

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 5月12日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2010～2012

課題番号：22310060

研究課題名（和文）コア・シェル構造相関を用いた金属ナノ微結晶の形状・サイズ選択的合成
 研究課題名（英文）Shape and Size Controlled Syntheses of Metallic Nanocrystals Using Structural Correlation between Core and Shell

研究代表者

辻 正治 (TSUJI MASAHARU)

九州大学・先導物質化学研究所・教授

研究者番号：30038608

研究成果の概要（和文）：コア・シェル構造相関を用いて金属ナノ微結晶の形状・サイズ選択的合成を試みた。その結果、格子不整合が5%以下の Au@Ag や Au@Pd コア・シェル微結晶のみならず格子不整合が10%以上の Au@Cu や Au@Ni コア・シェル微結晶のエピタキシャル合成に世界に先駆けて成功した。TEM, TEM-EDS 解析により、各金属ナノ微結晶のエピタキシャル成長機構を考察した。

研究成果の概要（英文）：Shape and size controlled syntheses of metallic nanocrystals were studied using structural correlation between core and shell. We succeeded in epitaxial growth of not only Au@Ag and Au@Pd core-shell particles having small lattice mismatches below 5% but also of Au@Cu and Au@Ni ones having large lattice mismatches above 10% for the first time. Epitaxial growth mechanisms of each metallic nanocrystal were examined using TEM and TEM-EDS analyses.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	8,100,000	2,430,000	10,530,000
2011年度	4,200,000	1,260,000	5,460,000
2012年度	2,700,000	810,000	3,510,000
総計	15,000,000	4,500,000	19,500,000

ナノマテリアル化学

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学・ナノ構造科学

キーワード：ナノ材料、マイクロ波加熱、結晶成長、複合金属材料、コア・シェル構造

1. 研究開始当初の背景

(1) 近年、金属ナノ微粒子は、バルクとは異なる特異な特性を示すためナノテクの基本材料として注目されている。これらの特性はサイズ、形状、組成に依存するため、これらを制御した合成法の開発が期待されている。研究代表者はサイズ、組成、形状全てを制御した二元系金属ナノ微粒子の合成法の開発を内側のコア（中心殻）とそれを覆う外殻（シェル）構造から成る金コア・銀シェル（以下 Au@Ag と略）の合成を中心に行ってきた。

(2) ナノ粒子を液相で合成する方法の一つであるポリオール法の一つにマイクロ波を加熱源として用いるマイクロ波ポリオール

法がある。この方法は溶媒全体を均一に加熱することで温度勾配を少なくしサイズ分布の狭い均一な核を形成させることができ、また結晶面毎の成長速度の差を利用して特定の結晶面を有する多角形の Au ナノ粒子の迅速合成が可能である。¹⁾研究代表者はマイクロ波ポリオール法を用いて単結晶・双晶 Au 微結晶を合成し、これをコアとして用いて Au@Ag 微結晶の形状選択的合成に世界に先駆けて成功した。²⁾Au は安定面が {111} であるために {111} 面を有する微結晶が生成する。次に銀シェル微結晶の合成をエチレングリコール(EG)中で AgNO₃ を添加後マイクロ波加熱する方法と DMF 中 AgNO₃ を添加後オイ

ルバス加熱する方法の二つで試みた。その結果、シェル金属である Ag は EG 中では{100}面が安定面となるため、三角形プレート、正八面体、十面体 Au コアから、それぞれパイピラミッド、キュービック、ロッド・ワイヤー状の Au@Ag 微結晶が合成できた。²⁾一方 DMF 中では、{111}面が安定面となるために三角プレート、正八面体、十面体の Au コアから、それぞれコアと同じ構造を有する Ag シェルに覆われた Au@Ag 微結晶が合成できた。³⁾このように還元溶媒を制御することにより Au コアの形状に対して Ag シェルの構造を一对一にエピタキシャル成長させることに世界に先駆けて成功した。

