

CVD 합성온도가 바잘트 섬유상 탄소나노튜브 성장에 미치는 영향

여승준¹ · 문소윤¹ · 이동현² · 권동준^{2,†} · 김만태^{1,†}

¹한국세라믹기술원 우주항공융복합소재센터

²경상국립대학교 나노신소재공학부 고분자공학전공, 그린에너지융합연구소

(2024년 05월 20일 접수, 2024년 06월 13일 수정, 2024년 06월 18일 채택)

Effect of CVD Synthesis Temperature on Carbon Nanotube Growth on Basalt Fiber

Seungjun Yeo¹, Soyeon Moon¹, Donghyeon Lee², Dong-Jun Kwon^{2,†}, Mantae Kim^{1,†}

¹Aerospace Convergence Materials Center, Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Jinju, Republic of Korea

²Department of Materials Science and Convergence Technology, Research Institute for Green Energy Convergence Technology, Gyeongsang National University, Jinju, Republic of Korea

(Received May 20, 2024, Revised June 13, 2024; Accepted June 18, 2024)

요약: 탄소중립을 위해 친환경 소재에 대한 관심이 증가 중이며, 천연섬유에 기능성 나노입자를 사용하여 스마트 복합재료로 적용하고자 하는 연구가 많이 발표되고 있다. 본 연구는 바잘트 섬유의 표면에 화학 기상 증착(CVD, chemical vapor deposition)으로 탄소나노튜브(CNT, Carbon nanotube)를 성장시키는 제조 변수 최적화에 대한 내용이다. 바잘트 섬유 표면에 CNT 성장을 위해 공침법을 통해 Co-Cu계 금속 촉매를 제조하고 바잘트 섬유에 스프레이 공정을 통해 촉매를 바잘트에 성장시킨 뒤 열처리 온도 조건, 섬유 표면의 영향에 따라 탄소나노튜브의 성장성을 분석하였다. 탄소나노튜브가 성장되어진 결과를 투과전자현미경(TEM, Transmission Electron Microscope), 주사전자현미경(SEM Scanning Electron Microscope)으로 확인하여 탄소나노튜브의 형상과 직경 변화를 관찰하였다. 열처리 온도를 다르게 하여 제조한 CNT/바잘트 섬유 직물과 아민계 에폭시를 기지재료로 사용하여 복합재료의 인장강도를 ASTM D3039 규격에 따라 비교 평가하였다. 안정적으로 CNT가 합성되는 온도는 600°C부터였으며, 400°C 열처리 조건부터 탄소나노섬유(CNF, Carbon nanofiber)가 제조됨을 확인하였다. 바잘트 섬유의 표면에 존재하는 사이징제는 CNT 성장을 방해하는 인자였다.

Abstract: There is a growing interest in eco-friendly materials to achieve carbon neutrality, and many studies have been published on the use of functional nanoparticles in natural fibers as smart composites. This study is about the optimization of manufacturing parameters for carbon nanotube (CNT) growth by chemical vapor deposition (CVD) on the surface of basalt fiber. Co-Cu-based metal catalysts were prepared by co-precipitation method for CNT growth on the surface of basalt fiber. The catalyst was fixed to basalt fibers through a spray process. The effect of heat treatment temperature conditions and fiber surface conditions on the growth of CNT was evaluated. The growth of CNT was investigated using transmission electron microscopy (TEM) and scanning electron microscopy (SEM) to observe changes in their shape and diameter. The tensile strength of the composites using CNT/basalt fiber fabrics and amine-based epoxy as the base material prepared at different heat treatment temperatures was compared and evaluated according to ASTM D3039. We have observed that stable CNT are manufactured at temperatures above 600°C, while carbon nanofibers (CNF) are fabricated at temperatures above 400°C. The sizing material present on the surface of the basalt fiber was a hindrance to CNT growth.

Keywords: Carbon nanotube, Carbon nanofiber, Measuring parameters, Fiber-reinforced composite, Co-immersion method

† Corresponding author: Dong-Jun Kwon (djk8778@gnu.ac.kr)
Mantae Kim (ginggiscan@kicet.re.kr)

1. 서론

섬유강화 복합재료는 다양한 분야에 적용되고 있으며, 특히 탄소중립을 중요시여기는 현재의 상황에 구조재료의 경량성 강화를 위한 목적으로 금속재를 대체하는 분야에 적용하기 위해 많은 연구중에 있다[1-3]. 섬유강화 복합재료에 다양한 기능성을 부여하기 위해 나노입자를 혼합하는 연구와 함께 천연소재를 활용한 소재를 이용하여 복합재료로 이용하는 연구가 대표적이다[4-6].

