

## 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20日現在

機関番号：12501

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2010～2012

課題番号：22550178

 研究課題名（和文） 透析膜によるアンミン錯体からの酸化物ナノ粒子生成制御と  
精密積層構造作製

 研究課題名（英文） Synthesis and Control of Oxide Nanoparticle Formation Process from Amine  
Complex with Dialysis Process and Formation of Integrated Structure.

研究代表者

上川 直文（UEKAWA NAOFUMI）

千葉大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：60282448

研究成果の概要（和文）：

本研究では、物質系として透明導電性薄膜用材料や紫外線遮断機能そして光触媒活性など多様な機能を有するTiO<sub>2</sub>ナノ粒子および3価陽イオンドープZnOナノ粒子を対象とし、ナノ粒子の安定な分散ゾルおよびそれらを用いた高配向性薄膜作製法の検討を中心に研究展開を行った。特に、新しい合成手法として、H<sub>2</sub>Oないしグリコール類を溶媒とする溶液中で反応温度100℃以下かつ常圧下でアミンの共存下での酸化物ナノ粒子の生成・成長過程において、セルロースチューブ中で透析を行いながら粒子成長・熟成を行う反応プロセスとすることで、溶液中に存在する不純物イオンによるナノ粒子の凝集沈殿生成を抑制しながら、ナノ粒子の結晶化と安定な分散を同時に実現する反応系を構築することができた。また、得られた経常異方性を有する酸化物ナノ粒子の基板上への堆積により、高配向性を有するAl<sup>3+</sup>ドープZnO薄膜の作製などを実現した。

研究成果の概要（英文）：

Valence controlled TiO<sub>2</sub> nanoparticles and ZnO nanoparticles can be used as transparent electroconductive materials and UV shielding materials. They also show photocatalytic activity. In order to improve these characteristics, it is important issue to control orientation of the crystallites in sintered compacts and thin films. Stable dispersion of the oxide nanoparticles in solution is essentially important to obtain uniform thin films.

In this study, valence controlled TiO<sub>2</sub> nanoparticles and ZnO nanoparticles were prepared by solution process with low temperature heating process. Furthermore, the nanoparticle formation process was carried out in a cellulose tube. The dialysis processes with cellulose tube enabled to obtain the oxide nanoparticles with stable dispersion in an aqueous solution since the formation and growth process was occurred with reducing the impurity ions by dialysis process. Furthermore, the nanosheet particles of Nb<sup>5+</sup>-doped titanate acid was easily obtained and the highly oriented Nb<sup>5+</sup>-doped TiO<sub>2</sub> was formed by only coating process on substrate.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,900,000	570,000	2,470,000
2011年度	800,000	240,000	1,040,000
2012年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計			4,160,000

研究分野：無機材料化学

科研費の分科・細目：材料化学・無機工業材料

キーワード：セラミックス・ナノ粒子・溶液中合成・透析

### 1. 研究開始当初の背景

酸化物の有する多様な電子・光物性を効果的にデバイス化して用いるためには、薄膜化や緻密な焼結体の作製など酸化物粒子の集合構造を高度に制御する必要がある。また、酸化物粒子の表面の触媒機能や吸着特性を有効に利用するためには、ナノポーラスな集合構造形成などナノレベルでの集積構造制御法の確立も求められる。

これらの高度なナノレベルでの粒子形態・サイズ・集合構造制御のためには、酸化物ナノ粒子の生成反応を精緻に制御可能な溶液法による合成が適している。現在の溶液法によるナノ粒子合成においては、金属陽イオンに配位するカルボン酸やアミン類などの添加による粒成長制御によるナノ粒子の形態制御が主な手法となっている。これらの手法では、粒子の生成が進むにつれ形態制御剤分子や未反応のイオン類がナノ粒子の凝集などの原因となり、生成粒子の分散の安定化や積層構造の制御などに課題を残している。本研究では、溶液中での酸化物ナノ粒子合成反応において透析膜を通した選択的物質移動過程を利用し、ナノ粒子の成長過程制御と凝集抑制・分散安定化を同時実現する合成手法について検討し、そして得られた粒子の異方性を有する形態を利用した積層構造制御を行うこととした。

