

폴리도파민/미세다공성 복합막의 기체투과특성

김 효 원 · 박 호 범[†]

한양대학교 에너지공학과

(2013년 4월 8일 접수, 2013년 4월 18일 수정, 2013년 4월 18일 채택)

Gas Transport Behavior of Polydopamine-Coated Composite Membranes

Hyo Won Kim and Ho Bum Park[†]

WCU Department of Energy Engineering Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

(Received April 8, 2013, Revised April 18, 2013, Accepted April 18, 2013)

요 약: 최근 큰 각광을 받고 있는 표면개질소재 중 하나인 도파민은 알칼리 수용액상에서 자발적으로 반응이 진행되어 금속, 고분자 등 거의 모든 소재에 강하게 흡착되는 물질로 흡착 메커니즘 및 반응 후 최종구조에 관해 많은 논란이 있다. 기존의 도파민의 최종구조는 aryl-aryl 결합에 의한 고분자 구조가 제안되었지만, 본 연구에서는 구조분석을 통해 기존에 제안된 aryl-aryl 결합이 형성되지 않는 결과와 열적거동을 통해 고분자의 특징이 나타나지 않는 것을 확인하였으며, 기체투과거동을 통해 고분자와 같이 비다공성 코팅층을 형성하지 못하는 결과를 토대로, 도파민의 최종구조는 2차 결합에 의한 초분자 구조로 서로 응집되어 있는 것으로 판단된다.

Abstract: Recently, a novel coating method using an aqueous dopamine solution was proposed, the deposited coating was found to have extraordinarily strong-adhesion to numerous materials such as metal and polymers. However, it has suffered from many controversy in scientific fields due to its final structure and deposited mechanisms. Here, we have proposed a new structure for final dopamine product coupling with solid state spectroscopic, thermal behavior, and gas transport behaviors of dopamine coated microporous polyethersulfone membranes. In its final analysis, the results represented that it is a supramolecular aggregated of monomers consisting of 5,6-dihydroxyindoline and its derivative in contrast to previously proposed polymeric structure.

Keywords: dopamine, polydopamine, gas transport, surface modification, membrane

1. 서 론

도파민이란 홍합에서 유도된 생체 모방소재로 수용액상에서 고분자, 금속, 및 세라믹 등 거의 모든 물질에 반영구적으로 흡착하는 성질을 가지고 있다[1,2]. 도파민의 강한 흡착 능력 및 간단한 코팅 공정으로 산·학계에서 많은 관심을 받고 응용되고 있다[3-6]. 예를 들어, 금속 표면에 코팅하여 산화 방지제 기능[3], 생물학 분야에서는 도파민 개질된 표면의 친수성 성질을 활용하여 특정 세포(친수성 세포) 흡착 제어 기술[4], 소수성 나노입자(예: 탄소나노튜브 및 그래핀 등)의 표면 개

질을 통해 분산성 향상기술[5] 및 수처리 분리막의 내오염성 향상기술[6] 등 다양한 분야에서 활발히 연구되고 있다. 특히, 도파민 용액으로 표면 개질 후 Michael addition 및 Schiff-base 반응으로 추가적으로 개질이 가능하여 기능성 도입의 전구체로도 큰 각광을 받고 있다[6,7].

비록 손쉬운 표면개질 및 개질된 표면의 친수성 성질로 다양한 분야에서 도파민 코팅기술이 응용되고 있지만, 도파민의 최종 구조 및 흡착 메커니즘 등 효율적 표면개질을 위해 해결해야 할 과제가 존재한다[1],[8-10]. 일반적으로 도파민은 pH 8.5 이상의 수용액상에서 Michael-addition 반응을 통해 Fig. 1과 같이 산화반응, 고리화반응, 및 재배열을 통해 반응이 진행되어 다양한 혼합물(leucodopaminechrome (LDC), dopaminechrome (DC),

[†] 교신저자(e-mail: badtzhb@hanyang.ac.kr)

