



〈Research Article〉

ISSN 2288-8403(Online)

한국표면공학회지

J. Surf. Sci. Eng.

Vol.57, No.1, 2024.

<https://doi.org/10.5695/JSSE.2024.57.1.49>

질화알루미늄 나노분말의 부착과 이를 활용한 초소수성 표면 제작

이광석^a, 최현주^b, 조한동^{b,*}

^a선박해양플랜트연구소 친환경연료추진연구센터, ^b국립목포대학교 기계공학과

Deposition of aluminum nitride nanopowders and fabrication of superhydrophobic surfaces

Kwangseok Lee^a, Heon-Ju Choi^b, and Handong Cho^{b,*}

^aAlternative Fuels and Power System Research Center, Korea Research Institute of Ships & Ocean Engineering (KRISO), Daejeon 34103, Korea

^bDepartment of Mechanical Engineering, Mokpo National University, Jeonnam 58554, Korea

(Received 09 January, 2024 ; revised 20 February, 2024 ; accepted 21 February, 2024)

Abstract

Superhydrophobic surfaces have been expected to be able to provide considerable performance improvements and introduce innovative functions across diverse industries. However, representative methods for fabricating superhydrophobic surfaces include etching the substrate or attaching nano-sized particles, but they have been limited by problems such as applicability to only a few materials or low adhesion between particles and substrates, resulting in a short lifetime of superhydrophobic properties. In this work, we report a novel coating technique that can achieve superhydrophobicity by electrophoretic deposition of aluminum nitride (AlN) nanopowders and their self-bonding to form a surface structure without the use of binder resins through a hydrolysis reaction. Furthermore, by using a water-soluble adhesive as a temporary shield for the electrophoretic deposited AlN powders, hierarchical aluminum hydroxide structures can be strongly adhered to a variety of electrically conductive substrates. This binder-free technique for creating hierarchical structures that exhibit strong adhesion to a variety of substrates significantly expands the practical applicability of superhydrophobic surfaces.

Keywords : Superhydrophobic surface; Aluminum nitride nanopowder; Electrophoretic deposition; Hydrolysis reaction

1. 서 론

초소수성은 고체 표면에서의 물방울의 접촉각이 150° 이상인 경우를 말하며, 자가 세척 표면[1], 유수 분리[2, 3], 마찰전기 에너지 수확[4, 5] 등 물에 대한 낮은 부착력이 요구되는 수많은 응용 분야에서

지난 수십 년 동안 상당한 관심을 끌고 있다. 젖음성은 고체의 표면에너지와 및 표면 구조와 밀접한 관련이 있으며, 이들의 조합을 통해 표면이 물에 의해 젖지 않는 초소수성을 구현할 수 있다. 물방울과 접촉하는 고체의 표면에너지가 낮은 경우 물방울이 구형을 유지하는 소수성을 나타내며, 표면에너지가 낮은 물질로 코팅을 하였을 때 구현 가능한 접촉각은 120° 정도로 표면에너지만을 조절하여 젖음성을 변화시키는 것에는 한계가 있다. 이 경우 고체의 표면에 미세 구조를 제작하면 미세 구조와 물방울 사이

*Corresponding Author : Handong Cho
Department of Mechanical Engineering, Mokpo National University
Tel: +82-61-450-2414 ; Fax: +82-61-450-6376
E-mail: hdcho@mnu.ac.kr

에 공기층이 형성되고, 공기 층은 물방울과 고체 표면의 접촉 면적을 감소시켜 물방울의 부착이 저해된다. 일반적으로 공기 층은 마이크로미터 크기의 구조물 상에 나노미터 크기의 미세 구조가 계층적으로 존재하는 구조에서 안정적으로 유지되며, 강건한 초소수성을 위해서는 이러한 계층구조의 형성이 필수적이다. 계층적 표면구조의 제작 방법에는 대표적으로 레이저 가공[6], 화학적 에칭[7], 나노임프린트공정[8], 포토리소그래피공정[9] 등으로 표면을 식각하거나 스프레이 코팅, 딥 코팅 등을 통해 미세 입자를 기재 표면에 부착하는 방식이 활용되고 있다. 하지만 기재 표면을 식각하는 방식은 제작 공정이 재료의 특성에 의존적이어서 다양한 종류의 소재 표면에 적용이 어렵고, 기재의 물리적 손상과 기계적 물성 저하가 발생할 수 있으며, 높은 제작 비용과 복잡한 다단계 공정이 요구될 수 있다. 반면에, 미세입자를 부착하는 방식은 형상과 재질이 다양한 기재에 적용이 가능하며, 대면적 제도가 용이하며 처리비용이 저렴한 장점이 있다. 이처럼 미세입자의 부착을 활용한 제조 방식은 초소수성 표면의 제작에 있어서 나은 선택이 될 수 있지만, 표면에너지의 차이로 인한 나노 입자와 에폭시 수지 사이의 약한 계면 결합, 나노 입자와 에폭시 수지 사이의 부적절한 비율로 인한 낮은 젖음특성 또는 결합 강도의 저하와 같은 문제는 초소수성 표면의 실제 응용 가능성을 떨어뜨린다. 따라서 미세입자와 기재의 강한 결합력을 기반으로 접착제를 첨가하지 않고 계층적 표면구조의 형성과 초소수성 표면의 구현이 가능한 제작기술이 요구된다.

