

랭뮤어-쉐퍼 기법 이용 생체모사 폴리도파민-산화그래핀 복합체 대면적 적층 기법 연구

김태호¹ · 송석현² · 조경일² · 구자승^{1†}

¹충남대학교 유기재료공학과, ²한국원자력연구원 중성자과학연구소
(2019년 09월 14일 접수, 2019년 09월 23일 수정, 2019년 09월 23일 채택)

Large Area Deposition of Biomimetic Polydopamine-Graphene Oxide Hybrids using Langmuir-Schaefer Technique

Tae-Ho Kim¹, Seok Hyun Song², Kyung-Il Jo² and Jaseung Koo^{1†}

¹Department of Organic Materials Engineering, Chungnam National University, Daejeon, 34134, Korea

²Neutron Science Center, Korea Atomic Energy Research Institute, Daejeon, 34057, Korea

(Received September 14, 2019; Revised September 23, 2019; Accepted September 23, 2019)

요약: 그래핀으로 박리시키기 위한 한 가지 방법으로 산화그래핀이 많은 관심이 집중되고 있다. 산화그래핀의 산화그룹은 다양한 기능기와 수소결합을 시킬 수 있어 여러 응용분야에 이를 적용시키기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다. 하지만 산화그래핀 자체만으로는 실질적으로 응용에 요구되어지는 기계적 물성을 만족시킬 수 없다. 따라서 본 연구에서는 홍합 단백질을 생체모사한 폴리도파민을 이용하여 산화그래핀과 결합시키고 액체-기체 계면에서 대면적의 복합체막을 형성 시켰다. 또한 폴리도파민-산화그래핀 복합체 박막의 모폴로지 구조도 제어하여 나노 링클 구조를 가지는 복합체 막을 얻었다. 기계적으로 우수하며 정교한 나노 구조를 형성할 수 있어 차세대 해수담수화 멤브레인 또는 탄소 복합재료에 이용될 수 있을 것으로 기대될 수 있다.

Abstract: Graphene oxide has been gathering interests as a way to exfoliate graphene. Since the oxidation group of graphene oxide can hydrogen bond with various functional groups, tremendous efforts have been actively conducted to apply various applications. However, graphene oxide alone cannot substantially possess the mechanical properties required for the practical application. Therefore, in this study, polydopamine, which is a bio-mimetic mussel protein-inspired material, was combined with graphene oxide to form a large-area composite membrane at the liquid-gas interface. In addition, the morphology of the polydopamine-graphene oxide composite thin film was also controlled to obtain a composite membrane having a nano-wrinkle structure. It can be expected to be used in the next generation seawater desalination membranes or carbon composites because it can form mechanically superior and sophisticated nanostructures.

Keywords: Langmuir-Schaefer technique, Graphene oxide, Polydopamine, Nano-wrinkle, Bio-mimetic materials

1. 서론

그래핀은 높은 전기 전도도와 플렉서블한 물리적 특징 그리고 높은 부피대비 높은 표면적을 가지고 있어 광전지, 광전지[1], 전기 화학 에너지 저장[2], 디스플레이[3]와 같은 광범위한 중요한 기술 응용 분야에 관심이 주목되고 있다. 하지만 그래핀은 탄소의 공액 이중결합의 육각구조로 구성되어 있어 그래핀 시트끼리 강한 반데르발스 인력과 π - π 상호작용을 가지고 있어 각각의 그래핀 단

층막으로 분리시키는 것이 가장 큰 관건이다[4]. 또한 그래핀 단층막을 대면적으로 만들어 대형 전극을 만드는 것이 가능해야하며, 어떤 고체 전극표면에도 쉽게 증착 가능해야 하는 기술적 난제가 있다. 이러한 응용 분야에서 성공의 열쇠는 대규모로 다른 기관에서 분리된 그래핀 단일 층을 얻는 공법을 개발하는 것이다. 스킵 테이프 방법[5], 에피택셜 그래핀 성장[6], 및 화학 기상 증착(CVD)[7]과 같은 다양한 방법이 단일 층의 그래핀 시트상의 제조 장치에 대해 연구되었다. 최근 용액상에서 박리된 그래핀에 대한 화학적 접근 방법으로 그래핀 단층을 용액에

[†] Corresponding author: Suk-Hun Sur (shsur@nate.com)

서 임의의 표면으로 옮길 수 있기 때문에 주목을 끌고 있다[8-12]. 흑연의 화학적 박리로부터 얻어진 산화그래핀(GO) 시트는 물에 분산될 수 있고. 가장자리의 친수성의 카르복실기와 소수성의 비산화 기저 평면으로 인한 양친매성(amphiphilic) 특성은[13] 공기-물 계면에서 GO 단층의 밀집된 조립과 랭뮤어-블라짓(Langmuir-Blodgett, LB) 기술에 의해 고체 기판에 증착될 수 있다[8-12].

