<総説>

(受理:平成25年1月21日)

低温焼結・導電性ペースト材料への応用に向けた 銅ナノ粒子の保護剤フリー溶液合成 Surfactant Free-solution Synthesis of Copper Nanoparticles for Low Temperature Sintering and Conductive Paste

川崎 英也*・大洞 康嗣*・米澤 徹**・荒川 隆一*

Hideya KAWASAKI, Yasushi OBORA, Toru YONEZAWA and Ryuichi ARAKAWA

1. はじめに

「プリントッド・エレクトロニクス技術」とは、まるで新聞や雑誌を刷るように、印刷により大量に高速に電子部品や電子デバイスを製造する次世代の新技術であり、その対象となる製品は極めて幅広い。現在、主流となっているリソグラフィ技術とエッチング技術を用いて回路を形成する方法では、大規模なスパッタ装置や露光装置が必要となり、高コスト化が問題となる。また、配線に用いない金属部分を除去するためエッチングが必要となるが、この工程に用いる大量のエッチング剤による環境負荷も問題視されている。そのため電子機器の大幅なコストダウンができ、エッチングなどのウェットプロセスを使用しない環境配慮型プロセスで微細配線が実現可能なプリントッド・エレクトロニクス技術が注目を集めている。このプリントッド・エレクトロニクス技術が実現すれば、印刷技術を用いて連続的な電子デバイスの製造が可能となることから、電子デバイスのフレキシブル化や低コスト化、製造プロセスの低温化により省エネルギーを実現する環境対応技術として、薄膜ディスプレイ、電子ペーパー、有機 EL 照明などの製造プロセスに劇的な変革をもたらすものと期待されている。この新技術を開拓するためには、インクとなる有機・無機・金属のナノ材料、高精度に制御された印刷技術、更に新たなデバイス設計・製造概念が必要であり、広範囲で高度な基盤技術形成が求められる。

* 関西大学化学生命工学部

吹田市山手町3丁3番35号 〒564-8680

Department of Chemistry and Materials Engineering,
Faculty of Chemistry, Materials and Bioengineering,
Kansai University

3-3-35 Yamate-cho, Suita-shi, Osaka, 564-8680, Japan

** 北海道大学大学院工学研究院

北海道札幌市北区北13条西8丁目 〒060-8628

Division of Materials Science and Engineering, Faculty of
Engineering, Hokkaido UniversityKita 13, Nishi 8, Kita-ku, Sapporo, Hokkaido 060-8628,
Japan

川崎 英也

関西大学 化学生命工学部 化学・
物質工学科 准教授略歴: 平成10年 九州大学大学院理
学研究科博士後期課程修了,
博士(理学)。日本学術振興
会特別研究員, 九州大学 助
手, を経て, 現職。専門: 界面コロイド化学, 物理化学,
分析化学。趣味: 旅行, テーマパーク, 博物館
めぐり。

大洞 康嗣

関西大学 化学生命工学部 化学・
物質工学科 准教授略歴: 1969年静岡県生まれ。1995年
岐阜大学大学院博士後期課程
修了(博士(工学))。ノースウ
ェスタン大学博士研究員, 工
技院物質工学工業技術研究所
(現:産総研)研究員, 北海
道大学助手, 関西大学工学部
助教授を経て2007年より現職。専門: 触媒化学, 有機化学, 有機金
属化学

趣味: 温泉旅行。

米澤 徹

北海道大学大学院工学研究院 教授

略歴: 平成6年 東京大学大学院工
学系研究科博士課程修了, 博
士(工学)。日本学術振興会
特別研究員, 九州大学助手,
名古屋大学 准教授, 東京大
学准教授を経て, 現職。その
間, スイスローザンヌ連邦工
科大学, アメリカ ジョージ
タウン大学 研究員。