(3) 一般にA@Bコア・シェル粒子をエピタキシャル成長させるためにはA、B金属間の格子不整合度が5%以内であることが不可欠とされている。⁴⁾ Au@Agの場合はAuとAgの格子不整合度は、わずか0.2%であり、エピタキシャル成長は容易である。またAu@Pdの場合は格子不整合度は4.6%であり、エピタキシャル成長が可能な範囲にある。一方、Au@Cu、Au@Niの場合は格子不整合度が、それぞれ11.3、13.6%と大きいためエピタキシャル合成は困難と考えられおり、合成に成功した例はない。

2. 研究の目的

(1) 本研究では二元系金属コア・シェル微結晶の合成に関して、これまで蓄積した様々な研究手法を駆使して、世界に先駆けてコア・シェル構造相関を用いて格子不整合が大きな新規 Au@Cu、Au@Ni 微結晶のエピタキシャル合成を試みる。また金属ナノ微結晶のカーボンナノチューブ上での合成と新規機能材料として応用する。これらの研究により複合金金属ナノ微粒子の合成と応用の分野でブレークスルーを達成することを目的とした。

(2) 本研究で Au@Cu、Au@Ni を合成する場合は、マイクロ波-ポリオール法を用いて合成した特定の結晶面が揃った Au コアナノ粒子を用いて、その表面上での格子不整合が大きいエピタキシャル成長について検討を行った。コアの形状がシェルのエピタキシャル成長に及ぼす影響について知見を得ることを目的とした。

3. 研究の方法

(1) マイクロ波加熱やオイルバス加熱を用いたポリオール法により種々の金属コア・シェル微結晶の形状・サイズ選択的合成を試みた。特定形状の単分散金属ナノ微粒子をコアとして合成後、シェルとなる異種金属のエピタキシャル成長を試みた。初めにコア・シェル間の格子不整合度が 5%以内でエピタキシャル成長が期待できる Au@Ag、Au@Pd 微粒子の合成を検討した。次にコア・シェル間の格子不整合が 10%以上ありエピタキシャル成

長が困難と思われる Au@Cu、Au@Ni 微結晶の合成を試みた。本報告書では得られた成果の代表例として Au@Cu、Au@Ni 微結晶のエピタキシャル合成に関する結果を述べる。

(2) Au@Cu 微粒子の合成実験は、Au コア微粒子の合成と Cu シェルの合成の 2 段階で実施した。コアとなる Au コア粒子は還元性溶媒である EG に塩化金酸($\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)と凝集阻害剤及び保護コロイドとして働くポリビニルピロリドン (PVP) を加えた。これらの混合溶液にマイクロ波 (2.45GHz, 400 W) を 3 分間照射することで加熱・還元させ合成した。Au@Cu コア・シェル粒子を合成する場合は、まず EG 溶液に Au コア粒子と PVP を加え、Ar ガスでバブリングを行った。この溶液をオイルバスで 175°C に加熱しつつ、酢酸銅 ($\text{Cu}_2(\text{OAc})_4$) 溶液を滴下し、滴下終了後さらに 15 分加熱することで合成した。

(3) Au@Ni 微粒子の合成も Au@Cu 微粒子の合成の場合と同様に 2 段階で行った。EG 溶液に PVP を加え、Ar でバブリングにより脱気した。その溶液をオイルバス中で 175°C に予備加熱し、マイクロ波加熱で別途合成した Au コア粒子を加え、その後、硝酸ニッケル溶液を滴下後、2 時間加熱し、Au@Ni ナノ粒子を合成した。

