

광전기화학 셀 적용을 목적으로 하는 화학적 박리법을 통한 그래핀의 제조

Preparation of graphene by chemical exfoliation for application to the photoelectrochemical cell

윤 상 혁* 이 대 원** 김 교 선***
Yoon, Sang-Hyeok Lee, Dae-Won Kim, Kyo-Seon

Abstract

As the fossil fuels are depleted nowadays, development of alternative energies is absolutely required in the world. Efficient production of hydrogen by water-splitting using solar energy can be one of the methods to solve the global energy and environmental problems. But this method has a problem of low conversion efficiency. The application of graphene can be one method to help increase the conversion efficiency. For this reason, mass production of high quality graphene is required. In this study, we prepared graphene using the chemical exfoliation method. We applied the Hummer's method and Tour's method to oxidize the graphite and could get the different Graphene Oxide(GO) from different process conditions. We also tried to convert the GO to graphene by thermal reduction and could remove functional group of GO effectively. The control of oxidation conditions was quite important to obtain the high quality graphene.

키워드 : 그래핀, 그래핀 옥사이드, 화학적 박리, 광전기화학 셀

Keywords : *graphene, graphene oxide, chemical exfoliation, photoelectrochemical cell*

1. 서론

점점 고갈되어가는 매장되어 있는 화석 연료 자원과 이와 반대로 점점 늘어가고 있는 에너지 소모량에 따라 대체 에너지 개발은 반드시 필요한 연구 분야라고 할 수 있다. 현재 다양한 종류의 대체 에너지 자원개발이 연구되고 있지만 광촉매 물질을 박막 코팅한 광전극을 이용하여 물을 분해하여 수소를 생산하는 방법은 태양빛과 물을 원료로 한다는 점에서 경제적이며 친환경적인 장점을 갖는다. 하지만 아직까지는 낮은 효율 때문에 실용화를 위해서는 아직 많은 연구가 필요하다고 볼 수

있다.

광전극의 물분해 효율을 높이기 위해서 광전극에 사용되는 광촉매 물질을 박막코팅 할 때 그 나노구조를 제어하거나[1] 광촉매 물질에 뛰어난 성질을 갖는 물질을 도핑하거나 이형접합하여 그 물성을 보완하는 방법[1][2] 등이 연구되고 있다. 따라서 물 분해 셀에 뛰어난 물성을 갖는 그래핀을 적용하면 낮은 효율을 해결할 수 있는 하나의 방안이 될 수 있을 것이다.

물 분해 셀에서 광전극은 그림 1에서 볼 수 있듯이 나노구조를 갖는 광촉매 박막의 표면을 통해 태양빛을 흡수하여 전자-정공 쌍을 생성한다. 이때 생성된 전자는 전도성 유리 기판과 회로를 통하여 음전극으로 이동하게 되는데 이 때 전자가 성공적으로 음전극까지 도달하지 못하고 경로상의 정공과 재결합함에 따라 효율이 감소[3] 할 수 있으므로 높은 전자이동도를 갖는 그래핀의 적용이 고려

* 강원대학교 대학원 화학공학과 석사과정

** 강원대학교 화학공학과 학부생

*** 강원대학교 화학공학과 교수, 공학박사, 교신
저자

된다. 또한 박막형태로 제조한 그래핀은 투명한 특성을 가지므로 현재 기관으로 사용되는 높은 저항을 갖는 FTO 또는 ITO glass와 같은 전도성 유리를 대체하기 위한 연구도 진행되고 있다[4]. 한편 일반적으로 물분해에서 음전극으로 쓰이는 백금전극을 대신하여 그래핀을 사용하기 위한 시도도 역시 이뤄지고 있다[5].

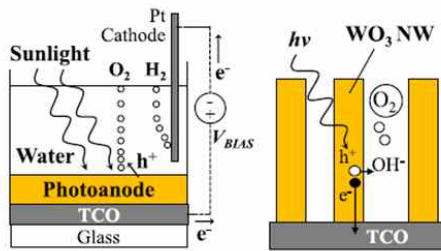


그림 1 PEC 셀의 물분해 메커니즘[3]

그래핀은 탄소로 이루어진 판상구조가 적층되어 있는 흑연으로부터 단층으로 분리된 물질로 2004년 최초로 합성[6] 된 이후로 뛰어난 전기적 특성과 기계적 물성, 높은 열전도도와 표면적, 그리고 박막 제조시의 유연성과 투과성 등의 다양한 특성[7]을 가져 다양한 분야로의 응용이 연구되고 있는 물질이다.