본 연구에서는 질화알루미늄 나노분말의 전기영동 증착과 자가결합을 통해 초소수성 표면 제작에 필요한 계층구조를 형성할 수 있는 새로운 방법을 제안한다. 또한 전기영동 증착된 나노분말의 표면에 수용성 접착제로 임시 보호층을 형성하여 수화반응과

정 중 나노분말이 박리되는 것을 방지하고 마이크로-나노미터 크기의 계층구조를 성공적으로 제작할 수 있었다. 이러한 특징을 기반으로 다양한 기재에 초소수성 표면을 구현하였으며, 기판에 부착된 구조체의 표면 형태, 접착 강도 등을 분석하였다.

2. 실험 방법

2.1 초소수성 표면의 제작

본 연구에서는 질화알루미늄 나노분말(AlN, 99.5%, 65-75 nm, US Research Nanomaterials), 에틸알코올(99.5%, EP grade, 삼전화학), 요오드(99.8%, GR grade, 삼전화학), Heptadecafluoro-1,1,2,2-Tetrahydrodecyl Trichlorosilane(HDFS, 한국피셔과학)이 사용되었으며, 모든 시약은 정제하지 않고 그대로 사용되었다. 질화알루미늄 나노분말을 활용한 초소수성 표면의 제작 공정은 그림 1(a)와 같이 나노 분말의 전기영동 증착 및 수화반응을 기반으로 수행되었다. 초소수성 표면을 제작하기 위하여 304 스테인리스 스틸을 에탄올과 탈이온수로 세척한 후 완전히 건조시켰다. 그리고 에탄올-요오드 용액(요오드 농도: 20 mg/L)에 AlN 나노분말(2g/L)을 투입한 후 초음파 분산기로 30분 동안 처리하여 균일하게 분산된 AlN 현탁액을 얻었다. 에탄올에 첨가된 요오드는 식(1)과 식(2)와 같은 반응을 통해 순차적으로 요오드화수소(HI)와 양성자를 생성하고, 나노 입자는 양성자가 표면에 흡착되어 양전하를 띠게 된다[10].

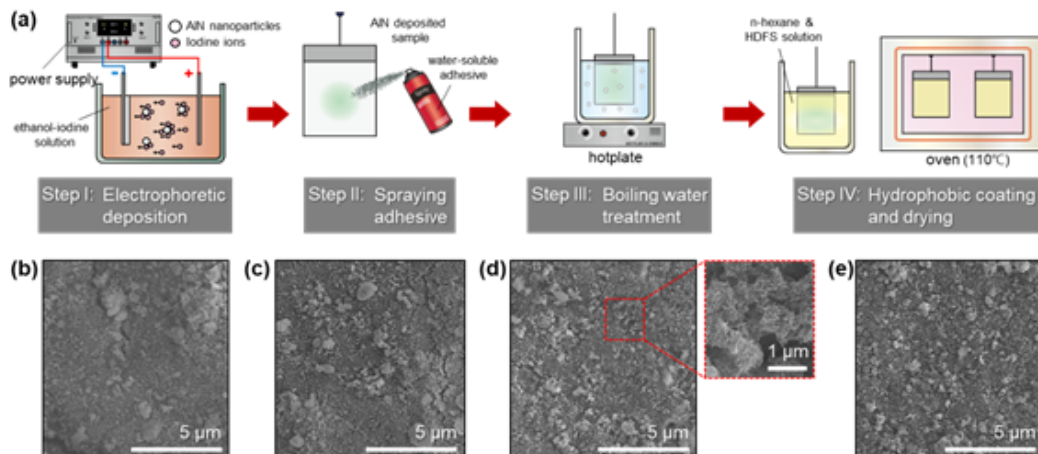


Fig. 1 (a) Schematic images for fabrication process of superhydrophobic surfaces. (b)-(e) FE-SEM images for the surface at each step in the fabrication process.