(4) またマイクロ波加熱により金属微結晶を単層 CNT 表面などの炭素材料表面に担持させ、新規触媒材料としての応用を目指した。

4. 研究成果

(1) 得られた Au@Cu 粒子の TEM 画像及びそのエネルギー分散型 X 線スペクトル(EDS)画像を Fig. 1 に示す。EDS による測定から Cu が Au コア粒子の周囲に巻きつく形で還元されており、合金ではなくコア・シェル構造を形成していることが確認できた。ただしプレート状のコア粒子の平面部分のシェルの厚みは均一であったが、四つの面が重なるコーナー部分には均一なシェルは生成しなかった。次に、還元された Cu の結晶配向性を調べるために制限視野電子回折 (SAED) パターンを観察した (Fig. 2)。図から明らかのように、コアとなった Au ナノ粒子及びシェルの Cu も (111) 面を平行にする形で結晶化していることが分かる。また、Au の $\langle 220 \rangle$ 方向 ($\langle 220 \rangle_{\text{Au}}$) と Cu の $\langle 220 \rangle$ 方向 ($\langle 220 \rangle_{\text{Cu}}$) とが同一直線上にあることから、その配向方向も一致している。さらに、Au@Cu 粒子の HR-TEM 画像を観察したところ、Au と Cu の格子縞に由来するモアレパターンが観察された (Fig. 3)。このモアレパターンは Au と Cu の $1/3\{422\}$ 面に由来する格子縞の干渉によって形成されていることが、モアレの間隔およびその方向が SAED パターンの方向と一致していることから分かった。これらのことから Au のコア上に Cu のシェルがエピタキ

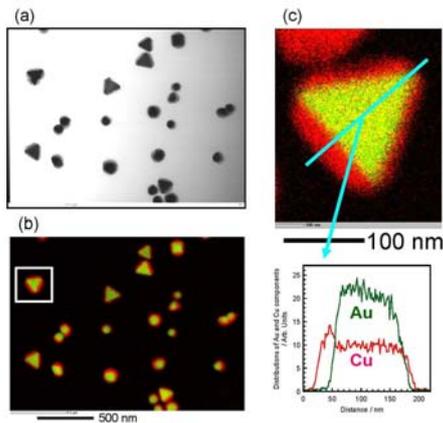


Fig. 1. Au@Cu 微粒子の (a) TEM 像と (b) TEM-EDX 像、(c) 線分析結果

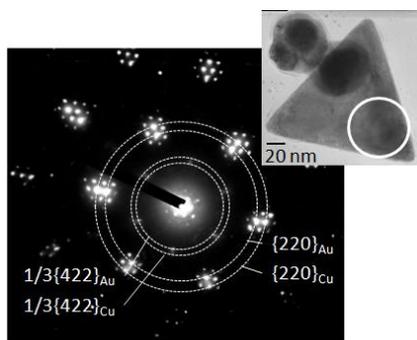


Fig 2. Au@Cu 三角プレートの SAED 像、電子線は{111}面に垂直に入射。

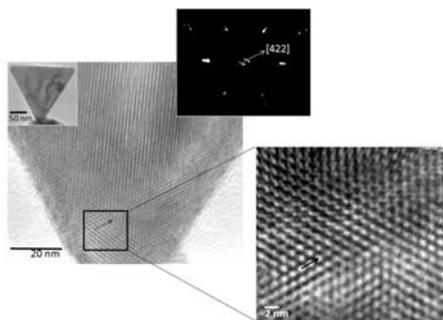


Fig 3. 三角形 Au@Cu 粒子の HR-TEM および SAED 像

シヤルに成長していると結論した。

Au@Cu コア・シェル微粒子では、フラットな{111}上での Cu シェルのエピタキシャル成長は容易であるが、十面体や二十面体などの 4, 5 個の面が重なるコーナーでのエピタキシャル成長は困難であった。

(2) 格子不整合度が 11.3% と大きな Au@Cu でもコア・シェル微粒子のエピタキシャル成長が可能なることを見いだした。そこでさらに研究を進展させ、Au@Cu と比べてさらに格子不整合度が 13.6% と大きな Au@Ni 微粒子のエピタキシャル成長について検討した。