### 2. 研究の目的

機能性酸化物を電子・光デバイスとして用いる際には薄膜の形態にて用いることが多い。この場合、薄膜中での酸化物結晶子の配向状態の制御が物性に大きな影響を及ぼすため、その制御が重要な課題である。また、薄膜においては、可視光透明性が要求されることも多い。そのためには薄膜を構成する酸化物粒子をナノ粒子として薄膜内での光の散乱を少なくする必要がある。

本研究では、対象とする物質系として透明導電性薄膜や紫外線遮断剤材料そして赤外線遮断材料などの多様な機能を有する3価陽イオンドーブ ZnO ナノ粒子および Nb<sup>5+</sup>ドーブ TiO<sub>2</sub> ナノ粒子そして CeO<sub>2</sub> ナノ粒子などについて検討を行うこととした。また、合成法として、ナノ粒子生成反応溶液中での酸化物ナノ粒子の分散密度に影響を与えることなく溶媒や金属イオン濃度のみを制御する手法として、低分子量の物質のみを透過する事のできるセルロース透析膜を通した物質移動を利用したナノ粒子合成法に着目した。そこで、本研究では透析膜を通して溶媒分子や未反応イオン濃度のみを反応系中で制御することで酸化物ナノ粒子の成長過程制御と分散の安定化を同時に実現する方法につい

て検討を行った。

### 3. 研究の方法

溶液中で生成した水和陽イオンは、配位した H<sub>2</sub>O 分子や水酸基からのプロトンの脱離やオキシレーションおよびオレーションといった脱水縮合反応の進展により進行する。酸化物ナノ粒子の粒径・形態・分散特性の制御のためには、適切な形態制御剤濃度の制御、凝集沈殿を抑制するための未反応イオンの反応系からの除去を効果的に行う必要がある。本研究では、ナノ粒子の分散に大きな影響を与えずに形態制御剤や溶液中のイオン濃度を制御可能な透析膜を通した物質移動過程を利用し以下の3つの点について研究展開を行った。

(1)Ti-アルコキシドのエチレングリコール溶液と NH<sub>3</sub> 水の混合静置による TiO<sub>2</sub> ゼル生成過程の検討と表面吸着特性の制御：Ti-アルコキシドに直接塩基水溶液を加えると加水分解反応が著しく急速に進行し凝集沈殿物の状態で TiO<sub>2</sub> ナノ粒子が生成してしまう。本研究では Ti-アルコキシドにエチレングリコールを配位させることで加水分解反応速度を抑制しさらに透析膜中でナノ粒子の熟成と分散の安定性を保持したままゾル中のエチレングリコールの除去を行う合成手法について検討を行なった。

(2) ジアミンを沈殿剤として用いた Al<sup>3+</sup>ドーブ ZnO ナノ粒子の合成と配向制御された導電性薄膜の作製：ジアミン分子は、塩基でありながら配位子として形態制御剤としての効果を有しさらに還元剤としての作用も有している。このような多様な機能を有するジアミン分子を Al<sup>3+</sup>イオンと Zn<sup>2+</sup>イオンを含有する水溶液に添加し低温静置処理することで酸素欠陥を有する高い形状異方性を有する ZnO ナノ粒子を合成し、基板上へ堆積させることで配向性を有する原子価制御 ZnO 薄膜の調製を行った。

(3)ペルオキシ化合物を用いた Nb<sup>5+</sup>ドーブ TiO<sub>2</sub> ナノ粒子分散ゾルの調製と配向制御：Ti<sup>4+</sup>イオンと Nb<sup>5+</sup>イオンは H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> と反応しペルオキシ錯体を形成する。通常この反応は非常に激しく進行しゲル化や沈殿の生成を伴いやすい。本研究では塩化物のエチレングリコール溶液にアミンやアンモニア分子と H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> を加えさらに透析チューブ中で H<sub>2</sub>O とエチレングリコールを溶媒交換しながらナノ粒子の生成反応を進める新しい反応系を開発した。本法により層状チタン酸様構造を有するナノシート分散ゾルを調製し基板上に堆積させ加熱処理をする方法により配向性薄膜の作製を行った。

