

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 27 年 5 月 20 日現在

機関番号：14101

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25600024

研究課題名(和文) 清浄金属ナノ粒子形成のためのカーボンナノチューブチュービング法の確立

研究課題名(英文) Establishment of carbon nanotube-tubing method for formation of pure metal nanoparticles

研究代表者

小塩 明 (Koshio, Akira)

三重大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：70362358

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)： 金属内包カーボンナノチューブ(CNT)の内包金属の低温溶出現象を利用した、金属ナノ粒子の新しい形成法を研究した。銅内包CNTと樹脂との複合フィルムは、590 nm付近に内包銅による特異な光吸収があることを見出した。さらに、加熱処理した試料では処理前と比較して、約5 nm短波長へシフトした。これは内包銅が溶出し、CNTの外側に銅ナノ粒子を形成する温度領域と一致していることを明らかにした。

また銅とゲルマニウムならびに銅とチタンの合金内包CNTを従来の銅内包CNTに匹敵する収率、充填率で作製することに成功した。これらは銅内包CNTより、さらに約200 °C低い温度で溶出することがわかった。

研究成果の概要(英文)： Novel method of formation for metal nanoparticles were studied via one of the fruitful property we had recently found, elution of metal encapsulated in carbon nanotubes (CNTs) at low temperature. We found that composite films of copper-encapsulated CNTs and resins had visible absorption at about 590 nm of the maximum absorption wavelength. Moreover, the maximum absorption wavelength of heat treated samples indicated small blue shift of about 5 nm compared to samples without heat treatment. The absorption result was consistent in the temperature region of copper nanoparticle formation outside CNTs observed by electron microscopy.

Furthermore, we succeeded in formation of copper-titanium and copper-germanium alloy-encapsulated CNTs in high efficiency and encapsulation rate on the same degree with copper-encapsulated CNTs. The elution temperature of these alloy-encapsulated CNTs were lower than that of copper-encapsulated CNTs about 200 °C.

研究分野：材料化学

キーワード：カーボンナノチューブ 金属ナノ粒子 アーク放電 金属内包カーボンナノチューブ

### 1. 研究開始当初の背景

金属ナノ粒子は磁氣的、電氣的性質などバルクの金属とは異なる興味深い性質を持ち、多くの基礎研究とそれらを利用した材料研究が盛んに行われている。特に導電性材料としての金属ナノ粒子の製法は、金属イオンの還元や金属錯体の熱分解など溶液中で行われる(溶液法)ことが多い。溶液法はサイズ制御や大量合成が可能で有用ではあるが、高分子保護剤や界面活性剤が必要であり、金属ナノ粒子の表面は多くの保護基で覆われている。また、溶液中分散性を長期間保持するためにも、ナノ粒子表面の修飾や分散剤の利用が必須である。そのため金属ナノ粒子を導電性材料として利用するためには、焼結などで除去しなければならず、残存する不純物が導電性を損なう原因になる。そこで、表面に保護基などが存在しない清浄な金属ナノ粒子を素材内部に直接形成することができれば、金属ナノ粒子がその潜在能力を100%発揮することが期待できる。現在、導電性材料として銀ナノ粒子が用いられているが、焼結時にマイグレーション現象が起こりやすいことや高コストであることが課題となっている。そこで銀よりもマイグレーション現象が起こりにくく、低コストである銅ナノ粒子が注目されている。しかし、銅ナノ粒子は極めて凝集・酸化しやすい問題がある。

本研究の着想に至る過程で次の二つのトピックがある。一つは研究代表者がカーボンナノチューブ(CNT)の内部に銅が内包された銅内包CNTの高効率大量合成に成功していること、もう一つはごく最近、銅内包CNTの低温融解ならびに加圧による溶出現象を見出したことである。内部の銅はCNT被覆によって保護されているため、まったく酸化されることがない。そして、この加熱あるいは加圧溶出現象を利用すれば、極めて清浄な銅ナノ粒子を素材中に直接包埋することができる。

