

「環境保全のためのナノ構造制御触媒と新材料の創製」

平成14年度採択研究代表者

持田 勲

(九州大学産学連携センター 特任教授)

「表面最適化炭素ナノ繊維の新規環境触媒機能」

1. 研究実施の概要

ヘキサゴナル炭素面を明確に認識して、直径及び炭素面の配列の多様な炭素ナノ繊維(CNF)の選択調製に成功した。この炭素ナノ繊維の表面及びそこに担持した触媒種について高い触媒機能を追求すると同時に、担持した触媒種あるいは基質と炭素面との微視的相互作用を明らかにして、ナノ界面化学・触媒化学を開拓した。炭素ナノ繊維を利用したカーバイドナノ繊維の大量合成にも成功した。表面機能を最適・最大化した環境触媒および高効率エネルギー材料を開発して新産業の基礎を構築できた。

2. 研究実施内容

2. 1. CNF及びカーバイドの合成・制御とCNF・CNF複合体の合成・構造制御

大量合成に成功しているプレートレット及びヘリングボーン炭素ナノ繊維を基材として用いて、新規の触媒ガス化法によって、炭素ナノ繊維を構成しているロッド炭素ナノ素単位を部分的にかつ選択的に除去し、トンネル型のメゾ気孔をもつメゾ気孔炭素ナノ繊維の調製に成功した。

このメゾ気孔炭素ナノ繊維のN₂-BETの吸着等温線とBJH式で計算し求めた気孔径分布を示した。As-prepared ヘリングボーン炭素ナノ繊維は280 m²/gの比表面積を示すが、生成したメゾ気孔炭素ナノ繊維は184 m²/gの比表面積に減少するが、主にメゾ気孔で表面を構成している。メゾ気孔炭素ナノ繊維の気孔径は3~10nmに分布している。

図1には、トンネル型メゾ気孔の生成機構を示した。本研究者らの提案した炭素ナノ繊維の構造モデルからガス化と触媒黒鉛化による気孔形成過程を提案した。

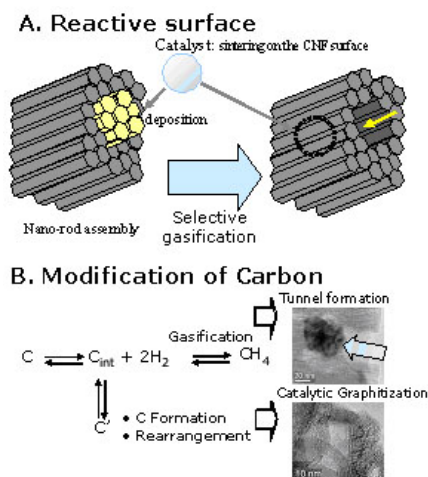


図1. メゾ気孔CNFの生成機構

2. 2. 炭素ナノ繊維・カーバイドナノ繊維の 構造分析・解析

STMを用いて、プレートレット CNFに続いてヘリングボーン CNFとチューブラー CNFにおける基本構造単位素を特定した。ヘリングボーン CNFに担持したPt-Ru合金を同定した。主な成果は次の通りである。

(1) プレートレット CNFの「ナノロッド」集積型と「ナノプレートレット」集積型を特定したことに続いて、ヘリングボーン CNFの「ナノロッド」集積型と「ナノプレートレット」集積型、チューブラー CNFの「ナノロッド」集積型をSTMによって特定した。合成条件によって純粋な「ナノロッド」集積型或いは「ナノプレートレット」集積型のプレートレット CNF、ヘリングボーン CNF、チューブラー CNFの選択的合成も可能であることを示した。構造単位の集積した新しいタイプのCNFの例を図2に示す。

(2) 触媒種類や合成条件によって、新たに「ナノ粒子」で構成される炭素ナノ繊維の生成を見出した。

(3) 従来法によって担持した触媒は2-5nmの粒子径を示すが、新たに開発した方法によって担持した触媒は5-10nmの粒子径を示した。これらの触媒粒子は炭素ナノ繊維のヘキサゴン面のエッジ部分やナノロッドの境界等の欠陥に析出している。

