科学研究費補助金研究成果報告書

平成21年 6月 8日現在

研究種目:特別研究促進費 研究期間:2004~2008 課題番号:20900126(特定領域研究:16080211) 研究課題名(和文)液相析出法による希土類系物質のパノスコピック形態制御と材料機能の高 度発現 研究課題名(英文) Panoscopic structural control and functinalization of rare-earth containing materials by the liquid phase deposition 研究代表者 出来 成人(DEKI SHIGEHITO) 神戸大学・大学院工学研究科・教授 研究者番号:10101065

研究成果の概要:

金属フッ化物錯体を前駆体とするソフト溶液プロセスである液相析出法による薄膜作製に対しては表面層の物性を活かした高機能発現に必要な薄膜形成反応プロセスにおける反応溶液組成・反応条件の最適化を試みた。特に、

- ・材料のマクロ的複合化技術、特に傾斜組成を有する薄膜設計の確立
- ・希土類含有物質の機能発現を目的とした組成の最適化

・金属ナノ粒子共存固定化による発光性希土類錯体の増強による機能化

の3点について検討を行ったところ、ナノコンポジットとしての複合系薄膜の機能を高次構造 の構築によるパノスコピック材料としての薄膜高次構造化を行うことが可能となり、ナノコン ポジットとしての複合系薄膜の機能を高次構造の構築において、より光学的物性制御に必要な 空間的規則性を向上させるとともに、パノスコピック材料としての薄膜高次構造化手法を確立 した。

交付額

(金額単位:円)

	直接経費	間接経費	合 計
2004 年度	24, 900, 000	0	24, 900, 000
2005 年度	9, 500, 000	0	9, 500, 000
2006 年度	2, 900, 000	0	2, 900, 000
2007 年度	2,000,000	0	2,000,000
2008 年度	2,000,000	0	2,000,000
総計	41, 300, 000	0	41, 300, 000

研究分野: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:ナノ材料・複合材料・物性・表面・界面物性

1. 研究開始当初の背景

本研究は2004~2007年度に行われた特定 領域研究「希土類系物質におけるパノスコピ ック形態制御と高次機能の発現」を継承する ことを目的に行われたものである。 材料の機能性を生かした応用・展開を図る 際には、一般的にその形状または形態に関す る最適化が要求される。我々が従来開発を行 ってきた湿式製膜法である液相析出法(LPD 法、*Liquid Phase Deposition*)は、液相と いう凝縮系での環境低負荷型製膜溶液プロ セスである。この反応は水溶液中における金 属フルオロ錯体の加水分解平衡反応を利用 した酸化物薄膜を基板上に直接合成する手 法であり、一般に以下の反応で表すことがで きる。

析出平衡反応 $MF_x^{(x-2n)^-} + nH_20 = MO_n + xF^- + 2nH^+$ (1) 析出駆動反応 $H_3BO_3 + 4H^+ + 4F^- = HBF_4 + 3H_20$ (2) $A1 + 6H^+ + 6F^- = H_3A1F_6 + 3/2H_2$ (3)

この LPD 製膜法は常温常圧下において反応が 進行する溶液内反応であるため、極めて簡単 な装置で合成可能であり、その短い平均自由 行程により付き回り特性が良く、均一な組成 の薄膜が形成され、基板形状追従性も非常に 優れている。この LPD 法は、単一組成の酸化 物薄膜のみならず、すでに多相系酸化物薄 膜・積層薄膜・組成傾斜化薄膜を作製するこ とが可能であることを見出してきた。希土類 イオンはフッ素との共存下において沈殿を 生成することから、キレート錯体として溶存 させ、他の酸化物との複合酸化物薄膜を生成 しうる。このような組成を有する薄膜は、光 電気化学・触媒化学エネルギー変換デバイス 等の分野において広く研究が進められてお り、乾式法と比較しての優位性を見出される とともに薄膜形状制御に優れた液相析出法 による材料開発に期待が寄せられている。こ の成果を元に、希土類含有金属酸化物薄膜の 構造制御による機能化に関する着想を得た。