### 2. 研究の目的

本研究では、あたかもチューブから歯磨き粉をしぼり出すように、金属内包CNTから金属を溶出させることで、極めて清浄な表面を有する金属ナノ粒子を様々な素材内へ直接形成する技術(CNTチュービング法)の確立を目指す。一般的に金属ナノ粒子は溶液中で形成され、除去が必要な多くの保護基で覆われてしまう。あらかじめ金属内包CNTをフィルムやインク等の素材へ混ぜておき、加熱あるいは加圧することでCNT内部から金属を押し出せば、保護基のない金属ナノ粒子をそのまま埋め込むことができる。そして一段階で金属ナノ粒子-CNT複合構造を形成できる。このCNTチュービング法は研究代表者が、その高効率生成法と特異な性質を見出した金属内包CNTを利用することによって初めて可能となる技術である。

本研究ではCNTチュービング法によって

形成される銅ナノ粒子のサイズ制御を実現する。樹脂や溶媒など様々な素材へCNTチュービング法を適用し、導電性塗料やフィルムとしての有用性を実証する。そして、CNTチュービングのメカニズム解明へつなげる。

CNTチュービング法が確立できれば、基礎研究だけでなく工業的にも広く応用できる、まったく新しい金属ナノ粒子形成法となることが期待できる。また、CNTの“チューブ”としての新しい物性解明と応用、そしてCNT-金属間の未知の相互作用と界面状態の理解にまで至る。

### 3. 研究の方法

金属内包CNT等の試料作製は垂直型直流アーク放電法を用いて行った。金属粉末を含有した炭素陽極と、炭素陰極を用いた。この2本の電極を陰極が上、陽極が下になるようにステンレス製アーク放電チャンバー内に垂直に配置した。その配置した電極を、自動電極送り装置を用いて接触させた。ロータリーポンプを用いて、チャンバー内を約10 Paまで排気後、チャンバー内に水素を大気圧(0.1 MPa)になるように満たし、その後、水素を200 mL/minの流量で流した。電極間に90 Aの電流を流した。自動電極送り装置を用い、電極を1-2 mmほど離し、高温のアークプラズマを発生させ、陽極そのものを蒸発させた。電極間の距離を保ちながら、約5分間の放電を行った。放電終了後アルゴンを流し、空冷した。冷却後、チャンバー内に堆積した試料を回収した。

高真空中熱処理は作製した試料を石英ボートに入れ、石英管の中央に配置し電気炉に設置した。石英管をターボ分子ポンプおよびロータリーポンプから構成される排気系により約 $10^{-6}$  Torrに保った。その後、150 - 1100 の温度で5時間の加熱処理を行った。

すべての試料に対し透過型電子顕微鏡(TEM)、X線光電子分光(XPS)、粉末X線回折(XRD)により基本評価を行った。

TEM観察は日立製作所製のH-7000を用いた。チャンバー内から採取した粉末を少量のエタノール中に加え、超音波洗浄器を使用して分散させた。この分散液を、マイクロピペットを使用してTEM観察用のマイクログリッド上に滴下し乾燥させた。TEMによる試料観察時の電子線の加速電圧は、100 kVとした。

XPS測定用の試料はエタノール中に懸濁させ、Ag板(7mm×7mm)上にパスツールピペットを用いて滴下し自然乾燥させた。測定には島津製作所製のESCA3400を使用し、X線源としてAlアノードを使用した。X線銃の印加電圧を10 kV、管電流を20 mAとした。ワイドスキャンおよびナローズスキャンの両方でXPSスペクトルを測定し、ナローズスキャンの測定については、5回積算を行った。得られたスペクトルについては、C-C結合ピーク位置を284.6 eVとすることにより結合エネルギーの補正を行った。

XRD 測定用試料は、ガラス製の標準試料台の深さ 1 mm の溝に敷き詰めた。測定には試料水平型多目的 X 線回折装置リガク製の Rigaku Ultimate を使用した。X 線源には、CuK $\alpha$ (波長 1.541836 Å)を用いた。X 線出力を 40 kV、20 mA、測定角度を 20 - 80 °、サンプリングステップ幅を 0.02 °、スキャンスピードを 4 °/min、積算回数を 3 回に設定して測定を行った。Si 粉末の(111)面のピーク位置を 28.4 °に合わせることで、ピーク位置の補正を行った。

