

## 열 처리를 통한 그래핀/폴리벤조자진 전도성 복합 박막 제조

고영수 · 차지정\* · 임진형\*<sup>†</sup>

공주대학교 천안공과대학 화학공학부, \*공주대학교 천안공과대학 신소재공학부  
(2013년 2월 21일 접수, 2013년 3월 11일 수정, 2013년 3월 19일 채택)

## Preparation of Graphene/Polybenzoxazine Conductive Composite Thin Film through Thermal Treatment

Young Soo Ko, Ji-Jung Cha\*, and Jin-Heong Yim\*<sup>†</sup>

Department of Chemical Engineering, Kongju National University, Budeadong 275, Cheonan, Chungnam 330-717, Korea

\*Division of Advanced Materials Engineering, Kongju National University, Budeadong 275, Cheonan, Chungnam 330-717, Korea

(Received February 21, 2013; Revised March 11, 2013; Accepted March 19, 2013)

**초록:** 고내열성 고분자인 폴리벤조자진(PBZ)과 전도성 그래핀을 혼성화시켜 새로운 전도성 복합박막을 제조하는 연구를 처음으로 수행하였다. 단순한 열처리 공정에 의해 동시에 그래핀 옥사이드와 벤조자진 단량체를 환원 및 경화를 시켜 기계적/전기적 특성이 크게 향상된 그래핀/PBZ 복합 박막을 제조하였다. 그래핀/PBZ 복합 박막의 화학/결정 구조 및 형태학적 미세구조 분석으로부터 약 3 wt%의 그래핀이 복합 박막에 들어가더라도 그래핀이 비교적 균일하게 분산된다는 것을 알 수 있었다. 본 연구를 통하여 PBZ박막의 기계적 물성 향상과 동시에 도전성을 부여하는 효과적인 경로를 제공할 수 있었다.

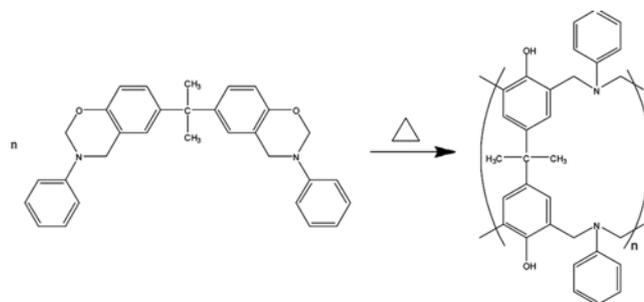
**Abstract:** A novel conductive composite thin film was prepared for the first time by hybridization between polybenzoxazine (PBZ) having high heat resistance property and conductive graphene. Mechanically robust conductive graphene/PBZ composite thin films could effectively be prepared by a simple thermal treatment, which simultaneously induces reduction of graphene oxide (GO) and crosslinking reaction of benzoxazine monomer. Graphene sheets seem to be uniformly dispersed up to 3 wt% graphene content in the composite thin film as shown in the results of chemical/crystal structural and morphological analyses. This efficient route for making graphene/PBZ composite thin film would provide simultaneous improvement of mechanical property as well as electrical conductivity.

**Keywords:** graphene, graphene oxide, polybenzoxazine, composite, electrical conductivity.

## 서 론

폴리벤조자진(polybenzoxazine; PBZ)은 1,3-benzoxazine (BZ) 단량체가 열에 의해 분자 내의 고리가 열리면서 중합이 이루어지는 열경화성 고분자이다(Scheme 1).<sup>1</sup> PBZ는 부생성물없이 자체 경화가 가능하며, 경화 시 휘발성 물질을 발생시키지 않고 부피 변화가 없어 치수 안정성이 우수하다. 또한 높은 유리전이온도를 가지며 열분해온도가 350 °C까지 1% 이내의 분해 특성을 가지는 고 내열성 고분자이다.<sup>2</sup> 따라서 최근에 전자, 우주항공, 자동차 산업의 부품소재로서 PBZ가 많은 관심을 받고 있다.<sup>2,3</sup> 특히 최근에는 연료전지의 주요 부품 중 하나인 흑연/고분자 복합체형 분리판의 고분자 바인더로 적용된 예도 보고된 바 있다.<sup>4</sup> Scheme 1에서 보여주다시

