

유흡착제의 표면 젖음성과 구조적 특성 및 기능화에 대한 연구

Surface Wettability, Structural Characteristics, and Functionalization of Oil Adsorbents

강진혁 · 남창우 | Jinhyeok Kang · Changwoo Nam

Department of Carbon Composites Convergence Materials Engineering, Jeonbuk National University,
567 Baekje-daero, Deogjin-dong, Deokjin-gu, Jeonju, Jeollabuk-do, 54896, Korea
E-mail: cun120@jbnu.ac.kr

1. 서론

지난 수십 년간 유조선, 화학선 등의 침몰로 인한 기름 및 화학물질 유출 사고로 인해 해양 생태계 오염에 대한 우려가 지속적으로 커지고 있다.¹ 기름 유출이 발생할 경우 사고 발생 현장에 오일펜스를 설치하고 화학 처리제를 살포하거나, 유회수기와 같은 기계적회수 방법 등을 통해 오염 물질 방제 작업을 진행하고 있으며,²⁻⁴ 해안에 유출된 소량의 기름은 폴리프로필렌(PP) 기반의 흡착제를 이용해 흡착한 후 이를 수거하여 처리한다. 흡착제는 사용이 편리하고 안전하며, 기름 유출 사고시 신속하게 방제할 수 있는 장점을 가지고 있다. 하지만, 흡착 용량이 낮고 많은 양의 흡착재를 필요로 하며, 인력 소모도 많은 편이다. 특히, 회수된 흡착제를 폐기(소각)할 경우, 2차 오염을 유발할 수 있다. 최근에는 특히 초소수성 및 다공성 구조를 통해 흡착 능력이 우수한 탄소, 고분자 기반 물질과 환경 친화적인 바이오매스 기반 흡착제 연구가 활발히 이루어지고 있다.⁵⁻⁷ 하지만, 이러한 흡착제들은 선박 연료유로 사용되는 저유황유(low sulfur fuel oil, LSFO)와 같이 저온(15 °C 이하)에서 해상에 유출될 경우 점도(동점도 127 mm²/s)가 크게 상승하게 되어 기존 흡착제로는 제거가 거의 불가능한 문제가 있다. 이러한 문제를 해결하기 위한 방안으로 최근에는 줄 발열(joule heating), 광열 효과(photothermal effect) 및 유도 가열(induction heating) 등의 원리가 적용된 자가 발열 흡착제를 이용해 기름의 점도를 떨어뜨려 흡착 성능을 향상시키는 연구도 주목을 받고 있다.

본 특집에서는, 흡착제의 흡착 원리와 재료적 특성과 관련된 연구들을 살펴보고, 특히 높은 점도를 가지는 원유 유출 사고 시 적용할 수 있는 자가 발열 흡착 기반의 고분자 기반 유흡착제 등에 대해서 다루고자 한다. 이를 통해, 기름 및 유기오염물질 유출 사고 시 적용할 수 있는 고분자 흡착제 분야에 대한 독자들의 이해도를 높이고 최신 연구 동향을 알림으로써 이 분야의 발전을 촉진하고자 한다.

2. 본론

2.1 흡착제 표면 및 구조 특성

흡착제를 이용한 유류 흡착 과정은 흡착제 재료의 표면에 기름이 젖으면서 일어나게 되며, 흡착제 표면의 젖음성(wettability)과 비표면적에 따라 흡착 성능 또한 달라지게 된다. 물은 전기적으로 극성 및 물 분자간 수소

Author



강진혁

2023

2023-현재

전북대학교
유기소재섬유공학과 (학사)
전북대학교
탄소융합재료공학과
(석박통합과정)



남창우

2016
2017-2018

2018-2019
2019-현재

Penn State Univ. 재료공학과 (박사)
Penn State Univ. 재료공학과
(Post-Doc.)
포항공과대학교 화학공학과 연구교수
전북대학교 유기소재섬유공학과
부교수

