Accounts of Materials & Surface Research

Preparation and photocatalytic activity of shapecontrolled zinc oxide particles using anionic surfactant as a crystal-growth-directing agent

Masato Amano, Kazuaki Hashimoto, Hirobumi Shibata* Department of Applied Chemistry, Chiba Institute of Technology 2-17-1 Tsudanuma, Narashino, Chiba 275-0016, Japan hirobumi.shibata@it-chiba.ac.jp

Specific adsorption of amphiphiles often occurs at the surface of inorganic materials. We demonstrate the novel synthesis technique for the shape controlled ZnO particles (Hexagonal plate-like ZnO particles) using specific adsorption of anionic surfactants. In this system, anionic surfactants determine the crystal growth direction of ZnO (crystal-growth-directing agent). The particle diameter can be controlled by tuning the van der Waals interactions between alkyl chains of anionic surfactants. The obtained hexagonal plate-like ZnO particles have the high adsorption ability and photocatalytic activity



against methylene blue. This technique is also able to synthesize Au nanoparticles supported hexagonal plate-like ZnO particles having photocatalytic activity under visible light irradiation. *Keyword:* Anionic surfactants, Crystal-growth-directing agent, Zinc oxide, Photocatalytic activity, Composite particle

Masato Amano is now a Ph.D candidate at Department of Applied Chemistry, Chiba Institute of Technology under the supervisor of Prof. Kazuaki Hashimoto. His research interest is the preparation of photocatalysts and composite materials.



Kazuaki Hashimoto is a professor at the Chiba Institute of Technology. He completed his doctoral degree at the Graduate School of Engineering, Chiba institute of Technology in 1993. He joined the Chiba Institute of Technology in 1993 as a research assistant and was promoted to lecturer and associate professor before being promoted to professor in 2006. His current research interests include the production of bioabsorbable porous or dense bioceramics and the development of injectable bone bonds.

Hirobumi Shibata is a professor of Chiba Institute of Technology. He earned his B. Eng., M. Eng., and Dr. Eng. in 2001, 2003, and 2006 from Tokyo University of Science. He was previously an assistant professor of Department of Materials Science and Technology at Tokyo University of Science from 2006 to 2010. He joined Faculty of Engineering, Chiba Institute of Technology in 2010 as an assistant professor and was promoted an associate professor in 2014 and a professor in 2021. In 2019, he was a

visiting associate professor in the laboratory of Prof. Nicholas L. Abbott at Cornell University. His current research topics include synthesis of shape-controlled particles and photo-responsive particles.



アニオン界面活性剤を結晶成長規定剤として用いた酸化亜鉛粒子の形 状制御およびその光触媒活性能

天野真聡,橋本和明,柴田裕史 *千葉工業大学工学部応用化学科*

1. はじめに

これまでに、界面活性剤を用いた無機粒子の 合成および機能化に関する研究は数多く行わ れてきた。例えば、ゾル-ゲル法によるメソポーラ ス材料の合成などで代表されるように、界面活 性剤が形成する分子集合体を鋳型として用いる ことで、その構造が反映された形状の粒子が得 られる¹⁴。また、固体表面に対する界面活性剤 の吸着では、粒子の分散安定性の向上や、界 面自由エネルギーの変化に依存した粒子形状 の制御などが挙げられる⁵⁻⁷⁾。このように、界面活 性剤の固体表面に対する特異的な吸着挙動や、 分子集合体の形成などに由来する様々な機能 を無機材料に付与させることが可能となる。

一方、光触媒材料としてよく知られる酸化亜鉛 は、粒子の形状およびその結晶面に依存して 発現する光触媒活性能が変化することが知られ ている。特に、酸化亜鉛の c 面は、他の結晶面 と比して高い光触媒活性能を発現することが報 告されている⁸。A. Maclaren らは、オレイン酸存 在下において c 面配向性の高い板状の酸化亜 鉛粒子を合成し、それらが他の形状を有する粒 子と比較して高い光触媒活性能を発現すること を示している⁹。このように、結晶の配向性およ び粒子の形状に依存して発現する機能が変化 することから、光触媒活性能などの光物性が制 御された光触媒材料を設計するために結晶の 配向性や粒子の形状の制御は重要となる。

