

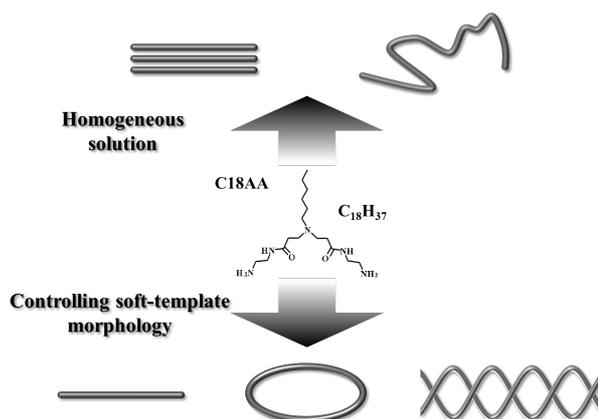
Accounts of Materials & Surface Research

Noble Metal Ultrathin Nanowires Synthesized by A Long-Chain Amidoamine Derivative

Muneharu Minakawa, Takeshi Kawai*

Department of Industrial Chemistry, Tokyo University of Science
1-3 Kagurazaka, Shinjuku, Tokyo 162-8601, Japan
kawai@ci.tus.ac.jp

Precise morphological control of metal nanocrystals is a major issue in the fabrication of nanoscale materials because morphology is one of the key features to tune their physicochemical characteristics such as catalytic activity and optical properties. Several researchers have focused on this control in the field of nanomaterials and have established fabrication methods for various shape-controlled metal nanocrystals. Among these metal nanocrystals, one-dimensional (1D) ultrathin metal nanowires with diameter below the critical value for quantization (~a few nanometers) are widely regarded as an emerging 1D nanomaterial and have attracted significant attention due to their unique optical, electrical and mechanical properties. In this account paper, we demonstrate a water-soluble long-chain amidoamine derivative (C18AA) can be served for preparing ultrathin Au nanowires in water and Pd nanowires in toluene. Further, rational templates of C18AA molecular assemblies give rise to shape-controlled noble metal nanowires, such as Pd nanoring and chiral-controlled double helical Au nanowires.



Keyword: Noble Metal Nanowires, Wet Chemical Method, Soft-Template, Chiral Nano-Object

Takeshi Kawai received his Ph.D. in Chemistry in 1990 from Kyoto University. From 1990 to 1999, he worked as an assistant professor at the Department of Industrial Chemistry at the Tokyo University of Science. In 1999, he was a visiting researcher in the laboratory of Prof. Paul Davies at Cambridge University. Since 2004, he has been a professor at Tokyo University of Science. His current research interests are to investigate stimuli-responsive soft materials, UV nanofabrication of colloid particles, and shape-controlled metallic nanomaterials.



Muneharu Minakawa is now a Ph.D candidate at Department of Industrial Chemistry, Tokyo University of Science under the supervisor of Prof. Takeshi Kawai. His research interest is the fabrication of metallic chiral nanocrystals using soft-templates.



長鎖アミドアミン誘導体による極細貴金属ナノワイヤー合成

皆川宗晴・河合武司

東京理科大学工学部工業化学科

1. はじめに

貴金属ナノ結晶の触媒能や光学特性などの物理化学的特性は形態に大きく依存するため、形態を精密に制御できる手法の開拓はナノ材料分野の重要なトピックスである。これまでにナノ材料研究者の目覚ましい活躍によってロッド状、 dendritic 状あるいはプレート状などの貴金属ナノ結晶の作製法が確立されてきた[1]。最近、特徴的な光学的、電気的および機械的な特性を持つ直径数 nm の極細貴金属ナノワイヤーが新規な1次元ナノ材料として脚光を浴びている。直径数 nm は粒子では通常ナノ粒子とは物理化学的特性が大きく異なるクラスターサイズに相当し、ナノワイヤーの特性も直径数 nm 以下とそれ以上では大きく異なる。例えば、極細金ナノワイヤー (AuNWs) のプラズモン吸収は約 20 μm を中心に非常に幅広く、可視領域のそれは弱い。この光学特性と高い柔軟性を活かしてフレキシブルな透明導電性薄膜材料が作製されている[2-4]。また AuNWs は互いに平行配列した2次元組織体を形成し、表面増強ラマンの有用なプラットフォームとして活用できる[5]。

