

## 초소수 재료 개발동향

사르와난 나가뻘 · 박건형 · 김동원 · 김재성 · 김수연 · 하창식<sup>†</sup>

부산대학교 고분자공학과  
(2014년 12월 8일 접수)

### 1. 서 론

고체 표면의 젖음성은 표면특성을 조절하는데 중요한 과제로 간주되어진다. 젖음성은 고체표면의 물방울 접촉 각도로 구분한다. 기관 표면의 젖음성은 대부분 화학적 구성, 마이크로, 나노 거칠기 그리고, 고체표면의 코팅된 물질의 접착력에 의해 결정된다. 거칠기가 큰 고체표면일수록 물방울의 저항능력이 커지고, 초소수성 성질을 띤다. 초소수성 물질은 표면에서 150° 이상의 접촉각을 갖는다[1-5].

초소수성 표면은 기름 흡착 및 분리에서부터 생체의학 분야(접착제, 약물전달, 살균력, 단백질 방출, 에너지저장, 태양전지 기관, 마이크로-나노 형태화), 센서 등 넓고 다양하게 응용되고 있다. 또한, 초소수성 표면은 자가-세척, 그리고 자가-치료물질, 방식제, 얼음막이, 반사방지 코팅 등에 사용된다. 초소수성 표면은 빛, pH, 초음파, 플라즈마, 레이저, 리소그래피, 전자발광 같은 외부적인 자극을 도입하여 구현하기도 한다[6]. 초소수성 표면은 연근 잎, 겨, 장미 꽃잎과 같은 많은 식물, 나뭇잎과 벌레껍질, 물방개비 다리, 나비 날개, 매미 날개, 도마뱀 발, 상어 피부, 모기 눈, 공작 날개, 오리깃털 그리고 거미줄 같은 동물 등으로부터 영감을 얻어 왔다[7,8]. 본 기술동향은 저자들이 최근에 해외학술지에 발표한 관련 총설(review)[6]을 바탕으로 초소수성 재료의 최근동향을 정리한 것이다.

### 2. 초소수성 표면의 구현

모세관 내 접촉각(CA) 측정은 19세기 초에 Thomas Young에 의해 이루어졌다. 고체 기관 표면의 물방울과 화학적 힘 사이의 접착적 상호작용에 의해 기관의 젖음성이 흔히 결정되어진다. 일반적으로, 소수성 고체표면의 물방울은 거친 표면(Wenzel state)과 조성에 따른 표면 이외에 공기주머니로 구성된 표면(Cassie-Baxter state) 두 가지 상태를 가질 수 있다[1-4]. Figure 1은 Wenzel state와 Cassie-Baxter state를 개략적으로 나타낸

그림이다[6]. 초소수성 표면은 보통 하향식(Top-down), 상향식(bottom-up), 상향식-하향식의 조합, 전자방사의 3가지 주요 접근법에 의해 구현이 된다.

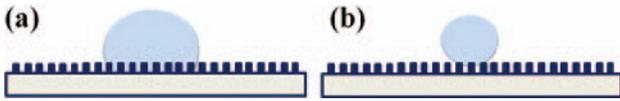
#### 2.1. 하향식 접근법

하향식 접근법이란 플라즈마, 리소그래피 그리고 형판 구조(template) 등을 사용하여 초소수성을 구현하는 방법이다. 플라즈마는 고분자 표면의 젖음성을 개선하기 위해서 사용되어진다. 고분자로부터 활동적인 이온, 라디칼 그리고 전자가 플라즈마 빛에 의해 생산된다. 표면의 특정 변화는 보통 플라즈마 식각(etching), 증착(sputtering) 그리고 플라즈마 중합의 3가지 방법을 통해 이루어진다[9].

플라즈마 식각(etching)은 반응(산소, 아르곤, 메탄, 부텐)가스를 화학물의 표면에 도입함으로써 표면 거칠기의 변화를 준다. 반면에, 플라즈마 증착(sputtering) 그리고 플라즈마 중합 역시 표면의 거칠기를 상승시킨다. 이를테면 폴리테트라플루오레틸렌(PTFE)는 119°의 접촉각과 함께 소수성을 가지나, 플라즈마 처리를 하게 되면 친수성이 강화되어진다(CA; 87°). 반면 플라즈마 처리와 함께 아주 높은 방전에너지도 도입할 때는, 초소수성(CA; 151°)을 띄게 할 수도 있다. O<sub>2</sub> 또는 CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> 플라즈마로 처리한 표면은 매우 안전한 표면 특성을 가진다. 반면에, 비활성화 기체 하에서 플라즈마 처리하게 되면 역시 초소수성이 친수성 특성으로 변화된다.

