

## 폴리스티렌 구형입자를 주형으로 이용한 할로우 메조포러스 질화탄소 구형입자의 합성

박성수 · 하창식<sup>†</sup>

부산대학교 고분자공학과

(2014년 5월 12일 접수, 2014년 6월 12일 수정, 2014년 6월 16일 채택)

## Synthesis of Hollow Mesoporous Carbon Nitride Spheres Using Polystyrene Spheres as Template

Sung Soo Park and Chang-Sik Ha<sup>†</sup>

Department of Polymer Science and Engineering, Pusan National University, Busan 609-735, Korea

(Received May 12, 2014; Revised June 12, 2014; Accepted June 16, 2014)

**요약:** 주형으로 구형의 폴리스티렌을 사용하고 질소와 탄소원으로 시안아미드를 사용하여 열처리 과정을 거친 후 구형의 할로우 메조포러스 질화탄소 물질을 합성하였다. 이때 할로우 메조포러스 질화탄소 물질을 합성하는 과정에서 실리카와 같은 무기물 주형을 사용하지 않기 때문에 이차적인 실리카 제거 공정이 필요 없고 용매를 전혀 사용하지 않는다. 구형의 폴리스티렌 입자는 약 170 nm 크기였고 그리고 할로우 메조포러스 질화탄소 구형입자의 할로우 직경은 약 82 nm, 벽 두께는 약 13 nm이었다. 또한 할로우 메조포러스 질화탄소 물질의 표면적, 나노세공 크기, 세공부피는 각각 188 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>, 3.8 nm, 0.35 cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup>이었다. 한편, 할로우 벽은 흑연구조와 유사한 박막층의 쌓임 구조를 가졌으며 이러한 할로우 메조포러스 질화탄소 물질은 연료전지, 촉매, 광촉매, 전자방출 소자 등과 같은 분야에 매우 높은 응용 가능성을 가질 것으로 기대된다.

**Abstract:** Hollow mesoporous carbon nitride material with sphere shape was synthesized using polystyrene sphere as template and cyanamide as nitrogen and carbon atom sources via thermal treatment process. The process of the silica removal is not necessary because silica as template is not in use for the synthesis of hollow mesoporous carbon nitride material and any solvents are also not in use. The size of polystyrene spheres was about 170 nm. Hollow diameter and wall thickness were 82 nm and 13 nm, respectively, in hollow mesoporous carbon nitride sphere. Surface area, mesopore size and pore volume of hollow mesoporous carbon nitride material was 188 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>, 3.8 nm and 0.35 cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup>, respectively. The wall in hollow sphere has graphitic structure. Hollow mesoporous carbon nitride material has potential applications in the area of fuel cell, catalysis, photocatalysis, electroemmission device, etc.

**Keywords:** Hollow mesoporous carbon nitride, template, polystyrene, graphitic structure

### 1. 서 론

최근에, 질화탄소 화합물은 우수한 기계적 강도, 독특한 광학적 특성, 에너지 저장, 가스 흡착, 염기 촉매 자리를 가짐에 따라 매우 큰 관심을 받고 있다[1-5]. 흑연형 질화탄소 화합물은 최근에 연료전지, 촉매, 광촉매, 전자방출 소자 분야 등에 많은 응용연구가 진행되고 있다[6-8].

한편, 메조포러스 질화탄소 물질은 벌크 시료와 비교하여 수많은 활성자리와 균일한 크기의 세공이 존재하는 높은 표면적과 다공성을 가지기 때문에 다양한 응용분야에서 향상된 특성을 가진다[9]. 따라서, 질소 원자가 풍부한 메조포러스 질화탄소 물질을 합성하기 위하여 몇몇 연구자들은 다양한 방법을 보고하였다.

Thomas와 공동연구자들은 구형의 실리카 나노입자를 주형으로 사용하고 시안아미드를 질소와 탄소원으로 사용하여 약 12 nm의 세공크기와 450 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>의 표

<sup>†</sup>Corresponding author: Chang-Sik Ha (csha@pusan.ac.kr)

면적을 가지는 메조포러스 질화탄소 물질을 합성하였다[10]. SBA 시리즈 메조포러스 물질은 복제방법을 통해 새로운 메조포러스 물질을 제조하는데 매우 유용한 주형이다[11-17]. 따라서 그들은 SBA-15를 주형으로 사용하고 시안아미드를 질소와 탄소원으로 사용하여 수용액 내에서 혼입하고 열처리 과정을 거친 후 메조포러스 질화탄소 물질을 합성하였다[18]. 또한, 합성한 메조포러스 질화탄소 물질을 기반으로 질화티타늄을 합성하였다.