#### 4. 研究成果

##### (1) Ti-アルコキシドのエチレングリコール溶液と NH<sub>3</sub> 水の混合静置による Ti-NH<sub>3</sub> 複合体の加水分解による TiO<sub>2</sub> ゾル生成過程の検討と表面吸着特性の制御

チタンテトライソプロポキシド(Ti(O-iPr)<sub>4</sub>) 0.01mol をエチレングリコール(EG)50mL に溶解し、そこへ 1M から 0.1M の濃度の NH<sub>3</sub> 水 50mL を加え攪拌し均一な溶液とした。さらに 95°C, 24h 加熱静置処理をしてゾルを得た。得られたゾルをセルロース透析チューブに入れ透析を行い、溶媒中のエチレングリコールを分散の安定性を保持したまま H<sub>2</sub>O に置換した。

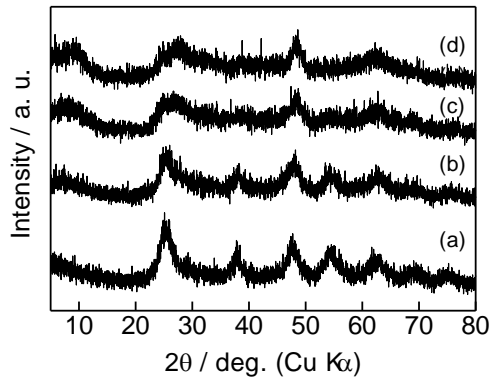


図 1 ゾルを乾燥して得られた粒子の XRD パターン。ゾル調製に用いた NH<sub>3</sub> 水濃度 : (a) 0.1 M, (b) 0.2 M, (c) 0.5 M, (d) 1 M.

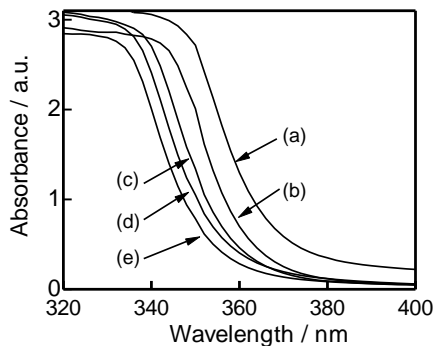


図 2 得られたゾルの UV-VIS 吸収スペクトル。調製に用いた NH<sub>3</sub> 水濃度 (a) 0.05 M, (b) 0.1 M, (c) 0.2 M, (d) 0.5 M, (e) 1 M.

図 1 に調製したゾルを乾燥して得た粉体の XRD パターンを示した。ゾル調製に用いた NH<sub>3</sub> 水濃度が 0.1M, 0.2M の場合、得られたゾル中粒子の XRD パターンにはアナターゼ型 TiO<sub>2</sub> に帰属される回折ピークのみが見られた。これに対して NH<sub>3</sub> 水濃度が 0.5M, 1M では 2θ = 10° 付近にピークのみられる層状チタン酸様構造に由来するピークが見られるようになった。この様に、加水分解に用いた NH<sub>3</sub> 水濃度で生成物粒子の構造が変化することがわかった。

図 2 に得られたゾルの UV-VIS 吸収スペク

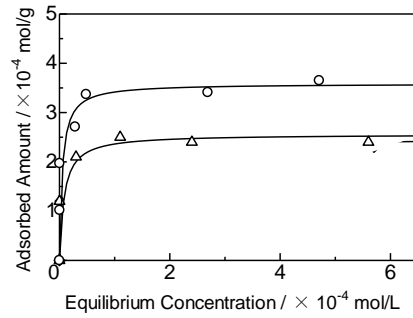


図 3 ゾル中粒子の水溶液中での陽イオン性色素であるメチレンブルー吸着等温線。ゾル調製に用いた NH<sub>3</sub> 水濃度 :

○ : [NH<sub>3</sub>] = 1M, ◇ : [NH<sub>3</sub>] = 0.2M, △ : [NH<sub>3</sub>] = 0.1M

