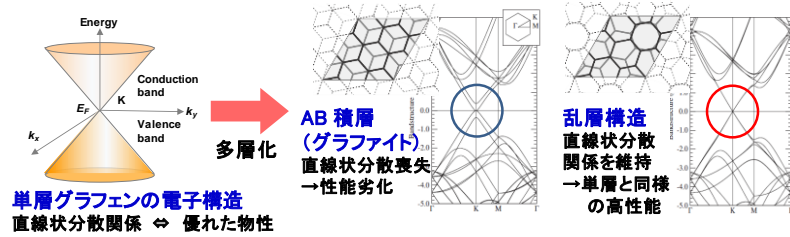


図1: 単層及び AB 積層・乱層構造多層グラフェンの電子構造

2. 研究の目的

単層グラフェンに匹敵する優れた2次元物性を示す新たなナノ炭素構造体である低欠陥・乱層・多層グラフェン薄膜の合成と物性解析が目的である。合成には2つの異なる方向性の手法でアプローチする。

一つ目の手法は、酸化グラフェン(graphene oxide, GO)を超高温・反応性雰囲気において処理するものである(図2)。これまでの研究において、アルコール雰囲気を超高温処理したGO積層膜では、熱力学的には準安定構造である乱層積層を維持しながら、各層の欠陥が修復されるという特異な現象を見出した。しかし、アルコールによる乱層形成効果がGO積層膜の内部にまでは及ばず、乱層形成が表面近くに限定されるという課題が顕在化した。本研究では、試料全体が乱層グラフェンからなる自立ナノ炭素材料を作製し、その材料における単層性の検証を目指すことにした。そのために、高空隙のスポンジ状GO形成やGO層間へのスペーサ材料挿入による層間相互作用制御の可能性を検証した。

2つ目の手法は、化学気相成長(CVD)法を用いたテンプレートグラフェン上成長による乱層グラフェン薄膜形成である。絶縁物基板上薄膜はキャリア輸送特性を解析して、乱層積層による単層性を検証するために適した構造である。しかし、これまでの研究で使用していた通常のCVD装置では1000°C程度が処理の上限温度であり、その温度で成長すると得られる多層グラフェンは、図3の2Dバンド形状からわかるように乱層積層であるものの、強い2Dバンドが示すように欠陥密度が高く、十分な性能が得られない問題があった。そこで本研究では、GOの熱処理プロセスで開発した反応性雰囲気での1000°Cを超える超高温処理技術をテンプレート上成長にも適用し、欠陥密度を低減した上で、乱層積層によるキャリア輸送特性を検証することを目的に研究を進めた。具体的な研究項目は以下の通りである。

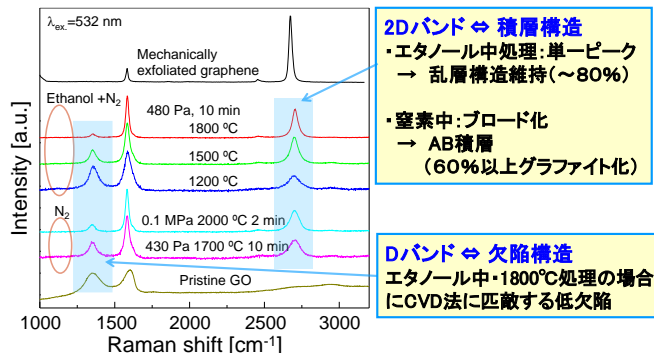


図2: 酸化グラフェンの超高温処理による低欠陥・乱層グラフェン形成

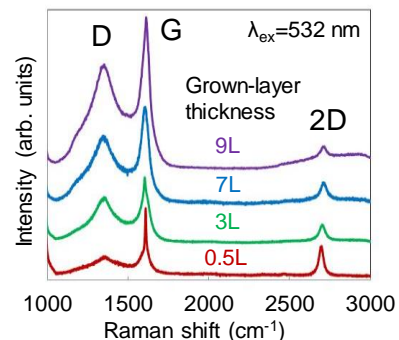


図3: テンプレート上成長による乱層グラフェン形成(~800°C)

(1)構造制御GOのスケラブル合成: グラファイトを化学的に剥離するGO合成プロセスにおいて、本研究課題でGOから乱層グラフェン薄膜を得るのに適した膜厚・酸化度・サイズのGOを合成する手法を確立する。さらに乱層グラフェン材料を実用化する基盤技術として、100グラムスケール以上も可能なスケラブルな合成プロセスへと展開する。

(2)GOを出発物質とした低欠陥・乱層グラフェン形成法の開発: 乱層グラフェンにおけるバルクスケールでの単層性物性検証のため、GOの自立積層体を基板なしで超高温処理し、高空隙・自立グラフェン構造体を作製する。作製においては層間相互作用を制御し、ラマン分光法で評価する乱層比率、単層性や構造均一性を向上させる。

(3)テンプレート上成長法による乱層グラフェン薄膜形成とキャリア輸送特性解析: 酸化物基板上での上限温度(〜1300°C)においてテンプレートグラフェン上グラフェン成長を試み、乱層グラフェン薄膜の欠陥密度を低減し、平坦性を向上させる。得られた乱層グラフェンでのキャリア輸送特性を解析し、乱層積層に由来する優れた物性の発現を検証する。

### 3. 研究の方法

(1)構造制御GOのスケラブル合成: 単層まで剥離した上で、酸化度を低減し、しかもフレークサイズを10μm以上とするために合成プロセスや原材料となるグラファイトの構造を最適化する。さらに、スケールアップに向けて、これまでの化学剥離プロセスで用いられている強い酸化剤による爆発の危険性や廃液処理の課題を解決するために電気化学的に酸化・剥離するプロセスを開発する。

