スマートプロセスによる金属酸化物ナノマテリアルの創製

Fabrication of Metal Oxide Nanomaterials with Smart Process

増田 佳丈*

Yoshitake MASUDA

Key Words: Smart Process, ZnO, Nanoparticle, Photoluminescence, Hydrotalcite

1. 緒言

新しい概念・コンセプトに基づく学術領域として、スマートプロセスによる材料テクニクスが拓け始めている。本稿では、省エネルギー、省資源、低環境負荷を実現する次世代サイエンスとして注目を集める“水溶液からの金属酸化物ナノマテリアルの創出”¹⁻³⁴⁾に焦点をあて、ZnO ナノ粒子分散マトリックスの合成と蛍光特性³⁵⁾について紹介したい。

2. ZnO ナノ粒子の開発とデバイス応用

酸化亜鉛は、紫外光および可視光の蛍光特性を有することから、VFD、FED、ELD、LEDs、レーザーダイオードなどの発光デバイス向け材料として高い期待が寄せられており、次世代発光デバイスへの応用に向けて、発光強度増大、発光波長の制御、単色化といった要求が挙げられている。

これらの要請に対し、ZnO ナノ粒子は、量子サイズ効果、表面効果、酸素欠陥濃度増加により、発光強度増大、発光波長制御が期待され、大きな注目を集めている。

量子サイズ効果は、バンドギャップのシフトとしても議論できるが、この効果の発現するナノサイズ領域においては、粒径を変えることにより連続的にバンドギャップをチューニングすることも可能である。このバンドギャップエンジニアリングへの期待から、様々な実験および理論計算によりナノ結晶粒子が研究されている。

表面効果の研究においては、溶液中に分散した粒子の蛍光発光強度や発光波長が、粒子表面に吸着した OH⁻ イオンや有機物により、大きく影響を受けることが知られている。また、シリカエアロゾルやアルミナメンブラン等の多孔質固体中に ZnO ナノ粒子を分散させることにより、可視発光強度が増加することが報告されている。この高分散 ZnO ナノ粒子は、ナノ構造を持ったバルクの ZnO に比べて、酸素欠陥濃度が高いことから、強い可視発光を示す。

これらの様に、ZnO ナノ粒子の微小化は、蛍光特性の向

上に対して高い可能性を有している。しかし、ナノサイズ領域での結晶成長の制御と粒径の制御は、課題の多い領域である。また、ナノ粒子は容易に凝集するため、粒径が増大し、表面積が減少し、蛍光特性を低下させてしまう。このような背景から、これらの問題を解決しうる新しいコンセプトに基づいた新規プロセスが求められている。次世代発光デバイスの実現に向けて ZnO の高い発光特性を活かすため、ZnO ナノ粒子の微小化、高分散性、高安定性が求められているのである。

本研究では、ZnO ナノ粒子を高分散状態でアモルファスマトリックス中に固定化する新しいプロセスを提案、実現した。このプロセスでは、量子サイズ効果、表面効果、酸素欠陥増大により、ZnO ナノ粒子に高い蛍光特性を発揮させるとともに、ナノ粒子の高分散状態での固定を実現し、特性劣化の原因となる粒子の凝集を抑制している。また、本プロセスは、結晶成長制御に基づいた、ユニークな水溶液プロセスと新規 Al 添加加熱処理プロセスにより構成されている。本研究は、次世代ナノ光学デバイスの実現に対し、ZnO ナノ粒子マトリックスの高い蛍光特性を提案するものである。

3. 前駆体ハイドロタルサイト (Zn₆Al₂(OH)₁₆CO₃·4H₂O) の合成

Zn(NO₃)₂ (1.0-x M)、Al(NO₃)₃ (x M) および urea (3.3 M) を含む水溶液を調整し、90 ℃にて2日間保持した。Zn に対する Al の比率 (x) は、0 から 1 の範囲で変化させた。また、析出物中の Zn に対する Al の比率は、ICP 測定により、それぞれ X = 0, 23, 32, 39, 38, 39, 42, 47, 55, 74, 83, 87, or 94 % (Zn: 100-X %) と見積もられた。Al 無添加水溶液からは、Zn₄(CO₃)₂(OH)₆·H₂O 粉末が得られ、XRD からその回折パターンが観測された。SEM 観察からは、生成物が直径 10 μm 以上の、繊維凝集体であることも観察された。