결합을 형성하고 있지만, 소수성(hydrophobes) 물질은 전기적으로 비극성을 띠고 있고 수소 결합을 가지고 있지 않다. 따라서 물은 비극성 물질과 섞이지 않고 서로 밀어내게 되는데 이를 소수성 상호작용(hydrophobic interaction)이라 말한다. 이러한 소수성 상호작용을 기반으로 한 유류 흡착제는 비극성 소재인 폴리프로필렌과 폴리에틸렌 같은 낮은 표면 에너지를 가지는 물질을 사용하며, 이러한 재료를 기반으로 제조된 흡착제는 물에는 젖지 않고 기름에만 쉽게 젖는 선택성(selectivity)을 가지게 된다. 유류 흡착제의 이러한 표면 젖음성은 흡착제 표면이 가지는 화학적 특성 뿐만 아니라 표면 거칠기(roughness)와 같은 지형적 형태에 영향을 받는다. 최근 흡착제 표면의 거칠기 조절을 통한 흡착 거동 성능 향상을 위해 마이크로/나노 구조가 적용된 흡착제 표면 특성 개질화 연구도 활발히 진행되고 있다.⁸⁻¹⁰

흡착제의 공극률(porosity), 비표면적(specific area)은 흡착제가 최대 흡착할 수 있는 유류의 양과 직결되며 최근에는 기름 흡착량을 높이기 위해 낮은 밀도를 가지는 에어로겔(aerogel) 형태의 다공성 흡착제 제조에 관한 연구들도 계속 진행되고 있다.¹¹⁻¹³ 특히 다공성 흡착제 내부의 굴곡률(tortuosity)은 모세관 힘을 이용한 흡착제의 초기 유류 흡착 속도에 큰 영향을 미치게 되는데, 이러한 다공성 흡착제 내부의 굴곡률을 감소시켜 채널(channel) 형태를 유도하여 초기 유류 흡착속도를 향상시키는 연구도 주목받고 있다.¹⁴⁻¹⁶

2.1.1 흡착제 표면 젖음성

표면 젖음성(그림 1)이란 액체가 고체의 표면에 닿을 때, 표면이 물리적 상호작용에 의해 액체를 고체 표면에 붙들고 있는 현상을 의미한다. 표면은 물질을 구성하고 있는 분자들이 이루고 있는 분자 층을 말하며, 표면이 고체 및 액체를 붙들 수 있는 힘을 일반적으로 표면에너지라고 한다. 이러한 표면에너지는 직접적인 측정보다는 일반적으로 표면과 물이 이루는 접촉각(그림 1a)을 통해 표면 젖음성의 크기를 측정하게 되는데, 물과의 접촉각이 90° 미만인 경우 친수성이라고 하며, 10° 이하의 접촉각을 가질 경우 초친수성 표면(super hydrophilic surface)이라고 한다. 접촉각이 90°보다 높아지면 표면의 발수성 또한 높아지게 되는데, 이를 소수성(hydrophobic) 또는 친유성(oleophilic) 표면이라고 한다. 유흡착제는 기름만

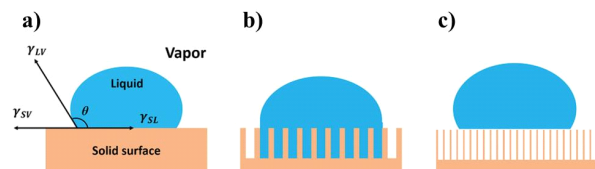


그림 1. 표면 젖음성 모델.¹⁷ (a) Young model, (b) Wenzel model, (c) Cassie-Baxter model.

선택적으로 흡착해야 하므로, 높은 친유성 표면 특성이 요구된다.

흡착제 표면의 친유성을 극대화하기 위해서 흡착제 표면에 소수성 기능기를 도입하거나, Wenzel(그림 1b)¹⁷ 및 Cassie-Baxter 모델(그림 1c)¹⁷을 기반으로 흡착제 거칠기 조절을 위해 마이크로/나노 구조를 흡착제 표면에 도입하여 흡착제 표면의 기름 흡착성 및 초소수성을 향상시키는 연구들이 진행되고 있다.

