



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

2018년 2월
석사학위 논문

화학적 결함이 제거된 그래핀을 이용한 복합체 개발 및 특성

조선대학교 대학원

탄소소재학과

김 경 민

화학적 결함이 제거된 그래핀을 이용한 복합체 개발 및 특성

Development and properties of a chemical defect-healing
graphene composites.

2018년 2월 23일

조선대학교 대학원

탄소소재학과

김 경 민

화학적 결함이 제거된 그래핀을 이용한 복합체 개발 및 특성

지도교수 이 재 관

이 논문을 이학 석사학위신청 논문으로 제출함

2017년 10월

조선대학교 대학원

탄소소재학과

김 경 민

김경민의 석사학위논문을 인준함

위원장 조선대학교 교수 김 호 중 (인)

위 원 조선대학교 교수 이 재 관 (인)

위 원 KIST 선임연구원 유 남 호 (인)

2017년 11월

조선대학교 대학원

목 차

I. 서론	3
1.1 연구 배경	3
1.2 연구 목표 및 내용	5
II. 결합 치유 및 기능화 된 그래핀 옥사이드폴리 이미드 복합재 제조 및 분석	7
2.1 연구 배경 및 목표	7
2.2 실험 방법	8
2.2.1 기기 및 시약	8
2.2.2 결합 치유 및 기능화 된 그래핀 옥사이드합성 · 11	
2.2.2.1 그래핀 옥사이드의 합성	11
2.2.2.2 그래핀 옥사이드의 기능화 및 결합 치유	11
2.2.3 결합 치유 및 기능화 된 그래핀 옥사이드가 첨가 된 폴리이미드 복합재의 제조	14
2.3 실험 결과 및 고찰	16
2.3.1 그래핀 옥사이드 및 결합 치유된 기능화 그래핀 옥사이드의 분석	16
2.3.2 결합 치유 및 기능화 된 그래핀 옥사이드가 첨가 된 폴리이미드 복합재의 분석	30

Ⅲ. 결론	40
List of publications	41
감사의 글	42
참고문헌	43

ABSTRACT

Development and properties of a chemical defect-healing graphene composites

Kyeongmin Kim

Advisor : Prof. Jaekwan Lee, Ph.D.

Department of Carbon materials

Graduate School of Chosun University

Aromatic poly-imide (PI) is attractive materials with a wide range of applications in flexible display, aerospace, composite materials, automobile, fiber, because of its excellent thermal and chemical stability.

In this work, we report an effective method for fabricating graphene-based multifunctional PI nano composites via *in situ* polymerization, by the chemical defect-healing of pyridine functionalized reduced graphene oxide (H-Py-RGO). H-Py-RGO was successfully obtained through intramolecular cross-dehydrogenative coupling (ICDC). The thermal stability, mechanical properties and electrical conductivity of the PI/H-Py-RGO nanocomposites were significantly improved compared with those of pristine PI film due to the restoration of the defect sites on the graphene surface, and the resulting high compatibility between the H-Py-RGO and the PI matrix. The modulus and tensile strength of the PI/H-Py-RGO nanocomposites with 1 wt% of added H-Py-RGO were significantly inncreased by about 598% (883.5 MPa) and 535% (39.4 GPa) compared to pristine PI film, respectively. Furthermore, H-Py-RGO 5 wt% loading samples resulted in a 91% reduction in the coefficient of thermal expansion (CTE) of the PI/H-Py-RGO nanocomposite.

Keywords: polyimide, nanocomposite, graphene oxide, defect healing graphene, mechanical properties, thermal properties, graphene filler.

I. 서론

1.1 연구 배경

최근 빠르게 발전하는 첨단 기술 및 산업 분야에 따라 경량화, 소량화, 고성능화, 고내구성 갖춘 제품이 요구되고 있다. 이러한 수요에 따라 기존의 소재들의 한계를 극복하기 위해 양한 신소재들에 대한 연구가 활발히 진행되고 있는 추세이다. 고분자 나노복합재료는 새로운 물질 뿐만 아니라 기존의 소재들을 활용하여 새로운 특성을 나타내는 신소재로 만들 수 있기 때문에 고강도, 고성능 소재를 개발하고자 하는 시점에서 한 가지 대안이 될 수 있다.

복합재료란 서로 다른 두가지의 물질을 섞어서 기존 재료의 특성을 향상 시키거나 단점을 최소화, 보완 시키는 것을 말하며 위와 같은 복합재료들은 기본적으로 주 성질을 나타내는 매트릭스(matrix)와 특성 향상 및 단점을 보완하기 위해 충전시키는 강화재(reinforced material)로 이루어져 있다. 복합재료는 크게 매트릭스 구성재료로 나눈 플라스틱계, 금속계, 무기계, 고무계 등으로 구분되어질 수 있으며, 강화재의 구조에 따라서도 입자강화 복합재료(particulate composite), 섬유강화 복합재료(fibrous composite)으로 나뉠 수 있다. 이 중 섬유 강화 복합재료는 가장 많이 쓰이며 그 종류에는 섬유강화 플라스틱(Fiber reinforced plastic: FRP), 섬유 강화 금속(Fiber reinforced metal: FRM), 섬유 강화 콘크리트(fiber reinforced concrete: FRC), 섬유 강화 고무(fiber reinforced rubber: FRR) 등으로 불린다.^[1-2] 또한, 강화재는 강화하고자하는 목적과 성질에 따라 사용되는 종류가 달라지는데 유리섬유, 탄소섬유, 세라믹섬유, 아라미드섬유 등과 같은 가느다란 섬유종류가 있으며 이 밖에 금속 및 플라스틱 등의 다양한 소재들이 강화재로 사용될 수 있다.

위와 같은 복합재료 중 플라스틱계열 매트릭스로 널리 사용되는 폴리이미드(polyimide: PI)는 방향족 주쇄로 이루어진 구조이며, 이로 인해 우수한 내열성, 기계적 특성, 화학적 내구성 및 치수안정성을 가지고 있다. 또한 폴리이미드 중

합시 전구체로서 폴리아믹산(poly amic acid: PAA)을 제조시 유기용매에 용해가 능하다는 특징에서 가공이 매우 쉽다. 이와 같은 특성들로 인하여 광전자 공학, 복합재료, 접착제, 코팅, 우주 항공, 자동차, 섬유, 디스플레이 등 다양한 분야에 걸쳐서 사용 할 수 있는 플라스틱 수지이다.^[3-7] 하지만 위와 같은 많은 이점에도 불구하고 폴리아미드는 그 자체만으로는 한계가 있다. 예로 들어 우주 항공 산업 과 같은 극한의 조건에서 필요한 기계적, 전기적, 열적 특성은 순수한 폴리아미 드를 소재로 사용하기에는 충분하지가 않다. 이에 따라, 최근에는 유리 섬유, 금속, 탄소소재 등 다양한 강화재를 폴리아미드 매트릭스에 충전시켜 절연체인 폴 리아미드를 전도성 복합재료 제조하거나, 기계적 강도를 월등하게 높이는 등 다 양한 특성을 향상시키고자 하는 연구가 활발하게 진행되고 있는 추세이다. ^[8-12] 따라서 충전되는 강화재가 폴리아미드 매트릭스 속에서 균일하게 분산될 수 있 는가에 대한 연구와 매트릭스와 강화재가 강한 상호작용을 하여 물성을 증가시 키는데 필요한 조건에 대한 다양한 관점에서의 연구가 필요하다.

1.2 연구 목표 및 내용

나노복합재료란 기본적으로 100nm 크기 이하의 나노물질 두 가지 이상을 조합하여 기존 재료가 갖는 특성을 향상시키고, 단점을 보완하여 다기능, 고성능의 소재를 제조하는 신소재이며, 주로 콜로이드, 공중합체, 젤 등으로 이루어져있다. 이러한 나노복합재료는 일반적으로 매트릭스(matrix)와 강화재(reinforced material)로 구성되어 있으며 제조하고자 하는 목적에 따라 매트릭스와 강화재가 선택되어 제조된다. 나노미터 크기의 강화재를 사용하여 복합재료를 제조하면 마이크로 크기의 강화재가 들어간 복합재료보다 더 적은 양으로도 우수한 특성 향상을 보인다.

최근에는 고분자 매트릭스에 강화재로서 탄소소재인 그래핀(graphene), 탄소나노튜브(carbon nanotube: CNT) 등을 사용하고자 하는 연구가 활발하게 진행되고 있다.^[8-12] 나노탄소소재를 강화재로 사용 시 탄소소재가 같은 특성과 매트릭스와의 넓은 비표면적 상호작용으로 인하여 나노복합재료의 전기 전도성, 열 전도성, 내열성, 내화학성, 기계적 강도 등을 크게 증가 시킬 수 있다.^[13-16] 그 중에서도 그래핀은 육각형 고리 모양의 탄소원자들이 2차원 평면구조로 배열되어있어 넓은 표면적을 가지고 탄소 원자들의 sp^2 결합구조로 인하여 이론적으로 매우 높은 전기전도도, 열전도도, 유연성, 투명함, 강한 기계적강도 등 강화재로서 많은 장점을 갖는다.^[17-21] 하지만 위와 같이 충전제로서 많은 장점에도 불구하고 그래핀은 각 층간 강한 반데르발스힘(Van der Waals force)과 안정된 구조 때문에 매트릭스 및 용매에서의 분산성이 떨어져 복합재료 제조 시 균일하게 제조하기가 어려워 훌륭한 물성에도 불구하고 산업에 적용함에 있어서 한계점이 있었다.^[22-24] 이에 따라 그래핀에 분산성을 향상시키고 보다 더 나은 그래핀을 제조하기 위한 연구가 활발하게 진행되고 있다. 그래핀을 제조하는 방법에는 대표적으로 화학기상 증착법(chemical vapor deposition: CVD), 기계적 박리법(mechanical cleavage), 에피텍셜 성장법(epitaxial growth), 화학적 박리법(chemical exfoliation) 등이 있다.^[25-28] 이들 중 화학적 박리법은 비교적 저가의 흑연(graphite)을 가지고 산화 및 환원 단계를 걸쳐서 유기용매에서 처리가

가능하고 대량으로 생산할 수 있다는 장점 때문에 복합재료분야에서 사용하기에 적합하다. 하지만 흑연에 산 처리를 통해 제조되는 그래핀옥사이드(graphene oxide: GO)는 산처리 과정 중 표면에 수산기(hydroxyl), 에폭시(epoxy), 카르보닐(carbonyl), 카복실산(carboxylic acid)와 같은 다양한 산소를 포함한 기능기들이 그래핀 표면에 공유결합을 이루면서 탄소원자들의 sp^2 결합구조에서 sp^3 결합으로 변형되어 그래핀 표면에 결합의 원인이 되어 결과적으로 이는 그래핀 자체의 물성을 현저하게 감소시키는 요인이 된다. 이에 따라 그래핀시트의 내부 결합을 복원하여 그래핀의 물성을 증가시키고자 하는 연구가 활발하게 진행되고 있다.^[29-32] 따라서 본 연구에서는 화학적 박리법을 통해 제조된 그래핀 옥사이드의 결합을 최소화하고 유기용매 및 매트릭스에서 분산성을 향상시키고자 기능화를 시켜 매트릭스와 상호작용을 향상시키고 이를 통하여 복합재료의 특성을 향상시키고자 한다.