一方、Al 添加水溶液からは、ハイドロタルサイト (Zn₆Al₂(OH)₁₆CO₃·4H₂O) が析出した。Al 添加量の増加に

* 独立行政法人 産業技術総合研究所 先進製造プロセス研究部門 (〒463-8560 愛知県名古屋守山区下志段味穴ヶ洞 2266-98)

National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST) (2266-98 Anagahora, Shimoshidami, Moriyama-ku, Nagoya, Aichi, 463-8560 Japan)

伴い、ハイドロタルサイトの XRD 回折線強度は減少し、粒径も、Al 添加 23 % における約 3 μm から、Al 添加 55 % 以上では、1 μm 以下にまで減少した。

4. ZnO ナノ粒子分散アモルファスマトリックスの合成

前駆体 ($\text{Zn}_4(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ および $\text{Zn}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) は、水洗後、大気中において 200-900 $^{\circ}\text{C}$ で 3 時間加熱した。 $\text{Zn}_4(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ からは、250 $^{\circ}\text{C}$ での加熱により、大きな ZnO 結晶粒子からなる多結晶体が合成された。一方、ハイドロタルサイト ($\text{Zn}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) からは、250 $^{\circ}\text{C}$ での加熱により、ZnO ナノ粒子とアモルファスマトリックスのナノコンポジットを合成することに成功した。また、ZnO ナノ粒子の粒径は Al 添加量の増加に伴い減少した。Al 42 % 添加により合成したコンポジットの加熱処理後の TEM 観察からは、直径 2-3 nm の ZnO ナノ粒子が観察された (Fig. 1a)。この粒子は、凝集しておらず、アモルファスマトリックス中において高い分散性を有していた。添加した Al により ZnO の結晶成長が抑制され、ZnO 粒子の微小化が実現できたものと考えられる。また、電子線回折からは、不純物を含まず ZnO 結晶のみの回折が観測され、また、粒子が無配向状態で分散していることも示された。主に ZnO 結晶からなる領域においては Al よりも Zn 量が高い Zn リッチ (Al : Zn = 0.23 : 0.77) であり、主にアモルファス成分からなる領域では、Al リッチ (Al : Zn = 0.58 : 0.42) であることが EDS より示された。これは、添加した Al が主にアモルファス相に存在していることを示している。これらのプロセスにより、ZnO ナノ粒子をアモルファスマトリックス中に高分散させて固定化することに成功した。また、この反応系では、Al が ZnO 粒子の微小化に対して、重要な効果を有しているものと考えられる。

5. Al 添加量の影響

Al 23 % 添加により、直径 4-7 nm の ZnO 粒子が合成された (Fig. 1b)。これは、Al 42 % 添加での合成 (ZnO 粒子 2-3 nm) (Fig. 1a) に比べて、ZnO の結晶化が十分には抑制されなかったことから、大きな粒径となったものと考えられる。

Al 添加による ZnO 粒子の微小化は、XRD 測定からも明らかになった。Al 無添加溶液から析出した $\text{Zn}_4(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ は加熱処理により ZnO 結晶へと相転移した。Al 添加により合成したハイドロタルサイト ($\text{Zn}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) もまた、ZnO に結晶化した (Fig. 2)。しかし、Al 添加量の増加に伴い、回折線強度は減少し、ピークもブロード化した。また、回折スペクトルのピーク分離を行い、各回折線より、100、002 および 101 面に垂直方向の結晶子サイズをシェラーの式により見積もった。組成 Zn : Al = (a) 100 : 0 (Al 添加量 0 %)、(b) 77 : 23 (Al 添加量 23 %)、(c) 68 : 32 (Al 添加量 32 %)、(d) 58 : 42 (Al 添加量 42 %) のコンポジットに対して、それぞれ、

Fig. 1 TEM images of ZnO nanoparticles in amorphous matrix prepared with Al addition (a) 42 % or (b) 23 % after calcination at 250 $^{\circ}\text{C}$ for 3 h in air.

