

令和 5 年 5 月 31 日現在

機関番号：12501

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2022

課題番号：19K05013

研究課題名(和文) 溶液合成における透析の精密化による無機酸化物半導体ナノ粒子の光機能化

研究課題名(英文) Photofunctionalization of inorganic oxide nanoparticles by refinement of dialysis process of solution synthesis

研究代表者

上川 直文 (Uekawa, Naofumi)

千葉大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号：60282448

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)： 代表的なTi系、Zn系、Ce系酸化物半導体ナノ粒子の合成において金属塩水溶液に塩基を添加する加水分解反応の高度な制御を透析過程の高度化による実現を目指した検討を行った。加水分解反応を透析チューブ内で行い、透析溶媒のチューニング及び加水分解反応時に共存する配位分子の最適化により、水和イオンの脱水縮合反応の進行度を主体とした制御を行った。ソルビトール共存下での透析で得たLDHゾルのZnO薄膜への変換により配向制御を実現した。また、カルボン酸アニオン共存下での2段階透析法によりチタン酸化物ナノ粒子のカルボン酸との複合化を実現すると共にフォトクロミック特性の制御を実現することが出来た。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は、溶液中での水和金属イオンの加水分解反応を粒径選択的な物質透過を行う透析を用いてかつ精密に制御する新しい金属酸化物半導体ナノ粒子の合成法を明らかにした。これらナノ粒子の電子・光物性を透析チューブ内の溶液へ糖アルコールを添加することでそれらの金属イオンへの配位と水酸基間の水素結合による加水分解制御を実現できた。また、透析溶媒を段階的に変える2段階透析法を新たに提唱した。この方法では透析チューブ内と外部の間の溶媒の化学ポテンシャルを変化させることで粒径・形態制御やカルボン酸アニオンと複合化を実現した。これらの手法により配向制御膜の作製やフォトクロミック材料の創成を実現できた。

研究成果の概要(英文)： Synthesis of Ti, Zn, Ce oxide semiconductor nanoparticles were prepared by solution process using dialysis. Aqueous solution of metal salt with base caused hydrolysis reaction. In this research, advanced control of the hydrolysis reaction using dialysis process was examined to put it into practice. The dialysis process was carried out in a cellulose tube and the processes were controlled by coexisting substances in the tube and external solvents for the dialysis. The dialysis of aqueous solution of Zn and Al salt with sorbitol enabled to obtain LDH stable sol, which produced Zn-Al LDH thin films to be transformed to (002) and (100) oriented ZnO thin film. They showed high photocatalytic activity depended on the orientation. The 2-stage dialysis was developed in this research. Carboxylic acid-Titanium oxide complex nanoparticles were prepared and they had photochromic property which depends on wavelength of irradiation light.

研究分野：無機材料化学

キーワード：透析 酸化物半導体 ナノ粒子 配向制御 光触媒 フォトクロミズム

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

脱炭素社会への転換が進む現代社会において、光エネルギー変換材料の開発とその利用方法の高度化が重要な課題となっている。本研究においては、近年太陽光発電における色素増感太陽電池やペロブスカイト型太陽電池に代表される薄膜型太陽電池の重要性の高まりに着目し、無機材料科学の観点からその発電効率の更なる向上に寄与可能であるか検討を行うこととした。特に、「希少元素使用低減」「低環境負荷物質の使用」などについては、材料開発における重要な検討課題である。そして、光電変換材料の改良と高効率な電子・正孔輸送材料の開発に役立つことが期待される金属酸化物半導体粒子の 100nm 以下での粒子径制御による表面界面特性制御や粒子形態制御によるナノ粒子積層時の配向制御が重要となっている。このように、近年の無機材料化学における微粒子合成およびその利用において、粒径・形態の制御のみならず格子欠陥の制御による電子物性の制御や粒子の高次集積構造の制御による伝導キャリアの高効率の輸送方法の検討などより高度な粒子合成及び集積化技術の確立が求められるようになってきていると言える。

2. 研究の目的

本研究では、申請者が溶液中での酸化物ナノ粒子合成での有用性を明らかにしてきた「透析」過程について、透析膜の粒子透過性を能動的制御することで、シングルナノ領域での粒子径制御と形態制御の高度化を通して薄膜型太陽電池電極材料の高機能化を目指した検討を行う。

本研究は以下の3点についての検討を目的とした。

金属酸化物(ZnO, TiO₂ など)の 100nm 以下からシングルナノ領域を含めた粒子径と粒子形態の精密な制御をコロイド化学的溶液プロセスである「透析」の高度化で実現する。

シングルナノ領域を含めて精密に粒径・形態の制御された酸化物半導体粒子を用い配向薄膜を作製する方法を確立する。特に、水溶液中での薄膜処理などの溶液反応を主体とした方法で実現し、薄膜型太陽電池の高機能化に寄与しうる配向制御手法を実現する。

光と無機酸化物半導体ナノ粒子の相互作用について、光照射により生成した励起電子 - 正孔対における励起電子の金属イオン上への局在化による光還元挙動と関連付けて検討する。特に、金属イオンの価数変化に基づくクロミズムについての検討を進めフォトクロミック材料などへの応用可能性を明らかにする。

以上の様に、本研究は酸化物半導体を光エネルギー変換材料として、薄膜型太陽電池を構成材料としての重要性を明らかにして金属酸化物半導体粒子のシングルナノ領域での粒径・形態の精密制御の重要性に着目し、この酸化物半導体ナノ粒子の溶液合成手法の高度化を進めることとした。