貴金属ナノワイヤーの作製法はリソグラフィーに代表される物理的なアプローチと化学的なアプローチとに大別されることはよく知られているが、さらに後者の湿式化学法は溶液系と分子集合体のテンプレート系とに分けられる。溶液系では、貴金属前駆体を特定の結晶面に吸着能を持つ保護剤の溶液中で還元してナノワイヤーを合成する。この成長過程では保護剤の特異的な吸着能以外にも、保護剤同士の分子間相互作用も重要な役割を果たすことが多い。このことは、AuNWs の最初の合成例であるオレイルアミンを保護剤に用いた研究でも示唆されている[6-8]。

溶液系ではナノワイヤー成長はオレイルアミンなどの保護剤に委ねられており、ナノワイヤー

形状を制御することは困難である。しかしテンプレート法ではナノワイヤーを特定の官能基に沿わせて成長させるため、その官能基の配置をテンプレート表面にデザインできればナノワイヤー形状は自在に制御可能となる。

本稿では、溶液系とテンプレート系による極細貴金属ナノワイヤー合成についての我々の研究例を紹介する[9-22]。我々が用いた保護剤は、末端に金に対して選択的な吸着能を持つ長鎖アミドアミン誘導体 (C18AA; **Figure 1**) である。また C18AA は親水基部分に水素結合ネットワークが形成できるアミド基を有しているため、1次元あるいは2次元の分子集合体を形成する[16,18,22]。したがって、C18AA は貴金属への特異的な吸着能と分子配列能とを兼ね備えた保護剤として機能し、溶液系で貴金属ナノワイヤーが合成できることを紹介する。また C18AA がトルエンなどの有機溶剤中で層状の分子集合体を形成し、貴金属ナノワイヤーのテンプレートとして機能することや C18AA の分子集合体の形状によって貴金属ナノワイヤーの立体構造が制御できることについても概説する[11, 19-21]。

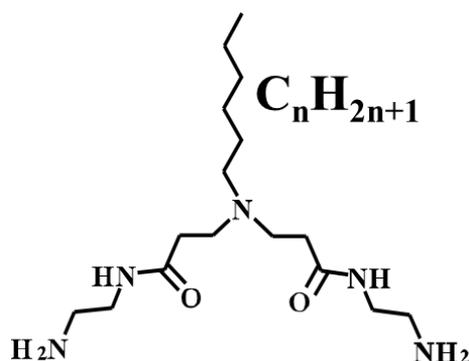


Figure 1. Molecular structure of long-chain amidoamine derivatives. C18AA ($n=18$), C16AA ($n=16$), C14AA ($n=14$) and C12AA ($n=12$).

2. 溶液中の貴金属ナノワイヤー合成

2.1 C18AA 水溶液中での極細金ナノワイヤー合成

C18AA 水溶液中で塩化金酸を還元させると、金の(111)面が優先的に成長した板状あるいは2次元のデンドリマー状の金ナノ結晶 (Figure 2a, b) が生成する[13]。これは C18AA が金の(111)面より(100)面や(110)面に強く吸着することと、金表面に吸着したC18AAが水素結合ネットワークにより平坦な層状構造を形成することによる (Figure 2c)。なお、金ナノ結晶は水に分散していることから C18AA 吸着膜は2分子構造である。板状以外の金ナノ結晶を生成させるためには、C18AA の分子間相互作用を弱め、金ナノ結晶上での2分子膜形成を阻害すればよいと考えた。そこで C18AA の疎水基同士の相互作用を有機溶剤の可溶化によって減少させて金ナノ結晶の形態制御を試みた[22]。その結果、トルエンの可溶化によって金ナノ結晶の形態は予想通り変化し、可溶化量の多い領域では直径 1.7 nm 程度の極細の AuNWs が生成した (Figure 2d)。高分解能 TEM 像 (Figure 2e) および生成物の反応時間変化から、AuNWs は金の(111)面が選択的に成長していることやその成長機構が oriented attachment growth mechanism であることが明らかとなった。さらに AuNWs の長さは 1 ミクロン以下であったが、塩素を含む電解質の添加で数ミクロン以上となることもわかった。

ここで、C18AA 水溶液系で得られた AuNWs の形状・構造および生成機構はオレイルアミンの有機溶媒系で合成した AuNWs とほぼ同じであったが、AuNWs のバンドル構造は大きく異なった[6-8]。すなわち、溶液に分散した AuNWs のバンドル構造はオレイルアミン系ではヘキサゴナル配列であるのに対して、C18AA 系では平行配列であった。これは保護剤を介した AuNWs 間の相互作用が異なるためであるが、C18AA が平面構造を形成しやすいことが影響したと思われる。なお、平行配列が TEM メッシュ上での乾燥プロセスなどの効果でないことは cryoTEM の *in situ* 観察から確認している。

