

# 바코팅에 의해 제조된 그래핀 옥사이드 필름의 전기적 특성에 미치는 아민 화합물의 영향

최진환 · 이슬비 · 이성민 · 박완수\* · 정대원\*<sup>†</sup>

(주)에버캠텍, \*수원대학교 공과대학 신소재공학과  
(2015년 3월 10일 접수, 2015년 3월 26일 심사, 2015년 4월 8일 채택)

## Effect of Amine Compounds on Electrical Properties of Graphene Oxide Films made by Bar Coating

Jin Whan Choi, Seul Bi Lee, Seong Min Lee, Wan-Su Park\*, and Dae-won Chung\*<sup>†</sup>

EverChemTech Co., Ltd, #313,314, Human Sky Vally, 959, Gosaek-dong, Gwonseon-gu, Suwon-si, Gyeonggi-do, Korea

\*Department of Polymer Engineering, College of Engineering, Suwon University, Suwon 445-743, Korea

(Received March 10, 2015; Revised March 26, 2015; Accepted April 8, 2015)

### 초 록

아민 화합물로 pH를 변화시킨 산화 그래핀(Graphene oxide, GO) 페이스트를 바코팅하여 필름으로 제작하고 전기적 특성을 연구하였다. 필름을 150 °C에서 열처리한 후 표면저항을 측정된 결과, pH의 변화에 따라 표면저항 값에는 큰 차이가 없었다. 그러나 아민 화합물의 첨가에 의해서 표면저항이 약 10배 정도 감소하였으며, 아민 화합물 중에서도 N,N-dimethylethanolamine (DMEA)에 의한 효과가 가장 크게 나타났다. XPS 측정을 통해서 관련성을 분석한 결과, GO 필름 및 DMEA를 첨가한 GO 필름 모두 환원반응이 진행된 것으로 나타났으나, DMEA를 첨가한 경우에는 환원 반응이 촉진되었으며 궁극적으로 GO 필름의 전기적 특성을 향상시키는 것으로 밝혀졌다.

### Abstract

We prepared films by a bar-coating of various graphene oxide (GO) pastes by varying pH with amine compounds. The thermal treatment of films at 150 °C and measurement of surface resistances exhibited that the pH variation does not significantly affect the surface resistance. We, however, found that the addition of amines reduced the surface resistance by approximately 10 times and N,N-dimethylethanolamine (DMEA) showed the most significant effect among all amines investigated. XPS studies demonstrated that the addition of DMEA accelerated the reduction reaction of GO, and finally enhanced the electrical properties of GO films.

**Keywords:** graphene oxide, film, bar-coating, amine, reduction

## 1. 서 론

그래핀은 한 층의 탄소 원자들이 sp<sup>2</sup> 결합으로 벌집모양의 배열을 이루는 전도성 물질로서, 열적, 기계적 특성 또한 매우 우수하여 최근 에 가장 주목을 받고 있는 신소재이다[1-3]. 그래핀을 제조하는 방식은 bottom-up 및 top-down으로 크게 나눌 수 있으며, bottom-up 방식은 탄소 원자로부터 그래핀을 조립하는 방식이며, top-down 방식은 그래핀 각 층 사이에 강한 π-π interaction으로 결합되어 있는 흑연에서부터 그래핀 층을 뽑아내는 화학적 박리(chemical exfoliation)법이다. 후자는 용매를 기반으로 하는 방법으로 산화흑연(graphite ox-

ide, GO)의 제조를 통하여 박리를 유도하며, 이후 환원 반응에 의해 sp<sup>2</sup> 결합을 복원시킴으로써 산화 그래핀의 전기적 특성을 향상시키는 방법이다[4]. 이 방법은 그래핀의 대량생산에 용이하며, 다양한 응용이 가능한 그래핀 제조방법이다. 그러나 GO의 환원 반응에 의해서 제조되는 reduced GO (RGO)의 경우에는 용매에 분산이 어려워 필름 형태의 응용이 제한되므로, exfoliate되어 있으며 수분산이 가능한 GO를 필름 형태로 제조하고, 이를 열적 또는 화학적으로 환원시키는 방식이 주로 연구되고 있다. 예를 들면 spray-coating[5], rod-coating[6,7], spin-coating[8], Langmuir-Blodgett 기술[9] 및 진공 여과 방식[10] 등에 의해서 접근하는 연구가 최근 많이 이루어지고 있다.