さらに近年、発光性希土類錯体の発光現象に ついて、金属ナノ粒子が有する表面増強場に よる発光強度の増大が認められることを見 出した。この現象は従来、分散した金属粒子 が発光性希土類錯体と共存した場合、消光効 果のみを発現するのではなく、金属ナノ粒子 の形状およびその配列の規則性を付与する ことにより、本来金属表面において認められ る表面増強効果を利用して希土類錯体の発 光現象を増強するという効果が見られると いう現象である。この現象を生じる金属集合 体構造をLPD法によって調製される金属含有 複合系酸化物薄膜中に固定化し、発光強度の 増大を希土類含有薄膜中で生じさせるとい う着想を得た。

本申請課題では、以上の研究により実証され た成果を元に、界面上の反応において高い機 能性が期待できる希土類およびその複合系 薄膜の合成およびその機能発現に関する検 討を行う。

2.研究の目的 金属フッ化物錯体を前駆体とするソフト 溶液プロセスである液相析出法による薄膜 作製に対しては表面層の物性を活かした高 機能発現が期待されるが、その際に必要とな ることは、薄膜形成反応プロセスにおける反 応溶液組成・反応条件の最適化である。本研 究においては、これらの視点に立ち、

- ・材料のマクロ的複合化技術、特に傾斜組 成を有する薄膜設計の確立
- ・希土類含有物質の機能発現を目的とした 組成の最適化
- ・金属ナノ粒子共存固定化による発光性希 土類錯体の増強による機能化

の3点について検討を行い、ナノコンポジットとしての複合系薄膜の機能を高次構造の 構築によるパノスコピック材料としての薄 膜高次構造化への基礎を形成した。

3. 研究の方法

(1) 材料の複合化技術、特に傾斜組成を有す る薄膜設計の確立

液相析出法を用いることにより複合系酸 化物薄膜の合成において前駆体となる反応 溶液組成を連続的に変えていくことにより、 析出時の組成が連続的に変化し、薄膜状傾斜 材料を作製可能である。この傾斜組成を有す る薄膜の組成制御、とりわけ希土類濃度の傾 斜化を行い、薄膜の機能性傾斜材料(FGM)化 を試み、その分光学的特性について検討した。 また、液相析出法が高次構造セラミックスの 調整を行うことが可能であることを利用し、 異相系複合酸化物構造体を作成し、その組成 と光学的特性について検討を行った。

(2) 希土類含有物質の機能発現を目的とした 組成の最適化

本研究では、容易に薄膜の積層化が可能な LPDの特徴を生かして、これらの多元系薄膜 の高機能化を目的とした組成の最適化を試 みる。多元系酸化物薄膜の合成の際の反応速 度は、均一系薄膜の場合とは異なることが予 備的検討によって知られている。吸着種の分 子振動・電荷移動について、分光学的測定に より多元系薄膜の生成における反応過程に ついて検討を試みる。最終的に、色素含有薄 膜については含有色素の種類・組成・濃度等 と薄膜物性の相関を顕微ラマン分光法によ り得、高機能化に必要な反応条件を見出すと ともに、デバイス化に向け高次構造化した薄 膜の調製を行った。

(3) 金属ナノ粒子共存固定化による発光性希 土類錯体の増強による機能化

希土類錯体の発光現象においては、励起光 に対してEu³⁺などの希土類イオンがエネル

ギーを吸収、エネルギー移動を受けると同時 に、金属コロイドの表面に担持されているこ とから効果的な表面増強効果がもたらされ る。本研究では、金属コロイド自身のプラズ モン共鳴吸収時のエネルギー移動の阻害に よる消光と金属表面での被覆率の最適化が エネルギー移動における増強の2つの現象 のバランスについて検討し、金属コロイド分 散系における希土類錯体の発光機構の解明 を目的とし、可視吸収分光分析装置および蛍 光分光分析装置(いずれも既設)により検討 を行った。さらに発光現象が認められた錯体 および金属ナノ粒子共存コロイドについて、 酸化物薄膜相内への固定化を試み、その配列 の制御および、発光現象の最適化を図るとと もに、金属ナノ粒子分散複合酸化物薄膜にお ける発光増強に関する検討を試みた。