図2 新合成・新調した炭素ナノ繊維のSTM像

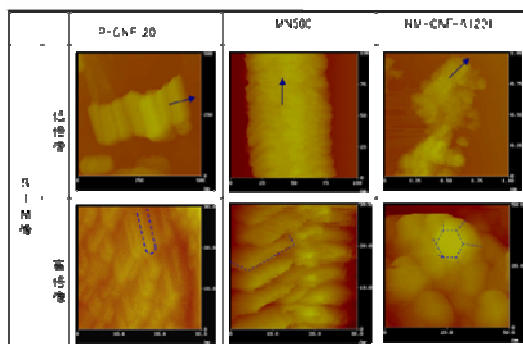


図2 新規CNFのSTM像

2. 3. 新規金属担持法

新規ナノサイズ金属微粒子作製法としては、①液相レーザーアブレーション法と②マイクロ波加熱ポリオール法を用いた。

照射せずに生成するコロイドは径10-100 nmの球形粒子から構成されている。照射エネルギー4 mJ/pulseでは粒径、形状共にほとんど変化が見られなかったが、照射エネルギーが12 mJ/pulseに増加すると、プリズムやロッド状の粒子が生成している。また、球形粒子も粒径が増大していた。一方、ワイヤーやシート状の析出金属は観察されなかった。照射エネルギー40 mJ/pulse以上では、ワイヤーやシートが生成していた。図3に生成した金属相の電子顕微鏡像を示す。

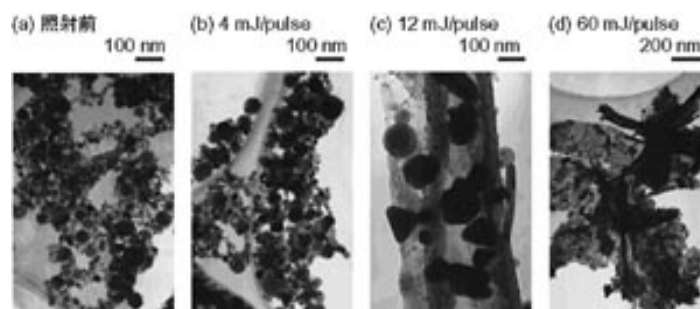
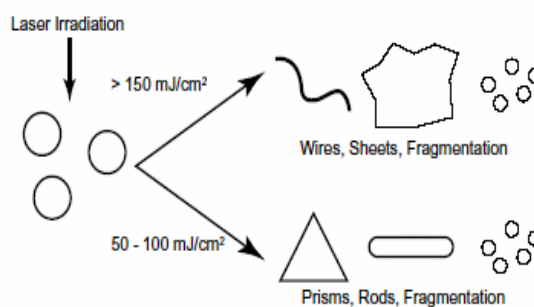


図3 純水中の銀コロイドへのレーザー光照射による形状変化

【参考文献】

- 1) T. Tsuji et al., *Appl. Surf. Sci.*, 211, 189 (2003).
- 2) J. Rongchao et al. *Science*, 294, 1901 (2001).
- 3) K. Murakoshi et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 3, 4572 (2001).



Scheme 1

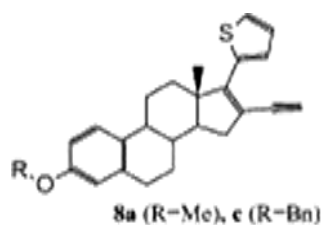
2. 4. Diene-yne Cyclization with special emphasis on steroidal systems

Metal doped CNF (especially platinum and platinum-ruthenium doped CNF with hering bone structure) are used as catalysts in C-C bond forming reactions. After model systems have been tested, these reactions are carried with natural product analogs, especially in the area of steroids.

So far, the little known cyclization of diene-ynes was carried out on PtCl₂ and Pt-Ru doped CNF (hering bone structure). First, the reaction was carried out with substrates based on dihydronaphthalenes, then the reaction was used to transform estrane based diene-ynes to ring annelated estranes of potential anti-inflammatory activity.

