

# Accounts of Materials & Surface Research

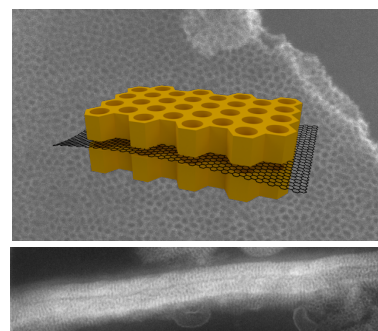
## Sandwiching graphene with periodic mesoporous silica of perpendicular mesochannel alignments

Zheng-Ming Wang<sup>\*1</sup>, Noriko Yoshizawa<sup>2</sup>, Wendong Wang<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Environmental Management Research Institute and <sup>2</sup>Global Zero Emission Research Center  
National Institute of Advanced Industrial Science and Technology  
16-1 Onogawa, Tsukuba, Ibaraki 305-8569, Japan

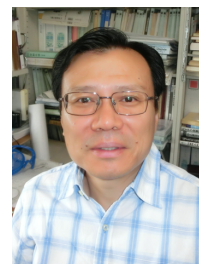
<sup>3</sup>University of Michigan-Shanghai Jiao Tong University Joint Institute  
Shanghai Jiao Tong University  
800 Dongchuan Road, 200240, Shanghai, P.R. China  
zm-wang@aist.go.jp

It becomes possible to sandwich single-layer graphene (reduced graphene oxide) with thin periodic mesoporous silica films while vertically aligning their nanosize-depth mesochannels toward the basal plane of graphene. The novel nanocomposite architecture can be fabricated by a simple but cautious solution chemistry synthesis approach under either dynamic or quiescent condition. The synthesis approach which involves ternary components of graphene oxide, silicious species and surfactant template, and the formation mechanism which has close relationship with admicelle formation of surfactant on the surface of graphene oxide are herein reviewed.



**Keyword:** Graphene, periodic mesoporous silica, vertically aligned, sandwich-type nanocomposite

Zheng-Ming Wang is a Chief Senior Researcher in Environmental Management Research Institute, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Japan. He obtained his Bachelor of Engineering in environmental engineering in 1986 at Tsinghua University, China, and PhD in physical/materials chemistry in 1994 at Chiba University, Japan. Currently he is working in the fields of nanomaterials, especially, graphene and carbon-related nanomaterials, and their applications for adsorption/separation and catalysis decomposition toward environmentally hazardous substances.



Noriko Yoshizawa is a principal research manager of Global Zero Emission Research Center, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST). She earned her PhD at Hokkaido University in 1998. Her scientific interests have been on the fine characterization of carbon materials, including less-crystalline carbon materials and carbon nanomaterials, by transmission electron microscopy.



Wendong Wang obtained his Bachelor of chemistry in 2006 from Nanjing University, China and PhD in materials chemistry in 2011 from the University of Toronto, Canada. After postdoctoral research at Harvard University, USA and Max Planck Institute for Intelligent Systems, Germany, he is now an associate professor in the University of Michigan-Shanghai Jiao Tong University Joint Institute (UM-SJTU JI) at Shanghai Jiao Tong University, China. His research interests include automation in materials discovery, bio-inspired functional materials, and micro-/nano-robots.