그래핀의 합성방법으로는 최초로 흑연으로부터 분리해낸 방법인 기계적 박리법[6] 외에도 탄소가 포함된 SiC 기관에서 탄소를 석출시켜 성장시키는 에피택시법[8]과 탄소가 포함된 기체를 공급하여 기관에 증착시키는 화학기상증착법 그리고 화학적 처리를 통해 흑연을 박리시키는 화학적 박리법이 대표적이다.

이 중 화학적 박리법을 통해 합성된 그래핀은 그 질이 비교적 떨어진다 단점을 갖지만 공정이 간단하여 대량 생산에 매우 적합하다는 장점을 갖는다[9]. 또한 기관에 증착되어 있는 형태가 아닌 고체나 분산액 등 다양한 형태로 그래핀을 얻을 수 있어 응용에 용이하며 생산 중간 단계에서 얻어지는 그래핀 옥사이드(graphene oxide, GO)는 화학적 개질이 쉬워 그 자체로도 다양한 분야에서 활용[10]이 가능하다.

화학적 박리법을 통한 그래핀의 생산은 오래전부터 강산과 산화제를 이용하여 흑연을 산화시킴으로써 얻어왔던 팽창흑연(Expanded Graphite) 또는 산화흑연(Graphite Oxide) 등으로 불리는 물질을 제조하던 것에서 시작된다. 대표적으로 Brodie[11], Staudenmaier[12], Hummer[13]등에 의하여 제안된 방법들이 있는데 현재는 황산에 질산나트륨을 첨가하여 흑연의 산화를 촉진시키고 과망간산칼륨을 산화제로 사용하는 Hummer 법[13]이 가장 널리

이용된다.

이러한 산화방법들을 통하여 흑연 층간에 수산기, 에폭시기 등을 말단에는 카르복시기 등의 작용기들이 도입되고[14] 이렇게 생성된 작용기들에 의해 흑연 층간 간격이 멀어져 층간 결합력인 van der Waals 결합력이 약해지므로 강한 교반 또는 초음파처리 등을 통하여 박리할 수 있게 된다. 이렇게 박리된 산화된 흑연을 일반적으로 GO라고 부른다.

하지만 이렇게 박리된 GO는 생성된 작용기들에 의하여 뛰어난 전기적 특성을 잃게 되는데 이러한 문제를 해결하기 위해서는 작용기들을 제거하는 환원 공정이 반드시 요구된다[15]. 대표적인 환원 방법으로는 하이드라진과 같은 환원제를 사용하는 화학적 방법과 고온의 열처리를 통한 방법 등이 있다. 이러한 환원공정을 통해 작용기가 제거되어 전기적 특성을 회복한 GO는 산화과정에서 발생한 결합[16] 또는 충분히 제거되지 않은 작용기에 의하여 기계적 박리법 등을 통해 얻어진 온전한 그래핀과는 조금 다른 물성을 보이므로 이를 구분하기 위하여 특별히 rGO(reduced graphene oxide)라고 부른다. 이렇게 산화/환원과정을 통하여 얻어진 rGO는 본래의 그래핀보다는 못하지만 뛰어난 물성을 가질 수 있다. 일반적으로 그래핀은 단일층이 아닌 복층으로 합성된 경우 전기적인 특성이 떨어지므로[17] 충분한 박리에 의해 단일층을 만드는 것이 좋은 물성의 rGO를 얻기 위한 키포인트 중 하나라고 할 수 있다.

이러한 관점에서 열환원법을 통하여 GO를 환원시키는 방법은 높은 온도의 열처리를 통해 작용기들이 CO, CO₂, H₂O 등으로 기화되어 빠른 속도로 배출되고 이 힘에 의하여 박리가 동반[18]된다는 장점을 가지고 있으므로 보다 쉽게 단층의 rGO를 얻을 수 있는 방법으로 판단된다. 이러한 열환원법은 일반적으로 기화된 작용기들의 재부착을 방지하기 위하여 진공 또는 아르곤 등의 불활성기체 분위기에서 진행하며 H₂ 등의 환원성 기체 분위기를 사용하기도 하고 이들을 혼합하여 사용하기도 한다[19].