(2)GOを出発物質とした低欠陥・乱層グラフェン形成法の開発: GOの自立積層体には、凍結乾燥を利用したスポンジ状GO(図4)と吸引濾過で形成した薄膜を用いる。原材料のGOにセルロースナノファイバー(CNF)やナノダイヤモンド(ND)などのスペーサ材料を添加してGOの層間に挿入することにより層間相互作用を制御する。

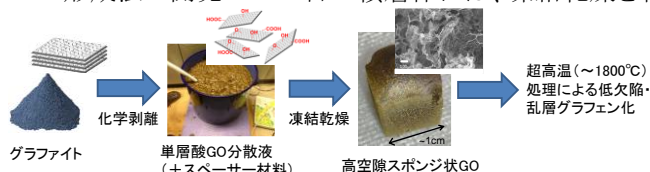


図4: 高空隙スポンジ状GOからの乱層グラフェン形成

(3)テンプレート上成長法による乱層グラフェン薄膜形成とキャリア輸送特性解析: CVD成長や機械剥離で得られる単層グラフェンを溶融石英基板に転写してテンプレートとする。気相中での不純物形成を抑制するため、光加熱炉で試料近傍のみを局部的に加熱し、〜1300°Cでグラフェンの成長を行う(図5)。得られた多層・乱層グラフェンをチャネルとしたトップゲート構造のデバイスを作製し、キャリア輸送特性を評価した。

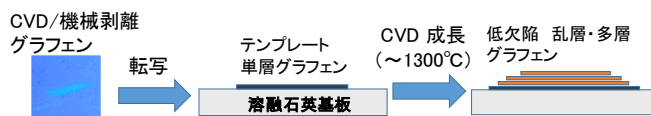


図5: テンプレート上成長による乱層グラフェン薄膜形成

### 4. 研究成果

#### (1)構造制御GOのスケラブル合成

乱層構造形成に適したGOの合成について、本研究課題開始前に確立した手法(N. Morimoto, Y. Nishina et al, Chem. Mater. **29**(2017)2150)を基にして、グラフェン化した際の欠陥低減のための酸化度の調整や薄膜性能向上のための大面積化(10〜100 μmスケール)に向けた合成条件の最適化をおこなった。出発物質であるグラファイトとして、キッシュグラファイトやHOPGなどの広結晶子サイズ・高結晶性のものや、入手しやすい天然グラファイトなど様々な素材を検討した結果、GOのフレークサイズを十分に拡大することが可能となった。

乱層グラフェン材料を実用にする基盤技術として、グラファイトを電気化学的に剥離してより安全にスケールアップを可能とするためのプロセス開発を進めた。図6のように、金属塩を電解液中に含ませ、電極にグラファイトを用いて電流を流すと、金属塩がグラファイトの層間に侵入(インターカレート)する。水中では、水の電気分解によって生じる活性酸素種により酸素官能基が導入(酸化)され、収率50%以上でグラファイトが剥離したグラフェン類が得られた。しかし、このような剥離法では、回収と精製に手間がかかり、量産化が困難であった。また、一度剥離した部分は電氣的に隔離されるため、それ以上は反応が進行せず、不均一な生成物が生じるという課題が顕在化した。そこで、グラファイトを剥離させずに電気化学的に酸化することを目指した。HBF<sub>4</sub>を電解質として用いた場合に、硫酸の場合とは異なり、グラファイトの形状を保ったまま膨潤することを見出した。この新たに開発した方法により、GOの精製にかかるコストの低減や、均一な酸化が可能となった。

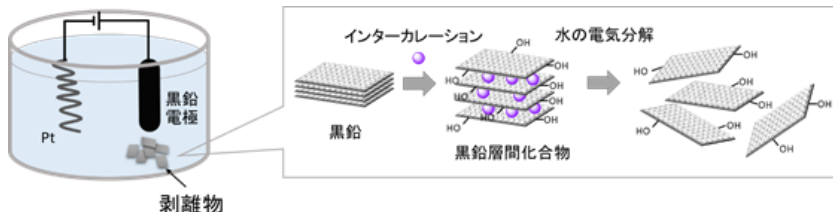


図6: 電気分解法によるグラファイトへのインターカレーションと剥離

(2)GOを出発物質とした低欠陥・乱層グラフェン形成法の開発

①スポンジ状高空隙GOの超高温処理による乱層多層グラフェンの形成

超高温処理で乱層グラフェンを形成するためのGO試料として凝集体を用いると、乱層構造となるのが表面近傍に限られるため、グラフェン薄膜としての物性計測への展開が困難である。そこで、高空隙な構造をもつスポンジ状GOを作製し、試料全体を乱層構造化する可能性を検証した。GO分散液を凍結乾燥して作製したスポンジ状高空隙GOのSEM像を図7に示す。エタノールの作用が試料内部へ波及する空隙の多い構造であることがわかる。この試料を光による局所加熱を用いて超高温処理を行った。処理は高純度アルゴンガスにエタノールを添加した減圧雰囲気で行った。処理後のGOの構造はラマン分光法(励起波長532nm)で評価した。処理後GOのラマンスペクトル及び2Dバンドの解析結果を示す。GOの結晶性はDバンドとGバンドの強度比I(G)/I(D)から評価した。1800°C処理の場合、アルゴン雰囲気よりもエタノール雰囲気ではより低欠陥であることがI(G)/I(D)の比較からわかる。2Dバンドの形状解析からBernal積層構造の割合(R)を求めた。アルゴン雰囲気処理ではR=72%であり、グラファイト化が進行している。一方エタノール雰囲気では、R=24%とグラファイト化が抑制され、乱層構造が維持されている。これは空隙のないGO凝集体を試料に用いた場合と同様の結果である。さらに粉体化して測定しても同等のスペクトルが観測されることから試料内部も表面と同じ構造となっており、スポンジ状構造が乱層グラフェン形成に有効であることが明らかとなった。

