

아크릴 올리고머 개질 산화 그래핀에 의한 고분자 복합재료의 전기특성 향상

박지현 · 송지은 · 임민지 · 김형일[†]

충남대학교 응용화학공학과

(2018년 7월 5일 접수, 2018년 7월 30일 수정, 2018년 8월 4일 채택)

Improvement of Electrical Properties of Polymer Composites by Acrylic Oligomer Modified Graphene Oxide

Jihyun Park, Jieun Song, Minji Lim, and Hyung-Il Kim[†]

Department of Chemical Engineering and Applied Chemistry, College of Engineering, Chungnam National University, 99 Daehak-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34134, Korea

(Received July 5, 2018; Revised July 30, 2018; Accepted August 4, 2018)

초록: 그래핀은 우수한 전기적, 기계적 및 차단 특성으로 인해 다양한 고분자 복합재에 사용되지만 혼화성을 향상시켜야 된다. 반면, 산화 그래핀은 에폭시, 하이드록실 및 카복실기와 같은 다양한 관능기를 갖고 있어 여러 고분자들과의 혼화성이 우수하다. 고분자 소재의 물성 뿐만 아니라 가공성 및 제품 품질을 향상시키기 위하여 일반적으로 다양한 첨가제들이 사용되고 있다. *N*-바이닐피롤리돈 및 부틸아크릴레이트로 합성한 올리고머를 사용하여 산화 그래핀을 개질하여 전기적 특성을 향상시키는 첨가제로 적용하였다. 아크릴 올리고머로 개질된 산화 그래핀/아크릴 고분자 복합재료에서는 표면전기저항이 크게 감소하였다.

Abstract: Graphene needs improvement in compatibility with polymers although it has excellent electrical, mechanical, and barrier properties. On the other hand, graphene oxide has various functional groups such as epoxide, hydroxyl, and carboxyl groups which contribute to the improved compatibility with polymers. Various additives are generally used to improve processability and product quality as well as physical properties of polymers. Graphene oxide was modified with the acrylic oligomer, which was synthesized with butyl acrylate and *N*-vinylpyrrolidone. The modified graphene oxide was used as an additive for improvement of electrical properties. The acrylic oligomer modified graphene oxide showed the significant decrease in the surface electric resistance of acrylic polymer composites.

Keywords: graphene oxide, oligomer, composites, additives, sheet resistance.

서 론

그래핀은 2차원 탄소 나노 구조로 뛰어난 전기적, 열 및 기계적 특성을 나타내어 다양한 응용 분야에 적용된다.¹ 그래핀과 그 화학적 유도체의 전자 특성에 관한 연구는 고체전자공학과¹ 복합재료의² 새로운 시대를 열어줄 것으로 기대되었다. 그래핀 개별 쉬트의 전기전도성에 대한 실험과³⁻⁶ 이론적 연구는⁷⁻¹² 많이 진행되어 왔지만 무질서한 구조의 산화 그래핀에 대한 전도성 연구는 최근 주목을 끌고 있다.¹³⁻²² 흑연으로부터의 화학적 전환에 의한 산화 그래핀(graphene oxide, GO) 제조방법은 낮은 비용으로 대량 생산을 할 수 있어 효율적이

다.²³⁻²⁶ GO는 쉬트 양면에 하이드록실기 및 에폭사이드기를 갖는 sp² 혼성 탄소 및 sp³ 혼성 탄소를 포함한 육각형 고리형 탄소와 가장자리에 카복실기 및 카보닐기를 갖는 구조로 되어있다.²⁷ 그래핀 쉬트는 높은 비표면적을 갖고 있어 분산이 잘 되지 않으면 반데르발스 상호작용을 통해 응집체를 형성하여 흑연구조로 되돌아가려는 경향을 보인다. 대부분의 고유 속성은 그래핀의 개별 쉬트에 연관되기 때문에 그래핀 쉬트의 응집 방지는 특히 중요하다. 이러한 응집은 쉬트 상에 다른 분자 또는 폴리머를 결합시킴으로써 감소시킬 수 있다.^{27,28}

고분자 수지에 그래핀을 분산시킬 경우 혼합 과정에서 고분자 수지의 점도가 높기 때문에 고분자 수지 내에서 그래핀의 균일한 분산이 어렵게 되어 우수한 기계적 물성의 복합재료를 제조하기가 매우 어렵다. 고분자 수지 안에서 그래핀이 균일한 분산상을 형성하지 못하고 계면에서 강한 결합을 형성하지 못하면 그래핀이 응집하는 현상이 발생하고 결과적으

[†]To whom correspondence should be addressed.
hikim@cnu.ac.kr, ORCID[®]0000-0001-6975-1126
©2018 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

로 복합재료에 크랙, 기공, 핀홀 등을 형성하여 복합재료의 전기 전도성 및 기계적 특성을 크게 감소시키는 주요 원인이 된다.