본 연구에서는 GO의 대량생산에 유리한 화학적 박리법을 통하여 GO를 생산하고, 이를 단일층 그래핀을 얻기에 유리한 열환원법을 이용하여 환원시켜, 광전기화학적 물분해용 셀에 적용하는데 적합한 그래핀 제조공정을 공정조건을 변화시키면서 체계적으로 분석하도록 한다.

2. 연구 방법

2.1 Hummer 법을 이용한 GO 제조

Hummer 법은 GO 제조에 일반적으로 가장 널리 사용되는 방법으로 다음과 같은 순서로 진행된

다[13].

먼저 2:1 비율의 흑연과 질산나트륨에 진한 황산을 23ml(이후의 모든 양은 모두 흑연 1g 기준) 부어주고 30분간 교반한다. 이 후 얼음 중탕을 통해 온도를 충분히 낮춘 후 교반하며 과망간산칼륨 3g를 서서히 첨가한다. 이 때 반응에 의하여 온도가 상승하게 되는데 온도를 제어하지 않는 경우 폭발할 수 있으니 특별한 주의가 필요하다. 과망간산칼륨을 모두 넣은 후에는 35°C에서 30분간 더 교반하도록 한다. 다음으로는 46ml의 증류수를 첨가하는데 이 과정은 급격한 온도 상승이 동반되므로 서서히 첨가하도록 한다. 이 후 98°C에서 15분 동안 더 교반하여 주고 증류수 80ml를 더 넣어준다. 마지막으로 교반과 함께 과산화수소를 넣어주어 반응을 종결시키는데 소량씩 나누어서 첨가하면서 격렬하게 거품을 생성하며 밝은 빛으로의 확인한 색이 변화를 일으키는 반응이 더 이상 진행되지 않을 때 까지 넣어주도록 한다.

하지만 실험을 실시하였을 때 과산화수소의 첨가에 따른 격렬한 반응은 진행되지 않았고 최종 결과물로 어두운 색의 GO 분산액을 얻었다. 과산화수소를 넣어주었을 때 확인한 색 변화가 일어나는 이유는 남아있는 과망간산염과 이산화망간이 용액내부의 황산과 반응하여 무색의 가용성 황산망가니즈가 되기 때문[13]이므로 사용한 과망간산칼륨이 부족한 것으로 판단하여 더 많은 양의 과망간산칼륨(흑연의 4배수)을 사용하였고 그 결과 반응이 일어나며 보다 밝은 빛의 GO 분산액을 얻을 수 있었다.

2.2 Tour 법을 이용한 GO 제조

Tour 법은 J. M. Tour에 의해 2010년 제안된 방법으로 실험과정에서 과망간산칼륨의 첨가 시 일어날 수 있는 폭발의 위험이 적고 유독성 가스의 발생이 없어 더 안전하여 보다 GO의 대량생산에 적합하다고 설명되어 있으며 실험순서는 다음과 같다[20].

먼저 황산과 인산을 9:1의 부피비로 섞어준다. 그 후 1:6의 비율의 흑연과 과망간산칼륨에 부어주는데 급격한 발열에 주의하며 교반과 함께 진행한다. 이 때 황산은 흑연 1g당 120ml를 사용하면 된다. 이 과정에서 발열에 의한 온도가 Hummer 법과 다르게 40°C 부근으로 유지되어 얼음 중탕 없이도 안전하게 실험이 가능하다. 실제 실험 간에는 인산과 황산을 섞는 과정에서 발생한 발열반응으로 인하여 온도제어가 제대로 되지 않은 문제가 있었는데 이를 방지하기 위해서는 충분히 식힌 후 다음 과정을 실시하는 것이 좋을 것으로 생각된다. 이후 50°C에서 12시간 교반하여 충분히 산화시킨 후 사용한 황산과 인산 혼합 용액과 같은 부피의 얼린 증류수에 부어준다. 이러한 방법을 통해 보다

안전하게 증류수의 첨가가 가능하다. 그 후 Hummer 법과 마찬가지로 더 이상 반응이 일어나지 않을 때까지 과산화수소를 천천히 첨가하여 반응을 종결시킨다.

