

도파민 코팅을 이용한 3차원 그래핀 나노 구조체의 전기화학적/기계적 특성 향상 연구

이국환* · Van Hoang Luan* · 한종훈** · 강현욱* · 이원오*†

Enhancement of Electrochemical and Mechanical Properties of 3D Graphene Nanostructures by Dopamine-coating

Guk Hwan Lee*, Van Hoang Luan*, Jong Hun Han**, Hyun Wook Kang*, Wonoh Lee*†

ABSTRACT: Inherited the excellent electrical and mechanical properties based on the low dimensional structure of graphene, three-dimensional graphene nanostructures have gathered great attention as electrochemical energy storage electrodes owing to their high porosity and large specific surface area. Also, having the catecholamine structure, dopamine has been regarded as a multifunctional material to possess high affinity to various organic/inorganic materials and to modify a hydrophobic surface to a hydrophilic one. In this work, through coating dopamine on the three-dimensional graphene nanostructure, we tried to increase the specific capacitance by enhancing the wettability with electrolyte and to improve the mechanical compressive property by strengthening the nano-architecture. As a result, the dopamine-coated nanostructure exhibited significant improvement on the specific capacitance (51.5% increase) and compressive stress (59.6% increase).

초 록: 그래핀의 저차원 구조에서 기인하는 우수한 전기적/기계적 특성을 지닌 3차원 그래핀 나노 구조체는 높은 다공성과 비표면적을 가지고 있기 때문에 전기화학 에너지 저장 전극 물질로 각광을 받고 있다. 또한 도파민은 카테콜아민 구조를 갖고 있어 다양한 유기물 재료와의 결합력이 뛰어나고, 소수성 재료를 친수성으로 개질시킬 수 있는 다기능 소재이다. 이에 본 연구에서는 도파민을 3차원 그래핀 나노 구조체에 코팅하여, 전해질과의 젖음성을 증대시켜 전기화학 전극의 비축전용량을 개선하고, 3차원 나노 네트워크 간 결합력을 올려 기계적 압축 특성을 증가시키고자 하였다. 연구 결과, 도파민이 코팅된 3차원 그래핀 나노 구조체는 전기화학 비축전용량이 51.5%, 압축 응력은 59.6%로 증가하는 높은 개선 효과를 나타내었다.

Key Words: 3차원 나노 구조체(Three-dimensional nanostructure), 그래핀(Graphene), 도파민(Dopamine), 전기화학 특성(Electrochemical property), 기계적 특성(Mechanical property)

1. 서 론

나노 기술은 IT, BT 기술과 함께 21세기에 기술 혁명을 주도해 나갈 핵심 기술이기에 현재 우리나라를 비롯한 전 세

계의 선진국들이 이 분야에 많은 연구 역량을 투자하고 있고, 그 중에서도 나노 소재 산업은 경쟁의 중심에 있다. 나노 소재는 나노 미터의 재료라는 점에서 기존의 마이크로론 혹은 서브 마이크로론 재료에서 발견할 수 없는 특별한 효과

Received 6 November 2019, received in revised form 24 December 2019, accepted 31 December 2019

*School of Mechanical Engineering, Chonnam National University

*†School of Mechanical Engineering, Chonnam National University, Corresponding author (E-mail: wonohlee@jnu.ac.kr)

**School of Chemical Engineering, Chonnam National University

를 나타내거나 전혀 새로운 응용 분야를 만들어낼 가능성이 크다. 다양한 나노 재료 중에서도 기계적 특성과 전기적 성질이 모두 우수한 재료로서 탄소나노튜브와 그래핀과 같은 탄소 나노 소재가 많은 각광을 받고 있다. 이들 탄소 나노 소재는 2차원 sp^2 탄소 원자의 육각 구조에서 기인하는 우수한 기계적, 전기적 및 열적 특성 바탕으로 [1,2], 고분자 복합재료의 효과적인 강화제 [3-5] 및 에너지, 환경 분야에서의 다양하고도 복잡한 형상의 주요한 기능성 빌딩 블록으로 확장되어 활용되어 왔다 [6,7]. 특히 이러한 탄소 나노 소재들은 우수한 전기 전도성과 매우 넓은 물리적 표면적을 가지고 있기 때문에 전기화학 분야에 이상적인 전극 물질로 사용될 수 있다 [8,9]. 탄소 나노 소재는 뛰어난 기능성에 기인한 다양한 하이브리드 플랫폼 재료로 확장이 가능하기 때문에, 에너지 변환 및 저장, 전기 화학 센서 및 촉매와 같은 전기화학 응용에 매우 적합하다 [10].