II. 결합 치유 및 기능화 된 그래핀 옥사이드폴리이미드 복합재 제조 및 분석

2.1 연구 배경 및 목표

고분자 복합재료 중에서도 특히 폴리이미드 (polyimide: PI)는 플라스틱 계열의 매트릭스 중 이미드 고리의 안정성 때문에 복합재 제조시 우수한 기계적, 열적 특성, 전기적 특성을 띄게 되어 이에 관련하여 많은 연구가 활발하게 진행 되고 있다.^[33-39] 폴리이미드 복합체에서 다양한 종류의 강화재들이 충전되는데, 그 중 그래핀을 충전 시키면 높은 기계적 강도와 전기적 특성을 부여할 수 있다. 특히 그래핀 옥사이드(graphene oxide: GO)는 흑연의 산화 반응을 통해 제조되는데, 대량 생산 및 용매에서 처리 가능하다는 점과 환원 반응을 통하여 환원된 그래핀 옥사이드(reduced graphene oxide: RGO) 되었을 때 그래핀과 유사한 성질을 띄기 때문에 복합재료 분야에서 매력적인 강화재이다.^{[33],[39]} 또한 유기용매내에서 화학적 반응을 통하여 다양한 기능기들을 표면에 붙여 기능화를 시킬 수 있기 때문에 선택된 매트릭스에 맞게 적합한 기능기를 붙여 강화재와 매트릭스의 분산성 및 상호작용을 더욱 효과적으로 높일 수가 있다.

본 연구에서는 폴리이미드/그래핀 복합재료의 전기적 및 기계적 강도를 높이기 위하여 화학적박리법을 통해 제조된 그래핀 옥사이드(GO)에 4-hydrazinopyridine을 환원 및 기능화를 시켜 폴리이미드와 수소결합을 유도하고 유기용매에서 효과적인 분산성을 띄고 분자간 탈수소 커플링 반응 (intermolecular cross-dehydrogenative coupling: ICDC)을 통하여 그래핀 내부 결합을 제거하여 그래핀 자체의 물성을 증가시켜 폴리이미드의 전기적 특성을 향상시키고, 기계적 강도를 높이고자 한다.

2.2 실험 방법

2.2.1 기기 및 시약

시약

각각 실험에 사용된 시약들의 구입처는 다음과 같다. 천연 흑연 (99.9995%)는 Alfar - Aesar (USA), 4-Chloropyridine은 TCI (Japan), 정제된 3,3'-dihydroxybenzidine (DHB)와 pyromelitic dianhydride (PMDA)는 각각 Wakayama Seika Kogyo (Japan), TCI (Japan)으로부터 구입하였다. N-methyl-2pyrrolidinone (NMP)는 Sigma Aldrich (USA)의 시약을 사용하였으며 나머지 실험에서 사용된 유기용매들은 Daejung (Korea)로부터 구입하였다. 실험에서 사용된 모든 시약들은 정제과정을 따로 걸치지 않았다.

X-선 광전자 분광 분석 (X-ray photoelectron spectroscopy: XPS)

X-선 광전자 분광 분석은 Thermo scientific (USA)사의 K-alpha로 측정을 진행하였으며, 파우더 상태로 측정을 진행하였다. 측정 원소는 탄소 (C), 질소 (N), 산소 (O)에 대하여 진행하였다.

Raman 분광 분석 (Raman spectroscopy)

라만 분광 분석은 Horiba (Japan)사의 LabRAM HR을 이용하여 측정을 진행하였다. 모든 샘플은 파우더 상태로 측정을 진행하였고, 유리판 위에 양면테이프를 붙여 그 위에 파우더 소량을 얇게 퍼준 후 질소가스로 불어줌으로써 제작하였다.

원자 현미경 분석 (Atomic force microscopy: AFM)

원자 현미경은 Park systems (Korea)사의 Park NX-10을 이용하여 측정을 진행하였다. Non-contact cantilever (PPP-NCHR 10M)을 사용하여 측정하였고, 샘플은 실리카 웨이퍼 위에 그래핀 옥사이드 분산용액을 스핀 코팅하여 제작하

였다.

투과 전자 현미경 분석 (Transmission electron microscope: TEM)

투과 전자 현미경은 FEI (USA)사의 Tecnai로 측정을 진행하였다. 샘플은 각각의 그래핀 옥사이드 및 환원 그래핀 옥사이드가 0.05g/ml로 분산된 용액을 그리드에 두 방울 정도 떨어뜨린 후 건조시키는 방법을 사용하여 제작하였다.

분체 저항 측정 (Powder resistivity measurement)

분체 저항 측정은 Hantech (Korea)사의 HPRM-A2를 이용하여 측정을 진행하였다. 각각의 샘플은 1.0 g을 사용하여 2000 kg의 Load까지 측정을 진행하였고, 100 kg 마다 측정값을 얻어내었다.

푸리에 변환 적외선 분광 분석 (Fourier transform-infrared: FT-IR)

적외선 분광 분석은 Thermo (USA)사의 Nicolet IS10을 이용하여 측정을 진행하였다. 필름상태의 샘플을 감쇠 전 반사 흡수 분광법(Attenuated total reflection: ATR) 모드에서 측정을 진행하였다.

주사 전자 현미경 분석 (Scanning electron microscopy: SEM)

주사 전자 현미경 분석은 FEI (USA)사의 Nova nano SEM을 사용하여 촬영되었다. 복합재의 단면을 관찰하기 위함으로써 액체질소에 복합재를 넣고 과단면을 촬영하였다.

만능 시험기 인장강도 분석 (Universal testing machine: UTM)

만능 시험기는 Instron (USA)사의 UTM 장비를 사용하여 측정되었다. 복합재 필름의 기계적 성질을 측정하기 위함으로써 샘플은 폭 0.5 cm, 길이 2.5 cm로 준비되었으며, 시험 속도는 분당 5 mm 속도로 측정되었다.

열 팽창 계수 측정 (Coefficient of thermal expansion: CTE)

복합재의 열 팽창 계수는 Netzsch (USA)사의 열 기계 분석기인 TMA 402 F3을 이용하여 측정을 진행하였고 Tension mode를 사용하였다. 샘플은 폭 0.5 cm, 길이 2.5 cm가 사용되었으며 인장력 0.05 N하에서 측정이 진행되었다. 승온은 질소 분위기 하에서 25 °C부터 300 °C로 구간을 분당 10°C로 이루어졌다.

열 중량 분석 (Thermogravimetric analysis: TGA)

열 중량 분석은 TA Instruments (USA)사의 Q20 Thermogravimetric analysis (TGA) 측정을 하였으며, 각각 약 10mg의 샘플을 사용하였다. 승온은 질소 분위기하에 5°C/min 조건으로 진행되었고, 측정 구간은 40°C부터 시작하여 900°C까지 측정을 하였다.

X-선 회절 분석 (X-ray diffraction: XRD)

X-선 회절 분석은 Rigaku (Japan)사의 SmartLab 장비를 이용하여 측정을 진행하였다. 모든 시료는 분말 시료를 사용하였으며 금속은 Cu K_α 사용 하였다. 2 Theta 범위는 5°부터 80° 구간에서 측정을 진행하였다.