우리 그룹에서도 아민계 계면활성제인 옥타데실아민(octadecyl amine, ODA) Langmuir 단일 층을 GO 시트의 표면 고정을 매개하고 액체-가스 계면에서 GO 단일 층의 형성을 성공하여 이전에 보고한 바 있다[14]. 또한 최근 우리 그룹에서는 서로 다른 극성을 가진 고분자를 접목하여 비대칭적으로 개질된 산화그래핀 시트를 만드는 간단하고 접근법을 개발하여 보고한 바 있다[15]. 이 Janus 그래핀 유도체는 액체-가스 계면에서 단일과정의 기능화를 통해 상이한 극성을 갖는 고분자를 결합하였다. 하지만 표면에 풍부한 작용기를 가진 2차원 산화그래핀은 그 자체로는 뛰어난 기계적 특성을 보여 고성능 적층 재료를 제조하기 위한 최고의 후보군 중 하나임에도 불구하고 이러한 산화그래핀의 다층막은 기계적 물성이 약하여 실질적인 응용에 적용하기 어렵다는 단점을 가지고 있다. 이를 극복하기 위해 기존 연구에서는 GO-polystyrene[18,19], GO-polycarbonate[20], GO-polyacrylamide, GO-polyimides [21], GO-poly(methyl methacrylate) PMMA[22], GO-poly(vinyl alcohol)(PVA)[23] and GO-poly(allylamine) (PAA) [24]과 같은 다양한 고분자와 GO를 복합하였다. 그러나 강도와 인성을 동시에 향상시키는 데 큰 어려움이 있다. 이를 위해 공유결합에 의한 가교 작용과 같은 GO 시트 사이의 강력한 계면 상호 작용을 형성하는 것이다. 홍합의 단백질을 모방한 도파민(dopamine, DA)은 기능성 카테콜 그룹과 아민 그룹을 모두 포함하고 있어 접착 및 가교를 위한 좋은 접근법이 될 수 있다.

폴리도파민(polydopamine)은 생체모사 특성을 가진 접착제로서 최근 광범위한 생명 공학, 전기 화학, 나노 기술 및 막 응용에 사용하기 위해 관심을 끌고 있다[25-27]. Messersmith 그룹은 폴리도파민을 이용하여 다른 친수성 및 소수성 물질을 포함한 다양한 기판에 대한 접착 특성을 가짐을 입증하였다[27]. 이에 해당되는 접촉 가능한 표면은 금속, 금속 산화물, 세라믹, 및 합성 고분자를 포함한다. 전구체인 도파민을 이용하여 약알카리 용액으로부터 합성되어진 폴리(도파민) 코팅은 전형적으로 얇고 (수십 nm), 매우 견고하며, 다양한 응용분야의 소재로서의 유용성을 보여 주었다[25-27].

따라서 본 연구에서는 폴리도파민을 이용하여 산화그래핀과의 복합체를 액체-기체계면에서 자발적으로 형성될 수 있도록 전략을 수립하였다. 랭뮤어 쉐퍼 기법 [14], 랭뮤어 블라짓 기법[28], layer-by-layer 적층법[29], 스펀

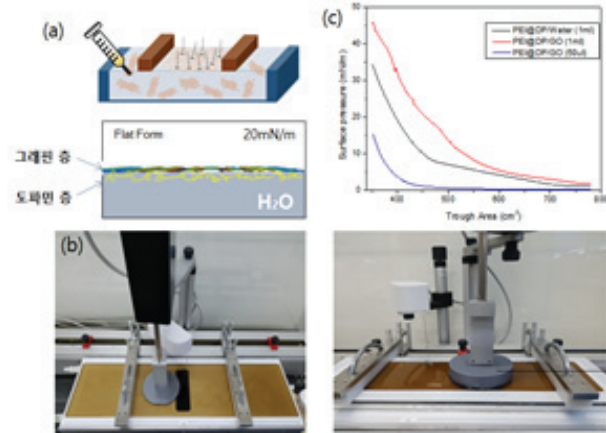


Figure 1. (a) Schematic illustration of fabrication of GO-polyDA hybrids, (b) Photographs of Langmuir-Schaefer technique, (c) Surface pressure-area (π -A) isotherm curves.