그림 2는 Tour 법을 통하여 흑연을 산화시키는 과정을 찍은 사진이다. 반응 이전에는 검은색이었던 용액은 그림에서 볼 수 있듯이 반응이 시작되면서 녹색으로 변하고 이후 점점 반응에 따라 갈색으로 서서히 색의 변화가 일어남을 확인할 수 있다. 그리고 12시간 산화과정을 거친 후에 과산화수소를 첨가하였을 때는 격렬하게 거품을 생성하였으며 밝은 노란색으로의 확인한 색 변화가 일어났다.

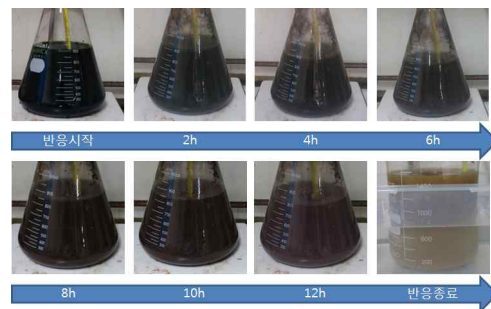


그림 2 Tour법을 통한 산화과정

2.3 세척

고성능의 그래핀을 얻기 위해서는 산화 과정에서 포함된 불순물들의 제거가 반드시 요구되는데 이를 위해서 일반적으로 여과법 또는 원심분리법이 이용된다. 본 실험에서는 원심분리를 통한 세척을 실시하였다.

먼저 합성된 GO 분산액을 원심분리하고 상등액을 제거하여 침전물을 얻었다. 이후 반응 과정에서 생성되는 불순물들을 제거하기 위하여 일반적으로 사용하는 방법인 묽은 염산을 이용하여 세척하였다. 먼저 침전물에 묽은 염산을 부은 후 흔들어 충분히 분산시키고 이후에 다시 원심분리하여 상등액을 버리는 과정을 반복하였다. 불순물이 효과적으로 제거되었는지의 확인하기 위하여 황산의 사용에 의한 불순물인 SO_4^{2-} 이온과 양금을 생성하는 $BaCl_2$ 를 사용하였다.

다음으로는 세척에 이용하여 산을 제거하여야 하는데 일반적으로는 증류수를 사용하지만 이 경우 일부가 침전되지 않아 상등액을 버리는 과정에서 GO를 손실하는 문제가 발생하였다. 물 대신 아세톤을 이용하면 이러한 문제를 해결할 수 있는데 [21] 마찬가지로 침전물에 아세톤을 부은 후 충분히 흔들고 원심분리하는 방법을 통해 GO의 손실 없이 효과적인 세척이 가능하였다. 충분한 세척이

이루어 졌는지는 pH 광역 만능시험지를 사용하여 확인하였다.

2.4 환원

앞서 설명했듯이 GO의 작용기들은 그래핀의 뛰어난 물성을 저하시키는 요인이므로 작용기를 제거하기 위하여 아르곤 분위기에서의 열환원법을 이용하였다.

먼저 건조된 GO를 도가니에 담아 화로에 넣은 뒤 화로의 양 끝을 튜브가 연결된 실리콘마개를 이용하여 막은 후 MFC(Mass Flowrate controller)로 아르곤 가스를 공급하였다. 화로 내부의 공기가 완전히 아르곤 분위기로 바뀔 수 있도록 충분한 시간동안 공급하였고 이후에도 일정한 양의 아르곤 가스를 계속 공급하면서 고온으로 가열하였다. 또 가열 이후에도 온도가 낮아지는 과정에서도 작용기의 기화가 일어날 수 있으므로 재부착을 방지하기 위하여 온도가 충분히 낮아질 때까지는 아르곤을 꾸준히 공급하였다.

3. 결과 및 토의

3.1 흑연의 산화

그림 3은 서로 다른 방법으로 흑연을 산화시킨 후 과산화수소를 넣어 반응을 종결시킨 GO 분산액이다. 보이는 것과 같이 Tour 법을 사용한 경우에서 가장 밝은 빛의 GO 분산액을 볼 수 있으며 Hummer 법에서는 과산화망간을 더 많이 사용한 경우에 보다 밝은 빛을 가짐을 확인할 수 있었다. 이것은 산화로 인하여 본래 흑연의 탄소 사이에 존재하는 conjugated 구조가 점차적으로 파괴되기 때문[19]이며 아마도 작용기가 생성되기 위해서일 것이다. 이러한 작용기의 생성은 FTIR 측정을 통하여 확인이 가능하다.

