

고강도, 고강성, 그리고 유연한 탄소나노튜브 버키페이퍼-폴리우레탄 나노복합체

하유미* · 임다운*** · 김용암** · 정용채*,***†

CNT Buckypaper-Polyurethane Composite with Enhanced Strength, Toughness and Flexible

Yu-Mi Ha*, Da-un Lim***, Yoong Ahm Kim**, Yong Chae Jung*,***†

ABSTRACT: Carbon nanotube buckypaper (CNTs-BP)/thermoplastic polyurethane (PU) elastomer composites were successfully fabricated. The CNTs-BP/PU nanocomposites exhibited simultaneous improvements in both tensile modulus and strength by 1360 and 430%, respectively, as compared to pure PU. Possible reinforcing mechanisms were evidenced by SEM analyses and tensile tests. The CNTs-BP/PU nanocomposites can be potentially used as an inter-reinforcing agent in ultra-lightweight, high-strength aircraft, carbon-fiber-reinforced plastics, etc.

초 록: 본 연구에서는 습식초지법을 이용하여 탄소나노튜브 버키페이퍼를 제조하고 고강도, 고강성 그리고 유연성을 증대시키기 위하여 폴리우레탄(PU)의 점도를 조절하여 코팅제조한 후 기계적 특성에 미치는 영향에 대하여 살펴보았다. Raman, TGA, PL, SEM, TEM 그리고 Tensile test를 이용하여 SWNTs, SWNTs-buckypaper(SWNTs-BP), 그리고 SWNTs-BP/PU 나노복합필름에 대한 구조 및 물성을 평가하였으며 복합필름단면은 전계방사 주사전자현미경(FE-SEM)을 사용하여 관찰한 후 물성증대원인을 해석하였다. 특히, 5 wt%의 PU 용액으로 코팅할 때 튜브간의 계면 접착력 증가로 최종 물성향상에 기여하였다. 최종적으로 이러한 구조적인 특성을 이용할 경우 초경량, 고강도 나노복합소재를 제조하는데 기여할 것으로 기대된다.

Key Words: 탄소나노튜브(Carbon nanotube), 폴리우레탄(Polyurethane), 버키페이퍼(Buckypaper), 기계적물성(Mechanical properties), 필터링(Filtering)

1. 서 론

새로운 소재의 개발은 시간과 자본의 상당한 소요가 필요하기 때문에 빠르고 다양한 요구조건을 충족시키기에는 부적합하다. 따라서 기존의 재료들을 혼합하여 새로운 특성을 발현시키는 복합소재를 개발하는 방법이 상대적으로

적은 시간과 자본이 소요되고 일정수준 이상의 물성 향상을 기대할 수 있다.

이러한 효과를 기대할 수 있는 대표적 소재로는 탄소나노튜브(carbon nanotubes, CNTs)를 언급할 수 있다. CNTs는 다기능성과 첨단화, 소형화를 지향하는 현 산업형태에서 새로운 물성의 구현과 산업적인 응용 면에 있어 효율적인

Received 16 August 2016, received in revised form 30 August 2016, accepted 31 August 2016

*Institute of Advanced Composite Materials, Korea Institute of Science and Technology (KIST)

**Department of Polymer Engineering, Chonnam National University

***Department of Nanomaterials and Nano Science, Korea University of Science and Technology (UST)

†Institute of Advanced Composite Materials, Korea Institute of Science and Technology (KIST), Corresponding author (E-mail: ycjung@kist.re.kr)

나노 입자로 각광받고 있다[1-4].

높은 탄성률, 우수한 역학적 성질, 화학적 안정성 등의 장점을[1-6] 가지는 CNTs는 전기화학소자, 수소 저장물질, 전계방출소자, 가스 센서, 슈퍼 커패시터, 메모리 소자뿐만 아니라 고강도 복합재료, 난연성 재료, 바이오 분야와 같은 다양한 분야에서 응용연구가 가능하며, 현재까지도 지속적으로 관련 연구가 보고되고 있다[7,8].

한편, CNTs는 나노미터 정도의 크기를 갖기 때문에 표면적이 매우 넓고, 탄소로 이루어져 있어 열적으로도 매우 안정하며, 역학적 특성과 전기적 특성이 매우 우수함은 익히 알려져 있다. 그러나 나노입자 간의 응집력이 매우 강하기 때문에 용매 또는 고분자 내에서의 분산이 어려워 복합체를 제조할 경우 균일한 샘플과 물성을 얻기 힘들다는 문제가 있으며 이러한 점은 최종적으로 산업화에 높은 진입장벽으로 거론되고 있다.