3. 研究の方法

本研究では、粒径選択的な物質透過を実現する「透析」と水酸化物および酸化物ゲルの溶液中での溶解再析出を伴った再分散プロセスである「解膠」を基本的合成手法として、酸化物半導体ナノ粒子およびその安定な分散系の合成を行った。そして適切な反応場の構築による酸化物半導体ナノ粒子の粒径・形態制御を行うと共に電子・光物性・機能制御の新規機能開拓を進めた。さらに、透析における外場の制御として透析溶媒にカルボン酸や無機酸および塩類を溶解して化学ポテンシャルによる摂動を加えて透析を行い、生成ナノ粒子の粒径制御・格子欠陥の生成などについての検討を行った。以下、「透析」と「解膠」を主体としたコロイド化学的な酸化物ナノ粒子分散系の合成方法と2段階透析法に依る透析溶媒の化学ポテンシャルの制御によるナノ粒子の欠陥制御方法について以下3つの物質系についての検討を行った。

(1) 糖および糖アルコールなどの天然物由来の配位子及び水素結合形成性分子の共存下での水和金属イオンの加水分解反応を透析による加水反応生成物の反応系外への選択的輸送による制御を行った。これにより、粒径および形態の制御された Zn²⁺ - Al³⁺系層状複水酸化物(LDH)板状ナノ粒子を合成した。この LDH 板状ナノ粒子は分散液を基板上で乾燥することで薄膜を容易に形成する。この LDH 薄膜を塩基で処理することで酸化亜鉛に変換すると共に、LDH の糖アルコールとの複合化により、塩基水溶液で返還後に得られる ZnO 薄膜の結晶子の配向を(002)配向および(100)配向に制御する方法を明らかにした。この配向制御 ZnO 薄膜について光触媒活性を評価し結晶面と光触媒活性および光溶解特性の関連を明らかにした。

(2) 塩化チタン(TiCl₃)のエチレングリコール水溶液を大気中で室温にて 24h 攪拌後、H₂O を溶媒として透析することで H₂O 中の溶存酸素による Ti³⁺から Ti⁴⁺への参加が進むと共に加水分解反応による水和イオンの脱水縮合が進行して層状チタン酸ないしアナターゼ型酸化チタンナノ粒子が生成する反応系を構築した。この合成系では、透析溶媒をクエン酸を始めとするカルボン酸塩水溶液とすることで、透析膜内へのカルボン酸アニオンの拡散と陽イオンへの配位及び透析チューブ内での生成ナノ粒子表面への配位により、透析膜を透過する陽イオンの化学ポテンシャルを制御することでチタン酸化物ナノ粒子の粒径・形態およびカルボン酸アニオンとの複合化挙動の制御を行った。この二段階透析法による、生成ナノ粒子中への格子欠陥の生成様態の制

御なども行った。

(3) リン酸カルシウム系合成への二段階透析法の適用を行い粒子形態の制御について検討を行った。具体的にはヒドロキシアパタイト(HAp)ナノ粒子の合成において、硝酸カルシウム及びリン酸含有水溶液に糖アルコールであるソルビトールを高濃度で共存させ HAp ナノ粒子の粒径 100nm 以下の領域での粒径制御を行った。さらに、二段階透析法においてクエン酸イオン含有透析溶媒での透析を行う事で、クエン酸の配位による粒子形態制御によるナノシート状 HAp 粒子の合成を行い成膜特性についての検討を行った。

(4) 水酸化セリウム($Ce(OH)_3$)のゲル状沈殿を H_2O 中で静置することで分子量の違いによる化学種の拡散速度の差を利用し、沈殿からの粒径選択的な物質移動を伴う解膠により、粒径均一性の高い CeO_2 板状粒子分散ゾルを得ることに成功した。この CeO_2 板状粒子分散ゾルに親水性の高い糖アルコール分子を溶解した後乾燥することで、 CeO_2 板状粒子と糖アルコール結晶の規則性の高い周期的積層構造を有する複合体が得られた。この複合体は水蒸気を吸着することで構造色を発現する環境応答性を有する構造色を発現することを見出した。

4. 研究成果

以下重要な研究成果を中止人記述する。

(1) ソルビトール共存下での透析による Zn-Al 系 LDH ゾルの合成と配向制御 ZnO 薄膜作製への応用展開

LDH ゾルは以下の要領で行った。硝酸亜鉛 6 水和物($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$)、硝酸アルミニウム 9 水和物($Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$)とソルビトールを H_2O に溶解し 25mL の水溶液を調製する。その際 Zn^{2+} と Al^{3+} 濃度を合わせて 0.1 M としソルビトールは 0 M から 5 M の範囲とした。また、Al 含有モル分率 $X_{Al}=Al/(Zn+Al)=0.05 \sim 0.2$ とした。この水溶液に濃 NH_3 水を NH_3 濃度が 0.1M になる様に加えた後密閉容器にて 75 °C, 24h 加熱静置した後、 H_2O 溶媒中での透析を行う事で反応溶液系から粒径・形態制御剤としての役割を持つソルビトールおよび未反応の塩類を除去した。透析により基本的に H_2O に Zn-Al 系 LDH ナノ粒子が分散したゾルが得られた。図 1 に得られたゾル乾燥粉体の SEM 像を示した。[ソルビトール]=0 M では LDH に特徴的な六角形板状の平均粒径 500 nm 程の粒径の揃った粒子が観察された。そして[ソルビトール]が 1 M, 2 M, 5 M と増加すると粒径が 400 nm ~ 100 nm 程へと減少すると共に円盤状へと変化した。これは Zn^{2+} と Al^{3+} 含有水溶液中での加水分解反応による Zn-Al 系 LDH ナノ粒子生成時に共存するソルビトールが作用したことを示している。この水酸基と金属イオンの配位相互作用及び生成粒子表面水酸基との水素結合などによる相互作用が粒成長に対する制御効果を及ぼし粒径の抑制や形態の変化を生じたと考えられる。