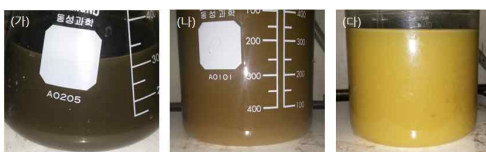


그림 3 서로 다른 세가지 방법에 의하여 흑연을 산화시킨 GO의 분산액. (가) 일반적 Hummer 법 (나) 일반적 방법보다 산화제(KMnO₄)를 더 많이 사용한 Hummer 법 (다) Tour 법

그림 4는 앞서 말한 각기 다른 방법을 이용하여 산화시켜 얻은 세 가지 GO의 FTIR 측정결과다. 그림에서 볼 수 있듯이 가장 위의 흑연과 비교하여 여보았을 때 산화에 의하여 작용기가 생성되었고 이에 따른 피크들이 생겼음을 볼 수 있다. 여기서

3400 부근의 가장 큰 피크는 O-H 작용기에 의한 것이며 1700 부근은 C=O 피크에 해당한다. 1600 부근에 증간에 삼입된 물의 변각 진동에 의한 피크가 있고 1400 부근에는 카르복시기의 O-H에 의하여 피크가 존재한다. 1200 부근에는 C-OH 또는 C-O에 의한 피크가 보이고 마지막으로 1000부근에는 에폭시기에 의한 피크를 확인할 수 있다[22]. 이들 모두는 일반적으로 알려져 있는 GO 작용기인 수산기, 에폭시기, 카르복시기 등의 작용기[14]에 포함되는 것으로 이를 통해 흑연이 GO로 효과적으로 산화되었음을 증명할 수 있다.

또한 FTIR 측정 결과에서 세 가지 경우 모두 생성된 피크의 위치는 모두 동일하나 그 크기는 서로 다른 것을 확인할 수 있다. 이것은 같은 위치에 피크가 생성되었으므로 산화에 의하여 생성된 작용기들이 동일하다고 할 수 있으며 서로 다른 피크의 크기로부터 도입된 작용기의 양은 다르다[23]고 할 수 있다. 따라서 더 밝은 빛의 GO의 경우에 더 많은 작용기들이 생성되었으며 각 GO의 산화도에는 차이가 있다고 볼 수 있다.

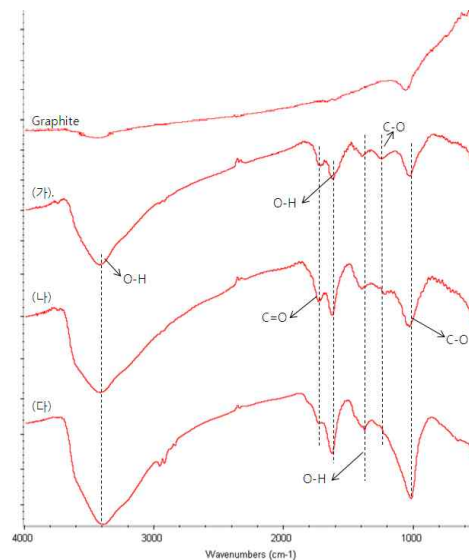


그림 4 흑연(가장 위)으로부터 서로 다른 방법으로 산화시켜 얻은 GO의 FTIR 데이터

그림 5는 Tour 법을 이용하여 총 12시간동안의 산화과정 중간에 매 2시간 마다 분산액의 일부를 추출하고 과산화수소를 가하여 반응을 종결시킨 것이다. 그림에서 볼 수 있듯이 산화시간이 길어짐에 따라 GO 분산액은 색깔이 어두운 녹색에서부터 밝은 노란색으로 점점 밝아짐을 알 수 있다. 이것 역시 아마도 앞서 설명한바와 마찬가지로 산화시간이 점차 길어짐에 따라 conjugated 구조가 더

많이 파괴되었기 때문일 것이다.

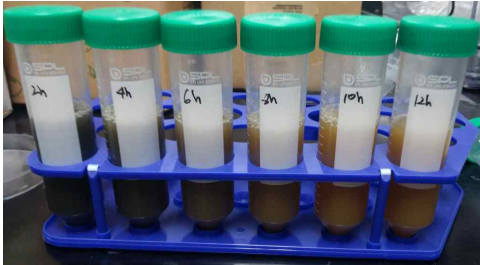


그림 5 서로 다른 산화시간의 GO 분산액

이와 같이 산화방법 또는 산화제의 양을 조절하거나 산화시간을 조절함에 따라 생성된 GO는 차이를 보였으며 이러한 차이는 본래 흑연에 존재하는 conjugated 구조가 점점 파괴됨에 따라 점차 그 색이 밝아지는 원리에 따라 단순히 육안으로 분산액의 색 차이를 비교하는 간단한 방법을 통해서도 확인할 수 있었다.