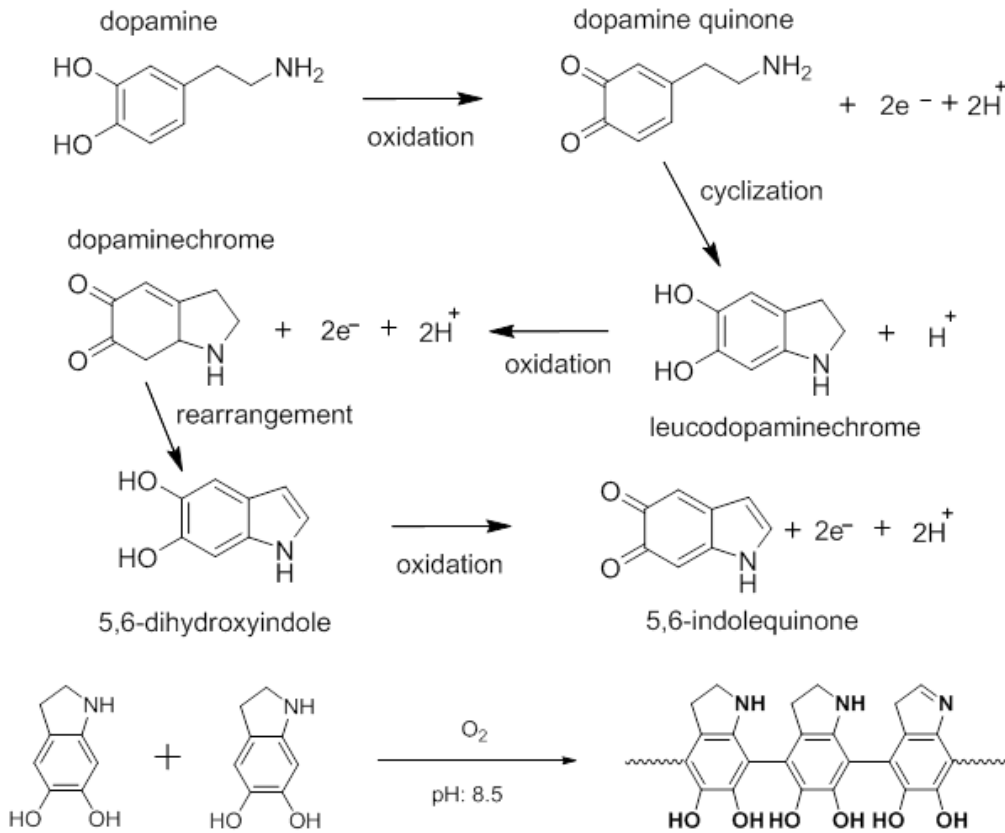


Fig. 1. Proposed polydopamine reaction mechanism in the literature[1],[3].

5,6-dihydroxyindole (DHI), 및 5,6-indolequinone (IDQ) 이 수용액상에 존재하며[1],[3],[6], 그 중 DHI 및 IDQ 분자가 서로 aryl-aryl 결합을 통해 고분자를 형성한다고 보고되고 있다[1],[3]. 하지만 또 다른 연구결과에 의하면, 공유결합으로 형성된 고분자 형태가 아닌 수소 결합 등 물리적 결합을 통한 초분자 구조를 갖는다고 보고되고 있다[6]. 이렇듯 도파민의 최종 구조에 관한 많은 논란이 일어나는 이유 중 하나는 최종 반응생성(고분자 또는 초분자)이 수용액 및 유기용매에 녹지 않고, 수용액내에서 다양한 물질이 혼합되어 있어서 구조 분석의 어려움이 따르기 때문이다.

따라서 본 연구에서는 많은 논란을 갖는 도파민 최종 구조(여기서 PDOPA로 명명함) 입자의 열적 거동 및 다공성 지지체 위의 코팅 모폴로지 분석과 PDOPA 코팅된 다공성 폴리테트라솔폰 분리막의 기체투과거동을 통해 도파민의 최종구조를 제시하고자 한다.

2. 실험

2.1. 도파민 수용액 제조

초순수 용액에 0.15 mM trisma (Sigma Aldrich, Milwaukee, WI, USA)를 녹인 후, 1 M NaOH 용액으로 pH 8.5 수용액을 제조 후, 2.0 g/L의 농도로 도파민 (Sigma Aldrich, Milwaukee, WI, USA)을 녹인다. 도파민 반응속도 및 효율성을 높이기 위해 일정량의 산소기체를 도파민 수용액에 주입시키면서 일정 시간(6~12시간) 동안 교반시키며 반응을 진행하였다. 반응종료 후 진공여과법으로 진한 갈색의 PDOPA 입자를 얻을 수 있었고, 추가분석을 위해 80℃ 진공오븐에서 24시간 진공 건조를 진행하였다.

2.2. 도파민 코팅된 분리막 제조

표면 개질을 위해 Fig. 2와 같이 직접 제작한 개질 모듈에 다공성 폴리테트라솔폰 분리막(Sepro membrane, Oceanside, CA, USA)을 장착 후, 미리 준비한 pH 8.5의 trisma 용액 1 L에 2.0 g/L 농도로 도파민을 녹인 후

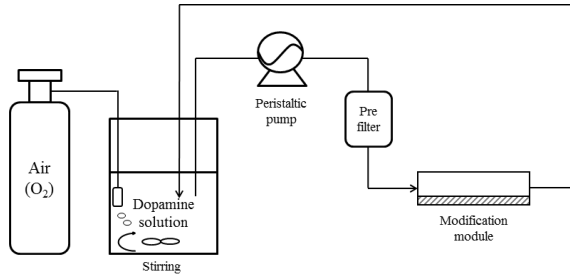


Fig. 2. Scheme of surface modification apparatus.