近年、著者らは、アニオン界面活性剤存在下 において酸化亜鉛を合成することで、アニオン 界面活性剤が粒子の結晶成長の方向を決定す る結晶成長規定剤として作用することを見出し、 報告してきた^{10,11}。本総説では、界面活性剤の 結晶成長規定剤としての機能に着目した酸化 亜鉛粒子の形状制御、ならびに形状が制御さ





れた酸化亜鉛粒子が発現する光触媒活性能¹²) について解説したい。さらに、酸化亜鉛粒子に 金微粒子を担持させることにより、可視光照射 下でも光触媒活性能を発現する酸化亜鉛粒子 の調製¹³にも成功したので、その結果について も紹介したい。

2. アニオン界面活性剤存在下における六角板状酸化亜鉛単結晶粒子の調製

カチオン界面活性剤存在下におけるメソポー ラス材料の合成¹⁴⁻¹⁷⁾などに代表されるように、界 面活性剤が形成する分子集合体を鋳型とした 無機粒子の合成について多くの検討が行われ ている。このとき、無機粒子の生成反応は界面 活性剤の分子集合体近傍で進行し、界面活性 剤はヘキサゴナル構造などの規則的な多孔質 構造を無機粒子に付与することから、粒子の構 造規定剤(Structure Directing Agent)として機能 している。一方、界面活性剤は、無機粒子のあ る結晶面に対して特異的に吸着することがある ¹⁸⁻²⁰⁾。無機粒子の生成反応が進行している際に、



Figure 2. SEM images of ZnO particles synthesized (a) with and (b) without SHS.

この特異的な吸着が起こることにより、粒子の成 長に影響を与えることとなる。実際に著者らは、 アニオン界面活性剤存在下において酸化亜鉛 粒子を合成することで、アニオン界面活性剤が 酸化亜鉛の結晶面に特異的に吸着し、結晶成 長の方向を能動的に決定することを明らかにし た。このとき、アニオン界面活性剤は結晶成長 規定剤(Crystal-Growth-Directing Agent)として 機能していることとなる。ここでは、その機能に ついて、著者らの結果を基に解説する。

酸化亜鉛粒子の前駆体に硫酸亜鉛を、添加 するアニオン界面活性剤にヘキサデシル硫酸 ナトリウム(SHS)を用いた。 亜鉛イオンと SHS の モル比が 1:1 となるように混合し、pH 調整剤とし てアンモニア水を添加することで前駆溶液を得 た。この前駆溶液を 70 ℃で 24 h 撹拌した後、 150℃、24 時間の水熱処理を行った。また、比 較のために、アニオン界面活性剤を添加せず に粒子の調製を行った。得られた粒子のX線回 折(XRD)パターンから、いずれの粒子も酸化亜 鉛が形成していることが分かった。(101)面に起 因する回折ピークに対する(002)面の回折ピー クの相対強度 I(002/I(101)を算出したところ、SHS 存在下で得られた酸化亜鉛では 4.6、SHS を用 いずに調製した酸化亜鉛では 2.6×10⁻¹となった。 これは、SHS を添加して調製した酸化亜鉛が高 い c 面配向性を有することを示している。次に、 Figure 2 に得られた酸化亜鉛粒子の SEM 像を 示す。SHS を添加せずに調製した酸化亜鉛粒 子は六角柱状の構造を有しているのに対し、 SHSを添加して調製した酸化亜鉛粒子では、六 角板状の粒子が生成していることが分かる。酸 化亜鉛は六方晶ウルツ鉱型の結晶構造を有す ることから、c面は六角形である。そのため、SHS



Figure 3. Schematic illustration of ZnO particles formation in the absence and presence of SHS, respectively.¹⁰⁾