피 BZ는 중합 시 분자 내의 고리가 열리면서 3차 아민 그룹과 하이드록시기를 갖는 페놀 novolac-type의 올리고머를 생성하기 때문에 다른 관능기를 갖는 clay와 같은 나노 무기 충전제와 화학반응을 통한 공유 결합 또는 2차 결합(수소 결합



**Scheme 1.** Typical thermal inducing ring-opening polymerization mechanism of bisphenol-A type benzoxazine (BZ).

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: jhyim@kongju.ac.kr

합)이 가능하여 분산성이 우수한 고분자 매트릭스로 응용하기 좋은 소재이다.<sup>5</sup>

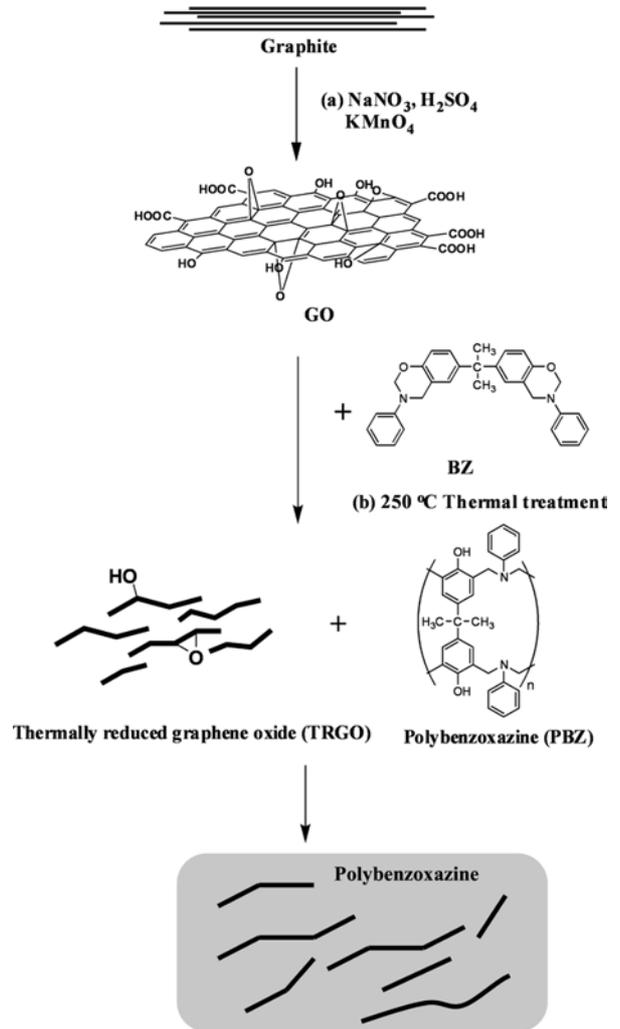
그래핀(graphene)은  $sp^2$  혼성궤도의 탄소원자가 육각형의 벌집 모양의 단일층을 이루고 있어, 기계적 강도, 열전도도, 및 전기전도도 측면에서 우수한 물성을 가지는 탄소 소재이다.<sup>6</sup>

최근에 그래핀을 폴리스티렌,<sup>7</sup> 에폭시 수지,<sup>8</sup> 폴리비닐리덴 플로라이드,<sup>9</sup> 폴리우레탄(PU)과<sup>10-12</sup> 같은 고분자 매트릭스에 균일하게 분산시켜 기계적 물성, 열전도도, 전기 전도도 등의 물리화학적 특성들을 향상시키려는 연구들이 수행되어 오고 있다. 그래핀은 Van der Waals 힘에 의해 층상구조로 이루어진 흑연으로부터<sup>13</sup> 물리적 충격이나, 화학적 개질을 통해서 단일층으로 분리하여 제조할 수 있다. 물리적인 방법인 스킨치 테이프로부터 흑연 층을 분리하여 그래핀을 제조할 수 있지만 다량의 그래핀을 얻는데 무리가 있다. 또한 그래핀이 가지는 소수성 특성과 그래핀 층간의  $\pi-\pi$  상호작용으로 인한 응집현상으로 대부분의 유기 용매나 고분자 매트릭스에 안정적인 분산이 어려운 단점을 가진다.