4. 研究成果

(1) 材料の複合化技術、特に傾斜組成を有する薄膜設計の確立

①反転オパール構造を有するEu³⁺:ZrO₂複合酸化物におけるEu発光挙動

パノスコピック材料において構造規則性を 付与する方法として、各種テンプレート材料 を用い、光学規則性を発現する数 10~100 nm の周期性を有するナノ構造によって可視光 領域における蛍光挙動を検討するために、液 相充填法により希土類を含有させたナノ周 期構造体酸化物の発光挙動について検討を 行った。フォトニックバンドギャップ(結晶 中でその構造により特定の光の存在、伝播を 許さない範囲)がEu³⁺発光波長(610 nm)付近に 現れる反転オパール構造を有するEu³⁺:ZrO。 複合酸化物の作製を行い、評価を試みた。PS テンプレートを用いて作製したEu³⁺:ZrO₂複 合酸化物の発光スペクトルにおいて粒径 200 nmのPSをテンプレートとして作製した薄膜 試料では 610 nm付近に⁵D₀ → ⁷F₂に帰属され る発光スペクトルが確認されたが、粒径310 nmのPSテンプレートを用いて作製した上記 の試料からは610 nm付近の発光が認められな かった。粒径 310 nmのPSテンプレートを用い て作製した試料の入射角0°での反射ピーク は 610 nm付近であるためと考えられる。すな わち、Eu³⁺の発光は構造に由来するフォトニ ックバンドギャップ効果により抑制された と考えられる。さらに、今回作製した各種酸 化物、ならびに金属微粒子や希土類を分散さ せた複合酸化物ナノ周期構造体でフォトニ ックバンドギャップが確認され、屈折率、空 孔の大きさにより反射ピークの位置は変化 した。

②3 次元規則構造からなるSn0₂-Zr0₂:Eu³⁺複 合体におけるEu発光挙動

液相充填法にて反転オパール構造を有する Sn0,を作製し、それらの内部への発光体とし てZr0,:Eu³⁺の充填を行い、その発光特性の評 価を行った。自己集積により得られたポリス チレン(PS) コロイド結晶をテンプレートと し、Sn0,を液相析出法にて析出させた後、 400°Cにて2h焼成を施すことで反転オパール 構造を有するSn02を作製した。さらにこの反 転オパール構造を有するSn0,に液相析出法に てZrO₂:Eu³⁺を析出させ、SnO₂-ZrO₂:Eu³⁺複合 体を作製した。ZrO₂:Eu³⁺充填前後における Sn0。反転オパールの断面SEM像観察したとこ ろ、充填前の試料は球形の空隙が規則正しく 配列した構造が観察された。さらに充填後の 試料においては規則構造を保持したまま、空 隙内部までZrO₂:Eu³⁺が充填されていること が確認され、深部までZr0,:Eu³⁺の充填が進ん でいた。絶対反射率測定の結果、充填前後の いずれの試料においても周期構造由来のス トップバンドが確認された。Zr0,:Eu³⁺を充填 したSn0。コンポジットにおける絶対反射測定 によると、平均屈折率の増加に伴うストップ バンドの長波長側へのシフトが見られた。こ れらの結果より、光学物性制御に対して Zr0,:Eu³⁺が充填されたSn0,反転オパール構造 体が有用であることが示唆された。周期構造 体中のZrO₂:Eu³⁺は、構造をもたない薄膜試料 に比べ高い発光強度を示した。これは反転オ パール構造内において励起光の多重反射が 生じ、効率のよい発光が起きたものと考えら れる。