전기영동은 스테인리스 스틸 판재를 전극으로 사용하고 10 mm 간격으로 배치한 후, 100V의 직류전압을 240초 동안 인가하였다. 이 과정에서 양전하를 띤 나노 입자가 음극에 부착되며, 용액으로부터 나노분말이 부착된 전극을 조심스럽게 제거한 후 65°C에서 건조하여 용매를 완전히 제거하였다. 실험에 사용된 수용성 접착제로는 시중에서 쉽게 구할 수 있는 헤어스프레이(스타일리시09, 코스모코스)를 사용하였다. 실험에서는 표면에 헤어스프레이를 균일한 두께로 분사한 후, 상온에서 15분간 자연 건조시켰다. 사용된 헤어스프레이는 주요 성분으로 에탄올 및 에이엠포-아크릴레이트코폴리머를 포함하고 있으며, 뛰어난 접착력 및 빠른 건조 특성을 제공하여 AlN의 임시 고정을 필요로 하는 단계에서 효과적이었다. 그리고 약 100°C의 탈이온수에 넣어 수화반응을 유도하였으며, 200 rpm으로 천천히 10분간 교반하였다. 그 후 탈이온수를 이용하여 표면을 여러 번 세척하고 건조하여 물기를 완전히 제거하였다. 마지막으로 표면을 n-헥산과 HDFS 용액(0.1% v/v)에 10분간 담갔다가 꺼낸 후 110°C 오븐에서 10분간 건조하였다.

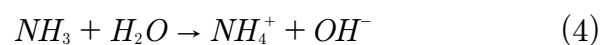
2.2 초소수성 표면의 특성 분석

전계 방출 주사 전자 현미경(FE-SEM, SU6600, Hitachi High-Tech, Japan)을 사용하여 질화알루미늄 나노분말의 표면 형태의 변화를 조사하였으며, 접촉각 측정장치(Smartdrop, Femtobiomed)를 사용하여 5 μ L의 물방울을 표면에 떨어뜨린 후 접촉각을 측정하여 표면의 젖음성을 측정하였다. 또한, 물방울을 떨어뜨린 후 기판을 초당 1°의 속도로 기울이면서 물방울이 굴러떨어지기 직전의 각도를 접촉각 이력력으로 정의하였다. 본 연구에서는 전기영동 후 질화알루미늄의 기판에 대한 부착력을 측정하기 위하여, 범용 인장시험기(UTM, EXCEED™ Model E42, MTS)을 사용하였으며 크로스헤드의 속도를 1 mm/min으로 설정하여 180° 박리시험을 하였다. 또한, 마이크로 스크래치 시험기(MST3, Anton Paar, Austria)를 활용하여 AlN 층과 기판 사이의 계면 결합 강도를 측정하였으며, 시험에서는 반경 10 μ m의 로크웰 다이아몬드 압자를 1 mm/min (최종 슬라이딩 길이: 3 mm)의 속도로 이동시키면서 샘플에 따라 31.67 ~ 331.67 mN의 최대하중에 도달할 때까지 점차 증가하는 하중을 가하였다. 스크래치 시험에서의 임계 하중은 샘플 표면에서 스크래치가 발생한 첫

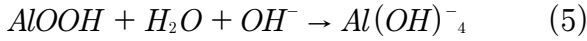
번째 지점의 하중 값으로 정의하였다.

3. 결과 및 고찰

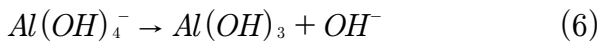
그림 1(b)는 AlN 나노분말을 전기영동 증착을 통해 스테인리스 스틸 판재에 부착한 표면의 전자현미경 이미지로, 나노 입자가 불규칙한 마이크로미터 크기의 구조를 이루고 있어 높은 표면 거칠기가 형성되었음을 확인할 수 있다. 전기영동 증착에서는 입자-입자 및 입자-기판에서의 인력이 상대적으로 약한 정전기 및 반데르발스 힘에 의해 발생하기 때문에[11], 외력에 의해 나노입자가 기판 표면에서 쉽게 분리될 수 있다. 그러나 나노입자의 강건한 부착을 위해 에폭시 바인더를 현탁액에 첨가하게 되면 전기영동 증착 과정 중 나노입자의 이동성과 현탁액의 안정성이 감소한다[12]. 또한, 에폭시 바인더가 AlN 나노입자 표면을 둘러싸서 나노입자와 물의 반응을 차단하게 된다. 따라서, 본 연구에서는 이러한 문제를 해결하기 위해 스테인리스 스틸 판재 위에 부착된 AlN 나노분말의 표면을 수용성 접착제로 스프레이 코팅하였다. 이 경우 접착제가 현탁액에 포함되지 않기 때문에 전기영동 증착 과정에 영향을 미치지 않으며, 부착된 나노 입자가 탈락되는 것을 방지하기 위한 임시 보호막으로서의 역할을 하게 된다. 또한, 수화반응 과정에서 접착제는 물에 용해되어 즉시 제거되기 때문에 나노분말과 물의 반응에 영향을 미치지 않는다. 특히, 본 실험에서는 헤어스프레이를 접착제로 사용하였으며, 이러한 선택은 해당 제품이 수분을 적게 포함하고 있어 후속 처리 과정 전에 발생할 수 있는 수화물의 형성을 최소화하면서 수용성 기반의 용이한 제거 특성 때문이다. 그림 1(c)는 접착제를 도포한 후의 표면의 전자현미경 이미지로, 표면 구조가 크게 변하지 않았음을 알 수 있다. 판재를 끓인 물에 담그면 AlN 나노분말 표면에서는 수화반응이 즉시 발생하며, 수산화알루미늄과 암모니아가 다음과 같은 화학 반응에 의해 생성된다[13, 14].