흑연의 산처리를 통하여 만들어진 그래핀 옥사이드(graphene oxide; GO)를 화학적 환원 또는 열처리를 통하여 환원된 그래핀(reduced graphene oxide; RGO)을 제조하는 화학적 개질 방법은<sup>14-16</sup> 물리적인 방법에 비해 다량의 제조가 가능하다는 장점이 있다. 또한 GO는 하이드록시기, 에폭시기, 카르복실산기 등과 같이 산소를 포함하는 관능기는 친수성 특성과 함께 다른 유기화합물과 공유결합을 할 수 있어 유-무기 복합 물질을 만들기에 용이하다. GO는 상기 관능기들로 인해 7~10 Å의 층간 거리를 가지게 되며 이는 흑연의 층간 거리인 3.35 Å보다 먼 거리이다.<sup>17,18</sup> 상기 관능기들을 포함하고 있는 GO를 이용하여 다양한 고분자들과 물리적인 블렌딩 또는 *in-situ* 중합을 통하여 고분자 사슬과의 2차 결합(수소 결합) 또는 공유 결합을 통해 분산성이 우수한 그래핀/고분자 나노 복합재료를 제조할 수 있는 경로를 제공한다.

본 연구에서는 여러 가지 우수한 특성을 지니는 PBZ에 그래핀을 분산시켜 전도성이 부여된 그래핀/PBZ 복합 박막의 제조를 처음으로 시도하였다. GO가 가지는 산소를 포함하는 관능기와 PBZ가 가지는 하이드록시기 및 아민기간의 수소결합을 통한 상호작용을 이용하여 분산성이 뛰어난 그래핀/PBZ 전도성 나노 복합체를 예상하였다. 본 연구의 복합체 제조 경로를 Scheme 2에 나타내었다. 흑연으로부터 Hummers<sup>19</sup> 방법을 이용하여 GO를 합성하고 이를 BZ단량체와 함께 1-methyl-2-pyrrolidone(NMP) 유기 용매 하에서 잘 분산시킨다. 이 분산용액을 기판에 코팅하고 200 °C 이상의 높은 온도에서 열처리 과정을 거치면 BZ는 자체 경화반응이 일어남과 동시에 GO가 열처리로 환원된 TRGO(thermally reduced graphene oxide)로 전환되어 효과적으로 전도성 그래핀/PBZ 복합 박막을 제조할 수 있다.

그래핀 함량을 달리하여 그래핀/PBZ 복합 박막의 전기적/



**Scheme 2.** Plausible preparation route of graphene/PBZ nano composite.

물리화학적 특성을 살펴보았다. 또한 그래핀/PBZ 복합 박막의 화학구조, 형태학적 단면 및 결정 특성을 조사하기 위해서 적외선 분광기, 전자현미경(SEM) 및 넓은 각 X-선 회절 분석을 수행하였다.

## 실 험

**시약 & 재료.** GO 제조하기 위해 사용된 시약은 흑연 (삼천리, Korea 평균입자; 20  $\mu\text{m}$  입자), Samchun사의  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (95%), Aldrich사의 과망간산칼륨(potassium permanganate), Junsei사의 염산(hydrochloric acid), 과산화수소(hydrogen peroxide 30%)를 사용하였다. BZ 단량체로는 bisphenol-A형 benzoxazine(Araldite MT35600, Huntsman Advanced Materials)을 별도의 정제과정 없이 사용하였다. PBZ의 경화반응을 촉진하기 위한 촉매로는 Aldrich사의 2-ethyl-4-methylimidazole

(2-Et-4-Me-Im)을 사용하였고, 용매는 Samchun사의 1-methyl-2-pyrrolidone(NMP 99.5%)을 정제 없이 사용하였다.

