수소 저장 적용을 위한 기능화된 카본 나노 튜브 복합체의 강화 특징

김동영 · 박성훈*

숭실대학교 기계공학부

Characteristics of Functionalized Carbon Nanotube Composites to Reinforce Hydrogen Storage Applications

Dong-Young Kim and Sung-Hoon Park*

Department of Mechanical engineering, Soongsil University, Seoul 06978, Republic of Korea

Abstract: Recent studies have extensively studied the use of composites of carbon nanotubes (CNTs) dispersed in epoxy resin to mechanically reinforce hydrogen storage and lightweight vehicle applications. The mechanical properties of the composite are strengthened due to load transfer from the epoxy matrix to the CNTs when an external force is generated. However, there is a limit to the level of reinforcement that can be achieved by simply dispersing CNTs in the epoxy polymer. In this study, a composite was prepared by dispersing functionalized CNTs with carboxyl groups, which formed covalent bonds with the epoxy resin (EPON 862). The covalent bonding improved the load transfer from the epoxy resin to the CNTs, which increased the Young's modulus and ultimate tensile strength of the composite. In addition, the interfacial interaction and adhesion between the matrix and the filler were improved by the covalent bonding, thereby improving the degree of dispersion. The changes in elastic modulus and ultimate tensile strength according to the nanofiller content and the presence of the functional groups in the MWCNT were observed, and exhibited consistent values.

(Received December 15, 2021; Accepted January 19, 2022)

Keywords: Carbon nanotube, composite, reinforcement, covalent bonding

1. 서 론

에폭시 수지는 낮은 수축률, 우수한 물리적 강도, 내화학성 및 가공 다양성으로 인해 경량화 매트릭스 재료로 널리 사용된다. 하지만 에폭시 고유로 갖는 취성, 낮은 파괴 인성으로 인해 사용이 제한된다는 단점이 있다. 최근, 탄소 나노튜브(Carbon nanotube, CNT), 그래핀(graphene) [1,2], 카본 블랙(carbon black) [3]과 같은 탄소 나노 재료를 복합체로 만들어 강화 하는 추세가 이어지고 있다. 그 중에서도 CNT는 높은 종횡비를 가지며[4], 탁월한 기계적, 전기적 및 열적 특성으로 인해 나노 스케일 필러로 쓰인다. 이들은 각각 50-100 GPa 및 1.4 TPa 범위의 인장 강도 및 탄성 계수를 갖는다 [5]. 나노 복합체는 매트릭스의 물

리적 특성을 개선하기 위해 에폭시 매트릭스에 CNT를 분산시켜 복합체로 만들게 된다. 소량으로 높은 효율의 강화 효과를 갖기 때문에 경량화 관점에서 큰 유리함을 가지며, 나노 복합체 제조에 필요한 공정 장비는 기존 수지에 사용되는 것과 동일하다. CNT 자체의 비용은 기존의 상용 마이크로 필러보다 높지만, 현재 개발 초기보다 가격이 많이 낮아졌으며 동일 기계적 물성에 필요한 필러 첨가량이 마이크로 필러에 비해 현저히 적다는 장점을 가진다.

에폭시에 나노 필러를 분산시켜 물리적으로 강화되는 메커니즘은 크게 2가지가 있다; 첫번째는 CNT/에폭시 복합체가 외력을 받을 때 그 외력이 복합체로부터 내부에 있는 나노 필러에게 부하가 전달되는 방법이다[4]. 이 메커니즘으로 인해 나노 필러가 증가함에 따라 에폭시 복합체는 더욱 물리적으로 강화됨을 실험을 통해 확인한다. 두번째는 화학적 결합에 의한 분산도 증가 및 물리적 특성 강화이다[5]. 나노 필러에 carboxyl 기능을 달고, carboxyl기와 화학적으로

- 김동영: 석사과정, 박성훈: 교수

*Corresponding Author: Sung-Hoon Park

[Tel: +82-10-5894-2219, E-mail: leopark@ssu.ac.kr]

Copyright © The Korean Institute of Metals and Materials

Fig. 1. Schematic of fabrication process of CNT/Epoxy composite

결합하는 에폭시와 서로 섞여 복합체로 만들면 물리적으로 분산되는 것뿐만 아니라 에폭시와 나노 필러가 화학적으로 한번 더 결합하기 때문에 물리적으로 강화된다. 화학적으로 결합하게 되면 나노 필러가 매트릭스 안에 분산될 때 분산도 또한 증가한다.