趣味: フランス語, スキー。

荒川 隆一

関西大学 化学生命工学部 化学・
物質工学科 教授略歴: 1951年生まれ。1976年大阪大
学大学院理学研究科博士課程
修了, 理学博士。現在, 関西
大学化学生命工学部 化学・
物質工学科 教授。専門は質
量分析化学で所属学会は日本
質量分析学会, 日本分析化学
会など2007年日本質量分析学
会 学会賞, 2009年日本分析
化学会 学会賞を受賞する。
2011-12年日本質量分析学会
会長。趣味: 街中の散歩, ちんちん電車に
乗ること。

ナノインク… ナノインクとは、金属ナノ粒子を溶剤に分散させたインク

図1 金属ナノインクにおける金属ナノ粒子の焼結過程

このプリントエレクトロニクス技術にとって、プリント配線板等の回路パターンを形成するためのキーマテリアルと言える材料が、“金属ナノインク”である。金属ナノインクとは、金属ナノ粒子を溶媒に分散したインクである。金属ナノインクを加熱すると溶媒が蒸発するとともに表面保護剤の分解が起こり、金属ナノ粒子の焼結、バルク体への成長へと続く（図1）。このとき、金属ナノ粒子がナノサイズになることで、金属の融点が低下しているため（銀の融点：バルク：961℃、ナノ粒子：150–300℃）、金属ナノ粒子の低温焼結が可能となる。そのため、従来の高温焼成型の導電ペーストでは困難であったフレキシブルな高分子基材への回路形成が、金属ナノインクを用いた印刷により可能となる。

現在、銀ナノ粒子を分散した銀ナノインクの研究開発が進んでいる。しかし、銀のコスト高が普及する上で大きな経済的障害となっている。加えて、配線幅および配線間スペースが狭くなるにつれ、マイグレーション現象（銀の酸化により配線は切断され、別のところにデポジションする）により、配線間の短絡が生じやすくなるという課題がある。そこで、導電性が高く銀よりマイグレーション現象が起こりにくく、かつ低コストである銅ナノ粒子が注目されている。しかし、次に示す課題から、プリント配線板等の回路パターンへ利用できる銅ナノインクの製造開発には、課題が多い。(1) ナノサイズ化した銅は、融点が降下するので焼結が容易になるが、バルク銅に比べてナノサイズ化した銅は、より酸化されやすい。この銅の酸化により導電性が低下する。(2) シングルナノサイズ（10 nm 以下）の銅ナノ粒子は、200℃以下での低温焼結が期待されるが、このシングルナノ銅の製造には、銅ナノ粒子表面と強く結合して銅ナノ粒子を安定化させる高分子保護剤や界面活性剤保護剤を添加していることが多い。しかし、低温焼結時、これら銅表面に強く結合した保護剤の加熱除去が困難な場合がある。

上記の中で金ナノ粒子や銀ナノ粒子と比べて、銅ナノ粒子で特に課題となるのが、銅の酸化である。銅の酸化は、

銅粒子の焼結温度の上昇と電気伝導性を低下させる点で好ましくない。銅の酸化を抑制するため（銅粒子表面と空気中との酸素との接触を最小限に抑制する）、銅ナノ粒子表面を有機・無機保護剤でコートする必要がある。そのような表面保護剤・保護膜として、カーボン系保護膜、界面活性剤・高分子系の有機保護膜、シリカ系コート膜、及び金属系（銀など）コート膜などがあげられる¹⁾。

このような中、著者らのグループは、塩基性エチレングリコールを溶媒と還元剤として用いるポリオール法をベースとしたシングルナノサイズの銅ナノ粒子の溶液合成法を見出した^{2a)}。その特徴は、約2 nm という極微小サイズで、かつナノ粒子間接合を妨害する有機保護剤（分散剤）を添加せずに、銅ナノ粒子を合成できることにある。加えて、本合成法で得られる銅ナノ粒子は酸化が抑制されており、150℃の低温加熱によって銅粒子間が金属接合をおこす。また最近、著者らのグループでは、ジメチルホルムアミド（DMF）を溶媒と還元剤として用いる DMF 還元法をベースとしたシングルナノサイズの銅ナノ粒子の溶液合成法も見出した^{2b)}。