리소그래피는 광원으로 표면을 식각(etching)한 다음, 포토 레지스트(photoresist)로 기관을 마스크 하여 잘 유형화된 계층 표면을 고체기관으로 제조하는 기술이다. 광원의 종류에 따라, 리소그래피 기술은 포토리소그래피(UV, X-ray), 나노 각인 “soft” 리소그래피, 전자 빔 리소그래피(EBL) 그리고 레이저 리소그래피(Lithography) 같은 다양한 종류로 나뉘어진다[10-12].

한편, 형판 방법은 강한 압력과 방출에 의한 기관 형태를 모방하기 위해서 기관 같은 잘 형성된 주형(template)을 사용함으로써 초소수성 코팅에 효과적인



**Figure 1.** (a) Wenzel 상태의 거친 표면 위 물방울(뿔쪽 튀어나온 부분들(spikes) 사이에 물방울이 놓임), (b) Cassie-Baxter 상태의 거친 표면 위 물방울(뿔쪽 튀어나온 부분위에 물방울이 걸침)의 모식도.

방법이다. 열과 압력 그리고 잎 같은 자연적 형판의 조건 아래에 촛불 그을음, 알루미늄 포일 식각(etching) 실리콘 나노형태 제작, 폴리스티렌(PS) 구, 합판과 같은 조립형 초소수성 표면이 주로 사용되어져왔다[13].

## 2.2. 상향식 접근법

자기조립(Self-Assembly) 뿐만 아니라, 복잡한 물체와 작은 빌딩 블록에 의한 초소수성 표면 제작은 상향식 접근법에 포함된다[14]. 상향식 접근은 하향식 접근법과 비교하여 요구되지 않은 틀, 형판, 형판 방출진행, 에너지 그리고 광원 때문에 꽤 쉽게 초소수성 표면을 제작할 수 있다.

자기 조립, 졸-겔 방법(sol-gel method), 용액 함침(solution-immersion), 화학적 침전, 그리고 층-층 집적(layer-by-layer deposition) 같은 몇 가지 상향식 접근 방법이 적용되어지고 있다.

자기 조립은 액체 또는 기체상에서 자발적 조립에 의해 부품의 안전한 형태를 만드는데 최소의 에너지를 사용한다[15,16]. 주물 마이크로구조를 걸쳐서 다양한 계층적 구조 제작의 자가 조립에 의해 안정한 나노 구조를 구현할 수 있는 장점이 있다.

졸-겔 법은 실온에서 산성 또는 염기성 또는 산과 염기의 혼합 상태에서 금속 전구체를 사용하며, 상온에서 금속 나노입자를 만드는 가장 흔하고 쉬운 방법 중 하나이다[17]. 개질된 유기 silicate  $[R'_mSi(OR)_{4-m} (OR)_3SiR'(OR)_3]$  같은 졸-겔 전구체들은 하이브리드 물체의 생성에 가장 널리 쓰이는 금속-유기 전구체이다. 졸-겔 법에 의해 얻어지는 물질들은 우수한 산화 제어, 열적·화학적 안정성, 유연성 그리고 금속, 유리, 나무, 콘크리트, 세라믹에 대한 부식 저항성을 가진다. 가수분해에 의한 겔화와 졸-겔 법에 의한 농축은 실란(silane) 전구체의 종류, 온도, pH, 반응 매개체, 용매, 물/실란 비율과 같은 몇 가지 요소에 의존한다. 본 연구실에서도 졸-겔 법에 의해 초소수성 가루를 얻었다 [6]. 얻어진 가루는 매우 높은 표면 거칠기, 초소수성 ( $174.5^\circ \pm 1.0^\circ$ ) 그리고 계층적 나노클러스터 표면 morphology를 보였다. 용액 담지는 단일계에서 표면 개질에 의해 초소수성 표면을 구현하는 가장 쉬운 방법이다[18]. 용액에 담지하기 전에 보통 기질을 강산 용액에서 미리 식각한다.

