

PVDF/CNT 복합체의 CNT 분산성 향상을 위한 Pyrene 기반 고분자 분산제

김상하 · 백승엽 · 박수영[†]

경북대학교 응용화학공학부 고분자공학전공

(2021년 6월 1일 접수, 2021년 7월 22일 수정, 2021년 7월 29일 채택)

Pyrene-based Polymer Surfactant for Dispersion of CNT in the PVDF/CNT Nanocomposite

Sang-Ha Kim, Seung-Yeop Baek, and Soo-Young Park[†]

Department of Polymer Science & Engineering, Polymeric Nanomaterials Laboratory, School of Applied Chemical Engineering,
Kyungpook University, 80 Daehak-ro, Buk-gu, Daegu 41566, Korea

(Received June 1, 2021; Revised July 22, 2021; Accepted July 29, 2021)

초록: 고함량 탄소나노튜브(CNT)를 함유한 poly(vinylidene fluoride)(PVDF)/carbon nanotube(CNT) 나노복합체의 CNT 분산성 향상을 위해 poly(PyMMP-co-MMA)(PyMMP: 1-pyrenemethyl methacrylate, MMA: methyl methacrylate)를 중합하여 분산제로 사용하였다. Poly(PyMMP(20 mole%)-co-MMA) (CNT 대비 5 wt%)를 PVDF/CNT(CNT 함량 40 wt%) 나노복합체에 첨가했을 때 표면저항이 0.42 Ω에서 0.18 Ω로 약 2.3배 감소하는 것을 확인할 수 있었고 주사전자 현미경 이미지로 CNT의 분산성을 확인해 본 결과 PVDF/CNT 나노복합체에 CNT가 잘 분산되었다. 따라서 poly(PyMMP-co-MMA)을 리튬 이차전지 양극재 분산제로 적용했을 때 우수한 성질을 기대할 수 있다.

Abstract: Poly(PyMMP-co-MMA) (PyMMP: 1-pyrenemethyl methacrylate, MMA: methyl methacrylate) was synthesized for using it as a polymer surfactant of poly(vinylidene fluoride) (PVDF)/carbon nanotube (CNT) nanocomposite when the CNT content is high. The surface resistance of the PVDF/CNT composite film was decreased from 0.42 Ω to 0.18 Ω when the carbon content was 40%. The improved dispersion of CNT in the PVDF/CNT/poly(PyMMP-co-MMA) composite film was confirmed from the scanning electron microscopy images of the fractured surfaces. Thus, poly(PyMMP-co-MMA) can be used as a polymer surfactant in the cathode materials of lithium ion batteries.

Keywords: lithium ion battery, cathode, surfactant, carbon nanotubes, poly(vinylidene fluoride).

서 론

최근 전기 자동차 산업의 발전과 태블릿 등 소형 모바일 시장의 성장으로 리튬 이차전지에 대한 관심이 높아지고 있다.¹⁻³ 특히 리튬 이차전지는 여러 종류의 연료 및 이차전지에 비해 사용이 편리할 뿐만 아니라, 콘센트만 있으면 어디서든 충전할 수 있고, 높은 에너지 밀도와 낮은 구동 전압으로 오래 사용할 수 있어 상업적으로 매우 중요한 전지이다.^{4,5} 특히, 리튬 이차전지의 구성요소 중 양극판은 전지의 성능과 가격 그리고 용량 등을 결정하는데 매우 중요한 역할을 한다.^{6,7} 리튬 이차전지의 양극판 구성요소는 도전재, poly(vinylidene fluoride)(PVDF), 양극재로 구성되어 있으며 N-methyl-2-pyrrolidone(NMP)를 용매로 양극판 구성요소를 혼합하여 사

용한다.⁸ PVDF는 높은 유리전이온도, 내화학적, 우수한 기계적 성질, 유연한 특성때문에 주로 매트릭스로 사용된다.⁹⁻¹¹ 리튬 이차전지는 roll to roll¹² 방식으로 이차전지 공정에서 사용되기 때문에 PVDF의 유연한 특성은 매우 중요하다.¹³ 도전재는 우수한 전기적, 열적, 기계적 성질과 화학적 안정성 때문에 탄소나노튜브(carbon nanotube, CNT), 흑연(graphite), 그래핀(graphene) 등 다양한 탄소 동소체들이 적용되고 있다.¹⁴⁻²⁰ 탄소 동소체 중 중횡비가 큰 CNT는 기계적 물성을 증가시키고 전기 전도도와 열 전도도를 향상시킬 수 있다.²¹⁻²³ CNT/고분자 복합체는 CNT가 저 함량(>5 wt%)인 경우에 많은 연구가 되었으나, 본 연구는 리튬 이차전지의 높은 전기 전도성의 요구 조건을 만족하기 위해서 CNT의 함량을 40 wt%까지 늘리며 연구를 진행하였다. 하지만 CNT가 고분자 복합체에 많이 첨가될수록 CNT간 π - π 결합으로 응집되는 경향이 있어 전기 전도성이 크게 증가하지 못한다. 이를 극복하기 위해 CNT에 관능기를 도입하여 PVDF와 NMP에 잘 분산되는 CNT를 제조하는 연구가 많이 보고되었다.²⁴⁻²⁶ CNT에