하지만, 이러한 강한 응집력을 효과적으로 이용하여 유연하면서도 고강도 특성을 갖는 탄소복합소재에 관한 연구가 보고되고 있는데, 그 예가 탄소나노튜브-골격(CNT-skeleton) 기반의 복합체로 탄소나노튜브 버키페이퍼(CNTs buckypaper)이다[10-13].

CNTs buckypaper란 종이 형태의 거대 응집체로서 CNTs, Graphene, Reduced graphene oxide(RGO) 또는 이들의 하이브리드 형태로의 시트를 제조할 수 있고, 튜브간의 강한 반데르발스 힘(van der Waals force) 상호작용과 높은 표면적으로부터 네트워킹이 형성되어 쉽고 빠르게 제조할 수 있다[10-13].

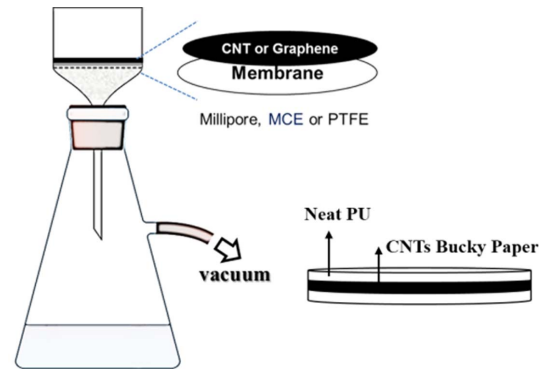
CNTs buckypaper는 광학적 투명성, 유연성, 높은 열적·전기적 전도도, 큰 표면적과 균일한 표면형상 등의 성질로 광전자소자, 나노복합체, 에너지 변환 및 저장과 같은 다양한 분야에 요소소재로서 잠재성을 내포하고 있다.

본 연구에서는 종래의 나노필름을 고분자 내에 첨가하는 방식으로 제조하는 나노복합체가 아닌, CNTs를 서로 엮어 얇은 시트(버키페이퍼, buckypaper)를 제조한 후 폴리우레탄(PU) 용액을 필터링 또는 침지법으로 CNTs-BP/PU 나노복합필름을 제조하고, 이렇게 제조된 나노복합필름의 제조 조건에 따른 구조적 특성과, 기계적 물성등을 확인하여 최종적으로 고강도, 유연한 탄소나노복합필름을 제조하고자 한다.

2. 실험 방법

2.1 재료

본 연구에서 사용된 단일벽 탄소나노튜브(Single Walled Nanotubes, SWNTs, SA210, 나노솔루션㈜)는 아크 방전(arc-discharge) 법으로 합성된 것으로 1.4~1.7 nm 직경과 5~20 μm 길이를 가지며, 순도는 약 95% 이상으로 별도의 정제과정 없이 사용하였다.



Schematic 1. Illustration of the preparation of CNT-Bucky paper (SWNT-BP)

탄소나노튜브 버키페이퍼를 코팅하기 위한 폴리우레탄은 폴리에스테르계 열가소성 폴리우레탄(Estane R185A, mw 150,000 g/mol)으로 Lubrizol Advanced Materials, Inc. 에서 구매하여 사용하였다.

2.2 SWNTs buckypaper(SWNTs-BP) 및 SWNTs-BP/PU 나노복합필름 제조

SWNTs 번들을 분리하기 위해 NMP 용매를 이용하여, horn type 초음파 처리기로 4°C에서 1시간과 Bath type 초음파 처리기에서 1시간을 각각 번갈아 가며 2번씩 처리하였다. 이렇게 얻어진 고립화된 (Isolated) SWNTs 분산용액은 습식 침지법(필터링 법)으로 버키페이퍼를 제조하였고, schematic 1에서처럼 미리 준비된 1-10 wt% PU 용액을 버키페이퍼 위에 균일하게 코팅함으로써 최종적으로 나노복합필름을 제조하였다. 또한 고분자와 SWNTs-BP의 구조를 한번 우레탄 용액 캐스팅, 샌드위치 형태의 양면 용액 캐스팅 후 건조 방법으로 다양한 SWNTs-BP/PU 나노복합필름을 제조하였다.