Fig. 2 X-ray diffraction patterns of ZnO nanoparticles in the amorphous matrix prepared with Al addition at (a) 0 %, (b) 23 %, (c) 32 %, or (d) 42 % after calcination at 250 $^{\circ}\text{C}$ for 3 h in air.

(a) 12 nm, 17 nm, 12 nm, (b) 7 nm, 4 nm, 5 nm, (c) 5 nm, 3 nm, 4 nm, (d) 2 nm, 4 nm, 2 nm と見積もられた (Fig. 3)。平均値を取ると、およそ、(a) 粒径 14 nm (Al 添加量 0 %)、(b) 粒径 5.5 nm (Al 添加量 23 %)、(c) 粒径 4 nm (Al 添加量 32 %)、(d) 粒径 2.5 nm (Al 添加量 42 %) であった。Al 添加量増加に伴う連続的な結晶子サイズの減少により、ZnO ナノ粒子の微小化に対する Al 添加効果を示された。TEM 観察による粒径は、組成 Zn : Al = (b) 77 : 23 (Al 添加量 23 %)、(d) 58 : 42 (Al 添加量 42 %) のコンポジットに対して、およそ、(b) 粒径 5.5 nm (Al 添加量 23 %)、(d) 粒径 2.5 nm (Al 添加量 42 %) であり、XRD による評価結果は、TEM 観察とも矛盾がない。

Fig. 3 Al concentration dependence of crystallite size perpendicular to 100, 002 or 101 planes estimated by XRD analysis and particle size estimated by TEM observation.

Fig. 4 Photoluminescence images of ZnO nanoparticles ((a) 14 nm, (b) 5.5 nm, (c) 4 nm or (d) 2.5 nm in diameter)) in amorphous matrix excited by visible light, UV light 312 nm or UV light 254 nm.

6. 蛍光特性

ZnO 粒子の微細化により、蛍光特性が大幅に向上した。Al 添加により合成した ZnO ナノ粒子 [(a) 粒径 14 nm (Al 添加量 0 %), (b) 粒径 5.5 nm (Al 添加量 23 %), (c) 粒径 4 nm (Al 添加量 32 %), (d) 粒径 2.5 nm (Al 添加量 42 %)] の、可視光 (Vis)、UV 光 (312 nm)、UV 光 (254 nm) 下での、蛍光写真を Fig. 4 に示す。UV 光励起下において、Al 無添加 ZnO (粒径 14 nm) は、極僅かしか蛍光を示さないのに対し、Al 添加により発光強度は大きく増加し、Al 42 % 添加による ZnO ナノ粒子 (粒径 2.5 nm) は、UV 光励起により強い蛍光発光を示した。

Al 増加に伴い ZnO の発光強度は増加し、Al 添加 42 % (粒径 2.5 nm) で最大値を示し、その後、Al 添加量の増加に伴い、発光強度は減少した。蛍光発光に不可欠な ZnO 結晶の生成が、過剰な Al 添加により抑制されたためと考えられる。

Fig. 5 (a) Photoluminescence spectra and (b) absorption spectra of ZnO nanoparticles (14, 5.5, 4 or 2.5 nm in diameter) in amorphous matrix. (c) Photoluminescence spectra and (d) their temperature dependence of ZnO nanoparticles at low temperature.