図 2 に得られた LDH 粒子の H_2O 溶媒中での分散特性を評価するために懸濁状態での UV-VIS

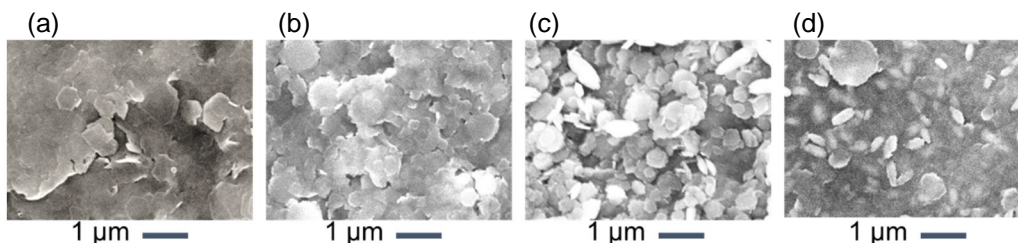


図 1. LDH ゾル乾燥粉体の SEM 像。(a) [ソルビトール]=0 M, (b) [ソルビトール]=1 M, (c) [ソルビトール]=2 M, (d) [ソルビトール]=5 M,

透過率スペクトルを示した。図 2(a)の[ソルビトール]=0 M では可視光領域の波長 800 nm 以下の領域で透過率が 20%以下となっており、凝集した粗大な LDH 粒子による光散乱が生じていることが分かる。これに対して図 2(b), (c), (d)の順に[ソルビトール]が 1 M 以上では、波長 600 nm で

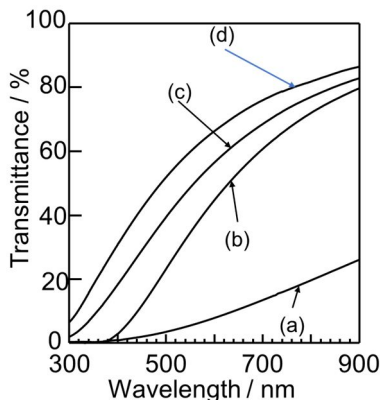


図 2. LDH ゾルの UV-VIS 透過率スペクトル。(a) [ソルビトール]=0 M, (b) [ソルビトール]=1 M, (c) [ソルビトール]=2 M, (d) [ソルビトール]=5 M,

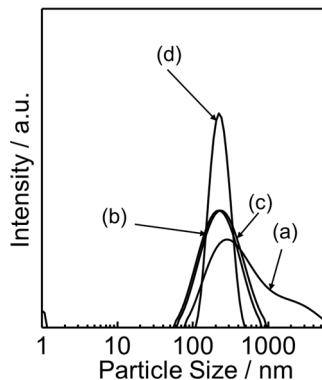


図 3. LDH ゾルの粒度分布曲線 (散乱強度)。(a) [ソルビトール]=0 M, (b) [ソルビトール]=1 M, (c) [ソルビトール]=2 M, (d) [ソルビトール]=5 M,

の透過率が60%となると共に、[ソルビトール]が増加すると透過率が全波長領域で増加してLDH ナノ粒子の分散安定性が増加することが分かった。さらに、図3に示した光散乱による粒度分布曲線からもわかる様に、[ソルビトール]=0 Mでは、粒子の凝集による粒径1 μm以上の凝集体の存在が見られるが、[ソルビトール]が1 M, 2 M, 5 Mと増加すると粒径200 nm付近に散乱強度の極大を有する分布曲線の分布幅が著しく狭くなっており、ソルビトール濃度の増加により粒径200 nmの粒径の揃ったLDH粒子が安定に分散したゾルが生成したことが明らかとなった。

図4に、本合成法により得たZn-Al系LDH薄膜を塩基であるヘキサメチレンジアミン水溶液中に浸漬し95℃、24 h加熱静置処理することでZnO薄膜に変換した薄膜のXRDパターンを示した。図4(a)~(d)に示したLDHゾル調製時の[ソルビトール]が0 Mから0.1 Mのゾルを用いて得られたLDH薄膜を変換して得られた薄膜のXRDパターンには、ZnOの(002)ピークのみが見られた。これは得られた変換後薄膜が(002)配向を有するZnO薄膜であることを示している。これに対して、図4(e)~(g)の[ソルビトール]が0.2 Mから1 Mのゾルを用いて得られたLDH薄膜を変換して得られた薄膜のXRDパターンにはZnOの(100)の強いピークが見られ(100)配向を有するZnO薄膜が得られていることが分かった。この様に、Zn-Al系LDHナノ粒子合成時に共存するソルビトール濃度により、得られたLDH粒子から生成したLDH薄膜をヘキサメチレンジアミン水溶液処理後に得られるZnO薄膜の結晶子の配向を制御できることが明らかとなった。これは、LDHと複合化しているソルビトールが、ヘキサメチレンジアミン水溶液処理時に起こる溶解再析出過程でZnO粒子の析出に影響を及ぼしていることが強く示唆された。