2.2.2 결합 치유 및 기능화 된 그래핀 옥사이드 합성

2.2.2.1 그래핀 옥사이드의 합성

Brodie 방법을 통하여 산화 그래핀 옥사이드 (graphene oxide :GO)를 합성하기 위해 먼저 200 ml 플라스크에 흑연 (graphite) 5 g과 Sodium chlorate (NaClO_3)를 42.5 g을 넣고 교반 시켰다. 이후, Ice bath와 Dropping funnel을 설치하고, Fuming nitric acid (HNO_3) 45 ml를 매우 천천히 가해주며 0 °C에서 4시간 동안 교반 시켰다. HNO_3 의 첨가가 끝난 후 상온에서 24시간 동안 추가로 교반 시킨다. 이후, 25 ml의 HNO_3 를 Dropping funnel로 천천히 가해준 후 Oil bath에서 60 °C 온도로 24시간 동안 교반 시킨다. 반응이 끝난 후 GO의 색이 청록색으로 변한 것을 확인한 뒤, DI-water를 사용해 용액을 중화시키고 3M의 Hydrochloric acid (HCl)와 DI-water를 사용하여 세척하고 필터 한다. 이후 필터 된 물질을 50 °C에서 진공상태로 24시간 동안 건조시켜 GO를 얻게 되었다.^[40]

2.2.2.2 그래핀 옥사이드의 기능화 및 결합 치유

그래핀 옥사이드의 기능화를 시키기 위하여 4-hydrazinopyridine을 합성하는 것부터 진행되었다. 30.3g의 Hydrazine monohydrate에 4-chloropyridine hydrochloride 25 g을 넣고 Oil bath로 80 °C를 유지해주면서 24시간 동안 교반을 하였다. 그 후 반응이 종결시킨 후, Sodium hydroxide (NaOH) 용액과 Ethyl acetate (EA) 용액을 사용하여 추출 및 제거를 하였다. 그 후 Magnesium sulfate (MgSO_4)를 EA에 첨가하여 용매에 남아있던 수분을 제거시켰다. 이 후 필터 및 증발 과정을 걸쳐 4-hydrazinopyridine을 얻어내었다. 2.2.2.1에서 Brodie 방법으로 제조 된 GO 5.0 g을 에탄올 (ethanol) 200ml에 넣고 1시간동안 초음파 처리를 통해 분산 한 후 제조된 16.8g의 4-hydrazinopyridine을 가해 준 뒤 오일베스에서 80 °C, 24시간 조건으로 교반하였다. 반응이 종결된 후 필터를 하고 60 °C, 24시간 진공에서 건조 후 Pyridine 기능화 된 그래핀 옥사이드 (Py-RGO)를 얻었다.^[33]

Pyridine 기능화된 결합 치유 그래핀 옥사이드 (H-Py-RGO)는 Interamolecular cross-dehydrogenative coupling (ICDC) 방법을 사용하여 제조되었다.^[30] 0.2 g의 Py-RGO를 100 ml의 Dichloromethane에 1시간 초음파 처리를 하여 분산시킨 후 용액이 담긴 플라스크를 질소(N₂)가스로 30분간 퍼징 후 Nitromethane의 5 당량의 FeCl₃을 질소 분위기 하에서 2시간에 걸쳐서 넣어주었다. 이 후 24시간 동안 상온에서 교반하여 반응을 진행하였다. 교반 후 100ml의 메탄올을 혼합물에 가하여 반응을 종료시켰다. 그 후 생성물을 여과하고, 메탄올로 세척, 60°C 진공오븐에서 24시간 건조하여 H-Py-RGO를 얻어내었다.

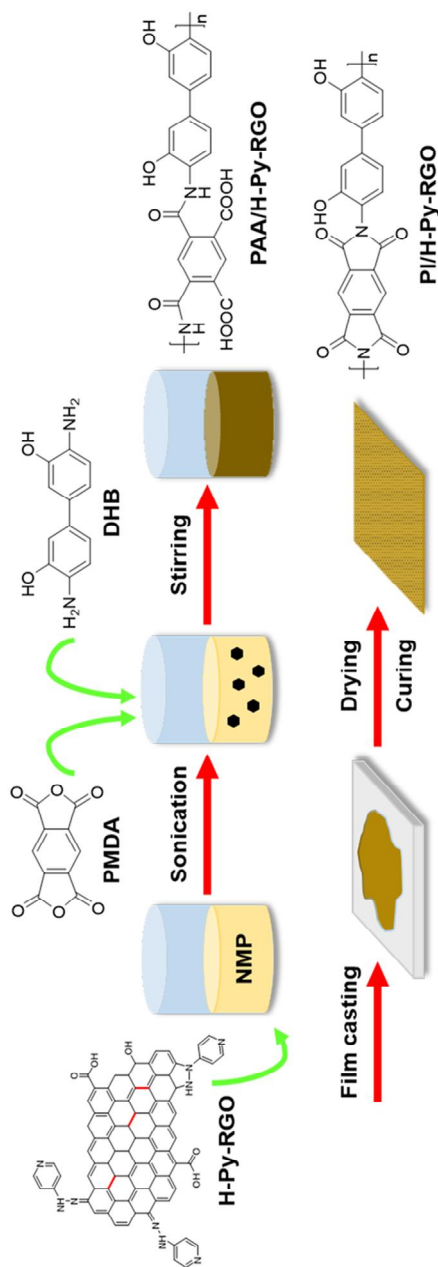


Scheme 2.2.2.2. Synthetic scheme of H-Py-RGO (top) and the chemical mechanism of intramolecular cross-dehydrogenative coupling (ICDC) with FeCl_3 (bottom).

2.2.3 결합 치유 및 기능화 된 그래핀 옥사이드가 첨가된 폴리이미드 복합재의 제조

결합 치유 및 기능화 된 그래핀 옥사이드/폴리이미드 복합재 (PI/H-Py-RGO) *in-situ* 방법을 통하여 제작되었다. 먼저, H-Py-RGO를 각각의 중량비로 계산된 N-methyl-2pyrrolidinone (NMP)에 넣고 0 °C에서 1시간 동안 초음파 처리를 하여 분산을 시켰다. 70ml 바이알에 넣은 후 그 후 3,3'-dihydroxybenzidine (DHB) 4 mmol (0.8649g)을 넣고 30분간 교반하여 DHB를 완전히 녹여주었다. DHB가 완전히 녹은 후 Pyromelitic dianhydride (PMDA) 4 mmol (0.8725g)을 넣어 준 후 실온에서 24시간동안 교반을 시켜주었다. 이 후 , 혼합물 속의 공기 방울을 제거하기 위하여 1시간 동안 진공 처리를 하였다.

위의 방법을 통하여 H-Py-RGO가 들어간 폴리아미드산(Poly amic acid: PAA)를 가지고 유리 슬라이드위에 스핀 코팅기를 사용하여 필름을 만든다. 스핀 코팅 후 캐스팅된 필름을 90 °C 진공오븐에서 1시간 동안 전열처리과정을 하였고, 150 °C에서 진공 건조 시켰다. PAA/H-Py-RGO 복합재 필름을 질소 분위기 하에 200 °C까지 50 °C 구간마다 단계별로 1시간 동안 열처리를 진행하였고, 250 °C와 300 °C는 각각 30분간 열처리를 진행하여 PI/H-Py-RGO 복합재 필름을 제조하였다.



Scheme 2.2.3. Schematic illustration of the preparation of the PI/H-Py-RGO nanocomposite films.

2.3 실험 결과 및 고찰

2.3.1 그래핀 옥사이드 및 결합 치유된 기능화 그래핀 옥사이드의 분석

2.3.1.1 그래핀 옥사이드 및 결합 치유된 기능화 그래핀 옥사이드의 X-선 광전자 분광 (XPS) 분석

ICDC 반응을 통하여 만들어진 H-Py-RGO의 결합구조가 어떻게 바뀌었는지를 XPS 분석 통하여 분석한 후 그 결과를 각각 Figure 2.3.1.1. 과 Table 2.3.1.1.a. Table 2.3.1.1.b.에 나타내었다. Figure 2.1.1.1. 은 H-Py-RGO의 C1s와 N1s 데이터를 나타내는데, 상대적으로 284.8 eV의 SP² 결합이 285.6 eV SP³ 결합 피크보다 매우 강하게 나타남을 확인 할 수 있었다. 이로써 그래핀 표면의 탄소 (C) 원자들이 SP² 공유결합을 하고 있음을 알 수 있었다. 또한 N1s 그래프를 통하여 질소(N) 결합을 확인함으로써 그래핀 표면에 Pyridine이 결합되어 있음을 확인하였다.

XPS 결과에 기초한 데이터의 조성을 Table 2.3.1.1.a.와 2.3.1.1.b.에 나타내었다. GO에서 Py-RGO가 되면서 기능화 및 환원이 동시에 진행되어 환원 과정에서 산소 (O) 원자가 현저하게 줄어들음을 확인하였고, Pyridine 기능기에 포함된 질소 (N)가 늘어남을 확인하였다. ICDC 결합 제거 과정을 거친 후 생성된 H-Py-RGO의 조성은 크게 변하지 않음을 보아 촉매로 작용한 FeCl₃가 조성을 변화시키지 않고 반응에서 촉매작용을 통하여 SP² 결합구조를 가진 그래핀이 되었음을 알 수 있었다.

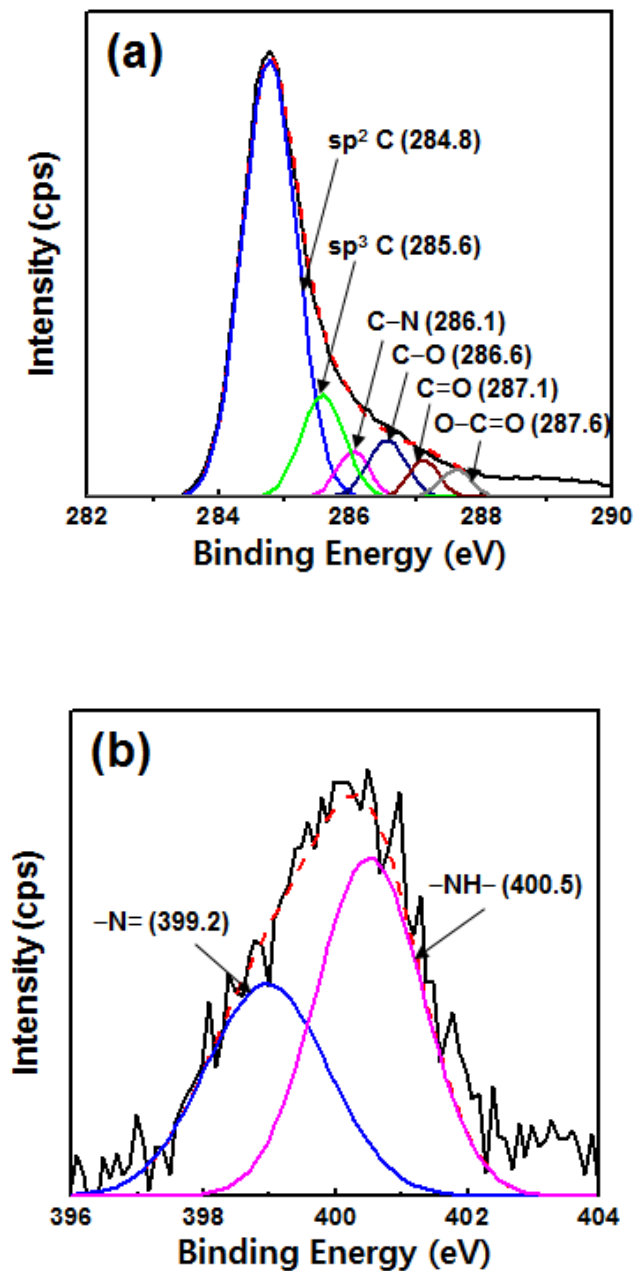


Figure 2.3.1.1. Characterization H-Py-RGO. XPS C1s (a) and N1s (b).