코팅법[30], 및 가스 버블방법[31] 등 기존에 다양한 방법으로 산화그래핀의 단층막을 형성시키는 연구가 보고되어져 왔다. 이번 연구에서는 산화그래핀은 수용액내에서 분산이 잘 되었으며 여기에 도파민과 PEI를 주입하여 나노링클 모폴로지 조절이 가능한 폴리도파민-산화그래핀 복합체를 형성하였다. 이를 통해 기계적 물성이 높은 산화그래핀 복합체의 제작이 가능해진다.

2. 실험

2.1. 시약 및 재료

GO는 물에 분산된 것으로 웅스트론 재료(Angstrom Materials)사에서 구매하였다. 도파민과 폴리에틸렌이민(Polyethylenimine, PEI), 옥타데실아민(octadecyl amine, ODA)은 시그마-알드리치(Sigma-Aldrich)에서 구매하였다. 박막을 증착시키기 위한 실리콘 기판(silicon wafer)은 4인치 wafer를 사용하였고, 두께는 $525 \pm 25 \mu\text{m}$ 이며, ShinEtsu로부터 구매하였다.

2.2. 폴리도파민-산화그래핀 복합체 박막 제작

랭뮤어-쉐퍼(Langmuir-Schaefer, LS) 증착은 KSV NIMA를 사용했으며 수조(trough) 안에 채워 넣을 그래핀 용액의 농도를 100 ppm으로 만들기 위하여 증류수 1470 ml에 GO (5 wt%) 30 ml를 희석하여 GO 분산액을 제조한다. 만든 GO 용액으로 수조안에 채워 넣을 때 베리어(barrier)가 표면을 밀어줄 수 있게 설계하여야 함으로 약간 넘치지 않게 GO 용액의 표면장력(surface tension)을 이용하여 수조 높이보다 1 mm 정도 높게 채워 넣는다. 그리고 LB 장치의 표면 장력을 측정해주는 백금 플레이트를 수조 가운데 설치 해줌으로써 수치를

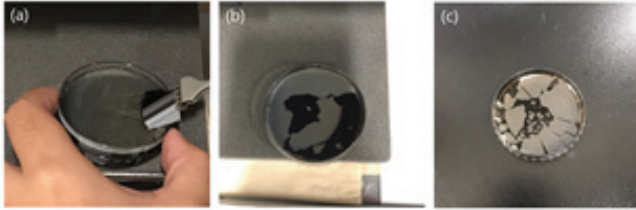


Figure 2. (a) Photograph of GO-polyDP-PEI hybrid thin films at the liquid-gas interface after 24 hr illumination of UV, (b) Photograph of GO-polyDP-PEI hybrid thin films after deposition, (c) Photograph of hybrid thin films without UV irradiation.

