

戦略的創造研究推進事業
ナノテクノロジー分野別バーチャルラボ

研究領域「エネルギーの高度利用に向けた
ナノ構造材料・システムの創製」
研究課題「光機能自己組織化ナノ構造材料の創製」

研究終了報告書

研究期間 平成14年11月～平成20年3月

研究代表者：佐々木高義
(独)物質・材料研究機構
ナノスケール物質センター、センター長

1 研究実施の概要

エネルギー変換、貯蔵をはじめとした高度な光機能は単独の材料では実現が難しく、複数の異なる物質を組み合わせ、それぞれの特性を協奏的に発揮させる必要がある。その際に構成要素となる個々の物質をナノレベルで精密に集積化、接合することが極めて重要であることは言を待たない。このように材料をナノレベルから人工的に組み立て、機能開発を図ろうという取り組みが様々な視点から展開されており、これがナノテクノロジー研究の根幹であるといえる。

我々は本研究開始以前より層状化合物を単層剥離するというユニークなプロセスにより極薄2次元結晶であるナノシートを合成するとともにその特性の評価に関する先導的研究を進めていた。ナノシートは元の層状構造の層1枚に相当することから、①厚さ方向には原子数個分で構成され、1ナノメートル前後の true nano 領域のディメンジョンを持つ、②横方向にはマイクロメートルレンジの拡がりを持ち、極めて高い2次元異方性を有する、③明確な組成と原子配列を持つ単結晶である、④液媒体中に分散したコロイドであるなどの特徴を持った新しいタイプのナノスケール物質である。このような特徴はナノシートが結晶格子を構成する格子面に相当することを示しており、機能性ナノ構造材料を設計的に構築するプロセスを考える場合、その基本ブロックとして有望であり、人工格子的なアプローチも夢ではないと発想した。そこで本研究では酸化チタンなどの機能性セラミックスのナノシートをキーマテリアルに位置づけ、これをビルディングブロックに用いてナノレベルで組成・構造・界面が制御されたナノ構造材料を構築する技術を開発し、これを基盤として光エネルギー変換材料、高機能光触媒薄膜、省エネルギー電子デバイス、水分解光触媒システムなどを創製し、本研究領域の戦略目標であるエネルギーの高度利用に資する成果を挙げることを目標として研究を行った。

目標を達成するための具体的なアプローチとして(1)新しいナノシートの探索・創製、(2)ナノシートの基本特性の解明、(3)ナノシートの集積化技術の開発、(4)光機能ナノ構造材料の創製と応用の4点を重点研究項目とした。プロジェクト研究前半に関しては主に(1)～(3)の項目に注力し、ここで得られた成果を踏まえて後半に(4)の機能開発を中心課題として研究を実施した。11 研究機関の参加を得て、これを次の3つのグループにわけて相互に連携しつつ、それぞれの担当課題に取り組んだ。

- ・光機能ナノ構造材料グループ:物質・材料研究機構、東京大学、中央大学、東京理科大学
- ・単一ナノシート電子デバイスグループ:東京大学、お茶の水女子大学、防衛大学校、高エネルギー加速器研究機構
- ・水分解光触媒研究グループ:豊田中央研究所、名古屋大学、首都大学東京

以下に上記(1)～(4)の項目ごとの成果の概要を記述する。

(1)新しいナノシートの探索・創製

様々な層状遷移金属酸化物、水酸化物を合成し、その単層剥離を検討した結果、15種類以上の新規ナノシートの合成に成功した。特記すべき成果を以下に挙げる。まず固相合成した層状マンガン酸化物 $K_{0.45}MnO_2$ を酸処理後、4級アンモニウムイオンを作用させることにより単層剥離を誘起し、 MnO_2 ナノシートを合成した。本ナノシートは Mn^{3+}/Mn^{4+} 対に由来したレドックス性を示し、半導体的

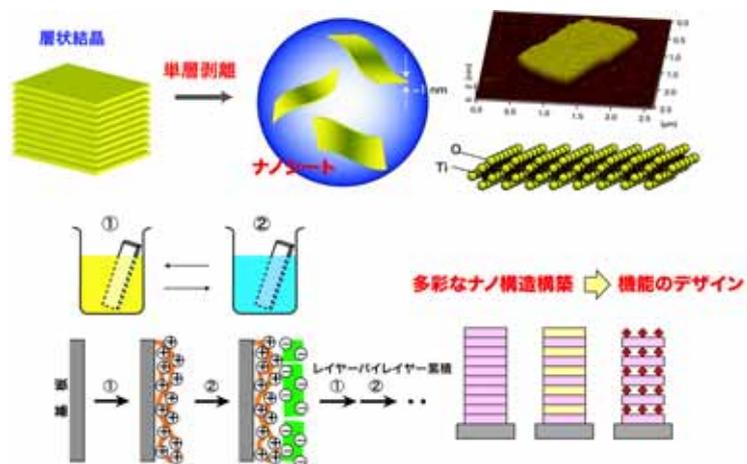


図1 本プロジェクト研究の概念図

特性を示す酸化チタンナノシートと並んで、機能性ナノ構造材料の構築ブロックとして重要なナノシートとなった。一方2価と3価の金属イオン(Mg-Al, Co-Al, Co-Feなど)からなる層状複水酸化物を均一沈殿法により合成し、層間に存在する炭酸イオンを硝酸イオンに交換した後、ホルムアミドを作用させることで単層剥離できることを見いだした。これまでに合成されたナノシートはほとんど全てが負電荷を帯びたコロイドであるのに対して、得られた水酸化物ナノシートは正に帯電しているため、ナノ構造材料を構築する際のビルディングブロックの中を上げる上で大変貴重である。また多様な2価と3価の金属イオンの組み合わせが可能であり、これによりレドックス性、磁性など多彩な機能性を持たせることができる点も大きな魅力である。

新規ナノシートを探索する過程で、層状コバルト酸化物 γ - $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ に着目し、 CoO_2 ナノシートの合成を目指して検討を行った中で、セレンディピティックに新超伝導体を発見した。すなわち γ - $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ を剥離させるための処理として、 Br_2 /アセトニトリル溶液でソフト化学的酸化を行った結果、層間に存在する Na^+ イオンの一部が引き抜かれるとともに空気中から水分子が挿入されて、 CoO_2 層の間隔が大きく拡大した。得られた $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 1.35\text{H}_2\text{O}$ が4.7 Kで超伝導性を示した。本化合物はコバルト酸化物として、また水和物として初めての超伝導体であり、銅酸化物超伝導体との対比などの観点から世界的な反響を得(Nature誌に発表した論文は被引用回数570回超(118ページ参照))、非常にホットなトピックスとなった。その後、超伝導相が生成するソフト化学プロセスの解明や γ -型とは異なる積層モード(3層構造)を持つ超伝導体の合成など、上記発見をさらに発展させた成果を得るとともに、共同研究を通じて様々な物性測定を行った結果、非従来型の超伝導であると結論づけた。

(2) ナノシートの基本特性の解明

ナノシートを集積化して上記の高度な機能性を実現するためには、パーツとなるナノシート自身の特性を正確に把握する必要があり、様々な観点から物性評価を行った。酸化チタンナノシートに関しては電気化学ならびに光電気化学測定により、バンドギャップエネルギー、フラットバンド電位などの基本特性を正確に決定し、バルクの二酸化チタンと比較して、価電子帯上端が深い位置に存在し、バンドギャップが広がっていることを明らかにした。また電気的特性を評価した結果、高い誘電性、絶縁性を示すこと、またTi席の一部をCoやFeで置換すると室温で強磁性を示すという興味深い特性を見出した。一方酸化マンガンナノシートでは全てのMnが可逆的に3価と4価の間でスイッチできるという優れたレドックス性を示すとともに、可視光照射によって光電流を生成するという、マンガン酸化物系ではほとんど報告がない挙動を示すことがわかった。さらには、酸化物ナノシートを孤立させた状態で加熱すると、通常バルク物質が相転移・結晶化する温度では変化せず異常ともいえる高い熱安定性を示すことも明らかとなった。これらの特異な物性、現象は、いずれもナノシートが極薄2次元結晶子であることに由来していると考えられ、「2次元ナノ状態」の新規性を示す結果となった。

(3) ナノシートの集積化技術の開発

ナノシートがコロイド溶液として得られることを利用して、交互吸着法、ラングミュア・プロジェクト(LB)膜法、電気泳動法、スピコート法など様々な手法を適用したナノシート薄膜の合成について検討した。特に交互吸着法ならびにLB膜法はナノシートの基板上へのレイヤーバイレイヤー累積を可能とする手法として重要であり、様々な工夫により高品位な薄膜形成を検討した。その結果、単結晶サンプルを剥離して得られる横サイズ数十 μm のナノシート(従来のナノシートの約100倍)を用い、交互吸着法では超音波処理と組み合わせることによって、一方LB膜法では界面活性剤フリーで製膜することによって、気相プロセスにより得られる人工格子薄膜に劣らない非常に高い構造秩序を有する多層膜を1 nmの厚さ精度で構築することに成功した。

交互吸着法やLB膜法では、有機高分子、界面活性剤分子をナノシートと組み合わせる通常の製膜法に加えて、製膜条件を様々な調整することによって、各種金属錯体、クラスター、ナノ粒子、ナノチューブなどとナノシートをレイヤーバイレイヤー累積する技術を確立した。これにより多彩なナノ構造のデザインが可能となり、ナノシートと有機物を複合化することでは達成できない機能性(例えば色素増感、ナノ細孔構築)を付与することが可能となった。

(4) ナノ構造材料の創製と機能開発

(1)～(3)で得られた結果に基づいて、ナノシートをビルディングブロックとする様々なナノ構造材料をデザインし、機能開発を行った。

高機能光触媒膜の開発を目指した研究では、酸化チタンナノシートを累積した薄膜を加熱して得られるアナターゼナノ結晶膜が非常に高い光誘起超親水化特性を示すことを明らかにし、雨水・散水により汚れを簡単に落とすことができるセルフクリーニング機能を持つことを確かめた。これに加えて本薄膜は表面が非常に平滑であるため汚れが付着しにくいこと、非常に硬く耐摩耗性に優れていることなど、ゾル・ゲル法によって得られる通常のアナターゼ膜と比較して大きな優位性を持つことがJR東海光触媒グループによって見いだされ、新幹線の窓へのセルフクリーニング・コーティング技術としての適用を目指して検討が進められている。またこれに関連して酸化チタンの光誘起超親水化機能に関して詳細な検討を行い、薄膜中の応力が重要な役割を持つことを明らかにするとともに、得られた知見に基づいて本機能の高感度化を達成した。

エネルギー変換機能に関しては、半導体として機能する酸化チタンナノシートとポルフィリンやルテニウム錯体をナノレベルで累積、複合化し、得られた薄膜が色素増感型の光電変換機能を示すことを明らかにした。異なった伝導帯下端電位を持つ複数のナノシートの傾斜配列累積やナノシート間の金属による接続などのナノレベルのデザイン、工夫により、効率の向上が可能という基礎科学的に興味深い知見が得られ、変換効率(=生成電子数/吸収光子数)として約 35% を得た。一方水分解を目的とした光触媒システムとして、酸化チタンナノシートが積層した薄膜とシリカ系ナノ細孔材料の複合膜を、電気泳動法とスピコート法を用いて合成した。それぞれにメチルビオロゲンとクロロフィル類縁物質を分別配置して光照射したところ、天然系をはるかにしのぐ長寿命電荷分離が実現できることを見いだした。

電子的・磁氣的デバイスへの応用を目指した検討でも将来の新技术として発展することが期待されるいくつかの成果を得た。まず酸化チタンナノシートの高品位累積膜が約 125 の比誘電率と $<10^{-7} \text{ A cm}^{-2}$ (1 V 印加時) という極めて低いリーク電流特性を示すことを見いだした。これらの特性は 10 nm 前後の超薄膜では既存材料の特性を大きく上回るものであり、次世代 high-k 材料として有望視される(NHK ニュースで報道。120 ページ参照)。このような優れた誘電性、絶縁性はナノシートそのものの能力に加えて、ウェットプロセスによる室温製膜によってクリーンな電極界面、高い積層秩序が実現されたためと考えられ、ナノシートをビルディングブロックとした機能開発の好例といえる。また Co や Fe でサイトの一部を置換した酸化チタンナノシートの薄膜が 300 nm 付近の紫外光に応答して巨大な磁気光学特性を示すことを明らかにした。 $10^4\text{--}10^6 \text{ degree cm}^{-1}$ と実用化レベルの磁気光学性能指数を示すことに加えて、紫外光に応答して動作することが特徴である。将来の大容量・高速のデータ記憶、通信技術のためには、短波長の光で動作する磁気光学材料が必要不可欠であり、本成果はその技術課題に対応できるシーズ材料を提供するものと期待される。さらに Co と Fe が置換した2種類のナノシートを様々な順番でヘテロ累積すると特性が大きく増強することを見いだしており、ナノシートを基本ブロックとした超格子エンジニアリングによる機能デザインの可能性を示す結果としても大変貴重と考えられる。また酸化チタンナノシート膜の電気伝導性が湿度に応答して変化することを見だし、 100°C 前後の温度でも機能する湿度センサーとして期待できることを示した。さらに酸化ニオブナノシートと粘土鉱物(サポナイト)シートの複合膜がダイオード特性を持つことを明らかにした。

2 研究構想及び実施体制

(1) 研究構想

半導体的特性やレドックス特性を示す酸化物ナノシートを創製し、これらをナノレベルで集積化すること、または機能性分子、金属錯体、クラスターなどと複合化することを通じて、高効率エネルギー変換、貯蔵機能の実現や光触媒コーティング膜、センサー、電子デバイスの開発を行うことを研究開始時に目標として設定した。目標達成に向けた具体的な研究計画として、以下のアプローチに従って研究を進めた。

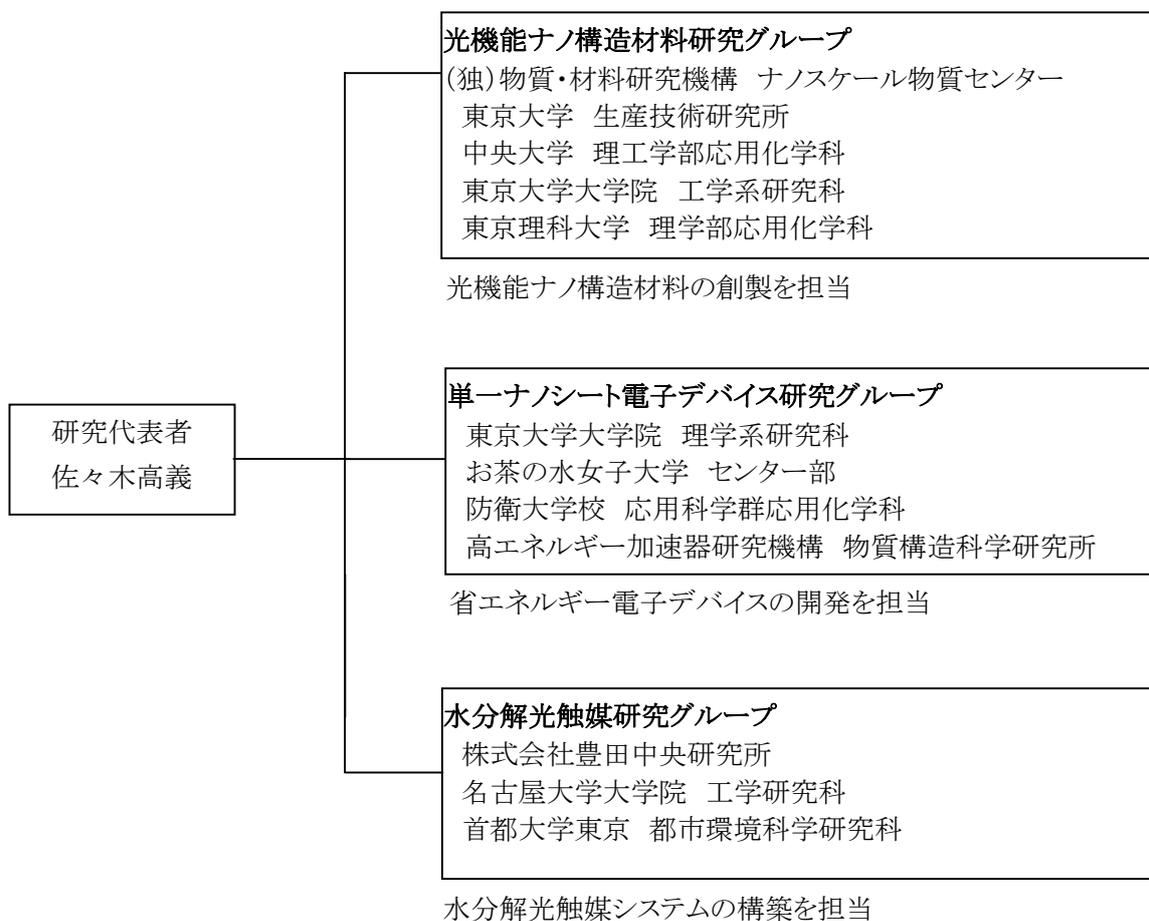
- (1) 層状ホスト化合物を合成し、これに適切なソフト化学処理を施して単層剥離・ナノシート化する。
- (2) ナノシートの構造、物性など基本特性を解明する。
- (3) ナノシートを様々な順番、周期で累積する、また異種物質と組み合わせる積層・複合化する手法を開発する。
- (4) 1～3を踏まえて光電変換、貯蔵、光触媒、セルフクリーニング機能やセンサー機能を有する薄膜材料を創製する。

以上の研究を推進する中で、層状コバルト酸化物超伝導体のセレンディピティー的な発見に到り、本超伝導体の合成、構造解析、特性の解明を研究の重要な柱の一つに位置づけ、研究を展開した。さらにその延長線上の中で2次元ナノシート構造が示す特異な電子的、磁氣的性質に着目するに到り、特に室温強磁性と磁気光学特性、ナノメートルレンジでの優れた誘電機能の解明、その応用を3年目以降に新しい研究項目として取り上げた。

研究は11研究機関(発足時9機関)の参画を得て進めた。これを3つのグループ、すなわち光機能ナノ構造材料研究グループ、単一ナノシート電子デバイス研究グループ、水分解光触媒研究グループ、に分けて相互に連携しつつ、次のような役割分担で研究を推進した。

まず光機能ナノ構造材料研究グループは上記(1)～(3)について主体的に研究を行うとともに、(4)においては光電変換材料、高機能光触媒材料、さらに誘電体薄膜、磁気光学薄膜の開発を担当した。単一ナノシート電子デバイス研究グループは(2)のうち第一原理計算に基づくナノシートの物性予測を担当するとともに、(4)においてはナノシート膜を用いた水蒸気センサー、ダイオードなど電子デバイスの開発を目指した研究を担当した。水分解光触媒研究グループは(3)においてナノシート積層体とシリカ系ナノ細孔材料の複合膜の合成を行うとともに、これを踏まえて水分解光触媒膜への展開を担当した。

(2)実施体制



3 研究実施内容及び成果

3.1 光機能ナノ構造材料研究グループ: (独)物質・材料研究機構、佐々木高義

(1)研究実施内容及び成果

研究目標達成に向けて(1)新しいナノシートの探索・創製、(2)ナノシートの基本特性の解明、(3)ナノシートの集積化・複合化技術の開発、(4)光機能性ナノ構造材料の創製を柱として研究を行った。以下に研究項目ごとについて実施方法・実施内容・成果、その位置づけと類似研究との比較について記述する。

(1)新規ナノシートの探索・創製

本研究課題の提案時において我々のグループで合成されていたのは酸化チタンおよび酸化ニオブ(ペロブスカイト型)ナノシートのみであり、目標とする多岐にわたる高度な機能実現のために、ナノシートのライブラリーの充実を図ることが最重要課題の一つであった。そのため様々な種類の層状遷移金属酸化物や層状複水酸化物を出発物質として合成し、その化学反応性を制御して膨潤・単層剥離させることによって新規ナノシートの合成を試みた。表1はその結果合成されたナノシートをリストアップしたものである。15種類を超える新規ナノシートが得られた。以下に特記すべき成果について記述する。

・酸化マンガンナノシートの合成 [担当:物質・材料研究機構、東京理科大学]

固相合成したバーネサイト型層状マンガン酸化物 $K_{0.45}MnO_2$ を塩酸処理により水素型に変換した後、テトラブチルアンモニウムイオンを含む水溶液を作用させると単層剥離し、 MnO_2 ナノシートが得られることを見いだした。得られたナノシートは原子間力顕微鏡 (AFM) や透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察により厚さ 0.8 nm, 横サイズ数百 nm であることを確認した。本ナノシートは電気化学的レドックス性や可視光に応答した光電流生成を示すことが明らかになり、エネルギー変換など様々な機能開発を進める上で重要なビルディングブロックとして利用された。

またさらに高品質で大きなサイズのナノシートの合成を目指してバーネサイト系化合物の水熱合成を試みた結果、長さ数百

表1 本研究で取り扱ったナノシート

μm の酸化マンガンナノペル
ト $K_{0.33}MnO_2$ の合成に成功した。これに上記プロセスに準じた処理を行うことで、数 μm の横サイズを持つナノシートを得た。その他 Co, Fe が固溶した $Mn_{1-\delta}Co_{\delta}O_2$ ($\delta < 0.4$), $Mn_{1-\delta}Fe_{\delta}O_2$ ($\delta < 0.2$) の合成を行うとともに、別種化合物 $Na_2Mn_3O_7$ を単層剥離することでシートに周期的にオープンチャンネルを有する「ナノメッシュ」 Mn_3O_7 も得た。

酸化チタン系	$Ti_{0.91}O_2$, $Ti_{0.87}O_2$, Ti_4O_9 , Ti_5O_{11} $Ti_{0.8}Co_{0.2}O_2$, $Ti_{0.8}Ni_{0.2}O_2$, $Ti_{0.6}Fe_{0.4}O_2$, $Ti_{0.7}Mn_{0.3}O_2$
酸化マンガン系	MnO_2 , Mn_3O_7 , $Mn_{1-\delta}Co_{\delta}O_2$ ($\delta < 0.4$), $Mn_{1-\delta}Fe_{\delta}O_2$ ($\delta < 0.2$)
酸化ニオブ・タンタル系	$Ca_2Nb_3O_{10}$, TaO_3
酸化タングステン系	$Cs_4W_{11}O_{36}$
層状複水酸化物系	$Mg_{2/3}Al_{1/3}(OH)_2$, $Co_{2/3}Al_{1/3}(OH)_2$, $Ni_{2/3}Al_{1/3}(OH)_2$, $Zn_{2/3}Al_{1/3}(OH)_2$, $Co_{2/3}Fe_{1/3}(OH)_2$, $Co(OH)_2$

赤字は本研究により合成、青字は大型化に成功したナノシート。
黒字は研究開始時に合成していたナノシート。

[本成果の主要文献すべて]

Y. Omomo, T. Sasaki, L. Z. Wang, M. Watanabe, “Redoxable Nanosheet Crystallites of MnO_2 Derived via Delamination of a Layered Manganese Oxide”, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 3568-3575 (2003).

R. Ma, Y. Bando, L. Zhang, T. Sasaki, “Layered MnO_2 Nanobelts: Hydrothermal Synthesis and the Electrochemical Measurements”, *Adv. Mater.*, **16**, 918-922 (2004).

・大型酸化チタンナノシートの合成 [担当:物質・材料研究機構]

本研究課題提案時に得られていた酸化チタンナノシートは固相合成により得られる粉体サンプル($\text{Cs}_{0.7}\text{Ti}_{1.825}\text{O}_{4.175}$)を剥離して誘導される横サイズが数百 nm のナノシート($\text{Ti}_{0.91}\text{O}_2$)であった。様々な応用に関して、より大きなサイズのナノシートが必要となると予想されたため、出発層状チタン酸化物として組成式 $\text{K}_{0.8}\text{Ti}_{1.73}\text{Li}_{0.27}\text{O}_4$ で示される単結晶サンプルを K_2MoO_4 フラックス中で合成し、機械的シアをできるだけ低減した条件で剥離を試みた。その結果、横サイズが数十 μm のナノシート ($\text{Ti}_{0.87}\text{O}_2$)を合成することに成功した(図2)。得られたナノシートは従来の約 100 倍(面積にして 10000 倍)の横サイズを持ち、これを用いて後述するような高品位累積膜の形成が可能となり、優れた誘電機能の発現につながった。

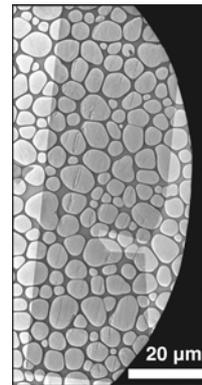


図2 酸化チタン大型ナノシート (TEM 像)。70×20 μm の低いコントラストを呈する部分。

[本成果の主要文献]

T. Tanaka, Y. Ebina, K. Takada, K. Kurashima, T. Sasaki, “Oversized Titania Nanosheets Crystallites Derived from Flux-Grown Layered Titanate Single Crystals”, *Chem. Mater.*, **15**, 3564-3568 (2003).

・磁性元素置換酸化チタンナノシートの合成 [担当:物質・材料研究機構]

磁性半導体ナノシートの合成を目的として、Ti 席の一部が Co, Fe で置換された層状チタン酸化物 $\text{K}_{0.8}\text{Ti}_{1.6}\text{Co}_{0.4}\text{O}_4$, $\text{K}_{0.8}\text{Ti}_{1.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_4$ を合成し、処方にしたがって剥離ナノシート化した。その結果、詳細については後述するが、室温で強磁性を示すナノシートが得られた。また Li を添加することで、Co, Fe の置換量をそれぞれ 0-0.4, 0-0.8 の間で連続的に変化させたナノシートや Co, Fe が同時に置換したナノシートも合成した。

[本成果の主要文献]

M. Osada, Y. Ebina, K. Fukuda, K. Ono, K. Takada, K. Yamaura, E. Takayama-Muromachi, and T. Sasaki, “Ferromagnetism in Two-Dimensional $\text{Ti}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ Nanosheets”, *Phys. Rev. B*, **73**, 153301-(1-4) (2006).

・水酸化物ナノシートの合成 [担当:物質・材料研究機構]

アルカリ化試薬としてのヘキサメチレンテトラミン(HMT)を共存下で、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ の混合溶液を 140°C で水熱処理(均一沈殿法)して層状複水酸化物(LDH) [$\text{Mg}_{2/3}\text{Al}_{1/3}(\text{OH})_2$] [$(\text{CO}_3)_{1/6}0.5\text{H}_2\text{O}$]の六角板状結晶を合成した。続いて層間に存在する CO_3^{2-} を NO_3^- にイオン変換した後、ホルムアミド中で振盪すると単層剥離が誘起されることを見いだした。得られたナノシートは AFM, TEM 観察により厚さ 0.8 nm, 横サイズは数 μm であることが確認された(図3)。また HMT の代わりに尿素、水熱処理のかわりに窒素気流下で還流処理を行うことで、Co-Al, Ni-Al, Zn-Al, Zn-Co-Al 系 LDH 結晶を合成し、これを上記と同様なプロセスにより単層剥離し、遷移金属を含有

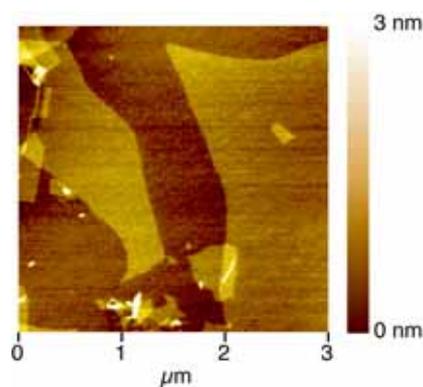


図3 Mg-Al LDH ナノシート (AFM 像)

した水酸化物ナノシートを得た。これまでに合成が報告された大多数のナノシートが負電荷を帯びたコロイドであるのに対して、本水酸化物ナノシートは正電荷を有しており、ナノ構造材料のビルディングブロックとしてのナノシートの選択の巾を大きく広げることにつながった。LDH の剥離ナノシート化に関しては 2000 年以降英、仏の 2 つのグループにより報告がなされていたが、いずれも前処理として層間にアミノ酸や脂肪酸をインターカレーションさせる必要があったため、高結晶性の LDH を用いることができず、必然的に得られるナノシートもあまり結晶性が高くなく、サイズも微細なものであった。本研究で開発したプロセスでは NO₃⁻型 LDH を直接ホルムアミド中で剥離できるため、均一沈殿法で得られる高結晶性サンプルを用いることができ、数 μm サイズのナノシートを合成することにつながった。

上記均一沈殿法による LDH 結晶の合成は Al³⁺イオンが高い両性を示すことに基づいており、そのような性質が弱い他の 3 価金属イオン、例えば Fe³⁺, Co³⁺への適用は困難である。これらのイオンを含む LDH ナノシートを得ることができれば、磁性など興味深い機能性が期待される。そこで我々は均一沈殿法と全く異なる次のような合成ルートを開拓し、これを実現した。すなわちまず 2 価金属イオンのみからなる brucite 型結晶 Co²⁺_xFe²⁺_{1-x}(OH)₂ や Co²⁺(OH)₂ を均一沈殿法により合成した後、これを I₂ または Br₂ アセトニトリル溶液でソフト化学的に酸化するというプロセスである。その結果組成式 [Co²⁺_{1-x}Fe³⁺_x(OH)₂]_[x]·0.5H₂O, [Co²⁺_{1-x}Co³⁺_x(OH)₂]_[Br_x·0.5H₂O] で示される LDH 結晶を初めて合成することに成功した。これを NO₃⁻型に変換後、ホルムアミド中に浸漬するプロセスにより単層剥離も達成された。

[本成果の主要文献]

L. Li, R. Ma, Y. Ebina, N. Iyi, T. Sasaki, “Positively Charged Nanosheets Derived via Total Delamination of Layered Double Hydroxides”, *Chem. Mater.*, **17**, 4386–4391 (2005).

Z. Liu, R. Ma, M. Osada, N. Iyi, Y. Ebina, K. Takada, T. Sasaki, “Synthesis, Anion Exchange, and Delamination of Co-Al Layered Double Hydroxide. Assembly of the Exfoliated Nanosheet/Polyanion Composite Films and Magneto-optical Studies”, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 4872–4880 (2006).

Z. Liu, R. Ma, Y. Ebina, N. Iyi, K. Takada, T. Sasaki, “General Synthesis and Delamination of Highly Crystalline Transition Metal Bearing Layered Double Hydroxides”, *Langmuir*, **23**, 861–867 (2007).

R. Ma, Z. Liu, K. Takada, N. Iyi, Y. Bando, T. Sasaki, “Synthesis and Exfoliation of Co²⁺-Fe³⁺ Layered Double Hydroxides: An Innovative Topochemical Approach”, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 5257–5263 (2007).

・層状コバルト酸化物超伝導体の発見 [担当:物質・材料研究機構]

CoO₂ ナノシートを合成することを目的として γ-Na_{0.7}CoO₂ をソフト化学的に酸化したところ大きく水和膨潤した相が生成し、これがコバルト酸化物系ではじめての超伝導体 (T_c = 4.7K) であることを見いだした。γ-Na_{0.7}CoO₂ では層間の Na⁺イオンを介して負に帯電した CoO₂ 層が強い静電的相互作用で安定化しているため、Na⁺イオンをデインタカレーションするとともに、CoO₂ 層の電荷を低減して膨潤しやすくすることを目的として Br₂ アセトニトリル溶液を作用させた。その結果単層剥離には到らなかったものの、層間距離が 0.55 nm から 0.98 nm に大きく拡大した Na_{0.35}CoO₂·1.35H₂O が生成した。化学分析、リートベルト解析などによりこの層間距離の拡大は層間に水分子が 2 層分導入されたためであり (図4)、これにより隣接した CoO₂ 層間の相互作用が弱まって 2 次元性が高まり、超伝導が発現したものと解釈される。本発見は極めて高い関心を集め (Nature 誌に掲載された本超伝導体の発見を報告した論文の被引用回数は 2003 年～04 年に物理分野で発表された全論文中 2 位にランクされ (Thomson ISI 社, 118 ページ参照) 2007 年 9 月時点で 570 回超。)、超伝導体、強相関係酸化物に関する研究に新たな展開をもたらした。

発見に引き続いて、本超伝導体のCoの価数を詳細に調べることで、超伝導相の生成に関してH⁺イオンのインターカレーションを伴う複雑なレドックスプロセスが関与していることを示すとともに、中性子回折パターンの解析を通じてホスト層、ゲスト種が複合結晶的な乱れを伴う複雑な積層様式を持っていることを明らかにした。

さらには α -NaCoO₂を出発物質に用いて同様の合成プロセスを適用することにより、ABCABCの3層積層モードを持った超伝導体(図4)が得られることも報告した。また国内外の多くのグループと主に物性測定(比熱、XPS, NMR, NQR, μ SRなど)に関して共同研究を行い、本化合物が非従来型の超伝導体であることを明らかにした。

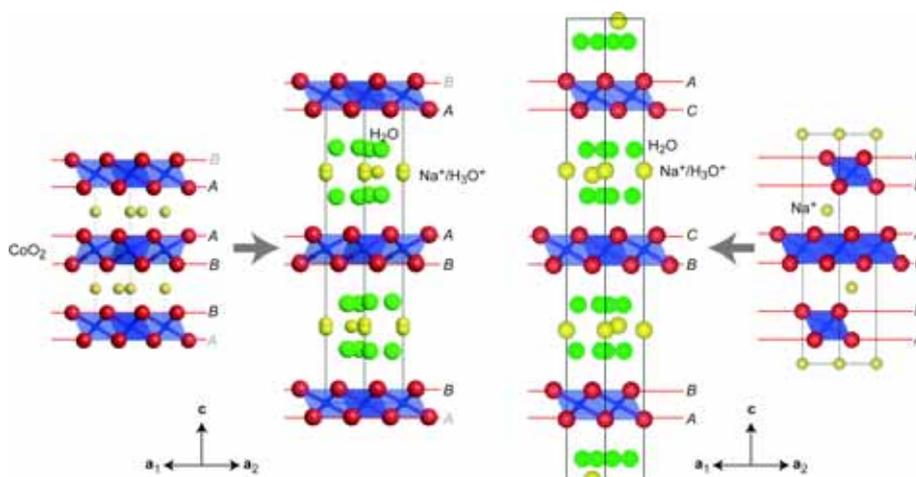


図4 層状コバルト酸化物超伝導体の結晶構造 左半分は γ -Na_{0.7}CoO₂とそれから誘導される超伝導体(2層周期構造)、右半分は α -NaCoO₂とそれから合成した超伝導体(3層周期構造)

[本成果の主要文献]

K. Takada, H. Sakurai, E. Takayama-Muromachi, F. Izumi, R. A. Dilanian, T. Sasaki, "Superconductivity in Two-Dimensional CoO₂ Layer", *Nature*, **422**, 53-55 (2003).

K. Takada, K. Fukuda, M. Osada, I. Nakai, F. Izumi, R. A. Dilanian, K. Kato, M. Takata, H. Sakurai, E. Takayama-Muromachi, T. Sasaki, "Chemical Composition and Crystal Structure of Superconducting Sodium Cobalt Oxide Bilayer-hydrate", *J. Mater. Chem.*, **14**, 1448-1453 (2004.4).

K. Takada, H. Sakurai, E. Takayama-Muromachi, F. Izumi, R. A. Dilanian, T. Sasaki, "A New Superconducting Phase of Sodium Cobalt Oxide", *Adv. Mater.*, **16**, 1901-1905 (2004).

K. Takada, M. Onoda, D. N. Argyriou, Y.-N. Choi, F. Izumi, H. Sakurai, E. Takayama-Muromachi, T. Sasaki, "Ordered and Disordered Aspects of Interlayer Guests in Superconducting Hydrated Sodium Cobalt Oxides", *Chem. Mater.*, **19**, 3519-3526 (2007).

(2) ナノシートの基本特性の解明

ナノシートを2次元機能ブロックとして利用するためには、その特性・構造に関する詳細かつ深い理解が必要不可欠であることから、様々な観点から検討を行った。

・放射光によるナノシートの構造解析法の新規導入と確立 [担当:東京理科大学、物質・材料研究機構]

ナノシートは極薄2次元結晶であるため、X線解析において得られる信号強度が微弱であり、シ

シート法線方向に周期構造をもたないため3次元結晶性物質に適用される通常のX線回折法を適用することが困難である。従って、従来は電子線回折を用いた精度の低い情報や、積層体を用いた構造情報が得られていなかった。我々は、ナノシートが基板上にキャストすると広い試料面積をもつことから、平行性の良い放射光を励起源としてX線を基板にすれすれ入射して全反射させることで、著しく分析感度を高めることができることに着目した。そして、全反射を用いる構造解析法として放射光 in-plane 回折法と全反射蛍光 XAFS 法をナノシートの構造解析に初めて導入した。どちらも平坦な試料すれすれにX線を入射させる手法である。前者はシートにほぼ垂直な格子面で回折させることで、ナノシートの2次元周期構造の情報を得ることができる。放射光用 in-plane 回折装置(巻末装置写真参照)を製作し、つくばの放射光施設 PF に設置し、測定技術を確立させた。

図5(a)にPF BL-3A で測定した、酸化マンガンナノシート単層膜の in-plane 回折パターンを示す。ナノシート本来の単層状態を反映したモノレイヤー膜からでも満足すべき強度で高次の回折線まで検出されていることがわかる。このパターンから求めたナノシートの2次元格子定数は nm 単位で小数点以下4桁の精度で決定することができ、単層剥離により、1%程度シート面積が大きくなっていることがわかった。

一方、全反射蛍光 XAFS 法は単色化した放射光を、全反射臨界角以下で基板上に累積したナノシート単層膜に入射させる。この時、着目する元素の X 線吸収端前後で、入射 X 線のエネルギーを変化させ、試料から発生する蛍光 X 線を多素子 Ge 半導体検出器で測定することにより、蛍光法で X 線吸収(XAFS)スペクトルを測定する方法である(巻末装置写真参照)。その際、放射光 X 線が直線偏光していることを利用して、図5(b)の右に示すようにsおよびp偏光の配置で測定を行うことにより、偏光ベクトルと平行に近い原子間相互作用が選択的に XAFS スペクトルに寄与し、ナノシート面内とシート法線方向の構造情報を分離して得ることができる。図5(b)左に、酸化マンガンナノシート単層膜の s 偏光、p 偏光下全反射蛍光 XAFS スペクトルから抽出した EXAFS 振動のフーリエ変換を示す。第1ピークは、第一配位圏の Mn-O 相互作用に由来する。第2ピークはシート面内にある Mn-Mn 相互作用で、s 偏光では観察されるが、p偏光では面に垂直で EXAFS 振動に寄与しないため観察されない。カーブフィッティング法を用いることで、本法によりナノシートの金属周りの局所構造の情報を高精度で得ることに成功した。

XAFS 法は、吸収原子の酸化数などの化学状態についての知見も得ることもでき、本法によりナノシート化に伴う金属の酸化・還元の情報も明らかにすることができた。本手法を代表的なナノシートである $Ti_{0.91}O_2$ に適用して詳細な構造解析を行った結果、バルク層状結晶からナノシート化に伴い、約4%のシート厚みの増加が起こることを明らかにした。また、後述するように加熱によるアナターゼへの結晶化温度が積層数が減少すると増加する特異的な現象も明らかにできた。さらに、光照射下でも容易に測定できることから、 $Ti_{0.91}O_2$ ナノシートが光誘起親水化反応に伴い、格子長が可逆的に伸縮することを明らかにし、いまだ完全には解明されていない本現象の発現メカニズム

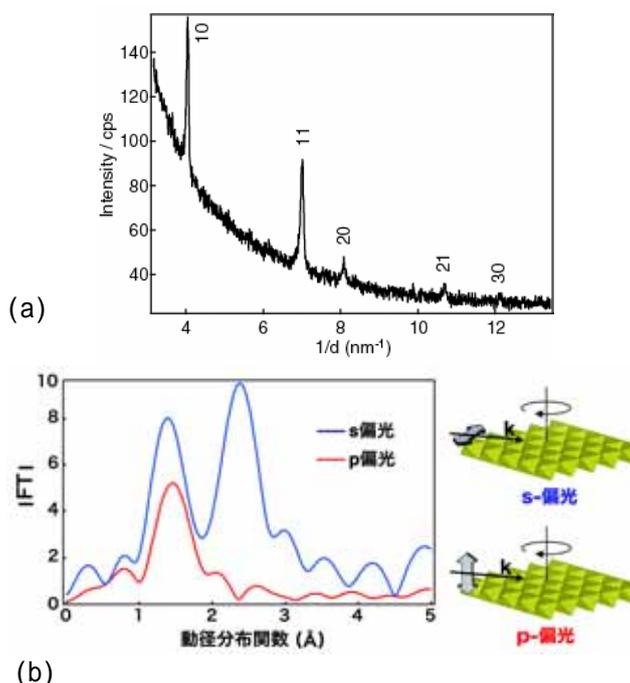


図5 MnO₂ ナノシート単層膜の構造解析(a)in-plane 回折パターン (b)EXAFS 解析より得られた動径構造関数。放射光の偏光特性を利用することで、シート面内の構造情報と垂直な構造情報を分離することができている。

に迫るデータを得ることができた。

以上のようにして、放射光を用いるナノシートの新しい2つの構造解析手法を確立することができた。両手法はすでにルーチン的に利用できるようになっており、当プロジェクトで開発された新規ナノシートの構造解析に用いられ、多くの成果が得られている。

[本成果の主要文献]

K. Fukuda, I. Nakai, C. Oishi, M. Nomura, M. Harada, Y. Ebina, T. Sasaki, “Nanoarchitecture of Semiconductor Titania Nanosheets Revealed by Polarization-Dependent Total Reflection Fluorescence X-ray Absorption Fine Structure”, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 13088-13092 (2004).

K. Fukuda, I. Nakai, Y. Ebina, M. Tanaka, T. Mori, T. Sasaki, “Structure Analysis of Exfoliated Unilamellar Crystallites of Manganese Oxide Nanosheets”, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 17070-17075 (2006).

・ナノシートの化学組成分析 [担当:東京理科大学]

ナノシートの3次元構造解析は、上述のように放射光を利用した全反射偏光蛍光 XAFS 法と in-plane 回折法を用いることで可能となった。一方単一ナノシートの化学組成については、直接分析する方法が確立されていない。そこで、ナノシートの形態を観察しながら組成分析できる手法の開発を進めた。従来ナノシートの形態観察に用いられている AFM では組成分析ができない。極微小試料の形態観察と組成分析に適した手法として、SEM-EDS があり、ナノシートの SEM による形態観察には低加速電圧が適していることがわかった。ところが、電子線励起特性 X 線分析では、0-3keV 程度の低エネルギー領域は特性 X 線の励起効率が良いが、従来の半導体検出器(SSD)の 130eV 程度の分解能では、ナノシートを構成する軽元素の K 線と重元素の L 線、M 線を分離できず、EDS 分析は困難であった。従来の半導体検出器より1桁以上エネルギー分解能の良い検出器を用いることができれば、この問題が解決できる。そこで、10eV レベルのエネルギー分解能をもつ、新開発の TES(超伝導転移端)型カロリメトリ検出器の SEM への導入を行った。その結果、ナノシート積層体について、形態観察と軽元素から重元素までの組成分析が可能であることを実証できた。今後展開されるナノシートを基本単位とする材料化プロセスでは、化学組成の制御は重要な課題であることから、炭素や酸素まで分析できる本分析手法の貢献が期待される。

[本成果の主要文献]

田中啓一, 馬場由香里, 小田原成計, 永田篤士, 中山哲, 中井泉, 本間芳和, 「マイクロカロリメータとその応用」, 顕微鏡, 106-111 (2007).

・酸化チタンナノシートの半導体的特性 [担当:物質・材料研究機構]

交互吸着法を用いて((3)を参照)酸化チタンナノシート多層膜を導電性透明ガラス電極上に形成し、これを作用極として電気化学、光電気化学測定を行った。サイクリックボルタンメトリーからは Li^+ イオンのナノシート間への挿入・脱離に連動して $\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$ の還元・酸化ピークが検出された。これによって生じる電極の光吸収スペクトル変化から伝導帯下端位置およびバンドギャップエネルギーを見積もった。一方本ナノシート電極に紫外光を照射したところ、そのオン・オフに連動して光電流の生成が見られた。その作用スペクトルのプロファイルがナノシートの吸収スペクトルとほぼ一

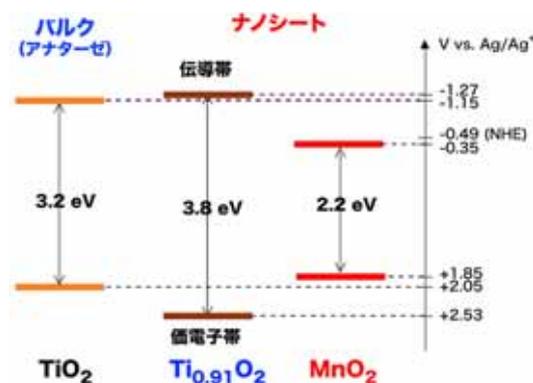


図6 酸化チタンならびに酸化マンガンナノシートのバンド構造

致することより、観測される光電流は半導体であるナノシート由来であることが確認された。光電流が立ち上がるナノシート電極の印加電位から伝導帯下端位置を、作用スペクトルの解析からバンドギャップエネルギーを決定した。その結果分光電気化学データ、光電気化学データともほぼ同じ解析結果を与え、酸化チタンナノシートはバルク酸化チタン(アナターゼ)と比べて伝導帯下端が 0.12 V 負側に、一方価電子帯上端は 0.48 V 正にシフトしており、バンドギャップが 3.2 eV から 3.8 eV に拡大していると結論できた。(図6)。これは(3. 2)の単一ナノシート電子デバイスグループの成果の項に記載する第一原理計算結果とも符合した。以上の知見は酸化チタンナノシートをエネルギー変換素子その他に利用する上で極めて重要なデータとして活用した。

[本成果の主要文献]

N. Sakai, Y. Ebina, K. Takada, T. Sasaki, “Electronic Band Structure for Titania Semiconductor Nanosheets Revealed by Electrochemical and Photoelectrochemical Studies”, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 5851–5858 (2004).

・酸化マンガンナノシートのレドックス特性 [担当:物質・材料研究機構]

酸化マンガンナノシート多層膜の電気化学測定を行った結果、Mn を全て可逆的に3価と4価の間でスイッチできること、これに伴い $64.2 \text{ cm}^2 \text{ C}^{-1}$ という酸化マンガン系材料では最高レベルの効率のエレクトロクロミック効果を示すことを明らかにした。また可視光を照射すると光電流を生成することを見だし、その電位および波長依存性を解析することによってフラットバンド電位、バンドギャップエネルギーを決定した(図6)。遷移金属酸化物の d-d 遷移に基づいた光電流発生はほとんど報告がなく、分子レベルの薄さを持つナノシートの2次元形状が励起電子、正孔対の分離に有効に働いた結果であることが示唆され、ナノシート構造に起因して発現した特異な現象の一つであると考えられる。

[本成果の主要文献]

N. Sakai, Y. Ebina, K. Takada, T. Sasaki, “Photocurrent Generation from Semiconducting Manganese Oxide Nanosheets in Response to Visible Light”, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 9651–9655 (2005).

N. Sakai, Y. Ebina, K. Takada, T. Sasaki, “Electrochromic Films Composed of MnO_2 Nanosheets with Controlled Optical Density and High Coloration Efficiency”, *J. Electrochem. Soc.*, **152**, E384–E389 (2005).

・酸化チタンナノシートの熱的安定性 [担当:物質・材料研究機構、東京理科大学]

酸化チタンナノシートを1層から10層の範囲で累積した高品位多層膜を作製し、これを加熱した際の構造変化について放射光を用いた in-plane XRD、全反射蛍光 XAFS 解析により調べた。その結果、モノレイヤー膜では通常のアナターゼ結晶化温度である 400°C よりずっと高い 800°C 以上にまでナノシート構造が保たれること、累積層数が増加するとともにアナターゼへの転移温度が低下し、5層膜以上ではほぼバルクと同様な挙動を示すことを見いだした(図7)。さらに累積層数が限られた薄膜では生成したアナターゼナノ結晶が基板面に対してc軸配向するという興味深い結果を得た。酸化チタンナノシートの厚さはアナターゼ単位の格子のc軸長と比較して $1/3$ 程度と小さく、そのため Ti と O 原子が2次元に束縛されたナノシートモノレイヤー膜からアナターゼ結晶格子を形成するには、構成原子の激しい熱的活性化が必要となるため、

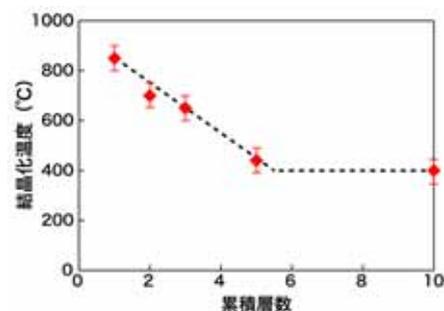


図7 ナノシート累積層数とアナターゼ結晶化温度の関係

高温までアナターゼに転移しないと解釈することができる。ナノシートの累積層数が増大するとTiとO原子の分布が3次元的になっていくため、アナターゼ結晶化温度が徐々にバルクに近づくものと理解できる。一方アナターゼナノ結晶のc軸配向性はナノシートの2次元原子配列がアナターゼのC面内の一部の原子配列と似かよっているため、一種のテンプレートとして働いた結果と考えることができる。以上の現象は2次元ナノ状態からの特異な結晶成長挙動として基礎科学的に興味深いとともに、アナターゼナノ薄膜の簡便な合成法としても重要である。

[本成果の主要文献]

K. Fukuda, Y. Ebina, T. Shibata, T. Aizawa, I. Nakai, T. Sasaki, “Unusual Crystallization Behaviors of Anatase Nanocrystallites from a Molecularly Thin Titania Nanosheets and Its Stacked Forms. Increase in Nucleation Temperature and Oriented Growth”, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 202-209 (2007).

(3) ナノシートの集積化技術の開発

極薄2次元結晶であるナノシートは液媒体中に分散したコロイドであるため、溶液プロセスを活用して高い積層秩序を持った超薄膜を形成できると期待される。またその際に異種物質と複合化できる利点も期待できるため、このようなプロセスにより組成、構造をナノレベルで高度に制御する手法の確立を目指して検討を行った。

・高品位ナノシート超薄膜の合成 [担当:物質・材料研究機構]

ナノシートは電荷を帯びて溶液中に分散しているため、ナノシートと反対電荷を持つポリエレクトロライト(有機高分子電解質)と組み合わせて、それぞれの溶液に基板を浸漬する操作を繰り返すことにより、ナノシートとポリエレクトロライトをレイヤーバイレイヤー累積することができる。我々のグループでは本研究課題開始時までに、この交互吸着法によりナノシートの厚みに相当する1-2 nmを単位として超薄膜を構築する技術を確立していた。しかしながら本手法は「のり」として働くポリエレクトロライトで被覆された基板表面に通常1 μm前後の横サイズを持つナノシートを自由に吸着させるものであるため、ナノシート間の重なりや隙間の発生を抑えることは困難であった。このようなナノシートの横方向の配列制御性の低さは累積を繰り返して多層化した場合、乱れをますます増大させることにつながり、応用展開の上で障害となる懸念があった。そこで本研究では単結晶を剥離して得られる大型ナノシート(通常ナノシートの約100倍)を基板表面に吸着後、超音波処理を施すというプロセスを検討し、このような問題点を克服することに成功した。図8aはこのプロセスを用いて得られた酸化チタンナノシートのモノレイヤー膜のAFM像である。数十μmサイズのナノシートがパッチワークのように基板表面をすき間なく被覆し、原子レベルで平滑な表面を得ることができた。

このような高品位な薄膜を形成する上でキーとなるのは4級アンモニウムイオンを含む溶液中での超音波処理である。4級アンモニウムイオンは層状出発物質を剥離してナノシート化する際に用いる試薬であり、この溶液中にサンプルを浸漬するとナノシートは基板表面のポリエレクトロライトと直接結合した部分を除いて、隣接したナノシートと重なった部分は溶液中に分散していく傾向を持つと考えられる。

この状態の薄膜に超音波を照射するとそのキャビテーション力により、重なった部分のみが選択的にトリミングされ高品位なモノレイヤー膜が形成されると理解することができる。またこの累積手順を繰り返すことにより高い積層秩序を持った多層膜の構築が可能である。この製膜プロセスは

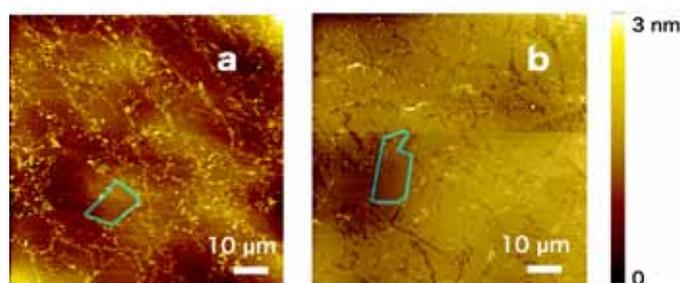


図8 Si ウエハー上に累積した酸化チタンナノシートのモノレイヤー膜 a: 交互吸着法+超音波処理, b: LB 膜法。緑の輪郭は1枚のシートを示す。

後述する高誘電性酸化チタンナノシート膜の合成に適用され、その優れた機能の実現に大きく寄与した。

[本成果の主要文献]

T. Tanaka, K. Fukuda, Y. Ebina, K. Takada, T. Sasaki, “Highly Organized Self-Assembled Monolayer and Multilayer Films of Titania Nanosheets”, *Adv. Mater.*, **16**, 872-875 (2004).