거칠기는 실제 표면적(real surface area)을 겉보기 표면적(apparent surface area)으로 나뉜 값(식 (1))¹⁸이다.

$$r = \frac{\text{Real surface area}}{\text{Apparent surface area}} \quad (1)$$

Wenzel 모델(식 (2))¹⁸을 통해 동일한 화학 조성을 가지는 흡착제 재료의 표면에서 접촉각은 θ_m (measured contact angle)은 이상적으로 평평한 표면에서의 접촉각 θ_y (young contact angle)에 거칠기 r 을 곱한 값을 알 수 있다.

$$\cos \theta_m = r \times \cos \theta_y \quad (2)$$

해당 수식에 따르면, 소수성을 띠는 표면의 접촉각($\theta_y > 90^\circ$)은 표면의 거칠기 r 이 증가할수록 θ_m 의 값 또한 증가하는 것을 알 수 있다. 또한 Cassie-Baxter 모델(식 (3))¹⁸에서도 이를 확인할 수 있다.

$$\cos \theta_{CB} = f \times \cos \theta_o + f - 1 \quad (3)$$

Cassie-Baxter 모델은 고체와 기체가 혼합된 계면에서의 접촉각을 나타내는 모델로, θ_{CB} 는 재료 표면에서의 접촉각, f 는 접촉 면적에서의 고체의 비율, θ_o 는 평평한 고체에서의 접촉각을 의미한다. 표면의 거칠기가 증가하면 비표면적이 증가하게 되고 이에 따라 공기의 비중(portion)이 증가하여 θ_{CB} 또한 증가하게 된다. 따라서 표면의 거칠기를 증가시킴으로써 흡착제 고유의 소수성 및 친유성을 더욱 향상시킬 수 있다. Biswas 그룹에서는 면섬유 표면에 플루오르화 디카르복실레이트(fluorinated dicarboxylate linker)가 도입된 금속 유기 골격체(metal organic framework, MOF)를 코팅하여

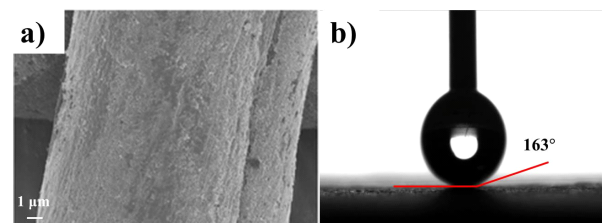


그림 2. Cassie-Baxter 모델에 기반한 MOF가 코팅된 면섬유 기반 흡착제.¹⁹ (a) 흡착제의 SEM 이미지, (b) 흡착제 표면에서의 물 접촉각(163°).

그림 2a와 같이 나노 크기의 MOF가 균일하게 코팅되도록 하여 흡착제 표면의 거칠기를 증가시켰으며, 물 접촉각이 163°의 초소수성을 나타내는 흡유 성능이 우수한 흡착제를 제조하였다(그림 2b) ¹⁹,

2.1.2 다공성 흡착제 구조 특성

흡착제의 유흡착 용량(adsorption capacity)과 흡착 속도를 향상시키기 위해서는 다공성 구조 기반의 흡착제를 사용하는 것이 효율적인 것으로 알려져 있다.²⁰ 특히 다공성 흡착제는 내부의 노출된 표면과 높은 공극률이 흡착제의 물질 전달(mass transfer) 능력과 흡착 속도를 크게 향상시킨다. 또한 오염 물질의 특성에 따라 흡착 성능 최적화를 위해 다공성 구조 형태 및 사이즈를 다양화하거나 흡착제 내부의 굴곡률을 낮추는 연구들도 진행되고 있다. 흡착제 기공의 굴곡률(τ)은 다공성 물질 내부에서의 유체 유동(fluid flow)이나 확산(diffusion)이 발생할 때, 다공성 물질 내부의 구부러진 유로의 비율이 어느 정도 되는지를 확인하는 인자로 나타낼 수 있다.²¹

$$\tau = \frac{L_{eg}}{L} \quad (4)$$

L 은 다공성 물질의 두께, L_{eg} 는 유체가 다공성 물질을 투과할 때 지나가는 평균 거리를 의미한다. 굴곡률 t 가 1에 가까울수록 흡착제 내부 구조가 일렬로 정렬된 것을 의미하며, 강화된 모세관 현상을 기반으로 기름 흡착 속도를 향상시킬 수 있다. Bai 그룹에서는 방향성 동결주조(directional freeze-casting) 방법을 이용하여 정렬된 내부 구조를 가지는 폴리우레탄 기반의 흡착제를 제조하였다(그림 3a).²² 제작된 흡착제는 무질서한 공극 구조를 가지는 폴리우레탄 스펀지에 비해 2배 이상 향상된 흡착 속도를 보여주었다(그림 3b).