아크릴 고분자와의 상용성이 우수한 아크릴 올리고머를 합성하고 이를 GO와 화학적 결합을 이루게 하는 개질반응을 통해 분산성이 우수한 개질 GO(mGO)를 제조하고 이를 탄소소재 분산성 향상용 첨가제로 사용하고자 하였다. mGO를 첨가제로 사용하여 다양한 고분자/탄소소재 복합재료를 제조하였고 탄소소재 조성 및 분산성이 복합체의 전기적 특성에 미치는 영향을 조사하였다.

실 험

재료. GO는 화학적 박리법인 Hummers 방법을 이용하여 흑연(graphite powder, Samchun)으로부터 제조하였다.^{29,30} 흑연을 산화하기 위한 산화제로 황산(H₂SO₄, Samchun, 95%) 과 potassium permanganate(KMnO₄, Aldrich, 99%+), hydroperoxide(H₂O₂, Samchun, 35~40%)를 사용하였다.

아크릴 올리고머를 합성하기 위해 단량체로 butyl acrylate (BA, Aldrich, 99%+)와 N-vinylpyrrolidone(NVP, Aldrich, 99.0%)을 사용하였고, 개시제로 1,1,3,3-tetramethylbutyl peroxy 2-ethylhexanoate를 사용하였다. 용매는 isopropyl alcohol(IPA, Samchun, 99.5%)을 사용하였다. GO와 아크릴 올리고머의 개환 개질반응의 용매로 N,N-dimethylformamide(DMF, Samchun, 99.0%)를 사용하였고, 반응 촉매로 L-ascorbic acid (L-AA, Sigma, 99.0%+)를 사용하였다. 고분자/탄소소재 복합체 필름을 제조하기 위한 용매로는 ethyl acetate(EAc, Aldrich, 99.8%)를 사용하였다.

산화그래핀의 제조. 4 g의 흑연 분말을 100 mL의 H₂SO₄에 투입하고 0 °C 얼음수조에서 15분간 교반시켰다. 그 후, 12 g의 KMnO₄를 천천히 넣어주었다. 이 때 혼합물의 온도가 20 °C가 넘지 않도록 주의하며, 혼합물을 1시간 동안 교반시켰다. 증류수 200 mL를 혼합물에 천천히 투입하고 35 °C에서 30분간 교반시켰다. 이어서 98 °C에서 30분간 교반시켰다. 산 처리된 흑연 혼합물의 산화를 종결시키고 생성된 염을 제거하기 위해 2 wt%의 H₂O₂ 750 mL 수용액을 첨가하고 지속적으로 교반하였다. 제조된 GO 슬러리는 pH 7의 중성을 나타낼 때까지 증류수로 여러 번 세척하였다. 최종적으로 GO 슬러리는 초음파 파쇄기를 통해 1시간 동안 분산시키고, 상층액을 여과한 뒤 50 °C의 진공 오븐에서 24시간 동안 충분히 건조하였다.

아크릴 올리고머의 합성. 두 개의 dropping funnel에 각각 단량체 총량 대비 0.3 mol%의 개시제와 IPA 180 g 혼합용액, BA 1 mol과 BA대비 20 mol%의 NVP 혼합용액을 넣어 준비하였다. 둥근 바닥 반응기에 350 g의 IPA를 넣고 오버헤드 교반기를 연결하였다. 미리 반응용액을 넣어둔 dropping funnel

을 반응기 상부에 연결하였다. 추가로 환류냉각기를 연결한 뒤 질소분위기에서 30분간 교반하였다. 78 °C로 승온 후 개시제 및 단량체 용액을 4시간 동안 천천히 적하하였다. 개시제와 단량체를 모두 적하한 뒤 1시간 추가로 반응하였고 이어서 82 °C로 승온 후 5시간 추가 반응하였다. 반응 종료 후 반응물을 85 °C에서 회전증발기를 사용하여 3시간 동안 IPA를 제거하여 poly(BA-co-NVP) 아크릴 올리고머(Mw 3-4×10³)를 합성하였다. 아크릴 올리고머의 구조식을 Figure 1에 나타내었다.