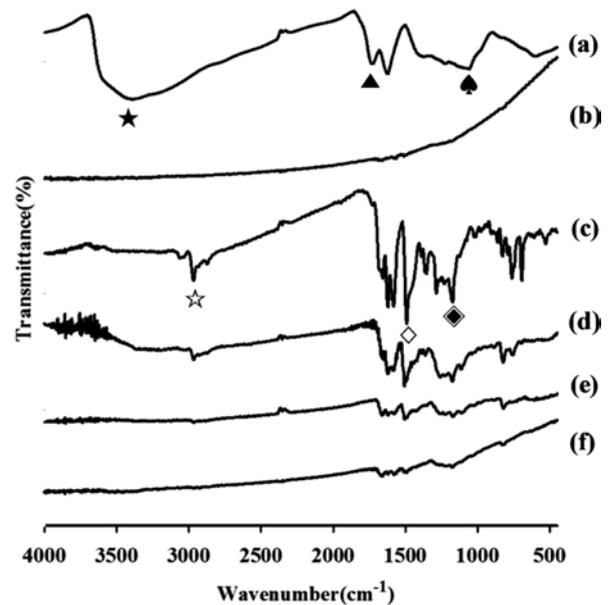
**그래핀 옥사이드(GO)의 제조.** 흑연의 산처리에는 Hummers 방법으로 진행하였다.<sup>19</sup> 500 mL 3구 유리 반응기에 0.75 g의  $\text{NaNO}_3$ 을  $\text{H}_2\text{SO}_4$  34 mL에 녹인다. 위 반응기를 0 °C로 냉각한 다음, 흑연 1 g을 넣고 분산시킨다. 분산된 용액에 과망간산칼륨 5 g을 천천히 첨가한다. 그런 다음 반응기의 온도를 35 °C로 승온시킨 후 2시간 동안 교반한다. 상온에서 증류수 50 mL을 위 용액에 부어 교반시킨 후  $\text{H}_2\text{O}_2$ (30%) 4 mL를 넣어 가스가 생기지 않을 때까지 반응을 시킨다. 반응이 종결된 슬러리 용액에 물과 HCl 혼합액(무게비 1:10)으로 24시간 처리하여 잔존 금속이온을 제거한다. 그 후에 증류수로 여러 번 세척하여 GO를 얻는다.

**그래핀/PBZ 복합 박막의 제조.** 다양한 그래핀 함량에 따른 그래핀/PBZ 복합 박막을 제조하기 위해 GO:BZ의 무게비를 각각 1:99, 2:98, 3:97 및 4:96으로 변화하였다. 용매로는 NMP에 상기 혼합물을 분산시키고 BZ의 경화반응을 촉진시키기 위해서 촉매인 2-Et-4-Me-Im를 BZ 무기에 대하여 1 wt%를 넣었다. 혼합액을 초음파 처리하여 균일하게 분산된 코팅 용액을 얻었다. 코팅 용액은 유리기판 위에서 10초 동안 100 rpm으로 스핀 코팅하여 100 °C 핫플레이트에서 1시간 동안 건조하여 일부 용제를 휘발시키고, 그 후에 250 °C, 2시간 동안 BZ의 경화 및 GO의 환원을 동시에 진행하였다. 아세톤으로 수 차례 세척하여 미경화된 BZ 단량체를 제거하고 최종적인 그래핀 함량이 1, 2, 3, 4 wt%의 복합 박막(G-PBZ-1, G-PBZ-2, G-PBZ-3, G-PBZ-4)들을 제조하였다.