存在下で得られた六角板状の酸化亜鉛粒子は、 高い c 面配向性を有することが分かる。また、こ の結果は XRD パターンが示唆する結果と矛盾 しない。以上の結果より、SHS を用いることで、 高い c 面配向性を有する酸化亜鉛粒子が得ら れることが分かった。

ここで、SHS の作用について考える。Figure 3 に、酸化亜鉛の形成機構の概略図を示す。酸 化亜鉛は、c 軸に極性を有するため、c 軸方向 への結晶成長が起こりやすい。そのため、SHS が存在しない場合は、六方晶ウルツ鉱型の結 晶構造を反映した六角柱状の粒子が形成され る。一方、SHS が存在する場合は、酸化亜鉛の 結晶成長が進行する際に、 c面に存在する亜鉛 イオンに対して SHS が特異的に吸着する。この 吸着により c 軸方向への結晶成長が阻害される ことで、ab軸方向への結晶成長のみが促進され、 板状の酸化亜鉛粒子が生成すると考えられる。 さらに、c 面に吸着した SHS のアルキル鎖間に は van der Waals 力が働く。この van der Waals 力 は、酸化亜鉛のc面に対して平行な方向に作用 し、c 面上への SHS の吸着を誘引すると考えら れる。SHS の特異的な吸着により酸化亜鉛の結 晶成長の方向が決定されることで、結晶成長規 定剤として機能していることが明らかとなった。

3. アニオン界面活性剤のアルキル鎖長が粒子の 形状に与える影響

前項では、SHS を結晶成長規定剤として用いることで、c 軸方向への結晶成長が抑制された 六角板状酸化亜鉛単結晶粒子が生成すること を示した。その際、SHS の吸着だけでなく、吸着 した SHS のアルキル鎖間に働く van der Waals 力も重要な役割を担っている。ここで、アルキル 鎖の長さにより、van der Waals 力は変化する。そ こで本項では、異なるアルキル鎖長を有するア ニオン界面活性剤を用いて酸化亜鉛粒子の調 製を行い、アルキル鎖が粒子の形状に与える影 響について考察する。





https://www.hyomen.org 添加するアニオン界面活性剤として、ドデシル 硫酸ナトリウム(SDS:C12)、テトラデシル硫酸ナ トリウム(STS:C14)、ヘキサデシル硫酸ナトリウム (SHS:C16)をそれぞれ用いた(Cの後の数字は、 スルたル他の岸ま教な三古) 英項では SUS

トリウム(STS:C14)、ヘキサデシル硫酸ナトリウム (SHS:C16)をそれぞれ用いた(Cの後の数字は、 アルキル鎖の炭素数を示す)。前項では、SHS と亜鉛イオンのモル比を 1:1 として酸化亜鉛粒 子を調製したため、[SHS]/[ZnSO4]= 1.00 であっ たが、ここでは[AS]/[ZnSO4]= 0~0.50 の範囲で 変化させている。ここで、[AS]はアニオン界面活 性剤のモル濃度を示している。異なる長さのア ルキル鎖長を有するアニオン界面活性剤を用 いて、種々のモル比で調製を行った酸化亜鉛 粒子の直径と厚さの関係を Figure 4 に示す。こ こでは、六角形の最も長い対角線の長さを六角 板状酸化亜鉛粒子の直径としている。まず、 Figure 4の下に示す厚さとモル比の関係に着目 すると、[AS]/[ZnSO4]=0~0.20の範囲では徐々 に厚さが減少し、それ以上では約 0.8 µm で一 定となっている。次に、Figure4の上に示す粒子 径とモル比の関係に着目すると、減少と増加と いう違いはあるが、厚さと同様に[AS]/[ZnSO4]= 0~0.20 の範囲で粒子径が変化し、0.20 以上の モル比では一定となっている。一定となった粒 子径は、それぞれ SDS が約 1.8 µm、STS が約 3.4 µm、SHS が約 5.2 µm であった。この結果か ら、異なるアルキル鎖長を有するアニオン界面 活性剤を用いることで、六角板状酸化亜鉛粒子 の直径を制御できることが明らかとなった。