(3) 得られた Au@Ni ナノ粒子の代表例とし

て三角プレートの TEM 画像を Fig. 4(a) に示す。Fig. 4(b)–(e) に示す EDS 画像とその線分析結果から Au コアと同じ形状の Ni シェルが 40 層程度形成されていることがわかった。また SAED 像には Au@Cu の場合と同様に中心から同じ方向に Au, Ni の回折パターンが観測され、Ni シェルの {111} 面が Au コア粒子の {111} 面に平行になるようにエピタキシャル成長していることがわかった。六角形プレート、八面体、十面体、二十面体 Au コアでも同様な Ni シェルのエピタキシャル成長が観測された。Au@Ni では格子不整合度が Au@Cu 系と比べて大きいにもかかわらず、Au@Cu 系では困難であった平坦な面だけでなくコーナーでもエピタキシャル成長が可能なることがわかった。このことはエピタキシャル成長が必ずしも格子不整合度だけで決定されないことを示唆している。

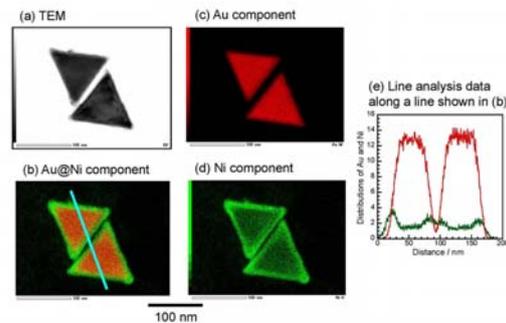


Fig. 4. Au@Ni 微粒子の (a) TEM 画像、(b)–(d) EDX 画像、(e) 線分析結果

(4) 得られたコア・シェル型金属ナノ微粒子の物性評価として Au@Cu ナノ微粒子の耐酸化特性評価を UV-Vis プラズモン吸収バンドの強度変化から行った (Fig. 5)。Cu 成分のプラズモンバンドは 600 nm 付近に出現し、Cu₂O、CuO に酸化されると、このバンドは消失するので強度変化から耐酸化特性に関する知見が得られる。Fig. 5b に示すように Cu ナノ微粒子のプラズモンバンドは、合成後一週間で 12% に大きく減少するのに対して、Au@Cu 微粒子では Fig. 5a に示すように 78% と減少度が少なく、より高い耐酸化特性を有することがわかった。これは電気陰性度の高

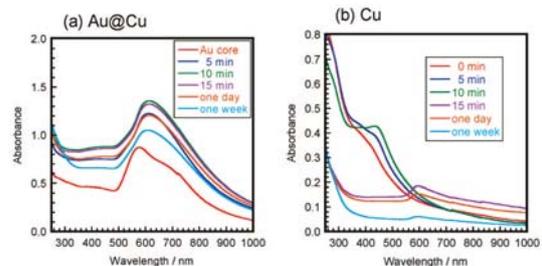


Fig. 5. UV-Vis スペクトルによる Au@Cu, Cu ナノ微粒子の耐酸化特性評価

いAuの電子吸引効果でCuの耐酸化特性が向上したものと考えられる。本実験よりAu@Cu微粒子ではAuコアの存在効果でCuの耐酸化特性を向上可能なことが明らかになった。

(5) この他、金属ナノ微粒子触媒をマイクロ波加熱を用いて炭素材料に担持させる研究を企業と共同で行った。その結果、日本ゼオンが最近量産に成功したスーパーグレースカーボンナノチューブ上にPt金属微粒子やTiO₂などの金属酸化物を高分散で担持可能な技術の開発に成功した。この技術は企業と共同で2件の特許として出願した。

【参考文献】

- 1) M. Tsuji *et al.*, *Chem. Euro. J.*, **11**, 440 (2005)
- 2) M. Tsuji *et al.*, *Cryst. Growth Des.*, **6**, 1801 (2006).
- 3) M. Tsuji *et al.*, *Cryst. Growth Des.*, **8**, 2528 (2008).
- 4) F.-R. Fan *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 6949 (2008).