2.3 특성분석

2.3.1 라만 분광분석기(Raman Spectroscopy)

본 연구에 사용된 SWNTs의 구조를 확인하기 위하여 비파괴 분석방법인 라만 분광분석기(Raman, Renishaw)을 사용하여 514 nm의 레이저 파장에서 시료를 분석하였다.

2.3.2 주사전자현미경(SEM)

SWNTs 및 SWNTs-BP/PU의 모폴로지를 관찰하기 위하여 주사전자현미경(SEM, Nova SEM)을 사용하였으며, 시료는 백금 코팅 후 10 kV 전압 하에서 측정하였다.

2.3.3 투과전자현미경(TEM)

SWNTs의 벽의 개수와 내부구조를 확인하기 위하여 투과전자현미경(TEM, JEM-2010)을 사용하여 200 kV 전압 하에서 측정하였다. 투과전자현미경을 관찰하기 위하여 시편의 제조방법은 먼저 SWNTs의 경우 미량의 SWNTs 파우더

를 초순수 에탄올에 분산시킨 뒤 약 10분간 초음파 처리한 후 상층에 균일하게 분산된 용액을 채취하여 TEM 그리드(grid) 위에 1-2방울 떨어뜨린 후 진공오븐에서 충분히 건조한 후 측정하였다.

2.3.4 광발광(Photoluminescence, PL) 분광 분석

SWNTs 1 mg와 계면활성제 (SDBS) 250 mg을 중수(D₂O) 10 ml에 넣은 후 4°C에서 1시간동안 초음파처리(UP50H, ca. 600 W/cm²)를 하였다. 균일하게 분산된 용액으로부터 고립화된 SWNTs를 분리하기 위하여 초고속 원심분리기(Optima Max-XP, Beckman Coulter, 240,000 g, 4°C에서 1시간)를 사용하여 처리한 후 상층액(70%)만을 채취한 뒤 NIR-PL(Fluorolog[®]-3 spectrofluorometer(HORIBA))을 사용하여 광발광 분광분석을 실시하였다.

2.3.5 인장시험

SWNTs-BP/PU의 기계적 특성을 고찰하고자 만능재료시험기 (UTM, Instron UTM 5567A)를 이용하여 ± 100 N의 로드셀과 10 mm/min의 속도로 시험을 실시하였다. 시편은 평행부에서 폭 3 mm, 길이 10 mm를 갖는 독본(Dog-bone) 타입을 이용하였으며, 시편의 크기와 동일한 틀에 시료를 올려놓고 펀칭하여 시편을 제작하였다. 25 × 15 mm의 내부공간을 갖는 프레임을 제작하고 이 프레임에 앞서 제작한 시편을 에폭시 접착제를 이용하여 양 끝을 부착하여 고정시킨 후 측정하였다. 인장시험은 각 샘플당 5회 이상 측정하고 평균값을 구하여 초기 탄성률과 인장강도 및 변형률을 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

SWNTs의 분광학적 특성을 고찰하고자 Raman($\lambda = 514$ nm)을 이용하여 관찰하였다(Fig. 1(a)). 먼저 100-350 cm⁻¹에서 RBM(Radial breathing mode) 피크를 확인할 수 있는데, RBM 피크는 CNTs에서 가장 중요한 분광특성을 나타내는 것으로 CNTs의 팽창-수축 진동에 대응한다. 즉, 이 진동의 크기는 CNTs의 지름에 반비례하고, 나노튜브의 직경방향으로 진동하여 나타나는 RBM 피크는 van Hovesingularity (VHS)에 따라 나노튜브의 직경(d)과 관계된 정보를 알 수 있다[14].

Fig. 1(a)에서 145 cm⁻¹ 부근에서 큰 RBM 피크를 확인할 수 있는데 이는 1.4-1.5 nm의 직경을 가짐을 의미한다. 그리고 E_{2g} mode로부터 기인하는 1591 cm⁻¹ 근처에서 강한 G-band와 1347 cm⁻¹ 부근에서 휘어진 그래핀 시트에 있는 결함으로부터 약한 D-band가 관찰되며, 전형적인 SWNTs의 분광 피크곡선을 나타냈다[15].