トルを示した。NH<sub>3</sub> 水濃度が 1M では波長 380nm 以上で吸光度が 0.05 以下に低下し可視光領域で高い透明性を有したゾルが得られていることがわかる。また波長 340nm 以下の領域の強い吸収は TiO<sub>2</sub> のバンド間電子遷移によるものと Ti<sup>4+</sup> と O<sup>2-</sup> イオン間の電荷移動による吸収が表れていると考えられる。NH<sub>3</sub> 水濃度が 0.5M ~ 0.1M へと低下すると吸収端が長波長側にシフトしたことがわかる。また、380nm 以上での吸光度は増加していないことから、ゾルの安定性は保持したままゾル中のナノ粒子の粒径が変化したことがバンド間遷移の吸収端に影響を与えたと考えられる。この様に Ti-アルコキシドのエチレングリコール溶液と NH<sub>3</sub> 水の混合および加熱静置により TiO<sub>2</sub> ナノ粒子分散ゾルを得ることができた。さらに、透析操作により溶媒中のエチレングリコールをゾルの安定性を保持したまま H<sub>2</sub>O に置換することができた。この溶媒置換によりゾルの塗布乾燥による薄膜形成などを行うことができるようになる。

次に、本研究では得られた酸化チタンナノ粒子の表面特性として色素吸着特性を評価した。図 3 に 0.1M から 1M の濃度の NH<sub>3</sub> 水を用いて得られたゾル中粒子の水溶液中での色素吸着等温線を示した。色素として陽イオン性色素であるメチレンブルーを用いた場合、ラングミュア型の吸着等温線が得られた。このことから陽イオン性色素はチタン酸

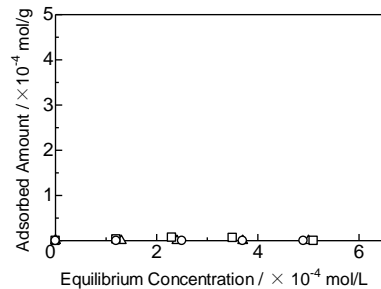


図 4 ゾル中粒子の水溶液中での陰イオン性色素であるエバンスブルー吸着等温線。ゾル調製に用いた NH<sub>3</sub> 水濃度 :

○ : [NH<sub>3</sub>] = 1M, □ : [NH<sub>3</sub>] = 0.2M, △ : [NH<sub>3</sub>] = 0.1M

化物ナノ粒子表面と強く相互作用していることがわかる。これに対して図4に示したように、陰イオン性色素であるエバンスブルーはほとんど吸着されていないことがわかる。この様に、Tiアルコキシドのエチレングリコール溶液と  $\text{NH}_3$  水溶液を混合加熱静置する簡便な手法によりエチレングリコールのナノ粒子表面への配位による分散安定化効果により陽イオンへの強い吸着特性を有した  $\text{TiO}_2$  ナノ粒子分散ゾルが得られた。また、透析により分散安定性を損ねずに分散溶媒を  $\text{H}_2\text{O}$  とすることができた。これによりナノ粒子表面の陽イオンへの強い親和性を明らかにすることができた。

## (2) ジアミンを沈殿剤として用いた $\text{Al}^{3+}$ ドープ ZnO ナノ粒子の合成と配向制御された導電性薄膜の作製

ジアミンは塩基であると同時に、金属イオンへ配位することにより形態制御剤としても作用し、さらに還元剤としての機能も有する。また、多座配位子であることから複数の陽イオンを含む水溶液から水酸化物を沈殿させる場合に原子レベルでの組成均一性を保持した沈殿の生成が可能であると期待される。本研究では透明導電性薄膜用酸化物として期待されている  $\text{Al}^{3+}$  ドープ ZnO 薄膜作製用前駆体として  $\text{Zn}^{2+}$ - $\text{Al}^{3+}$  系層状複水酸化物 (LDH) ナノ粒子および  $\text{Al}^{3+}$  ドープ ZnO ナノ粒子の分散ゾルの合成法について検討を行った。

$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  と  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  を  $\text{H}_2\text{O}$  に溶解し金属イオン濃度が 0.1M の水溶液 50mL を調製した。この水溶液にエチレンジアミンまたはヘキサメチレンジアミンを金属イオン ( $\text{Zn}^{2+} + \text{Al}^{3+}$ ) に対してモル比で 1 倍から 4 倍加え沈殿を生成させた後  $75^\circ\text{C}$ 、24h 静置し得られた粒子を遠心分離した後乾燥し粉体と