[†]To whom correspondence should be addressed.
psy@knu.ac.kr, ORCID 0000-0001-6796-4929
©2021 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

관능기를 도입하는 것은 산처리와 같은 화학적 개질을 통하여 달성할 수 있으며, 이를 통해 CNT의 분산성을 향상시킬 수 있다. 하지만 이 과정에서 CNT의 결점이 발생하거나 길이가 짧아지게 된다.^{27,28} 따라서 CNT의 분산성은 증가하지만 전기 전도도는 오히려 감소하는 연구가 보고되었다.^{29,30} 이러한 화학적 개질의 단점을 보완하는 새로운 분산제 개발이 리튬 이차전지 연구에서 활발히 진행되고 있다.³¹

분산제는 sulfate ester계³² 및 sulfonic acid salt계인 음이온성 분산제,³³ N-alkylpyridinium salt 및 imidazolium 유도체 등의 양이온성 분산제,³⁴ imidazoline 유도체 등의 양쪽성 분산제, 고분자 분산제³⁵ 등이 있다. 하지만 이온성 분산제의 경우 이온으로 인해 리튬 이차전지에서 쇼트를 발생하기 때문에 고분자 분산제가 주로 사용된다. 고분자 분산제는 친-PVDF 그룹과 친-CNT 그룹을 가진 양쪽성 고분자를 주로 사용한다. Yang 등은 graphite oxide를 poly(methyl methacrylate) (PMMA)에 분산하기 위해서 ARGET-ATRP 방법으로 GO@Pyrene (Py)-PMMA-*b*-poly(dimethylsiloxane)을 제조하였다.³⁶ 이 연구에서는 Pyrene이 CNT와 π - π 결합이 일어나기 때문에 친-CNT로 작용하여 CNT의 분산성을 향상시킨다는 것을 보고하였다. 이성재 그룹의 연구에서³⁷ polystyrene과 CNT의 분산성을 향상시키기 위해 poly(vinyl pyrrolidone)(PVP)을 분산제로 첨가하였다. PVP는 긴 사슬을 가진 고분자이며 구조적으로 공핵 고분자이다. 따라서 CNT와의 π - π 결합으로 인하여 PVP가 CNT를 감싸게 된다.³⁸ 하지만 PVP가 절연성 고분자이기 때문에 PVP가 감싸게 되면 용매에 대한 분산성은 향상되지만 전기전도도에 나쁜 영향을 주어 CNT 함량대비 전기 전도도를 크게 증가시키지 못한다고 알려져 있다.

본 연구는 CNT와 PVDF를 NMP 용액에 분산시켜 나노복합체료를 제조하였다. PVDF와 NMP에 대한 CNT의 분산성을 향상하기 위해 고분자 분산제를 합성하였다. 친-CNT기를 가지는 단량체를 제조하기 위해 1-pyrenemethanol(PM)을 이용하여 1-pyrenemethyl methacrylate(PyMMP)을 합성하였고, 친-PVDF기를 도입하기 위해서 methyl methacrylate(MMA)와 공중합시켜 poly(PyMMP-*co*-MMA)를 중합하였다. 합성한 poly(PyMMP-*co*-MMA)를 PVDF, CNT와 함께 NMP에 분산시켜 필름 형태로 제조하여 물성과 구조의 상관관계를 연구하였다.

실 험

시약 및 재료. 친-CNT기를 가지는 PyMMP 단량체 합성을 위해 1-pyrenemethanol(PM, Sigma-Aldrich, USA), methacryloyl chloride(Sigma-Aldrich, USA), triethylamine (NEt₃, Sigma-Aldrich, USA)을 사용하였다. 합성을 위한 유기용매는 tetrahydrofuran(THF, Sigma-Aldrich, USA)를 사용하였다. Methyl methacrylate(MMA, Sigma-Aldrich, USA)와 PyMMP

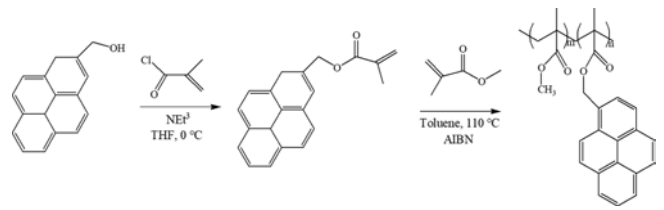


Figure 1. Synthesis of poly(PyMMP-*co*-MMA).