#### (1) 銅内包 CNT-樹脂複合フィルム フィルム溶液の作製

蒸留水 20 ml に PVA(けん化度 78%、重合度 2000、関東化学社製) 0.2 g を加え、100 に設定したホットプレート付きマグネチックスターラーで約 10 分間加熱攪拌した。この PVA 水溶液に合成した銅内包 CNT (Cu@CNT)試料を加え、超音波洗浄機で分散させた。試料の量は 0.002-0.03 g の間で変化させた。分散後、目視で粒が確認できたものに関しては、さらにチップ型の超音波装置で超音波照射を行い、粒が確認できなくなるまで分散させた。最後に PVA 1.8 g を加え、100 に設定したマグネチックスターラーで約 30 分間加熱攪拌した。その後、攪拌過程で生じた泡を取り除くために一日放置し、これをフィルム溶液とした。

#### フィルム作製

溶液中に残存する空気を取り除くため、5 分間真空脱気した。脱気後、気泡を取り除くため、5000 rpm の回転速度で 15 分間遠心分離を行った。その後、PET 基板をドクターブレード装置に設置し、PET 基板上に溶液を滴下し、膜厚 250  $\mu$ m に設定したドクターブレードを用いて成膜した。これを 60 ° に設定した乾燥機で 3 時間乾燥させた。フィルムの乾燥後、PET 基板を再びドクターブレード装置に設置し、乾燥したフィルムの上からさらに溶液を滴下し、膜厚 250  $\mu$ m に設定したドクターブレードを用いて延ばした。これを 60 ° に設定した乾燥機に戻し、3 時間乾燥させた。乾燥させたフィルムはスライドガラス上に切り取り、真空デシケーターで保管した。

#### 紫外可視吸収スペクトル測定

作製したフィルムを石英ガラスに貼り付け、透過率の測定を行った。装置には 島津製作所社製の UV-1800 を用いた。波長は 200-1100 nm の範囲で透過率を測定した。

#### (2) 合金内包 CNT

##### 合金内包 CNT の作製

本研究では Cu@CNT の溶出温度の低下を目指し、銅系の合金として銅-ゲルマニウムと銅-チタン合金に着目し、銅-ゲルマニウム内包 CNT (Cu-Ge@CNT)と銅-チタン内包 CNT (Cu-Ti@CNT)の形成を試みた。これらの合金

内包 CNT の試料作製は他の試料作製と同じ条件で垂直型直流アーク放電法を用いて行った。陽極の炭素電極には銅粉末とゲルマニウム粉末ならびに銅粉末とチタン粉末の混合粉末を、それぞれ比率を変えて充填した。

#### 合金内包 CNT の評価

合金内包 CNT の評価は TEM、XPS、XRD により行った。

#### (3) 蛍光性炭素ナノ粒子

##### 蛍光性炭素ナノ粒子の作製

本研究開始当初、Cu@CNT の酸処理によって内包銅を溶出させる実験を行っていた。その際、特異な CNT 直径の増大ならびに蛍光特性を見出した。その後、この蛍光特性に着目し、特にアーク放電法で形成できる蛍光性炭素ナノ粒子の研究を並行して行った。

試料作製は他の試料作製と同じ条件で垂直型直流アーク放電法を用いて行った。特に本実験では、最適条件として雰囲気ガスに二酸化炭素を用いて、チャンバー内圧力を 500 Torr を保ちながら、流量 1000 mL/min で導入し、電流値 100 A でアーク放電を行った。その後、チャンバー内に堆積した煤を回収した。

#### 硝酸還流による炭素ナノ粒子の表面修飾

酸処理には温度を調整するマントルヒーターに、硝酸(60% $\text{HNO}_3$ )とアーク放電試料が入ったフラスコをはめ込み、冷却管を取り付けて行った。還流時間を 1 時間から 3、6、12 時間と変化させ生成物をそれぞれ回収した。共に硝酸は 40 mL 使用し、炭素試料は 15 mg 使用した。