## 2.3. 상향식과 하향식 접근법의 조합

하향식 그리고 상향식 조합 접근법은 최근 들어 초소수성 표면 구현을 위해 많은 주목을 받고 있다. 상향식과 하향식 접근법이 가능하도록 하는 것은 양측 물성의 조합의 유연성 때문이다. 해당 표면은 마이크로-나노 계층적 표면 거칠기를 가질 것이다. 이 경우, 하향식 접근법이 매우 규칙적인 패턴을 가지는 표면을 만들기 위해 먼저 이용되고, 뒤이어 패턴을 가지는 표면 위에 계층적 표면 morphology를 형성할 상향식 접근법이 이용된다. 그중에서 알루미늄 기질 위에서 계층적이고 규칙적인 topography를 만드는데 가장 편리한 양극 산화법이 많이 사용된다[19].

## 2.4. 전기방사

한편, 전기 방사는 균일한 섬유 직경 및 morphology와 조절된 매트 두께를 가지는 잘 배열된 나노섬유 매트를 만드는데 중요한 방법이다. 전기 방사 나노섬유는 약물 전달, 조직 공학, 상처용 봉합사 그리고 다른 의학적 응용, 수처리, 센서, 초소수성 표면 생성 그리고 금속 이온 흡착 등과 같은 많은 응용으로 이용된다. 최근에 초소수성 전기 방사 나노섬유 매트가 약물 전달, 기름 흡착과 분리, 센서, 초소수성 종이, 공기 중의 휘발성 유기화합물 흡착, 방수 섬유 직물 등과 같이 다양한 용도에서 우수한 물성을 나타내는 것으로 밝혀졌다. 생의학적 응용으로의 전기 방사 나노섬유의 응용은 바이오 고분자로부터 나노섬유 처리의 용이성 때문에 잘 알려져 있다. 한편, 금속 흡착을 위한 전기 방사 매트는 매우 드물다.

## 3. 나노물질과 나노스케일 시스템으로부터의 초소수성 구현

최근에 나노규모 크기 또는 나노규모 시스템으로부터 얻어진 물질이 아주 다양한 응용에서 널리 사용되기 때문에 그런 특성을 갖는 물질 합성에 대해 많은 주목을 끌고 있다. 나노규모 물질은 마이크로 규모의 물질과 함께 계층적 거친 표면 morphology를 형성하기 때문에 다양한 기질에서 초소수성 물성을 만드는데 있어서 중요하다. 나노물질은 또한 투명성을 높이는 것뿐만 아니라 안정된 표면을 형성하는데 있어서도 유용하다. 생체 모방 나노물질, 고분자 그리고 금속 나노 합성물, 그래핀 옥사이드와 카본 나노튜브 등이 연구되고 있다.

“연꽃잎 효과(lotus effect)”는 연꽃잎의 초소수성과 자가세정(self-cleaning) 효과 때문에 생체 모방 물질의 합성과 제조 분야에서 매우 흥미를 끌었다[6,20]. 그것

은 연꽃잎 표면 위의 마이크로-나노 계층적 구조의 혼합 때문일 것이다. 최근, 통제된 조건에서 생물학적으로 우수한 물질의 표면 morphology를 형성하는 것은 더욱 매력적인 물성뿐만 아니라 과정의 편의성 때문에 초소수성 표면 생성을 위한 연구에 많은 주목을 받아왔다.

한편, 고분자와 금속 나노입자는 여러 가지 응용과 우리 일상에 사용가능한 제품에서 가장 주목받는 재료로 간주된다. 이것은 가벼움, 신축성, 내구성 등과 같은 고분자의 훌륭한 특성 때문일 것이다. 고분자에 금속 나노입자의 혼합은 열안정성, 투명성, 기계적 강도, 신축성, 접착 강도와 표면거칠기 등을 개선시킬 것이다. 이를테면 Polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS)와 1H,1H,2H,2Hperfluorooctyltrichlorosilane (PFTS)를 사용하면 초소수성 표면이 구현된다. FPOSS substrate는 136 nm의 제곱평균 거칠기를 가지는 매우 높은 표면 거칠기를 보인다. 높은 거칠기와 2진법의 마이크로 나노 구조는 들러붙지 않는 훌륭한 특성과 168°의 CA로 초소수성을 나타낸다. 낮은 표면 에너지 fluorosilane의 결합은 140°의 CA로 친유성 특성을 또한 나타낸다[6].