더 나아가 스펀지, 폼 및 에어로겔과 같은 다공성 나노 구조로 이루어진 3차원 탄소 나노 구조체는 높은 비표면적, 화학적 안정성 및 우수한 전기적 성능으로 인해 전기화학 에너지 저장 장치의 고성능 전극, 지지체, 광 촉매, 분리막, 신축성 도체 및 센서를 포함하여 수많은 응용 분야에 유망한 소재로 각광받고 있다 [11]. 일반적으로 3차원 탄소 나노 구조체는 졸-겔 방법 또는 화학 기상 증착법에 의해 제조되는데, 이는 탄소 전구체를 고도로 가교된 유기겔로 변환한 후 동결 건조 및 초임계 건조와 같은 특수 건조 방법을 통하여 용매 제거 단계를 거치게 된다. 특히 그래핀은 높은 비표면적을 갖는 다기능성 3차원 탄소 나노 구조체에 이상적인 소재로서, 자기 조립법, Langmuir-Blodgett 기술, 다층 박막 적층법 및 L-아스코르브 산에 의한 수열 환원법 등에 의해 이차원 그래핀 시트를 3차원 네트워크 구조로 제조하려는 많은 시도가 있었다 [12,13].

3차원 탄소나노 구조체를 형성하는 원동력은 수소 결합, 정전기적 인력 및 π - π 인력과 같은 분자 상호 작용에 기반한 비공유 결합에 의한 것과, 탄소나노 소재를 특정 화학물질을 이용하여 앵커링하는 공유 결합에 의한 것으로 구분할 수 있다. 비공유 결합에 의한 3차원 탄소나노 구조체는 에너지 저장 전극으로 사용할 경우, 전해질의 이온성 액체에 의해 구조가 수축되어 기계적 강도와 내구성이 저하될 수 있다는 단점이 존재한다. 최근의 다이아민과 같은 화합물을 이용하여 그래핀을 가교한 3차원 그래핀 하이드로겔 제조 연구 결과는 3차원 탄소나노 구조체의 기계적, 열적 특성이 공유 결합을 통해 개선될 수 있음을 보여준 바 있다 [14].

본 연구에서는 보다 특성이 뛰어난 3차원 탄소 나노 구조체를 제조하기 위해 도파민(Dopamine, DA)을 코팅하였다. DA는 해양 홍합의 접착성 물질인 3,4-dihydroxy-L-phenylalanine과 유사한 카테콜아민 구조를 가지고 있어 많은 유기 재료와의 우수한 결합력을 갖기 때문에, 이를 활용한 표면 개질, 강화제, 생화학 및 전기 화학 에너지 장치

를 포함한 다양한 분야에서 광범위하게 이용되고 있다 [15-17]. 특히, DA의 카테콜 그룹은 흑연 구조의 탄소 나노 소재에 극성을 부여할 수 있어, 전해질과의 젖음성을 증대시킬 수 있으며 [11], 아민 작용기는 다양한 유기 물질과의 공유 결합을 형성할 수 있는 활성이 높은 부위이다. 따라서 DA를 3차원 탄소 나노 구조체에 도입하면, 기계적 특성의 증대와 함께 전기 화학 특성을 함께 증대시킬 수 있다.

이를 위해 먼저 산화 그래핀(Graphene oxide, GO)을 에틸렌 다이아민(Ethylene diamine, EDA)을 이용하여 GO 시트 간의 공유 결합을 유도하여 3차원 그래핀 나노 구조체(3D graphene nanostructure, 3D GNS)를 제조하였다. 그리고 여기에 DA를 코팅하여 기계적 특성, 젖음성 및 전기 화학 특성이 증대된 3D DA-GNS를 합성하였다. DA의 효과를 검증하기 위하여, 모폴로지 분석, 화학 분석 및 비표면적 특성 분석을 실시하였고, 접촉각, 순환전압전류법 시험 및 압축 시험을 통하여 제조된 3차원 탄소나노 구조체의 특성 향상을 살펴보았다.

2. 실험

2.1 GO 제조

GO는 허머스 방법을 이용하여 제조하였다 [18]. 먼저 흑연 파우더 10 g, 질산 20 mL, 과망간산 칼륨 10 g을 섞은 후, 마이크로웨이브 오븐에 넣어 5초간 에너지를 가하여 팽창 흑연을 얻었다. 제조된 팽창 흑연 2 g과 황산 96 mL 및 질산 나트륨 2 g을 얼음 bath에 넣고, 과망간산 칼륨 12 g을 천천히 넣으며 2시간 동안 교반하였다. 이후 얼음 bath에서 혼합물을 꺼낸 뒤 증류수 40 mL와 과산화수소 100 mL를 섞고, 25°C를 유지하며 하루 동안 추가적으로 교반하고, 증류수로 씻어 여과하였다. 혼합액 속의 망간 성분을 제거하기 위하여 염산 200 mL와 증류수 100 mL를 넣고 교반하고, 원심분리 과정을 거쳐 메탄올과 에테르 용액(v:v=3:2)으로 중화하였다. 중화가 끝난 뒤 남아있는 용매를 진공 오븐에서 날려 건조시켜 GO를 제조하였다.