Vinu와 공동연구자들은 에틸렌 디아민과 사염화탄소를 질소와 탄소원으로 사용하고 SBA-15를 주형으로 사용하여 잘 배열된 세공을 가지는 메조포러스 질화탄소 물질을 합성하였다[19]. 최근에 본 연구팀은 잘 배열된 세공을 가지는 육방체와 입방체 나노구조를 가지는 메조포러스 실리카를 주형으로 사용하고 시안아미드를 질화탄소 원료로 이용하여 적심방법(incipient wetness method)을 거쳐서 열처리한 다음 육방체와 입방체 세공배열 구조를 가지는 메조포러스 질화탄소를 합성하였다. 그리고 수소가스 저장체로 높은 응용 가능성을 가짐을 확인 하였다[20].

위에서 설명한 바와 같이, 앞서 보고된 메조포러스 질화탄소 물질들은 주형으로 실리카 나노입자나 메조포러스 실리카 물질을 사용함에 따라, 메조포러스 질화탄소 물질을 합성하는 최종단계에서 실리카 제거를 위한 과정이 반드시 필요하다. 실리카를 제거하기 위해서 플루오르화 수소산을 이용하거나, 수산화나트륨 수용액 내에서 가열하여 이루어진다. 이러한 번거로운 과정은 효율적 합성의 커다란 방해요소이다. 또한 고품질의 메조포러스 질화탄소 물질을 합성하기 위해서는 주형으로 사용되는 메조포러스 실리카 물질이 기본적으로 고품질(균일한 세공크기와 세공벽, 규칙적으로 잘 배열된 세공, 고품질의 세공구조 등)이 필요하다.

할로우 구형입자는 약물전달, 나노입자의 캡슐화, 촉매반응 그리고 높은 표면적, 낮은 밀도, 생체적합성을 바탕으로 한 바이오물질(단백질, 효소, DNA 등)의 활성보호에 높은 응용 가능성을 가진다[21-23]. 할로우 메조포러스 질화탄소 물질은 독특한 성질과 함께 더 높은 응용 가능성을 보여줄 것이다. 그러나, 아직 할로우 질화탄소 물질은 몇몇 연구자들에 의해서만 합성되었다. Gao와 공동연구자들은 메조포러스 실리카, SBA-15를 주형으로 하여 메조포러스 질화탄소 물질을 합성하였다[24]. 그리고 이 시료에 이산화탄소를 처리하여 할로우 질화탄소 구형입자를 합성하였다. 이 시료는 실온의 8 MP 하에서 2.21 wt%의 높은 수소저장 능력을 보여주었다. 그들은 또한, 실리카 나노입자를 주형으로 사용하고 전착(electrodeposition) 방법을 이용하여 크기가 800 nm-1  $\mu\text{m}$ 인 할로우 질화탄소 물질을

합성하였고[25], 다공성 실리카 물질을 주형으로 이용하여 복제 방법을 거쳐서 구형의 할로우 질화탄소 물질(입자크기: 1.8  $\mu\text{m}$ -2.2  $\mu\text{m}$ )을 합성하였다[26]. Li와 공동연구자들은 니켈금속 분말 존재 하에서, 멜라민과 염화시아놀을 질화탄소 원료로 사용하여 고체 반응과 용매열 반응의 두 단계를 거쳐서 입자크기가 10-40 nm 크기를 가지는 할로우 질화탄소 물질을 합성하였다[27]. Park와 공동연구자들은 에틸렌 가스, 암모니아 가스, 질소 가스를 질화탄소 원료로 사용하여 니켈 금속 나노입자 존재 하에서 플라즈마와 화학적 기상 증착 방법에 의해 다중벽 나노섬유 모양의 할로우 질화탄소 물질을 합성하였다[28]. 이와 같이, 이전에 보고된 할로우 질화탄소 물질을 합성하기 위하여 무기물 입자를 주형이나 촉매로 사용함에 따라 무기물 제거를 위한 이차적인 공정이 반드시 필요한 번거로운 점이 있다.

최근에, Shalom과 공동연구자들은 에탄올을 용매로 이용하고 시아놀산과 멜라민 복합체를 질화탄소 원료로 사용하여 열처리 과정을 거친 후 팬 케이크 입자 모양을 가지는 할로우 질화탄소 물질을 합성하였다[29]. 그리고 Rh B 분해반응을 위한 광촉매로서의 응용 가능성을 보고하였다.