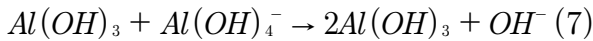
수화반응 중에 생성된 암모니아에 의해 용액의 pH가 증가하고, 약알칼리성을 띠게 된다. 이러한 약알칼리성 용액에서 수산화알루미늄은 알루미늄에이트 이온 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 을 함유하는 겔로 변화한다[15-17].



알루미늄네이트 겔은 AlN 입자의 표면에 수 나노미터 두께로 형성되며, 나노입자 사이의 공간을 채우고 입자/입자 계면과 입자/기판 계면 사이에서 접착제의 역할을 하게 된다. 특히, 알루미늄네이트 겔은 기판 표면의 수산기와 공유 결합을 하여 입자와 판재의 계면에서 화학적 결합이 형성된다 [18]. 이후 기판을 끓는 물에서 처리를 하게 되면 알루미늄네이트 겔은 수산화알루미늄으로 결정화된다 [13, 17].



이 단계에서 비정질의 알루미늄네이트 겔은 점차 두꺼워지고 결정화되면서 그림 1(d)와 같이 AlN 입자의 표면에 폭이 수십 나노미터, 두께가 수 나노미터인 플레이크 형태의 나노구조를 형성한다 [19].



이러한 결과는 에폭시 수지에 나노 입자를 분산시킨 복합체를 기재에 도포하여 제조하는 방식에 비해서, 기재에 대한 나노 입자의 부착력이 우수한 초소수성 표면의 제작을 가능하게 한다. 에폭시 수지를 사용하여 나노 입자를 부착하는 경우, 복합체 내 에폭시 수지 함량이 낮은 경우 입자/입자 및 입자/기판 사이의 계면 결합 강도가 상당히 약화되어 나노입자가 기재로부터 탈락되기 쉽다 [20]. 반대로 에폭시 수지의 함량이 높으면 나노 입자의 표면이 에폭시 수지에 의해 덮여 표면 거칠기가 감소하게 된다 [21]. 따라서 위의 결과는 에폭시 수지를 사용하지 않고도 나노

입자가 단단히 결합된 계층 구조의 형성을 가능하게 한다. 이어서, AlN 나노입자가 부착된 기판을 HDFS 코팅 용액에 침지하면 소수성 코팅 물질이 그림 1(e)와 같이 표면의 나노구조 형상에 영향을 주지 않으면서 수산화알루미늄의 수산기와 강력하고 안정적인 공유 결합을 통해 부착된다. 기판 표면에 형성된 계층 구조와 낮은 표면에너지를 갖는 소수성의 코팅층은 안정된 공기층을 형성함으로써, 매우 높은 접촉각과 낮은 접촉각 이력을 갖는 강건한 초소수성 특성이 나타나게 된다.

한편, 수용성 접착제의 도포에 따른 AlN 부착층의 접착강도를 비교하기 위하여 박리시험을 수행하였다. 그림 2(a)의 박리 강도-변위 곡선에서 볼 수 있듯이, 수용성 접착제를 도포하지 않은 경우 AlN 층은 매우 작은 박리강도를 나타내었으며, 기판 표면으로부터 쉽게 제거되었다. 하지만, 수용성 접착제를 도포한 AlN 층의 경우 박리강도가 약 0.32 kgf/cm으로 크게 향상되었다. 그 결과, 수용성 접착제가 도포되지 않은 샘플의 경우 수화반응 과정 동안 AlN이 기판으로부터 완전히 떨어져 비커의 바닥에 침전되었으나, 수용성 접착제를 도포한 샘플의 경우 수화반응 후에도 AlN 층이 기판으로부터 전혀 떨어지지 않았다.

