

보론 나이트라이드 나노튜브 합성 및 응용기술

<http://dx.doi.org/10.5757/vacmac.3.3.19>

조현진, 김준희, 김명종

Boron Nitride Nanotube Synthesis and Applications

Hyun Jin Cho, Jun Hee Kim, Myung Jong Kim

BNNTs (Boron nitride nanotubes) is an analogue of CNTs (Carbon Nanotubes) in terms of lattice structure. In BNNTs, a boron atom forms sp^2 hybridized bonding with three nitrogen atoms, and so does a nitrogen with three boron atoms in the honeycomb structure. Its innovative properties, such as high thermal conductivity, neutron shielding capability, superb oxidation resistance at 900°C , excellent chemical resistance, and superior mechanical properties are advantageous for a wide range of applications, especially for electric device packages, neutron shielding, protective coating materials, and functional composites. In this paper, boron nitride nanotube synthesis, properties and application are reviewed.

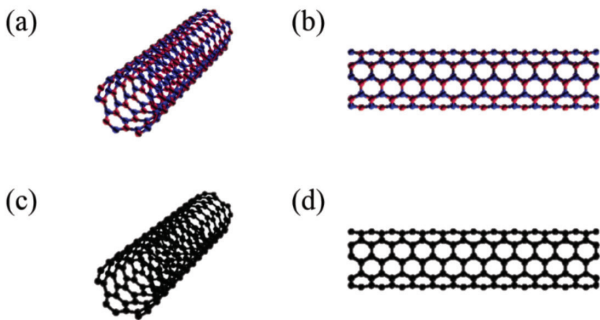
서론

보론나이트라이드는 탄소와 함께 $2s$ 와 $2p$ 오비탈의 에너지가 비슷하여 생기는 sp , sp^2 , sp^3 혼성이 가능한 물질로, 보론나이트라이드 나노튜브(Boron nitride nanotubes: BNNTs)는 1990년대 이후로 가장 많이 연구된 소재 중 하나인 탄소나노튜브(Carbon Nanotubes: CNTs)와 격자구조는 하니콤 구조(sp^2)로

같으나 탄소원자가 붕소와 질소로 치환된 원자구조를 가진다 (그림 1). 탄소(그래핀)의 경우 최외각 전자 중 3개의 전자가 sp^2 혼성에 의해서 육각형의 뼈대를 구성하고 하나의 남은 전자가 p_z 오비탈의 오버랩을 통해서 자유롭게 운동할 수 있게 되어 금속성을 띠게 되나 보론나이트라이드의 경우 붕소의 전기음성도 (3.04)보다 질소의 전기음성도 (2.04)가 크기 때문에 전자가 질소 주위로 치우치게 되어 자유롭게 운동할 수 없게 되므로 절연성을 가진다. 탄소나노튜브와 유사한 구조와 포논특성을 가지는 이유로 기계적으로 높은 인장강도와 탄성률 그리고 높은 열전도도를 가지며, 탄소나노튜브와는 다른 전자구조로 인하여 카이랄리티와 관계없는 전기적 절연성 (large bandgap semiconductor, ~ 6 eV 밴드갭), 900°C 까지 산화되지 않고 열을 견디는 내산화성, 중성자를 흡수하여 차단해주는 열중성자 차폐성, 붕소와 질소 사이의 이중극자로 인하여 구조가 변형될 때 발생하는 압전특성, 원자외선 발광 특성, 복합소재의 필러로 사용되었을 때의 계면안정성 등 탄소소재에서는 보이지 않는 혁신적인 특성을 가진다. 이러한 BNNTs의 게임전환적인 잠재성에도 불구하고 그 동안 BNNTs의 응용연구나 제품개발은 매우 제한적이었는데, 이는 대량합성기술이 개발되지 않았기 때문이다. 하지만 최근 미국의 나사와 캐나다의 NRC에서 각각 고압 레이저 어블레이션과 고온 플라즈마를 이용하여 BNNTs를 $\sim g$ 또는 $\sim kg$ 수