본 연구에서는 폴리스티렌 구형입자를 주형으로 사용하고 용매 없이 시안아미드를 질화탄소 원료로 사용하여 구형의 할로우 메조포러스 질화탄소 물질을 합성하였다. 본 연구에서는 무기물을 주형이나 촉매로 사용하지 않기 때문에 무기물 제거를 위한 이차 공정이 필요하지 않고, 질화탄소 물질을 형성하기 위한 열처리 과정 동안 할로우 입자모양을 얻을 수 있다.

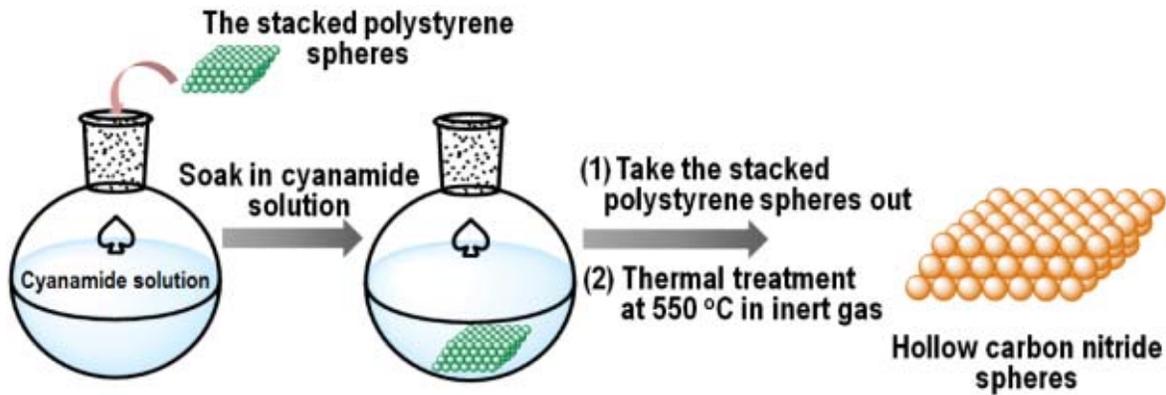
## 2. 실험

### 2.1. 재료

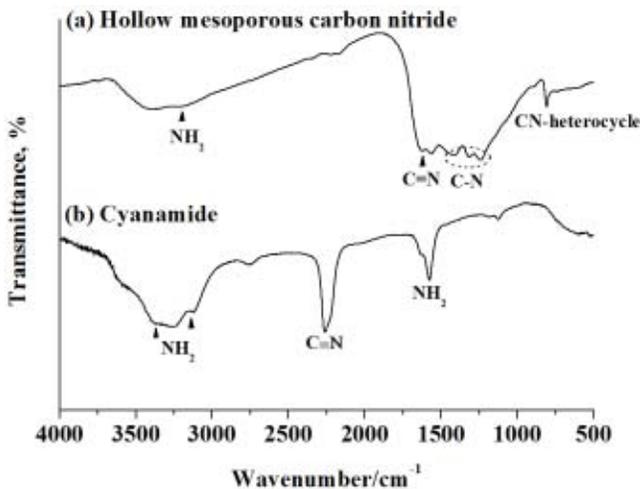
중합 금지제를 제거 하기 위해 스티렌(styrene, Aldrich)을 100°C에서 12 h 동안 진공 증류하여 사용하였다. Sodium dodecyl sulfate (SDS), potassium persulfate (KPS), 1-펜탄올(1-pentanol), 시안아미드(cyanamide)는 Aldrich사에서 구매하였고 에탄올(ethanol, 99.9%)은 Hayman사에서 구매하였다.

### 2.2. 특성결정

X선 회절(XRD) 패턴은 Ni-filtered Cu-K $\alpha$  radiation ( $\lambda = 1.541 \text{ \AA}$ )을 이용하여 Rigaku Miniflex diffractometer (40 kV, 30 mA)로 측정하였다. 스캔 스피드는 0.2  $^{\circ}\text{min}^{-1}$ 이었다. 투과 전자 현미경(TEM) 관찰은 JEOL2010으로 수행하였다. 시료 용액을 탄소박막을 입힌 구리 격