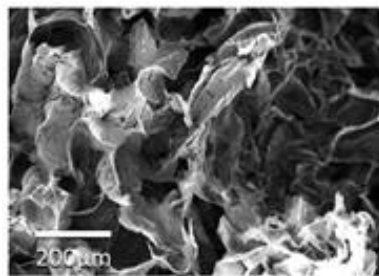


図7: 高空隙GOスポンジのSEM像

さらに、層間隔を拡大して、単層性を向上させるために、セルロースナノファイバー(CNF)やナノダイヤモンド(ND)などのスペーサ材料を添加する効果を検証した。CNFを添加した場合に単層性を2Dバンド強度で見積もった結果を図9に示す。CNFを添加しない場合、I(2D)/I(G)比は1に満たないのに対して、適当な割合でCNFを添加した場合に2に近い強度が局所的に観測された。この場合のRは12%程度とCNFなしの場合よりもさらに減少した。以上の結果はスペーサ材料の挿入による単層性の向上という手法の有効性を示している。ただし、均一性を向上して、単層性の高い構造部位の割合を高める検討が今後必要である。

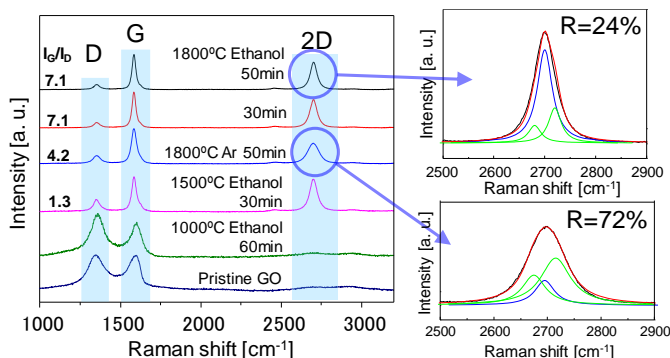


図8: 超高温処理による乱層構造形成の検証

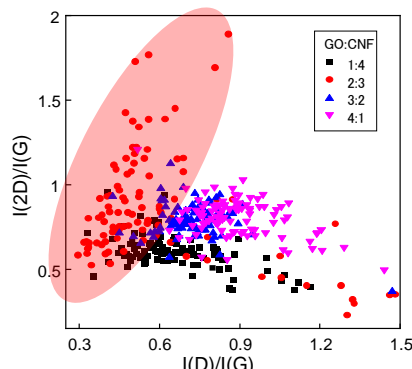


図9: CNF添加による単層性の向上

②スペーサ材料挿入によるGO薄膜における層間制御効果の検証

物性計測に必要な試料全体が乱層構造である薄膜を作製するために、GOにスペーサ材料を添加して薄膜状に堆積し、層間隔を拡大する効果や、層間相互作用を制御する可能性を検討した。GO/スペーサ複合膜は真空ろ過により成膜した。この複合薄膜試料をアルゴンおよびエタノールの減圧雰囲気下で1500°Cの高温処理を行い、積層構造や欠陥密度をラマン分光法で解析した。その結果を図10に示す。スペーサを添加した薄膜では、70-80%の高い乱層化率が観測され、しかも乱層化率は薄膜状試料(表面近傍)と粉砕した試料(内部構造)でほぼ同程度であった。内部ではAB積層が支配的となる凝集体の場合とは対照的に、スペーサ添加でエタノールの乱層維持効果が試料内部にも波及することがわかる。さらに、スペーサ添加で欠陥修復が促進される効果も観測された。今後、ナノ炭素スペーサ添加でグラフェン層間の相互作用を抑制することにより、優れた物性を持つ単層グラフェンの特長を維持した3次元構造体を形成し、様々な応用技術へと展開することが期待される。

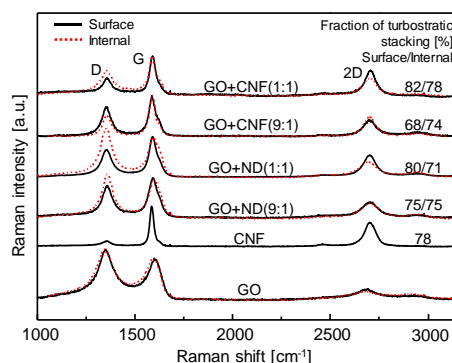


図10: GO薄膜へのスペーサ添加効果

(3)テンプレート上成長法による乱層グラフェン薄膜形成とキャリア輸送特性解析

①超高温プロセスによる高結晶性多層グラフェンの形成

これまでの研究で、グラフェンをテンプレートとしたCVD成長により、乱層積層・多層グラフェンの形成を明らかにしてきた。石英管を用いた電気炉では成長温度に制限があり、結晶子のサイズが数十nmに留まっていた。そこで新たに導入した赤外線加熱機構を用いて1300~1400°Cでの成長プロセスを開拓し、結晶性の向上を検討した。図11に、同一領域で観察されたラマンマッピング像とラマンスペクトルを示