Reaction with thienyl-containing **8a** in refluxing dichloromethane again led to the desired cyclization product, however, in lower yield than in the case of using Ru(*p*-cymene)PPh₃Cl₂ as catalyst. It must also be noted that as **8a** carries a non-substituted alkyne unit, and the mechanism of the reaction in this case is not certain, as both a π -complexation of the platinum and an end-on complexation are possible. Such end-on complexations have been discussed in the absorption of acetylene itself on Pt-surfaces, where the upright bridge bonded -vinylidene of the form Pt₂ C CH₂ has been characterized by vibrational spectroscopy. Laser ablated Pt atoms have also been found to react with acetylene to form platinum vinylidene (Pt C CH₂). Interestingly, in our case,

the reaction still proceeds when run with solid supported platinum species, where the solid support consists of carbon nanofibers. PtCl₂ doped, Pt–Ru doped as well as Pt-doped materials could be used. While the yields need to be optimized, cyclization occurred in all three cases. It is not clear whether the reactions themselves take place on the surface of the carbon nano-fiber or whether leached Pt is also acting as catalyst, especially in the case of the PtCl₂ doped nano-fibers, as there have been recent studies on the dissolution of metals such as Pd species from carbon supports and their crystallization on the support. Further investigations on the effect of leaching of Pt species on the activity of the catalyst in heteroaryl-ene-yne and diene-yne cyclizations is underway (Table).



| Catalyst | Ratio of metal (mol%) | Substrate | Time (h) | Yield (%) |
|---|-----------------------|-----------|----------|-----------|
| Ru(<i>p</i> -cymene)Cl ₂ PPh ₃ | 5 | 8c | 20 | 88 |
| PtCl ₂ | 10 | 8a | 60 | 62 |
| 10 wt%-Pt/CNF | 10 | 8a | 60 | 9 |
| 10 wt%-PtCl ₂ /CNF | 10 | 8c | 15 | 25 |
| 20 wt%-PtRu on CNF (calcd. on Pt/Ru:1) | 10 | 8c | 15 | 21 |

In the future, metal doped CNFs will be used as catalysts in C–C coupling reactions such as in Suzuki, Sonogashira and Heck reactions, also in one-pot combination with Wittig olefination. Studies will be carried out to investigate the leaching of the metal off the CNF in order to ascertain whether the reactions occur on the CNF. Reactions are to be carried out under high energy microenvironments, i.e. under ultrasonication or microwave irradiation.

2. 5. CNFの表面機能化に基づく担持型水素化錯体触媒の創製

活性炭に代表される炭素材料は古くから金属微粒子の担持媒体として用いられてきたが、その構造や表面官能基による微粒子形状や触媒活性の変化の詳細な検討はなされていない。本研究ではCNFの構造や物理特性、化学特性に着目し、その特徴を活かした金属微粒子の担持媒体として用い、新規な環境調和型触媒反応の開発を行なうことを目的とする。

炭素ヘキサゴン平面がチューブラー型(T)、ヘリングボーン状積層(H)、プレートレット層(P)の3種のCNFのトルエン懸濁液にルテニウムカルボニルクラスター錯体[Ru₃(CO)₁₂]を

加え、単に24時間加熱還流するだけで、ルテニウム微粒子を界面活性剤無しにCNF上に比較的均一に担持できることを見出した。得られたルテニウム微粒子の形状は、用いたCNFの構造で大きく異なることがTEM像から確認された(図4)。T型ではヘキサゴナル平面上に、2.5-4 nmの比較的幅広い粒子径の粒子の凝集が確認され、H型では2.5-4.5 nmの粒子が構造欠陥部に局所的に担持されるのに対し、P型では比較的均一な粒子径(2.5 nm)で平面末端に担持されていた。なお、いずれのCNFにも、1-1.5%のルテニウムが担持されている。