ここで、アニオン界面活性剤と亜鉛イオンのモル比([AS]/[ZnSO4])およびアニオン界面活性 剤が六角板状酸化亜鉛粒子の厚さと粒子径に 与える影響について考える。前項で述べたよう に、アニオン界面活性剤は、酸化亜鉛の c 面に 存在する亜鉛イオンに特異的に吸着する。この 吸着は、アルキル鎖の長さに依存しない。その ため、[AS]/[ZnSO4]=0~0.20の範囲の厚さと粒 子径の変化は、アニオン界面活性剤の吸着に 起因すると考えられる。また、[AS]/[ZnSO4]の値





の増加に伴う厚さの減少および粒子径の増大 については、c 面に吸着しているアニオン界面 活性剤の量により説明される。[AS]/[ZnSO4]の 値が増加するにしたがって c 面上に吸着するア ニオン界面活性剤の吸着量が多くなり、 c 面上 のアニオン界面活性剤の密度が増加する。密 度の増加に伴い、吸着しているアニオン界面活 性剤による c 軸方向への結晶成長の抑制効果 が大きくなり、厚さが減少する。一方、密度の増 加に伴い、アルキル鎖間の距離が縮まり、van der Waals 力が強く働くことで粒子径が大きくなる。 また、[AS]/[ZnSO₄]= 0.20 以上の領域では、吸 着しているアニオン界面活性剤の量が飽和に 達するため、厚さと粒子径が一定となる。以上の ように、c 面上のアニオン界面活性剤の密度に より、厚さと粒子径の変化が起こったと考えられる。

次に、粒子径の変化について考える。吸着したアニオン界面活性剤のアルキル鎖間には van der Waals 力が働く(Figure 5)。アニオン界面活性剤のアルキル鎖間に働く van der Waals 力は、 鎖長の増加に伴って増大することが知られている²¹⁾。そのため、アルキル鎖の増加に伴い、アニオン界面活性剤間の相互作用が強くなり、*c*面上に吸着するアニオン界面活性剤の量が増加し、*ab*軸方向への結晶成長が促進されるた

Acc. Mater. Surf. Res. 2022, Vol.7 No.3, 103-111.

め、粒子径が増大したと考えられる。ここで、粒 子径の増加量に着目すると、SDS と STS、STS と SHS の粒子径の差はそれぞれ約 1.8 μm であ る。SDS と STS、STS と SHS のアルキル鎖の炭 素数の差は 2 である。つまり、このアルキル鎖の 炭素数が 2 増加することによる van der Waals 力 の増加が、約 1.8 μm の粒子径の差として観測さ れたと考えられる。

4. 六角板状酸化亜鉛単結晶粒子の光触媒活 性能

酸化亜鉛粒子のc面は他の結晶面よりも高い 光触媒活性能を発現することから、c面配向性 の高い板状の酸化亜鉛粒子は高い光触媒活 性能を発現することが期待される。そこで、アニ オン界面活性剤存在下で調製した六角板状酸 化亜鉛粒子の光触媒活性能について検討を行 った。

ここでは、SDS を用いて調製した六角板状酸 化亜鉛粒子の紫外光照射下における光触媒活 性能について述べる。反応基質にはメチレンブ ルー(MB)を用いた。0.01 mMの MB 水溶液 50 mLに、SDS 存在下で得られた六角板状酸化亜 鉛粒子を0.2g添加し、暗所に室温で45min静 置した。その後、この溶液に 240 mW/m² (λ> 300 nm)の紫外光を照射しながら、MB 水溶液 の吸光度を測定することで光触媒活性能の評 価を行った。また、比較のために、アニオン界面 活性剤を添加せずに調製した六角柱状の酸化 亜鉛粒子を用いて、同様の実験を行った。その 結果を Figure 6 に示す。-45 min~0 min は暗所 下での静置時間を、0min以上は紫外光照射時 間をそれぞれ示す。まず、アニオン界面活性剤 を添加せずに調製した六角柱状の酸化亜鉛粒 子では、暗所下において MB の吸光度の減少 は観察されなかった。その後、紫外光を照射す ることで MB の吸光度が徐々に減少している様 子が観察された。これは、六角柱状酸化亜鉛粒 子が発現する光触媒活性能によって MB が分 解されたことを示す。一方、SDS を添加して調製 した六角板状の酸化亜鉛粒子では、 -45 min ~-30 min の範囲で大きな吸光度の減少が観測