・界面活性剤フリーラングミュア・プロジェクト(LB)膜の合成 [担当:中央大学、物質・材料研究機構]

累積時にナノシートの横方向の配列を制御する作用に乏しい交互吸着法に比べて、LB 膜法では表面圧縮という操作が加わるために、緻密にパックされたナノシート累積が可能となると期待される。通常の LB 膜法ではトラフ内の水面上に両親媒性分子(例えばオクタデシルアンモニウムイオン)のクロロホルム溶液を少量展開し、一定時間経過後に溶媒の蒸発に伴って気液界面に形成される両親媒性分子膜とナノシートが静電的相互作用で結合し集合体が形成されることを利用して製膜するのが一般的であり、粘土鉱物シートなどについて報告がなされていた。これに対して本研究で対象とした 4 級アンモニウムイオンの作用により剥離して得られた酸化チタンナノシートゾルの場合は両親媒性分子を展開しなくてもトラフ内にゾルを入れ、適当な時間静置すると自然にナノシートが気液界面に浮遊してくることが見いだされた。これは 4 級アンモニウムイオンがある程度の界面活性効果を持っているためと考えられる。そのため通常の場合と同様に表面を圧縮し、適切な表面圧に到達させた後、基板を液中よりゆっくり引き上げると、ナノシートを基板上に累積でき、厚さ約 1 nm のナノシートが密にパッキングしたモノレイヤー膜(図8b, 画像解析による被覆率は 96%)が形成できることがわかった。界面活性剤フリーのナノシート膜の製膜法の確立はナノシートの電子デバイス応用などを図る上で有利となる。本プロセスによって形成される多層膜の XRD パターンはナノシート積層構造に由来する 7 次までのシャープな底面反射を示し、その線巾の解析から可干渉長が膜厚にほぼ一致するとともに、歪みは 0.08%と無視できるほど小さなレベルであることが分かった。また 1 次の回折ピークの近傍にはラウエ干渉関数に基づくサテライトピークも観測された。これらの特徴は本薄膜が MBE など気相プロセスによって合成されている人工格子薄膜に匹敵する構造秩序を持つことを示すものである。これまで簡便、低コスト、省エネルギーではあっても、形成される膜質が必ずしも十分ではなかったウェットプロセス製膜技術であっても、ナノシートを用いることにより高度な制御ができることを示した成果である。

[本成果の主要文献]

M. Muramatsu, K. Akatsuka, Y. Ebina, K. Wang, T. Sasaki, T. Ishida, K. Miyake, M. Haga, “Fabrication of Densely Packed Titania Nanosheet Films on Solid Surface by Use of Langmuir-Blodgett Deposition Method without Amphiphilic Additives”, *Langmuir*, **21**, 6590-6595 (2005).

・ナノシートと異種物質との累積・複合化

[担当:物質・材料研究機構、中央大学]

交互吸着法によるナノシートの累積は、通常反対電荷を持つポリエレクトロライトを組み合わせで行われる。この場合のポリエレクトロライトは一種の「のり」またはバインダー的な役割を担っているだけである。適当な機能性物質にこのポリエレクトロライトと同じ働きを持たせることができれば、得られる多層超薄膜にさらなる付加価値を与えることができると期待される。そこで本研究において累積対象物質に合わせて吸着条件(pH、濃度など)を様々に調整することにより、各種金属錯体、クラスターイオン、ナノ粒子、ナノチューブ

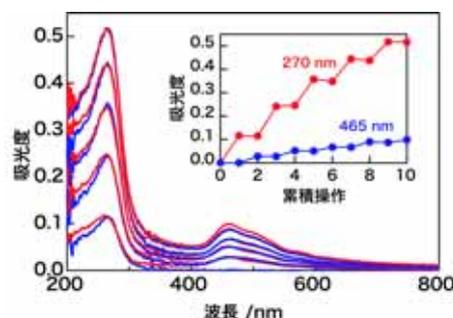


図9 酸化チタンナノシートと Zn ポルフィリン複合膜の形成過程の紫外・可視吸収スペクトル。270 nm, 465 nm はそれぞれナノシートとポルフィリンの吸収バンドピーク。

ブなどと組み合わせてレイヤーバイレイヤー累積が可能であることを示し、多様なナノ組織体薄膜を構築する技術を確立した。例えば AlCl_3 水溶液を加水分解して得られる Al^{13} 核水酸化物イオン(ケギンイオン)と酸化チタンならびに酸化マンガンナノシートと組み合わせてレイヤーバイレイヤー累積できることを見だし、細孔構造を有する超薄膜を合成した。またカチオン性 Ru 金属錯体や Zn ポルフィリンを用いて酸化チタンナノシートを累積し、多層超薄膜を構築した(図9)。得られた薄膜は後述するように、光電変換膜として機能した。

[本成果の主要文献]

Z. S. Wang, Y. Ebina, K. Takada, M. Watanabe, T. Sasaki, “Inorganic Multilayer Assembly of Titania Semiconductor Nanosheets and Ru Complexes”, *Langmuir*, **19**, 9534–9537 (2003).

L. Z. Wang, Y. Ebina, K. Takada, T. Sasaki, “Ultrathin Films and Hollow Shells with Pillared Architectures Fabricated via Layer-by-Layer Self-Assembly of Titania Nanosheets and Aluminum Keggin Ions”, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 4283–4288 (2004).

L. Z. Wang, N. Sakai, Y. Ebina, K. Takada, T. Sasaki, “Inorganic Multilayer Films of Manganese Oxide Nanosheets and Aluminum Polyoxocations: Fabrication, Structure and Electrochemical Behavior”, *Chem. Mater.*, **17**, 1352–1357 (2005).

・ナノシートを用いたナノ形態制御 [担当:物質・材料研究機構]

ナノシートは無機物質でありながら、1 nm 前後の分子レベルの薄さを反映して非常に柔軟な機械的特性を持つ。この特徴を利用すると、ミクロンサイズのポリマービーズ上にナノシートをレイヤーバイレイヤー累積できることがわかった。累積毎にサンプルを遠心分離により溶液から分離する必要があることを除いては、前述のフラットな基板への交互吸着累積手順を適用することができる。その結果ポリマービーズ表面を忠実にナノシートが被覆したコア・シェル粒子を合成でき、さらには加熱処理または紫外光照射によってポリマーを除去すると中空ナノシェルを誘導できることを明らかにした(図10)。その際シェルの厚みは基本的にナノシートの累積層数によってナノレベルで制御することができた。

一方、ナノシートのコロイド溶液にアルカリ金属イオンを含む水溶液を加えてフロキュレーションを誘起させ、生成した羊毛上沈殿を純水中で洗浄するとナノチューブが生成することを見いだした(図10)。最近カーボンナノチューブとグラファイトのように1次元チューブと2次元シートとの関係が注目を集めているが、本成果はナノシートがローリングアップされてナノチューブ化することを示したものであり、基礎的な観点から高い意義がある。

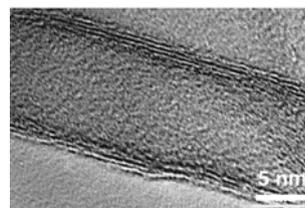
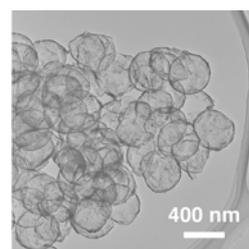


図10 酸化チタンナノシートから合成した中空ナノシェル(上)およびナノチューブ(下)

[本成果の主要文献]

L. Z. Wang, Y. Ebina, K. Takada, T. Sasaki, “Ultrathin Hollow Nanoshells of Manganese Oxide”, *Chem. Commun.*, 1074–1075 (2004).

R. Ma, Y. Bando, T. Sasaki, “Direct Rolling Nanosheets into Nanotubes”, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 2115–2119 (2004).

(4) 光機能性ナノ構造材料の創製

・緻密かつナノレベルで平滑な表面を特徴とする光触媒コーティング膜の開発 [担当:物質・材料研究機構]

上記(1)～(3)を踏まえて酸化チタンナノシート超薄膜を合成するとともに、これを加熱することによりアナターゼナノ結晶が緻密に集合し、極めて平滑な表面を持つ超薄膜を合成した(図11)。さらにこれらの薄膜の光触媒酸化分解特性ならびに光誘起超親水化特性を評価した。前者は気相中の2-プロパノールの分解挙動をガスクロマトグラフィーにより追跡するとともに、薄膜表面に吸着させたメチレンブルーの脱色過程をその光吸収をモニターすることにより調べた。その結果、ナノシート膜、アナターゼナノ結晶膜とも有機物をCO₂まで酸化する能力を有するものの、その分解活性は光触媒用として市販されている従来のアナターゼ膜と比べて低いことがわかった。

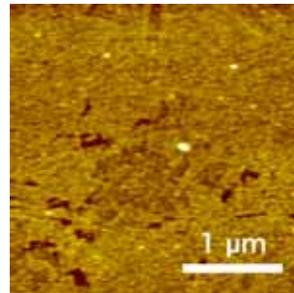


図11 アナターゼ超薄膜のAFM像

一方薄膜上の水滴の接触角の変化をXe灯からの紫外光を照射しながら測定した結果、接触角が5°以下の超親水性状態が実現できることが確認された(図12)。酸化チタンナノシートのモノレイヤー膜は厚さ1nmであるにもかかわらず、ゾル・ゲル法により合成された厚さ240nmのアナターゼ膜と同等の親水化速度を示した。さらにナノシート膜から転換されたアナターゼナノ結晶膜はこれらを大きく上回る高い特性を持つことが明らかになった。このような優れた特性のため、これらの薄膜は高いセルフクリーニング機能を持つコーティング膜として有望であることがわかった。本薄膜はJR東海株式会社光触媒研究グループにより、実用化に向けた検討が進められ、特にアナターゼナノ結晶膜は高いセルフクリーニング機能を示すだけでなく、表面が非常に平滑であるためもともとよごれがつきにくいこと、緻密なナノ結晶が密集しているため非常に硬く耐摩耗性に優れていることが明らかにされた。これを踏まえて本技術の新幹線の窓への応用が検討されている。

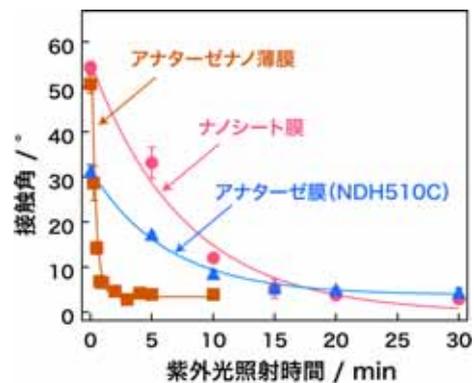


図12 各種酸化チタン薄膜上での水滴接触角の変化。(吸収光子数一定条件下)

[本成果の主要文献]

N. Sakai, K. Fukuda, T. Shibata, Y. Ebina, K. Takada, T. Sasaki, "Photoinduced Hydrophilic Conversion Properties of Titania Nanosheets", *J. Phys. Chem. B*, **110**, 6198-6203 (2006).

T. Shibata, N. Sakai, K. Fukuda, Y. Ebina, T. Sasaki, "Photocatalytic Properties of Titania Nanostructured Films Fabricated from Titania Nanosheets", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **9**, 2413-2420 (2007).

・アナターゼ薄膜の光誘起超親水化特性の高感度化 [担当:東京大学]

光誘起超親水化反応は、光触媒の実利用の上で鍵となる特性の一つである。しかしながらそのメカニズムは未だ確定しておらず、従って反応を効率化するための指針を立てることが困難であった。そこで親水化のメカニズムが「光照射による表面構造変化(表面水酸基の増加)」であるという仮説をもとに、酸化チタンの最表面に注目し検討を行なった。光照射下における酸化チタン単結晶(ル

チル)の表面近傍およびバルクの硬度を微小硬度測定によって調べた結果、バルクでは光照射に関係なく一定値をとるにもかかわらず、表面近傍では超親水化・疎水化変化にもなって、硬度が可逆的に変化することを見出した。また逆にあらかじめ表面に圧縮応力を導入すると、その活性が著しく低下することがわかった。これらの結果の解析から、親水化時には何らかの表面構造変化が起こっており、さらにその変化が正の活性化体積をもつ反応であることが示唆された。このような構造変化の存在は、酸化チタンナノシートをモデル物質に用いた測定によっても確認された(前述(2)参照)。親水化反応が活性化体積を持つ変化であるならば、反応が圧力依存性を示すことが予測される。実際、様々な方向・大きさの応力を導入した酸化チタン薄膜を作製したところ、活性に明確な圧力依存性が確認された(図13)。とくに圧縮応力とは反対の引張応力を導入した場合には活性を向上させることに成功し、超親水化のメカニズムに則した新たな高感度化の手法を提示することに成功した。光照射によって発現した超親水性状態は準安定状態であり、時間の経過によりもとの比較的疎水的な状態へ戻る。この逆反応が、例えば温度などの外部摂動の影響を大きく受け加速または減速することも見出した。これらのことは学術的には超親水化のメカニズムの解明に寄与し、工業的には今後の光触媒薄膜の材料設計に際して重要な知見となりうる。

また、表面構造が物質の濡れ性に大きな影響を与えることに注目し、表面にナノ構造を付与することで、親水化反応時における接触角の変化を大幅に強調することができることを示した。特に、昇華剤とナノ酸化チタン粒子を用いて表面構造を工夫し、付与した表面粗さの間に空気を噛み込ませることにより、単に粗さを付与しただけでは達成不可能な、水接触角が130度にも達する非常に撥水的な状態を酸化チタン膜上で実現することに成功した(図14)。この表面では光照射によって超親水性状態と撥水的な状態を可逆的に制御ことができ、同一表面上での外場による超親水⇔超撥水可逆制御の可能性を示すことに成功した。

[本成果の主要文献]

T. Shibata, H. Irie, K. Hashimoto, "Enhancement of Photoinduced Highly Hydrophilic Conversion on TiO₂ Thin Films by Introducing Tensile Stress" *J. Phys. Chem. B*, **107**, 10696-10698 (2003).

H. Irie, T. S. Ping, T. Shibata, K. Hashimoto, "Reversible Control of Wettability of a TiO₂ Surface by Introducing Surface Roughness" *Electrochem. Solid State Lett.*, **8**, D23-D25 (2005).

・光機能性金属錯体/酸化チタンナノシート多層膜の合成 [担当:中央大学]

様々な酸化・還元電位を持つカチオン性の光機能性錯体を約10種類合成した。これを交互吸着法、LB膜法を組み合わせて基板上に半導体ナノシートとレイヤーバイレイヤー累積することで、

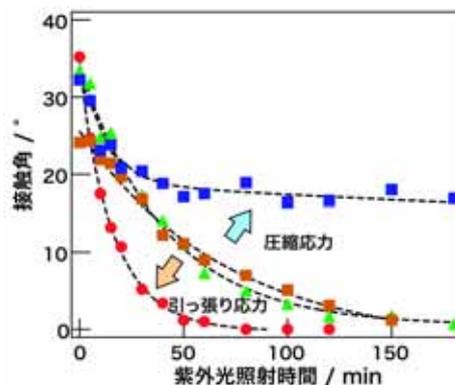


図13 各種応力を導入した酸化チタン薄膜上での水滴接触角の変化。

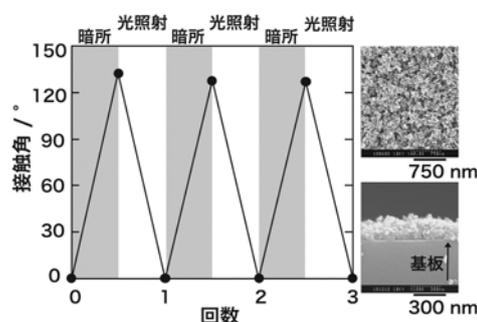


図14 ナノ構造付与アナターゼ薄膜上での可逆濡れ性制御と表面・断面SEM像

様々な多層ナノ薄膜を構築し(図15上)、その光電変換機能を調べたところ色素増感型の光電流生成が起こることが確認された。しかしながら酸化チタンナノシート($\text{Ti}_{0.91}\text{O}_2$)とルテニウム錯体との積層膜では積層数を増加させても光電流に飽和が見られた。この壁を打開するために、発光性ルテニウム錯体を用いて、錯体からナノシートへの電子注入能を消光実験および過渡吸収スペクトルから検討した。その結果、酸化ニオブナノシート($\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$)ではルテニウム錯体からの電子注入が起こりやすいが、酸化チタンナノシート上では注入されにくいことを見出した。この電子注入能の差を利用して、異種ナノシートのエネルギーレベルを考慮した多積層膜を作製した(図15下)。

ITO / $\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ ナノシート / $[\text{Ru}(\text{npm}-\text{bpy})]^{8+}$ / $\text{Ti}_{0.91}\text{O}_2$ ナノシート / $[\text{Ru}(\text{npm}-\text{bpy})]^{8+}$ の構造をもつ4積層膜が高い光電変換効率を示すことがわかった。一方、酸化チタンナノシートと酸化ニオブナノシートを入れ替えると変換効率は 1/5 に減少することがわかった。錯体の励起状態の酸化電位を考慮した異種錯体による組合せを行うと、同種錯体の積層膜に比べて変換効率の向上が見られることも明らかになった。

また、ナノシートは二次元性が高く、厚さ方向ではエネルギーが離散的となる量子効果が働くが、横方向では電子に自由度がありエネルギーは連続となるので、横方向への電流の取り出しは光電変換効率の向上につながると考えられる。ナノシートの固体基板への転写に LB 膜作製法を用いているので、干渉色を観測するのに用いられる LB 膜を利用した階段状累積膜作製を応用した。一層ごとに液に浸す基板の長さを短くして作製する階段状多積層膜の作製法を利用して、ナノシートを各層ごとに結線できるように積層化し、その各層のナノシート間を銀ペーストで固めて薄膜を作製した(図16)。この結果、10 層の積層膜において横方向に取り出さなかった場合に比べて約3倍程度の電流増加が再現性良く観測された。以上、電極基板から縦方向に関しては電位勾配をもたせた電流取り出しが、横方向では二次元性を利用した面内での電流取り出しのための各層への結線方法を考案して、光電変換の効率化をはかることに成功した。以上のような工夫を総合することにより、半導体ナノシート積層膜で 35%の変換効率(=生成電子数/吸収光子数)が得られた。

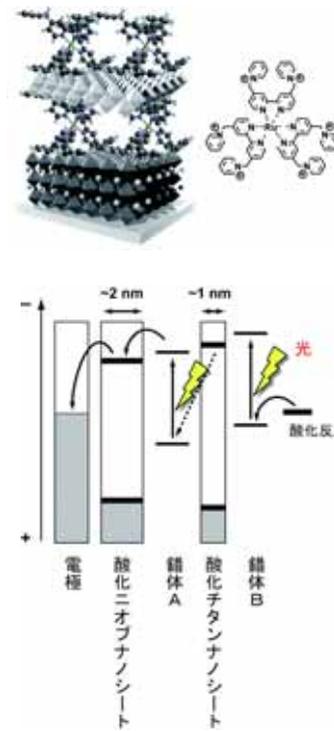


図15 積層型光電変換複合膜の構造および異なる酸化物ナノシートのエネルギー準位に勾配を持たせた概念図

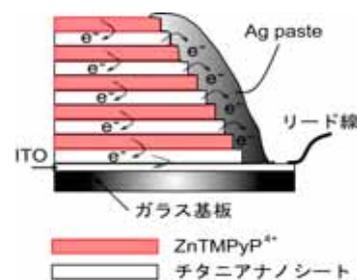


図16 ナノシート面内での光電流取り出しの概念図

・紫外光に応答する新規磁気光学薄膜材料の開発 [担当:物質・材料研究機構]

「(1)新規ナノシートの探索・創製」の項目に記述したように Ti 席の一部を Co, Fe で置換した酸化チタンナノシート $\text{Ti}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$, $\text{Ti}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_2$ を合成し、これらが室温で強磁性を発現することを明らかにした。これらのナノシートをポリエレクトロライト (poly(diallyldimethylammonium chloride) (以下 PDDA)) をバインダーに用いて交互吸着法により10層累積し、厚さ約 10 nm の超薄膜を合成した。得られた透明超薄膜の磁気光学特性を測定したところ、波長 300 nm 付近の紫外光に応答して高い磁気光学効果を示すことを見いだした。またその応答は置換された磁性元素に依存したプロフ

アイルをもち、回転角指数は 10^4 deg cm^{-1} を超える大きな値であった(図17左)。

この2種類のナノシートを様々なシークエンスで累積したヘテロ積層膜を合成したところ、 $(\text{Ti}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2/\text{PDDA})_5/(\text{Ti}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_2/\text{PDDA})_5$ 膜では両者のナノシートからの寄与の和に相当するシグナルを与えたのに対して、 $(\text{Ti}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2/\text{PDDA}/\text{Ti}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_2/\text{PDDA})_5$ 膜の磁気光学性能指数は単一の強磁性ナノシートからなる薄膜と比べて約30倍に増強されることがわかった(図17右)。さらに応答波長も紫外光から可視光領域まで広がることが確認された。この結果は約1nmの距離で隣接している異種ナノシート間に磁氣的相互作用が働くことを暗示しており、ナノシートを超格子的にアSEMBルすることで特性の自在な制御につながる可能性を示唆するものとして大変興味深いデータと考えている。現在光通信には赤外～可視光が用いられているが、大容量・高速情報通信への要求から、将来的に紫外光レーザーやブルーレイで置き換えられていく趨勢にある。しかしながらこのような短波長の光に対応できる磁気光学材料はほとんどなく、ヘテロ累積によって特性が制御できる特徴とあわせて、本ナノシート系材料は次世代シーズとして有望視される(図18)。

本成果は下記論文として発表するとともにプレスリリース(2005.12.19)を行った。現在民間企業との共同研究に発展している。

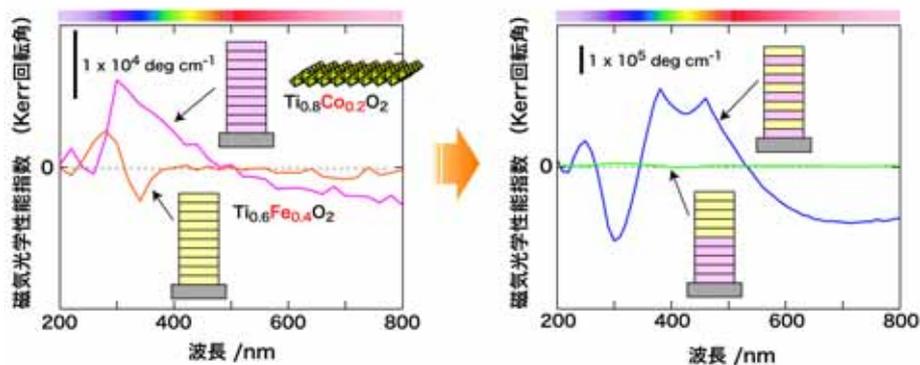


図17 強磁性酸化チタンナノシートの多層超薄膜の磁気光学特性

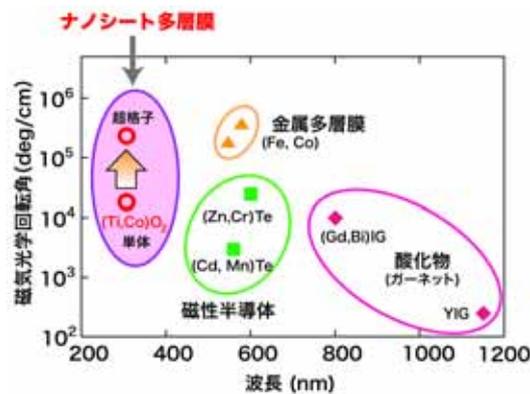


図18 各種磁気光学材料の性能の比較

[本成果の主要文献]

M. Osada, Y. Ebina, K. Takada, T. Sasaki, "Gigantic Magneto-Optical Effects in Multilayer Assemblies of Two-Dimensional Titania Nanosheets", *Adv. Mater.*, **18**, 295-299 (2006).

・高誘電性酸化チタンナノシート薄膜の合成 [担当:物質・材料研究機構]

単結晶サンプルを剥離して得られる数十 μm サイズの大型酸化チタンナノシートを前述の交互吸着法に超音波処理を組み合わせたプロセスによって累積し、高品位多層膜を原子レベルで平滑な表面を持つ SrRuO₃ 電極基板上に形成した。その結果、図19の断面 TEM 像に見られるように、薄膜と基板の間にいわゆる界面反応層 (dead layer) の生成がなく、非常にクリーンな電極界面が

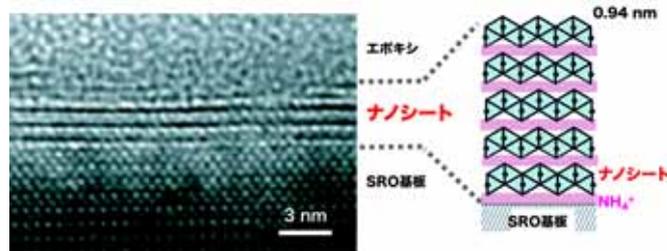


図19 超平滑基板(SrRuO₃)上に形成した酸化チタンナノシート多層膜の断面 TEM 写真

実現できた。得られた薄膜(5-15 層膜)に金上部電極を蒸着し電気的特性を測定した結果、厚さが 4.7-14.1 nm の極薄膜であるにもかかわらず 125 前後の高い比誘電率を有することが明らかとなった。この値はこのような領域の厚みの薄膜材料としては最高レベルの値である(図20)。さらにリーク電流特性を調べた結果、5 層膜で $10^{-7} \text{ A cm}^{-2}$ (1 V 印加時), 10 層膜以上では $10^{-8} \text{ A cm}^{-2}$ 以下という極めて良好な絶縁特性を示すことも明らかになった。以上の特性ならびに室温で製膜可能であるという特徴は本ナノシート薄膜が新しい high-k 材料として高く期待できることを示すものといえる。本成果は下記論文として発表した他、プレスリリース(2006.2.27)を行った。NHK ニュース、新聞各紙によって報道され(119~120 ページ参照)、高い関心を集めた。現在国内外の大手半導体メーカー数社との共同研究に発展している。

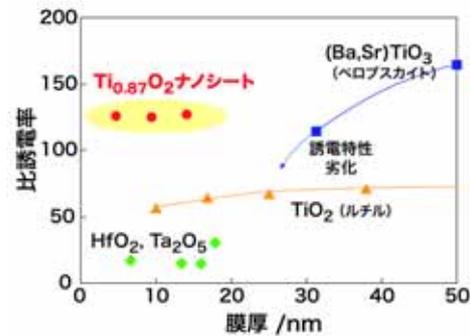


図20 各種薄膜材料の誘電特性の比較

[本成果の主要文献]

M. Osada, Y. Ebina, H. Funakubo, S. Yokoyama, T. Kiguchi, K. Takada, T. Sasaki, “High-*k* Dielectric Nano-Films Fabricated from Titania Nanosheets”, *Adv. Mater.*, **18**, 1023-1027 (2006).

・ナノシートモノレイヤー膜をシード層に利用した結晶配向制御 [担当:物質・材料研究機構]

ナノシートは単結晶に匹敵する高い結晶性を有した2次元原子配列を持つとともに、原子レベルの平滑性を持っている。前述の通り、これらのナノシートを様々な基材表面に隙間なく累積することが可能であり、この上に結晶薄膜を育成するとナノシート膜が究極の薄さを持ったシード層として働いて薄膜のエピタキシャル成長が可能であることを見いだした。図21は Ca₂Nb₃O₁₀ ナノシート上にゾル・ゲル法により SrTiO₃ 結晶膜を(100)配向させた結果を示したものである。ナノシートの種類を変化させることにより、シード層の対称性、格子定数を制御でき

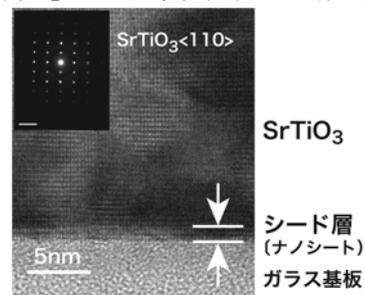


図21 Ca₂Nb₃O₁₀ ナノシート上に成長させた(100)配向 SrTiO₃ 結晶膜

るので、これにフィットする結晶の薄膜を配向成長することが可能である。例えば $\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ ナノシート上では他にアナターゼ結晶の(001)配向膜、 MnO_2 ナノシート上で酸化亜鉛結晶の(001)配向膜を成長できることを確認している。ナノシートは多岐にわたる材料(金属、プラスチックを含む)の上に室温での溶液プロセスによって累積することができることから、本手法は結晶薄膜作製技術の新手法として広く適用できることが期待される。

[本成果の主要文献]

T. Shibata, K. Fukuda, Y. Ebina, T. Kogure, T. Sasaki, “One-nanometer-thick Seed Layer of Unilamellar Nanosheets Promotes Oriented Growth of Oxide Crystal Films”, *Adv. Mater.* in press.

(2)研究成果の今後期待される効果

本研究により様々な物質系で多彩なナノシートを合成するとともに、その固有の極薄2次元構造に基づく新規物性や現象を見いだした。最近グラフェン(グラファイトの単層シート)が特異な物性を示すことが盛んに報告されていることからわかる通り、分子レベルの薄さの2次元物質の持つ物性が測定技術の進歩もあり大きくクローズアップされつつある。本研究で新たに合成したナノシートに関しても明らかにできた物性は一部であり、測定されて(できて)いない特性が多くあるため、興味深い現象、物性が今後さらに見いだされる可能性は高いといえよう。その意味で基礎科学的な発展、展開が大いに期待される。

またナノシートを1 nm精度で精密かつ制御性高く累積する技術を開発することができ、高度なナノ構造制御、設計が可能となった。本技術はウェットプロセスであるがゆえ、有機-金属-セラミックスの広範な物質と複合化が容易にできることから、ナノシートを含めた複数のパーツの特性を協奏的に混成させることによって例えば生体系に似たような高度な機能集積体の構築も可能と考えられ、新しいものづくりツールとしての利用価値も高いと考えられる。

ナノシートをビルディングブロックに用いた機能開発、すなわち高誘電性酸化チタンナノシート膜、紫外光に応答して動作する磁気光学材料、表面が極めて平滑で高い耐摩耗性を持つセルフクリーニングコーティング膜などは、それぞれ電子、情報通信、環境分野に貢献するシーズ的新技术であると期待される。

3.2 単一ナノシート電子デバイス研究グループ: 東京大学大学院、小暮敏博

(1) 研究実施内容及び成果

本グループでは、シリコンデバイスに代わるものとして透明かつ柔軟な薄膜状電子デバイスの開発を目指した。従来この目的のための材料としては、有機分子膜、有機高分子膜あるいは金属錯体膜などが用いられてきた。我々は新しい膜素材として単層剥離する層状無機化合物をとりあげた。具体的には、層状チタン酸化物、層状ニオブ酸化物あるいは粘土鉱物を用い、人工積層により無機ナノシート複合膜を作製し、得られた膜を用いた電子デバイス(分子センサー膜、薄膜ダイオードあるいは薄膜トランジスター等)の製作に応用した。研究の第一段階として、(1)従来有機分子膜の製造に用いられてきたラングミュア・ブロッジェット(LB)法を適用して無機ナノシートを一層の厚さに相当する数 nm の超薄膜として積層・累積する技術を開発した。得られた膜について、各種分析法を用いて表面構造解析を行った。特に酸化ニオブナノシート膜については、高分解能電子顕微鏡による観察によりナノシート1層の原子配列を明らかにすることができた。また酸化チタンナノシートについては、第一原理計算による理論的アプローチによって電子的な性質(バンド構造)を明らかにし、対応する 3 次元物質と比較した。研究の第二段階として、(2)得られた超薄膜試料を用いて単一ナノシート膜の電気・電子物性(誘電率、電気伝導度、光伝導性等)を明らかにした。ナノシートの大きな特徴である表面状態の寄与が光伝導にどのように影響するかを各種雰囲気下での電気伝導測定によって調べた。最終段階として、(3)無機ナノシート膜を用いた気体センサー、電子デバイスの作製を行った。その結果、LB 法によって作製した酸化チタンナノシート積層膜が高温における湿度センサーとして働くことを見出した。さらに、酸化ニオブナノシート積層膜が照射下で n 型半導体として振舞うことを明らかにし、この膜とp型半導体の性質を示す粘土鉱物膜との複合化によりダイオードを作製した。これは、無機ナノシートのみで形成されたヘテロ界面のはじめの例である。

以下に(1)～(3)についての研究成果を述べる。

(1) ナノシートの単一層膜の製造法の確立

・酸化チタンナノシート LB 膜の製造 [担当: 東京大学、防衛大学校]

我々の開発した単一ナノシート LB 膜製造法では、水溶液中に分散した陰電荷を帯びたナノシートを気液界面に展開した陽イオン性単分子膜に吸着させる。この方法によって、各種粘土鉱物ナノシート、酸化チタンナノシート、酸化ニオブナノシート単一層膜の製造、積層化を行うことができた。さらに固体基板に移しとった膜について、その構造を各種分析法(in-plane X 線回折、外部反射赤外法、XPS, AFM, STM, アトムプローブ顕微鏡等)によって解析した。また本プロジェクトの研究過程で、芳賀研究室により陽イオン性単分子膜を用いない膜製造方法が開発されたのでその方法についても検討した。

図22は、LB 法によって金の微小電極上に積層した五チタン酸ナノシート膜を AFM によって観察した表面である。厚さ 1 nm 足らずのナノシートが密に積層していることがわかる。

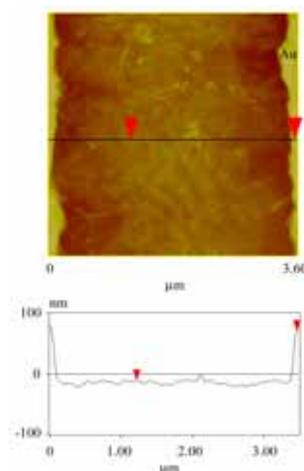


図22 LB 法によって金微小電極上に積層した五チタン酸ナノシート膜の AFM 像

・酸化ニオブナノシート膜の電子顕微鏡観察 [担当: 東京大学]

酸化ニオブナノシートとして層状ペロブスカイト型酸化ニオブ(図23)から得られるペロブスカイト型ナノシートを取り上げた。層間にトリメチルアンモニウム(TMA)イオンを導入し、水中にて単層剥離した(図24)。これを下層液に用いたLB法によってモノレイヤー膜を製造した。図25に累積膜に

ついでに断面高分解能電子顕微鏡 (HRTEM) 観察結果を示す。これによると、約 1.5 nm の厚さのナノシートが積層されていることがわかる。層のコントラストから Ca(II)を中心に Nb(V)をコーナーに配置したペロブスカイト構造に対応することがわかった。酸化チタンナノシートに対しても同様な観察を試みたが、膜が薄く電子線に弱いいため明瞭な HRTEM 像を得ることはできなかった。

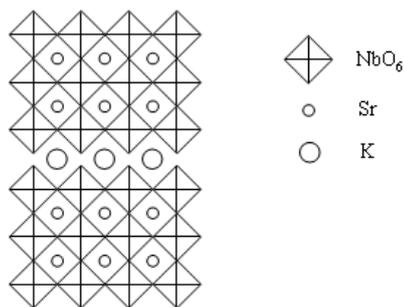


図23 層状ペロブスカイトの結晶構造



図24 剥離した酸化ニオブナノシート(TEM 像)

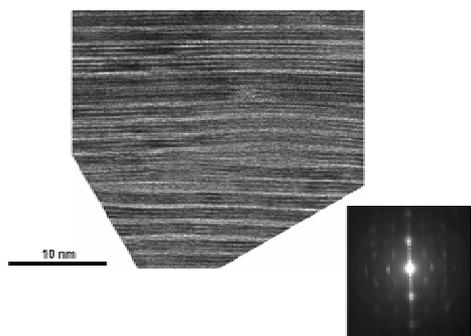


図25 酸化ニオブナノシート累積膜の断面高分解能電子顕微鏡(HRTEM)観察結果

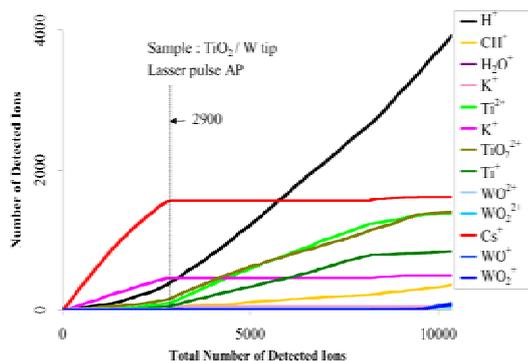


図26 アトムプローブ顕微鏡によるレピドクロサイト型酸化チタンナノシートの元素組成

・ナノシート膜の原子プローブ顕微鏡による分析 [担当:東京大学]

原子プローブ顕微鏡では、微粒子をタングステン金属針に付着させて高電場をかけ、原子を表面からひとつずつはがして元素組成を決めることができる。レピドクロサイト型酸化チタンナノシートにこの方法を適用することで、ナノシート膜の深さ方向の元素分布を得ることができた(図26)。その結果原料にあった Cs イオンがかなりの程度含まれていることがわかった。

[本成果の主要文献]

J. He, H. Sato, P. Yang, A. Yamagishi, "Creation of a Stereoselective Solid Surface by Self-Assembly of a Chiral Metal Complex onto a Nano-thick Clay Film", *Electrochem. Commun.*, **5**, 388-391 (2003).

J. He, H. Sato, P. Yang, A. Yamagishi, "Preparation of a Novel Clay/Metal Complex Hybrid Film and its Catalytic Oxidation to Chiral 1,1'-Binaphthol", *J. Electroanal. Chem.*, **560**, 169-174 (2003).

J. He, P. Yang, H. Sato, Y. Umemura, A. Yamagishi, "Effects of Ag-Photodeposition on Photocurrent of an ITO Electrode Modified by a Hybrid Film of TiO₂ Nanosheets", *J. Electroanal. Chem.*, **566**, 227-233 (2004).

J. He, H. Sato, Y. Umemura, A. Yamagishi, "Sensing of Molecular Chirality on an Electrode Modified with a Clay-Metal Complex Hybrid Film", *J. Phys. Chem. B*, **109**, 4679-4683 (2005).

O. Nishikawa, M. Taniguchi, S. Watanabe, A. Yamagishi, T. Sasaki, "Scanning Atom Probe Study of Dissociation of Organic Molecules on Titanium Oxide" *Jpn. J. Appl. Phys.*, **45**, 1892-1896 (2006).

・ナノシートの電子特性の理論的解明 [担当: 東京大学、高エネルギー加速器研究機構]

酸化チタンナノシートの電子的、力学的性質について擬ポテンシャル法である第一原理計算プログラム"CASTEP"を用いて理論的な解析を行った。その結果、3次元物質と同様なバンド構造を持つこと、結晶方向による異方性が存在することなどを明らかにした。

図27に構造最適化後に得られたバンド構造を示す。バンドギャップは3.15 eVと見積もられ、3次元物質であるルチル(2.28 eV)、アナターゼ(2.67 eV)の計算結果よりも0.4-0.8 eV程度大きいことがわかった。これはナノシート層による量子閉じこめ効果の結果と考えられた。同様な計算を他の酸化チタンナノシート(五チタン酸、四チタン酸)についても行った。その結果、単位格子の増大にともなって3次元物質に近づくことがわかった。また、これらの酸化チタンナノシートについて誘電率の計算を行なったところ、高い誘電率を示すことがわかった。

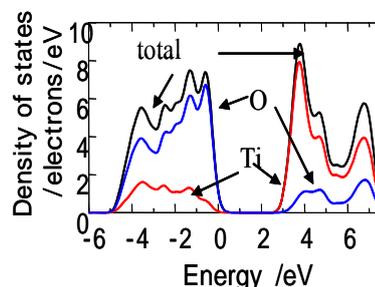


図27 レピドクロサイト型酸化チタンナノシートのバンド構造

・酸化チタンナノシートの電気2色性測定 [担当: 東京大学、高エネルギー加速器研究機構]

酸化チタンナノシートの光吸収における異方性を電気2色性の測定によって確認することができた。電気2色性では、単層剥離した酸化チタンナノシートの水分散液に電場をかけて配向させ、溶

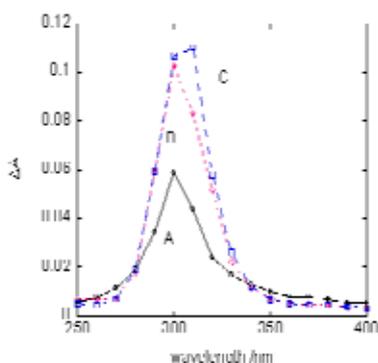


図28 電場方向に偏光したときの電気2色性シグナルの波長依存性、A,B,Cは各種酸化チタンナノシート (A:レピドクロサイト型, B:四チタン酸, C:五チタン酸)

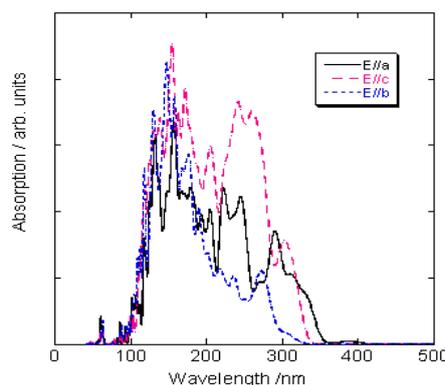


図29 レピドクロサイト型酸化チタンナノシートの吸収の第一原理計算

液の偏向スペクトルによってナノシートの光吸収の異方性を調べる。図28に示すように、紫外域の吸収端において大きな異方性が見られた。この結果は先の理論計算(図29)からの予測とよく一致した。

前述の結果から、酸化チタンナノシートについて第一原理計算を用いて理論的な物質設計予測を行うことが可能であることが分かった。これに基づき、酸化チタンナノシートに磁性、誘電性などの新規な機能を発現させることを目的として、酸化チタンナノシートに遷移金属元素をドーピングした系について理論計算を行った。その結果、3d 遷移金属元素をドーピングすることによって強磁性が発現すること、また、ドーピング量によっては完全スピン偏極強磁性体(ハーフメタル)を実現できることがわかった。

[本成果の主要文献]

H. Sato, K. Ono, T. Sasaki, A. Yamagishi, "First-Principles Study of Two-Dimensional Titanium Dioxides", *J. Phys. Chem. B*, **107**, 9824-9828 (2003).

H. Sato, Y. Hiroe, T. Sasaki, K. Ono, A. Yamagishi, "Electric Dichroism Studies on an Aqueous Dispersion of Unilamellar Titanium Oxides: Optical Anisotropy near the Absorption Edge", *J. Phys. Chem. B*, **108**, 17306-17312 (2004).

(2) 各種無機ナノシート膜の電気特性評価と構造制御

・酸化チタンナノシート LB 膜の電気伝導度測定 [担当: 東京大学]

酸化チタンナノシートについて、LB 法で製造した単一層膜とキャスト法による積層膜について電気伝導度測定を行った。LB 膜法では、オクタデシルアンモニウム(ODAH)イオンとの複合膜を LB 膜として金微小電極上に積層し電気伝導度を測定した。キャスト法では、テトラメチルアンモニウム(TMA)イオンの作用によって剥離した水分散液をガラス基板上にキャスト・乾固し、Al 電極を蒸着して測定した。図30に示すように、単一層膜について室温、空気下で電流-電圧測定を行った結果、

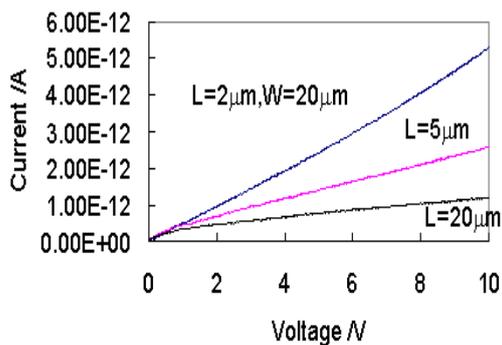


図30 五チタン酸ナノシートLB膜の電気伝導度 Lは電極長さ、Wは電極幅 (産総研ナノテクセンターとの共同研究)

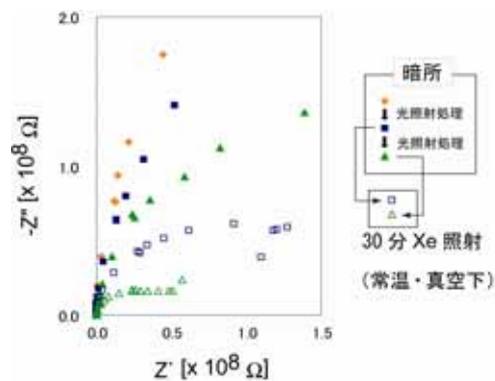


図31 酸化チタンナノシートキャスト膜の電気伝導度 厚さ1 μm、電極2 mm×8 mm (交流インピーダンス測定)

膜はオーミックコンタクトの特性を示し、約 $10^{-9} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ の電気伝導度(半導体性)を示すことがわかった。その後の研究から酸化チタンナノシート膜の伝導度は温度、雰囲気大きく影響されることが示された。従って、ここで見られた半導体性は、酸素や吸着した TMA イオンの影響を含むと考えられる。またナノシート膜は 10^4 V cm^{-1} の電場下でも絶縁破壊を起こさないこともわかった。

図31に大型酸化チタンナノシートのキャスト膜の交流測定の結果を示した。図に示したように、

真空下、暗所ではキャスト膜は大きな抵抗を示す(◆)。キセノンランプにより光照射した後では暗所においてわずかながら抵抗の減少が見られた(■,▲)。さらに光伝導性もわずかながら見られた(□、)。膜の赤外吸収スペクトルにより、このキセノンランプによる光照射処理によって、層間の水分子は減少するが、TMA イオンのメチル基は光分解しないことがわかった。次の段階で、真空下ではなく水蒸気と酸素下で光照射処理すると大きな伝導性を示すようになることがわかった。そこでこの現象を用いて(3)では酸化チタンナノシートキャスト膜の高温水蒸気センサーへの応用を試みた。

[本成果の主要文献]

K. Saruwatari, H. Sato, T. Kogure, T. Wakayama, M. Iitake, K. Akatsuka, M. Haga T.Sasaki, A. Yamagishi, “Humidity-Sensitive Electrical Conductivity of a Langmuir-Blodgett Film of Titania Nanosheets: Surface Modification as Induced by Light Irradiation under Humid Conditions”, *Langmuir*, **22**, 10066-10071 (2006).

・ペロブスカイト型酸化ニオブナノシート膜の電気特性の評価 [担当: 東京大学]

LB 膜法で累積した酸化ニオブナノシート膜について電流-電圧測定をしたところ、暗所では絶縁膜であるが、前もって強い紫外光で照射処理すると光伝導性が現れることを見出した。膜の XRD 解析の結果、光照射によって ODAH⁺が分解し積層構造が崩れて層の接触が起こり光伝導性を示すようになることがわかった。また得られた光伝導は雰囲気の種類によって大きく変わることも見出された。注目すべきことに、同じニオブ酸化物の3次元層状物質ではこのような光伝導性はまったく見られなかった。これより、ナノシートの表面とそれへの気体吸着が膜の光伝導に大きく影響することが結論された。

次に酸化ニオブナノシートのキャスト膜の光伝導性について詳しく調べた。その結果、キャスト膜の吸収端に相当する光(340nm)で照射したところ、光照射後も数十分にわたってゆっくりと減衰するような光伝導性(永続的電気伝導性)が見出された(図32)。

永続電流の値は膜の厚さに反比例して増大することがわかった。この事実より伝導キャリアの生成は膜の外表面で起こっていると結論した。酸素の導入によって電流は迅速に消滅した。比較のために、もとの K 型の層状ペロブスカイト試料をペレット状に成型したもので同様な光照射を行ったが光電流は観測されず、膜の示す永続的光電流は剥離したナノシートに特有の性質であることが明らかになった。類似の永続的光電流は、酸素欠陥の多いペロブスカイト型酸化物に対して見出されている。このことより、我々の見出したキャスト膜での光電流は下に示したスキームで生じるものと推定した。すなわち光照射によって伝導電子 e (free)が生じる。伝導電子が酸素欠陥□にトラップされる。この欠陥は酸素の熱拡散によって膜中を移動する。これにともなってトラップされた伝導電子 e (□)も移動し、これが電流として観測される。酸素欠陥は、剥離過程の酸処理によって生じると推定した(式(5))。

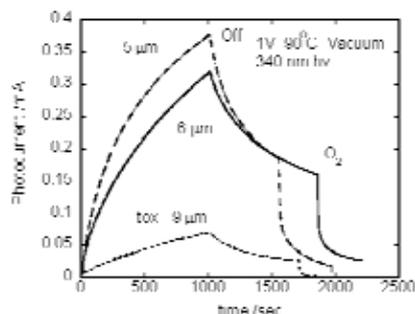
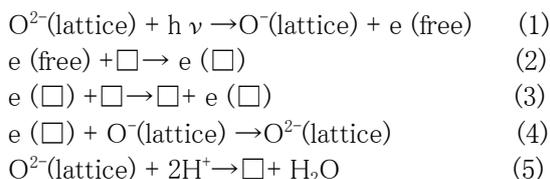


図32 酸化ニオブナノシートの光伝導性 (永続的電気伝導性)

スキーム



[本成果の主要文献]

K. Saruwatari, H. Sato, J. Kameda, A. Yamagishi, K. Domen, "Evidence for the Role of Organic Layers in Photoconductivity of Organic/Inorganic Hybrid Nanosheets as Prepared by Langmuir-Blodgett Methods", *Chem. Commun.*, 1999–2001 (2005).

K. Saruwatari, H. Sato, T. Idei, J. Kameda, A. Yamagishi, A. Takagaki, K. Domen, "Photoconductive Properties of Organic-Inorganic Hybrid Films of Layered Perovskite-Type Niobate", *J. Phys. Chem. B*, **109**, 12410–12416 (2005).

・光触媒性を利用した薄膜中の有機分子分解と配向変化 [担当:防衛大学校]

LB 法による膜形成に酸化チタンの光触媒分解作用を応用した。酸化チタンナノシートと ODAH⁺ からなる多層膜を調製し、水銀ランプからの紫外光を薄膜に照射した(図33)。その結果、薄膜中において ODAH⁺の光分解作用が観測された。赤外スペクトルの変化で ODAH⁺の分解を追跡したところ、擬一次反応で分解が進んでいることがわかった。薄膜中における ODAH⁺の密度が高いと光分解初期に分解速度の遅れが見られた。これは、ODAH⁺の密度が高いと酸素が薄膜中に到達できず酸素ラジカルが発生しないため、分解速度が遅くなったものと解釈した。実際に、窒素気流中で同様の光照射を行っても ODAH⁺の分解は見られなかった。光分解後ではXRD パターンにはピークが観測されず積層構造が崩壊したことがわかった。光分解前には、ナノシート層間で ODAH⁺のアルキル鎖は40–50度の傾きを持って直鎖状に存在し、薄膜の積層構造を保持している。アルキル鎖が光照射により急激に分解するため、積層構造が崩れたものと思われる。

次に酸化チタンナノシートの光誘起親水化現象を利用して、膜中の分子配向を制御しようとした。ナノシート膜に水銀ランプにより光照射したところ、光触媒作用により ODAH⁺の分解・積層構造の乱れが引き起こされた。これと同時に光照射により薄膜表面の親水化が起こる。この性質を利用して親水化-疎水化を利用した光照射による分子配向制御を試みた。上記のハイブリッド薄膜に benzyltrimethylammonium (BzTMA) を導入し光照射したところ、薄膜の親水化は観測されたが分子配向の変化は見られなかった。これは薄膜中の ODAH⁺による疎水性が強すぎるためと考え、水銀ランプからの紫外光を70分間照射して ODAH⁺を部分的に分解した膜を作製した。この試料の光照射による低角入射 s-偏光スペクトルの変化を図34に示した。5分間蛍光灯下に置いたものでは水分子による O-H 吸収が増大するとともに、ODAH⁺由来の C-H 伸縮振動による吸収も増大した。この変化は、薄膜中のアルキル鎖が蛍光灯の光照射

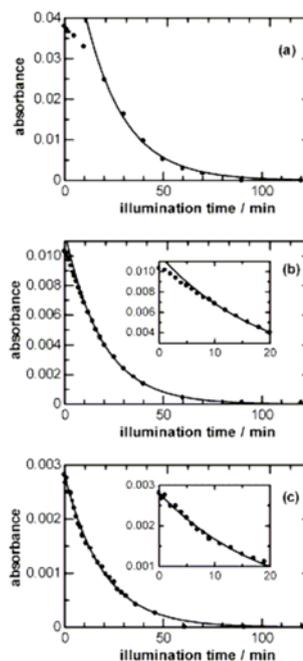


図33 酸化チタンナノシートLB膜の光照射効果 層間の ODAH⁺の赤外吸収(2916 cm⁻¹)の変化 層間の ODAH⁺密度:(a)>(b)>(c)

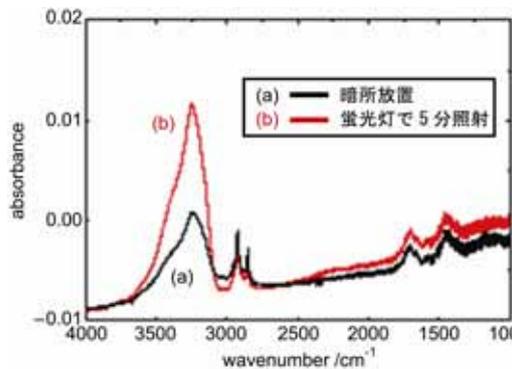


図34 光照射による配向変化

によって薄膜面に対して垂直な方向に立ち上がったことによるものと考えられる。

[本成果の主要文献]

Y. Umemura, “Hybrid Films of a Clay Mineral and an Iron(II) Complex Cation Prepared by a Combined Method of the Langmuir–Blodgett and Self-Assembly Techniques”, *J. Phys. Chem. B*, **106**, 11168–11171 (2002).