# グラフェンのメソポーラスシリカサンドイッチ型ナノ複合体 ～メソポアの垂直配列制御

王正明<sup>1</sup>, 吉澤徳子<sup>2</sup>, Wendong Wang<sup>3</sup>

産業技術総合研究所 環境創生研究部門<sup>1</sup> / ゼロエミッション国際共同研究センター<sup>2</sup>

上海交通大学 UM-SJTU JI<sup>3</sup>

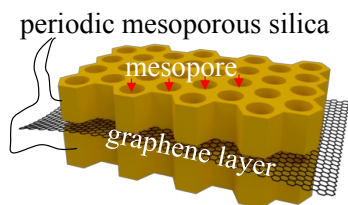
## 1. グラフェンとメソポーラスシリカ

炭素原子芳香族環の六角網面で構成されるグラフェン層は、今まで存在不可能とされる単一原子層厚みの二次元シートとして存在しうることが2004年 A. K. Geim らの実験によって明らかになり<sup>1)</sup>、ノーベル賞を受賞するほどインパクトのある話題となった。単一グラフェン層やその数枚の積み重ねからできた炭素ナノシートは、グラファイト、カーボンナノチューブ、フラーレンなどの機能性炭素の基本構成単位である。そのため、近年凝縮系物理分野や機械工学分野の科学者を中心に物性を解明する研究が盛んに行われてきた。最近の研究成果では、特異な電気伝導性や磁気特性、優れた熱伝導性や機械的硬さなど、グラフェンの新しい物性が明らかにされつつある<sup>2-4)</sup>。更に、グラフェン層の生成法は比較的簡便であり、シングルカーボンナノチューブなどを代替できる次世代新規ナノカーボン材料として注目を集めている<sup>5-8)</sup>。また、単一グラフェン層或いはその積層体である炭素ナノシートは、化学的に安定で、親油性であり、原子層の厚みを持つため、吸着剤の細孔壁として最大の空間利用率が実現できるなど、化学的性質の上でも優れている<sup>9)</sup>。グラフェン層或いは炭素ナノシートを更に機能性無機質ナノ粒子と組合せて構造や機能が制御された複合材料ができれば、触媒、吸着、化学センサー、光電デバイスなど、幅広い分野における応用が期待できる<sup>10-14)</sup>。

一方、界面活性剤を鋳型として得られる規則構造メソ多孔体(Periodic Mesoporous Materials、シリカの場合は Periodic Mesoporous Silica、それぞれ PMM、PMSと略す)は、高い比表面積とポア容量を有し、優れた分子篩効果を持つため、触媒や吸着剤として盛んに研究されてきた<sup>15-20)</sup>。

膜分離材料、センサー、触媒などに応用するためには、PMM を薄膜化し、かつ、支持基材にポアが垂直配向できることが望ましい。しかし、現状では PMM 膜は比較的容易に合成されるものの、ポア垂直配向性の制御が困難であった。その原因は、メソサイズオーダーの一次元円柱構造やラメラ構造を持つ鋳型分子集合体の異方性にあり、これらミセル集合体が種々の支持基材に平行して配向する傾向があるためである<sup>21-23)</sup>。メソチャンネルを基材に垂直配向する PMM 膜を合成する試みとして、シリカ、ガラスなどの支持基材の表面修飾や電場・磁場などの外場付与を行われてきたが、これらの方法には高価な共重合体修飾剤の使用や余分な設備・エネルギーの消費による非経済性や低い生産性などの問題があった<sup>24-33)</sup>。

ところでシングルグラフェン層が単一分子を感知できる、極めて感度の高いセンシング性を持つことが報告されている<sup>34)</sup>。グラフェン層の表面にメソチャンネルが垂直配向した PMM 構造体を付着すれば、優れた分子篩性を持つ高感度ナノセンサーが得られる。また、選択的電気化学的反応場、薬物除放剤などへの応用展開も可能になるためこのような複合構造の実現が切望される。われわれは近年幸いにもグラフェン酸化物(graphene oxide、GOと略す)、界面活性剤及びシリカ源の三元系を適用した比較的簡単な溶液化学ルートでこのようなナノ複合構造を合成することに成功した<sup>35-37)</sup>。得られたものはグラフェン層の両側にメソチャンネルが垂直して並ぶ PMS のナノ厚み膜で挟み込むナノサンドイッチ構造であった(Scheme1)。本報文においてこの特異なナノ複合体の合成方法、構造及び形成機構について解説する。



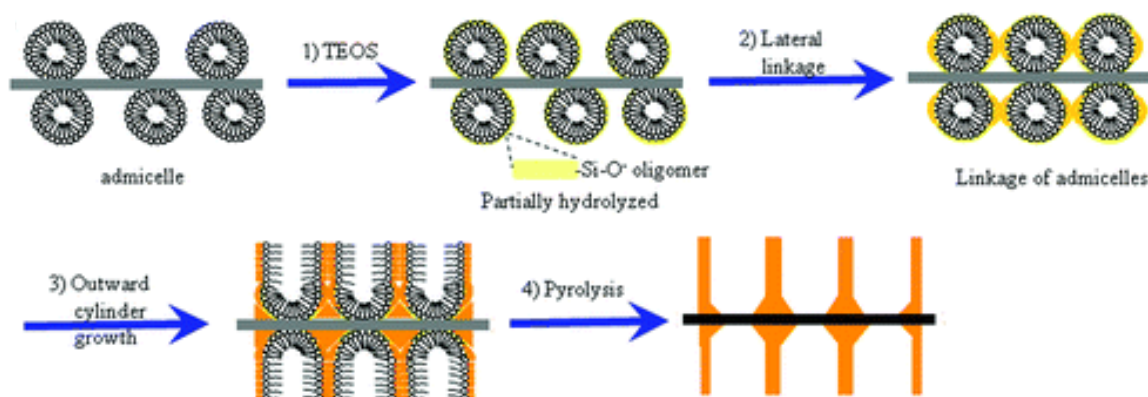
**Scheme 1.** Schematic description of a PMS-graphene-PMS sandwich-type nanocomposite architecture with vertically aligned silica mesochannels.