Table 2.3.1.1.a. Surface elemental composition of GO and RGO (results expressed as atomic percentage), as determined by XPS.

Sample code	C (%)	N (%)	O (%)
Pristine GO	73.6	1.6	24.4
Py-RGO	87.1	5.1	7.8
H-Py-RGO	86.7	5.3	7.7

Table 2.3.1.1.b. Calculated peak percent area for each chemical bond from the XPS C1s spectra.

Sample code	sp ² C (%)	sp ³ C (%)	C-N (%)	C-O (%)	C=O (%)	COO (%)
Py-RGO	59.4	16.3	10.1	5.6	5.0	3.6
H-Py-RGO	69.6	13.3	4.5	6.5	3.5	2.6

2.3.1.2 그래핀 옥사이드 및 결합 치유된 기능화 그래핀 옥사이드의 Raman 분광학 분석

그래핀 옥사이드 및 결합 치유된 기능화 그래핀 옥사이드의 Raman 분광학 분석결과를 Figure 2.3.1.2에 나타내었다. 그래핀의 라만 스펙트럼에서 1580 cm^{-1} 부근의 G밴드는 SP^2 탄소의 E_{2g} 포논의 1차 산란에 기인하고 1350 cm^{-1} 부근의 D밴드는 그래핀 표면의 탄소구조 결합에 의해 나타난다고 알려져 있다. H-Py-RGO의 D-band는 GO와 Py-RGO에 비해 현저히 떨어짐으로써 그래핀 표면의 결합이 줄어들었음을 간접적으로 알 수 있다. 또한 G밴드와 D밴드의 비를 나타내는 I_G/I_D 는 SP^2 탄소와 SP^3 탄소 원자의 양에 상응하는데 H-Py-RGO는 1.56, Py-RGO는 1.17로 G/D 비율이 높아짐으로 보아 H-Py-RGO는 Py-RGO에 비해서 SP^3 결합을 가진 탄소의 비율이 줄어드는 것을 확인 할 수 있었다.

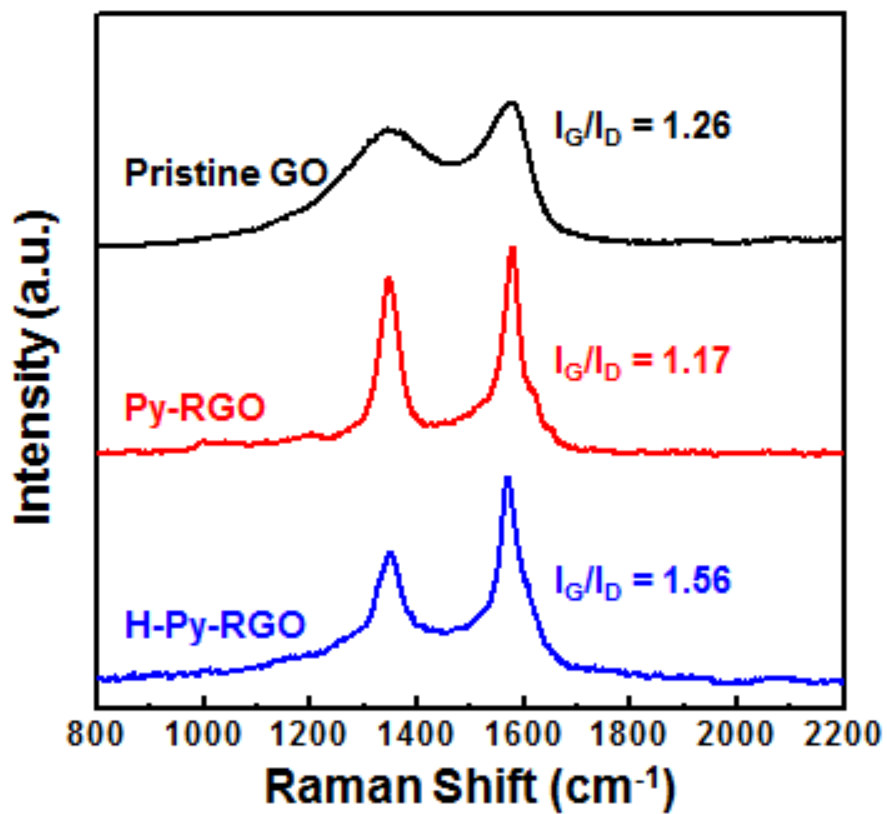


Figure 2.3.1.2. Spectra of H-Py-rGO. Raman spectra and I_G/I_D ratio of GO, Py-RGO, and H-Py-RGO.

2.3.1.3 그래핀 옥사이드 및 결합 치유된 기능화 그래핀 옥사이드의 원자 현미경 (AFM) 분석

H-Py-RGO의 AFM 분석 이미지를 Figure 2.3.1.3에 나타내었다. 이를 통하여 H-Py-RGO 시트의 크기는 지름 1 μm , 두께 2 nm 정도로 확인 할 수 있었다. 이는 그래핀 시트가 높은 종횡비를 가짐으로써 복합재에서 충전재로 사용 할 시 매트릭스와의 높은 표면 상호작용을 유도하여 궁극적으로 복합재료의 물성을 강화시키는 필러로서 사용되기 충분함을 알 수 있다.

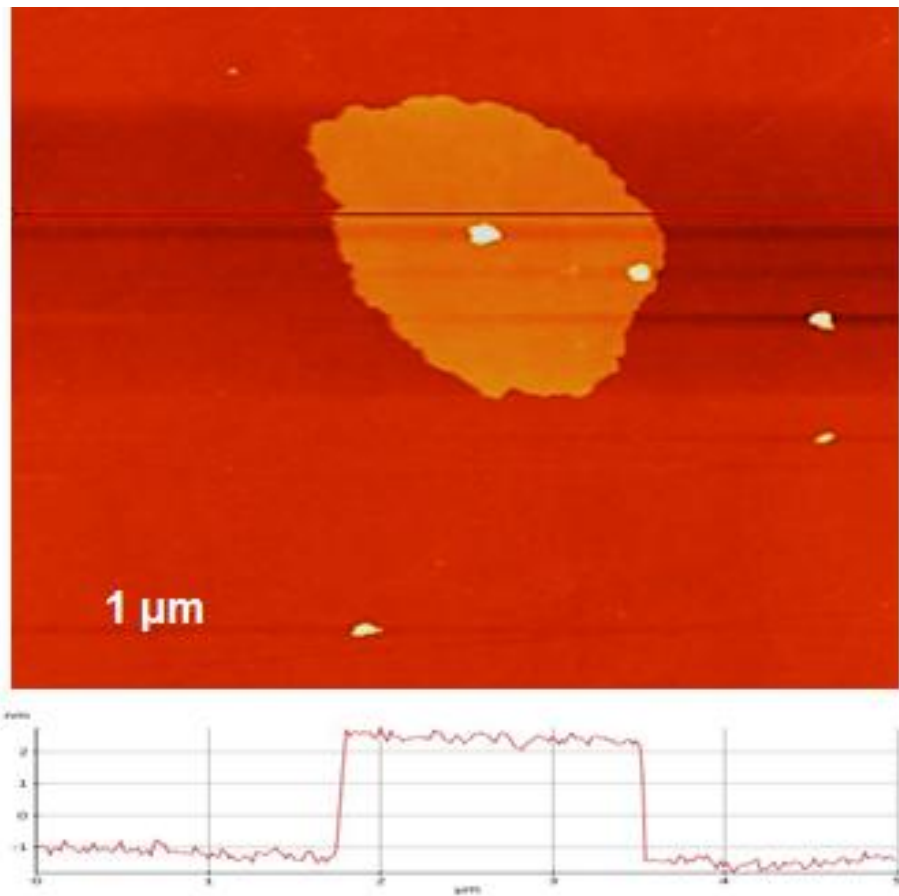


Figure 2.3.1.3. AFM image of H-Py-RGO.

2.3.1.4 그래핀 옥사이드 및 결합 치유된 기능화 그래핀 옥사이드의 열 중량 (TGA) 분석

기능화 정도 및 화학적 결합 치유로 인한 H-Py-RGO의 열 안정성을 확인하기 위하여 열 중량 분석을 실시하였다. Figure 2.3.1.4는 각각 GO, Py-RGO, H-Py-RGO의 질소 분위기 하에서 800 °C 까지 열처리하였을시 중량 감소량을 도시화 한 것이다. 먼저 GO는 예상대로 150 °C 부근에서 산소 (O)를 포함한 작용기 그룹들이 열분해로 인하여 급격한 중량 감소를 보였으며 200 °C 부근에서 대부분 제거됨을 확인 할 수 있었다. 그 부근에서 Py-RGO와 H-Py-RGO는 환원되지 않고 남아있던 산소 (O) 작용기의 감소로 약간의 중량 감소를 보였다. Py-RGO는 200 °C 부근에서 대부분 산소 작용기가 제거되었으며 800 °C에서 약 76%의 탄화 수율을 보였다. 반면에 H-Py-RGO는 고온에서 매우 안정한 거동을 보였으며 800 °C에서 87%의 탄화 수율을 보였다. 이를 통하여 결합 치유로 인하여 복원된 SP² 혼성화된 탄소의 영향으로 그래핀 시트 내부의 탄소 네트워크 구조에 열안정성을 높였다고 설명할 수 있다.