**Scheme 1.** Schematic diagram for the synthesis of hollow mesoporous carbon nitride spheres.



**Figure 1.** FTIR spectra of (a) hollow mesoporous carbon nitride and (b) cyanamide.

자판 위에 위치시키고 200 kV의 구동전압으로 분석하였다. 주사 전자 현미경(SEM) 사진은 Hitachi S-4200을 이용하여 얻었다. 질소 흡착/탈착 등온곡선은 Nova 4000e를 이용하여 -196°C에서 얻었다. 측정 전 시료를 진공 조건하, 100°C에서 12 h 동안 가열하였다. 시료의 표면적은 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 방법을 이용하여 흡착곡선으로부터 얻었다. 세공크기의 분포도는 Barrett-Joyner-Halenda (BJH) 방법을 이용하여 흡착곡선으로부터 얻었다. FT-IR 스펙트라는 Shimadzu IR Prestige-21 스펙를 이용하고 KBr pellet 시료 처리 방법을 통하여 2 cm<sup>-1</sup>의 분해능과 40번 스캔 조건에서 얻었다. 열중량 분석(TGA)은 TA instruments Q50 Q Series를 이용하여 질소 하에서 수행되었다(승온온도: 10 °Cmin<sup>-1</sup>).

**2.3. 합성방법**

**2.3.1. 구형 폴리스티렌 합성**

구형의 폴리스티렌은 이전에 보고된 합성 방법에

따라 합성되었다[30].

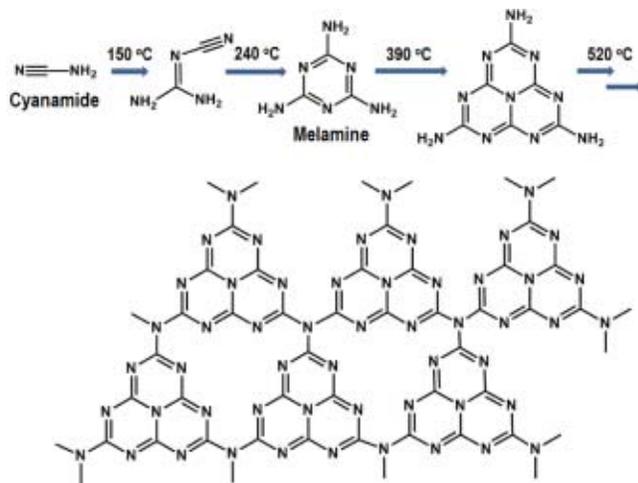
250 ml 둥근 바닥 플라스크에 100 ml 증류수, KPS (0.2 g, 0.74 mmol), SDS (0.14 g, 0.49 mmol)를 넣었다. 이 수용성 혼합물을 실온에서 1 h 동안 교반시켰다. 다른 10 ml 플라스크에 스티렌(5 g, 48 mmol)과 1-펜탄올(0.1 g, 1.13 mmol)을 넣은 후 상온에서 1 h 동안 N<sub>2</sub> gas를 bubbling시켰다. KPS-SDS 수용액을 600 rpm으로 교반하면서 70°C까지 가열한 후 스티렌/1-펜탄올 용액을 한 방울씩 떨어뜨려 첨가했다. 이 용액을 70°C에서 600 rpm으로 12 h 동안 더 교반시켜 얻어진 흰색의 졸 용액을 원심 분리기를 이용해 에탄올/증류수 (1:1 부피비) 용액으로 3회 세척하면서 생성된 폴리스티렌 입자를 분리하였다.

**2.3.2. 할로우 메조포러스 질화탄소 물질 합성**

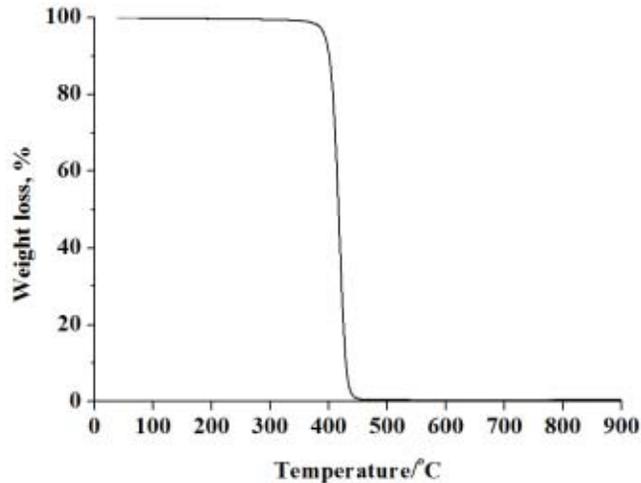
원심분리기를 이용하여 에탄올/증류수 내 구형 폴리스티렌을 퇴적시켜 용액으로부터 분리한 후 50°C 건조기에서 약 12 h 동안 건조시켰다. 약 60°C에서 용융시킨 시안아미드에 퇴적된 구형 폴리스티렌을 1 h 동안 담근 후 꺼내어 실온으로 식혔다. 그리고 550°C, 아르곤 가스 하에서 3 h 동안 열처리하였다(승온속도: 5 °C/min). 최종적으로, 황갈색의 질화탄소 물질이 얻었다. 할로우 메조포러스 질화탄소 물질 합성을 위한 개략도를 Scheme 1에 보여주었다.