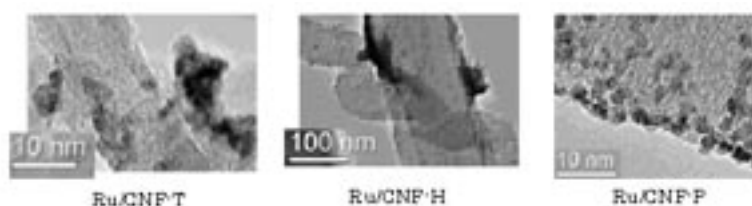
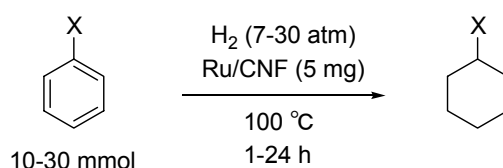


図4 錯体法で担持したRu-CNFのTEM像

不飽和化合物の水素化反応におけるこれらルテニウム担持CNFの触媒活性について検討した結果、CNF構造による活性の顕著な差が観測された。すなわち、T型は活性が低く、H型では反応活性に再現性が見られなかったのに対し、P型は安定して高い触媒活性を示した。活性炭ではなし得ない特性として、特にP型CNF担持ルテニウム微粒子触媒は、芳香族化合物の核水素化反応において、①高い活性と官能基耐性、②繰り返し利用が可能、さらに③反応後にほとんど金属が流出(リーチング)しない点、が挙げられる。しかしながら、反応後には一部粒子の凝集が観測され(平均粒子径 3 nm)、これは初期分散度がまだ高くないためであると考えられる。

担持方法をさらに改良し、ナノ粒子触媒の金属種、粒子径を高度に制御できれば、さらに高活性な触媒が開発できる。



2. 6. 炭素ナノ繊維析出活性炭素繊維による排煙脱硫の高活性化

ピッチ系の活性炭素繊維はSO_xの脱硫に高活性を示すが、表面に炭素ナノ繊維(CNF)を合成したACF(CNF-ACF)を使用してSO_xの脱硫活性のさらなる向上を計っている。

表面に炭素ナノ繊維(CNF)を合成したACF(CNF-ACF)を使用して脱硫活性を調べた。CNFは、数十nm~数百nmの繊維径、高い黒鉛化度ならびにヘキサゴンエッジを露出した特徴を伴い、ACFと共同して高い脱硫活性を期待した。

熱処理したOG15A(OG15A-H)、金属担持量1%でCNFを合成したCNF-ACF(OG15A-1%-

CNF20min-H)、金属担持量5%でCNFを合成したCNF-ACF(OG15A-5%-CNF20min-H)、金属担持量10%でCNFを合成したCNF-ACF(OG15A-10%-CNF20min-H)の脱硫活性を示した。完全脱硫時間は、ACFが17時間、1%CNF-ACFが28時間、5%CNF-ACFが28時間、10%CNF-ACFが11時間だった。1%CNF-ACFと5%CNF-ACFの完全脱硫時間は同等だったが、定常脱硫率は、1%CNF-ACFで約10%、5%CNF-ACFで約20%となり、約10%の向上を認めた。(図5参照)

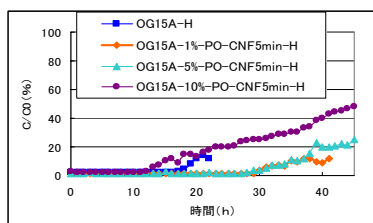


図5 ACF, CNF-ACFを用いたDeSO_x特性

2. 7. ACF, CNFを利用した水分吸脱着

ピッチ系炭素繊維と炭素ナノ繊維の室温水蒸気吸着における、炭素の気孔サイズの影響を調べた。Table 1に実験に使用した活性炭素繊維と炭素ナノ繊維の物性をまとめた。