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)

[雑誌論文] (計 42 件)

- ① T. Koyama, Y. Ito, K. Yoshida, M. Tsuji, H. Ago, H. Kishida, and A. Nakamura "Near-infrared photoluminescence in the femtosecond time region in monolayer graphene on SiO₂" *ACS Nano*, **7**, 2335-2343 (2013) 10.1021/nn305558r 査読有.
- ② T. Tsuji, M. Tsuji (5 番目), 他 5 名, "Preparation and investigation of the formation mechanism of submicron-sized spherical particles of gold using laser ablation and laser irradiation in liquids" *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **15**, 3099-3107 (2013) 10.1039/c2cp44159d 査読有.
- ③ M. Tsuji, 他 6 名, "Synthesis of Au@Ag@Cu trimetallic core-shell nanocrystals using three-step reduction" *CrystEngComm*, **15**, 1345-1351 (2013) 10.1039/C2CE26895G 査読有.
- ④ M. Tsuji, 他 5 名, "Synthesis of cubic Pd-Ag random alloy nanocrystal in an aqueous solution in the presence of CTAB" *Mater. Lett.*, **95**, 201-204 (2013) <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2012.12.093> 査読有.
- ⑤ M. Tsuji, N. Nakamura, M. Ogino, 他 2 名, "Crystal structures and growth mechanisms of octahedral and decahedral Au@Ag core-shell nanocrystals prepared by two-step reduction method" *CrystEngComm*, **14**, 7639-7647 (2012) 10.1039/C2CE25569C 査読有.
- ⑥ M. Tsuji, S. Gomi, Y. Maeda, 他 4 名, T. Tsuji, "Rapid transformation from spherical

nanoparticles, nanorods, cubes, or bipyramids to triangular prisms of silver with PVP, citrate, and H₂O₂" *Langmuir*, **28**, 8845-8861 (2012) 10.1021/la3001027 査読有.

- ⑦ M. Tsuji, M. Matsunaga, 他 2 名, "Syntheses of Au-Cu-rich AuAg(AgCl)Cu alloy and Ag-Cu-rich AuAgCu@Cu core-shell and AuAgCu alloy nanoparticles using polyol method" *CrystEngComm*, **14**, 3623-3632 (2012) 10.1039/C2CE06119H 査読有.
- ⑧ M. Tsuji, 他 3 名, "Epitaxial growth of Au@Pd core-shell nanocrystals prepared using PVP-assisted polyol reduction method" *CrystEngComm*, **14**, 3411-3423 (2012) 10.1039/C2CE00037G 査読有.
- ⑨ C. M. Orofeo, 他 3 名, H. Ago, K. Ikeda, S. Mizuno, and M. Tsuji, "Influence of Cu metal on the domain structure and carrier mobility in single-layer graphene" *Carbon*, **50**, 2189-2196 (2012) <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2012.01.030> 査読有.
- ⑩ H. Ago, Y. Ogawa, M. Tsuji, S. Mizuno, and H. Hibino, "Catalytic growth of graphene: Towards large-area single-crystalline graphene" *J. Phys. Chem. Lett.*, **3**, 2228-2236 (2012) 10.1021/jz3007029 査読有.
- ⑪ B. Hu, H. Ago, Y. Ito, K. Kawahara, M. Tsuji, 他 5 名, "Epitaxial growth of large-area single-layer graphene over Cu(111)/sapphire by atmospheric pressure CVD" *Carbon*, **50**, 57-65 (2012) 10.1016/j.carbon.2011.08.002 査読有.
- ⑫ T. Tsuji, M. Nakanishi, T. Mizuki, S. Ozono, M. Tsuji, and Y. Tsuboi, "Preparation and shape-modification of silver colloids by laser ablation in liquids" *Sci. Adv. Mater.*, **4**, 391-400 (2012) <http://dx.doi.org/10.1166/sam.2012.1295> 査読有.
- ⑬ H. Ago, Y. Ito, M. Tsuji, and K. Ikeda, "Step-templated CVD growth of aligned graphene nanoribbons supported by a single-layer graphene film" *Nanoscale*, **4**, 5178-5182 (2012) 10.1039/C2NR30770G 査読有.
- ⑭ C. M. Orofeo, H. Ago, B. Hu, and M. Tsuji, "Synthesis of large-area, homogeneous, single layer graphene films by annealing amorphous carbon on Co and Ni" *Nano Research*, **4**, 531-540 (2011) 10.1007/s12274-011-0109-x 査読有.
- ⑮ M. Tsuji, D. Yamaguchi, 他 5 名, "Epitaxial growth of Au@Ni core-shell nanocrystals prepared by a two-step reduction method" *Cryst. Growth Des.*, **11**, 1995-2005 (2011) dx.doi.org/10.1021/cg200199b 査読有.
- ⑯ Md. J. Alam and M. Tsuji, "Effects of gas bubbling for shape, size, and composition