Figure 6. UV-Vis spectra of the MB solution with (a) hexagonal rod-like and (b) hexagonal plate-like particles over the UV light irradiation time.¹²

された。その後、紫外光照射に伴い、吸光度が 減少している様子が観測された。これらの結果 は、六角板状の酸化亜鉛粒子が暗所下で MB を吸着し、紫外光照射により光触媒活性能を発 現することを示している。また、六角柱状粒子に 対し、六角板状粒子の方が MB に対して高い吸 着能を有していることが分かる。ここで、MB は 酸化亜鉛の表面水酸基と相互作用することで、 酸化亜鉛に吸着する。酸化亜鉛の c 面の表面 水酸基の量は、他の結晶面よりも多い。六角柱 状粒子よりも c 面の占める割合が大きい六角板 状粒子は多くの表面水酸基を有するため、MB に対して高い吸着能を発現したと考えられる。 以上の結果より、六角板状酸化亜鉛粒子は、六 角柱状粒子よりも高い吸着能を有し、紫外光照 射下では光触媒として機能することが明らかと なった。

5. 金微粒子を担持させた六角板状酸化亜鉛粒 子の調製とその光触媒活性能

酸化亜鉛や二酸化チタンは、紫外光照射下 でのみ光触媒活性能を発現することから、可視 光応答性の付与が望まれている。これまでに、 窒素 22-24)や硫黄 25-27)の異種元素のドープなど について検討が行われている。これらの検討は、 酸化亜鉛や二酸化チタンのバンドギャップ内に、 新たな不純物準位を形成させる試みである。一 方、金や銀などの粒子は局在表面プラズモン共 鳴(LSPR)を示し、金や銀を担持させた二酸化 チタンはLSPR に起因した可視光応答性を示す 28)。これは、金や銀から二酸化チタンの価電子 帯に光誘起電子移動が起こるためである。後者 は、価電子帯に移動した電子に由来する還元 反応に基づいた光触媒活性能である。ここでは、 著者らが検討を行った、金微粒子を担持させた 六角板状酸化亜鉛粒子の可視光照射下にお ける光触媒活性能について解説する。

金微粒子の前駆体として、テトラクロロ金(III) 酸化物を用いた。所定量のアミラーゼ溶液に、 テトラクロロ金(III)酸化物を加え、室温で撹拌す ることで数十個程度の金原子からなるクラスター を形成させる。さらに、NaOH を添加し、室温で 24h以上撹拌することで、直径 20nm 程度の金 微粒子が分散した溶液を調製した。硫酸亜鉛、 金微粒子および SDS を含む混合水溶液(Au と Zn のモル比は、前駆体で Au: Zn=1:4とした) に、150℃、24 時間の水熱処理を行うことで、金



Figure 7. TEM image of the AuNPs / ZnO composite particles with hexagonal plate-like shapes.

https://www.hyomen.org

微粒子が担持された六角板状酸化亜鉛粒子 (AuNPs / ZnO)の調製を行った。

Figure 7 に得られた粒子の TEM 像を示す。 酸化亜鉛の(101)面、金微粒子の(111)面がそ れぞれ観察された。また、粒子の *c* 軸方向から 見た電子回折像では、酸化亜鉛の(101)、(11 0)に帰属される電子線回折パターンが観察され た。これらの結果から、AuNPs / ZnO が形成して いることが明らかとなった。