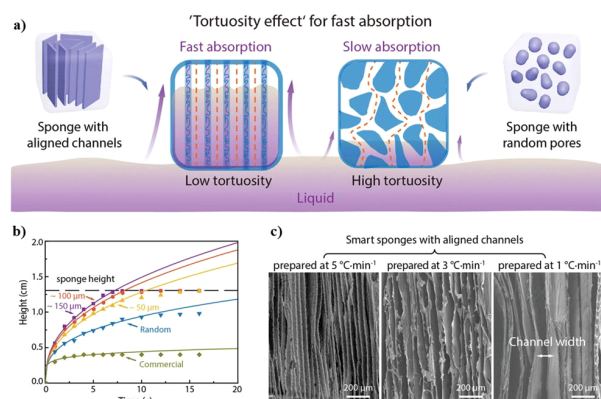


그림 3. 다공성 흡착제 내부의 굴곡률 감소에 따른 흡착 속도의 증가:²² (a) 정렬된 채널을 가진 흡착제와 무작위 기공을 가지는 흡착제의 도식적 비교, (b) 흡착제에 흡착된 액체 파라핀의 시간에 따른 높이 비교, (c) 5, 3 및 1 °C/min의 속도로 방향성 동결주조에 의해 정렬된 채널을 가진 흡착제의 SEM 이미지.

또한 동결 주조 과정 중 냉각속도를 달리하여 흡착제 내부 기공 채널의 폭 너비를 조절하였고 폭 너비에 따라 흡착제의 흡착 속도도 크게 달라지는 것을 확인하였다(그림 3c).

2.2 흡착제의 재료적 특성

앞서 언급한 흡착제의 표면 젖음성과 구조적 특성은 흡착제 제작에 사용되는 재료의 종류에 큰 영향을 받는다. 흡착제의 기름 흡착 용량과 기름 선택성 그리고 재사용성을 향상시키기 위해서 다양한 재료를 기반으로 한 흡착제 연구들이 진행되었다. 그 중에서도 흡착 용량이 우수하거나 물/기름 선택성이 우수한 재료 기반의 흡착제 재료들에 대해 알아보고자 한다.

2.2.1 탄소기반물질 기반 흡착제

탄소기반물질은 고유의 높은 비표면적과 높은 다공성을 기반으로 한 많은 흡착 부위를 가지는 장점을 가진다. 또한 탄소나노튜브, 그래핀, 탄소나노섬유를 포함한 탄소 동소체에 존재하는 C-C결합은 sp^2 혼성화와 강한 공유결합을 형성하며,²³ 탄소기반물질의 안정한 화학적 구조에 기반하여 우수한 소수성과 높은 비표면적의 흡착제를 제작할 수 있다.

Liu 그룹에서는 케이폭(Kapok) 섬유를 탄화하여 78-348 g/g의 높은 기름 흡착량을 가지는 탄소나노섬유 기반 흡착제를 제작하였다(그림 4a).²⁴ 제작된 흡착제는 탄소나노섬유 고유의

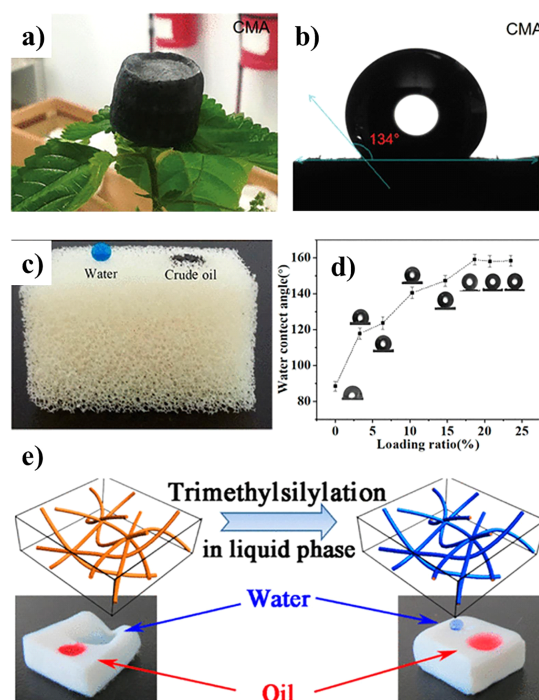


그림 4. 재료에 따른 흡착제 제작 사례: (a) 제작된 탄소나노섬유 기반 흡착제,²⁴ (b) 탄소나노섬유 기반 흡착제의 물 접촉각, (c) 폴리우레탄 폼 기반 흡착제,²⁵ (d) 소수성 세피올라이트 농도에 따른 물 접촉각 변화, (e) 셀룰로오스 나노섬유 기반 흡착제 제작 과정²⁶

소수성을 기반으로 134° 의 물 접촉각을 보여주었다(그림 4b). 또한 탄소나노섬유의 우수한 열 및 기계적 특성을 기반으로 기름 및 유기오염물질 흡착 후에도 기계적 압착 및 연소 과정을 통해 우수한 재사용성도 확인할 수 있었다.