Y. Umemura, Y. Onodera, A. Yamagishi, “Layered Structure of Hybrid Films of an Alkylammonium Cation and a Clay Mineral as Prepared by the Langmuir–Blodgett Method”, *Thin Solid Films*, **426**, 216–220 (2003).

Y. Umemura, Y. Einaga, A. Yamagishi, “Formation of a Stable Thin Sheet of Prussian Blue in a Clay–Organic Hybrid Film”, *Mater. Lett.*, **58**, 2472–2475 (2004).

Y. Umemura, E. Shinohara, “Two-dimensional Molecular Ordering of Os(II) Complexes in Organo–Clay Hybrid Ultrathin Films”, *Chem. Commun.*, 1110–1111, (2004).

Y. Umemura, E. Shinohara, “Formation of Langmuir–Blodgett Films of a Clay and a Water–soluble Alkylammonium Cation”, *Langmuir*, **21**, 4520–4525 (2005).

Y. Umemura, E. Shinohara, A. Koura, T. Nishioka, T. Sasaki, “Photocatalytic Decomposition of an Alkylammonium Cation in a Langmuir–Blodgett Film of a Titania Nanosheet”, *Langmuir*, **22**, 3870 – 3877 (2006).

(3) 無機ナノシートを用いたデバイス化の試み

・酸化チタンナノシート LB 膜の高温湿度センサーへの応用 [担当: 東京大学]

酸化チタンナノシート LB 膜の作製を、本プロジェクト芳賀研究室で開発された界面活性剤を用いない方法で行った。AFM 像とデバイス評価装置を用いた電流–電圧測定の結果を示す(図35)。LB 膜に亀裂が入っている試料はほとんど電流が流れなかったが、LB 膜が完全に覆っている試料は安定な電気測定を行うことができた。さらに、この LB 膜が完全に覆っている試料をパッケージ化して、雰囲気制御下で光伝導度測定を行った(図36)。乾燥酸素雰囲気ではほとんど光応答をせず、絶縁体に近いインピーダンスプロットとなった。一方、相対湿度 100%の酸素雰囲気では、交流伝導が測定でき、インピーダンスプロットは高振動数域で半円の一部を示し、低振動数域では直線となった。相対湿度 100%の酸素雰囲気では光応答を示し、Xe ランプの照射時間の増加とともに半円が小さくなり伝導性が上昇した。また、光照射を停止した後に伝導性はさらに上昇し、最も直径の小さいインピーダンスプロットを示した。これは、湿度の高い酸素雰囲気下において酸化チタンナノシートが光照射による親水化現象が起こし、これによって LB 膜上の水の吸着が増加したこ

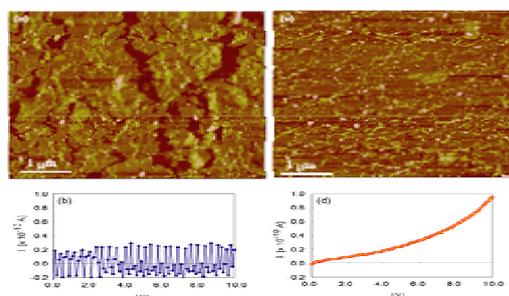


図35 酸化チタンナノシート LB 膜の AFM 像と電気伝導度 (左) 亀裂のある場合; (右) 亀裂のない場合

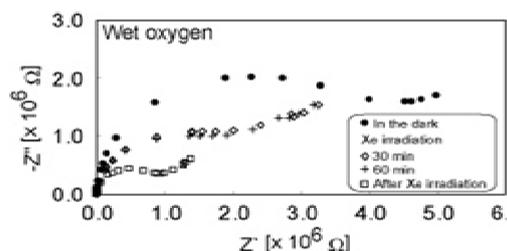


図36 酸化チタンナノシート LB 膜の交流インピーダンス測定

とによって電気伝導性が増加したものと考えることができる。

同様な測定を 100°C でも行った。乾燥空気と水蒸気飽和空気とを交互に置換すると 1 分間以内で 1 桁オーダーの伝導度の変化を迅速に示した(図37)。これより得られた酸化チタンナノシート LB 膜が高温水蒸気センサーとして働くことを確認した。これまでにセラミックを用いた湿度センサーが報告されているが、水の吸着のほとんどない高温で働くものの報告は少なく、今回用いた酸化チタンナノシートがこの方面でも有用な素材であることが明らかになった。

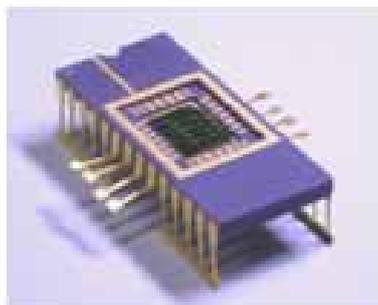
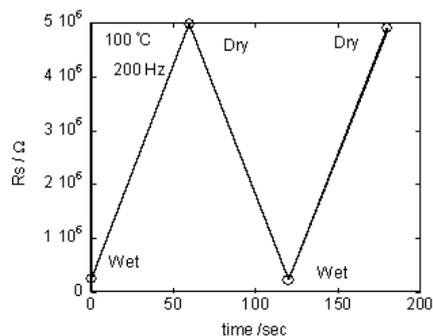


図37(a) パッケージ化された酸化チタンナノシート LB 膜の微小電極



(b) 100°Cにおける湿度による電気抵抗率

[本成果の主要文献]

K. Saruwatari, H. Sato, T. Kogure, T. Wakayama, M. Iitake, K. Akatsuka, M. Haga T.Sasaki, A. Yamagishi, “Humidity-Sensitive Electrical Conductivity of a Langmuir-Blodgett Film of Titania Nanosheets: Surface Modification as Induced by Light Irradiation under Humid Conditions”, *Langmuir*, **22**, 10066-10071 (2006).

J. Yoshida, K. Saruwatari, J. Kameda, H. Sato, A. Yamagishi, L. Sun, M. Corriea, G. Villemure, “Electron Transfer through Clay Monolayer Films Fabricated by the Langmuir-Blodgett Technique”, *Langmuir*, **22**, 9591-9597 (2006).

・無機ナノシート LB 膜修飾電極の光電気化学機能 [担当:防衛大学校、東京大学]

無機ナノシート LB 膜修飾電極の光電気化学機能を調べた。グレッツェル電池では、Ru(II)錯体(N3)の吸着した酸化チタンナノ粒子からなる厚膜(～10 μ m)を電極に用いている。LB 法を利用して調製した酸化チタンナノシートの超薄膜でも、同様にして光電変換素子として動作する可能性がある。アルキルアンモニウムイオンと酸化チタンナノシートからなる超薄膜に紫外光を照射すると、アンモニウムイオンが分解し積層構造が崩壊する。そこで紫外光照射後、薄膜を Ru(II)錯体([Ru(bpy)₃]²⁺)の水溶液に浸し Ru(II)錯体カチオンを吸着させた。この試料に可視光を照射したが光電流はほとんど観測されなかった。これはアンモニウムカチオンの分解にともないナノシートの陽イオン交換容量が低下し、錯体の吸着量が少なくなったためと考えられた。

次に酸化チタンナノシートの懸濁液上にアルキルアンモニウム塩(ODAH⁺Cl⁻)の溶液を展開し、形成された複合膜を ITO 基板に移しとった。得られた薄膜を Ru(II)錯体カチオン([Ru(bpy)₃]²⁺)の含まれる水溶液に浸すと、Ru(II)錯体カチオンが薄膜表面に吸着し、3成分からなる薄膜を調製することができた。この手順により得られた薄膜に可視光を照射したところ、カソード光電流が観測された。その作用スペクトルは Ru(II)錯体の吸収スペクトルと類似しており、錯体カチオンが光電流発生に関与していることを示すものであった。ラセミ体の Ru(II)錯体カチオンを用いた場合、465 nm の光照射により 10 層程度までは層数の増加にともない光電流の値は強くなったが、それ以上に層数を増加しても光電流強度は増加しなかった。一方、光学活性体の Ru(II)錯体カチオンを用いると、少なくとも 20 層までは層数に比例して電流値が増加した(図38)。光電流測定後、XRD パ

ターンを測定したところ、ラセミ体の試料では積層構造を保っていたが、光学活性体の試料では積層構造が壊れていることがわかった。このように光電池機能で初めてキラリティの効果を見出した。

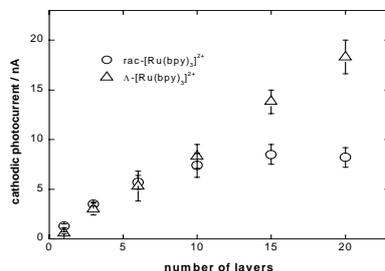


図38 無機ナノシートLB膜修飾電極の光電流の層数依存性:錯体のキラリティ効果

•無機ナノシートを用いた光ダイオードの製作 [担当:お茶の水女子大学、東京大学]

無機ナノシートを用いたダイオードの製作を試みた。この目的のために n 型、p 型半導体性のナノシートを探索した。我々は前述のようにペロブスカイト型酸化ニオブナノシートが光照射下で n 型半導体性を示すことを見出している。一方、亜鉛(II)で置換したスメクタイト型粘土鉱物が酸素雰囲気下で p 型半導体性を示すことがわかった。そこでこれら2種のナノシートのキャスト膜を連結させた膜を製造し、これに金を蒸着してダイオード膜とした。この膜の電気特性を図39に示す。これによると、順方向(亜鉛スメクタイト側が+)の場合と逆方向(酸化ニオブ側が+)の場合で5倍程度の違いで電流の大きさが異なる特性が得られた。これはpn接合から予想される整流特性に一致している。光照射後、酸素雰囲気を止めると膜は絶縁性を示す。したがって光照射、酸素雰囲気のもとで2種のナノシート膜の界面で電子とホール移動が行われていることが結論された。無機ナノシートのみからなるヘテロ界面としては初めての例であると考えている。界面の構造を調べるために高分解能電子顕微鏡によって観察を行った。その結果を図40に示す。これによると、層が密接につながって、ヘテロ界面を形成していることが確認された。

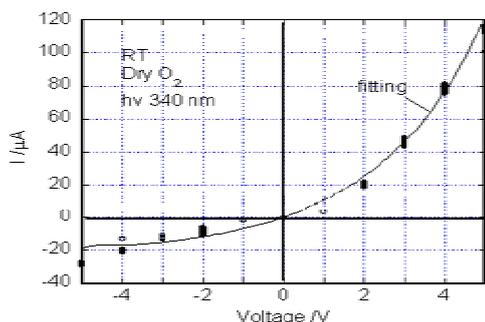


図39 酸化ニオブ・Zn(II)置換スメクタイト複合膜のダイオード特性

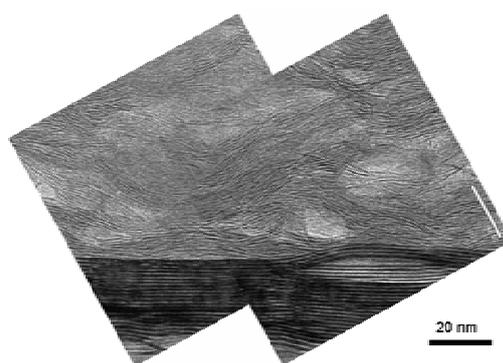


図40 酸化ニオブナノシート膜・Zn(II)置換スメクタイト複合膜の接合界面の電子顕微鏡観察

[本成果の主要文献]

K. Okamoto, H. Sato, K. Saruwatari, K. Tamura, J. Kameda, T. Kogure, Y. Umemura, A. Yamagishi, "Persistent Phenomena in Photocurrent of Niobate Nanosheets", *J. Phys. Chem. C* **111**, 12827-12833 (2007).

(2)研究成果の今後期待される効果

この5年間の研究の結果、酸化ニオブナノシートで電子伝導による永続的光伝導性が表れることを見出し、これにより電子デバイスへの応用への第一歩が得られた。さらに、酸化ニオブナノシートと他の大きいバンドギャップをもつ透明なp型ナノシートを重ねた界面においては、電子、ホールによる空間電荷層が形成され、酸素でダイオード性が現れることを見出した。当初の目的である光によるデバイス化が可能となった。無機ナノシートのみでつくられたヘテロ界面では、はじめての例である。現在までに得られた結果は、異種ナノシートのヘテロ界面を利用したNPN型トランジスタの実現の可能性も示唆している。

我々の無機ナノシートデバイス製造では、すべて溶液からのプロセスであることが大きな特徴となっている。これにより、高真空を用いた従来型のトランジスタ製造と比較して省エネルギー化が期待できる。さらに、このような製造面での特長に加えて、酸化ニオブナノシートにおいて見られたような半導体性は、ナノシート層が無限に伸びた共有結合で形成されていることを考えると、分子性結晶の有機半導体と比較して広範囲の移動度を示すことが予想される。たとえば、今回検討した各種ナノシートの性質から、高い移動度のデバイス(酸化ニオブ)では、高速ロジックデバイスへ展開の可能性が、バンドギャップ大きなナノシート(サポナイト)では、サブスレッシュホールドでの特性が向上できる可能性が、高い電圧耐性をもつナノシート(酸化チタン)では、リーク電流を抑制したデバイスができる可能性がそれぞれ期待される。さらにこれらを組み合わせることによって、低電圧制御による省エネルギー型の電界制御型トランジスタの開発が期待できる。今回用いたサポナイト系ナノシートは地球に存在量が多い元素からなる化合物であり、環境に配慮したデバイスとしても期待できる。

3.3 水分解光触媒研究グループ: (株)豊田中央研究所、福島喜章

(1)研究実施内容及び成果

ナノ階層化した層状酸化物半導体-有機色素の傾斜階層構造による人工光合成系の構築を目標とし、研究目標の達成に向けて、(1)シリカナノ多孔体膜の合成、および機能性有機分子・酵素との複合体の合成と光化学反応の検証、(2)層状チタン酸化物透明薄膜の合成とメチルピオロゲンとの複合体およびナノ細孔シリカ多孔体(MPS)との複合膜による光誘起電荷分離と電気化学特性評価および(3)新規色素による可視光励起反応に関する研究を実施した。

(1)シリカナノ多孔体膜の合成、機能性有機分子・酵素との複合体の合成と光化学反応の検証
[担当: (株)豊田中央研究所]

・シリカナノ多孔体膜の合成

水分解反応では光エネルギーの化学エネルギーへの変換が必要となる。光電変換および化学反応のための触媒には、酸化チタンをはじめとする無機半導体や白金などの貴金属触媒が利用されている。しかし、有機錯体分子や酵素などを組み合わせるハイブリッド系触媒も光反応などの効率向上に有効であると考えた。このようなハイブリッド系を構築するナノ反応場として、豊田中研で開発したナノ細孔を有するシリカ多孔体を利用することを本プロジェクトで提案した。しかし、本プロジェクト開始段階ではこの多孔体は数ミクロンの大きさの不定形であり、半導体ナノシートなどの複合化には適していなかった。そこでナノシートと同様に製膜が可能なシリカナノ多孔体の合成方法をまず検討した。層状あるいは層リボン構造を持つマグネシウムシリケート系粘土鉱物、具体的にはヘクトライト、バーミキュライトおよびセピオライトをシリカ源としたメソ多孔体の合成実験を実施した。米国産ヘクトライト、トルコ産セピオライト、中国産バーミキュライトそれぞれ10gを3M HCl水溶液で90-100°Cで3-5時間処理し、マグネシウム成分を溶解した。この処理により、結晶構造は崩壊したが、それらの形状を保持したシリカ原料が得られた。これらのシリカを従来のシリカメソ多孔体の合成と同様に、1M NaOH水溶液、アルカリ条件下(pH 14)で界面活性剤鋳型分子と反応後 HCl 水溶液の滴下により pH を 8.5 に調節することにより、シリカ/界面活性剤ナノ複合体を合成した。その後、界面活性剤を 550°Cの焼成で除去し、シリカ多孔体を合成した。この多孔体は、その大きさが約0.5 μm の板状であり、2.7 nmの直径の細孔が板面に垂直に蜂の巣状に配列していることが、TEM、XRD、窒素吸着等温線測定により確認された。この方法で合成された板状メソ多孔体微粒子は、電気泳動による膜化、酸化チタンナノシートとの複合化が期待された。

またシリカやシリカゲルでは球状粒子の合成が検討されており、数ミクロンの大きさで粒子径がそろった、いわゆる単分散シリカ球は自己集積により製膜が可能であり、その粒子径が光の波長より充分小さければ透明な集合体を形成することが期待された。しかし、細孔径がナノメートルサイズに揃ったナノ細孔単分散シリカ多孔体の合成に関する報告はなかった。ナノメートルオーダーで細孔を制御するには、界面活性剤のミセルを鋳型とするため、界面活性剤濃度が濃い領域で細孔径が揃った多孔体を得られる。一方、球状シリカの合成においても界面活性剤が用いられ、溶媒と固

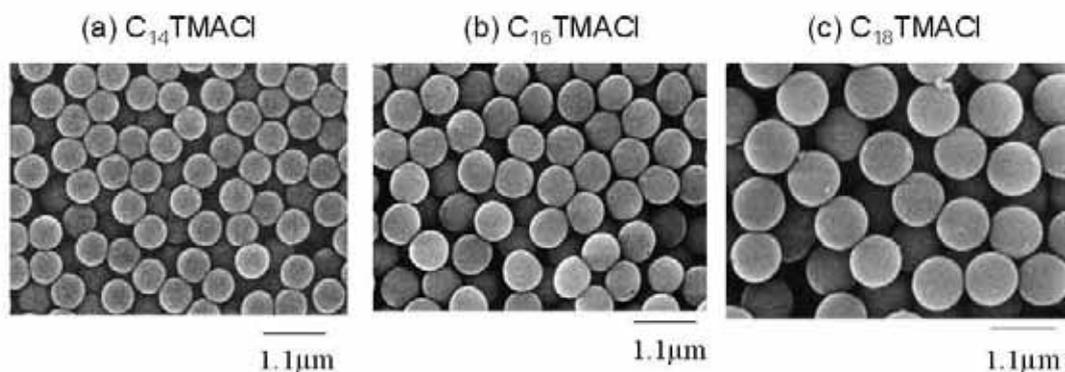
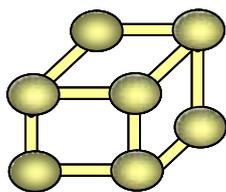
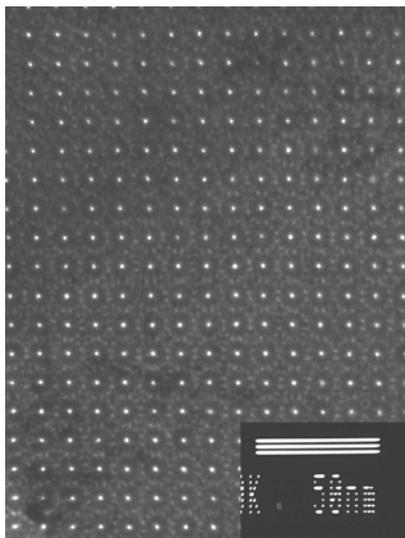


図41 種々の界面活性剤を鋳型として合成した、単分散球状シリカ多孔体のSEM写真



Cubic (Pm3n)

図42 立方対称シリカ多孔体薄膜のTEM

体析出物の界面エネルギーの調整が鍵となるが、この場合は界面活性剤濃度が低いとき球状析出物が得られる傾向がある。この相反する条件が両立する濃度範囲を明確にし、両者が両立した(球状かつ細孔径が揃った)シリカ多孔体の合成に成功した。さらに、粒子径の揃った球にするために、シリカ析出速度を抑える目的で、アルコールなどを溶媒に加えることにより、図41に示したような単分散でかつ細孔径が1から4 nmの範囲でそろったシリカ多孔体の合成に成功した。

さらにシリカ多孔体はゾル・ゲル反応を利用して多孔体前駆体ゾルをスピンコートやディップコートなどの方法で製膜することにより、透明な膜を形成で

きる。早稲田大学小川教授らのグループにより明らかにされている。しかし通常は細孔が膜平面(基板)に平行に形成されるため、光化学反応の複合体には適さない。そこで、細孔が三次元的に成長した立方対称構造を持つ多孔体膜(図42)を合成し、複合体膜合成に利用した。

[本成果の主要文献]

K. Yano, Y. Fukushima, "Particle Size Control of Mono-Dispersed Super-Microporous Silica Spheres", *J. Mater. Chem.*, **13**, 2577-2581 (2003).

・機能的有機分子との複合化

天然クロロフィルがシリカ多孔体を選択吸着する現象を詳細に調べるため、天然色素と無機多孔体あるいはナノシートとの複合体との基礎データを集積した。

種々の溶媒を用いた溶液中でのシリカ多孔体への吸着実験の結果、クロロフィルのシリカ多孔体への吸着特性は、図43に示したように用いる溶媒の極性により整理できることが明らかにされた。比較的疎水的な(比誘電率の低い)ベンゼンのような溶媒を用いた時に、シリカ多孔体を選択吸着することが確認された。クロロフィルはマグネシウムポルフィリンに脂肪酸鎖が結合した構造を持つ。ポルフィリン部分の極性部と脂肪酸の疎水部が溶媒への溶解および溶液中でのシリカへの吸着挙動を左右することをこれらの結果は示唆している。これを再確認するために脂肪酸鎖を持たない Fe-ポルフィリンと、これに脂肪酸を結合した分子のベンゼン中でのシリカ多孔体への吸着等温線を測定した。その結果、脂肪酸鎖で修飾した Fe-ポルフィリンのみがシリカ多孔体を選択吸着した。これらは、色素分子の修飾、溶媒の選択および無機物質の表面特性の制御により、色素分子の吸着/脱離を制御できる可能性を示唆する結果である。

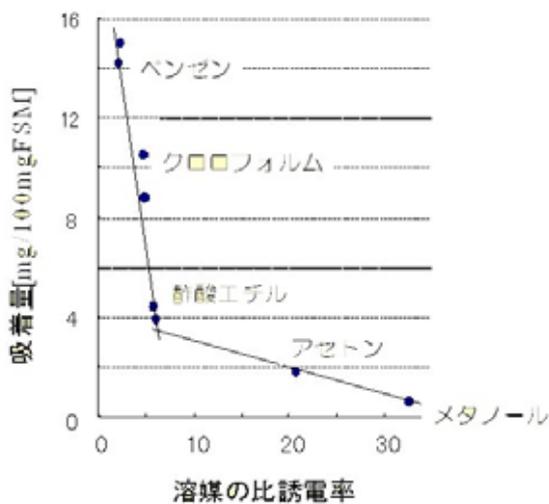


図43 クロロフィルのシリカ多孔体への吸着特性(溶媒の影響)

[本成果の主要文献]

T. Itoh, K. Yano, T. Kajino, S. Itoh, Y. Shibata, H. Mino, R. Miyamoto, Y. Inada, S. Iwai, Y. Fukushima, "Nanoscale Organization of Chlorophyll a in Mesoporous Silica: Efficient Energy Transfer and Stabilized Charge Separation as in Natural Photosynthesis", *J. Phys. Chem. B*, **108**, 13683-13687 (2004).

・ポルフィリン化合物との複合化による機能確認

上記の吸着特性の解析結果に基づき、ポルフィリンにクロロフィル類似の修飾基を結合させ、適切な溶媒を選択することにより、Fe-ポルフィリンやMn-ポルフィリンをシリカ多孔体に選択的に吸着させることに成功した。細孔径が約3 nmのシリカ多孔体にMn-ポルフィリンを吸着した複合体では、過酸化水素分解酵素であるカタラーゼと同様に、過酸化水素分解活性を示した。しかし、細孔径が小さくナノ細孔空間にMn-ポルフィリンが存在しない系では、ポルフィリンは過酸化水素により酸化分解し、カタラーゼ類似活性を示さなかった。この事実はMn-ポルフィリンがナノ細孔内で会合体を形成したことにより、はじめて酵素類似活性を示したことを示唆している。さらにFe-ポルフィリン/シリカ多孔体複合体は、血液中のヘモグロビンやミオグロビン(Fe-ポルフィリンとタンパク質との複合体)と同様に、酸素、CO、NOを選択吸着することが確認された。さらに、細孔中のFe-ポルフィリンに吸着したCOの状態は酵素(ミオグロビン)中のFe-ポルフィリンに吸着したCOの状態に類似していることが図44に示した赤外吸収スペクトル測定により確認された。この結果は図44のモデル図に示したような会合体を形成していることを強く示唆しており、酵素類似分子会合体が細孔径を制御したシリカ多孔体との複合体で実現することをはじめて実証した。

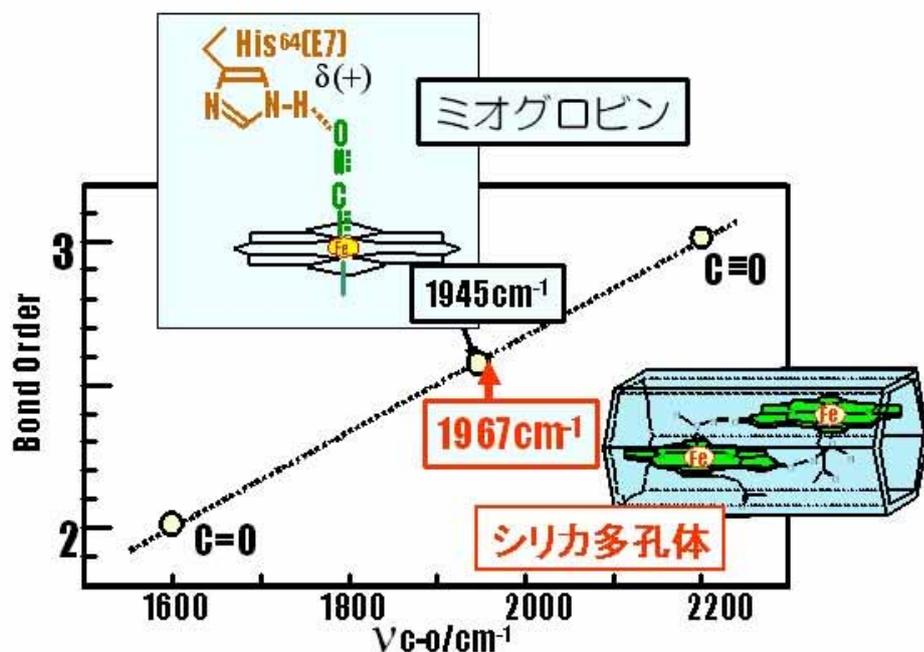


図44 シリカ多孔体および酵素(ミオグロビン)中のFe-ポルフィリンに吸着したCOの赤外吸収波数

[本成果の主要文献]

T. Itoh, K. Yano, T. Kajino, Y. Inada, Y. Fukushima, "Phytol-Modified Heme in Mesoporous Silica: Conjugates as Models of Hemoproteins", *Biotechnol. Bioeng.*, **93**, 476-484 (2006).

・無機触媒・酵素とクロロフィルとの複合化による反応の確認

前述のクロロフィル/シリカ多孔体による水の可視光分解系を展開するため、酵素や金属触媒との複合化と光反応を行った。光合成型反応では水を酸化する酸化末端と水素生成等の還元末端がそれぞれ必要である。シリカ多孔体(MPS)の規則的細孔内にクロロフィルと機能分子を共固定することにより各要素系を構築した。酸化末端は細孔径 2.7 nm の MPS に RuO₂ を含浸担持することにより細孔表面を修飾し、これにクロロフィルを固定した。この粉末を電子受容体として DCPIP (Dichlorophenol Indophenol) を含有する溶液中で可視光を照射したところ、RuO₂ の担持量に応じて DCPIP の還元体が生成した(図45)ことから同時に RuO₂ による水の酸化反応が進行しているものと考えられる。

一方、還元末端としてはクロロフィルと酵素とを共固定させることにより水素生成および NAD (Nicotinamide adenine dinucleotide) の還元系を構築した。酵素固定用に合成した大口径 (8.9nm) シリカ多孔体にクロロフィルとヒドロゲナーゼ(藻類由来)を共固定することにより、メチルビオロゲン(MV)電子伝達剤の存在下、可視光照射により経時的に NADH が生成した(図46)。しかしながら、本反応は脱気下でのみ進行し、酸素により容易に反応が停止してしまった。このことは電子伝達を担う MV が容易に酸素と反応してしまうため、酵素への電子伝達が妨げられたことが原因と考えられた。そこで MV を用いないクロロフィル→酵素の直接電子移動を試みた。細孔内に固定するクロロフィルに対して NAD 還元酵素の固定化量を増やすに従い、MV 共存下に比べ低いものの、MV 非存在下においても NADH が生成した(図46)。

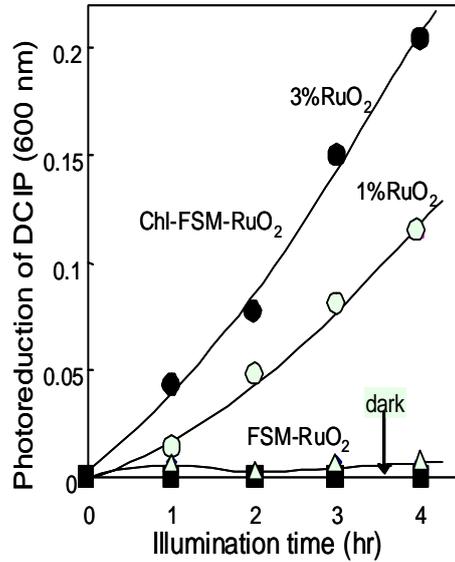


図45 クロロフィル・RuO₂/シリカ多孔体による可視光水分解

Scheme of NADH regeneration

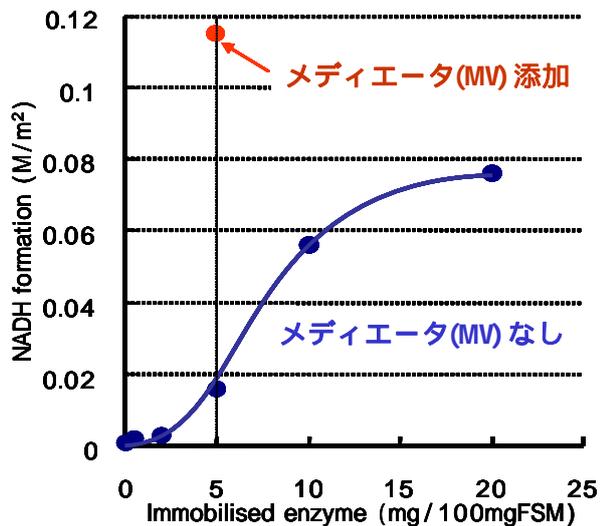
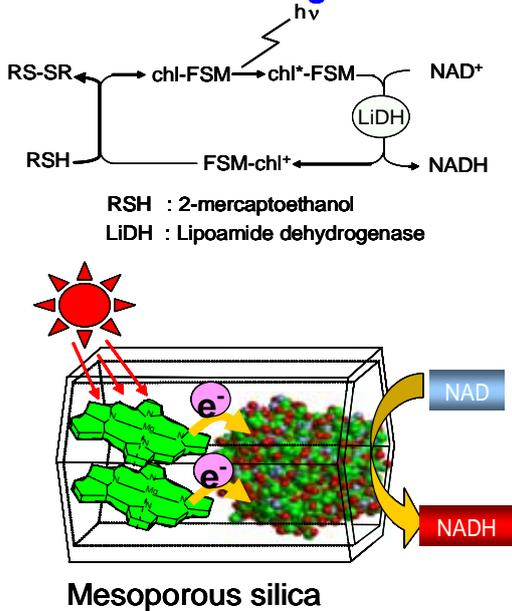


図46 クロロフィルと NADH 生成酵素との複合体モデル(左図)とメディエータ(MV)無添加での NAD の可視光還元活性の酵素量依存性測定結果とメディエータ(MV)添加系との比較(右図)

このことはクロロフィルから酵素への直接電子移動がナノ細孔内で生じていることを示唆するものと考えられ、酸素存在下においても反応が進行することが確認された。このように MPS の細孔を利用することにより、光合成型反応系を構成する酸化末端と還元末端を構築した。

(2) 層状チタン酸化物透明薄膜の作成とメチルビオロゲンとの複合体およびナノ細孔シリカ多孔体 (MPS) との複合膜による光誘起電荷分離と電気化学特性評価 [担当: 名古屋大学]

・酸化チタンナノシート膜の合成とメチルビオロゲン (MV) との複合化

通常の金属酸化物半導体は、粒径数マイクロメートルの粒子として存在するため、基板などに膜化させると白濁し、光反応に用いることは困難であった。一方、単層剥離した無機ナノシートは、ナノメートル程度の厚みのシートとして存在するため、透明薄膜化が可能であると考えられた。そこで酸化チタンナノシート (TNS) の透明薄膜作成法として、電気泳動法を用いたところ、ITO などの透明電極基板上に透明かつ均質なナノシートの積層薄膜を形成できることを見出した。種々の添加剤を検討したところ、ポリビニルアルコール (PVA) を用いることで、膜の透明性および基板との密着性が向上することが判明した。この透明薄膜を、電子受容体であるメチルビオロゲン (MV²⁺) 溶液に浸漬すると、ナノシート層間に MV²⁺ 分子が挿入され、TNS/MV²⁺ 複合体が形成できた。更に、TNS/MV²⁺ に紫外光を照射すると、MV²⁺ の一電子還元体の生成が確認でき、当ナノシート薄膜が光触媒活性を有することが明らかとなった (図47)。更に興味深いことに、大気中では非常に不安定な MV²⁺ の還元体の寿命が、TNS 層間では 20 倍程度も長くなり、水分解触媒として有望な複合膜を得ることが可能となった。

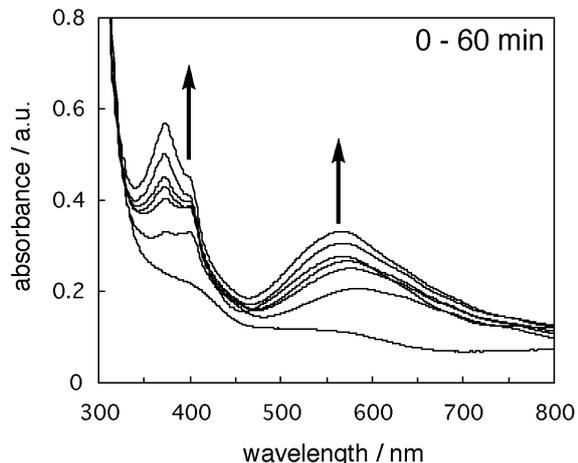


図47 紫外光照射に伴う TNS/MV²⁺ 複合体の吸収スペクトル変化

[本成果の主要文献]

T. Yui, Y. Mori, T. Tsuchino, T. Itoh, T. Hattori, Y. Fukushima, K. Takagi, "Synthesis of Photofunctional Titania Nanosheets by Electrophoretic Deposition", *Chem. Mater.*, **17**, 206-211 (2005).

・積層型有機-無機ハイブリッド膜 [(TNS-MV²⁺)/(MPS-TMPyP)] の作成

傾斜的な酸化還元系を構築すべく、2種類の無機ナノ構造体の積層と、2種類の有機分子の選択的分離配置について検討を行った。無機ナノ構造体として、TNSとMPSを、有機物として良好な電子受容能を有する MV²⁺ と良好な可視光吸収特性を有するカチオン性ポルフィリン (TMPyP) を選択し、積層複合膜 [(TNS-MV²⁺)/(MPS-TMPyP)] の構築を試みた (図48)。一般に、MPS はその細孔サイズに適合した分子種しか取り込むことができない。また、TNS 積層層はポルフィリンなどの大型分子を取り込むことが困難である。従って無機物

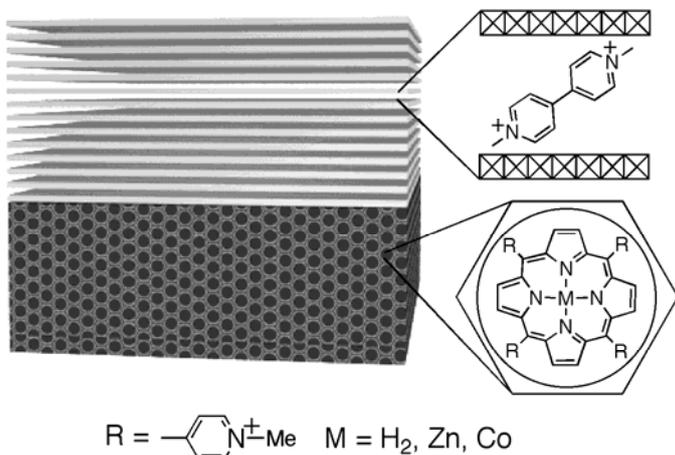


図48 (TNS-MV²⁺)/(MPS-TMPyP) 複合膜の構造

および有機物の特性を選択することで、 MV^{2+} とTMPyPそれぞれが独立配置できることが期待される。 $(TNS-MV^{2+})/(MPS-TMPyP)$ 複合膜の合成は、次の手法で行った。ガラス基板の上に焼成したMPS基板をTMPyP溶液に浸漬することで、MPS-TMPyP複合膜を作製、その後、TNS分散液をMPS-TMPyP複合膜上にキャスト、これを MV^{2+} 溶液に浸漬することで、目的の複合膜を得た。X線回折、吸収スペクトル測定、断面顕微鏡観察、原子分布測定などの複合的な解析から、TMPyPはMPS細孔内のみに、 MV^{2+} はTNS層間のみにそれぞれ存在していると結論した。このように、二種類の無機ナノ構造体を積層し、有機物を分離配置した例は極めて稀であり、新規構造を有する機能性ナノ構造体として大変興味深い。

・ $(TNS-MV^{2+})/(MPS-TMPyP)$ 複合膜における光誘起電荷分離

$(TNS-MV^{2+})/(MPS-TMPyP)$ 複合膜に、紫外光照射を行うと、前述のTNS- MV^{2+} 複合膜と同様に、 MV^{2+} の一電子還元体の特徴的な吸収が観測された。一方、光照射前に観測されたTMPyPの特性吸収帯が消失することが観測された(図49)。一連の吸収スペクトル変化は等吸収点を有しており、 MV^{2+} の還元と、TMPyPの変化が共役している可能性が示唆された。TMPyPの詳細なスペクトル解析、レーザー閃光分解スペクトル測定、および中心にコバルトを有するCoTMPyPを用いた電子スピン共鳴測定から、 $(TNS-MV^{2+})/(MPS-TMPyP)$ 複合膜内のTMPyP分子は酸化反応を受けている可能性が高いことが分かった。さらに、 $(TNS-MV^{2+})/(MPS-TMPyP)$ の界面を絶縁性の高分子で修飾した場合、 MV^{2+} の還元反応しか生じないのに対し、導電性の金で修飾すると MV^{2+} の還元とTMPyPの酸化が進行したことから、両者の反応は共役していると結論付け、反応メカニズムを以下のように推定した。

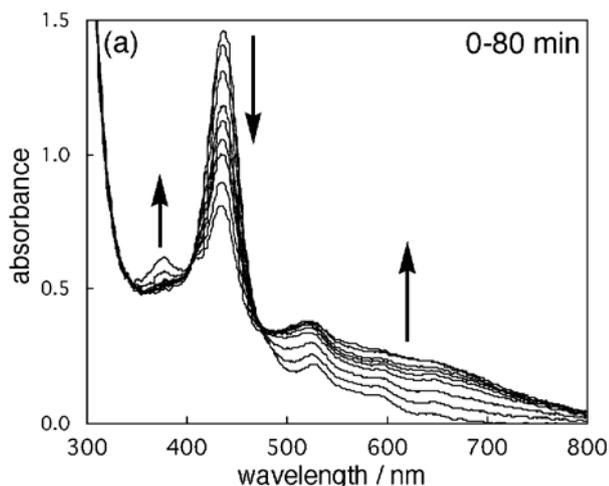
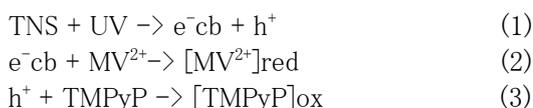


図49 紫外光照射に伴う、 $(TNS-MV^{2+})/(MPS-TMPyP)$ 複合膜の吸収スペクトル変化。 MV^{2+} の一電子還元体の生成と、TMPyPの消失が確認できる。



ここで、 e^-_{cb} , h^+ , $[MV^{2+}]_{red}$, $[TMPyP]_{ox}$ はそれぞれ、TNSの伝導帯電子、正孔、 MV^{2+} 一電子還元体、TMPyP酸化体を示す。光照射に伴い、 MV^{2+} が還元反応をTMPyPが酸化反応を受けることは、TNSとMPSという異種複合界面で電子移動が生じ、 MV^{2+} とTMPyPの間で電荷分離反応が生じていることを示す。このような積層膜内部での光誘起電子移動反応は極めて珍しい。

[本成果の主要文献]

T. Yui, T. Tsuchino, T. Itoh, M. Ogawa, Y. Fukushima, K. Takagi, "Photoinduced One-Electron Reduction of MV^{2+} in Titania Nanosheets Using Porphyrin in Mesoporous Silica Thin Films", *Langmuir*, **21**, 2644-2646 (2005).

・色素増感による電荷分離

前述の検討では、複合体に紫外光を照射し、TNSの直接励起による電荷分離反応を観測した

が、可視光で同様の反応を誘起するには、色素に光を照射する、いわゆる色素増感反応を行う必要がある。(TNS-MV²⁺)/(MPS-TMPyP)膜中の TMPyP 分子に可視光を照射したが、反応は全く進行しなかった。量子効果のため TNS の伝導帯準位は、酸化チタン微粒子よりも高い位置に存在するため、励起された電子は TMPyP の LUMO から TNS へ移動することができないと結論付けた。増感反応を生じさせるため、LUMO 準位の高い CoTMPyP, ZnTMPyP を芳賀教授からの提供を受け本反応系に導入したところ、可視光照射に伴う、MV²⁺の還元と金属ポルフィリンの酸化が同時に観測された。しかし、ポルフィリン類の3重項量子収率が極めて高いため、可視光による一連の反応の効率は極めて低かった。そこで、LUMO 準位が高く3重項量子収率の低い、新規色素の合成および伝導帯準位の低いナノシートの探索の両面から、可視光応答性の効率化を検討した。

[本成果の主要文献]

T. Yui, T. Tsuchino, K. Akatsuka, A. Yamauchi, Y. Kobayashi, T. Hattori, M. Haga, K. Takagi, “Visible Light-Induced Electron Transfers in Titania Nanosheet and Mesoporous Silica Integrated Films”, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **79**, 386-396 (2006).

・単分散球状メソポーラスシリカの合成、複合膜の合成および光誘起電荷分離の観測

上記検討で明らかになった無機-無機複合界面での電子移動・電荷分離反応の一般性を探るため、単分散球状メソポーラスシリカ(s-MPS)を用いた。s-MPS は粉体でありながら、粒子径が極めてそろった球状をしているため、薄膜 MPS とは異なり焼成工程なしで、透明薄膜化することが可能である。そのため、これまで困難であった(TNS-MV²⁺)と(MPS-TMPyP)の積層順番を変えることが可能となった。(s-MPS-TMPyP)上に(TNS-MV²⁺)を積層した(TNS-MV²⁺)/(s-MPS-TMPyP)複合体と、積層順を逆にした(s-MPS-TMPyP)/(TNS-MV²⁺)の二種類の複合膜を合成し、その光反応特性を比較した。(TNS-MV²⁺)/(s-MPS-TMPyP)積層膜では、上記検討と同様の光誘起電荷分離挙動を示したが、(s-MPS-TMPyP)/(TNS-MV²⁺)では、MV²⁺の一電子還元体のみが確認され、TMPyP の反応は認められなかった。両者の相違を明らかにするため、SEM 測定を行ったところ(s-MPS-TMPyP)/(TNS-MV²⁺)では、平滑な(TNS-MV²⁺)表面に球状のs-MPS が乗っているのに対し、(TNS-MV²⁺)/(s-MPS-TMPyP)ではs-MPS 表面を(TNS-MV²⁺)が均一に被覆していることが明らかになった(図50)。さらに、光電荷分離が観測されなかった(s-MPS-TMPyP)/(TNS-MV²⁺)の表面に、導電性の金薄膜を蒸着したところでは、電荷分離反応が観測された。これらの結果は、s-MPS と TNS との接触状態・接触面積の相違により、光反応性が大きく異なることを示しており、今後の反応系設計に重要な指針を与える。

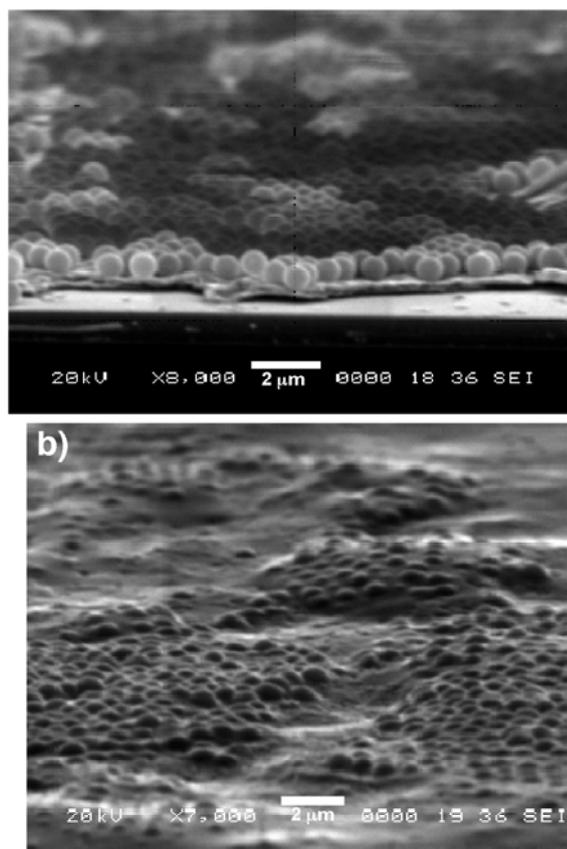


図50 上:(s-MPS-TMPyP)/(TNS-MV²⁺)複合膜と、下:(TNS-MV²⁺)/(s-MPS-TMPyP)複合膜のSEM像

[本成果の主要文献]

T. Yui, Y. Kobayashi, Y. Yamada, T. Tsuchino, K. Yano, T. Kajino, Y. Fukushima, T. Torimoto, H. Inoue, K. Takagi, "Photochemical Electron Transfer through the Interface of Hybrid Films of Titania Nano-Sheet and Mono-Dispersed Spherical Mesoporous Silica Particles", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **8**, 4585-4590 (2006).

