정전기 부양 기술을 통한 초고온 극한 환경하의 금속 액체 연구

DOI: 10.3938/PhiT.24.057

이 근 우

Study of Liquid Metals under Extremely High Temperature by Using Electrostatic Levitation

서 론

Geun Woo LEE

The study of materials in an extremely high-temperature environment above 3000 K is still very challenging. The space and aeronautics industries, nuclear fusion plants, designs of new materials, defense industries and so on require the application of fundamental science in such extreme environments. However, high-temperature conditions cannot be easily obtained and controlled, and measurements of material properties are difficult without special tools and proper knowledge of the environment. One solution to resolve the difficulties at high temperature is to use levitation techniques because such techniques can isolate the extreme condition in space. Here, electrostatic levitation (ESL), which makes possible the study, the properties of materials at high temperature, will be introduced. ESL can be used at temperatures as high as 4000 K without contamination under high vacuum and can be used to measure phase-transition temperatures, specific heats, densities of liquids and solids, and the viscosities and surface tensions of liquids. ESL can also provide deep supercooling which cannot be obtained by using contact methods. Supercooling is important in order to achieve new materials, and an understanding of crystal formation and growth, as well as glass formation and transition. In this review, the principle of ESL, its use to measure physical properties, and its applications for nucleation and glass formation will be discussed.

저자약력

이근우 박사는 2004년 미국 워싱턴 대학(Washington University (St. Louis)) 물리학과에서 박사학위를 취득한 후, 2007년 로렌스 리버모어 국립 연구소(Lawrence Livermore National Laboratory)에서 박사후 연수를 마치고, 2007년부터 한국표준과학연구원 책임연구원과 과학기술연합대학원 대학교 측정학과에 교수로 재직 중이다.(gwlee@kriss.re.kr)

1. 초고온 극한 환경 구현 및 측정의 필요성

태양은 표면온도가 6000 K에 달하며, 중심부는 핵융합에 의해 막대한 에너지를 내뿜는다. 인류는 이러한 초고온의 극한 환경을 활용하여 지속가능한 발전을 모색하고자 핵융합 발전을 시도하고 있고, 에너지 및 자원탐사를 위해서 지구 및 행성 연구 등 초고온의 극한 환경하에 놓여 있는 대상에 대한 연구에 도전하고 있다. 더 나아가, 극한 환경을 활용해 신물질을 개발하려는 노력도 시도되고 있다. 그러나 이와 같은 초고온 극한 환경을 이용하기 위해서는 우선적으로 해결해야 할 많은 문제가 있다. 첫째, 어떻게 초고온의 극한 환경을 구현하는가? 둘째, 어떻게 초고온의 극한 환경을 제어할 수 있는가? 셋째, 어떻게 초고온 환경하에서의 물성을 측정할 수 있는가?

예를 들면, 초고온의 극한 환경을 구현하기 위해서는 초고온에서 견딜 수 있는 물질이 있어야 하나, 대부분의 경우 물질은 초고온에서 접촉하고 있는 물질끼리 매우 쉽게 반응하여 손상 또는 변형되므로, 극한 환경을 지속적이고 안정적으로 구현하기 어렵다. 대표적인 예로써, 플라스마의 온도가 1억 도가 넘는 핵융합로 건설 성공의 핵심인자는, 초고온을 지속적으로 유지할 수 있는 기술과 더불어, 초고온을 견딜 수 있는 플라스마 대면 소재의 개발인데, 초고온의 환경을 유지하기 위한 구조재에 문제가 생기면 초고온 환경을 유지할 수 없다. 초고온의 환경과 이에 적합한 소재가 있다 하더라도 극한 환경에서 작동되는 측정기술 개발은 또다른 어려움이 된다. 이러한 어려움에도 불구하고, 초고온의 극한 환경과 초고온 물성 연구는 여전히 매력적인 대상이다. 왜냐하면, 그 무한한 응용가능성뿐 아니라, 아직 인류가 도전하지 않은 미지의 영역이기 때문이다. 특히 초고온 금속액체에 대한 연구는, 핵융합로 건설 소재뿐 아니라, 신물질 및 반도체 개발, 항공우주산업에 필요한 내열 소재 개발, 새로운 철강 소재 개발, 국방 소재 개발 등 많은 분야에서 요구되고 있다. 따라서 초고온 소재에 대한 기초 물성 정보 획득 및 이해를 위해서는 초고온의 극한 환경의 구현, 제어 및 측정 연구가 선행되어야 한다.