2.2 3D DA-GNS 제조

제조된 GO에 증류수를 부어 농도가 5 mg/mL인 GO 수용액 20 mL를 제조하고, 4 mL의 EDA를 넣은 뒤 2시간 동안 초음파 분산하였다 [19]. 분산이 완료된 GO/EDA 수용액을 95°C 진공 오븐에서 24시간 동안 두면 GO와 EDA가 공유 결합을 하게 되고 겔화가 진행되어 그래핀 하이드로겔을 얻을 수 있다. 고온 처리와 공유 결합으로 인한 산소 작용기의 이탈로 GO는 환원되어 최종적으로 환원 그래핀으로 이루어진 3D GNS가 제조된다 [9]. 이후 0.01 wt%의 도파민 염산염 수용액에 3D GNS를 하루 동안 담가 DA 코팅을 실시하여 3D DA-GNS를 제조하였다. 제조한 3D GNS와 3D DA-GNS는 모두 동결 건조하여 다양한 특성 시험에 사용하였다.

2.3 특성 분석

제조한 3D GNS와 3D DA-GNS의 미세 구조는 주사 전자 현미경(FE-SEM, JEOL JSM-6500FE)을 이용하여 분석하였다. 또한 화학적 조성 분석은 monochromatic Al-K α (E = 1.487 keV) X-ray를 이용한 X선 분광 분석기(XPS, K-ALPHA+, Thermo-fisher)를 이용하였다. 제조된 3차원 탄소 나노 구조체의 비표면적은 Micromeritics사의 ASAP 2020 장비를 이용하여 질소의 흡탈착을 측정하고, Brunauer-Emmett-Teller(BET) 식을 이용하여 계산하였다. 또한 3차원 탄소 나노 구조체의 DA 코팅에 따른 젖음성을 분석하기 위하여 초고속 카메라(pco.1200 hs, PCO)를 이용하였다. 3D GNS와 3D DA-GNS의 표면에 0.5초의 간격으로 증류수 방울을 떨어뜨리고 접촉각을 측정하였다.

2.4 전기화학 및 기계적 특성 분석

제조한 3차원 탄소나노 구조체의 전기화학 특성을 조사하기 위해 3D GNS와 3D DA-GNS를 유리탄소 전극 와이어의 표면에 코팅하여 작업 전극으로 사용하였다. 코팅된 3차원 구조체의 양에 따라 전기화학 특성이 달라지는 것을 방지하고자 두 샘플에 대해 동일한 두께와 면적이 전해질에 노출되도록 하였다. 백금과 음/염화은 와이어를 각각 상대 및 기준 전극으로 사용하였고, 황산나트륨 0.5 M 용액을 전해질로 이용하였다. 전기화학 실험은 Principal Applied Research 사의 PARSTAT 3000 장비를 이용하여 10, 50, 100 mV s⁻¹의 전압 속도에서 순환전압전류(Cyclic voltammetry, CV) 시험을 실시하였다. CV 시험으로부터 비축전용량(C_s)은 아래와 같은 식을 사용하여 계산하였다[17].

$$C_s = \int i dV / A \cdot \Delta V \cdot S \quad (1)$$

여기서 i 와 V 는 전류와 전압이며, $\int i dV$ 은 CV 곡선의 적분 면적이다. 또한 A , ΔV , S 는 각각 전극의 면적, 전압 범위 및 전압주사속도이다.

DA에 의한 기계적 특성 향상 효과를 살펴보기 위하여 압축 시험을 실시하였다. 시험에 사용한 3차원 탄소 나노 구조체는 지름 14 mm, 높이 10 mm의 원기둥 형상을 갖도록 준비하였고, 1 kN의 로드셀을 갖는 MTDI사의 MINOS-100S 만능시험기를 사용하여 2 mm/min의 속도로 압축하였다. 얻어진 데이터는 공칭 응력과 공칭 변형율의 곡선으로 계산하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 미세 구조 결과

3D GNS와 3D DA-GNS의 내부 미세 구조를 관찰하기 위하여 SEM 이미지 분석을 실시하였다. Fig. 1에 도시된 바와 같이 두 가지 구조 모두 면상의 그래핀 모습이 잘 나타나 있고, 주름 및 다공 구조가 잘 발달된 3차원 나노 구조체 형상

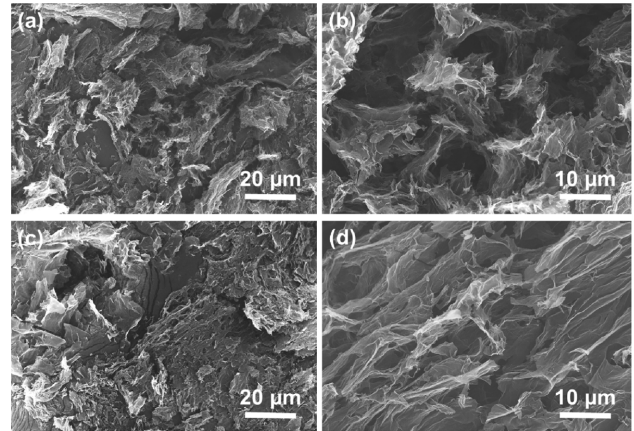


Fig. 1. SEM images of 3D GNS ((a) and (b)) and 3D DA-GNS ((c) and (d))