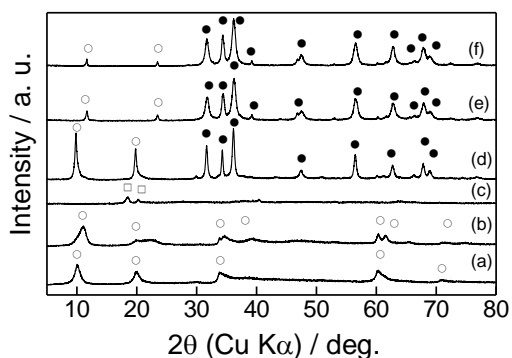


図 5.  $\text{Al}^{3+}/(\text{Zn}^{2+} + \text{Al}^{3+}) = 0.1$  (モル分率) の水溶液にジアミンを加え  $75^\circ\text{C}$ 、24h 静置して得られた粒子の XRD パターン。調製に用いたジアミン分子と ( $\text{Zn}^{2+} + \text{Al}^{3+}$ ) に対するジアミン添加量のモル比：

(a) エチレンジアミン, 1, (b) エチレンジアミン, 2, (c) エチレンジアミン, 4, (d) ヘキサメチレンジアミン, 1, (e) ヘキサメチレンジアミン, 2, (f) ヘキサメチレンジアミン, 4  
○ : LDH, ● : ZnO

した。また、乾燥する前の沈殿を  $\text{H}_2\text{O}$  中に超

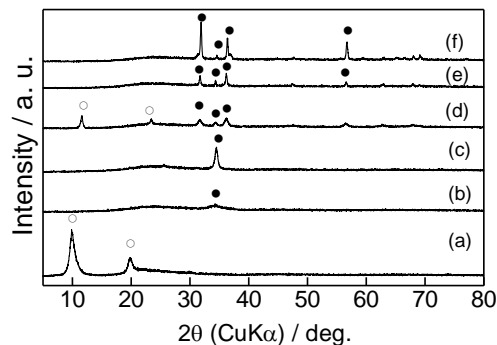


図 6.  $\text{Al}^{3+}/(\text{Zn}^{2+} + \text{Al}^{3+}) = 0.1$  (モル分率) の水溶液にジアミンを加え  $75^\circ\text{C}$ 、24h 静置して得られた粒子を  $\text{H}_2\text{O}$  に分散して得たコーティング液を用いて作成した薄膜の XRD パターン。(ジアミン)/( $\text{Zn}^{2+} + \text{Al}^{3+}$ ) = 2 (モル比) 調製に用いたジアミンと薄膜焼成温度 (a) エチレンジアミン, 未焼成, (b) エチレンジアミン,  $300^\circ\text{C}$ , (c) エチレンジアミン,  $900^\circ\text{C}$ , (d) ヘキサメチレンジアミン, 未焼成, (e) ヘキサメチレンジアミン,  $300^\circ\text{C}$ , (f) ヘキサメチレンジアミン,  $900^\circ\text{C}$  ○ : LDH, ● : ZnO

音波で分散しゾルとして薄膜作成時のコーティング溶液として用いた。

図5に得られた粉体の XRD パターンを示した。ジアミンとしてエチレンジアミンを用いた場合、水溶液中の金属イオン量 ( $\text{Al}^{3+} + \text{Zn}^{2+}$ ) に対してモル比で 1 倍, 2 倍加えた場合生成物は LDH であった。4 倍モル量加えた場合は生成物は  $\text{Al}(\text{OH})_3$  であった。これに対してヘキサメチレンジアミンを用いた場合は、主生成物は ZnO であり副生成物として少量の LDH が含まれていることがわかる。この様に用いるジアミン分子によって生成物が大きな影響を受けることがわかる。さらにヘキサメチレンジアミンを金属イオンに対して 2 倍モル量以上加えた場合は LDH のピーク強度が非常に弱くなっていることから得られた ZnO 粒子には  $\text{Al}^{3+}$  がドープされていると考えられる。これはヘキサメチレンジアミンは代表的なキレート配位子であるエチレンジアミンに対して分子鎖長が長く安定なキレート配位は生じにくいいため分子鎖中の 2 つの窒素原子がそれぞれ異なる陽イオンへ配位した状態で沈殿生成が進み沈殿中に  $\text{Zn}^{2+}$  と  $\text{Al}^{3+}$  を同時に取り込みやすい反応環境を創出したものと考えられる。