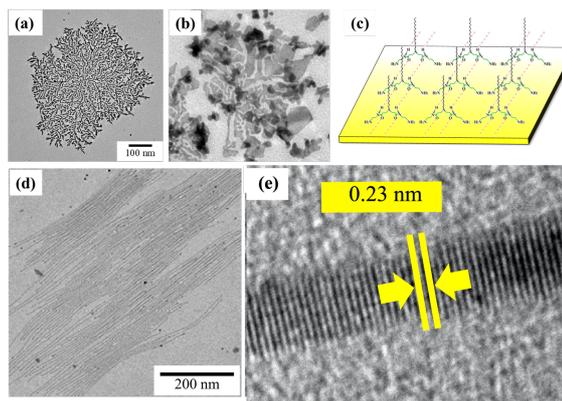


Figure 2. TEM images of two-dimensional (a) a dendritic Au nanoplate and (b) Au nanosheets. (c) Schematic illustration of the proposed structure of C18AA adsorbed on Au nanosheets. (d) TEM and (e) HR-TEM images of AuNWs.

2.2 有機溶媒中での Pd ナノワイヤー合成

次に C18AA の有機溶媒系での貴金属ナノワイヤーの合成例を紹介する。C18AA のトルエン相に K_2PdCl_4 をテトラオクチルアンモニウムブロミド (TOAB) で移した後、 $NaBH_4$ で Pd イオンを還元すると、Figure 3a, b に示すような網目状の Pd ナノワイヤー (PdNWs) が得られた[17]。またナノ粒子など副生成物はほとんど観察されなかった。同様の方法で、ニッケルとの合金ナノワイヤー (Pd-NiNWs) や白金ナノワイヤー (PtNWs) も容易に作製することができる。C18AA のトルエン溶液中には網目状の水相チャンネルが形成されていたことから、このチャンネルに沿ってナノワイヤーが成長したと予想される。いずれの網目状ナノワイヤーも多結晶構造で直径 3.5 nm であったことから、本系では貴金属表面の C18AA 吸着層がナノワイヤー成長の原動力ではないと考えた。

多結晶の結晶粒界は高い触媒能を発揮することが知られている (Figure 3c, d)。実際、ニトロフェノールの水素化触媒能を Pd と Pd-Ni 合金で調べたところ、ナノワイヤー系の触媒活性はナノ粒子系より 1.5~4 倍高く、Pd-NiNWs のそれは Pd ナノ粒子より 10 倍以上高活性であることが明らかとなった。

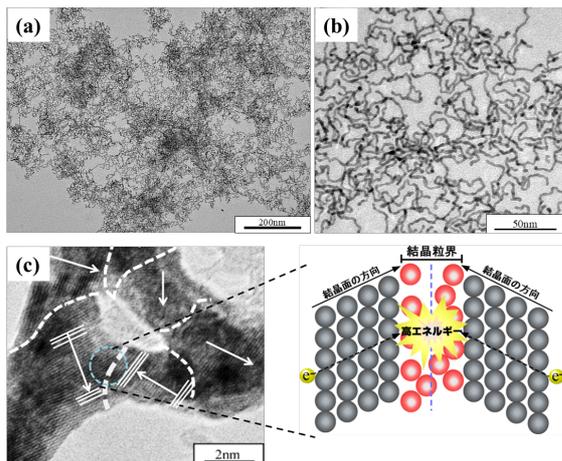


Figure 3. (a, b) TEM images of PdNWs and (c) HR-TEM image of PdNWs and schematic of the boundary structure of polycrystalline PdNWs.

3. テンプレート法

3.1 C18AA トルエンゲル中での極細 AuNWs 合成

C18AAはトルエンなどの有機溶媒中ではアミド基の分子間水素結合およびアルキル鎖同士の間水素相互作用によってラメラ構造の分子集合体 (Figure 4a) を形成し、低温でゲル、高温でゾルとなる低分子オルガノゲル化剤として働く [11]。分子集合体表面には金への選択的な吸着能を持つアミノ基が規則的に配列していることから、AuNWs のテンプレートとして機能することが期待される (Figure 4b)。

C18AAのトルエンゲルに塩化金酸を溶解させて 55°C に加温した後、油溶性の還元剤を加えて 8 時間静置すると、Figure 2d と同様の長さが数 μm の極細 AuNWs が得られた。また高分解能 TEM 像から AuNWs は金の(111)面が選択的に成長しており、金の(111)への C18AA の吸着能が低いこととよく一致した。ここで、トルエンに分散した AuNWs を水相と接触させると AuNWs は形態を維持したまま水相に移動させることもできた。水相に分散した AuNWs を利用することにより、ニューロン形状の金ナノ構造体 (Figure 5) やシリカで被覆した AuNWs (Figure 6c) を作製することもできる。なお、直径が 2 nm 以下の AuNWs は電子線照射に弱く電子顕微鏡観察中に断線しやすく (Figure 6a, b)、耐熱性や耐酸性・塩基性も低い、シリカ被覆 AuNWs はそれ