す。成長前の領域Aのグラフェンから観察されたラマンスペクトルにおいて、Gバンドと2Dバンドの強度比から単層グラフェンであることが分かる。成長後のGバンド強度増加は、多層グラフェンの成長を示している。またDバンド強度の解析から結晶子のサイズは、1300°C以上の高い成長温度で大幅に増大することも確認された。一方、テンプレートグラフェンの無い基板表面(領域C)からも強いDバンドとともにGバンドが観察されている。これは、光照射による局所加熱であっても気相中における原料ガスの反応が無視できず、生成したアモルファスカーボンが堆積したと考えられる。図12に成長後のAFM像と高さ分布を示す。成長温度1300°C(図12(a),(b))では、単原子層高さのステップ構造が観察され、グラフェンが層状成長している。従来の成長温度の場合(図12(c),(d))では、微細なグラフェンフレークが形成され、結晶性を低下させていることがわかる。以上から、超高温プロセスは、成長グラフェンのドメインサイズ拡張を促進し、高結晶性多層グラフェン形成に有効であることが明らかとなった。

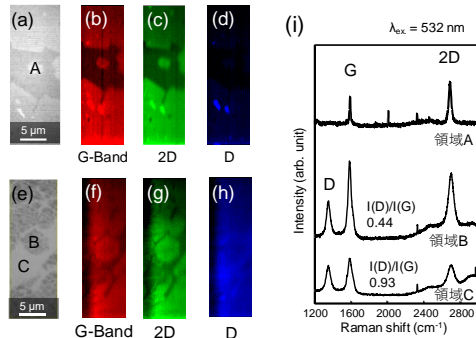


図11: 成長前後でのラマンスペクトルの対比

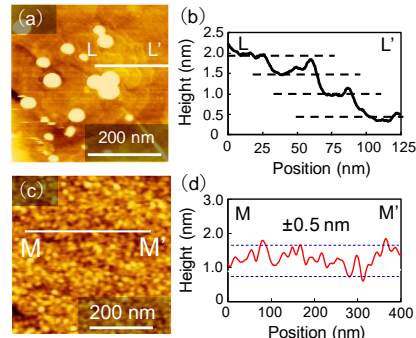


図12: 成長グラフェンのAFM像と高さ分布

## ②多層グラフェンの構造解析

合成した多層グラフェンの構造解析のため、観測されたラマンスペクトルで積層構造に敏感な2Dバンドのピーク分離解析を行った。その結果、乱層構造の比率は2層においては92%、11層でも69%であり、本プロセスでは高い割合で乱層積層が形成されていることが明らかとなった。図13(a)-(c)に、成長テンプレートの単層グラフェンから得られた走査透過型電子顕微鏡(STEM)像とSTEM画像から得られた2次元高速フーリエ変換(2D-FFT)パターンを示す。グラフェンのハニカム構造に対応した周期的な構造が観測されている。最安定構造であるAB積層の多層グラフェンでも同様の六方格子構造が観測される。一方、単層グラフェンテンプレート上に成長した多層グラフェンでは、モアレパターンが部分的に観察されており、2D-FFTパターンはリング状になる(図5(d)-(f))。この結果は、成長したグラフェン層がランダムに配向し、積層が乱層構造であることを示しており、ラマン分光の解析結果と一致する。以上から、乱層積層した高結晶性多層グラフェン薄膜の形成が検証された。

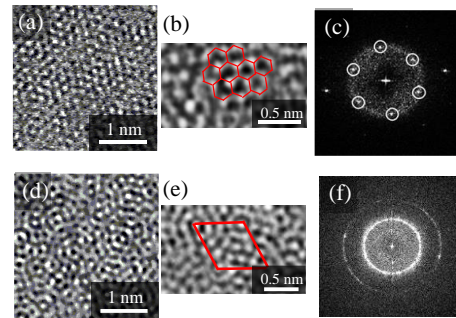


図13: 成長前後の単層・多層グラフェンのSTEM像と2D-FFTパターン

## ③多層グラフェンのキャリア輸送解析

成長した多層グラフェンをチャンネルとした電界効果型トランジスタ(FET)でのキャリア伝導特性を解析した。キャリア濃度をゲート電圧で変調し、ディラック点で評価したシート抵抗は、層数増加に伴い減少傾向を示し、3層以上の場合に1層目から予想される抵抗値(実線)よりも著しく小さくなる(図14(a))。成長した多層グラフェンから観察されたシート抵抗が層数増加につれて大幅に減少することは、グラフェン自身の遮蔽効果で基板表面の電荷不純物のリモートクーロン散乱による影響が抑えられ、成長したグラフェンの抵抗値が本来の優れた値に近づいたためと考えられる。FETのトランスファー特性から見積もったキャリア移動度を図14(b)に示す。多層グラフェンの移動度は単層よりも向上する傾向が見られる。これはホールデバイスの場合でも同様であった。AB積層の多層グラフェンでは、層間の強いカップリングによりバンド構造が変調し、線形分散を示す単層グラフェンよりも移動度は減少する。今回観察された層数増加に伴う移動度向上は、遮蔽効果に加え、乱層構造に起因した線形分散の保持によるものと考えられる。このようなキャリア伝導特性の向上は、多層グラフェンFETの磁気抵抗特性での弱局在状態に起因した負の磁気抵抗や多層化に伴う平均自由行程長の向上など、量子伝導でも観察された。以上の結果は、本研究で得られた乱層積層した低欠陥・多層グラフェンが環境効果に強く、多層化してもグラフェン本来の性能を発揮できる優れた新規ナノカーボン材料であることを示している。