CNTs는 제조단계에서의 합성방법에 따라 금속성과 반도체성의 두 가지 성질을 띄는데, 반도체 성질을 가지는 CNTs

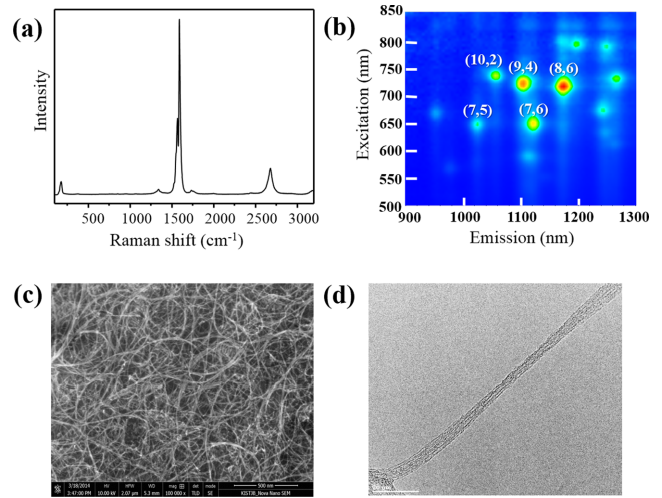


Fig. 1. Structural properties of used SWNTs in this study; (a) Low-frequency Raman spectra, (b) Photoluminescence (PL) mapping images, (c) SEM image, and (d) TEM image

의 경우 빛을 조사하게 되면 전자가 여기상태(Excited State)에 형광의 광자(Photon)을 방출하면서 엑시톤(Exciton)이 발현된다. 즉 이러한 발광 특성을 이용하여 CNTs의 카이랄리티(Chirality)를 알 수 있는데 그 대표적인 방법이 PL(Photoluminescence)이다.

Fig. 1(b)은 SWNTs를 초음파 처리와 초원심 분리를 통하여 고립화 된 SWNTs의 분산용액을 이용하여 PL을 측정된 결과이다. PL mapping로부터 (7,5), (7,6), (10,2), (9,4) 그리고 (8,6)의 형광피크가 강하게 나타나는데 이것은 semiconducting 튜브 특성을 갖는 것으로 해석할 수 있다[16,17].

SWNTs의 표면 모폴로지와 직경 그리고 길이분포를 알 고자 SEM과 TEM을 이용하여 관찰하였다(Fig. 1(c)와 (d)). Fig. 1(c)의 SEM 이미지로부터 여러 개의 튜브가 번들 구조로 이루어져 하나의 다발처럼 구성되어 있고 스파게티처럼 여러 다발들이 서로 엉켜서 응집된 형태로 존재함을 볼 수 있는데, 이것은 튜브간의 강한 van der Waals force에 의한 것으로 전형적인 CNTs의 모폴로지를 보여주고 있다.

TEM 이미지로부터는 본 연구에 사용된 SWNTs의 외벽의 개수가 1개 이내이고, 평균직경이 1.4-1.7 nm이며, 길이가 10-15 μ m 내외인 고결정성 구조로 구성됨을 알 수 있다.

CNTs만을 이용하여 버키페이퍼를 제조하기 위해서는 용매 내에서 초음파 처리등과 같은 방법을 이용하여 균일하게 분산시킨 후, 습식초지법(필터링 법(filtering process))을 이용하여 원하는 크기와 두께만큼 필터링을 하게되면 표면이 균일한 시료를 제조할 수 있다. 이때 버키페이퍼의 밀도와 표면 등이 균일한 시료를 제조하기 위해서는 나노튜브와 용매간의 극성차에 따른 분산도(용해도)가 매우 중요한데, Fig. 2에서 SWNTs(1 mg)를 Ethanol, DI water, DMF, 그리고 NMP의 각각 용매(10 ml)에 첨가한 후 10°C에서