에 2,2'-azobis(2-methylpropionitrile) (AIBN, Sigma-Aldrich, USA)을 촉매로 poly(PyMMP-*co*-MMA)를 공중합하였다. PVDF(# 5130, Solvay, Belgium)는 밀도 1.75 g/cc, 녹는점 158-166 °C인 분말을 사용하였다. 사용된 CNT(10B, JEIO, South Korea)는 직경이 7-12 nm, 길이는 100-200 nm, 순도 98% 이상, 부피밀도 0.07-0.09 g/mL인 것을 사용하였다.

Poly(PyMMP-random-MMA) 중합. 글로브박스 내에서 2 구 둥근 플라스크에 PM(2 g)과 triethylamine(3.6 mL)을 넣었다. 그 후 무수 THF(100 mL)를 첨가하여 질소 분위기 하에 마그네틱바로 교반을 충분히 하여 PM 용액을 제조하였다. 그리고 0 °C에서 methacryloyl chloride(2.52 mL)을 한 방울씩 떨어뜨렸다. 그 후 상온에서 24시간 동안 교반하여 PyMMP를 제조하였다. 제조한 PyMMP를 THF로 1회 세척한 후 50 °C에서 환류 냉각기를 통해 THF를 제거하였다. 그리고 hexane/heptane을 1:1 부피비로 제조하여 PyMMP 용액에 붓고 12시간 동안 교반하면서 반응물을 용해시켰다. 그 후 poly(tetrafluoroethylene) 필터를 이용하여 불순물을 제거하였다. 여과 용액을 50 °C에서 환류 냉각기를 통해 hexane/heptane을 제거한 후 진공오븐을 이용하여 60 °C에서 12시간 동안 건조하였다. PyMMP 합성 정도를 측정하기 위해 proton nuclear magnetic resonance(¹H NMR) 분광기를 사용하여 스펙트럼을 얻었다. 이 때 PyMMP(0.7 g)을 CDCl₃(1 mL)에 녹여 측정하였다.

Poly(PyMMP-*co*-MMA)를 microwave 반응기(Monowave 300, Anton Paar, Austria)를 이용하여 Figure 1과 같이 중합하였다. Microwave 반응기용 vial에 PyMMP(0.143 g, 5 mM, 5 mol%), MMA(0.992 mL, 9.2 mM, 95 mol%), AIBN(0.01 g), toluene(1.25 mL)를 넣고 110 °C에서 10분 동안 중합하였다. 그 후 0 °C에서 10분간 재결정시킨 후 methanol: water(1:1, v/v)용액에 침전하여 불순물을 제거하였다. 그 후 셀룰로오스 필터를 통해 용액을 제거한 후 진공오븐에서 50 °C에서 12시간 동안 건조하여 poly(PyMMP-*co*-MMA)를 획득했다(수득율 83%). PyMMP 함량을 10, 15, 20 mole%로 조절하여 공중합체를 제조하였다. NMR을 이용하여 투입된 양 대비 공중합체의 조성비를 구하였다. 이 때 poly(PyMMP-*co*-MMA)(0.7 g)을 CDCl₃(1 mL)에 녹여 측정하였다.

CNT의 분산안정성 평가. 분산안정성 평가를 위해 CNT (0.0541 g)와 poly(PyMMP-*co*-MMA)(0.0032 g, CNT 대비 6

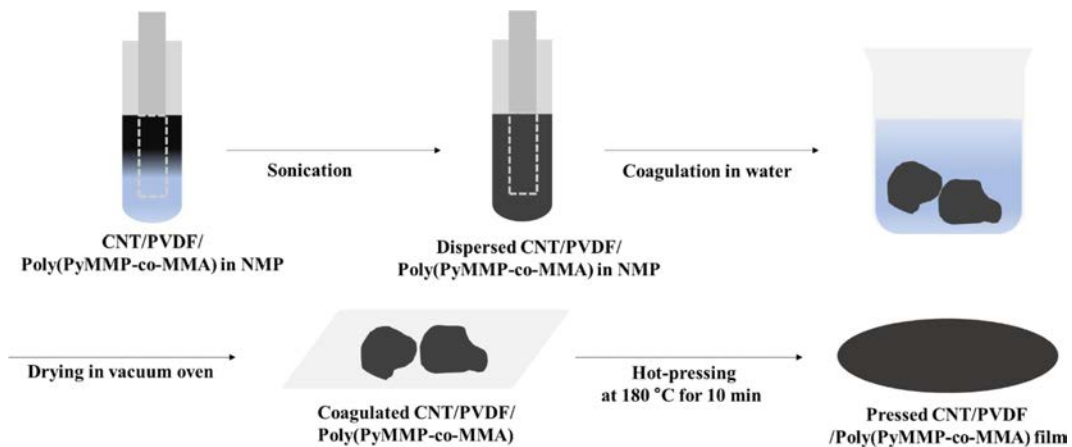


Figure 2. Schematic of preparation of PVDF/CNT/Poly(PyMMP-co-MMA) film.