최근에 graphene oxide (GO)와 카본나노튜브 같은 탄소 기반 물질로부터 만들어진 초소수성 표면은 오일 흡착, 분리와 수송, 전기적, 에너지 저장과 흡착응용 등에서 많은 관심을 받고 있다[21,22]. 이것은 큰 표면적, 낮은 밀도, 경제적으로 싸고 공정이 쉽고 기계적으로 강하고 탄성중합체의 특성과 마모 저항성 때문일 것이다.

#### 4. 초소수성 나노재료 혹은 시스템의 응용

초소수성은 여러 분야에서 많은 응용에 사용할 수 있는 다재다능한 표면 특성이다. 기름 유출 흡착과 분리에서부터 자기세정과 자기회복, 생체의학, 얼음막이와 방식제, 전기공학, 촉매, 직물, 종이, 센서 등, 넓게 응용되고 있다.

바다 표면 또는 지하수에서의 기름 유출은 바다 동물, 포유류, 새와 바다 식물에 대해 심각한 건강 문제를 일으킬 수 있다. 바다 표면으로부터 기름이 유출될 때 많은 양의 흡착을 위해 적절한 기름 흡착제를 설계하는 것이 필요하다. 대부분의 경우, 환경 친화적이어야 하며, 비용 면에서 값싸야 하고 기름 또는 용매 흡착 능력이 커야 하며, 초경량, 재사용 가능성과 흡착의 안전성을 가지는 것과 같은 설계 요구 조건 등을 만족하여야 한다[6]. 최근에 이에 대한 많은 연구가 진행되고 있다. 최근에 본 연구실에서도 연잎 가루

와 polysiloxanes를 사용해서 새로운 생체모방형 초소수성 하이브리드 실리콘(PDMS) 코팅 멜라민 스펀지를 만들었다[6]. 하이브리드-PDMS 마이크로 나노복합체 스펀지는 물로부터 우수한 기름 흡수 및 유기 용매 흡착 특성을 보였으며 탁월한 재사용성을 나타내었다. 스펀지는 매우 높은 기름 흡착 선택성을 보인다 (예를 들면, 하이브리드-PDMS 스펀지에 대해, 콩 기름 경우 2544 w/w%와 유기용매(하이브리드-PDMS 스펀지에 대한 클로로폼 경우, 3362 w/w%)) 이것은 마이크로 나노 계층적 구조와 표면 초소수성 및 초친유성 특성과 하이브리드 마이크로-나노복합체 스펀지의 큰 표면적 때문일 것이다[6].

자기 세정과 자기 치유 시스템은 초소수성 표면 준비에서 가장 흥미로운 분야이다. 자기 세정 특성은 기질을 항상 깨끗하게 만든다. 반면에, 자기 치유 특성은 기계적 힘과 손상 하에서도 초소수성을 유지하고 재료의 자극민감성 때문에 최초의 morphology로 다시 돌아가는 능력을 가진다. 연잎은 잎의 마이크로-나노 계층적 표면 형태의 존재 때문에 자기 세정 특성에 대한 최적의 예시이다. 연잎에 영감을 받아서, 많은 연구자들은 연잎효과를 흉내 내고 인공적인 자기 세정 표면을 제작하였다[20].

초소수성 표면과 재료는 물방울 저항과 쉬운 세포 부착의 능력, 미세 패턴 표면에서 수송과 선택적 세포 반발성 때문에 최근에 생물의학의 응용에 더 매력적으로 여겨진다[23,24]. 초소수성 재료는 약물전달, 암 세포 치료, 단백질 흡착, 혈액 친화성, 혈액형 분류와 조직 공학 기술 응용에 대해 사용된다. 미세패턴 표면은 표면에 세포 부착 능력 때문에 세포 접착력에 대해 주로 사용된다. 반면에, 미세패턴 표면은 표면에 초소수성뿐만 아니라 초친수성 특성을 또한 나타낸다. 초소수성과 초친수성이 결합된 표면 특성은 세포 배양 제어에 유용할 것이다.