#### 分光蛍光光度計による分析

硝酸還流後の試料は中和処理等を経た後、蛍光分光光度計(日本分光社製 FP-8300)を用いて蛍光スペクトルを分析した。

## 4. 研究成果

### (1) 銅内包 CNT-樹脂複合フィルム

銅内包 CNT-樹脂複合フィルムの紫外可視吸収スペクトル

図 1(a)は作製した Cu@CNT-PVA 複合フィルムある。均一な分散状態に加え、柔軟性をもった複合フィルムが作製できた。

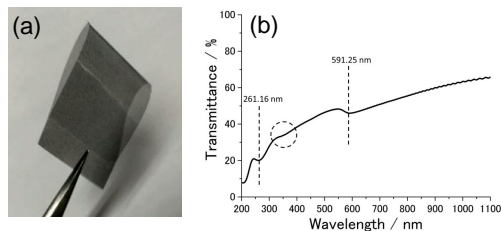


図 1 (a) Cu@CNT-PVA 複合フィルム (b) その透過スペクトル。

図 1(b)は作製した Cu@CNT-PVA 複合フィルムの透過スペクトルである。591.25 nm と 261.16 nm に強い吸収、約 340 nm に弱い吸収が観測された。Duan らは、銅ナノワイヤーの

表面プラズモン共鳴(SPR)について、吸収波長の直径依存性を報告している[J. Phys. Chem. C, 113, 13583 (2009)]. 本方法で形成された Cu@CNT に内包された銅ナノワイヤーの平均直径は約 20 nm である。彼らの報告によると、直径 20 nm の銅ナノワイヤーは約 580 nm で吸収を示す。さらに、Liらは、銅ナノ粒子の SPR による吸収波長が炭素コーティングによりレッドシフトすることを報告している[Mater. Res. Bul., 46 (2011)]. これらの報告から Cu@CNT-PVA 複合フィルムの 592.25 nm の吸収は、CNT 被覆によりレッドシフトした銅ナノワイヤーの SPR による吸収であると考えられる。

村上らは単層カーボンナノチューブ(SWNT)の紫外吸収スペクトルを測定し、sp<sup>2</sup>カーボンの光吸収特性との関連から、SWNTのπ-π\*遷移、πプラズモンの二つの吸収がそれぞれ 4.5 eV、5.2 eV 付近にあることを報告した[Phys. Rev. Lett., 94 (2005)]. また、Wangらは近紫外-可視領域における酸化銅粒子のバンド間遷移による吸収を観測し、これらの吸収波長が酸化数(CuO、Cu<sub>2</sub>O)、粒径に依存することを報告した[J. Cryst. Growth, 88 (2002)]. 以上のことから、Cu@CNT-PVA 複合フィルムで観測された 225、270 nm 付近の吸収はそれぞれ CNT のπプラズモン、π-π\*遷移に起因する吸収、そして 340 nm 付近の吸収は不純物として形成した試料中の酸化銅ナノ粒子に起因する吸収であると考えられる。スペクトル中の 340 nm 付近の吸収が弱いのは、作製した試料中に不純物である銅ナノ粒子の存在が非常に少ない証拠であるとも言える。

#### 熱処理した銅内包 CNT-樹脂複合フィルムの紫外可視吸収スペクトル

図 2 に各温度で熱処理した Cu@CNT-PVA 複合フィルムの透過スペクトルを示す。紫外領域にみられる sp<sup>2</sup>カーボン由来の吸収は 900 までは吸収波長が変わらなかったが、1000 でレッドシフトした。我々の以前の研究では Cu@CNT の加熱処理において、銅の完全溶出に伴い CNT のグラファイト性が向上することを見出している。本研究で吸収波長のレッドシフトが生じたのは、このためであると考えられる。

また、酸化銅ナノ粒子のバンド間遷移による吸収は 600-800 nm にかけて吸収幅が広がり、900 nm 以降では見られなくなった。これは酸化銅ナノ粒子の形成と消失に起因している。すなわち、600-800 nm の加熱処理では内包された銅が溶出し、様々な酸化数(CuO、Cu<sub>2</sub>O)、粒径を持つ酸化銅ナノ粒子が形成され、900 nm 以上では酸化銅ナノ粒子が蒸発により消失するため、このような変化が生じたと考えられる。銅ナノワイヤーの SPR による吸収は 300-500 nm にかけて徐々に弱くなり、600 nm 以降では見られなくなった。これは酸化銅ナノ粒子と同様、銅の構造変化によるも