<저자 약력>

- 조현진 연구원은 2013년 전북대학교 유기소재파이버공학과에서 공학석사를 받았고, 동 대학원에서 박사과정 중이다. 현재 한국과학기술연구원 전북분원 복합소재기술연구소에서 BNNT 합성 및 응용 분야를 연구 중이다. (roycho@kist.re.kr)
- 김준희 연구원은 2015년 전북대학교 바이오나노시스템공학과에서 공학석사를 받았고, 동 대학원에서 박사과정 중이다. 현재 한국과학기술연구원 전북분원 복합소재기술연구소에서 BNNT 합성 및 응용 분야를 연구 중이다. (junheekim@kist.re.kr)
- 김명종 박사는 2006년 Rice University에서 Richard E. Smalley 교수 지도하에 박사학위를 받았고, UPenn과 삼성전자를 거쳐 현재 한국과학기술연구원 전북분원 복합소재기술연구소에서 선임연구원으로 재직 중이며, 탄소 및 BN 나노구조 합성 및 물성을 연구 중이다. (myung@kist.re.kr)



[Fig. 1] (a), (b) The structure of BNNTs (c), (d) The structure of CNTs.

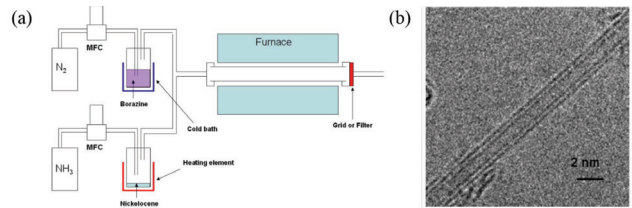
준에서 생산할 수 있는 합성법이 개발되어 관심이 급증하고 있으며 정제, 분산, 기능화 등의 기반기술관련 연구가 활발하게 진행 중 이다. 이러한 기반기술이 확보될 경우, 절연방열, 열차폐, 중성자차폐, 압전소자 등의 응용기술을 바탕으로 전자, 자동차, 우주항공, 원자력 등의 대형시장에 영향력을 끼칠 것으로 기대된다.

BNNT 합성방법 및 합성 메커니즘

BNNTs는 1995년 Fullerene과 CNTs를 합성했던 아크 방전법을 이용하여 최초로 합성된 이후로 화학기상증착법, 레이저 어블레이션, 플라즈마 방법 등이 개발되었다. 고순도·고품질 BNNTs의 합성에서 가장 중요한 것은 B와 N으로 구성된 전구체로부터 가장 효과적이면서 빠른 속도로 고품질 h-BN 구조를 가진 일차원 재료로 형성되는 것이다. 다양한 합성 방법과 사용된 전구체들의 종류에 따라 BNNTs의 성장 메커니즘은 차이가 있다. 예를 들어 고온의 조건에서 B-N-H 가 포함된 전구체 ($B_3N_3H_6$, BH_3NH_3) 등이 탈수소화 ($B_xN_yH_z \rightarrow BN + H_2$) 되거나 [1], 붕소(B)가 포함된 전구체 (amorphous Boron powder, B_2O_3)와 질소(N)가 포함된 전구체 (N_2 , NH_3)를 분해하여 질화($2B + N_2 \rightarrow 2BN$ or $2B + 2NH_3 \rightarrow 2BN$) 시켜 BNNTs를 합성할 수 있다 [2]. 이러한 이유로, CNTs 보다 합성 메커니즘이 더 복잡하다. 여기에서는 각각의 합성방법과 장/단점과 간단하게 합성 메커니즘에 대해 알아보도록 한다.

1. 화학적 기상 증착법 (Chemical vapor deposition, CVD)

CVD 방법은 CNTs, 그래핀(Graphene), 그리고 다양



[Fig. 2] a) Schematic diagram of a catalytic chemical vapour deposition (CCVD) setup for BNNT growth and (b) a TEM image of double-walled BNNTs by the CCVD method. A MFC represents a mass flow controller in the diagram. Reproduced with permission from Ref. 4. Copyright (2005) American Chemical Society publishing group.