## 2. サンドイッチ型ナノ複合体の合成と構造

グラファイトの平滑劈開面上において PMS 膜はメソチャンネル軸が壁面に平行するように成長することが知られているが<sup>22)</sup>、単一原子層であるグラフェンのケースについて研究が行われてこなかった。特に、表面化学的性質に富むグラフェン酸化物に対して適切な自己組織化条件を適用すれば、PMM と特異な複合構造を創出する可能性がある。一方、規則性メソポーラスシリカの形成条件 (pH、水温など) ではグラフェン酸化物の表面構造にも相応する変化が生じるため、それを考慮に入れた合成条件の選択が必要である。例えば、アルカリ条件の処理でグラフェン酸化物が部分還元されることが知られており、安定化構造を有するグラフェン酸化物を前駆体に用いることが肝心である。われわれはアルカリ条件下でマイルドな温度 (353K) における水熱法をメソポーラスシリカの合成条件に選び、この条件で予め長時間処理したグラフェン酸化物を前駆体に用いた。当初の予想としてグラフェン酸化物の両サイド面にメソポーラスシリカ構造が成長するサンドイッチ構造が得られると考えたが、意外にも図 1 に示す手順に従

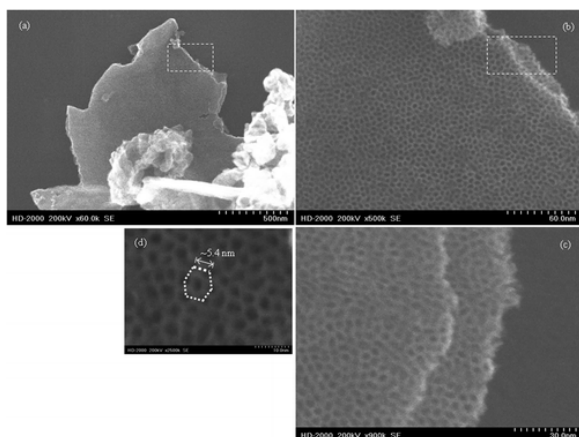
えば、サンドイッチ構造だけでなく、メソポアの垂直配列も容易に制御できることが分かった。

ここで、具体的な合成方法を以下に述べる。原料はグラフェン酸化物、界面活性剤とシリコン源のオルトケイ酸テトラエチル (Tetraethyl orthosilicate、TEOS と略す) であり、合成は水溶液で行う。まずは予めグラフェン酸化物をアルカリ側条件で処理し、部分還元されたグラフェン酸化物を得る。得られた修飾グラフェン酸化物が水溶液中で解離し処理なしグラフェン酸化物と同様な安定コロイド溶液を成しておく。ここに細孔の鋳型分子である界面活性剤を加え、グラフェン酸化物の表面に吸着ミセルを形成するようにする。さらに有機シリコン源を加え、界面活性剤の吸着ミセルの周りで加水分解してシリカの前駆体が生成し、それらがミセルの間を埋めるようにグラフェン酸化物の表面に密集させる。シリカの更なるポリマー化によるメソチャンネル形成は層の表面に垂直する方向のみで進行し、メソポーラスシリカ膜が生成する。その後、不活性雰囲気における焼成により界面活性剤が取り除かれて、グラフェン-メソポーラスシリカのサンドイッチ型複合体が得られる。なお、焼成の際にグラフェン酸化物から酸素が取り除かれて、グラフェンに変化する。図2にセチルトリメチルアンモニウムブロミド (CTAB) をテンプレートに合成した複合体の SEM 像を示す。この図からメソポアが密にハニカム状に並んだ平面状のモルフロジーが観察できる。また、図3のマイクログラム断面 STEM 像及び断面元素マッピング像<sup>35)</sup> からナノサンドイッチ構造が確認できる。この構造は両サイドに垂直に並んだメソチャンネルを有



**Figure 1.** Schematic description on synthesis procedure of G-PMS nanocomposites. Reprinted (adapted) with permission from Ref. 35. Copyright (2010) American Chemical Society.



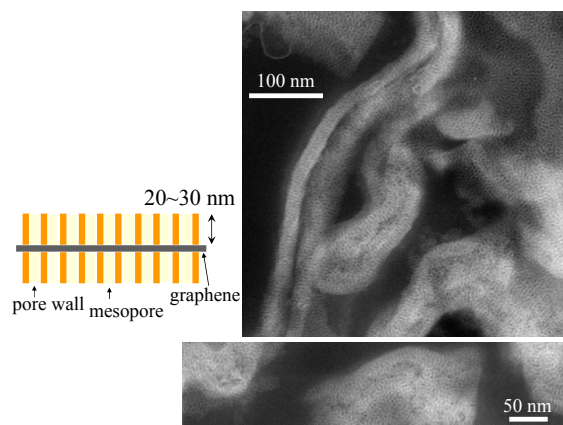


**Figure 2.** SEM images of G-PMS nanocomposites. Reprinted (adapted) with permission from Ref. 35. Copyright (2010) American Chemical Society.