**분석.** 박막의 표면저항은 100 g의 load와 반지름이 100  $\mu\text{m}$ 인 tip를 사용하여 4-probe point conductivity meter(AiT사, Korea)를 사용해 측정하였다. 내용제성은 일정한 힘으로 isopropanol(IPA) 용액을 사용해 코팅된 박막이 벗겨질 때까지의 횟수를 측정하였고 내스크래치성은 3090 sclerometer hardness tester(elcoeter<sup>®</sup>)를 사용하여 측정하였다. 적외선 분광기(infrared spectrometer, Perkin Elmer사의 FTIR Spectrum 1000)를 사용하여 GO, PBZ, 그래핀/PBZ 박막의 화학 구조를 확인하였다. 복합필름의 결정 특성을 알아보기 위해 X-ray 회절 패턴을 이용하였다. XRD(X-Ray Diffractometer)는 일본 RIGAKU사의 #D/M AX-2500 모델을 사용하였고, 파장( $\lambda$ )은  $\text{CuK}\alpha$ 의 0.15406 nm였으며 tube voltage는 40 KV, tube current 40 mA, scanning range는 10~60°, scanning speed는 2°/min의 속도로 상온에서 측정하였다. Field emission scanning electron microscope(FE-SEM, MIRA LMH, TESCAN)를 사용하여 그래핀/PBZ 박막의 단면을 관찰하였다.

## 결과 및 토론

**구조 및 결정구조 확인.** Figure 1에서 흑연으로부터 제조

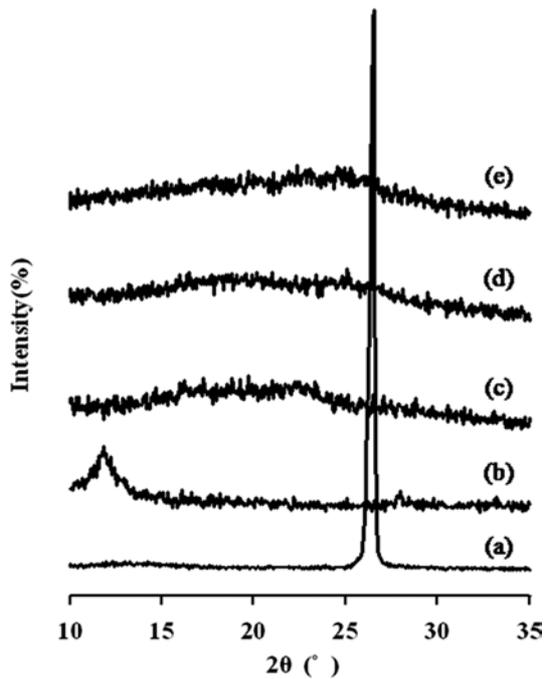


**Figure 1.** FTIR spectra of (a) GO; (b) TRGO; (c) PBZ; (d) G-PBZ-1; (e) G-PBZ-2; (f) G-PBZ-3.

된 GO와 열 경화시킨 PBZ 및 그래핀/PBZ 복합체의 박막의 FTIR 스펙트럼을 나타내었다. Figure 1(a)에서 보는 것처럼 GO의 경우 3397.3  $\text{cm}^{-1}$ 에서 -OH 결합(★) 1724  $\text{cm}^{-1}$ 의 -C=O 결합(▲) 그리고, 1059  $\text{cm}^{-1}$ 에서 -CO- 결합(♠) 관찰되었다. 이것으로부터 산처리를 거친 흑연은 산소를 포함한 관능기가 생겨 성공적으로 GO가 제조됨을 알 수 있다. Figure 1(b)는 1 wt%의 GO를 코팅하여 250 °C에서 열처리를 통한 환원과정을 거친 TRGO 시료의 IR 스펙트럼이다. 열에 의해 산소가 제거되어 산소가 포함된 관능기들이 모두 사라지는 것을 확인할 수 있다.

PBZ의 경우 3059  $\text{cm}^{-1}$ 에서 benzene ring의 C-H(◆), 2965  $\text{cm}^{-1}$ 에서 알킬 그룹의 C-H(☆), 1172  $\text{cm}^{-1}$  부근에서 C-N-C(◇)이 나타나는 것을 확인할 수 있다.<sup>1</sup> BZ 단량체의 benzene ring은 tri-substituted benzene ring이다. 열에 의해 중합이 일어나면 벤족사진의 oxazine ring이 열리고 이로 인하여 tetra-substituted benzene ring으로 변하게 된다. 그 결과로 1480  $\text{cm}^{-1}$ 에서 새로운 피크인 tetra-substituted benzene(◇)을 확인할 수 있다.<sup>1,20</sup> 그래핀/PBZ 복합 박막의 피크를 살펴보면(Figure 1(d)-(f)), 중합된 PBZ(Figure 1(c))와 같은 피크를 나타내고 있다. 이는 열에 의해 경화와 환원이 이루어지면서 GO는 환원이 되어 피크가 사라져 같이 복합화된 PBZ의 피크만 나타내는 것이다. 그래핀의 함량이 높아지면서 박막의 투과도가 감소하여 특성 피크의 세기가 감소하였다.