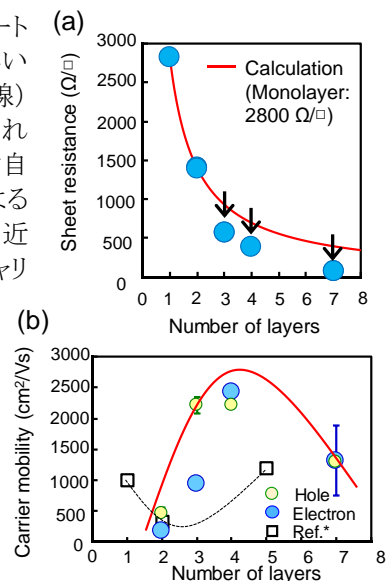


図14: シート抵抗及びキャリア移動度の層数依存性

\* R. Negishi et al., JJAP 51(2012)06FD03

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計13件（うち査読付論文 11件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Negishi Ryota, Wei Chaopeng, Yao Yao, Ogawa Yui, Akabori Masashi, Kanai Yasushi, Matsumoto Kazuhiko, Taniyasu Yoshitaka, Kobayashi Yoshihiro	4. 巻 257
2. 論文標題 Turbostratic Stacking Effect in Multilayer Graphene on the Electrical Transport Properties	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 physica status solidi (b)	6. 最初と最後の頁 1900437 ~ 1900437
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/pssb.201900437	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Negishi Ryota, Takashima Kai, Kobayashi Yoshihiro	4. 巻 57
2. 論文標題 Investigation of surface potentials in reduced graphene oxide flake by Kelvin probe force microscopy	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 06HD02 ~ 06HD02
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7567/JJAP.57.06HD02	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Kase Hiroto, Negishi Ryota, Arifuku Michiharu, Kiyoyanagi Noriko, Kobayashi Yoshihiro	4. 巻 124
2. 論文標題 Biosensor response from target molecules with inhomogeneous charge localization	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 064502 ~ 064502
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/1.5036538	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Wei Chaopeng, Negishi Ryota, Ogawa Yui, Akabori Masashi, Taniyasu Yoshitaka, Kobayashi Yoshihiro	4. 巻 58
2. 論文標題 Turbostratic multilayer graphene synthesis on CVD graphene template toward improving electrical performance	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 S11B04 ~ S11B04
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7567/1347-4065/ab0c7b	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Niimi Ritsu, Negishi Ryota, Arifuku Michiharu, Kiyoyanagi Noriko, Yamaguchi Tomohiro, Ishibashi Koji, Kobayashi Yoshihiro	4. 巻 58
2. 論文標題 Effect of a protective layer on a carbon nanotube thin film channel in a biosensor device	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 SI1B14 ~ SI1B14
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7567/1347-4065/ab1256	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Saika Bruno Kenichi, Negishi Ryota, Kobayashi Yoshihiro	4. 巻 58
2. 論文標題 Neuromorphic switching behavior in multi-stacking composed of Pt/graphene oxide/Ag2S/Ag	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 SI1D08 ~ SI1D08
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7567/1347-4065/ab1257	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Negishi Ryota, Takashima Kai, Kobayashi Yoshihiro	4. 巻 57
2. 論文標題 Investigation of surface potentials in reduced graphene oxide flake by Kelvin probe force microscopy	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 06HD02 ~ 06HD02
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7567/JJAP.57.06HD02	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Minoru Fukumori, Pandey Reetu Raj, Taizo Fujiwara, Amin Termeh Yousefi, Ryota Negishi, Yoshihiro Kobayashi, Hirofumi Tanaka, Takuji Ogawa	4. 巻 56
2. 論文標題 Chirality dependence of Longitudinal Unzipping of Single-Walled Carbon Nanotube to obtain Graphene Nanoribbon	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 06GG12/1-3
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7567/JJAP.56.06GG12	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Ryota Negishi, Katsuma Yamamoto, Haruki Kitakawa, Minoru Fukumori, Hirofumi Tanaka, Takuji Ogawa and Yoshihiro Kobayashi	4. 巻 110
2. 論文標題 Synthesis of very narrow multilayer graphene nanoribbon with turbostratic stacking	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Applied Physics Letters	6. 最初と最後の頁 201901/1-4
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/1.4983349	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Camp?on Beno?t D.L., Akada Mitsuo, Ahmad Muhammed S., Nishikawa Yasushi, Gotoh Kazuma, Nishina Yuta	4. 巻 158
2. 論文標題 Non-destructive, uniform, and scalable electrochemical functionalization and exfoliation of graphite	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Carbon	6. 最初と最後の頁 356 ~ 363
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.carbon.2019.10.085	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Ryota Negishi, Yuji Matsui and Yoshihiro Kobayashi	4. 巻 56
2. 論文標題 Improving sensor response using reduced graphene oxide film transistor biosensor by controlling the pyrene adsorption as an anchor molecules	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 06GE04-1-4
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7567/JJAP.56.06GE04	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 根岸 良太、小林 慶裕	4. 巻 15
2. 論文標題 Synthesis of highly crystalline graphene films showing band-like transport from the defective graphene oxide	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 ナノ学会会報	6. 最初と最後の頁 39-45
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -



1. 著者名 根岸 良太、小林 慶裕	4. 巻 17
2. 論文標題 酸化グラフェンからの高結晶性グラフェン薄膜の合成とバイオセンサー応用	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 MATERIAL STAGE	6. 最初と最後の頁 1-6
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

[学会発表] 計52件 (うち招待講演 6件 / うち国際学会 28件)