次に、金微粒子を担持した六角板状酸化亜 鉛粒子が発現する光触媒活性能について評価 をおこなった。1 mM の MB 水溶液に、金微粒 子を担持した酸化亜鉛粒子を添加し、100 mW/ m² (λ>400 nm)の可視光を照射した。可視光照 射前の MB の吸光度を A₀、可視光照射を行っ た後のMBの吸光度をAとし、可視光の照射時 間経過における吸光度の変化 (A/A₀)を求めた。 また、比較のために金微粒子を担持していない 六角板状酸化亜鉛粒子(ZnO)についても評価 を行った。その結果を、Figure 8 に示す。可視光 の照射時間の増加に伴い、MB の吸光度が減 少していることが分かる。この結果から、ZnO お よび AuNPs/ZnO は、可視光照射下において光 触媒活性を示すことが明らかとなった。また、そ の光触媒活性能は、AuNPs / ZnO の方が優れ ていることも分かった。

ここで、可視光照射下において光触媒活性 能を発現した理由について考える。まず、金微 粒子を担持していないにも関わらず、ZnO は可 視光応答性を示した。本研究では、酸化亜鉛の 前駆体に硫酸亜鉛を、親水基に硫黄原子を有 する SDS などをアニオン界面活性剤として使用 している。そのため、粒子の生成過程で硫黄が ドープされたため、可視光応答性を獲得したと 考えられる。一方、AuNPs/ZnOも硫黄ドープに より可視光応答性が付与されていると考えられ るが、ZnOよりも高い光触媒活性能を示している。 これは、金微粒子を担持したことによる。金微粒 子担持によって可視光応答性が向上した理由 は 2 つ考えられる。1 つは、LSPR により光誘起



Figure 8. Decomposition rates of methylene blue as irradiation time pass of visible light. Circles, and triangles represent the ZnO particles and AuNPs/ZnO particles, respectively.

電子移動が起こり、還元反応による MB の分解 が起こったためである。もう 1 つは、電子と正孔 の再結合の抑制である。酸化亜鉛内で生成し た電子が金微粒子に移動することにより、再結 合が抑制されたためと考えられる²⁹⁾。金微粒子 担持により、これらの効果が付与され、高い可 視光応答性を有する六角板状酸化亜鉛粒子に 成功していることが分かった。

6. おわりに

本稿では、アニオン界面活性剤を結晶成長規 定剤として用いた酸化亜鉛粒子の調製,および, 得られた酸化亜鉛の光物性について、我々の 研究成果を中心に述べてきた。結晶成長規定 剤としての機能は、アニオン界面活性剤の酸化 亜鉛の c 面に対する特異的な吸着に起因して 発現している。これは、ある無機粒子の結晶面 に対して特異的に吸着する界面活性剤であれ ば、同じ機能が発現することを示唆している。ま た、界面活性剤のアルキル鎖長を変化させるこ とで分子間力をチューニングすることができ、粒 子径を緻密に制御することも可能である。さらに、 得られた六角板状酸化亜鉛粒子は、結晶成長 が制御された構造に起因した MB に対する高い 吸着能と光触媒活性能を示した。そのため、界



Figure 9. Schematic Illustration of summary

and future outlook of this review.

面活性剤により能動的に結晶成長と形状を制 御することが可能な、機能性無機材料を調製す るための新規な合成方法の一つとなると考えら れる。一方、金微粒子を担持させた六角板状の 酸化亜鉛粒子の合成と、可視光照射下におけ る光触媒活性能についても示した。合成は金微 粒子存在下において行われたことから、本手法 は複合材料の調製にも有効であることがわかる。 最後に、本手法を含む界面活性剤などの両親 媒性分子を用いた無機合成方法が、新規な機 能性無機材料および複合材料の開発に寄与す ることを期待したい。

参考文献

- T. Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kuroda, C. Kato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1990**, 63, 988-992.
- C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli, J.S. Beck, *Nature*, **1992**, *359*, 710-712.
- H.P. Lin, C.Y. Mou, Acc. Chem. Res., 2002, 35, 927-935.
- K. Zimny, J. Ghanbaja, C. Cédric, MJ. Stebe, JL. Blin, *New J. Chem.*, **2010**, *34*, 2113-2117.
- 5) L. M. Liz-Marzán, I. Lado-Touriño, Langmuir,

1996, 12, 3585-3589.