- changes in Au–Ag bimetallic nanoparticles including polygonal Au seeds under oil-bath heating at 150°C" *CrystEngComm*, **13**, 6499-6506 (2011) 10.1039/c1ce05550j 査読有.
- ⑰ Md. J. Alam, M. Tsuji, 他 2 名, "Shape changes in Au–Ag bimetallic systems involving polygonal Au nanocrystals to spherical Au/Ag alloy and excentered Au core Ag/Au alloy shell particles under oil-bath heating" *CrystEngComm*, **13**, 2984-2993 (2011) 10.1039/c0ce00899k 査読有.
- ⑱ X. Tang and M. Tsuji "Synthesis of Au core Au/Ag alloy shell nanoparticles using branched Au nanoparticles as seeds" *CrystEngComm*, **13**, 72-76 (2011) 10.1039/c0ce00018c 査読有.
- ⑲ T. Tsuji, M. Tsuji, 他 1 名, "Utilization of laser ablation in aqueous solution for observation of photoinduced shape conversion of silver nanoparticles in citrate solutions" *J. Photochem. Photobiol., A: Chemistry*, **221**, 224-231 (2011) 10.1016/j.jphotochem.2011.02.020 査読有.
- ⑳ H. Ago, M. Tsuji, (4 番目) 他 2 名, "Ultrahigh-vacuum-assisted control of metal nanoparticles for horizontally aligned single-walled CNT with extraordinary uniform diameters" *J. Phys. Chem. C*, **115**, 13247-13253 (2011) dx.doi.org/10.1021/jp2038448 査読有.
- ㉑ H. Ago, 他 2 名, and M. Tsuji, "Combinatorial catalyst approach for high-density growth of horizontally aligned single-walled carbon nanotubes on sapphire" *Carbon*, **49**, 176-186 (2011) 10.1016/j.carbon.2010.09.001 査読有.
- ㉒ M. Tsuji, X. Tang, M. Matsunaga, 他 2 名, "Shape evolution of flag types of silver nanostructures from nanorods seeds in PVP-assisted DMF solution" *Cryst. Growth Des.*, **10**, 5238-5243 (2010) 10.1021/cg101041m 査読有.
- ㉓ M. Tsuji, R. Tanabe, 他 3 名, "Synthesis of Ag/Cu alloy and Ag/Cu@Cu core shell nanoparticles using a polyol method" *CrystEngComm*, **12**, 3900-3908 (2010) 10.1039/c0ce00064g 査読有.
- ㉔ M. Tsuji, D. Yamaguchi, 他 2 名, "Epitaxial growth of Au@Cu core-shell nanocrystals prepared by PVP-assisted polyol reduction method" *Cryst. Growth Des.*, **10**, 5129-5135 (2010) 10.1021/cg100860d 査読有.
- ㉕ M. Tsuji, M. Ogino, 他 5 名, "Crystal structures and growth mechanisms of icosahedral Au@Ag core-shell and Au/Ag twin nanocrystals prepared by PVP-assisted *N,N*-dimethylformamide reduction" *Cryst. Growth Des.*, **10**, 4085-4090 (2010) 10.1021/cg100748g 査読有.