한 나노와이어(Nano wires)의 합성 연구에 가장 많이 사용된 기술이며, 다양한 종류의 고체, 액체, 기체 전구체, 그리고 촉매들을 사용할 수 있는 것이 가장 큰 장점이다. 이를 이용한 여러 가지 BNNTs 합성 방법 중 하나는 붕소(B)와 질소(N)가 포함된 액체 전구체 ($B_3N_3H_6$)를 이용한 방법이다. Buhro et al. 은 Co, Ni, NiB, or Ni_2B 등 다양한 촉매를 사용하였고 $(NH_4)_2SO_4$ 와 $NaBH_4$ 에서 발생하는 화학적 반응에 의해 in-situ로 생성된 Borazine ($B_3N_3H_6$)의 탈수소화 반응을 이용하여 고온에서 BNNTs를 합성하였다 [3]. 그러나 이러한 in-situ 합성법은 Borazine ($B_3N_3H_6$) 외에도 수소(H_2) 또는 다른 가스 형태의 BN 화합물 등이 부산물로 생성되는 단점이 있다.

이러한 부산물의 생성을 억제하기 위하여 Kim et al. 은 기 합성된 순수한 Borazine ($B_3N_3H_6$)을 전구체로 사용하였고 Nickelocene ($Ni(C_5H_5)_2$)을 유동촉매로 이용하여 $1,200^\circ C$ 의 고온과 저압의 Borazine ($B_3N_3H_6$) 조건에서 두 층의 BNNTs, 고압의 Borazine 에서는 BN 나노파이버를 합성하였다 (그림 2) [4].

붕소(B) 또는 질소(N)가 포함된 고체 또는 액체의 전구체인 Borazine ($B_3N_3H_6$), Borane (B_xH_y), 또는 Boron trihalides (BF_3 , BCl_3 , or BBr_3) 는 독성이 있거나 폭발성이 있어 사용하는데 위험이 따르는데, 이러한 단점을 해결하기 위해 Bando et al. 은 Boron Oxide (B_xO_y) 를 이용하여 BNNTs를 합성하였다 [5,6]. 일반적인 합성 방법은 분말 형태로 존재하는 MgO 와 붕소(B)를 섞고 $1,300^\circ C$ 의 고온에서 발생하는 가스 형태의 붕소 화합물 (B_2O_2)이 CVD 내에 공급되는 Ammonia (NH_3)와 화학적 반응을 통해 BNNTs가 합성된다. 일반적인

BNNTs의 지름은 50~80 nm이며, 처음에는 생산량이 많지 않았으나, FeO를 MgO와 붕소(B)의 분말에 섞어 넣은 뒤 ~g 수준의 BNNTs를 합성하였다 [6].

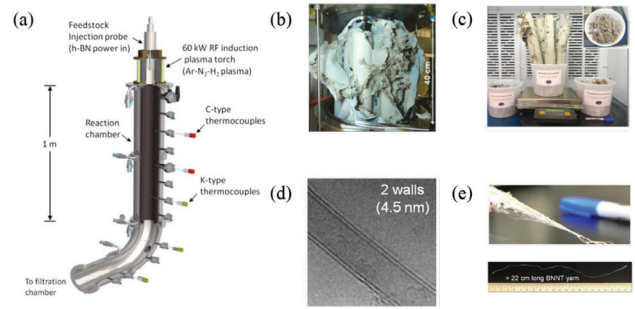
2. 레이저 어블레이션 방법 (Laser ablation)

Lee et al. 은 촉매 없이 상압의 질소 분위기에서 연속적인 CO₂ 레이저를 BN target에 조사시켜 ~0.6 g/h 정도의 고품질 BNNTs를 합성하였고, Target 표면에서의 합성 온도는 약 3,400 K 로 측정되었다 [7]. Arenal et al. 은 질소 부분 압력하에서 h-BN Target에 연속적인 CO₂ 레이저 조사시켜 단일층 BNNTs를 합성하였으며, Target 표면에서의 합성 온도는 약 3,200 ~ 3,500 K 로 측정되었다 [8].