本稿では、著者らのグループで研究開発を進めている、これらシングルナノサイズ（約2 nm）の銅ナノ粒子の製造法とその特徴を中心に述べる。

2. ポリオール法による金属ナノ粒子の合成

金属ナノ粒子の合成方法は、1) 気相法、2) 液相法、3) 固相法に大別される。固相法は大きな粒子を粉砕して微粒子をつくるが、粉砕ではサブミクロン（数百 nm）程度の大きさが限界といわれている。近年、液相法による銅ナノ粒子の合成法が活発に報告されている^{3~24)}。液相法の中でもポリオール法は、エチレングリコールなどの高沸点の多価アルコール中で金属イオンを還元して金属ナノ粒子を得る方法で、サイズの揃った金属ナノ粒子を大量に合成できるといわれている。ポリオール法を用いることで、金ナノ粒子、銀ナノ粒子、及び銅ナノ粒子だけでなく、白金、パラジウム、コバルト、鉄、ニッケルなど様々な金属において、金属ナノ粒子を合成できる。エチレングリコールを使用するポリオール法では、エチレングリコールが溶媒と還元剤の2つの働きをする。エチレングリコールを沸点近い温度で加熱すると、エチレングリコールが酸化され、アルデヒドが生成し、そのアルデヒドにより金属イオンが還元されると考えられている（式1, 2）。

(1) 式のエチレングリコールの酸化は、塩基の存在で促進されるといわれている。別の反応として、エチレングリコー

ルの酸化物として (3) 式に示すグリコールアルデヒドの生成が提案されている。このグリコールアルデヒドが、金属イオンを還元する。

通常、ポリオール法では、金属ナノ粒子のサイズ制御と分散安定性を保つために、ポリビリルピロリドン (PVP) などの高分子やセチルトリメチルアンモニウムブロマイド (CTAB) などの界面活性剤といった有機保護剤 (分散剤) が添加される。また、金属イオンと分散剤とのモル比を変えることにより、金属ナノ粒子のサイズや形態を変えることができる。特に、金属ナノ粒子のある結晶面と有機保護剤との間で、結晶面特異的な相互作用がある場合、結晶成長速度がナノ粒子表面の各結晶面で異なることによって、キューブ、ワイヤー、シート状などの異形状を有する金属ナノ粒子が得られる。

ポリオール法を銅ナノ粒子に適用する大きな利点として、銅の酸化抑制があげられる。Larcher らは、200℃のエチレングリコール (EG) 中で、種々の金属酸化物が金属に還元されるとき自由エネルギー変化 (ΔG_{red}) を見積もった²⁵⁾。 ΔG_{red} の値が負に大きいほど、金属酸化物が金属に還元されやすい、つまり酸化されにくいということになる。例えば、 Ag_2O の ΔG_{red} 値は、-270~-300 kcal/mol EG であり、EG を用いたポリオール法で銀ナノ粒子が生成しやすいことがわかる。他方、 CeO_2 の ΔG_{red} 値は、+270~+300 kcal/mol EG で、Ce ナノ粒子を、EG を用いたポリオール法で合成することは困難である。酸化銅 (I) の場合、 Cu_2O の ΔG_{red} 値は -70~-100 kcal/mol EG であり、EG を用いたポリオール法で生成した銅ナノ粒子は、酸化が抑制されることになる。表 1 に、ポリオール

法を用いた銅ナノ粒子の合成について報告例をまとめた。

3. 塩基ポリオール法によるシングルナノサイズの銅ナノ粒子の合成

我々はポリオールに塩基を添加した塩基ポリオール法とマイクロ波 (MW) 加熱を組み合わせることにより、シングルナノサイズの銅ナノ粒子が合成できることを報告した^{2a)}。本合成法では、保護剤を添加せずにシングルナノサイズ (約 2 nm) の銅ナノ粒子が合成できるのが特徴である (図 2)。以下にその合成の具体例を示す。