을 관찰할 수 있다. 그러나 Fig. 1(d)의 3D DA-GNS의 경우, DA가 코팅되어 주름 구조가 완화된 편평한 모습이 관찰되며, Fig. 1(b)와 달리 DA 코팅에 의해 다공성이 낮아졌음을 확인할 수 있다. 이는 3D GNS에 부가적인 DA 코팅으로 인해 내부의 기공의 크기가 상대적으로 낮아졌음을 의미하며 이는 BET 분석에서도 확인할 수 있다.

3.2 비표면적 결과

3차원 탄소 나노 구조체의 비표면적을 분석하기 위해, 3D GNS와 3D DA-GNS의 질소 가스 흡탈착 실험을 진행하였고 그 결과를 Fig. 2에 도시하였다. 두 샘플 모두 $P/P_0 = 0.8 \sim 1.0$ 범위에서 전형적인 IV형의 흡탈착 곡선 형태를 보여주고 있고, 이는 다공성 구조가 많은 수의 메조 구조를 가지고 있음을 말해 준다[11,20]. 3D GNS와 3D DA-GNS의 계산된 BET 비표면적 값은 각각 220, 201 m² g⁻¹로 나타났다. 이 값은 기존의 그래핀 기반 3D 구조체의 비표면적 결과와 매우 유사하였다[9,17,19]. 여기서 3D DA-GNS에서 비표면적의 소량 감소는 DA 코팅으로 인한 기공 크기의 감소로

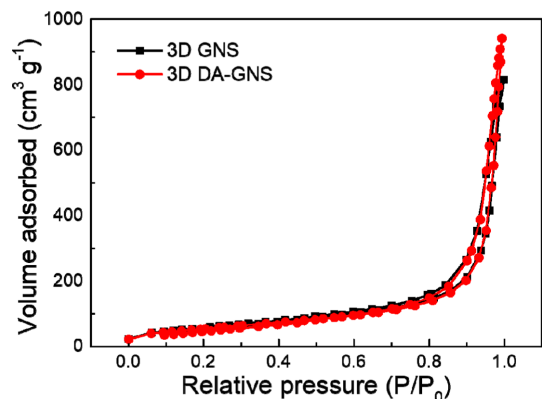


Fig. 2. Nitrogen adsorption-desorption isotherms of 3D GNS and 3D DA-GNS

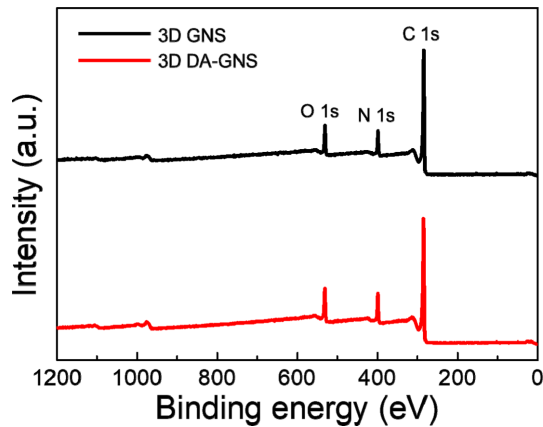


Fig. 3. Wide scan XPS spectra of 3D GNS and 3D DA-GNS

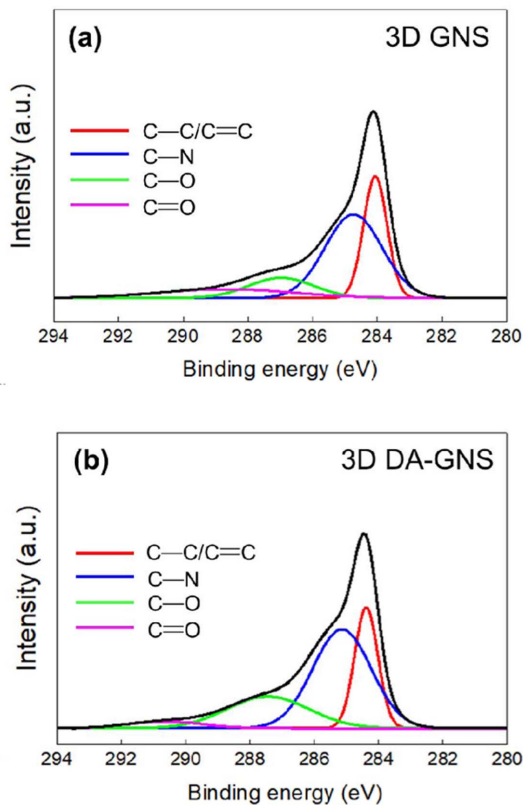


Fig. 4. C 1s XPS spectra with deconvolution peaks of (a) 3D GNS and (b) 3D DA-GNS

Table 1. Atomic fractions obtained by the XPS analysis for 3D GNS and 3D DA-GNS

Species	3D GNS	3D DA-GNS
C (at%)	81.52	80.27
O (at%)	8.81	8.71
N (at%)	9.67	11.02
C/O ratio	9.25	9.22

인해 발생한 것으로 다소 비표면적이 감소하였음을 확인할 수 있다.