나노입자를 이용하는 섬유강화 복합재료 분야의 경우 나노입자가 가지고 있는 기능성, 특히 전기전도성 및 소수성 등의 기능을 섬유강화 복합재료에 적용시키는 것이 대표적이다[7,8]. 기능성 표면 및 기능성 계면을 섬유강화 복합재료에 나노입자를 이용하여 부여하는 형태의 연구가 일반적이다[9]. 특히 나노입자를 이용하여 섬유강화 복합재료의 계면강도 및 층간 전단강도를 높이는 용도로 이용되기도 한다[10]. 복합재료의 계면강도를 높이기 위한 많은 방법 중 mechanical interlocking의 정도를 높이기 위한 방법으로 나노입자를 이용하는 경우가 많으며, 이런 경우 탄소계 나노섬유 형태의 형상비를 가지는 나노입자 또는 판상 형태의 graphene 등의 입자 활용이 발표되었다[11-13].

나노입자를 섬유 표면에 형성시키기 위해 전기영동 증착법, CVD (Chemical Vapor Deposition)와 같은 방법을 이용하거나 silane 기능기를 나노입자에 형성시켜 표면처리에 대한 연구가 발표된 바 있다[14-16]. 가장 쉽게는 강화재로 사용될 섬유를 나노입자가 분산된 용액에 딥코팅하거나 나노입자가 분산된 용액을 스프레이 코팅하는 방법 등이 이용된다[17,18]. 가장 많이 연구된 사례는 나노입자를 섬유 표면에 코팅시키는 방법이지만, 근래에는 CVD와 같은 증착 방법을 이용하여 섬유 표면에 나노입자를 성장시키는 연구가 발표되고 있는 중이다[19]. CVD 기법의 경우 촉매를 이용하여 나노입자의 성장을 조절할 수 있으며, 저온 환경하에서 나노입자 합성을 유도하기 위해 촉매의 최적화가 CVD 공정 변수 조절과 함께 중요 변수로 사용된다[20,21].

두 번째 중요 연구 분야는 천연소재를 이용하여 강화재 또는 기지재료 이용하는 섬유강화 복합재료 분야이다[22, 23]. 기지재료에 대한 천연소재 적용은 biobased 기반의 재료를 이용하여 에폭시의 구조를 변화시켜 복합재료로 이용하는 경우나 isosorbide와 같은 천연소재 기반의 단분자를 고분자화시켜 섬유강화 복합재료에 응용하는 연구가 대표적이다[24-26]. 강화재의 경우 천연섬유를 이용하여 바이오섬유강화 복합재료, green composites, biocomposite와 같은 이름으로 불리는 소재 개발이 대표적이다. 하지만 biobased 기지재료의 경우 기존의 재료에 비해 강도가 낮은 편이며, 이를 개선하기 위한 추가적인 연구가 많이 필요한 상황이다[27-29]. 강화재로 이용되는 천연섬유의 경우 섬

유의 균질성과 수분에 취약한 점 등이 문제로 거론되고 있다. 많은 분야에서 나노셀룰로오스에 대한 연구를 발표하고 있는데, 나노셀룰로오스의 경우 높은 친수성으로 인해 응집 및 분산의 문제 있어 이를 개선하기 위한 연구가 많이 진행되고 있다[30,31]. 더욱이 나노셀룰로오스의 경우 폴리프로필렌과 같이 압·사출용 입자강화 복합재료 분야에서 적용을 기대하고 있는데, 연속섬유강화 복합재료에 대해서는 적용성에 대한 연구가 더 많이 발표되어야 하는 상황이다[32].

따라서 기존의 섬유강화 복합재료 조성의 강도를 구현할 수 있고, 강화재의 균질성을 잡을 수 있는 조건이 바잘트 섬유이다[33]. 바잘트 섬유의 경우 현무암을 1500°C 조건에서 용융시킨 뒤 방사과정을 통해 섬유로 제조하는 공정을 가지고 있고, 국내에서도 전문성을 가지고 있는 연구기관과 기업이 존재한다[34]. 바잘트 섬유는 유리섬유와 유사한 특성을 가지고 있으며, 밀도가 유리섬유보다 소폭 높은 점을 제외하고는 복합재료를 이루는 기계적특성이 높아 활용성이 높다고 설명할 수 있다[35].