らに対して高い耐性を持つ (Figure 6c, d)。

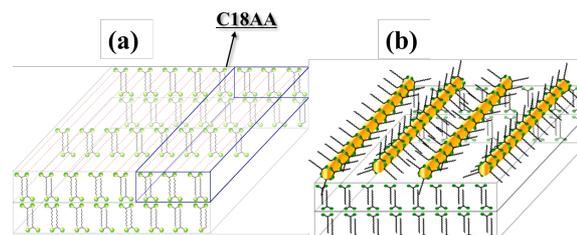


Figure 4. (a) Lamellar structure of C18AA in toluene gel and (b) schematic of the proposed growth mechanism of AuNWs.

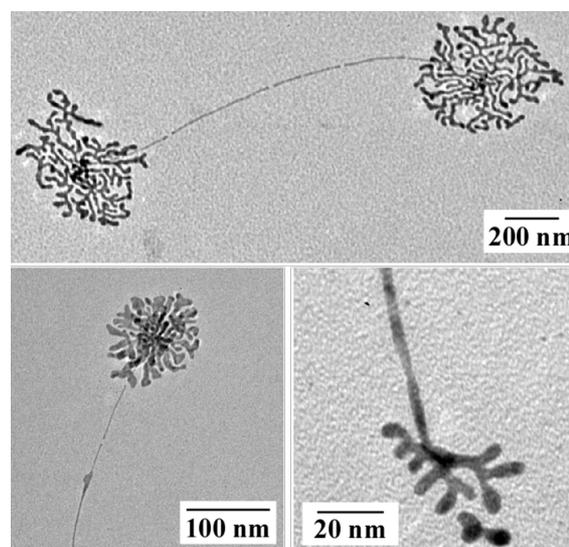


Figure 5. TEM images of neuron-shaped Au nanocrystals.

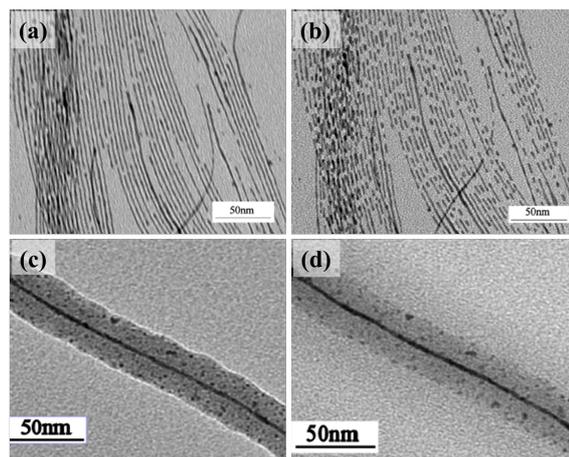


Figure 6. TEM images of (a, b) AuNWs and (c, d) silica-coated AuNWs after irradiation of TEM electron beam for (a, c) 0, (b) 1 min and (d) 10 min.

3.2 C18AA 誘導体による極細金ナノワイヤー合成

C18AA トルエン中での AuNWs 合成は 55°C に加温して行ったが、これはテンプレート以外にトルエンに溶けている C18AA も重要な役割を果たしているためである。つまり、AuNWs を合成するためには、Figure 4b に示すように溶液側への成長を抑制する必要がある。したがって、トルエン中での C18AA の溶解量が低い温度領域では AuNWs が合成できなかった。そこで、トルエン中でのテンプレート形成(ゲル化)と溶解度の向上をバランスさせれば、室温でも AuNWs が合成できると考えて炭素鎖長の異なる C18AA 誘導体で検討した[14]。その結果、C12AA や C14AA を用いると室温で AuNWs が合成できることがわかった (Table 1)。さらに、C18AA で被覆された AuNWs は互いに平行配列することを述べたが、炭素鎖長の異なる誘導体系でも同様の配列が得られ、AuNWs の平行配列間隔を鎖長によって 2.13(C12AA), 2.29 (C14AA), 2.49 (C16AA) および 2.65 nm (C18AA) とオングストロームの精度で制御できることも明らかとした。

Table 1. Summary of AuNWs products as a function of temperature. The contents of AuNWs is (○) high, (△) low, and (×) none.