wt%)를 NMP(108.2 g)에 용해하고 1시간 동안 초음파 처리하여 분산 용액을 제조하였다. 그 후 용액(1 g)을 채취한 다음 NMP(99 g)을 첨가하여 다시 1시간 동안 초음파 처리하여 분산시킨 후 Turbiscan(Turbiscan Lab Expert, Formulation, France)을 이용하여 분산안정성을 측정하였다. 분산안정성 측정을 위해 Turbiscan stability index(TSI)를 식 (1)과 같이 계산하였다.

$$TSI = \frac{\sum_h |scan_i(h) - scan_{i-1}(h)|}{H} \quad (1)$$

여기서, H , $scan_i(h)$, $scan_{i-1}(h)$, i 는 각각 병의 바닥부터 액면까지의 높이, 측정 높이, 측정 직전 높이, 측정 횟수이다. 분산안정성은 12시간에 걸쳐 1시간 간격으로 측정하였다.

PVDF/CNT 나노복합필름 샘플 제조. PVDF/CNT 나노복합필름 제조를 위하여 Figure 2와 같이 CNT(1-40 wt%), poly(PyMMP-co-MMA)(CNT대비 5 wt%), PVDF를 NMP(19 g)에 20 wt% dope로 제조한 후 1시간 동안 극 초음파 처리하였다. 분산한 dope를 물에 12시간 동안 넣어 응집한 후 NMP를 제거하였다. 이후 진공오븐을 이용하여 12시간 동안 55 °C에서 수분을 제거하였다. 그 후 hot-press를 이용하여 180 °C에서 15 MPa로 열간 성형하여 필름을 제조하였다.

PVDF/CNT 나노복합필름의 표면저항 및 단면형태 평가. 제조된 필름을 이용하여 Four-point probe(MST 4000A, MSTech, Korea)를 이용하여 표면저항을 평가했다. Probe를 필름의 불특정한 위치에서 총 30회 측정하여 평균을 나타냈다. 제조된 필름의 단면을 면도칼로 절단하여 scanning electron microscope(FE-SEM; S-4800, Hitachi, Japan)를 이용하여 단면을 관찰하였다. 단면은 백금으로 코팅하여 관찰하였다.

결과 및 토론

Poly(PyMMP-co-MMA) 중합. 합성한 PyMMP의 구조를

Figure 3(a)에서와 같이 1H NMR을 이용하여 분석하였다. Pyrene의 방향족 고리는 8.0-8.4 ppm에서 관찰되었고, $-CH_2-$ 는 5.9, 5.6, 6.2 ppm에서, $-CH_3$ 는 2.0 ppm에서 나타났다. Poly(PyMMP-co-MMA)는 PyMMP의 mole비(5, 10, 15, 20 mole%)에 따라 중합하였으며 1H NMR을 이용하여 조성비를 분석하였다. PyMMP의 mole비가 20 mole% 이상인 경우는

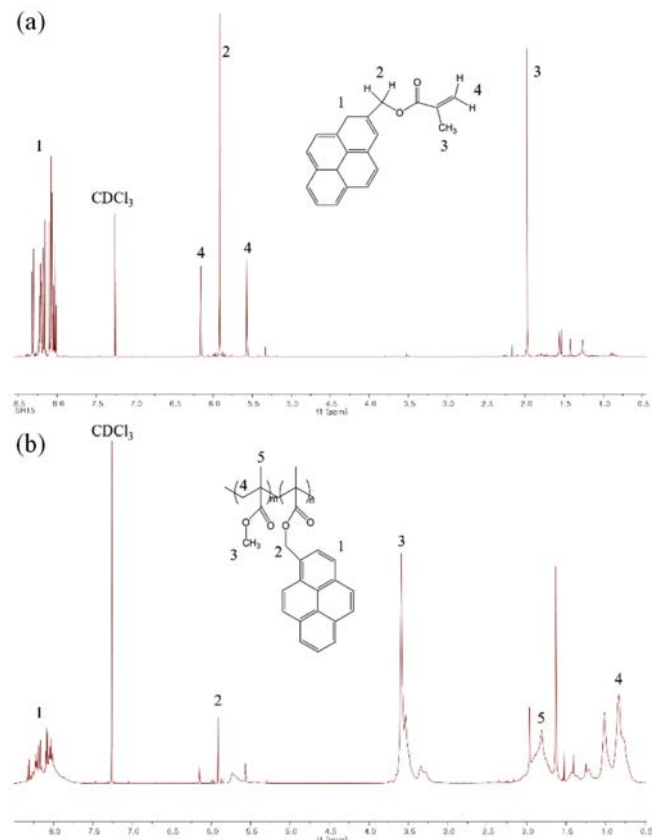


Figure 3. 1H NMR spectra: (a) PyMMP; (b) poly(PyMMP(20 mole%)-co-MMA).