본 연구에서는 나노입자를 이용하여 기능성 바잘트 섬유를 제조하는 공정에 대해 조사하였다. 일반적으로 CNT의 경우 700°C 조건에서 성장이 되는 것으로 알려졌으나, Co-Cu 금속 촉매를 공침법으로 제조하고 그에 따른 저온에서도 탄소계 나노튜브가 형성되는 조건을 조사하였다. 열처리 온도에 따라 CNT (Carbon Nanotube)를 현무암 섬유 표면에 형성되는 정도를 확인하였으며, 열처리 온도가 CNT 형상 및 성장성에 미치는 영향을 평가하였다. 바잘트 섬유의 표면에 존재하는 사이징제(Sizing) 유무에 따라 CNT 성장의 변화를 관찰하였고, 궁극적으로 CNT가 바잘트 섬유 표면에 안정적으로 성장되는 조건을 확인하였으며, 그에 따른 섬유강화 복합재료로의 응용 가능성을 조사하였다.

2. 실험

2.1. 재료 및 시편

본 연구에서 사용한 바잘트 섬유(chinagbf社)는 평직(plain fabric, 200g/m²)을 활용하였다. 사이징제가 코팅된 바잘트 섬유와 아세톤으로 사이징제를 세척한 바잘트 섬유 직물을 사용하였다. 일반적으로 섬유를 직조하기 위해서는 섬유 표면에 거칠기나 이물질에 대한 보호를 위해 사이징제 섬유 표면에 코팅한다. 복합재 제조 시 사이징제의 유무가 매트릭스와 섬유상 계면에 영향을 주기 때문에 제거를 위해 아세톤과 섬유 직물을 초음파 세척기에 넣고 30분간 60% amplitude 조건으로 30°C 환경에서 처리하여 확보하였다.

섬유강화 복합재료를 제조하기 위해 아민계 에폭시 시스템(㈜국도화학, 한국)을 기지재료로 사용하였고, 섬유의

함유율이 70 wt%가 되는 시편을 RTM 기법으로 제조하여 오토클레이브로 경화하여 인장실험에 사용하였다. 오토클레이브 경화 조건은 180°C 조건에서 1시간 조건으로 성형하여 시편을 위한 평판시트를 제조하였다. 시편가공을 위해 워터젯을 이용하였으며 ASTM D3039 규격에 따라 폭 15 mm, 길이 250 mm, 두께 1 mm 시편을 확보하였다.

2.2. 공침법을 통해 제조한 Co-Cu 금속 촉매

기존의 CVD 합성온도보다 낮은 합성온도에서 탄소나노튜브(CNT)를 합성하기 위해 다음과 같이 저온형 촉매를 이용하였다. 촉매는 코발트 화합물(Co(NO₃)₃·9H₂O, 97%), 질산구리(Cu(NO₃)₃·9H₂O, 99%)를 촉매 전구체로 사용하였다. 촉매 전구체는 코발트 화합물과 구리 화합물을 3:1 부피 혼합비로 공침법으로 제조하였다. 공침법은 일반적으로 서로 다른 이온들의 수용액 하에서 침전시키는 방법으로 촉매 제조 공법으로 활용된다. 촉진제로 몰리브덴산 암모늄((NH₄)₆Mo₇O₂₄, 98%) 및 탄산 암모늄((NH₄)₂CO₃, 30%)를 용매에 혼합하여 사용하였다. 혼합된 촉진제를 용매에 용해되어 있는 촉매 전구체와 혼합하였다. Fig. 1과 같이 사용한 재료를 나열할 수 있다. 교반기 500 rpm에서 30분 동안 교반하여 촉매 전구체와 촉진제를 혼합하여 Gel화시키고 섬유상에 골고루 분포시켜 약 80°C, 1시간 동안 건조시켰다.