③酸化スズをマトリックスとするナノ構造 体の作製

透明導電性金属酸化物薄膜は、低い電気抵抗 また広い光学バンドギャップを示すことか ら電気・光学分野におけるデバイス設計にお いて欠かすことの出来ない重要な材料の1 つである。なかでも酸化スズ(SnO₂)薄膜は、 高い透明性及び電気伝導性を示すことから 太陽電池用透明電極や固体センサーへの応 用が期待されている。近年では、Laを添加し たSn0,におけるCO,ガスに対する高感度セン サーとしての可能性が報告されている。LPD 法によりLa³⁺をドープしたSn0₂薄膜の作製を 試みた。また、液相充填(Liquid Phase Infiltration; LPI) 法により3次元周期構 造を有するナノマテリアルの作製について 検討を行った。得られたLa³⁺/SnO₂薄膜中のLa、 Sn量を定量した結果、La³⁺/DTPA錯体の初期添 加量の増加に伴い薄膜中のLa/Sn比が連続的 に増加していくことが確認された。このこと より、La³⁺/DTPA錯体の初期添加量を変化させ

ることにより薄膜中のLa/Sn比が容易に制御 できることが明らかとなった。基板にはサイ ズのそろったポリスチレンコロイドを最密 充填させたコロイド結晶を用いた。このコロ イド結晶の空隙をLPI法により充填させた。 広範囲にわたり反転オパール形の3次元周 期構造体が作製されていることが確認され た。また、鋳型に使用するコロイドの直径を 変化させることで様々なサイズの空隙を有 する反転オパール型ナノ構造体の作製に成 功した。本手法を用いることで表面積の非常 に大きなナノ構造体の作製が可能であり、セ ンサー特性の向上が期待できる。

2. 希土類含有物質の機能発現を目的とした 組成の最適化

液相析出(LPD)法はナノ空間において金属酸 化物の高い充填性を達成した唯一の水溶液 プロセスと言える。しかしながら、主反応場 が界面近傍であるため詳細な反応機構は明 らかとなっていない。我々は以前の報告にお いて、LPDをポリエチレングリコール(PEG) の共存溶液中で反応させることにより、得ら れる酸化物ナノ粒子の析出量がオキシエチ レン(EO)ユニット数に応じて著しく増加す るということを明らかとしている。本報告で はLPD反応におけるEOユニットの作用につ いて検討した。

HO(CH₂CH₂O) nH, n = 4, 13 で示されるPEG水溶 液に、金属フッ化物錯体および反応開始剤と してホウ酸を各所定濃度になるように撹拌 混合し、30℃にて所定時間反応させた。評価 にはRaman, ATR-IR, DSCを用いた。 酸化チタンナノ粒子の収率は反応開始後急 激に増加するが、フッ化物錯体の消費により 約 100 hrs 以降において平衡状態に到達する ものと考えられる。また 258 hrs 後の収率に PEG 濃度依存性が確認されることから PEG が フッ化物錯体の平衡反応に影響を与えてい るものと考えられる。そこで反応開始前の PEG-フッ化物錯体水溶液を Raman, ATR-IR お よびDSCを用いて評価したところ、PEG濃度 が増加するに従い、PEG との相互作用が比較 的弱い自由水が減少し、比較的強い束縛水が 支配的になることが確認された。このことか ら系中におけるフッ化物錯体の水和状態が 反応性に影響を与えているものと示唆され る。