次に、得られた粒子を  $\text{H}_2\text{O}$  中に超音波分散して得たコーティング液を無アルカリガラス基板上で乾燥して得た薄膜の XRD パターンを図6に示した。エチレンジアミンを用いた場合未焼成では LDH のピークのみが見られたが、 $300^\circ\text{C}$  で焼成すると LDH のピークは消失しブロードな ZnO の (002) ピークのみが見られた。さらに焼成温度を  $900^\circ\text{C}$  とすると ZnO の (002) ピークのみが見られた。Al を含

有するスピネル相のピークも見られなかった。このことからエチレンジアミンを用いて調製した LDH 薄膜を焼成することで高い (002) 配向を有する  $\text{Al}^{3+}$  ドープ ZnO 薄膜が得られることがわかった。この配向は LDH 粒子の有するナノシート状の形態が基板上に堆積するとき高い配向性を生み出したためであると考えられる。次に、ヘキサメチレンジアミンを用いて調製された薄膜では、未焼成時にも ZnO によるピークが見られた。さらに、 $300^\circ\text{C}$  以上で焼成すると LDH によるピークが消失したことから  $300^\circ\text{C}$  以上で  $\text{Al}^{3+}$  ドープ ZnO 薄膜が得られていることがわかる。この様に多様な機能を有するジアミン分子を用いて形状異方性を有するナノ粒子が分散したゾルを用いて製膜することで配向制御された  $\text{Al}^{3+}$  ドープ ZnO 薄膜が得られることを明らかにすることができた。

### (3) ペルオキシ化合物を用いた $\text{Nb}^{5+}$ ドープ $\text{TiO}_2$ ナノ粒子分散ゾルの調製と配向制御

$\text{Ti}^{4+}$  イオンや  $\text{Nb}^{5+}$  イオンは  $\text{H}_2\text{O}_2$  と反応し水溶性のペルオキシ化合物を生成する事が広く知られている。しかし、溶液中に存在する共存イオン類により凝集沈殿が生じやすいという問題がある。本研究ではペルオキシ化合物の生成後透析膜中で粒子の熟成成長過程を行わせることでペルオキシ化合物の不安定さを最小限に抑えて  $\text{Nb}^{5+}$  イオン含有ペルオキシ安定化チタン酸ナノ粒子分散ゾルを調製しコーティング溶液として用いて薄膜作製を試みた。

$\text{TiCl}_3$  水溶液を ( $\text{Ti}^{3+}$  0.005mol 含有) エチレングリコール 10mL に加え均一な溶液とした。そこへ炭酸アンモニウム水溶液 ( $\text{NH}_4^+/\text{Ti}^{3+}=10$  モル比) を加えたのち  $\text{H}_2\text{O}$  を加え全体の堆積を 50mL とした。そこへ  $\text{H}_2\text{O}_2$  を  $\text{Ti}^{3+}$  に対して 10 倍モル量加えよく攪拌して均一な沈殿の無いペルオキシ化合物溶液を得た。この溶液をセルロース透析チューブに入れ  $\text{H}_2\text{O}$  中に室温で浸漬し溶液中の  $\text{NH}_4^+$  イオンや  $\text{Cl}^-$  イオ

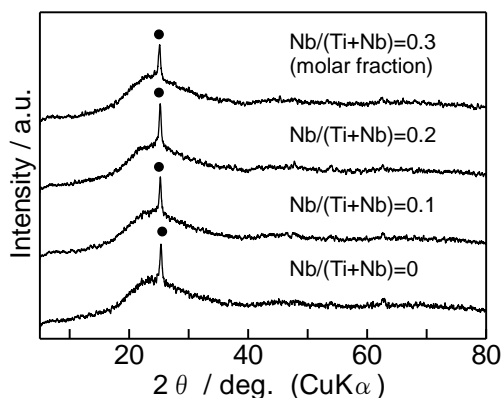


図7. ペルオキシ安定化  $\text{Nb}^{5+}$  含有チタン酸ナノ粒子分散ゾルを用いて作成した薄膜の XRD パターン。焼成温度 =  $500^\circ\text{C}$ 、焼成時間 = 1h ●: アナターゼ  $\text{TiO}_2$  (101)