2.3. CNT가 성장된 바잘트 섬유 제조

CNT가 성장된 바잘트 섬유를 제조하기 위해 Co-Cu 금속 촉매와 촉진제가 혼합된 용액을 100 cp 점도가 되도록 증류수에 희석하여 30 cm 분사거리에 공압으로 바잘트 섬유에 분사하여 바잘트 섬유 표면에 CNT 성장을 위한 재료를 고정시켰다. 스프레이 코팅 후 80°C 오븐에 바잘트 섬유를 하루 건조시킨 뒤 300°C 1시간 예비 열처리 단계를 가진 뒤, 열처리 변수 350°C, 400°C, 450°C, 600°C에 따라 고온 전기로에 30분간 열처리 과정을 가졌다. 성장된 CNT의 형상을 관찰하기 위해 TEM (Transmission Electron

Microscope)과 SEM (Scanning electron microscopy)을 사용하였다. TEM을 이용하여 열처리 조건에 따라 변화된 나노튜브 또는 나노섬유의 형태를 평가하였으며, SEM을 이용하여 형상의 변화를 관찰하였다.

열처리 조건에 따라 달라진 바잘트 섬유직물을 이용하여 제조한 섬유강화 복합재료를 ASTM D3039 규격에 맞춰 인장특성을 조사하였다. 5개의 시편을 기준으로 변수에 따른 평균값과 편차를 정리하였다[36].

3. 결과 및 토의

3.1. 열처리 온도에 따른 CNT가 성장된 바잘트 섬유의 표면변화

Fig. 2와 같이 열처리를 끝내고 나온 시편의 상태를 나타낸다. 섬유 직물의 형상을 유지하고 있는 상태가 열처리 온도 450°C까지이며 600°C로 열처리할 경우 섬유가 열에 의해 손상받아 파우더로 형성되는 결과를 Fig. 2e로 확인할 수 있었다. Fig. 2a는 순수 현무암 직물이며, Fig. 2b와 같이 350°C 열처리 조건에 의해 크게 직물 표면의 변화가 발생됨을 확인했다. 색상에서도 확인할 수 있듯이, 구리 촉매로 인한 색상변화일 뿐 CNT가 형성되지는 못하였다. Fig. 2c와 같이 직물의 색상이 검은색으로 변화되는 최소한의 열처리 최저 온도가 400°C임을 확인하였다.

Fig. 3은 FE-SEM을 통해 열처리 온도에 따른 바잘트 섬유의 표면변화를 관찰한 결과이다. Fig. 3a와 같이 촉매가 코팅된 바잘트 섬유의 표면에는 수십 나노미터 수준의 촉매가 고정되어 있는 상태를 확인할 수 있었다. Fig. 3b의 경우 400°C 열처리 조건에 따라 촉매가 섬유화가 이루어진 상태를 확인할 수 있었고, Fig. 3c와 같이 450°C부터는 섬유의 형상이 명확하게 이루어졌다. 450°C 조건에서 성장시킨 CNT의 경우 CNT의 굵기가 크게 형성되었다. 이는 CNT가 성장되는 데 필요한 열에너지가 부족하였기 때문에 발생한 문제로 판단된다. Fig. 3d의 경우 600°C 열처



Figure 1. Catalysts and promoters used to grow CNT.

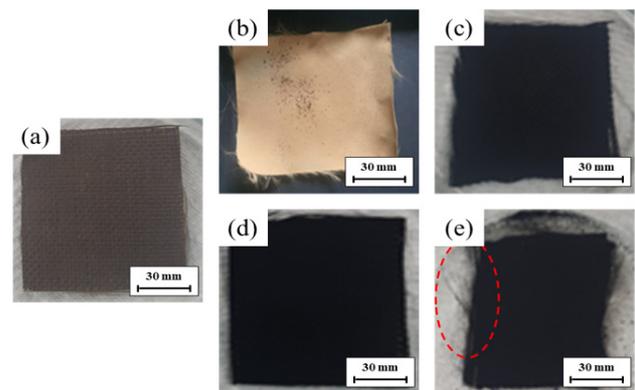


Figure 2. Morphology of basalt fibers as a function of thermal treatment temperature: (a) neat basalt fibers; (b) basalt fibers thermal treated at 350°C; (c) 400°C; (d) 450°C; (e) 600°C.