실험실 수준에서 초고온 극한 환경을 구현할 때 가장 중요

Table 1. Types and characteristics of high temperature levitation techniques.

부양기술	물질	매질	특징
Electrostatic	제한 없음	진공 및 가스분위기 (공기, He, Ar, N ₂ 등)	- 다양한 물성 측정 가능 - 진공과 가스분위기 모두 가능 - 부양제어 복잡 - 초고온 ~4000 K - mm 크기 시료
Electromagnetic	금속	가스분위기	- 부양 쉬움 - 냉각가스 필요 - 고온 - cm 크기 시료
Aerodynamic	제한 없음	가스분위기	- 부양 쉬움 - oxide 물질 유리 - mm 크기 시료 - 온도 불균일
Acoustic	제한 없음	가스분위기	- 부양 쉬움 - 진공불가 - 압력발생 - mm 크기 시료

한 점은 초고온 환경을 국소화시켜 안정적으로 다룰 수 있고, 이 환경에서 물성을 측정하는 기술을 개발해야 하는 것이다. 이것은 공중부양기술을 활용하면 가능하다. 이 글에서는 초고온 환경을 구현할 수 있고, 초고온의 고체 및 액체의 물성을 측정할 수 있는 정전기 부양 기술에 대해 소개한다.

2. 초고온 부양 기술의 종류

공중 부양 기술은 원자크기의 부양에서부터, 미터 크기의 부양까지 매우 다양하다. 표 1에 나타난 부양기술은 비교적 고온에서 활용되는 것으로서 정전기 부양, 전자기 부양, 공기부양, 그리고 음파 부양 등으로 각 기술마다 장단점이 있다. 하지만, 주로, 초고온에서의 물성 측정을 위해 사용되어 온 기술은 정전기 부양과 전자기 부양이다. 최근에는 다양한 초고온 물성 측정이 가능한 정전기 부양 기술(Electrostatic levitation(ESL))이 각광 받고 있는데 각국의 항공우주국, 대학, 국립연구소 등에서 적극적으로 활용되고 있다. 정전기 부양기술은 초기에 우주에서 물체를 고정시키기 위해서 개발되었고 Jet Propulsion Laboratory(JPL)의 임원규 박사가 지상 실험에 적용하기 위한 초고온 진공용 정전기 부양기술로 발전시켰다.^[1,2]

우리나라에서는 한국표준과학연구원의 이근우 박사팀이 2010년 미국, 일본, 독일에 이어 세계에서 5번째로 정전기 부양 장치를 독자적으로 구축하였다.

정전기 부양 기술의 원리

정전기 부양 기술의 원리는 다음과 같다(그림 1). 진공 챔버

Fig. 1. Schematic diagram of high temperature electrostatic levitation (upper) and before and after heating a levitated liquid metal (bottom).

중간에 자리 잡은 하부전극에 뚫린 구멍을 통해 고체 시료를 하부전극의 바닥에 위치시킨다. 이때 하부 전극은 접지로 두고, 상부 전극에 음전압을 걸면, 하부 전극의 접촉을 통해 양전하로 대전된 고체 시료는 음전압이 걸린 상부 전극을 향해 부양하게 된다.

이때 He-Ne 레이저로 미리 설정한 위치에 시료가 도달하면, 중력과 평형을 이룰 정도로 전압을 줄여 시료를 정지시킨다. 부양된 고체 시료가 설정한 평형 위치로부터 벗어나면 전압을 줄이거나 늘여, 설정한 위치에 시료를 고정시킨다. 이러한 z 축 위치-전압 피드백은 2 ms마다 이루어지며, 주변의 두 쌍의 보조전극을 이용해 x 및 y의 위치를 조정하게 된다.