그림 2(b)는 제작단계별 표면 접촉각의 변화로, 전기영동에 의해 AlN이 부착된 표면의 경우 물방울이 나노분말 사이의 틈새로 빠르게 흡착되었다. 수용성 접착제를 도포한 후에는 표면에너지의 변화로 접촉각이 약 98°로 크게 상승하였으며, 측정 위치에 따라 접촉각의 차이가 크게 관찰되었다. 또한 물방울과 접촉한 위치에서 수용성 접착제의 용해가 발생하여 시간이 경과 함에 따라 접촉각이 약 47°로 낮아졌다. 끓는물 처리 후에는 약 140°의 높은 접촉각이 측정되었으며, 기판 표면을 거꾸로 들어도 물방울이 떨어지지 않았다. 이것은

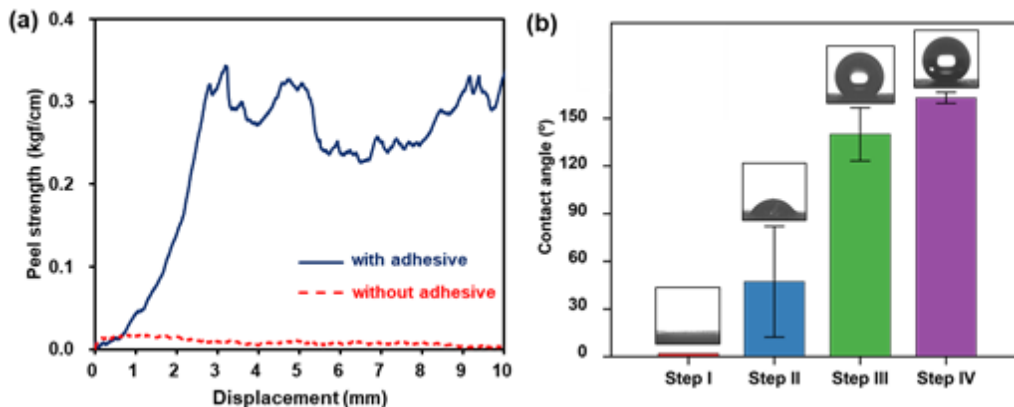


Fig. 2. (a) Comparison of adhesion strength of AlN films with and without water-based adhesive. (b) Changes in contact angle of sample surfaces during fabrication process.

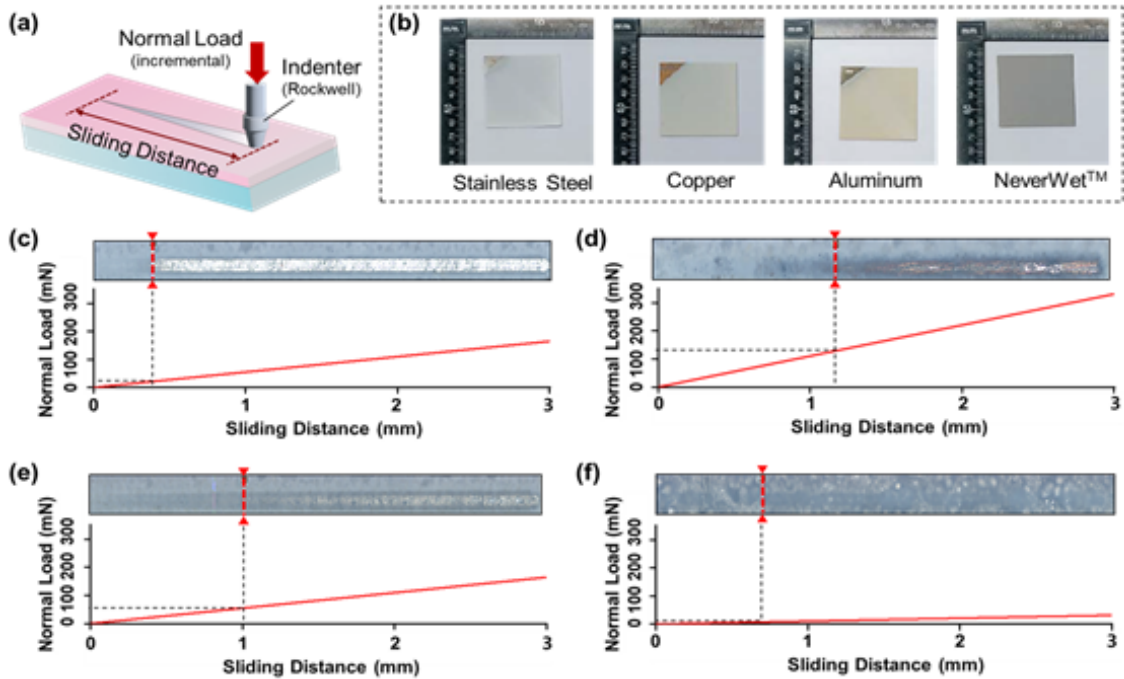


Fig. 3. (a) A Schematic diagram of scratch testing, (b) The appearance of the samples before and after scratch test, Test results using optical micrographs corresponding to initial surface failure for AlN deposited (c) stainless steel, (d) copper, (e) aluminum, and (f) NeverWet deposited stainless steel