CO₂ 레이저를 열원으로 사용하는 방법은 미국의 NASA Langley Research Center, National Institute of Aerospace (NIA), 그리고 Jefferson Science Associates (JSA)의 공동 연구를 통해 더욱 발전되었는데, 이 그룹은 촉매 없이 붕소(B) Target을 사용하고, 약 4,000 K, 14 bar의 고온-고압 조건(High temperature-pressure, HTP)하에서 고품질 BNNTs를 ~200 mg/h 수준 정도로 대량 합성하였다 [2]. 특히 이 조건에서는 5 nm미만의 작은 지름, 1,000 이상의 종횡비 (Aspect ratio), 그리고 하얀색 면섬유와 비슷한 형태를 가진 고결정성 BNNTs가 주로 합성되는 장점을 가지고 있으며 이 방법은 2012년 BNNT, LLC, Newport News, USA)에 기술이전 되었고, 2014년 고품질 BNNTs의 상업적인 생산이 시작되었다.

3. 플라즈마 방법 (Plasma process)

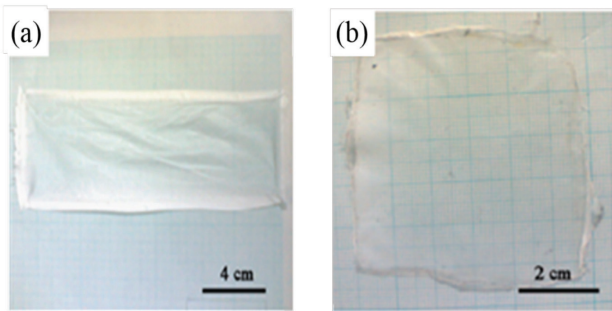
Shimizu et al. 는 1999년 BNNTs의 합성을 위해 Thermal plasma 방법을 처음으로 사용하였다 [9]. 이 방법은 DC plasma torch (8 kW)를 이용하여 100 torr의 저압 상태(Ar-H₂ 5 vol. %)에 소결된 BN 재료를 지속적으로 기화시켜 BNNTs를 합성하였다. Lee et al. 는 h-BN과 Ni/Y 촉매의 혼합물에 상압 분위기(Ar-N₂ 4.25 Vol. %) 조건에서 연속적으로 DC Plasma (14 kW)를 인가했을 때 고결정, 다층의 BNNTs가 촉매 층 위에서 합성되었다 [10]. 그러나 합성시간(<100 msec)이



[Fig. 3] (a) Schematic of an induction plasma processing system developed for the large-scale synthesis of BNNT. (b) Reaction product in the filtration chamber following an 11 h synthesis experiment. (c) BNNT materials collected from the filtration chamber. (d) TEM images of a two-walled BNNT (e) BNNT fibrils drawn directly from the as-grown fibril material by hand-pulling and BNNT yarn in excess of 22 cm in length spun from the fibrils via finger-twisting. Reproduced with permission from Ref. 1. Copyright (2014) American Chemical Society publishing group.

짧았기 때문에 생산량도 충분하지 않았고, BNNTs의 순도도 높지 않은 단점을 보였다.

이에 캐나다의 National Research Council Canada (NRC)의 Kim et al. 은 유도 플라즈마 방법(50 kW, 3 MHz)을 이용하여 약 700 torr 압력 조건에서 효율적으로 고품질 BNNTs를 대량 합성하는 방법을 보고하였다 (그림 3) [1]. 이 합성 방법은 수소의 분압 조건 (약 18 vol. % H₂) 에서 수행되었으며, Ar 가스는 안정적인 플라즈마 생성을 위해 30 slpm (standard liter per minute) 이 공급되었다. 고온의 플라즈마 영역대를 지난 h-BN powder는 베이지색 면섬유 같은 형태의 피브릴 구조의 BNNTs로 합성된다. 특히 이 합성 방법은 두 층부터 다섯 층 이하의 평균 5 nm 지름을 갖는 고품질 BNNTs를 20 g/h 정도로 대량 합성하는 기술이다 [1]. Kim et al. 가 제안한 합성 메커니즘은 구 형태의 붕소(B)로부터 BNNTs가 합성이 되는 형태이다. 적은 양의 수소(H₂) 공급은 플라즈마와 h-BN 사이의 열전달 비율을 향상시키거나 플라즈마 효율을 향상시켰고, 이는 h-BN의 분해로부터 생성되는 중간체인 B-N-H 화합물이 BNNTs의 성장 과정의 반응 경로를 변화시켰을 것으로 제안했다 [1]. Kim et al. 의 대량 합성 기술은 Tekna Systems Inc., Sherbrooke, Canada)로 기술이전 되었으며, 플라즈마 방법을 통해 합성된 BNNTs는 현