1. 発表者名 Shingo Nakamura, Zizhao Xu, Yuta Nishina, Yoshihiro Kobayashi
2. 発表標題 Scalable synthesis of highly porous graphene with turbostratic stacking by thermal process of graphene oxide sponge
3. 学会等名 E-MRS 2018 Spring Meeting (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 R. Negishi and Y. Kobayashi
2. 発表標題 Restoration and layer-by-layer growth of graphene structures by controlling partial pressure of ethanol vapor through high process temperature
3. 学会等名 Nanotech Malaysia 2018 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Z. Xu, S. Nakamura, Y. Nishina, and Y. Kobayashi
2. 発表標題 Scalable synthesis of highly porous nanocarbon materials by ultrahigh temperature process for graphene oxide and cellulose nanofiber composites
3. 学会等名 19th Int. Conf. on the Sci. and Appl. of Nanotubes and Low-dimensional Materials (国際学会)
4. 発表年 2018年

1 . 発表者名 K. Nakamura, A. Ohhata, M. Arifuku, N. Kiyoyanagi, and Y. Kobayashi
2 . 発表標題 Control of $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ isotope in CNT grown from nanodiamond
3 . 学会等名 19th Int. Conf. on the Sci. and Appl. of Nanotubes and Low-dimensional Materials ( 国際学会 )
4 . 発表年 2018年

1 . 発表者名 C. Wei, R. Negishi, Y. Ogawa, M. Takamura, Y. Taniyasu, and Y. Kobayashi
2 . 発表標題 valuation of electrical conductivity in turbostratic multilayer graphene films synthesized from CVD graphene
3 . 学会等名 19th Int. Conf. on the Sci. and Appl. of Nanotubes and Low-dimensional Materials ( 国際学会 )
4 . 発表年 2018年

1 . 発表者名 R. Niimi, R. Negishi, M. Arifuku, N. Kiyoyanagi, T. Yamaguchi, K. Ishibashi and Y. Kobayashi
2 . 発表標題 Noise reduction in sensor response of carbon nanotube thin film biosensor using $\text{HfO}_2$ layer as protective film
3 . 学会等名 19th Int. Conf. on the Sci. and Appl. of Nanotubes and Low-dimensional Materials ( 国際学会 )
4 . 発表年 2018年

1 . 発表者名 R. Negishi, M. Maruoka, Y. Ogawa, M. Takamura, Y. Taniyasu, and Y. Kobayashi
2 . 発表標題 Synthesis of highly crystalline multilayer graphene on graphene template by high growth temperature
3 . 学会等名 19th Int. Conf. on the Sci. and Appl. of Nanotubes and Low-dimensional Materials ( 国際学会 )
4 . 発表年 2018年

1 . 発表者名 B. K. Saika, R. Negishi and Y. Kobayashi
2 . 発表標題 Neuromorphic Switching Behavior in the Multi-stacking Composed of Ag/Ag <sub>2</sub> S/GO
3 . 学会等名 14th Int. Conf. on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures (ACSIN-14) (国際学会)
4 . 発表年 2018年

1 . 発表者名 R. Niimi, R. Negishi, Y. Tadano, M. Arifuku, N. Kiyoyanagi, T. Yamaguchi, K. Ishibashi and Y. Kobayashi
2 . 発表標題 Effect of protective layer on CNT thin film channel in biosensor device
3 . 学会等名 14th Int. Conf. on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures (ACSIN-14) (国際学会)
4 . 発表年 2018年

1 . 発表者名 R. Negishi, K. Yamamoto, M. Fukumori, T. Fujiwara, H. Tanaka and Y. Kobayashi
2 . 発表標題 Electrical transport properties of multilayer graphene nanoribbons
3 . 学会等名 14th Int. Conf. on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures (ACSIN-14) (国際学会)
4 . 発表年 2018年

1 . 発表者名 K. Nakamura, H. Semba, S.X. Li, M. Arifuku, N. Kiyoyanagi and Y. Kobayashi
2 . 発表標題 Ultra-high Crystallinity Carbon Nanotube Grown from Carbon Nano-onion
3 . 学会等名 14th Int. Conf. on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures (ACSIN-14) (国際学会)
4 . 発表年 2018年

1. 発表者名 C. Wei, R. Negishi, Y. Ogawa, M. Takamura, Y. Taniyasu and Y. Kobayashi
2. 発表標題 Turbostratic Multilayer Graphene Synthesis On CVD Graphene Template Toward Improving Electrical Performance
3. 学会等名 14th Int. Conf. on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures (ACSIN-14) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 根岸 良太、魏 超鵬、姚 瑶、小川 友以、谷保 芳孝、小林 慶裕
2. 発表標題 グラフェンテンプレート上に成長した多層グラフェンの積層構造と電気伝導解析
3. 学会等名 2018年第79回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 根岸 良太、高村 真琴、谷保 芳孝、小林 慶裕
2. 発表標題 グラフェン層成長における水添加効果
3. 学会等名 2018年第79回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 石黒 稚可子、許 梓釗、仁科 勇太、小林 慶裕
2. 発表標題 セルロースナノファイバー添加によるグラフェン積層構造への影響と熱伝導解析
3. 学会等名 2019年第66回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 根岸 良太、魏 超鵬、小川 友以、赤堀 誠志、谷保 芳孝、小林 慶裕
2. 発表標題 グラフェンテンプレート上に合成した多層グラフェンのキャリア伝導特性
3. 学会等名 2019年第66回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 藤井良輔, 仁科勇太
2. 発表標題 酸化グラフェンの化学修飾
3. 学会等名 第11回酸化グラフェン研究会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 仁科勇太
2. 発表標題 酸化グラフェンの製造法, 価格, 論文・特許数の調査
3. 学会等名 第11回酸化グラフェン研究会(招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 仁科勇太
2. 発表標題 酸化グラフェン等の研究開発
3. 学会等名 応用物理学会関西支部 平成30年度第3回講演会(招待講演)
4. 発表年 2019年