정확히 측정할 수 있다. 수조 끝 부분에 양쪽의 각각 베리어를 최대한 넓혀준 상태에서 표면장력 값을 0 mN/m으로 만들어 준 다음, 클로로포름에 분산시킨 옥타데실아민 100 μ l (1 mg/ml)을 마이크로 실린지(microliter syringe)를 이용하여 GO 용액 표면 위로 아주 천천히 15초 간격으로 한 방울씩 떨어뜨린다. 이때 너무 많은 양이 한 번에 첨가되지 않도록 조심하여야 하며, 여러 위치에 뿌려주도록 한다. 표면장력은 아주 민감함으로 1 mN/m 넘지 않도록 하여야 하며, 시간을 두고 ODA를 표면 위로 올리도록 한다. ODA 뿌림이 완료되면, 충분히 표면위에서 분산이 되도록 20분 정도 기다린 후, 도파민을 subphase에 주입한다. 이때 subphase는 pH 8.5가 될 수 있도록 TRIS 버퍼로 조절하여 도파민이 폴리도파민으로 중합될 수 있는 조건을 마련한다. 또한 PEI를 주입하여 가교결합이 형성될 수 있도록 한다. 단일층이 형성될 수 있는 조건인 42 mN/m으로 LB장치를 설정하고 베리어가 좁혀지는 속도를 5 mm/min으로 하여 좁혀준다. 베리어가 표면장력이 42 mN/m가 되면 멈추게 되는데, 이때 디퍼(dipper) 장치에 실리콘 기판을 부착시킨 후, 5 mm/min의 속도로 내려준다. 이후 UV (파장 ~350 nm)를 24시간 동안 조사하여 액체-기체 계면에서 가교 공유결합이 형성될 수 있도록 한다. 표면에서 디퍼를 멈추어 GO-폴리도파민-PEI 박막 형성된 것을 실리콘 기판에 코팅이 되도록 하고, 코팅이 완전 되도록 20초 정도 대기 후에 다시 디퍼를 올리도록 한다(Fig. 2). GO-폴리도파민-PEI 가 코팅된 실리콘 기판을 진공 데시케이터(vacuum desiccator)에서 건조를 시킨다.

2.3. 장치

광학현미경을 이용하여 주름진 그래핀을 관찰한다 하여도 마이크로 단위로 확대가 안 되기 때문에 작은 사이즈의 구조는 관찰하기 어렵다. 따라서 좀 더 확대한 이미지를 보기 위하여 주사전자 현미경(Scanning electron microscopy, SEM) 분석 장치를 이용하였다. 장비는 한국과학기술원에 Field Emission SEM (Magellan400)이다.

주름진 그래핀 박막을 만들기 위하여 베리어를 좁히게 되는데 이 때 surface pressure가 0.5 mN/m에서 최대 60 mN/m까지 올라간다. 각각의 surface pressure에 맞게 평평한 그래핀 박막이 형성되고, 원자힘 현미경(AFM)을 통하여 구조를 확인하였다. AFM 분석 장치는 카이스트 나노종합기술원에 있는 Veeco장치를 이용하였고, 데이터 크기는 10 nm로 분석하였다.

3. 결론 및 고찰

본 연구에서는 그래핀의 다중층 물질인 흑연(graphite)를 화학적 산화처리하여 시트 단층으로 각각 분리된 산화그래핀 분산액을 사용하였다. 산화그래핀은 탄소 기본면에 카르복실기(COOH), 하이드록실기(OH), 에폭시기(C-O-C)의 기능성기를 가지고 있어 수용액에 쉽게 분산되며, 단층막으로 분리될 수 있다. 이 산화그래핀 분산액에서 대면적 단층막을 제조하기 위해 랭뮤어 쉘퍼(Langmuir-Schaefer) 기술을 적용하였다. 산화그래핀은 양친성 특징을 가지고 있다. 즉, 소수성인 탄소 기본면과 친수성 산화 기능기로 구성되어 계면활성제와 같은 특징을 가질 수 있다. 기존의 산화그래핀 제조 방법은 산화그래핀을 메탄올에 넣은 분산액을 물 표면에 뿌려 산화그래핀이 마치 계면활성제처럼 계면에서 단층막을 압착시켜 조밀한 산화그래핀 단층막을 제조하였다[8]. 하지만 이 방법은 산화그래핀의 산화정도에 따라 다른 단층막 구조를 가진다. 즉, 산화 정도가 적으면 산화그래핀이 수용액 내에서 단층막으로 분산이 불가능하고, 반면 산화 정도가 과도하면 산화그래핀 하나의 크기 면적이 작고 전기 전도성이 매우 떨어지며, 물 표면에 안정적인 단층막을 형성하지 못하고 물속으로 빠져 들어가는 문제점을 유발할 수 있다.