2.2.2 고분자 재료 기반 흡착제

소수성 특성을 가지는 고분자는 낮은 생산 단가 및 쉬운 가공성을 기반으로 기름 및 유기오염물질 흡착제로서 주목 받고 있다. 폴리우레탄 폼은 높은 다공성, 회복 탄력성, 저밀도 특성을 가진다. 하지만 폴리우레탄 폼은 양친매성(amphiphilic)으로, 물과 기름에 대한 선택성이 떨어진다. 따라서 유흡착제로 사용하기 위해서는 비극성 작용기를 폴리우레탄 표면에 도입하여 폴리우레탄 폼 표면에 소수성을 부여해야 한다. 일반적으로 폴리우레탄 폼에 소수성을 부여하는 방법으로는 폴리우레탄 폼을 소수성 물질에 딥 코팅(dip coating)하는 방법과, 화학기상 증착법(chemical vapor deposition) 및 물리적 기상 증착법을 이용하여 폴리우레탄 폼 표면에 소수성 물질을 증착시키는 방법이 있다.^{27,28} Wu 그룹은 폴리우레탄 폼을 소수성 세피올라이트(sepiolite)가 첨가된 에탄올에 침지하여 소수성을 발현시켰다(그림 4c).²⁵ 폴리우레탄 폼 표면에 코팅된 세피올라이트의 농도에 따라 물과의 접촉각이 최대 158° 까지 증가하였고(그림 4d), 다양한 기름에 대해 29–65 g/g의 흡착량을 보여주었다.

2.2.3 바이오매스 기반 흡착제

케이폭 섬유나 셀룰로오스와 같은 바이오매스는 합성 고분자들에 비해 생산 단가가 저렴하고 환경친화적이다. 특히 생분해성은 최근 요구되는 지속가능한 재료 개발에 대한 요구가 늘어나면서 본 재료를 기반으로 한 흡착제 연구 또한 증가하고 있다.

Zhang 그룹에서는 액상의 셀룰로오스 나노 파이버에 실란화(silanization)와 동결건조를 통해 다공성 구조를 가지는 셀룰로오스 기반 유흡착제를 제작하였다(그림 4e).²⁶ 제작된 유흡착제는 6.77 mg/cm^3 의 낮은 밀도와 $169.1 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 높은 비표면적, 그리고 99.6%의 높은 공극률을 보여주었고, 146.5° 의 물 접촉각으로 우수한 소수성을 나타내었다. 높은 다공성과 개질화된 소수성을 기반으로 기름에 대해 최대 185 g/g의 흡착 성능을 보여주었다.

2.3 고점도 원유 흡착을 위한 발열 흡착제

중유는 원유를 1차 가공할 때 가장 많이 나오는 물질로, 열량이 높아 선박이나 화력 발전소, 대규모 공업 시설 등에서 연료로 사용되는데,²⁹ 최근에는 선박에 사용되는 중유에 포함된 황 함유량을 낮춘 LSFO 사용을 의무화하고 있다. 저유황연료유의 점도가 기존 연료유보다 2–3배 높기 때문에,

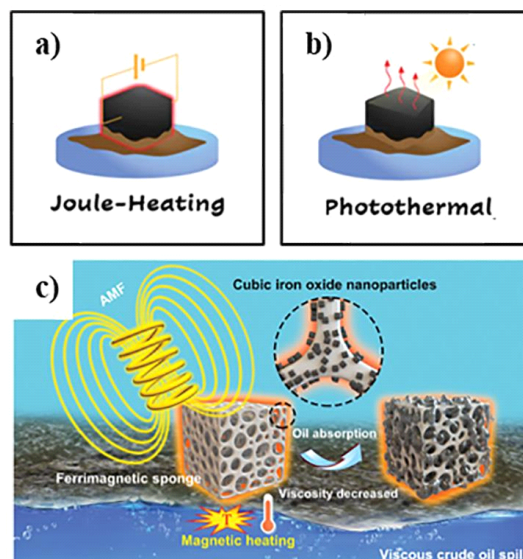


그림 5. 고점도 원유 흡착을 위한 발열 흡착제: (a) 줄 발열을 활용한 흡착제,³⁰ (b) 광열 효과를 활용한 흡착제,³⁰ (c) 유도 가열을 활용한 흡착제.³¹