のである。500 nm までの加熱処理で銅が溶出し、600 nm 以降では内包されている銅ナノワイヤーがほとんど存在しないか完全に溶出しているため吸収が見られなくなったと考えられる。

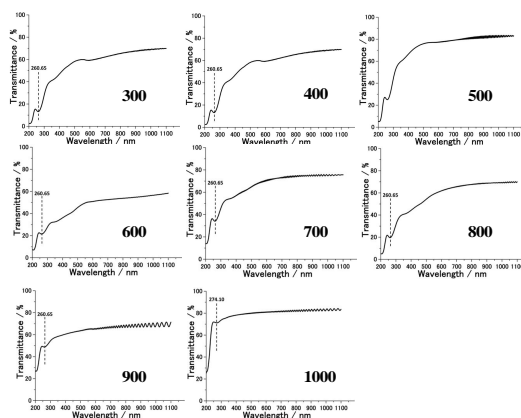


図 2 加熱処理後の透過スペクトル

## (2) 合金内包 CNT

### Cu-Ge@CNT の形成

陽極内に充填する金属粉末の Ge 含有量を 25 at. %とし、電流値を 55 A でアーク放電を行った際のチャンバー煤の TEM 像を図 3(a) に示す。充填率高い内包 CNT が観察された。Cu-Ge の合金状態を調べるために XRD での分析を行ったところ Cu<sub>3</sub>Ge 結晶に由来するパターンが見られた図 3(b)。

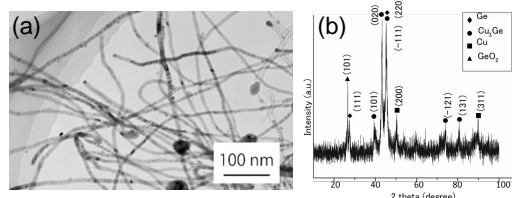


図 3 Cu-Ge@CNT の (a) TEM 像, (b) XRD パターン

XPS 分析の結果から、酸化ゲルマニウムが多く存在しているが分かった。不純物としてゲルマニウム粒子が存在している可能性がある。Cu2p スペクトルに着目すると、金属銅のピークが強く検出された。しかし、Ge3d のスペクトルに着目すると、金属ゲルマニウムのピークよりも酸化ゲルマニウムのピークが強く検出されている。これは内包されず酸化されたゲルマニウムが多く存在していることを示唆している。C1s のスペクトルに着目するとわずかに酸化ピークが現れただけであった。これは CNT のグラファイト層に欠陥が少ないということを示唆している。

### Cu-Ge@CNT の熱処理

生成物を 150、200、250、300 °C で真空加熱処理を施した後に TEM 観察を行い、200 本の CNT を観察することで内包率を算出した。内包率の変化から 150 °C でも内包率の減少が見られた。300 °C の熱処理後では内包率が 0 となっていた。

熱処理後の生成物の XRD 分析からは、金属ゲルマニウム、金属銅、Cu<sub>3</sub>Ge 合金のパターンが検出された。わずかに金属酸化物のピークも検出した。300 °C では Cu<sub>3</sub>Ge は分解しないことから、これら酸化物のピークは不純物の酸化に起因すると考えられる。

300 °C の熱処理後の試料の XPS 測定を行ったところ、Ge3d のスペクトルに着目すると、酸化ゲルマニウムのピークよりも金属ゲルマニウムのピークが強く検出された。これは内包されていた金属が酸化されていないことを示唆している。

#### Cu-Ti@CNT の熱処理

ゲルマニウムの場合と同様に、アーク放電により Cu-Ti 合金を内包した Cu-Ti@CNT 形成を試みたところ、充填率の高い内包 CNT を形成することができた。さらに熱処理とともに、内包物と溶出後形成されたナノ粒子の評価を行った。

150-600 °C までの内包率の変化を表したグラフを図 4 に示す。各温度 300 本の CNT を TEM 像から測りとった。200 °C で内包率が減り始め、Cu@CNT の内包物が溶出し始める 400 °C では、内包率が 28%、600 °C の熱処理ではほぼ中空構造となった。