따라서 본 연구에서는 수용액에 분산된 산화그래핀 시트를 수용액 위로 부양하게 하여 최종적으로 증착하는 전략을 사용하였다. 이를 위해, 아민기를 말단에 가지는 계면활성제인 옥타데실아민(ODA)을 클로로포름에 1 mg/ml 농도로 분산시키고 산화그래핀 분산액 표면에 뿌려 산화그래핀의 산소기와 ODA의 아민기가 상호 인력을 가져 수용액 표면위로 부양하게 하였다(Fig. 1a). 이렇게 형성된 단층막을 양쪽 barrier로 압착하여 조밀하게 packing된 산화그래핀 단층막을 제조하였다. 그 다음단계로 도파민(DP)을 아래 수용액에 주입하였다. 수용액은 pH 8.5를 염기성을 띠어 주입된 도파민이 폴리도파민(polyDP)으로 고분자화 될 수 있도록 하였다. 폴리도파민은 물속에서도 접착성이 뛰어난 물질로서, 산화그래핀 표면에서도 강한 흡착 특성을 가진다. 따라서 수용액 표면에 떠 있는 산화그래핀 단층막에서 수용액과 접촉하는 표면에 폴리도파민이 흡착되었다(Fig. 1a).

이를 통해 계면에 형성된 산화그래핀-폴리도파민 복합체 단층막을 4인치 직경의 대면적 실리콘 기판에 랭뮤어-셰퍼(LS) 기법을 이용하여 증착시켰다(Fig. 1b).

또한 도파민의 가교결합을 더욱 유도시키기 위해 선형 폴리에틸렌이민(PEI)를 첨가하였다. 따라서 도파민의 하이드록실기(OH)와 PEI의 아민기(NH₂)가 상호 인력을 작용하고 감마선을 조사하여 가교결합을 유도하였다. 산화그래핀과 폴리도파민, PEI (GO-polyDP-PEI) 복합체가 형성되며, 이는 단층막 압착시 계면 표면(A)에 대한 표면 압력(Surface Pressure, π)의 π -A isotherm 측정을 통해 확인 가능하였다. Fig. (1c)에서 GO-polyDP-PEI의 복합체 박막이 GO가 없는 polyDP-PEI의 비해 표면 압력이 더 빨리 증가함을 볼 수 있다. 이러한 결과는 수용액 표면에 GO의 나노시트가 형성되어 표면 압력의 상승을 돕기 때문이다. GO-polyDP-PEI 복합체의 경우에는 단층막 압착시 표면압력이 45 mN/m 이상 증가함을 확인할 수 있으며 이는 계면에서 형성된 복합체 단층막이 액체-기체 계면에서 안정적으로 유지됨을 의미한다.

GO-polyDP-PEI 복합체 박막을 24시간 지난 후에 Fig. 2에서와 같이 매우 두꺼운 복합체 박막이 형성되었다. 그 두께가 마이크로미터 단위에 해당되면 계면 전 영역에서 균일하게 형성되었다. 계면에서 형성된 GO-polyDP-PEI 복합체 박막에 UV를 직접적으로 조사하여 가교결합을 유도시켰다. Fig. 2a는 24시간 UV를 조사한 후 박막을 증착시키는 사진이다. Fig. 2에서 나타난 것처럼 형성된 복합체 박막이 실리콘 기판으로 눌러도 박막이 부서지지 않고 유지됨을 볼 수 있고, 이는 UV 조사에 의해 박막의 내구성이 향상되었음을 의미한다. Fig. 2b는 박막을 기판위에 증착시키고 계면에 남은 복합체 박막의 사진이며, 이 결과에서도 남아 있는 복합체 박막의 증착된 영역 이외에는 그 형태가 유지됨을 보여준다. 반면 Fig. 2c와 같이 박막에 UV를 조사하지 않은 경우에는 복합체 박막이 산산이 부서짐을 확인하였다.

GO를 물에 100 ppm 분산시킨 표면위에 클로포름에 분산된 ODA (1 mg/ml)을 25 μ l를 뿌리고 20 mN/m까지 압착하였다. 물속에 분산된 GO는 물 표면으로 부양하여 단층막을 형성하고 압착에 의해 조밀하게 붙은 산화그래핀 단층막이 형성된다. 그 이후 도파민이 용해된 수용액을 subphase에 주입하여 물속(pH 8.5, Tris 0.01M)에서 폴리도파민으로 고분자화되며, 산화그래핀 반대면에 흡착되게 된다. 24시간동안 폴리도파민(polyDP)이 GO에 흡착된 후 실리콘 기판위에 LS 기법으로 증착시켰다. Fig. 3a와 b는 증착된 ODA-GO-PolyDP 복합체 단층막 표면을 원자힘현미경(AFM)을 이용하여 측정하였다. 결과에서 그래핀이 회합 없이 표면에 단층막 형태로 증착됨을 확인하였다. PolyDP의 흡착에 의해 두께가