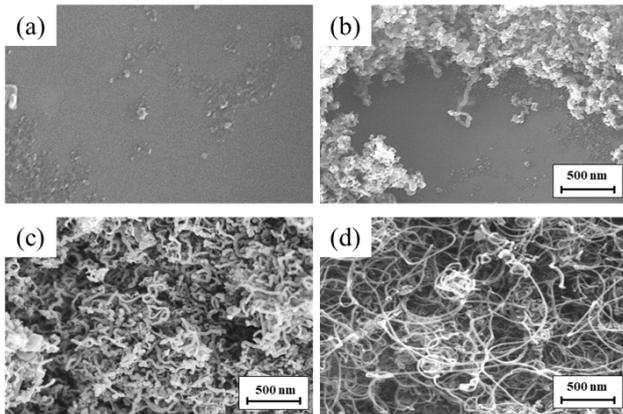


Figure 3. FE-SEM of CNT on basalt fibers as a function of thermal treatment temperature: (a) catalyst-coated basalt fibers; (b) basalt fibers thermal treated at 400°C; (c) 450°C; (d) 600°C.

리 조건일 경우 CNT의 길이가 길어져 형상비가 증가되는 결과를 확인할 수 있었고, CNT의 형상이 길게 형성됨을 확인하였다. 이는 열에너지를 전달받아 CNT의 조직 성장이 가능하였다.

Fig. 4와 같이 TEM으로 성장된 CNT의 조직을 관찰할 수 있었다. Fig. 4a의 경우 400°C 열처리 조건에서 CNT의 형태를 확보하였지만 10 nm 이상의 두께를 가지는 CNT가 형성됨을 확인했다. Fig. 4b의 경우 섬유의 직경이 감소와 두께의 감소가 관찰되었다. Fig. 4c의 경우 600°C 열처리에 의해 명확한 튜브의 형태를 가지는 나노입자가 형성됨을 확인하였고, CNT의 외벽이 5 nm 수준으로 밀집된 탄소구조를 이루고 있음을 확인하였다. 또한 CNT의 길이와 형상이 600°C 열처리에 의해 급격하게 증가됨을 FE-SEM으로 확인하였듯, TEM의 결과에서 600°C 열처리 조건에 의해 조직의 방향성이 형성되었기 때문에 급격한 길이의 성장과 배열성을 가지는 CNT가 확보됨을 관찰하였다.

Fig. 5는 FE-SEM과 TEM을 통해 열처리 온도 조건에 따른 CNT의 직경을 정리한 결과이다. 열처리 온도에 따라 직경의 변화가 크게 나타났으며, 400°C 이상부터는 CNT가 바잘트 섬유 위에 형성되는 결과를 확인할 수 있었고, 직경은 일반적으로 42 nm급이었다. 열처리 온도가 높아짐에 따라 CNT 성장과 조직 방향성이 구축되었고, CNT 외벽이 조밀해짐에 따른 직경 감소가 관찰되었다. 특히 600°C 이상부터는 20 nm급 CNT가 형성되는데 열처리 조건에 따라 선택적으로 CNT의 구조와 조직을 조절할 수 있음을 확인하였다.

Fig. 6은 열처리 온도에 따라 CNT 성장 정도의 차이가 복합재료에 미치는 영향을 확인하기 위해 평가한 섬유강화 복합재료의 인장강도 비교 결과이다. 순수 바잘트 섬유직물을 이용하여 복합재료를 제조할 경우 결과와 같이 400

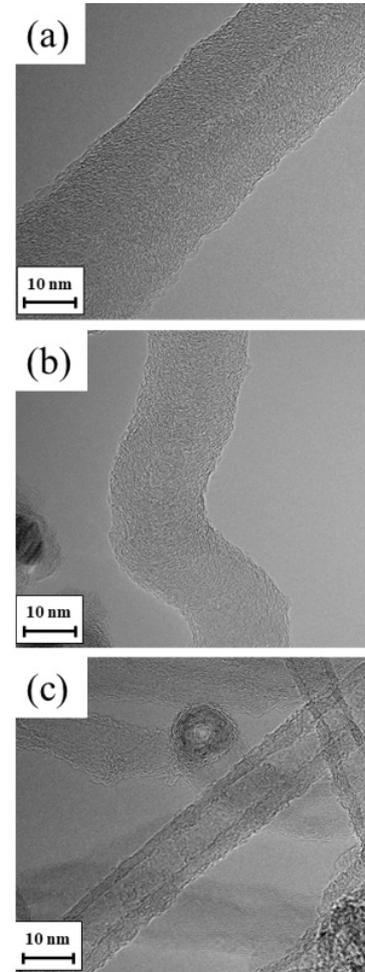


Figure 4. TEM of CNT on basalt fibers as a function of thermal treatment temperature: (a) basalt fibers thermal treated at 400°C; (b) 450°C; and (c) 600°C.