해상 유출 사고가 발생할 경우 모세관 현상을 기반으로 하는 기존의 다공성 흡착제는 기공이 고점도 물질로 막혀버려 사실상 사용이 불가능하다. 따라서 최근에는 높은 점도를 가지는 기름 유출 사고를 대비하기 위해서 열을 가해 기름의 점도를 낮춘 후에 기름을 제거하는 연구들도 진행되고 있다. 지금까지 진행된 연구들을 보면 전기전도성을 가지는 흡착제 재료에 전압을 가해, 이 때 발생하는 저항 열을 이용하는 줄 발열 방식(그림 5a)³⁰과 태양 빛을 열로 전화하는 광열 효과(그림 5b)³⁰나 외부 자기장을 이용하여 금속 물체에 와전류를 발생시켜 열을 발생시키는 유도 가열의 방법(그림 5c)³¹ 등이 존재한다

2.3.1 줄 발열을 활용한 흡착제

2017년 Yu 그룹은 그래핀 옥사이드로 코팅된 흡착제(graphene-wrapped sponge)에 전압을 가하여 줄 발열을 유발하여 원유의 점도를 낮추는 방안을 고안하였다.³² 흡착제에 전압을 가하면 줄 발열로 인해 흡착제 주변 원유의 점도가 점점 감소하며, 이를 통해 기존의 다공성 흡착제로도 원유 회수가 가능해지게 된다. 그러나 이러한 발열 방식을 사용할 경우 흡착제 자체에 전기를 가하기 위해서 전극을 부착해야 하고, 흡착제에 직접적으로 전압을 가할 경우 해수의 전기 전도성으로 인해 감전 위험이 발생할 수 있다. 따라서 흡착제의 발열을 위한 비접촉식 에너지 공급 방안을 탐색하는 것이 필요하다.

2.3.2 광열 효과를 활용한 흡착제

줄 발열의 접촉식의 에너지 공급 방법을 보완하기 위해

비접촉식 접근 방법인 광열 효과를 활용한 발열 흡착제 연구들도 진행되고 있다.^{33,34} 특히, 그래핀이나 탄소나노튜브 등으로 코팅된 흡착제의 경우 탄소 기반 물질들의 광열 변환 효과를 효과적으로 활용하여 흡착제 표면 온도를 증가시킴으로써 고점도 원유의 흡착을 가속화할 수 있다는 결과가 보고되었다.³⁵ Wang 그룹은 폴리우레탄 폼을 탄소나노튜브가 분산되어 있는 폴리다이메틸실록산 프리(polydimethylsiloxane free) 고분자 용액에 딥 코팅 하여 광열 변환이 가능한 유흡착제를 제작하였다.³⁶ 제작된 유흡착제는 인공 광원 하에서 자가 발열하여 흡착제 주변 원유의 점도를 낮춰주었다. 이러한 광열 변환을 활용하여 흡착제의 기존 원유 흡착량(1.3 g/g) 대비 약 2.08배 증가한 수치(2.7 g/g)를 보여주었다. 하지만 광원이 열로 전환되는 속도가 느릴 뿐만 아니라 빛의 침투 깊이가 또한 제한되어 있어 흡착제 발열이 충분하지 못해 흡착 효과가 낮은 한계를 지닌다. 따라서 최근에는 광열 효과에 고점도 기름의 흡착 효과를 높이기 위해 다른 가열 방법을 추가한 형태의 연구도 보고되고 있다.