AlN 나노분말의 부착과정에서 발생한 거대기공과 AlN의 수화반응에 의해 형성된 미세기공에 의해 표면에 공기층이 충분히 형성되어 소수성이 나타난 것으로 보인다. 소수성의 HDFs를 코팅한 후에는 약 163° 의 높은 접촉각을 나타내었으며, 동시에 매우 낮은 접촉각 이력 특성으로 물방울이 표면으로부터 쉽게 떨어졌다.

초소수성 표면의 많은 실제 적용을 위해서는 AlN 입자와 다양한 금속 기판 사이의 계면 결합 강도를 유지하는 것이 중요하다. 이러한 측면에서 다양한 금속 기판에 형성된 AlN 필름과 기판 사이에서의 부착 강도를 스크래치 시험을 통해 평가하였다 [22]. 스크래치 시험은 원뿔 모양의 다이아몬드 팁에 하중을 점차 증가시켜 가하면서 동시에 AlN 필름 표면을 가로질러 이동시켜 표면에 스크래치를 발생시킨다. 이때, 광학이미지 상 표면에 스크래치가 최초로 발생하는 지점에서의 하중을 임계 하중으로 결정하였다. 또한, AlN 층의 부착강도를 상용 초소수성 코팅 제품(NeverWet[®])과 비교하였다. NeverWet[®] 코팅은 에폭시 수지를 이용하여 수십 나노미터 크기의 기능성 실리카 나노입자를 기판에 고정시켜 초소수성을 구현할 수 있다. 그림 3에 표시된 바와 같이 AlN이 부착된 다양한 기판과 NeverWet[®]으로 코팅된 스테인레스 스틸 기판에 대해 스크래치 흔적, 임계 하중을 측정하였다. AlN이 부착된 모든 샘플 표면은 표면에서 처음 균열이

발생한 후 계면 파괴에 의해 AlN 입자 층이 부분적으로 떨어져 나갔으며, 스크래치가 점차 진행됨에 따라 부착된 AlN 층이 기판으로부터 완전히 박리되어 기판이 드러났다. 스테인레스 스틸, 구리, 알루미늄 기판에 대한 AlN 층의 임계 하중은 각각 63.2 mN, 410.6 mN, 178.7 mN이었으며, AlN이 부착된 기판의 종류에 따라 다르게 측정되었다. 이러한 결과는 기판 재료의 표면에너지의 영향에 의한 것으로, AlN 나노분말과 접촉하는 기판의 표면에너지가 높을수록 AlN이 기판에 단단히 부착되어 더 높은 부착 강도를 가지기 때문으로 여겨진다. 따라서 부착 강도는 표면에너지가 높은 구리, 알루미늄, 스테인레스 스틸 순서로 높게 나타났다[23]. 이와 달리, NeverWet[®] 코팅 샘플의 부착 강도는 25.0 mN으로 AlN이 부착된 다른 샘플들보다 훨씬 낮았다. NeverWet[®] 코팅은 접착제 베이스 층과 폴리디메틸실록산으로 기능화된 실리카 나노입자를 포함하는 상단 코팅 층으로 구성되는데[24], 상단 코팅층의 나노 입자가 베이스 층에 느슨하게 부착되어 있기 때문에 NeverWet[®] 코팅층의 부착 강도가 낮게 측정된 것으로 추측된다. 반면에 AlN 코팅 샘플은 NeverWet[®] 코팅과 다르게 AlN과 기판 표면의 산화층에 포함된 수산화기와의 화학 결합에 의해 높은 부착 강도가 발생하는 것으로 생각된다. 한편, 에폭시 수지를 사용하지 않고도 다양한 금속 기판에 대해 높은 부착 강도를 갖는 표면 구조를 형성