에폭시 매트릭스의 높은 기계적 물성으로 인해 CNT/에폭시 나노 복합체는 수소 저장 탱크[6], 경량화 자동차/비행기 소재[7], 항공 우주 산업[8] 등의 적용을 목표로 활발히 연구되고 있다[9]. 이에 초음파 처리, 자기 교반, 계면활성제 사용 및 나노 튜브 기능화가 에폭시 매트릭스에서 CNT의 분산 거동에 미치는 영향에 대한 많은 보고가 있다 [10-12]. 그러나 나노복합체의 기계적 물성을 개선하는데 있어 CNT의 효율성에 대해서는 추가적인 검증이 필요하다. 예를 들어, 에폭시 복합체의 기계적 특성이 1 wt%

미만의 CNT로 향상되는 연구가 발표되는 반면[13,14], CNT 첨가로 인해 기계적 특성에 대한 미미한 개선 또는 심지어 역효과가 있는 보고가 있다 [15]. 이러한 불일치는 수지 내 CNT의 얽힘과 분산 정도, CNT와 매트릭스 사이의 계면 접착력에 큰 차이가 있다는 사실에 기인한 것으로 보인다.

본 연구에서는 에폭시 매트릭스에 고함량의 CNT를 3-roll-milling의 전단력을 이용하여 균일히 분산하고 기계적인 강화를 확인하고자 한다. 또한, CNT 표면의 carboxyl기와 에폭시 ring간의 화학적 결합을 유도하여 복합체의 물리적 강화 정도를 파악하고자 한다.

2. 실험 방법

2.1 재료

에폭시는 Miller-Stephenson의 EPON 862(수지)와 Epikure W(경화제)를 사용하였다. 에폭시를 강화하는 주재료로 쓰인 다중벽 카본 나노 튜브(Multi-walled carbon nanotube, MWCNT)는 US Research Nanomaterials에서 구입하였다. MWCNT의 평균 바깥 지름은 < 7 nm, 평균 안 지름은 2-5 nm, 순도 $> 95\%$, 평균 길이 10-30 μm 이며, 기능성 MWCNT의 평균 바깥 지름은 < 7 nm, 평균 안 지름은 2-5 nm, 순도 $> 95\%$, 평균 길이 10-30 μm 이다.

2.2 CNT/에폭시 복합체의 제조 과정

CNT/에폭시 복합체를 제작하기 위해선 우선 매트릭스 안에 나노 필러를 고르게 분산시킬 필요가 있다. 먼저, EPON 862(수지)와 Epikure W(경화제)를 100:26.4의 비율

Fig. 2. SEM images : CNT/Epoxy composite (a) 1 wt%, (b) 5 wt%, (c) 10 wt%, F-CNT/Epoxy composite (d) 1 wt%, (e) 5 wt%, (f) 10 wt%

로 넣고 사용하는 나노 필러를 함량에 맞게 넣은 뒤 페이스트 믹서(한국, 서울, 대화)를 이용해 1차 분산을 시켜준다. 그 후, 3-roll-milling(한국, 인텍) 장비를 이용하여 에폭시와 나노 필러를 강한 전단력을 이용하여 분산시킨다 [16-18]. 그림 1은 3-roll-milling의 과정을 보여주는 개략도이다. 분산을 완료한 페이스트를 두께 1 μm 의 복합체로 경화시키기 위해 열과 압력을 가해주는 히트 프레스(한국, 큐머시스)에 넣는다. 170 $^{\circ}\text{C}$ 의 열과 15 MPa의 압력을 2시간동안 가해주어 완벽히 경화되도록 한다. 경화된 복합체를 독본(dog-bone) 형태로 잘라주어 만능 시험 장비(UTM)에 넣어 샘플의 파단 실험을 진행한다.