Al 42 % 添加 (粒径 2.5 nm) による ZnO ナノ粒子は、UV 光 (312 nm) による励起では、緑色の蛍光を示し、UV 光 (254 nm) 励起では、青色の蛍光発光を示した。Al 添加 ZnO ナノ粒子においては、励起光を変えることにより、同一 ZnO ナノ粒子から、異なった波長の蛍光を容易に得ることができた。

さらに、ZnO ナノ粒子の蛍光特性向上を、蛍光スペクトルを用いて評価した (Fig. 5a)。蛍光スペクトルの定量評価においても、Al 添加量の増加に伴い、ZnO ナノ粒子の発光強度は増加し、Al 添加 42 % (粒径 2.5 nm) において、最大値を示した。蛍光スペクトルの中心波長は、Al 添加 23

%（粒径 5.5 nm）、32 %（粒径 4 nm）、42 %（粒径 2.5 nm）において、それぞれ、約 530 nm、約 505 nm、約 470 nm であった。Al 42 % 添加 ZnO ナノ粒子（粒径 2.5 nm）の蛍光スペクトルは、Al 32 % 添加 ZnO（粒径 4 nm）において見られる約 505nm 付近の発光スペクトルと、約 465 nm の強い発光スペクトルに分けることが出来る。ZnO は、Al 無添加 ZnO（粒径 14 nm）や Al 23 % 添加 ZnO（粒径 5.5 nm）に見られるように、通常、500-530 nm 付近の蛍光を示す（Fig. 5a）。しかし、Al 添加 32 %（粒径 4 nm）や 42 %（粒径 2.5 nm）の ZnO ナノ粒子は、より短波長の蛍光を示した。蛍光波長のブルーシフトは、ZnO ナノ粒子の微小化による量子サイズ効果がもたらしたものと考えられる。

7. ZnO ナノ粒子の微小化によるバンドギャップシフトの評価

ZnO 結晶サイズの微小化によるバンドギャップシフトは下記の式により見積もることができる³⁶⁾。

$$\Delta E_g = E_g(d) - E_g^0 = \frac{100}{18.1d^2 - 41.4d - 0.8} \quad (1)^{36)}$$

ΔE_g (eV) は、ZnO ナノ粒子の微小化によるバンドギャップのシフト量、 $E_g(d)$ (eV) は、半径 d (nm) の粒子におけるバンドギャップ、 E_g^0 (eV) はバルクのバンドギャップとする。式 (1) に基づけば、バンドギャップは、理論的に予測することが出来る。Al 添加 23 % により合成される平均粒径 5.5 nm（TEM 観察 4-7 nm）の ZnO ナノ粒子におけるバンドギャップシフト量 ΔE_g は、0.129 eV と見積もられる。バンドギャップシフト量は、ZnO の粒径減少に伴い増加し、Al 添加 42 % により合成される平均粒径 2.5 nm（TEM 観察 2-3 nm）の ZnO ナノ粒子においては、0.465 eV と見積もられる。一方、Al 23 % 添加により合成した ZnO の蛍光波長約 530 nm および、Al 42 % 添加により合成した ZnO の蛍光波長約 465 nm は、それぞれエネルギーに換算すると 2.339 eV、2.666 eV となる。蛍光波長の相対変化は、両者の差より 0.327 eV (= 2.666-2.339 eV) と見積もられ、これは、粒径より算出されるバンドギャップシフト量の差 0.336 eV (= 0.465-0.129 eV) に近い値である。また、誤差は、主に粒径のラフな見積もりに起因していると考えられる。蛍光測定および理論計算により見積もられるバンドギャップのシフト量は、粒子サイズ微小化によるバンドギャップ制御の効果を示している。

8. バンドギャップ評価

様々な粒径の ZnO ナノ粒子による光吸収スペクトルを Fig. 5b に示す。大きな単結晶 ZnO のバンドギャップは 3.37 eV であるが、本プロセスによる Al 無添加 ZnO ナノ粒子の光吸収スペクトルの吸収端からは、3.15eV と見積もられた。Al 添加量の増加に伴い、光吸収の強度は減少し、吸収端も