산화 그래핀에 대한 아크릴 올리고머 개환개질반응. 200 mL DMF에 0.5 g GO를 넣어 30분간 초음파분산을 시켰다. 그 후 0.5 g poly(BA-co-NVP) 올리고머를 넣고 촉매로 1.0 g의 L-AA를 첨가하였다. 혼합물을 85 °C에서 8시간 동안 교반하여 GO와 poly(BA-co-NVP) 올리고머간의 개환반응을 진행하였다. 반응종료 후 여과하여 70 °C 진공오븐에서 건조하여 GO에 poly(BA-co-NVP) 올리고머가 결합된 mGO를 제조하였다. mGO의 예상 구조를 Figure 2에 나타내었다.

고분자/탄소소재 복합재료 필름 제조. 제조한 mGO를 첨가제로 사용한 고분자/탄소소재 복합재료를 제조하고 이들의

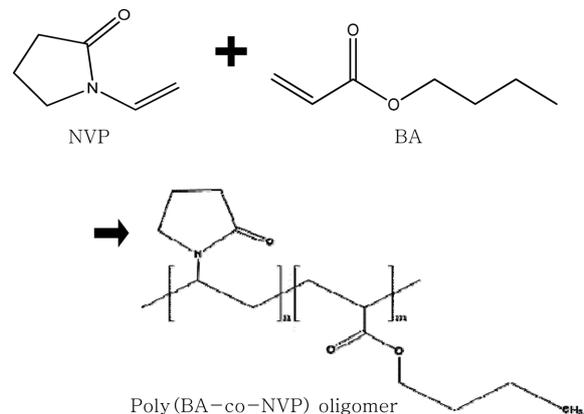


Figure 1. Structure of NVP, BA and poly(BA-co-NVP) oligomer.

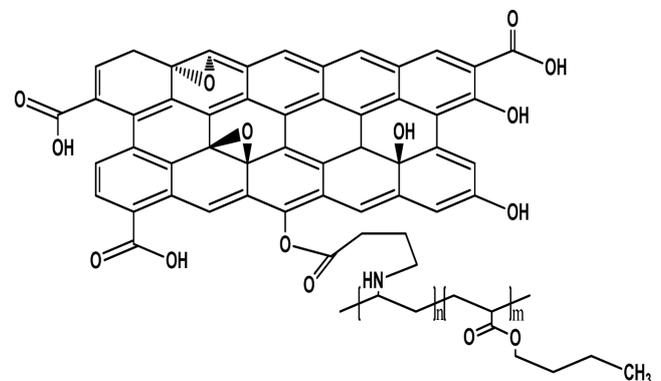


Figure 2. Schematic presentation of mGO.

표면전기저항을 측정하기 위해 필름으로 제조하였다. 고분자 복합재료의 전기적 특성을 발현시킬 탄소소재로 카본블랙(carbon black, CB), GO 및 mGO를 선정하였고 이들 탄소소재의 혼합 비율을 달리하여 고분자/탄소소재 복합재료 필름을 제조하였다. 이 때 사용된 고분자는 아크릴 공중합체로 poly(butyl acrylate-co-acrylic acid)(92/8 mol%)를 사용하였다. EA에 아크릴 고분자와 다양한 조성의 탄소소재를 첨가하여 30분간 초음파 분산하였다. 그 후 PET 필름 위에 바코터를 이용해 코팅하고 60 °C 오븐에서 건조시켜 고분자/탄소소재 복합재료 필름을 제조하였다.

고분자/탄소소재 복합재료 분석. 적외선 분광 분석은 Bruker사의 VERTEX 80v를 사용하여 400~7000 cm⁻¹ 범위에서 분석하였다. 합성한 올리고머의 화학구조는 Burker사의 Avance III 600를 이용한 핵자기공명 분석으로 확인하였다. 용매로 CDCl₃ 사용하여 600 MHz로 각각 ¹H 및 ¹³C NMR을 측정하였다. 아크릴 고분자 매트릭스 내에서의 탄소소재 분산특성은 Zeiss사의 Merlin compact low voltage field emission 주사전자현미경을 사용하여 조사하였다. 고분자/탄소소재 복합재료의 표면전기저항 특성은 창민테크의 CMT-SR100N 4-Probe Tester를 사용하여 조사하였다. 표면전기저항은 5차례 측정값의 평균으로 나타내었다.