이는 Fig. 1의 SEM 이미지 관찰 결과와 일치하며, DA 처리에 따른 기공 분포에 대한 기존의 결과에서도 확인할 수 있다[11]. 비록 DA의 코팅으로 인해 3D DA-GNS 비표면적이 줄어들었음에도 불구하고, DA 고유의 특성으로 인해 기계적 특성과 전기화학적 특성이 증가할 수 있음을 다음의 결과에서 보여줄 것이다.

3.3 XPS 분석

XPS 분석을 통해 DA 코팅에 따른 3D DA-GNS의 화학 구조의 변화를 Figs. 3과 4에 나타내었다. 3D GNS와 3D DA-GNS 모두 284.5, 401.1 및 532.1 eV의 결합 에너지에서 C 1s, N 1s, 및 O 1s의 뚜렷한 피크를 보여주고 있다[21]. 상대적으로 높은 C 1s 피크는 그래핀의 결정성이 높다는 것을 의미하고, 낮은 O 1s의 강도는 3차원 탄소 나노 구조체를 형성하는 수열 합성 동안 GO의 환원이 원활하게 이루어졌음을 알 수 있다. 또한 3D GNS의 N 1s 피크는 EDA를 통한 공유 결합에서 유래하는 것이며, 3D DA-GNS에서 높아진 N 1s 피크를 통해 추가적인 DA의 코팅을 확인할 수 있다. 이는 Table 1의 원소 함량 결과를 통해서도 DA 코팅에 의해 질소 함량이 높아진 것을 볼 수 있다. 이러한 DA 코팅은 EDA 결합에 의한 질소 성분과 구분하여 분석될 수 있는데, 기존 연구의 TGA 분석을 통해 확인할 수 있다[22]. 또한 두 나노 구조체 모두 C/O 원자비가 약 9.2로 나타나 일반적인 GO(C/O ratio = 1~2) 보다는 월등히 높고, 환원 그래핀(C/O ratio = 5~10)과 유사한 값을 보였다[23]. Fig. 4는 3D GNS와 3D DA-GNS의 C 1s 피크들을 가우시안 곡선을 이용하여 각 결합 성분으로 분해하여 분석한 결과를 보여준다. 여기에서도 3D DA-GNS에서의 C-N 결합 성분이 높게 나타난 것을 통해 DA의 코팅이 성공적으로 이루어졌음을 확인할 수 있다.

3.4 접촉각 분석

Fig. 5에 3D GNS와 3D DA-GNS의 접촉각 측정 결과를 도시하였다. 3D GNS는 탄소 함량이 매우 높은 흑연 구조로 이루어져 있기 때문에 접촉각이 87.58°인 소수성의 성질을

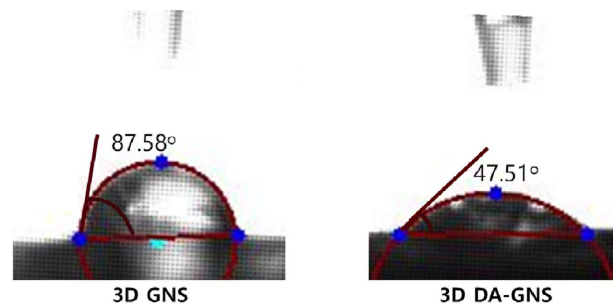


Fig. 5. Water contact angles of 3D GNS and 3D DA-GNS

가지고 있다. 이는 3D GNS를 전기화학 전극으로 사용할 경우, 액체 전해질에 대한 저항으로 작용할 수 있다는 것을 의미한다. 그러나 DA가 코팅된 3D DA-GNS의 경우 친수성이 매우 증가하여 접촉각이 47.51° 로 측정되었다. 이는 DA 코팅을 통하여 친수성의 표면 개질이 가능하다는 기존의 연구 결과와도 일치하며[15], 질소에 의한 극성 특성 증가에 기인하는 것이다[24]. 따라서 3D DA-GNS를 사용하면 전해질 흡수를 극대화하여 전기화학 전극의 성능 향상을 기대할 수 있다.