するナノ厚みのシリカ膜が存在し、真中にグラフェン(炭素質)が挟み込まれるものである。

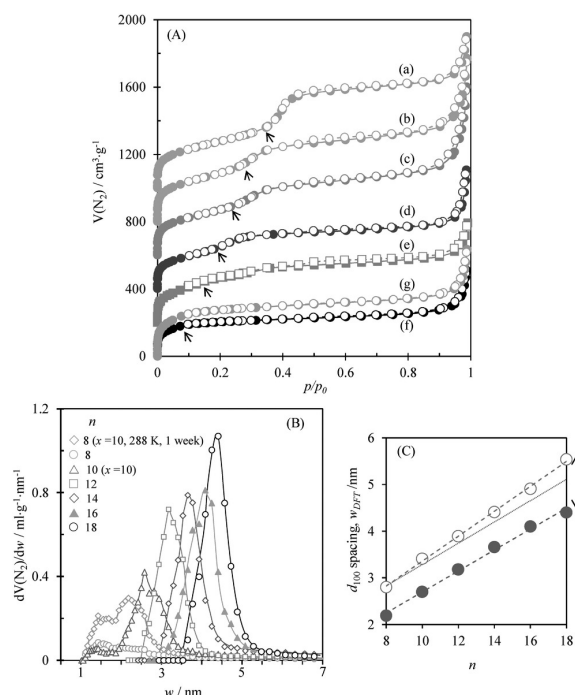
このような特異構造のナノ複合体を形成させるには、鋳型分子である界面活性剤とグラフェン酸化物との間の相互作用スタイルを適切にコントロールすることが重要である。特に、pHの制御が肝心である。シリカメソチャンネルの垂直配列成長はアルカリ側で極めて狭いpH範囲内(pH=~11.7)でしか起こらない。そこからやや高めめのpH(例えば、pH=12.7)で合成を行うと複合体中のPMSがより無秩序なworm-like構造に変貌してしまう<sup>35</sup>。ところで、X線回折法から図2に示すような垂直配列のメソチャンネルは並び方が必ずしも長周期規則構造を示していなかった。また、以上の合成は溶液中の反応スピーシーズが十分に混合・接触するために強力な攪拌という動的条件下で行われたが、気固界面や気液界面でPMS膜構造を成長させる際に必要な静的条件下でもナノサンドイッチ構造の形成が可能であることが確認されている<sup>36</sup>。

一方、PMSの構造形成に要するTEOSの加水分解時間の影響を検討した結果、反応時間を3h~1週間の範囲で変化させると、PMS膜の厚みが12.5 nmから38.4 nmまで制御できた。また、シリカネットワーク構造は反応時間の増加に伴い発達し、Q<sup>4</sup>種が一定割合以上の安定構造を得るには12時間以上の持続加水分解反応が必要であった。更に、アルキル鎖長の異なる四級アンモニウム塩をテンプレートに用いるとPMSのメソポアサイズを1nmから5nmまで制御



**Figure 3.** Cross sectional STEM images of G-PMS nanocomposites. Reprinted (adapted) with permission from Ref. 35. Copyright (2010) American Chemical Society.

できた(図4)。この検討から界面活性剤の濃度ももう一つの重要な合成条件パラメータであることが分かった。つまり、異なる鎖長の界面活性剤鋳型分子からCTABの場合と同様な垂直配列のメソチャンネルを持つG-PMSナノ複合体を得るためには、個々の界面活性剤の臨界ミセル濃度(critical micelle concentration, cmcと略す)よりも大過量の界面活性剤濃度の使用が必要

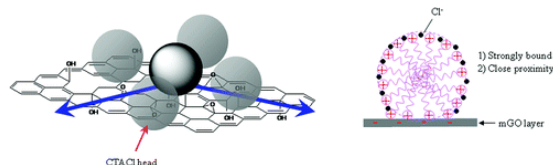


**Figure 4.** (A) N<sub>2</sub> adsorption isotherms at 77 K on G-PMS, and (B) their pore size distribution and (C) its relationship with  $d_{100}$  spacing from XRD and surfactant chain carbon number ( $n$ ).  $n=18, 16, 14, 12, 10, 8$  from (a) to (f) in (A). Reproduced with permission from Ref. 37.