일정 시간(0.5~12시간) 동안 코팅공정을 진행하였다. 도파민 용액의 코팅 유속은 연동 펌프를 통해 조절하였으며, 개질 모듈 전 응집된 PDOPA 입자 제거를 위해 전처리 필터를 설치하였다. 또한, 표면개질반응 동안 도파민 코팅용액에 일정량의 산소를 주입하여 균일한 표면개질반응을 유도하였다. 반응 종료 후 도파민 개질된 폴리에테르술폰 분리막을 초순수를 이용하여 세척 후 추가적 분석을 위해 상온 건조를 진행하였다.

2.3. 특성 분석

제조된 도파민 입자를 TGA (TA Instruments, New Castle, DE, USA) 및 DSC (TA Instruments, New Castle, DE, USA)를 통해 열적거동 분석을 진행하였고, 고체상태 $^1\text{H-NMR}$ 분석을 통해 구조 분석을 진행하였다. 또한, 도파민 코팅된 분리막을 SEM (JEOL, Tokyo, Japan) 및 AFM (Veeco, Plainview, NY, USA)을 통해 코팅 전 후의 표면 이미지 관찰 및 코팅의 균일성을 확인하였으며, 일정압력 변압부피 방법을 사용하여 기체(He , H_2 , O_2 , N_2 , CH_4 , 및 CO_2)의 투과특성평가를 진행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 도파민 입자 분석

본 연구에서는 생체모방소재인 도파민의 새로운 구조 분석을 위해 장시간(12시간) 반응된 도파민 입자를 제조하였고, Fig. 3과 같이 제조된 PDOPA를 고체상태 $^1\text{H-NMR}$ 분석 결과 기존에 제안된 aryl-aryl 결합에 의한 고분자 구조라는 기존 보고[1],[3]와는 다르게 aryl-aryl 결합이 없는 것을 확인하였고 제안된 고분자 구조가 아닌 다른 형태로 존재하는 것을 의미한다. 또한 강한 수소결합의 영향으로 분석 peak값이 downfield로 이동된 것을 통해[6], 고분자 구조가 아닌 수소결합에 의한 강한 응집에너지로 PDOPA가 존재하는 것으로 예상된다[6].

일반적인 고분자들은 가열하면 점차적으로 고분자사슬이 유연해져 특성이 변화한다. 이중 유리상의 고분자가 고무상의 고분자의 형태로 변화하는 온도를 유리전이온도(T_g)라고 하며, 일반적으로 고분자사슬 약 10~50개가 움직이는 지점을 의미한다[11]. 유리전이온도는 고분자가 가지는 고유의 성질로 고분자 구조에 따라서 유리전이온도가 결정된다. 즉, 강직한 고분자사슬을 가진 고분자의 경우 높은 유리전이온도를 가지며, 반대의 경우 낮은 유리전이온도를 갖는다[11]. 하지만, PDOPA 입자의 경우 Fig. 4(a)의 DSC 분석에서 유리전이온도를 확인할 수 없었다. 이를 통해 앞선 고체상태 $^1\text{H-NMR}$ 분석 결과처럼 PDOPA의 입자가 고분자가 아닌 다른 형태로 서로 응집되어 있는 것으로 판단된다.

TGA 분석을 통해 PDOPA의 열적거동을 확인하였다. 공유결합으로 연결된 일반적인 고분자의 경우 각각의 공유결합이 끊어지는데 필요한 열에너지가 존재하게 된다. 예를 들어, 카르복실산의 경우 250°C 전·후에서 분해가 일어나서 카르복실산 그룹을 포함하는 물질의 경우 250°C 에서 중량감소가 관찰이 된다[12]. 하지만, Fig. 4(b)와 같이 PDOPA의 경우 온도가 증가될수록 일정하게 중량감소가 진행되는 것을 확인할 수 있다. 이는 일반적인 고분자의 열적 거동과는 전혀 다른 거동을 나타낸다. 즉, 일반적인 고분자의 열적거동은 특정 분해 온도 전까지는 중량변화 없이 일정하게 유지된 후 고분자 내 공유결합이 끊어지는 온도에서 급격한 중량감소가 일어나게 된다[11]. 이런 현상은 온도증가에 따른 열에너지의 증가가 입자 간의 인력이 약하게 되어 PDOPA가 지속적으로 분해되는 것으로 판단된다. 이러한 열적거동은 일반적인 초분자 형태의 열적거동과 유사한 현상으로 PDOPA 입자의 응집은 공유결합 및 이온결합 등의 1차 결합 에너지가 아닌 2차 결합력(예: 반데르발스 인력 및 수소결합 등)으로 응집되어 있음을 추측할 수 있다[13].