次に配向制御ZnO薄膜の物性として光触媒活性評価を行った。1 × 10⁻⁵ Mのメチレンブルー水溶液200 mLに2.5 cm × 5 cmのガラス基板上に作製したZnO薄膜を浸漬した後波長365 nm強度1 mW/cm²のUV光を照射して照射時間と水溶液中の色素分子残存率をプロットしたグラフを図5に示した。(002)配向ZnO薄膜では指数関数的な色素濃度の減少が見られZnO薄膜により1次反応速度論に従う形での光触媒活性の発現が生じていることが分かる。これに対して、(100)配向ZnO膜の光触媒活性による色素分解挙動はある一定量分解した後分解が停止する挙動を示した。これは、ZnO薄膜が光溶解により溶出し失われることで光触媒活性が低下したためであることを明らかにした。図5において(100)配向ZnO薄膜による2つの分解曲線が示されている。NH₃変換処理膜の方がヘキサメチレンジアミン水溶液処理薄膜より膜厚が厚いため光溶解によるZnO薄膜の消失までの色素分解量が多くなったことが分かる。

この様に、ゾルを基板上で乾燥するのみでLDH薄膜が形成され塩基水溶液中での加熱静置処理により(100)および(002)配向ZnO薄膜を調製することを実現した。

(2) 2段階透析法を用いたチタン酸化物-カルボン酸アニオン複合体の合成とそのフォトクロミック特性

本研究では、金属塩溶液の透析による酸化物ゾルおよびゲルの合成法において、透析溶媒を段階的に変えることで透析過程を制御する2段階透析法を導入することでチタン酸化物ナノ粒子の格子欠陥状態の制御およびカルボン酸アニオンとの複合化による光還元特性の制御を行いフォトクロミック特性について検討した。フォトクロミック材料は、調光材料や情報記録材料として利用されると共に、生体への影響や材料の劣化に関わる紫外線の検出にも利用可能である。この様な応用において、着色感度や着色波長領域の制御可能なフォトクロミック材料の開発が重要となっている。本研究では、光触媒など光励起に関連した様々な物性を示すアナターゼ型TiO₂や層状チタン酸に着目した。チタン酸化物では、光励起された電子が結晶格子中のTi⁴⁺に局在化し、Ti³⁺となることでクロミズム現象が発現する。そこで、光励起で生成した正孔をトラップし電子との再結合を抑制してTi⁴⁺の光還元を起し易くするためチタン酸化物-カルボン酸複合体を調製しフォトクロミック特性を検討することとした。カルボン酸は、正孔と結合して酸化を受けるため正孔補足剤となる。

本研究では、チタン酸化物とカルボン酸の複合体を得る方法として、新たにTiCl₃のエチレングリコール溶液をカルボン酸水溶液で透析する方法について検討した。本法では、透析膜による選択的物質透過でのプロトンの拡散を利用し、加水分解反応を精緻に制御してチタン酸化物ナ

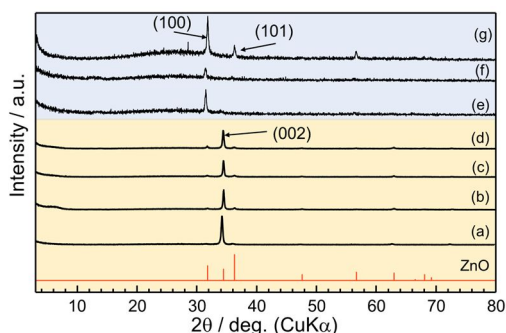


図4. LDH薄膜のヘキサメチレンジアミン水溶液処理により得られた薄膜のXRDパターン。変換用LDH薄膜調製に用いたソルビトール濃度(a) 0 M, (b) 0.02 M, (c) 0.05 M, (d) 0.1 M, (e) 0.2 M, (f) 0.5 M, (g) 1 M

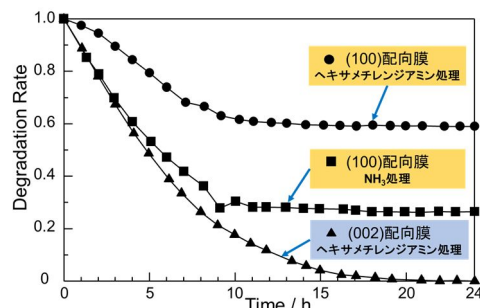


図5. LDH薄膜のヘキサメチレンジアミン水溶液処理により得られたZnO薄膜の光触媒活性。波長365 nm, 1 mW/cm² UV光照射時間に対するメチレンブルー色素分解割合の関係。

ノ粒子の生成と分散安定性を保持することが出来る。今回の研究では、透析溶媒中にカルボン酸を溶解させ Ti イオンの加水分解反応時に共存させることでナノ粒子の生成とカルボン酸との複合化が可能か検討した。さらに、得られたチタン酸化物 - カルボン酸複合体のフォトクロミック特性について検討を行った。

塩化チタン(III) ($TiCl_3$)をエチレングリコール(EG)に溶解し、 $[Ti^{3+}] = 0.1$ M の溶液を 50 mL 調製した。この溶液を大気中で室温にて 24 h 攪拌し Ti^{3+} の Ti^{4+} への酸化を行った。攪拌後の $TiCl_3$ の EG 溶液を透析チューブに入れて透析し乾燥した透析後乾燥粉体も調製した。この透析は、透析液として 500 mL の H_2O で 10 回行う方法と、初めの 5 回をクエン酸などのカルボン酸水溶液 500 mL で行い、引き続き 500 mL の H_2O で 5 回行う「2 段階透析」も用いた。また、透析後に様々な温度で加熱処理を行い最終的に $75^\circ C$ にて乾燥し粉体とした。得られた粉体について波長 365 nm、強度 1 mW/cm² の UV 光照射による着色変化を積分球を用いた UV-VIS 吸収スペクトル測定により検討した。さらに $TiCl_3$ の EG 溶液にドーパントとしての金属イオン硝酸塩を溶解した後、同様に 2 段階透析を用いて「金属イオンドーパチタン酸化物 - クエン酸複合体」を調製した。こちらについては波長 300 nm ~ 700 nm の紫外可視光に対する着色挙動についても検討した。