ンを系外へ浸出させ溶液の分散安定化を図った。また、この透析過程において共存イオンが減少することで溶液中に生成した層状チタン酸様粒子の結晶化も促進されたと考えられる。

得られた溶液を無アルカリガラス基板上で乾燥した後  $500^\circ\text{C}$  で 1h 焼成した薄膜の XRD パターンを図 7 に示す。Nb/(Nb+Ti)モル分率が 0 から 0.3 のそれぞれの薄膜のピークにはアナターゼ型  $\text{TiO}_2$  の (101) ピークのみが見られた。Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> などの副生成物のピークは全く見られないことから得られた薄膜は  $\text{Nb}^{5+}$  ドープ  $\text{TiO}_2$  薄膜であると考えられる。また、非常に高い (101) 配向を有していることがわかった。この配向性はコーティング溶液中の  $\text{Nb}^{5+}$  イオン含有チタン酸様ナノ粒子のシート状形態に由来するものであると考えられる。

薄膜の重要な特性として可視光透過性があげられる。本研究で調製した  $\text{Nb}^{5+}$  ドープ  $\text{TiO}_2$  薄膜の UV-VIS 透過率スペクトルを測定した結果、 $\text{Nb}^{5+}$  ドープ率が 0, 0.1, 0.2 共に波長 450nm 以上で透過率 80% 程度を有しており高い可視光透明性を有していることがわかった。これは薄膜を構成する  $\text{TiO}_2$  結晶子が緻密に集合しており光の散乱の影響が少ないことを示している。以上より、透析により得られたペルオキシ安定化ゾルのコーティングにより高い (101) 配向性を有する  $\text{Nb}^{5+}$  ドープアナターゼ型  $\text{TiO}_2$  薄膜が得られることがわかった。

### 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 7 件)

1. N. Uekawa, T. Saito, T. Kojima, K. Kakegawa, Control of orientation and electrical conductivity of doped ZnO films using a layered double hydroxide nanoparticle precursor and spark plasma sintering process, *Scripta Materialia*, **69**, 131–134 (2013).
2. N. Uekawa, T. Fujino, T. Kojima, K. Kakegawa, Synthesis of ZnO sols by low-temperature heating of ethylene glycol solution and control of their photoluminescence with addition of glucose, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **121**, 62–67 (2013).
3. N. Uekawa, T. Saito, T. Kojima, K. Kakegawa, Preparation of oriented zinc oxide thin films by firing Zn-Al layered double hydroxide thin films, *Mater. Lett.*, **86**, 125–128 (2012).
4. N. Uekawa, N. Endo, K. Ishii, T. Kojima, K. Kakegawa, Characterization of titanium oxide nanoparticles obtained by hydrolysis reaction of ethylene glycol solution of alkoxide, *Journal of*

Nanotechnology, art. no. 102361, 1-8 (2012).

5. N. Uekawa, T. Matsumoto, T. Kojima, K. Kakegawa, Synthesis of a stable sol of  $Mn^{2+}$ -doped ZnS nanoparticles by low-temperature heating of sulfide precipitate in ethylene glycol, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **119**, 346-350 (2011).

6. N. Uekawa, Y. Ohsawa, T. Kojima, K. Kakegawa, Characterization of oxides obtained by heating a mixture of peroxoniobic acid and peroxotitanic acid, *Dalton Trans.* **40**, 1817-1822 (2011).

7. N. Uekawa, T. Matsumoto, T. Kojima, K. Kakegawa, Synthesis of stable sol of ZnS nanoparticles by heating the mixture of ZnS precipitate and ethylene glycol, *Colloids and Surfaces A*, **361**, 132-137 (2010).