・長寿命電荷分離の観測

溶液中の電荷分離状態は非常に短寿命であり、一般的には数マイクロ秒以下である。一方、天然の光合成では、光誘起電荷分離状態の寿命が1秒以上と長く、このような長寿命な電荷分離状態が水の可視光分解を実現している。上記検討で観測された電荷分離状態の膜を、暗所に静置したところ、 MV^{2+} 還元体の消失と、TMPyPの再生が確認され、一連の反応は繰り返し可能であった(図51)。これらの結果は、光照射に伴い観測された $[MV^{2+}]_{red}$ と $[TMPyP]_{ox}$ が不可逆な分解反応をしているのではなく可逆な状態で保持されている、すなわち光触媒的な反応をしたことを示している。一般に、電荷分離状態にある反応中間体は化学的に活性であり容易に分解してしまうため、反応中間体が可逆かつ安定な状態で観測される例は極めて珍しい。さらにこれらの電荷分離状態の寿命は非常に長く、空气中で25分以上、脱気状態では数日であり、天然光合成を遙かにしのぐ寿命であった。一方人為的な化学反応で観測された電荷分離状態の寿命は、最長で数時間と我々が観測した寿命よりも長い系が報告されている。しかし、報告されている人工系で長寿命の電荷分離系を保持するには、脱気や液体窒素による凍結などを必要とするのに対し、当電荷分離系は室温下と非常に穏和な条件でも長寿命の電荷分離系を保持出来る点で大変興味深い。

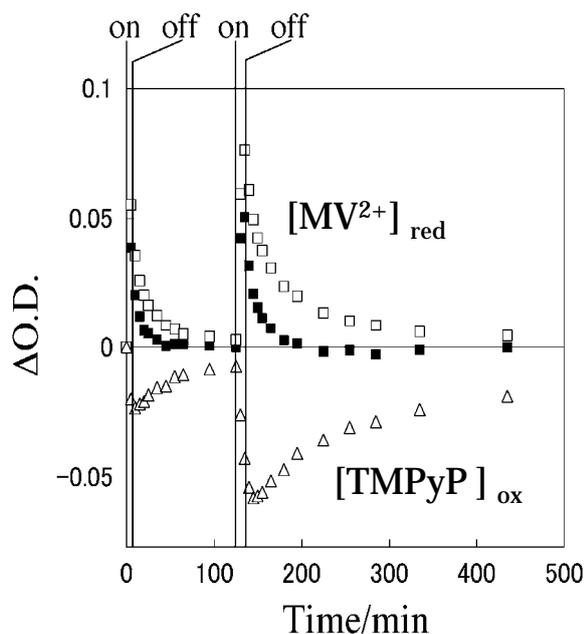


図51 (TNS- MV^{2+})/(MPS-TMPyP)膜で観測される光誘起電荷分離状態 $[MV^{2+}]_{red}/[TMPyP]_{ox}$ の生成と消失。非常に長い電荷分離状態が、可逆的に生成する。

[本成果の特許出願]

発明者: 山田登、福嶋喜章、梶野勉、由井樹人、高木克彦

発明の名称: 「固体層型コンデンサ」

特許公開番号: 特許公開: 2006-310380

・複合膜の電気化学的測定

一連の特異的な電荷分離反応のメカニズムを明らかにするため、電気化学的手法から観測を行った。(TNS- MV^{2+})膜と(MPS-TMPyP)膜をフッ素ドープした酸化スズ(FTO)電極上に積層したFTO/(MPS-TMPyP)/(TNS- MV^{2+})電極を作製し、MPS/TNS界面における紫外光誘起電子移動を*in-situ*分光電気化学測定により評価した。水溶液中で $-0.4V$ (vs. Ag/AgCl (sat. KCl))または $+0.3V$ (いずれもTMPyPのLUMOよりも正)を電極上に印加し紫外光照射したところ、どちらも約800 nm厚の(MPS-TMPyP)膜を介したTNSの紫外光励起に由来するアノード光電流が確認された。またTMPyPを担持していないMPSを用いた場合と比較したところ、約10倍のアノード光電流が確認され、MPS内のTMPyPが電子伝達に寄与していることが確認された。しかしながら、水溶液中でのTNS/MPS界面における光誘起電荷分離は、空気および真空中とは異なりTNSからTMPyPへ

の電子移動が中心であり、プロトン付加を伴う TMPyP の二電子還元反応が支配的な反応であることが示唆された。そこで(i)プロトンを含まない溶媒系、(ii) 電気化学的に TNS の励起電子を捕捉する系、についてそれぞれ詳細に検討を行った。

(i) アセトニトリル(非プロトン性溶媒)系

アセトニトリル中では、プロトン付加を伴う TMPyP の二電子および多電子還元反応は -0.6V より正の電位範囲では観測されない。この系に -0.4V の電場を印加して紫外光照射したところ、カソード光電流が観測されるとともに、 MV^{2+} の一電子還元反応および TMPyP の酸化反応による吸収スペクトル変化が同時に観測された(図52(i))。これは紫外光励起により TNS 内に生じた励起電子をメチルビオロゲンが、また正孔を MPS 内の TMPyP がそれぞれ捕捉し、さらに(MPS-TMPyP)膜内の酸化された TMPyP を介して FTO 電極上にカソード(光)電流が生じたという機構で説明される。このようにプロトンが存在しない系では、(MPS-TMPyP)/(TNS- MV^{2+})膜界面において効率よく電荷分離することが明らかとなった。

(ii) 電気化学的に TNS の励起電子を捕捉する系 ー積層順を逆にした膜の検討ー

紫外光照射により生じた TNS 内の励起電子を電気化学的に速やかに捕捉するため、積層順を変更した FTO/TNS/(MPS-TMPyP)/nafion 電極を作製し、水溶液中での光電気化学測定を行った(nafion は TMPyP が水溶液中へ溶出することを防ぐために使用)。電極に $+0.3\text{V}$ を印加しながら紫外光照射したところ、アノード光電流が観測され、同時に TMPyP の酸化反応による吸収の減少が確認された(図52(ii))。紫外光照射により生じた励起電子が速やかに FTO 電極へ捕捉されることによりアノード光電流が生じ、同時に正孔が MPS 内の TMPyP により捕捉されることから電荷分離状態が形成すると考えられる。また光照射初期に酸化された TMPyP の分子数は、同時にアノード光電流として観測された電子数の 89%に相当し、極めて高効率に電荷分離が進行していることが明らかになった。この結果はプロトン存在下においても TNS に生じた励起電子を速やかに捕捉することに

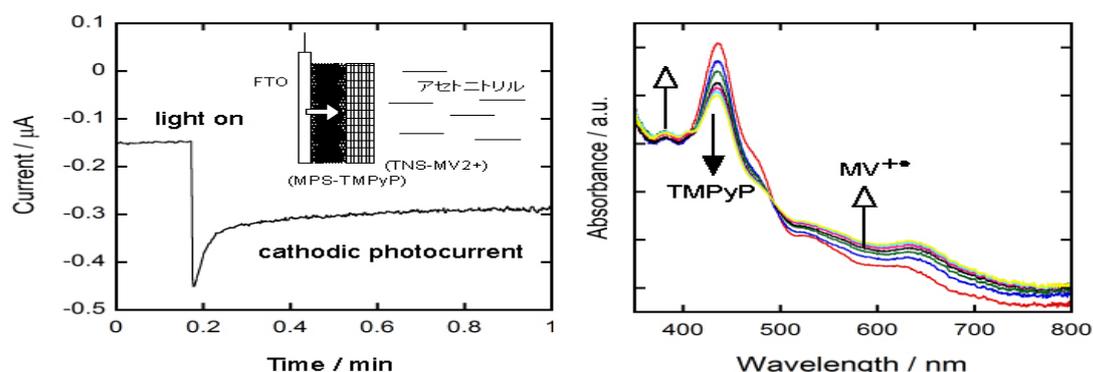


図 52(i) FTO/(MPS-TMPyP)/(TNS- MV^{2+})電極を用いたアセトニトリル中での光電流と吸収スペクトル変化。

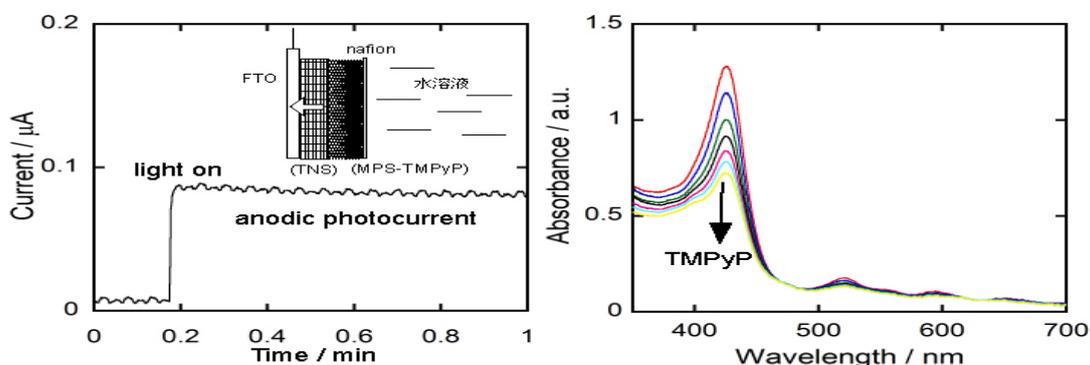


図52(ii) FTO/TNS/(MPS-TMPyP)/Nafion 電極(逆積層電極)を用いた水溶液中での光電流と吸収スペクトル変化。

より、TNS/MPS 界面において効率良く電荷分離を起こすことができることを示している。

以上の *in-situ* 分光電気化学測定により、TNS/MPS 界面における電子移動と電荷分離状態を直接観察することに成功し、TNS に光生成した励起電子の速やかな捕捉が電荷分離効率の向上、さらには長寿命化に影響することを明らかにした。

(3) 新規色素による可視光励起反応への取組 [担当: 豊田中央研究所、名古屋大学、中央大学]

これまでに示した MPS/TNS 複合膜による長寿命電荷分離システムと MPS 細孔を利用した酸化末端、還元末端を組み合わせる可視光による水分解システムの構築を目指した。(MPS-TMPyP)/(TNS-MV²⁺)による可視光応答化では増感色素としてポルフィリン類を用いたが、この際の反応効率は極めて低かった。このことはポルフィリン類の3重項量子収率が極めて高いためであると考えられたので、TNS の伝導帯への電子注入が可能な十分 LUMO 準位が高く、3重項量子収率の低い Ru(bpy)₂CN₂ 錯体を色素として選択した。また、これまでの研究から錯体の MPS への吸着固定はアルキル鎖を付加することにより効率的に行えることがわかっており、可視光応答化のシステム構築に当たって Ru(bpy)₂CN₂ 錯体に C9 側鎖を2つ付加した Ru(bpy-C9)(bpy)CN₂ (図53A)を芳賀教授に合成・提供していただいた。この錯体を本反応系に導入したところ、30分間の可視光照射(480nm カット)に伴い MV²⁺の還元体の生成(λ max=605nm)が観測され、光照射停止後も MV²⁺の還元体は数時間にわたり安定に存在していた(図53B)。この結果より(MPS-Ru(bpy-C9)(bpy)CN₂)/(TNS-MV²⁺)複合膜では可視光増感型の長寿命電荷分離反応がより効率的に生じることがわかった。

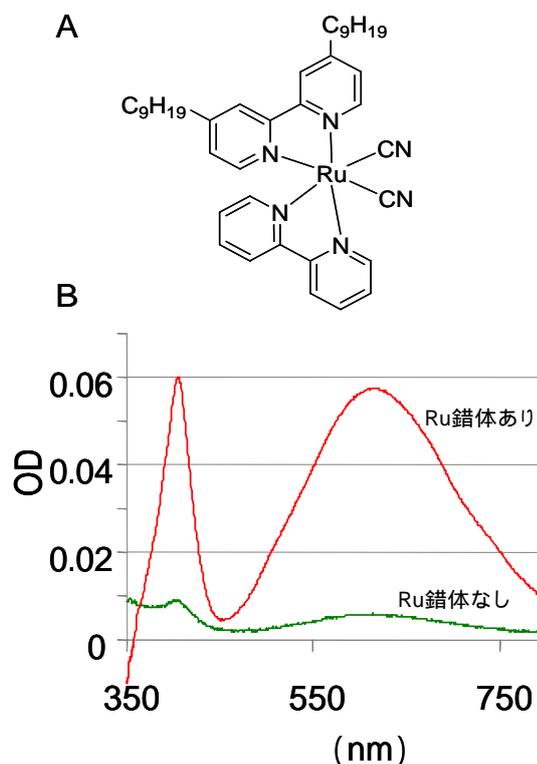


図53 (A) Ru(bpy-C9)(bpy)CN₂錯体の構造、(B) 可視光30分照射後の複合膜のスペクトル

(2) 研究成果の今後期待される効果

水の分解においては主に無機酸化物系光触媒による紫外光での水分解や、無機触媒を組み合わせた可視光光触媒などが提案されている。一方、天然では植物の葉の中で効率的な光化学反応が行われていることがよく知られており、その構造を模擬したシステム構築の研究が多く実施されている。しかし、それらの研究では天然構造の模擬を主眼としているため、有機物あるいは酵素のみでの構築が試みられており、葉の中の複雑な階層構造の構築にはいたっていない。本研究では、無機物である半導体ナノシートおよびナノ細孔シリカを、機能性有機化合物や酵素など階層的に組み合わせるための媒体として利用することによるナノハイブリッド化の試みを実施し、階層化の方向性を示すことに成功した。

・生体機能に迫る階層構造の実現への道筋

半導体ナノシートやナノ細孔材料などに代表されるナノメートルサイズの素材は過去に数多く報告され注目を集めてきた。しかし、その機能を引き出すためにはこれらをさらに組み合わせ、マイクロメートルオーダーのシステムを構築する必要がある。天然においては、例えば植物の葉では、集光アンテナ分子集合体、光電変換活性中心、反応触媒酵素などの機能性ナノ部品が細胞膜中

に有機的に配置された階層構造が構築されている。これらを、直接有機合成により構築するのは困難であるが、有機分子を静電相互作用により自己集合させることが出来る半導体ナノシートや、疎水的相互作用と極性相互作用の微妙なバランスで細孔中に酵素や有機化合物を集積するシリカ多孔体を利用し、さらにシート状や単分散球状の形状を活かすことで、図54に示すようなそれらの集合体を形成することに成功した。階層構造、すなわち分子・原子サイズのオングストロームオーダーから我々が機能を取り出すために必要なミリメートルサイズまでの構造の制御が重要であることは従来から言われてきていたにもかかわらず、これまでそのすべての寸法範囲での構造制御の具体例が示されたことはなかった。本研究の成果は初めてその具体的方法を示し、かつそれによる機能発現を示したと言える。

このような階層構造制御によって生体機能にせまる研究は、本研究で取り上げた光化学反応ばかりに限定されるものではなく、たとえば触媒研究での反応系の組み合わせる逐次反応系を構築することによる活性や選択性の向上への取組の糸口となりうることを示している。また、筋肉などのアクチュエーターや貝殻などの構造材料で生体を実現している階層構造の実現の道を示している。

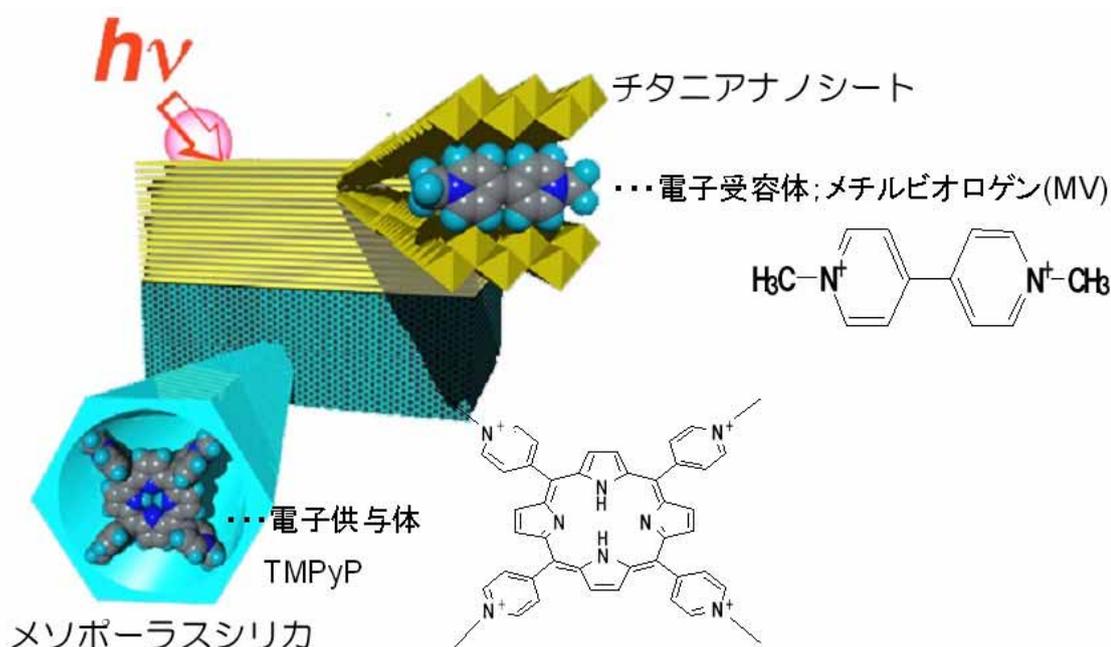


図54 分子、無機シート・多孔体／分子ハイブリッドおよびシート・多孔体の集合体で形成された nm～cm サイズの階層構造

・エネルギー貯蔵可能な光利用技術への展開

一方、本研究の目標とした光化学反応では水の効率的可視光分解反応を示すに至らなかった。ナノ空間での分子／酵素の組み合わせによる高効率反応を目指した研究・開発は今後も続ける必要があるが、前述のようにその手段・要素技術が得られた段階にまでは到達したと判断される。さらに本研究で明らかにされた長時間にわたる電荷分離状態の実現は、今後の応用展開に際して重要な知見であると言える。

従来、光エネルギーの利用では光触媒反応、光触媒による水素・酸素発生(製造)、太陽電池による光電変換(電力製造)などが行われている。しかし、それらには貯蔵の概念が含まれてはいないため、貯蔵のための技術、すなわち水素貯蔵タンクや二次電池などを必要としている。しかも、このような貯蔵能力の向上がエネルギー有効利用のためにはより重要であり、そのための研究・開発はエネルギー変換技術以上に重要であると認識されている。本研究で明らかにされた長寿命電荷分離状態の実現とその機構は、エネルギー変換と同時にある程度の貯蔵も可能なデバイス開発

の可能性を示すもので、より高効率な光化学反応触媒あるいはエネルギー利用デバイスへ開発の糸口となるものと期待される。

4 研究参加者

①光機能ナノ構造材料研究グループ

氏名	所属	役職	研究項目	参加時期
佐々木高義	物質・材料研究機構 ナノスケール物質 センター	センター長	全体総括 新規ナノシートの探索	平成14年11月～ 平成20年3月
高田和典	物質・材料研究機構 ナノスケール物質 センター	グループリーダー	層状コバルト酸化物超 伝導体の合成	平成14年11月～ 平成20年3月
長田実	物質・材料研究機構 ナノスケール物質 センター	主幹研究員	ナノシートの物性 開拓	平成17年4月～ 平成20年3月
Renzhi Ma (馬仁志)	物質・材料研究機構 ナノスケール物質 センター	主任研究員	ナノシートの組織化による 材料合成	平成17年4月～ 平成20年3月
海老名保男	物質・材料研究機構 ナノスケール物質 センター	主任研究員	ナノシートの光触媒特 性評価	平成14年11月～ 平成20年3月
柴田竜雄	物質・材料研究機構 ナノスケール物質 センター	CREST研究員	ナノシートの光化学特 性評価	平成14年11月～ 平成20年3月
福田勝利	物質・材料研究機構 ナノスケール物質 センター	CREST研究員	ナノシートの合成と構造 評価	平成14年11月～ 平成20年3月
加藤富士子	物質・材料研究機構 ナノスケール物質 センター	チーム事務員	研究チーム事務全般	平成15年1月～ 平成20年3月
赤塚公章	筑波大学大学院 数理物質科学研究科, 物質・材料研究機構	博士課程2年	ナノシートの金属錯体 複合膜の光電交換特 性評価	平成16年4月～ 平成20年3月
Fengxia Geng (耿霞)	筑波大学大学院 数理物質科学研究科, 物質・材料研究機構	博士課程2年	新規層状ホスト化合物 の合成とナノシート化	平成19年4月～ 平成20年3月
高梨元気	筑波大学大学院 数理物質科学研究科, 物質・材料研究機構	修士課程2年	ナノシートの合成と機能 評価	平成18年4月～ 平成20年3月
糸瀬将之	筑波大学大学院 数理物質科学研究科, 物質・材料研究機構	修士課程2年	ナノシートの合成と機能 評価	平成18年4月～ 平成20年3月
與口聡	東京理科大学大学 院理工学研究科, 物質・材料研究機構	修士課程2年	ナノシートの合成と 機能評価	平成18年4月～ 平成20年3月

中 村 崇	筑波大学大学院 数理物質科学研究科, 物質・材料研究機構	修士課程 1 年	ナノシートの合成と 機能評価	平成 19 年 4 月～ 平成 20 年 3 月
坂 井 伸 行	東 京 大 学 生産技術研究所	助 教	貴 金 属 ナノ 粒 子 の 光応答	平成 14 年 11 月～ 平成 20 年 3 月
芳 賀 正 明	中 央 大 学 理工学部応用化学科	教 授	ナノシートの光機能化	平成 14 年 11 月～ 平成 20 年 3 月
高 橋 義 政	中央大学大学院 理工学研究科	修士課程 2 年 研究 補 助 員	チタニアナノシートとナ ノ微粒子の複合化によ る光電変換複合膜の作 製と機能評価	平成 17 年 10 月～ 平成 20 年 3 月
佐 藤 慶 行	中央大学大学院 理工学研究科	修士課程 2 年 研究 補 助 員	ナノシートを用いたポリ マー電解質を用いた固 体型太陽電池の構築	平成 17 年 10 月～ 平成 20 年 3 月
入 江 寛	東京大学大学院 工学系研究科	講 師	酸化チタン表面ナノ構 造の設計,低エネルギー 型デバイスの創製	平成 14 年 11 月～ 平成 20 年 3 月
中 村 龍 平	東京大学大学院 工学系研究科	助 教	省エネルギー材料の設 計	平成 19 年 4 月～ 平成 20 年 3 月
三 浦 脩 平	東京大学大学院 工学系研究科	修士課程 2 年	酸化チタン表面ナノ構 造の創製,評価	平成 19 年 4 月～ 平成 20 年 3 月
神 谷 和 秀	東京大学大学院 工学系研究科	修士課程 1 年	光誘起親水化の評価, 機能の解明	平成 19 年 4 月～ 平成 20 年 3 月
岡 本 章 玄	東京大学大学院 工学系研究科	修士課程 1 年	省エネルギー材料の創 製	平成 19 年 4 月～ 平成 20 年 3 月
中 井 泉	東京理科大学 理学部応用化学科	教 授	ナノシートの組成構造 解析法の開発	平成 14 年 11 月～ 平成 20 年 3 月
保 倉 明 子	東京理科大学 理学部応用化学科	助 教	ナノシートの SEM 観 察法の開発	平成 14 年 11 月～ 平成 20 年 3 月
李 青 会	東京理科大学 理学部応用化学科	ポ ス ド ク	ナノシートの TES による 組成評価	平成 19 年 4 月～ 平成 20 年 3 月
中 村 聖	東京理科大学大学 院理工学研究科, 物質・材料研究機構	修士課程 2 年	ナノシートの合成	平成 17 年 4 月～ 平成 19 年 3 月

佐藤俊之	中央大学大学院 理工学研究科	修士課程2年 研究補助員	種々のナノシート／金 属錯体複合膜の光電 変換特性評価	平成17年4月～ 平成19年3月
小 畠 健	東京大学大学院 工学系研究科	修士課程2年	光誘起超親水化機構 の解明	平成18年4月～ 平成19年3月
辻 健 一	東京大学大学院 工学系研究科	修士課程2年	チタニアナノ構造表面 の作製と評価	平成18年4月～ 平成19年3月
大 島 知	東京理科大学大学 院理学研究科	修士課程2年	新規ナノシートの探索	平成17年10月～ 平成19年3月
Zhaoping Liu (刘兆平)	物質・材料研究機構 ナノスケール物質セ ンター	特別研究員	新規ナノシートの探索	平成17年4月～ 平成19年1月
Liang Li (李亮)	物質・材料研究機構 ナノスケール物質 センター	特別研究員	新規ナノシートの探索	平成17年4月～ 平成18年12月
Hao Xin (辛顯)	物質・材料研究機構 ナノスケール物質 センター	CREST 研究員	ナノシートと光機能性錯 体の複合化	平成15年10月～ 平成18年8月
高 橋 亮	東京理科大学 理学部応用科学科	学部生	タンタル酸ナノシート の合成とキャラクタリ ゼーション	平成17年10月～ 平成18年3月
池 田 聡	中央大学大学院 理工学研究科	修士課程2年 研究補助員	ナノシートと金属錯体 との複合膜の作成	平成16年4月～ 平成17年3月
Lianzhou Wang (王連洲)	物質・材料研究機構 物質研究所	特別研究員	ナノシートの集合多孔 体の合成と評価	平成15年4月～ 平成16年10月
谷 口 博 文	物質・材料研究機構 物質研究所	外来研究員	ナノシートの光化学特 性評価(補助)	平成15年4月～ 平成16年9月
Yong Zhou (周勇)	物質・材料研究機構 物質研究所	CREST 研究員	ナノシート組織体の構 築と特性評価	平成15年7月～ 平成16年6月
道上 勇 一	物質・材料研究機構 物質研究所	主幹研究員	ナノシートの構築と特 性評価	平成14年11月～ 平成16年3月
松 永 博 樹	中央大学大学院 理工学研究科	修士課程2年 研究補助員	ナノシートと金属錯体 との複合膜合成	平成15年7月～ 平成16年3月

村 松 大	中央大学大学院 理工学研究科	修士課程 2 年 研究 補 助 員	ナノシートと金属錯 体との複合膜合成	平成 15 年 7 月～ 平成 16 年 3 月
田 中 智 博	物質・材料研究機構 物質研究所	重点研究支援 協力員	ナノシート薄膜合成 と特性評価	平成 14 年 11 月～ 平成 15 年 12 月

②単一ナノシート電子デバイス研究グループ

氏 名	所 属	役 職	研究項目	参加時期
小 暮 敏 博	東京大学大学院 理学系研究科	准 教 授	研究のまとめ ナノシートの電顕 観察	平成 17 年 4 月～ 平成 20 年 3 月
亀 田 純	東京大学大学院 理学系研究科	学術研究支援 員	ナノシートの表面 観察	平成 16 年 10 月～ 平成 20 年 3 月
山 岸 皓 彦	お茶の水女子大学 センター部	客 員 教 授	ナノシートのデバイ ス化	平成 14 年 11 月～ 平成 20 年 3 月
岡本健太郎	お茶の水女子大学 センター部	CREST 研究員	ナノシートのデバイ ス化	平成 18 年 10 月～ 平成 20 年 3 月
梅 村 泰 史	防衛大学校応用科学 郡応用化学科	准 教 授	薄膜調製条件の最 適化	平成 14 年 11 月～ 平成 20 年 3 月
小 野 寛 太	高エネルギー加速器 研究機構物質構造科 学研究所	准 教 授	物 質 設 計	平成 15 年 4 月～ 平成 20 年 3 月
佐 藤 久 子	東京大学大学院 理学系研究科	CREST 研究員	第一原理計算と電 気測定	平成 14 年 11 月～ 平成 18 年 9 月
猿 渡 和 子	東京大学大学院 理学系研究科	学術研究支援 員	単一層の電子物性 の理論研究	平成 16 年 4 月～ 平成 18 年 3 月
掛 川 法 重	東京大学大学院 理学系研究科	学術研究支援 員	ナノシート膜の電 気伝導度の測定	平成 16 年 4 月～ 平成 17 年 12 月
久保田正人	高エネルギー加速器 研究機構	助 手	物 質 設 計	平成 16 年 4 月～ 平成 17 年 3 月
何 俊 翔	東京大学大学院 理学系研究科	外国人特別研 究員	MOS の 製 造	平成 14 年 11 月～ 平成 16 年 3 月

若 林 昇	東京大学大学院 理学系研究科	博士課程後期 (委託研究生)	積層ナノシート膜 の製造	平成14年11月～ 平成16年3月
-------	-------------------	-------------------	-----------------	----------------------

③水分解光触媒システム研究グループ

氏名	所属	役職	研究項目	参加時期
福嶋喜章	(株)豊田中央研究所 福嶋特別研究室	シニアフェロー	メソポーラス物質と ナノシートの複合 化	平成14年11月～ 平成20年3月
梶野勉	(株)豊田中央研究所 元廣特別研究室	主任研究員	吸着特性評価と酵 素の複合化,反応 評価	平成15年4月～ 平成20年3月
山田登	(株)豊田中央研究所 元廣特別研究室	研究員	デバイス設計・評 価	平成15年4月～ 平成20年3月
瀬戸山徳彦	(株)豊田中央研究所 二次電池第2研究室	研究員	吸着特性評価	平成16年4月～ 平成20年3月
鈴木登美子	(株)豊田中央研究所 元廣特別研究室	研究員	メソポーラス物質/ 有機錯体複合化の 合成	平成19年4月～ 平成20年3月
上村恵子	(株)豊田中央研究所 元廣特別研究室	副技師	酵素反応評価	平成18年4月～ 平成20年3月
岡崎健一	名古屋大学大学院 工学研究科	助教	ナノシートの階層 化および高効率光 触媒系の構築	平成18年1月～ 平成20年3月
高木克彦	首都大学東京 都市環境学研究科	客員教授	ナノシートの階層 化および高効率光 触媒系の構築	平成18年4月～ 平成19年9月
高木秀樹	(株)豊田中央研究所 福嶋特別研究室	研究員	メソポーラス物質の 合成と評価	平成16年4月～ 平成19年3月
由井樹人	名古屋大学大学院 工学研究科	助手	ナノシートの階層 化および可視光水 分解系の構築	平成15年4月～ 平成17年12月
矢野一久	(株)豊田中央研究所	主任研究員	メソポーラス物質の 合成と評価	平成14年11月～ 平成17年3月
伊藤徹二	(株)豊田中央研究所	副研究員	メソポーラス物質- 有機錯体複合体の 光触媒能評価	平成14年11月～ 平成16年3月

志 知 哲 也	名古屋大学大学院 工学研究科	助 手	助触媒の導入と光 触媒能の評価	平成 14 年 11 月～ 平成 15 年 3 月
童 志 偉	名古屋大学大学院 工学研究科	博士課程 3 年	層状酸化物半導 体-ポルフィリン複 合体の合成	平成 14 年 11 月～ 平成 15 年 3 月

5 招聘した研究者等

氏 名(所属、役職)	招聘の目的	滞在先	滞在期間
J i a n l i n S h i (中国科学院上海珪酸 塩研究所, Director)	物質研究所および東京大学にて 講演, 研究に関する情報交換, “Low Dimensional Nanomaterials: Synthesis and Optical Properties”.	物質・材料研究機構	H17.1.17～ 17.1.31
Patrick J. Davidson (CNRS, France, Research Director)	講演, 研究に関する情報交換, “The Liquid Crystalline Properties of the Suspensions of Layered Inorganic Compounds”.	物質・材料研究機構	H17.8.29
Gilles Villemure (University of New Brunswick, Canada, P r o f e s s o r)	講演, 研究に関する情報交換, “Electrochemical Quartz Microbalance (ECQCM) Studies on Clay Modified Electrodes”.	物質・材料研究機構	H17.9.1
Michael M. Lerner (Oregon State University, USA, P r o f e s s o r)	講演, “Intercalation of Graphite with Large Anions”, およびディス カッション, 見学.	物質・材料研究機構	H18.5.9 ～18.5.13

6 成果発表等

(1) 原著論文発表 (国際誌 203 件)

1. Y. Ebina, T. Sasaki, M. Watanabe, “Study on Exfoliation of Layered Perovskite-Type Niobates”, *Solid State Ionics*, **151**, 177–182 (2002.11).【IF:2.19】
2. Y. Omomo, T. Sasaki, M. Watanabe, “Preparation of Protonic Layered Manganates and Their Intercalation Behavior”, *Solid State Ionics*, **151**, 243–250 (2002.11). 【IF:2.19】
3. L. Z. Wang, T. Sasaki, Y. Ebina, K. Kurashima, M. Watanabe, “Fabrication of Controllable Ultrathin Hollow Shells by Layer-by-Layer Assembly of Exfoliated Titania Nanosheets on Polymer Templates”, *Chemistry of Materials*, **14**, 4827–4832 (2002.11). 【IF:5.104】
4. Z. Tong, T. Shichi, Y. Kasuga, K. Takagi, “The Synthesis of Two Types of Layered Niobate Hybrid Materials by the Selective Intercalation of Ionic Porphyrin”, *Chemistry Letters*, **131**, 1206–1207 (2002.12). 【IF:1.734】
5. Z. Tong, T. Shichi, K. Takagi, “Visible-Light Induced Charge-Separation between Consecutively Cast Porphyrin and Methyl Viologen Multilayered Titanoniobate Hybrid Films”, *Journal of Physical Chemistry B*, **106**, 13306–13310 (2002.12). 【IF:4.115】
6. Z. S. Wang, T. Sasaki, M. Muramatsu, Y. Ebina, T. Tanaka, L. Z. Wang, M. Watanabe, “Self-Assembled Multilayers of Tinania Nanoparticles and Nanosheets with Polyelectrolytes”, *Chemistry of Materials*, **15**, 807–812 (2003.2). 【IF:5.104】
7. Y. Umemura, Y. Onodera, A. Yamagishi, “Layered Structure of Hybrid Films of an Alkylammonium Cation and a Clay Mineral as Prepared by the Langmuir-Blodgett Method”, *Thin Solid Films*, **426**, 216–220 (2003.2). 【IF:1.666】
8. R. Sasai, D. Sugiyama, S. Takahashi, Z. Tong, T. Shichi, H. Itoh, K. Takagi, “The Removal and Photodecomposition of *n*-Nonylphenol Using Hydrophobic Clay Incorporated with Copper-phthalocyanine in Aqueous Media”, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **155**, 223–229 (2003.2). 【IF:2.098】
9. K. Takada, H. Sakurai, E. Takayama-Muromachi, F. Izumi, R. A. Dilanian, T. Sasaki, “Superconductivity in Two-Dimensional CoO₂ Layers”, *Nature*, **422**, 53–55 (2003.3). 【IF:26.681】
10. L. Z. Wang, Y. Omomo, N. Sakai, K. Fukuda, I. Nakai, Y. Ebina, K. Takada, M. Watanabe, T. Sasaki, “Fabrication and Characterization of Multilayer Ultrathin Films of Exfoliated MnO₂ Nanosheets and Polycations”, *Chemistry of Materials*, **15**, 2873–2878 (2003.3). 【IF:5.104】
11. Y. Omomo, T. Sasaki, L. Z. Wang, M. Watanabe, “Redoxable Nanosheet Crystallites of MnO₂ Derived via Delamination of a Layered Manganese Oxide”, *Journal of the American Chemical Society*, **125**, 3568–3575 (2003.3). 【IF:7.696】
12. T. Shichi, Y. Minamikawa, N. Yasuda, N. Yamada, Y. Okamoto, K. Takagi, “Enantioselective Photopinacolization of Benzophenone and Benzhydrol Intercalated in Mg-Al LDH Interlayers”, *Chemistry Letters*, **32**, 240–241 (2003.3). 【IF:1.734】

13. G. Zhang, T. Shichi, K. Takagi, "PET-Clay Hybrids with Improved Tensile Strength", *Materials Letters*, **57**, 1858-1862 (2003.3). **【IF:1.353】**
14. N. Hoshino, Y. Matsuoka, K. Okamoto, A. Yamagishi, " Δ -[Ru(acac)₂L] (L = a Mesogenic Derivative of bpy) as a Novel Chiral Dopant for Nematic Liquid Crystals with Large Helical Twisting Power", *Journal of the American Chemical Society*, **125**, 1718-1719 (2003). **【IF:7.696】**
15. K. Yao, S. Nishimura, Y. Imai, H. Wang, T. Ma, E. Abe, H. Tateyama, A. Yamagishi, "Spectroscopic and Photoelectrochemical Study of Sensitized Layered Niobate K₄Nb₆O₁₇", *Langmuir*, **19**, 321-325 (2003). **【IF:3.902】**
16. A. Aramata, S. Takahashi, G. Yin, Y. Gao, Y. Inose, H. Mihara, A. Tadjeddine, W. Q. Zheng, O. Pluchery, A. Bittner, A. Yamagishi, "Ligand Grafting Method for Immobilization of Metal Complexes on a Carbon Electrode", *Thin Solid Films*, **424**, 239-246 (2003). **【IF:1.666】**
17. L. A. Lucia, T. Yui, R. Sasai, S. Takagi, K. Takagi, H. Yoshida, D. G. Whitten, H. Inoue, "Enhanced Aggregation Behavior of Antimony(V) Porphyrins in Polyfluorinated Surfactant/Clay Hybrid Microenvironment", *Journal of Physical Chemistry B*, **107**, 3789-3797 (2003.4). **【IF:4.115】**
18. Z. Tong, T. Shichi, K. Takagi, "Oxidation Catalysis of a Manganese(III) Porphyrin Intercalated in Layered Double Hydroxide Clays", *Materials Letters*, **57**, 2258-2261 (2003.4). **【IF:1.353】**
19. K. Fukuda, T. Sasaki, M. Watanabe, I. Nakai, K. Inaba, K. Omote, "Novel Crystal Growth from a Two-Dimensionally Bound Nanoscopic System. Formation of Oriented Anatase Nanocrystals from Titania Nanosheets", *Crystal Growth & Design*, **3**, 281-283 (2003.5). **【IF:4.339】**
20. F.-F. Xu, Y. Bando, Y. Ebina, T. Sasaki, "Stacking-Fault Pyramids Formed in Perovskite-Type Niobate Nanosheet Aggregates under Electron Irradiation", *Philosophical Magazine Letters*, **83**, 367-373 (2003.6). **【IF:1.539】**
21. H. Wakayama, N. Setoyama, Y. Fukushima, "Size-Controlled Synthesis and Catalytic Performance of Pt Nanoparticles in Micro- and Mesoporous Silica Prepared Using Supercritical Solvents", *Advanced Materials*, **15**, 742-745 (2003.6). **【IF:7.896】**
22. F.-F. Xu, Y. Ebina, Y. Bando, T. Sasaki, "In-situ Transmission Electron Microscopic Study of Perovskite-Type Niobate Nanosheets under Electron-Irradiation and Heating", *Journal of Physical Chemistry B*, **107**, 6698-6703 (2003.7). **【IF:4.115】**
23. S. Takahashi, R. Tanaka, N. Wakabayashi, M. Taniguchi, A. Yamagishi, "Design of a Chiral Surface by Modifying an Anionically Charged Single-Layered Inorganic Compound with Metal Complexes", *Langmuir*, **19**, 6122-6125 (2003.8). **【IF:3.902】**
24. H. Sato, A. Morita, K. Ono, H. Nakano, N. Wakabayashi, A. Yamagishi, "Templating Effects on the Mineralization of Layered Inorganic Compounds: (1) Density Functional Calculations of the Formation of Single-Layered Magnesium Hydroxide as a Brucite Model", *Langmuir*, **19**, 7120-7126 (2003.8). **【IF:3.902】**

25. K. Yano, Y. Fukushima, “Particle Size Control of Mono-Dispersed Super- Microporous Silica Spheres”, *Journal of Materials Chemistry*, **13**, 2577–2581 (2003.8). **【IF:4.287】**
26. K. Naka, H. Sato, T. Fujita, N. Iyi, A. Yamagishi, “Induction of Circular Dichroism by Co-Adsorption of Chiral and Achiral Metal Complexes on a Colloidal Clay”, *Journal of Physical Chemistry B*, **107**, 8469–8473 (2003.8). **【IF:4.115】**
27. F.-F. Xu, Y. Ebina, Y. Bando, T. Sasaki, “Structural Characterization of (TBA, H)Ca₂Nb₃O₁₀ Nanosheets Formed by Delamination of a Precursor-Layered Perovskite”, *Journal of Physical Chemistry B*, **107**, 9638–9645 (2003.9). **【IF:4.115】**
28. T. Tanaka, Y. Ebina, K. Takada, K. Kurashima, T. Sasaki, “Oversized Titania Nanosheet Crystallites Derived from Flux-Grown Layered Titanate Single Crystals”, *Chemistry of Materials*, **15**, 3564–3568 (2003.9). **【IF:5.104】**
29. T. Shibata, H. Irie, K. Hashimoto, “Enhancement of Photoinduced Highly Hydrophilic Conversion on TiO₂ Thin Films by Introducing Tensile Stress”, *Journal of Physical Chemistry B*, **107**, 10696–10698 (2003.9). **【IF:4.115】**
30. H. Sato, K. Ono, T. Sasaki, A. Yamagishi, “First-Principles Calculation Studies of Stacked and Single-Layered Lepidocrocite-Type Titanium Oxides”, *Journal of Physical Chemistry B*, **107**, 9824–9828 (2003.9). **【IF:4.115】**
31. R. Ma, Y. Bando, T. Sasaki, “Nanotubes of Lepidocrocite Titanates”, *Chemical Physics Letters*, **380**, 577–582 (2003.10). **【IF:2.462】**
32. K. Fujii, T. Fujita, N. Iyi, H. Kodama, K. Kitamura, A. Yamagishi, “Synthesis of 2-Dimensional Inorganic/Organic Hybrid Polymers: Novel Melttable Layered Alkylsiloxanes”, *Journal of Materials Science Letters*, **22**, 1459–1461 (2003.10). **【IF:0.711】**
33. H. Sakurai, K. Takada, S. Yoshii, T. Sasaki, K. Kindo, E. Takayama-Muromachi, “Unconventional Upper- and Lower-Critical Fields and Normal-State Magnetic Susceptibility of the Superconducting Compound Na_{0.35}CoO₂·1.3H₂O”, *Physical Review B*, **68**, 132507 (2003.10). **【IF:3.107】**
34. Z. S. Wang, Y. Ebina, K. Takada, M. Watanabe, T. Sasaki, “Inorganic Multilayer Assembly of Titania Semiconductor Nanosheets and Ru Complexes”, *Langmuir*, **19**, 9534–9537 (2003.10). **【IF:3.902】**
35. T. Itoh, N. Ohta, T. Shichi, T. Yui, K. Takagi, “The Self-Assembling Properties of Stearate Ions in Hydrotalcite Clay Composites”, *Langmuir*, **19**, 9120–9126 (2003.10). **【IF:3.902】**
36. L. Z. Wang, K. Takada, A. Kajiyama, M. Onoda, Y. Michiue, L. Zhang, M. Watanabe, T. Sasaki, “Synthesis of a Li-Mn-oxide with Disordered Layer Stacking through Flocculation of Exfoliated MnO₂ Nanosheets and Its Electrochemical Properties”, *Chemistry of Materials*, **15**, 4508–4514 (2003.11). **【IF:5.104】**
37. K. Yano, Y. Fukushima, “Synthesis of Hexagonally Ordered Super-Microporous Silicas, Using Conventional Alkyltrimethylammonium Bromide, as Adsorbents for Water Adsorption Heat-

- Pump System”, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **76**, 2103–2109 (2003.11). 【IF:1.505】
38. O. Ohtani, H. Kato, T. Yui, K. Takagi, “Reversible Light Driven Structural Changes between the Mono- and Bilayer Stacking Alignment in 4- Octadecyoxystilbazolium Arylcarboxylate Films”, *Journal of the American Chemical Society*, **125**, 14465–14472 (2003.11). 【IF:7.696】
 39. K. Ishida, Y. Ihara, Y. Maeno, C. Michioka, M. Kato, K. Yoshimura, K. Takada, T. Sasaki, H. Sakurai, E. Takayama–Muromachi, “Unconventional Superconductivity and Nearly Ferromagnetic Spin Fluctuations in $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ”, *Journal of the Physical Society of Japan*, **72**, 3041–3044 (2003.12). 【IF:1.926】
 40. S. Takahashi, S. Yamashita, M. Taniguchi, A. Yamagishi, “Interpretation of Specular X-ray Reflectivity Profiles of Langmuir–Blodgett Films”, *Transactions of the Materials Research of Society of Japan*, **28**, 63–66 (2003).
 41. K. Takada, H. Sakurai, E. Takayama–Muromachi, F. Izumi, R. A. Dilanian, T. Sasaki, “Structural Difference between a Superconducting Sodium Cobalt Oxide and Its Related Phase”, *Journal of Solid State Chemistry*, **177**, 372–376 (2004.1). 【IF:2.107】
 42. J. X. He, A. Yamagishi, M. Iwao, Y. Abe, Y. Umemura, “Creation of a Novel Solid Surface as a Model Photosynthetic System. II: Application of the LB and Self-Assembly Methods to Fixation of a Light-Driven Polypyridyl Ru(II) Complex”, *Electrochemistry Communications*, **6**, 61–65 (2004.1). 【IF:3.484】
 43. O. Ohtani, T. Furukawa, R. Sasai, E. Hayashi, T. Shichi, T. Yui, K. Takagi, “Effect of Fluorinated Ammonium Counterions upon the Reversibility *E-Z* Photoisomerization of Azobenzene Ion Pair Film”, *Journal of Materials Chemistry*, **14**, 196–200 (2004.1). 【IF:4.287】
 44. T. Shibata, H. Irie, M. Ohmori, A. Nakajima, T. Watanabe, K. Hashimoto, “Comparison of Photochemical Properties of Brookite and Anatase TiO_2 Films”, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **6**, 1359–1362 (2004.2). 【IF:2.892】
 45. R. Ma, Y. Bando, T. Sasaki, “Directly Rolling Nanosheets into Nanotubes”, *Journal of Physical Chemistry B*, **108**, 2115–2119 (2004.2). 【IF:4.115】
 46. P. Lemmens, V. Gnezdilov, N. N. Kovaleva, K. Y. Choi, H. Sakurai, E. Takayama–Muromachi, K. Takada, T. Sasaki, F. C. Chou, D. P. Chen, C. T. Lin, B. Keimer, “Effect of Na Content and Hydration on the Excitation Spectrum of the Cobaltite $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ”, *Journal of Physics : Condensed Matter*, **16**, S857–S865 (2004.3). 【IF:2.038】
 47. L. Z. Wang, Y. Ebina, K. Takada, T. Sasaki, “Ultrathin Films and Hollow Shells with Pillared Architectures Fabricated via Layer-by-Layer Self-Assembly of Titania Nanosheets and Aluminum Keggin Ions”, *Journal of Physical Chemistry B*, **108**, 4283–4288 (2004.4). 【IF:4.115】
 48. L. Z. Wang, Y. Ebina, K. Takada, T. Sasaki, “Ultrathin Hollow Nanoshells of Manganese Oxide”, *Chemical Communications*, 1074–1075 (2004.4). 【IF:4.521】

49. J. He, Y. Peijie, H. Sato, Y. Umemura, A. Yamagishi, “Effects of Ag-Photodeposition on Photocurrent of an ITO Electrode Modified by a Hybrid Film of TiO₂ Nanosheets”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **566**, 227–233 (2004.5). 【IF:2.339】
50. K. Takada, K. Fukuda, M. Osada, I. Nakai, F. Izumi, R. A. Dialanian, K. Kato, M. Takata, H. Sakurai, E. Takayama-Muromachi, T. Sasaki, “Chemical Composition and Crystal Structure of Superconducting Sodium Cobalt Oxide Bilayer-Hydrate”, *Journal of Materials Chemistry*, **14**, 1448–1453 (2004.5). 【IF:4.287】
51. N. Sakai, Y. Ebina, K. Takada, T. Sasaki, “Electronic Band Structure of Titania Semiconductor Nanosheets Revealed by Electrochemical and Photoelectrochemical Studies”, *Journal of the American Chemical Society*, **126**, 5851–5858 (2004.5). 【IF:7.696】
52. A. Chainani, T. Yokoya, Y. Takata, K. Tamasaku, M. Taguchi, T. Shimojima, N. Kamakura, K. Horiba, S. Tsuda, S. Shin, D. Miwa, Y. Nishino, T. Ishikawa, M. Yabashi, K. Kobayashi, H. Namatame, M. Taniguchi, K. Takada, T. Sasaki, H. Sakurai, E. Takayama-Muromachi, “Bulk Electronic Structure of Na_{0.35}CoO₂·1.3H₂O”, *Physical Review B*, **69**, 180508(R) (2004.5). 【IF:3.107】
53. T. Tanaka, K. Fukuda, Y. Ebina, K. Takada, T. Sasaki, “Highly Organized Self-Assembled Monolayer and Multilayer Films of Titania Nanosheets”, *Advanced Materials*, **16**, 872–875 (2004.6). 【IF:7.896】
54. R. Ma, Y. Bando, L. Zhang, T. Sasaki, “Layered MnO₂ Nanobelts: Hydrothermal Synthesis and Electrochemical Measurements”, *Advanced Materials*, **16**, 918–922 (2004.6). 【IF:7.896】
55. H. Irie, H. Mori, K. Hashimoto, “Interfacial Structure Dependence of Layered TiO₂/WO₃ Thin Films on the Photoinduced Hydrophilic Property”, *Vacuum*, **74**, 625–629 (2004.6). 【0.834】
56. K. Tamura, H. Sato, S. Yamashita, A. Yamagishi, H. Yamada, “Orientational Tuning of Monolayers of Amphiphilic Ruthenium (II) Complexes for Optimizing Chirality Distinction Capability”, *Journal of Physical Chemistry B*, **108**, 8287–8293 (2004.7). 【IF:4.115】
57. M. Kubota, K. Takada, T. Sasaki, H. Kumigashira, J. Okabayashi, M. Oshima, M. Suzuki, N. Kuwamura, M. Takagaki, K. Fukuda, K. Ono, “Photoemission and X-ray Absorption Study of the Two-Dimensional Triangular Lattice Superconductor Na_{0.35}CoO₂·1.3H₂O”, *Physical Review B*, **70**, 012508 (2004.7). 【IF:3.107】
58. G. Zhang, T. Yui, T. Shichi, K. Takagi, “The Preparation of Clay Nanosheets-Poly (ethylene terephthalate) Hybrid Materials”, *Composite Interfaces*, **11**, 307–314 (2004.8). 【IF:0.788】
59. I. Shindachi, H. Hanaki, R. Sasai, T. Shichi, T. Yui, K. Takagi, “The Effect of Layered Sodium-Magadiite on the Photochromic Reversibility of Diarylethene Immobilized on Its Surfaces”, *Chemistry Letters*, **33**, 1116–1117 (2004.8). 【IF:1.734】
60. L. Z. Wang, Y. Ebina, K. Takada, K. Kurashima, T. Sasaki, “A New Mesoporous Manganese Oxide Pillared with Double Layers of Alumina”, *Advanced Materials*, **16**, 1412–1416 (2004.8). 【IF:7.896】

61. Y. Umemura, Y. Einaga, A. Yamagishi, "Formation of a Stable Thin Sheet of Prussian Blue in a Clay–Organic Hybrid Film", *Materials Letters*, **58**, 2472–2475 (2004.8). 【IF:1.353】
62. K. Fukuda, I. Nakai, C. Oishi, M. Nomura, M. Harada, Y. Ebina, T. Sasaki, "Nanoarchitecture of Semiconductor Titania Nanosheets Revealed by Polarization–Dependent Total Reflection Fluorescence X–ray Absorption Fine Structure", *Journal of Physical Chemistry B*, **108**, 13088–13092 (2004.8). 【IF:4.115】
63. K. Takada, H. Sakurai, E. Takayama–Muromachi, F. Izumi, R. A. Dilanian, T. Sasaki, "Superconductivity of a Hydrous Sodium Cobalt Oxide", *Physica C*, **408–410**, 165–168 (2004.8). 【IF:0.792】
64. Y. Ihara, K. Ishida, C. Michioka, M. Kato, K. Yoshimura, K. Takada, T. Sasaki, H. Sakurai, E. Takayama–Muromachi, "Correlation between Superconducting Transition Temperature T_c and Increase of Nuclear Spin–Lattice Relaxation Rate Devided by Temperature $1/T_1T$ at T_c in the Hydrate Cobaltate $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ", *Journal of the Physical Society of Japan*, **73**, 2069–2072 (2004.8). 【IF:1.926】
65. T. Itoh, T. Shichi, T. Yui, H. Takahashi, K. Takagi, "Color Changes Dependent on the Anisotropic Intercalation of Poly(diacetylenecarboxylates) in LDH Clay Hybrids", *Chemistry Letters*, **33**, 1268 (2004.9). 【IF:1.734】
66. R. Ma, T. Sasaki, Y. Bando, "Layer–by–Layer Assembled Multilayer Films of Titanate Nanotubes, Ag– or Au–Loaded Nanotubes, and Nanotubes/Nanosheets with Polycations", *Journal of the American Chemical Society*, **126**, 10382–10388 (2004.9). 【IF:7.696】
67. Y. Umemura, E. Shinohara, "Two–Dimensional Molecular Ordering of Os(II) Complexes in Organo–Clay Hybrid Ultrathin Films", *Chemical Communications*, 1110–1111 (2004.9). 【IF:4.521】
68. H. Sakurai, K. Takada, T. Sasaki, F. Izumi, R. A. Dilanian, E. Takayama–Muromachi, "Correlation between T_c and Lattice Parameters of Novel Superconducting Sodium Co Oxide Hydrate", *Journal of the Physical Society of Japan*, **73**, 2590–2591 (2004.9). 【IF:1.926】
69. P. Lemmens, V. Gnezdilov, N. N. Kovaleva, K. V. Choi, H. Sakurai, E. Takayama–Muromachi, K. Takada, T. Sasaki, F. C. Chou, D. P. Chen, C. T. Lin, B. Keimer, "Effect of Na Content and Hydration on the Excitation Spectrum of the Cobaltite $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ", *Journal of Physics: Condensed Matter*, **16**, S857–S865 (2004.9). 【IF:2.038】
70. R. Roto, A. Yamagishi, G. Villemure, "Electrochemical Quartz Crystal Microbalance Study of Mass Transport in Thin Film of a Redox Active Ni–Al–Cl Layered Double Hydroxide", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **572**, 101–108 (2004.9). 【IF:2.339】
71. K. Takada, H. Sakurai, E. Takayama–Muromachi, F. Izumi, R. A. Dilanian, T. Sasaki, "Influences of Interlayer Distance and Cobalt Oxidation State on Superconductivity of Na_xCoO_2 ", *Physica C*, **412–414**, 14–20 (2004.10). 【IF:0.792】
72. H. Sakurai, K. Takada, F. Izumi, R. A. Dilanian, T. Sasaki, E. Takayama–Muromachi, "The Role of the Water Molecules in Novel Superconductor, $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 1.3\text{H}_2\text{O}$ ", *Physica C*,

- 412-414, 182-186 (2004.10). 【IF:0.792】
73. H. Xin, R. Ma, L. Z. Wang, Y. Ebina, K. Takada, T. Sasaki, "Photoluminescence Properties of Lamellar Aggregates of Titania Nanosheets Accommodating Rare Earth Ions", *Applied Physics Letters*, **85**, 4187-4189 (2004.11). 【IF:3.977】
 74. W. Higemoto, K. Ohishi, A. Koda, S. R. Saha, R. Kadono, K. Ishida, K. Takada, H. Sakurai, E. Takayama-Muromachi, T. Sasaki, "Possible Unconventional Superconductivity in $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ Probed by Muon Spin Rotation and Relaxation", *Physical Review B*, **70**, 134508 (2004.11). 【IF:3.107】
 75. H. Sato, Y. Hiroe, T. Sasaki, K. Ono, A. Yamagishi, "Electric Dichroism Studies on an Aqueous Dispersion of Unilamellar Titanium Oxides: Optical Anisotropy near the Absorption Edge", *Journal of Physical Chemistry B*, **108**, 17306-17312 (2004.11). 【IF:4.115】
 76. K. Kobayashi, H. Sato, S. Kishi, M. Kato, S. Ishizawa, N. Kitamura, A. Yamagishi, "Spectroscopic Evidence for Pt-Pt Interaction in a Langmuir-Blodgett Film of an Amphiphilic Platinum(II) Complex", *Journal of Physical Chemistry B*, **108**, 18665-18669 (2004.11). 【IF:4.115】
 77. K. Takada, H. Sakurai, E. Takayama-Muromachi, F. Izumi, R. A. Dilanian, T. Sasaki, "A New Superconducting Phase of Sodium Cobalt Oxide", *Advanced Materials*, **16**, 1901-1905 (2004.11). 【IF:7.896】
 78. H. Sato, K. Ono, C. T. Johnston, A. Yamagishi, "First-Principle Study of Polytipe Structures of 1:1 Dioctahedral Phyllosilicates", *American Mineralogist*, **89**, 1581-1585 (2004.11-12). 【IF:1.977】
 79. T. Yui, Y. Mori, T. Tsuchino, T. Itoh, T. Hattori, Y. Fukushima, K. Takagi, "Synthesis of Photofunctional Titania Nanosheets by Electrophoretic Deposition", *Chemistry of Materials*, **17**, 206-211 (2005.1). 【IF:5.104】
 80. H. D. Yang, J. Y. Lin, C. P. Sun, Y. C. Kang, C. L. Huang, K. Takada, T. Sasaki, H. Sakurai, E. Takayama-Muromachi, "Evidence of Nodal Superconductivity in $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 1.3\text{H}_2\text{O}$: A Specific-Heat Study", *Physical Review B*, **71**, 020504 (2005.1). 【IF:3.107】
 81. T. Shimojima, T. Yokoya, T. Kiss, A. Chainani, S. Shin, T. Togashi, S. Watanabe, C. Zhang, C. T. Chen, K. Takada, T. Sasaki, H. Sakurai, E. Takayama-Muromachi, "Laser-Excited Ultrahigh-Resolution Photoemission Spectroscopy of $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$: Evidence for Pseudogap Formation", *Physical Review B*, **71**, 020505 (2005.1). 【IF:3.107】
 82. R. Ma, T. Sasaki, Y. Bando, "Alkali Metal Cation Intercalation Properties of Titanate Nanotubes", *Chemical Communications*, 948-950 (2005.2). 【IF:4.521】
 83. L. Z. Wang, N. Sakai, Y. Ebina, K. Takada, T. Sasaki, "Inorganic Multilayer Films of Manganese Oxide Nanosheets and Aluminum Polyoxocations: Fabrication, Structure and Electrochemical Behavior", *Chemistry of Materials*, **17**, 1352-1357 (2005.3). 【IF:5.104】
 84. Y. Ihara, K. Ishida, C. Michioka, M. Kato, K. Yoshimura, K. Takada, T. Sasaki, H. Sakurai, E.