Table 1. PyMMP Composition (mole%) and Molecular Weights (g/mole) of poly(PyMMP-co-MMA) at the Different Input PyMMP mole%; Compositions and Molecular Weights are Measured Using NMR and GPC, Respectively

Input PyMMP (mole%)	5	10	15	20
PyMMP composition in polymer	3	8	15	20
Mn	12221	10553	18498	24263
Mw	19156	17549	36997	41592
PDI	1.57	1.66	2.00	1.71

공중합체가 생성되지 않았다. Figure 3(b)는 Poly(PyMMP (20 mole%)-co-MMA)의 NMR 스펙트럼을 나타낸 것이다. Pyrene의 방향족 고리는 7.7-8.4 ppm에서, MMA의 -CH₃는 3.6 ppm에서, PyMMP의 -CH₂-는 5.7 ppm에서 관찰되었다. MMA의 -CH₃ 피크와 PyMMP의 -CH₂- 피크를 이용하여 각 샘플별로 PyMMP의 투입 mole비와 생성물의 mole비를 비교하였다. Table 1은 Poly(PyMMP-co-MMA)의 투입 PyMMP mole비와 공중합체 내의 PyMMP mole비를 나타낸 것이다. PyMMP의 투입 mole비가 적을 경우(5, 10 mole%)는 투입 PyMMP 양보다 적은 양이 고분자 사슬에 존재하였고, 투입량이 증가할수록(15, 20 mole%) 투입한 PyMMP의 mole비가 고분자 사슬에서의 생성 mole비와 같음을 알 수 있다. 고분자 사슬에 PyMMP가 투입한 양보다 적은 이유는 부피가 큰 Pyrene이 중합 시 입체 장애를 일으켜 MMA보다 반응성이 낮기 때문이다. 공중합체 조성은 투입량으로 poly(PyMMP(X mole%)-co-MMA)로 나타내었다. Table 1은 각 투입 PyMMP mole비에 따른 공중합체를 GPC를 이용하여 분자량을 측정

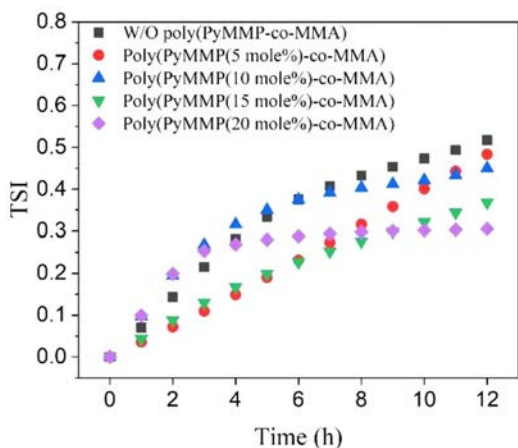


Figure 4. Turbiscan stability index (TSI) of the CNT/poly(PyMMP-co-MMA) NMP solution at different input PyMMP mole%; CNT (0.05 wt% against NMP) and poly(PyMMP-co-MMA)(6 wt% against CNT) were dispersed in NMP using sonication.

한 결과이다. 분자량은 수평균분자량(M_n) 기준으로 PyMMP mole비 조성에 관계없이 약 12000 g/mole에서 24000 g/mole 수준으로 중합이 되었고 PDI는 1.6에서 2 사이에서 공중합되었다.

Poly(PyMMP-co-MMA)가 CNT의 분산안정성에 미치는 영향. Poly(PyMMP-co-MMA)가 CNT의 분산안정성에 미치는 영향을 알기 위해서 조성이 다른 poly(PyMMP-co-MMA)의 TSI를 측정하였다. Figure 4는 시간별 TSI를 나타낸 것이다. 그래프에서 TSI가 커질수록 분산안정성이 낮다는 것을 의미한다. 분산안정성은 PyMMP의 함량이 많을수록 커지는 것을 확인할 수 있다. 이는 PyMMP의 방향족 고리 부분이 CNT와 π - π 결합으로 CNT를 끌어당기는 역할을 하여 분산안정성이 더 커지는 것으로 설명할 수 있다. MMA는 NMP에 잘 용해되는 것으로 알려져 있다. 따라서 CNT와 부착된 Pyrene과 NMP에 잘 용해되는 MMA가 CNT의 분산을 도와 NMP에서 분산안정성이 커진다고 설명할 수 있다. 본 연구에서는 분산안정성이 큰 분산제인 Poly(PyMMP(20 mole%)-co-MMA)를 이용하여 고분자 나노복합체를 제조하였다.