상하부 전극 사이에 부양된 고체시료는 250 W의 고출력 레이저를 이용해 가열한다. 온도 상승시 고체 시료에 대전된 전하는 시료 내의 가스 배출(out-gassing)과 시료로부터의 불순물 및 시료자체의 증발로 손실된다. 그 결과 시료에 가해지는 정전기력이 약해지므로, 설정된 위치에 시료를 부양하기 위해서는 전하를 보충해 주어야 한다. 이를 위해 온도를 올리는 동안 자외선 광원을 고체 시료에 쬔어, 광복사(photo-emission)를 일으켜 고체시료의 전하를 양의 상태로 유지한다. 시료를 가열하여

REFERENCES

- [1] W.-K. Rhim, M. Collender, M. T. Hyson, W. T. Simms and D. D. Elleman, Rev. Sci. Instrum. **56**, 307 (1985).
- [2] W.-K. Rhim, S.-K. Chung, D. Barber, K.-F. Man, G. Gutt, A. Rulison and R. E. Spjut, Rev. Sci. Instrum. **64**, 2961 (1993).

Fig. 2. Heating and cooling curve of levitated Ti using electrostatic levitation.^[4]

시료의 온도가 계속 올라가면, 열전자 방출(thermionic emission)이 일어나면, 고체시료는 스스로 양전하로 대전되므로 고온에서도 안정적으로 부양하게 된다. 온도를 더 올려 고체시료를 녹이면, 시료는 용융된 액체상태로 공중에 떠 있게 된다. 시료의 온도는 접촉에 의한 시료 및 열 손실 또는 오염이 없도록 적외선 복사 온도계를 이용하여 비접촉식으로 측정된다. 여기서 주목해야 할 점은, 시료를 공중에 띄움으로써 시료를 초고온 환경에 국소화시킬 수 있다는 것이며, 부양으로 인해 접촉을 차단했으므로 물질의 순수한 물성과 상전이를 관찰할 수 있다는 것이다. 본 기술로 일본의 JAXA는 텅스텐(3695 K)을 녹여 액체와 과냉각 상태의 열물성을 측정하는데 성공했다.^[3]

측정 가능한 물리량:

상전이 온도, 밀도, 점도, 표면장력, 비열, 복사율

1. 상전이 온도

상전이는 시료의 시간과 온도 곡선을 측정함으로써 관찰할 수 있게 된다(그림 2). 가열 레이저로 녹는점 이상으로 시료의 온도를 올리고, 가열 레이저를 끄면 용융된 금속액체의 온도가 내려가게 된다. 부양된 금속액체는 시료 내의 불순물이 없다면, 어느점 이하로 과냉각된다. 특히 이러한 과냉각 현상은 부양 기술에서 매우 잘 실현되며, 준안정 상태의 과냉각 액체로부터 새로운 결정상을 발견할 확률이 높아진다. 과냉각 현상은 금속액체를 용기에 담은 접촉식 기법에서는 보기 어렵다. 접촉식 기법에서는 용기 벽 자체가 불순물 역할을 하므로, 금속액체는 용기 벽에 의해 쉽게 어느점에서 결정화되어 깊은 과냉각이 형성되지 않는다.

과냉각된 금속액체가 결정으로 상전이를 하게 되면 잠열을

Fig. 3. Ratio of specific heat to emissivity of elemental liquid in super-cooled and stable state.^[5]

방출해 시료의 온도가 녹는점까지 상승하게 되고, 액체가 결정으로 완전히 상전이 한 후에 시료의 온도는 다시 내려가게 된다(그림 2). 또한 자성, 구조 및 열팽창율의 변화도 가열 및 냉각 곡선의 변화를 통해 알 수 있다.

2. 비열과 복사율 비

초고온의 금속액체의 비열을 측정하는 것은 매우 도전적인 일이다. 그러나 정전기 부양기술에서는 상대적으로 쉽게 측정할 수 있다. 부양된 시료는 진공 속에서 접촉이 없으므로, 전도와 대류의 영향 없이, 오로지 복사에 의해서만 가열과 냉각이 이루어진다. 따라서 비열은 식 (1)의 Stephan-Boltzmann 법칙에 따라 복사율을 알면 쉽게 구할 수 있다.

$$m C_p (T) \frac{dT}{dt} = -\sigma_B A \epsilon_T (T^4 - T_r^4) \quad (1)$$

여기서, m 은 질량, C_p 는 비열, T 는 온도, T_r 은 주변온도, t 는 시간, σ_B 는 Stephan-Boltzmann 상수, A 는 시료의 단면적, ϵ_T 는 총전반구 복사율(Total hemispherical emissivity)이다.