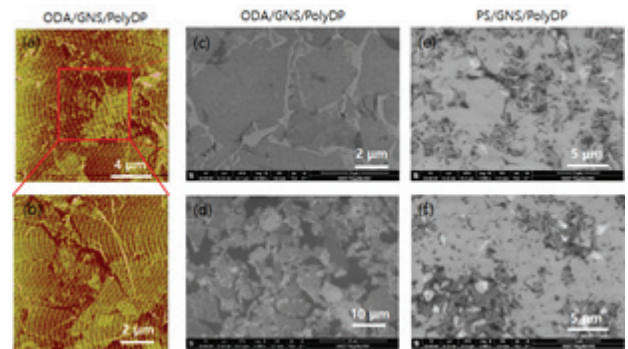


Figure 3. (a)(b) AFM image of ODA-GO-PolyDP hybrids. (c)-(f) SEM images of ODA-GO-PolyDP hybrid thin films.

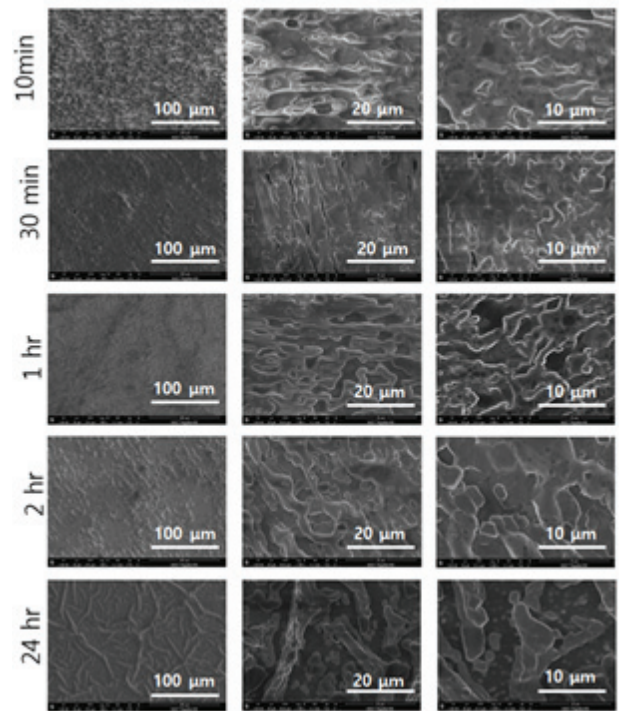


Figure 4. SEM images of ODA-GO-polyDP hybrid thin films after deposition for 10 min, 30 min, 1 h, 2h, and 24h on silicon substrates.

GO보다 두꺼워졌으면 흡착 후에도 단층막의 모폴러지는 유지됨을 확인하였다. SEM 측정 결과에서도 복합체 단층막 구조를 볼 수 있으면 흡착 후 두께가 조금 불규칙해짐을 확인하였다(Fig. 3c-d). ODA 대신 아민 말단기의 폴리스타이렌(PS)를 GO 수용액 표면에 뿌려 단층막을 형성하고 도파민을 주입하여 복합체(PS-GO-PolyDP)도 안정적으로 복합체 박막을 형성될 수 있음을 확인하였다(Fig. 3 e-f).

ODA-GO-polyDP 복합체 박막을 높은 도파민 농도(1 mg/ml, Tris 0.1 M, pH 8.5)에서 10분에서 24시간까지

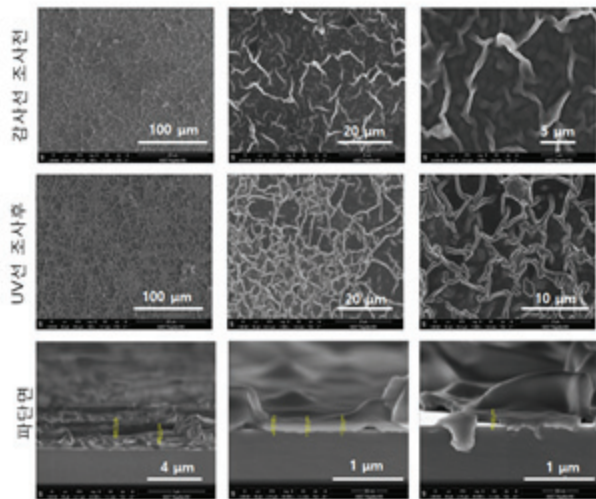


Figure 5. Comparison of wrinkle morphology before and after UV irradiation on ODA-GO-polyDP hybrid thin film for 24 h. Various scan size of SEM images with different scale bars were applied to check the wrinkle structure.