高エネルギー側へシフトした。また、Al 添加 42 % による ZnO ナノ粒子では、吸収端からは 3.5 eV と見積もられた。バンドギャップの増大は、ZnO ナノ粒子の微小化に伴う量子サイズ効果によると考えられ、蛍光波長のブルーシフトは、このバンドギャップの増大によりもたらされたと考えられる (Fig. 5a)。

9. 表面効果

さらに、ナノ粒子の微小化により表面効果を得ることが出来る。ZnO ナノ粒子の微小化により単位体積当たりの表面積が増加し、それに伴い表面における Zn-O の数も増加する。そのため、可視発光強度が増加する。表面での Zn-O 数は、式 (2) により見積もることが出来る³⁷⁾。

$$\frac{N_{surf}}{N_{vol}} \approx \frac{S \cdot R_0}{V - S \cdot R_0} = \frac{3R_0}{R - 3R_0} \quad (2)^{37)}$$

N_{surf} と N_{vol} は、単位表面および単位体積当たりの Zn-O 数、 S は表面積、 V は体積、 R は粒子の半径、 R_0 は Zn-O 結合距離 (= 0.18 nm) とする。Al 添加 23 % により合成される平均粒径 5.5 nm（TEM 観察 4-7 nm）の ZnO ナノ粒子においては、体積当たりの Zn-O 数に対する表面での Zn-O 数は、およそ 24 % と見積もられる。粒径の微小化に伴い、体積当たりの表面積が増加するため、体積当たりの Zn-O 数に対する表面の Zn-O 数の割合も増加する。Al 添加 42 % により合成される平均粒径 2.5 nm（TEM 観察 2-3 nm）の ZnO ナノ粒子においては、およそ 76 % と見積もられる。量子サイズ効果に加え、これらの見積もりにより示された単位体積当たりの表面 Zn-O 数の増加が、蛍光強度増加に寄与していると考えられる。

ZnO ナノ粒子の微小化に伴う量子サイズ効果、表面効果、酸素欠陥増加といった複数の因子が最適化され、急激な蛍光強度の増大をもたらしたものと考えられる。

10. 低温での蛍光特性評価

Al 添加 42 % により合成した ZnO ナノ粒子に対し、室温から低温で PL 測定を行った (Fig. 5c, d)。液体ヘリウムを用い 15 K まで温度を下げ、266 nm の YAG レーザーにより励起した。この蛍光体は室温から低温において蛍光強度および蛍光波長には変化が見られなかった。通常、酸化亜鉛の励起子発光については発光強度の温度依存性が見えたり、フォノンレプリカや他の束縛状態もはっきり見えるようになる。今回は励起子発光がまったくないサンプルのためその辺りの様子は観測できなかった。また、可視領域の発光も、ピークシフトがない、フォノンとカップルした構造が見られないのだが、これは発光に関与する準位の温度変化が起こらないことと、発光準位の分布が均一でないために幅広いスペクトルになり、フォノンサイドバンドが見られなかったと考えられる。また、量子化するとバンド

の温度変化が小さくなることから、これまでのXRDや拡散反射スペクトルなどとあわせて考えると、量子サイズになっているため温度変化が見られなかったと推測できる。しかし、これを確認するためには、さらにバルクの励起子、可視発光で同様の実験を行うことが必要である。

11. 蛍光特性に対する加熱処理の影響

さらに、蛍光特性に対する加熱温度の影響を検討した。ハイドロタルサイト ($\text{Zn}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) を、200-900 °C (200, 210, 220, 230, 240, 250, 260, 270, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900 °C の各温度) で大気中にて3時間加熱した。合成されたZnOナノ粒子の蛍光強度は、250 °Cでの加熱処理により、最大の発光強度を示し、200 °C加熱処理後の発光強度の33倍(積分値比)であった(Fig. 6)。

前駆体であるハイドロタルサイトのX線回折ピーク強度は、加熱温度200 °C以上で徐々に減少し、ZnOの弱い回折線が230 °C以上で観察された。また、250 °C以上においては、温度上昇に伴い、ZnO結晶子サイズの増大も観測された。