〔学会発表〕 (計 14 件)

1. 上川直文, 藤野辰哉, 小島隆, 掛川一幸, 糖添加エチレングリコール中でのZnOナノ粒子生成過程のUV-VIS吸光スペクトルの経時変化測定による検討, 日本セラミックス協会2013年年会, 2013.3.19日 (東京工業大学)

2. N. UEKAWA, T. SAITO, T. KOJIMA, K. KAKEGAWA, Control of orientation and electrical conductivity of doped ZnO films by using LDH nanoparticles as precursor and SPS process, The 29th Korea-Japan International Seminar on Ceramics, 2012.11.23 (EXCO, Daegu, Korea)

3. 大内真弓, 上川直文, 小島隆, 掛川一幸, クエン酸イオン含有ZnSナノ粒子分散ゾルの遷移金属イオン添加による蛍光発光特性制御, 日本セラミックス協会第25回秋季シンポジウム, 2012.9.20 (名古屋大学)

4. 藤野辰哉, 上川直文, 小島隆, 掛川一幸, グリコール類を用いたZnOナノ粒子安定分散ゾルの低温合成と糖添加による蛍光発光制御, 日本セラミックス協会第25回秋季シンポジウム, 2012.9.20 (名古屋大学)

5. 齋藤貴宏, 上川直文, 小島隆, 掛川一幸,  $Zn^{2+}$ 含有層状複水酸化物微粒子分散水溶液を用いた配向性酸化亜鉛薄膜の作製, 日本セラミックス協会第25回秋季シンポジウム, 2012.9.19 (名古屋大学)

6. 上川直文, 齋藤貴宏, 小島隆, 掛川一幸, ジアミンを用いた沈殿生成反応によるZn系酸化物微粒子の合成と物性制御, 日本セラミックス協会第25回秋季シンポジウム, 2012.9.20 (名古屋大学)

7. 藤野辰哉, 上川直文, 小島隆, 掛川一幸, エチレングリコールを溶媒として用いたZnOナノ粒子の合成と糖添加による蛍光発光特性制御, 無機マテリアル学会第124回学講演会, 2012.6.7 (船橋市文化創造館)

8. 上川直文, 齋藤貴宏, 小島隆, 掛川一幸,

ジアミンを用いた水溶液からの沈殿法によるAl-Zn系酸化物薄膜の調製と導電性の検討, 無機マテリアル学会第124回学講演会, 2012.6.7 (船橋市文化創造館)

9. 上川直文, 齋藤貴宏, 小島隆, 掛川一幸, ジアミンを用いた沈殿法によるAlドープZnO粒子の調製と物性の検討, 日本セラミックス協会2012年年会, 2012.3.21(京都大学)

10. 上川直文, 齋藤貴宏, 小島隆, 掛川一幸, 層状複水酸化物粒子を用いた配向性を有する $Al^{3+}$ ドープZnO薄膜の作製, 無機マテリアル学会第123回学術講演会, 2011.11.18 (佐賀県)

11. 上川直文, 遠藤直哉, 石井啓介, 小島隆, 掛川一幸, アルコキシドと $NH_3$ 水の混合静置による $TiO_2$ ゾル生成過程の検討と得られた $TiO_2$ ナノ粒子の色素吸着特性, 日本セラミックス協会第24回秋季シンポジウム, 2011.9.8 (北海道大学)

12. 上川直文, 遠藤直哉, 小島隆, 掛川一幸, チタンアルコキシドと $NH_3$ 水を用いた安定な $TiO_2$ ナノ粒子分散ゾルの合成と選択的色素吸着特性の検討, 第49回セラミックス基礎科学討論会, 2011.1.11 (岡山コンベンションセンター)

13. T. Matsumoto, N. Uekawa, T. Kojima, K. Kakegawa, Synthesis and Characterization of Stable Sol of Cation Doped ZnS Nanoparticles Obtained by Peptization of Sulfide Precipitate, ICC3, 2010.11.17 (Osaka, Japan)

14. N. Uekawa, Y. Aoki, N. Endo, T. Kojima, K. Kakegawa, Synthesis of Stable Sol of  $TiO_2$  Nanoparticles by Heating Ti Alkoxide in  $NH_3$  Solution and Characterization of Their Surface Properties, ICC3, 2010.11.17 (Osaka, Japan)

〔図書〕 (計 0 件)

なし

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

なし

○取得状況 (計 0 件)

なし

〔その他〕

なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

上川 直文 (Naofumi Uekawa)

千葉大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号: 60282448

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし