



J. Jpn. Soc. Colour Mater., 85 [8], 327–338 (2012)

マイクロ波加熱を利用したナノ粒子合成の特徴

鷲見卓也*· 堀越 智**,†

*東京理科大学理工学研究科工業化学専攻/上智大学理工学部共同研究者 千葉県野田市山崎2641 (〒278-8510) **上智大学理工学部物質生命理工学科 東京都千代田区紀尾井町7-1 (〒102-8554) †Corresponding Author, E-mail: horikosi@sophia.ac.jp

(2012年2月22日受付:2012年7月10日受理)

要 旨

近年,電子レンジなどに用いられているマイクロ波加熱を利用したナノ粒子の合成報告が著しく増加している。既存のナノ粒子合成 法に比べ,高品質なナノ粒子を簡便な操作で行うことができることから,産業を前提とした研究が盛んに行われている。本総説では, マイクロ波ナノ粒子合成のさまざまな特徴や合成事例についてまとめた。また,マイクロ波法の特徴を明確にするため,前半にナノ粒 子の解説も加えた。

キーワード:ナノ粒子、マイクロ波、粒子サイズ制御、粒子形状制御

1. はじめに

ナノ粒子とはナノメートル (10⁻⁹ m) サイズの粒と思われが ちであるが,実際には,縦,横,高さのうち少なくとも一つが 1~100 nmの範囲にある微粒子の総称と言われている。ナノサ イズの金属はバルク金属とは異なった物性(低融点,高比表面 積,発色,機械的強度など)を有することから,さまざまな産 業分野への応用が期待されており,それに合わせてナノ粒子の 定義も各分野間で若干異なってきた(Table 1)。近年,界面化 学的技術などを利用した液相合成法の技術が進歩したため,ナ ノ粒子の形状制御が容易となり,球状に加えて,多角形,ロッ ド,ワイヤー,板,コアシェルなどのさまざまな形状が報告さ れてきた¹⁾。

最先端技術のように思われる金属ナノ粒子の歴史は非常に古い



[氏名]	すみ たくや
〔現職〕	東京理科大学大学院理工学研究科工業化学
	専攻修士課程2年, 上智大学理工学部共同
	研究者
[趣味]	音楽鑑賞, ピアノ
〔経歴〕	2007年4月東京理科大学理工学部工業化学
	科入学。2011年3月卒業,同4月東京大学
	大学院入学。



〔氏名〕 ほりこし さとし 〔現職〕上智大学理工学部物質生命理工学科 [趣味] ゴルフ,世界の郷土料理を食べる 〔経歴〕 2006~2008年上智大学理工学部化学科助教。 2008~2011年東京理科大学総合研究機構講 師·准教授。2011年~上智大学理工学部物 質生命理工学科准教授。(兼務職) 2007年 ~東京学芸大学非常勤講師。2008年~材料 技術研究協会理事。2009年~日本電磁波エ ネルギー応用学会副理事長。2009 年~ Mini-Reviews in Organic Chemistry 誌 (エディタ -)。2010年~International Microwave Power Institute (IMPI, USA),理事。2010年~ 独 日本学術振興会先導的開発委員会幹事·委 員。2012年~ Chemical Engineering誌 (エテ イター)。

が、私たちは現在でも過去の技術を見ることができる。たとえ ば、英博物館に展示されているLycurgus cup(Fig. 1)は4世紀の ローマで作られたとされ、緑色の本体は光を照射することで赤 色を呈する³⁾。この不思議な発色はグラスに混合された70 nm 程度の金や銀ナノ粒子に起因するものであることが、現代の分 析技術でわかった。17世紀ごろにはKunckel(ドイツ)によっ て、金赤ガラスと呼ばれるAuナノ粒子を分散させたガラスの 着色技術が確立している⁴⁾。数百年たった現在でも、当時作ら

Table 1Definitive information on nanoparticle and nanomaterial
(NIOSH : National Institute of Occupational Safety
and Health, SCCP : Scientific Committee on
Consumer Products, BSI : British Standards
Institution, BAuA : Bundesanstalt für Arbeitsschutz
und Arbeitsmedizin, ISO : International Organization
for Standardization and ASTM : American Society of
Testing and Materials) 2).

	米国国立	欧州消費	英国規格	ドイツ労	国際標準	米国試験
	労働安全	者製品科	研究所	働安全局	化機構	材料協会
	衛生研究	学委員会	(BSI)	(BAuA)	(ISO)	(ASTM)
	所	(SCCP)				
	(NIOSH)					
ナノ粒子	直径が1	少なくと	すべての	すべての	直径が	2または3
	$\sim \! 100 \ \text{nm}$	も一辺が	面または	面または	100 nm以	カ所の長
	の粒子ま	ナノスケ	直径がナ	直径がナ	下の粒子	さが1 nm
	たは直径	ールであ	ノスケー	ノスケー		以上100
	100 nm以	る	ルである	ルのナノ		m以下の
	下の繊維			物質		超微粒子
	状の粒子					
		少なくと	少なくと	ナノ物質		
ナノマテリアル		も一辺ま	も一辺ま	あるいは		
		たは内部	たは内部	ナノの構		
		構造がナ	構造がナ	造をもつ		
		ノスケー	ノスケー	材料		
		ルである	ルである			
,.		材料	材料			

れたステンドグラス(色ガラス)は色あせることなく教会など で見ることができる。Fig. 2にステンドグラスとガラスに使わ れたナノ粒子のサイズや形状に対する発光の関係をまとめた新 聞記事を示す⁵⁾。ここ数十年,分析機器の発達にともないさま ざまな教会の色ガラスの成分が明らかになってきた。また,ガ ラスの着色以外にも,コロイド状の金は薬としても広く飲まれ てきた。

日本国内でも江戸切子などの赤色はAuナノ粒子の分散によ る発色であり、私たちの身近なものに使われてきた。ナノ粒子 の化学合成における代表的な例として、イギリスのFaradayに よるAuナノ粒子の液相合成(1857年)が知られており^の、化 学的合成の歴史も150年以上ある。ここ数十年、ナノ粒子ペー ストを用いたインクジェット、スクリーン、オフセットなどに よる多層ファインピッチ配線の実用化研究が盛んに行われてお り、電子材料への応用も広がっている⁷⁾。また、塗料業界にお いても、無機顔料の耐久性と有機顔料の発色性を有する金属ナ ノ粒子顔料は新しい塗料として注目されている。今後のニーズ として、ナノ粒子特有の機能を高めるため、より狭い粒子径分 布を有したナノ粒子を低コストで大量生産する新技術が求めら れている。



Fig. 1 Photographs of the famous Lycurgus cup (left : under dark condition ; right : under the visible light irradiation)³⁾.



Fig. 2 Stained glass and the color sample to the size of a nanoparticle⁵⁾.

近年,電子レンジなどに用いられているマイクロ波加熱を利 用したナノ粒子の合成報告が著しく増加している。既存のナノ 粒子合成法に比べ,高品質なナノ粒子を簡便な操作で行うこと ができることから,産業を前提とした研究が盛んに行われてい る。本総説では,マイクロ波ナノ粒子合成のさまざまな特徴や 合成事例についてまとめた。また,マイクロ波法の特徴を明確 にするため,前半にナノ粒子の解説も加えた。

2. 表面プラズモン共鳴による発色

昔から,多くの研究者がナノ粒子における特異的な電磁気学 現象のメカニズム解明を試みてきた。とくにプラズモンは固体 物理の分野で議論されることが多く、基本的には電磁気学に基 づいて説明されている。金属はナノサイズになっても正の電荷 は固定され、その周りを自由電子が動き回っている構造にな る。ナノ粒子のサイズは光の波長より十分小さいことから、光 の外部電場が印加されると自由電子の分布は電場に応じて偏 り、瞬間的に密な部分と疎の部分(一種の分極)があらわれる (Fig. 3)。このとき自由電子は集団的に、一定の振動数で分極 を繰り返す。プラズモンとはこの自由電荷の集団振動を意味 し、プラズマ物理学におけるプラズマ波に相当する。プラズモ ンの振動数(プラズマ振動数)に等しい電磁波を照射すること によりプラズモンを誘起することができる。バルク金属と金属 表面ではその振動数が異なり、金属表面でのプラズモンは表面 プラズモンとして区別され, 金属が微粒子である場合は表面プ ラズモン共鳴が粒子近傍に局在する(局在型表面プラズモン共 鳴)。金属のプラズマ振動数はおもに極紫外領域に存在するが, 金や銀、銅においては可視光領域付近にシフトする。これはs 軌道からの電子のバンド間遷移が可視光領域付近で始まること に起因する。また、表面プラズマ振動数は金属に接触している 媒質の誘電率によって変化する。

Au, Ag, Cuのナノ粒子は, 可視光領域に表面プラズモン共 鳴が発現することから, 共鳴周波数の補色を発色する。たとえ ば, 球状のAuナノ粒子の表面プラズモンに対する共鳴波長は 520~550 nmであり, これをAuナノ粒子分散溶液に照射する と, この領域にあたる緑色に帰属される可視光が吸収され, そ の補色として赤紫色が目視される。同様に400 nm付近の波長 帯を共鳴波長にもつAgナノ粒子分散液では青色の可視光が吸 収され, 補色である黄色に見える。このような発色は, 同じ種 類の金属であっても, 粒子サイズが異なると変色する。たとえ ば, 9 nmと99 nmのAuナノ粒子を比較すると, 粒子サイズの



Fig. 3 Mechanism of a localized surface plasmon resonance.



Fig. 4 Visible absorption spectra of dispersions with different Au particle sizes⁸.

増加にともない,可視光における最大吸収が長波長側にシフト する(Fig. 4)。表面プラズモン共鳴による発色は,粒子のサイ ズ以外にも,形状,凝集等の微妙な変化で変色する⁸⁾。

3. 金属ナノ粒子の応用例

3.1 微細配線

近年, ナノテクノロジーの発展にともない, 電子材料分野で はプリント配線板の回路パターン形成に金属ナノ粒子ペースト が用いられている⁹⁾。金属をナノ粒子化させることで融点が下 がり, 従来の導電ペーストでは不可能であった高分子基材など への回路形成が可能になった。さらに, ナノサイズの粒子を使 用することから, 配線幅を超微細化させることができる。一般 的に行われている, 真空蒸着法やフォトリソグラフィックパタ ーニング法に比べ, インクジェットなどにより直接印刷するこ とができるため, 短時間で安価に微細な金属配線を行うことが できる。一般的に金属ナノ粒子ペーストにはAuが使用されて いるが, 高価であることから, Cuナノ粒子への代替えが進めら れている。しかし, Cu は酸化が進みやすいことから酸化防止の ための処理が検討されている。

3.2 塗装

金属ナノ粒子の応用例として、車体塗料向けの金属ナノ粒子 ペーストが開発されている。たとえば、表面層に塗布されたク リヤー塗装へ、AuやAgナノ粒子を数パーセント混入させ、車 のボディーへ塗ることで、色相、彩度、明度が見る角度で変化 する塗装が実現できる。このような効果は塗料にAuナノ粒子 を1%添加しただけでもあらわれ、また従来の塗料よりも拡散 反射が小さく高い光沢感が得られることが知られている¹⁰⁾。一 方、陶磁器用上絵具への金属ナノ粒子の利用技術も開発されて いる¹¹⁾。従来の上絵具はガラスの粉砕物(ガラスフリット)に 遷移金属顔料を混合したものを焼き付けしてきた。遷移金属顔 料の代わりにAuナノ粒子を添加することで、透明性の高いさ まざまな赤色を発色でき、より高品質な顔料として注目されて いる¹²⁾。

3.3 化学触媒

化学反応における代表的な金属触媒としてNi, Pd, Ag, Ptな どが知られている。一方, Auに関しては化学的安定性から触媒 機能は低いと考えられてきたが,春田らによってAuをナノ粒子



Fig. 5 Particle size dependence of TOF with Au and Pt catalysts in CO oxidation reaction (TOF : turnover number).



Fig. 6 Molecular-specific imaging of cancer cells using gold nanoparticle/anti-EGFR conjugates. Dark-field micrographs shows (right) HSC cancer cells clearly defined by the strong LSPR scattering from (top) gold nanospheres and (bottom) gold nanorods bound specifically to the cancer cell surface, whereas (left) HaCat healthy cells have (top) gold nanospheres and (bottom) gold nanorods randomly dispersed without specific binding. The scattering color (LSPR frequency) of the nanospheres and nanorods can be clearly distinguished¹⁵).

化すると触媒として有効に働くことが発見された¹³⁾。この触媒 作用はAuナノ粒子のサイズが小さくなるにつれ,触媒的酸化 反応が急激に促進する。また,既存の触媒であるPt触媒を用い てこの反応を行うには,100℃以上の温度を必要とするが,Au ナノ粒子触媒では0℃以下の温度でも反応が進行する(Fig.5)。

3.4 医療

ナノ粒子における表面プラズモン共鳴は粒子体積の増加にと もない,散乱強度が支配的となる。この特徴を活かし,生体組 織に対する特異的な分子認識への応用が期待される。たとえ ば,Auナノ粒子を接合した抗体で,癌細胞表面を覆うことに より,健常細胞と癌細胞を容易に区別することが可能となる。 健常細胞では(Fig.6左),Auナノ粒子接合抗体は分散してい るが,癌細胞が存在するとAuナノ粒子接合抗体が集中する (Fig.6右)。ここで用いられているナノ粒子の形状を変化させ

ることで、さまざまな波長に対するイメージングが可能となる。 また、Auナノ粒子にタンパク質や機能性分子を接合させること で、癌細胞以外のイメージングにも利用できる。さらにAuナ ノロッドは近赤外領域にプラズモン共鳴をもつことから、異常 細胞の周囲にAuナノロッドを集中させることで、近赤外レー ザーによる熱癌治療を行うことが可能になる¹⁴⁾。

4. ナノ粒子の合成法

金属ナノ粒子を作るために知られているさまざまな手法を Fig. 7にまとめる¹⁶⁾。ナノ粒子の製造法を大きく分けると,固 体を微細加工するトップダウン法と,原子や分子を自己組織化 させるボトムアップ法に分けることができる。従来,ナノスケ ールの粉末を作るには,トップダウン法が用いられてきた。し かし,トップダウン法(固相法)で作った粒子は,数ナノサイ ズの微細な粒子の調製には向いておらず,さらに粒子の凝集が 進行しやすいことから,利用できる分野が限られてきた。しか し,湿式粉砕法が開発され,分散性の高い微細なナノ粒子を作 ることが可能となり,産業分野でも使われるようになった。

ボトムアップ法は大きく分けると、気相法と液相法の二種類 に分類できる。代表的な気相法として、気相中の化学反応を利 用したCVD法(気相化学析出法:chemical vapor deposition) と、気化させた原料を冷却するPVD法(気相物理析出法: physical vapor deposition)が知られている。気相法は液相法に 比べ、有機物などの不純物の混入が少なく、品質の高いナノ粒 子の合成が可能であるが、真空装置などを接続した複雑な装置 が必要であり、高コスト、低生産性などのデメリットもある。 一方、液相法は金属塩原料を0価に化学還元し、金属のナノ粒



Fig. 7 Synthetic methods of nanoscale particle.

子を得る方法である。この方法の特徴は、合成されたナノ粒子 のコロイド溶液に不純物が含まれることもあるが、複雑な装置 や器具を使用しないため、大量のナノ粒子を低コスト、短時間 で得ることができる¹⁷⁾。これ以外の液相法として、沈殿法、ゾ ルゲル法、加水分解法、逆ミセル法などが知られている。

5. ナノ粒子合成における重要因子

5.1 ナノ粒子の微細化と分散剤

ナノ粒子における比表面積は,熱的や光学的特性を大きく変 化させることから重要な因子である。また、化学触媒としてナ ノ粒子を利用するには、高比表面積の粒子を合成する必要があ り、より小さな金属ナノ粒子の合成が求められている。一方、 粒子サイズの低下は表面エネルギーを増大させることから、粒 子同士の凝集が引き起こしやすくなる。したがって、結晶成長 の初期段階で微粒子表面を安定に保護する、分散剤の役割がナ ノ粒子の微細化において重要である。ナノ粒子における分散剤 の利用の歴史は古く1889年にはクエン酸で保護したAgコロイ ドがLeaによって報告されている¹⁸⁾。しかし、クエン酸などの 有機酸は保護作用が弱いため金属ナノ粒子の濃度が高くなる と,分散安定性が低下することも知られており,さまざまな濃 度でも高い分散性を保つ分散剤の研究が行われてきた。hard and soft acids and bases 則 (HSAB則) によると¹⁹⁾, Ag⁺, Au³⁺, Pd²⁺, Pt⁴⁺などはソフト酸(SA) に分類されることか ら、ソフト塩基であるチオールやホスフィンなどを官能基とし てもつ化合物を分散剤として利用できる²⁰⁾。たとえば, Fig. 8 に示すように、Auナノ粒子合成において、ドデカンチオールを 分散剤として用いると、Auナノ粒子表面にドデカンチオールが 単分子膜を形成し,安定にAuナノ粒子を分散させることがで きる²¹⁾。また、ドデカンチオールのアルキル鎖をオクタン、デ カン、ヘキサデカンに変えることでアルキル鎖長が短くなるこ とから、立体障害が緩和され、より大きなナノ粒子を調製する ことができる。一方、高分子を用いた分散剤の開発も行われて いる。高分子を分散剤として用いる場合、高分子の分子量とナ ノ粒子表面との親和力から保護能力が決定される。

5.2 ナノ粒子サイズの均一化

ナノ粒子のさまざまな物性(比熱,導電率,光学吸収,触媒 活性)を決定する因子として,粒子サイズが挙げられる。粒子 形状を制御することは,特定の結晶面を表面に露出させること に相当し,結晶面は原子の充填率が異なることから各面の電子 状態が変化し,化学触媒活性,熱的特性,光学的特性が大きく 変わる。したがって,さまざまなサイズのナノ粒子を含んだ分 散溶液は実用レベルにおいて問題となる。多分散のナノ粒子を 含んだ分散溶液から特定のサイズの粒子を選別するには、沈殿



Fig. 8 Mechanism for capping of metal nanoparticle with dodecanethiol²²⁾.

法,遠心分離,ゲルろ過カラム,ゲル電気泳動法などを用い る。各選別法の特徴として,沈殿除去はサイズ分布の広いナノ 粒子の大別に,遠心分離またはゲルろ過カラムは狭いサイズ分 布のナノ粒子の選別に適している。一方,ゲル電気泳動法は粒 子の電荷密度の差を利用して分離する方法であり,クラスター サイズの小さな粒子の分画に適している。実際には,これらの 方法を組み合わせて使うことで高い分別効果が示される。しか し,これらの方法を用いた粒子の選別は,さまざまなサイズの ナノ粒子分散溶液から,一部のサイズを分離するため,採取量 はごく微量になってしまう。この問題に対して,多分散化され たナノ粒子を均一化させるため,digestive ripening法²³)や加熱 溶解法などの新しい方法も提案されている。

5.3 ナノ粒子の形状および構造制御

金属ナノ粒子の形状は表面プラズモン共鳴を決定する重要な 因子である。たとえば、球状Auナノ粒子の表面プラズモン共 鳴は530 nm付近に最大吸収波長が示されるが、ロッド状は球 状に比べその最大吸収波長が長波長側にシフトする。また、ロ ッドの短軸と長軸の長さの比を変化させると共鳴波長が大きく 変化する。したがって、金属ナノ粒子における形状制御は光学 的特性を決定する重要な因子である。液相法におけるAuナノ 粒子の形状制御法として、分散剤を利用した方法が一般的であ る。たとえば、臭化ヘキサデシルトリメチルアンモニウム界面 活性剤 (CTAB) を分散剤に用いると、Auナノ粒子の結晶面 |100| や |110| に吸着し、この結晶面の粒子成長を阻害する。 このため,結晶面 {111} だけが成長し,その結果としてロッ ド状の金属ナノ粒子が生成する²⁴⁻²⁶⁾。Fig.9に結晶面の長辺と 短辺のサイズ比(アスペクト比)を変えたAuナノロッド粒子 の表面プラズモン共鳴を示す8)。サイズ比が大きくなるにつれ、 最大吸収波長が高波長側にシフトする。同様な手法を用いるこ



Fig. 9 Visible absorption spectra for Au nanorods with various interparticle distances⁸⁾.



Fig. 10 Schematic image of bimetal nanoparticle alloy (left) core-shell (center) hetero junction (right)²⁷⁾.

とで、AgやCuのナノロッド粒子の調製を行うことができる。

複数の金属で構成されているナノ粒子は、単一金属のナノ粒 子とは異なった、触媒、磁気、光学特性があらわれる。二種以 上の金属から構成されるナノ粒子では、各金属がランダムに結 晶サイトを占めるアロイ構造(Fig. 10左)、中心(コア)が異 なる金属のコアシェル構造(Fig. 10右)、中心(コア)が異 なる金属のコアシェル構造(Fig. 10右)に分けることができる。 たとえば、Auナノ粒子分散液の色は赤紫で、Agナノ粒子分散 液は黄色であるが、Au(コア)-Ag(シェル)構造では橙色と なり、単独のナノ粒子では得られない発色が得られる。また、 コアにマグネタイトなどの磁性物質を用いれば、シェルの金属 種の光学特性を活かしながら磁性を付与することができる。

5.4 ナノ粒子合成における還元剤

Faradayはリンの蒸気を使った [AuCl₄]-水溶液の還元から Auヒドロゾルを調製し、粒子直径が1~数百nmまでのコロイ ド状Auを得ることに成功した⁶⁾。その後, Turkevichらによっ て、クエン酸による金属塩還元の機構も調べられている28)。ク エン酸塩を使った還元法は、Ptなどほかの金属ナノ粒子の調製 にも広く使われるようになった。また、Glaunsingerらは、クロ ロ白金酸を, テトラヒドロホウ酸ナトリウム, 塩酸ヒドロキシ ルアミン、ジメチルアミンボラン、クエン酸ナトリウム、ヒド ラジン一水和物、ギ酸ナトリウム、トリメチルアミンボラン、 トリメトキシヒドロホウ酸ナトリウム,ホルムアルデヒドなどの さまざまな還元剤でナノ粒子合成を試み、その特徴を調べた29)。 近年では、エチレングリコールを還元剤(兼合成溶媒)とし た、ポリオール法の報告例が著しく増加している。エチレング リコールは極性を有することから、金属塩や分散剤に対し高い 溶解性を示し、高沸点(198℃)であることから卑金属の合成 に適している。一方、ポリオール法の欠点は、高沸点溶媒の除 去が困難であることが挙げられる30)。

6. マイクロ波化学

電磁波とは電場と磁場が電磁誘導によって相互に発生しなが ら進行していく波であり,波長(周波数)によって分類される。 マイクロ波は光と同じ電磁波に分類され,その波長は100 µm ~1 m付近(周波数:300 MHz~3 THz)に分布する電波であ り(Fig.11),通信や熱源として半世紀以上前から利用されて きた。マイクロ波熱源の代表的な装置である電子レンジは,日 本の世帯普及率が97.5%(総務省平成21年全国消費実態調査 より)であり,最も普及している家電の一つとされている。

マイクロ波による代表的な物質加熱の原理として,誘電体分子のもつ双極子との相互作用による誘電加熱やイオン性物質の 抵抗加熱などが知られている。また,磁性物質などもマイクロ



Fig. 11 Classification of electromagnetic waves.