200-250 °Cの温度範囲においては、温度上昇に伴って、ZnOの核生成と結晶成長が促進され、蛍光強度が飛躍的に増大した。その後、250-900 °Cの範囲においては、過剰な結晶成長により、温度上昇に伴い蛍光強度が緩やかに減少したものと考えられる。

ハイドロタルサイトからZnOへの相転移およびZnOナノ粒子の結晶成長は、ZnOの蛍光特性に対して強い影響を有している。230 °C以下の低温では、ZnOの結晶化が十分には進行せず、また、300 °C以上の高温では、ZnOの結晶成長が過剰に進行するものと考えられる。250 °Cでの加熱においては、最適なZnOの結晶成長が進行し、蛍光特性を飛躍的に向上させたものと考えられる。

蛍光特性に対する結晶化の影響は、加熱処理時間の検討とも一致する。250 °Cで6時間加熱処理したZnOナノ粒子

の蛍光強度は、250 °Cで3時間加熱したZnOの蛍光強度よりも低いものであり、加熱時間の増加に伴い、蛍光強度はさらに減少した。ハイドロタルサイトからZnOへの結晶化には、250 °Cでの加熱が必要ではあるものの、この温度においては、ZnOのさらなる結晶成長も進行するため、加熱時間の増加に伴い結晶が過剰に大きく成長し、かつ、欠陥も減少させながら結晶性も向上したため、量子サイズ効果、表面効果、酸素欠陥が減少し、蛍光強度が減少したものと考えられる。

一方、Al無添加のZnOは、加熱温度の上昇に伴い、蛍光強度が緩やかに増加した。ZnOのX線回折ピーク強度も、温度上昇に伴い増加した。温度上昇により前駆体からZnOへの相転移およびZnOの結晶成長が促進され、ZnOの析出量が増加したため、蛍光強度が増加したものと考えられる。これらの結果は、Al添加ZnOナノ粒子が、従来の純粋なZnOとは明らかに異なった材料系であることを示している

結論

本研究により、アモルファスマトリックス中に高分散したZnOナノ粒子の合成に成功した。Al添加によりZnOナノ粒子の蛍光強度は飛躍的に増大し、青色および緑色の蛍光を示した。これらは、ZnOナノ粒子微小化や結晶成長制御による、量子サイズ効果、表面効果、酸素欠陥増大効果によりもたらされたと考えられる。アモルファスマトリックスにより、蛍光特性劣化の原因となるナノ粒子の凝集が抑えられ、また、Al添加により、ZnOナノ粒子の結晶化を適切に制御することができた。さらに、Al濃度、加熱温度、加熱時間、前駆体であるハイドロタルサイトといった、ZnOの結晶成長制御に重要なファクターも、本プロセスにおいて詳細に検討され、最適化された。また、実験結果および理論計算により、ZnOナノ粒子の微小化に伴うバンドギャップ制御および表面効果を議論した。本研究において開発した新規プロセスは、次世代蛍光デバイスに対して、更なる発展を期待させる新技術であり、今後の展開が期待される。

謝辞

ZnOナノ粒子分散マトリックスの研究に関し、名古屋大学大学院工学研究科河本先生に深く感謝致します。

引用文献

- 1) 増田佳丈, *Colloid Interface Commun.*, 36, 20-25 (2011).
- 2) 増田佳丈, *Ceram. Data Book*, 38, 130-135 (2010).
- 3) 増田佳丈, セラミックス, 45, 80-87 (2010).
- 4) 増田佳丈, セラミックス, 44, 606-612 (2009).
- 5) 増田佳丈, "セラミックスの自己組織化によるかたちのつくり方", 究極のかたちをつくる, 日刊工業新聞社, 97-108 (2009).
- 6) 増田佳丈, "自己組織化とパターンニング", 自然に学ぶ材料ブ

Fig. 6 Calcination temperature dependence of photoluminescence intensity for ZnO nanoparticles.