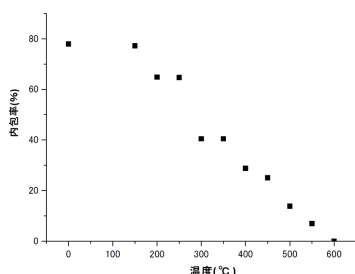


図 4 熱処理による内包率の変化

Cu-Ti 合金の形成を確認するため XRD での分析を行った。生成物の XRD パターンを図 5 に示す。XRD 解析から 400 °C 以上の熱処理で Cu<sub>3</sub>Ti 合金のピークが見られた。これは CNT から内包物が抜け出してくる温度と合致しており、CNT に内包されているときは結晶性を持たず、CNT から溶出すると結晶性を示す Cu<sub>3</sub>Ti 合金である可能性が高い。

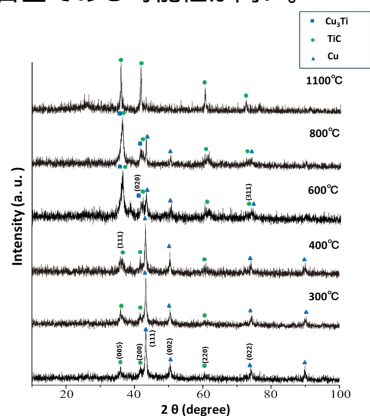


図 5 Cu-Ti@CNT の XRD の温度変化

Cu 2p XPS スペクトル(図 6(a))からは熱処理温度の上昇に伴い、サテライトピークの強度が増加することが分かる。これは 2 価の銅の存在を表している。また 1100 °C 熱処理では、Cu、CuTi の融点を超えているため、TiC のピークのみが検出された。Ti 2p XPS スペクトル(図 6(b))からは、熱処理温度の上昇に伴い、酸化物に対応するピークが増加していることがわかる。これらの結果は、熱処理により溶出し形成された Cu<sub>3</sub>Ti 合金粒子は、表面が TiO<sub>2</sub> で覆われたコアシェル構造である可能性を示している。

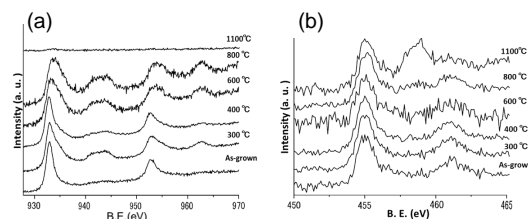


図 6 Cu-Ti@CNT の XPS スペクトル。(a) Cu2p, (b) Ti2p.

#### (3) 蛍光性炭素ナノ粒子

アーク放電によって得られた粒子はほぼ全てアモルファス構造の炭素ナノ粒子(粒径 20-80 nm)であり、炭素ナノ粒子同士が凝集している形態が多かった(図 7)。

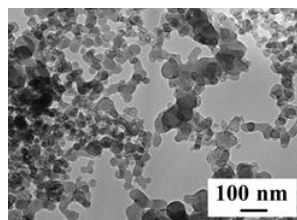


図 7 アーク放電法で作製した炭素ナノ粒子

この炭素ナノ粒子を 60% HNO<sub>3</sub> で還流して得られた粒子の蛍光測定では、励起波長が約 330-370 nm で蛍光波長が 530-570 nm の範囲が最大強度を示した(図 8(a))。一方、長波長側の励起波長 450-500 nm にも同様に広範囲の蛍光が観察された。さらに、濾過後のスペクトルは励起、蛍光共に大きくブルーシフトした(図 8(b))。

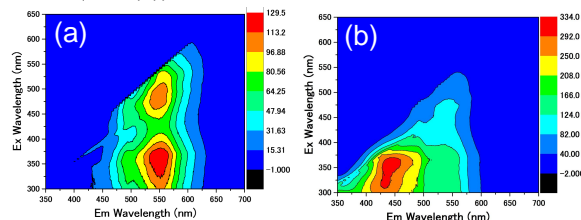


図 8 3D 蛍光マッピング。(a) 硝酸還流後の炭素ナノ粒子、(b) 濾過した炭素ナノ粒子。

図 7 に示すように炭素ナノ粒子は互いに凝集しているため、還流によって表面を官能基化しても、その多くはバルク状に溶液中に凝集していると考えられる。(図 8(a))の長波長側の蛍光は、この凝集による炭素ナノ粒子間の  $\pi$  共役系の相互作用によるものと考えられ