PVDF/CNT/Poly(PyMMP-co-MMA) 복합필름의 전기적 성질. Figure 5는 PVDF/CNT 복합체 필름의 CNT 함량에 따른 필름의 표면저항을 측정된 값이다. CNT의 함량이 많을수록 표면저항은 감소하는 것을 알 수가 있다. 이 때 분산제인 poly(PyMMP(20 mole%)-co-MMA)를 5 wt% 첨가한 경우가 첨가하지 않은 경우보다 표면저항이 현저히 감소하는 것을 확인할 수 있다. 예를 들면 40 wt% CNT를 함유한 PVDF/CNT 복합 필름의 경우 poly(PyMMP(20 mole%)-co-MMA)를 CNT 대비 5 wt% 첨가했을 때와 첨가하지 않았을 때의 표면 저항은 각각 0.18 및 0.42 W이다. 분산제가 첨가되었을 경우 표면저항이 2.3배 감소하는 것을 알 수 있다.

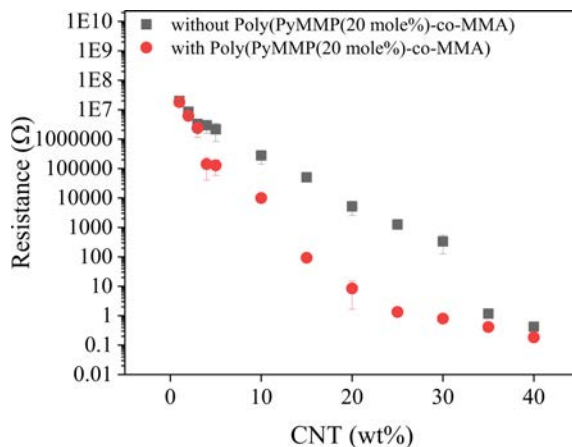


Figure 5. Sheet resistance of the PVDF/CNT composite film with and without poly(PyMMP(20 mole%)-co-MMA) (5 wt%) as a function of CNT content.

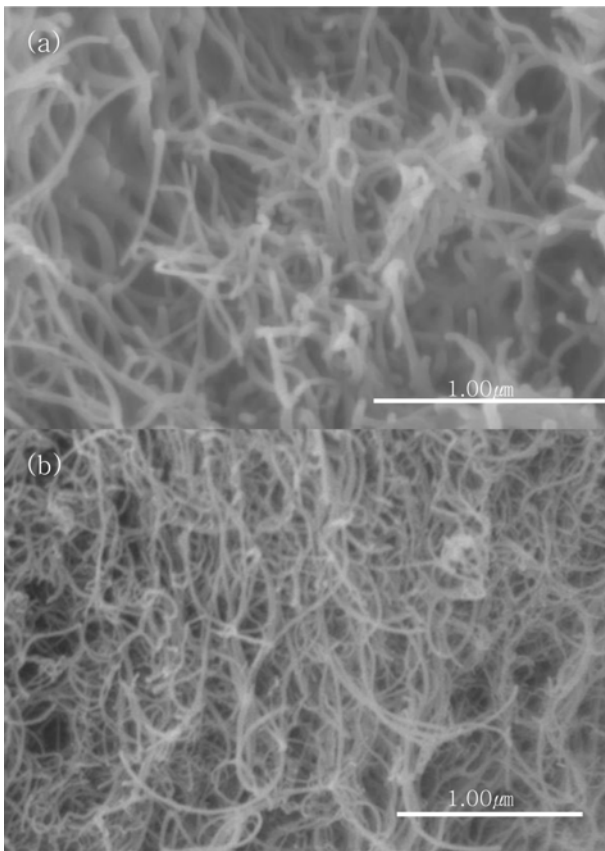


Figure 6. SEM images of the fractured surfaces: the PVDF/CNT composite film (a) without; (b) with poly(PyMMP-co-MMA) (5 wt%) when the CNT content is 20 wt%.

PVDF/CNT/Poly(PyMMP-co-MMA) 복합필름 파단면 morphology. Figure 6은 CNT를 20 wt% 포함한 PVDF/CNT 복합필름의 SEM 단면 이미지이다. Poly(PyMMP-co-MMA)를 5 wt% 첨가했을 때가 CNT의 분산이 잘 되어있음을 알 수 있다. 이는 앞서 언급한 poly(PyMMP-co-MMA)가 CNT의 부착되어 분산성을 향상시킨 것과 같이 설명할 수 있다.

결론

리튬 이차전지 양극재로 사용되는 CNT/PVDF 복합체의 CNT 분산성을 향상시키기 위해 새로운 고분자 분산제를 합성하였다. 합성한 분산제는 CNT와 π - π 결합을 극대화하기 위한 pyrene 그룹이 포함되고, PVDF와 상용성이 있는 MMA를 포함시킨 poly(PyMMP-co-MMA) 공중합체이다. 반응성 pyrene 단량체인 PyMMP를 합성한 후 PyMMP mole비에 따른 Poly(PyMMP-co-MMA)를 중합하였다. Poly(PyMMP(20 mole%)-co-MMA)를 CNT 대비 5 wt% 첨가한 경우 40 wt%의 CNT를 포함한 PVDF/CNT 복합필름의 표면저항은 첨가하지 않은 경우에 비해 2.3배 감소하는 것을 확인할 수 있었

다. 또한 SEM 이미지를 통해 poly(PyMMP-co-MMA)가 PVDF/CNT 복합체의 분산제로 사용할 수 있다는 것을 확인했으며 리튬 이차전지 양극재 고분자 분산제로 사용할 수 있을 것으로 판단된다.