산화에 의하여 얼마나 더 많은 작용기가 각 층간에 도입되었느냐에 따라 각 층간의 결합력을 조절할 수 있으며 이를 이용하여 GO의 적층 수를 박리과정을 통해 조절할 수도 있다[23]. 그러므로 적용하고자 하는 목적에 따라 산화도를 적절히 조절하는 것이 중요할 것으로 판단된다. 또한 산화과정은 결합의 생성을 동반[16]하므로 적절한 산화도의 선택은 이러한 관점에서도 중요하다.

3.2 GO의 환원

만들어진 GO는 열환원법을 통해 rGO로 변환시켰다. 그림 6을 보면 만들어진 rGO의 경우 다시 검은색으로 변화하였으며 환원 이전에 갈색 빛을 띠던 GO와는 시각적으로도 큰 차이를 보였다. 이것은 아까와는 반대로 파괴되었던 conjugated 구조가 회복됨[19]에 따른 색 변화이다.



그림 6 환원에 따른 색의 변화

환원이 성공적으로 이루어졌음은 FTIR을 통해서도 확인할 수 있다. 그림 7을 보면 산화에 의하여 생겼던 작용기들이 효과적으로 제거되어 작용기 피크들이 사라졌고 산화 이전의 흑연과 유사한 형태의 FT-IR 결과를 얻을 수 있었다.

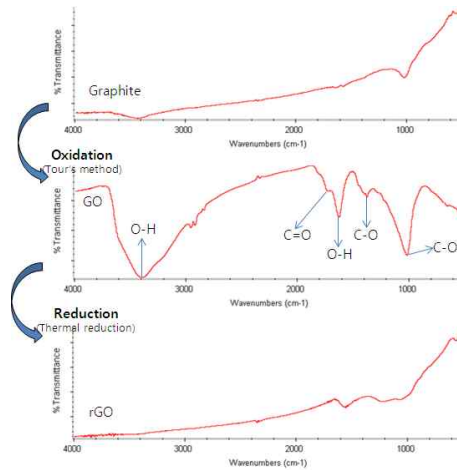


그림 7 흑연, GO, rGO의 FT-IR 측정 결과

하지만 그래핀의 경우 용액에 균일하게 분산시키는데 어려움이 있어 기관 위에 코팅하는데 불리하다. 따라서 물에 쉽게 분산하는 GO를 이용하여 기관 위에 코팅한 후 환원시키는 방법은 보다 간단한 실험 방법이 될 수 있다.

그림 8은 FTO glass 위에 GO 분산액을 스핀코팅한 후 열환원을 실시한 기관의 SEM 이미지이다.

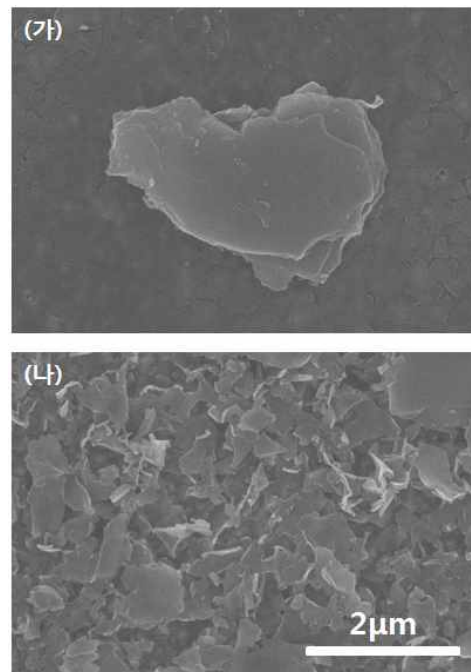


그림 8 GO를 기관에 코팅하여 환원시킨 후 측정된 SEM 이미지

먼저 (가)를 보면 박리가 제대로 실시되지 않아 다층으로 적층이 되어있는 거대한 GO의 모습을 확인 할 수 있으며 다층의 GO와 비교적 적층이 적게 된 few-layer GO가 혼재되어 있는 (나)의 경우 few-layer GO의 일부 층에서 구부러짐 현상이 일어났음을 확인할 수 있다. 이러한 구부러짐 현상은 아마도 열환원에 의해 작용기의 일부가 기화되면서 빠른 속도로 빠져나갔기 때문에 생기는 현상으로 보이며, 이를 통하여 볼 때 GO의 합성 시에 박리가 제대로 이루어지지 않는 경우에는 환원에도 악영향을 미칠 수 있는 것으로 생각된다.