塩化銅 (II) と NaOH をそれぞれ EG に溶解して、38 mM 銅溶液と 0.5 M 水酸化ナトリウム溶液を調製し、それぞれ 2 mL ずつ混合する。この溶液を、MW を用いて 300 W, 185℃ で、0.5 h 加熱すると茶褐色の銅ナノ粒子分散液が得られる。銅ナノ粒子を EG から分離するために、1 M 塩酸を加えて pH 3-4 に調整し、続いてジエチルエー

図 2 塩基ポリオール法によるシングルナノサイズの銅ナノ粒子の合成

表 1 ポリオール法を用いた銅ナノ粒子の合成

溶媒	前駆体銅イオン	還元剤	有機保護剤	粒子サイズ	文献
EG+NaOH	CuCl_2	なし	なし	$2.3 \text{ nm} \pm 0.3 \text{ nm}$	Kawasaki et al. Ref.[2a] MW加熱
EG	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	PVP(K30)	10 nm	Zhu et al. Ref.[3] MW加熱
EG+NaOH	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	なし	なし	200 nm(cube)	Sun et al. Ref.[4] 2°C/minで加熱
DEG	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	PVP(Mw=40K)	40-60nm	Park et al. Ref.[5], [22]
1,2-propane diol (EG, DEG, TEG, or BG) +NaOH	Cu(II)X ($\text{X} = \text{OAc}^-, \text{SO}_4^{2-}, \text{Cl}^-$)	なし	なし	100 nm - 1 μm	Anžlvar et al. Ref.[6]
DEG	$\text{Cu(CH}_3\text{COO)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	アスコルビン酸	PVP(K30)	45-130nm	Blosi et al. Ref.[12] MW加熱
EG	$\text{Cu(CH}_3\text{COO)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	なし	PVP(Mw=10K)	$81 \pm 13 \text{ nm}$	Tsuiji et al. Ref.[14] Cu@Ag Core-Shell
DEG	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	PVP(K30)+CTAB	10 nm	Tang et al. Ref.[15]
EG+NaOH	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	NaBH_4	PVP(Mw=55K)	1.4 - 3.1 nm	Zhang, et al. Ref.[16]
EG+NaOH	CuO	なし	なし	0.5 - 1 μm	Fievet et al. Ref.[17]
DEG	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	PVP(Mw=10,29, 44K)	35, 45, 65 nm	Jeong et al. Ref.[18] 酸化膜:3.1, 2.5, 1.6 nm
EG	$\text{Cu(CH}_3\text{COO)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	なし	なし	30-50nm	Okram et al. Ref.[19]
1-heptanol+NaOH	$\text{Cu(CH}_3\text{COO)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	なし	oleylamine	10 nm	Huaman et al. Ref.[20]
EG+NaOH	Cu(II)X ($\text{X} = \text{OAc}^-, \text{SO}_4^{2-}, \text{Cl}^-$)	$\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, NaBH_4 , or $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	PVP (Mw = 10K, 40K 55K)	$5.0 \pm 0.5, 9.6 \pm 1.0, 13.7 \pm 1.8 \text{ nm}$	Engels et al. Ref.[21] $5.0 \pm 0.5, 9.6 \pm 1.0, 13.7 \pm 1.8 \text{ nm}$
EG+NaOH	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	なし	15 nm	Zhu et al. Ref.[23] MW加熱
EG	$\text{Cu(CH}_3\text{COO)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	なし	なし	100 - 120 nm	Zhao et al. Ref.[24] MW加熱

(ethylene glycol (EG), propyleneglycol (PG), diethylene glycol (DEG), tetraethylene glycol (TEG), and butylene glycol (BG))