계면에 흡착시킨 후 UV를 24시간 조사하였고, SEM을 이용하여 실리콘 기판위에 증착시킨 표면 구조를 분석하였다(Fig. 4). 10분 흡착시에 polyDP-PEI가 다량 흡착하여 더 이상 GO 단층막의 형태를 볼 수 없지만 복합체가 이루는 나노미터의 2D 구조가 형성됨을 확인하였다. 2시간 뒤에는 더욱 큰 수백나노미터 구조체가 형성되었으며, 24시간 흡착 후에는 나노링클 구조가 형성되었으며 링클의 높이가 200~500 nm로 SEM의 파단면 측정을 통해 확인되었다(Fig. 5). 이러한 링클 구조는 특정 배향 없이 비 정렬될 형태로 형성되었으며, UV 조사 후에도 계속 유지됨을 SEM 측정을 통해 확인할 수 있었다. 이러한 나노 구조체를 활용하여 향후 전극으로 응용시 비표면적을 향상시킬 수 있을 것으로 판단되어진다.

4. 결과 및 고찰

본 연구에서는 산화그래핀과 도파민을 복합시키고 여기에 UV를 조사함으로써 공유결합 형태로 가교화된 기계적 물성이 좋은 박막을 액체-기체 계면에서 형성시켰다. 도파민은 subphase의 약알카리성으로 인해 자발적으로 폴리도파민으로 합성과 동시에 산화그래핀을 계면에서 흡착시켜 단일 과정을 통해 폴리도파민-산화그래핀 복합체 박막을 형성하였다. 또한 수조 베리어로 압착함으로써 복합체 박막에 나노링클 형태 구조를 형성하였으며 UV를 24시간 동안 조사하여 가교를 통해 기계적 물성이 우수한 복합체를 형성하였다. 이러한 나노링클 구조는 높은 비표면적이 요구되는 전극물질 개

발 분야(예, 리튬이온배터리 음극재, 슈퍼커패시터 전극재료, 태양광전지 전극물질 등)에 응용될 수 있는 가능성을 제시할 수 있다.

감사의 글

본 연구는 혁신지원사업 CNU-출연연 공동연구지원 사업의 지원을 받아 수행되었으며 이에 감사드립니다.

References

1. Z. Yin, J. Zhu, Q. He, X. Cao, C. Tan, H. Chen, Q. Yan and H. Zhang, *Adv. Energy Mater.*, **4**, 1300574 (2014).
2. R. Raccichini, A. Varzi, S. Passerini and B. Scrosati, *Nat. Mater.*, **14**, 271 (2015).
3. T.-H. Han, Y. Lee, M.-R. Choi, S.-H. Woo, S.-H. Bae, B.H. Hong, J.-H. Ahn and T.-W. Lee, *Nat. Photonics*, **6**, 105 (2012).
4. D.R. Dreyer, S. Park, C.W. Bielawski and R.S. Ruoff, *Chem. Soc. Rev.*, **39**, 228 (2010).
5. T. Lin, Y. Tang, Y. Wang, H. Bi, Z. Liu, F. Huang, X. Xie and M. Jiang, *Energy Environ. Sci.*, **6**, 1283 (2013).
6. C. Berger, Z. Song, X. Li, X. Wu, N. Brown, C. Naud, D. Mayou, and T. Li, *Science*, **312**, 1191 (2006).
7. Z. Jin, T.P. McNicholas, C.-J. Shih, Q.H. Wang, G.L.C. Paulus, A.J. Hilmer, S. Shimizu, and M.S. Strano, *Chem. Mater.*, **23**, 3362 (2011).
8. L.J. Cote, F. Kim, and J. Huang, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 1043 (2009).
9. X. Li, G. Zhang, X. Bai, X. Sun, X. Wang, E. Wang and H. Dai, *Nat. Nanotechnol.*, **3**, 538 (2008).
10. J.D. Mangadlao, C.M. Santos, M.J.L. Felipe, A.C.C. de Leon, D.F. Rodrigues and R.C. Advincula, *Chem. Commun.*, **51**, 2886 (2015).
11. Y. Gao, X. Chen, H. Xu, Y. Zou, R. Gu, M. Xu, A.K.-Y. Jen, and H. Chen, *Carbon*, **48**, 4475 (2010).
12. Q. Zheng, W.H. Ip, X. Lin, N. Yousefi, K.K. Yeung, Z. Li, and J.-K. Kim, *ACS Nano*, **5**, 6039 (2011).
13. J. Kim, L.J. Cote, and J. Huang, *Acc. Chem. Res.*, **45**, 1356 (2012).
14. H. Kim, Y.R. Jang, J. Yoo, Y.-S. Seo, K.-Y. Kim, J.-S. Lee, S.-D. Park, C.-J. Kim, and J. Koo, *Langmuir*, **30**, 2170-2177 (2014).
15. H. Lee, K.-I. Choi, J.-H. Choi, J. Yoo, Y.-S. Seo, S. Satija, and J. Koo, *ACS Appl. Nano Mater.*, **2**, 4203 (2019).
16. D.-D. Han, Y.-L. Zhang, Y. Liu, Y.-Q. Liu, H.-B. Jiang, B. Han, X.-Y. Fu, H. Ding, H.-L. Xu, and