3. 金属ナノ粒子共存固定化による発光性希 土類錯体の増強による機能化

本研究では、金属コロイド自身のプラズモン 共鳴吸収時のエネルギー移動の阻害による 消光と金属表面での被覆率の最適化による エネルギー移動における増強の2つの現象

のバランスについて検討した。銀コロイドを 分散させたEu(III) 錯体からの発光増強につ いて、大きな配位高分子を形成しない低濃度 領域のEu(III)-ジピコリン酸(dipic)錯体の 銀微粒子共存系における発光挙動を対象と し、溶液中での構造体形成とEu錯体の発光特 性の相関について検討した。Eu(NO₃)₃・5H₂0 のDMF溶液に所定量のdipicを加えた錯体溶 液を作成し、dipic錯体溶液の蛍光スペクト ル及び蛍光寿命を測定した。また、DMF中で 保護剤をPoly(vinylpirrolidone)として AgNO₃を還元し調製した銀コロイドを錯体溶 液に所定量添加し、TEM観察、UV-visスペク トル測定によりサンプル内の銀微粒子につ いて、また発光スペクトル測定、蛍光寿命測 定により希土類錯体についての知見を得た。 Eu³⁺イオンに対する錯体の配位は [Eu(dipic)]³⁺で示される事が知られている が、発光スペクトルにおいて単一の蛍光バン ドが見られる為には 4-5 倍のdipicが必要で あることが明らかとなった。そこで、銀コロ イド添加後のEu(dipic)₅³⁺によるプラズモン 吸収の変化を測定したところ、添加後数日間 を経て、銀コロイドの凝集を示すプラズモン が見られた。この試料について蛍光スペクト ルを測定したところ、銀コロイド濃度が 100pM程度までは蛍光が増強し、その後緩や かに減衰する結果が得られた。このことから、 金属コロイド近傍における蛍光増強現象に おいては非常に増強の程度は限定されてい るが、その機構として、金属粒子の近接場に おいて存在するEu錯体との相互作用が要因 の一つとして挙げられることが明らかとな 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18件)

- "Equilibrium of dissolving species in aqueous H2SiF6 solution during the liquid phase deposition reaction", <u>M. Mizuhata</u>, Y. Saito, M. Takee, <u>S. Deki</u>, et al., *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **117(1363)**, 335-339 (2009) (査読 有)
- ②"Organic compound/metal oxide hybrid thin film prepared by the liquid phase deposition method", <u>S. Deki</u>, Y. Kodama, <u>M. Mizuhata</u>, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **117(1363)**, 326-329 (2009) (査読有)
- ③"Preparation of alpha-nickel hydroxide/carbon composite by the liquid phase deposition method", A. B. Beleke, A. Hosokawa, <u>M.</u> <u>Mizuhata</u>, <u>S. Deki</u>, J. Ceram. Soc. Jpn., **117(1363)**, 392-394 (2009). (査読有)

- (4)" α -Ni(OH)₂ thin films fabricated by liquid phase deposition method", S. Deki, A. Hosokawa, A. B. Beleke, M. Mizuhata, Thin Solid Films, 517(5), 1546-1554 (2009). (査読 有)
- 5"Deposition of metal oxide films at liquid-liquid interface by the liquid phase deposition method", S. Deki, A. Nakata, Y. Sakakibara, M. Mizuhata, J. Phys. Chem. C, 112(35), 13535-13539 (2008). (査読有)
- ⁽⁶⁾Deep reactive ion etching (Deep-RIE) process for fabrication of ordered structural metal oxide thin films by the liquid phase infiltration method, M. Mizuhata, T. Miyake, T. Nomoto, S. Deki, Microelectro. Eng., 85(2), 355-364 (2008). (査読有)
- ⑦*Y. Saito, Y Sekiguchi, M. Mizuhata, S. Deki, "Continuous deposition system of SnO₂ thin film by the liquid phase deposition (LPD) method", J. Ceram. Soc. Jpn., 115(1348), 856-860 (2007), 査読有
- [®]Nakata, <u>M. Mizuhata, S. Deki</u>, "Novel fabrication of highly crystallized nanoparticles in the confined system by the liquid phase deposition (LPD) method", Electrochim. Acta, 53(1), 175-178 (2007), 査読有
- 9 D-H. Cho, <u>M. Mizuhata, S. Deki</u>, "Synthesis and the luminescence property of Tb³⁺ doped ZrO₂ thin film by the liquid phase deposition method", J. Ceram. Soc. Jpn., 115(1346), 608-611 (2007), 査読有
- 1 M. Tatemichi, M. Sakamoto, M. Mizuhata, S. Deki, *T. Takeuchi, "Proteln-templated organic/inorganic hybrid materials prepared by liquid-phase deposition", J. Am. Chem. Soc., 129(35), 10906-10910 (2007), 查読有
- 1 S. Deki, H. Miki, M. Sakamoto, M. Mizuhata, "Fabrication of copper ferrite thin films from aqueous solution by the liquid-phase deposition method", Chem. Lett., 36(4), 518-519 (2007), 查読有.
- ⁽¹²⁾ S. Deki, A. Nakata, and M.Mizuhata, "High Quality Monodispersed Oxide Nanoparticles Prepared by the Liquid Phase Deposition Method in Aqueous Polymer Solution", ECS Transactions, 3(9), 29 (2006), 査読有
- 13 K. Kuratani, M. Mizuhata, A. Kajinam i, and S. Deki, J. Alloys and Compou nds, 408-412, 711-716 (2006) 査読有
- I S. Iizuka, S. Ooka, A. Nakata, <u>M.</u> Mizuhata, and S. Deki, Development of fabrication process for metal oxide with nano-structure by the liquid-phase infiltration (LPI) Method, Electrochim. Acta, 51,802-808 (2005), 査読有.
- 15 S. Deki, S. Iizuka, M. Mizuhata, and A.