결과 및 토론

적외선 분광 분석 결과. GO와 poly(BA-co-NVP) 올리고머의 화학결합 여부를 확인하기 위해 GO, poly(BA-co-NVP) 올리고머 및 mGO의 적외선 분광 분석을 시행하여 그 결과를 Figure 3에 나타내었다. GO의 스펙트럼에서는 3200-3500 cm⁻¹에서 O-H 그룹, 1715 cm⁻¹에서 C=O 그룹을 확인할

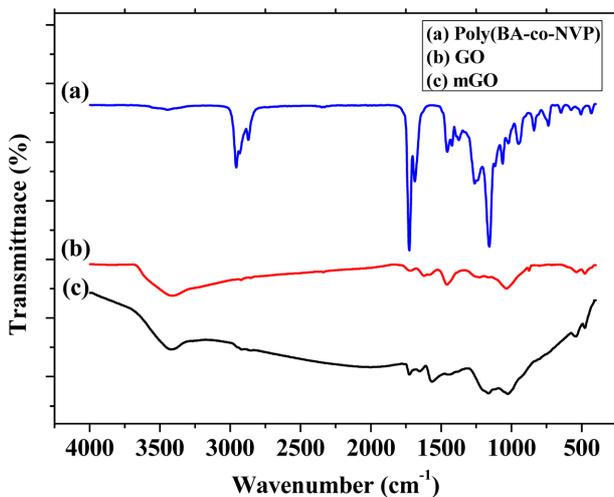


Figure 3. FTIR spectra of poly(BA-co-NVP) oligomer, GO, and mGO.

수 있었다. Poly(BA-co-NVP) 올리고머의 스펙트럼에서는 1720-1740 cm⁻¹에서 C=O 그룹, 1250-1020 cm⁻¹에서 C-N 그룹, 2850-3000 cm⁻¹에서 C-H 그룹을 확인할 수 있었다. mGO의 스펙트럼에서는 GO의 경우와 동일하게 3200-3500 cm⁻¹에서 O-H 그룹, 1700 cm⁻¹에서 C=O 그룹을 확인할 수 있었고, poly(BA-co-NVP) 올리고머와 동일하게 1250-1020 cm⁻¹에서 C-N 그룹을 확인할 수 있었다. 따라서 개환반응으로 인한 화학결합이 이루어진 것을 확인할 수 있었다.

핵자기공명 분석 결과. Poly(BA-co-NVP) 올리고머의 화학적 구조를 조사하기 위해 CDCl₃ 용매를 사용하여 ¹³C 및 ¹H 핵자기공명을 측정하였으며, 그 결과를 Figure 4와 5에 나타

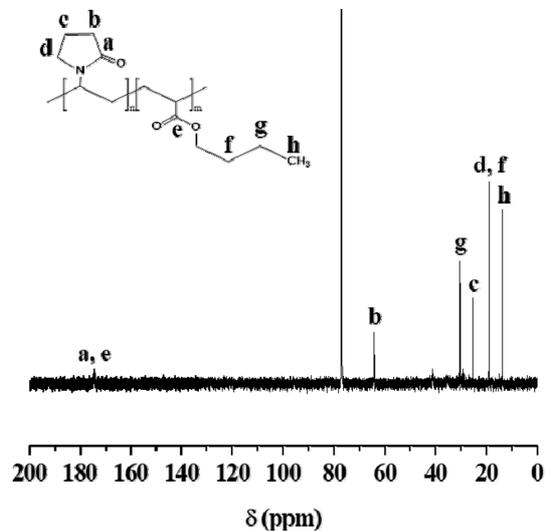


Figure 4. ¹³C NMR spectrum of poly(BA-co-NVP) oligomer in CDCl₃.