波の磁場効果によって加熱が進行する³¹⁾。一方,ベンゼンや高 分子などの無極性あるいは極性の低い物質はマイクロ波による 加熱が進行しにくい。すなわち,物質の誘電因子や電気抵抗が 高いものは効率的に加熱されるが,低いものは加熱されにくい。 また,外部からの熱伝導を利用しないため消費電力のロスが少 なく,省エネに配慮した加熱を行うことができる。

誘電加熱の効率を決定する重要因子として,物質特有の物性 である比誘電率と比誘電損失が挙げられる。静電場における誘 電率(ϵ)は、印加された電場(E)と電束密度(D)を用いた マクスウェル方程式から求められるが(式(1)),マイクロ波 は電場が変化する交番電場であり、複素関数(誘電関数)とし て求めなければならない(式(2);iは虚数単位)。実数部であ る ϵ 'は比誘電率であり、マイクロ波照射下における誘電体の分 極のしやすさをあらわす。虚数部である ϵ ''は比誘電損失と呼ば れ、エネルギーを熱に変換する能力であり、加熱効率を決定す る指標として用いることができる。また、この二つの値の比は 誘電正接 tan δ として加熱効率を決定する指標として同様に用い られる(式(3))。誘電率や誘電損失はネットワークアナライ ザーを用いて容易に計測することができる。

$D = \epsilon E$	(1)
$\varepsilon = \varepsilon' - i\varepsilon''$	(2)
$\tan \delta = \epsilon''/\epsilon'$	(3)

マイクロ波は試料溶液へ侵入した後,物質を加熱しながら減 衰していく。したがって,エチレングリコールのような高い誘 電損失をもつ反応溶媒を用いたナノ粒子合成を行う場合に,直 径の大きな容器を用いると,照射されたマイクロ波が容器表面 付近の試料溶液だけを加熱し,内部まで浸透できない。このた め,試料溶液内の中心と外では温度のむらができてしまう。し たがって,装置設計には試料溶液の浸透深さを算出し,最適な 反応容器のサイズを算出する必要がある。

マイクロ波加熱装置には大きく分けて二つの照射方式(マル チモードおよびシングルモード)があり,目的に応じて使い分 ける必要がある。マルチモード照射方式は電子レンジなどに利 用されている一般的な方式である。金属製の照射箱内へ反応容 器を入れ,マイクロ波を照射するが,試料へ直接的に照射され なかったマイクロ波も照射箱内部の金属面で反射するため,試 料に再照射させることができる。マルチモード照射方式の利点 は,さまざまなサイズの反応容器を設置できる点にある。一方, シングルモード照射方式は,マイクロ波導波管内部に反応容器 を設置し,導波管内部で合成された均一な電磁界(単一モー ド)を照射することで,共振モードを作り,非常に効率的に試 料溶液の加熱を行うことができる。しかし,導波管内部に反応 容器を設置するため反応容器のサイズに制限がある。したがっ て,シングルモードで大容量のナノ粒子合成を行うには流通式 反応容器を用いる必要がある。

7. マイクロ波ナノ粒子合成

マイクロ波を用いたナノ粒子合成は、マイクロ波プラズマ法 を除くと、金属塩あるいは金属錯体の溶液を化学還元または熱 分解して合成する方法が知られている。とくに、マイクロ波は 核粒子の生成過程や凝集による結晶成長において、既存の加熱 方法とは異なった効果があると考えられる。これらの制御はナ ノ粒子成長において,粒子サイズとサイズ分布を決定する重要 な因子である。金属ナノ粒子の合成における化学還元法を用い たマイクロ波法の利点や特徴について次に示す。

7.1 粒子サイズの均一化における優位性

塚原らは、マイクロ波加熱を用いると、既存の加熱に比べ金 属ナノ粒子の核粒子が均一に生成することを、表面増強ラマン 散乱によりその場観察した³²⁾。表面増強ラマン散乱法とは、金 属ナノ粒子表面に有機物が吸着すると、その有機物に由来する ラマン散乱強度が、通常の強度に比べて約100倍ほど増大する 現象を利用している。ローダミン6Gは1314, 1364, 1512, 1651 cm⁻¹に強いラマン散乱光が観測されるが、Agナノ粒子合 成において、ローダミン6Gを混入させ、ラマン散乱をその場 観察した。マイクロ波照射100秒後、ローダミン6Gのピークが 出現した。これは生成したAg粒子表面にローダミン6Gが吸着 し、ローダミン6Gのラマン散乱強度が増強されたためである と考えられる。このとき、マイクロ波法では反応容器の内部と 壁面のラマン散乱強度が同様な挙動を示したため、ナノ粒子の 形成過程が容器内で均一に行われたと予想できる(Fig. 12)。 一方、オイルバス加熱では反応容器の中央より壁面のほうが20秒 早くローダミン6G由来のラマン散乱が観測された。

マイクロ波合成における粒子の均一化を検討するため、オイ ルバス加熱とマイクロ波加熱の条件を合致させ、生成するAg ナノ粒子の比較を行った³³⁾。オイルバスはマイクロ波に比べ、 加熱効率が著しく遅いことから、あらかじめ加熱したオイルに 反応容器を浸し、急速加熱を試みた。5分間のマイクロ波加熱 におけるAgナノ粒子のTEM像と粒子径分布を示す(Fig. 13)。 マイクロ波法によるAgナノ粒子合成では、1~4 nmの均一な 粒子が観測された。一方、オイルバス加熱では、広いサイズ分 布(1~9 nm)をもったAgナノ粒子が観測された。同じ温度条 件であってもマイクロ波を用いることで均一の粒子径をもった ナノ粒子を合成できることが示された。

マイクロ波法およびオイルバス法を用いたAgナノ粒子の合成において,加熱時間5分後の反応容器をFig. 14に示す(反応溶液は取り除いた後の写真)。マイクロ波加熱では容器内部に微量の汚れが付着する程度であるが(Fig. 14a),オイルバス加熱では容器内面が銀鏡状態に変化した(Fig. 14b)。マイクロ波加熱は試料溶液が誘電加熱により自己発熱するため,水溶液全



Fig. 12 Raman scattering intensity at $1,521 \text{ cm}^{-1}$ with time observed at center position (black line) and wall-side position (gray line) of reactor by microwave irradiation³².



Fig. 13 TEM images and particle size distribution of the silver nanoparticles produced by (a) microwave and (b) oil bath heating methods³³⁾.



Fig. 14 Photographs of the reactor after the sample discharge (a) after 5 min of microwave irradiation, and (b) after 5 min of oil bath heating. Illustrations represent the temperature distribution in the reactor (c) by microwave and (d) oil bath heating³³.



Fig. 15 TEM images of the synthesized gold nanoparticles after MW irradiation for 30 s and 90 s^{34}).

体が均一に加熱される。しかし,その溶液の熱は容器を通して 大気に放出されるため,マイクロ波加熱では内部より反応容器 壁面の温度は若干低くなり,ナノ粒子は容器中心部で形成が開 始する(Fig. 14c)。一方,オイルバス加熱では,外部より容器 を通して熱伝導と対流によりオイルの熱が水溶液へ伝達する。 したがって,容器の内壁付近で選択的にAgが生成し,その一 部は容器内面に銀鏡を形成する(Fig. 14d)。サンプル水溶液中 の温度勾配の違いから形成したナノ粒子の品質が異なったと考 えられる。

7.2 形状制御の優位性

KunduらはAu前駆体と分散剤の混合比を変化させることで, 球状,ロッド状,三角板状のナノ粒子を選択合成した³⁴⁾。さら に,マイクロ波照射時間に対するナノ粒子の成長変化について も検討している。たとえば,30秒間のマイクロ波を照射した試 料から,球状粒子が成長するが,90秒間のマイクロ波照射では 異方性をもった粒子に変化する (Fig. 15)。マイクロ波は試料 を均一に加熱することができることから,核粒子や結晶が規則 的に成長するため,分散剤による形状制御が容易となる。分散 剤による形状制御はMohamed らによっても,オレイン酸分散剤 Ag^{+} Ag^{+} A

Fig. 16 Formation of Ag nanoparticles in PVP network under microwave irradiation³⁷⁾.