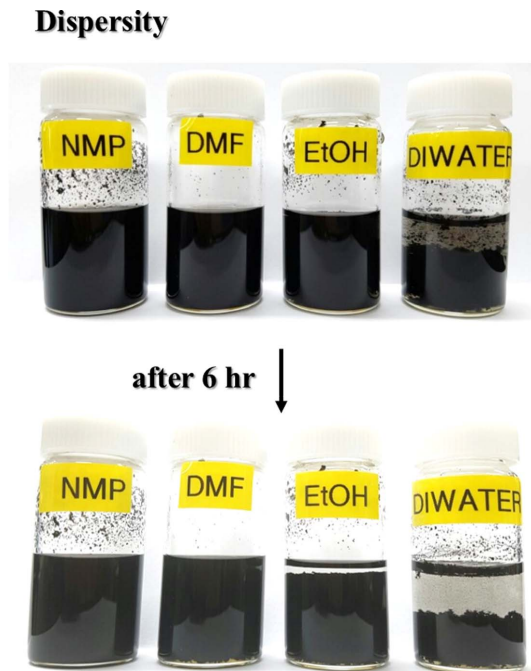


Fig. 2. Photo images of dispersion property of SWNTs

1시간동안 초음파처리(UP50H, ca. 600 W/cm²)를 한 후 용매에 따른 SWNTs의 분산도를 육안(6시간 동안)으로 관찰하였다.

Fig. 2에서 볼 수 있듯이 물의 경우에는 수분 내에 SWNTs의 재 응집 현상을 보임을 알 수 있으며, Ethanol 역시도 NMP와 DMF에 비해 낮은 분산도를 보임을 알 수 있다. 특히 12시간 이상 방치하였을 경우에는 NMP에 분산된 SWNTs 용액이 가장 안정적인 분산성을 보였다.

즉, 용매의 극성 정도를 조절하여 단순히 초음파 처리만으로도 비교적 안정적인 나노튜브의 분산도를 유도할 수 있다. 특히 NMP($116 \pm 10 \mu\text{g/mL}$)의 경우엔 DMF($23 \pm 6 \mu\text{g/mL}$)에 비해 용해도(분산도)가 약 5배 이상 높다. 이처럼 DMF, NMP, dimethyl sulfoxide(DMSO) 등 극성의 비양성자성 용매 등에는 쉽게 분산을 시킬 수 있다. 이와 비슷하게 아민기, 수산기, 아지드기(azide) 또는 디아조늄 화합물(diazonium compound)를 갖는 유기 단분자들이나 고분자들을 CNTs 표면에 공유결합시켜 개질하는 연구들은 지금까지 활발히 연구되어 오고 있다[18-23].

본 연구에서는 SWNTs를 이용하여 버키페이퍼를 제조시 NMP용매하에서 분산시킨 후 고압 필터링기기를 이용하여 습식 초지법으로 직경이 50 mm 내외인 원형의 SWNTs-BP를 제조하였다.

습식초지법을 이용하여 제조된 SWNTs-BP의 형태안정성을 유지하고 고강도, 고강성 및 유연성등의 특성을 증대시키고자 바인더로 NMP 용매를 이용하여 1-10 wt%의 농도를 갖는 폴리우레탄을 용액을 제조/준비하였다.