- ㉖ M. Tsuji, M. Ogino, 他 5 名, "Stepwise growth of decahedral and icosahedral silver nanocrystals in DMF" *Cryst. Growth Des.*, **10**, 296-301 (2010) 10.1021/cg9009042 査読有.
- ㉗ C. M. Orofeo, H. Ago, T. Ikuta, K. Takahashi, and M. Tsuji, "Growth of horizontally aligned single-walled carbon nanotubes on anisotropically etched silicon substrate" *Nanoscale*, **2**, 1708-1714 (2010) 10.1039/c0nr00170h 査読有.
- ㉘ Md. J. Alam, M. Tsuji, 他 1 名, "Shape changes from polygonal gold nanocrystals to spherical nanoparticles induced by bubbling N₂ or O₂ gas in polyol synthesis of gold nanostructures" *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **83**, 92-100 (2010) <http://dx.doi.org/10.1246/bcsj.20090227> 査読有.
- ㉙ H. Ago, R. Ohdo, M. Tsuji, 他 3 名, "Effective patterning of metal nanoparticles on sapphire surface for aligned single-walled carbon nanotubes" *J. Nanosci. Nanotech.*, **10**, 3867-3872 (2010) 10.1166/jnn.2010.1977 査読有.
- ㉚ M. Tsuji, S. Hikino, 他 4 名, "Rapid synthesis of Ag@Ni core-shell nanoparticles using a microwave-polyol method" *Mater. Lett.*, **64**, 1793-1797 (2010) 10.1016/j.matlet.2010.05.032 査読有.
- ㉛ M. Tsuji, S. Hikino, 他 2 名, "Synthesis of Ag@Cu core-shell nanoparticles in high yield using a polyol method" *Chem. Lett.*, **39**, 334-336 (2010) 10.1246/cl.2010.334 査読有.
- ㉜ T. Tsuji, 他 2 名, M. Tsuji, and H. Misawa "Influence of surface plasmon resonance on shape changes of nanostructures: Investigation using gold nanoblocks in halide solution" *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry*, **212**, 20-26 (2010) 10.1016/j.jphotochem.2010.03.007 査読有.
- ㉝ H. Ago, M. Tsuji (6 番目) 他 5 名, "Epitaxial CVD growth of single-layer graphene over cobalt film crystalized on sapphire" *ACS Nano*, **4**, 7407-7414 (2010) 10.1021/nn102519b 査読有.
- ㉞ H. Ago, I. Tanaka, C. M. Orofeo, M. Tsuji, and K. Ikeda "Patterned growth of graphene over epitaxial catalyst" *Small*, **6**, 1226-1233 (2010) 10.1002/sml.200902405 査読有.
- ㉟ H. Ago, M. Tsuji, (5 番目) 他 5 名, "Orthogonal growth of horizontally-aligned single-walled carbon nanotube arrays" *J. Phys. Chem. C*, **114**, 12925-12930 (2010) 10.1021/jp1032993 査読有.