- Takayama–Muromachi, “Weak Magnetic Order in Bilayered–Hydrate $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ Structure Probed by Co Nuclear Quadrupole Resonance – Proposed Phase Diagram in Superconducting $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ –”, *Journal of the Physical Society of Japan*, **74**, 867–870 (2005.3). 【IF:1.926】
85. T. Itoh, T. Shichi, T. Yui, H. Takahashi, Y. Inui, K. Takagi, “Reversible Color Changes in Lamella Hybrids of Poly(diacetylenecarboxylates) Incorporated in Layered Double Hydroxide Nanosheets”, *Journal of Physical Chemistry B*, **109**, 3199–3206 (2005.3). 【IF:4.115】
86. T. Yui, T. Tsuchino, T. Itoh, M. Ogawa, Y. Fukushima, K. Takagi, “Photoinduced One–Electron Reduction of MV^{2+} in Titania Nanosheets Using Porphyrin in Mesoporous Silica Thin Films”, *Langmuir*, **21**, 2644–2646 (2005.3). 【IF:3.902】
87. H. Junxiang, H. Sato, Y. Umemura, A. Yamagishi, “Sensing of Molecular Chirality on an Electrode Modified with a Clay–Metal Complex Hybrid Film”, *Journal of Physical Chemistry B*, **109**, 4679–4683 (2005.3). 【IF:4.115】
88. H. Irie, H. Saito, S. Ohkoshi, K. Hashimoto, “Enhanced Ferroelectric Properties of Nitrogen–Doped $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ Thin Films”, *Advanced Materials*, **17**, 491–494 (2005.3). 【IF:7.896】
89. R. Ma, K. Fukuda, T. Sasaki, M. Osada, Y. Bando, “Structural Features of Titanate Nanotubes/Nanobelts Revealed by Raman, X–ray Absorption Fine Structure and Electron Diffraction Characterizations”, *Journal of Physical Chemistry B*, **109**, 6210–6214 (2005.3). 【IF:4.115】
90. O. Ohtani, T. Itoh, Y. Monna, R. Sasai, T. Shichi, T. Yui, K. Takagi, “Design of Photofunctional Laminated Organized Thin Films: Photochromism of Ammoniumazobenzene Arenecarboxylates Cast on Silica Glass”, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **78**, 698–702 (2005.4). 【IF:1.505】
91. T. Itoh, T. Shichi, T. Yui, K. Takagi, “Odd–Even Effect of the Methylene Chain Number in the Template Polymerization of α, β –Diacetylenecarboxylates Incorporated in Layered Double Hydroxide Clay”, *Langmuir*, **21**, 3217–3220 (2005.4). 【IF:3.902】
92. K. Takada, M. Osada, F. Izumi, H. Sakurai, E. Takayama–Muromachi, T. Sasaki, “Characterization of Sodium Cobalt Oxides Related to P3–Phase Superconductor”, *Chemistry of Materials*, **17**, 2034–2040, (2005.4). 【IF:5.104】
93. M. Kato, C. Michioka, T. Waki, K. Yoshimura, K. Ishida, H. Sakurai, E. Takayama–Muromachi, K. Takada, T. Sasaki, “ ^{59}Co NMR and NQR Studies in the Unconventional Superconductor $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 1.3\text{H}_2\text{O}$ ”, *Physica B*, **359–361**, 482–484 (2005.4). 【IF:0.872】
94. C. Michioka, M. Kato, T. Waki, K. Yoshimura, K. Ishida, H. Sakurai, E. Takayama–Muromachi, K. Takada, T. Sasaki, “ ^2D NMR Study in the Novel Superconductor $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 1.3\text{D}_2\text{O}$ ”, *Physica B*, **359–361**, 485–487 (2005.4). 【IF:0.872】
95. K. Saruwatari, H. Sato, J. Kameda, A. Yamagishi, K. Domen, “Evidence for the Role of

- Organic Layers in Photoconductivity of Organic/Inorganic Hybrid Nanosheets as Prepared by Langmuir–Blodgett Methods”, *Chemical Communications*, 1999–2001 (2005.4). **【IF:4.521】**
96. Y. Umemura, E. Shinohara, “Formation of Langmuir–Blodgett Films of a Clay and a Water–Soluble Alkylammonium Cation”, *Langmuir*, **21**, 4520–4525 (2005.5). **【IF:3.902】**
97. N. Sakai, Y. Ebina, K. Takada, T. Sasaki, “Photocurrent Generation from Semiconducting Manganese Oxide Nanosheets in Response to Visible Light”, *Journal of Physical Chemistry B*, **109**, 9651–9655 (2005.5). **【IF:4.115】**
98. N. Kakegawa, N. Hoshino, Y. Matsuoka, N. Wakabayashi, S. Nishimura, A. Yamagishi, “Nanometer–Scale Ordering in Cast Films of Columnar Metallomesogen as Revealed by STM Observations”, *Chemical Communications*, 2375–2277 (2005.5). **【IF:4.521】**
99. T. Itoh, M. Yamashita, T. Shichi, T. Yui, K. Takagi, “The Template Polymerization of 12–Methacryloyloxydodecanoate Ions in LDH Clay” *Chemistry Letters*, **34**, 990–991 (2005.6). **【IF:1.734】**
100. T. Hattori, Y. Sugito, T. Yui, K. Takagi, “The Hybridization of Layered Niobates with *N,N'*–Dimethylbipyridinium Ions by an Acid–Base Reaction”, *Chemistry Letters*, **34**, 1074–1075 (2005.6). **【IF:1.734】**
101. J. Yoshida, H. Sato, A. Yamagishi, N. Hoshino, “On the Parity in Helical Twisting Power of Ru(III) 1,3–Diketonates of C_2 Symmetry in Nematic Liquid Crystals”, *Journal of the American Chemical Society*, **127**, 8453–8456 (2005.6). **【IF:7.696】**
102. H. Sato, A. Yamagishi, J. Yoshida, H. Nakano, N. Hoshino, “A Microscopic Model for Helical Twisting Power by the Optical Isomers of an Octahedral Metal Complex”, *Japanese Journal of Applied Physics*, **44**, 4067–4072 (2005.6). **【IF:1.222】**
103. N. Kakegawa, A. Yamagishi, “Coadsorption Studies of Tris (1, 10–phenanthroline) ruthenium (II) and *N*–Methylated Alkaloid Cation by Laponite with an Application for a Chiral Column Packing Material”, *Chemistry of Materials*, **17**, 2997–3003 (2005.6). **【IF:5.104】**
104. K. Saruwatari, H. Sato, T. Idei, J. Kameda, A. Yamagishi, A. Takagaki, K. Domen, “Photoconductive Properties of Organic–Inorganic Hybrid Films of Layered Perovskite–Type Niobate”, *Journal of Physical Chemistry B*, **109**, 12410–12416 (2005.6). **【IF:4.115】**
105. T. Kogure, A. Inoue, D. Beaufort, “Polytype and Morphology Analysis of Kaolin Minerals by Electron Back–Scattered Diffraction”, *Clays and Clay Minerals*, **53**, 201–210 (2005.6). **【IF:1.423】**
106. K. Takada, K. Fukuda, M. Osada, I. Nakai, F. Izumi, R. A. Dilanian, K. Kato, M. Takata, H. Sakurai, E. Takayama–Muromachi, T. Sasaki, “Characterization of Superconducting Sodium Cobalt Oxide Bilayer–Hydrate”, *Chinese Journal of Physics*, **43**, 556–565 (2005.6). **【IF:0.238】**
107. H. Sakurai, K. Takada, T. Sasaki, E. Takayama–Muromachi, “Synthesis and Superconductivity of $Na_xCoO_2 \cdot yH_2O$ ”, *Chinese Journal of Physics*, **43**, 566–573 (2005.6). **【IF:0.238】**

108. M. Muramatsu, K. Akatsuka, Y. Ebina, K. Wang, T. Sasaki, T. Ishida, K. Miyake, M. Haga, “Fabrication of Densely Packed Titania Nanosheet Films on Solid Surface by Use of Langmuir–Blodgett Deposition Method without Amphiphilic Additives”, *Langmuir*, **21**, 6590–6595 (2005.7). 【IF:3.902】
109. A. Chainani, T. Yokoya, Y. Takata, K. Tamasaku, M. Taguchi, T. Simojima, N. Kamakura, K. Horiba, S. Tsuda, S. Shin, D. Miwa, Y. Nishino, T. Ishikawa, M. Yabashi, K. Kobayashi, H. Namatame, M. Taniguchi, K. Takada, T. Sasaki, H. Sakurai, E. Takayama–Muromachi, “Hard–X–ray Photoelectron Spectroscopy of $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ”, *Nuclear Instruments and Methods on Physics Research Section A*, **547**, 163–168 (2005.7). 【IF:1.185】
110. T. Sasaki, “Exfoliation of Layered Transition Metal Oxides: Formation of Functional Oxide Nanosheets and Their Applications”, *Clay Science*, **12**, 27–30 (2005.8).
111. L. Li, R. Ma, Y. Ebina, N. Iyi, T. Sasaki, “Positively Charged Nanosheets Derived via Total Delamination of Layered Double Hydroxides”, *Chemistry of Materials*, **17**, 4386–4391(2005.8). 【IF:5.104】
112. Y. Ihara, K. Ishida, K. Yoshimura, K. Takada, T. Sasaki, H. Sakurai, E. Takayama–Muromachi, “ ^{17}O NMR Measurements on Superconducting $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ”, *Journal of the Physical Society of Japan*, **74**, 2177–2180 (2005.8). 【IF:1.926】
113. Y. Ebina, N. Sakai, T. Sasaki, “Photocatalyst of Lamellar Aggregates of RuO_x –Loaded Perovskite Nanosheets for Overall Water Splitting”, *Journal of Physical Chemistry B*, **109**, 17212–17216 (2005.9). 【IF:4.115】
114. H. Sakurai, K. Takada, T. Sasaki, E. Takayama–Muromachi, “Characterization of Superconductivity in $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ”, *Physica C*, **426–431**, 225–229 (2005.9). 【IF:0.792】
115. T. Itoh, T. Shichi, T. Yui, K. Takagi, “Layered Double Hydroxide Hybrids with Dicylphosphate”, *Journal of Colloid and Interface Science*, **291**, 218–222 (2005.9). 【IF:2.233】
116. T. Tachikawa, T. Yui, M. Fujitsuka, K. Takagi, T. Majima, “Photocatalytic Electron Transfer in Hybrid Titania Nanosheets Studied by Nanosecond Laser Flash Photolysis”, *Chemistry Letters*, **34**, 1522–1523 (2005.10). 【IF:1.734】
117. H. Sato, Y. Hirose, K. Tamura, A. Yamagishi, “Orientation Tuning of a Polypyridyl Ru(II) Complex Immobilized on a Clay Surface toward Chiral Discrimination”, *Journal of Physical Chemistry B*, **109**, 18935–18941 (2005.10). 【IF:4.115】
118. H. Taniguchi, Y. Ebina, K. Takada, T. Sasaki, “Synthesis and Soft–Chemical Reactivity of Layered Potassium Cobalt Oxide”, *Solid State Ionics*, **176**, 2367–2370 (2005.10). 【IF:2.19】
119. Z. Liu, R. Ma, M. Osada, K. Takada, T. Sasaki, “Selective and Controlled Synthesis of α – and β –Cobalt Hydroxides in Highly Developed Hexagonal Platelets”, *Journal of the American Chemical Society*, **127**, 13869–13874 (2005.10). 【IF:7.696】
120. Y. Matsuoka, H. Sato, A. Yamagishi, K. Okamoto, N. Hoshino, “ $\Delta\Lambda$ –Isomerism of Mixed

- 1,3-Diketonate Complexes of Ru(III)—A Designed New Source of Chirality in Nematic Liquid Crystals”, *Chemistry of Materials*, **17**, 4910–4917 (2005.10). 【IF:5.104】
121. N. Sakai, Y. Ebina, K. Takada, T. Sasaki, “Electrochromic Films Composed of MnO₂ Nanosheets with Controlled Optical Density and High Coloration Efficiency”, *Journal of the Electrochemical Society*, **152**, E384–E389 (2005.10). 【IF:2.387】
122. H. Sakurai, K. Takada, T. Sasaki, E. Takayama–Muromachi, “Phase Diagram of Superconducting Na_xCoO₂·yH₂O”, *Journal of the Physical Society of Japan*, **74**, 2902–2912 (2005.11). 【IF:1.926】
123. T. Yui, I. Shindachi, R. Sasaki, K. Takagi, “Intercalation and Photochromism of Monocationic Diarylethenes Incorporated in Clay Layer Surfaces”, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, **431**, 21/321–27/327 (2005.11). 【IF:0.478】
124. K. Tamura, H. Yamada, S. Yokoyama, H. Sato, A. Yamagishi, “Hybrid Films of Metal Complexes and a Clay Mineral Prepared by the Langmuir–Blodgett Method: Effects of the Alkyl–Chain Length of Amphiphilic Ruthenium (II) Complex”, *Transactions of the Materials Research Society of Japan*, **30**, 1061–1064 (2005.11).
125. H. Sato, K. Ono, C. T. Johnston, A. Yamagishi, “First–Principles Studies on the Elastic Constants of a 1: 1 Layered Kaolinite Mineral”, *American Mineralogist*, **90**, 1824–1826 (2005.12). 【IF:1.977】
126. M. Kato, C. Michioka, T. Waki, Y. Itoh, K. Yoshimura, K. Ishida, H. Sakurai, E. Takayama–Muromachi, K. Takada, T. Sasaki, “Possible Spin Triplet Superconductivity in Na_xCoO₂·yH₂O—⁵⁹Co NMR Studies”, *Journal of Physics:Condensed Matter*, **18**, 669–682 (2005.12). 【IF:2.038】
127. M. Osada, K. Nishida, S. Wada, S. Okamoto, R. Ueno, H. Funakubo, T. Katoda, “Domain Distributions in Tetragonal Pb(Zr,Ti)O₃ thin Films Probed by Polarized Raman Spectroscopy”, *Applied Physics Letters*, **87**, 232902 (2005.12). 【IF:3.977】
128. K. Takada, K. Fukuda, M. Osada, I. Nakai, F. Izumi, R. A. Dilanian, H. Sakurai, E. Takayama–Muromachi, T. Sasaki, “Structures and Superconducting Properties of Sodium Cobalt Oxides”, *NATO Science Series II:Mathematics, Physics and Chemistry*, **183**, 225–230 (2005.12).
129. Y. Ihara, K. Ishida, H. Takaya, C. Michioka, M. Kato, Y. Itoh, K. Yoshimura, K. Takada, T. Sasaki, H. Sakurai, E. Takayama–Muromachi, “Anisotropic Behavior of Knight Shift in Superconducting State of Na_xCoO₂·yH₂O”, *Journal of the Physical Society of Japan*, **75**, 013708 (2006.1). 【IF:1.926】
130. M. Osada, Y. Ebina, K. Takada, T. Sasaki, “Gigantic Magneto–Optical Effects in Multilayer–Assemblies of Two–Dimensional Titania Nanosheets”, *Advanced Materials*, **18**, 295–299 (2006.2). 【IF:7.896】
131. S. Fujita, H. Sato, N. Kakegawa, A. Yamagishi, “Enantioselective Photooxidation of a Sulfide by a Chiral Ruthenium (II) Complex Immobilized on a Montmorillonite Clay Surface: The Role

- of Weak Interactions in Asymmetric Induction”, *Journal of Physical Chemistry B*, **110**, 2533–2540 (2006.2). **【IF:4.115】**
132. T. Yui, T. Tsuchino, K. Akatsuka, A. Yamauchi, Y. Kobayashi, T. Hattori, M. Haga, K. Takagi, “Visible Light-Induced Electron Transfers in Titania Nanosheet and Mesoporous Silica Integrated Films”, *Bulletin of the Chemical Society of the Japan*, **79**, 386–396 (2006.3). **【IF:1.505】**
133. Y. Zhou, R. Ma, Y. Ebina, K. Takada, T. Sasaki, “Multilayer Hybrid Films of Titania Semiconductor Nanosheet and Silver Metal Fabricated via Layer-by-Layer Self Assembly and Subsequent UV Irradiation”, *Chemistry of Materials*, **18**, 1235–1239 (2006.3). **【IF:5.104】**
134. W. Higemoto, K. Ohishi, A. Koda, R. Kadono, H. Sakurai, K. Takada, E. Takayama-Muromachi, T. Sasaki, “Possible Unconventional Superconductivity and Weak Magnetism in $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ Probed by μSR ”, *Physica B*, **374–375**, 274–277 (2006.3). **【IF:0.872】**
135. N. Sakai, K. Fukuda, T. Shibata, Y. Ebina, K. Takada, T. Sasaki, “Photoinduced Hydrophilic Conversion Properties of Titania Nanosheets”, *Journal of Physical Chemistry B*, **110**, 6198–6203 (2006.3). **【IF:4.115】**
136. Z. Liu, R. Ma, M. Osada, N. Iyi, Y. Ebina, K. Takada, T. Sasaki, “Synthesis, Anion Exchange, and Delamination of Co-Al Layered Double Hydroxide: Assembly of the Exfoliated Nanosheet/Polyanion Composite Films and Magneto-optical Studies”, *Journal of the American Chemical Society*, **128**, 4872–4880 (2006.3). **【IF:7.696】**
137. Y. Fukushima, T. Kajino, T. Itoh, “Enzymes and Bio-Molecular Assemblies in Nano-Spaces of Mesoporous Silica”, *Current Nanoscience*, **2**, 211–218 (2006.3). **【IF:2.08】**
138. H. Ozawa, M. Haga, K. Sakai, “A Photo-Hydrogen-Evolving Molecular Device Driving Visible-Light-Induced EDTA-Reduction of Water into Molecular Hydrogen”, *Journal of the American Chemical Society*, **128**, 4926–4928 (2006.3). **【IF:7.696】**
139. Y. Umemura, E. Shinohara, A. Koura, T. Nishioka, T. Sasaki, “Photocatalytic Decomposition of an Alkylammonium Cation in a Langmuir-Blodgett Film of a Titania Nanosheet”, *Langmuir*, **22**, 3870–3877 (2006.4). **【IF:3.902】**
140. M. Osada, Y. Ebina, H. Funakubo, S. Yokoyama, T. Kiguchi, K. Takada, T. Sasaki, “High- k Dielectric Nano-Films Fabricated from Titania Nanosheets”, *Advanced Materials*, **18**, 1023–1027 (2006.4). **【IF:7.896】**
141. M. Osada, Y. Ebina, K. Fukuda, K. Ono, K. Takada, K. Yamaura, E. Takayama-Muromachi, T. Sasaki, “Ferromagnetism in Two-Dimensional $\text{Ti}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ Nanosheets”, *Physical Review B*, **73**, 153301 (2006.4). **【IF:3.107】**
142. T. Shimojima, T. Yokoya, T. Kiss, A. Chainani, S. Shin, T. Togashi, C. Zhang, C. Chen, S. Watanabe, K. Takada, T. Sasaki, H. Sakurai, E. Takayama-Muromachi, “Laser-Excited Ultrahigh-Resolution Photoemission Spectroscopy of Superconducting $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2$ ”, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **67**, 282–285 (2006.4). **【IF:1.164】**

143. H. Sato, T. Taniguchi, K. Monde, S. Nishimura, A. Yamagishi, "Dramatic Effects of d-Electron Configurations on Vibrational Circular Dichroism Spectra of Tris(acetylacetonato)metal(III)", *Chemistry Letters*, **35**, 364–365 (2006.4). 【IF:1.734】
144. O. Nishikawa, M. Taniguchi, S. Watanabe, A. Yamagishi, T. Sasaki, "Scanning Atom Probe Study of Dissociation of Organic Molecules on Titanium Oxide", *Japanese Journal of Applied Physics*, **45**, 1892–1896 (2006.4). 【IF:1.222】
145. R. Ma, Z. Liu, K. Takada, K. Fukuda, Y. Ebina, Y. Bando, T. Sasaki, "Tetrahedral Co(II) Coordination in α -Type Cobalt Hydroxide: Rietveld Refinement and X-ray Absorption Spectroscopy", *Inorganic Chemistry*, **45**, 3964–3969 (2006.5). 【IF:3.911】
146. H. Xin, Y. Ebina, R. Ma, K. Takada, T. Sasaki, "Thermally Stable Luminescent Composites Fabricated by Confining Rare Earth Complexes in the Two-Dimensional Gallery of Titania Nanosheets and Their Photophysical Properties", *Journal of Physical Chemistry B*, **110**, 9863–9868 (2006.5). 【IF:4.115】
147. K. Ishida, Y. Ihara, H. Takeya, C. Michioka, K. Yoshimura, K. Takada, T. Sasaki, H. Sakurai, E. Takayama–Muromachi, "Phase Diagram in Bilayered–Hydrate $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ Revealed by Co Nuclear Quadrupole Resonance", *Physica B*, **378–380**, 869–870 (2006.6). 【IF:0.872】
148. H. Ohta, C. Michioka, Y. Itoh, K. Yoshimura, H. Sakurai, E. Takayama–Muromachi, K. Takada, T. Sasaki, " ^{23}Na -NMR Study of Layered Superconductor $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ", *Physica B*, **378–380**, 859–860 (2006.6). 【IF:0.872】
149. C. Michioka, H. Ohta, Y. Itoh, K. Yoshimura, M. Kato, H. Sakurai, E. Takayama–Muromachi, K. Takada, T. Sasaki, "Knight Shift of Triangular Lattice Superconductor $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 1.3\text{H}_2\text{O}$ ", *Physica B*, **378–380**, 628–629 (2006.6). 【IF:0.872】
150. C. P. Sun, J.-Y. Lin, Y. C. Kang, C. L. Huang, K. Takada, T. Sasaki, H. Sakurai, E. Takayama–Muromachi, H. D. Yang, "Various Analyses of Specific Heat for the Order Parameter of Superconductor $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 1.3\text{H}_2\text{O}$ ", *Physica B*, **378–380**, 865–866 (2006.6). 【IF:0.872】
151. T. Mitsuoka, H. Sato, J. Yoshida, A. Yamagishi, Y. Einaga, "Photomodulation of a Chiral Nematic Liquid Crystal by the Use of a Photoresponsive Ruthenium(III) Complex", *Chemistry of Materials*, **18**, 3442–3447 (2006.7). 【IF:5.104】
152. N. Sakai, G. K. Prasad, Y. Ebina, K. Takada, T. Sasaki, "Layer-by-Layer Assembled TiO_2 Nanoparticle/PEDOT-PSS Composite Films for Switching of Electric Conductivity in Response to Ultraviolet and Visible Light", *Chemistry of Materials*, **18**, 3596–3598 (2006.7). 【IF:5.104】
153. K. Fukuda, I. Nakai, Y. Ebina, M. Tanaka, T. Mori, T. Sasaki, "Structure Analysis of Exfoliated Unilamellar Crystallites of Manganese Oxide Nanosheets", *Journal of Physical Chemistry B*, **110**, 17070–17075 (2006.8). 【IF:4.115】
154. T. Hattori, Z. Tong, Y. Kasuga, Y. Sugito, T. Yui, K. Takagi, "Hybridization of Layered Niobates with Cationic Dyes", *Research on Chemical Intermediates*, **32**, 653–669 (2006.8).

【IF:0.555】

155. H. Sakurai, N. Tsujii, O. Suzuki, H. Kitazawa, G. Kido, K. Takada, T. Sasaki, E. Takayama-Muromachi, "Valence and Na Content Dependences of Superconductivity in $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ", *Physical Review B*, **74**, 092502 (2006.9). 【IF:3.107】
156. T. Kogure, M. Jige, J. Kameda, A. Yamagishi, R. Kitagawa, "Stacking Structures in Pyrophyllite Revealed by High-Resolution Transmission Electron Microscopy (HRTEM)", *American Mineralogist*, **91**, 1293-1299 (2006.9). 【IF:1.977】
157. H. Sakurai, K. Takada, T. Sasaki, E. Takayama-Muromachi, "Synthesis and Magnetic Properties of Na_xCoO_2 ($x=0.4$ & 0.5)", *AIP Conference Proceedings*, **850**, 1211-1212 (2006.9).
158. Y. Ihara, H. Takeya, K. Ishida, C. Michioka, K. Yoshimura, K. Takada, T. Sasaki, H. Sakurai, E. Takayama-Muromachi, "Co Nuclear-Quadrupole-Resonance Measurements on $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ —Phase Diagram for Bilayered-Hydrate System—", *AIP Conference Proceedings*, **850**, 663-664 (2006.9).
159. T. Yui, Y. Kobayashi, Y. Yamada, T. Tsuchino, K. Yano, T. Kajino, Y. Fukushima, T. Torimoto, H. Inoue, K. Takagi, "Photochemical Electron Transfer through the Interface of Hybrid Films of Titania Nano-Sheet and Mono-Dispersed Spherical Mesoporous Silica Particles", *Physical Chemistry Chemical Physics*, **8**, 4585-4590 (2006.10). 【IF:2.892】
160. H. Sakurai, K. Takada, T. Sasaki, E. Takayama-Muromachi, "Superconducting Phase Diagram of $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ", *Physica C*, **445-448**, 31-34 (2006.10). 【IF:0.792】
161. Y. Seino, K. Takada, B.-C. Kim, L. Zhang, N. Ohta, H. Wada, M. Osada, T. Sasaki, "Synthesis and Electrochemical Properties of $\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{S}_3-\text{Li}_4\text{SiO}_4$ ", *Solid State Ionics*, **177**, 2601-2603 (2006.10). 【IF:2.19】
162. L. Li, R. Ma, N. Iyi, Y. Ebina, K. Takada, T. Sasaki, "Hollow Nanoshell of Layered Double Hydroxide", *Chemical Communications*, 3125-3127 (2006.10). 【IF:4.521】
163. K. Saruwatari, H. Sato, T. Kogure, T. Wakayama, M. Iitake, K. Akatsuka, M. Haga, T. Sasaki, A. Yamagishi, "Humidity-Sensitive Electrical Conductivity of a Langmuir-Blodgett Film of Titania Nanosheets: Surface Modification as Induced by Light Irradiation under Humid Conditions", *Langmuir*, **22**, 10066-10071 (2006.10). 【IF:3.902】
164. R. Ma, Z. Liu, L. Liang, N. Iyi, T. Sasaki, "Exfoliating Layered Double Hydroxides in Formamide: a Method to Obtain Positively Charged Nanosheets", *Journal of Materials Chemistry*, **16**, 3809-3813 (2006.10).【IF:4.287】
165. J. Yoshida, K. Saruwatari, J. Kameda, H. Sato, A. Yamagishi, L. Sun, M. Corriea, G. Villemure, "Electron Transfer through Clay Monolayer Films Fabricated by the Langmuir-Blodgett Technique", *Langmuir*, **22**, 9591-9597 (2006.11). 【IF:3.902】
166. Y. Ihara, H. Takeya, K. Ishida, H. Ikeda, C. Michioka, K. Yoshimura, K. Takada, T. Sasaki, H. Sakurai, E. Takayama-Muromachi, "Unconventional Superconductivity Induced by Quantum Critical Fluctuations in Hydrate Cobaltate $\text{Na}_x(\text{H}_3\text{O})_z\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ -Relationship

- between Magnetic Fluctuations and Superconductivity Revealed by Co Nuclear Quadrupole Resonance-”, *Journal of the Physical Society of Japan*, **75**, 124714 (2006.12). 【IF:1.926】
167. R. H. A. Ras, Y. Umemura, C. T. Johnston, A. Yamagishi, R. A. Schoonheydt, “Ultathin Hybrid Films of Clay Minerals”, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **9**, 918–932 (2006.12). 【IF:2.892】
168. Y. Furuno, H. Sato, J. Yoshida, N. Hoshino, Y. Fukuda, A. Yamagishi, “Linkage Effects of Chromium(III) Acetylacetonato Units on Chiral Induction of Liquid Crystal Phases”, *Journal of Physical Chemistry B*, **111**, 521–526 (2006.12). 【IF:4.115】
169. T. Sasaki, “Fabrication of Nanostructured Functional Materials Using Exfoliated Nanosheets as a Building Block”, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, **115**, 9–16 (2007.1). 【IF:0.997】
170. K. Fukuda, Y. Ebina, T. Shibata, T. Aizawa, I. Nakai, T. Sasaki, “Unusual Crystallization Behaviors of Anatase Nanocrystallites from a Molecularly Thin Titania Nanosheet and Its Stacked Forms: Increase in Nucleation Temperature and Oriented Growth”, *Journal of the American Chemical Society*, **129**, 202–209 (2007.1). 【IF:7.696】
171. Z. Liu, R. Ma, Y. Ebina, N. Iyi, K. Takada, T. Sasaki, “General Synthesis and Delamination of Highly Crystalline Transition–Metal–Bearing Layered Double Hydroxides”, *Langmuir*, **23**, 861–867 (2007.1). 【IF:3.902】
172. I. Shindachi, H. Hanaki, R. Sasai, T. Shichi, T. Yui, K. Takagi, “Preparation and Photochromism of Diarylethene Covalently Bonded onto Layered Sodium–Magadiite Surfaces”, *Research on Chemical Intermediates*, **33**, 143–153 (2007.1). 【IF:0.555】
173. N. Iyi, K. Fujii, K. Okamoto, T. Sasaki, “Factors Influencing the Hydration of Layered Double Hydroxides(LDHs) and the Appearance of an Intermediate Second Staging Phase”, *Applied Clay Science*, **35**, 218–227 (2007.2). 【IF:1.652】
174. R. Ma, Z. Liu, K. Takada, N. Iyi, Y. Bando, T. Sasaki, “Synthesis and Exfoliation of Co²⁺–Fe³⁺ Layered Double Hydroxides: An Innovative Topochemical Approach”, *Journal of the American Chemical Society*, **129**, 5257–5263 (2007.3). 【IF:7.696】
175. T. Shibata, N. Sakai, K. Fukuda, Y. Ebina, T. Sasaki, “Photocatalytic Properties of Titania Nanostructured Films Fabricated from Titania Nanosheets”, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **9**, 2413–2420 (2007.3). 【IF:2.892】
176. T. Yui, T. Kameyama, T. Sasaki, T. Torimoto, K. Takagi, “Pyrene-to-Porphyrin Excited Singlet Energy Transfer in LBL Deposited LDH Nanoseets”, *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, **11**, 428–433 (2007.3). 【IF:1.115】
177. K. Fukuda, I. Nakai, Y. Ebina, R. Ma, T. Sasaki, “Colloidal Unilamellar Layers of Tantalum Oxide with Open Channels”, *Inorganic Chemistry*, **46**, 4787–4789 (2007.6). 【IF:3.911】
178. K. Akatsuka, Y. Ebina, M. Muramatsu, T. Sato, H. Hester, D. Kumaresan, R. H. Schmehl, T. Sasaki, M. Haga, “Photoelectrochemical Properties of Alternating Multilayer Films Composed

- of Titania Nanosheets and Zn Porphyrin”, *Langmuir*, **23**, 6730–6736 (2007.6). 【IF:3.902】
179. Y. Ihara, H. Takeya, K. Ishida, C. Michioka, K. Yoshimura, K. Takada, T. Sasaki, H. Sakurai, E. Takayama–Muromachi, “Quantum Critical Behavior in Superconducting $\text{Na}_x(\text{H}_3\text{O})_z\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ Observed in a High-Field Co NMR Experiment”, *Physical Review B*, **75**, 212506 (2007.6). 【IF:3.107】
180. M. Onoda, L. Z. Wang, K. Takada, T. Sasaki, “Diffuse Scattering from a Li–Mn–Oxide Disorderly Stacked through Flocculation of Exfoliated Nanosheets”, *Philosophical Magazine*, **87**, 2767–2772 (2007.6). 【IF:1.354】
181. T. Yui, T. Kajino, T. Tsuchino, Y. Fukushima, K. Takagi, “Microscopic Structure of the Separately Accommodated Porphyrins and Viologens in Mesoporous Silica and Titania Nanosheet Hybrid Films”, *Trans of Material Research Society of Japan*, **32**, 449–452 (2007.6).
182. N. Ohta, K. Takada, I. Sakaguchi, L. Zhang, R. Ma, K. Fukuda, M. Osada, T. Sasaki, “LiNbO₃-Coated LiCoO₂ as Cathode Material for All Solid-State Lithium Secondary Batteries”, *Electrochemistry Communications*, **9**, 1486–1490 (2007.7). 【IF:3.484】
183. M. Onoda, K. Takada, D. Argyriou, Y. N. Choi, T. Sasaki, “Short-Range-Order Stacking in Superconducting Composite Crystal: Simulation of Diffuse Scattering in Neutron Powder Diffraction Pattern of Deuterated Sodium Cobaltate”, *Philosophical Magazine*, **87**, 2773–2779 (2007.7). 【IF:1.354】
184. K. Takada, M. Onoda, D. N. Argyriou, Y. N. Choi, F. Izumi, H. Sakurai, E. Takayama–Muromachi, T. Sasaki, “Ordered and Disordered Aspects of Interlayer Guests in Superconducting Hydrous Sodium Cobalt Oxides”, *Chemistry of Materials*, **19**, 3517–3526 (2007.7). 【IF:5.105】
185. L. Li, R. Ma, Y. Ebina, K. Fukuda, K. Takada, T. Sasaki, “Layer-by-Layer Assembly and Spontaneous Flocculation of Oppositely Charged Oxide and Hydroxide Nanosheets into Inorganic Sandwich Layered Materials”, *Journal of the American Chemical Society*, **129**, 8000–8007 (2007.7). 【IF:7.696】
186. R. Nakamura, A. Okamoto, H. Osawa, H. Irie, K. Hashimoto, “Design of All-Inorganic Molecular-Based Photocatalysts Sensitive to Visible Light: Ti(IV)–O–Ce(III) Bimetallic Assemblies on Mesoporous Silica”, *Journal of the American Chemical Society*, **129**, 9596–9597 (2007.7). 【IF:7.696】
187. K. Okamoto, H. Sato, K. Saruwatari, K. Tamura, J. Kameda, T. Kogure, Y. Umemura, A. Yamagishi, “Persistent Phenomena in Photocurrent of Niobate Nanosheets”, *Journal of Physical Chemistry C*, **111**, 12827–12833 (2007.8). 【IF:4.115】
188. H. Sato, T. Taniguchi, A. Nakahashi, K. Monde, A. Yamagishi, “Effects of Central Metal Ions on Vibrational Circular Dichroism Spectra of Tris-(β -diketonato)metal(III) Complexes”, *Inorganic Chemistry*, **46**, 6755–6766 (2007.8). 【IF:3.911】
189. H. Sato, A. Yamagishi, “Application of the $\Delta\Lambda$ Isomerism of Octahedral Metal Complexes as a

- Chiral Source in Photochemistry”, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, **8**, 67–84 (2007.8). 【IF:7.32】
190. Y. Inui, T. Yui, T. Itoh, K. Higuchi, T. Seki, K. Takagi “Reversible Redox Processes of Poly(anilines) in Layered Semiconductor Niobate Films under Alternate UV–Vis Light Illumination”, *Journal of Physical Chemistry B*, **111**, 12162–12169 (2007.10). 【IF:4.115】
191. M. Osada, K. Akatsuka, Y. Ebina, H. Funakubo, T. Kuguchi, K. Takada, T. Sasaki, “Solution–Based Fabrication of High–*k* Dielectric Nano–Films Using Titania Nanosheet as a Building Block”, *Japanese Journal of Applied Physics*, **46**, 6979–6983 (2007.10). 【IF:1.222】
192. M. Osada, Y. Ebina, K. Takada, T. Sasaki, “Magneto–optical Effects in Superlattice Assemblies of Ferromagnetic Nanosheets”, *Key Engineering Materials*, **350**, 15–18 (2007.10).
193. Z. Liu, R. Ma, Y. Ebina, K. Takada, T. Sasaki, “Synthesis and Delamination of Layered Manganese Oxide Nanobelts”, *Chemistry of Materials*, **19**, 6504–6512 (2007.11). 【IF:5.104】
194. T. Ozawa, K. Fukuda, K. Akatsuka, Y. Ebina, T. Sasaki, “Preparation and Characterization of the Eu³⁺ Doped Perovskite Nanosheet Phosphor: La_{0.90}Eu_{0.05}Nb₂O₇”, *Chemistry of Materials*, **19**, 6575–6580 (2007.11). 【IF:5.104】
195. R. Ma, K. Takada, K. Fukuda, Y. Bando, T. Sasaki, “Topochemical Synthesis of Monometallic (Co²⁺–Co³⁺) Layered Double Hydroxide and Its Exfoliation into Positively Charged Co(OH)₂ Nanosheets”, *Angewandte Chemie–International Edition*, **47**, 86–89 (2007.12). 【10.232】
196. L. Zhang, K. Takada, N. Ohta, M. Osada, T. Sasaki, “Synthesis and Electrochemistry of Novel Layered (1–*x*) LiVO₂·*x*Li₂TiO₃ (0≤*x*≤0.6) Electrode Materials”, *Journal of Power Sources*, **174**, 1007–1011 (2007.12). 【IF:3.521】
197. T. Ozawa, K. Fukuda, K. Akatsuka, Y. Ebina, T. Sasaki, K. Kurashima, K. Kosuda, “Eu_{0.56}Ta₂O₇: New Nanosheet Phosphor with the High Intrananosheet Site Photoactivator Concentration”, *Journal of Physical Chemistry C*, **112**, 1312–1315 (2008). 【IF:4.115】
198. X. Yang, K. Takada, M. Itose, Y. Ebina, R. Ma, K. Fukuda, T. Sasaki, “Highly Swollen Layered Nickel Oxide with a Trilayer Hydrate Structure”, *Chemistry of Materials*, **20**, 479–485 (2008). 【IF:5.104】
199. T. Shibata, K. Fukuda, Y. Ebina, T. Kogure, T. Sasaki, “One–Nanometer–Thick Seed Layer of Unilamellar Nanosheets Promotes Oriented Growth of Oxide Crystal Films”, *Advanced Materials*, **20**, 231–235 (2008). 【IF:7.896】
200. H. Irie, K. Obata, T. Shibata, K. Hashimoto, “Photoelectrochemical Etching on Zinc Oxide Single Crystals: Crystallographic Surface Dependence and Wettability Control”, *Electrochemistry*, xxx–xxx (2008.2). in press 【IF:0.574】
201. N. Sakai, K. Fukuda, Y. Omomo, Y. Ebina, K. Takada, T. Sasaki, “Hetero–Nanostructured Films of Titanium and Manganese Oxide Nanosheets. Photoinduced Charge Transfer and Electrochemical Properties”, *Journal of Physical Chemistry C*, **112**, xxx–xxx (2008.3). in press 【IF:4.115】

202. H. Irie, S. Miura, R. Nakamura, K. Hashimoto, "A Novel Visible Light Sensitive Efficient Photocatalyst, Cr^{III}-Grafted TiO₂", *Chemistry Letters*, xxx-xxx (2008.3). in press 【IF:1.734】

203. H. Sato, K. Okamoto, K. Tamura, H. Yamada, K. Saruwatari, T. Kogure, A. Yamagishi, "A Heterojunction Photodiode Operating at Inorganic Nanosheet Interfaces", *Applied Physics Express*, xxx-xxx (2008.3). in press

(2) その他の著作物 (総説、書籍など) (国内誌 62 件, 国際誌 1 件)

国内

1. 高田和典, 「新規な超伝導体: 層状ナトリウムコバルト酸化物」, 日本結晶学会誌, **45**, 140-144, 平成15年4月.
2. 佐藤久子, 梅村泰史, 山岸皓彦, 「粘土有機物ハイブリッド薄膜の製造とその利用」, 日本イオン交換学会誌, **14**, 平成15年5月.
3. 高田和典, 櫻井裕也, 室町英治, 泉富士夫, R. A. Dilanian, 佐々木高義, 「層状コバルト酸化物の超伝導」, (社)未踏科学協会 超伝導研究技術会 FSST NEWS, No.98, 平成15年6月.
4. 由井樹人, 高木克彦, 「ラミネート型有機/無機複合体の光化学」, 日本写真学会, **66**, 326-340, 平成15年8月.
5. 佐々木高義, 「新しいナノ素材: 酸化物ナノシートコロイド」, 色材協会誌, **76**, 391-396, 平成15年10月.
6. 佐々木高義, 「酸化チタンナノシート」, 図解 光触媒のすべて, 66-67, 平成15年10月.
7. 佐々木高義, 「機能性無機ナノシート」, 未来材料, **3**, 33-39, 平成15年11月.
8. 山岸皓彦, 佐藤久子, 「有機・無機ハイブリッドセンサーの展開」, SMECTITE, **13**, 平成15年11月.
9. 佐々木高義, 「ナノシート」, ナノテクノロジー大事典, 105-109, 平成15年12月.
10. 中井泉, 「シンクロトロン放射光X線分析の最先端 - ナノ計測から物質史へ」, 先端化学シリーズVI 界面・コロイド・ナノテクノロジー・分子エレクトロニクス・ナノ分析 日本化学会編, 丸善, 273-281, 平成16年3月.
11. 橋本和仁, 入江 寛, 「酸化チタン表面の光誘起親水化反応」, 表面科学, 第25巻, 第5号, 252-259, 平成16年5月.
12. 佐々木高義, 「イオン交換法」, 実験化学講座第5版 無機化合物, 46-49, 平成17年3月.
13. 佐々木高義, 「チタン酸塩」, 実験化学講座第5版 無機化合物, 254-259, 平成17年3月.
14. 高田和典, 佐々木高義, 「コバルト酸塩」, 実験化学講座第5版 無機化合物, 281-285, 平成17年3月.

15. 佐々木高義, 「セラミックスの合成・ソフトケミカル」, これだけは知っておきたいファインセラミックスのすべて, 30-32, 平成17年4月.
16. 高田和典, 「層状コバルト酸化物」, 無機ナノシートの科学と応用, 黒田一幸, 佐々木高義 監修 シー・エム・シー出版, 78-84, 平成17年4月.
17. 佐々木高義, 「剥離の科学と応用」, 無機ナノシートの科学と応用, 黒田一幸, 佐々木高義 監修 シー・エム・シー出版, 135-147, 平成17年4月.
18. 山岸皓彦, 「粘土コロイドとLB膜」, 無機ナノシートの科学と応用, 黒田一幸, 佐々木高義 監修 シー・エム・シー出版, 150-156, 平成17年4月.
19. 佐々木高義, 「ナノシートの積層法」, 無機ナノシートの科学と応用, 黒田一幸, 佐々木高義 監修 シー・エム・シー出版, 165-170, 平成17年4月.
20. 馬仁志, 佐々木高義, 「ナノシートのナノチューブへの変換」, 無機ナノシートの科学と応用, 黒田一幸, 佐々木高義 監修 シー・エム・シー出版, 185-192, 平成17年4月.
21. 佐々木高義, 「層剥離現象の確認」, 無機ナノシートの科学と応用, 黒田一幸, 佐々木高義 監修 シー・エム・シー出版, 247-253, 平成17年4月.
22. 福田勝利, 中井泉, 「剥離無機ナノシートの放射光を用いる新しい構造解析法の開発」, 無機ナノシートの科学と応用, 黒田一幸, 佐々木高義 監修 シー・エム・シー出版, 254-265, 平成17年4月.
23. 佐藤久子, 小野寛太, 「ナノシートの第一原理計算」, 無機ナノシートの科学と応用, 黒田一幸, 佐々木高義 監修 シー・エム・シー出版, 266-271, 平成17年4月.
24. 坂井伸行, 「ナノシートの電気化学および光電気化学特性」, 無機ナノシートの科学と応用, 黒田一幸, 佐々木高義 監修 シー・エム・シー出版, 302-309, 平成17年4月.
25. 海老名保男, 「ナノシートの再凝集体の光触媒能」, 無機ナノシートの科学と応用, 黒田一幸, 佐々木高義 監修 シー・エム・シー出版, 320-327, 平成17年4月.
26. 由井樹人, 高木克彦, 「層間有機光化学反応」, 無機ナノシートの科学と応用, 黒田一幸, 佐々木高義 監修 シー・エム・シー出版, 355-366, 平成17年4月.
27. 山岸皓彦, 佐藤久子, 「無機ナノシートによるキラル識別」, 無機ナノシートの科学と応用, 黒田一幸, 佐々木高義 監修 シー・エム・シー出版, 367-373, 平成17年4月.
28. 中井泉, 「蛍光X線分析の現状と展望」, 応用物理, 第74巻, 第4号, 453-461, 平成17年4月.
29. 坂井伸行, 橋本和仁, 「光誘起超親水化現象の反応機構」, 光触媒～基礎・材料開発・応用～, 橋本和仁, 大谷文章, 工藤昭彦 監修 エヌ・ティー・エス出版, 112-119, 平成17年5月.
30. 柴田竜雄, 入江寛, 橋本和仁, 「光触媒超親水化現象におよぼす材料応力の影響」, 光触媒～基礎・材料開発・応用～, 橋本和仁, 大谷文章, 工藤昭彦 監修, エヌ・ティー・エス

出版, 192-197, 平成17年5月.

31. 柴田竜雄, 入江寛, 橋本和仁, 「エッチングを利用した高感度化光触媒」, 光触媒 ～基礎・材料開発・応用～, 橋本和仁, 大谷文章, 工藤昭彦 監修, エヌ・ティー・エス出版, 198-201, 平成17年5月.
32. 海老名保男, 「層状酸化物光触媒の層剥離」, 光触媒 ～基礎・材料開発・応用～, 橋本和仁, 大谷文章, 工藤昭彦 監修, エヌ・ティー・エス出版482-488, 平成17年5月.
33. 佐々木高義, 「半導体ナノシート」, 光触媒 ～基礎・材料開発・応用～, 橋本和仁, 大谷文章, 工藤昭彦 監修, エヌ・ティー・エス出版, 489-496, 平成17年5月.
34. 由井樹人, 高木克彦, 「有機色素/層状半導体光触媒の階層化と可視光応答化」, 光触媒 ～基礎・材料開発・応用～, 橋本和仁, 大谷文章, 工藤昭彦 監修, エヌ・ティー・エス出版, 659-664, 平成17年5月.
35. 海老名保男, 「ナノシートを利用した光触媒の開発」, 触媒, **47**, 4, 279-283, 平成17年6月.
36. 佐々木高義, 高田和典, 「酸化物ナノシートの創製と材料合成への展開」, 電池技術, 第17巻, 77-84, 平成17年8月.
37. 佐々木高義, 「ウェットプロセスによる酸化物ナノコーティング技術」, コンバーテック, 24-27, 平成17年9月.
38. 中井泉, 「分析科学分野における放射光結晶学-微小部分分析 微量分析の極限にむけて」, こんなことができる放射光(7), 日本結晶学会誌, **47**, 305-315, 平成17年11月.
39. 長田実, 「いま研究室が面白い!!-New Research Cluster-物質・材料研究機構 物質研究所ソフト化学グループ」, セラミックス, **40**, 1039-104, 平成17年12月.
40. 佐々木高義, 海老名保男, 長田実, 「酸化物ナノシート -ナノシートの積層制御と機能化-」, セラミックス, **41**, 290-295, 平成18年4月.
41. 長田実, 佐々木高義, 「強磁性半導体ナノシートの開発: ナノの積木細工で次世代スピントロニクス素子」, Science & Technonews Tsukuba, **78**, 平成18年4月.
42. 長田実, 佐々木高義, 「巨大な磁気光学特性を有する磁性半導体ナノシートを開発」, セラミックス, **41**, 403, 平成18年5月.
43. 坂井伸行, 佐々木高義, 「酸化マンガンナノシート電極の電気化学キャパシタ特性」, 大容量キャパシタ技術と材料III, 242-247, 平成18年7月.
44. 長田実, 佐々木高義, 「世界の重要論文 チタニアのナノシートから作製した高誘電率 (high-k) のナノフィルム」, 日経ナノビジネス, **41**, 平成18年7月.
45. 高田和典, 「リチウム電池用電解質、固体で実現」, 日経ナノビジネス, **42**, 12-13, 平成18年7月.

46. 長田実, 佐々木高義, 「酸化物ナノ材料でつくる紫外レーザ用光整流素子」, レーザ加工学会誌, **13**, 43, 平成18年9月.
47. 長田 実, 佐々木高義, 「高誘電率チタニアナノシートー室温・溶液プロセスで高容量誘電体素子ー」, セラミックス, **41**, 818-870, 平成18年10月.
48. 佐々木高義, 「酸化チタンナノシートを用いた機能性ナノ構造材料の創製」, 月刊「化学工業」, **57**, 862-868, 平成18年11月.
49. 福田勝利, 中井泉, 「放射光X線分析の新展開とセラミックスへの応用」, セラミックス, **41**, 984-991, 平成18年12月.
50. 高田和典, 「全固体型リチウムイオン電池の高出力化」, OHM, **93**, 2-3, 平成18年12月.
51. 佐々木高義, 「ナノのシートを積み上げる」, ナノテクとエネルギー, 130-147, 平成18年12月.
52. 佐々木高義, 「酸化物ナノシート」, エコマテリアルハンドブック, 468-470, 平成18年12月.
53. 佐々木高義, 「ウェットプロセスによるナノコーティング技術」, コンバーテック・テクノロジー便覧, 718-721, 平成18年12月.
54. 佐藤俊之, 芳賀正明, 「無機層状ナノシートと金属錯体の交互積層膜の構築と光電変換機能」, 光化学, **37**, 189-195, 平成18年12月.
55. 高田和典, 「リチウムイオン二次電池安全性 無機固体電解質を用いた全固体リチウム二次電池」, Material Stage, **17**, 32-36, 平成19年3月.
56. 佐々木高義, 「ウェットプロセス・ナノコーティング技術」, ディスプレイ・光学部材における湿式コーティング技術, 509-520, 平成19年3月.
57. 海老名保男, 佐々木高義, 「酸化物ナノシートの水分解光触媒への応用」, 会報光触媒, **22**, 46-53, 平成19年4月.
58. 長田実, 佐々木高義, 「酸化物ナノシートを基本ブロックとした機能性ナノ薄膜の作成」, Fine Ceramics Report, **25**, 42-47, 平成19年5月.
59. 長田実, 佐々木高義, 「分子レベルの薄さの高誘電体ナノシート」, 未来材料, **7**, 48-52, 平成19年5月.
60. 高田和典, 「電解質／電極界面修飾による全固体リチウム二次電池の高出力化」, 全固体二次電池の開発ー高性能化と製造技術ー, **3**, 198-210, 平成19年6月.
61. 佐々木高義, 「酸化物ナノシートと積層薄膜化ー剥離ナノシートを利用した高品位酸化物超薄膜ー」, セラミックデータブック2007, **35**, 193-197, 平成19年10月.
62. 馬仁志, 佐々木高義, 「層状複水酸化物ナノシート」, セラミックス, **43**, 平成20年1月.

国際

1. K. Takada, Replay to Comment on “Characterization of Sodium Cobalt Oxides Related to P3-Phase Superconductor”, *Chemistry of Materials*, **19**, 5201 (2007.10).

(3)学会発表(国際学会発表及び主要な国内学会発表)

① 招待講演 (国内会議 50 件、国際会議 30 件)

国内会議

1. 高田和典, 櫻井裕也, 室町英治, 泉富士夫, R. A. Dilanian, 佐々木高義, 「層状水和コバルト酸化物の合成と超伝導」, 第64回応用物理学会学術講演会, 福岡, 平成15年9月1日.
2. 佐々木高義, 「 α -NaFeO₂ 型層状酸化物の水和膨潤・剥離挙動」, 第5回層間化学コロキウム, 田沢湖, 平成15年10月31日.
3. 山岸皓彦, 佐藤久子, 「有機・無機ハイブリッドセンサーの展開」, スメクタイト研究会第26回講演会, 仙台, 平成15年11月21日.
4. 佐々木高義, 海老名保男, 坂井伸行, 高田和典, 「層状酸化物の水和膨潤・剥離反応と機能性発現」, 日本化学会第84春季年会, 西宮, 平成16年3月29日.
5. 佐々木高義, 高田和典, 「酸化物ナノシートの創製と材料合成への展開」, 第50回新電池構想部会, 東京, 平成16年4月26日.
6. 佐々木高義, 「酸化物ナノシート創製とその超薄膜の構築」, 化学電池材料研究会, 東京, 平成16年6月15日.
7. 山岸皓彦, 「粘土にとっての化学, 化学にとっての粘土」, 第48回粘土科学討論会, 新潟, 平成16年9月16日.
8. 佐々木高義, 「酸化物ナノシートをビルディングブロックに用いたナノハイブリッド材料の合成」, 日本セラミックス協会第17回秋季年会, 石川, 平成16年9月17日.
9. 高田和典, 「水和コバルト酸化物超伝導体」, 超伝導科学技術研究会 第59回ワークショップ, 東京, 平成16年10月26日.
10. 佐藤久子, 「無機層状化合物を用いた匂いセンサーの開発」, 文部科学省ナノテクノロジー総合支援プロジェクト極微細加工・造形支援グループワークショップ2004, 大阪, 平成16年11月12日.
11. 由井樹人, 「ナノ構造無機-無機複合膜界面における光誘起電子移動」, 界面光化学シンポジウム2005, 大阪, 平成17年5月28日.
12. 佐々木高義, 「ナノシートから構築するナノ構造材料とその機能性」, 第96回触媒討論会, 熊本, 平成17年9月22日.
13. 佐々木高義, 「酸化チタンナノシートを用いた機能性材料の創製」, セラミックス協会 第18回秋季シンポジウム, 大阪, 平成17年9月27日.
14. 福田勝利, 中井泉, 佐々木高義, 「全反射蛍光 XAFS と放射光 in-plane によるナノシートの構造解析」, セラミックス協会 第18回秋季シンポジウム, 大阪, 平成17年9月27日.