결빙방지제나 방식제 혹은 두 가지가 조합된 물질은 섬유표면, 유체수송, 선박의 오염방지, 전력 송전탑, 에어포일, 에어컨이나 냉장고의 파이프, 결빙방지안테나, 레이더와 같은 많은 응용 분야에 유용하게 이용될 수 있다. 초소수성 물질들은 결빙방지 표면을 만드는데 매우 중요한 역할을 한다. 한편, 연꽃잎의 표면은 부드러운 표면에 비교해서 더 많은 얼음 접착력을 보여주었다. 이것은 형성된 후에 서리를 제거하기 위해서 더 많은 에너지를 필요로 하는 거친 표면 존재하는 축적된 서리 때문이다[25]. 좋은 전기적 특성을 갖는 초소수성 물질은 에너지 저장 배터리, 에너지 변환 장치에 대한 전자 전도성 물질, 비-습윤 전자기 간섭(EMI) 차폐 물질과 구동 부품에 대한 윤활제, 인쇄 전자 등의 분야와 스마트 섬유로서 실험실에서 칩

응용에 이용될 수 있다[26].

초소수성 특징을 지닌 섬유 직물은 자동세척 및 방수성의 특징 때문에 옷의 방수, 수영복, 우산, 기름/물 분리막 등의 기술에 이용할 수 있는 유망한 재료이다. 초소수성 직물의 매력적인 특징을 가지고 다양한 섬유 직물의 제조를 할 수 있다. 초소수성 섬유 직물을 위한 적절한 재료들을 제조하기 위해서 다양한 방법들이 시도되었다.

끝으로 생물학적인 시스템과 여타 다른 시스템들을 통해 볼 때, 초소수성 표면은 전 분야에서 활용이 가능할 수 있다. 그래서 초소수성 표면의 적용은 응용분야가 제한되지 않으며, 위에서 언급하였던 응용분야 외에도 여러 곳에 응용이 가능하다. 다른 응용분야로는 초소수성 태양 전지, 센서, 보충압력, 기관 제조, 혈액형, 염료 흡착, 논문, 오염방지 및 대전방지 코팅, 세라믹, 휘어지는 기관, 습기 저항, 광전지, 자극 및 복수 반응물질, 난류억제 등이 있다[27-29].

## 5. 결 론

본 기술동향에서는 나노물질과 나노시스템의 기술적인 장점 및 최근 발전에 대해서 간단하게 요약하였다. 고체 기관에서 비젖음성과 젖음성 표면을 형성시키는 것은 재료를 설계하는데 매우 중요한 기준이 된다. 정형화 및 최적화되어있는 표면을 얻기 위한 몇 가지 방법들을 제시하였고 이들을 통해서 초소수성 특징을 만들어내고 설계하는데 더 많은 세부적인 아이디어들이 제기될 수 있을 것으로 기대된다. 동식물들의 생물학적인 시스템에서 얻은 영감을 통해서, 우수한 다중 표면의 거칠기와 마이크로-나노 조직계층의 정형화된 구조들을 지닌 초소수성 표면을 더 정확하게 제조하기 위한 많은 접근 방법들이 제시되었다. 생물학적 시스템, 고분자, 고분자-금속 나노복합재료(그래핀옥사이드와 탄소나노튜브)와 같은 탄소 기반의 재료 등으로부터 제조된 물질들은 우수한 가공성, 표면 안정성, 높은 투명성, 낮은 가격, 열적 안정성, 개선된 기계적 강도, 내환경성, 소수성, 자기세정의 특성 등의 장점을 지니고 있기 때문에 여러 가지 분야들에 응용하기에 매우 흥미롭게 여겨진다.

최근, 초소수성 특징들이 응용되는 다양한 분야들로 는 기름 흡수, 분리, 운송, 자기 세정, 자가 치료 물질, 생체의학, 항 접착성, 방식 코팅, 전자재료, 촉매, 직물, 종이, 센서 등의 분야들이 있으며, 이러한 다목적 응용을 위한 새로운 초소수성 물질을 설계하는 것이 요구된다. 추후에는, 현재보다 다양한 분야에 더욱 많이 이용될 것이기 때문에 초소수성 표면의 개발의 경쟁 또한 심해질 것이다. 그동안에, 실제로 초소수성

표면을 이용한 실용적인 응용분야들은 현재까지 제한적으로 이용되고 있다. 이것은 외부에 장시간 노출될 경우 표면의 거칠기와 기계적인 내마모성이 감소하고, 많은 양을 만들어내는 기술이 떨어지기 때문이다. 초소수성의 장점을 그대로 지니고 있으며 이를 다양으로 만들어내는 방법을 개발하는 것이 필요하다. 실용적인 적용을 위해서는 추후 개발에서는 매우 강하고 안정적인 초소수성 물질이 필요하다.