Figure 2에서 흑연, GO 및 그래핀/PBZ 복합 박막의 넓은 각 XRD 분석 결과를 나타내었다. 층상구조로 이루어진 흑연은  $d=0.34 \text{ nm}$ ( $2\theta=26.5^\circ$ )으로 관찰되었고(Figure 2(a)), 산



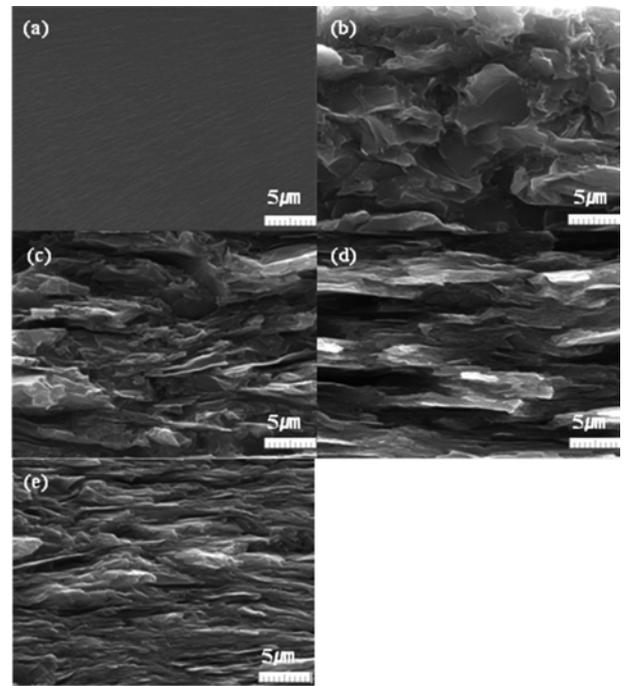
**Figure 2.** XRD patterns of (a) graphite; (b) GO; (c) G-PBZ-1; (d) G-PBZ-2; (e) G-PBZ-3.

처리를 거친 GO는 층 사이의 산소를 포함한 관능기가 생기면서 층간 거리가  $d = 0.75 \text{ nm}$  ( $2\theta = 11.7^\circ$ )로 흑연에 나타나는 결정 피크는 사라지고 새로운 피크를 확인할 수 있었다(Figure 2(b)). 이는 흑연에 산처리된 GO는 층간 사이의 산소를 포함한 관능기가 생기면서 층간 거리가 흑연보다 멀어진 결과임을 알 수 있었다. Figure 2(c)-(e)는 1~3 wt%의 GO가 들어간 그래핀/PBZ 복합 박막으로 결정성의 피크가 전혀 나타나지 않는다. 이는 GO가 열처리를 통한 환원 과정에서 산소가 포함된 관능기가 제거가 되었어도 산처리 전의 흑연처럼 Van der Waals 결합이 다시 형성되지 않아 층간 간격이 무질서해졌기 때문이다. 이는 문헌에서 알려진 바와 같이 GO가 화학적 환원과정으로 그래핀 구조로 전환될 때, 결정성을 나타내지 않는 전형적인 결과이다.<sup>8</sup>

**그래핀/PBZ 복합 박막 물성과 단면 모폴로지 비교.** Table 1은 GO 함량 별로 PBZ 복합한 그래핀/PBZ 복합 박막의 특성을 나타내고 있다. 1 wt%의 GO를 유기용매에 분산시키고 제조한 GO 박막의 경우는 GO 입자 간에 구속력이 없어 IPA 용제에 대한 내용제성이 없으나 PBZ 매트릭스에 분산된 그래핀/PBZ 복합 박막의 내용제성은 20회 이상으로 크게 개선되었다. 이로부터 PBZ 매트릭스에서 열처리 과정을 통한 충분한 경화반응이 일어났다는 것을 알 수 있다. 또한 내스크래치성도 PBZ 박막에 비해서 그래핀/PBZ 복합 박막이 우수한 특성을 보였다. 이는 PBZ 매트릭스에 그래핀이 분산되면서 보강제의 역할을 했기 때문이라고 판단된다. 하지만, GO