감사의 글: 이 논문은 2018학년도 경북대학교 국립대학육성사업 지원비에 의하여 연구되었습니다.

참고 문헌

- Xiao, Y. Model-Based Virtual Thermal Sensors for Lithium-Ion Battery in EV Applications. *IEEE Trans. Ind. Electron.* **2015**, *62*, 3112-3122.
- Kim, S. B.; Na, B. K. Electrochemical Performance of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ with Graphene/CNT Addition for Lithium Ion Battery. *Korean Chem. Eng. Res.* **2017**, *55*, 430-435.
- Chi, M.; Nah, D. B.; Kil, S. C.; Kim, S. W. Li-Ion Traction Batteries for All-Electric Vehicle. *J. Energy Eng.* **2011**, *20*, 109-122.
- Jia, C. K.; Pan, F.; Zhu, Y. G.; Huang, Q.; Lu, L.; Wang, Q. High-Energy Density Nonaqueous All Redox Flow Lithium Battery Enabled with a Polymeric Membrane. *Sci. Adv.* **2015**, *10*.
- Goto, K.; Nakagawa, T.; Nakamura, O.; Kawata, S. An Implantable Power Supply with an Optically Rechargeable Lithium Battery. *IEEE. Trans. Biomed. Eng.* **2001**, *48*, 830-833.
- Mladenov, M.; Stoyanova, R.; Zhecheva, E.; Vassilev, S. Effect of Mg doping and MgO-surface Modification on the Cycling Stability of LiCoO_2 Electrodes. *Electrochem. Commun.* **2001**, *3*, 410-416.
- MacNail, D. D.; Dahn, J. R. The Reactions of $\text{Li}_{0.5}\text{CoO}_2$ with Nonaqueous Solvents at Elevated Temperatures. *J. Electrochem. Soc.* **2002**, *149*, A912-A919.
- MacNail, D. D.; Christensen, L.; Landucci, J.; Paulsen, J. M.; Dahn, J. R. An Autocatalytic Mechanism for the Reaction of Li_xCoO_2 in Electrolyte at Elevated Temperature. *J. Electrochem. Soc.* **2000**, *147*, 970-979.
- Jung, M. Z.; Park, J. Y.; Lee, J. D. Electrochemical Characteristics of Silicon/Carbon Composites with CNT for Anode Material. *Korean Chem. Eng. Res.* **2016**, *54*, 16-21.
- Rajendrana, S.; Sivakumar, P. An investigation of PVdF/PVC-Based Blend Electrolytes with EC/PC as Plasticizers in Lithium Battery Applications. *Physica B Condens. Matter.* **2008**, *403*, 509-516.
- Jiang, Z.; Carroll, B.; Abraham, K. M. Studies of Some Poly(vinylidene fluoride) Electrolytes. *Electrochim. Acta* **1997**, *42*, 2667-2677.
- David, L. W.; Marissa, W.; Li, J.; Zhijia, D.; Rose, E. R.; Kevin, A. H.; Nitin, M.; Linxiao, G.; Chengyu, M.; Ilias, B. *Energy Storage Mater.* **2020**, *29*, 254-265.
- Zan, G.; Clifton, B.; Ningning, S.; Li, Y. Z. J.; Li, X. Cotton-textile-enabled Flexible Self-sustaining Power Packs via Roll-to-roll Fabrication. *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 11586.