1 . 発表者名 R. Negishi, and Y. Kobayashi
2 . 発表標題 Band-like transport of highly crystalline graphene films from defective graphene oxides
3 . 学会等名 Collaborative Conference on Material Research (招待講演) (国際学会)
4 . 発表年 2017年

1 . 発表者名 R. Negishi, K. Takashima and Y. Kobayashi
2 . 発表標題 Investigation of surface potentials in reduced graphene oxide flake by Kelvin probe force microscopy
3 . 学会等名 The 30th International Microprocesses and Nanotechnology Conference (国際学会)
4 . 発表年 2017年

1 . 発表者名 R. Negishi, T. Nakagiri M. Akabori and Y. Kobayashi
2 . 発表標題 Improved electrical properties of reduced graphene oxide film by water-assisted thermal process
3 . 学会等名 The 30th International Microprocesses and Nanotechnology Conference (国際学会)
4 . 発表年 2017年

1 . 発表者名 R. Negishi, M. Akabori, T. Ito, Y. Watanabe, and Y. Kobayashi
2 . 発表標題 Band-like transport in highly crystalline graphene thin films from defective graphene oxide material
3 . 学会等名 International Symposium on Hybrid Quantum Systems 2017 (HQS2017) (国際学会)
4 . 発表年 2017年

1. 発表者名 S. Nakamura, T. Ishida, Y. Nishina and Y. Kobayashi
2. 発表標題 Synthesis of turbostratic multilayer graphene film from graphene oxides by ultrahigh temperature process
3. 学会等名 International Symposium on Hybrid Quantum Systems 2017 (HQS2017) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 A. Ohata, X. Xizhao, T. Ishida and Y. Kobayashi
2. 発表標題 Raman analysis on nanocarbon materials formation by isotope labelling toward <sup>13</sup> C position control in graphitic lattice
3. 学会等名 International Symposium on Hybrid Quantum Systems 2017 (HQS2017) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Yoshihiro Kobayashi, Shingo Nakamura, Takashi Ishida, Atsuki Ohata, Yuta Nishina
2. 発表標題 Scalable Synthesis of Turbostratic Multilayer Graphene Film from Graphene Oxides by Ultrahigh Temperature Process
3. 学会等名 2017 MRS Fall Meeting (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 根岸 良太、丸岡 真人、小林 慶裕
2. 発表標題 高温プロセスによる高結晶性多層グラフェンの成長
3. 学会等名 第78回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 根岸 良太、高島 快、小林 慶裕
2. 発表標題 ケルビンフォースプローブ顕微鏡による還元した酸化グラフェン薄膜の表面電位観察
3. 学会等名 第78回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 仙波 弘樹、有福 達治、清柳 典子、小林 慶裕
2. 発表標題 カーボンナノオニオンを核としたカーボンナノチューブ成長
3. 学会等名 第78回応用物理学会秋季講演会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 中村 慎悟、石田 俊、仁科 勇太、小林 慶裕
2. 発表標題 スポンジ状高空隙酸化グラフェンの超高温処理による乱層多層グラフェンの形成
3. 学会等名 第78回応用物理学会秋季講演会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 根岸 良太、丸岡 真人、小川 友以、高村 真琴、谷保 芳孝、小林 慶裕
2. 発表標題 CVDグラフェンをテンプレートとしたグラフェン多層成長
3. 学会等名 第65回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2018年