3.5 전기화학 특성 분석

Fig. 6은 3-전극 전기화학 시험을 이용하여 10, 50, 100 mV s^{-1}

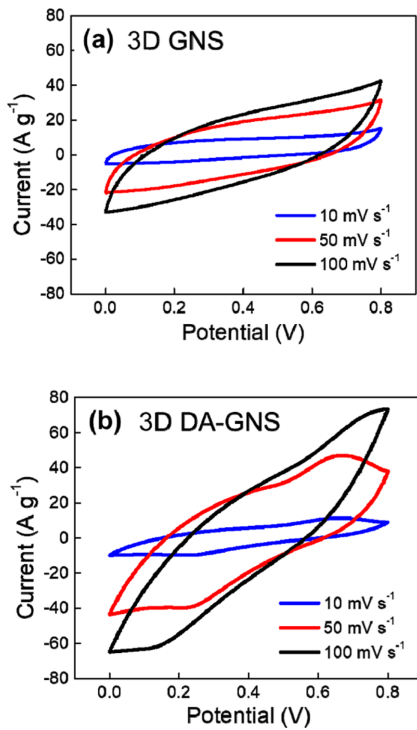


Fig. 6. Electrochemical CV results of (a) 3D GNS and (b) 3D DA-GNS

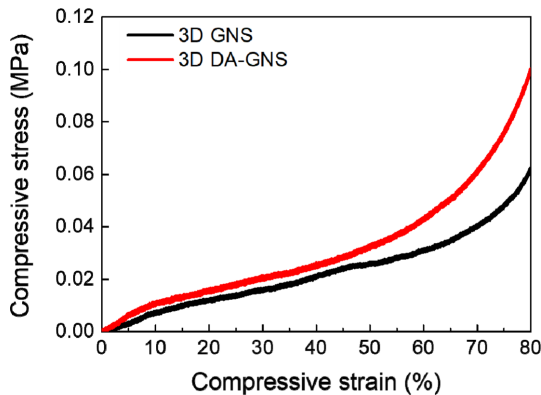


Fig. 7. Compressive stress-strain curves of 3D GNS and 3D DA-GNS

s^{-1} 의 전압 속도에서 3D GNS 및 3D DA-GNS의 CV 곡선을 보여준다. Fig. 6(a)에 나타난 것과 같이 3D GNS는 그래핀의 흑연 구조 특성으로 인해 산화환원 피크가 거의 보이지 않는 전기 이중층 축전 거동을 보인다. 그러나 3D DA-GNS는 DA의 카테콜 그룹에 의한 산화환원 피크를 관찰할 수 있다. 이에 의해 3D DA-GNS의 CV 곡선의 전체 면적이 모든 전압 속도에서 3D GNS 보다 증가하여 더 넓은 전류 밀도 영역을 갖는다는 것을 확인할 수 있다. CV 곡선으로부터 계산된 비축전용량 값은 50 mV s^{-1} 에서 3D GNS와 3D DA-GNS 각각 196와 297 F g^{-1} 으로 DA의 도입을 통해 약 51.5% 전기화학 성능이 증대되었다. 따라서 DA 코팅을 통해 정전 용량이 증가되어 전기화학 특성이 대폭 개선된다는 것을 알 수 있다. 비록 DA 자체는 전기적으로 절연 물질이지만 적절한 소량이 코팅되어 적용될 경우, DA 고유의 질소 작용기에 의해 redox 반응 특성과 전해질 친화도를 증가시켜, 결과적으로 전기화학 축전 용량을 향상시킬 수 있다는 결과를 볼 수 있다. 이와 같은 결과는 향후 실제 전기화학 에너지 저장 디바이스의 정전류 충방전 실험을 통해 보다 정밀하게 검증될 수 있다[9,17].

3.6 기계적 특성 분석

DA 코팅을 통한 기계적 특성의 향상을 평가하기 위해 압축 시험을 수행하였고, Fig. 7과 같은 공칭응력-공칭변형률 곡선을 얻었다. 다공성 구조체의 전형적인 세 가지 변형 영역인 선형 증가, 안정 영역 및 치밀화 영역이 두 탄소 나노 구조체에 대해서 잘 나타나고 있음을 볼 수 있다. 전체 압축 변형률 영역에서 3D DA-GNS의 압축 응력이 3D GNS 보다 높게 나타남을 확인할 수 있고, 압축 변형률 80%에서 3D DA-GNS 압축 응력은 0.099 MPa 로 3D GNS의 0.062 MPa 보다 59.6% 증가하였다. 이는 기계적 접착력이 뛰어난 DA의 코팅을 통해 3차원 탄소 나노 구조체의 기계적 특성이 크게 증가할 수 있다는 것을 보여준다. 비록 Fig. 2에서처럼 DA의 코팅이 다공 구조의 비표면적은 다소 낮출 수 있으나, DA의 고유의 뛰어난 특성에 기인하여 3차원 탄소 나노 구조체의 전기화학적/기계적 특성을 함께 증대할 수 있다는 결론을 얻을 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 EDA를 이용한 수열 합성법을 통하여 3D-GNS를 만들고, 추가적으로 DA를 코팅하여 전기화학적 특성과 기계적 특성이 모두 향상된 3D DA-GNS를 제조하였다. 제조된 3D DA-GNS는 3D-GNS와 유사한 다공 구조와 C/O 원자비를 가지고 있고, 추가된 DA에 의해 질소 성분이 증가된 화학 구조를 가지고 있음을 확인하였다. 특히 DA의 코팅을 통해 소수성인 그래핀 구조체의 표면을 친수성으로 개질하여 전기화학 전극으로 활용할 경우 요구되는