得られたゾル乾燥粉体の XRD パターンを測定したところ、 H_2O のみで透析した場合は、非常にブロードなアナターゼ型 TiO_2 による回折ピークが見られた。そして、2 段階透析を用いた際の 1 段階目の透析溶媒中のクエン酸濃度 [クエン酸] が 0.001 M までは非常にブロードな回折ピークのみが見られ、[クエン酸] が 0.01 M 以上では $2\theta = 10^\circ$ 付近にブロードなピークのみが見られる状態となり、[クエン酸] に依存して透析後生成粒子の結晶構造が変化することがわかった。さらに詳しく結晶構造を調べるためラマンスペクトル測定を行った。図 6 に示した様に、[クエン酸] = 0.0005 M, 0.001 M ではアナターゼ型 TiO_2 によるラマンピークのみが見られた。[クエン酸] = 0.01 M ではレピドクロサイト型層状チタン酸によるピークが見られ層状チタン酸が生成したことが明らかとなった。

次に TG-DTA 測定にて、透析溶媒へのクエン酸の添加が生成粒子に与える影響を検討した結果を図 7 に示した。[クエン酸] = 0.001 M と比べて 0.01 M では $500^\circ C$ 付近に強い発熱を伴った大きな質量減少が観測された。これは Ti 酸化物に配位吸着したクエン酸である。このクエン酸イオンの配位が準安定層である層状チタン酸を安定化したと考えられ XRD およびラマンスペクトルとも対応する結果が得られた。また、[クエン酸] = 0.001 M では、クエン酸の酸化分解による質量減少と僅かな発熱ピークが 300 °C 付近に見られると共に、[クエン酸] = 0.01 M と異なり 400 °C 以上では緩やかな質量減少が見られるのみとなった。これは [クエン酸] = 0.001 M で得た複合体ではクエン酸とチタン酸化物との相互作用が主に吸着となり配位と比べて弱い複合化であることを示している。この相互作用の違いにより [クエン酸] = 0.001 M ではアナターゼ型酸化チタンへの結晶化が透析過程で進行したと考えられる。

次に $TiCl_3$ の EG 溶液を [クエン酸] = 0.01 M 水溶液で 2 段階透析して得られた Ti 酸化物粉体に波長 365 nm の UV 光を照射した光吸収スペクトルの時間変化を図 8 に示した。ゾル乾燥粉体は層状チタン酸であり、UV 光照射前図 8 (a) に対して UV 光照射後図 8 (b) は、400 nm から 900 nm の広い波長領域で吸光度が増加し速やかに黒紫色に着色した。これは、光励起で生成した正孔がクエン酸と相互作用し励起電子との再結合が抑制されて励起電子が Ti^{4+} に局在化し Ti^{3+} になったことを示している。層状チタン酸ゾルを $95^\circ C$, 24 h 加熱処理するとアナターゼ型 TiO_2 となった。図 8 (c), (d) に示した様に、UV 光照射により波長 400 nm から 600 nm の範囲で吸収の増加が見られ黄褐色の着色を示した。この様に、Ti 酸化物の結晶構造、Ti 酸化物粒子と複合化したカルボン酸量とその状態がフォトクロミック特性に大きな影響を与えることが明らかとなった。最後に金 Cu^{2+} をドーパしたサンプルは、可視光領域において光着色特性に変化が見られ照射光波長によって異なる着色を示すことが明らかとなった。

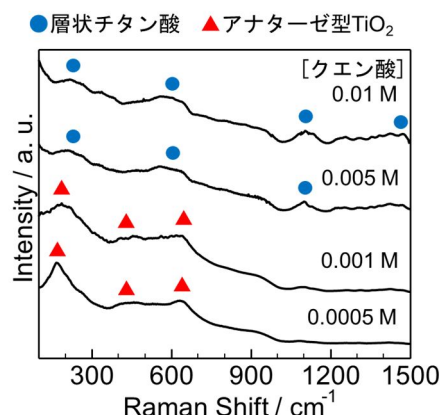


図 6. クエン酸水溶液での 2 段階透析法で得られたチタン酸化物のラマンスペクトル。

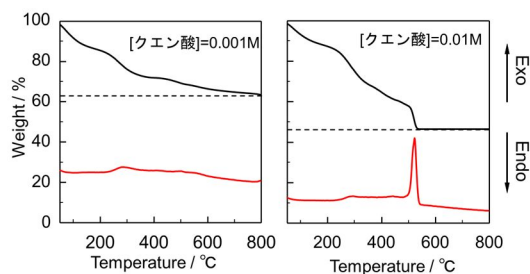


図 7. クエン酸水溶液での 2 段階透析法で得られたチタン酸化物の TG-DTA 曲線。

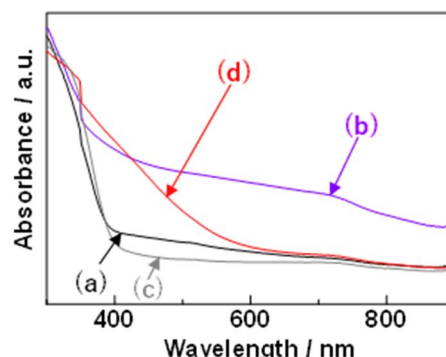


図 8. クエン酸水溶液 0.01 M の 2 段階透析法で得たチタン酸化物の光吸収スペクトル変化。

(a) 未加熱処:UV 光未照射, (b) 未加熱処理:UV 光 24 h 照射, (c) $95^\circ C$, 24 h 加熱処理:UV 光未照射, (d) $95^\circ C$, 24 h 加熱処理:UV 光 24 h 照射