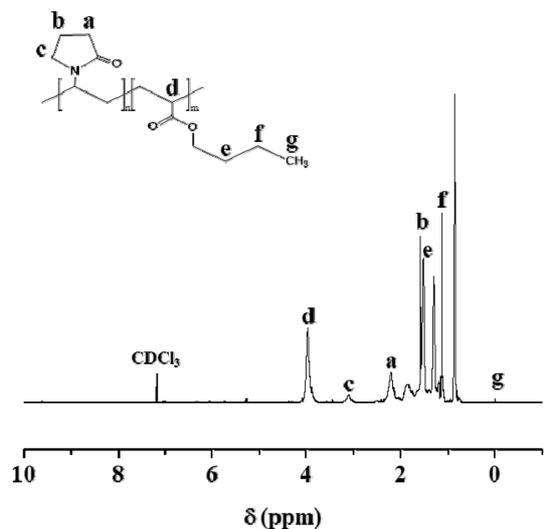


Figure 5. ¹H NMR spectrum of poly(BA-co-NVP) oligomer in CDCl₃.

내었다. Figure 4에서 BA 및 NVP에 대한 카보닐 탄소의 공명 피크를 $\delta 167.0-173.5$ ppm에서 확인할 수 있었다. BA와 NVP 주사슬 및 결사슬의 지방족 탄소는 $\delta 65.0-13.0$ ppm의 피크에서 확인할 수 있었다. Figure 5에서 NVP 고리구조의 카보닐기에 인접한 수소를 $\delta 2.0-2.7$ ppm의 피크에서, N에 인접한 수소를 $\delta 3.0-3.2$ ppm의 피크에서 확인할 수 있었다. BA의 지방족 수소를 $\delta 1.3-1.7$ ppm의 피크에서 확인할 수 있었다. 이를 통하여 BA와 NVP간의 공중합이 잘 이루어졌음을 확인할 수 있었다.

주사전자현미경 분석 결과. 고분자/탄소소재 복합재료 필름의 표면 형태학적 특성을 Figure 6에 나타내었다. Figure 6(a)에 나타낸 것처럼 탄소소재로 GO만 사용한 경우 GO가 부분적으로 응집되어 있는 것을 확인할 수 있었다. 반면, Figure 6(b)에 나타낸 것처럼 탄소소재로 mGO만 사용한 경우는 mGO가 비교적 균일하게 분산되어 있는 것을 확인할 수 있었다. Figure 6(c)에는 탄소소재로 GO와 CB를 혼합하여 사용한 복합재료를 나타냈는데 GO가 부분적으로 응집되어 있는 것을 확인할 수 있었다. 반면, Figure 6(d)에 나타낸 것처럼 탄소소재로 mGO와 CB를 혼합하여 사용한 복합재료의 경우에는 상대적으로 탄소소재의 응집이 적은 것을 확인할 수 있었다. 따라서 아크릴 고분자/탄소소재 복합재료에 있어서 GO보다 mGO의 분산성이 더 우수한 것을 확인하였다.

표면전기저항 분석 결과. 4-Probe Tester를 사용하여 아크릴 고분자/탄소소재 복합재료의 표면전기저항을 측정한 결과를 Figure 7과 8에 나타내었다. 탄소소재로 GO 또는 mGO만을 사용한 아크릴 고분자/탄소소재 복합재료에 있어서 탄소소재 함량 변화에 따른 표면전기저항의 변화를 Figure 7에 나타내었다. 탄소소재로 GO만을 사용한 경우에는 GO 함량이 증가하여도 복합재료의 표면전기저항은 감소하지 않았다.

하지만, 탄소소재로 mGO만을 사용한 경우에는 mGO 함량이 증가할수록 복합재료의 표면전기저항이 급격히 감소하여 mGO 70 wt%에서는 표면전기저항이 $68 \text{ k}\Omega/\text{sq}$ 까지 감소되는 것을 확인하였다. 이는 아크릴 고분자 내에서 poly(BA-co-NVP) 올리고머로 개질된 mGO의 분산성이 GO보다 훨씬 우수하기 때문인 것으로 판단되었다.