Table 1 Pore structure and water adsorption amount of ACFs and CNFs

| SAMPLE | S _{BET} (M ² /G) | V _{TOTL} (CM ³ /G) | Average pore size (nm) | O/C | Water saturation time (min) | Water adsorption amount (g/g) |
|----------------------------|--------------------------------------|--|------------------------|-------|-----------------------------|-------------------------------|
| OG5A | 573 | 0.31 | 0.9 | --- | 115 | 0.2130 |
| OG7A | 830 | 0.32 | 0.9 | --- | 88 | 0.1150 |
| OG10A | 863 | 0.62 | 1.5 | --- | 1554 | 0.3321 |
| OG15A | 1330 | 0.75 | 1.2 | 0.047 | 1327 | 0.7087 |
| OG20A | 1632 | 1.00 | 1.3 | --- | 1055 | 0.6330 |
| CNF | 300 | 0.45 | --- | --- | 200 | 0.1587 |
| ACNF | 899 | 0.77 | --- | --- | 424 | 0.2833 |
| OG15A-900°C-AR | 1225 | 0.66 | --- | 0.025 | 640 | 0.1300 |
| OG15A-700°C-H ₂ | 1008 | 0.58 | --- | 0.024 | 370 | 0.4123 |

水の吸着量は、OG20A > OG10A > OG15A > OG5A > OG7Aの順であった。OG10AはOG15Aより表面積が小さいにもかかわらず、より多量の吸着を示すのが興味深い。炭素ナノ繊維の吸着量は表面積が最小のOG5Aより少ない。

OG-15Aを900°Cのアルゴン雰囲気と700°Cの水素雰囲気ですば、吸着量が減少することから、炭素表面の疎水性より水の吸着量は減少する。

水の吸着には、細孔径、疎水性、炭素材の黒鉛化性等が影響する。今後、CNFの水吸着能を向上する方法を探索する。

2. 8. 石油脱硝・脱硫：新規金属酸化物ナノチェーンの調製

金属合金の組成比に相当するCu(NO₃)₂・3H₂OとNi(NO₃)₂・6H₂Oの水溶液にNH₄HCO₃を添加し、混合酸化物を共沈させ、合金触媒を用意し、CNFを合成した。このCNFをFe(NO₃)₃・9H₂Oの水

溶液に浸漬し、真空蒸発法で鉄塩化物を担持した。調製した複合体を空気中の350–420°Cで酸化し、CNFを酸化除去してナノチェーンを調製した。

図6に示したように、生成した繊維状鉄酸化物は、テンプレートとしたCNFとほぼ同じ直径を持った、微粒子の集合体である。

このナノチェーンを担体とした脱硫触媒の調製を行う。

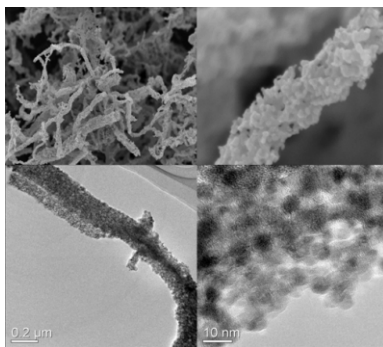


図6調製したナノチェーンのSEMとTEM像

2. 9. 炭素ナノ材料を担体とした固体高分子形燃料電池電極触媒における触媒機能

炭素ナノ繊維に担持した固体高分子形燃料電池空気極触媒を作製し、触媒活性を評価した。

調製した触媒の活性を、回転電極法（RDE）により測定評価した。得られた、Pt/CNFの酸素還元に対する活性化支配電流密度を表2に示す。

表2 回転電極測定法で得られた活性化支配電流密度

| 電極触媒担体 | 活性化支配電流密度 (0.8V、mAcm ⁻²) |
|---------|---|
| プレートレット | 0.49 |
| ヘリングボーン | 1.14 |
| チューブラー | 0.38 |
| Vulcan | 0.80 |

触媒活性の指標となる活性化支配電流密度において、CNFの活性序列は

ヘリングボーン>チューブラー>プレートレット

となった。Pt/ヘリングボーンは、従来のカーボンブラック（Vulcan）担持Pt触媒よりも高い活性を示した。

2. 10. DMFC用 高機能触媒の開発

メゾ気孔CNFに60wt%のPtRuを担持した触媒の半電池測定によるメタノール酸化特性プロファイルと担持された貴金属量に対する電流値（メタノール酸化性能、0.7Vの電流値）の変化を調べた。メゾ気孔CNF 担持触媒は、80から250mA/cm²の電流値を示し、E-TEK触