만약 PDOPA가 초분자의 형태로 서로 응집되어 있다면, 도파민 코팅시간 및 온도에 의한 개질표면 이미지가 변할 것으로 예상하여, 코팅 시간 및 온도에 따른 도파민 코팅이미지를 분석하였다. Fig. 5는 코팅 시간과 코팅 온도에 따른 도파민 코팅된 다공성 폴리에테르술폰 지지체의 표면 SEM 이미지이다. 일반적으로 고분자의 경우 반응시간이 증가할수록 중합도가 증가하여 입자 크기가 증가하지만, PDOPA의 경우 반응 시간이 증가하여도 PDOPA의 코팅 입자의 크기가 변하지 않는 것을

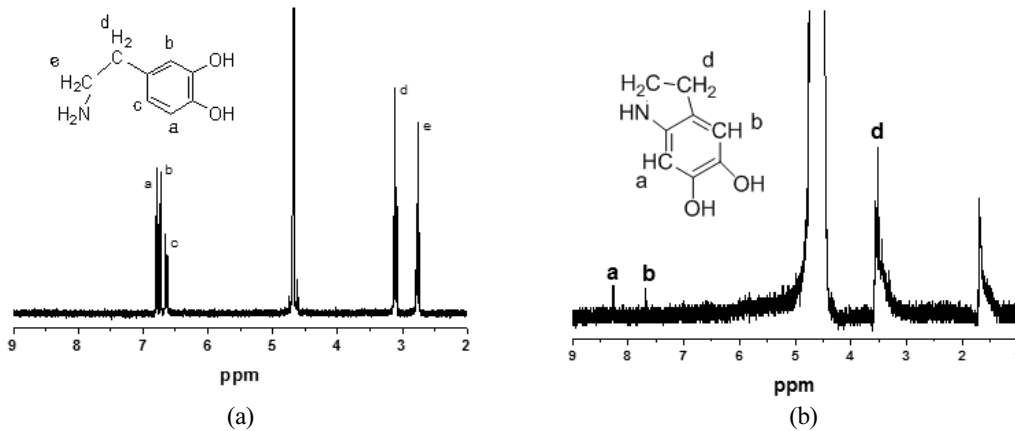


Fig. 3. Solid state ¹H-NMR spectroscopy: (a) Dopamine monomer, (b) PDOPA particle.

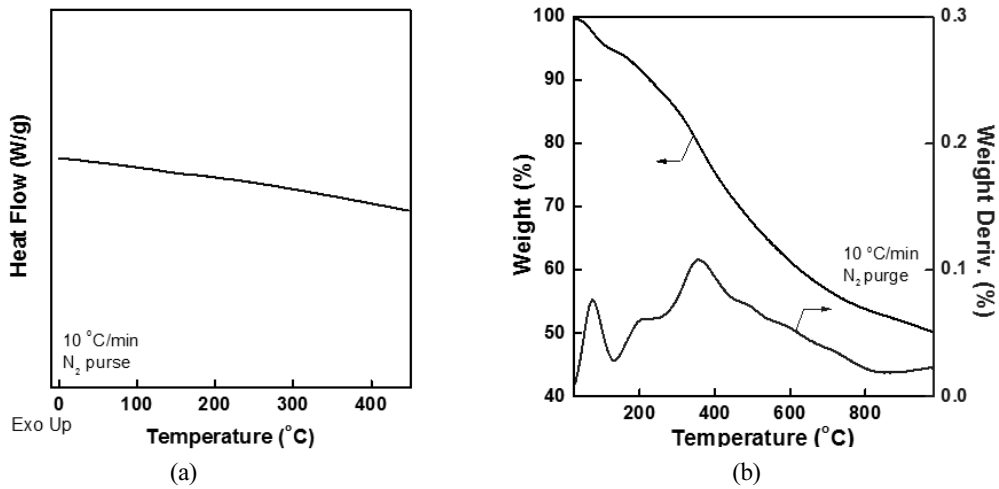


Fig. 4. Thermal behavior of PDOPA particles: (a) DSC curve, (b) TGA analysis.

확인하였다. 또한, 홍미롭게도 코팅 온도가 25°C에서 50°C로 증가하자 입자의 크기 오히려 작아지는 것을 확인하였다. 이는 코팅온도가 높아지자 수소결합 형성이 원활하게 이뤄지지 않아서 코팅 입자의 크기가 줄어든 것으로 판단된다[14]. 이러한 결과들은 앞서 언급한 것처럼 PDOPA가 고분자가 아닌 수소결합에 의한 초분자의 형태로 존재하는 것을 예상할 수 있다.