이러한 문제를 해결하기 위해서는 환원 이전에도 충분한 박리가 실시되어야 할 것으로 생각되며 이를 위해 초음파처리를 사용하는 것이 도움이 될 것으로 판단된다.

실제로 GO를 세척하는 과정에서 각 세척 간에 30분씩 초음파처리를 실시한 경우에 실시하지 않았을 때와 비교하여 더 많은 시간동안 원심분리를 실시해야만 침전물이 안정적으로 침전되었는데 이것은 아마도 일부의 GO에서 박리가 진행되어 무게가 감소되었기 때문으로 판단된다.

4. 결론

본 연구에서는 물분해용 광전기화학 셀에 적용하기 적절한 그래핀을 화학적 박리법을 통해 제조하기 위하여 실험을 실시하였다. 두 가지의 다른 산화 방법을 이용하여 흑연을 산화시켜 GO를 합성하였으며 Tour 방법을 사용하였을 경우가 실험과정이 안전할 뿐만 아니라 산화도가 가장 높음을 확인하였다. 또한 같은 방법을 이용하여도 산화제의 첨가량을 늘리거나 산화시간을 조절함에 따라 생성된 GO에 차이가 있을 수 있음을 확인하였다.

생성된 GO는 열환원법을 통하여 rGO로 환원을 시킬 수 있었고 효과적으로 산화에 의해 생성된 작용기들이 제거되었음을 FTIR 데이터를 통하여 확인 할 수 있었다. 그리고 SEM 이미지를 보았을 때 GO를 코팅 한 이후에 환원시키는 방법에서는 박리의 정도가 환원에도 영향을 미칠 수 있는 것으로 보인다.

따라서 양질의 물성을 갖는 rGO를 합성하기 위해서는 산화공정을 적절히 조절하여 결함은 최소화하면서 충분한 박리가 이루어질 수 있도록 조절하는 것이 상당히 중요하다고 할 수 있다.

감사의 글

이 논문은 2014년도 미래창조과학부재원으로 신기술융합형성장동력사업의 지원을 받아 수행된 연구임(No. 2014048827). 강원대학교 공동실험실습관 기기를 이용하여 분석을 수행하였음.

참고 문헌

- [1] L. Cai, P. M. Rao, Y. Feng, and X. Zheng, "Flame synthesis of 1-D complex metal oxide nanomaterials", *Proc. Combust. Inst.*, Vol.34, No.2, pp.2229 - 2236, 2013.
- [2] D. Jing, L. Guo, L. Zhao, X. Zhang, H. Liu, M. Li, S. Shen, G. Liu, X. Hu, and X. Zhang, "Efficient solar hydrogen production by photocatalytic water splitting: From fundamental study to pilot demonstration", *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol.35, No.13, pp.7087 - 7097, 2010.
- [3] P. M. Rao, I. S. Cho, and X. Zheng, "Flame synthesis of WO₃ nanotubes and nanowires for efficient photoelectrochemical water-splitting", *Proc. Combust. Inst.*, Vol.34, No.2, pp.2187 - 2195, 2013.
- [4] S. De and J. N. Coleman, "Are there fundamental limitations on the sheet resistance and transmittance of thin graphene films?", *ACS Nano.*, Vol.4, No.5, pp.2713 - 20, 2010.
- [5] W. Hong, Y. Xu, G. Lu, C. Li, and G. Shi, "Transparent graphene / PEDOT - PSS composite films as counter electrodes of dye-sensitized solar cells", *Electrochem. commun.*, vol.10, no.10, pp.1555 - 1558, 2008.
- [6] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov, "Electric field effect in atomically thin carbon films", *Science*, Vol.306, No.5696, pp.666 - 669, 2004.
- [7] A. K. Geim and K. S. Novoselov, "The rise of graphene", *Nature materials*, Vol.6, No.3, pp.183 - 191, 2007.
- [8] C. Berger, Z. Song, X. Li, X. Wu, N. Brown, C. Naud, D. Mayou, T. Li, J. Hass, A. N. Marchenkov, E. H. Conrad, P. N. First, and W. A. de Heer, "Electronic confinement and coherence in patterned epitaxial graphene", *Science*, Vol.312, No.5777, pp.1191 - 1196, 2006.
- [9] S. Stankovich, R. D. Piner, X. Chen, N. Wu, S. T. Nguyen, and R. S. Ruoff, "Stable aqueous dispersions of graphitic nano-platelets via the reduction of exfoliated graphite oxide in the presence of poly(sodium 4-styrenesulfonate)", *J. Materials Chemistry*, Vol.16, p.155-158,