2.3.3 유도 가열을 활용한 흡착제

비접촉식 에너지 공급 방법인 광열 효과의 한계가 드러나면서, 유도 가열을 통해 발열이 가능한 자성 흡착제에 관한 연구가 진행되고 있다. 광 유발 원격 제어와 비교할 때, 자성 제어는 가열 침투 깊이에 제한이 없으며 정밀한 위치 조작이 가능하다는 이점을 가진다. 이러한 장점을 기반으로 2021년 Yu 그룹에서 스펀지를 폴리다이메틸실록산과 자성 나노 입자가 분산된 클로로포름에 딥 코팅하여 자성 흡착제를 제작하였다.³¹ 제작된 흡착제를 자기장에 노출시키면 유도 가열이 발생하여 흡착제 주변 원유의 점도가 떨어지게 된다. 또한 광열전환 방식과 달리 가열 침투의 깊이가 제한이 없어 흡착제의 열 분포가 균일하게 유지되는 것도 확인할 수 있다.

흡착제의 발열 성능을 향상시키고자 광열 효과 등 다른 원격 가열 기술을 유도 가열에 접목하여 동시에 사용하는 연구들이 진행되고 있다. Pan 그룹은 자성을 띠는 마그네토페리틴(magnetoferritin) 입자와 광열 변환 재료인 폴리도파민을 멜라민 기반 스펀지에 코팅하여 유도 가열과 광열 효과를 동시에 발현시킬 수 있는 흡착제를 제조하였다.³⁷ 제작된 흡착제에 자기장과 햇빛을 동시에 가해주게 되면, 광열 효과와 유도 가열을 독립적으로 적용했을 때와 대비해서 발열 성능이 147%, 120%로 각각 향상된 것을 확인하였다.

3. 결론

본 특집에서는 기름 및 유기오염물질 흡착 과정에서 흡착제의 흡유 용량 및 속도에 중요하게 작용하는 표면 젖음성 및 흡착제 구조 및 재료적 특성에 대해 다루었고, 특히

고점도 원유 회수를 위해 기존 고분자 흡착제에 부여된 다양한 기능성을 연구한 연구들도 함께 살펴보았다.

해양에서의 기름 유출 사고 방제를 위한 고성능 흡착제 연구를 위해서는 흡착제의 재료뿐만 아니라 흡착제의 표면 젖음성과 기공 형태를 최적화해야 하며, 2차적인 환경 오염 방지 및 흡착제 사용효율을 높이기 위해서 재사용성 및 회수방안과 같은 기능들도 추가로 구현할 수 있는 방향으로 연구를 진행해야 할 것으로 판단된다. 이미 여러 연구 그룹에서 초소수성이 발현된 흡착제에 방제 후 회수까지도 염두에 둔 방안에 대한 연구도 활발히 진행되고 있다.³⁸ 이러한 연구들은 기존의 유흡착제의 단점을 보완할 수 있을 뿐만 아니라 최적의 유흡착제를 개발하는데 크게 기여를 할 것으로 기대된다.

참고문헌

1. A. Jernelöv, *Nature*, **466**, 182 (2010).
2. S. W. Benner, V. T. John, and C. K. Hall, *J. Phys. Chem. B*, **119**, 6979 (2015).
3. J. Song, Y. Lu, J. Luo, S. Huang, L. Wang, W. Xu, and I. P. Parkin, *Adv. Mater., Interfaces*, **2**, 1500350 (2015).
4. T. Arbatan, X. Fang, and W. Shen, *Chem. Eng. J.*, **166**, 787 (2011).
5. J. Ge, H.-Y. Zhao, H.-W. Zhu, J. Huang, L.-A. Shi, and S.-H. Yu, *Adv. Mater.*, **28**, 10459 (2016).
6. F. Wu, K. Pickett, A. Panchal, M. Liu, and Y. Lvov, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **11**, 25445 (2019).
7. H. Bidgoli, Y. Mortazavi, and A. A. Khodadadi, *J. Hazard. Mater.*, **366**, 229 (2019).
8. Y. Yang, Y. Li, L. Cao, Y. Wang, L. Li, and W. Li, *Sep. Purif. Technol.*, **269**, 118726 (2021).
9. S. Park, Y. Kim, W. Lee, and C. Nam, *Chemosphere*, **303**, 135186 (2022).
10. P. Ieamviteevanich, W. Mongkolthananuruk, K. Faungnawakij, E. Daneshvar, A. Bhatnagar, and S. Pinitsoontorn, *ACS Appl. Nano Mater.*, **5**, 2885 (2022).
11. Z. Li, L. Zhong, T. Zhang, F. Qiu, X. Yue, and D. Yang, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **7**, 9984 (2019).
12. H. Zhang, J. Wang, G. Xu, Y. Xu, F. Wang, and H. Shen, *J. Hazard. Mater.*, **406**, 124758 (2021).
13. K. R. Parmar, D. T. K. Dora, K. K. Pant, and S. Roy, *J. Hazard. Mater.*, **375**, 206 (2019).
14. J. Kang, H. Kim, and C. Nam, *J. Hazard. Mater.*, **445**, 130559 (2023).
15. H. Liu, W. Zhai, and C. B. Park, *J. Hazard. Mater.*, **437**, 129346 (2022).
16. X. Li, Z. Yang, Y. Peng, F. Zhang, M. Lin, J. Zhang, Q. Lv, and Z. Dong, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **14**, 11789 (2022).
17. J. Yu, C. Cao, and Y. Pan, *Adv. Mater. Interfaces*, **8**, 2100061 (2021).
18. Z. Han, X. Feng, Z. Guo, S. Niu, and L. Ren, *Adv. Mater.*,