3.2. 도파민 코팅층의 기체투과도

일반적으로 분리막 소재를 통한 물질의 투과 전달메커니즘은 크게 용해-확산(solution-diffusion)과 기공흐름(pore-flow) 등 두 모델을 기준으로 설명하는 데 이용되고 있다[15]. 먼저 용해-확산모델에서는 투과물질이 비다공성 막소재에 먼저 표면 및 내부에서 용해되고 이후 발생한 농도차를 통해 막을 통해 선택적으로 확산한다

[15]. 각 기체의 분자들은 막 소재에서 용해성의 차이에 의해 먼저 분리되고 동시에 막 소재를 통과하는 확산속도의 차이에 의해 선택적 분리가 이루어진다. 특히, 기체 분자의 투과도 및 선택도는 막 소재에 크게 의존하며, 현재 고투과선택성 고분자분리막 소재를 개발을 위해 많은 연구가 진행 중에 있다[16-18]. 반면에 기공흐름모델에서는 기체분자들이 작은 기공을 통해 압력구배에 의한 대류흐름에 의해 전달되며 미세다공성 분리막을 통한 선택적 분리 및 전달현상을 이론적으로 잘 설명해준다[15]. 비록 기공흐름모델을 따르는 미세다공성 분리막은 투과도가 높은 장점이 있지만, 선택적으로 기체 분자를 분리하기 위해서는 기공의 크기 조절이 어려운 단점이 존재한다. 용해-확산 모델 및 Fick의 확산법칙에 의해 그 전달메커니즘이 잘 설명되는 고분자 분리막 소재의 경우, 막 소재 내에 자유체적(free volume)이라고

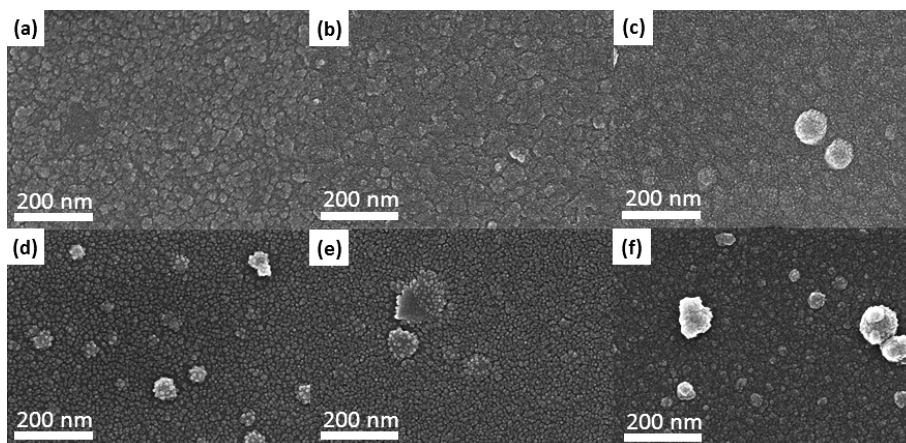


Fig. 5. SEM surface images of dopamine coated PES membranes as a function of reaction time and temperature: (a) Temp.: 25°C and reaction time 1 hour, (b) Temp.: 25°C and reaction time 3 hour, (c) Temp.: 25°C and reaction time 6 hour, (d) Temp.: 50°C and reaction time 1 hour, (e) Temp.: 50°C and reaction time 3 hour, (f) Temp.: 50°C and reaction time 6 hour.