図3 塩基ポリオール法により合成されたシングルナノサイズの銅ナノ粒子の
(a) TEM 像, (b) 高分解能 TEM 像と電子線回折像, (c) 粒径分布

テルでエーテル層に銅ナノ粒子を抽出する。但し、本抽出法は抽出効率が悪く、効率的な銅ナノ粒子の抽出・分離が、現在、課題となっている。次に、銅ナノ粒子を含むエーテル層をエバポレータにより濃縮し、銅ペーストを得る。この銅ペーストは、メタノール等のアルコール溶媒で高い再分散性を示し、メタノールで再分散させた TEM 画像では、直径 2.3 ± 0.25 nm のシングルナノサイズの銅ナノ粒子が観察された (図3)。高分解 TEM (HR-TEM) 像では、格子間隔 0.2 nm の銅 (111) 面が観察され、TEM による電子線回折像により、金属銅であることが確認された (図3)。更に、本合成法で得られた銅ナノ粒子の酸化状態を、XPS (X 線光電子分光) と赤外吸収スペクトル (FT-IR) により検討した。その結果、酸化銅に起因する試料ピークが観測されなかったことから、銅ナノ粒子の酸化は抑制されていることが支持された。

銅の表面酸化が進行すると、酸化銅の生成に伴い銅ナノ粒子分散液の色が変化する。本合成法で調製した銅ナノ粒子は、合成直後、1 週間後、3 週間後ともに、銅ナノ粒子の酸化に伴う紫外可視吸収 (UV-Vis) スペクトルに変化がなかった (色変化がない) ことから、酸化による経時変化も抑制されており、銅ナノ粒子の高い耐酸化性が示された (図4)。

マトリックス支援レーザー脱離イオン化質量分析 (MALDI-MS) により、銅ナノ粒子の表面分析を行った、その結果、ポリエチレングリコールのモノマー単位の分子量に相当する 44 Da 間隔のピーク群が、マスマスペクトルで観察されたことから、本方法で調製した銅ナノ粒子の表面は溶媒由来のポリエチレングリコールのオリゴマー (分子量 1500 程度) で被覆されていることが示唆された。こ

図4 銅ナノ粒子のエチレングリコール分散液の紫外可視吸収スペクトル。合成直後、1 週間後、3 週間後ともに、それぞれ3つのスペクトルが重なっており、銅ナノ粒子の酸化に伴うスペクトル変化がなかった。

焼成前

焼成後

図5 銅ナノ粒子の焼結 (減圧下で 150°C)

の銅ナノ粒子は、シングルナノサイズの特徴を生かして150℃程度の温度で低温焼結が起こることも観察された(図5)。

マイクロ波は物質を高速かつ直接加熱できる特徴から電子レンジに利用されているほか、最近では、有機化合物の合成などへの応用研究が盛んに行われている。マイクロ波加熱による金属ナノ粒子の本合成では、溶液を均一かつ急速に昇温させることができることから、反応系内全体で同時に多くの核を発生させることが可能となり(NaOHなどの塩基の存在も銅ナノ粒子の生成を促進する)、粒径が小さくサイズの揃った金属ナノ粒子が生成したものと考えられる。また、塩基性条件下、高温下でエチレングリコールから生成したと考えられるポリエチレングリコールによる保護膜、OH⁻イオン、及びEGが銅ナノ粒子表面に吸着し、マイクロ波加熱によって生成した銅ナノ粒子の核を安定化することで、そのシングルナノサイズの銅ナノ粒子と耐酸化性と分散安定性に寄与しているものと考えられる。

4. DMF還元法によるシングルナノサイズの銅ナノ粒子の液相合成

N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)は、高沸点(154℃)で、化学的/熱的安定性も高く、様々な物質を溶解するため、有機合成や無機合成のための反応溶媒として、用いられている。Liz-Marzánのグループをはじめとする多くのグループが、DMF還元法による金属ナノ粒子の合成を報告している²⁶⁾。DMF還元法による金属ナノ粒子の合成では、DMFが溶媒および還元剤として作用するのが特徴である。このDMF還元法による金属イオンの還元能は、100℃の以上の温度で急激に増大する。その還元反応として、以下の反応が提案されている。

DMFの酸化によって生じるカルバミン酸(Me₂NCOOH)は、不安定であるため、ジメチルアミン(CH₃)₂NHと二酸化炭素CO₂に分解する。ポリオール法と同様に、DMF還元法による金属ナノ粒子の合成においても、通常、金属ナノ粒子のサイズ制御と分散安定性を保つために、ポリビリルピロリドン(PVP)などの高分子やセチルトリメチルアンモニウムブロマイド(CTAB)などの界面活性剤といった分散剤が添加される²⁶⁾。