媒に比べて3倍以上高いメタノール酸化活性を示した。特に、E-TEK触媒が40%以上の担持で酸化活性を示すことに対して、メゾ気孔CNF 担持触媒は30%担持でもE-TEKの60%担持触媒と同等の活性を示すことは興味深い。これはメゾ気孔の導入によって担持された貴金属触媒の利用率が高くなるためと推測できる。

次にメゾ気孔CNF担体とした40重量%触媒とE-TEK 60重量%触媒の単電池測定を行った。30°Cでは同じ電流密度を示しているが、60°C、90°Cと操作温度を高くするとCNF担持触媒の方が顕著に高い電流密度を示した。メゾ気孔CNF担体とした40重量%触媒がE-TEK 60重量%触媒と比べて常温では同等の電流密度を示すことは、触媒使用効率がE-TEKに比べて40%程高いことを示すことに対応する。60°C、90°Cで更に高い電流密度を示すのは、電極の導電性が高いためであると考えられる。

2. 1 1. 活性炭素繊維と炭素ナノ繊維を利用したトルエンの除去

トルエンとフォルムアルデヒドの高効率除去剤の開発を目標とし、多様な表面積と気孔特性を有している活性炭素繊維と炭素ナノ繊維のトルエンとフォルムアルデヒドの吸着特性を調べた。大阪ガス製造のピッチ系炭素繊維と自作の高表面積炭素ナノ繊維、それを賦活した活性炭素ナノ繊維の吸着実験を行った。活性炭素繊維及び炭素ナノ繊維の比表面積と気孔分布はN₂-BET法とXe-NMR法で求めた。(Sorptomatic 1990 instrument、¹²⁹Xe-NMR measurement) 固定床吸着能は常温の流通法で求めた。破過曲線は自作製の吸着反応器を利用し求めた。(固定床の長さ：4cm、直径：8cm、サンプル量：0.1g、ガス流速：100ml/min) GC-FIDを利用し、出口ガスの濃度を測定した。破過時間は出口ガス濃度が入口ガス濃度の1%に達した時に定めた。

活性炭素繊維の表面積と気孔容積は 0G5A<0G7A<0G10A<0G15A<0G20A順である。気孔サイズは、0G5A と7A は0.9と0.8nmであるが、0G10A は1.5nmであり、0G15と20A の1.2nmと1.3nmに比べて大きい。炭素ナノ繊維は、活性炭素繊維に比べて比較的小さい表面積と気孔容積の300m²/g and 0.45cm³/gを持つが、KOHによる賦活によって866m²/gと0.7cm³/gの比較的高い表面積を持つものの調製も可能である。主に、2nm以下のマイクロ気孔だけで構成されている活性炭素繊維の気孔に対して、炭素ナノ繊維は1nm以下のマイクロ気孔と2-5nm程度のメゾ気孔の2種類の気孔を有するのが特徴である。

活性炭素繊維によるトルエン吸着特性は 0G20A>0G15A=0G10A>0G5A>0G7Aである。一般的にトルエンの吸着は活性炭の表面積に比例すると知られているが、比表面積が小さい0G10Aが0G15Aと類似な吸着量を示すことは興味深い。

2. 1 2. CNFを利用した実用型電界放出電極の調製

SWNTの調製に主に使われているMgO担体を用いて、繊維間の独立性や繊維集合による2次構造が制御されたCNFを調製し、FED性能を調べた。

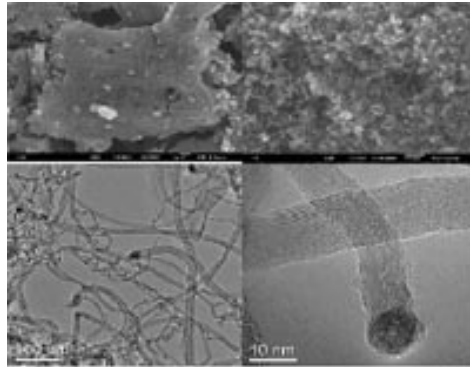


図7 CoCuMgO触媒を用いて530°Cでエチレンから合成したCNFのSEMとTEM写真

図7には、CoCuMgO触媒を用いて530°Cでエチレンから合成したCNFのSEMとTEM写真を示す。多孔性MgO粒子の形を維持した上に直径10nm前後の極細繊維が成長している。TEMから中空ヘリングボーンであることを認めた。