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計10件（うち査読付論文 10件／うち国際共著 1件／うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Kojima, Takashi ; Baba, Tsukasa; Inamoto, Kohei; Isowaki, Rena; Yukita, Chieko; Ujiie, Kazuya; Takeda, Akiko; Shiba, Fumiyuki; Uekawa, Naofumi	4. 巻 122
2. 論文標題 Preparation of porous titania particles by partial dissolution and hot-water or hydrothermal treatment of hydrous titania	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Advances in Applied Ceramics	6. 最初と最後の頁 10～16
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1080/17436753.2023.2182993	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 Ujiie, Kazuya; Kojima, Takashi; Hosono, Keita; Uekawa, Naofumi	4. 巻 325
2. 論文標題 Spherical Eu ³⁺ -doped calcium titanate phosphor particle preparation via hydrothermal conversion of hydrous titania	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Materials Letters	6. 最初と最後の頁 132859
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.matlet.2022.132859	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 Kojima, Takashi; Yoshida, Tomoya; Kobayashi, Shunsuke; Takeda, Akiko; Takahashi, Ikutomo; Ujiie, Kazuya; Uekawa, Naofumi	4. 巻 324
2. 論文標題 Preparation of porous and hierarchical tantalum oxide particles using hydrolyzing tantalum alkoxide	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Materials Letters	6. 最初と最後の頁 132708
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.matlet.2022.132708	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 Uekawa, Naofumi; Kobayashi, Minoru; Kojima, Takashi	4. 巻 4
2. 論文標題 Photochromic property of cerium oxide nanoparticles prepared by dialysis of solution of cerium nitrate	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Results in Chemistry	6. 最初と最後の頁 100506
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.rechem.2022.100506	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 上川直文	4. 巻 57
2. 論文標題 糖関連分子と無機板状粒子の複合体による自己集積構造形成	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 セラミックス	6. 最初と最後の頁 21-24
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 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 Kimura Yuki, Kojima Takashi, Murofushi Mizuki, Kato Mana, Ujiie Kazuya, Uekawa Naofumi	4. 巻 130
2. 論文標題 Preparation of flower-like titania particles from lithium titanate hydrate via acid treatment and hydrothermal crystallization	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of the Ceramic Society of Japan	6. 最初と最後の頁 294 ~ 298
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2109/jcersj2.21157	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 UJIE Kazuya, KOJIMA Takashi, OTA Kosuke, HOSOYA Shuhei, UEKAWA Naofumi	4. 巻 129
2. 論文標題 Low-temperature synthesis of strontium titanate particles with high specific surface area	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of the Ceramic Society of Japan	6. 最初と最後の頁 683 ~ 690
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2109/jcersj2.21085	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 N. Uekawa	4. 巻 50
2. 論文標題 Synthesis of Defect and Valence State Tuned Metal Oxide Nanoparticles with Colloid Chemical Solution Process: Control of Optical and Electrical Characteristics	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 87 ~ 95
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.200638	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 Ujiie Kazuya, Kojima Takashi, Ota Kosuke, Phuenhinlad Pornjira, Pleuksachat Sujeera, Meethong Nonglak, Itoi Takaomi, Uekawa Naofumi	4. 巻 46
2. 論文標題 Preparation of spherical and porous strontium titanate particles by hot water and hydrothermal conversion of hydrous titania	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Ceramics International	6. 最初と最後の頁 6146 ~ 6153
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.ceramint.2019.11.080	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 該当する

1. 著者名 Naofumi Uekawa, Kosuke Yoshida, Minoru Kobayashi, Takashi Kojima	4. 巻 93
2. 論文標題 Synthesis of cerium oxide (IV) stable sol using the dialysis process	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Sol-Gel Science and Technology	6. 最初と最後の頁 91-99
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s10971-019-05155-4	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 -

〔学会発表〕 計46件 (うち招待講演 1件 / うち国際学会 5件)