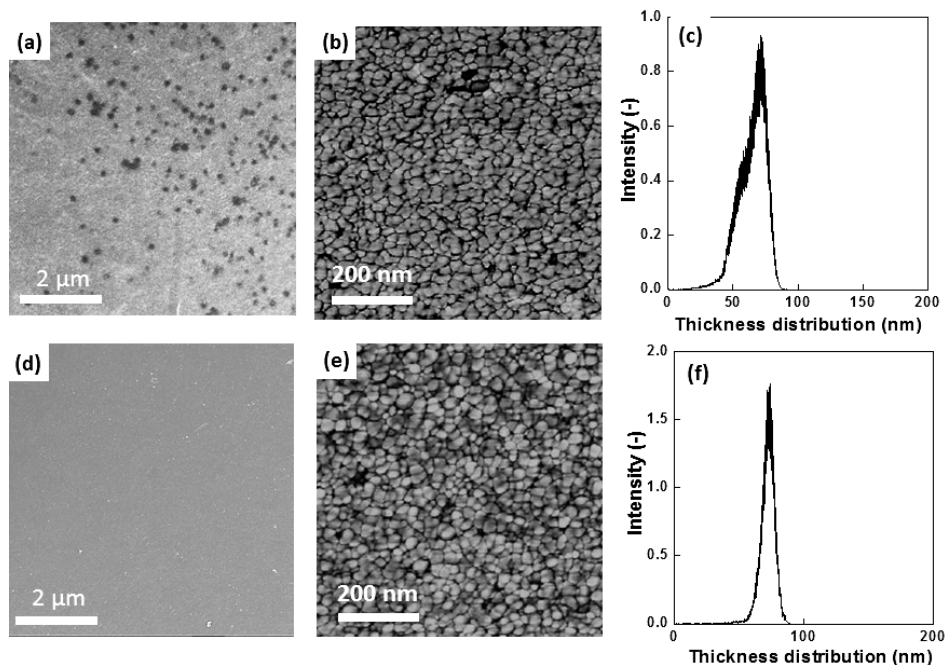


Fig. 6. SEM and AFM surface images of unmodified and modified PES membranes: (a) SEM image of unmodified PES membrane surface, (b) Phase image of unmodified PES membrane surface, (c) Thickness distribution of unmodified PES membrane, (d) SEM image of modified PES membrane surface, (e) Phase image of modified PES membrane surface, and (f) Thickness distribution of modified PES membrane.

하는 고분자의 열적 운동에 의해 생성 및 소멸되는 작은 공간(기공)들이 존재한다.[15-17] 고분자의 경우 이러한 자유체적 요소들은 막 내에 투과되는 분자들이 전달되는 속도와 같은 시간범위 내에서 그 생성과 소멸을 반복하게 된다[17].

따라서 다공성 지지체 위에 막결합 없이 고분자를 코

팅할 경우, 기체투과거동이 용해-확산 모델을 따르게 된다. 최근 본 연구그룹은 도파민 용액에 일정량의 산소 유입을 통해 다공성 지지체 및 비다공성 지지체 위에 균일하게 도파민을 코팅할 수 있는 기술개발에 성공하였다[19]. Fig. 6은 코팅 전 후의 다공성 폴리에테르술폰 분리막의 SEM 및 AFM 이미지를 나타낸다. Fig. 6의

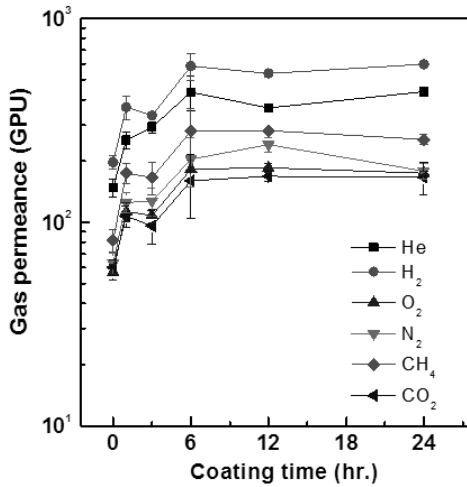


Fig. 7. Gas permeances of dopamine modified PES membranes as a function of dopamine coating time.

SEM 이미지에서 도파민 코팅 전 다공성 폴리에테르술폰 표면에 기공을 쉽게 관찰할 수 있는 반면 도파민 코팅 후에는 도파민 코팅층이 폴리에테르술폰의 기공을 균일하게 덮은 것을 확인할 수 있었다. 특히, Fig. 6(c, d)의 AFM 이미지에서 다공성 폴리에테르술폰 표면에 도파민이 균일하게 코팅된 것을 확인할 수 있었다. 흥미롭게도 AFM을 통해 관찰한 두께 분포의 경우 도파민 코팅된 후 분포범위가 더욱 좁아진 것을 확인할 수 있었다. 코팅 전의 폴리에테르술폰의 두께 분포가 코팅 후의 폴리에테르술폰 보다 넓게 나타나는 이유는 분리막 표면에 존재하는 기공의 영향 때문인 것으로 예상할 수 있다. 이를 통해 도파민이 코팅이 다공성 폴리에테르술폰의 표면 및 기공에도 균일하게 코팅되어 비다공성 PDOPA 코팅층이 형성되었다고 예상할 수 있다.