**Table 1. Mechanical/Electrical Properties of Various Graphene Based Composite Thin Films**

| Sample  | GO (wt%) | Surface resistance ( $\text{k}\Omega\cdot\text{sq}^{-1}$ ) | Solvent resistance (times) | Applied force for scratch (N) |
|---------|----------|--|----------------------------|-------------------------------|
| PBZ     | 0        | -  | >20                        | 0.7                           |
| TRGO    | 1        | $7.37 \times 10^{-2}$                                      | 0                          | 0.3                           |
| G-PBZ-1 | 1        | $1.95 \times 10^2$   | >20                        | 0.9                           |
| G-PBZ-2 | 2        | $1.40 \times 10^0$   | >20                        | 1.0                           |
| G-PBZ-3 | 3        | $4.25 \times 10^{-1}$                                      | >20                        | 1.0                           |
| G-PBZ-4 | 4        | $3.22 \times 10^{-1}$                                      | 10                         | 0.9                           |



**Figure 3.** Cross-sectional SEM images of (a) PBZ; (b) G-PBZ-1; (c) G-PBZ-2; (d) G-PBZ-3; (e) G-PBZ-4.

가 4 wt% 들어간 복합 박막의 경우는 내용제성과 내스크래치 특성이 저하되었다. 이는 고분자 바인더인 PBZ의 함량이 감소하여 그래핀 입자간의 응집이 심화되며 나타난 현상이라 생각된다.

전기적인 성질을 비교하기 위해서 각 박막들의 표면저항을 측정하였다. 절연체인 PBZ의 표면저항은 측정되지 않았고 TRGO 박막의 경우 낮은 표면저항( $\sim 10^{-2} \text{ k}\Omega/\text{sq}$ )이 측정되었다. 1 wt%의 GO를 사용한 G-PBZ-1 박막은 TRGO 박막에 비해 표면저항이 크게 증가하였다. 하지만, GO의 함량을 3 wt% 사용한 그래핀/PBZ 복합 박막의 표면저항은 G-PBZ-1에 비해 약  $\sim 10^3$ 배의 낮은 표면저항을 보여, 소량의 그래핀의 첨가로도 효과적인 전기적 특성의 향상을 보인다는 것을

알 수 있었다. 한편, GO가 4 wt%가 들어간 복합 박막의 경우는 그래핀 입자간의 응집이 심화되어 효과적인 표면 저항의 감소가 나타나지 않았다.

Figure 3은 PBZ와 여러 가지 그래핀/PBZ 복합 박막의 단면 미세구조를 보여주고 있다. PBZ 박막은 매끄러운 단면 이미지를 보여주고 있다(Figure 3(a)). 그래핀/PBZ 복합 박막 제조 시 사용되는 GO의 함량이 커질수록 그래핀이 넓게 퍼져 있는 구조에서 점점 그래핀이 층층이 쌓여가는 구조로 전환이 된다는 것을 알 수 있다(Figure 3(b)-(e)).

이는 3 wt% 이상의 높은 함량의 그래핀을 포함한 복합 박막은 PBZ 매트릭스 내에서 그래핀 층간의 Van der Waals 결합이 강해져서 흑연과 유사한 구조로 변해간다는 것을 알 수 있다. 하지만, 3 wt%의 그래핀이 포함된 그래핀/PBZ 복합 박막에서도 그래핀간의 심각한 응집현상은 관찰되지 않고 전체적으로 균일한 모폴로지를 보여주고 있다(Figure 3(d)). Figure 2(e)에서도 흑연이 가지는  $2\theta = 26.5^\circ$ 의 결정성 피크를 보이지 않은 결과와 박막 물성 변화 결과(Table 1)를 고려해 볼 때, 3 wt% 그래핀의 함량까지는 PBZ 매트릭스 내에 그래핀이 응집되지 않고 균일하게 분산된다고 판단된다.