1. 発表者名 上川 直文・山田 純・小島 隆
2. 発表標題 プルシアンブルーナノ粒子分散ゾルの合成と薄膜化による陽イオン選択的還元反応の検討
3. 学会等名 無機マテリアル学会 第142回学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 鳥海 真司・小島 隆・上川 直文
2. 発表標題 糖アルコール水溶液中での解膠現象を用いたリン酸カルシウムゾルの合成
3. 学会等名 無機マテリアル学会 第142回学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 菊地蓮・稲垣優吾・小島隆・上川直文
2. 発表標題 塩化チタン溶液の透析によるチタン酸化物 - カルボン酸複合体の合成と フォトクロミック特性の検討
3. 学会等名 日本セラミックス協会第34回秋季シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 笹村悠真・小島隆・上川直文
2. 発表標題 水酸化ニッケル - 糖アルコール複合体ゾルを用いた薄膜の調製とクロミック特性
3. 学会等名 日本セラミックス協会第34回秋季シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 池田彩音・山本万梨子・小島隆・上川直文
2. 発表標題 亜鉛塩と有機酸混合物の熱分解による ZnO微粒子の粒径形態制御
3. 学会等名 日本セラミックス協会第34回秋季シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 鳥海 真司・小島 隆・上川 直文
2. 発表標題 解膠および透析過程における溶媒の最適化によるリン酸カルシウムゾルの合成
3. 学会等名 日本セラミックス協会第34回秋季シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 菊地蓮・稲垣優吾・小島隆・上川直文
2. 発表標題 塩化チタン溶液の透析によるチタン酸化物 - カルボン酸複合体の合成とフォトクロミック特性の検討
3. 学会等名 第37回日本セラミックス協会関東支部研究発表会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 笹村 悠真・小島 隆・上川 直文
2. 発表標題 糖アルコールを用いた 水酸化ニッケルゾルの調製と エレクトロクロミック薄膜への応用
3. 学会等名 第37回日本セラミックス協会関東支部研究発表会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 鳥海 真司・小島 隆・上川 直文
2. 発表標題 解膠および透析過程における溶媒の最適化によるリン酸カルシウムゾルの合成
3. 学会等名 第37回日本セラミックス協会関東支部研究発表会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 池田 彩音・小島隆・上川直文
2. 発表標題 金属塩 - カルボン酸 - アンモニウム塩複合体の熱分解による酸化亜鉛微粒子の合成
3. 学会等名 第37回日本セラミックス協会関東支部研究発表会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 瀧本 伊織・川窪 涼・上川 直文・小島 隆
2. 発表標題 層状複水酸化物薄膜の水溶液処理による 配向ZnO薄膜への変換
3. 学会等名 第37回日本セラミックス協会関東支部研究発表会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 塚本達也, 上川直文, 小島隆
2. 発表標題 グルコン酸修飾層状チタン酸板状粒子と親水性高分子の複合体の膨潤解膠特性
3. 学会等名 第37回日本セラミックス協会関東支部研究発表会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 鈴木 謙之, 小島 隆, 上川 直文
2. 発表標題 セリウム塩とソルビトールを含有した水溶液の透析により 得たCeO ₂ ゾルの合成と光照射の影響の検討
3. 学会等名 第37回日本セラミックス協会関東支部研究発表会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 上川 直文・藤野 辰哉・小島 隆
2. 発表標題 エチレングリコール溶液中での Zn イオンの加水分解反応による ZnO ナノ粒子の合成と蛍光発光特性の検討
3. 学会等名 無機マテリアル学会第143回学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 瀧本伊織・小島隆・上川直文
2. 発表標題 Zn系層状複水酸化物薄膜のアミン水溶液処理による配向酸化亜鉛薄膜の作製
3. 学会等名 無機マテリアル学会第143回学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 塚本達也・上川直文・小島隆
2. 発表標題 グルコン酸修飾層状チタン酸板状粒子PVA複合体の水中での膨潤解膠特性
3. 学会等名 無機マテリアル学会第143回学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Shinji Toriumi, Takashi Kojima, Naofumi Uekawa
2. 発表標題 Preparation of calcium phosphate sol with sorbitol aq. and its application for thin film preparation
3. 学会等名 Material Research Meeting 2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Noriyuki Suzuki, Takashi Kojima, and Naofumi Uekawa
2. 発表標題 Effect of UV light irradiation and heating for CeO ₂ sol prepared by dialysis of aqueous solution of Ce nitrate and sorbitol
3. 学会等名 Material Research Meeting 2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 鈴木謙之・千田凌我・小島隆・上川直文
2. 発表標題 Ce塩水溶液への多価アルコールと塩基の添加による酸化セリウムゾルの合成と原子価状態制御
3. 学会等名 日本セラミックス協会秋季シンポジウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 塚本達也・小島隆・上川直文
2. 発表標題 層状チタン酸板状粒子と親水性高分子の複合体の膨潤解膠特性
3. 学会等名 日本セラミックス協会秋季シンポジウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 瀧本 伊織・川窪 涼・小島 隆・上川 直文
2. 発表標題 層状複水酸化物薄膜の水溶液処理による配向ZnO薄膜への変換
3. 学会等名 日本セラミックス協会秋季シンポジウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 上川 直文・稲垣 優吾・小島 隆
2. 発表標題 金属塩化物溶液の透析によるニオブドープ酸化チタンゾルの合成と薄膜作製への応用
3. 学会等名 日本セラミックス協会秋季シンポジウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 塚本 達也・小島 隆・上川 直文
2. 発表標題 カルボン酸で修飾した層状チタン酸板状粒子とPVA複合体の膨潤解膠挙動
3. 学会等名 CSJ化学フェスタ2020
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 瀧本伊織・川窪涼・小島隆・上川直文
2. 発表標題 層状複水酸化物薄膜を前駆体として作製した配向ZnO薄膜の光触媒活性
3. 学会等名 CSJ化学フェスタ2020
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 山本万梨子・小島隆・上川直文
2. 発表標題 グルコース複合化層状複水酸化物薄膜の水溶液処理による酸化亜鉛薄膜の作製と配向制御
3. 学会等名 MRM Forum 2020
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 内田雄介・小島隆・上川直文