[学会発表] (計 143 件)

- ① Masaharu Tsuji “Shape-controlled synthesis of bimetallic core-shell nanocrystals in liquid phase” The 13th RIES-Hokudai International Symposium, and 1st Alliance International Symposium, 2012.12.14 (札幌).
- ② Masaharu Tsuji, “Epitaxial growth of Au@M (M=Cu, Ni) core-shell nanocrystals having large lattice mismatches” Gold 2012, 6th International conference 2012.9.7 (東京).
- ③ Masaharu Tsuji *et al.*, “Syntheses of AuAg(AgCl)Cu alloy and AuAgCu@Cu core-shell and AuAgCu alloy nanoparticles by polyol method, Gold 2012, 6th International conference 2012.9.7 (東京).
- ④ Masaharu Tsuji *et al.*, “Epitaxial growth of Au@Ni core-shell nanocrystals having a large lattice mismatches of 13.6%” 3rd Asian Symposium on Advanced Materials/ASAM3 2011.9.21 (福岡).
- ⑤ Masaharu Tsuji *et al.*, “Epitaxial growth of Au@M (M=Cu, Ni) core-shell nanocrystals having large lattice mismatches”, Carbon Materials for Energy Devices and Environmental Protections (CSE2011) 2011.8.26 (済州島、韓国).
- ⑥ Masaharu Tsuji *et al.*, “Syntheses of Ag/Cu alloy and Ag/Cu alloy core Cu shell nanoparticles by a polyol method”, NCSS2010 International Conference on Nanoscopic Colloid and Surface Science, 2010.9.21 (幕張).
- ⑦ Masaharu Tsuji *et al.*, “Crystal structures and growth mechanisms of icosahedral Au@Ag core-shell and Au/Ag twin nanocrystals prepared by PVP-assisted *N,N*-dimethylformamide reduction”, NCSS2010 International Conference on Nanoscopic Colloid and Surface Science, 2010.9.21 (幕張).
- ⑧ Masaharu Tsuji, “Syntheses and growth mechanisms of metallic nanoparticles in solutions,” 2010 Korean-Japan Bilateral Symposium on Frontier Photoscience, 2010.10.25 (大邱, Korea).
- ⑨ Masaharu Tsuji, “Shape evolution of novel silver nanostructures in pvp-assisted dmf solution” Carbon Materials for Energy Devices and Environmental Protections (CSE2010), 2010.11.26 (別府).

[図書] (計 2 件)

- ① 辻 正治, 監修 和田雄二、竹内和彦 "マイクロ波化学プロセス技術Ⅱ、シーエムシー出版、第 5 章マイクロ波照射下の結晶成

長とナノ粒子合成" 232-238 (2012), 査読有.

- ② X.-L. Tang and M. Tsuji, Syntheses of silver nanowires in liquid phase" *Nanowires*, Nicoleta Lupu (Ed.) IN-TECH Web book, Chapter 2, 25-42 (2010) 査読有.

[産業財産権]

○出願状況(計 3 件)

名称: 導電材料、その製造方法、およびそれを用いたトランスデューサ

発明者: 田口祐太郎、吉川 均、鳥原英嗣、松野亮介、辻 正治

権利者: 同上

種類: 特許

番号: 特願 2013-004682

出願年月日: 2013 年 1 月 15 日

国内外の別: 国内

名称: 金属ナノ粒子担持カーボンナノチューブの製造方法

発明者: 辻 正治、児島清茂、吉原明彦

権利者: 同上

種類: 特許

番号: 特願 2013-027366

出願日: 2013 年 2 月 15 日

国内外の別: 国内

名称: 金属酸化物ナノ粒子担持カーボンナノチューブの製造方法

発明者: 辻 正治、児島清茂

権利者: 同上

種類: 特許

出願日: 2013 年 2 月 15 日

出願番号: 特願 2013-027363

国内外の別: 国内

[その他]

ホームページ等

<http://nano.cm.kyushu-u.ac.jp/TSUJI/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

辻 正治 (TSUJI MASAHARU)

九州大学・先導物質化学研究所・教授

研究者番号: 30038608

(2)研究分担者

辻 剛志 (TSUJI TAKESHI)

九州大学・先導物質化学研究所・助教

研究者番号: 50284568

(3)連携研究者

吾郷浩樹 (AGO HIROKI)

九州大学・先導物質化学研究所・准教授

研究者番号: 10356355