- H.-B. Sun, *Adv. Func. Mater.*, **25**, 4548 (2015).
17. T. Ramanathan, A.A. Abdala, S. Stankovich, D.A. Dikin, M. Herrera-Alonso, R.D. Piner, D.H. Adamson, H.C. Schniepp, X. Chen, R.S. Ruoff, S.T. Nguyen, I.A. Aksay, R.K. Prud'Homme and L.C. Brinson, *Nat. Nanotechnol.*, **3**, 327 (2008).
 18. S. Stankovich, D.A. Dikin, G.H.B. Dommett, K.M. Kohlhaas, E.J. Zimney, E.A. Stach, R.D. Piner, S.T. Nguyen and R.S. Ruoff, *Nature*, **442**, 282 (2006).
 19. M. Fang, K.G. Wang, H.B. Lu, Y.L. Yang, and S. Nutt, *J. Mater. Chem.*, **19**, 7098 (2009).
 20. A.L. Higginbotham, J.R. Lomeda, A.B. Morgan, and J.M. Tour. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **1**, 2256 (2009).
 21. D. Chen, H. Zhu, and T. Liu, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2**, 3702 (2010).
 22. T. Ramanathan, A. A. Abdala, S. Stankovich, D. A. Dikin, M. Herrera-Alonso, R. D. Piner, D. H. Adamson, H. C. Schniepp, X. Chen, R. S. Ruoff, S. T. Nguyen, I. A. Aksay, R. K. Prud'Homme and L. C. Brinson, *Nat. Nanotechnol.*, **3**, 327 (2008).
 23. H. Bai, C. Li, X. Wang and G. Shi, *Chem. Commun.*, **46**, 2376 (2010).
 24. S. Park, D. A. Dikin, S. T. Nguyen and R. S. Ruoff, *J. Phys. Chem. C*, **113**, 15801 (2009).
 25. Y. Liu, K. Ai, and L. Lu, *Chem. Rev.*, **114**, 5057 (2014).
 26. J. H. Ryu, P. B. Messersmith, and H. Lee, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **109**, 7523 (2018)
 27. H. Lee, S. M. Dellatore, W. M. Miller, P. B. Messersmith, *Science*, **318**, 426 (2007).
 28. L. J. Cote, F. Kim, J. Huang, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 1043–1049 (2009).
 29. J. S. Park, S. M. Cho, W.-J. Kim, J. Park, P. J. Yoo, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **3**, 360 (2011).
 30. H. A. Becerril, J. Mao, Z. Liu, R. M. Stoltenberg, Z. Bao, Y. Chen, *ACS Nano*, **2**, 463 (2008).
 31. J. Azevedo, C. C. Coquelard, P. Jegou, T. Yu, J.-J. Benattar, *J. Phys. Chem. C*, **115**, 14678 (2011).