2.3 CNT/에폭시 복합체의 물리적 특성 측정

완성한 복합체의 샘플을 ASTM D 638-5 규격의 독본 모양으로 만든다. 독본 모양의 샘플을 UTM 장비에 장착한 후에 20 kgf의 로드셀과 5 mm/m의 속도의 조건으로 당긴다. 샘플의 물리적 특성은 샘플이 파단되는 순간까지 당기어 인장률 대비 가해진 응력을 측정한다. 측정한 값의 인장률-응력 그래프의 최고점에 해당하는 부분의 응력에서 극한 인장 강도를 얻는다. 또한, 인장률 0-2%까지의 기울기를 통해 샘플의 영률을 구하여 강화 정도를 비교한다.

2.4 CNT의 라만 특성 측정

순수 MWCNT와 산화처리에 의해 carboxyl 기능이 있는 MWCNT를 라만 분광법으로 구조적인 분석을 진행하였다. 가령, 화학적 변형, 카본 구조, defect 정도 등의 증거를 확인하기 본 분광법을 사용한다. 라만 분광 측정은 Raman spectrometer (LabRam Aramis, Horiba Jobin Yvon)로 진행하였으며 532 nm의 파장을 갖는 레이저를 이용하였고, D-band와 G-band의 비율을 비교하여 기능기 유

무를 확인하였다.

2.5 CNT/에폭시 복합체의 전기적 특성 측정

CNT/에폭시 복합체의 전기적 저항을 측정하기 위해 일자 시편 모양으로 샘플을 준비한다. 나노 필러의 분산은 위의 복합체를 만드는 과정과 동일하게 진행되었다. 측정 장비와의 접촉 저항을 최소화하기 위해서 일자 시편 샘플의 양 끝에 실버 페이스트를 바르고 열을 가해 경화시켜 전극을 만든다. 150 $^{\circ}\text{C}$ 의 오븐에 1시간동안 실버 페이스트를 확실하게 경화시킨 후 멀티미터를 이용하여 저항을 측정하여 각 샘플의 전기전도도를 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 2는 CNT/에폭시 복합체의 SEM 촬영 사진이다. (a), (b), (c)는 MWCNT/에폭시 복합체의 단면 사진이며 (d), (e), (f)는 carboxyl기가 달린 CNT/에폭시 복합체의 단면 사진이다. 각 사진을 통해서 CNT들이 매트릭스 내부에 고르게 분산되었음을 확인할 수 있으며, 응집이 이루어지지 않음을 확인할 수 있다. CNT는 CNT들끼리의 반 데르 발스 인력이 작용하여 일반적인 상황에서 서로 응집한다 [19,20]. 나노 필러를 매트릭스 내부에 고르게 분산시키고 고함량의 응집된 필러를 solvent 없이 대량으로 풀어주기 위해 3-roll-milling 공법을 이용하였다. 3-roll-milling 공법은 고함량의 나노 필러를 매트릭스 속에 성공적으로 분산시킬 수 있지만, 강한 전단력을 이용해 분산시키는 방법인 만큼 공정시간에 따라CNT의 길이가 짧아지는 경향을 보인다[21].

라만 분광법은 CNT의 구조적, 전자적, 진동 및 자기적 특성을 분석하고 재료의 낮은 에너지 기본 여기를 조사하는 기술이다 [22]. 그림 3은 아무런 화학적 처리를 하지 않은 일반 MWCNT와 carboxyl 기능을 갖는 F-MWCNT (Functionalized-MWCNT)의 라만 스펙트럼을 보여주는 그래프이다. D-band (1300-1400 cm^{-1}), G-band (1500-1600 cm^{-1})를 보여주며 검은 선은 MWCNT를, 빨간 선은 F-MWCNT의 라만 스펙트럼을 나타낸다. D-band는 측정된 재료의 결함을 나타내는 부분이다. 재료마다 일정한 수준의 D-band 수치를 갖는데, 이가 높을수록 결함이 많다는 것을 나타낸다 [23,24]. G-band는 결정질 흑연 구조를 나타내는데 화학적 기능을 가진 MWCNT는 이러한 밴드의 강도를 증가시킨다. 이러한 특성을 이용하여 MWCNT와 F-MWCNT의 D-band와 G-band의 비율을 비교하여 화학적 기능기의 유무를 판단한다. G-band는 D-