2. 発表標題 塩化物溶液の透析によるSbドーピングSnO ₂ ゾルの合成と薄膜作製
3. 学会等名 MRM Forum 2020
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 山本万梨子・小島隆・上川直文
2. 発表標題 グルコース複合化層状複水酸化物の水溶液処理による酸化亜鉛粒子および配向制御膜の作製
3. 学会等名 第35回日本セラミックス協会関東支部研究発表会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 稲垣優吾・小島隆・上川直文
2. 発表標題 エチレングリコール溶液の透析により調製したNbドーブ酸化チタンナノ粒子の光照射によるクロミック特性
3. 学会等名 第35回日本セラミックス協会関東支部研究発表会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 泉光星・塚本俊・小島隆・上川直文
2. 発表標題 陽イオン共存グルコン酸溶液中でのTiアルコキシドの加水分解による層状チタン酸粒子の合成と携帯への陽イオンの影響の検討
3. 学会等名 第35回日本セラミックス協会関東支部研究発表会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Jun Yamada, Natsuka Tsuboi, Takashi Kojima, and Naofumi Uekawa
2. 発表標題 Ion Selective Reduction Characteristics of Prussian Blue Nanoparticles with Controlled Particle Size
3. 学会等名 The 13th Pacific Rim Conference of Ceramic Societies (PACRIM13) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yusuke Uchida, Takashi Kojima, Naofumi Uekawa
2. 発表標題 Synthesis of Sb-doped SnO ₂ gel and sol from ethylene glycol solution of metal chlorides
3. 学会等名 The 13th Pacific Rim Conference of Ceramic Societies (PACRIM13) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Naofumi Uekawa,1, Minoru Kobayashi, Yugo Inagaki, Takashi Kojima
2. 発表標題 Effect of UV and VIS light irradiation on CeO ₂ nanoparticles prepared by low temperature solution process
3. 学会等名 The 13th Pacific Rim Conference of Ceramic Societies (PACRIM13) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 稲垣優吾・小島 隆・上川直文
2. 発表標題 塩化物のエチレングリコール溶液の透析によるNbドーブ酸化チタンゾルおよびゲルの調製と光還元特性の検討
3. 学会等名 無機マテリアル学会 第139回講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 泉 光星・小島 隆・上川直文
2. 発表標題 グルコン酸修飾層状チタン酸粒子の陽イオン共存下での合成による形態および凝集状態の制御
3. 学会等名 無機マテリアル学会 第139回講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 上川直文・山本悠太・小島 隆
2. 発表標題 酸化亜鉛ナノ粒子の球状集合体の合成と種粒子添加による集合体粒子径の制御
3. 学会等名 無機マテリアル学会 第139回講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 上川 直文・山田 純・坪井 夏花・小島 隆
2. 発表標題 ブルシアンプルーナノ粒子の陽イオン共存下でのイオン選択的還元反応
3. 学会等名 日本セラミックス協会 2020年年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 上川 直文・瀧本 伊織・小島 隆
2. 発表標題 層状複水酸化物薄膜の水溶液処理によるZnO薄膜への変換と3価陽イオンの影響
3. 学会等名 無機マテリアル学会 第143回学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 上川直文
2. 発表標題 酸化亜鉛ナノ粒子および配向膜の環境適合型溶液法による合成と応用
3. 学会等名 第187回電子セラミック・プロセス研究会・年次総会・一ノ瀬昇賞（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 上川 直文・小野 泰・小島 隆
2. 発表標題 グルコン酸複合化層状チタン酸粒子の集積構造形成と構造色発現
3. 学会等名 日本セラミックス協会第35回秋季シンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 上川 直文・塚本 達也・小島 隆
2. 発表標題 グルコン酸修飾層状チタン酸板状粒子-PVA複合体の膨潤特性
3. 学会等名 日本セラミックス協会第35回秋季シンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 三ツ橋拓輝・瀧本伊織・小島隆・上川直文
2. 発表標題 ソルビトール水溶液を用いたZn-Al系層状複水酸化物ゾルの合成と 配向制御酸化亜鉛薄膜の作製への応用
3. 学会等名 日本セラミックス協会第35回秋季シンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 鳥海 真司・小島 隆・上川 直文
2. 発表標題 高濃度糖アルコール溶液中でのリン酸カルシウムの解膠および透析による ヒドロキシアパタイトナノ粒子の合成と形態制御
3. 学会等名 日本セラミックス協会第35回秋季シンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 伊藤愛里・小島隆・上川直文
2. 発表標題 水酸化セリウムのH ₂ Oでの解膠で得た酸化セリウムナノ粒子 - ソルビトール複合体の湿度に応答する構造色
3. 学会等名 日本セラミックス協会第35回秋季シンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 菊地蓮・稲垣優吾・小島隆・上川直文
2. 発表標題 塩化チタン溶液の2段階透析による チタン酸化物 - カルボン酸複合体の合成とフォトクロミック特性
3. 学会等名 日本セラミックス協会第35回秋季シンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 笹村悠真・上川直文・小島隆
2. 発表標題 水酸化ニッケル - 糖アルコール複合体ゾルの乾燥により得た 水酸化ニッケル薄膜のエレクトロクロミック特性
3. 学会等名 第145回無機マテリアル学会学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 鳥海 真司・小島 隆・上川 直文
2. 発表標題 高濃度糖アルコール水溶液中でのリン酸カルシウムの生成と 2段階透析を用いたヒドロキシアパタイトナノ粒子の合成
3. 学会等名 第145回無機マテリアル学会学術講演会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 構造色発現材料およびその製造方法	発明者 上川直文	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願 2021-121319	出願年 2021年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

化学の小窓 http://chem.tf.chiba-u.jp/~uekawa/indexT.html
--

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
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------