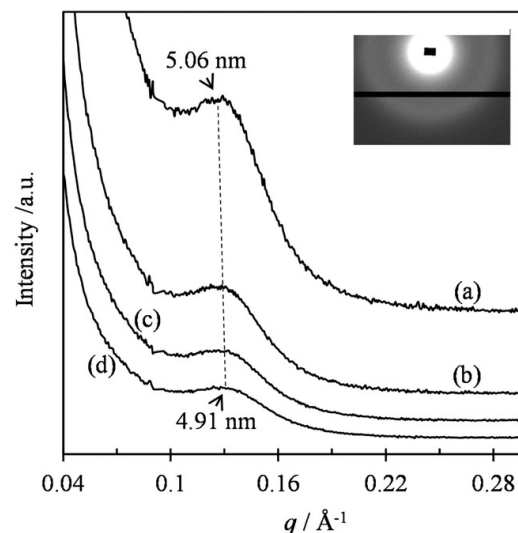
であることが明らかになっている。鎖長のより長い界面活性剤の cmc が通常比較的小さいため、このことは、合成に用いられた界面活性剤の鎖長が長いほど界面活性剤濃度(使用量)が少なく済むこと、メソチャンネルの垂直配列構造形成が比較的出来やすく、得られた構造もより安定であることを意味する。図4(C)に示す通り、鎖長が長くなるにつれポア壁の厚みが長くなっている。このことはより安定なシリカメソポーラス構造が出来上がっていることを示唆している。それに対し、オクチルトリメチルアンモニウム(長鎖炭素数  $n=8$ )、デシルトリメチルアンモニウム( $n=10$ )まで鎖長が短くなると過量な界面活性剤量の消費が必要になるに加え、得られた G-PMS ナノ複合体のメソポアサイズ分布も比較的ブロードなものに変貌した。

### 3. サンドイッチ型ナノ複合体の形成メカニズム

垂直配列のメソチャンネルを持つ G-PMS サンドイッチ型ナノ複合体構造を形成するためには溶液中に分散した単一なグラフェン酸化層上に界面活性剤から成る吸着ミセル構造の形成が第一義的に重要と考えた。これを証明するためまずゼータ( $\zeta$ )ポテンシャルの測定を行った。GO を水溶液中に分散すると表面に存在する豊富な hydroxyl 基や carboxyl 基が解離し、GO の表面が負に帯電して安定なコロイド溶液を成しうる事が知られている。これを反映して GO の安定分散液の $\zeta$ ポテンシャルは負の値(通常 $-30\text{mV}$ )になる。実測では $\text{pH}=5\sim 12.5$  の間に於ける GO 単一成分分散液の $\zeta$ ポテンシャルは $\sim -36\text{mV}$  とほぼ一定であり、広い $\text{pH}$  範囲内で安定コロイド系を成していることが分かる。また、アルカリ条件とマイルド温度下で行った水熱処理



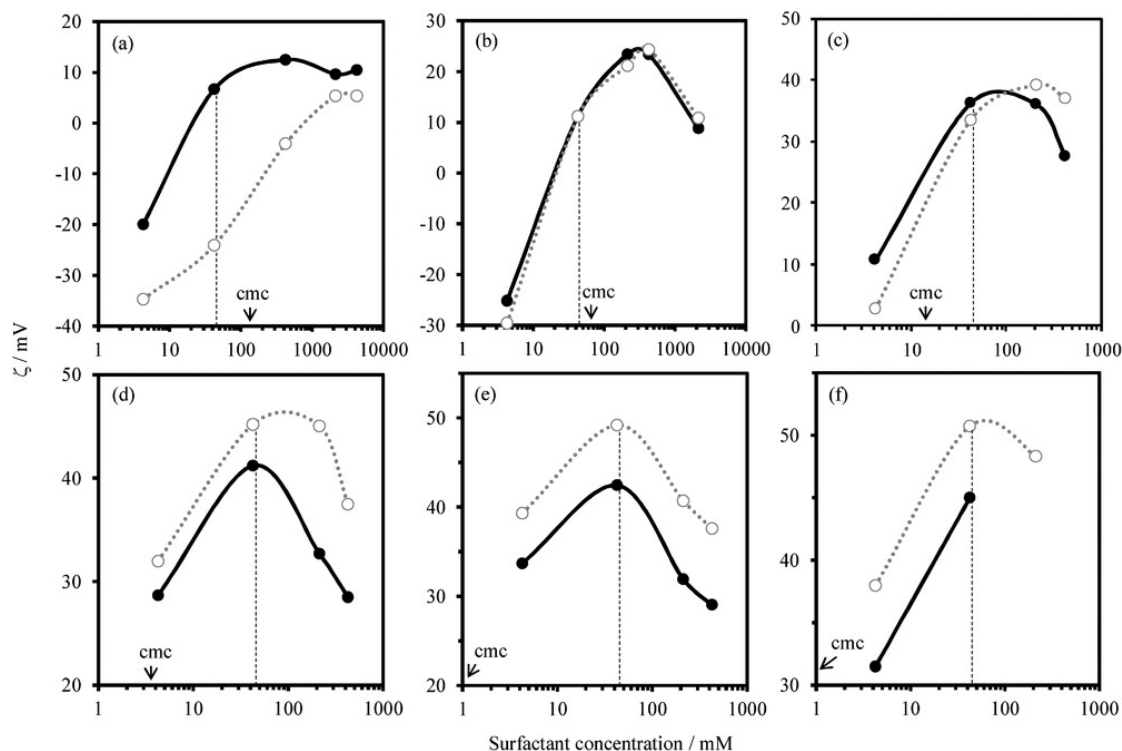
**Figure 5.** Schematic description on a  $\text{CTA}^+$  and a  $\text{CTACl}$  admicelle on the surface of a modified GO layer. Reprinted (adapted) with permission from Ref. 35. Copyright (2010) American Chemical Society.