- 2006.
- [10] D. R. Dreyer, S. Park, C. W. Bielawski, and R. S. Ruoff, "The chemistry of graphene oxide," *Chem. Soc. Rev.*, vol.39, pp.228 - 240, 2010.
- [11] B. C. Brodie, "On the Atomic Weight of Graphite", *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, Vol.149, pp.249 -259, 1859.
- [12] L. Staudenmaier, "Procedure for the preparation of graphitic acid", *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, Vol.32, pp.1394 - 1399, 1899.
- [13] W. S. Hummer, JR., R. E. Offman, "Preparation of Graphitic Oxide", *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 80, p.1937, 1957.
- [14] A. Lerf, H. He, M. Forster, and J. Klinowski, "Structure of Graphite Oxide Revisited", *J. Phys. Chem. B*, Vol.102, No.23, pp.4477 - 4482, 1998.
- [15] H. A. Becerril, J. Mao, Z. Liu, R. M. Stoltenberg, Z. Bao, and Y. Chen, "Evaluation of solution-processed reduced graphene oxide films as transparent conductors", *ACS Nano*, Vol.2, No.3, pp.463 - 470, 2008.
- [16] 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, "Functionalized single graphene sheets derived from splitting graphite oxide", *J. Phys. Chem. B*, vol.110, no.17, pp.8535 - 9, 2006.
- [17] K. V Emtsev, A. Bostwick, K. Horn, J. Jobst, G. L. Kellogg, L. Ley, J. L. McChesney, T. Ohta, S. a Reshanov, J. Röhr, E. Rotenberg, A. K. Schmid, D. Waldmann, H. B. Weber, and T. Seyller, "Towards wafer-size graphene layers by atmospheric pressure graphitization of silicon carbide", *Nat. Mater.*, vol.8, no.3, pp.203 - 207, 2009.
- [18] M. J. Mcallister, J. Li, D. H. Adamson, H. C. Schniepp, A. A. Abdala, J. Liu, O. M. Herrera-alonso, D. L. Milius, R. Car, R. K. Prud, and I. A. Aksay, "Expansion of Graphite", *Chem. Mater.*, Vol.19, No.18, pp.4396 - 4404, 2007.
- [19] S. Pei and H. Cheng, "The reduction of graphene oxide", *Carbon*, Vol.50, No.9, pp.3210-3228, 2012.
- [20] D. C. Marcano, D. V. Kosynkin, J. M. Berlin, A. Sinitskii, Z. Sun, A. Slesarev, L. B. Alemany, W. Lu, and J. M. Tour, "Improved synthesis of graphene oxide", *ACS Nano*, Vol.4, pp.4806 - 4814, 2010.
- [21] D. Krishnan, F. Kim, J. Luo, R. Cruz-Silva, L. J. Cote, H. D. Jang, and J. Huang, "Energetic graphene oxide: Challenges and opportunities", *Nano Today*, Vol.7, No.2, pp.137 - 152, 2012.
- [22] F. Lima, G. V. Fortunato, and G. Maia, "A remarkably simple characterization of glassy carbon-supported films of graphite, graphene oxide, and chemically converted graphene using Fe(CN)₃-6/Fe(CN)₄-6 and O₂ as redox probes", *RSC Adv.*, vol.3, no.24, p.9550-9560, 2013.
- [23] X. Tong, H. Wang, G. Wang, L. Wan, Z. Ren, J. Bai, and J. Bai, "Controllable synthesis of graphene sheets with different numbers of layers and effect of the number of graphene layers on the specific capacity of anode material in lithium-ion batteries", *J.Solid State Chem.*, vol.184, no.5, pp.982 - 989, 2011.