만약 균일하게 코팅된 PDOPA층이 고분자라면 기체 투과거동이 기존의 다공성 폴리에테르술폰에서 나타나는 기공흐름모델에서 용해-확산 모델로 변화할 것으로 예상하여[15], 도파민 코팅된 다공성 폴리에테르술폰 분리막으로 기체투과 성능의 평가를 진행하였다. Fig. 7에서 도파민 코팅된 다공성 폴리에테르술폰의 기체투과경향을 나타낸 것으로 도파민이 코팅이 진행되면 기체투과도가 점차 증가하며, 코팅 시간이 6시간이 지나면서 일정해지는 것을 확인할 수 있다. 일반적으로 다공성 지지체 위에 특정 소재가 코팅될 경우 투과저항이 증가하여 투과도가 감소하는 데 반해 도파민이 코팅된 폴리에테르술폰의 경우 오히려 증가하는 특이한 현상이 나타났다. 이러한 현상은 소수성 물질인 다공성 폴리에테

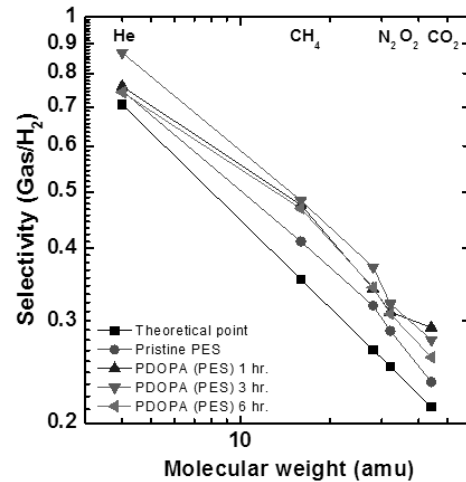


Fig. 8. Relative gas selectivities (Gas/H₂) of dopamine modified PES membranes as a function of dopamine coating time.

르술폰의 기공이 소수성 인력으로 기공이 줄어들어 있다가 친수성 소재인 도파민이 처리된 후 소수성 인력이 약해져서 기공이 줄어들지 않기 때문에 나타나는 현상으로 예상된다. 이러한 특이한 현상은 기공의 크기가 0.2 μm 이상인 소수성 정밀여과막의 수처리 분리막 실험에서도 관찰된다[20]. 즉, 소수성 정밀여과막에서도 알코올류 전처리를 통해서 닫혀 있는 기공을 열어주지 않으면 아무리 높은 압력을 가하더라도 물분자가 투과하지 못하게 된다. 또한, 코팅 시간이 6시간이 지나면 투과도가 일정하게 유지되는 현상은 PDOPA층의 코팅층이 6시간 이후에는 일정해지기 때문으로 예상된다[6].

비록 도파민이 코팅되어 친수성 영향으로 투과유량이 증가하였지만, Fig. 8과 같이 기체의 선택도는 기존의 다공성 폴리에테르술폰의 선택도와 유사한 Knudsen 선택도를 갖는 것을 확인하였다. 즉, 기체의 투과속도가 H₂ > He > CH₄ > N₂ > O₂ > CO₂ 기체의 순서로 분자량의 역순으로 나타났다. 이는 PDOPA 코팅으로 투과거동이 변하지 않으며, 특정 기체를 선택적으로 분리시키는 고분자를 이용한 코팅법과 다르게 비다공성 코팅층이 형성이 되지 않는 것을 의미한다. 이를 통해 PDOPA 입자의 구조분석과 같이 PDOPA 입자의 응집은 고분자 형태가 아닌 Fig. 9와 같이 초분자의 형태를 나타내는 것으로 예상할 수 있다.

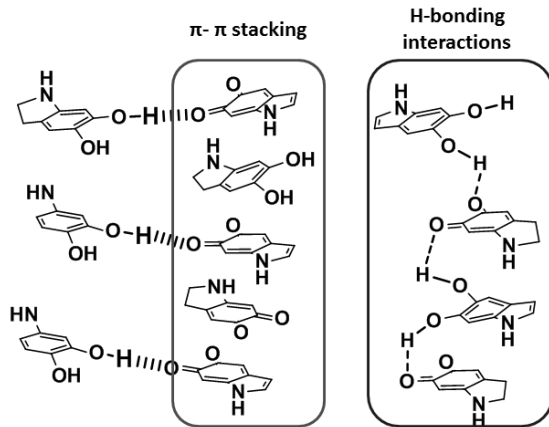


Fig. 9. Proposed PDOPA structure in this study.

4. 결 론

본 연구에서는 여러 분야에서 각광을 받고 있는 도파민 코팅공정의 효율성을 높이기 위해, 산·학계에서 많은 논란이 있는 도파민의 최종구조 분석을 다양한 방법으로 진행하였다. 고체상태 $^1\text{H-NMR}$ 분석에서는 기존의 고분자 구조의 기반인 aryl-aryl 결합이 형성되지 않는 것을 확인하였으며, 열거동분석법에서 고분자의 열적거동이 아닌 초분자의 열적거동을 나타내는 것을 확인하였다. 또한, PDOPA 코팅된 다공성 지지체 위에 균일하게 PDOPA 코팅층이 형성되었음에도 불구하고 다공성 분리막의 기체투과거동 결과를 얻었다. 이러한 여러 분석결과에 의해 PDOPA 구조는 기존의 알려진 고분자 구조가 아닌 초분자의 형태를 갖는다는 결론을 얻을 수 있었다.