	25°C	40°C	55°C	70°C	85°C
C12AA	○	○	△	×	×
C14AA	△	○	○	△	×
C16AA	×	△	○	△	×
C18AA	×	△	○	○	×

3.3 ナノリングの合成

これまで主に直線状ナノワイヤーについて述べてきたが、ナノワイヤーの次のチャレンジな課題はナノワイヤーの空間的な構造制御である。例えば、直線状のものを合成した後に極細ナノワイヤーの柔軟性を活かして望みの3次元構造を構築する方法があり、既にネックレス状やとぐろ状の AuNWs が報告されている[23–25]。しかしながら、最初からそれらの3次元構造を狙ったわけではなく、偶然の産物である。すなわち、直線状ナノワイヤーの表面修飾によ

って望みの 3 次元構造を構築する方法はまだ開発されていない。その大きな障害は、先にも述べた通り直径 2 nm 以下のナノワイヤーは安定性が低く表面修飾が困難なこと、一方、直径が 3 nm 以上では表面修飾の耐性は増すが、柔軟性が低下することである。そこで我々はナノワイヤーの 3 次元構造制御のアプローチとして分子集合体のテンプレート形状制御に着目した。

まず、最も単純なナノリング作製を目指した。既報の金属ナノリングは主に2つの方法で作製されてきた。一つはイオンビームリソグラフや電子線リソグラフなどの先端的なナノテクノロジーによる方法である[26,27]。その特徴は望みの直径・厚みのナノリングが作製できることであるが、基本的には2次元の作製法で生産性が低い。もう一つは2次元基板上に並べた無機粒子などをテンプレートに利用する方法もあるが、やはり生産性は高くない。さらに両方法ともにナノリングの線幅は 10 nm 以上であり、数 nm の精度でのナノリング作製例はほとんどない。

C18AA の層状分子集合体では直線状ナノワイヤーが合成できたので、円柱、球状あるいは円錐状の C18AA 分子集合体を鋳型に利用することをナノリングの合成戦略とした。そこで、C18AA は水溶液中で紐状ミセル様の分子集合体を形成することから、有機溶剤や電解質の添加などによって円柱状の分子集合体の形成を試みた。その結果、所定濃度の C18AA 水溶液にトルエンと K_2PdCl_4 を加えるとスピンドル状の分子集合体 (Figure 7a) を形成することを見出した[20]。Figure 7a ではタングステン酸で染色しているため、分子集合体の黒い部分が親水基、薄い部分が炭素鎖であり、その周期間隔 d は 3.5 nm であった。この間隔がトルエン中で形成する層状分子集合体の厚み 3.7 nm とほぼ一致したことから、スピンドル状の分子集合体は指組み構造であることがわかった。

スピンドル状分子集合体系で Pd イオンを還元させると、ナノ粒子が分子集合体上でリング状に繋がることによって、太さが約 3.5 nm の多結晶な Pd ナノリングが生成した (Figure 7b, c)。ナノリング生成過程での C18AA の状態変化につ

いては未解決であるが、分子集合体の周期間隔 d は反応前の 3.5 nm から、リング状粒子配列の 4.8 nm、ナノリング生成後の 6.1 nm と増大することがわかった。またナノリングの電子顕微鏡トモグラフィ観察からリング内部は C18AA の分子集合体のみであることも明らかとなった。

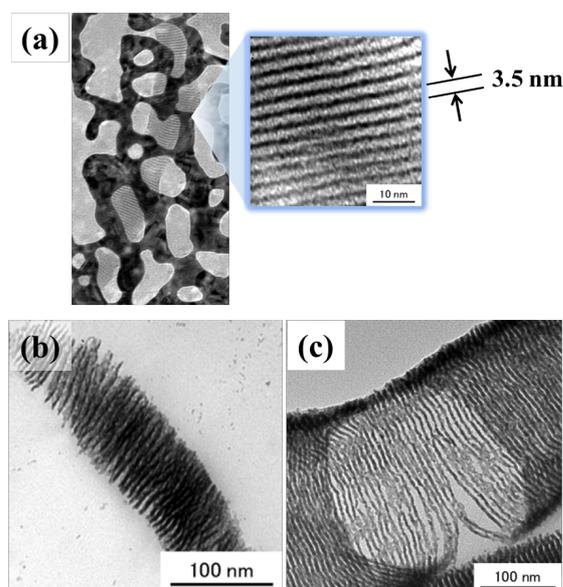


Figure 7. TEM image of a stained molecular assembly of C18AA. (b, c) TEM images of Pd nanorings.