탄소소재 종류 및 조성 변화에 따른 아크릴 고분자/탄소소재 복합재료의 표면전기저항 변화를 Figure 8에 나타내었다. Figure 8(a)에 나타낸 아크릴 고분자/탄소소재 복합재료는 아크릴 고분자와 탄소소재를 각각 동일 무게비로 하여 제조한 것인데 이때 탄소소재인 GO/CB 또는 mGO/CB의 조성을 변화시키며 혼합한 시료들이다. 그 결과 탄소소재로 CB만 사용한 고분자 복합재료의 표면전기저항은 $576 \text{ M}\Omega/\text{sq}$ 를 나타냈지만 탄소소재로 GO와 CB를 함께 사용한 경우 탄소소재 조성에서 GO의 함량이 증가함에 따라 복합재료의 표면전기저항은 측정불가 영역까지 급격히 증가함을 확인하였다. 반면, 탄소소재로 mGO와 CB를 함께 사용한 경우에는 탄소소재 조성에서 mGO의 함량이 증가함에 따라 복합재료의 표면전기저항이 급격히 감소하였고 mGO 50 wt% 이상에서는 표면전기저항이 $3 \text{ M}\Omega/\text{sq}$ 까지 감소되는 것을 확인하였다. Figure 8(b)에 나타낸 아크릴 고분자/탄소소재 복합재료는 아크릴 고분자와 GO 또는 mGO를 각각 동일 무게비로 하여 제조한 것인데 이때 탄소소재로 CB를 GO 또는 mGO 대비 함량을 변화시키며 추가로 투입하여 제조한 시료들이다. 그 결과 GO 또는 mGO에 추가된 CB의 함량이 증가함에 따라 복합재료의 표면전기저항이 감소함을 확인하였다. 그러나 CB가 추가로 투입된 복합재료에서도 탄소소재로 mGO를 사용한 복합재료가 GO를 사용한 경우보다 훨씬 낮은 표면전기저항을 나타내어 mGO 50 wt% 이상에서는 표면전기저항이 $16 \text{ k}\Omega/\text{sq}$ 까지 감소되는 것을 확인하였다.

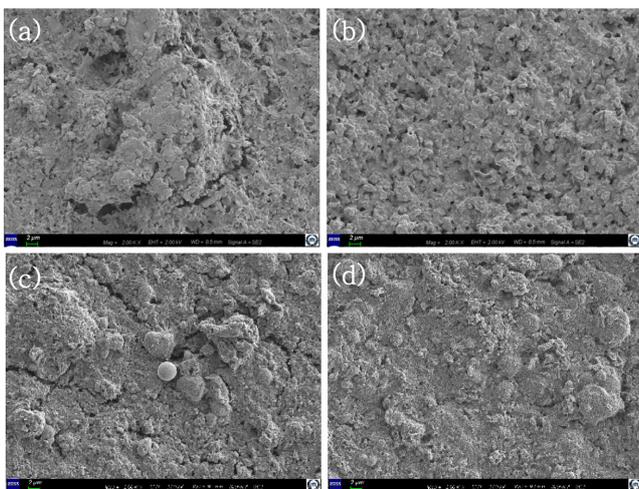


Figure 6. SEM micrographs of acryl polymer/carbon materials composites having various carbon species: (a) GO; (b) mGO; (c) GO and CB; (d) mGO and CB.

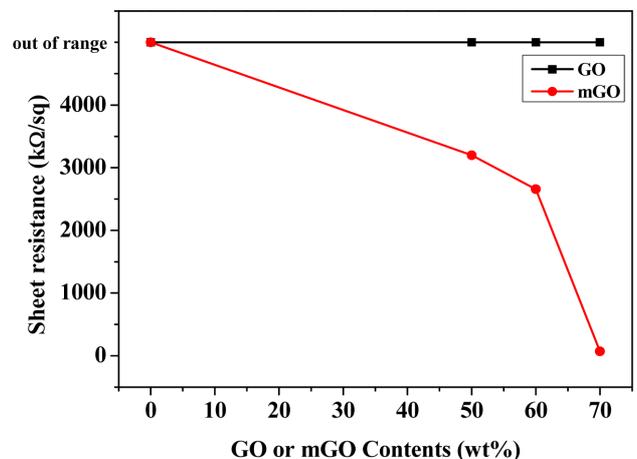


Figure 7. Sheet resistance variation of acryl polymer/GO or mGO composites depending on GO or mGO content.