감 사

본 연구는 교육과학기술부의 지원으로 수행한 KOREA CCS 2020 사업의 연구결과로 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- H. Lee, S. M. Dellartore, W. M. Miller, and P. B. Messersmith, "Mussel-inspired surface chemistry for multifunctional coatings", *Science*, **318**, 426 (2007).
- H. Lee, J. Rho, and P. B. Messersmith, "Facile conjugation of biomolecules onto surfaces via mussel adhesive protein inspired coatings", *Adv. Mater.* **21**, 431 (2009).
- J. Ou, J. Wang, S. Liu, J. Zhou, S. Ren, and S. Yang, "Microtribological and electrochemical corrosion behaviors of polydopamine coating on APTS-SAM modified Si substrate", *Appl. Surf. Sci.* **256**, 894 (2009).
- S. H. Ku, J. Ryu, S. K. Hong, H. Lee, and C. B. Park, "General functionalization route for cell adhesion on non-wetting surfaces", *Biomaterials*, **31**, 2535 (2010).
- W. Ye, H. Hu, H. Zhang, F. Zhou, and W. Liu, "Multi-walled carbon nanotube supported Pd and Pt nanoparticles with high solution affinity for effective electrocatalysis", *Appl. Surf. Sci.*, **256**, 6723 (2010).
- B. D. McCloskey, H. B. Park, B. W. Rowe, D. J. Miller, B. J. Chun, K. Kin, and B. D. Freeman, "Influence of polydopamine deposition conditions on pure water flux and foulant adhesion resistance of reverse osmosis, ultrafiltration, and microfiltration membranes", *Polymer*, **51**, 3472 (2010).
- E. Faure, C. Falentin-Daudre, C. Jerome, J. Lyskawa, D. Fournier, P. Woisel, and C. Detrembleur, "Catechols as versatile platforms in polymer chemistry", *Prog. Polym. Sci.*, **38**, 236 (2013).
- D. R. Dreyer, D. J. Miller, B. D. Freeman, and D. R. Paul, "Elucidating the structure of poly(dopamine)", *Langmuir*, **28**, 6428 (2012).
- Q. Wei, F. Zhang, J. Li, B. Li, and C. Zhao, "Oxidant-induced dopamine polymerization for multifunctional coatings", *Polym. Chem.*, **1**, 1430 (2010).
- F. Bernsmann, V. Ball, F. Addiego, A. Ponche, M. Michel, J. J. A. Gracio, V. Toniazio, and D. Ruch, "Dopamine-melanin film deposition depends on the used oxidant and buffer solution", *Langmuir*, **27**, 2819 (2011).
- H. R. Allcock, F. W. Lampe, and J. E. Mark, "Contemporary polymer chemistry", *Pearson Education Inc.*, (2004).
- J. I. Paredes, S. Villar-Rodil, A. Martinez-Alonso, and J. M. D. Tascon, "Graphene oxide dispersions in organic solvents", *Langmuir*, **24**, 10560 (2008).

13. Y. Shi, S. Li, Y. Zhou, Q. Zhai, M. Hu, F. Cai, J. Du, J. Liang, and X. Zhu, "Facile preparation of luminescent and interlligent gold nanodots based on supramolecular self-assembly", *Nanotechnology*, **23**, 485603 (2012).
14. J. Emsley, "Very strong hydrogen bonding" *Chem., Soc., Rev.* **9**, 91-124 (1980).
15. D. R. Poul and Y. P. Yampol'skii, "Polymeric gas separation membranes", *CRC press* (1994).
16. Y. J. Cho and H. B. Park, "High performance polyimide with high internal free volume elements.", *Macromol. Rapid. Comm.*, **32**, 579 (2011).
17. H. B. Park, et al. "Polymers with cavities tuned for fast selective transport of small molecules and ions", *Science*, **318**, 254 (2007).
18. N. Y. Du, et al. "Polymer nanosieve membranes for CO₂-capture applications", *Nat. Mater.*, **10**, 372 (2011).
19. H. W. Kim, B. D. McCloskey, T. H. Choi, C. H. Lee, M. J. Kim, B. D. Freeman and H. B. Park, "Oxygen concentration control of dopamine-induced high uniformity surface coating chemistry", *Appl. Mater. Interfaces*, **5**, 233 (2013).
20. M. Mulder, "Basic principle of membrane technology", *Kluwer Academic Publishers* (1999).