Fig. 3. Raman spectroscopy of MWCNT and functionalized MWCNT

Fig. 4. Chemical reaction between (a) EPON 862 resin and curing agent, (b) EPON 862 and carboxyl functionalized MWCNT

band에 비해서 화학적 기능화에 대한 결합의 영향을 적게 받는다. 이를 이용하여 ID/IG 값의 증가는 더 높은 결합 농도 또는 더 높은 정도의 결합을 나타낸다 [23]. 그림 3의 MWCNT(검은선)의 ID/IG 값은 1.0, F-MWCNT(빨간선)의 ID/IG 값은 1.1이다. F-MWCNT의 ID/IG 값이 MWCNT의 ID/IG 값보다 더 큰 것으로 보아 F-MWCNT의 표면에 defect site들이 증가했으며, 산화에 의해 일반적으로 생성되는 carboxyl 기능기들이 형성된 것으로 판단된다.

매트릭스로 사용되는 에폭시는 복합체의 본체로써 작용하며 에폭시 자체의 물리적 특성은 매우 우수하다고 할 수 있다. 이런 에폭시에 나노 필러로써 MWCNT를 분산시켜 복합체로 만들어 물리적 특성을 더욱 증폭시킨다. 이는 외력이 복합체로 전달될 때 복합체에서 내부에 있는 나노 필러에 부하가 전달이 되어 복합체 자체 버틸 수 있는 힘이 증가하게 되는 것이다 [25,26]. 이와 더불어 carboxyl기 기능기를 갖는 MWCNT와 매트릭스가 화학적으로 결합하게 되면 부하 전달과 함께 더욱 물리적으로 강화된다 [27, 28]. 그림 4(a)는 매트릭스로 사용한 에폭시 Epon 862의 수지, 경화제가 화학적으로 결합함을 보여주는 도면이다.

Fig. 5. Mechanical properties of CNT/Epoxy composite (a) CNT contents versus Young's modulus, (b) CNT contents versus ultimate tensile strength

그림 4(a)에서 결합한 에폭시가 그림 4(b)에서 carboxyl기 기능기를 갖는 MWCNT를 만나 다시한번 화학적 반응을 나타내는 개략도이다. 공유결합을 통한 결합은 물리적인 결합보다 훨씬 강력한 힘을 갖기 때문에 복합체의 전체적인 물리적 특성을 강화 시킨다고 할 수 있다 [5,27]. 또한, 매트릭스와 나노 필러간에 화학적으로 결합하기 때문에 그만큼 나노 필러의 분산도가 높아진다 [29]. 분산도가 높기 때문에 복합체 전체적으로 매트릭스와 화학적 결합을 하고 있는 F-MWCNT가 존재하는 것이고, 이로 인해 안정적으로 물리적인 힘이 강화된다고 할 수 있다. 복합체의 물리적 강화 정도를 평가하기 위한 중요한 방법 중에 하나는 인장에 의한 파단 실험을 통해 복합체의 영률 (Young's modulus) 및 극한 인장 강도를 측정하는 방법이다.

그림 5는 MWCNT와 F-MWCNT 복합체를 나노 필러 함량 별로 갖고 있는 영률(a)과 극한 인장 강도(b)를 구한 그래프이다. 나노 필러의 함량 0,1,3,5,7,10 wt.%의 복합체를 측정한 것이다. 그림 5(a)는 나노 필러의 함량별로 갖는 영률을 나타내는 그래프이다. 나노 필러가 없는 에폭시 자