- ロセシング、三共出版(株)、97-105 (2007).
- 7) 増田佳丈、*粉体工学会誌*、43, 362-371 (2006).
- 8) 増田佳丈、*ナノ学会会報*、4, 59-66 (2006).
- 9) 増田佳丈、*セラミックス*、41, 346-351 (2006).
- 10) 増田佳丈、*金属*、76, 284-292 (2006).
- 11) 増田佳丈、河本邦仁、*化学と工業*、58, 1189-1192 (2005).
- 12) 増田佳丈、斎藤紀子、河本邦仁、*セラミックス*、37, 615-620 (2002).
- 13) 増田佳丈、立花薫、伊藤稔、河本邦仁、*マテリアルインテグレーション*、14, 37-44 (2001).
- 14) 増田佳丈、河本邦仁、*無機マテリアル*、7, 4-12 (2000).
- 15) 増田佳丈、河本邦仁、*化学と教育*、48, 556-559 (2000).
- 16) 増田佳丈、河本邦仁、*セラミックデータブック*、28, 47-49 (2000).
- 17) Y. Masuda, T. Ohji and K. Kato, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2819-2825 (2011).
- 18) Y. Masuda, T. Ohji and K. Kato, *Cryst. Growth Des.*, 10, 913-922 (2010).
- 19) Y. Masuda and K. Kato, *Polym. Adv. Technol.*, 21, 211-215 (2010).
- 20) Y. Masuda, T. Ohji and K. Kato, *J. Am. Ceram. Soc.*, 93, 2140-2143 (2010).
- 21) Y. Masuda and K. Kato, *Cryst. Growth Des.*, 9, 3083-3088 (2009).
- 22) Y. Masuda, M. Kondo and K. Koumoto, *Crystal Growth & Design*, 9, 555-561 (2009).
- 23) Y. Masuda and K. Kato, *Chem. Mater.*, 20, 1057-1063 (2008).
- 24) Y. Masuda and K. Kato, *Cryst. Growth Des.*, 8, 3213-3218 (2008).
- 25) Y. Masuda and K. Kato, *Cryst. Growth Des.*, 8, 275-279 (2008).
- 26) Y. Masuda and K. Kato, *Cryst. Growth Des.*, 8, 2633-2637 (2008).
- 27) Y. Masuda, T. Yamada and K. Koumoto, *Cryst. Growth Des.*, 8, 169-171 (2008).
- 28) Y. Masuda, M. Yamagishi and K. Koumoto, *Chem. Mater.*, 19, 1002-1008 (2007).
- 29) Y. Masuda, N. Kinoshita, F. Sato and K. Koumoto, *Cryst. Growth Des.*, 6, 75-78 (2006).
- 30) S. Sawada, Y. Masuda, P. X. Zhu and K. Koumoto, *Langmuir*, 22, 332-337 (2006).
- 31) J. H. Xiang, Y. Masuda and K. Koumoto, *Adv. Mater.*, 16, 1461-1464 (2004).
- 32) Y. F. Gao, Y. Masuda and K. Koumoto, *Chem. Mater.*, 16, 1062-1067 (2004).
- 33) N. Shirahata, W. Shin, N. Murayama, A. Hozumi, Y. Yokogawa, T. Kameyama, Y. Masuda and K. Koumoto, *Adv. Func. Mater.*, 14, 580-588 (2004).
- 34) P. X. Zhu, Y. Masuda and K. Koumoto, *Biomaterials*, 25, 3915-3921 (2004).
- 35) Y. Masuda, M. Yamagishi, W. S. Seo and K. Koumoto, *Cryst. Growth Des.*, 8, 1503-1508 (2008).
- 36) R. Viswanatha, S. Sapra, B. Satpati, P. V. Satyam, B. N. Dev and D. D. Sarma, *J. Mater. Chem.*, 14, 661-668 (2004).
- 37) S. Monticone, R. Tufeu and A. V. Kanaev, *J. Phys. Chem. B*, 102, 2854-2862 (1998).