Kajinami, Fabrication of nano-structured materials from aqueous solution by liquid phase deposition, J. Electroanal. Chem., 584(1), 38-43 (2005), 査読有

- 16 Hnin Yu Yu Ko, M. Mizuhata, A. Kaj inami, and S. Deki The dispersion of A u nanoparticles in SiO₂/TiO₂ layered fil ms by the liquid phase deposition (LPD) method, Thin Solid Films, 491(1-2), 86-90 (2005). , 査読有
- S. Deki, S. Iizuka, A. Horie, M. Mizuhata, (17)and S. Deki, Liquid phase infiltration (LPI) process for fabrication of highly nano ordered material, Chemistry of Materials., 16(9), 1747-1750 (2004), 查 読有
- 18 L. Li, H. Nabika, M. Mizuhata, A. Kajinami, and S. Deki, Synthesis and properties of the inorganic/organic hybrid composite thin film by liquid-phase deposition method, J. Ceram. Soc. Jpn., 112(5) Sup., S88-S93 (2004), 查読有

〔学会発表〕(計14件) ①出来成人、パーフルオロスルホン酸膜内 における酸化物ナノ粒子析出, 電気化学会 第76回大会,2009年3月29日,京都 ②水畑 穣,液相析出反応によるパーフル オロスルホン酸膜中における酸化物ナノ粒 子の生成,日本化学会第89春季年会,2009 年3月26日,千葉 ③水畑 穣, 銀微粒子共存系のユウロピウ ム錯体からの蛍光,日本化学会第89春季年 会, 2009年3月26日, 千葉 ④出来成人,液相析出法による希土類系物 質の形態制御合成法の開発,科学技術によ る地域活性化戦略ワークショップ,2009年2 月21日,神戸 5 Deki Shigehito, "Preparation of Nanoparticles in Solution System by the Liquid Phase Deposition Method", 11th Agilent Technology: Linz Winter Workshop, 2009年2月6日, リンツ ⑥趙 度衡, "液相析出法による YSZ 薄膜の 作製と導電率測定",第25回希土類討論会, 2008年5月30日, 東京 Deki Shgiehito, "Nanofabrication (7)for Hierarchical **Ordered** Process Materials by the Liquid Phase Deposition Methods", 213th Meeting of The Electrochemical Society, 2008年5月18日, Phoenix (8) Deki Shigehito, "Nanofabrication of Advanced Materials by Wet Process", 6th