**3. 결과 및 토의**

Figure 1은 합성한 (a) 할로우 메조포러스 질화탄소와 (b) 시안아미드의 적외선 분광 스펙트라를 보여준다. 시안아미드는 전구체 내에 존재하는 C≡N기에 의해 2264 cm<sup>-1</sup>에서 하나의 강한 피크를 보여주었다. 그리고 NH<sub>2</sub>기에서 기인되는 세 개의 피크가 1628, 3135 cm<sup>-1</sup> 그리고 3382 cm<sup>-1</sup>에서 나타났다[20]. 시안아미드는

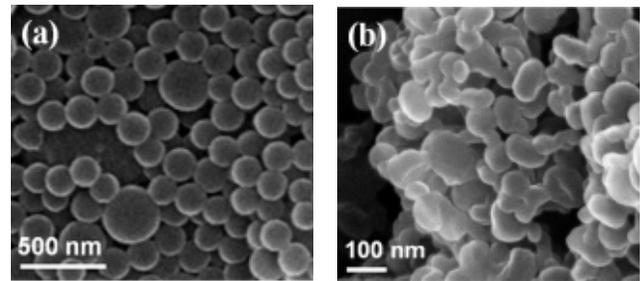


**Scheme 2.** Schematic diagram of the formation of the graphitic carbon nitride networks.

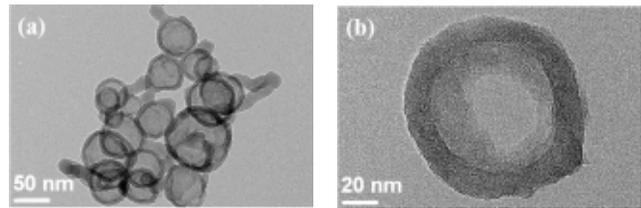


**Figure 2.** TGA curve of polystyrene sphere.

다양한 온도에서 분자들 간 화학반응을 통하여 다양한 구조를 가진다(Scheme 2). 520°C 이상의 온도에서는 탄소와 질소로 구성된 네트워크를 형성한다. 본 연구에서, 할로우 메조포러스 질화탄소 물질은 시안아미드 전구체로부터 550°C까지 열처리 후 화학적 결합구조가 변화함에 따라 세 종류의 특징적 피크들을 보여주었다. 먼저, Scheme 2에서 보여준 바와 같이 합성된 질화탄소 물질의 결합구조 내 C=N기에 의해서 1626  $\text{cm}^{-1}$ 에서 특징적 피크를 보여주었다. 그리고 C-N기에 의해서 808, 1243, 1322, 1424  $\text{cm}^{-1}$ 에서 특징적 피크들을 보여주었다. 이 결과는 이전에 본 연구팀에서 메조포러스 실리카 물질을 주형으로 사용하고 시안아미드 전구체를 질화탄소원으로 이용하여 550°C에서 열처리 후 합성한 메조포러스 질화탄소 물질과 유사한 적외선 스펙트럼을 보여주었다[20]. 메조포러스 질화탄소 물질