15. 佐々木高義, 「機能性ナノシートの合成とその応用展開」, 先端化学セミナー, 名古屋, 平成18年2月7日.
16. 佐々木高義, 「酸化ナノシートを用いた特異形態材料の合成」, 造粒分科会技術講演会, 伊豆, 平成18年3月3日.
17. 佐々木高義, 「酸化ナノシートの超格子的集積による機能発現」, 第5回ナノアーキテクトニクスワークショップ, つくば, 平成18年3月9日.
18. 高田和典, 「コバルト酸化物超伝導体の合成」, 2006年日本金属学会春季講演大会, 東京, 平成18年3月21日.
19. 佐々木高義, 「無機ナノシート/有機ポリマーコンポジットナノ薄膜の合成と応用 光触媒コーティングから電子, 磁氣的機能へ」, 有機-無機ナノハイブリッドを利用した機能性材料の実用化に関する研究, 名古屋, 平成18年5月23日.
20. 長田実, 佐々木高義, 「究極の薄さを持つ強磁性半導体: ナノブロック制御による高性能光通信素子の創製」, KRIクライアントコンファレンス&ワークショップ'06, 京都, 平成18年6月2日.
21. 佐々木高義, 「磁性金属元素ドーパ酸化チタンナノシート ～紫外光に応答する磁気光学材料～」, 2006年度 第1回光材料・応用技術研究会, 東京, 平成18年6月16日.
22. 佐々木高義, 「ナノシートのレイヤーバイレイヤー累積による機能発現」, 先進セラミックス材料第124委員会 第123回会議, 東京, 平成18年6月19日.
23. 佐々木高義, 「ウェットプロセスによるナノコーティング技術とその応用」, 情報機構 講演会, 東京, 平成18年6月20日.
24. 佐々木高義, 「イオン交換性層状化合物の剥離ナノシート化とその再積層による機能性材料の構築」, 第19回イオン交換セミナー, 東京, 平成18年7月7日.
25. 高田和典, 「全固体型リチウム電池の考え方」, 第46回電池化学セミナー, 京都, 平成18年7月7日.
26. 佐々木高義, 「酸化チタンナノシートを用いた光触媒薄膜」, 第6回光触媒研究討論会, 東京, 平成18年7月10日.
27. 佐々木高義, 「分子レベルの薄さの2次元ナノ物質「ナノシート」～ウェットプロセス・ナノテクノロジーへの展開～」, ナノバーチャルラボ成果報告会, 東京, 平成18年7月15日.
28. 佐々木高義, 海老名保男, 長田実, 「ナノシートのレイヤーバイレイヤー累積による機能開発」, 日本セラミックス協会第19回秋季シンポジウム, 甲府, 平成18年9月19日.
29. 長田実, 佐々木高義, 「2次元ナノ構造酸化物の精密制御と機能化」, 第13回三次元ナノ・マクロ構造研究集会, 大阪, 平成18年9月26日.
30. 佐々木高義, 「剥離ナノシートを用いた機能性材料の創製」, 触媒学会筑波地区講演会, つくば, 平成18年12月15日.

31. 長田実, 佐々木高義, 「酸化物ナノシートの自己組織化による精密構造制御とその応用」, 第13回ホソカワ粉体工学シンポジウム, 大阪, 平成19年1月30日.
32. 高田和典, 「高出力固体リチウム二次電池の開発と自動車用電池への可能性」, 第34回ニューセラミックスセミナー, 大阪, 平成19年3月2日.
33. 高田和典, 「全固体型リチウムイオン電池の高性能化」, 次世代自動車用電池の技術開発動向, 東京, 平成19年3月7日.
34. 佐々木高義, 「ソフト化学的手法を用いた層状化合物からの新物質, 材料の創製」, 日本セラミックス協会2007年年会, 東京, 平成19年3月22日.
35. 佐々木高義, 「酸化チタンナノシート由来の光触媒薄膜の合成とその機能評価」, 日本化学会第87春季年会, 大阪, 平成19年3月25日.
36. 高田和典, 「全固体 Li イオン電池—界面制御による高出力化」, 日本化学会第87春季年会, 大阪, 平成19年3月27日.
37. 高田和典, 「界面修飾による全固体型リチウム二次電池の高出力化」, 電気化学会電池技術委員会第61回新電池技術構想部会講演会, 東京, 平成19年4月23日.
38. 入江寛, 橋本和仁, 「高感度な可視光応答型酸化チタンの設計と創製」, 第26回光がかかわる触媒化学シンポジウム, 東京, 平成19年6月8日.
39. 佐々木高義, 「酸化物ナノシートを用いた誘電体薄膜の合成」, 第109回電子セラミックス・プロセス研究会, 東京, 平成19年7月28日.
40. 佐々木高義, 「無機ナノシートを構築単位に用いたナノ構造材料の合成と機能開発」, 新化学発展協会電子情報技術部会微粒子・クラスタ WG 講演会, 東京, 平成19年8月20日.
41. 佐々木高義, 「ソフト化学概論」, 2007年度つくばインターンシップセミナー, つくば, 平成19年8月23日.
42. 佐々木高義, 長田実, 海老名保男, 赤塚公章, 「無機ナノシートの積層制御による機能性開発」, 第51回粘土科学討論会, 札幌, 平成19年9月12日.
43. 柴田竜雄, 海老名保男, 佐々木高義, 「酸化物ナノシートを利用した新規薄膜配向制御～配向酸化チタン薄膜の作製とその光触媒～」, 日本セラミックス協会第20回秋季シンポジウム, 名古屋, 平成19年9月12日.
44. 長田実, 佐々木高義, 「酸化物ナノシートの精密構造制御と機能材料への応用」, 日本セラミックス協会第20回秋季シンポジウム, 名古屋, 平成19年9月13日.
45. 高田和典, 「電極・電解質界面設計による全固体リチウムイオン二次電池の高出力化」, 電気化学会関東支部第43回境界領域における電気セミナー, 東京, 平成19年11月27日.
46. 佐々木高義, 「層状ホスト化合物の単層剥離とその応用」, 日本化学会中国四国講演会、徳島、平成19年12月14日.

47. 佐々木高義, 「ナノシートを用いたナノコーティング技術～基礎から技術の実際まで」, 情報機構 ナノシートを用いたナノコーティング技術、東京、平成19年12月21日.
48. 高田和典, 「電極・電解質界面修飾による全固体リチウムイオン二次電池の高出力化」, 技術情報協会セミナー, 東京, 平成20年2月14日.
49. 高田和典, 「全固体リチウムイオン電池の高出力化」, 電子情報通信学会研究会, 東京, 平成20年2月22日.
50. 佐々木高義, 「アニオン交換性を持つ層状水酸化物の合成剥離ナノシート化」, 長崎ナノダイナミクス講演会, 長崎, 平成20年3月13日.

国際会議

1. K. Takada, H. Sakurai, E. Takayama-Muromachi, F. Izumi, R. A. Dilanian, T. Sasaki, "Superconductivity of a Hydrated Sodium Cobalt Oxide", 7th International Conference on Materials and Mechanisms of Superconductivity and High Temperature Superconductors, Rio de Janeiro, Brazil (2003.5).
2. K. Takada, H. Sakurai, E. Takayama-Muromachi, F. Izumi, R. A. Dilanian, T. Sasaki, "Superconducting Sodium Cobalt Oxide", 10th International Workshop on Oxide Electronics, Augsburg, Germany (2003.9.11).
3. K. Takada, H. Sakurai, E. Takayama-Muromachi, F. Izumi, R. A. Dialanian, T. Sasaki, "Superconductivity of Na_xCoO_2 ", 16th International Symposium on Superconductivity, Tsukuba (2003.10.28).
4. K. Takada, H. Sakurai, E. Takayama-Muromachi, F. Izumi, R. A. Dialanian, T. Sasaki, "Synthesis of a Superconducting Cobalt Oxide with a Layered Structure", The 11th Japan-US Workshop on High- T_c Superconductors, Yokosuka (2003.11.2).
5. K. Takada, T. Sasaki, M. Osada, K. Fukuda, F. Izumi, R. A. Dilanian, H. Sakurai, E. Takayama-Muromachi, I. Izumi, K. Kato, "Structures and Superconducting Properties of Sodium Cobalt Oxides", 2004 University of Miami Workshop on Unconventional Superconductivity, Miami, USA (2004.1.15).
6. T. Sasaki, L. Z. Wang, R. Ma, "Design of Hollow Shells and Nanotubes Using Functional Oxide Nanosheets as Building Blocks", Tokyo Conference on Nano-Structured Materials Based on Layered Inorganics, Tokyo (2004.2.27).
7. K. Takagi, T. Itoh, T. Yui, N. Ohta, T. Shichi, "Hydrotalcite Clay Hybrids with Diacetylenecarboxylic Acids and Their Thermally Reversible Color Changes", Tokyo Conference on Nano-Structured Materials Based on Layered Inorganics, Tokyo (2004.2.27).
8. T. Sasaki, "Semiconducting and Redoxable Oxide Nanosheets and Their Hetero-Assembly", The 11th International Symposium on Advanced Materials 2004, Tokyo (2004.3.7).
9. A. Yamagishi, "Sensor Application of Inorganic-Organic Hybrid Films", The 11th International Symposium on Advanced Materials 2004, Tokyo (2004.3.7).

10. K. Takada, "Cobalt Oxide Superconductor via Soft-Chemical Modification", The 11th International Symposium on Advanced Materials 2004, Tokyo (2004.3.10).
11. K. Takada, "Further Characterization of a Superconducting Sodium Cobalt Oxide", IFCAM Workshop on Electronic Properties of Cobalt Oxides, Sendai, (2004.6.3).
12. K. Takada, K. Fukuda, M. Osada, I. Nakai, F. Izumi, R. A. Dilanian, K. Kato, M. Takata, H. Sakurai, E. Takayama-Muromachi, T. Sasaki, "Characterization of Superconducting Sodium Cobalt Oxide Bilayer-Hydrate" 2004 Taiwan International Conference on Superconductivity, Penghu, Taiwan (2004.7.7).
13. L. Z. Wang, K. Takada, A. Kajiyama, M. Onoda, Y. Michiue, L. Zhang, M. Watanabe, T. Sasaki, "Layered Lithium Manganese Oxide with Disordered Layer Stacking for Cathode Material", 2004 Joint International Meeting, Honolulu, USA (2004.10.6).
14. K. Takada, H. Sakurai, E. Takayama-Muromachi, F. Izumi, R. A. Dilanian, T. Sasaki, "A New Superconducting Phase of Sodium Cobalt Oxide Hydrate", The 4th International Workshop on Novel Quantum Phenomena in Transition Metal Oxides, Sendai (2004.11.23).
15. T. Yui, T. Tsuchino, K. Takagi, "Light Induced Electron Transfer in Titania Nanosheet and Mesoporous Silica Integrated Films", Chemistry, Biochemistry, and Material Science towards Creating New Science and Industry Based on Inter-Nanoscience 2005 (CBMS2005), Osaka (2005.2.22).
16. T. Sasaki, "Reconstruction of Functional Lamellar Aggregates from Exfoliated Oxide Nanosheets", 13th International Symposium on Intercalation Compounds, Clermont-Ferrand, France (2005.6.8).
17. T. Sasaki, "Exfoliation of Layered Transition Metal Oxides: Formation of Functional Oxide Nanosheets and Their Applications", 13th International Clay Conference, Tokyo (2005.8.26).
18. T. Yui, "Visible Light Induced Electron Transfers in Titania Nanosheet and Mesoporous Silica Integrated Films", Post Conference of 13th ICC, Nagoya (2005.8.30).
19. T. Sasaki, "Functional Oxide Nanosheets and Their Layer-by-Layer Assembly", CIMTEC2006, Acireale (CT), Italy (2006.6.6).
20. K. Takada, "Guest Arrangement in Cobalt Oxide Hydrates", The International Symposium on Anomalous Quantum Materials 2006, Okinawa (2006.6.27).
21. K. Takada, M. Onoda, Y. N. Choi, D. Argyriou, T. Sasaki, "Guest Arrangements in Superconducting Cobalt Oxide Hydrates", M²S-HTSC VIII, Dresden, Germany (2006.7.12).
22. K. Takagi, "Extremely Stable Charge Separation in Light-induced Electron Transfer through Inorganic Interface", Materials for the 21st Century Materials Development for Environment, Energy and Information, Toyota (2006.10.12).

23. M. Haga, "Photoelectrochemical Devices based on Functional Layered Nanomaterials", 2006 Southwest Regional Meeting of the American Chemical Society, Texas, USA (2006.10.20-21).
24. K. Takada, M. Onoda, Y. N. Choi, D. Argyriou, T. Sasaki, "Structure Analysis of Superconducting Cobalt Oxide Hydrates", 5th Asian Meeting on Electroceramics, Bangkok, Thailand (2006.12.14).
25. T. Sasaki, "Exfoliation of Layered Double Hydroxides into Unilamellar Nanosheets and Their Layer-by-Layer Assemblies", 14th International Symposium on Intercalation Compounds, Seoul, Korea (2007.6.13).
26. T. Sasaki, "Functionality Design through Layer-by-Layer Assembly of Transition Metal Oxide Nanosheets into Multilayer Nanostructured Systems", 10th International Conference and Exhibition of the European Ceramics Society, Berlin, Germany (2007.6.19).
27. K. Takada, "Interfacial Modification for High-power Solid-state Lithium Battery", 16th International Conference on Solid State Ionic, Shanghai, China (2007.7.2).
28. T. Sasaki, M. Osada, Y. Ebina, T. Shibata, "Fabrication of Highly Organized Ultrathin Films of Transition Metal Oxide Nanosheets and Their Applications", 7th France-Japan Workshop Nanoscience and Nanomaterials, Strasbourg, France (2007.10.25).
29. M. Osada, T. Sasaki, "Fabrication of Functional Nanomaterials Using Oxide Nanosheets as a Building Block", 7th Pacific Rim Conference on Ceramics and Glass Technology, Shanghai, China (2007.11.13).
30. M. Osada, T. Sasaki, "Design and Construction of Functional Nanomaterials Using Oxide Nanosheets", 2nd International Symposium on Smart Processing Technology, Osaka (2007.11.28).

② 口頭発表 (国内会議 167 件、国際会議 83 件)

国内会議

1. 福田勝利, 中井泉, 原田賢, 佐々木高義, 「偏光依存全反射蛍光XAFSによる酸化物ナノシート of 局所構造解析」, 「アクティブ・ナノ計測基盤技術の確立」公開成果報告会 第202回X線分析研究懇談会定例研究会, 物質・材料研究機構, 平成15年3月13日.
2. 坂井伸行, 海老名保男, 佐々木高義, 渡辺遵, 「酸化チタンナノシート表面の光誘起親水化特性(2)」, 日本化学会第83春季年会, 早稲田大学, 平成15年3月18日.
3. 梅村泰史, 「粘土ハイブリッドLB膜中におけるメチレンブルーの配向」, 日本化学会第83春季年会, 早稲田大学, 平成15年3月18日.
4. 信達樹, 笹井亮, 志知哲也, 高木克彦, 「粘土層間でのジアルキルエテンカチオンのフォトクロミズム-繰り返し性効率への不活性型異性体の影響-」, 日本化学会第83春季年会, 早稲田大学, 平成15年3月19日.
5. 童志偉, 志知哲也, 高木克彦, 「層状ニオブ酸塩のイオン性ポルフィリンの選択的吸着」, 日本化学会第83春季年会, 早稲田大学, 平成15年3月19日.

6. 大鹿航志, 志知哲也, 高木克彦, 「可視光応答化のための炭素ドープ酸化チタン光触媒の合成」, 日本化学会第83春季年会, 早稲田大学, 平成15年3月19日.
7. 海老名保男, 田中智博, 王連洲, 佐々木高義, 渡辺遵, 「異種剥離ナノシートの再積層挙動」, 日本化学会第83春季年会, 早稲田大学, 平成15年3月20日.
8. 張国臻, 志知哲也, 高木克彦, 「PET-層状ニオブ酸塩ハイブリッド複合材料の合成」, 日本化学会第83春季年会, 早稲田大学, 平成15年3月20日.
9. 坂井伸行, 海老名保男, 高田和典, 佐々木高義, 渡辺遵, 「酸化チタンナノシート電極の光電気化学特性」, 電気化学会創立70周年記念大会, 東京, 平成15年4月1日.
10. 大石ちづる, 福田勝利, 児玉良治, 保倉明子, 中井泉, 佐々木高義, 「層状マンガン・コバルト複合酸化物ナノシートの合成」, 第5回化学電池材料研究会ミーティング, 平成15年6月17日.
11. 松永博樹, 芳賀正明, 佐々木高義, 「無機酸化物ナノシートとカチオン性ルテニウム錯体との交互積層膜」, 第56回コロイドおよび界面化学討論会, 徳島, 平成15年9月8日.
12. 村松大, 芳賀正明, 佐々木高義, 海老名保男, 「チタニアナノシートLB膜上でのルテニウム錯体の電解重合による複合膜作成」, 第56回コロイドおよび界面化学討論会, 徳島, 平成15年9月9日.
13. 坂井伸行, 海老名保男, 高田和典, 佐々木高義, 「酸化マンガンナノシート電極の電気化学特性および光応答性」, 2003年電気化学秋季大会, 北海道, 平成15年9月11日.
14. 海老名保男, 坂井伸行, 佐々木高義, 「遷移金属含有酸化チタンナノシートの光触媒特性」, 第92回触媒討論会, 徳島, 平成15年9月21日.
15. 入沢明典, 中居まどか, 村上朋子, 陳林, 松波雅治, 岡村英一, 難波孝夫, 高田和典, 櫻井裕也, 室町英治, 佐々木高義, 「遷移金属酸化物超伝導体 $\text{NaCoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ($x \sim 0.35$, $y \sim 1.3$) の光学応答」, 日本物理学会2003年秋季年会, 岡山, 平成15年9月22日.
16. 横谷尚睦, 下志万貴博, A. Chainani, 高田恭孝, 津田俊輔, 竹内智之, 鎌倉望, 金高和文, 木須孝幸, 福島昭子, 辛埴, 玉作賢治, 西野吉則, 石川哲也, 小林啓介, 生天目博文, 谷口雅樹, 高田和典, 佐々木高義, 櫻井裕也, 室町英治, 「水和ナトリウムコバルト酸化物超伝導体 $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ の電子状態」, 日本物理学会2003年秋季年会, 岡山, 平成15年9月22日.
17. 佐藤久子, 森田明弘, 中野晴之, 小野寛太, 山岸皓彦, 「単一層ブルーサイト生成の密度汎関数法による計算」, 第47回粘土科学討論会, 広島, 平成15年9月24日.
18. 廣江宜久, 佐藤久子, 山岸皓彦, 「電気二色性による粘土表面におけるキレート錯体の相互作用の研究」, 第47回粘土科学討論会, 広島, 平成15年9月24日.
19. 何俊翔, 楊培潔, 佐藤久子, 山岸皓彦, 「粘土修飾電極による光学活性分子の検出」, 第47回粘土科学討論会, 広島, 平成15年9月24日.
20. 大石ちづる, 福田勝利, 児玉良治, 保倉明子, 中井泉, 佐々木高義, 「新規正極材料を目

指した層状マンガン・コバルト複合酸化物のナノシート化」, 第44回電池討論会, 堺, 平成15年11月4日.

21. 久保田正人, 小野寛太, 高田和典, 佐々木高義, 組頭広志, 岡林潤, 尾嶋正治, 水口将輝, 鈴木基寛, 河村直巳, 高垣昌史, 福田勝利, 「2次元三角格子系超伝導体 $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 1.3\text{H}_2\text{O}$ の放射光X線分光」, 第17回日本放射光学会年会, つくば, 平成16年1月9日.
22. 柴田竜雄, 入江寛, 橋本和仁, 「酸化チタン表面の光誘起超親水性と硬度の相関」, 電気化学会第71回大会, 東京, 平成16年3月24日.
23. ティーシューピン, 柴田竜雄, 入江寛, 橋本和仁, 「フォトエッチングによる高感度な酸化チタン光誘起超親水化表面の作製・評価」, 電気化学会第71回大会, 東京, 平成16年3月24日.
24. 谷口博文, 海老名保男, 高田和典, 佐々木高義, 「カリウム型コバルト層状化合物の合成とソフト化学的処理によるその変化」, 日本化学会第84春季年会, 西宮, 平成16年3月26日.
25. 坂井伸行, 海老名保男, 高田和典, 佐々木高義, 「酸化チタンナノシートと酸化マンガンナノシートの交互積層と光応答性」, 日本化学会第84春季年会, 西宮, 平成16年3月26日.
26. 柴田竜雄, 入江寛, 橋本和仁, 「酸化チタン表面の残留応力の光触媒特性に及ぼす影響(2)」, 日本化学会第84春季年会, 西宮, 平成16年3月26日.
27. 森由美子, 由井樹人, 高木克彦, 「電気泳動法を用いたチタニアナノシートの製膜」, 日本化学会第84春季年会, 西宮, 平成16年3月26日.
28. 春日善行, 童志偉, 服部剛, 由井樹人, 山岸皓彦, 高木克彦, 「層状金属酸化物半導体を用いた光反応系の階層化と光誘起電子移動反応」, 日本化学会第84春季年会, 西宮, 平成16年3月26日.
29. 槌野貴子, 森由美子, 由井樹人, 高木克彦, 小川 誠, 「色素/層状金属酸化物半導体複合膜の合成と光反応」, 日本化学会第84春季年会, 西宮, 平成16年3月27日.
30. 海老名保男, 坂井伸行, 佐々木高義, 「貴金属担持酸化物ナノシートの調製と特性」, 日本化学会第84春季年会, 西宮, 平成16年3月28日.
31. 福田勝利, 中井泉, 田中雅彦, 森丈晴, 海老名保男, 佐々木高義, 「酸化チタンナノシート超薄膜からのアナターゼナノ結晶の成長」, 日本化学会第84春季年会, 西宮, 平成16年3月28日.
32. 大石ちづる, 福田勝利, 児玉良治, 保倉明子, 中井泉, 田中雅彦, 森丈晴, 佐々木高義, 「マンガン・コバルト複合酸化物ナノシートの合成, 構造解析と電池材料への応用」, 日本化学会第84春季年会, 西宮, 平成16年3月28日.
33. 小栗雅史, 大石ちづる, 福田勝利, 保倉明子, 中井泉, 田中雅彦, 森丈晴, 佐々木高義, 「層状マンガン・鉄複合酸化物のナノシート化とキャラクターゼーション」, 日本化学会第84春季年会, 西宮, 平成16年3月28日.
34. 井原慶彦, 石田憲二, 道岡千城, 加藤将樹, 吉村一良, 高田和典, 佐々木高義, 櫻井裕

- 也, 室町英治, 「コバルト酸化物 $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ の超伝導性の試料依存性」, 日本物理学会第59回年次大会, 福岡, 平成16年3月28日.
35. 加藤将樹, 道岡千城, 和気剛, 吉村一良, 石田憲二, 井原慶彦, 櫻井裕也, 高田和典, 佐々木高義, 室町英治, 「二次元三角格子 Co 酸化物超伝導体 $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ の NMR・NQR (I)」, 日本物理学会第59回年次大会, 福岡, 平成16年3月28日.
 36. 道岡千城, 和気剛, 加藤将樹, 吉村一良, 石田憲二, 井原慶彦, 櫻井裕也, 室町英治, 高田和典, 佐々木高義, 「二次元三角格子 Co 酸化物超伝導体 $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ の NMR・NQR (II)」, 日本物理学会第59回年次大会, 福岡, 平成16年3月28日.
 37. 和気剛, 加藤将樹, 道岡千城, 吉村一良, 石田憲二, 井原慶彦, 櫻井裕也, 高田和典, 佐々木高義, 室町英治, 「二次元三角格子 Co 酸化物超伝導体 $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ の NMR・NQR (III) ～Fe 置換効果～」, 日本物理学会第59回年次大会, 福岡, 平成16年3月28日.
 38. 髭本亘, 大石一城, 幸田章宏, S. R. Saha, 門野良典, 石田憲二, 櫻井裕也, 高田和典, 室町英治, 佐々木高義, 「 $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ の磁性と超伝導体 II」, 日本物理学会第59回年次大会, 福岡, 平成16年3月28日.
 39. 下志万貴博, 横谷尚睦, 木須孝幸, 金高文和, 辛埴, 富樫格, C. Chen, 渡辺俊太郎, 高田和典, 佐々木高義, 櫻井裕也, 室町英治, 「コバルト酸化物超伝導体 $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 1.3\text{H}_2\text{O}$ のレーザー励起極低温超高分解能光電子分光」, 日本物理学会第59回年次大会, 福岡, 平成16年3月28日.
 40. 櫻井裕也, 高田和典, 福田勝利, 長田実, 中井泉, 泉富士夫, R. A. Dilanian, 加藤健一, 高田昌樹, 佐々木高義, 室町英治, 「 $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ の超伝導 II」, 日本物理学会第59回年次大会, 福岡, 平成16年3月28日.
 41. 池田聡, 佐々木高義, 芳賀正明, 「Ru 錯体とナノシートによる複合膜の光物性」, 日本化学会第84春季年会, 西宮, 平成16年3月28日.
 42. 櫻井裕也, 高田和典, 竹之内智, 佐々木高義, 室町英治, 「 $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ の合成と超伝導特性」, 粉体粉末冶金協会, 平成16年度春季大会, 京都, 平成16年5月26日.
 43. 池田聡, 佐々木高義, 芳賀正明, 「ルテニウム錯体-チタニアナノシート複合膜の光電変換特性」, 配位化合物の光化学討論会, 湯布院, 平成16年8月8日.
 44. 小栗雅史, 大石ちづる, 福田勝利, 保倉明子, 田中雅彦, 森丈晴, 中井泉, 海老名保男, 佐々木高義, 「層状マンガニ・鉄複合酸化物のナノシート化とキャラクターゼーション」, 日本分析化学会第53年会, 千葉, 平成16年9月2日.
 45. 西川治, 谷口昌宏, 堀田好美, 山岸忍, 佐々木高義, 山岸皓彦, 「走査型アトムプローブによる酸化チタン薄膜の原子レベルの解析」, 第65回応用物理学会学術講演会, 仙台, 平成16年9月3日.
 46. 赤塚公章, 村松大, 佐々木高義, 海老名保男, 芳賀正明, 「LB法を用いた亜鉛ポルフィリンと TiO_x ナノシートとの複合化によるナノ光電変換膜の作製」, 第57回コロイドおよび界面化学討論会, 山口, 平成16年9月9日.

47. 道岡千城, 和気剛, 加藤将樹, 吉村一良, 石田憲二, 井原慶彦, 櫻井裕也, 室町英治, 高田和典, 佐々木高義, 「Co 酸化物超伝導体 $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 1.35\text{D}_2\text{O}$ の重水素 NMR」, 日本物理学会2004年秋季大会, 青森, 平成16年9月13日.
48. 井原慶彦, 石田憲二, 道岡千城, 加藤将樹, 吉村一良, 高田和典, 佐々木高義, 櫻井裕也, 室町英治, 「三角格子コバルト酸化物 $\text{Na}_x\text{CoO}_2(x=0.7)$ の異常金属状態」, 日本物理学会2004年秋季大会, 青森, 平成16年9月13日.
49. 藤田修二, 佐藤久子, 山岸皓彦, 「粘土鉱物表面におけるスルフィドの立体選択的光酸化反応」, 第48回粘土科学討論会, 新潟, 平成16年9月16日.
50. 掛川法重, 柴山貴洋, 山岸皓彦, 「ルテニウムフェナントロリン錯体/アルカロイド誘導体-ヘクトライト層間化合物の合成及び HPLC カラム充填剤としての光学分割能の評価」, 第48回粘土科学討論会, 新潟, 平成16年9月17日.
51. G. K. Prasad, 長田実, 海老名保男, 高田和典, 佐々木高義, 「Hybrid Self-Assembly of Titania Nanosheets and Poly(*N*-octadecyl-2-ethynylpyridinium bromide)」, 第20回日本イオン交換研究発表会, 甲府, 平成16年9月24日.
52. 吉田純, 佐藤久子, 山岸皓彦, 宮島直美, 「ルテニウム錯体によるキラル液晶の誘起」, 第54回錯体化学討論会, 熊本, 平成16年9月24日.
53. 佐々木高義, 田中智博, 福田勝利, 海老名保男, 高田和典, 「酸化チタン剥離ナノシートの高品位ナノ薄膜の合成とその生成機構の考察」, 第20回日本イオン交換研究発表会, 甲府, 平成16年9月25日.
54. 楊曉晶, 海老名保男, 高田和典, 佐々木高義, 「層状ニッケル酸化物のソフト化学酸化および酸処理による層間ナトリウムイオンの抽出」, 第20回日本イオン交換研究発表会, 甲府, 平成16年9月25日.
55. 小栗雅史, 伊賀篤, 福田勝利, 保倉明子, 中井泉, 海老名保男, 佐々木高義, 「 $\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{O}_7$ の剥離ナノシート化」, 第20回日本イオン交換研究発表会, 甲府, 平成16年9月25日.
56. 山岸皓彦, 吉田純, 佐藤久子, 宮島直美, 「光応答性液晶ドーパントをめざした Cr(III) 錯体の合成と性質」, 第54回錯体化学討論会, 熊本, 平成16年9月25日.
57. 吉田純, 佐藤久子, 山岸皓彦, 宮島直美, 「ルテニウム錯体によるキラル液晶の誘起」, 2004年日本液晶学会討論会, 名古屋, 平成16年9月27日.
58. 佐藤久子, 山岸皓彦, 宮島直美, 「局所モデルに基づくねじり力の評価」, 2004年日本液晶学会討論会, 名古屋, 平成16年9月28日.
59. 海老名保男, 坂井伸行, 福田勝利, 佐々木高義, 「レピドクロサイト型層状酸化チタンナノシートへの貴金属担持と特性」, 第94回触媒討論会, 仙台, 平成16年9月30日.
60. 中井泉, 福田勝利, 佐々木高義, 「放射光 in-plane 回折と全反射蛍光 XAFS によるナノシートの新しい構造評価法の開発」, 第48回日本学術会議材料研究連合講演会, 東京, 平成16年10月21日.

61. 由井樹人, 高木克彦, 井上晴夫, 「多フッ素化界面活性剤と層状無機化合物の複合化と構造」, 第43回日本油化学会年会, 大阪, 平成16年11月1日.
62. 福田勝利, 大石ちづる, 小栗雅史, 大島知, 中井泉, 田中雅彦, 森丈晴, 海老名保男, 佐々木高義, 「放射光 in-plane 回折法を用いた酸化物ナノシートの二次元構造解析」, 第40回 X線分析討論会, 東京, 平成16年11月6日.
63. 吉村一良, 道岡千城, 和氣剛, 加藤正樹, 石田憲二, 井原慶彦, 櫻井裕也, 室町英治, 高田和典, 佐々木高義, 「二次元三角格子 Co 酸化物超伝導体 $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 1.3\text{D}_2\text{O}$ の重水素 NMR」, 粉体粉末冶金協会 平成16年度秋季大会, 広島, 平成16年11月10日.
64. 福田勝利, 中井泉, 田中雅彦, 森丈晴, 海老名保男, 佐々木高義, 「全反射X線分析を用いたナノシートの構造解析」, 日本結晶学会2004年度年会, 大阪, 平成16年11月17日.
65. 谷口博文, 海老名保男, 高田和典, 佐々木高義, 「層状コバルト酸化物のソフト化学反応性」, 第30回固体イオニクス討論会, 京都, 平成16年12月2日.
66. 山岸皓彦, 吉田純, 佐藤久子, 宮島直美, 「コレステリック相を誘起する光機能性キラルドーパメントの開発」, 第23回固体・表面光化学討論会, 名古屋, 平成16年12月3日.
67. 猿渡和子, 亀田純, 佐藤久子, 山岸皓彦, 堂免一成, 「有機・無機層状化合物薄膜の光伝導特性」, 第23回固体・表面光化学討論会, 名古屋, 平成16年12月3日.
68. 掛川法重, 藤田修二, 佐藤久子, 山岸皓彦, 「光学活性な有機陽イオンを吸着させた粘土表面に於けるスルフィドの不斉光酸化反応」, 第23回固体・表面光化学討論会, 名古屋, 平成16年12月3日.
69. 阿部百合子, 岡野朝香, 何俊翔, 佐藤久子, 山岸皓彦, 梅村泰史, 「光合成 PSII 類似システムによる可視光応答型水分解電池の構築」, 第23回固体・表面光化学討論会, 名古屋, 平成16年12月3日.
70. 服部剛, 杉藤良一, 由井樹人, 高木克彦, 「層状ニオブ酸/ビオロゲン複合体の合成と光電子移動」, 第23回 固体・表面光化学討論会, 名古屋, 平成16年12月3日.
71. 入江寛, ティーシューピン, 柴田竜雄, 橋本和仁, 「酸化チタン表面の光誘起濡れ性制御」, 日本セラミックス協会2005年会, 岡山, 平成17年3月23日.
72. 櫻井裕也, 高田和典, 佐々木高義, 室町英治, 「ナトリウムコバルト酸化物中におけるオキソニウムイオン」, 日本物理学会第60年次大会, 野田, 平成17年3月25日.
73. 道岡千城, 太田寛人, 伊藤豊, 和氣剛, 吉村一良, 加藤将樹, 石田憲二, 井原慶彦, 櫻井裕也, 室町英治, 高田和典, 佐々木高義, 「三角格子超伝導体 $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ のいろいろな原子核を用いた核磁気共鳴」, 日本物理学会第60年次大会, 野田, 平成17年3月25日.
74. 太田寛人, 道岡千城, 伊藤豊, 和氣剛, 吉村一良, 加藤将樹, 石田憲二, 井原慶彦, 櫻井裕也, 室町英治, 高田和典, 佐々木高義, 「超伝導体 $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ および周辺物質の核磁気共鳴による研究」, 日本物理学会第60年次大会, 野田, 平成17年3月25日.
75. 井原慶彦, 石田憲二, 道岡千城, 加藤将樹, 吉村一良, 高田和典, 長田実, 佐々木高義,

- 櫻井裕也, 室町英治, 「三角格子コバルト酸化物超伝導体 $\text{Na}_x\text{Co}^{17}\text{O}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ の ^{17}O -NMR」, 日本物理学会第60年次大会, 野田, 平成17年3月25日.
76. 楊曉晶, 海老名保男, 高田和典, 佐々木高義, 「大きく水和膨潤した層状ニッケル酸化物の合成とキャラクタリゼーション」, 日本化学会第85春季年会, 横浜, 平成17年3月26日.
77. 赤塚公章, 佐々木高義, 海老名保男, 芳賀正明, 「ナノシートと亜鉛ポルフィリンとの複合化によるナノ積層膜の光電変換特性」, 日本化学会第85春季年会, 横浜, 平成17年3月26日.
78. 高橋隆太郎, 由井樹人, 高木克彦, 「複数のアニオン部位を有するスチルベン誘導体のLDHとの複合化および光誘起構造変化」, 日本化学会第85春季年会, 横浜, 平成17年3月26日.
79. 杉藤良一, 服部剛, 由井樹人, 高木克彦, 「層状金属酸化物半導体/ビオロゲン複合体の合成とその構造」, 日本化学会第85春季年会, 横浜, 平成17年3月26日.
80. 小林由佳, 槌野貴子, 由井樹人, 高木克彦, 「ナノ構造光触媒/有機色素複合体の光誘起電子移動」, 日本化学会第85春季年会, 横浜, 平成17年3月26日.
81. 坂井伸行, 海老名保男, 高田和典, 佐々木高義, 「酸化マンガンナノシートを用いたエレクトロクロミック薄膜」, 日本化学会第85春季年会, 横浜, 平成17年3月27日.
82. 乾能久, 伊藤敏雄, 由井樹人, 高木克彦, 「層状ニオブ酸層間を利用したジアセチレン自己組織体の光重合と評価」, 日本化学会第85春季年会, 横浜, 平成17年3月27日.
83. 海老名保男, 坂井伸行, 馬仁志, 佐々木高義, 「種々の貴金属ナノ粒子を担持したナノシートの合成とキャラクタリゼーション」, 日本化学会第85春季年会, 横浜, 平成17年3月28日.
84. 小栗雅史, 伊賀篤, 福田雅史, 保倉明子, 中井泉, 田中雅彦, 森丈晴, 海老名保男, 佐々木高義, 「 $\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{O}_7$ の剥離による新規マンガン酸ナノシートの合成とキャラクタリゼーション」, 日本化学会第85春季年会, 横浜, 平成17年3月28日.
85. 坂井伸行, 海老名保男, 高田和典, 佐々木高義, 「酸化マンガンナノシート電極からの光電流生成機構」, 電気化学会第72回大会, 熊本, 平成17年4月1日.
86. 入江寛, 柴田竜雄, 橋本和仁, 「酸化チタン光誘起親水化反応の高感度化」, 電気化学会第72回大会, 熊本, 平成17年4月1日.
87. 古園勉, 岡田正弘, 安田昌史, 山田亮太, 岩崎光伸, 伊藤征司郎, 佐々木高義, 「形態制御された酸化チタン・高分子複合体の特性評価」, 第54回高分子学会年次大会, 横浜, 平成17年5月26日.
88. 櫻井裕也, 竹之内智, 高田和典, 佐々木高義, 室町英治, 「超伝導体 $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ のソフト化学合成と相図」, 粉体粉末冶金協会平成17年度春季大会, 東京, 平成17年6月1日.
89. 馬仁志, 佐々木高義, 板東義雄, 福田勝利, 長田実, “Structure, Interlayer Chemistry and Thin Film Assembly of Titanate Nanotubes”, 日本顕微鏡学会第61回学術講演会, つくば, 平成17年6月2日.

90. 入江寛, メリアサンディアウタミ, 柴田竜雄, 橋本和仁, 「光誘起超親水現象の雰囲気依存性」, 2005年電気化学秋季大会, 東京, 平成17年9月8日.
91. 赤塚公章, 佐々木高義, 海老名保男, 芳賀正明, 「ナノレベルで制御されたチタニアナノシートと Ru 錯体の複合膜の構築と評価」, 第58回 コロイドおよび界面化学討論会, 宇都宮, 平成17年9月8日.
92. 坂井伸行, 海老名保男, 高田和典, 佐々木高義, 「酸化マンガンナノシートの電気化学キャパシタ特性」, 2005年電気化学秋季大会, 千葉, 平成17年9月9日.
93. 竹谷英朗, 井原慶彦, 石田慶二, 道岡千城, 吉村一良, 高田和典, 佐々木高義, 櫻井裕也, 室町英治, 「コバルト酸化物超伝導体 $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ の Co-NQR 測定」, 日本物理学会 2005年秋季大会, 京都, 平成17年9月21日.
94. 石田慶二, 井原慶彦, 竹谷英朗, 道岡千城, 吉村一良, 高田和典, 佐々木高義, 櫻井裕也, 室町英治, 「コバルト酸化物超伝導体の磁気励起—銅酸化物, ルテニウム酸化物超伝導体との比較—」, 日本物理学会2005年秋季大会, 京都, 平成17年9月21日.
95. 櫻井裕也, 高田和典, 佐々木高義, 室町英治, 「 $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ のソフト化学合成と相図」, 日本物理学会2005年秋季大会, 京都, 平成17年9月21日.
96. 海老名保男, 坂井伸行, 馬仁志, 佐々木高義, 「金担持ナノシートを用いた水分解光触媒の調製」, 第96回触媒討論会, 熊本, 平成17年9月22日.
97. 吉野由香, 山岸皓彦, 佐藤久子, 福田豊, 「多核アセチルアセトナト錯体の合成と性質」, 第55回錯体化学討論会, 新潟, 平成17年9月22日.
98. 佐藤俊之, 佐々木高義, 海老名保男, 芳賀正明, 「ルテニウム錯体とナノシートの交互積層複合膜における光電変換機能評価」, 第55回錯体化学討論会, 新潟, 平成17年9月22日.
99. 井伊伸夫, 岡本健太郎, 佐々木高義, 「薄膜でのイオン交換による高配向性有機-LDH(層状複水酸化物)ハイブリッド薄膜の作製」, 第21回イオン交換研究発表会, 熊本, 平成17年11月13日.
100. 長田実, 海老名保男, 高田和典, 佐々木高義, 「磁性元素置換チタニアナノシートの巨大磁気光学効果」, セラミクス協会2006年年会, 東京, 平成18年3月16日.
101. 馬仁志, 佐々木高義, 板東義雄, 「チタニアナノチューブのインターカレーションと機能化」, 日本化学会第86回春季年会, 船橋, 平成18年3月28日.
102. 柴田竜男, 福田勝利, 坂井伸行, 海老名保男, 佐々木高義, 「酸化チタンナノシート薄膜の光触媒活性」, 日本化学会第86回春季年会, 船橋, 平成18年3月29日.
103. 入江寛, メリアサンディアウタミ, 柴田竜雄, 橋本和仁, 「酸化チタン光誘起超親水状態の安定性評価」, 日本化学会第86回春季年会, 船橋, 平成18年3月29日.
104. 辻謙一, 入江寛, 橋本和仁, 「微構造付与によるアナターゼ薄膜の撥水化」, 日本化学会第86回春季年会, 船橋, 平成18年3月29日.

105. 佐藤俊之, 芳賀正明, 佐々木高義, 海老名保男, 「チタニアナノシートとルテニウム錯体との交互積層複合膜の光電変換機能評価」, 日本化学会第86回春季年会, 船橋, 平成18年3月29日.
106. 樋口公孝, 由井樹人, 高木克彦, 「ポリアニリン/チタニアナノシートの交互積層膜の作製と特性評価」, 日本化学会第86回春季年会, 平成18年3月29日.
107. 野澤翠, 由井樹人, 高木克彦, 「レイヤー・バイ・レイヤー法によるチタニアナノシート/有機色素複合体の合成」, 日本化学会第86回春季年会, 平成18年3月29日.
108. 山内淳, 由井樹人, 高木克彦, 「チタニアナノシート/有機色素複合体の光誘起電子移動」, 日本化学会第86回春季年会, 平成18年3月29日.
109. 櫻井裕也, 辻井直人, 鈴木修, 北澤英明, 木戸義勇, 高田和典, 佐々木高義, 室町英治, 「水和コバルト酸化物超伝導体の相図 -価数依存性・Na イオン置換効果・強磁場効果-」, 日本物理学会第61回年次大会, 松山, 平成18年3月30日.
110. 井原慶彦, 石田憲二, 竹谷英朗, 道岡千城, 伊藤豊, 吉村一義, 加藤将樹, 高田和典, 佐々木高義, 櫻井裕也, 室町英二, 「コバルト酸化物超伝導体 $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ の NMR/NQR 測定」, 日本物理学会第61回年次大会, 松山, 平成18年3月30日.
111. 入江寛, 柴田竜雄, 橋本和仁, 「酸化チタン光誘起超親水状態の暗所における安定性-残留応力との相関-」, 2006年電気化学会第73回大会, 東京, 平成18年4月2日.
112. 佐藤俊之, 海老名保男, 佐々木高義, 芳賀正明, 「電位勾配を利用した交互積層型無機酸化物ナノシートと金属錯体との複合膜の光電変換機能評価」, 第19回配位化合物の光化学討論会, つくば, 平成18年8月2日.
113. 高橋義政, 赤塚公章, 海老名保男, 佐々木高義, 芳賀正明, 「色素-チタニアナノシート被覆シリカ微粒子からなるフォトニックバンドを利用した光電変換膜の作製」, 第19回配位化合物の光化学討論会, つくば, 平成18年8月3日.
114. 乾能久, 由井樹人, 高木克彦, 関隆広, 「ポリアニリン/ニオブ酸ナノハイブリッドの配向膜作製と光応答」, 2006年光化学討論会, 仙台, 平成18年9月10日.
115. 杉藤良一, 清水研一, 薩摩篤, 服部剛, 由井樹人, 高木克彦, 「対イオン交換した色素による層状金属酸化物半導体への異種階層化とその可視光応答性」, 2006年光化学討論会, 仙台, 平成18年9月10日.
116. 佐藤俊之, 海老名保男, 佐々木高義, 芳賀正明, 「無機酸化物ナノシートとルテニウム錯体との交互積層膜の光電変換機能評価」, 第59回コロイドおよび界面化学討論会, 札幌, 平成18年9月13日.
117. 小林由佳, 由井樹人, 岡崎健一, 高木克彦, 鳥本司, 矢野一久, 山田有理, 福嶋喜章, 「球状メソポーラスシリカ粒子/チタニアナノシート複合薄膜の作製と光誘起電子移動」, 第59回コロイドおよび界面化学討論会, 札幌, 平成18年9月13日.
118. 入江寛, 小島健, 橋本和仁, 「外部刺激による酸化チタン光誘起超親水状態の安定性評価」, 2006年電気化学秋季大会, 大阪, 平成18年9月14日.

119. 辻謙一, 入江寛, 橋本和仁, 「微細構造を付与した酸化チタン表面における超親水性から撥水への移行の高速化」, 2006年電気化学秋季大会, 大阪, 平成18年9月14日.
120. 安達康典, 岡崎健一, 高木克彦, 鳥本司, 福嶋喜章, 「チタニア・メソポーラスシリカ複合薄膜の作製と光触媒活性の評価」, 2006年電気化学秋季大会, 大阪, 平成18年9月14日.
121. 長田実, 海老名保男, 舟窪浩, 木口賢紀, 高田和典, 佐々木高義, 「酸化物ナノシートの積層集積による高誘電体デバイスの作製」, 日本セラミックス協会第19回秋季シンポジウム, 甲府, 平成18年9月21日.
122. 長田実, 海老名保男, 高田和典, 佐々木高義, 「磁性ナノシートの超格子集積と磁気光学特性の制御」, 日本セラミックス協会第19回秋季シンポジウム, 甲府, 平成18年9月21日.
123. 竹谷英朗, 井原慶彦, 石田憲二, 道岡千城, 吉村一良, 高田和典, 佐々木高義, 櫻井裕也, 室町英治, 「圧力下におけるコバルト酸化物超伝導体 $\text{Na}_x(\text{H}_3\text{O})_z\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ の⁵⁹Co-NQR測定」, 日本物理学会2006年秋季大会, 千葉, 平成18年9月25日.
124. 井原慶彦, 石田憲二, 竹谷英朗, 道岡千城, 伊藤豊, 吉村一良, 高田和典, 佐々木高義, 櫻井裕也, 室町英治, 「 $\text{Na}_x(\text{H}_3\text{O})_z\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ における低温の磁気励起の磁場依存性」, 日本物理学会2006年秋季大会, 千葉, 平成18年9月25日.
125. 海老名保男, 福田勝利, 馬仁志, 佐々木高義, 「酸化物ナノシートの水分解光触媒の反応と特性」, 第98回触媒討論会, 富山, 平成18年9月28日.
126. 井原慶彦, 石田憲二, 竹谷英朗, 道岡千城, 伊藤豊, 吉村一良, 加藤将樹, 高田和典, 佐々木高義, 櫻井裕也, 室町英治, 「コバルト酸化物超伝導体 $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ のNMR/NQR測定」, 日本物理学会2006年秋季大会, 千葉, 平成18年9月30日.
127. 櫻井裕也, 辻井直人, 鈴木修, 北澤英明, 木戸義勇, 高田和典, 佐々木高義, 室町英治, 「水和コバルト酸化物超伝導体の相図—価数依存性・Na イオン置換効果・強磁場効果—」, 日本物理学会2006年秋季大会, 千葉, 平成18年9月30日.
128. 久保田正人, 大原泰明, 小野寛太, 松村武, 岩佐和晃, 櫻井裕也, 高田和典, 佐々木高義, 「Co 酸化物超伝導体 $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot n\text{D}_2\text{O}$ における中性子散乱実験」, 日本物理学会2006年秋季大会, 千葉, 平成18年9月30日.
129. 長田実, 海老名保男, 高田和典, 佐々木高義, 「強磁性チタニアナノシートの超格子集積と巨大磁気光学効果」, 第26回エレクトロセラミックス研究討論会, 東京, 平成18年10月26日.
130. 高田和典, 太田鳴海, 張聯斉, 馬仁志, 長田実, 坂口勲, 佐々木高義, 「界面修飾による全固体型リチウム電池の高出力化」, 第47回電池討論会, 東京, 平成18年11月21日.
131. 高田和典, 太田鳴海, 張聯斉, 馬仁志, 長田実, 坂口勲, 佐々木高義, 「硫化物固体電解質を用いた全固体リチウム電池における正極界面の修飾」, 第32回固体イオニクス討論会, 福岡, 平成18年11月28日.
132. 福田勝利, 中井泉, 佐々木高義, 「ナノシートの構造解析」, 第20回放射光学会年会, 広島, 平成19年1月12日.

133. 長田実, 海老名保男, 高田和典, 佐々木高義, 「大型チタニアナノシートを用いた高品位積層ナノ薄膜の作製と誘電特性」, 日本セラミックス協会2007年年会, 東京, 平成19年3月22日.
134. 長田実, 小野寛太, 佐々木高義, 「第一原理計算による強磁性ナノシートの特性設計」, 日本セラミックス協会2007年年会, 東京, 平成19年3月23日.
135. 上田英和, 海老名保男, 長田実, 佐々木高義, 「マンガン置換酸化チタンナノシートの合成と磁気光学効果」, 日本セラミックス協会2007年年会, 東京, 平成19年3月23日.
136. 入江寛, 橋本和仁, 「高感度な可視光応答型光触媒材料の設計と創製」, 日本化学会第87春季年会, 大阪, 平成19年3月25日.
137. 神谷和秀, 入江寛, 橋本和仁, 「 NaMO_3 (M=Ta, Nb)系光触媒の可視光応答化」, 日本化学会第87春季年会, 大阪, 平成19年3月26日.
138. 高梨元気, 柴田竜雄, 海老名保男, 佐々木高義, 「チタン・ニオブ系酸化物ナノシートの光化学反応性の評価」, 日本化学会第87春季年会, 大阪, 平成19年3月26日.
139. 柴田竜雄, 海老名保男, 佐々木高義, 「酸化物ナノシート単層膜をシード層に用いた新規薄膜配向制御」, 日本化学会第87春季年会, 大阪, 平成19年3月26日.
140. 與口聡, 海老名保男, 長田実, 伊藤滋, 佐々木高義, 「磁性元素置換酸化チタンナノシートと水酸化物ナノシートのヘテロ累積による多層超薄膜の合成」, 日本化学会第87春季年会, 大阪, 平成19年3月26日.
141. 糸瀬将之, 海老名保男, 長田実, 佐々木高義, 「Fe,Co 共置換酸化チタンナノシートの合成とその多層超薄膜の磁気光学特性」, 日本化学会第87春季年会, 大阪, 平成19年3月26日.
142. 海老名保男, 赤塚公章, 福田勝利, 佐々木高義, 「酸化物ナノシートへの金属担持とその多層薄膜の特性」, 日本化学会第87春季年会, 大阪, 平成19年3月26日.
143. 福田勝利, 中井泉, 海老名保男, 佐々木高義, 「メッシュ型タンタル酸ナノシートの合成」, 日本化学会第87春季年会, 大阪, 平成19年3月26日.
144. 坂井伸行, 立間徹, 佐々木高義, 「金ナノ粒子と酸化チタンナノシートの交互積層とその光吸収特性」, 日本化学会第87春季年会, 大阪, 平成19年3月26日.
145. 馬仁志, 高田和典, 劉兆平, 板東義雄, 佐々木高義, 「コバルト-鉄層状複水酸化物のトポケミカル合成及び単層剥離」, 日本化学会第87春季年会, 大阪, 平成19年3月26日.
146. 赤塚公章, 高梨元気, 坂井伸行, 海老名保男, 芳賀正明, 佐々木高義, 「チタンおよびニオブ系酸化物ナノシートの光電気化学挙動」, 日本化学会第87春季年会, 大阪, 平成19年3月26日.
147. 亀山達矢, 岡崎健一, 高木克彦, 鳥本司, 「交互吸着法を用いる硫化カドミウムナノ粒子の高密度集積化」, 日本化学会第87春季年会, 大阪, 平成19年3月26日.

148. 亀山達矢, 岡崎健一, 高木克彦, 鳥本司, 「交互吸着法による硫化カドミウムナノ粒子積層電極の作製とその光電気化学特性」, 電気化学会第74回大会, 野田, 平成19年3月30日.
149. 入江寛, 小島健, 橋本和仁, 「可視光応答型酸化チタンの高感度化」, 電気化学第74回大会, 野田, 平成19年3月30日.
150. 坂井伸行, 立間徹, 佐々木高義, 「酸化チタンナノシート修飾ITO電極へのAuナノ粒子の固定化と光電気化学特性」, 電気化学会第74回大会, 野田, 平成19年3月31日.
151. 長田実, 赤塚公章, 海老名保男, 舟窪浩, 木口賢紀, 高田和典, 佐々木高義, 「酸化チタンナノシートを基本ブロックとした誘電体ナノ薄膜の作製」, 第24回強誘電体応用会議, 京都, 平成19年5月23日.
152. 山岸皓彦, 佐藤久子, 岡本健太郎, 田村堅志, 山田裕久, 猿渡和子, 小暮敏博, 「粘土薄膜の伝導性」, 第51回粘土科学討論会, 札幌, 平成19年9月12日.
153. 海老名保男, 福田勝利, 赤塚公章, 佐々木高義, 「層状タングステン酸の水分解光触媒特性」, 第100回触媒討論会, 札幌, 平成19年9月19日.
154. 赤塚公章, 海老名保男, 芳賀正明, 佐々木高義, 「Langmuir-Blodgett 法を用いた大型チタニアナノシートの高品位累積」, 第60回コロイドおよび界面化学討論会, 松本, 平成19年9月20日.
155. 坂井伸行, 立間徹, 佐々木高義, 「酸化チタンナノシート修飾ITO電極へのAuナノ粒子の固定化と光電気化学特性(2)」, 2007年電気化学秋季大会, 東京, 平成19年9月20日.
156. 高橋義政, 海老名保男, 佐々木高義, 芳賀正明, 「無機酸化物ナノシート被覆シリカ微粒子と金属錯体による光電変換膜の作製」, 第60回コロイドおよび界面化学討論会, 松本, 平成19年9月20日.
157. 佐藤慶行, 佐藤俊之, 海老名保男, 佐々木高義, 「無機酸化物ナノシートおよび金属錯体からなる電位勾配膜の作製と光電変換機能」, 光化学討論会, 松本, 平成19年9月27日.
158. 長田実, 糸瀬将之, 海老名保男, 高田和典, 佐々木高義, 「遷移金属元素置換チタニアナノシートにおける磁気特性の制御」, 第27回エレクトロセラミックス討論会, 東京, 平成19年10月18日.
159. 佐々木高義, 「ナノ材料科学の最前線(1)ナノシートを積み上げる」, ナノバーチャルラボ成果報告会, 横浜, 平成19年11月29日.
160. 小野田みつ子, 高田和典, Yong Nam Choi, 佐々木高義, 「2H型 Na-D₂O-CoO₂ 系超伝導物質の中性子粉末回折パターンのシミュレーション」, 日本結晶学会2007年度年会, 東京, 平成19年12月2日.
161. 小谷佳範, 谷内敏之, 長田実, 赤塚公章, 佐々木高義, 小飼真人, 郭方准, 渡辺義夫, 久保田正人, 上田茂典, 野本大介, 小林啓介, 小野寛太, 「Ti_xM_{1-x}O₂ 遷移金属酸化物ナノシートの光電子顕微鏡観察と硬 X 線光電子分光による研究」, 第21回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム, 草津, 平成20年1月14日.