14. Kim, S. H.; Woo, J. S.; Park, S. Y. Poly(phenylene sulfide) Graphite Composites with Graphite Nanoplatelets as a Secondary Filler for Bipolar Plates in Fuel Cell Applications. *Macromol. Res.* **2020**, *28*, 1010-1016.
15. Oh, K. S.; Heo, S. I.; Yun, J. C.; Yang, Y. C.; Han, K. S. *Adv. Compos. Mater.* **2012**, *17*, 259.
16. Kim, M. S.; Kang, G. H.; Park, H. W.; Park, Y. B.; Park, Y. H.; Yoon, K. H. Design, Manufacturing, and Characterization of High-Performance Lightweight Bipolar Plates Based on Carbon Nanotube-Exfoliated Graphite Nanoplatelet Hybrid Nanocomposites. *J. Nanomater.* **2012**, 159737.
17. Moaisala, A.; Li, Q.; Kinloch, I. A.; Windle, A. H. Thermal and Electrical Conductivity of Single- and Multi-walled Carbon Nanotube-epoxy Composites. *Compos. Sci. Technol.* **2006**, *66*, 1285-1288.
18. Scholta, J.; Rohland, B.; Trapp, V.; Focken, U. Investigations on Novel Low-cost Graphite Composite Bipolar Plates. *J. Power Sources* **1999**, *84*, 231.
19. Dhakate, S. R.; Mathura, R. B.; Kakatib, B. K.; Dhama, T. L. A Low-density Graphite-polymer Composite as a Bipolar Plate for Proton Exchange Membrane Fuel Cells. *Int. J. Hydrogen Energy* **2007**, *32*, 4537.
20. Huang, J.; Baird, D. G.; McGrath, J. E. Development of Fuel Cell Bipolar Plates from Graphite Filled Wet-lay Thermoplastic Composite Materials. *J. Power Sources* **2005**, *150*, 110.
21. Kang, M. H.; Yeom, H. Y.; Na, H. Y.; Lee, S. Comparative Study of Physical Dispersion Method on Properties of Polystyrene/Multi-walled Carbon Nanotube Nanocomposites. *J. Polym.* **2013**, *37*, 526-532.
22. Choi, H. Park, M.; Lee, S. S.; Hong, S. C. Pyrene-containing Polystyrene Segmented Copolymer from Nitroxide Mediated Polymerization and its Application for the Noncovalent Functionalization of As-prepared Multiwalled Carbon Nanotubes. *Eur. Polym. J.* **2008**, *44*, 3087-3095.
23. Huang, J.; Baird, D. G.; McGrath, J. E. Development of Fuel Cell Bipolar Plates from Graphite Filled Wet-lay Thermoplastic Composite Materials. *J. Power Sources* **2005**, *150*, 110.
24. Ge, L.; Zhu, Z.; Li, F.; Liu, S.; Li, W.; Tang, X.; Rudolph, V. Investigation of Gas Permeability in Carbon Nanotube (CNT) Polymer Matrix Membranes via Modifying CNTs with Functional Groups/Metals and Controlling Modification Location. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 6661-6670.
25. Weng, T. H.; Tseng, H. H.; Wey, M. Y. Preparation and Characterization of Multi-walled Carbon Nanotube/PBNPI Nanocomposite Membrane for H₂/CH₄ Separation. *Int. J. Hydrog. Energy.* **2009**, *34*, 8707-8715.
26. Cong, H.; Radosz, M.; Towler, B. F.; Shen, Y. Sep. Polymer-inorganic Nanocomposite Membranes for Gas Separation. *Sep. Purif. Technol.* **2007**, *55*, 281-291.
27. Chen, J.; Wang, M.; Liu, B.; Fan, Z.; Cui, K.; Kuang, Y. Platinum Catalysts Prepared with Functional Carbon Nanotube Defects, and Its Improved Catalytic Performance for Methanol Oxidation. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 11775-11779.
28. Charlier, J. C. Defects in Carbon Nanotubes. *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 1063-1069.
29. Ajayan, P. M.; Ebbesen, T. W.; Ichihashi, T.; Iijima, S.; Tanigaki, K.; Hiura, H. Opening Carbon Nanotubes with Oxygen and Implications for Filling. *Nature* **1993**, *362*, 522-525.
30. Lambin, P.; Fonseca, A.; Vigneron, J. P.; Nagy, J. B.; Lucas, A. A. Structural and Electronic Properties of Bent Carbon Nanotubes. *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *245*, 85-89.
31. Saito, R.; Dresselhaus, M. S.; Dresselhaus, G. Tunneling Conductance of Connected Carbon Nanotubes. *Phys. Rev. B* **1996**, *53*, 2044-2049.
32. Drew, M. *Surfactant Science and Technology*; WILEY: New Jersey, 2005, pp 50-54.
33. Drew, M. *Surfactant Science and Technology*; WILEY: New Jersey, 2005, pp 54-63.
34. Drew, M. *Surfactant Science and Technology*; WILEY: New Jersey, 2005, pp 66-69.
35. Drew, M. *Surfactant Science and Technology*; WILEY: New Jersey, 2005, pp 69-74.
36. Song, S.; Wan, C.; Zhang, Y. Non-covalent Functionalization of Graphene Oxide by Pyrene-block Copolymers for Enhancing Physical Properties of Poly(methyl methacrylate). *RSC Adv.* **2015**, *97*, 79947-79955.
37. Park, J. S.; An, J. H.; Jang, K. S.; Lee, S. J. Rheological and Electrical Properties of Polystyrene Nanocomposites via Incorporation of Polymer-wrapped Carbon Nanotubes. *Korea Aust. Rheol. J.* **2019**, *31*, 111-118.

출판자 공지사항: 한국고분자화학회는 게재된 논문 및 기관 소속의 관할권 주장과 관련하여 중립을 유지합니다.