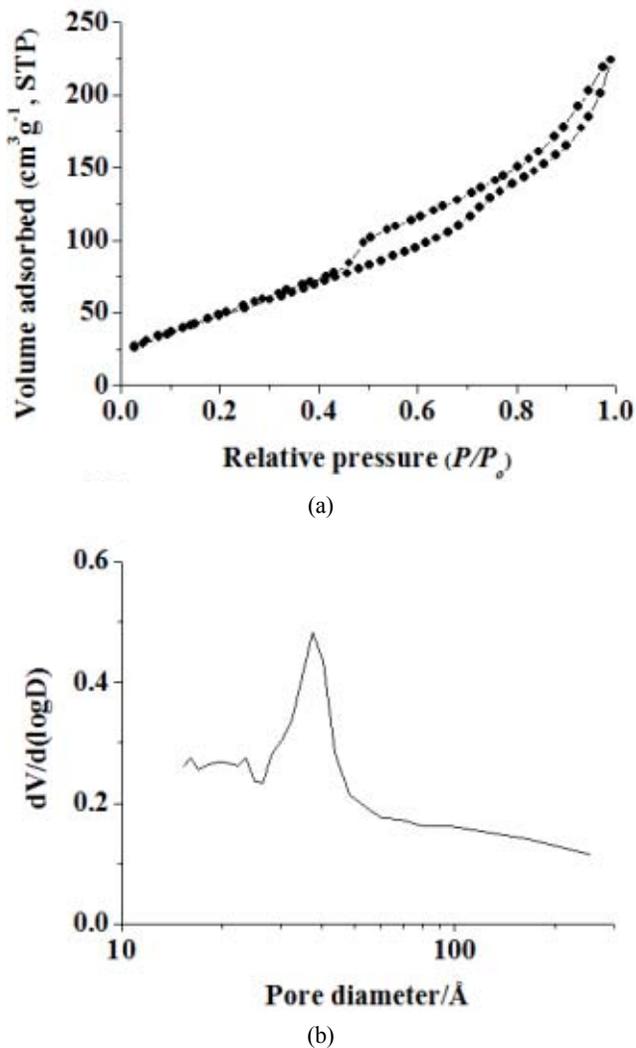
**Figure 3.** SEM images of (a) polystyrene spheres and (b) hollow mesoporous carbon nitride spheres.



**Figure 4.** TEM images of (a) low and (b) high magnification of hollow mesoporous carbon nitride spheres.

은 엑스선 광전자 스펙트로미터(XPS)를 이용하여 분석한 결과, 결합구조의 말단에  $\text{NH}_2$ 기나  $\text{NH}$ 기를 가지고  $\text{C}_3\text{N}_4$ 의 조성을 가짐이 확인되었다. 본 연구에서 합성한 할로우 메조포러스 질화탄소 물질을 적외선 스펙트럼으로 분석한 결과, 결합구조의 말단이나 완전히 반응하지 않은  $\text{NH}_2$ 기 또는  $\text{NH}$ 기에 기인하는 피크가 3180  $\text{cm}^{-1}$ 에서 나타났다[20]. 할로우 메조포러스 질화탄소 내에 존재하는  $\text{NH}_2$ 기나  $\text{NH}$ 는 다른 기능기의 개질이나 수소와 같은 가스분자의 흡착능을 향상시킬 수 있는 장점이 있다[20]. 열처리 후, 할로우 메조포러스 질화탄소 물질 내에 폴리스티렌에 기인하는 피크들은 보이지 않았다. 열중량 분석을 통해 폴리스티렌은 약 450°C에서 거의 대부분 분해됨을 확인하였다(Figure 2). 적외선 분광 스펙트라를 통하여, 할로우 구조와 메조포러스 특징을 가지는 최종 생성물은 550°C까지 열처리 후 시안아미드 전구체로부터 질소와 탄소로 이루어진 질화탄소 구조를 가짐을 확인하였다.

Figure 3은 합성한 (a)구형 폴리스티렌과 (b)할로우 메조포러스 질화탄소 물질의 주사 전자현미경 사진이다. 폴리스티렌 입자크기는 약 170 nm이었다. 할로우 메조포러스 질화탄소 물질은 주형으로 사용된 구형 폴리스티렌으로부터 복제되어 비균질의 구형 모양을 가졌다(Figure 3(b)). Figure 4는 할로우 메조포러스 질화탄소 물질의 (a)저배율과 (b)고배율 투과 전자현미경 사진이다. Figure 4(b)에서 보여주는 할로우 메조포러스 질화탄소의 구형입자 크기는 약 95 nm이었고 벽 두께는 약 13 nm이었다. 할로우 모양은 주형으로 사

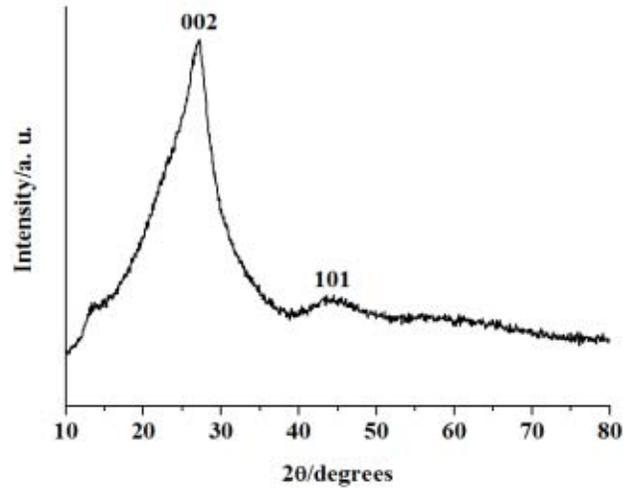


**Figure 5.** N<sub>2</sub> sorption isotherm curve (a) and pore size distribution (b) of hollow mesoporous carbon nitride.