## 감사의 말

본 논문은 미래창조과학부/한국연구재단을 통해 미래융합파이오니어사업(2010-0019308/2010-0019482), 한-러 국제공동연구(No.2013K2A1A707627) 및 두뇌한국(Brain Korea) 21 플러스 사업(21A2013800002)의 지원으로 이루어졌으므로 이에 감사드립니다.

## 참 고 문 헌

1. T. Young, *Phil. Trans. Royal Soc. Lond.*, **95**, 65 (1805).
2. R. N. Wenzel, *Ind. Eng. Chem.*, **28**, 988 (1936).
3. A. B. D. Cassie and S. Baxter, *Trans. Faraday Soc.*, **40**, 546 (1944).
4. A. B. D. Cassie, *Discuss. Faraday Soc.*, **3**, 11 (1948).
5. S. Nagappan, J. J. Park, S. S. Park, W. K. Lee, and C. S. Ha, *J. Mater. Chem. A*, **1**, 12144 (2013).
6. S. Nagappan, S. S. Park, and C. S. Ha, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **14**, 1441 (2014).
7. M. Liu, S. Wang, and L. Jiang, *MRS Bull.*, **38**, 375 (2013).
8. Y. M. Zheng, H. Bai, Z. B. Huang, X. L. Tian, F. Q. Nie, Y. Zhao, J. Zhai, and L. Jiang, *Nature*, **463**, 640 (2010).
9. R. Jafari, S. Asadollahi, and M. Farzaneh, *Plasma Chem. Plasma Process*, **33**, 177 (2013).
10. H. J. Choi, J. H. Shin, S. Choo, J. S. Kim, and H. Lee, *J. Mater. Chem. A*, **1**, 8417 (2013).
11. M. H. Jin, X. J. Feng, J. M. Xi, J. Zhai, K. W. Cho, L. Feng, and L. Jiang, *Macromol. Rapid Commun.*, **26**, 1805 (2005).
12. J. Feng, M. T. Tuominen, and J. P. Rothstein, *Adv. Funct. Mater.*, **21**, 3715 (2011).
13. M. Salerno and R. Cingolani, *J. Micromech. Microeng.*, **17**, 2414 (2007).
14. X. M. Li, D. Reinhoudt, and M. Crego-Calama,

- Chem. Soc. Rev.*, **36**, 1350 (2007).
15. S. Srinivasan, V. K. Praveen, R. Philip, and A. Ajayaghosh, *Angew. Chem. Int. Ed.* **47**, 5750 (2008).
  16. B. D. Hatton and J. Aizenberg, *Nano Lett.*, **12**, 4551 (2012).
  17. L. L. Hench and J. K. West, *Chem. Rev.*, **90**, 33 (1990).
  18. H. Q. Liu, S. Szunerits, M. Pisarek, W. G. Xu, and R. Boukherroub, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **1**, 2086 (2009).
  19. L. Zhang, Z. L. Zhou, B. Cheng, J. M. DeSimone, and E. T. Samulski, *Langmuir*, **22**, 8576 (2006).
  20. W. Barthlott and C. Neinhuis, *Planta*, **202**, 1 (1997).
  21. M. Xu, D. N. Futaba, T. Yamada, M. Yumura, and K. J. Hata, *Science*, **330**, 1364 (2010).
  22. Z. Q. Niu, J. Chen, H. H. Hng, J. Ma, and X. D. Chen, *Adv. Mater.*, **24**, 4144 (2012).
  23. F. L. Geyer, E. Ueda, U. Liebel, N. Grau, and P. A. Levkin, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **50**, 8424 (2011).
  24. E. Ueda and P. A. Levkin, *Adv. Healthcare Mater.*, **25**, 1413 (2013).
  25. A. J. Meuler, G. H. McKinley, and R. E. Cohen, *ACS Nano*, **4**, 7048 (2010).
  26. J. Wang, Z. Shi, J. C. Fan, Y. Ge, J. Yina, and G. X. Hu, *J. Mater. Chem.*, **22**, 22459 (2012).
  27. M. P. Sousa and J. F. Mano, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **5**, 3731 (2013).
  28. C. H. Xue, P. Zhang, J. Z. Ma, P. T. Ji, Y. R. Li, and S. T. Jia, *Chem. Commun.*, **49**, 3588 (2013).
  29. S. Nagappan and C. S. Ha, *Austin J. Chem. Eng.*, **1**(1), 9 (2014).