**Figure 6.** Small angle X-ray scattering pattern of a GO and CTAB mixture solution. Reproduced with permission from Ref. 37.

で得た修飾 GO の分散液は、 $\zeta$ ポテンシャルの値も処理前分散液のそれと殆ど変わっていないため、やはりコロイド系としての安定性が保たれている。しかし、界面活性剤と GO の混合溶液系では驚くことに $\zeta$ ポテンシャルが正の値に反転し、しかも、測定温度が高くなるほど、より大きい正の値に変化した<sup>35</sup>。従って、図5に示すように、化学的プロセスであるイオン交換により界面活性剤分子が GO 表面に吸着され、それらを中心に界面活性剤分子による吸着ミセルが GO 表面上に生成したと考えられる。吸着ミセルの対陰イオン( $\text{Cl}^-$ や $\text{Br}^-$ )が解離するため、結果として GO-界面活性剤分子複合コロイド粒子の表面電荷が正の値に変わることになる。GO、或いは修飾した GO の表面電荷密度が非常に高いことを考え合わせるとこれら界面活性剤の吸着ミセルが炭素表面上に非常に強く付着され、しかも、密に寄り集まっていることを合理的に推測できる。

過去に、四級アンモニウムイオン系界面活性剤が、マイカ切開面のような親水性表面上では平行に並んだ円柱状吸着ミセルを形成する一方、グラファイト劈開面或いは気固界面のような疎水性表面上では半円柱状吸着ミセルを形成していることが溶液 in-situ 原子間顕微鏡で解明されている<sup>38</sup>。われわれはシンクトロン X 線小角散乱技術を駆使して溶液中にある GO 層上で



**Figure 7.** Changes in  $\zeta$  potential of modified GO and surfactant mixtures at different surfactant concentrations. Surfactant chain carbon number ( $n$ )= 8, 10, 12, 14, 16, and 18 from (a) to (f). Measurement temperature: solid line, 298 K; broken line, 353 K. Reproduced with permission from Ref. 37.

の CTAB 吸着ミセル形成の直接証拠を得ることを試みた。図 6 に示すように、サンドイッチ複合構造の合成条件とマージする分量の GO ( $0.27 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ )-CTAB ( $5.7 \text{ mM}$ ) 混合溶液について温度を  $303 \text{ K}$  から  $353 \text{ K}$  まで変化させて計測した。その結果、 $q=0.12 \sim 0.13 \text{ \AA}^{-1}$  ( $d_{100}=5.06 \sim 4.91 \text{ nm}$ ) の近くに集合構造に由来する散乱ピークの存在が認められた。この散乱ピークは温度が高くなるにつれより明確になり、しかも、やや低角度側にシフトした。これは高い温度ほどより安定な吸着ミセルができていていることを示唆したものであり、 $\zeta$ ポテンシャルの測定結果から得た上述の結論とも一致する。

一方、異なる鎖長の四級アルキルアンモニウムイオンと修飾した GO の混合溶液について、各界面活性剤の濃度による  $\zeta$ ポテンシャルの変化を更に調べた。図 7 に示す通り、これらの変化関係から実に興味深いことが見える。まず、界面活性剤の吸着ミセルは化学吸着によるものと物理吸着によるものの二種類がある。前者は高温ほど促進される特徴を有し、主に鎖長の長い