を用いたAuナノ粒子の合成において報告されている³⁵⁾。

7.3 局所的な高温場(局所加熱)による優位性

マイクロ波加熱の特異的な現象として,高い誘電損失をもつ 分散剤を反応に用いると,その物質付近で局所加熱を発生させ ることができることが報告されている³⁶。たとえば,マイクロ 波加熱効率が高いN-メチルピロリドンの重合体であるポリビニ ルピロリドン (PVP)を分散剤に用いると,マイクロ波により PVPが選択加熱され,金属イオンの還元やナノ粒子の核粒子生 成を加速すると考えられている。このような現象は,マイクロ 波加熱におけるナノ粒子の特異的な成長を引き起こす原因であ ると報告されている³⁷⁾。マイクロ波照射時間にともないAg⁺イ オンとPVP分散剤の結合部で局所加熱が進行し,核粒子の凝集 が促進され,プリズム型の均一なナノ粒子が生成する (Fig. 16)。核粒子の段階ではプリズム状粒子の存在は確認されない ことから,球状粒子が生成した後,凝集が進行する機構が考え られる。一方,前駆体のAgNO₃の使用濃度が低い場合は,球状 ナノ粒子が生成する。

7.4 反応装置の簡素化

Fig. 14に示したとおり,マイクロ波ナノ粒子合成では反応容器の中心からナノ粒子が生成することから,繰り返し合成に対し反応容器の洗浄効率を低くすることができる。マイクロ波を用いた流通式ナノ粒子合成装置を試作し,Agナノ粒子の合成を行った³³⁾。ペリスタポンプを用いて試料溶液をマイクロ波導波管内に設置した容器(長さ13.5 cm)へ600 mL min⁻¹の流速で導入し,マイクロ波を連続照射した(Fig. 17)。マイクロ波加熱の特徴である迅速加熱を利用することで,反応容器内へ室温で導入した試料溶液は反応容器中央付近で100℃に達し,Agナノ粒子の生成が色の変化から観測された。反応容器から排出されたAgナノ粒子コロイド水溶液は氷浴により急冷し反応を完結させた。TEM 画像から連続装置を用いても均一なAgナノ 粒子(0.7~2.8 nm)が生成することが確認された。この装置の特徴は,既存の装置に比べ,省スペースや省エネな点が挙げられるが,さらに連続運転においてもナノ粒子の付着による容器



説

総

Fig. 17 (a) Photograph of the continuous flow reactor system for the microwave-assisted synthesis of silver nanoparticles with TEM image of the resulting silver colloids is also displayed, and (b) schematic image of the overall experimental setup³³⁾.



Fig. 18 (a) Visible absorption spectra of Au nanoparticles (5.8 GHz and 2.45 GHz microwave irradiation at 45 W) and (b) TEM image of the Au nanoparticles produced after 15 min by 5.8 GHz microwave radiation⁴⁰⁾.

内部に汚れがないことから,定期的に容器の洗浄が必要ないと いう利点も併せもつ。

7.5 マイクロ波周波数効果

NyutuらはBaTiO3合成においてマイクロ波周波数を2.45~ 5 GHzに変化させ、その周波数効果を検討した³⁸⁾。2.45 GHzの マイクロ波照射ではキューブ状の粒子が生成するが、周波数を 高くするほど生成粒子は丸みを帯びることが報告されている。 また、周波数を変化させながらナノ粒子の合成を行うと広い粒 子径分布のナノ粒子が生成することが示された。おそらく、各 周波数に対して各試料の加熱効率が変わり、生成するナノ粒子 に影響を与えたと考えられる。

周波数2.45 GHzのマイクロ波加熱では無極性溶媒の加熱が進行しないことから、これらを用いたナノ粒子合成を行うことはできない。しかし、マイクロ波周波数を高くすることで、マイクロ波の電磁界密度が高くなり、無極性溶媒であっても加熱することができることが知られている³⁹⁾。無極性溶媒であるオレイルアミン中でAuナノ粒子を5.8 GHzマイクロ波加熱装置により合成した⁴⁰⁾。反応溶媒として用いたオレイルアミンは、還元剤および分散剤としても機能する。5.8 GHzマイクロ波を照射した合成では、Auナノ粒子の表面プラズモン共鳴の領域である

528 nmに最大吸収波長が観測された(Fig. 18a)。また, TEM 観察より9±2 nmの粒子が合成されていることが示された (Fig. 18b)。一方, 2.45 GHzでは試料溶液の温度がほとんど上 昇せず,表面プラズモン共鳴のピークも観測されなかった。



Fig. 19 TEM photographs of (a) the triangular twin Au core and $(b \sim h)$ Au@Ag nanocrystals prepared by addition of various amounts of AgNO₃ to Au cores with MW heating for 2 min. Dotted lines are triangular twin Au core plates, which can be observed using photographs with better contrast. (i ~ l) Growth mechanism of triangular-bipyramidal Au@Ag crystals from triangular twin Au cores⁴².

Concentration	Reaction	Yield Average size		Surface area	
Concentration	conditions	(%)	(nm)	$(m^2 g^{-1})$	
0.02 M	100℃-24 h	57	21	53.9	
$(\mathbf{E}_{1}, \mathbf{E}_{2}, E$	100℃-48 h	79	31	46.5	
(Electric Turnace)	100℃-72 h	84	28	48.2	
0.02 M	100℃-2 h	4	18	62.6	
(Microwaya)	100℃-4 h	12	24	54.8	
(Microwave)	100℃-48 h	29	23	50.5	
0.1 M	120℃-4 h	83	53	39.6	
(Electric furness)	120℃-6 h	90	64	36.0	
	120°C-8 h	96	65	33.8	
0.1 M	120℃-0.5 h	43	32	48.6	
(Mierowaya)	120℃-1 h	60	41	40.3	
(microwave)	120℃-2 h	86	38	42.5	

8. コアシェルナノ粒子の合成

辻らは、マイクロ波ポリオール法で合成したAuナノ粒子分 散液中にAg前駆体を添加しマイクロ波加熱を行うことでAuコ アAgシェルナノ粒子の合成を行った。この方法では、Auコア の形状あるいはAu前駆体(HAuCl4・4H2O)とAg前駆体 (AgNO3)の比率の変化が粒子の形態に影響することを見いだ した^{41,42)}。三角板状のAuナノ粒子の板面から、三角錐状のAg シェルが成長する様子をFig. 19に示す。AgとAuの割合が13: 1以上では初期では三角錐状の立体的なコアシェルが成長する。 三角板、八面体、十面体のAuコア粒子から、ピラミッド型、 立方体、ロッド状のコアシェル粒子を合成し、分散剤として添 加したPVPが特定の結晶面へ吸着することで結晶成長を制御し ていることを報告している。

9. 金属酸化物ナノ粒子の合成

マイクロ波法を用いた金属酸化物ナノ粒子の合成も,金属ナ ノ粒子と同様に多数報告されている。とくに,マイクロ波水熱 合成のような高温高圧下での反応や,ゾルゲル法,金属ナノ粒 子合成に類似したポリオール法による合成が積極的に行われて きた。Table 2に代表的な金属酸化物ナノ粒子をまとめたので 参照していただきたい。