- J. Du, Z. Liu, Y. Huang, Y. Gao, B. Han, W. Li, G. Yang, J. Cryst. Growth., 2005, 280, 126-134.
- X. Meng, L. Zhang, H. Dai, Z. Zhao, R. Zhang, Y. Liu, *Mater. Chem. Phys.*, 2011, 125, 59-65.
- Y. Yamaguchi, M. Yamazaki, S. Yoshihara, T. Shirakashi, *J. Electroanal. Chem.*, **1998**, *442*, 1-3.
- A. Maclaren, T. Valdes-soil, G. Li, S. C. Tsang, J. Am. Chem. Soc., 2009, 131, 12540-12541.
- H. Shibata, Y. Iizuka, T. Kawai, Y. Watai, M. Amano, A. Fujimori, T. Ogura, K. Hashimoto, *J. Oleo Sci.*, **2020**, *69*, 783-787.
- H. Shibata, Y. Iizuka, M. Amano, E. Takayanagi, T. Ogura, K. Hashimoto, *J. Oleo Sci.*, **2021**, *70*, 919-925.
- 12) M. Amano, K. Hashimoto, H. Shibata, J. Oleo Sci., 2022, 71, 927-932.
- M. Amano, MC Recuenco, K. Hashimoto, H. Shibata, J. Oleo Sci., 2022, 71, 771-778.
- 14) H. Shibata, T. Ogura, T. Mukai, T. Ohkubo, H. Sakai, M. Abe, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 16396-16397.
- 15) H. Shibata, H. Mihara, T. Mukai, T. Ogura, H. Kohno, T. Ohkubo, H. Sakai, M. Abe, Chem. Mater., **2006**, *18*, 2256-2260.
- H. Shibata, T. Morita, T. Ogura, K. Nishio, H. Sakai, M. Abe, M. Matsumoto, *J. Mater. Sci.*, **2009**, *44*, 2541-2547.
- 17) H. Shibata, J. Oleo Sci., 2017, 66, 103-111.
- 18) R. Atkin, V.S.J. Craig, E.J. Wanless, S. Biggs, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **2003**, *103*, 219-304.
- 19) M. Suttipong, B.P. Grady, A. Srtiolo, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2014**, *16*, 16388-16398.
- T.P. Goloub, L.K. Koopal, B.H. Bijsterbosch, M.P. Sidoro-va, *Langmuir*, **1996**, *12*, 3188-3194.
- D.M. Spori, N.V. Venkataraman, S.G.P. Tosatti, F. Durmaz, N.D. Spencer, S. Zürcher, *Langmuir*, 2007, 23, 8053-8060.
- 22) R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki,

Y. Taga, Science, 2001, 293, 269-271.

- 23) C. Burda, Y. Lou, X. Chen, A.C.S. Samia, J. Stout, J.L. Gole, *Nano Lett.*, **2003**, *3*, 1049-1051.
- 24) B. Gao, Y. Ma, Y. Cao, W. Yang, J. Yao, J. *Phys. Chem. B*, **2006**, *110*, 14391-14397.
- 25) T. Umebayashi, T. Yamaki, H. Itoh, K. Asai, *Appl. Phys. Lett.*, **2002**, *81*, 454-456.
- 26) T. Umebayashi, T. Yamaki, S. Tanaka, K. Asai, *Chem. Lett.*, **2003**, *32*, 330-331.
- 27) T. Ohno, T. Tsubota, M. Toyofuku, R. Inaba, *Catal. Lett.*, **2004**, *33*, 255-258.
- 28) C. Clavero, Nat. Photonics, 2014, 8, 95-103.
- 29) P. Fegeria, S. Gangopadhyay, S. Pande, *RSC Adv.*, 2014, *4*, 24962-24972.