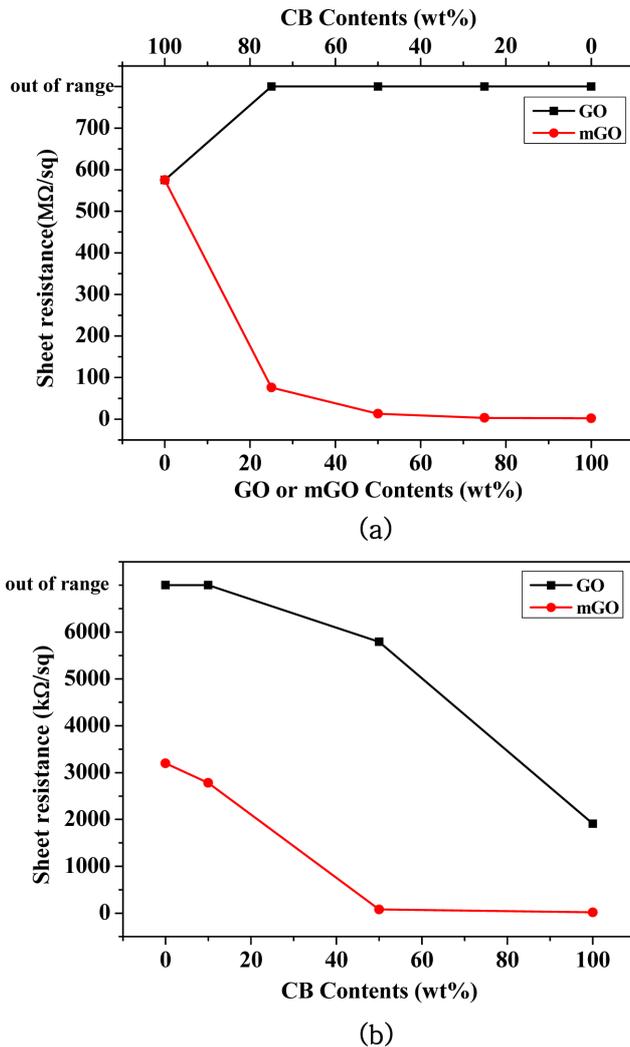


Figure 8. Sheet resistance variation of acryl polymer composites containing GO or mGO together with CB depending on: (a) carbon material composition; (b) additional CB content.

결론

GO가 고분자 복합재료의 전기적 특성을 향상시키는 첨가제로 사용되기 위해서는 고분자 매트릭스 내에서 가급적 균일하게 분산되어야 한다. 이를 위해 GO와 poly(BA-co-NVP) 올리고머간 개환반응을 통해 mGO를 제조하였고 이를 사용한 고분자 복합재료의 특성을 조사하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1) mGO는 아크릴 고분자 매트릭스 내에서 GO보다 분산성이 훨씬 우수하였고 그 결과 탄소소재로 mGO를 사용한 고분자 복합재료가 훨씬 낮은 표면전기저항을 나타내었다.

2) 탄소소재로 mGO를 사용한 고분자 복합재료는 mGO 함량이 증가함에 따라 고분자 복합재료의 표면전기저항이 크게

감소하였다.

3) 탄소소재로 GO 또는 mGO와 함께 추가로 CB를 혼합 사용하였을 경우 CB 함량이 증가할수록 고분자 복합재료의 표면전기저항이 크게 감소하였는데, 이때에도 mGO를 사용한 경우가 고분자 복합재료의 표면전기저항을 현저히 감소시킬 수 있었다.

감사의 글: 본 연구는 한국연구재단 이공분야기초연구사업(2016R1D1A3B03931609) 지원에 의해 수행되었습니다.