기본적으로 GO는 산성을 띄고 있으며, 이로부터 얻어지는 필름은 pH에 의해서 영향을 받는다. 따라서 pH 변화에 따른 GO의 morphology 나 flake size의 변화에 대하여 연구한 논문들[11,12]이 있으며 이들 연구에서는 pH를 변화시킨 GO powder를 환원 반응시켜 RGO를 제조하여 그 특성을 관찰하게 된다. 그러나 일단 RGO로 변환된 상태에서는

<sup>†</sup> Corresponding Author: Suwon University,  
Department of Polymer Engineering, College of Engineering, Suwon 445-743,  
Korea  
Tel: +82-31-220-2156 e-mail: dwchung@suwon.ac.kr

Table 1. Effect of pH on Surface Resistance of GO/amine Film

Amine	pH	Surface resistance ( $k\Omega/\square$ ) after incubation at 150 °C		
		1 hr	2 hr	3 hr
MIPA	3	over*	93	8.5
	5	170	11	4.3
	7	NF**	NF**	NF**
DEA	3	over*	181	9.5
	5	395	11	5.5
	7	37	4.5	3.8
DMEA	3	68	3.2	2.7
	5	13	2.1	2.1
	7	13	5.1	4.9

\* : higher than  $10^{10} \Omega/\square$ 

\*\* : film was not formed

분산이 용이하지 않으므로 표면이 매끄럽고 clear한 필름을 얻을 수 없게 된다. 따라서 이들 연구는 RGO를 필름화하여 특성을 연구하는 측면보다는 RGO flake 자체의 구조적 특징을 규명하는데 중점이 주어졌다.

본 연구에서는 페이스트 형상의 GO를 직접 PET 필름 위에 바코팅하여 필름으로 제작하고 열처리에 의하여 GO를 환원시킴으로써 필름 형태의 그래핀을 얻고자 하였으며, 바코팅 시에 유기물질(아민 화합물)로 GO의 pH를 변화시켜 아민 화합물이 GO 필름의 표면저항에 미치는 영향을 측정하고, 표면저항 감소 효과와 구조 변화와의 관련성을 XPS를 통하여 분석하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 시약 및 기기

페이스트 형상의 GO 수분산액(GO 함량 2 wt%)은 Angstrom Materials사의 N002-PS (average X, Y dimension : 544 nm, average Z dimension : 1.0~1.2 nm, specific gravity : 1.002~1.008)를 사용하였으며, PET 필름으로 AST사의 OHP 필름을 사용하였다. 중화제로 사용한 아민 화합물 들인 diethylamine (DEA), N,N-dimethylethanolamine (DMEA), mono-isopropanolamine (MIPA) 등은 Samchun에서 구입하여 사용하였다.

각 필름의 표면 조성 및 화학적 결합 상태를 분석하기 위해서 XPS (K-Alpha, Thermo Electron)를 사용하였다.