界面活性剤 ( $n \geq 12$ ) の場合支配的ファクターになる。対して、後者は温度が高くなると抑制される物理吸着の特徴として現れ、主に鎖長の短い界面活性剤 ( $n < 10$ ) の場合顕著になる。次に、各温度における  $\zeta$ ポテンシャルが最大となる界面活性剤の濃度範囲が存在する。この濃度範囲は特に化学的吸着ミセルを形成する鎖長の長い界面活性剤 ( $n \geq 12$ ) の場合 cmc より大きい濃度域に位置し、鎖長が長いほど更に cmc より高い方へ離れていく特徴を示している。この結果は、GO 膜上における化学的吸着ミセルの形成がバルク溶液中の界面活性剤ミセル形成を前提にしていること、つまり、バルクミセルと吸着ミセルとの間にある種の平衡関係が成り立っている可能性を示唆している。山を越えた極めて高い濃度での  $\zeta$ ポテンシャルの低下はバルク溶液における界面活性剤の更なる高次ミセル (円柱状ミセル) 形成に由来すると考えられる<sup>35)</sup>。従って、GO 層上に形成する化学的吸着ミセルはバルク球状ミセルとバルク円柱状ミセルの間の過渡的フェーズに分類できると言えるかもしれない。



以上のことから、GO 表面上における界面活性剤の吸着ミセル形成が垂直配列メソチャンネルを持つ G-PMS サンドイッチナノ複合体を形成するうえで極めて重要な役割を果たしていることを垣間見ることができた。GO の表面化学的性質を極端に変えない比較的高い温度、適切な界面活性剤濃度及びその化学的吸着ミセル形成に関わる狭い pH 範囲などがこの特異なナノ複合構造形成のための好条件を成し得ている。これは cmc が比較的低く鎖長の長い界面活性剤の適用が構造形成に有利である所以でもある。

#### 4. おわりに

われわれはグラフェン底面に垂直配列するメソチャンネルを有するメソポーラスシリカナノ膜をグラフェン面の両側にサンドイッチするナノ複合構造体を合成できた。合成方法は GO、界面活性剤、シリコンアルコキッドの三元系を使用する簡便な溶液化学的のものであり、詳細な検討から得た適切な条件を適用したものである。この特異なナノ複合体の構造形成は温度、界面活性剤濃度、pH などの合成条件に敏感であり、反応時間のコントロールや適切な界面活性剤種類の選択により複合体のメソポーラスシリカチャンネル深さとポア径を制御できた。本報文での紹介を割愛させて頂いているが、当該複合体の粉末から成るブロック集合体は半導体的性質を示しており、分子フルイ型センシング材料として好適である。また、近年においてグラフェンの光サーマル効果とメソポーラスシリカの吸着貯蔵性を同時に生かすことができる当該材料をドラッグデリバリシステム(DDS)に応用する展開が進められ、同様な合成指針に基づく光触媒性の G-メソチタニア複合体の開発も行われてきた<sup>39,40</sup>。当該材料や合成指針を活用し、ナノ材料、環境、エネルギー、医学などの分野における今後の一層の進展が期待される。

#### 5. 謝辞

本研究は JSPS 二国間交流事業(派遣(特定国派遣研究者))の支援の下、筆者の一人が客員研究員としてカナダトロント大学留学中に始められたものである。また、科研費基盤研究(C)

(課題番号 24550170)による研究支援を頂いた。謹んで御礼申し上げます。

#### 参考文献

- 1) K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva<sup>1</sup>, A. A. Firsov, *Science*, **2004**, *306*, 666-669.
- 2) K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos, A. A. Firsov, *Nature*, **2005**, *438*, 197-200.
- 3) S. Stankovich, D. A. Dikin, G. H. B. Dommett, K. M. Kohlhaas, E. J. Zimney, E. A. Stach, R. D. Piner, S. T. Nguyen, R. S. Ruoff, *Nature*, **2006**, *442*, 282-286.
- 4) D. A. Dikin, S. Stankovich, E. J. Zimney, R. D. Piner, G. H. B. Dommett, G. Evmenenko, S. T. Nguyen, R. S. Ruoff, *Nature*, **2007**, *448*, 457-460.
- 5) D. R. Dreyer, S. Park, C. W. Bielawski, R. S. Ruoff, *Chem. Soc. Rev.*, **2010**, *39*, 228-240.
- 6) O. C. Compton, S. T. Nguyen, *Small*, **2010**, *6*, 711-723.
- 7) G. Eda, M. Chhowalla, *Adv. Mater.*, **2010**, *22*, 2392-2415.
- 8) M. J. Allen, V. C. Tung, R. B. Kaner, *Chem. Rev.*, **2010**, *110*, 132-145.
- 9) R. Sharma, J. H. Baik, C. J. Perera, M. S. Strano, *Nano Lett.*, **2010**, *10*, 398-405.
- 10) X. Huang, X. Qi, F. Boey, H. Zhang, *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, *41*, 666-688. (composite)
- 11) I. V. Lightcap, P. V. Kamat, *Acc. Chem. Res.*, **2013**, *46*, 2235-2243.
- 12) Z. -M. Wang, T. Hirotsu, H. Wu, H. Kanoh, *Chem. Rec.*, **2018**, *18*, 1-15.
- 13) Z.-M. Wang, K. Hoshino, K. Shishibori, H. Kanoh, K. Ooi, *Chem. Mater.*, **2003**, *15*, 2926-2935.
- 14) Y.-H. Chu, Z.-M. Wang, M. Yamagishi, H. Kanoh, T. Hirotsu, Y.-X. Zhang, *Langmuir*, **2005**, *21*, 2545-2551.
- 15) C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J.