3.4 らせん状金ナノワイヤーの合成

キラルな金属ナノ構造体は負の屈折率に代表されるメタマテリアル特性やキラルプラズモンによる高い光学活性を発現することなどから注目されている[28,29]。キラルな金属ナノ構造体は主にナノテクノロジーに代表される物理的なプロセスで作製されている。例えば、基板を回転させながら、金を斜めから堆積させることによってらせん状の金ナノ構造体を作製されている[30]。このらせんの右巻きと左巻きは基板の回転方向によって制御でき、プラズモンに由来する円偏光二色性(CD)シグナルも反転させることができる。しかしながら、ナノリング作製のところでも述べたように、先端ナノテクノロジーを駆使しても直径数 nm のキラルなナノワイヤーを作製するのは困難である。

キラルな金属ナノ構造体作製の別アプローチとしては、キラルな両親媒性化合物の分子集合体や DNA などをテンプレートに利用する方法

が考えられる。これまでに DNA などのテンプレートに球状の金属ナノ粒子をらせん状に配列させて、金属ナノ粒子のプラズモンに由来する強い CD シグナルを発現させることには成功している[31-34]。しかし、キラル形状の金属ナノ構造体の作製例はほとんどない。これは既報のキラルテンプレートには静電相互作用部位などの金属粒子を吸着させる官能基は備わっているが、吸着した金属粒子の異方成長を促す官能基が備わっていないためである。すなわちキラルテンプレートに金属粒子を保持する機能と金属の異方成長を促す機能の両方が必要である。

そこで貴金属の異方成長機能がある C18AA にキラル特性を導入すれば、キラルな貴金属ナノワイヤーが作製できると考えた。しかし、両機能を持つ両親媒性化合物あるいは C18AA の誘導体を設計し、それを合成することは非常にチャレンジングな課題である。そこで C18AA には金属の異方成長機能を、別のキラル分子にテンプレート形状のキラル化機能を担わせる役割分担戦略を試すこととした[19,21,35]。

オルガノゲル化剤の D-12-ヒドロキシステアリン酸(HSA)はリボン状の分子集合体を形成すること、また HSA 末端のカルボキシル基と C18AA 末端のアミノ基とはイオン結合することから、C18AA と HSA を用いてキラル形状のテンプレート作製を試みた。その結果、塩化リチウムの添加によって Figure 8a に示すような半透明なハイドロゲルが得られ、SEM 像(Figure 8b)から右巻きのらせん状ナノファイバーが生成していることが明らかとなった。このハイドロゲルは可逆的に高温で溶液、室温でゲルとなった。ここで興味深いことは水に不溶なオルガノゲル(HSA)と水に可溶性なオルガノゲル(C18AA)からハイドロゲルが形成できたことである。またリチウムイオンを加えないと C18AA と HSA の多層膜からなる板状結晶(Figure 8c)が生成し、ナノファイバー形成にはリチウムイオンの添加が不可欠であった。これは、Li イオンが HSA のカルボキシル基に結合し、HSA と C18AA の多層化を阻害するためであると推測している。らせん状ナノファイバーはピッチが ~ 170 nm、幅が ~ 22

nm、厚みが~12 nm であること、C18AA と HSA のモル比が 1:4 であることから、ナノファイバーは C18AA の 2 層膜が HSA の 2 層膜にサンドウィッチされた構造と推察した (Figure 9)。なお C18AA と HSA の混合比を変えても同じ構造・組成のナノファイバーが生成する。

ナノファイバーの両側には C18AA が露出しているため、この面に沿って AuNWs を成長させれば二重らせん状の AuNWs が作製できる (Figure 9)。そこで、C18AA と HSA の水ゲル中に HAuCl_4 と還元剤のアスコルビン酸を加えて一晩静置させたところ、期待通りの 2 重らせん状の AuNWs が生成した (Figure 8d)。ナノファイバーとらせん状 AuNWs のピッチと幅がほぼ一致したことから、AuNWs はテンプレート上で生成したことが確認できた。また AuNWs のらせん方向も右巻きであり、ナノファイバーのそれと一致した。さらに HSA のキラリティーを D 体から L 体に変えたところ、ナノファイバーおよび AuNWs のらせん方向が左巻きに反転した。すなわち、HSA のキラリティーによって 2 重らせん AuNWs のらせん方向が制御できることが明らかとなった。さらに両者の AuNWs の CD スペクトルを測定したところ、両者で反転した CD シグナル (Figure 10) が得られることもわかった。