전해질 흡수성을 대폭 개선시킬 수 있는 가능성을 볼 수 있었다. 비록 3D DA-GNS의 비표면적이 DA의 코팅을 통해 다소 감소하였으나, 카테콜아민 구조에서 기인하는 우수한 전기화학 특성에 의해 비축전용량이 51.5% 증가한 결과를 얻었다. 뿐만 아니라 DA가 갖는 뛰어난 접착력에 의해 3D DA-GNS의 기계적 압축 응력이 59.6% 개선되었음을 알 수 있었다. 따라서 DA를 3차원 그래핀 나노 구조체에 도입하면, 기계적 특성과 함께 전기 화학 특성을 동시에 증대할 수 있다. 이러한 DA 코팅을 이용한 3차원 탄소 나노 구조체의 특성 향상은 에너지 저장매체의 전극 뿐만 아니라, 전기화학/바이오 센서, 폐수 정화 및 전자파 흡수체 등의 다양한 분야로 확장될 수 있을 것으로 기대한다.

후 기

본 연구는 미래창조과학부가 후원하는 한국학술진흥재단(NRF)이 지원하는 연구과제로 수행된 것이며, 이에 감사 드린다(2016M3A7B4021149, 2018R1A2A2A15020973).

REFERENCES

- Novoselov, K.S., Geim, A.K., Morozov, S.V., Jiang, D., Katsnelson, M.I., Grigorieva, I.V., Dubonos, S.V., and Firsov, A.A., "Two-Dimensional Gas of Massless Dirac Fermions in Graphene," *Nature*, Vol. 438, No. 197, 2005, pp. 197-200.
- Lee, W., Lee, J.U., Jung, B.M., Byun, J.H., Yi, J.W., Lee, S.B., and Kim, B.S., "Simultaneous Enhancement of Mechanical, Electrical and Thermal Properties of Graphene Oxide Paper by Embedding Dopamine," *Carbon*, Vol. 65, 2013, pp. 296-304.
- Godara, A., Gorbatiikh, L., Kalinka, G., Warriar, A., Rochez, O., Mezzo, L., Luizi, F., Van Vuure, A.W., Lomov, S.V., and Verpoest, I., "Interfacial Shear Strength of a Glass Fiber/Epoxy Bonding in Composites Modified with Carbon Nanotubes," *Composites Science and Technology*, Vol. 70, No. 9, 2010, pp. 1346-1352.
- Zhang, X., Fan, X., Yan, C., Li, H., Zhu, Y., Li, X., and Yu, L., "Interfacial Microstructure and Properties of Carbon Fiber Composites Modified with Graphene Oxide," *ACS Applied Materials & Interfaces*, Vol. 4, No. 3, 2012, pp. 1543-1552.
- Qian, H., Greenhalgh, E.S., Shaffer, M.S.P., and Bismarck, A., "Carbon Nanotube-Based Hierarchical Composites: A Review," *Journal of Materials Chemistry*, Vol. 20, No. 23, 2010, pp. 4751-4762.
- Thostenson, E.T., Li, W.Z., Wang, D.Z., Ren, Z.F., and Chou, T.W., "Carbon Nanotube/Carbon Fiber Hybrid Multiscale Composite," *Journal of Applied Physics*, Vol. 91, No. 9, 2002, pp. 6034-6037.
- Nakanishi, W., Minami, K., Shrestha, L.K., Ji, Q., Hill, J.P., and Ariga, K., "Bioactive Nanocarbon Assemblies: Nanoarchitectonics and Applications," *Nano Today*, Vol. 9, No. 3, 2014, pp. 378-394.
- Zhang, L.L., and Zhao, X.S., "Carbon-Based Materials as Supercapacitor Electrodes," *Chemical Society Reviews*, Vol. 38, No. 9, 2009, pp. 2520-2531.
- Luan, V.H., Han, J.H., Kang H.W., and Lee, W., "Highly Porous and Capacitive Copper Oxide Nanowire/Graphene Hybrid Carbon Nanostructure for High-Performance Supercapacitor Electrodes," *Composites Part B: Engineering*, Vol. 178, 2019, pp. 107464.
- Yin, H., Tang, H., Wang, D., Gao, Y., and Tang, Z., "Facile Synthesis of Surfactant-Free Au Cluster/Graphene Hybrids for High-Performance Oxygen Reduction Reaction," *ACS Nano*, Vol. 6, No. 9, 2012, pp. 8288-8297.
- Zhou, G., Kim, N.R., Chun, S.E., Lee, W., Um, M.K., Chou, T.W., Islam, M.F., Byun, J.H., and Oh, Y., "Highly Porous and Easy Shapeable Poly-Dopamine Derived Graphene-Coated Single Walled Carbon Nanotube Aerogels for Stretchable Wire-Type Supercapacitors," *Carbon*, Vol. 130, 2018, pp. 137-144.