체의 영률은 0.731 GPa이며 나머지 함량 1,3,5,7,10 wt.%에 대한 영률은 MWCNT 복합체(검은선)가 0.983, 1.055, 1.104, 1.162, 1.259 GPa를 가지며, F-MWCNT 복합체(빨간선)가 1.12, 1.125, 1.143, 1.208, 1.292 GPa를 갖는다. 영률만 비교했을 때 저함량에서 가장 많은 강화 정도(14%)를 보여주며 고함량이 될수록 강화 효율(3%)이 떨어진다. F-MWCNT 복합체가 MWCNT 복합체에 비해서 강화되는 이유는 나노 필러로의 부하 전달과 매트릭스와의 화학적 결합을 통한 분산도 및 물리적 특성 강화이다. 부하 전달은 MWCNT 복합체 또한 나노 필러를 같은 함량만큼 보유하고 있기 때문에 배제한다고 가정했을 때 매트릭스와의 화학적 결합을 통한 강화가 있기 때문에 그만큼 차이가 나는 것이다. 저함량에서 가장 높은 강화 효율을 보이는 이유는 저함량에서는 나노 필러의 양이 고함량에 비해서 적기 때문에 매트릭스와 충분히 반응하여 화학적으로 결합하는 반면 고함량으로 갈수록 매트릭스와 carboxyl 기 사이의 반응이 포화상태가 되면서 효율이 떨어지게 되는 것이다 [30]. 그림 5(b)는 동일 실험에서 각 나노 필러 함량에 따른 극한 인장 강도를 비교한 그래프이다. 나노 필러가 없는 에폭시 자체의 극한 인장 강도는 82.6 MPa를 가지며 나노 필러의 함량 1,3,5,7,10 wt.% 순서대로 MWCNT 복합체는 84.5, 85.7, 89.5, 90.5, 92.1 MPa를 갖고 F-MWCNT 복합체는 85.2, 89.2, 90.9, 91.2, 92.4 MPa를 갖는다. 그림 5를 통해 MWCNT 복합체보다 F-MWCNT 복합체가 물리적으로 강화함을 보여줌과 동시에 표준 편차가 적다는 것을 알 수 있다. 이는 매트릭스와 카복실기와의 화학적 결합으로 인해 MWCNT 복합체와 비교했을 때 상대적으로 분산도가 높아 발생하는 현상이다 [31].

에폭시에 나노 필러를 CNT로 선택한 가장 큰 이유는 물리적인 강화를 할 수 있다는 점이다. 하지만, CNT는 나노 필러 중에서도 전도성이 매우 좋은 재료로 알려져 있으며, CNT를 전도성 필러로 사용하게 될 경우 함량 대비 높은 효율로 전기전도도를 갖는 복합체를 만들 수 있다는 장점이 있다 [32]. 그림 6은 일반 CNT와 F-CNT 에폭시 복합체의 전기전도도를 나타내는 그래프이다. 일반 CNT의 경우 1,3,5,7,10 wt.% 함량 5가지 경우에 대해 있으며 전기전도도의 범위는 9.3×10^{-1} 부터 89.684 S/m이다. 이는 비슷한 매트릭스 재료로 사용한 CNT 복합체와 비슷한 경향을 보인다 [33-35]. 하지만 carboxyl 기능을 갖는 F-CNT 복합체는 전도성 필러가 증가함에도 1,3,5 wt.%의 함량에서는 전기전도도가 거의 없는 것과 차이가 없다. 7, 10 wt.% 함량에서 어느정도 전기전도도를 갖기 시작하지만 그 범위는 1.19×10^{-3} 부터 8.55×10^{-3} S/m로 일반 CNT에