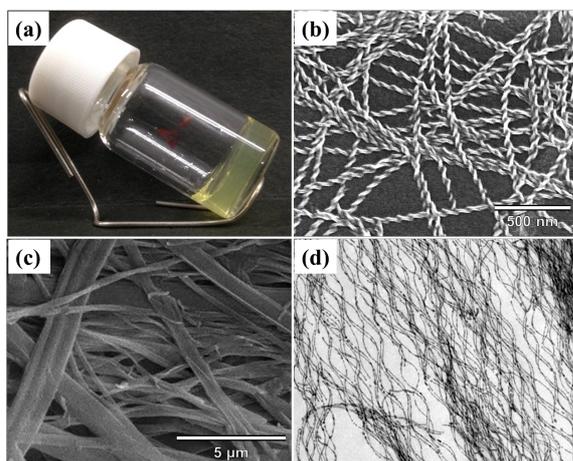


Figure 8. (a) Photographic image of a hydrogel made of C18AA and HSA. SEM images of products prepared D-HSA and C18AA (b) with and (c) without LiCl. (d) TEM image of double-helical AuNWs.

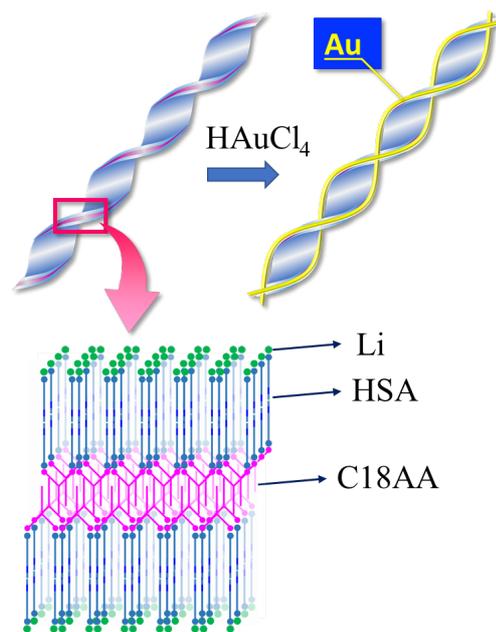


Figure 9. Illustrating the twisted nanofiber as soft-template and proposed supramolecular structure of a twisted nanofiber.

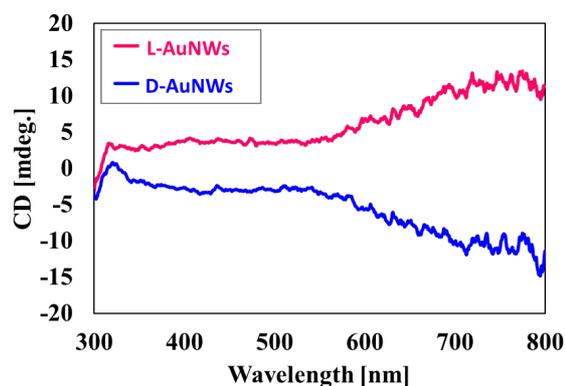


Figure 10. CD spectra of dispersion of right-handed (blue) and left-handed (red) double-helical AuNWs.

3. まとめ

極細の貴金属ナノワイヤー合成の筆者らの取り組みについてまとめた。1種類の両親媒性化合物ではあるが、その利用法を変えるだけで様々なナノワイヤーが合成できることがお伝えできたなら幸いである。今後は、湿式化学法によるナノワイヤーの複雑な立体構造制御、特にキラル構造制御などの課題に挑んでいきたい。