我々はDMF還元法により、分散剤の添加なしにシングルナノサイズの銅ナノ粒子が合成できることを見出した^{2b)}。本合成法は、DMF溶媒に塩化銅を加えて、オイルバス等で140℃にて銅イオンを加熱還元する方法である。本合成では、保護剤を添加せずにシングルナノサイズ(約2nm)の銅ナノ粒子が合成できるのが特徴である。なお、塩化銅

図6 DMF還元法により合成されたシングルナノサイズの銅ナノ粒子のTEM像(左)とDLSによる粒径分布(右)。スケールバー:2nm

を添加する際は、DMF溶媒を予め140℃に加熱しておくことが重要である。以下にその合成の具体例を示す。

DMF溶媒を予め140℃に加熱しておく。塩化銅(II)を0.1 mMとなるように加熱したDMF溶媒に加えて、8時間加熱する。その後、減圧乾燥でDMF溶媒を除去したものをメタノールで再分散させたもののTEM画像では、直径約2 nmの銅ナノ粒子が観察された。また、HR-TEM像では、格子間隔0.2 nmの銅(111)面が観察され金属銅であることが確認された(図6)。動的光散乱測定(DLS)により、平均粒径は、約2-3 nmとTEM像との結果と一致した。現在、この銅ナノ粒子は、ウルマンカップリング反応において、高い触媒活性を示すことが見出されている^{2b)}。しかし、本合成法は1 mM以下の希薄な銅イオン濃度でしか銅ナノ粒子が合成できない(1 mM以上だと大部分が沈殿する)。つまり、希薄な銅イオン濃度が、シングルナノサイズの銅粒子の生成条件として重要である。そのため、銅ナノ粒子が大量に必要とされる銅ナノインクへの応用は実現しておらず、今後の課題となっている。

5. まとめ

本報では、分散剤を添加せずに合成されるシングルナノサイズの銅ナノ粒子の合成法について、塩基ポリオール法とDMF還元法を中心に紹介した。分散剤添加フリーでシングルナノサイズの銅ナノ粒子ということに焦点を当てたため、本報では、高分子、カルボン酸やアミンを保護剤や溶媒に用いた他の優れた銅ナノ粒子の合成法は紹介しなかった。塩基ポリオール法に基づく本合成法では、約2 nmというシングルナノサイズでありながら、銅ナノ粒子は酸化が抑制されており、150℃の低温加熱によって銅粒子間が金属接合をおこす特徴を有している。DMF還元法で合成される約2 nmの銅ナノ粒子では、DMF溶媒の沸点がエチレングリコールに比べると低いことから、溶媒除去が比較的容易である。但し、現時点では、塩基ポリオール法とDMF還元法で得られるシングルナノサイズの銅ナノ粒子の大量合成は実現していない。そのため今後は、本合成法のスケールアップに向けた最適化を行うことが重要な課題となっている。また、ナノインク材料として適用していく

場合の条件設定として、溶媒、分散・粘度調製剤等の検討、最適焼成温度、焼結後の抵抗値の評価などを行う必要がある。このような事項を検討し、シングルナノサイズの銅ナノ粒子の大量合成を実現すべく銅ナノインクの実用化を視野に入れた研究を進めている。

分散剤添加フリーで合成される金属ナノ粒子は、その特徴を生かし、電子材料だけでなく、合成触媒、電極触媒、金属ナノ粒子を用いた高感度センシングなど他の分野での応用のも期待される²⁷⁾。