- C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature*, **1992**, 359, 710-712.
- 16) J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T.-W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, J. L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 10834-10843.
- 17) D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Science*, **1998**, 279, 548-552.
- 18) A. Sayari, S. Hamoudi, *Chem. Mater.*, **2001**, 13, 3151-3168.
- 19) B. Hatton, K. Landskron, W. Whitnall, D. Perovic, G. A. Ozin, *Acc. Chem. Res.*, **2005**, 38, 305-312.
- 20) W. Wang, J. E. Lofgreen, G. A. Ozin, *Small*, **2010**, 6, 2634-2642.
- 21) H. Yang, A. Kuperman, N. Coombs, S. Mamiche-Afara, G. A. Ozin, *Nature*, **1996**, 379, 703-705.
- 22) H. Yang, N. Coombs, I. Sokolov, G. A. Ozin, *J. Mater. Chem.*, **1997**, 7, 1285-1290.
- 23) I. A. Aksay, M. Trau, S. Manne, I. Honma, N. Yao, L. Zhou, P. Fenter, P. M. Eisenberger, S. M. Gruner, *Science*, **1996**, 273, 892-898.
- 24) H. Miyata, K. Kuroda, *Chem. Mater.*, **2000**, 12, 49-54.
- 25) A. Yamaguchi, F. Uejo, T. Yoda, T. Uchida, Y. Tanamura, T. Yamashita, N. Teramae, *Nat. Mater.*, **2004**, 3, 337-341.
- 26) E. M. Freer, L. E. Krupp, W. D. Hinsberg, P. M. Rice, J. L. Hedrick, J. N. Cha, R. D. Miller, H. C. Kim, *Nano Letters*, **2005**, 5, 2014-2018.
- 27) E. M. Freer, L. E. Krupp, W. D. Hinsberg, P. M. Rice, J. L. Hedrick, J. N. Cha, R. D. Miller, H.-C. Kim, *Nano Lett.*, **2005**, 5, 2014-2018.
- 28) Y. Yamauchi, M. Sawada, T. Noma, H. Ito, S. Furumi, Y. Sakka, K. Kuroda, *J. Mater. Chem.*, **2005**, 15, 1137-1140.
- 29) V. R. Koganti, D. Dunphy, V. Gowrishankar, M. D. McGehee, X. Li, J. Wang, S. E. Rankin, *Nano Lett.*, **2006**, 6, 2567-2670.
- 30) A. Walcarius, E. Sibottier, M. Etienne, J. Ghanbaja, *Nat. Mater.*, **2007**, 6, 602-608.
- 31) E. K. Richman, T. Brezesinski, S. H. Tolbert, *Nat. Mater.*, **2008**, 7, 712-717.
- 32) G. A. Ozin, A. C. Arsenault, L. Cademartiri, *Nanochemistry: A Chemical Approach to Nanomaterials*, RSC Publishing, Cambridge, UK, **2009**.
- 33) Z. Teng, G. Zheng, Y. Dou, W. Li, C.-H. Mou, X. Zhang, A. M. Asiri, D. Zhao, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2012**, 51, 2173-2177.
- 34) F. Schedin, A. K. Geim, S. V. Morozov, E. W. Hill, P. Blake, M. I. Katsnelson, K. S. Novoselov, *Nature*, **2007**, 6, 652-655.
- 35) Z. -M. Wang, W. Wang, N. Coombs, N. Soheilnia, G. A. Ozin, *ACS Nano*, **2010**, 4, 7437-7450.
- 36) Z. -M. Wang, N. Yoshizawa, K. Kosuge, W. Wang, G. A. Ozin, *Adsorption*, **2014**, 20, 267-274.
- 37) Z. -M. Wang, W. Peng, Y. Takenaka, N. Yoshizawa, K. Kosuge, W. Wang, G. A. Ozin, *Adv. Funct. Mater.*, **2017**, 27, 1704066.
- 38) I. Sokolov, H. Yang, G. A. Ozin, G. S. Henderson, *Adv. Mater.*, **1997**, 9, 917-921.
- 39) Y. Wang, K. Wang, J. Zhao, X. Liu, J. Bu, X. Yan, R. Huang, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, 135, 4799-4804.
- 40) K. M. Cho, K. H. Kim, H. O. Choi, H. -T. Jung, *Green Chem.*, **2015**, 17, 3972-3978.