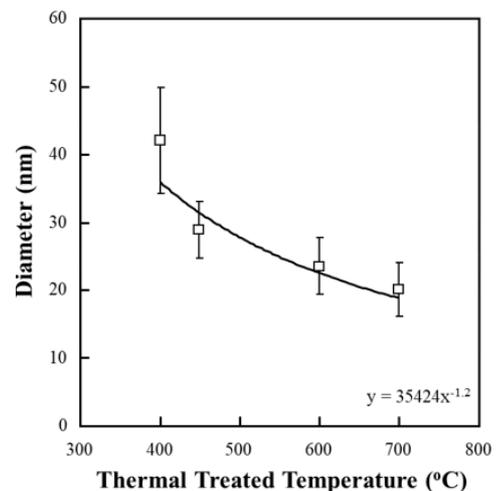


Figure 5. Diameter of CNT with the thermal treated temperature.

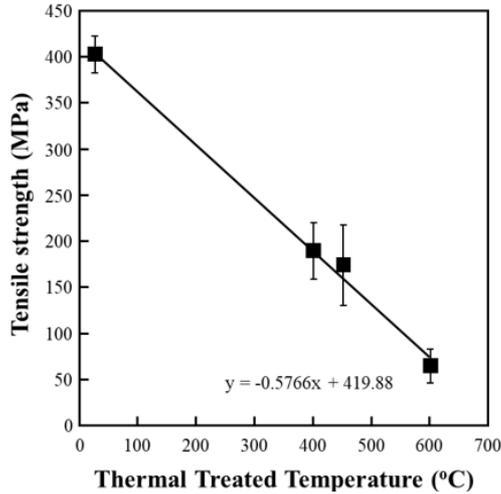


Figure 6. Tensile strength of CNT grown basalt fiber reinforced epoxy composites with the thermal treated temperature.

MPa 수준의 인장강도를 나타내지만, 열처리를 통해 CNT를 성장시킨 바잘트 섬유를 이용한 경우 인장강도가 급격하게 저하된 결과를 나타내었다. 이는 CNT 성장을 위해 전달한 열처리 온도가 바잘트 섬유에 영향을 미쳐 손상을 받았기 때문이다. 일반적으로 바잘트 섬유는 380°C에서 450°C 부근에서 급격한 섬유 손상이 발생된다[37-39]. CNT를 성장시킨 바잘트 섬유는 복합재료의 강도 향상에는 부족한 결과를 나타내었다. CNT를 이용한 기계적 연동효과보다 섬유의 손상이 문제가 될 수 있음을 확인하였다. CNT 성장 열처리 온도를 300°C 수준으로 낮출 수 있다면 효과적인 복합재료 강화재로 활용할 수 있음을 확인하였다.

3.2. 섬유 표면 차이에 따른 CNT 성장 변화

바잘트 섬유 표면에 형성된 사이징제가 CNT 성장에 미치는 영향을 열처리 온도를 600°C로 하여 Fig. 7의 결과를 확보하였다. Fig. 7a, c의 경우 사이징제를 제거한 바잘트 섬유를 이용하여 확인한 CNT 성장의 상태이다. 균질한 CNT 성장 형태를 나타내었고, 응집되거나 촉매의 상태만 존재하는 경우가 적었다. Fig. 7b, d와 같이 사이징제가 존재하는 상태로 CNT 성장할 경우 CNT가 성장하는 단계에서 조직의 성장 직진성이 부족하였고, 섬유 표면에 불균일한 CNT의 성장이 관찰되었고, CNT 간의 응집이 일어나는 경우가 쉽게 관찰되었다. 이는 사이징제에 의해 발생한 영향이라고 설명할 수 있으며, 사이징제가 보유하고 있는 작용기 그룹이 CNT 성장에 영향을 미침을 확인하였다.