謝辞

本文は、株式会社 AndTech 出版「導電性ペースト／インク」の内容を改変したものです。AndTech 青木様に感謝いたします。

参考文献

- 1) S. Magdassi, M. Grouchko, A. Kamysny, *Materials*, **3**, 4626 (2010).
- 2) a) H. Kawasaki, Y. Kosaka, Y. Myoujin, T. Narushima, T. Yonezawa, R. Arakawa, *Chem. Commun.*, **47**, 7740 (2011). b) Y. Isomura, T. Narushima, H. Kawasaki, Y. Yonezawa, Y. Obora, *Chem. Commun.*, **48**, 3784 (2012).
- 3) H. T. Zhu, C. Y. Zhang, Y. S. Yin, *J. Cryst. Growth*, **270**, 722 (2004).
- 4) J. Sun, Y. Jing, Y. Jia, M. Tillard, C. Belin, *Mater. Lett.*, **59**, 3933 (2005).
- 5) B. K. Park, S. Jeong, D. Kim, J. Moon, S. Lim, J. S. Kim, *J. Colloid Interface Sci.*, **311**, 417 (2007).
- 6) A. Anžlvar, Z. C. Orel, M. Žigon, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **27**, 987 (2007).
- 7) T. Yonezawa, N. Nishida, A. Hyono, *Chem. Lett.*, **39**, 548 (2010).
- 8) P. Huang, J. Lin, Z. Li, H. Hu, K. Wang, G. Gao, R. He, D. Cui, *Chem. Commun.*, **46**, 4800 (2010).
- 9) Y. Wang and T. Asefa, *Langmuir*, **26**, 7469 (2010).
- 10) K. P. Rice, E. J. Walker Jr., M. P. Stoykovich, A. E. Saunders, *J. Phys. Chem. C*, **115**, 1793 (2011).
- 11) K. J. Carroll, J. U. Reveles, M. D. Schultz, S. N. Khanna, E. E. Carpenter, *J. Phys. Chem. C*, **115**, 2656 (2011).
- 12) M. Blosi, S. Albonetti, M. Dondi, C. Martelli, G. Baldi, *J. Nanopart. Res.*, **13**, 127 (2011).
- 13) M. Tsuji, M. Hashimoto, Y. Nishizawa, M. Kubokawa, T. Tsuji, *Chem. Eur. J.*, **11**, 440 (2005).
- 14) M. Tsuji, S. Hikino, Y. Sano, M. Horigome, *Chem. Lett.*, **38**, 518 (2009).
- 15) X. F. Tang, Z. G. Yang, W. J. Wang, *Colloids Surf. A*, **360**, 99 (2010).
- 16) H. X. Zhang, U. Siegert, R. Liu, W. B. Cai, *Nanoscale Res. Lett.*, **4**, 705 (2009).
- 17) F. Fievet, F. Fievet-Vincent, J. P. Lagier, B. Dumont, M. Figlarz, *J. Mater. Chem.*, **3**, 627 (1993).
- 18) S. Jeong, K. Woo, D. Kim, S. Lim, J. S. Kim, H. Shin, Y. Xia, J. Moon, *Adv. Funct. Mater.*, **18**, 679 (2008).
- 19) G. S. Okram, N. Kaurav, *J. Appl. Phys.*, **110**, 023713 (2011).
- 20) J. L. C. Huaman, K. Sato, S. Kurita, T. Matsumoto, B. Jeyadevan, *J. Mater. Chem.*, **21**, 7062 (2011).
- 21) V. Engels, F. Benaskar, D. A. Jefferson, B. F. G. Johnson, A. E. H. Wheatley, *Dalton Transactions*, **39**, 6496 (2010).
- 22) B. Park, D. Kim, S. Jeong, J. Moon, J. S. Kim, *Thin Solid Films*, **515**, 7706 (2007).
- 23) H. Zhu, C. Zhang, Y. Yin, *Nanotechnology*, **16**, 3079 (2005).
- 24) Y. Zhao, J. J. Zhu, J. M. Hong, N. Bian, H. Y. Chen, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 4072 (2004).
- 25) D. Larcher, R. Patrice, *Journal of Solid State Chemistry*, **154**, 405 (2000).
- 26) I. Pastoriza-Santos, L. M. Liz-Marzán, *Adv. Funct. Mater.*, **19**, 679–688 (2009).
- 27) H. Kawasaki, *Nanotechnol. Rev.*, DOI 10.1515/ntrev-2012-0079.