る。また短波長の蛍光は比較的凝集サイズが小さく、炭素ナノ粒子間の $\pi$ 共役相互作用が少ないためと考えられる。濾過後の試料では大きく凝集した炭素ナノ粒子が取り除かれ、 $\pi$ 共役系が小さくなったためにブルーシフトしたと考えられる(図8(b))。さらに強度が大きく増加していることから、発光に関与できない大きな炭素ナノ粒子が取り除かれたことで相対的に強度が増加したと考えられる。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔学会発表〕(計7件)

Akira Koshio, Yusaku Kuwata, Takahiro Hashii, Fumio Kokai, "Formation of carbon nanotubes filled with Cu-binary alloys and elution of encapsulated metals at low temperature", The Sixteenth International Conference on the Science and Application of Nanotubes, Jun. 29 – Jul. 3, 2015, Nagoya University (Nagoya, Japan) 【発表確定】.

Akira Koshio, Hiromi Katayama, Kazu Takemura, Fumio Kokai, "Photoluminescence of Carbon Nanoparticles Produced by Arc Discharge in CO<sub>2</sub>", 9<sup>th</sup> International Conference on New Diamond and Nano Carbons, May 24-28, 2015, Shizuoka GRANSHIP (Shizuoka, Japan) 【発表確定】.

桑田裕作, 小塩明, 小海文夫, "Cu-Ti 内包カーボンナノチューブの形成と内包金属の低温溶出", ナノ学会第13回大会, 2015年5月11-13日, 東北大学片平さくらホール(仙台).

片山広海, 武村和, 小塩明, 小海文夫, "アーク放電法により作製した炭素ナノ粒子のフォトルミネッセンス", 第41回炭素材料学会年会, 2014年12月8-10日, 大野城まどかぴあ(福岡県大野城市).

Hiromi Katayama, Akira Koshio, Fumio Kokai, "Photoluminescence of carbon nanoparticles produced by arc discharge", The 4<sup>th</sup> International Symposium for Sustainability by Engineering at MIU (IS<sup>2</sup>EMU2014), Nov. 26, 2014, Mie University (Mie, Japan).

Takashi Miyabayashi, Akira Koshio, Fumio Kokai, "Structural changes of carbon nanotubes filled with copper by acid treatment", The 3<sup>rd</sup> International Symposium for Sustainability by Engineering at MIU,

Nov. 27, 2013, Mie University (Mie, Japan).

小塩明, 壊して調べてナノカーボンを知る, ナノマテリアル研究の新潮流と展望, 2013年11月23日, 名古屋大学野依記念物質科学研究館(名古屋市)

〔産業財産権〕  
○出願状況(計3件)

名称: カーボンナノチューブ組成物、及び、カーボンナノチューブ膜  
発明者: 杉岡卓央、小川賢、小塩明、富谷利信、橋井崇浩、小海文夫  
権利者: 株式会社日本触媒  
種類: 特許  
番号: 2014-17222  
出願年月日: 2014年01月31日  
国内外の別: 国内

名称: 金属内包カーボンナノチューブ及びカーボンナノチューブ膜  
発明者: 杉岡卓央、小川賢、小塩明、橋井崇浩、小海文夫  
権利者: 株式会社日本触媒  
種類: 特許  
番号: 2014-17223  
出願年月日: 2014年01月31日  
国内外の別: 国内

名称: ゲルマニウムナノワイヤーの製造方法  
発明者: 杉岡卓央、小川賢、小塩明、橋井崇浩、小海文夫  
権利者: 株式会社日本触媒  
種類: 特許  
番号: 2014-17224  
出願年月日: 2014年01月31日  
国内外の別: 国内

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者

小塩 明 (KOSHIO AKIRA)  
三重大学・大学院工学研究科・助教  
研究者番号: 70362358