낮은 농도(3 wt% 미만)의 PU 바인더(코팅) 용액을 SWNTs-

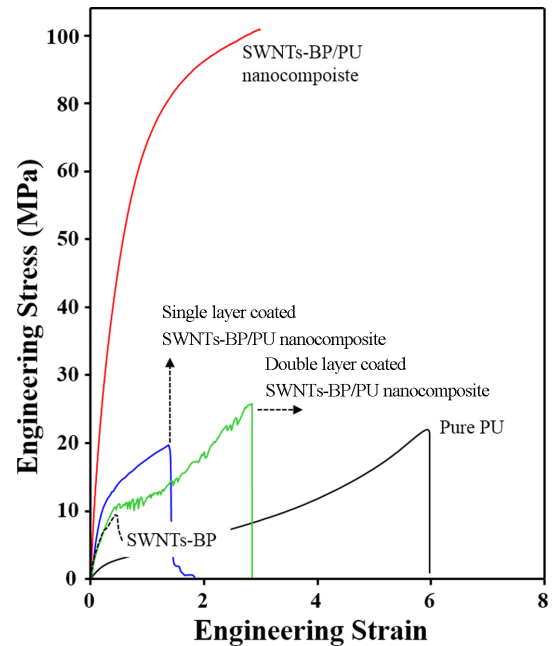


Fig. 3. Strain-stress curve of SWNTs-BP/PU nanocomposite film

BP에 필터링 한 경우에는 용액의 낮은 점도특성으로 인해 SWNTs-BP를 충분히 코팅되지 못하고 SWNTs-BP 내부에 불균일한 코팅을 보인 반면, 높은 농도(6 wt% 이상)에서는 강한 필터압력에도 불구하고 SWNTs-BP의 내부에 PU 바인더 용액이 충분히 코팅되지 못하거나, SWNTs-BP 표면에만 머물러 PU 필름으로 형성되었다. 이러한 코팅 특성은 최종적으로 기계적인 물성에 영향을 미치게 되는데, 5 wt% PU 바인더 용액을 제조하여 SWNTs-BP에 필터링을 한 경우에는 외부는 물론 SWNTs-BP 내부로도 균일하게 침투되어 튜브간의 계면접착력을 증대시킬 수 있었다(Fig. 4).

한편, SWNTs-BP 내부에 PU이 균일하게 코팅된 시료와 비교하기 위하여 SWNTs-BP의 한쪽 면만 PU를 코팅하거나 양쪽 면을 각각 코팅한 후 80°C에서 건조한 후에 SWNTs-BP/PU 나노복합 필름을 제조하여 기계적 물성을 각각 평가하였다(Fig. 3).

PU의 코팅방법을 달리하여 제조된 SWNTs-BP/PU 나노복합필름의 역학적 특성을 알아보기 위하여 인장시험을 하였다(Fig. 3). Fig. 3으로부터 순수한 SWNTs-BP의 인장강도는 약 $9.8 \pm 0.6 \text{ MPa}$ 이고, 순수한 PU의 경우에는 탄성계수와 인장강도는 각각 $5 \pm 0.05 \text{ MPa}$ 와 $20.5 \pm 0.70 \text{ MPa}$ 이었다. 반면 SWNTs-BP에 PU를 단면과 양면을 코팅한 경우에는 SWNTs-BP와 PU간의 계면접착력이 크지 못하고 인장시험 중 쉽게 분리되어 순수한 PU시료에 비해 탄성계수는 높게 나왔으나 신도 및 인장강도는 매우 낮거나 비슷한 정도의 특성을 나타내었다.

즉, 초기 탄성계수와 인장강도는 SWNTs-BP의 물성에 영향을 받은 반면, 두 소재간 계면이 분리된 이후에는 PU의

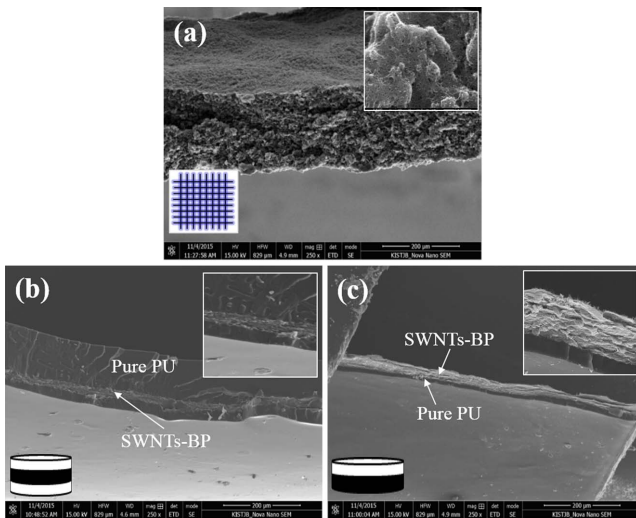


Fig. 4. SEM image(cross section) of SWNTs-BP/PU nanocomposite films; (a) SWNTs-BP/PU nanocomposite, (b) double coated SWNTs-BP/PU nanocomposite, and (c) single coated SWNTs-BP/PU nanocomposite

물성에 지배를 받아 순수한 SWNTs-BP 비해 신도가 증가한 것으로 해석할 수 있다.

5 wt% PU 용액을 이용하여 제조한 SWNTs-BP/PU 나노복합필름의 경우에는 매우 향상된 기계적 물성으로 탄성계수와 인장강도는 각각 73 ± 0.21 MPa, 109 ± 2.08 MPa이었으며, PU시편대비 탄성계수는 1360%, 인장강도는 430% 매우 증가하였다. 이러한 결과는 SWNTs-BP/PU 나노복합필름의 SEM 단면사진으로 해석할 수 있다(Fig. 4). Fig. 4는 SWNTs-BP/PU 나노복합필름의 단면사진을 측정한 SEM 사진결과이다.