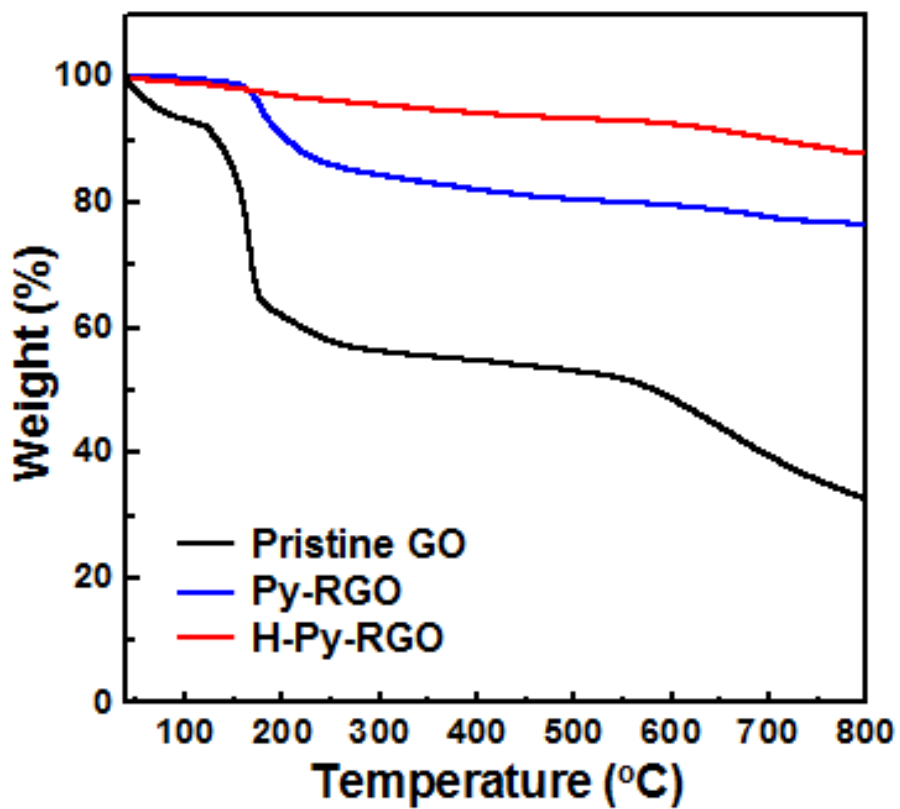


Figure 2.3.1.4. Thermogravimetric analysis of GO, Py-RGO and H-Py-RGO.

2.3.1.5 그래핀 옥사이드 및 결합 치유된 기능화 그래핀 옥사이드의 분체 저항 측정

Figure 2.3.1.5에는 GO, 분체 저항 측정기를 통하여 얻어낸 Py-RGO, H-Py-RGO의 전기전도도 값을 도시하였다. 이론상으로는 SP^2 혼성화 탄소로만 구성되어진 그래핀은 전기전도도가 구리의 100배에 달한다고 알려져있다. GO 분말은 표면에 붙어있는 다량의 산소 기능기들 때문에 그래핀의 성질을 띄지 않으며, 환원이 되어야 전기전도도가 나타나는데 실험결과 또한 전기전도도가 거의 나타나지 않음을 확인 할 수 있었다.

Pyridine으로 환원 및 기능화 시킨 Py-RGO의 전기 전도도는 97 S/cm로 측정이 되었다. 이는 Pyridine을 기능화 시키는 과정에서 기능화 및 환원이 동시에 이루어진다는 것을 알 수 있었다. 반면 H-Py-RGO는 Py-RGO에 비해 전기전도도가 3배 가량 증가한 313 S/cm로 측정이 되었다. 이 결과와 앞선 XPS 결과를 바탕으로 C/O ratio(탄소, 산소 원자비)는 Py-RGO와 H-Py-RGO가 큰 차이가 나지 않았지만 전기전도도에서 크게 차이가 나는 것으로 보아 $FeCl_3$ 촉매와의 반응을 통하여 결합이 성공적으로 치유가 되어 그래핀의 전기전도도는 Π -conjugation에 크게 의존하는데, 결과적으로 그래핀 표면이 SP^2 혼성화 구조인 탄소가 많아짐에 따라 Π -conjugation의 증가로 전기전도도가 향상되었다. 또한 같은 GO를 사용하여 다양한 방법으로 RGO를 만들어서 분체저항을 측정한 결과를 Table 2.3.1.5에 나타내었다. 그 결과 널리 사용되는 Hydrazine hydrate로 환원을 시킨 RGO의 전기 전도도보다 H-Py-RGO가 약 2배가량 증가한 것을 확인 할 수 있었고, 열처리를 통하여 환원시킨 RGO보다 우수함을 확인 할 수 있었다. 이를 통하여 화학적 결합제거 과정이 전기전도도를 향상시키는 것에 크게 기여한다는 것을 확인 할 수 있었다.

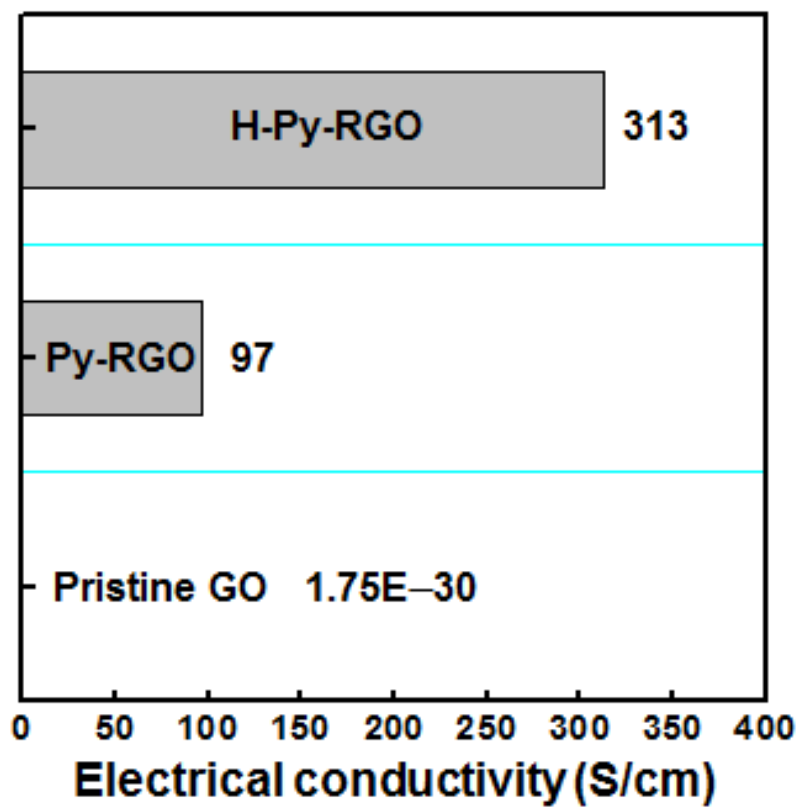


Figure 2.3.1.5. Powder electrical conductivities of GO, Py-RGO and H-Py-RGO.

Table 2.3.1.5. Electrical conductivities of RGOs.

Sample code	Electrical conductivity (S/cm)
H-Py-RGO	313
Hydrazine RGO	167
Py-RGO	97
Thermal RGO	57

2.3.1.6 그래핀 옥사이드 및 결합 치유된 기능화 그래핀 옥사이드의 투과 전자 현미경 (TEM) 분석

Py-RGO와 H-Py-RGO 시트의 투과 전자 현미경 이미지와 각각의 영역 전자 회절 패턴 (Selected area electron diffraction: SAED)을 Figure 2.3.1.6에 나타내었다. Pyridine이 기능화 되어있는 Py-rGO는 그래핀 표면의 Pyridine 및 산소 (O) 기능기 때문에 극성 용매에 잘 분산 수 있다. 유사하게 Py-RGO로부터 결합 치유 과정만 거친 H-Py-RGO 또한 높은 분산성을 가지고 있음을 TEM 이미지를 통하여 알 수 있었다.

그래핀 표면상의 결합이 제거되는 점에 착안하여 그래핀 시트의 결정성이 증가하는 것을 파악하기 위하여 SAED 패턴 분석을 실시하였다. Py-RGO의 SAED 패턴과 H-Py-RGO의 SAED 패턴을 비교해보면 H-Py-RGO가 Py-RGO에 비해 훨씬 더 뚜렷하고 밝은 육각형 모양의 회절패턴을 확인 할 수 있었다. 이는 그래핀 표면상의 무질서 및 결합이 상대적으로 많은 Py-RGO는 낮은 수준의 결정성을 가지는 반면에, 결합이 치유된 H-Py-RGO는 상대적으로 높은 결정성을 가진다고 할 수 있다. 따라서 SAED 패턴을 통하여 결정 상태의 형성을 확인하였고 그래핀 표면의 탄소 네트워크 복원 및 ICDC 과정을 통하여 Py-RGO의 결합 치유가 효과적으로 이루어졌음을 알 수 있었다.