Fig. 6. Electrical conductivity of CNT/Epoxy composite and F-CNT/Epoxy composite

비해 굉장히 낮은 전기전도도를 갖는다고 할 수 있다. 이는 크게 2가지 이유가 있는데, 첫번째는 CNT 표면에 있는 carboxyl 기능기 분자들이 에폭시와 공유결합을 하는 과정에서 에폭시가 CNT를 감싸는 것을 요인으로 볼 수 있다. 복합체에 전도성 필러를 첨가하였을 때 전기전도도가 발생하는 이유는 전도성 필러들 간의 접촉에 의한 전기적 네트워크를 형성하기 때문인데, 매트릭스로 작용하는 에폭시가 CNT를 감싸버리면 CNT들간의 접촉을 방해하면서 복합체의 전도성이 감소하는 요인이 된다. 두번째는, 기능화에 의해 감싸진 폴리머는 CNT 벽의 π 전자 시스템을 교란시키고 이에 따라 복합체의 전기 전도도를 감소시킨다. [36]. 추가적으로, 기능기를 생성하기 위한 산(acid)처리 공정에서 발생한 defect가 CNT 고유의 전기 전도도를 저하시키는 경향이 있고, 이것이 반영되어 기능화 처리가 되지 않은 복합체 보다 낮은 전기 전도도를 가지는 것을 볼 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 유해한 용매의 사용 없이 강한 전단력을 주어 분산도를 높이는 3-roll-milling 공법을 이용하여 에폭시 안에 고함량의 CNT를 분산시켜 이를 복합체로 제작하였다. 제작한 복합체의 단면을 SEM을 이용하여 복합체 내부에 필러가 잘 분산되었음을 확인하였다. 또한, CNT의 carboxyl 기능기 유무에 따라, 그리고 CNT의 함량에 따라 에폭시가 얼마나 강화되는지를 알기 위해 CNT/에폭시 복합체와 F-CNT/에폭시 복합체 2가지의 물리적 특성을 비교하였다. 복합체는 UTM 장비를 이용하여 샘플이 파단될 때 갖는 영률과 극한 인장 강도를 비교하여 강화 정도를

나타내었다. 에폭시는 나노필러의 함량이 늘어남에 따라 외력을 복합체로부터 내부의 나노필러로의 부하 전달을 통해 강화됨을 확인하였다. 또한, 에폭시와 화학적으로 반응 및 결합하는 carboxyl기를 갖는 CNT를 나노 필러로써 사용한 복합체의 경우 그렇지 않은 CNT/에폭시 복합체에 비해 더욱 강화됨을 알 수 있다. 저함량(1 wt.%)에서는 일반 CNT/에폭시 복합체에 비해 F-CNT/에폭시 복합체가 약 14% 정도 강화되었고, 고함량(10 wt.%)에서는 일반 CNT/에폭시 복합체에 비해 F-CNT/에폭시 복합체가 약 3% 정도 강화되었음을 확인하였다. 이러한 기능을 갖는 CNT/에폭시 복합체는 기존에 있는 에폭시보다 더욱 단단한 물리적 특징을 가짐과 동시에 샘플간 물성 편차가 크게 감소하는 것을 확인 하였다. 또한, 5.6 kg의 수소를 저장할 수 있는 350 bar부터 700 bar의 설계 압력을 갖는 압축 수소 탱크[37]에 적용 할 수 있는 물리적 특성을 갖는다. 때문에 향후 수소 저장 탱크나 차량 경량화 소재 같이 큰 외력이 지속적으로 일어나는 환경에서 견딜과 동시에 전기적 신호를 송수신하는 센서로써 적용될 전망을 갖고있다.

감사의 글

본 연구는 2020년 과학기술정보통신부의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임 (No. 2020R1A2C1013489).