Fig. 4(a)는 SWNTs-BP 내부에 PU이 균일하게 코팅되어 튜브간의 계면접착력을 증가시켜, 시료를 수직방향으로 인장시 PU과 SWNTs이 강력한 지지력으로 높은 기계적 특성을 나타냈다. 이러한 구조적 특성으로 최종적으로 고강도, 고강성, 그리고 유연한 SWNTs-BP/PU 나노복합필름을 제조할 수 있었다. 반면 Fig. 4(b)와 (c)는 두 소재간의 계면특성이 좋지 못해 소재간 상 분리로 인한 물성저하로 해석할 수 있다.

3. 결 론

본 연구에서는 탄소나노튜브를 유기용매 하에서 초음파와 원심분리기 처리를 통해 균일한 분산용액을 제조한 후 이들을 습식초지법(필터링법)으로 튜브간 3차원 네트워크 구조를 가지는 얇은 시트(buckypaper)를 성공적으로 제조할 수 있었다. 이때 분산 및 튜브간의 결합력을 증가시키기 위하여 PU을 코팅하여 기계적 물성을 향상시켰으며, 최종적으로 기존 소재(PU)대비 탄성계수는 1360%, 인장강도는

430% 이상 물성이 향상되는 결과를 보였다.

기계적 물성(인장강도 및 탄성계수)이 다소 부족한 CNTs-BP에 고탄성율을 갖는 폴리우레탄을 코팅하여 크게 향상시켰으며, 특히 폴리우레탄의 코팅방법에 따라서 최종 CNTs-BP/PU 나노복합필름의 물성 변화를 관찰할 수 있었다. 최종적으로 이러한 구조적인 특성을 이용할 경우 초경량, 고강도 나노복합소재 제조하는데 기여할 것으로 기대된다.

후 기

본 연구는 한국과학기술연구원에서 지원하는 연구과제로 수행된 것이며, 지원에 대해 진심으로 감사드립니다.

REFERENCES

- Dresselhaus, M.S., Dresselhaus, G., and Eklund, P.C., *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*, Academic Press, 1996.
- Collins, P.G., Zettl, A., Bando, H., Thess, A., and Smalley, R.E., "Nanotube Nanodevice," *Science*, Vol. 278, 1997, pp. 100-102.
- Ajayan, P.M., Schadler, L.S., Giannaris, C., and Rubio, A., "Single-Walled Carbon Nanotube-Polymer Composites: Strength and Weakness," *Advanced Materials*, Vol. 12, 2000, pp. 750-753.
- Baughman, R.H., Zakhidov, A.A., and de Heer, W.A., "Carbon Nanotubes--the Route Toward Applications," *Science*, Vol. 297, 2002, pp. 787-792.
- Treacy, M.M., Ebbesen, T.W., and Gibson, J.M., "Exceptionally high Young's Modulus Observed for Individual Carbon Nanotubes," *Nature*, Vol. 381, 1996, pp. 678-680.
- Chatterjee, T., Yurekli, K., Hadjiev, V.G., and Krishnamoori, R., "Single-Walled Carbon Nanotube Dispersions in Poly (Ethylene Oxide)," *Advanced Functional Materials*, Vol. 15, 2005, pp. 1832-1838.
- Berber, S., Kwon, Y., and Tomanek, D., "Unusually High Thermal Conductivity of Carbon Nanotubes," *Physical Review Letters* Vol. 84, 2000, pp. 4613-4616.
- Kaneto, K., Tsuruta, M., Sakai, G., Cho, W., and Ando, Y., "Electrical Conductivities of Multi-wall Carbon Nanotubes," *Synthetic Metals*, Vol. 103, 1999, pp. 2543-2546.
- Wang, Z., Liang, Z., Wang, B., Zhang, C., and Kramer, L., "Processing and Property Investigation of Single-walled Carbon Nanotube(SWNT) Buckypaper/epoxy Resin Matrix Nanocomposites," *Composite: Part A*, Vol. 35, 2004, pp. 1225-1232.
- Wang, D., Song, P., Liu, C., Wu, W., and Fan, S., "Highly Oriented Carbon Nanotube Papers Made of Aligned Carbon Nanotubes," *Nanotechnology*, Vol. 19, 2008, pp. 075609.
- Hwang, S.-H., Park, H.H., and Park, Y.B., "Piezoresistive Behavior and Multi-directional Strain Sensing Ability of Carbon Nanotube-graphene Nanoplatelet Hybrid Sheets," *Smart Materials Structures*, Vol. 22, 2013, pp. 015013.
- Diez-Pascual, A.M., Guan, J., Simard, B., and Gomez-Fatou, M.A., "Poly(phenylene sulphide) and Poly(ether ether ketone) Composites Reinforced with Single-walled Carbon Nanotube Buckypaper: I-structure, Thermal Stability and Crystallization