REFERENCES

- [3] Paul-François Paradis and Takehiko Ishikawa, APPL. Phys. Lett. **86**, 041901 (2005).
- [4] G. W. Lee, S. Jeon, C. Park and D.-H. Kang, J. Chem. Thermodynamics **63**, 1 (2013).
- [5] D.-H. Kang, S. Jeon, H. Yoo, T. Ishikawa, J. T. Okada, P.-F. Paradis and G. W. Lee, Cryst. Growth Des. **14**, 1103 (2014).

Fig. 4. Images of levitated liquid metal (Zirconium) depending on background light (white light (a) and UV light (b)).

Fig. 5. Density of crystal, and supercooled and stable liquid of Fe. Inset is of cooling curve for the density measurement.^[6]

그림 3은 원소 물질의 액상 및 과냉각 액상에서 측정된 비열과 복사율의 비를 나타낸다. 과냉각 액체의 비열은 온도 감소에 따라 거의 일정하거나 매우 미약하게 증가한다. 이것은 액체 내에서 상변화에 대한 심각한 변화가 없다는 것을 뜻하고 액체 내 원자들이 모여 cluster를 형성하거나 액체의 단거리 질서가 뚜렷이 변하면 온도에 따른 비열은 이상신호를 보인다. 따라서 과냉각 상태에서 비열을 측정하는 것은 과냉각 액상 내에서 상변화가 있는 경우 결정적인 증거가 될 수 있으므로 매우 중요하다.

3. 밀도

부양된 용융액체의 시료는 이차원 영상을 촬영하여 삼차원 부피로 환산한다. 이 경우 고온에서의 금속 시료의 이차원 영상은 시료의 온도가 높아, 배경 빛보다 밝게 보여 시료와 배경의 경계를 구분하기 어렵고, 부정확한 이차원의 시료영상 측정을 야기한다. 따라서 백색광 대신 자외선 광을 배경 빛으로 사용하여 영상을 측정한다. 자외선 배경광은 금속시료를 투과하지 못하고, 시료의 온도가 약 3300 K 이하에서는 시료로부터

Fig. 6. Oscillation of a levitated molten metal (a), resonant frequency of the liquid droplet (b), capture image of the oscillating droplet (c), and decay of the oscillating droplet (d).

발생하는 자외선이 미약하기 때문에 배경과 시료를 잘 구분할 수 있다(그림 4). 그림 5는 철의 액상, 과냉각 액상, 고체에서의 밀도 측정 결과로서, 전체 온도 구간 1000 K를 1 분 이내에 측정하는 것이다. 이것은 기존의 접촉식 기법에 의한 측정에 비해 수백 배 정도 빨리 측정하는 것이다.

4. 점도 및 표면장력

철강산업 또는 단결정 실리콘 산업에서 용융 금속액체의 점도와 표면장력은 신강종 개발 및 생산공정의 효율화, 그리고 시뮬레이션을 위해 필요한 매우 중요한 열역학 변수이다. 점전기 부양기법에서는 Oscillation drop method를 이용해 초고온 액체의 점도 및 표면장력을 간단히 측정할 수 있다(그림 6). 두 전극 사이에 부양된 액체시료에 AC 전압을 가하면, 그림과 같이 시료가 진동하기 시작한다. 이때, 고유진동수(ω_l)와 감쇠 시간(λ_l)은 다음 식으로 표현된다.

$$\omega_l = \sqrt{\frac{l(l-1)(l+2)\gamma}{\rho R_o^3}} \quad (2)$$

REFERENCES

- [6] G. W. Lee, S. Jeon and D.-H. Kang, Cryst. Growth Des. 13, 1786 (2013).

Fig. 7. Structure factor ($S(q)$) of levitated molten liquids obtained by the combination of ESL and synchrotron X-ray scattering.^[8] The $S(q)$ of supercooled and stable Ni liquid can be explained by icosahedral short range order (upper). In case of liquid Ti, the $S(q)$ can be explained by distorted icosahedral short range order.

$$\lambda_l = \frac{(l-1)(2l+1)\eta}{\rho R_o^2} \quad (3)$$

위 식에서처럼 진동수는 표면장력(γ)과 관련이 있는데, 액체의 진동은 시간에 따라 감소하게 되어, 감쇠시간을 점도(η)로 바로 나타낼 수 있다.