162. 長田実, 赤塚公章, 海老名保男, 佐々木高義, 「酸化物ナノシートを用いた高品位積層ナノ薄膜の作製」, 日本セラミックス協会2008年年会, 長岡, 平成20年3月20日-22日.
163. 柴田竜雄, 海老名保男, 坂口勲, 高田和典, 小暮敏博, 佐々木高義, 「酸化物ナノシートシートを用いた PLD 法による(100)配向 SrTiO₃ 薄膜の作製」, 日本セラミックス協会2008年年会, 長岡, 平成20年3月20日-22日.
164. 小澤忠, 福田勝利, 赤塚公章, 海老名保男, 佐々木高義, 「構造内に発行中心を含むナノシート材料の創製と特性評価」, 日本化学会第88春季年会, 東京, 平成20年3月26日-30日.
165. 赤塚公章, 高橋義政, 海老名保男, 芳賀正明, 佐々木高義, 「酸化物ナノシートと亜鉛ポルフィリン錯体複合膜の光電気化学挙動」, 日本化学会第88春季年会, 東京, 平成20年3月26日-30日.
166. 福田勝利, 海老名保男, 佐々木高義, 「フォトクロミック酸化タンゲステンナノシートの合成」, 日本化学会第88春季年会, 東京, 平成20年3月26日-30日.
167. 入江寛, 三浦脩平, 橋本和仁, 「銅イオン表面修飾による可視光誘起電荷移動型光触媒の活性評価」, 日本化学会第75回大会, 甲府, 平成20年3月31日.

国際会議

1. A. Yamagishi, H. J. Xiang, H. Sato, P. Yang, “An Attempt of Application of Hydrotalcite Ion-Exchanged with Chiral Anion as a Packing Material in HPLC for Optical Resolution”, EUROCLAY2003, Italy (2003.6.22).
2. T. Sasaki, L. Z. Wang, Y. Omomo, Y. Ebina, “Exfoliation of Layered Functional Oxides and Their Layer-by-Layer Assemblies”, International Conference on Exchange, '03, Kanazawa (2003.7.15).
3. L. Z. Wang, Z-S. Wang, Y. Ebina, T. Sasaki, “Fabrication of Porous Ultrathin Films and Hollow Spheres via Layer-by-Layer Self-Assembly of Aluminum Polyoxocations and Delaminated Titania Nanosheets”, International Conference on Ion Exchange '03, Kanazawa (2003.7.15).
4. T. Tanaka, T. Sasaki, Y. Ebina, M. Watanabe, “Exfoliation of Layered Titanate Single Crystals via Soft Chemical Method”, International Conference on Ion Exchange, '03, Kanazawa (2003.7.16).
5. L. Z. Wang, Y. Ebina, K. Takada, T. Sasaki, “Fabrication of Titania Hollow Spheres with Controllable Wall Thickness by Layer-by-Layer Assembly of Titania Nanosheets and Binders”, The 21st International Conference on Photochemistry, Nara (2003.7.30).
6. M. Haga, M. Muramatsu, T. Sasaki, “Layer-by-Layer Fabrication and Photochemical Response of Multilayer Films Composed of Both Inorganic Nanosheets and Ru Complexes”, International Symposium on Photochemistry in Supra-Molecular Environment for Artificial Photosynthesis, Tokyo (2003.8.6).
7. L. Z. Wang, Y. Ebina, K. Takada, T. Sasaki, “Fabrication of Multilayer Ultrathin Films and

- Hollow Shells through Layer-by-Layer Assembly of Delaminated MnO₂ Nanosheets and Polyelectrolytes”, EUROMAT 2003 (European Congress on Advanced Materials and Processes), Lausanne, Switzerland (2003.9.4).
8. L. Z. Wang, K. Takada, T. Sasaki, A. Kajiyama, M. Watanabe, “Lithium Manganese Oxide with Turbostratic Structure for a Cathode Material”, Lithium Battery Discussion: Electrode Materials, Paris, France (2003.9.19).
 9. N. Sakai, Y. Ebina, K. Takada, T. Sasaki, “Electrochemical and Photoelectrochemical Properties of the Titania Nanosheet Electrodes”, 204th Meeting of the Electrochemical Society, Orlando, USA (2003.10.14).
 10. H. Irie, Y. Watanabe, K. Hashimoto, “Photocatalytic Properties of Anion-Doped TiO₂”, The 8th International Conference on TiO₂ Photocatalysis: Fundamentals & Applications, Montreal, Canada (2003.10.28).
 11. H. Sakurai, K. Takada, F. Izumi, R. A. Dialanian, T. Sasaki, E. Takayama-Muromachi, “The Role of the Water Molecules in Novel Superconductor, Na_{0.35}CoO₂·1.3H₂O”, 16th International Symposium on Superconductivity, Tsukuba (2003.10.29).
 12. H. Sakurai, K. Takada, T. Sasaki, E. Takayama-Muromachi, “Magnetic Properties of Na_{0.35}CoO₂·1.3H₂O and Related Compound”, The 3rd International Workshop on Novel Quantum Phenomena in Transition Metal Oxide and The 1st Asia-Pacific Workshop on “Strongly Correlated Electron Systems”, Sendai (2003.11.7).
 13. E. Takayama-Muromachi, K. Takada, H. Sakurai, T. Sasaki, “Superconductivity in the CoO₂ Layer”, The First Topical SCENET-2 Workshop, Guixols, Spain (2003.11.13).
 14. M. Haga, M. Muramatsu, H. Matsunaga, S. Ikeda, “Fabrication and Photochemical Functions of Inorganic Layered Nanomaterials”, Tokyo Conference on Nano-Structured Materials Based on Layered Inorganics, Tokyo (2004.2.28).
 15. L. Z. Wang, Y. Ebina, K. Takada, T. Sasaki, “Preparation of a Double-Layer Alumina Pillared Manganese Oxide with Mesoporous Architecture”, Tokyo Conference on Nano-Structured Materials Based on Layered Inorganics, Tokyo (2004.2.28).
 16. M. Haga, “Combinatorial Fabrication and Its Function of Multilayer Films Based on Inorganic Nanosheets”, The 11th International Symposium on Advanced Materials 2004, Tokyo (2004.3.8).
 17. L. Z. Wang, Y. Ebina, K. Takada, T. Sasaki, K. Kurashima, “Layer-by-Layer Self-Assembly of Functional Oxide Nanosheets Using Keggin Ions as Inorganic Binders”, The 11th International Symposium on Advanced Materials 2004, Tokyo (2004.3.10).
 18. Y. Zhou, T. Sasaki, “Self-Assembled Multilayers of Molecular-Scale Alternating Titania Nanosheet-Silver via Combination of Layer-by-Layer Route and In-Situ Room-Temperature Ultraviolet Irradiation Technique”, The 11th International Symposium on Advanced Materials 2004, Tokyo (2004.3.10).

19. K. Fukuda, I. Nakai, Y. Ebina, T. Sasaki, "Novel Crystal Growth from a Two-Dimensional Nanoscopic System", The 11th International Symposium on Advanced Materials 2004, Tokyo (2004.3.10).
20. H. D. Yang, J.-Y. Lin, C. P. Sun, Y. C. Kang, K. Takada, T. Sasaki, H. Sakurai, E. Takayama-Muromachi, "Anomalous Specific Heat of $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$: Implications for a Novel Superconductor", Annual APS March Meeting 2004, Montreal, Canada (2004.3.23).
21. Y. Ihara, K. Ishida, C. Michioka, M. Kato, K. Yoshimura, K. Takada, T. Sasaki, H. Sakurai, E. Takayama-Muromachi, "Co-NQR and Susceptibility Measurements in $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ with Different Na and Hydrate Contents", IFCAM Workshop on Electronic Properties of Cobalt Oxides, Sendai (2004.6.3).
22. K. Ishida, Y. Ihara, C. Michioka, M. Kato, K. Yoshimura, K. Takada, T. Sasaki, H. Sakurai, E. Takayama-Muromachi, "NMR and NQR Studies in Superconducting $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ and Related Cobaltate", IFCAM Workshop on Electronic Properties of Cobalt Oxides, Sendai (2004.6.3).
23. T. Yokoya, T. Shimojima, A. Chainani, T. Kiss, M. Taniguchi, S. Shin, T. Togashi, C. Chen, S. Watanabe, Y. Takata, S. Tsuda, N. Kamakura, K. Tamasaku, Y. Nishino, T. Ishikawa, N. Kobayashi, H. Namatame, M. Taniguchi, K. Takada, T. Sasaki, H. Sakurai, E. Takayama-Muromachi, "Bulk Electronic Structure of $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 1.3\text{H}_2\text{O}$ Studied with Hard X-ray and Laser PES", IFCAM Workshop on Electronic Properties of Cobalt Oxides, Sendai (2004.6.3).
24. W. Higemoto, R. Kadono, K. Ohnishi, A. Koda, K. Ishida, K. Takada, H. Sakurai, E. Takayama-Muromachi, T. Sasaki, "Pair Correlation in the Cobalt Oxide Superconductor Probed by μSR ", IFCAM Workshop on Electronic Properties of Cobalt Oxides, Sendai (2004.6.3).
25. S. Fujita, H. Sato, A. Yamagishi, "Stereoselective Photooxidation of Sulfide by Use of Clay-Chiral Metal Complex Adducts as a Photosensitive Adsorbent", The Clay Minerals Society 41st Annual Meeting, Washington, USA (2004.6.20).
26. R. Ma, Y. Bando, T. Sasaki, "Synthesis, Characterization and Multilayer Film Design of Titanate Nanotubes", IVC-16/ICSS-12/Nano-8/AIV-17, Venice, Italy (2004.6.29).
27. M. Haga, M. Muramatsu, H. Matsunaga, T. Sasaki, "Photoelectrochemical Properties of Titania Nanosheets/Ru Complex Multilayer Films", 15th International Symposium on Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds, Hong Kong (2004.7.6).
28. H. Sakurai, K. Takada, T. Sasaki, E. Takayama-Muromachi, "Unconventionality of the Superconductivity in $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ", 2004 Taiwan International Conference on Superconductivity, Penghu, Taiwan (2004.7.9).
29. T. Taniuchi, M. Oshima, H. Akinaga, K. Ono, "Vortex Chirality Control in Mesoscopic Disk Magnets Observed by PEEM", The Fourteenth International Conference on Vacuum Ultraviolet Radiation Physics (VUV-XIV), Cairns, Australia (2004.7.21).

30. M. Kato, C. Michioka, T. Waki, K. Yoshimura, K. Ishida, H. Sakurai, E. Takayama–Muromachi, K. Takada, T. Sasaki, “⁵⁹Co NMR and NQR Studies in the Unconventional Superconductor Na_{0.35}CoO₂·1.3H₂O”, The International Conference on Strongly Correlated Electron System SCES '04, Karlsruhe, Germany (2004.7.27).
31. C. Michioka, M. Kato, T. Waki, K. Yoshimura, K. Ishida, H. Sakurai, E. Takayama–Muromachi, K. Takada, T. Sasaki, “²D and ²³Na NMR Studies in the Novel Superconductor Na_{0.35}CoO₂·1.3D₂O”, The International Conference on Strongly Correlated Electron System SCES '04, Karlsruhe, Germany (2004.7.27).
32. T. Siewping, T. Shibata, H. Irie, K. Hashimoto, “Photo-Induced Wettability Control on TiO₂ Surface”, 2004 Joint International Meeting, Honolulu, USA (2004.10.5).
33. K. Ono, M. Oshima, H. Akinaga, T. Taniuchi, “Vortex Chirality Control in Mesoscopic Disk Magnets Observed by Photoelectron Emission Microscopy”, 49th Conference on Magnetism and Magnetic Materials, Florida, USA (2004.11.9).
34. C. Michioka, M. Kato, K. Yoshimura, Y. Ihara, K. Ishida, H. Sakurai, E. Takayama–Muromachi, K. Takada, T. Sasaki, “NMR and NQR Studies on the Triangular CoO₂ Layer in Na_xCoO₂·yH₂O”, The 4th International Workshop on Novel Quantum Phenomena in Transition Metal Oxides and the 3rd Asia–Pacific Workshop on “Strongly Correlated Electron Systems”, Sendai (2004.11.23).
35. K. Yoshimura, C. Michioka, M. Kato, T. Waki, Y. Ihara, K. Ishida, H. Sakurai, E. Takayama–Muromachi, K. Takada, T. Sasaki, “Superconducting Properties of Na_xCoO₂·yH₂O Investigated by 2D NMR”, The 4th International Workshop on Novel Quantum Phenomena in Transition Metal Oxides and the 3rd Asia–Pacific Workshop on “Strongly Correlated Electron Systems”, Sendai (2004.11.24).
36. H. Sakurai, K. Takada, T. Sasaki, E. Takayama–Muromachi, “Characterization of Superconductivity in Na_xCoO₂·yH₂O”, 17th International Symposium on Superconductivity, Niigata (2004.11.25).
37. K. Tamura, H. Yamada, S. Yokoyama, H. Sato, A. Yamagishi, “Hybrid Films of Metal Complexes and a Clay Mineral Prepared by the Langmuir–Blodgett Method: Effect of the Alkyl–Chain Length of Amphiphilic Ruthenium (II) Complex”, 15th Symposium of MRS–Japan, Tokyo (2004.12.24).
38. H. Irie, S. Washizuka, K. Hashimoto, “Visible Light-Induced Hydrophilicity on Anion-Doped TiO₂ Thin Films”, The 8th International Conference on Solar Energy and Applied Photochemistry (Solar '05), Luxor, Egypt (2005.2.22).
39. N. Sakai, Y. Ebina, K. Takada, T. Sasaki, “Photocurrent Generation from the Two-Dimensional Crystallites of Manganese Oxide Nanosheets”, The 8th International Conference on Solar Energy and Applied Photochemistry (Solar '05), Luxor, Egypt (2005.2.24).
40. H. Xin, R. Ma, L. Z. Wang, Y. Ebina, K. Takada, T. Sasaki, “Photoluminescence Properties of Lamellar Aggregates of Titania Nanosheets Accommodating Rare Earth Ions”, 2005 MRS

Spring Meeting, San Francisco, USA (2005.3.29).

41. A. Yamagishi, Y. Furuno, H. Sato, Y. Fukuda, N. Hoshino-Miyajima, "Oligomers of Cr(ACAC)₃ as a Chiral Dopant Inducing Chiral Nematic Phases", 9th International Symposium on Metallomesogens, Lake Arrowhead, USA (2005.6.1).
42. J. Yoshida, H. Sato, A. Yamagishi, N. Hoshino-Miyajima, "Switching Effect of Inducing P- or M-Helix in a Nematic Phase Using Octahedral Ru(III) Metal Complexes with C₂ Symmetry as a Chiral Dopant", 9th International Symposium on Metallomesogens, Lake Arrowhead, USA (2005.6.1).
43. N. Kakegawa, N. Hoshino, Y. Matsuoka, A. Yamagishi, "The Synthesis and Properties of Chiral Octahedral Columnar Metallomesogens", 9th International Symposium on Metallomesogens, Lake Arrowhead, USA (2005.6.2).
44. Y. Ebina, N. Sakai, T. Sasaki, "Restacking of Titania Semiconductor Nanosheets and Their Photocatalytic Properties", 13th International Symposium on Intercalation Compounds, Clermont-Ferrand, France (2005.6.6).
45. K. Fukuda, I. Nakai, Y. Ebina, T. Sasaki, "Structure Analysis of Exfoliated Unilamellar Crystallites of Titania Nanosheets", 13th International Symposium on Intercalation Compounds, Clermont-Ferrand, France (2005.6.7).
46. X. Yang, Y. Ebina, K. Takada, T. Sasaki, "Synthesis and Characterization of Layered Nickel Oxide Hydrates", 13th International Symposium on Intercalation Compounds, Clermont-Ferrand, France (2005.6.7).
47. K. Takada, R. Ma, M. Osada, F. Izumi, H. Sakurai, E. Takayama-Muromachi, T. Sasaki, "Sodium Cobalt Oxide Hydrate Obtained from α -NaCoO₂", SSI-15 International Conference on Solid State Ionics, Baden-Baden, Germany (2005.7.20).
48. K. Ono, T. Taniuchi, T. Wakita, M. Kotsugi, M. Takagaki, N. Kawamura, M. Suzuki, H. Akinaga, M. Oshima, K. Kobayashi, "Hard-Ray Spectromicroscopy Using Photoelectron Emission Microscope", The 8th International Conference on X-ray Microscopy(XRM2005), Himeji (2005.7.28).
49. T. Furuzono, M. Okada, M. Iwasaki, S. Ito, T. Sasaki, S. Yasuda, "Development of a Titanium Dioxide/Silicone Composite Possessing Cell Adhesion and Antibacterial Properties", The 8th International Polymer Conference (IPC2005), Fukuoka (2005.7.29).
50. K. Ishida, Y. Ihara, C. Michioka, K. Yoshimura, K. Takada, T. Sasaki, H. Sakurai, E. Takayama-Muromachi, "Phase Diagram in Bilayered-Hydrate Na_xCoO₂·yH₂O Revealed by Co Nuclear Quadrupole Resonance", The International Conference on Strongly Correlated Electron Systems, Vienna, Austria (2005.7.29).
51. H. Ohta, C. Michioka, Y. Itoh, K. Yoshimura, H. Sakurai, E. Takayama-Muromachi, K. Takada, T. Sasaki, "Synthesis and ²³Na NMR Studies of Layered Superconductor Na_xCoO₂·yH₂O", The International Conference on Strongly Correlated Electron Systems, Vienna, Austria (2005.7.29).

52. C. Michioka, H. Ohta, Y. Itoh, K. Yoshimura, H. Sakurai, E. Takayama-Muromachi, K. Takada, T. Sasaki, “⁵⁹Co-NQR Studied Non-Super- and Superconducting Na_xCoO₂·yH₂O ”, The International Conference on Strongly Correlated Electron Systems, Vienna, Austria (2005.7.29).
53. C. P. Sun, J. Y. Lin, K. Takada, T. Sasaki, H. Sakurai, E. Takayama-Muromachi, “Various Analyses of Specific Heat for the Order Parameter of Superconductor Na_{0.35}CoO₂·1.3H₂O ”, The International Conference on Strongly Correlated Electron Systems, Vienna, Austria (2005.7.29).
54. K. Saruwatari, H. Sato, J. Kameda, A. Yamagishi, T. Sasaki, “Photoconductive Properties of Layered Inorganic Nanosheets”, 13th International Clay Conference, Tokyo (2005.8.23).
55. T. Itoh, T. Shichi, T. Yui, K. Takagi, “Thermochromism of Poly(diacetylenecarboxylates) in LDH Clay”, 13th International Clay Conference, Tokyo (2005.8.23).
56. T. Yui, T. Tsuchino, K. Takagi, “Photoinduced Electron Transfer between Porphyrins and Viologens in Layered Metal Semiconductor / Mesoporous Silica Hybrid Films” The 13th International Clay Conference (13th ICC), Tokyo (2005.8.24).
57. T. Itoh, T. Shichi, T. Yui, K. Takagi, “Thermochromism of Poly(diacetylenecarboxylates) in LDH Clay” The 13th International Clay Conference (13th ICC), Tokyo (2005.8.25).
58. R. Ma, T. Sasaki, Y. Bando, K. Fukuda, M. Osada, Y. Ebina, “Structure, Ion-Exchange and Layer-by-Layer Assembly of Titanate Nanotubes”, 13th International Clay Conference, Tokyo, (2005.8.25).
59. Z. Liu, R. Ma, Y. Ebina, M. Onoda, T. Sasaki, “Restacking Binary Nanosheets into Mixed-Layer Structures”, 13th International Clay Conference, Tokyo (2005.8.25).
60. L. Li, R. Ma, Y. Ebina, T. Sasaki, “Double Hydroxide Nanosheets of Micrometers in Lateral Dimension”, 13th International Clay Conference, Tokyo (2005.8.25).
61. H. Sato, “Can Simulation Surpass Experimental Clay Science?”, 13th International Clay Conference, Tokyo (2005.8.26).
62. H. Irie, T. Shibata, M. S. Utami, K. Hashimoto, “Surface Hardness Change during Photo-induced Hydrophilic Conversion on TiO₂”, European-Japanese Initiative on Photocatalytic Applications and Commercialization, Tokyo (2005.9.13).
63. T. Furuzono, M. Okada, M. Iwasaki, S. Ito, T. Sasaki, S. Yasuda, “Simultaneous Pursuit of Antibacterial Activity and Cell Adhesiveness of an Amino-Group Modified Titanium Dioxide Particles/Silicone Composite”, 19th European Conference on Biomaterials, Sorrento, Italy (2005.9.14).
64. H. Irie, K. Hashimoto, “Enhanced Visible Light-Induced Hydrophilicity on Nitrogen and Sulfur Codoped TiO₂ Thin Films”, The 56th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, Electrochemistry for the Next Generation, Pusan, Korea (2005.9.28).
65. H. Sakurai, K. Takada, T. Sasaki, E. Takayama-Muromachi, “Superconducting Phase Diagram

- of $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ", 18th International Symposium on Superconductivity, Tsukuba (2005.10.26).
66. M. Osada, K. Takada, F. Izumi, Y. Sakurai, E. Takayama-Muromachi, T. Sasaki, "Structural Dynamics in $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ Superconductors Investigated by Raman Scattering", 18th International Symposium on Superconductivity, Tsukuba (2005.10.26).
 67. M. Haga, K. Akatsuka, T. Sato, Y. Ebina, T. Sasaki, "Fabrication of Layered Nanostructures Composed of Inorganic Exfoliated Nanosheets and Rod-shaped Metal Complexes Toward Photoelectronic Devices", 8th Japan-Australia Colloid and Interface Science Gakkai, Australia (2005.11.29).
 68. T. Sato, T. Sasaki, Y. Ebina, M. Haga, "Photoelectrochemical Properties of Multilayer Films Composed of Ru Complex and Inorganic Nanosheets", The 2005 International Chemical Congress of Pacific Chemical Society, Hawaii, USA (2005.12.17).
 69. H. Sakurai, K. Takada, T. Sasaki, E. Takayama-Muromachi, "Soft-Chemical Synthesis of Sodium Cobalt Oxyhydrate and Its Related Compounds", The 2005 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Honolulu, USA (2005.12.18).
 70. I. Nakai, K. Fukuda, Y. Ebina, T. Sasaki, "Total Reflection XAFS and in-plane X-ray Diffraction Analyses of Manganese Oxide Nanosheets", European Conference on X-Ray Spectrometry (EXRS), Paris, France (2006.6.20).
 71. K. Ishida, Y. Ihara, H. Takeya, C. Michioka, K. Yoshimura, K. Takada, T. Sasaki, H. Sakurai, E. Takayama-Muromachi, "Co-NMR and NQR Studies of Bilayered Hydrate $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ", M²S-HTSC VIII, Dresden, Germany (2006.7.13).
 72. H. Sato, T. Kogure, C. T. Johnston, K. Ono, A. Yamagishi, "First-Principles Calculation Studies on Mechanical Properties and Pressure-Induced Phase Transformations of Kaolin-Polytypes", 19th General Meeting of the International Mineralogical Association (IMA2006), Kobe (2006.7.27).
 73. H. Sakurai, K. Takada, T. Sasaki, E. Takayama-Muromachi, "Magnetically Ordered Phase of Sodium Cobalt Oxyhydrate", ICM2006, Kyoto (2006.8.22).
 74. K. H. Satoh, A. Koda, R. Kadono, H. Sakurai, K. Takada, T. Sasaki, E. Takayama-Muromachi, "Ferromagnetic Correlation in the Deuterated Cobalt Oxyhydrate Superconductor $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{D}_2\text{O}$ Probed by μSR ", ICM2006, Kyoto (2006.8.22).
 75. Y. Ihara, K. Ishida, H. Takeya, C. Michioka, Y. Itoh, K. Yoshimura, K. Takada, T. Sasaki, H. Sakurai, E. Takayama-Muromachi, "NMR and NQR Studies on Hydrate Cobaltate Superconductor", ICM2006, Kyoto (2006.8.22).
 76. Z. Liu, R. Ma, M. Osada, Y. Ebina, K. Takada, T. Sasaki, "Transition Metal Bearing LDHs: Synthesis, Anion Exchange, and Delamination", 232nd ACS National Meeting, San Francisco, USA (2006.9.13).
 77. R. Ma, Z. Liu, K. Fukuda, K. Takada, Y. Ebina, Y. Bando, T. Sasaki, "Tetrahedral

Coordination in Alpha-Type Cobalt Hydroxide”, 232nd ACS National Meeting, San Francisco, USA (2006.9.14).

78. T. Sasaki, R. Ma, N. Iyi, L. Li, Z. Liu, “Delamination of Layered Double Hydroxides into Positively Charged Nanosheets”, International Symposium on Ion-Exchange in Korea, Korea (2006.10.20).
79. H. Sakurai, S. Takenouchi, K. Takada, T. Sasaki, E. Takayama-Muromachi, “Valence and Na Content Dependences of Superconductivity in $\text{Na}_x(\text{H}_3\text{O})_z\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ”, 19th International Symposium on Superconductivity (ISS2006), Nagoya (2006.10.30).
80. K. Takada, N. Ohta, L. Zhang, R. Ma, M. Osada, T. Sasaki, “Nanoscale Interfacial Modification Enhancing High-rate Capability of Solid-state Lithium Batteries”, Japan Nano 2007, Tokyo (2007.2.20).
81. M. Haga, T. Sato, K. Akatsuka, Y. Ebina, T. Sasaki, “Inorganic Nanosheets as a Novel Component for Alternating Layer-by-layer Nanofabrication”, 2nd Japan-Australia Symposium, Matsumoto (2007.9.22).
82. R. Ma, K. Takada, N. Iyi, Y. Bando, T. Sasaki, “Topochemical Synthesis and Delamination of transition metal constituting Layered Double Hydroxide”, MRS Fall Meeting 2007, Boston, USA, (2007.11.26).
83. N. Sakai, T. Tatsume, T. Sasaki, 「Layer-by-Layer Assembly and Photoelectrochemical Properties of Nanostructured Films Composed of Gold Nanoparticles and Titania Nanosheets」, MRS spring meeting 2008, San Francisco-Ca, USA (2008.3.25).

③ ポスター発表 (国内会議 78 件、国際会議 58 件)

国内会議

1. 信達樹, 笹井亮, 志知哲也, 高木克彦, 「粘土層間での非対称モノカチオン性ジアリールエテン類のホトクロミズムにおけるカチオンの位置の影響」, 表面化学討論会, 長岡技術大学, 平成14年11月21日.
2. 福田勝利, 中井泉, 佐々木高義, 海老名保男, 原田賢, 田中智博, 渡辺遵, 「チタニアナノシートの全反射蛍光XAFSによる研究」, 第16回放射光学会年会・合同シンポジウム, 姫路・イーグレ姫路, 平成15年1月11日.
3. 田中智博, 佐々木高義, 海老名保男, 渡辺遵, 「単結晶剥離ナノシートの自己組織化超薄膜の作製」, 日本化学会第83春季年会, 早稲田大学, 平成15年3月20日.
4. 後藤崇, 入江寛, 大越慎一, 橋本和仁, 「 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ の強誘電特性向上」, 第50回応用物理学関係連合講演会, 神奈川大学, 平成15年3月23日.
5. 藤田修二, 佐藤久子, 山岸皓彦, 「光学活性な金属錯体を吸着させた粘土表面における不斉合成の試み」, 第47回粘土科学討論会, 広島, 平成15年9月24日.
6. 池田聡, 松永博樹, 佐々木高義, 芳賀正明, 「Ru 錯体とナノシートとの交互積層化による複合膜の構築と物性」, 第53回錯体化学討論会, 山形, 平成15年9月25日.

7. 田村堅志, 山下智子, 佐藤久子, 山岸皓彦, 「両親媒性ルテニウム錯体単分子膜による不斉識別」, 第53回錯体化学討論会, 山形, 平成15年9月25日.
8. 高田和典, 福田勝利, 中井泉, 加藤健一, 長田実, 泉富士夫, R. A. Dilanian, 櫻井裕也, 室町英治, 佐々木高義, 「放射光を用いた $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ の構造解析」, 日本結晶学会平成15年度年会, 熊本, 平成15年12月1日.
9. 柴田竜雄, 入江寛, 橋本和仁, 「酸化チタン薄膜の残留応力と光触媒特性」, 第10回光触媒シンポジウム」, 東京, 平成15年12月10日.
10. 海老名保男, 坂井伸行, 田中智博, 佐々木高義, 「チタニアナノシートの再積層による水の全分解光触媒の調製」, 第10回光触媒シンポジウム, 東京, 平成15年12月10日.
11. 田中智博, 坂井伸行, 福田勝利, 海老名保男, 高田和典, 佐々木高義, 「厚みをナノレベルで制御したアナターゼ超薄膜の作製とその光誘起超親水特性」, 第10回光触媒シンポジウム, 東京, 平成15年12月10日.
12. 佐藤久子, 何俊翔, 山岸皓彦, 「有機・無機ハイブリッド膜によるキラルセンシング」, 第10回光触媒シンポジウム, 東京, 平成15年12月10日.
13. 福田勝利, 中井泉, 原田賢, 海老名保男, 佐々木高義, 野村昌治, 「偏光特性を利用した酸化物ナノシートの全反射XAFS解析」, 第17回日本放射光学会年会, つくば, 平成16年1月9日.
14. 福田勝利, 大石ちづる, 小栗雅史, 中井泉, 海老名保男, 佐々木高義, 田中雅彦, 「放射光 in-plane 回折法による二次元ナノ物質の構造評価」, 第17回日本放射光学会年会, つくば, 平成16年1月10日.
15. 高田和典, 福田勝利, 長田実, 中井泉, 泉富士夫, R. A. Dilanian, 加藤健一, 高田昌樹, 櫻井裕也, 室町英治, 佐々木高義, 「新規な超伝導体 $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ の構造解析」, 第17回日本放射光学会年会, つくば, 平成16年1月10日.
16. 下志万貴博, 横谷尚睦, A. Chainani, 高田恭高, 田口宗孝, 津田俊輔, 竹内智之, 鎌倉望, 辛埴, 矢橋牧名, 三輪大五, 西野吉則, 玉作賢治, 石川哲也, 小林啓介, 生天目博文, 谷口雅樹, 高田和典, 佐々木高義, 櫻井裕也, 室町英治, 「水和ナトリウムコバルト酸化物超伝導体の電子状態の研究」, 第17回日本放射光学会年会, つくば, 平成16年1月10日.
17. 赤塚公章, 村松大, 豊智奈, 佐々木高義, 芳賀正明, 「チタニアナノシートとカチオン性ポルフィリンとの交互積層膜の作製とその性質」, 日本化学会第84春季年会, 西宮, 平成16年3月28日.
18. 小松正孝, 猿渡和子, 山岸皓彦, 「QCM を用いた薄膜粘土の吸着特性」, 第48回粘土科学討論会, 新潟, 平成16年9月17日.
19. 亀田純, 猿渡和子, 佐藤久子, 山岸皓彦, 「有機単分子膜をテンプレートとしたブルーサイトの合成」, 第48回粘土科学討論会, 新潟, 平成16年9月17日.
20. 猿渡和子, 亀田純, 佐藤久子, 山岸皓彦, 堂免一成, 「無機層状化合物薄膜の電気特性」, 第48回粘土科学討論会, 新潟, 平成16年9月17日.

21. 田村堅志, 山田裕久, 横山信吾, 渡辺雄二郎, 山岸皓彦, 「LB 法を用いたゼオライト薄膜の合成」, 第48回粘土科学討論会, 新潟, 平成16年9月17日.
22. 佐藤久子, 小野寛太, 吉田純, C. T. Johnston, 山岸皓彦, 「カオリナイトポリタイプの第一原理計算」, 第48回粘土科学討論会, 新潟, 平成16年9月17日.
23. 佐々木高義, 「酸化物ナノシートをビルディングブロックに用いたナノハイブリッド材料の合成」, 日本セラミックス協会第17回秋季年会, 石川, 平成16年9月17日.
24. 掛川法重, 若林昇, 佐藤久子, 山岸皓彦, 宮島直美, 「カラムナー液晶錯体の単分子膜の性質」, 第54回錯体化学討論会, 熊本, 平成16年9月23日.
25. 田村堅志, 山田裕久, 横山信吾, 佐藤久子, 山岸皓彦, 「両親媒性ルテニウム錯体と各種粘土の LB ハイブリッドフィルム」, 第54回錯体化学討論会, 熊本, 平成16年9月23日.
26. 岡野朝香, 安部百合子, 何俊翔, 山岸皓彦, 梅村泰史, 「Ru(II)錯体を光増感剤とする Mn(III)錯体の反応－酸素発生系の電池構築－」, 第54回錯体化学討論会, 熊本, 平成16年9月23日.
27. 古野由香, 吉田純, 佐藤久子, 山岸皓彦, 宮島直美, 福田豊, 「複核錯体の合成と誘起 CD 効果」, 第54回錯体化学討論会, 熊本, 平成16年9月24日.
28. 掛川法重, 若林昇, 佐藤久子, 山岸皓彦, 宮島直美, 「カラムナー液晶性錯体の単分子膜の性質」, 2004年日本液晶学会討論会, 名古屋, 平成16年9月27日.
29. 山岸皓彦, 吉田純, 佐藤久子, 宮島直美, 「金属錯体を用いた光機能性キラルドーパントの開発」, 2004年日本液晶学会討論会, 名古屋, 平成16年9月27日.
30. 坂井伸行, 海老名保男, 高田和典, 佐々木高義, 「酸化マンガンナノシート電極の可視光照射下での光電流生成」, 第11回光触媒シンポジウム, 東京, 平成16年12月14日.
31. 福田勝利, 中井泉, 海老名保男, 佐々木高義, 「酸化チタンナノシートからのアナターゼナノ結晶超薄膜の合成」, 第11回光触媒シンポジウム, 東京, 平成16年12月14日.
32. 掛川法重, 藤田修二, 佐藤久子, 山岸皓彦, 「色素一層状粘土鉱物複合体触媒によるスルフィドの不斉光酸化反応」, 第11回光触媒シンポジウム, 東京, 平成16年12月14日.
33. 辻謙一, 入江寛, 橋本和仁, 「アナターゼ・ルチル接合粒子の光触媒活性」, 第11回光触媒シンポジウム, 東京, 平成16年12月14日.
34. 小畠健, 入江寛, 橋本和仁, 「光誘起親水化に伴う表面硬度変化の ZnO 面方位依存性」, 第11回光触媒シンポジウム, 東京, 平成16年12月14日.
35. メリアサンディアウタミ, 入江寛, 橋本和仁, 「酸化チタン光誘起親水化特性の雰囲気温度依存性」, 第11回光触媒シンポジウム, 東京, 平成16年12月14日.
36. 渡邊真悟, 谷口昌宏, 山岸皓彦, 西川治, 佐々木高義, 「走査型アトムプローブを用いた層状酸化チタンの分析」, 日本化学会第85春季年会, 横浜, 平成17年3月26日.

37. 佐藤俊之, 佐々木高義, 芳賀正明, 「Ru 錯体とナノシートの積層膜における光電変換機能」, 日本化学会第85春季年会, 横浜, 平成17年3月26日.
38. 中村聖, 海老名保男, 佐々木高義, 「層状チタン酸化物単結晶のフラックス合成と剥離シート化」, セラミックス協会 第18回秋季シンポジウム, 大阪, 平成17年9月27日.
39. 小田一平, 石坂壮二, 筒井康隆, 柴田穰, 出羽真貴子, 梶野勉, 福嶋喜章, 岩井覚司, 伊藤繁, “Function of Photosynthetic Light-Harvesting Membrane Protein LH2 and Reaction Center Complex inside Nano-Pores”, 日本生物物理学会第43回(2005年度)年会, 札幌, 平成17年11月25日.
40. 赤塚公章, 佐藤俊之, 芳賀正明, 「チタニアナノシートと Ru 二核錯体からなる積層膜の電気化学的挙動」, 第51回 ポーラログラフイーおよび電気分析化学討論会, 東京, 平成17年11月27日.
41. 柴田竜雄, 坂井伸行, 佐々木高義, 「酸化チタンナノシートの光誘起親水性と光触媒活性」, 第12回シンポジウム 光触媒反応の最近の展開, 東京, 平成17年12月6日.
42. 海老名保男, 坂井伸行, 馬仁志, 佐々木高義, 「金担持ナノシートの調製と光触媒活性」, 第12回シンポジウム 光触媒反応の最近の展開, 東京, 平成17年12月6日.
43. 入江寛, メリアサンディアウタミ, 柴田竜雄, 橋本和仁, 「酸化チタン光誘起超親水状態の暗所における安定性評価」, 第12回シンポジウム 光触媒反応の最近の展開, 東京, 平成17年12月6日.
44. 辻謙一, 入江寛, 橋本和仁, 「酸化チタン表面上での外場による濡れ性制御」, 第12回シンポジウム 光触媒反応の最近の展開, 東京, 平成17年12月6日.
45. 大島知, 小栗雅史, 福田勝利, 保倉明子, 中井泉, 海老名保男, 佐々木高義, 「モリブデン酸化物ナノシートの合成とキャラクターゼーション」, 日本結晶学会2005年度年会および総会, 姫路, 平成17年12月6日.
46. 福田勝利, 中井泉, 海老名保男, 佐々木高義, 「酸化マンガンナノシート単層膜からの配向性結晶の生成」, 日本結晶学会2005年度年会, 姫路, 平成17年12月7日.
47. 馬仁志, 佐々木高義, 板東義雄, 「チタネートナノチューブの機能化」, 第5回ナノアーキテクトニクスワークショップ, つくば, 平成18年3月9日.
48. 坂井伸行, 柴田竜雄, 海老名保男, 高田和典, 佐々木高義, 「酸化チタンナノシート超薄膜における光生成キャリア挙動」, 第5回ナノアーキテクトニクスワークショップ, つくば, 平成18年3月9日.
49. 李亮, 馬仁志, 海老名保男, 佐々木高義, “Synthesis of Positively Charged LDH Nanosheets and Their Layer-by-Layer Assembly”, 第5回ナノアーキテクトニクスワークショップ, つくば, 平成18年3月9日.
50. 福田勝利, 中井泉, 海老名保男, 佐々木高義, 「放射光を用いた全反射蛍光 XAFS 法と面内回折法による酸化マンガンナノシートの構造解析」, 第23回 PF シンポジウム, つくば, 平成18年3月23日.

51. 赤塚公章, 佐々木高義, 海老名保男, 芳賀正明, 「金属錯体とチタニアナノシート薄膜の構築と機能評価」, 日本化学会第86回春季年会, 船橋, 平成18年3月27日.
52. 李亮, 馬仁志, 海老名保男, 井伊伸夫, 高田和典, 佐々木高義, 「層状複水酸化物ナノシートと酸化物ナノシートのヘテロ累積」, 日本化学会第86回春季年会, 船橋, 平成18年3月28日.
53. 劉兆平, 馬仁志, 長田実, 井伊伸夫, 海老名保男, 高田和典, 佐々木高義, 「Co-Al 層状複水酸化物の単層剥離」, 日本化学会第86回春季年会, 船橋, 平成18年3月28日.
54. 中村聖, 海老名保男, 伊藤滋, 佐々木高義, 「チタン系酸化物ナノシートの大型化とそのレイヤーバイレイヤー累積」, 日本化学会第86回春季年会, 船橋, 平成18年3月28日.
55. 亀山達矢, 由井樹人, 高木克彦, 鳥本司, 「LDH ナノシートと有機色素分子との交互複合化と光エネルギー移動の観測」, 2006年光化学討論会, 仙台, 平成18年9月10日.
56. 赤塚公章, 芳賀正明, 佐藤慶行, 海老名保男, 佐々木高義, 「Langmuir-Blodgett 法を用いた大型チタニアナノシートの単層膜の作製」, 第59回コロイドおよび界面化学討論会, 札幌, 平成18年9月15日.
57. 高橋義政, 赤塚公章, 海老名保男, 佐々木高義, 芳賀正明, 「色素-チタニアナノシート被覆シリカ微粒子からなる光電変換膜をもつフォトニック結晶の作製」, 第59回コロイドおよび界面化学討論会, 札幌, 平成18年9月15日.
58. 與口聡, 伊藤滋, 長田実, 海老名保男, 佐々木高義, 「磁性元素置換酸化チタンナノシートの合成と磁気光学特性の評価(1)コバルト置換効果」, 日本セラミックス協会第19回秋季シンポジウム, 甲府, 平成18年9月19日.
59. 糸瀬将之, 海老名保男, 長田実, 佐々木高義, 「磁性元素置換酸化チタンナノシートの合成と磁気光学の評価(2)鉄置換効果」, 日本セラミックス協会第19回秋季シンポジウム, 甲府, 平成18年9月19日.
60. 高梨元気, 海老名保男, 長田実, 佐々木高義, 「チタン・ニオブ系酸化物ナノシートのレイヤーバイレイヤー累積による多積層超薄膜の合成」, 日本セラミックス協会第19回秋季シンポジウム, 甲府, 平成18年9月20日.
61. 中村聖, 伊藤滋, 長田実, 海老名保男, 佐々木高義, 「アミノエタノール類により誘起される層状チタン酸化物結晶の大きな膨潤」, 日本セラミックス協会第19回秋季シンポジウム, 甲府, 平成18年9月20日.
62. 高田和典, 「全固体型リチウム電池の高出力化」, 第22回国際電池自動車シンポジウム, 横浜, 平成18年10月23日-10月28日.
63. 平野琢也, 由井樹人, 岡崎健一, 高木克彦, 鳥本司, 「チタニアナノシート/メソポーラスシリカ複合薄膜の光電気化学特性」, 第17回日本MRS学術シンポジウム, 東京, 平成18年12月10日.
64. 柴田竜雄, 福田勝利, 坂井伸行, 海老名保男, 佐々木高義, 「酸化チタンナノシートの光誘起親水化現象と光誘起構造変化」, 第13回シンポジウム-光触媒反応の最近の展開-, 東

京, 平成18年12月13日.

65. 高梨元気, 柴田竜雄, 海老名保男, 佐々木高義, 「チタン・ニオブ系酸化物ナノシートの光誘起親水化特性」, 第13回シンポジウムー光触媒反応の最近の展開ー, 東京, 平成18年12月13日.
66. 赤塚公章, 高梨元気, 柴田竜雄, 坂井伸行, 海老名保男, 芳賀正明, 佐々木高義, 「チタンおよびニオブ系酸化物半導体ナノシートのバンド構造」, 第13回シンポジウムー光触媒反応の最近の展開ー, 東京, 平成18年12月13日.
67. 辻謙一, 入江寛, 橋本和仁, 「微細構造付与によるアナターゼ型酸化チタンの撥水化」, 第13回シンポジウムー光触媒反応の最近の展開ー, 東京, 平成18年12月13日.
68. 高橋義政, 海老名保男, 佐々木高義, 芳賀正明, 「ナノシート被覆シリカ微粒子と亜鉛ポルフィリン錯体による光電変換複合膜の作製」, 日本化学会第87春季年会, 大阪, 平成19年3月27日.
69. 佐藤慶行, 佐藤俊之, 佐々木高義, 海老名保男, 芳賀正明, 「ゲル電解質を用いた無機酸化物ナノシート・金属錯体の交互積層超薄膜の光電変換機能」, 日本化学会第87春季年会, 大阪, 平成19年3月27日.
70. 小谷佳範, 谷内敏之, 長田実, 佐々木高義, 小飼正人, 郭方准, 渡辺義夫, 久保田正人, 小野寛太, 「SPELEEM による遷移金属酸化物ナノシートの観察」, 分子科学研究所-顕微ナノ材料科学の新しい進展, 岡崎, 平成19年9月11日
71. 長田実, 糸瀬将之, 海老名保男, 高田和典, 佐々木高義, 「強磁性ナノシートの元素置換効果と磁気光学特性」, 日本セラミックス協会第20回秋季シンポジウム, 名古屋, 平成19年9月13日.
72. 井伊伸夫, 岡本健太郎, 佐々木高義, 「MgAl-LDHの再構築合成におけるMg/Al比の変化」, 第51回粘土科学討論会, 札幌, 平成19年9月13日.
73. 佐藤久子, 岡本健太郎, 猿渡和子, 吉田純, 田村堅志, 山田裕久, 小暮敏博, 山岸皓彦, 「層状ニオブ酸ナノシートの永続的光伝導性」, 第51回粘土科学討論会, 札幌, 平成19年9月13日.
74. 高田和典, 「電極・電解質界面設計による全固体リチウムイオン二次電池の高出力化」, 電気化学会関東支部第43回境界領域における電気セミナー, 東京, 平成19年11月27日.
75. 柴田竜雄, 海老名保男, 小暮敏博, 佐々木高義, 「酸化物ナノシートを用いた新規配向薄膜作製法 ~配向酸化チタン膜の作成~」, 第14回シンポジウム「光触媒反応の最近の展開」, 川崎, 平成19年12月4日.
76. 海老名保男, 赤塚公章, 高梨元気, 佐々木高義, 「チタニアニオブ酸ナノシートを用いた水分解光触媒の調整」, 第14回シンポジウム「光触媒反応の最近の展開」, 川崎, 平成19年12月4日.
77. 高田和典, 「高効率なエネルギー利用を支える高性能で安全な全固体リチウムイオン二次電池」, 第5回環境研究機関連絡会成果発表会, 東京, 平成19年12月19日.

78. 柴田竜雄, 佐々木高義, 「酸化物ナノシートによる新たな薄膜配向制御法の開発」, TX テクノロジー・ショーケース・イン・ツクバ2008, つくば, 平成20年1月25日.

国際会議

1. N. Sakai, Y. Ebina, T. Sasaki, M. Watanabe, "Photoinduced Hydrophilic Conversion Properties of the Titania Nanosheet Surfaces, The 7th International Conference on TiO₂ Photocatalysis: Fundamentals and Applications (TiO₂-7), Toronto, Canada (2002.11.20).
2. Y. Hiroe, A. Yamagishi, H. Sato, "Adsorption and Electric Dichroism Studies on Clay-Metal Chelates Interactions: Effect of Length and Orientation of Alkyl Chains", EUROCLAY2003, Italy (2003.6.22).
3. H. Sato, K. Ono, A. Yamagishi, "First Principles Study of Electronic and Mechanical Properties of Muscovite", EUROCLAY2003, Italy (2003.6.22).
4. N. Sakai, Y. Ebina, K. Takada, T. Sasaki, "Electrochemical and Photoelectrochemical Studies of the Titania Nanosheet Electrodes", The 21st International Conference on Photochemistry, Nara (2003.7.30).
5. M. Muramatsu, T. Sasaki, M. Haga, "Electro- and Photochemical Properties of Poly-Ru(dmphen)₂(vbpy)²⁺ on Titania Nanosheet Films using LB Method and Electropolymerization", New Trends in Molecular Electrochemistry and XII Meeting of the Portuguese Electrochemical Society, Lisbon, Portuguese (2003. 9.18).
6. K. Fukuda, M. Harada, Y. Ebina, C. Oishi, I. Nakai, T. Sasaki, M. Nomura, "Nanoarchitecture of Semiconductor Titania Nanosheets Revealed by Polarization-Dependent Total Reflection Fluorescence XAFS", The 10th International Conference on Total Reflection X-ray Fluorescence Analysis and the 39th Annual Conference on X-ray Chemical Analysis, Hyogo (2003. 9.19).
7. Y. Ebina, N. Sakai, T. Sasaki, "Restacking of Nanosheets and Their Photocatalytic Activity", The 2nd NIMS International Conference Photocatalysis: Fundamentals and Applications, Yokosuka (2004.2.3).
8. K. Tamura, H. Sato, S. Yamashita, A. Yamagishi, H. Yamada, "Orientational Tuning of Monolayers of Amphiphilic Ruthenium(II) Complexes for Optimizing Chirality Distinction Capability", Tokyo Conference on Nano-Structured Materials Based on Layered Inorganics, Tokyo (2004.2.28).
9. S. Fujita, H. Sato, A. Yamagishi, "Stereoselective Photooxidation of Sulfide by Use of Clay-Chiral Metal Complex Adducts as a Photosensitive Adsorbent", Tokyo Conference on Nano-Structured Materials Based on Layered Inorganics, Tokyo (2004.2.28).
10. Y. Hiroe, H. Sato, A. Yamagishi, "Study on Interaction of Metal Complexes Adsorbed on a Clay Surface by Electric Dichroism Measurements", Tokyo Conference on Nano-Structured Materials Based on Layered Inorganics, Tokyo (2004.2.28).
11. M. Komatsu, A. Yamagishi, "Adsorption Properties of an Ion Exchange Adduct of Mg-Al LDH and Anionic Metal Complexes", Tokyo Conference on Nano-Structured Materials Based on

Layered Inorganics, Tokyo (2004.2.28).

12. S. Yamagishi, Y. Horita, M. Taniguchi, O. Nishikawa, A. Yamagishi, T. Sasaki, "Atomic Level Analysis of Inorganic Layered Materials with the Scanning Atom Probe", Tokyo Conference on Nano-Structured Materials Based on Layered Inorganics, Tokyo (2004.2.28).
13. T. Itoh, T. Shichi, T. Yui, H. Takahashi, K. Takagi, "Organized Intercalation and Thermochromism of Poly(diacetylenecarboxylates) in Hydrotalcite Clays", Tokyo Conference on Nano-Structured Materials Based on Layered Inorganics, Tokyo (2004.2.28).
14. T. Yui, H. Inoue, K. Takagi, "Intercalation of Polyfluorinated Surfactant into Clay Layer-Structure, Microenvironment, and Characteristics", Tokyo Conference on Nano-Structured Materials Based on Layered Inorganics, Tokyo (2004.2.28).
15. K. Tamura, H. Sato, S. Yamashita, A. Yamagishi, H. Yamada, "Chiral Recognition Ability of Monolayer of Chiral Amphiphilic Ruthenium(II) Complexes", The 11th International Symposium on Advanced Materials 2004, Tokyo (2004.3.7).
16. H. Sato, K. Ono, C. T. Johnston, J. Yoshida, A. Yamagishi, "First-Principle Study on Polytype Structures of 1:1 Dioctahedral Phyllosilicates", The Clay Minerals Society 41st Annual Meeting, Washington, USA (2004.6.20).
17. M. Komatsu, K. Saruwatari, A. Yamagishi, "QCM Studies on Adsorption by an Ion-Exchange Adduct", The Clay Minerals Society 41st Annual Meeting, Washington, USA (2004.6.20).
18. K. Takada, R. Ma, M. Osada, N. Ohta, L. Zhang, T. Sasaki, "Formation of Nano-Sized Particles of a Solid Electrolyte by Laser Ablation", 12th International Meeting on Lithium Batteries, Nara (2004.7.1).
19. L. Zhang, K. Takada, N. Ohta, M. Osada, K. Fukuda, L. Z. Wang, T. Sasaki, M. Watanabe, "Synthesis and Electrochemistry of Layered $(1-x)\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2 \cdot x\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2 \cdot y\text{LiCoO}_2$ ($0 \leq x=y \leq 0.3$ and $x+y=0.5$) Cathode Materials", 12th International Meeting on Lithium Batteries, Nara (2004.7.1).
20. N. Sakai, G. K. Prasad, Y. Ebina, K. Takada, T. Sasaki, "Photoresponses of Layer-by-Layer Assembled Films Composed of TiO_2 Nanoparticles and Conducting Polymer", Fifteenth International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy, Paris, France (2004.7.6).
21. N. Sakai, Y. Ebina, K. Takada, T. Sasaki, "Electrochromism of Manganese Oxide Nanosheet Electrodes", 55th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, Thessaloniki, Greece (2004.9.23).
22. N. Sakai, Y. Ebina, K. Takada, T. Sasaki, "Photoelectrochemical Behavior of the MnO_2 Nanosheet Electrodes", 2004 Joint International Meeting, Honolulu, USA (2004.10.5).
23. H. Sato, A. Yamagishi, "Evaluation of Helical Twisting Power of an Octahedral Metal Complex on the Basis of a Local Structure Model", 9th International Symposium on Metallomesogens, Lake Arrowhead, USA (2005.6.2).