- Chen, C.M., Yang, Q.H., Yang, Y.G., Lv, W., Wen, Y.F., Hou, P.X., Wang, M.Z., and Cheng, H.M., "Self-Assembled Free-Standing Graphite Oxide Membrane," *Advanced Materials*, Vol. 21, 2009, pp. 3007-3011.
- Zhang, X., Sui, Z., Xu, B., Yue, S., Luo, Y., Zhan, W., and Liu, B., "Mechanically Strong and Highly Conductive Graphene Aerogel and Its Use as Electrodes for Electrochemical Power Sources," *Journal of Materials Chemistry*, Vol. 21, No. 18, 2011, pp. 6494-6497.
- Tien, H.N., Luan, V.H., Cuong, T.V., Kong, B.S., Chung, J.S., Kim, E.J., and Hur, S.H., "Fast and Simple Reduction of Graphene Oxide in Various Organic Solvents Using Microwave Irradiation," *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, Vol. 12, No. 7, 2012, pp. 5658-5662.
- Lee, H., Dellatore, S.M., Miller, W.M., and Messersmith, P.B., "Mussel-Inspired Surface Chemistry for Multifunctional Coatings," *Science*, Vol. 318, No. 5849, 2007, pp. 426-430.
- Lee, W., Lee, J.U., and Byun, J.H., "Catecholamine Polymers as Surface Modifiers for Enhancing Interfacial Strength of Fiber-Reinforced Composites," *Composites Science and Technology*, Vol. 110, 2015, pp. 53-61.
- Luan, V.H., Bae, D., Han, J.H., and Lee, W., "Mussel-Inspired Dopamine-Mediated Graphene Hybrid with Silver Nanoparticles for High Performance Electrochemical Energy Storage Electrodes," *Composites Part B: Engineering*, Vol. 134, 2018, pp.141-150.
- Hummers, W.S., and Offeman, R.E., "Preparation of Graphitic Oxide," *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 80, 1958, 1339.
- Luan, V.H., Tien, H.N., Hoa, L.T., Hien, N.T.M., Oh, E.S., Chung, J.S., Kim, E.J., Choi, W.M., Kong B.S., and Hur, S.H., "Synthesis of a Highly Conductive and Large Surface Area Graphene Oxide Hydrogel and Its Use in a Supercapacitor," *Journal of Materials Chemistry A*, Vol. 1, No. 2, 2013, pp. 208-211.
- Kim, K.H., Oh, Y., and Islam, M.F., "Mechanical and Thermal Management Characteristics of Ultrahigh Surface Area Single-Walled Carbon Nanotube Aerogels," *Advanced Functional*

- Materials*, Vol. 23, No. 3, 2013, pp. 377-383.
21. Yang, Z., Xu, M., Liu, Y., He, F., Gao, F., Su, Y., Wei, H., and Zhang, Y., "Nitrogen-Doped, Carbon-Rich, Highly Photoluminescent Carbon Dots from Ammonium Citrate," *Nanoscale*, Vol. 6, No. 3, 2014, pp. 1890-1895.
 22. Nam, K.H., Jin, J.U., Lee, J.H., Kim, J., Chung, Y.S., Yeo, H., You, N.H., and Ku, B.C., "Highly Efficient Thermal Oxidation and Cross-linking Reaction of Catechol Functionalized Polyacrylonitrile Copolymer Composites for Halogen-free Flame Retardant," *Composites Part B: Engineering*, Vol. 84, 2019, pp. 107687.
 23. Compton, O.C., Jain, B., Dikin, D.A., Abouimrane, A., Amine, K., and Nguyen, S.T., "Chemically Active Reduced Graphene Oxide with Tunable C/O Ratios," *ACS Nano*, Vol. 5, No. 6, 2011, pp. 4380-4391.
 24. Zhao, J., Lai, H., Lyu, Z., Jiang, Y., Xie, K., Wang, X., Wu, Q., Yang, L., Jin, Z., Ma, Y., Liu, J., and Hu, Z., "Hydrophilic Hierarchical Nitrogen-Doped Carbon Nanocages for Ultrahigh Supercapacitive Performance," *Advance Materials*, Vol. 27, No. 23, 2015, pp. 3541-3545.