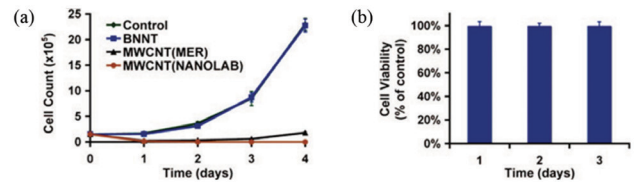
[Fig. 4] Digital images of (a) BNNT/PVA nanofibrous mats, (b) layered BNNT/PVA hybrid film after hot pressing. Reproduced with permission from Ref. 13. Copyright (2010) American Chemical Society publishing group.

재 Sigma Aldrich를 통해 구매가 가능하다.

BNNT 응용기술

BNNTs는 우수한 기계적 특성과 높은 열전도도 및 넓은 밴드갭을 가지면서 차세대 소재로써 기대를 받고 있다. 우선 첫 번째 응용분야로, BNNTs가 고분자의 나노 필러로써 사용되면서, 고분자의 기계적 특성을 강화하는 복합소재 연구가 진행되었다. 이 연구를 통하여 1 wt%의 BNNTs만 사용되어도 Polystyrene과 Polymethylmethacrylate (PMMA)의 탄성 계수가 20% 증가한다는 결과가 보고되었다 [11]. 또한, Zhi et al. 의 연구 결과에 따르면 BNNTs의 분산도를 증가시켜 고분자와 BNNTs의 물질간의 계면을 개선하면 더욱 기계적 특성을 강화할 수 있다는 결과를 발표하였다 [12]. 이 연구는 BNNTs의 분산도를 증가시키기 위해 수산기를 첨가한 BNNTs를 Polycarbonate (PC)와 Polyvinylbutyral (PVB)에 첨가하여 복합소재 필름을 제작한 후 기계적 특성을 측정하였다. 연구 결과, 두 고분자에서 아무 처리하지 않은 BNNTs를 첨가한 경우, 탄성 계수가 20%가 증가하였지만 수산기를 가지는 BNNTs를 첨가한 경우 30%의 탄성 계수가 증가하였다.

BNNTs가 가지는 또 하나의 특성으로는 높은 열전도 특성이 있다. Terao et al.은 BNNTs의 높은 열전도 특성을 이용하여 방열소재의 필름을 제작하였고 [13], 10 wt%의 BNNTs가 Polyvinylalcohol (PVA)에 혼합된 후 전기방사를 이용하여 정렬된 나노섬유 필름을 제조하였다 (그림 4). 그림 1b는 동일한 필름을 여러 겹 적층 후



[Fig. 5] Cytotoxicity assay of BNNTs. (a) cell proliferation assay, (b) cell viability test of BNNTs. Reproduced with permission from Ref. 17. Copyright (2009) American Chemical Society publishing group.

에 100 °C에서 고온 압축하여 제조된 방열 필름이다. 이 필름이 투명한 이유는 PVA가 완전히 용해되고 BNNTs의 밴드갭 특성에 의해 (~6 eV) 가시광 영역의 빛을 흡수하지 않기 때문이다. 이 필름은 투명할 뿐만 아니라 BNNTs가 정렬된 방향으로 측정할 경우 열전도율이 3배가 증가하였다. 또한, 그밖에 4가지 고분자에 filtering absorbing 방법을 통하여 높은 비율을 가지는 BNNTs 복합재료를 만들 경우 21배까지 열전도율이 증가한다는 연구결과 또한 보고되었다 [14]. 이러한 방열 필름은 최종적으로 포장기술에 응용될 수 있으며, 특히 전자기기 포장에 사용될 경우 작동 시 발생하는 열을 방출하는 데 효과적이고, 위의 필름처럼 투명성을 유지한다면 유기광전지 포장기술에도 사용될 수 있다 [15].