활용 가능한 연구 예

1. 액체 구조

초고온에서 액체의 구조 측정은 매우 어렵다. X-선이나 중성자를 이용한 액체의 구조 연구에서 액체의 산란강도는 고체에 비해 매우 적고, 금속 액체를 담아두는 용기에 의한 산란효과는 심하게 큰 경우도 많기 때문에 용기의 보정인자도 고려해야 하는 구조해석에 많은 어려움이 있다. 따라서 액체를 담아두는 용기를 없애고 액체시료 고유의 산란강도만 측정하기 위해 부양기술을 산란기술과 결합한다. 그림 7은 부양된 금속액체로부터 측정된 구조인자를 보여준다. 용기를 포함한 산란 실험에서는 볼 수 없었던, 단거리 질서를 보여주는 것으로써, 금

속액체의 단거리 구조가 정이십면체임을 증명하는 구조산란 인자를 보여준다. 지난 20여 년간 부양 장치는 거대 산란 장치, 즉 싱크로트론 엑스선 가속기나 중성자 산란 장치와의 결합으로 액체 구조에 대한 본질적인 특성을 규명해 왔으며, 최근에는 미국, 일본, 독일에서는 정전기 부양 장치를 가속기에 결합시키고 있다. 이러한 시도는 액체 및 고체의 단거리 질서뿐 아니라, 안정 또는 준안정상태에서 액체-액체 상전이, 또는 액체-고체/고체-고체 상전이를 실시간으로 검출해 물질의 상전이에 대한 근본 메커니즘을 이해하는데 기여할 것이다. 최근에는 콤프턴 산란(Compton scattering)을 이용해 부양된 액체 실리콘(Si)의 결합본드의 특성을 규명하는 연구도 있었다.^[7]

2. 결정 핵 생성 연구

앞에서 기술한 온도, 비열, 잠열, 밀도, 점도, 표면장력 등의 열물성은 구조 물질 데이터와 더불어 액상으로부터 결정 핵의 생성 및 비정질 형성 메커니즘을 이해하는데 필수적인 인자이다. 결정핵 생성은 물질의 일차 상전이의 대표적인 경우이다. 결정핵 생성에서 중요한 인자로서 과냉각 또는 과포화 상태의 준안정 액상에서 입자들이 모여 결정핵을 형성할 때 결정 핵과 액체 사이에 형성된 계면에너지는 액체-결정 상전이를 방해하고 이 에너지를 직접적으로 측정하는 것이 매우 어렵다. 그 이유 중의 하나는, 액상 시료 내의 불순물이나 액체를 담아두는 용기 벽으로부터 발생하는 이중핵생성자리들이다. 이 이중핵생성자리들은 물질의 순도를 높인 경우라 하더라도 용기벽 자체가 그 역할을 하므로, 고전 균질 핵생성 조건을 만족할 수 없다. 하지만, 용기가 제거된 부양된 시료는 시료내 불순물이 없다고 가정하면, 외부적 이중핵생성자리들을 원천적으로 차단한 것이므로, 고전적 핵생성이론인 균질핵생성 조건을 적용할 수 있게 된다. 고전 핵 생성 이론의 핵생성율은 다음 식과 같이 기술된다.

$$I^s = \frac{6n^{*2/3}k_B T N_A}{\pi \eta(T) \lambda^3} \left(\frac{|\delta\mu|}{6\pi k_B T n^*} \right)^{1/2} \exp\left(-\frac{\Delta G_n^*}{k_B T}\right) \quad (4)$$

여기서, 핵생성 에너지 장벽은 아래와 같다.

$$\Delta G_n^* = \frac{16\pi}{3} \frac{\sigma^3}{(\delta\mu/\nu)^2} \quad (5)$$

식 (4)에 필요한 Gibbs free energy($\delta\mu$)는 과냉각 정도를 측정함으로써 결정되고, 계면 에너지를 제외한 나머지 열물리량들은 모두 부양기법으로 측정가능하다.

REFERENCES

- [7] J. T. Okada, *et al.*, Phys. Rev. Lett. **108**, 067402 (2012).
- [8] G. W. Lee, *et al.*, Phys. Rev. Lett. **93**, 037802 (2004).

Fig. 8 Crystal-liquid interfacial free energy (σ (J/m^2)). α is Turnbull coefficient, described by the interfacial free energy per fusion enthalpy. $\times$ for the coefficient and $+$ interfacial energy were obtained by reference.^[9] Present data were obtained by ESL.