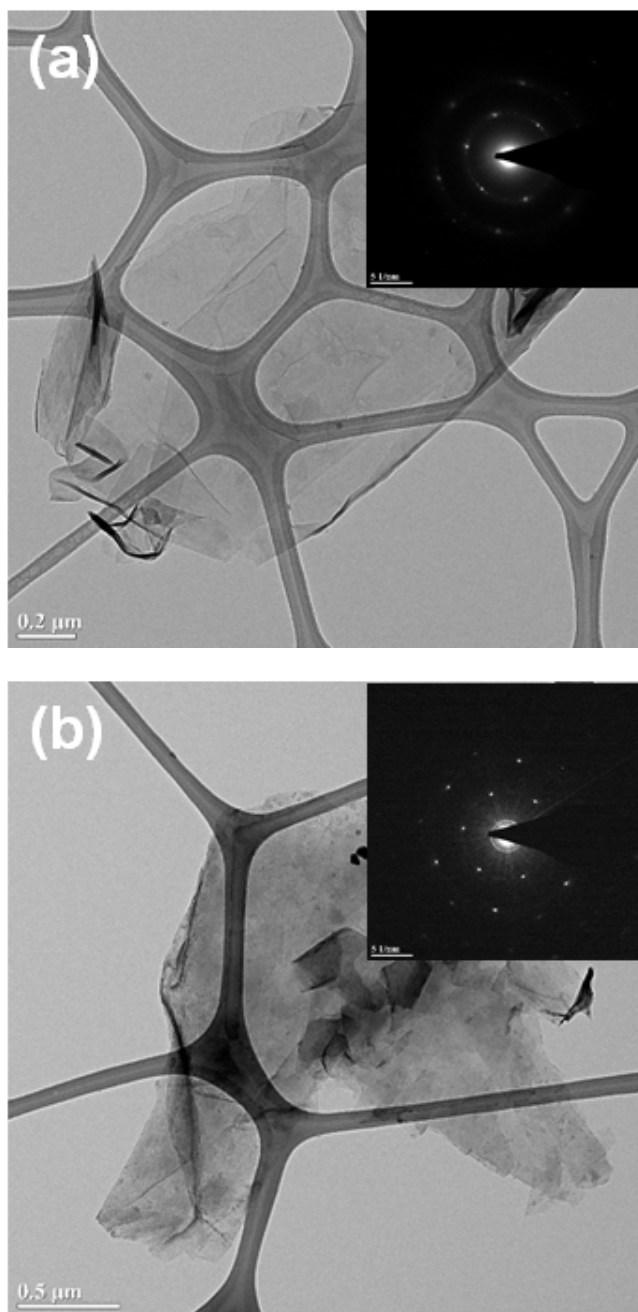


Figure 2.3.1.6. TEM images and selected area electron diffraction patterns (SAED) of Py-RGO (a) and H-Py-RGO (b).

2.3.2 결함 치유 및 기능화 된 그래핀 옥사이드가 첨가된 폴리이미드 복합재의 분석

2.3.2.1 결함 치유 및 기능화 된 그래핀 옥사이드가 첨가된 폴리이미드 복합재의 주사 전자 현미경 (SEM) 분석 및 X-선 단층 촬영

결함 치유 및 Pyridine 기능화 된 그래핀 옥사이드가 폴리이미드 고분자와 복합재(PI/H-Py-RGO)를 형성하였을 때 고분자 매트릭스 속에서 필러로써 어떻게 분산되어 있는지, 정량화되어있는지에 대해 분석하기 위하여 주사 전자 현미경과 X-선 단층 촬영을 실시하였다. PI/H-Py-RGO의 단층의 SEM 촬영 이미지를 Figure 2.3.2.1.a에 나타내었다.

필러가 들어가지있지 않은 순수한 폴리이미드 필름은 대체로 평평하고 깨끗한 단층의 모습을 볼 수 있다. 반면에 H-Py-RGO의 함량이 높아질수록 단층면에 그래핀이 필러로 들어가 복잡해지고 깨끗하게 파단되지 않았음을 알 수 있었다. 거친 파단면은 PI/H-Py-RGO 복합재에서 필러로 인한 강한 계면 상호 작용 때문일 것이라고 예측된다.

조금 더 상세하게 X-선 단층 촬영 이미지를 Figure 2.3.2.1.b에 나타내었다. H-Py-RGO가 1 wt% 포함된 복합재까지는 중합체 매트릭스 속에 필러가 비교적 수평으로 분산되어 있지만, 함량이 증가함에 따라 더욱 복잡하게 배향을 띄고 필러가 응집되는 것을 확인 할 수 있었다. 실제 관찰면에서 측정된 H-Py-RGO의 부피 %는 0.5wt%, 1.0 wt%, 3.0 wt%, 5.0 wt%에서 각각 0.4 %, 1.5 %, 6.8 %, 9.7 % 이다. 이로써 1.0 wt% 이상 필러가 들어 갔을 때 응집 현상이 급격하게 증가하는 것을 알 수 있었고 이로 인하여 PI/H-Py-RGO 복합재 내부의 구조에 결함을 형성 하여 보강 효과를 저하시켰다고 할 수 있다.

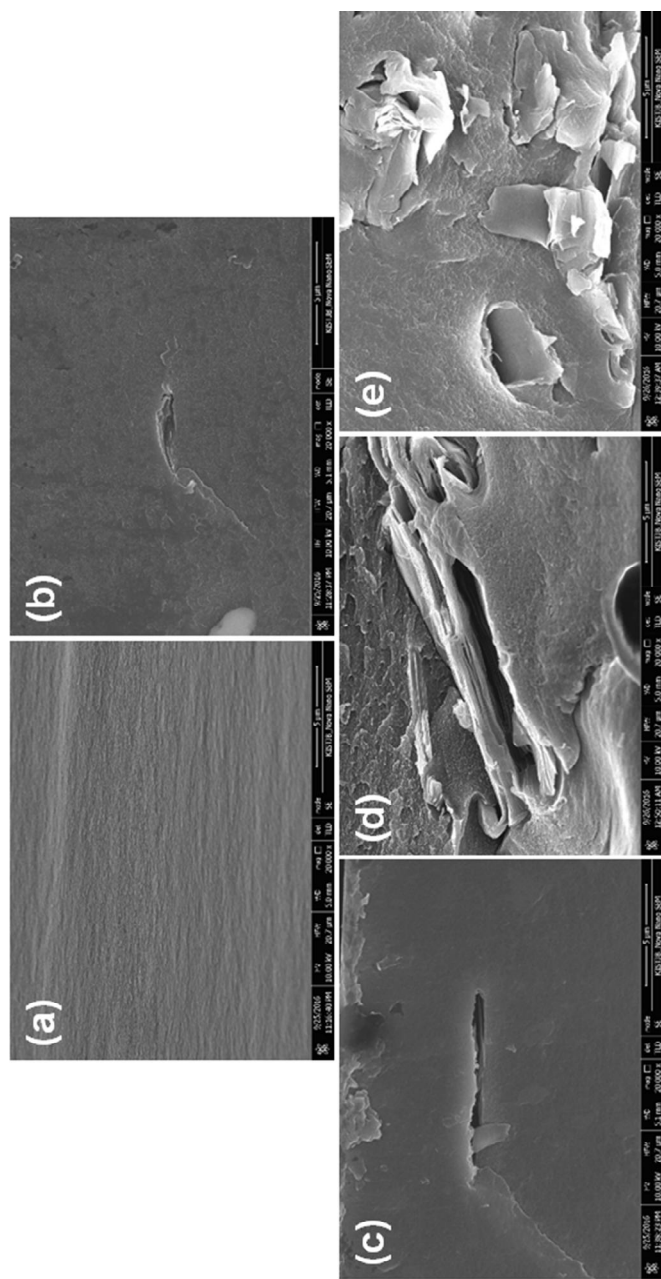


Figure 2.3.2.1.a. SEM images taken from the fractured surface of samples. pristine PI (a), and PI/H-Py-RGO nanocomposites with different H-Py-RGO loadings, 0.5 wt% (b), 1 wt% (c), 3 wt% (d), 5 wt% (e).

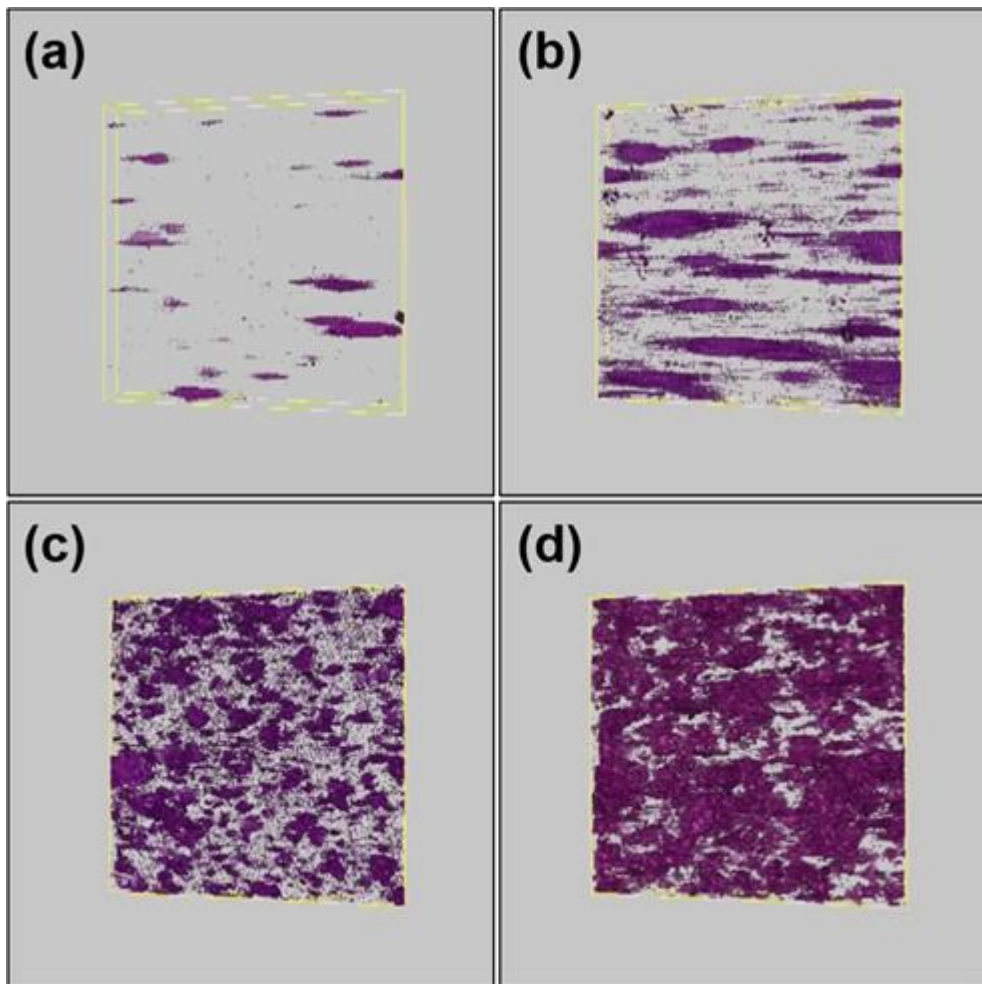


Figure 2.3.2.1.b. 3D x-ray CT tomography results using the Xradia-versa system. 0.5 wt% H-Py-RGO (a), 1 wt% H-Py-RGO (b), 3 wt% H-Py-RGO (c), 5 wt% H-Py-RGO (d).