Asian Conference on Electrochemistry in Taipei, 2008年5月12日, Taipei

⑨出来成人,液相充填法による階層を有する

金属酸化物構造体の創製,日本化学会第88春 季年会,2008/03/27,東京 ⑩<u>出来成人</u>,液相析出法による有機色素含有 金属酸化物薄膜の作製,電気化学会第75回 大会,2008/03/31,甲府 ⑪<u>水畑 穣</u>,ナノ反応場としての異相共存場 の解明と溶液反応による高次構造体の創製,

第 12 回コロイド・界面実践講座, 2007/12/10, 神戸

12) 超 度衡, "液相析出法による Tb3+ dope d Zr02 薄膜の合成と発光特性", 2007 年電気
 化学秋季大会, 2007/09/19, 東京

 ③<u>出来成人</u>,液相充填法により酸化物反転 オパール構造に充填されたTb3+ doped Zr02
 の発光挙動と形状依存性,2007 年電気化学秋
 季大会,2007/09/19,東京

<u>(④水畑 穣</u>, "液相充填法による高次構造セ ラミックス薄膜の合成と光学・発光特性", 日本セラミックス協会第 20 回秋季シンポジ ウム, 2007/09/13, 名古屋

〔産業財産権〕

○ 出願状況(計4件)

 ①ナノオーダーサイズの三次元周期構造を 有した三次元構造体
 発明者:出来成
 人,権利者:神戸大学,特願 2008-020249, 2008.1.31

 ②ナノオーダーサイズの三次元周期構造を 有した三次元構造体,発明者: 出来成 人,権利者,神戸大学,特願 2008-020250, 2008.1.31

③複合微細構造体およびその製造方法,発 明者:出来成人 他,権利者:神戸大学,特 願 2007-075356,2007.3.22

④ナノ粒子およびその製造方法,発明者:出 来成人 他,権利者:神戸大学,特願 2006-223664,2006.8.18

〔その他〕 本研究に関連する受賞 ①<u>出来成人</u>電気化学会学会賞・武井賞「電 解質-水系を反応場とする新しい無機材料の 創製と電気化学への展開」 2009 年

②中田明良・<u>水畑 穣</u>・<u>出来成人</u>第60回コ ロイド及び界面化学討論会ポスター賞「ナノ 制限空間におけるLPD反応の特異性」2007年

③中田明良 日本化学会講演奨励賞「アルカ ンジオール共存下における液相析出法を用 いた金属酸化物ナノ粒子の合成」 2006 年

④李 林 中国留日同学会第10回在日中国人 留学成果論文集優秀論文賞・兵庫県知事賞 "Synthesis and properties of the inorganic/organic hybrid composite thin film by liquid-phase deposition method" 2005 年

⑤<u>出来成人</u>・中田明良、<u>水畑 穣</u> 電気化学 会 論 文 賞 "Fabrication of Metal-oxide Nanoparticles by the Liquid Phase Deposition Method in the Heterogeneous System" 2005 年

⑥大岡幸代 電気化学会第72回大会ポスター 賞「液相充填(LPI)法を利用したナノ周期構 造を有する金属酸化物の合成」 2005 年

⑦中田明良 第41回マテリアルズ・テーラリ ング研究会優秀賞 "Fabrications of Metal-oxide Nanoparticles by the LPD Method in the Heterogeneous System" 2005 年

⑧大岡幸代 第41回マテリアルズ・テーラリ ング研究会優秀賞 "Fabrication of Metal Oxide with Highly Ordered Structures in Nano Space by the Liquid Phase Infiltration (LPI) "Method」 2005 年

⑨飯塚幸彦 第 38 回マテリアルズ・テーラリング研究会優秀賞「LPD 法による高次ナノ構造を有する金属酸化物薄膜の作成」 2004 年

6.研究組織
(1)研究代表者
出来 成人(DEKI SHIGEHITO)
神戸大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号:10101065

(2)研究分担者
 水畑 穣(MIZUHATA MINORU)
 神戸大学・大学院工学研究科・准教授
 研究者番号:10283871

梶並 昭彦(KAJINAMI AKIHIKO) 神戸大学・環境管理センター・准教授 研究者番号:10169443

(3)連携研究者 該当なし