24. N. Kakegawa, N. Hoshino, Y. Matsuoka, A. Yamagishi, "The Synthesis and Properties of Chiral Octahedral Columnar Metallomesogens", 9th International Symposium on Metallomesogens, Lake Arrowhead, USA (2005.6.2).
25. Y. Ebina, N. Sakai, T. Sasaki, "Restacking of Titania Semiconductor Nanosheets and Their Photocatalytic Properties", 13th International Symposium on Intercalation Compounds, Clermont-Ferrand, France (2005.6.6).
26. K. Fukuda, I. Nakai, Y. Ebina, T. Sasaki, "Structure Analysis of Exfoliated Unilamellar Crystallites of Titania Nanosheets", 13th International Symposium on Intercalation Compounds, Clermont-Ferrand, France (2005.6.7).
27. X. Yang, Y. Ebina, K. Takada, T. Sasaki, "Synthesis and Characterization of Layered Nickel Oxide Hydrates", 13th International Symposium on Intercalation Compounds, Clermont-Ferrand, France (2005.6.7).
28. H. Sakurai, K. Takada, T. Sasaki, E. Takayama-Muromachi, "Synthesis and Magnetic Properties of Na_xCoO_2 ($x=0.4$ and 0.5)", 24th International Conference on Low Temperature Physics, Orlando, USA (2005.8.11).
29. Y. Ihara, K. Ishida, C. Michioka, K. Yoshimura, K. Takada, T. Sasaki, H. Sakurai, E. Takayama-Muromachi, "Co Nuclear Quadrupole Resonance Measurements on $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ -Phase Diagram for Bilayered-Hydrate System-", 24th International Conference on Low Temperature Physics, Orlando, USA (2005.8.16).
30. K. Akatsuka, T. Sasaki, Y. Ebina, M. Haga, "Photoelectrochemical Properties of Multilayer Films Consisting of TiO_2 Nanosheet and Ru Complex", First International Conference on Chemistry of Coordination Space, Okazaki (2005.11.15).
31. K. Akatsuka, T. Sasaki, Y. Ebina, M. Haga, "Photoelectrochemical Films of Zinc Porphyrin and Titania Nanosheet Fabricated by LB Method", The 2005 International Chemical Congress of Pacific Chemical Society, Hawaii, USA (2005.12.17).
32. R. Ma, T. Sasaki, Y. Bando, L. Zhang, "Manganese Oxide Nanotubes and Nanobelts Obtained by Soft Chemical Routes", International Mini-Workshop on Nano and Combinatorial Technologies for Materials and Devices, Tsukuba (2006.2.1).
33. H. Xin, R. Ma, Y. Ebina, T. Sasaki, "Photoluminescence Properties of Lamellar Aggregates of Titania Nanosheets Accommodating Rare Earth Ions", International Mini-Workshop on Nano and Combinatorial Technologies for Materials and Devices, Tsukuba (2006.2.1).
34. T. Shibata, N. Sakai, F. Fukuda, T. Sasaki, "Ultrathin Films of Titanina Nanosheets as a Photocatalytic Coating", International Mini-Workshop on Nano and Combinatorial Technologies for Materials and Devices, Tsukuba (2006.2.1).
35. T. Shibata, K. Fukuda, N. Sakai, Y. Ebina, T. Sasaki, "Photocatalytic Properties of Titania Nanosheets", XX1st IUPAC Symposium on Photochemistry, Kyoto (2006.4.3).
36. K. Tsuji, H. Irie, K. Hashimoto, "Preparation of Hydrophobic Anatase Thin Films", XX1st

IUPAC Symposium on Photochemistry, Kyoto (2006.4.3).

37. Y. Inui, T. Itoh, T. Yui, T. Seki, K. Takagi, "Chromic Properties of Electrical Conducting Polymers Incorporated in Layered Materials", 21st IUPAC Symposium in Photochemistry Kyoto (2006.4.3).
38. Y. Sugito, T. Hattori, T. Yui, K. Takagi, "Photoreactions in Layered Hexaniobates/Porphyrin/ Viologen Triad Systems", 21st IUPAC Symposium in Photochemistry, Kyoto (2006.4.3).
39. T. Hirano, A. Yamauchi, T. Yui, T. Torimoto, K. Takagi, "Photoinduced Electron Transfers between Cationic Porphyrins and MV^{2+} within Titania Nano-Sheets and the Cubic Mesoporous Interface", 21st IUPAC Symposium in Photochemistry, Kyoto (2006.4.3).
40. Y. Kobayashi, T. Yui, T. Tsuchino, K. Yano, Y. Yamada, Y. Fukushima, T. Torimoto, K. Takagi, "Photoinduced Electron Transfer between Transparent Titania Nano-Sheets and Monodispersed Spherical Mesoporous Silica", 21st IUPAC Symposium in Photochemistry, Kyoto (2006.4.4).
41. H. Sato, T. Taniguchi, K. Monde, S. Nishimura, A. Yamagishi, "Effects of d-Electron Configurations on Vibrational Circular Dichroism Spectra of Tris(acetylacetonato)metal(III)", International Molecular Chirality Conference in Toyama (IMCT, MC2006), Toyama (2006.5.19).
42. T. Matsuoka, H. Sato, J. Yoshida, Y. Einaga, A. Yamagishi, "Photomodulation of a Chiral Nematic Liquid Crystal by the Use of a Photoresponsive Ru(III) Complex", International Molecular Chirality Conference in Toyama (IMCT, MC2006), Toyama (2006.5.19).
43. N. Sakai, Y. Ebina, K. Takada, T. Sasaki, "Photoinduced Electron Transfer inside Nanostructured Films Composed of Titania Nanosheet and Manganese Oxide Nanosheet", 16th International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy, Uppsala, Sweden (2006.7.3).
44. K. Tsuji, H. Irie, K. Hashimoto, "Preparation of Hydrophobic TiO_2 Surfaces", 16th International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy (IPS-16), Uppsala, Sweden (2006.7.3).
45. H. Irie, M. Sandia, T. Shibata, K. Hashimoto, "Stability of High Hydrophilicity on TiO_2 Surface in the Dark", 16th International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy, Uppsala, Sweden (2006.7.4).
46. T. Shibata, K. Fukuda, N. Sakai, Y. Ebina, T. Sasaki, "Photochemical Behaviors of Titania Nanosheet Films", 16th International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy, Uppsala, Sweden (2006.7.4).
47. H. Sakurai, K. Takada, T. Sasaki, E. Takayama-Muromachi, "Superconducting Phase Diagram of $Na_xCoO_2 \cdot yH_2O$ ", M^2S -HTSC VIII, Dresden, Germany (2006.7.11).
48. Y. Ihara, K. Ishida, H. Takeya, C. Michioka, Y. Itoh, K. Yoshimura, K. Takada, T. Sasaki, H.

- Sakurai, E. Takayama–Muromachi, “Co–NMR Study in Superconducting $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ”, M^2S –HTSC VIII, Dresden, Germany (2006.7.11).
49. Y. Ihara, K. Ishida, H. Takeya, C. Michioka, Y. Itoh, K. Yoshimura, K. Takada, T. Sasaki, H. Sakurai, E. Takayama–Muromachi, “Unconventional Superconductivity Induced by Quantum Critical Fluctuations in Bilayer Hydrate $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ”, First International Workshop on the Physical Properties of Lamellar Cobaltites, Paris, France (2006.7.17).
 50. K. Fukuda, I. Nakai, Y. Ebina, R. Ma, T. Sasaki, “Synthesis of Holey Nanosheet Crystallites of Tantalum Oxide”, International Symposium on Ion–Exchange in Korea, Korea (2006.10.19).
 51. Y. W. Sakai, K. Obata, K. Hashimoto, H. Irie, “Enhancement of Visible Light–Induced Hydrophilicity on Nitrogen and Sulfur–Codoped TiO_2 Thin Films”, The 9th International Symposium on Sputtering & Plasma Processes (ISSP2007), Kanazawa (2007. 6. 7).
 52. K. Akatsuka, G. Takanashi, Y. Ebina, N. Sakai, M. Haga, T. Sasaki, “Photoelectrochemical Behaviors for Titanium– and Niobium Based Oxide Nanosheets”, 14th International Symposium on Intercalation Compounds, Seoul, Korea (2007.6.12).
 53. R. Ma, Z. Liu, K. Takada, N. Iyi, Y. Bando, T. Sasaki, “Topochemical Synthesis and Delamination of Co^{2+} – Fe^{3+} Layered Double Hydroxide”, 14th International Symposium on Intercalation Compounds, Seoul, Korea (2007.6.14).
 54. Y. Ebina, K. Akatsuka, G. Takanashi, T. Sasaki, “Photocatalytic Water Splitting by Restacked Titanoniobate Nanosheets”, 14th International Symposium on Intercalation Compounds, Seoul, Korea (2007.6.14).
 55. H. Irie, K. Obata, K. Hashimoto, “Enhancement of Visible Light Sensitivity in Ta, N Co–doped TiO_2 Thin Films”, Second International Conference on Semiconductor Photochemistry, Aberdeen, UK (2007. 6.23–24).
 56. K. Kamiya, H. Irie, K. Hashimoto, “Visible Light Sensitive NaMO_3 (M=Ta,Nb)–Based Photocatalysts”, Second International Conference on Semiconductor Photochemistry, Aberdeen, UK (2007. 6.23–24).
 57. M. Itose, Y. Ebina, M. Osada, T. Sasaki, “Synthesis of Fe/Co–cosubstituted Layered Titanates and Their Exfoliation into Ferromagnetic Nanosheets”, The 4th International Conference on Ion Exchange ICIE’07, Chiba (2007.10.16).
 58. G. Takanashi, T. Shibata, Y. Ebina, T. Sasaki, “Layer–by–Layer Assembled Ultrathin Films of Exfoliated Titanium and Niobium Based Oxide Nanosheets and Their Photocatalytic Properties”, The 4th International Conference on Ion Exchange ICIE’07, Chiba (2007.10.16).

(4)特許出願

①国内出願 (35 件)

1. 発明者:高田和典, 櫻井裕也, 室町英治, 佐々木高義
発明の名称:「水和ナトリウムコバルト酸化物」
出願人:(独)物質・材料研究機構
出願日:平成15年1月27日
出願番号:特願2003-17070
登録番号:特許第4041883号

☆本特許は層状コバルト酸化物超伝導体に関する基本特許である。

2. 発明者:佐々木高義, 福田勝利, 渡辺遵, 中井泉
発明の名称:「酸化チタンナノ結晶薄膜およびその製造方法」
出願人:(独)物質・材料研究機構
出願日:平成15年2月4日
出願番号:特願2003-26910

☆本特許は酸化チタンナノシート超薄膜を加熱して得られるアナターゼナノ薄膜に関する基本特許である。

3. 発明者:田中智博, 佐々木高義, 海老名保男, 渡辺遵
発明の名称:「高品位チタニアナノシート超薄膜とその製造方法」
出願人:(独)物質・材料研究機構
出願日:平成15年2月26日
出願番号:特願2003-48420
登録番号:特許第3726140号

☆本特許は交互吸着法と超音波処理を組み合わせることによる酸化チタンナノシートの高品位超薄膜形成技術に関する基本特許である。

4. 発明者:入江寛, 後藤崇, 大越慎一, 橋本和仁
発明の名称:「強誘電体材料及びその製造方法」
出願人:入江寛, 後藤崇, 大越慎一, 橋本和仁
出願日:平成15年3月25日
出願番号:特願2003-83041

5. 発明者:佐々木高義, 福田勝利, 大石ちづる, 中井泉
発明の名称:「マンガン・コバルト薄片状酸化物」
出願人:(独)物質・材料研究機構
出願日:平成15年6月10日
出願番号:特願2003-164461

6. 発明者:佐々木高義, 王連洲, 海老名保男, 高田和典
発明の名称:「多孔質酸化物超薄膜および該超薄膜をシェル, ポリマーをコアとするコア・シェル粒子と該コア・シェル粒子から誘導されてなる多孔質中空酸化物シェル構造体およびこれらの製造方法」
出願人:(独)物質・材料研究機構
出願日:平成15年7月7日
出願番号:特願2003-192577

登録番号:特許第 3772217 号

7. 発明者:佐々木高義, 王連洲, 海老名保男, 高田和典
発明の名称:「アルミニウム水酸化物架橋構造を有する層状マンガ氧化物多孔体とその製造方法」
出願人:(独)物質・材料研究機構
出願日:平成15年11月10日
出願番号:特願2003- 379852
登録番号:特許第 4065953 号
8. 発明者:佐々木高義, 坂井伸行, 海老名保男, 高田和典
発明の名称:「エレクトロクロミック装置」
出願人:(独)物質・材料研究機構
出願日:平成15年12月18日
出願番号:特願2003-420562
登録番号:特許第 4051446 号
9. 発明者:板東義雄, 佐々木高義, 馬仁志
発明の名称:「層状二酸化マンガ氧化物ナノベルトとその製造方法」
出願人:(独)物質・材料研究機構
出願日:平成 16 年 4 月 28 日
出願番号:特願 2004-133154
10. 発明者:高田和典, 櫻井裕也, 室町英治, 佐々木高義
発明の名称:「水和ナトリウムコバルト酸化物」
出願人:(独)物質・材料研究機構
出願日:平成 16 年 6 月 14 日
出願番号:特願 2004-176062
11. 発明者:馬仁志, 佐々木高義, 板東義雄
発明の名称:「貴金属含有チタネートナノチューブ多層膜とその製造方法」
出願人:(独)物質・材料研究機構
出願日:平成 16 年 7 月 23 日
出願番号:特願 2004-215604
12. 発明者:佐々木高義, 辛顥, 馬仁志, 海老名保男
発明の名称:「蛍光材料, その製造方法および発光デバイス」
出願人:(独)物質・材料研究機構
出願日:平成 16 年 9 月 30 日
出願番号:特願 2004-285812
13. 発明者:長田実, 佐々木高義
発明の名称:「チタニア磁性半導体ナノ薄膜およびその製造方法」
出願人:(独)物質・材料研究機構
出願日:平成 17 年 1 月 24 日
出願番号:特願 2005-015492

☆本特許は紫外光に応答して高い磁気光学効果を発揮するCo, Feが置換した酸化チタンナノシートに関する基本特許である。

14. 発明者:山岸皓彦, 佐藤久子, 田村堅志
発明の名称:「ジベンゾイルエタナイト配位金属錯体」
出願人:(独)物質・材料研究機構
出願日:出願日 平成 17 年 2 月 15 日
出願番号:特願 2005-037051
 15. 発明者:山岸皓彦, 佐藤久子, 田村堅志
発明の名称:「液晶組成物及びそれを用いた液晶素子」
出願人:(独)物質・材料研究機構
出願日:平成 17 年 2 月 15 日
出願番号:特願 2005-037052
 16. 発明者:佐々木高義, 海老名保男, 馬仁志, 辛顥
発明の名称:「蛍光材料, その製造方法および発光デバイス」
出願人:(独)物質・材料研究機構
出願日:平成 17 年 4 月 14 日
出願番号:特願 2005-116664
 17. 発明者:山田登, 福嶋喜章, 梶野勉, 由井樹人, 高木克彦
発明の名称:「固体積層型コンデンサ」
出願人:(株)豊田中央研究所, 国立大学法人名古屋大学
出願日:平成 17 年 4 月 26 日
出願番号:特願 2005-128078
 18. 発明者:佐々木高義, 小栗雅史, 福田勝利, 中井泉, 海老名保男
発明の名称:「酸化マンガンナノメッシュとその合成方法」
出願人:(独)物質・材料研究機構
出願日:平成 17 年 7 月 19 日
出願番号:特願 2005-208249
 19. 発明者:佐々木高義, 李亮, 馬仁志, 海老名保男, 井伊伸夫
発明の名称:「層状複水酸化物を剥離する方法, 複水酸化物ナノシート, 該複合薄膜材料,
該製造方法, および, 層状複水酸化物薄膜材料の製造方法」
出願人:(独)物質・材料研究機構
出願日:平成 17 年 7 月 25 日
出願番号:特願 2005-214340
- ☆本特許は水酸化物ナノシートの製造方法に関する基本特許である。
20. 発明者:佐々木高義, 福田勝利, 中井泉, 海老名保男
発明の名称:「酸化タンタルナノメッシュとその合成方法並びにその用途」
出願人:(独)物質・材料研究機構
出願日:平成 18 年 4 月 14 日
出願番号:特願 2006-11947
 21. 発明者:佐々木高義, 李亮, 馬仁志, 井伊伸夫, 海老名保男, 高田和典,
発明の名称:「コア・シェル構造体, 中空シェル構造体, および, それらの製造方法」
出願人:(独)物質・材料研究機構
出願日:平成 18 年 10 月 31 日

出願番号:特願 2006-295653

22. 発明者:長田実, 海老名保男, 佐々木高義
発明の名称:「誘電体デバイスとその誘電体薄膜の製造方法」
出願人:(独)物質・材料研究機構
出願日:平成18年12月25日
出願番号:特願 2006-347520

☆本特許はナノレベルで高い誘電機能を発揮する酸化チタンナノシート膜に関する基本特許である。

23. 発明者:長田実, 佐々木高義
発明の名称:「非鉛系磁性光学素子とその製造方法」
出願人:(独)物質・材料研究機構
出願日:平成19年3月19日
出願番号:特願 2007-69796
24. 発明者:馬仁志, 劉兆平, 高田和典, 井伊伸夫, 板東義雄, 佐々木高義
発明の名称:「水酸化コバルト・鉄結晶および水酸化コバルト・鉄単層ナノシートならびにそれらの製造方法」
出願人:(独)物質・材料研究機構
出願日:平成19年5月24日
出願番号:特願 2007-138187
25. 発明者:掛川忠雄, 佐々木高義, 長田実
発明の名称:「磁気記録再生装置」
出願人:(株)リコー 近藤史朗, (独)物質・材料研究機構
出願日:平成19年6月15日
出願番号:特願 2007-158289
26. 発明者:掛川忠雄, 佐々木高義, 長田実
発明の名称:「偏光変換素子及び積層型偏光変換素子」
出願人:(株)リコー 近藤史朗, (独)物質・材料研究機構
出願日:平成19年6月15日
出願番号:特願 2007-158290
27. 発明者:佐々木高義, 長田実, 掛川忠雄
発明の名称:「透明磁性薄膜及び透明磁性薄膜を用いた磁性光学素子」
出願人:(株)リコー 近藤史朗, (独)物質・材料研究機構
出願日:平成19年6月15日
出願番号:特願 2007-158291
28. 発明者:福田勝利, 佐々木高義, 海老名保男
発明の名称:「酸化タンゲステンナノシートおよびその製造方法」
出願人:(独)物質・材料研究機構
出願日:平成19年6月20日
出願番号:特願 2007-162112
29. 発明者:柴田竜雄, 海老名保男, 佐々木高義

発明の名称:「結晶成長用基板とこれを用いた結晶成長方法」

出願人:(独)物質・材料研究機構

出願日:平成19年9月5日

出願番号:特願2007-230370

☆本特許はナノシート膜をシード層として用いた高品位結晶薄膜の製造技術に関する基本特許である。

30. 発明者:佐々木高義, 海老名保男, 谷口博文, 植薄祐介
発明の名称:「薄片状酸化チタンを配合した有機溶媒分散体およびその製造方法並びに薄片状酸化チタン層を形成する方法」
出願人:(独)物質・材料研究機構
出願日:平成19年9月7日
出願番号:特願2007-232653
 31. 発明者:桂川忠雄, 佐々木高義, 長田実, 近藤史朗, 舘野千恵子
発明の名称:「光学素子及びこれを用いた表示装置」
出願人:(独)物質・材料研究機構
出願日:平成19年12月17日
出願番号:特願2007-325022
 32. 発明者:井伊伸夫, 佐々木高義, 海老名保男
発明の名称:「膨潤性層状複水酸化物およびその製造方法」
出願人:(独)物質・材料研究機構
出願日:平成20年1月23日
出願番号:特願2008-12914号
 33. 発明者:小澤忠, 佐々木高義
発明の名称:「酸化物層状発光体と酸化物ナノシート発光体」
出願人:(独)物質・材料研究機構
出願日:平成20年1月25日
出願番号:特願2008-014606号
 34. 発明者:佐々木高義, 耿鳳霞, 辛顥, 馬仁志
発明の名称:「層状希土類水酸化物、これを用いたアニオン交換材料および蛍光材料」
出願人:(独)物質・材料研究機構
出願日:平成20年2月6日
出願番号:特願2008-025833号
 35. 発明者:佐々木高義, 耿鳳霞, 辛顥, 馬仁志
発明の名称:「層状希土類水酸化物の製造方法」
出願人:(独)物質・材料研究機構
出願日:平成20年2月6日
出願番号:特願2008-025834号
- ② 海外出願 (4件)
1. 発明者:高田和典, 櫻井裕也, 室町英治, 佐々木高義
発明の名称:「水和ナトリウムコバルト酸化物」
出願人:(独)物質・材料研究機構

出願日:平成16年1月21日
出願番号:PCT/JP2004/000511
(基となる国内特許出願:特願2003:17070/出願日:平成15年1月27日)

2. 発明者:長田実, 佐々木高義
発明の名称:「磁性人工超格子とその製造方法」
出願人:(独)物質・材料研究機構
出願日:平成18年12月13日
出願番号:PCT/JP2006/324830
3. 発明者:長田実, 佐々木高義
発明の名称:「ナノ超薄膜誘電体とその製造方法及びナノ超薄膜誘電体素子」
出願人:(独)物質・材料研究機構
出願日:平成19年2月8日
出願番号:PCT/JP/2007/052287
4. 発明者:長田実, 海老名保男, 佐々木高義
発明の名称:「誘電体とその製造方法」
出願人:(独)物質・材料研究機構
出願日:平成19年12月20日
出願番号:PCT/JP/2007/074552

(5)受賞等

①受賞

国内(11件)

1. 佐藤久子, 平成15年度日本粘土学会論文賞, 「粘土単一層の分子動力学シミュレーション研究」, 平成15年9月25日.
2. 池田聡, 第53回錯体化学会ポスター賞, 「Ru 錯体とナノシートとの交互積層化による複合膜の構築と物性」, 平成15年9月30日.
3. 佐々木高義, 第36回市村学術賞貢献賞, 「無機ナノシートの創製とその応用」, 平成16年4月28日.
4. 掛川法重, 若林昇, 佐藤久子, 山岸皓彦, 宮島直美, 2004年日本液晶学会討論会ポスター賞(虹彩賞), 「カラムナー液晶性錯体の単分子膜の性質」, 平成16年9月27日.
5. 由井樹人, 第43回日本油化学年会ヤングフェロー賞, 「多フッ素化界面活性剤と層状無機化合物の複合化と構造」, 平成16年11月1日.
6. 猿渡和子, 亀田純, 佐藤久子, 山岸皓彦, 堂免一成, 第48回粘土科学討論会優秀講演賞, 「無機層状化合物薄膜の電気特性」, 平成16年12月1日.
7. 高田和典, 櫻井裕也, 第9回超伝導科学技術賞, 「水和コバルト酸化物超伝導の発見」, 平成17年6月23日
8. 由井樹人, 日本粘土学会 13th International Clay Conference (13th ICC)優秀講演賞, “Photoinduced Electron Transfer between Porphyrins and Viologens in Layered Metal Semiconductor/Mesoporous Silica Hybrid Films”, 平成17年9月2日.

9. 高田和典, 櫻井裕也, 平成18年度科学技術分野の文部科学大臣表彰 科学技術賞 研究部門, 「ソフト化学による水和コバルト酸化物超伝導体の研究」, 平成18年4月18日.
10. 佐々木 高義, 第60回日本セラミックス協会賞 学術賞, 「ソフト化学的手法を用いた層状化合物からの新物質, 材料の創製」平成18年5月26日.
11. 佐々木高義, 日本イオン交換学会 学術賞, 「無機層状化合物の剥離反応に関する研究」, 平成19年10月18日.

国際(4件)

1. K. Ishida, Y. Ihara, Y. Maeno, C. Michioka, M. Kato, K. Yoshimura, K. Takada, T. Sasaki, H. Sakurai, E. Takayama-Muromachi, JPS 注目論文 (Paper of Editor's Choice) に選定, “Unconventional Superconductivity and Nearly Ferromagnetic Spin Fluctuations in $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ”, *Journal of the Physical Society of Japan*, **72**, 3041-3044 (2003.12).
2. K. Takada, K. Fukuda, M. Osada, I. Nakai, F. Izumi, R. A. Dialanian, K. Kato, M. Takata, H. Sakurai, E. Takayama-Muromachi, T. Sasaki, Hot Article に選定, “Chemical Composition and Crystal Structure of Superconducting Sodium Cobalt Oxide Bilayer-Hydrate”, *J. Mater. Chem.*, **14**, 1448-1453, (2004.4).
3. K. Takada, K. Fukuda, M. Osada, I. Nakai, F. Izumi, R. A. Dilanian, K. Kato, M. Takata, H. Sakurai, E. Takayama-Muromachi, T. Sasaki, Fast Moving Front, “Superconductivity in two-dimensional CoO_2 layers”, (2004.7).
4. T. Yui, T. Tsuchino, K. Akatsuka, A. Yamauchi, Y. Kobayashi, T. Hattori, M. Haga, K. Takagi, BCSJ Award Article, “Visible Light-Induced Electron Transfer in Titania Nanosheet and Mesoporous Silica Integrated Films”, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **79**, 38, (2006.3).

②新聞報道(22件)

1. 山岸皓彦, 「東大が強固なLB膜」, 日本工業新聞, 平成15年2月28日.
2. 佐々木高義, 「低コストでナノコート実現」, 化学工業日報, 平成17年5月10日.
3. 佐々木高義, 「チタニアでナノシート」, 化学工業日報, 平成17年9月13日.
4. 佐々木高義, 「酸化チタンのナノ素材」, 日経産業, 平成17年9月13日.
5. 佐々木高義, 「酸化チタンでナノシート」, 日刊工業, 平成17年9月13日.
6. 長田実, 「次世代の高速・大容量光情報通信に適用可能な酸化物ナノ材料 ー紫外線波長で巨大な磁気光学効果を示す磁性半導体ナノシートの開発ー」, 物材機構プレスリリース, 平成17年12月19日.
7. 長田実, 佐々木高義, 「紫外域で高磁気光学特性 次世代高速光情報通信に道」, 日刊工業, 平成17年12月20日.
8. 長田実, 佐々木高義, 「高い磁気光学効果の物質」, サンケイビジネスアイ, 平成17年12月20日.

9. 長田実, 佐々木高義, 「紫外線レーザー 酸化物材料で制御」, 日経産業, 平成17年12月22日.
10. 長田実, 佐々木高義, 「『世界一薄い』透明な磁性半導体, 大容量光通信への応用視野にNIMSが開発」, 日経 BP Web 版, 平成17年12月22日.
11. 長田実, 佐々木高義, 「巨大な磁気光学効果『磁性半導体ナノ材料』開発」-次世代の高速光通信に期待-, 科学新聞, 平成18年1月1日.
12. 長田実, 佐々木高義, 「磁性半導体ナノ材料の開発, 巨大な磁気光学効果確認」, 科学新聞社知財情報局 Web 版, 平成18年1月23日.
13. 長田実, 佐々木高義, 「次世代の高速・大容量光情報通信に適用可能な酸化物ナノ材料を開発」, Laser Focus World Japan, Today' News, 平成18年2月23日.
14. 長田実, 佐々木高義, 「究極の薄さを持つ高誘電体ナノ材料」-低コストの室温溶液プロセスで次世代 high-k 素子-, 物材機構プレスリリース, 平成18年2月27日.
15. 長田実, 佐々木高義, 「極めて薄いシート開発」, NHKデジタル総合(午後5時10分~)いばらきわいわいスタジオ, 平成18年2月27日.
16. 長田実, 佐々木高義, 「大容量誘電体素子の開発」-モバイル機器のキー技術-, 日刊工業新聞, 平成18年2月28日.
17. 長田実, 佐々木高義, 「チタニアナノシート積層」-大容量誘電体素子の開発-, 化学工業日報, 平成18年2月28日.
18. 長田実, 佐々木高義, 「大容量誘電体ナノシートを開発」NHK総合おはよう日本(6時台, 7時台ニュース)他.
19. 長田実, 佐々木高義, 「次世代の高速・大容量光情報通信に適用可能な酸化物ナノ材料を開発」, Laser Focus World Japan P.9, 平成18年3月1日.
20. 長田実, 佐々木高義, 「究極の薄さの高誘電体ナノ材料」-低コストの室温溶液プロセスで次世代ハイ-k 素子を作製-, 常陽新聞, 平成18年3月13日.
21. 佐々木高義, 「ナノシートで光触媒身近に」, 産経新聞, 平成19年8月30日.
22. 柴田竜雄, 佐々木高義, 「ナノシートをシード層に用いた各種結晶薄膜の配向成長」, 物材機構プレスリリース, 平成19年10月15日.

7 研究期間中の主な活動(ワークショップ・シンポジウム等)

年月日	名称	場所	参加人数	概要
H15.1.17	第1回チームミーティング(キックオフミーティング)	研究事務所(八重洲)	15名	研究計画の説明と今後の進め方に関する議論
H15.5.13	第2回チームミーティング	学士会館分館(東京大学本郷キャンパス隣)	24名	研究進捗状況と成果の報告、今後の進め方に関する議論
H15.11.28	第3回チームミーティング	(株)豊田中央研究所	24名	研究進捗状況と成果の報告、今後の進め方に関する議論
H16.2.27～ H.16.2.28	Tokyo conference on Nanostructured Materials Based on Layered Inorganics	東京大学(本郷キャンパス)	88名	層状無機化合物を用いたナノ構造材料の合成、分析、機能性解明などの最近の成果発表・討論
H16.5.27	第4回チームミーティング	東京理科大学	23名	研究進捗状況と成果の報告、今後の進め方に関する議論
H16.8.4	オンサイトミーティングつくば	物質・材料研究機構	54名	各チームの研究成果発表および交流会(木島・河本・佐々木)
H16.10.28～ H16.10.29	第5回チームミーティング	文部科学省共済組合保養所 伊豆長岡	24名	研究進捗状況と成果の報告および今後の進め方に関する議論
H17.5.19	第6回チームミーティング	中央大学	28名	研究進捗状況と成果の報告および今後の進め方に関する議論
H17.8.29	ソフト化学講演会	物質・材料研究機構	約40名	フランス国立科学研究機構(リサーチディレクター) Patrick J. Davidson 氏の講演、研究に関する情報交換
H17.9.1	ソフト化学講演会	物質・材料研究機構	約40名	カナダ ニューブランズウィック州立大学の G. Villemure 教授の講演、研究に関する情報交換
H17.10.30～ H17.10.31	第7回チームミーティング	文部科学省共済組合保養所 箱根	24名	研究進捗状況と成果の報告および今後の進め方に関する議論
H18.5.10	ソフト化学講演会	物質・材料研究機構	約40名	米国オレゴン州立大学 M. Lerner 教授による講演および研究に関する情報交換など
H18.5.12	第8回チームミーティング	東京大学 山上会館	32名	研究進捗状況と成果の報告および今後の進め方に関する議論

H18.10.15～ H18.10.16	第9回チームミー ティング	セイラス蒲郡 (トヨタ自動車健康保 険組合保養所)	30名	研究進捗状況と成果の 報告および今後の進め 方に関する議論
H19.5.15	第10回チームミー ティング	東京大学 山上会館	31名	研究進捗状況と成果の 報告および今後の進め 方に関する議論
H19.7.11	ソフト化学講演会	物質・材料研究機構	約25名	Indian Institute of Science の Sampath 助教 授による講演および研究 に関する情報交換など
H20.2.27	第11回チームミー ティング	お茶の水女子大学	28名	研究成果の報告、議論、 および今後の展望につ いて

8 研究成果の展開

(1)他の研究事業への展開

①強磁性ナノシート累積超薄膜の磁気光学デバイスへの応用に関する研究は、NEDO プロジェクト(産業技術研究助成)テーマに採択され、実施中(平成18年度～21年度)。研究課題名:強磁性半導体ナノ材料を用いた短波長光通信用磁気光学素子の開発。

②単分散球状シリカ多孔体の合成と応用に関する研究は、科学研究費テーマ(基盤研究B)として採択され、実施中(平成17年度～19年度)。研究課題名:ナノ粒子導入単分散球状メソ多孔体を用いた複合集積構造体の合成。

③シリカ多孔体/機能性有機分子ハイブリッドの合成の成果は、愛知県知的クラスター事業における名古屋工業大学増田教授との人工酵素共同研究・開発(平成14年度～19年度)に展開中。研究課題名:環境調和型高機能有機-無機ハイブリッドナノ材料開発。

(2)実用化に向けた展開

酸化チタンナノシートを用いたセルフクリーニングコーティング技術についてはJR東海株式会社と共同研究を推進し、新幹線車両の窓への適用を目指して検討が進んでいる。本件に関連してコーティング材の供給元となる大塚化学株式会社と「酸化チタンナノシートゾル」関連技術の実施許諾契約締結に向けて手続きを進めている。

その他、磁気光学材料や誘電体、燃料電池、ファイラーなど多岐にわたる用途の実用化に向けて、民間企業数社と共同研究を進めている。

9 他チーム、他領域との活動とその効果

(1)領域内の活動とその効果

御園生領域の黒田一幸研究代表者(早稲田大学教授)と「無機ナノシートの科学と応用」という本を監修・出版した。層状化合物、ナノシートの研究に携わっている多数の研究グループから寄稿をおおぎ、本分野での最新研究動向が満載された書物として仕上がった。

(2)領域横断的活動とその効果

特になし

10 研究成果の今後の貢献について

(1)科学技術の進歩が期待される成果

本研究により様々な組成、構造、特性を持つ新規ナノシートを多数合成し、ナノスケール物質の新しいジャンルとして確立した。その中で極めて高い光吸収能(酸化チタン、酸化マンガ、酸化ニオブなど)、可視光に応答した光電流生成(酸化マンガ)、異常な熱的安定性(酸化チタン)などこれまでにない新規特性、新現象の発見に到った。これらの物性発現はいずれもナノシート独特の「2次元ナノ状態」に深く関連していると理解することができる。また層状コバルト酸

化物超伝導体の発見もまさに CoO_2 層の孤立化、2次元性に伴って誘起された現象であることが明らかにされており、膨大な研究蓄積がある銅酸化物高温超伝導体との比較、それを通じた超伝導現象の本質の理解という観点から非常に高い関心を集めている(2003年にNature誌に報告した論文の被引用回数は570回超)。最近グラフェン(グラファイトの単層シート)が示す特異な物性(量子伝導など)がホットなトピックスとなっているが、これも2次元原子ネットワークが深く関連している。このような「2次元ナノ状態」の物性解明はまだ始まったばかりであり、今後新現象のさらなる発見、発掘につながる期待は高いと考えられる。

一方厚さ1ナノメートルの2次元結晶であるナノシートは結晶格子を構成する格子面に相当するといえ、これを人工的に累積するプロセスは現在のナノテクノロジーの花形技術であるMBEやPLDなどの気相製膜技術に匹敵するナノ構造構築能力を兼ね備えているといっても過言ではない。すなわち2次元機能ブロックとしてのナノシートを用いて結晶格子レベルから材料を構築し、機能性を制御する道を切り開いたと言える。この技術はウェットプロセスに基づいているため、高価な大型装置を必要とせず、簡便、安価、省エネルギーであるという特徴を持つことはいままでもない。さらに重要なのは気相プロセスでは不可能である多種多様な異種物質(機能性有機分子、金属錯体、クラスター)をナノレベルで複合化できることである。本プロジェクトを含めて最近の研究により様々な物性を持つナノシートが数多く合成されてきており、これらをパーツとして異種機能性物質と様々に組み合わせることで精密に集積することによって、高度な機能開発が今後可能となると期待され、本技術がいわばウェットプロセスナノテクノロジーといった新技術として発展する可能性を秘めていると考えている。

(2)社会・経済の発展が期待される成果

本プロジェクトでのナノシートを用いた機能開発により実用化、社会的価値の向上につながるものが期待される成果として、次のような成果を挙げることができる。

① 高誘電性酸化チタンナノシート超薄膜

携帯電話、パソコンなどの電子機器の急速な高機能化、小型化の流れのなかで、ナノレベルで機能する誘電体(high-k材料)が強く求められている。トランジスターのゲート絶縁膜に用いられている SiO_2 が微細化の限界に近づいていることはよく知られているし、DRAMのさらなる集積度アップのためにも高誘電体材料が求められている。しかしながら多くの材料はナノレベルまで微細化すると、サイズ効果によって特性が急速に劣化したり、薄膜形成時に必要な加熱プロセスのために電極界面に低誘電性材料が析出するため(dead layer)、要求を満たす薄膜材料はほとんどなかった。酸化チタンナノシートは誘電能が高いことで知られている TiO_2 八面体が連鎖してでき上がった物質であることからわかるように本質的に高い特性を具備していることに加えて、本研究で開発したウェットプロセスによって高品位膜が形成できるため、界面反応層(dead layer)が全くない極めてクリーンな電極界面を実現できたことによって、ナノレベルの厚さの膜でありながら120を超える比誘電率が得られたと考えられる。本技術は安価なグリーンプロセスという特徴とも相まって、次世代high-k材料候補として有望であり、電子機器の高機能化、省エネルギー化に貢献すると期待される。

② 紫外光に応答して動作する磁気光学材料

磁気光学材料はMOディスクなどの記憶媒体、光通信ケーブルの光アイソレーター素子などに用いられており、情報・通信技術を支える重要な材料である。具体的な材料としては磁性金属超格子膜やガーネット結晶など、赤外～可視光に反応して動作する材料が使用されている。将来的にはより高密度、大容量、高速のデータ記録、通信が求められることは必至であり、そのためにはより短波長の光によって動作する磁気光学材料が必須である。しかしながらそのような要求を満たす材料はほとんど報告されていない。本プロジェクト研究により見いだした磁性元素置換酸化チタンナノシート膜は紫外光～短波長可視光に高感度で応答する上に、ナノシートの累積モードの制御により、磁気回転角ならびに反応波長を変化させることができるという利点があり、将来の磁気光学素子への応用が期待される。

③ セルフクリーニングコーティング技術

アナターゼ、ルチルなど二酸化チタンをベースとした光触媒は多岐にわたる応用展開がすでになされている。酸化チタンナノシートはアナターゼ、ルチルの従来材料にはない2次元異方的形状を有しており、これを活用することで新たな付加価値(汚れがつきにくい、硬くて耐摩耗性に富むなど)を創造することが可能となった。これを活かして新幹線車両の窓への適用が検討されているが、それ以外にも様々な応用展開が可能と期待される。

11 結び

本プロジェクト研究において重点検討項目として設定した新規ナノシートの探索・創製、物性の解明、ナノシート集積化技術の開発は、満足すべきレベルで目標をほぼクリアできたと考えている。さらにこれに加えて層状コバルト酸化物超伝導体の発見という予期していなかった大きな成果を挙げることができ、遷移金属酸化物超伝導体の研究の進展に貢献できたと考えている。この成果は究極の2次元物質であるナノシートの中での電子、スピンの振る舞いに目を向ける契機となり、本研究の後半でナノシートの機能開拓の新たな課題として取り上げた。その結果、電子的、磁氣的に興味深い性質を見いだすことができ、ナノシートの研究に今後さらなる展開の可能性を秘めた新分野を開拓できたと考えている。一方ナノシートの応用、機能開発に関しても、光触媒コーティング膜のように本格的な実用化に向けて検討が進められている課題も含めて、本研究領域での戦略目標であるエネルギーの高度利用に役立つと期待できるいくつかのシーズを得ることができた。これらの多くは、ナノシートという新素材とその精密累積という新技術によって、解決の糸口を提案したものであり、既存技術で問題となっていた諸課題に対してこれまでとは異なる視点から取り組んだことによって得られた成果であると考えている。

現在ナノスケール物質の探索、合成とその応用に関する研究が隆盛を極めている。その中でナノシートはナノチューブ、ナノ粒子などと比べるとまだ研究の歴史は浅く、知見の蓄積も十分ではない。そのような状況の中で本研究ではナノシートに関する研究を基礎から応用にわたって、多面的、総合的に推進したものであり、世界的に見ても特筆すべき多くの成果を挙げたものと自負している。手あかがあまりついていない素材であるナノシートの研究によって超伝導性や誘電機能など思いがけない特性、現象につきあたり、基礎研究のおもしろさを改めて実感することとなった。

本研究には独立行政法人と民間企業の研究所が各1と大学およびその関係の研究所9の合計11機関が参画した。参加者としては独立行政法人研究所職員、大学教官、民間企業研究員、ポスドク、学生を合わせて約70名が関与した。よく言われていることではあるが、異なった価値観、カルチャー、バックグラウンドを持つ研究者が集い、また経験豊かなベテランから若い学生まで、多彩な顔触れとなったことが相互啓発、刺激を生む結果となったことを実感するとともに、これによって有形無形の多くの財産を残し得たのではないかと考えている。

最後にCREST研究制度により、恵まれた環境、予算に支えられて思う存分研究を進められたことに感謝します。研究統括の藤嶋昭先生とアドバイザーの先生方には要所、要所で有効なご指導やアドバイスをいただき、研究を展開する上で大変役立ちました。特に本プロジェクト期間中に酸化チタンナノシートコーティング技術の新幹線への応用に向けた検討が進んだことは、藤嶋先生の的確な指導力と実行力のたまものです。また本研究の推進を様々な立場から支えてくださった斉藤徳良技術参事、廣瀬巖事務参事、吉川和康事務参事、佐藤道子さん、辻恵子さんほか研究事務所の皆さん、独立行政法人科学技術振興機構の関係の皆さまに厚くお礼申し上げます。



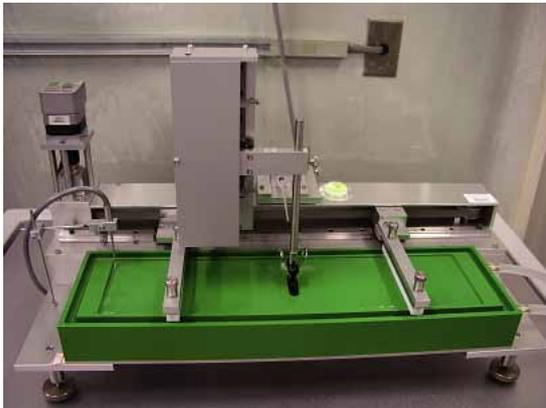
チームミーティング後の集合写真(2004. 10.29)



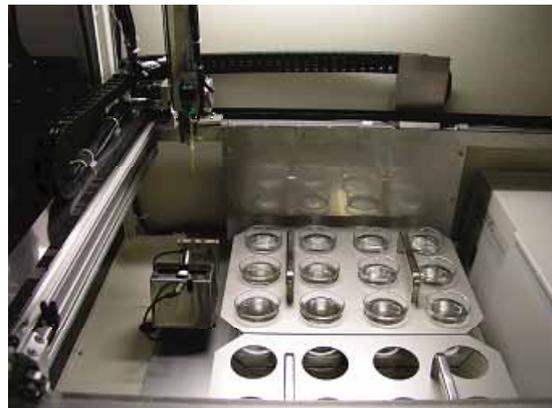
チームミーティング後の集合写真(2005. 10. 31)



雰囲気制御合成電気炉



ラングミュア・プロジェクト膜製膜装置



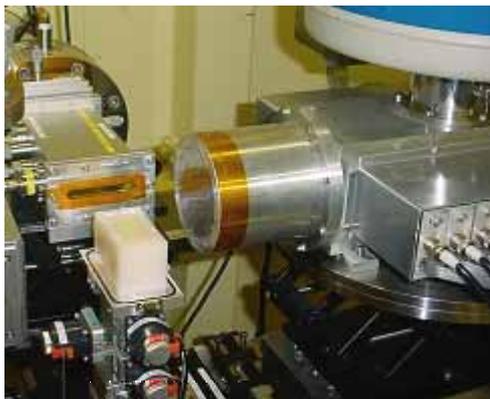
交互吸着自動累積装置



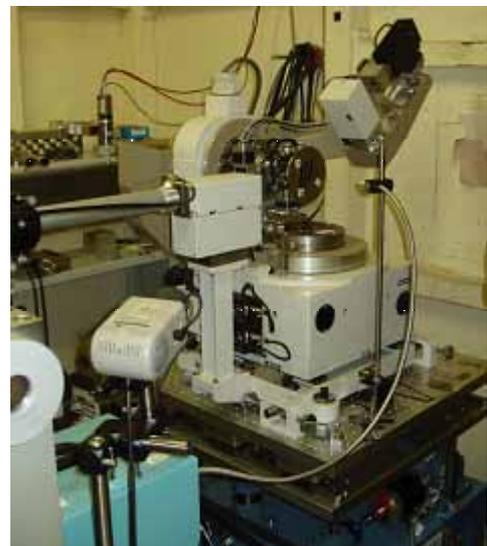
原子間力顕微鏡



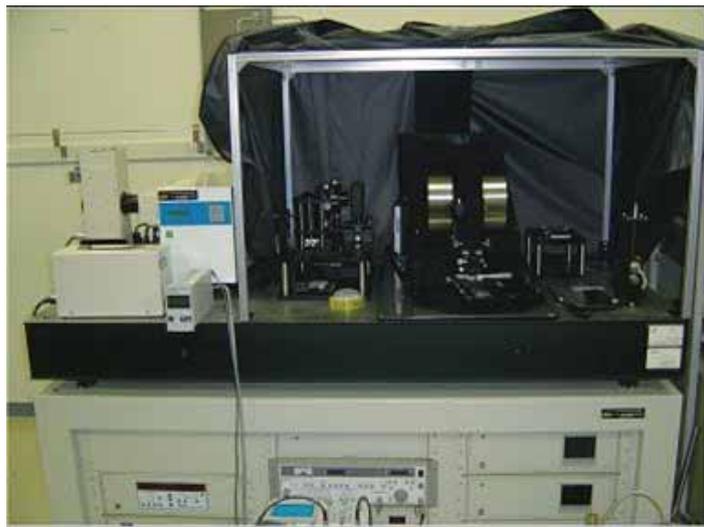
分光エリプソメーター



全反射蛍光 XAFS 測定装置



in-plane X 線回折装置



紫外分光磁気光学測定装置



半導体パラメータアナライザ・LCRメーター



電気化学測定装置

SEARCH

in^ocites

HOT PAPERS

- Scientists
- Papers
- Institutions
- Journals
- Countries
- The Top 10...
- Analysis of...
- Site Map by Fields
- Overview Menu of all Interviews

⇒ **Hot Papers**
published within the last 2 years

- [Current Classics](#)
- **SCI-BYTES**
What's New in Research

! QUICK SCIENCE !

HOME

- [Methods for ISI Essential Science IndicatorsSM](#)
 - [ISI Essential Science Indicators Latest Version](#)
 - [Essential Facts & Update Schedule](#)
 - [Classification of Papers in Multidisciplinary Journals](#)
 - [Field Definitions](#)
 - [Citation Thresholds](#)
- [Send in^ocites to a Colleague](#)

The Top 3 Hot Papers

Published In The Last 2-Years For:
Physics

◀ [Previous](#) | [Field Menu 2004](#) | [Field Menu 2005](#)

Physics

(Sorted by citations. 3 of 168)

- 1
Citations: 209
Title: EVIDENCE FOR A NARROW $S = +1$ BARYON RESONANCE IN PHOTOPRODUCTION FROM THE NEUTRON - ART. NO. 012002
Authors: NAKANO T; AHN DS; AHN JK; AKIMUNE H; ASANO Y; CHANG WC; DATE S; EJIRI H; FUJIMURA H; FUJIWARA M; HICKS K; HOTTA T; IMAI K; ISHIKAWA T; IWATA T; KAWAI H; KIM ZY; KINO K; KOHRI H; KUMAGAI N; MAKINO S; MATSUMURA T; MATSUOKA N; MIBE T; MIWA K; MIYABE M; MIYACHI Y; MORITA M; MURAMATSU N; NIYAMA M; NOMACHI M; OHASHI Y; Ooba T; OHKUMA H; OSHUEV DS; RANGACHARYULU C; SAKAGUCHI A; SASAKI T; SHAGIN PM; SHIINO Y; SHIMIZU H; SUGAYA Y; SUMIHAMA M; TOYOKAWA H; WAKAI A; WANG CW; WANG SC; YONEHARA K; YORITA T; YOSHIMURA M; YOSOI M; ZEGERS RGT
Source: PHYS REV LETT 9101: (1) 2002-2002 JUL 4 2003
Addresses:
Osaka Univ, Res Ctr Nucl Phys, Osaka 5670047, Japan.
Pusan Natl Univ, Dept Phys, Pusan 609735, South Korea.
Konan Univ, Dept Phys, Kobe, Hyogo 6588501, Japan.
Japan Atom Energy Res Inst, Synchrotron Radiat Res Ctr, Mikazuki, Hyogo 6795198, Japan.
Japan Atom Energy Res Inst, Adv Sci Res Ctr, Tokai, Ibaraki 3191195, Japan.
Acad Sinica, Inst Phys, Taipei 11529, Taiwan.
Japan Synchrotron Radiat Res Inst, Mikazuki, Hyogo 6795198, Japan.
Seoul Natl Univ, Sch Phys, Seoul 151747, South Korea.
Ohio Univ, Dept Phys & Astron, Athens, OH 45701 USA.
Kyoto Univ, Dept Phys, Kyoto 6068502, Japan.
Tohoku Univ, Nucl Sci Lab, Sendai, Miyagi 9820826, Japan.
Yamagata Univ, Dept Phys, Yamagata 9908560, Japan.
Chiba Univ, Dept Phys, Chiba 2638522, Japan.
Wakayama Med Univ, Wakayama 6418509, Japan.
Nagoya Univ, Dept Phys & Astrophys, Aichi 4648602, Japan.
Osaka Univ, Dept Phys, Osaka 5600043, Japan.
Univ Saskatchewan, Dept Phys & Engrn Phys, Saskatoon, SK S7N 5E2, Canada.
Nagoya Univ, Ctr Integrated Res Sci & Engrn, Aichi 4648603, Japan.
Osaka Univ, Inst Prot Res, Suita, Osaka 5650871, Japan.
- 2
Citations: 168
Title: SUPERCONDUCTIVITY IN TWO-DIMENSIONAL COO₂ LAYERS
Authors: TAKADA K; SAKURAI H; TAKAYAMA-MUROMACHI E; IZUMI F; DILANIAN RA; SASAKI T
Source: NATURE 422: (6927) 53-55 MAR 6 2003
Addresses:
Natl Inst Mat Sci, Adv Mat Lab, Tsukuba, Ibaraki 3050044, Japan.
Natl Inst Mat Sci, Superconducting Mat Ctr, Tsukuba, Ibaraki 3050044, Japan.
Japan Sci & Technol Corp, CREST, Tokyo, Japan.
- 3
Citations: 157
Title: REVIEW OF PARTICLE PHYSICS
Authors: EIDELMAN S; HAYES KG; OLIVE KA; AGUILAR-BENITEZ M; AMSLER C; ASNER D; BABU KS; BARNETT RM; BERINGER J; BURCHAT PR; CARONE CD;

層状コバルト酸化物超伝導体の発見に関する論文が2003年～2004年に物理分野で発表された全論文の中で被引用回数第2位を獲得(Thomson ISI社ホームページ)(2005年5月)

物質・材料研究機構が
新半導体材料

紫外域で高磁気光学特性

次世代高速光情報通信に道

物質・材料研究機構は、紫外域で高磁気光学特性を示す半導体材料を開発した。この材料は、従来の半導体材料よりも、紫外域での磁気光学特性が約10倍向上した。この材料は、次世代高速光情報通信に道を開く。研究は、物質・材料研究機構の「ナノテクノロジー」部門で進められた。この材料は、従来の半導体材料よりも、紫外域での磁気光学特性が約10倍向上した。この材料は、次世代高速光情報通信に道を開く。研究は、物質・材料研究機構の「ナノテクノロジー」部門で進められた。

物質・材料研究機構は、紫外域で高磁気光学特性を示す半導体材料を開発した。この材料は、従来の半導体材料よりも、紫外域での磁気光学特性が約10倍向上した。この材料は、次世代高速光情報通信に道を開く。研究は、物質・材料研究機構の「ナノテクノロジー」部門で進められた。この材料は、従来の半導体材料よりも、紫外域での磁気光学特性が約10倍向上した。この材料は、次世代高速光情報通信に道を開く。研究は、物質・材料研究機構の「ナノテクノロジー」部門で進められた。

物質・材料研究機構が
新半導体材料

低コストでナノコート実現

液相中の自己組織化反応活用

層状単層剥離しシート化

物質・材料研究機構は、液相中の自己組織化反応を利用して、低コストでナノコートを実現した。この技術は、従来のナノコートよりも、コストが約1/10に削減された。この技術は、次世代高速光情報通信に道を開く。研究は、物質・材料研究機構の「ナノテクノロジー」部門で進められた。この技術は、従来のナノコートよりも、コストが約1/10に削減された。この技術は、次世代高速光情報通信に道を開く。研究は、物質・材料研究機構の「ナノテクノロジー」部門で進められた。

物質・材料研究機構は、液相中の自己組織化反応を利用して、低コストでナノコートを実現した。この技術は、従来のナノコートよりも、コストが約1/10に削減された。この技術は、次世代高速光情報通信に道を開く。研究は、物質・材料研究機構の「ナノテクノロジー」部門で進められた。この技術は、従来のナノコートよりも、コストが約1/10に削減された。この技術は、次世代高速光情報通信に道を開く。研究は、物質・材料研究機構の「ナノテクノロジー」部門で進められた。

化学工業日報 平成 17 年 5 月 10 日

日刊工業新聞 平成 17 年 12 月 20 日

チタニアナノシート積層

高容量誘電体素子を開発

物質・材料研究機構

物質・材料研究機構は、チタニアナノシートを積層した高容量誘電体素子を開発した。この素子は、従来の誘電体素子よりも、容量が約10倍向上した。この素子は、次世代高速光情報通信に道を開く。研究は、物質・材料研究機構の「ナノテクノロジー」部門で進められた。この素子は、従来の誘電体素子よりも、容量が約10倍向上した。この素子は、次世代高速光情報通信に道を開く。研究は、物質・材料研究機構の「ナノテクノロジー」部門で進められた。

日刊工業新聞 平成 18 年 2 月 28 日