BNNTs는 상온에서 전기적 절연성이 매우 뛰어나며, 내산화성이 우수하기 때문에 900°C에서도 안정한 재료이다 [2]. 이에 따라 니켈, 코발트 나노와이어 등 다양한 비금속, 금속 전자재료를 절연하거나 산화를 방지하는 목적으로도 연구되었다. 특히 이론적으로 탄소와 치환이 가능하기 때문에 보론카본나이트라이드 나노튜브(Boron carbon nitride nanotubes: BCNNTs) 형태로 반도체 특성을 갖는 새로운 재료로 변형하는 연구도 진행되었다 [16].

BNNTs는 또한 바이오 응용분야에서 CNTs를 대체할 새로운 소재로써 연구가 진행되고 있다. Bio 분야에 사용되기 위해서는 우선 재료의 생체친화도에 대한 연구가 선행되어야 한다. Chen et al. 은 BNNTs를 HEK 293 세포에 체외 실험을 진행하여 생체친화도를 평가하였다 [17]. 실험결과, BNNTs가 세포사멸 작용을 통하여 HEK 293 세포의 성장을 저해하지 않는다는 것을 확인하였다. 이와는 대조적으로 CNTs의 경우 세포사멸을 작용이 진행되어 세포의 성장이 저해되는 것을 그림 5에서 확

인할 수 있었다. 따라서 이 연구는 CNTs가 생체시스템에서 사용되면서 발생할 수 있는 독성의 문제 해결 수단으로 BNNTs의 가능성을 보여주었다. 그 밖의 바이오 분야의 응용분야로써 Hilder et al. 은 BNNTs가 생물학적 채널로써 활용 가능한 것을 이론적으로 증명하였고, 이는 바이오센서, 바이오 로봇공학 등에 사용될 수 있다고 보고하였다 [18]. Huang 그룹은 BNNTs 표면에 초전도 Fe_3O_4 를 기능화한 나노 입자를 이용하여 약물 방출 연구를 진행하였다 [19].

비록 아직 연구가 활발히 진행되지는 않았지만 BNNTs가 가지는 흥미로운 특성을 이용하여 다양한 분야에서의 연구가 진행되고 있다. 예를 들면, NASA는 이론적인 계산 및 실험을 통해 BNNTs가 우주 방사선 중 하나인 중성자 차폐에 효과적이라는 결과를 발표하였다 [20]. 중성자는 물리적인 차단이 어렵지만 BNNTs의 ^{10}B 이 중성자를 흡수하는 역할을 한다. 이를 통해 BNNTs는 높은 방열 특성과 함께 중성자 차폐 효과로 우주 항공 소재로써 중요한 역할을 할 것으로 기대된다. 또한, NASA에서는 BNNTs의 압전특성을 이용하여 CNTs와 BNNTs를 결합한 압전소자를 설계하였다 [20]. 그밖에 BNNTs를 이용한 pH 센서, Gigahertz oscillator, 양자 컴퓨터 등 연구가 진행되었으며 앞으로도 더욱 많은 분야에서 응용될 것으로 기대된다.

맺음말

BNNTs는 CNTs와는 차별화되는 혁신적인 물성으로 주목 받고 있으며, 열에 잘 견디고 열을 잘 빼내는 특성 즉 열차폐 특성과 중성자를 차폐하는 방사선 차폐 특성으로 차세대 극한환경소재로서의 응용이 기대된다. 현재 한국과학기술연구원 전북분원 (복합소재기술연구소)에서는 레이저와 플라즈마를 이용하여 고품질 BNNTs를 합성하고 있으며, 최근 단일벽 또는 이중벽 BNNTs를 선택적으로 합성방법을 개발하였다. 이를 섬유화 시키거나 복합소재로 응용한다면 지진 시 원자력 발전소 사고나 우주환경을 대비할 수 있는 의류, 코팅재로 활용될 것으로 보이며, 또한 우주에서 기존의 고성능 반도체를 그대로 사용할 수 있게 하는 반도체 패키지로도 응용될 것으로 기대된다. 시장성이 큰 전자 및 항공 우주 산업의 파급효과가 기대되므로 BNNT 소재분야에서 미국이나 캐나다를 넘어서기 위한 집중적인 연구투자가 필요하다.