マイクロ波水熱合成の特徴として、さまざまな形状の粒子を 高品質に短時間合成できる点が挙げられる。たとえば、マイク ロ波水熱合成法を用いた α -Fe₂O₃ナノ粒子の合成では、Fe³⁺お よびPO₄³⁻のモル比を調節することで、楕円状粒子のアスペク ト(縦横比1.1~6.3)が制御された粒子(Fig. 20)の短時間合 成に成功している⁴³⁾。

一般的なゾルゲル法を用いたTiO₂ナノ粒子の合成において、 マイクロ波加熱を熱源として利用することで粒子径分布の狭い、 均一サイズの粒子が合成できることが多数報告されている⁴⁴⁴⁶⁾。 また、イオン液体を溶媒としたマイクロ波によるTiO₂ナノ粒子 の合成の例もある⁴⁷⁾。イオン液体は既存の溶媒に比ベマイクロ 波加熱効率が優れており、マイクロ波有機合成などでも積極的 に用いられてきた。イオン液体をナノ粒子の溶媒として用いる ことで、粒子形成のテンプレートとしても機能し、粒子サイズ や集合挙動の制御を行うことができる^{48,49)}。

10. マイクロ波酸化鉄合成における電気炉との比較

金子らはFe(NO₃)₃を前駆体としたα-Fe₂O₃の合成をマイクロ 波加熱と電気炉加熱を行い,さまざまな反応温度(100~



Fig. 20 SEM images of α -Fe₂O₃ nanocrystals (a : no H₂PO₄ ; b : 0.02 mmol H₂PO₄ ; c : 0.04 mmol H₂PO₄)⁴³⁾.

140℃)や反応時間(0.5~72時間)に対する生成粒子の収率, 平均粒子径,比表面積の違いについて比較した⁵⁰⁾。マイクロ波 加熱は電気炉加熱に比べ反応速度定数が3~5倍大きく短時間 で高比表面積を有するナノ粒子が合成できることを報告してい る(Table 2)。また,試料条件を揃えても電気炉加熱に比べ, マイクロ波加熱では生成粒子の凝集が阻害される。

11. 金属カルコゲナイドナノ粒子の合成

マイクロ波を用いた金属カルコゲナイドの合成として最も報告されている方法は、水熱合成やポリオール法である。たとえば、CdTe/CdSコアシェルの合成では、マイクロ波の照射時間に

ともないCdSシェルの厚みをコントロールすることができるため、さまざまな発色のナノ粒子を容易に合成することができる(Fig. 21)⁵¹⁾。既存法では、複雑な真空操作や高価な化学試薬を 必要とするが、マイクロ波法では非常に単純な操作で合成でき ることが報告されている。

12. マイクロ波法を用いたナノ粒子の合成例

マイクロ波法を用いたナノ粒子の合成例とその条件を Table 3 にまとめた。マイクロ波を用いたこれらのナノ粒子合成の報告 はこれ以外にも多数報告されているが、その一部を示す。

Table 3 Composition of the nanoparticle prepared (or produced) by the mid	crowave method.

	Shape (size)	Dracursor	Dispersing	Reduction	Reaction temp.	Paf
	Shape(Size)	Fiecuisoi	agent	agent/solvent	and time	Kel.
Ag	Spheres (50 nm)	AgNO ₃	PVP	EG	150°C, 15 min	52)
Ag	Rods (10~20 nm×50~200 nm)	AgNO ₃	Na ₃ Citrate	H ₂ O	100°C, 10 min	53,54)
Ag	$Rods(40\sim120 nm \times 1\sim8 \mu m)$	Ag ₂ O	1,2-Ethanedithiol	1,2-Ethanedithiol	80∼140°C, 10 min	55)
Au	Wires $(20 \text{ nm} \times 1 \sim 3 \mu \text{m})$	HAuCl ₄	DNA	DNA/EDTA/H ₂ O	<100°C, 3 min	56)
Au	Spheres, Triangulars, Rods	HAuCl ₄	CTAB	2,7-DHN/NaOH/H2O	30~90 s	34)
Au	Plates (30 nm)	HAuCl ₄	PVP	EG	196°C, 1 min	57)
Au	Spheres (9±2 nm)	HAuCl ₄	Oleylamine	Oleylamine	<15 min, 2.45 GHz or 5.8 GHz	40)
Ni	Spheres $(6\pm 3 \text{ nm})$	Ni (OH) ₂	PVP	EG/H ₂ O	150℃, 5 min	58)
Ni	Polyhedrons (40~100 nm)	Ni (CH ₃ CO ₂) ₂	PVP, DDA	EG	195°C, 45 min	59)
Pt	Spheres (5 nm)	H ₂ PtCl ₆	PVP	EG	150°C, 15 min	60)
Cu	Spheres (10 nm)	CuSO ₄	PVP	NaH ₂ PO ₂ /EG	5 min	61)
CuO, Cu ₂ O	Spheres (30 nm), cubes (300 nm)	$Cu(OAc)_2 \cdot H_2O$	—	EG/H ₂ O	15 min	62)
CuO	Spheres (4 nm)	Cu (OAc) ₂	PEG	NaOH/EtOH	10 min	63)
Cu ₂ O	Ellipsoids (300 nm)	Cu (OAc) ₂	—	glucose/H ₂ O	70°C, 30 min	64)
CeO ₂	Cubes (50 nm)	$Ce(NO_3)_3$	oleic acid	EG/t-butylamine/H ₂ O	60 min	65)
TiO ₂	Cubes (5 nm)	TTIP	—	EtOH/[bmim] [BF ₄]-	3~40 min	66)
TiO ₂	Cubes (25 nm) , Rods $(4 \times 17 \text{ nm})$, Spheres (8 nm)	TiCl ₄	_	NH₃ or NaCl or NH₄Cl/H₂O	20~60 min	67)
TiO ₂	Spheres (10 nm) , Rods $(10 \times 100 \text{ nm})$	TiOCl ₂	_	H ₂ O	195°C, 5∼60 min	68)
Fe ₂ O ₃	Cubes (240 nm), Ellipsoids (300 nm), Spheres (300 nm)	FeCl ₃	_	NH ₄ H ₂ PO ₄ /H ₂ O	220°C	43)
Fe ₂ O ₃	<20 nm	FeCl ₃	—	EtOH/AcOH	150°C, 15 min	69)
Fe ₃ O ₄	Wires $(30 \sim 50 \text{ nm} \times 1 \mu \text{m})$	FeSO ₄	PEG	H ₂ O	180°C, 8 min	70,71)
Fe ₃ O ₄	Spheres (6 nm)	Fe(acac) ₃	oleylamine, 1,2-hexadecandiol	[bmin] [BF ₄]/ Phenyl ether	250℃, 5~10 min	72)
ZnO	Rods, Wires, Spindles	$Zn (NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	_	NaOH/H ₂ O	100∼200℃, 10∼20 min, 0.5∼4.0 MPa	73)
Tl ₂ O ₃	Spheres (20 nm)	TlCl ₃	_	NH ₃ /H ₂ O	60 min	74)
SnO ₂	Spheres (5 nm)	SnCl ₄	—	HC1/H ₂ O	180°C, 45~120 min	75)
CeO ₂	Spheres (3 nm)	$Ce(NO_3)_3$	hexamine	diethylene glycol	60 min, 10 bar	76)
PbTiO ₃	50 nm	$Pb(Ac)_2, Ti(OPri)_4$	—	EG	1 min	77)
BiO ₂	$Rods(2 \times 30 \ \mu m)$	Bi(NO ₃) ₃	PVP	NaOH/H ₂ O	6 min reflux	78)
Cd (OH) ₂	Wires $(5 \sim 30 \text{ nm} \times 0.3 \mu \text{m})$	$Cd(NO_3)_2$	—	NH ₃ /H ₂ O	5 min	79)
BaTiO ₃	50~100 nm	BaCl ₂ , Ti (OPri) ₄	_	EG	5 min	80)
CdSe	Spheres (200 nm)	Cd (Ac), Se (powder)	_	EG	60 min	81)
CdS	Spheres (<5 nm)	Cd (OAc) 2	—	thiourea/DMF	18 s	82)
CdTe	Spheres (4.5 nm)	CdO, TeTBP	—	ODE/TDPA	180~280℃, 1~90 s	83)
CuS	5~10 nm	$Cu(OAc)_2$, thioacetamide	_	formaldehyde/H ₂ O	reflux, 20 min	84)
PbS	Spheres (10 nm)	$Pb(OAc)_2, S$	—	NaOH/EtOH	reflux, 20 min	85)
PbSe	Cubes (5~15 nm)	$Pb(OAc)_2$, selenourea	olaylamine	phenyl ether/DMF	160°C, 1 min, 3 bar	86)
ZnS	Spheres (7 nm)	$Zn(OAc)_2$, thiourea	PVP	DMF	1~12 min	87)
ZnSe	Spheres (2.5~4 nm)	ZnCl ₂ , Se (powder)	MPA	NaBH ₄ /H ₂ O	140°C, 5 min	88)