4. 결론

CNT가 성장된 바잘트 섬유 제조에 대해 확인하였다. CNT 성장을 위하여 저온 열처리 기법을 이용하였으며,

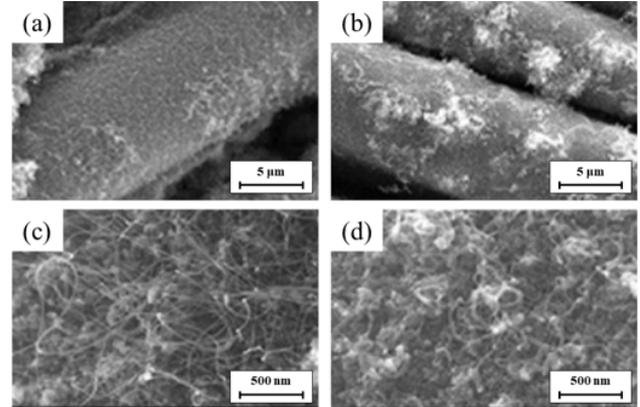


Figure 7. FE-SEM of CNT on basalt fibers as a thermal treatment at 600°C: (a), (c) CNT grown basalt fibers without silane; (b), (d) with silane.

400°C 열처리 조건부터 CNT가 성장됨을 확인하였다. 하지만 CNT의 길이와 튜브 형태를 균질하게 이루게 하기 위해서는 600°C 이상이 되어야 함을 FE-SEM과 TEM을 통해 확인하였다. 또한 균질한 CNT 성장을 위해서는 바잘트 섬유의 표면에 사이징제를 제거하여야 효과적임을 관찰하였다. 이 결과를 바탕으로 CNT가 성장된 바잘트 섬유를 효과적으로 제조하기 위해 더 낮은 열처리 온도와 사이징제 유무에 따라 CNT의 응집성이나 균일성에 영향을 미치는 중요한 인자임을 조사하였다.

Acknowledgments

본 연구는 세라믹기반기술개발사업 (과제번호 KPP22003-0-02)의 재원으로 진행된 결과이며, 저자 권동준은 2024년도 경상국립대학교 발전기금재단 재원으로 수행하였습니다. 모든 지원에 감사합니다.

References

1. T.M. Hong, J.E. Lee, Y.K. Hong, J.S. Lee, D.H. Cho, S.G. Lee, *J. Adhes. Interface*, **14**, 117-120 (2013).
2. K. Kim, and D. Cho, *J. Adhes. Interface*, **18**, 118-126 (2017).
3. J.-D. Lee, Y.-H. Jin, M.-S. Kim, H.-S. Son, and D.-J. Kwon, *J. Adhes. Interface*, **22**, 85-90 (2021).
4. S.-J. Kim, L.-J. Baek, B. Koo, J. Choi, J. Cheon, and J.-H. Chun, *J. Adhes. Interface*, **24**, 26-35 (2023).
5. J. Lee, and H. Kim, *J. Adhes. Interface*, **23**, 70-74 (2022).
6. J.-H. Kim, P.-S. Shin, D.-J. Kwon, and J.-M. Park, *Compos. Res.*, **33**, 365-370 (2020).