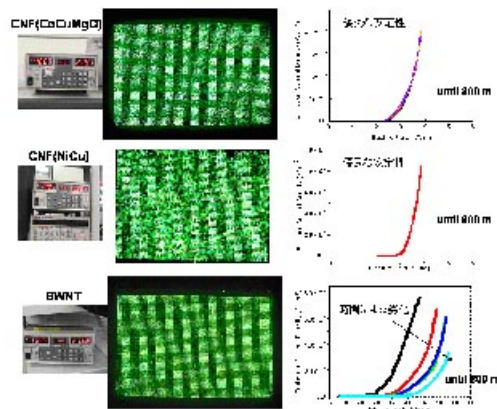


図8 CNFの電界電子放出特性テスト結果

図8には、このCNFの電界電子放出特性テスト結果をSWNTや他の80–400nmCNF(CuNi触媒、エチレン、580°C)の特性を比較し示した。SWNTは初期電子放出特性は良いが、放出時間による劣化が速い。大直径CNFはSWNTに比べてturn-on電圧が少し高く発光スポットが不均一であるが、電子放出特性が確認でき、非常に安定的な放出を示した。一方、CoCuMgO触媒からの細いCNFはCuNi触媒のCNFとほぼ同じ電子放出特性を示した上に、さらに均一性が確実に改善されている。17年度には、発光の均一性改善の原因をより具体的に調べ、さらにturn-on電位を低下する方向を明らかにする。

3. 研究実施体制

(1) 先導研 グループ

- ① 研究分担グループ長：持田 勲（九州大学産学連携センター、特任教授）
- ② 研究項目：炭素ナノ単位素及び構造解析：SEM，TEMを利用した高黒鉛化度、高表

面積炭素ナノ繊維の組織、表面の観察、CNFの生態触媒特性の検証、
CNF複合体を利用したDeNO_x、水分吸脱着による温度調整と熱回収

- ① 研究分担グループ長：辻 正治（九州大学先端物質化学研究所、教授）
- ② 研究項目：超微粒金属粒子の新規合成と担持法開発

- ① 研究分担グループ長：光来 要三（九州大学先端物質化学研究所、助教授）
- ② 研究項目：CNF複合体を利用したDeSO_x、シックハウスガスの除去

- ① 研究分担グループ長：ティーマン（九州大学先端物質化学研究所、助教授）
- ② 研究項目：CNF担持環化触媒の開発（金属担持）

- ① 研究分担グループ長：本山 幸弘（九州大学先端物質化学研究所、助教授）
- ② 研究項目：CNF担持水素化触媒の開発（錯体触媒）

- ① 研究分担グループ長：尹 聖昊（九州大学先端物質化学研究所、助教授）
- ② 研究項目：CNF・CNF複合体の合成・構造制御、Carbideナノ繊維の合成、CNF・CNF複合体、Carbideナノ繊維の試料提供、メゾポラスCNFの合成と構造制御

(2) 九大物質理工学グループ

- ① 研究分担グループ長：佐々木 一成（九州大学大学院総合理工学研究院、助教授）
- ② 研究項目：ナノ炭素材料を担体とした固体高分子形燃料電池電極触媒の調製と触媒機能の研究

(3) 産総研（中国）グループ

- ① 研究分担グループ長：横川 清志（産業総合研究所中国センター、グループ長）
- ② 研究項目：STMを利用したナノ炭素・カーバイドの3次元構造の解明、STMを利用したナノ炭素単位素の3次元像観察、STMを利用した触媒担持炭素ナノ繊維の3次元構造及び表面分析