- 30, 1704652 (2018).
19. R. Dalapati, S. Nandi, C. Gogoi, A. Shome, and S. Biswas, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **13**, 8563 (2021).
20. F. Ding and M. Gao, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **289**, 102377 (2021).
21. M. T. Q. S. da Silva, M. do Rocio Cardoso, C. M. P. Veronese, and W. Mazer, *Mater. Today Proc.*, **58**, 1344 (2022).
22. Y. Cui, Y. Wang, Z. Shao, A. Mao, W. Gao, and H. Bai, *Adv. Mater.*, **32**, 1908249 (2020).
23. X. Zhang, B. Wang, B. Wang, Y. Feng, W. Han, C. Liu, and C. Shen, *Carbohydr. Polym.*, **259**, 117750 (2021).
24. P. Song, J. Cui, J. Di, D. Liu, M. Xu, B. Tang, Q. Zeng, J. Xiong, C. Wang, Q. He, L. Kang, J. Zhou, R. Duan, B. Chen, S. Guo, F. Liu, J. Shen, and Z. Liu, *ACS Nano*, **14**, 595 (2020).
25. S. Qiu, Y. Li, G. Li, Z. Zhang, Y. Li, and T. Wu, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **7**, 5560 (2019).
26. H. Sai, R. Fu, L. Xing, J. Xiang, Z. Li, F. Li, and T. Zhang, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **7**, 7373 (2015).
27. Z.-H. Liu, Q.-M. Wang, Q.-F. Lü, and J. Wu, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, **640**, 128396 (2022).
28. L. Wu, L. Li, B. Li, J. Zhang, and A. Wang, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **7**, 4936 (2015).
29. R. Martínez-Palou, M. de L. Mosqueira, B. Zapata-Rendón, E. Mar-Juárez, C. Bernal-Huicochea, J. de la Cruz Clavel-López, and J. Aburto, *J. Pet. Sci. Eng.*, **75**, 274 (2011).
30. H. Kim, G. Zhang, T. C. M. Chung, and C. Nam, *Adv. Sustain. Syst.*, **6**, 2100211 (2022).
31. Y. Song, L. Shi, H. Xing, K. Jiang, J. Ge, L. Dong, Y. Lu, and S. Yu, *Adv. Mater.*, **33**, 2100074 (2021).
32. J. Ge, L.-A. Shi, Y.-C. Wang, H.-Y. Zhao, H.-B. Yao, Y.-B. Zhu, Y. Zhang, H.-W. Zhu, H.-A. Wu, and S.-H. Yu, *Nat. Nanotechnol.*, **12**, 434 (2017).
33. H. Niu, J. Li, X. Wang, F. Luo, Z. Qiang, and J. Ren, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **13**, 21175 (2021).
34. M. Wang, J. Zhu, Y. Zi, and W. Huang, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **13**, 47302 (2021).
35. M. Wu, S. Huang, T. Liu, J. Wu, S. Agarwal, A. Greiner, and Z. Xu, *Adv. Funct. Mater.*, **31**, 2006806 (2021).
36. J. Chang, Y. Shi, M. Wu, R. Li, L. Shi, Y. Jin, W. Qing, C. Tang, and P. Wang, *J. Mater. Chem. A*, **6**, 9192 (2018).
37. J. Yu, C. Cao, S. Liu, and Y. Pan, *Sep. Purif. Technol.*, **298**, 121668 (2022).
38. J. Eom, Y. Kwak, and C. Nam, *Chemosphere*, **303**, 135063 (2022).