2.3.2.2 결합 치유 및 기능화 된 그래핀 옥사이드가 첨가된 폴리이미드 복합재의 X-선 회절 (XRD) 분석.

PI/H-Py-RGO 복합재 속의 필러의 분산도 정도를 좀 더 상세하게 확인하기 위하여 X-선 회절 분석을 실시하였고 그 결과를 Figure 2.3.2.2.에 나타내었다. 필러가 들어있지 않은 PI 필름의 2 theta 값은 예상대로 18° 부근에서 넓은 피크가 나오므로써 비결정성 성질을 알 수 있었다. PI/H-Py-RGO의 XRD 패턴에서는 H-Py-RGO의 피크인 2 theta = 26° 값으로 측정이 되었고, 복합재에서는 1wt% 까지는 2 theta = 26° 부근의 피크가 관측이 나오지 않았지만 3 wt%부터 2 theta = 26° 피크가 강하게 나왔다. 이를 통하여 앞서 X-선 단층 촬영과 주사 전자 현미경에서 확인하였듯, H-Py-RGO 3 wt% 이상의 필러가 들어간 복합재 부터는 H-Py-RGO가 본래의 성질 그대로, 혹은 과량으로 첨가되어 결합을 형성하고 보강 효과를 저하시킨 것으로 파악된다.

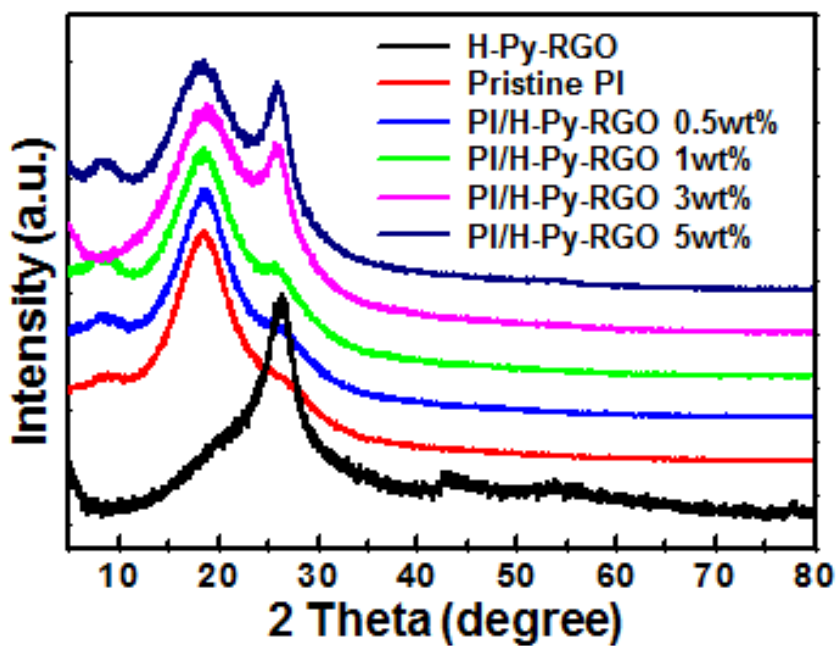


Figure 2.3.2.2. X-ray diffraction (XRD) pattern of pristine PI and PI/H-Py-RGO nanocomposites.

2.3.2.3 결합 치유 및 기능화 된 그래핀 옥사이드가 첨가된 폴리이미드 복합재의 인장 강도 시험.

Pyridine이 기능화 되어있는 H-Py-RGO는 기능기들로 인하여 폴리이미드 매트릭스와 수소결합으로 인하여 기계적 강도가 실질적으로 향상될 것이라고 예상된다. 실제로 PI/H-Py-RGO 복합재의 물리적 특성을 파악하기 위하여 인장강도 실험을 실시하였고 그 결과를 Figure 2.3.2.3.a, 2.3.2.3.b와 Table 2.3.2.3에 나타내었다. 예상대로 PI/H-Py-RGO 복합재의 인장강도 실험 결과 앞선 분석들과 마찬가지로 필러가 1 wt% 충전되었을 때 기계적 특성이 급격하게 증가하였고 이때 1 wt% 필러가 충전된 복합재는 순수한 폴리이미드 필름에 비교하여 항복점에서의 인장강도는 126.5 MPa에서 883.5 MPa로 약 6배가량 증가하는 것을 보였으며 모듈러스 값은 6.2 GPa에서 39.4 GPa로 크게 증가하는 경향을 보였다. 반면에 충전제로 인하여 연신율은 떨어지는 경향을 보임으로써 H-Py-RGO가 충전됨으로써 폴리이미드 고분자 매트릭스와 강력한 상호작용을 한다는 것을 예상할 수 있다. 또한, H-Py-RGO가 3 wt% 이상 충전이 되면 기계적 특성이 떨어지는 것을 확인 할 수 있는데 이는 앞서서 언급한 데이터들과 비교하면 복합재 내부의 응집 현상으로 인해 오히려 중합을 방해하는 요소 작용하여 결과적으로 기계적 특성을 감소시킨다고 할 수 있다. 이로써 H-Py-RGO 표면의 피리딘 유도체는 H-Py-RGO와 PI 매트릭스 사이에 강력한 상호 작용을 일으킬 수 있고 또한, Py-RGO에 비해 결합이 치유됨으로써 높은 중형비를 가지게 되어 더 큰 상호작용을하여 효율적인 로드 전달에 중요한 영향을 미친다고 판단^[1]된다.

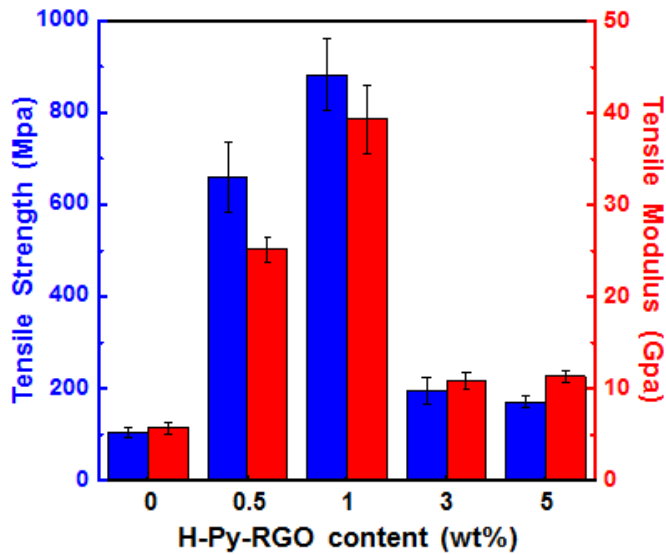


Figure 2.3.2.3.a. Mechanical properties of pristine PI and PI/H-Py-RGO nanocomposites.

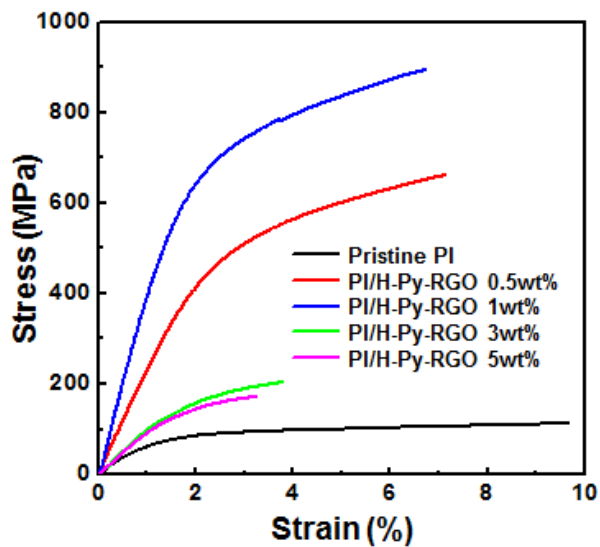


Figure 2.3.2.3.b. Stress-strain curves of PI nanocomposite films.

Table 2.3.2.3. Mechanical properties of pristine PI and PI/H-Py-RGO nanocomposites.

Sample code (wt%)	Tensile strength (MPa)	Tensile modulus (GPa)	Elongation at break (%)	Electrical conductivity (S m ⁻¹)	CTE (10 ⁻⁶ /K)
Pristine PI	126.5 ± 7.1	6.2 ± 0.7	9.7 ± 0.8	2.2 × 10 ⁻¹³	10.1
PI/H-Py-RGO (99.5:0.5)	661.0 ± 7.1	25.2 ± 1.3	7.3 ± 1.0	4.6 × 10 ⁻¹²	9.2
PI/H-Py-RGO (99:1)	883.5 ± 77.7	39.4 ± 3.7	7.0 ± 1.0	7.1 × 10 ⁻¹²	7.4
PI/H-Py-RGO (97:3)	195.8 ± 28.8	10.9 ± 0.9	4.0 ± 0.9	5.5 × 10 ⁻⁷	5.3
PI/H-Py-RGO (95:5)	171.2 ± 12.7	11.3 ± 0.7	2.9 ± 0.5	2.4 × 10 ⁻⁵	6.1

2.3.2.4 결합 치유 및 기능화 된 그래핀 옥사이드가 첨가된 폴리이미드 복합재의 열팽창 계수 (CTE) 측정.