1. 発表者名 丸岡 真人、根岸 良太、小林 慶裕
2. 発表標題 高温での機械剥離グラフェン上多層グラフェンの成長様式解析
3. 学会等名 第65回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 許 梓ショウ、中村 慎悟、仁科 勇太、小林 慶裕
2. 発表標題 酸化グラフェン・セルロースナノファイバー複合体の超高温処理による高空隙ナノカーボン材料形成
3. 学会等名 第65回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 太畑 惇貴、中村 圭介、有福 達治、清柳 典子、小林 慶裕
2. 発表標題 ナノダイヤモンドからのCNT成長における同位体混合比制御
3. 学会等名 第65回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 仙波 弘樹、有福 達治、清柳 典子、小林 慶裕
2. 発表標題 カーボンナノオニオンを核としたカーボンナノチューブの高温成長
3. 学会等名 第65回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 中村 慎悟、仁科 勇太、小林 慶裕
2. 発表標題 超高温処理による酸化グラフェン構造修復過程の活性化エネルギー解析
3. 学会等名 第65回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 根岸 良太, 魏 超鵬, 小川 友以, 谷保 芳孝, 赤堀 誠志, 金井 康, 松本 和彦, 橋本 克之, 平山 祥郎, 小林 慶裕
2. 発表標題 乱層積層した多層グラフェンのキャリア伝導における磁場・温度特性
3. 学会等名 第80回応用物理学会秋季学術講演会 (北海道大学)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yao Yao, Ryota Negishi, Daisuke Takajo, Makoto Takamura, Yoshitaka Taniyasu, Yoshihiro Kobayashi
2. 発表標題 Structural analysis of twisted graphene by scanning probe microscope grown on template graphene
3. 学会等名 第80回応用物理学会秋季学術講演会 (北海道大学)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 根岸 良太, 周 詠凱, 魏 超鵬, 小川 友以, 谷保 芳孝, 赤堀 誠志, Seyed Ali Mojtahedzadeh, 森 伸也, 増田 健作, 橋本 克之, 平山 祥郎, 小林 慶裕
2. 発表標題 乱層積層した多層グラフェンにおけるキャリア散乱長の向上
3. 学会等名 2020年第67回応用物理学会春季講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Ryota Negishi, Chaopeng Wei, Yui Ogawa, Masashi Akabori, Yoshitaka Taniyasu and Yoshihiro Kobayashi
2. 発表標題 Turbostratic stacking effect in multilayer graphene on the electrical transport properties
3. 学会等名 Compound Semiconductor Week 2019 (Kasugano International Forum, Nara (国際学会))
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Bruno Kenichi Saika, Ryota Negishi, Yoshihiro Kobayashi
2. 発表標題 Analysis of the resistance switching properties in the multi-stacking composed of Pt/graphene oxide/Ag <sub>2</sub> S/Ag
3. 学会等名 Int. Conf. on the Science and Application of Nanotubes and Low-Dimensional Materials, Wurzburg (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Chaopeng Wei, Ryota Negishi, Yui Ogawa, Masashi Akabori, Yoshitaka Taniyasu and Yoshihiro Kobayashi
2. 発表標題 Anomalous electrical transport properties of multilayer graphene with turbostratic stacking
3. 学会等名 Int. Conf. on the Science and Application of Nanotubes and Low-Dimensional Materials, Wurzburg (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Ryota Negish, Yuriiko Tadano, Yuta Nishina, Masashi Akabori and Yoshihiro Kobayashi
2. 発表標題 Synthesis of highly crystalline multilayer graphene from defective graphene oxide materials
3. 学会等名 Int. Conf. on the Science and Application of Nanotubes and Low-Dimensional Materials, Wurzburg (国際学会)
4. 発表年 2019年

1 . 発表者名 R. Negishi and Y. Kobayashi
2 . 発表標題 Anomalous electrical transport properties of multilayer graphene with turbostratic stacking fabricated by CVD on graphene templates
3 . 学会等名 Canada-Japan Workshop on Hybrid Quantum Systems, Ottawa (招待講演) (国際学会)
4 . 発表年 2019年

1 . 発表者名 ZIZHAO. Xu, Chikako Ishiguro, Ahmad Faiz Ibadurrahman, Yuta Nishina, Yoshihiro Kobayashi
2 . 発表標題 Electrochemical properties of 3D graphene sponge fabricated from graphene oxide
3 . 学会等名 Int. Conf. on the Science and Application of Nanotubes and Low-Dimensional Materials, Wurzburg (国際学会)
4 . 発表年 2019年

1 . 発表者名 Mengyue Wang, Keisuke Nakamura, Hiroki Semba, Michiharu Arifuku, Noriko Kiyoyanagi, Yoshihiro Kobayashi
2 . 発表標題 Efficient synthesis of defect-free single-walled carbon nanotube from solid nanoparticles by chemical vapor deposition at high-temperature
3 . 学会等名 Int. Conf. on the Science and Application of Nanotubes and Low-Dimensional Materials, Wurzburg (国際学会)
4 . 発表年 2019年

1 . 発表者名 Yoshihiro Kobayashi, Zizhao Xu, Yuta Nishina, Ryota Negishi
2 . 発表標題 Synthesis and characterization of graphene thin film with turbostratic stacking from graphene oxide
3 . 学会等名 Graphene2019 (国際学会)
4 . 発表年 2019年

1. 発表者名 Yoshihiro Kobayashi
2. 発表標題 Structure-controlled synthesis of nanocarbon materials by high temperture process
3. 学会等名 The 3rd joint symposium of Osaka University with higher educational institutions of Brunei Darussalam (Brunei) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 M. Wang, K. Nakamura, M. Arifuku, N. Kiyoyanagi, Y. Kobayashi
2. 発表標題 High temperature growth of highly crystalline carbon nanotube from carbon nano-onion seed using ethylene as carbon feedstock
3. 学会等名 2020年第67回応用物理学会春季講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 堤 一朗、石黒 稚可子、仁科 勇太、小林 慶裕
2. 発表標題 酸化グラフェンへのナノ炭素添加による単層グラフェンの3次元積層膜形成
3. 学会等名 2020年第67回応用物理学会春季講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Mengyue Wang, Keisuke Nakamura, Michiharu Arifuku, Noriko Kiyoyanagi, Yoshihiro Kobayashi
2. 発表標題 Efficient synthesis of low-defect carbon nanotube from carbon nano-onion at high temperature through balancing gas phase conditions in two-stage growth
3. 学会等名 第80回応用物理学会秋季学術講演会(北海道大学)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yao Yao, Ryota Negishi, Daisuke Takajo, Yuki Fukaya, Makoto Takamura, Yoshitaka Taniyasu and Yoshihiro Kobayashi
2. 発表標題 Growth mechanism of twisted graphene layers
3. 学会等名 2020年第67回応用物理学会春季講演会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

<p>ナノマテリアル領域webページ  <a href="http://www.ap.eng.osaka-u.ac.jp/nanomaterial/index.html">http://www.ap.eng.osaka-u.ac.jp/nanomaterial/index.html</a></p>
---

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	仁科 勇太  (Nishina Yuta)  (50585940)	岡山大学・異分野融合先端研究コア・研究教授    (15301)	