EG : ethylene glycol, FA : formaldehyde, DHN : dihydroxy naphthalene, DDA : dodecylamine, MPA : 3-mercaptopropionic acid, ODE : 1-octadecane, PVP : polyvinylpyrrolidone, TDPA : tetradecylphosphonic acid, TTIP : titanium isopropoxide



Fig. 21 Photograph of the wide spectral range of bright luminescence from a sample of microwave-assisted synthesized CdTe/CdS NCs aqueous solution without any postpreparative treatment under irradiation with 365-nm ultraviolet light from a UV lamp⁵¹.

13. 最後に

ナノ粒子合成におけるマイクロ波法の利点は、反応速度や選 択加熱の特性から、粒子サイズの揃った高品質なナノ粒子を簡 便に合成することが可能であり、社会的ニーズに対応した方法 と考えられる。しかし、その研究は現象論に留まるものが多く、 ナノ粒子生成メカニズムに踏み込んだ研究はいまだ少ない。マ イクロ波加熱は従来加熱と加熱機構が違うことを理解し、従来 法の延長ではなく、マイクロ波に適した合成法を開発すること で革新的なナノ粒子合成が展開されることが予想できる⁸⁹⁾。本 稿が、その手助けになれば幸いである。

文 献

- 1) 米澤 徹:表面技術, 59, 712 (2008).
- 2) 平成20年度ナノ材料環境影響基礎調査検討会第1回資料より抜粋(2008.6.16).
- 3) http://www.britishmuseum.org/explore/highlights/highlight_image. aspx?image=k741.jpg&retpage=20945
- 4) J. Kunckel: Ars Vitraria Experimentals oder Vollkommene Glasmacherkunst, Frankfurt.
- 5) The New York Times (February 22, 2005).
- M. Faraday: Abstr. Pap. Printed Philos. Trans. R. Soc. London, 147, 145 (1857).
- 7)第40回粉体工学に関する講演討論会要旨集,財団法人ホソカワ 粉体工学振興財団,2006年8月29日開催.
- 8) L. M. Liz-Marzán: Langmuir, 22, 32 (2006).
- 9) 河染 満,金 槿銖,畑村真理子,菅沼克昭:紛体,50,27 (2006/2007).
- 10) 石橋秀夫: テクノコスモス, 15, 2 (2002).
- 11) 岩越あや子: テクノコスモス, 21, 32 (2008).
- 12) 木村裕之: "無鉛和絵具の開発",石川県工業試験場 平成15年 度研究報告,53 (2003).
- 13) M. Haruta: Chem. Rec., 3, 75 (2003).
- 14) E. Fourkal, I. Velchev, A. Taffo, C. Ma, V. Khazak, N. Skobeleva: *IFMBE Proceedings*, 25, 761 (2009).
- 15) P. K. Jain, X. Huang, I. H. El-Sayed, M. A. El-Sayed: Acc. Chem. Res., 41, 1578 (2008).
- 16) ナノ粒子への挑戦 -超微粒子創成と機能発現の最新動向-,東 レリサーチセンター (2010).
- 17)中山 勉:化学装置, 49, 109 (2007).
- 18) M. C. Lea: Am. J. Sci., 37, 476 (1889).
- 19) R. G. Pearson: J. Am. Chem. Soc., 85, 3533 (1963).

- 20) B. L. V. Prasad, S. I. Stoeva, C. M. Sorensen, K. J. Klabunde: *Chem. Mater.*, **15**, 935 (2003).
- 21) M. Brust, M. Walker, D. Bethell, D. J. Schiffrin, R. Whyman: Chem. Commun., 801 (1994).
- 22) 米澤 徹:表面技術, 59, 712 (2008).
- 23) S. Stoeva, K. J. Klabunde, C. M. Sorensen, I. Dragieva: J. Am. Chem. Soc., 124, 2305 (2002).
- 24) N. R. Jana, L. Gearheart, C. J. Murphy: J. Phys. Chem. B, 105, 4065 (2001).
- 25) N. R. Jana, L. Gearheart, C. J. Murphy: Chem. Mater., 13, 2313 (2001).
- 26) B. Nikoobakht, M. A. El-Sayed: Langmuir, 17, 6368 (2001).
- 27) 寺西利治: 鉱山, 665, 45 (2008).
- 28) J. Turkevich, P. C. Stevenson, J. Hillier: Disc. Faraday Soc., 11, 55 (1951).
- 29) P. R. V. Rheenen, M. J. McKelvy, W. S. Glaunsinger: J. Solid State Soc., 67, 151 (1987).
- 30) A. R. Siekkinen, M. McLellan, J. Chen, Y. Xia: Chem. Phys. Lett., 432, 491 (2006).
- 31) S. Horikoshi, N. Serpone: *Mini-Rev. Org. Chem.*, 8, 299 (2011).
- 32) Y. Tsukahara, T. Nakamura, T. Kobayashi, Y. Wada: Chem. Lett., 35, 1396 (2006).
- 33) S. Horikoshi, H. Abe, K. Torigoe, M. Abe, N. Serpone: *Nanoscale*, 2, 1441 (2010).
- 34) S. Kundu, L. Peng, H. Liang: Inorg. Chem., 47, 6344 (2008).
- 35) M. B. Mohamed, K. M. AbouZeid, V. Abdelsayed, A. A. Aljarash, M. S. El-Shall: *Nano*, 4, 2766 (2010).
- 36) M. Tsuji, M. Hashimoto, Y. Nishizawa, M. Kubokawa, T. Tsuji: *Chem. Eur. J.*, **11**, 440 (2005).
- 37) T. Yamamoto, H. Yin, Y. Wada, T. Kitamura, T. Sakata, H. Mori, S. Yanagida: Bull. Chem. Soc. Jpn., 77, 757 (2004).
- 38) E. K. Nyutu, C. H. Chen, P. K. Dutta, S. L. Suib: J. Phys. Chem. C, 112, 9659 (2008).
- 39) S. Horikoshi, S. Iida, M. Kajitani, S. Sato, N. Serpone: Org. Process Res. Dev., 12, 257 (2008).
- 40) S. Horikoshi, H. Abe, T. Sumi, K. Torigoe, H. Sakai, N. Serpone, M. Abe: *Nanoscale*, 3, 1697 (2011).
- 41) M. Tsuji, N. Miyamae, K. Matsumoto, S. Hikino, T. Tsuji: Chem. Lett., 34, 1518 (2005).
- 42) M. Tsuji, N. Miyamae, S. Lim, K. Kimura, X. Zhang, S. Hikino, M. Nishio: Cryst. Growth Des., 6, 1801 (2006).
- 43) X. Hu, J. C. Yu: Adv. Funct. Mater., 18, 880 (2008).
- 44) A. B. Corradi, F. Bondiolil, B. Focher, A. M. Ferrari, C. Grippo,
 E. Mariani, C. Villa: J. Am. Ceram. Soc., 88, 2639 (2005).
- 45) V. G. Pol, Y. Langzam, A. Zaban: Langmuir, 23, 11211 (2007).
- 46) H. Choi, Y. J. Kim, R. S. Varma, D. D. Dionysiou: *Chem. Mater.*, 18, 5377 (2006).
- 47) K. Ding, Z. Miao, Z. Liu, Z. Zhang, B. Han, G. An, S. Miao, Y. Xie: J. Am. Chem. Soc., 129, 6362 (2007).
- 48) M. Antonietti, D. Kuang, B. Smarsly, Y. Zhou: Angew. Chem. Int. Ed., 38, 4988 (2004).
- 49) A. Taubert, Z. Li: Dalton Trans., 7, 723 (2007).
- 50) H. Katsuki, A. Shiraishi, S. Komarneni, A. J. Moon, S. Toh, K. Kaneko: J. Ceram. Soc. Jpn., **112**, 384 (2004).
- 51) Y. He, H. -T. Lu, L. -M. Sai, W. -Y. Lai, Q. -L. Fan, L. -H. Wang, W. Huang: J. Phys. Chem. B, 110, 13370 (2006).
- 52) M. Tsuji, M. Hashimoto, T. Tsuji: Chem. Lett., 31, 1232 (2002).
- 53) E. K. Liu, P. W. Huang, Y. C. Chang, C. J. Ko, T. C. Chu: J. Cryst. Growth, 273, 439 (2005).
- 54) E. K. Liu, P. W. Huang, T. C. Chu, C. J. Ko: Mater. Lett., 59, 940 (2005).
- 55) Y. J. Zhu, X. L. Hu: Mater. Lett., 58, 1517 (2004).
- 56) S. Kundu, H. Liang: Langmuir, 24, 9668 (2008).
- 57) F. K. Liu, C. J. Ker, Y. C. Chang, F. H. Ko, T. C. Chu, B. T. Dai: J. Appl. Phys. Part 1, 42, 4152 (2003).
- 58) Y. J. Zhu, X. L. Hu: Chem. Lett., 32, 1140 (2003).
- 59) M. F-Garcia, A. M-Arias, J. C. Hanson, J. A. Rodriguez: *Chem. Rev.*, **103**, 4063 (2004).
- 60) S. Komarneni, D. Li, B. Newalkar, H. Katsuki, A. S. Bhalla: Langmuir, 18, 5959 (2002).