7. D.-J. Kwon, Z.-J. Wang, J.-Y. Choi, P.-S. Shin, and J.-M. Park, *Compos. Res.*, **27**, 219-224 (2014).
8. Z.-J. Wang, D.-J. Kwon, K. Lawrence DeVries, and J.-M. Park, *Exp. Therm. Fluid Sci.*, **60**, 132-137 (2015).
9. K. V. Balaji, K. Shirvanimoghaddam, and M. Naebe, *Compos. Pt. B-Eng.*, **268**, 111070 (2024).
10. D.-J. Kwon, P.-S. Shin, J.-H. Kim, Y.-M. Baek, H.-S. Park, K. L. DeVries, and J.-M. Park, *Compos. Pt. B-Eng.*, **130**, 46-53 (2017).
11. D.-J. Kwon, J.-H. Kim, and J.-M. Park, *J. Adhes. Interface*, **23**, 87-93 (2022).
12. Z.-J. Wang, D.-J. Kwon, G.-Y. Gu, H.-S. Kim, D.-S. Kim, C.-S. Lee, K. L. DeVries, and J.-M. Park, *Compos. Sci. Technol.*, **81**, 69-75 (2013).
13. J.-H. Kim, D.-J. Kwon, S. Yu, C.-S. Lim, and B.-K. Seo, *Mater. Today Commun.*, **37**, 107553 (2023).
14. G. Mittal, and K. Y. Rhee, *Compos. - A: Appl. Sci. Manuf.*, **115**, 8-21 (2018).
15. G. Mittal, K. Nesovic, and K.Y. Rhee, *Compos. Pt. B-Eng.*, **178**, 107493 (2019).
16. B. Hao, T. Förster, E. Mäder, and P.-C. Ma, *Compos. - A: Appl. Sci. Manuf.*, **101**, 123-128 (2017).
17. J.-H. Kim, D.-J. Kwon, and J.-M. Park, *J. Adhes. Interface*, **22**, 16-21 (2021).
18. S.H. Hwang, H.W. Kim, J. Kim, *J. Adhes. Interface*, **21**, 143-155 (2020).
19. M. Huang, Y. Ma, J. Yang, L. Xu, H. Yang, M. Wang, X. Ma, X. Xia, J. Yang, D. Wang, and C. Peng, *Appl. Surf. Sci.*, **645**, 158834 (2024).
20. R. Garg, K. Kaur, and U. K. Gautam, *Int. J. Hydrogen Energy*, **61**, 914-921(2024).
21. M. Lilli, L. Acauan, C. Scheffler, J. Tirillò, R. Guzmán de Villoria, B. L. Wardle, and F. Sarasini, *Compos. Pt. B-Eng.*, **262**, 118026(2023).
22. J.-H. Lee, J.-H. Byun, B.-S. Kim, J.-M. Park, and B.-S. Hwang, *Compos. Res.*, **20**, 23-31 (2007).
23. M. Godoy, and J. Suhr, *Compos. Res.*, **35**, 419-424 (2022).
24. M. Ge, J.-T. Miao, G. Liang, and A. Gu, *Chem. Eng. J.*, **482**, 148993 (2024).
25. S. Zaidi, S. Thakur, D. Sanchez-Rodriguez, R. Verdejo, J. Farjas, and J. Costa, *Polym. Degrad. Stab.*, **223**, 110743 (2024).
26. J. Peng, C. Zhou, B. Chen, H. Zhang, X. Pan, W. Xiong, X. Luo, and Y. Liu, *Ind. Crop. Prod.*, **209**, 117958 (2024).
27. D.J. Kwon, P.S. Shin, J.Y. Choi, S.O. Moon, S.O., and J.M. Park, *J. Adhes. interface*, **16**, 69-75 (2015).
28. S. Eyvazinejad Firouzsalar, D. Dizhur, K. Jayaraman, and J. Ingham, *Compos. Pt. B-Eng.*, **279**, 111426 (2024).
29. U.S. Pawar, S.S. Chavan, and D.D. Mohite, *Discov. Sustain.*, **5**, 1-10 (2024).
30. J. S. George, P. Vijayan P, H. Vahabi, H. J. Maria, C.S. Anju, and S. Thomas, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng.*, **694**, 134082 (2024).
31. Y.B. Cho, and D. Cho, *J. Adhes. interface*, **17**, 96-103 (2016).
32. S. Kang, and B. Kang, *J. Adhes. Interface*, **24**(1), 1-8 (2023).
33. D.J. Kwon, and H.S. Seo, *Compos. Res.*, **34**, 57-62 (2021).
34. S. Y. Mun, S. Y. Lee, and H. M. Lim, *Compos. Res.*, **32**, 368-374 (2019).
35. H.J. Park, S.M. Park, J.W. Lee, G.C. Roh, and J.K. Kim, *Compos. Res.*, **23**, 43-49 (2010).
36. S.-S. Chae, G.-E. Lee, H. Ahn, J.-H. Choi, and J.-H. Kweon, *Compos. Res.*, **31**, 1-7 (2018).
37. M. Iorio, M. L. Santarelli, G. González-Gaitano, and J. González-Benito, *Appl. Surf. Sci.*, **427**, 1248-1256, (2018).
38. H. Kim, *Fiber. Polym.*, **13**, 762-768, (2012).
39. D. Matykiewicz, M. Barczewski, D. Knapski, and K. Skórczewska, *Compos. Pt. B-Eng.*, **125**, 157-164, (2017).