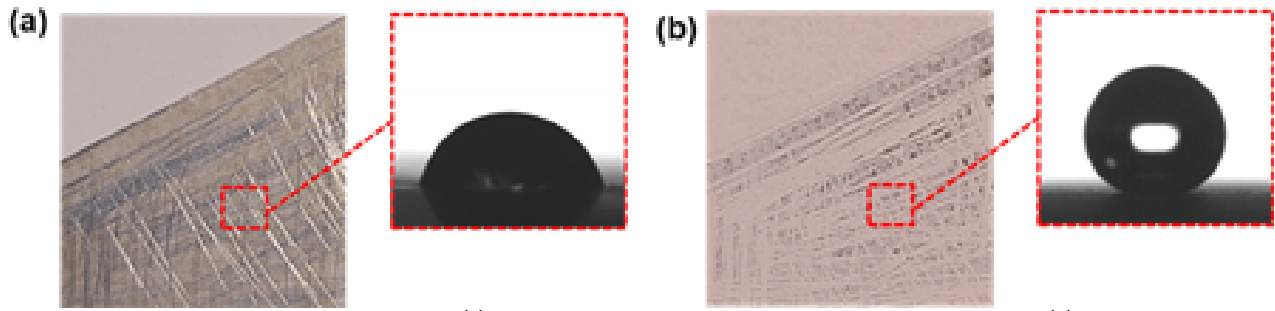


Fig. 4. Sample and contact angle images of (a) a severely damaged superhydrophobic surface and (b) a surface repaired via AlN deposition.

할 수 있다는 장점은, 외력에 의해 심하게 손상된 초소수성 표면의 복구에 활용할 수 있다. 손상된 초소수성 표면의 복구 가능성을 입증하기 위해 초소수성 표면을 물리적으로 손상시킨 다음, 손상된 영역에 AlN을 선택적으로 부착하여 표면에 나노구조를 형성하고 소수성의 HDFFS로 코팅하였다. 그림 4와 같이 손상된 초소수성 영역의 접촉각은 약 65° 로 측정되었으나, 복원한 후에는 165° 이상의 높은 접촉각을 재구현 할 수 있었다. 이 방식은 손상되지 않은 초소수성 영역에는 영향을 미치지 않으면서, 손상된 부분에만 초소수성을 재구현할 수 있다는 장점이 있다. 이러한 장점을 활용하여 외력에 의해 손상되기 쉬운 초소수성 표면의 사용 수명을 증가시키고 초소수성 표면의 다양한 산업분야로의 적용 범위를 넓힐 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 AlN 나노분말의 수화반응에 의한 자기결합과 결정구조의 성장을 기반으로 초소수성 표면의 제작과 손상된 초소수성 표면의 보수 방법을 제안하였다. 수용성 접착제를 이용해 AlN 나노입자를 기판에 일시적으로 고정하는 방법을 통해 약한 정전기력에 의존하는 나노입자와 기판 사이의 약한 접착력을 개선할 수 있었으며, 이를 통해 만들어진 초소수성 표면은 바인더 수지를 사용하지 않고도 다양한 기판에 대해 우수한 접착력을 나타내었다. 또한 이 방법은 표면 구조 제작과정에서 강산, 염기성 용액 또는 바인더 레진 등이 필요하지 않으므로, 손상되지 않은 부위의 젖음특성을 저하시키지 않고 손상된 부위만 선택적으로 보수하는데 적용할 수 있음을 입증하였다. 하지만 AlN 층의 형성 과정에서 전기 영동 증착이 이용되기 때문에 전기 전도성 기판을 필요로 하며, 따라서 제안된 방법으로 제작된 초소수성 표면의 적용 분야는 제한

될 수밖에 없다. 이러한 한계에도 불구하고 본 연구는 국부 영역에만 선택적으로 초소수성 표면을 형성하거나 낮은 표면에너지로 표면개질이 어려운 탄소 소재 상에 초소수성을 구현하는 등 새로운 가능성을 제시할 수 있다.

Acknowledgment

본 과제(결과물)는 2023년도 교육부의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 지자체-대학 협력기반 지역혁신 사업의 결과입니다. (재단 과제관리번호 : 광주전남플랫폼 2021RIS-002)

References

- [1] S. Kim, H. J. Hwang, H. Cho, D. Choi, W. Hwang, Repeatable replication method with liquid infiltration to fabricate robust, flexible, and transparent, anti-reflective superhydrophobic polymer films on a large scale, *Chemical Engineering Journal*, 350 (2018) 225-232.
- [2] S. Kim, H. Cho, W. Hwang, Robust superhydrophilic depth filter and oil/water separation device with pressure control system for continuous oily water treatment on a large scale, *Separation and Purification Technology*, 256 (2021) 117779.
- [3] S. Woo, H. Cho, J. Park, Y. Shin, W. Hwang, A novel approach to designing a biomimetic wettable patterned surface for highly efficient and continuous surfactant-free oil emulsion separation, *Separation and Purification Technology*, 248 (2020)