References

- [1] Keun Su Kim, Christopher T Kingston, Amy Hrdina, Michael B Jakubinek, Jingwen Guan, Mark Plunkett, and Benoit Simard, *ACS Nano* **8** (6), 6211 (2014).
- [2] Michael W Smith, Kevin C Jordan, Cheol Park, Jae-Woo Kim, Peter T Lillehei, Roy Crooks, and Joycelyn S Harrison, *Nanotechnology* **20** (50), 505604 (2009).
- [3] Oleg R Lourie, Carolyn R Jones, Bart M Bartlett, Patrick C Gibbons, Rodney S Ruoff, and William E Buhro, *Chem. Mater.* **12** (7), 1808 (2000).
- [4] Myung Jong Kim, Shahana Chatterjee, Seung Min Kim, Eric A Stach, Mark G Bradley, Mark J Pender, Larry G Sneddon, and Benji Maruyama, *Nano Lett.* **8** (10), 3298 (2008).
- [5] Chengchun Tang, Yoshio Bando, Tadao Sato, and Keiji Kurashima, *Chem. Commun.* (12), 1290 (2002).
- [6] Chunyi Zhi, Yoshio Bando, Chengchun Tang, and Dmitri Golberg, *Solid State Commun.* **135** (1), 67 (2005).
- [7] RS Lee, J Gavillet, M Lamy de La Chapelle, A Loiseau, J-L Cochon, D Pigache, J Thibault, and F Willaime, *Phys. Rev. B* **64** (12), 121405 (2001).
- [8] Raul Arenal, Odile Stephan, Jean-Lou Cochon, and Annick Loiseau, *J. Am. Chem. Soc.* **129** (51), 16183 (2007).
- [9] Yoshiki Shimizu, Yusuke Moriyoshi, Hideki Tanaka, and Shojiro Komatsu, *Appl. Phys. Lett.* **75** (7), 929 (1999).
- [10] Chan Min Lee, SI Choi, SS Choi, and Sang Hee Hong, *Curr. Appl. Phys.* **6** (2), 166 (2006).
- [11] Chunyi Zhi, Yoshio Bando, Chengchun Tang, Susumu Honda, Hiroaki Kuwahara, and Dmitri Golberg, *J. Mater. Res.* **21** (11), 2794 (2006).
- [12] CY Zhi, Y Bando, T Terao, CC Tang, H Kuwahara, and D Golberg, *Chem. Asian. J.* **4** (10), 1536 (2009).
- [13] Takeshi Terao, Chunyi Zhi, Yoshio Bando, Masanori Mitome, Chengchun Tang, and Dmitri Golberg, *J. Phys. Chem. C* **114** (10), 4340 (2010).
- [14] Chunyi Zhi, Yoshio Bando, Takeshi Terao, Chengchun Tang, Hiroaki Kuwahara, and Dmitri Golberg, *Adv. Funct. Mater.* **19** (12), 1857 (2009).
- [15] J Ravichandran, AG Manoj, J Liu, I Manna, and DL Carroll, *Nanotechnology* **19** (8), 085712 (2008).
- [16] Yoshiyuki Miyamoto, Angel Rubio, Marvin L Cohen, and Steven G Louie, *Phys. Rev. B* **50** (7), 4976 (1994).
- [17] Xing Chen, Peng Wu, Michael Rousseas, David Okawa, Zev Gartner, Alex Zettl, and Carolyn R Bertozzi, *J. Am. Chem. Soc.* **131** (3), 890 (2009).
- [18] Tamsyn A Hilder, Daniel Gordon, and Shin-Ho Chung, *Small* **5** (24), 2870 (2009).
- [19] Yang Huang, Jing Lin, Yoshio Bando, Chengchun Tang, Chunyi Zhi, Youguo Shi, Eiji Takayama-Muromachi, and Dmitri Golberg, *J. Mater. Chem.* **20** (5), 1007 (2010).
- [20] Jin Ho Kang, Godfrey Sauti, Cheol Park, Vesselin I Yamakov, Kristopher E Wise, Sharon E Lowther, Catharine C Fay, Sheila A Thibeault, and Robert G Bryant, *ACS Nano* **9** (12), 11942 (2015).