용된 구형의 폴리스티렌 입자에 의해 잘 복제되었음을 보여준다. 한편, 할로우 직경(82 nm)은 사용된 구형 폴리스티렌 입자크기(170 nm)보다 작다. 이것은 고온에서 열처리 과정 중 구형 폴리스티렌 입자의 수축과 분해에 기인하는 것으로 생각된다.

Figure 5는 할로우 메조포러스 질화탄소 물질의 (a) 질소 등은 흡착/탈착 곡선과 (b)세공크기 분포도를 보여준다. 할로우 메조포러스 질화탄소 물질의 BET 표면적과 세공부피는 각각 188 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>과 0.35 cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup>이었다. 그리고 나노세공은 좁은 분포도와 함께 3.8 nm의 크기를 가졌다.

Figure 6은 할로우 메조포러스 질화탄소 물질의 2θ = 10-80° 범위에서 엑스선 회절패턴을 보여준다. 2θ 값이 27.2°와 44.5°인 위치에서 두 개의 특정 피크들을 보여



**Figure 6.** Wide-angle XRD pattern of hollow mesoporous carbon nitride.

주었다. 이러한 엑스선 회절패턴은 이전에 보고된, 시안아미드 전구체를 질화탄소원과 세공벽 형성물질로 이용하여 550°C에서 열처리 후 세공벽이 흑연과 유사한 층상구조를 가지는 메조포러스 질화탄소 물질에서 보여주는 것과 유사한 결과이다[20]. 이것은 할로우 메조포러스 질화탄소 물질의 세공벽이 질소와 탄소가 결합하여 흑연과 같은 박막 층을 형성하고 0.328 nm의 박막 층간 거리를 가지고 쌓여 있는 구조로 되어있음을 보여준다[20].

본 연구에서는 유기물 주형으로 구형의 폴리스티렌을 사용하고 질화탄소원으로 시안아미드를 사용하여 550°C에서 열처리 후 할로우 메조포러스 질화탄소 물질을 성공적으로 합성하였다. 이후 확장된 연구에서 크기가 조절된 구형의 폴리스티렌을 주형으로 사용하여 크기가 조절된 할로우 메조포러스 질화탄소 물질을 합성하고자 한다. 또한, 할로우 메조포러스 질화탄소 물질을 합성하는데 구형의 폴리스티렌 입자가 쌓인 주형에 대해 시안아미드 전구체의 처리 시간과 질화탄소를 형성하기 위한 열처리 온도 등의 다양한 합성 조건에 대해서도 조사하고자 한다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 주형으로 구형의 폴리스티렌을 사용하고 질소와 탄소원으로 시안아미드를 사용하여 열처리 과정을 거친 후 할로우 메조포러스 질화탄소 물질을 합성하였다. 본 연구에서 할로우 메조포러스 질화탄소 물질을 합성하는 과정에서 실리카와 같은 무기물 주형을 사용하지 않기 때문에 이차적인 실리카 제거 공정이 필요 없고 질화탄소 원을 녹이기 위한 용

매를 전혀 사용하지 않았다. 그리고 구형의 할로우 질화탄소 물질을 합성하는 과정에서 나노세공을 형성하였다. 이러한 합성과정은 할로우 메조포러스 질화탄소 물질을 합성하는데 매우 유용한 방법으로 생각된다. 본 연구에서 합성한 할로우 메조포러스 질화탄소 물질은 구형의 입자모양을 가지고 균일한 나노크기의 세공(3.8 nm)과 높은 표면적( $188 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ )을 가졌다. 한편, 할로우 벽은 질소와 탄소로 이루어져 있고 흑연구조와 유사한 박막층의 쌓임 구조를 가지기 때문에 할로우 메조포러스 질화탄소 물질은 연료전지, 촉매, 광촉매, 전자방출 소자 등과 같은 분야에 매우 높은 응용 가능성을 가질 것으로 기대된다.