- Behaviour," *Composite: Part A*, Vol. 43, 2012, pp. 997-1006.
13. Lopes, P.E., Hattum, F.V., Pereira, C.M.C., Novoa, P.J.R.O., Forero, S., Hepp, F., and Pambaguian, L., "High CNT Content Composites with CNT Buckypaper and Epoxy Resin Matrix: Impregnation Behaviour Composite Production and Characterization," *Composite Structures*, Vol. 92, 2010, pp. 1291-1298.
 14. Dresselhaus, M.S., Dresselhaus, G., Saito, R., and Jorio, A., "Raman Spectroscopy of Carbon Nanotubes," *Physics Report*, Vol. 409, 2005, pp. 47-99.
 15. Saito, R., Jorio, A., Souza Filho, A., Dresselhaus, G., Dresselhaus, M.S., and Pimenta, M.A., "Probing Phonon Dispersion Relations of Graphite by Double Resonance Raman Scattering," *Physical Review Letters*, Vol. 88, 2002, pp. 027401.
 16. Saito, R., Dresselhaus, G., and Dresselhaus, M.S., *Physical Properties of Carbon Nanotubes*, Imperial College Press: New York, 1998.
 17. O'Connell, M.J., Bachilo, S.M., Huffman, C.B., Moore, V.C., Strano, M.S., Haroz, E.H., Rialon, K.L., Boul, P.J., Noon, W.H., Kittrell, C., Ma, J., Hauge, R.H., Bruce Weisman, R., and Smalley, R.E., "Band Gap Fluorescence from Individual Single-Walled Carbon Nanotubes," *Science*, Vol. 297, 1998, pp. 593-596.
 18. Jung, Y.C., Kim, H.H., Kim, Y.A., Kim, J.H., Cho, J.W., Endo, M., and Dresselhaus, M.S., "Optically Active Multi-Walled Carbon Nanotubes for Transparent, Conductive Memory-Shape Polyurethane Film," *Macromolecular*, Vol. 43, 2010, pp. 6106-6112.
 19. Veca, L. M., Lu, F., Meziani, M.J., Cao, L., Zhang, P., Qi, G., Qu, L., Shrestha, M., and Sun, Y.-P., "Polymer Functionalization and Solubilization of Carbon Nanosheets," *Chemical Communications*, Vol. 45, 2009, pp. 2565-2567.
 20. Xu, Y., Liu, Z., Zhang, X., Wang, Y., Tian, J., Huang, Y., Ma, Y., Zhang, X., and Chen, Y., "A Graphene Hybrid Material Covalently Functionalized with Porphyrin: Synthesis and Optical Limiting Property," *Advanced Materials*, Vol. 21, 2009, pp. 1275-1279.
 21. Yang, H., Shan, C., Li, F., Han, D., Zhang, Q., and Niu, L., "Covalent Functionalization of Polydisperse Chemically-converted Graphene Sheets with Amine-terminated Ionic Liquid," *Chemical Communications*, Vol. 45, 2009, pp. 3880-3882.
 22. Niyogi, S., Bekyarova, E., Itkis, M.E., Zhang, H., Shepperd, K., Hicks, J., Sprinkle, M., Berger, C., Lau, C.N., de Heer, W.A., Conrad, E.H., and Haddon, R.C., "Spectroscopy of Covalently Functionalized Graphene," *Nano Letters*, Vol. 10, 2010, pp. 4061-4066.
 23. Liu, L.-H., Lerner, M.M., and Yan, M., "Derivatization of Pristine Graphene with Well-defined Chemical Functionalities," *Nano Letters*, Vol. 10, 2010, pp. 3754-3756.