4. 主な研究成果の発表（論文発表および特許出願）

(1) 論文発表

- Seong-Ho Yoon , Seongyop Lim , Yan Song , Yasunori Ota , Wenming Qiao , Atsushi Tanaka and Isao Mochida, KOH activation of carbon nanofibers, Carbon, 42-5, 2004,
- Atsushi Tanaka, Seong-Ho Yoon and Isao Mochida, Formation of fine Fe-Ni particles for the non-supported catalytic synthesis of uniform carbon

nanofibers, *Carbon*, 42-5, 2004,

- Atsushi Tanaka, Seong-Ho Yoon and Isao Mochida, Preparation of highly crystalline nanofibers on Fe and Fe-Ni, catalysts with a variety of graphene plane alignments, *Carbon*, Volume 42-3, 2004
- Seongyop Lim, Seong-Ho Yoon, Yoshiki Shimizu, Hangi Jung, Isao Mochida, Surface Control of Activated Carbon Fiber by Growth of Carbon Nanofiber. *Langmuir*, 20 (13), 5559 - 5563 (2004).
- Seong-Ho Yoon, Seongyop Lim, Seong-hwa Hong, Isao Mochida, Bei An, Kiyoshi Yokogawa, Carbon nanoロッド as a structural unit of carbon nanofibers, *Carbon*, 42 (15), 3087-3095 (2004).
- M. Tsuji, Y. Nishizawa, M. Hashimoto, T. Tsuji, Syntheses of silver nanofilms, nanoロッドs, and nanowires by a microwave-polyol method in the presence of Pt seeds and polyvinylpyrrolidone, *Chemistry Letters*, 33, No.4, 370-371 (2004).
- 辻 正治、辻 剛志、橋本昌幸、西澤 幸, マイクロ波照射下での金属ナノ材料の合成, *放射線化学*, No. 77, 8-17 (2004).
- M. Tsuji, J. Kumagae, T. Tsuji, T. Hamagami, N₂O removal in N₂ or air by ArF excimer laser photolysis at atmospheric pressure, *Journal of Hazardous Materials*, 108, No. 3, 191-199 (2004).
- T. Tsuji, Y. Tsuboi, N. Kitamura, M. Tsuji, Investigation of formation process of metal colloids prepared by laser ablation in water: Observation of ejection of matter with microsecond-time-resolved imaging, *Applied Surface Science*. 229, No. 1-4, 365-371, (2004).
- H. Ago, K. Nakamura, S. Imamura, M. Tsuji, Growth of double-wall carbon nanotubes with diameter-controlled iron oxide nanoparticles supported on MgO, *Chemical Physics Letters*, 391, No. 4-6, 308-313, (2004).
- M. Tsuji, M. Hashimoto, Y. Nishizawa, T. Tsuji, Synthesis of gold nanoロッドs and nanowires by a microwave-polyol methods, *Materials Letters*, 58, No. 17-18, 2326-2330, (2004).
- M. Tsuji, M. Hashimoto, Y. Nishizawa, T. Tsuji, Role of microwave irradiation for the preparation of nickel nanoparticles by a polyol method, *九州大学大学院総合理工学報告*, 26, No. 2, 205-208, (2004).
- H. Ago, K. Nakamura, N. Uehara, M. Tsuji, Roles of metal-support Interaction in growth of single- and double-walled carbon nanotubes studied with diameter-controlled iron particles supported on MgO, *Journal of Physical Chemistry B*, 108, No. 49, 18909-18915 (2004).

- 辻 剛志、辻 正治, 水中レーザーアブレーションによる金属ナノ構造体の創製, *レーザー研究* 特集号 33, No. 1, 36-40 (2005).
- H. Ago, S. Ohshima, K. Tsukuagoshi, M. Tsuji, M. Yumura, Formation mechanism of carbon nanotubes in the gas-phase synthesis from the colloidal solution of nanoparticles, *Current Applied Physics*, 5, No. 2, 128-132 (2005).
- M. Tsuji, M. Hashimoto, Y. Nishizawa, M. Kubokawa, T. Tsuji, Microwave-assisted synthesis of metallic nanostructures in solutions, *Chemistry -A European Journal*, 11, No. 2, 440-452 (2005).
- 吾郷浩樹、辻 正治, 単層および二層カーボンナノチューブの触媒成長と生成メカニズム, *九州大学中央分析センター報告*, 22号, 25-35 (2005).

(2) 特許出願

H16年度特許出願件数：5件（CREST研究期間累積件数：5件）