参考文献

- 1) R. Takahara, T. Tsukuda, *Chem. Lett.*, **2019**, *48*, 906-915.
- 2) R. Takahata, S. Yamazoe, K. Koyasu, T. Tsukuda, *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, *136*, 8489-8491
- 3) A. Sanchez-Iglesias, B. Rivas-Murias, M. Grzelczak, J. Perez-Juste, L. M. Liz-Marzan, F. Rivadulla, M. A. Correa-Duarte, *Nano Lett.*, **2012**, *12*, 6066-6070.
- 4) Y. Chen, Z. Ouyang, M. Gu, W. Cheng, *Adv. Mater.*, **2013**, *25*, 80-85
- 5) H. Feng, Y. Yang, Y. You, G. Li, J. Guo, T. Yu, Z. Shen, T. Wu, B. Xing, *Chem. Commun.*, **2009**, *21*, 1984-1986.
- 6) X. Lu, M.S. Yavuz, H.-Y. Tuan, B.A. Korgel, Y. Xia, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 8900-8901.
- 7) Z. Huo, C.-k. Tsung, W. Huang, X. Zhang, P. Yang, *Nano Lett.*, **2008**, *8*, 2041-2044.
- 8) A. Halder, N. Ravishankar, *Adv. Mater.*, **2007**, *19*, 1854-1858.
- 9) C. Morita, H. Sugimoto, K. Matsue, T. Kondo, Y. Imura, T. Kawai, *Chem. Commun.*, **2010**, *46*, 7969-7971 (2010).
- 10) Y. Imura, C. Morita, H. Endo, T. Kondo, T. Kawai, *Chem. Commun.*, **2010**, *46*, 9206-9208.
- 11) Y. Imura, H. Tanuma, H. Sugimoto, R. Ito, H. Endo, C. Morita, T. Kawai, *Chem. Commun.*, **2011**, *47*, 6380-6382.
- 12) C. Morita, T. Aoyama, Y. Imura, T. Kawai, *Chem. Commun.*, **2011**, *47*, 11760-11762.
- 13) Y. Imura, A. Maezawa, C. Morita, T. Kawai, *Langmuir*, **2012**, *28*, 14998-15004.
- 14) C. Morita, H. Tanuma, C. Kawai, Y. Ito, Y. Imura, T. Kawai, *Langmuir*, **2013**, *29*, 1669-1675.
- 15) C. Morita, Y. Imura, T. Ogawa, H. Kurata, T. Kawai, *Langmuir*, **2013**, *29*, 5450-5456.
- 16) Y. Imura, S. Hojo, C. Morita, T. Kawai, *Langmuir*, **2014**, *30*, 1888-1892.
- 17) Y. Imura, K. Tsujimoto, C. Morita, T. Kawai, *Langmuir*, **2014**, *30*, 5026-5030.
- 18) Y. Imura, T. Mori, C. M. Imura, H. Kataoka, R. Akiyama, H. Kurata, T. Kawai, *Colloids and Surfaces A*. **2018**, *543*, 9-14.
- 19) M. Nakagawa, T. Kawai, *J. Am. Chem. Soc.*, **2018**, *140*, 4991-4994.
- 20) M. Nakagawa, S. Watanabe, Y. Imura, K. -H. Wang, T. Kawai, *J. Phys. Chem. C*, **2018**, *122*, 23165-23171.
- 21) M. Nakagawa, T. Kawai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2019**, *92*, No.2, 435-440.
- 22) N. Miyajima, Y. -C. Wang, M. Nakagawa, H. Kurata, Y. Imura, K. -H. Wang, T. Kawai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2020**, *93*, 1372-1377.
- 23) Chen, Y.; Wang, Y.; Peng, J.; Xu, Q.; Weng, J.; Xu, J. *ACS Nano*, **2017**, *11*, 2756-2763.
- 24) Xu, J.; Wang, H.; Liu, C.; Yang, Y.; Chen, T.; Wang, Y.; Wang, F.; Liu, X.; Xing, B.; Chen, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 11920-11922.
- 25) Mendoza-Cruz, R.; Bazán-Díaz, L.; Velázquez-Salazar, J. J.; Plascencia-Villa, G.; Bahena-Urbe, D.; Reyes-Gasga, J.; Romeu, D.; Guisbiers, G.; Herrera-Becerra, R.; José-Yacamán, M. *Nano Lett.*, **2016**, *16*, 1568-1573.
- 26) Le-Van, Q.; Roux, X. L.; Aassime, A.; Degiron, A. *Nat. Commun.*, **2016**, *7*, 12017.
- 27) Kanté, B.; Park, Y.-S.; O'Brien, K.; Shuldman, D.; Lanzillotti-Kimura, N. D.; Wong, Z. J.; Yin, X.; Zhang, X. *Nat. Commun.* **2012**, *3*, 1180.
- 28) Soukoulis, C. M.; Wegener, M. *Nat. Photonics* **2011**, *5*, 523-530.
- 29) J. B. Pendry, *Science* **2004**, *306*, 1353-1355.
- 30) A. G. Mark, J. G. Gibbs, T.-C. Lee, P. Fischer, *Nat. Mater.* **2013**, *12*, 802-807.
- 31) C. Zhou, X. Duan, N. Liu, *Acc. Chem. Res.* **2017**, *50*, 2906-2914.
- 32) J. Sharma, R. Chhabra, A. Cheng, J. Brownell, Y. Liu, H. Yan, *Science* **2009**, *323*, 112-116.
- 33) C. Song, M. G. Blaber, G. Zhao, P. Zhang, H. C. Fry, G. C. Schatz, N. L. Rosi, *Nano Lett.* **2013**, *13*, 3256-3261.
- 34) S. H. Jung, J. Jeon, H. Kim, J. Jaworski, J. H. Jung, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 6446-6452.
- 35) M. Minakawa, M. Nakagawa, K. -H. Wang, Y. Imura, T. Kawai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2020**, *93*, 1150-1154.