그림 8은 정전기 부양 장치에서 과냉각된 액체로부터 얻어진 결정-액체의 계면에너지 값이다. +와 $\times$ 는 기존 기법에 의해 얻어진 것인데 최대 과냉각이 과도하게 또는 과소평가되어 측정된 것이다. 정전기 부양기법에서는 최대 과냉각 온도를 정확히 측정하여 얻어진 결과로서 정확도를 향상시킨다.

3. 비정질 형성능 연구

앞서 설명한 바와 같이 정전기 부양 기술은 액상의 시료를 고체상의 온도 영역에서 유지할 수 있다. 즉, 과냉각 상태를 쉽게 생성하고 유지할 수 있다. 물질이 과냉각 상태에서 액상을 오래 유지한다는 것은 그 물질의 액상 안정도가 높다는 것을 뜻하고 결정화에 저항하는 성질(즉 결정 핵생성 장벽이 높다)이며, 이는 비정질 형성능을 증가시킨다는 것이다. 그림 9는 벌크 금속 비정질인 Cu-Zr 합금을 용융 후 액체가 어느점 이하의 온도에서 일정시간 과냉각 상태로 유지된 후 결정화되는 모습이다.^[10] 여기서 과냉각 상태에서 액상이 고상으로 상전이하는 시간을 측정하게 되면, Temperature-time transformation(TTT) diagram을 작성할 수 있다. TTT diagram은 비정질 물질의 소성가공에 매우 유용하며, 동시에 물질의 결정-액체 계면에너지를 계산할 수 있어 상전이 연구에 매우 유용한 정보를 준다.

맺음말

정전기 부양 기술은 초고온의 극한 환경 물성 연구뿐만 아니라 다양한 응용 연구가 가능하다. 초고온의 부양된 물체를 빠르게 회전시켜 온도에 따른 물체의 변형, 즉 Creep 현상을 연구할 수도 있다.^[11] 이는 항공기 엔진, 발전소의 터빈에 사용되는 소재의 초고온 환경에서의 정확한 기계적 물성을 알 수

Fig. 9. Persistence of supercooled Cu-Zr liquid.

있을 뿐 아니라, 결과적으로 효율을 증가시키는 연구에 활용될 수 있다. 또한 초고온의 용융물질의 과냉각 정도를 조절하여 물성변화를 극대화하는 연구에도 적용된다. 예를 들면, 축전지의 대표적 물질인 BaTiO_3 는 정전기 부양을 통해 과냉각 정도를 조절함으로써 유전율을 30배 이상 증가시킬 수 있다.^[12] 최근에는 전 세계에서, ESL 장치를 거대시설에 접목하여, 구조적 성질이 전기, 자기적 특성에 미치는 영향을 연구해 오고 있으며, 기능성 신물질 개발 및 고순도 결정성장 연구에도 활용되고 있다. 특히 NASA, JAXA, ESA, DLR 등 각국의 항공우주국에서는 물질을 중력이 없는 우주환경에서 부양하여, 물질의 순수한 물성을 측정하고자 우주정거장에서 부양장치를 구축하고 우주실험을 추진하고 있다. 더 나아가 부양기술은 우주정거장에서 우주인의 활동에 도움을 주기 위하여, 생명체 부양 연구에도 활용된다. 정전기 부양 장치(ESL)는 국제우주정거장에서의 실험과 같은 막대한 비용이 드는 우주실험을 지상에서 선행적으로 수행하여, 우주실험을 성공적으로 수행할 수 있는 기반을 마련해 준다.

마지막으로, 초고온과 과냉각, 과포화 등의 안정 또는 준안정 상태의 극한 환경은 기존의 접촉식 기법으로는 구현될 수 없었던 미지의 세계이므로, 알려지지 않은 물리적 현상들이 연구자를 기다리고 있다. 더 나아가, 부양기술은 지속 가능한 발전을 위한 에너지 개발, 지구자원탐사, 우주탐험 등의 극한 환경에서 요구되는 기초연구와 소재 연구에 획기적인 기여를 할 것으로 기대된다.

REFERENCES

- [9] Bernard Vinet, Lena Magnusson, Hasse Fredriksson and Pierre Jean Desre, J. Colloid & Interface Sci. **255**, 363 (2002).
- [10] D.-H. Kang, *et al.*, Scientific Report **4**, 5167 (2014).
- [11] J. Lee, *et al.*, Mater. Sci. Eng. A **463**, 185 (2007).
- [12] J. Yu, *et al.*, Chem. Mater. **16**, 3973 (2004).