### 감사의 글

본 연구는 미래창조과학부/한국연구재단의 미래유망 융합기술 파이오니어 사업(2010-0019308/2010-0019482), 리서치펠로우 프로그램(NRF-2012R1A1A2045175), NRF-RFBR (러시아) 연구교류지원사업(2013K2A1A7076267), BK 21 플러스 프로그램(21A2013800002)의 지원을 받아 수행되었습니다. 이에 감사드립니다.

### 참고 문헌

- Q. Li, J. Yang, D. Feng, Z. Wu, Q. Wu, S. S. Park, C.-S. Ha, and D. Zhao, *Nano Res.*, **3**, 632 (2010).
- M. Kawaguchi, S. Yagi, and H. Enomoto, *Carbon*, **42**, 345 (2004).
- V. N. Khabashesku, J. L. Zimmerman, and J. L. Margrave, *Chem. Mater.*, **12**, 3264 (2000).
- M. H. Huynh, M. A. Hiskey, J. G. Archuleta, and E. L. Roemer, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **44**, 737 (2005).
- C. Pevida, T. C. Drage, and C. E. Snape, *Carbon*, **46**, 1464 (2008).
- F. Goettmann, A. Fischer, M. Antonietti, and A. Thomas, *New J. Chem.*, **31**, 1455 (2007).
- M. Kim, S. Hwang, and J.-S. Yu, *J. Mater. Chem.*, **17**, 1656 (2007).
- X. Chen, Y.-S. Jun, K. Takanabe, K. Maeda, K. Domen, X. Fu, M. Antonietti, and X. Wang, *Chem. Mater.*, **21**, 4093 (2009).
- A. Fischer, J. O. M€uller, M. Antonietti, and A. Thomas, *ACS Nano*, **2**, 2489 (2008).
- F. Goettmann, A. Fischer, M. Antonietti, and A. Thomas, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 4467 (2006).
- R. Ryoo, S. H. Joo, M. Kruk, and M. Jaroniec, *Adv. Mater.*, **13**, 677 (2001).
- H. F. Yang and D. Y. Zhao, *J. Mater. Chem.*, **15**, 1217 (2005).
- F. Schuth and W. Schmidt, *Adv. Mater.*, **14**, 629 (2002).
- F. Schuth, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **42**, 3604-3622 (2003).
- A. H. Lu and F. Schuth, *Adv. Mater.*, **18**, 1793-1805 (2006).
- A. Thomas, F. Goettmann, and M. Antonietti, *Chem. Mater.*, **20**, 738 (2008).
- M. Tiemann, *Chem. Mater.*, **20**, 961 (2008).
- Y.-S. Jun, W. H. Hong, M. Antonietti, and A. Thomas, *Adv. Mater.*, **21**, 1 (2009).
- A. Vinu, *Adv. Funct. Mater.*, **18**, 816 (2008).
- S. S. Park, S.-W. Chu, C. Xue, D. Zhao, and C.-S. Ha, *J. Mater. Chem.*, **21**, 10801 (2011).
- E. Mathlowitz, J. S. Jacob, Y. S. Jong, and G. P. Carino, *Nature*, **386**, 410 (1997).
- H. Huang and E. E. Remsen, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 3805 (1999).
- F. Caruso, *Adv. Mater.*, **13**, 11 (2001).
- J. Jiang, Q. Gao, Z. Zheng, K. Xia, and J. Hu, *Inter. J. Hydro. Energy*, **35**, 210 (2010).
- X. Bai, J. Li, and C. Cao, *App. Sur. Sci.*, **256**, 2327 (2001).
- J. Li, C. Cao, and H. Zhu, *Diamond Relat. Mater.*, **16**, 359 (2007).
- C. Li, X. Yang, B. Yang, Y. Yan, and Y. Qian, *Mater. Chem. Phys.*, **103**, 427 (2007).
- J. H. Yang, D. H. Lee, M. H. Yum, Y. S. Shin, E. J. Kim, C.-Y. Park, M. H. Kwon, C. W. Yang, J.-B. Yoo, H.-J. Song, H.-J. Shin, Y.-W. Jin, and J.-M. Kim, *Carbon*, **44**, 2219 (2006).
- M. Shalom, S. Inal, C. Fettkenhauer, D. Neher, and M. Antonietti, *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 7118 (2013).
- S.-W. Chu, A.-R. Sung, S. S. Park, and C.-S. Ha, *J. Adhes. Inter.*, **13**(4), 151 (2012).