PI/H-Py-RGO 복합재의 열적 특성 및 열 안정성을 파악하기 위하여 열팽창 계수 (CTE)를 TMA 기기로 분석하였다. PI/H-Py-RGO의 온도범위 50 °C 부터 250 °C 구간에서의 계산된 CTE 값과 이때 열팽창률을 Figure 2.3.2.4. 에 나타내었다. 필러로서 충전된 H-Py-RGO의 함량이 늘어날수록 CTE 값은 꾸준한 감소로 이어지는 것을 Figure 2.3.2.4.를 통하여 알 수 있다. 충전재가 없는 PI 필름은 $10.1 \times 10^{-6}/K$ 의 CTE 값을 가졌고 3 wt%가 충전된 복합재에서 $5.3 \times 10^{-6}/K$ 까지 떨어지는 것을 확인하였다. 낮은 CTE 값은 고분자 사슬의 면내 배향과 밀접한 관련이 있다. 중횡비가 높은 H-Py-RGO의 충전으로 인해 폴리이미드 사슬의 배향을 증가시키고 이는 곧 PI/H-Py-RGO 복합재의 열팽창을 억제하는 것으로 여겨진다. 또한 H-Py-RGO와 폴리이미드 매트릭스 사이의 높은 계면 친화성도 복합재의 열팽창 감소에 기여한 것으로 보인다. 다만, 높은 함량의 필러는 앞서 SEM, X-선 단층 촬영에서 확인 한 바와 같이, 불규칙한 배향 및 응집현상으로 인하여 CTE 값을 증가 시킬 수도 있다.

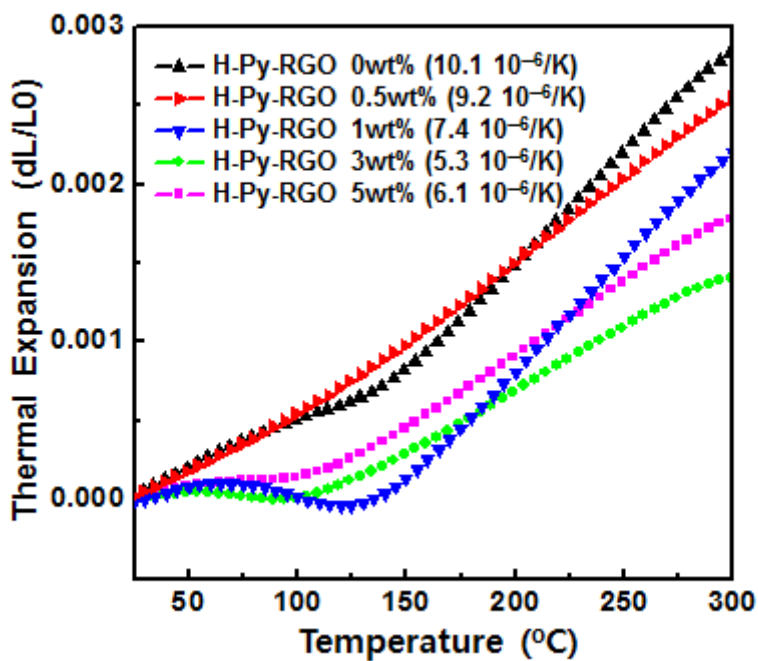


Figure 2.3.2.4. Relationship between H-Py-RGO loading and the CTEs of the PI/H-Py-RGO nanocomposites.

III. 결론

본 연구에서는 Pyridiene으로 기능화 및 환원된 그래핀 나노 시트를 ICDC 반응을 이용하여 결합 치유된 작용기(Pyridine)가 있는 환원된 그래핀 옥사이드(H-Py-RGO)을 합성하였다. H-Py-RGO는 일반적인 극성 용매에서 기능기로 인하여 분산능을 나타냈으며, 동시에 화학적 결합제거로 인하여 높은 결정성을 나타냈다. 또한 Py-RGO를 $FeCl_3$ 촉매로 결합을 치유하면 열분해 온도와 전기 전도도가 추가로 증가하였다.

위에서 합성한 H-Py-RGO를 폴리이미드(PI) 필름 중합과정에서 충전제로 사용하였고, 다양한 함량의 H-Py-RGO 충전물 함량을 지닌 PI/H-Py-RGO 나노 복합체를 In-situ 중합을 통해 제조하였다.

PI/H-Py-RGO 나노 복합 재료는 인장 강도가 598 % (883 MPa) 증가하고 낮은 필러 함량 (1wt %)에서 모듈러스가 535 % (39Gpa) 향상되었다. PI / H-Py-RGO 나노 복합 재료 (97 : 3)의 열팽창 계수가 $10.1 \times 10^6/K$ 에서 $5.3 \times 10^6/K$ 로 현저히 감소한 것도 관찰되었다. 이러한 모든 결과는 표면 기능화된 RGO의 화학적 결합 치유가 PI 나노 복합체의 기계적 특성 및 열 안정성을 향상시키는 데 효과적인 방법이 될 수 있음을 시사한다. 결과적으로, 결합 치유된 그래핀/고분자 나노 복합체는 다양한 폴리이 미드 응용 분야에서 널리 사용될 수 있다.

List of Publication

1. **Kyeongmin Kim**, Ki-Ho Nam, Jaekwan Lee, Ho-Joong Kim, Munju Goh, Bon-Cheol Ku, Nam-Ho You

“Effect of defect-healing in graphene nanosheets on the mechanical properties of polyimide nanocomposites.”

Carbon **122** (2017): 614-621.

【참고문헌】

- [1] 위키피디아 Wikipedia : 복합재료
- [2] 첨단산업기술사전 :복합재료 1992. 05. 01
- [3] Hasegawa, M., and K. Horie. Progress in Polymer Science 26.2 (2001): 259-335.
- [4] Takizawa, Kazuhiro, et al. Macromolecules 45.11 (2012): 4764-4771.
- [5] Nam, Ki-Ho, et al. Polymer 108 (2017): 502-512.
- [6]Zhu, Bao-Ku, et al. Composites Science and Technology 66.3 (2006): 548-554.
- [7] Ba, Chaoyi, and James Economy. Journal of Membrane Science 363.1 (2010): 140-148.
- [8] Fang, Ming, et al. Journal of Materials Chemistry 19.38 (2009): 7098-7105.
- [9] Lim, Jun, et al. Chemistry of Materials 27.6 (2015): 2040-2047.
- [10] Yuan, Wei, Jianfei Che, and Mary B. Chan-Park. Chemistry of Materials 23.18 (2011): 4149-4157.
- [11] Strunskus, T., et al. Langmuir 12.11 (1996): 2712-2725.
- [12] Sato, Kimiyasu, et al. Journal of Materials Chemistry 20.14 (2010): 2749-2752.
- [13] Sahoo, Subasa C., et al. Carbon 67 (2014): 704-711.
- [14] Esawi, A. M. K., et al. Composites Science and Technology 70.16 (2010): 2237-2241.
- [15] Du, Jinhong, et al. Carbon 49.4 (2011): 1094-1100.
- [16] Coleman, Jonathan N., et al. Carbon 44.9 (2006): 1624-1652.
- [17] Bolotin, Kirill I., et al. Solid State Communications 146.9 (2008): 351-355.

- [18] Balandin, Alexander A. *Nature materials* 10.8 (2011): 569–581.
- [19] Gómez-Navarro, Cristina, et al. *Nano letters* 7.11 (2007): 3499–3503.
- [20] Zhang, Y. I., Luyao Zhang, and Chongwu Zhou. *Accounts of chemical research* 46.10 (2013): 2329–2339.
- [21] Zhu, Yanwu, et al. *Advanced materials* 22.35 (2010): 3906–3924.
- [22] Al-Saleh, Mohammed H., and Uttandaraman Sundararaj. *Carbon* 47.1 (2009): 2–22.
- [23] Park, Ok-Kyung, et al. *Nano letters* 12.4 (2012): 1789–1793.
- [24] Tian, Ming, et al. *Composites Science and Technology* 99 (2014): 37–44.
- [25] Han, Tae-Hee, et al. *2D Materials* 3.1 (2016): 014003.
- [26] Park, Sungjin, and Rodney S. Ruoff. *Nature nanotechnology* 4.4 (2009): 217–224.
- [27] Berger, Claire, et al. *Science* 312.5777 (2006): 1191–1196.
- [28] Kim, Keun Soo, et al. *nature* 457.7230 (2009): 706–710.
- [29] Jacobson, Peter, et al. *The Journal of Physical Chemistry Letters* 3.1 (2011): 136–139.
- [30] Park, Ok-Kyung, et al. *Nanotechnology* 24.18 (2013): 185604.
- [31] Cong, Huai-Ping, Ping Wang, and Shu-Hong Yu. *Chemistry of Materials* 25.16 (2013): 3357–3362.
- [32] Chen, Jianhui, et al. *Applied Physics Letters* 102.10 (2013): 103107.
- [33] Lim, Jun, et al. *Composites Part B: Engineering* 114 (2017): 280–288.
- [34] Sato, Kimiyasu, et al. *Journal of Materials Chemistry* 20.14 (2010): 2749–2752.
- [35] Cornelius, Chris J., and Eva Marand. *Journal of Membrane Science* 202.1 (2002): 97–118.

- [36] Park, Ok-Kyung, et al. *Macromolecules* 46.9 (2013): 3505-3511.
- [37] Ngyuen Dang Luong and Jukka Seppala et al., *Polymer* 52 (2011) 5237-5242
- [38] J. Longun, J.O. Iroh, *CARBON* 50 (2012) 1823-1832
- [39] Ok-Kyung Park and Joong Hee Lee et al., *Composites: Part B* 56 (2014) 365-371
- [40] Brodie, B. C. "Sur le poids atomique du graphite." *Ann. Chim. Phys* 59.466 (1860): e472.