## 결 론

열처리에 의해 GO와 BZ를 동시에 환원 및 경화를 시켜 기계적/전기적 특성이 개선된 그래핀/PBZ 복합 박막을 성공적으로 제조하였다. GO가 약 3 wt% 첨가된 그래핀/PBZ 복합 박막은 GO 박막에 비해 IPA에 대한 내용제성이 최소 20 배 이상, 내스크래치성이 3배 이상 증가하였다. 전기 전도성을 띠지 않는 PBZ에 그래핀을 분산시켜 표면저항을 ~수 백  $\Omega/\text{sq}$  수준의 표면저항을 가지는 전도성 박막을 제조할 수 있었다. 박막의 결정구조와 미세구조 분석으로 3 wt%의 그래핀이 복합 박막에 들어가더라도 비교적 균일하게 그래핀이 분산된다는 것을 알 수 있었다. 본 연구를 통하여 고내열성 폴리벤족사진에 기계적 물성 향상과 동시에 도전성과 같은 기능성을 부여하는 효과적인 경로를 제공할 수 있어 기능성 코팅제 분야에 다양하게 활용할 수 있을 것이라 전망한다.

**감사의 글:** 이 논문은 2011년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 기초연구사업 지원을 받아 수행된 것임(No. 2011-0021218).

## 참 고 문 헌

1. Y.-X. Wang and H. Ishida, *Polymer*, **40**, 4563 (1999).
2. T. Takeichi and T. Agag, *High Perform. Polym.*, **18**, 777 (2006).
3. H. Kimura, A. Matsumoto, and K. Ohtsuka, *J. Appl. Polym. Sci.*, **112**, 1762 (2009).
4. H. Kimura, K. Ohtsuka, and A. Matsumoto, *J. Appl. Polym. Sci.*, **117**, 1711 (2010).
5. D.-R. Yei, H.-K. Fu, W.-Y. Chen, and F.-C. Chang, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **44**, 347 (2006).
6. C. N. R. Rao, A. K. Sood, K. S. Subrahmanyam, and A. Govindaraj, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **48**, 7752 (2009).
7. H. Hu, X. Wang, J. Wang, L. Wan, F. Liu, H. Wheng, R. Chen, and C. Xu, *Chem. Phys. Lett.*, **484**, 247 (2010).
8. J. Kim, H. Im, J. Han, and J. Kim, *Polymer(Korea)*, **36**, 22 (2011).
9. S. Ansari and E. P. Glannelis, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **47**, 888 (2009).
10. H. Kim, Y. Miura, and C. W. Macosko, *Chem. Mater.*, **22**, 3441(2010).
11. D. Cai, J. Jin, K. Yusoh, R. Rafiq, and M. Song, *Compos. Sci. Technol.*, **72**, 702 (2012).
12. Z. Chen and H. Lu, *J. Mater. Chem.*, **22**, 12479 (2011).
13. J. Bischof and B. E. Warren, *J. Appl. Phys.*, **13**, 364 (1942).
14. H. C. Schniepp, J.-L. Li, M. J. McAllister, H. Sai, M. Herrera-Alonso, D. H. Adamson, R. K. Prud'homme, R. Car, D. A. Saville, and I. A. Aksay, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 8535 (2006).
15. M. J. Mcallister, J.-L. Li, D. H. Admson, 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).
16. 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).
17. H.-K. Jeong, Y. P. Lee, R. J. W. E. Lahaye, M.-H. Park, K. H. An, I. J. Kim, C.-W. Yang, C. Y. Park, R. S. Ruoff, and Y. H. Lee, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 1632 (2008).
18. H.-G. Moon and J.-H. Chang, *Polymer(Korea)*, **35**, 265 (2011).
19. W. S. Hummers, Jr., and R. E. Offeman, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 1339 (1958).
20. H. Ishida and D. J. Allen, *Polymer*, **37**, 4487 (1996).