참고 문헌

1. A. K. Geim and K. S. Novoselov, *Nat. Mater.*, **6**, 183 (2007).
2. 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).
3. Y. W. Tan, Y. Zhang, K. Bolotin, Y. Zhao, S. Adam, E. H. Hwang, S. Das Sarma, H. L. Stormer, and P. Kim, *Phys. Rev. Lett.*, **99**, 246803 (2007).
4. S. Cho and M. S. Fuhrer, *Phys. Rev. B*, **77**, 081402 (2008).
5. J. Martin, N. Akerman, G. Ulbricht, T. Lohmann, J. H. Smet, K. von Klitzing, and A. Yacoby, *Nat. Phys.*, **4**, 144 (2008).
6. T. O. Wehling, K. S. Novoselov, S. V. Morozov, E. E. Vdovin, M. I. Katsnelson, A. K. Geim, and A. I. Lichtenstein, *Nano Lett.*, **8**, 173 (2008).
7. V. M. Pereira, F. Guinea, J. dos Santos, N. M. R. Peres, and A. H. C. Neto, *Phys. Rev. Lett.*, **96**, 036801(2006).
8. V. V. Cheianov, V. I. Fal'ko, B. L. Altshuler, and I. L. Aleiner, *Phys. Rev. Lett.*, **99**, 176801 (2007).
9. M. M. Fogler, D. S. Novikov, and B. I. Shklovskii, *Phys. Rev. B*, **76**, 233402 (2007).
10. F. de Juan, A. Cortijo, and M. A. H. Vozmediano, *Phys. Rev. B*, **76**, 165409 (2007).
11. F. Guinea, M. I. Katsnelson, and M. A. H. Vozmediano, *Phys. Rev. B*, **77**, 075422 (2008).
12. B. Dora, K. Ziegler, and P. Thalmeier, *Phys. Rev. B*, **77**, 115422 (2008).
13. C. Gomez-Navarro, R. T. Weitz, A. M. Bittner, M. Scolari, A. Mews, M. Burghard, and K. Kern, *Nano Lett.*, **7**, 3499 (2007).
14. X. S. Wu, X. B. Li, Z. M. Song, C. Berger, and W. A. de Heer, *Phys. Rev. Lett.*, **98**, 136801 (2007).
15. S. Gilje, S. Han, M. Wang, K. L. Wang, and R. B. Kaner, *Nano Lett.*, **7**, 3394 (2007).
16. M. J. McAllister, J. L. Lio, D. H. Adamson, H. C. Schniepp, A. A. Abdala, J. Liu, M. Herrera-Alonso, D. L. Milius, R. Caro, R. K. Prud'homme, and I. A. Aksay, *Chem. Mater.*, **19**, 4396 (2007).
17. G. Eda, G. Fanchini, and M. Chhowalla, *Nat. Nanotechnol.*, **3**, 270 (2008).
18. H. A. Becerril, J. Mao, Z. Liu, R. M. Stoltenberg, Z. Bao, and Y. Chen, *ACS Nano*, **2**, 463 (2008).
19. X. S. Wu, M. Sprinkle, X. B. Li, F. Ming, C. Berger, and W. A.

- de Heer, *Phys. Rev. Lett.*, **101**, 026801 (2008).
20. D. Li, M. B. Muller, S. Gilje, R. B. Kaner, and G. G. Wallace, *Nat. Nanotechnol.*, **3**, 101 (2008).
21. X. Wang, L. J. Zhi, and K. Mullen, *Nano Lett.*, **8**, 323 (2008).
22. D. W. Boukhvalov and M. I. Katsnelson, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 10697 (2008).
23. S. Stankovich, D. A. Dikin, R. D. Piner, K. A. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu, S. T. Nguyen, and R. S. Ruoff, *Carbon*, **45**, 1558 (2007).
24. M. J. McAllister, J. Li, D. H. Adamson, H. C. Schniepp, A. A. Abdala, J. Liu, M. Herrera-Alonso, D. L. Milius, R. Car, R. K. Prud'homme, and I. A. Aksay, *Chem. Mater.*, **19**, 4396 (2007).
25. S. Stankovich, R. D. Piner, X. Chen, N. Wu, S. T. Nguyen, and R. S. Ruoff, *J. Mater. Chem.*, **16**, 155 (2006).
26. S. Niyogi, E. Bekyarova, M. E. Itkis, J. L. McWilliams, M. A. Hamon, and R. C. Haddon, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 7720 (2006).
27. T. Szabo, O. Berkesi, P. Forgo, K. Josepovits, Y. Sanakis, D. Petridis, and I. Dekany, *Chem. Mater.*, **18**, 2740 (2006).
28. D. Li, M. B. Muller, S. Gijle, R. B. Kaner, and G. G. Wallace, *Nat. Nanotechnol.*, **3**, 101 (2008).
29. G. Wang, X. Shen, B. Wang, J. Yao, and J. Park, *Carbon*, **47**, 1359 (2009).
30. S. Bose, T. Kuila, M. E. Uddin, N. H. Kim, K. T. Lau, and J. H. Lee, *Polymer*, **51**, 5921 (2010).