- 116864.
- [4] H. Cho, J. Chung, G. Shin, J. Sim, D. S. Kim, S. Lee, W. Hwang, Toward sustainable output generation of liquid-solid contact triboelectric nanogenerators: The role of hierarchical structures, *Nano Energy*, 56 (2019) 56-64.
- [5] S. Hu, Z. Shi, R. Zheng, W. Ye, X. Gao, W. Zhao and G. Yang, Superhydrophobic liquid-solid contact triboelectric nanogenerator as a droplet sensor for biomedical applications, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 12 (2020) 40021-40030.
- [6] M. V. Rukosuyev, J. Lee, S. J. Cho, G. Lim, M.B.G. Jun, One-step fabrication of superhydrophobic hierarchical structures by femtosecond laser ablation, *Applied Surface Science*, 313 (2014) 411-417.
- [7] Y. Huang, D.K. Sarkar, X. G. Chen, Superhydrophobic aluminum alloy surfaces prepared by chemical etching process and their corrosion resistance properties, *Applied Surface Science*, 356 (2015) 1012-1024.
- [8] H. Zhang, J. Gan, Y. Wu, Z. Wu, Biomimetic high water adhesion superhydrophobic surface via UV nanoimprint lithography, *Applied Surface Science*, 633 (2023) 157610.
- [9] T. Li, M. Paliy, X.g Wang, B. Kobe, W.M. Lau, J. Yang, Facile one-step photolithographic method for engineering hierarchically nano/microstructured transparent superamphiphobic surfaces, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 7 (2015) 10988-10992.
- [10] H. Abdoli, M. Zarabian, P. Alizadeh, S.K. Sadrnezhaad, Fabrication of aluminum nitride coatings by electrophoretic deposition: Effect of particle size on deposition and drying behavior, *Ceramic International*, 37 (2011) 313-319.
- [11] M. Ammam, Electrophoretic deposition under modulated electric fields: a review, *RSC Advances*, 2 (2012) 7633-7646.
- [12] Y. S. Joung, C.R. Buie, Electrophoretic deposition of unstable colloidal suspensions for superhydrophobic surfaces, *Langmuir*, 27 (2011) 4156-4163.
- [13] A. Kocjan, M. Ambrožič, T. Kosmač, Stereometric analysis of nanostructured boehmite coatings synthesized by aluminum nitride powder hydrolysis, *Ceramics International*, 38 (2012) 4853-4859.
- [14] A. Kocjan, A. Daksobler, T. Kosmač, Evolution of aluminum hydroxides in diluted aqueous aluminum nitride powder suspensions, *Crystal Growth & Design*, 12 (2012) 1299-1307.
- [15] H. Cho, D. Kim, C. Lee, W. Hwang, A simple fabrication method for mechanically robust superhydrophobic surface by hierarchical aluminum hydroxide structures, *Current Applied Physics*, 13 (2013) 762-767.
- [16] K. Wefers, C. Misra, *Oxides & hydroxides of aluminum*, Alcoa, Pittsburgh, 1987.
- [17] H. Cho, B. Park, M. Kim, S. Lee, W. Hwang, A large-scale water-harvesting device with β -Al(OH)₃ microcone arrays by simple hydrothermal synthesis, *Journal of Materials Chemistry A*, 5 (2017) 25328-25337.
- [18] U. Tiringir, J.P.B. van Dam, S.T. Abrahams, H. Terry, J. Kovac, I. Milosev, J.M.C. Mol, Scrutinizing the importance of surface chemistry versus surface roughness for aluminium/sol-gel film adhesion, *Surfaces and Interfaces*, 26 (2021) 101417.
- [19] G. C. Bye J. G. Robinson, Crystallization processes in aluminum hydroxide gels, *Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere*, 198 (1964) 53-60.
- [20] H. Liu, H. Zhang, J. Pang, Y. Ning, F. Jia, W. Yuan, B. Gu, Q. Zhang, Superhydrophobic property of epoxy resin coating modified with octadecylamine and SiO₂ nanoparticles, *Materials Letters*, 247 (2019) 204-207.
- [21] X. Zhang, Y. Si, J. Mo, Z. Guo, Robust

- micro-nanoscale flowerlike ZnO/epoxy resin superhydrophobic coating with rapid healing ability, *Chemical Engineering Journal*, 313 (2017) 1152-1159.
- [22] X. Zhang, X. Tian, Z. Zhao, J. Gao, P. Gao, Y. Guo, Z. Lv, Y. Zhou, Evaluation of the adhesion and failure mechanism of the hard CrN coatings on different substrates, *Surface and Coatings Technology*, 364 (2019) 135-143.
- [23] J. N. Israelachvili, *Intermolecular and surface forces*, Elsevier, Amsterdam, 2011.
- [24] C. Li, M. Boban, D. E. Bhagwagar, J. Liu A. Tuteja, J. M. Beebe, Non-fluorinated, superhydrophobic binder-filler coatings on smooth surfaces: controlled phase separation of particles to enhance mechanical durability, *Langmuir* 37 (2021) 3104-3112.