REFERENCES

1. I. -J. Shon, *Korean J. Met. Mater.* **56**, 505 (2018).
2. I. -J. Shon, *Korean J. Met. Mater.* **59**, 384 (2021).
3. J. -I. Lee and J. H. Ryu, *Korean J. Met. Mater.* **58**, 808 (2020).
4. W. Zhou, T. Yamaguchi, K. Kikuchi, N. Nomura, and A. Kawasaki, *Acta Materialia* **125**, 369 (2017).
5. M. Theodore, M. Hosur, J. Thomas, and S. Jeelani, *Center for Advanced Materials* **11**, 64 (2007).
6. O. Ayakdaş, L. Aydın, M. Savran, N. Küçükdoğan, and S. Öztürk, *Res. Eng. Struct. Mat* **5**, 189 (2019).
7. E. C. Tsirogiannis, G. E. Stavroulakis and S. S. Makridis, *Mater. Sci. Eng. Adv. Res* **2**, 5 (2017).
8. W. Zhang, M. Yi, Z. Shen, X. Zhao, X. Zhang, and S. Ma, *Journal of Materials Science* **48**, 2416 (2013).
9. J. -E. Yoo, *Korean J. Met. Mater.* **58**, 887-895 (2020).
10. J. A. Kim, D. G. Seong, T. J. Kang, and J. R. Youn, *Carbon* **44**, 1898 (2006).
11. S. Cui, R. Canet, A. Derre, M. Couzi, and P. Delhaes, *Carbon* **41**, 797 (2003).
12. X. Gong, J. Liu, S. Baskaran, R. D. Voise, and J. S. Young, *Chemistry of materials* **12**, 1049 (2000).
13. J. Zhu, H. Peng, F. Rodriguez?Macias, J. L. Margrave, V. N. Khabashesku, A. M. Imam, K. Lozano, and E. V. Barrera, *Advanced functional materials* **14**, 643 (2004).
14. F. Gojny, M. Wichmann, U. Köpke, B. Fiedler, and K. Schulte, *Composites science and technology* **64**, 2363 (2004).
15. F. H. Gojny and K. Schulte, *Composites Science and Technology* **64**, 2303 (2004).
16. O. -N. Hur, J. -H. Ha, and S. -H. Park, *Materials* **13**, 2431 (2020).
17. O. -N. Hur, H. -W. Kim, and S. -H. Park, *Micromachines* **11**, 857 (2020).
18. H. Kim, S. -K. Hong, J. -K. Ryu, and S. -H. Park, *Materials* **13**, 2598 (2020).
19. D. Weidt and Ł. Figiel, *Composites Science and Technology* **115**, 52 (2015).
20. A. Farrokhabadi, R. Rach, and M. Abadyan, *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* **53**, 137 (2013).
21. J. -H. Ha, S. -E. Lee, and S. -H. Park, *Materials* **12**, 3823 (2019).
22. P. Eklund, J. Holden, and R. Jishi, *Carbon* **33**, 959 (1995).
23. E. Liang, P. Ding, H. Zhang, X. Guo, and Z. Du, *Diamond and related materials* **13**, 69 (2004).
24. S. Osswald, E. Flahaut, H. Ye, and Y. Gogotsi, *Chemical Physics Letters* **402**, 422 (2005).
25. A. Eitan, F. Fisher, R. Andrews, L. Brinson, and L. Schadler, *Composites Science and Technology* **66**, 1162 (2006).
26. H. Wan, F. Delale, and L. Shen, *Mechanics Research Communications* **32**, 481 (2005).
27. F. Syed, S. Zainuddin, A. Willis, M. Hosur, and S. Jeelani, *SN Applied Sciences* **1**, 1 (2019).
28. M. L. Gupta, S. A. Sydlik, J. M. Schnorr, D. J. Woo, S. Osswald, T. M. Swager, and D. Raghavan, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **51**, 410 (2013).
29. P. -C. Ma, S. -Y. Mo, B. -Z. Tang and J. -K. Kim, *Carbon* **48**, 1824 (2010).
30. P. C. Ma, J. -K. Kim, and B. Z. Tang, *Composites science and technology* **67**, 2965 (2007).
31. J. Shen, W. Huang, L. Wu, Y. Hu, and M. Ye, *Composites Science and Technology* **67**, 3041 (2007).

32. Y. Zare and K. Y. Rhee, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **131**, 15 (2019).
33. A. Moisala, Q. Li, I. Kinloch, and A. Windle, *Composites science and technology* **66**, 1285 (2006).
34. C. Martin, J. Sandler, A. Windle, M. -K. Schwarz, W. Bauhofer, K. Schulte, and M. Shaffer, *Polymer* **46**, 877 (2005).
35. J. Sandler, J. Kirk, I. Kinloch, M. Shaffer, and A. Windle, *Polymer* **44**, 5893 (2003).
36. N. Grossiord, J. Loos, O. Regev, and C. E. Koning, *Chemistry of materials* **18**, 1089 (2006).
37. T. Hua, R. Ahluwalia, J. -K. Peng, M. Kromer, S. Lasher, K. McKenney, K. Law, and J. Sinha, *International Journal of Hydrogen Energy* **36**, 3037 (2011).