- 61) H. Zhu, C. Zhang, Y. Yin: J. Cryst. Growth, 270, 722 (2004).
- 62) Y. Zhao, J. J. Zhu, J. M. Hong, N. Bian, H. Y. Chen: *Eur. J. Inorg. Chem.*, **20**, 4072 (2004).
- 63) H. Wang, J. -Z. Xu, J. -J. Zhu, H. -Y. Chen: J. Cryst. Growth, 244, 88 (2002).
- 64) D. P. Volanti, M. O. Orlandi, J. Andres, E. Longo: Cryst. Eng. Comm., 12, 1696 (2010).
- 65) Y. Tao, F. H. Gong, H. P. Wu, G. L. Tao: *Mater. Chem. Phys.*, 112, 973 (2008).
- 66) K. Ding, Z. Miao, Z. Liu, Z. Zhang, B.Han, G. An, S. Miao, Y. Xie: J. Am. Chem. Soc., 129, 6362 (2007).
- 67) T. Suprabha, H. Roy, J. Thomas, K. Praveen Kumar, S. Mathew: Nanoscale Res. Lett., 4, 144 (2009).
- 68) A. B. Corradi, F. Bondioli, B. Focher, A. M. Ferrari, C. Grippo, E. Mariani, C. Villa: J. Am. Ceram. Soc., 88, 2639 (2005).
- 69) Y. Li, H. Li, R. Cao: J. Am. Ceram. Soc., 92, 2188 (2009).
- 70) T. Muraliganth, A. V. Murugan, A. Manthiram: Chem. Commun., 7360 (2009).
- 71) X. Hu, J. Yu: Chem. Asian J., 1, 605 (2006).
- 72) H. Hu, H. Yang, P. Huang, D. Cui, Y. Peng, J. Zhang, F. Lu, J. Lian, D. Shi: Chem. Commun., 46, 3866 (2010).
- 73) J. Huang, C. Xia, L. Cao, X. Zeng: Mater. Sci. Eng. B, 150 (3), 187 (2008).
- 74) C. R. Patra, A. Gedanken: New J. Chem., 28, 1060 (2004).
- 75) J. Jouhannaud, J. Rossignol, D. Stuerga: J. Solid State Chem., 181,

1439 (2008).

説

- 76) M. Zawadzki: J. Alloys Compd., 454, 347 (2008).
- 77) O. Palchik, J. J. Zhu, A. Gedanken: J. Mater. Chem., 10, 1251 (2000).
- 78) S. Anandan, J. J. Wu: Mater. Lett., 63, 2387 (2009).
- 79) D. S. Raj, T. Krishnakumar, R. Jayaprakash, N. Donato, M. Latino, G. Neri: Sci. Adv. Mater., 2, 432 (2010).
- 80) W. W. Wang: Mater. Chem. Phys., 108, 227 (2008).
- O. Palchik, R. Kerner, A. Gedanken, A. M. Weiss, M. A. Slifkin, V. Palchik: J. Mater. Chem., 11, 874 (2001).
- 82) Y. Wada, H. Kuramoto, J. Anand, T. Kitamura, T. Sakata, H. Mori, S. Yanagida: J. Mater. Chem., 11, 1936 (2001).
- 83) Q. Song, X. Ai, T. Topuria, P. M. Rice, F. H. Alharbi, A. Bagabas, M. Bahattab, J. D. Bass, H. -C. Kim, J. C. Scott, R. D. Miller: *Chem. Commun.*, 46, 4971 (2010).
- 84) X. -H. Liao, J. -J. Zhu, H. -Y. Chen: Mater. Sci. Eng. B, 85, 85 (2001).
- 85) T. Ding, J. -J. Zhu: Mater. Sci. Eng. B, 100, 307 (2003).
- 86) M. A. Sliem, A. Chemseddine, U. Bloeck, R. A. Fischer: Cryst. Eng. Comm., 13, 483 (2011).
- 87) R. He, X. -F. Qian, J. Yin, H. -A. Xi, L. -J. Bian, Z. -K. Zhu: Colloids Surf. A, 220, 151 (2003).
- 88) H. F. Qian, X. Qiu, L. Li, J. C. Ren: J. Phys. Chem. B, 110, 9034 (2006).
- 89) S. Horikoshi, N. Serpone: Microwave in Nanoparticle Synthesis-Fundamentals and Applications; Wiley-VCH Verlag: Weinheim, Germany, 2013 will be published.

Features of Nanoparticle Synthesis by Microwave Heating

Takuya SUMI* and Satoshi HORIKOSHI**,†

*Department of Chemistry, Graduate School of Science and Engineering, Tokyo University of Science, 2641 Yamazaki, Noda, Chiba 278-8510, Japan ** Department of Materials and Life Sciences, Faculty of Science and Technology, Sophia University, 7-1 Kioicho, Chiyoda, Tokyo 102-8554, Japan †Corresponding Author, E-mail: horikosi@sophia.ac.jp

(Received February 22, 2012; Accepted July 10, 2012)

Abstract

The number of the report concerning the nanoparticle synthesis using microwave heating is remarkably increasing lately. Since the high quality nanoparticles can be obtained by the simple operation compared with the conventional nanoparticle synthetic method, many researches intended for industrialization have been carried out (or proceeded, or on the move). In this review, various features and examples of the nanoparticle synthesis by microwave were summarized. Moreover, in order to clarify the feature of the microwave method, we also added general description of nanoparticles.

Key-words: Nanoparticle, Microwave, Particle size control, Particle shape control