### 2.2. GO의 필름 제조

pH가 조절된 GO 필름은, GO 페이스트에 각각의 중화제(50% 수용액)를 첨가하여 pH를 3, 5 또는 7로 각각 조절한 후 PET 필름에 42번 Mayer bar (습도막 두께 기준으로 96  $\mu\text{m}$ )로 코팅하고 150 °C에서 건조하여 얻었으며 코팅액의 농도로부터 계산한 건조막의 두께는 1.9  $\mu\text{m}$ 에 해당한다. 이와 같이 제작한 GO 필름을 150 °C에서 일정 시간 처리 후 SIMCO사의 ST-4를 사용하여 표면저항을 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 아민 화합물의 pH에 따른 영향

본 연구에서는 GO 페이스트와의 상용성을 고려하여 -OH기를 포함하고 있는 아민 화합물 중에서 1급(MIPA), 2급(DEA) 및 3급(DMEA)

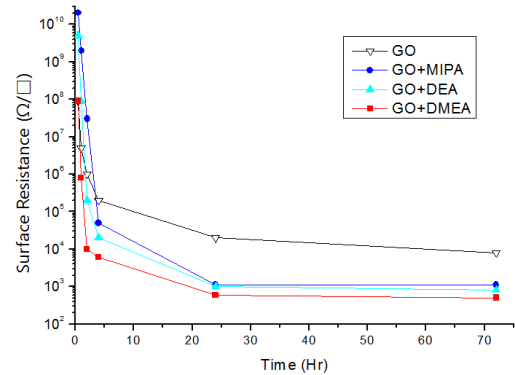


Figure 1. Surface resistances of films incubated at 150 °C.

에 해당하는 아민을 선정하여 GO와 혼합하면서 pH를 조절하고 바코팅에 의해서 필름을 제조하였다. Table 1에는 아민 화합물을 사용하여 pH를 각각 3, 5, 7로 변화시킨 후 필름을 제조하고 150 °C에서 열처리 한 후의 표면저항 값을 정리하였다.

150 °C에서 1 h 처리한 필름의 경우에는 pH에 따라서 큰 차이가 있는 것으로 보이나, 이는 GO 페이스트를 코팅 후 충분히 건조가 되지 않아 편차가 크게 생기기 때문으로 판단되며 이후 시간부터는 비교적 안정적인 표면 저항값을 나타내었다. 또한 표 상에서 NF로 표기된 것은 필름이 형성되지 않은 것으로 MIPA를 사용하여 pH를 7로 변화시킬 때 나타났다. 일반적으로 -COOH 형태의 유기산은 pH에 의하여 해리도가 변하며 그의 물리화학적 특성도 변화하게 되며 pH의 증가에 따라 표면장력 값도 커지는 것으로 알려져 있다. 가장 기본적인 구조인 acetic acid 역시 pH가 증가함에 따라 표면장력 값이 증가하였으며[13], 좀 더 복잡한 구조의 humic acid[14] 역시 동일한 현상이 나타났다. 본 연구에서는 GO 페이스트 자체의 점도가 너무 높아 표면장력을 측정하지는 못했지만, GO가 산성을 띠는 것은 edge에 존재하는 -COOH기 때문이므로[15], MIPA를 사용하여 pH를 7로 변화시켰을 때 필름이 형성되지 않는 것은 표면장력의 증가 때문이라고 사료된다.

pH 값이 1.5인 GO 페이스트를 사용하여 아민 화합물의 첨가 없이 제작한 필름의 경우에는 150 °C에서 1, 2, 3 h 처리한 후에 표면저항 값이 각각  $4.0 \times 10^6$ ,  $1.0 \times 10^6$ ,  $1.0 \times 10^6 \Omega/\text{sq}$ 으로 나타났다는 점을 고려하면 중화제로 사용한 아민 화합물에 의해서 전체적으로 저항 값이 저하되는 것을 확인할 수 있다. 그러나 pH 값의 변화가 표면저항에는 큰 영향을 입지 않는 것으로 나타났으며 오히려 150 °C에서의 처리 시간에 따라서 표면 저항 값이 현저하게 저하되는 것을 확인할 수 있었다. 따라서 GO 페이스트대비 아민의 첨가량을 GO 페이스트 대비 0.2 wt%로(GO 페이스트 중에 GO의 함량은 2 wt%이므로 GO 대비해서는 10 wt%에 해당) 고정하고 150 °C에서의 처리 시간을 연장하여 실험을 진행하였다.

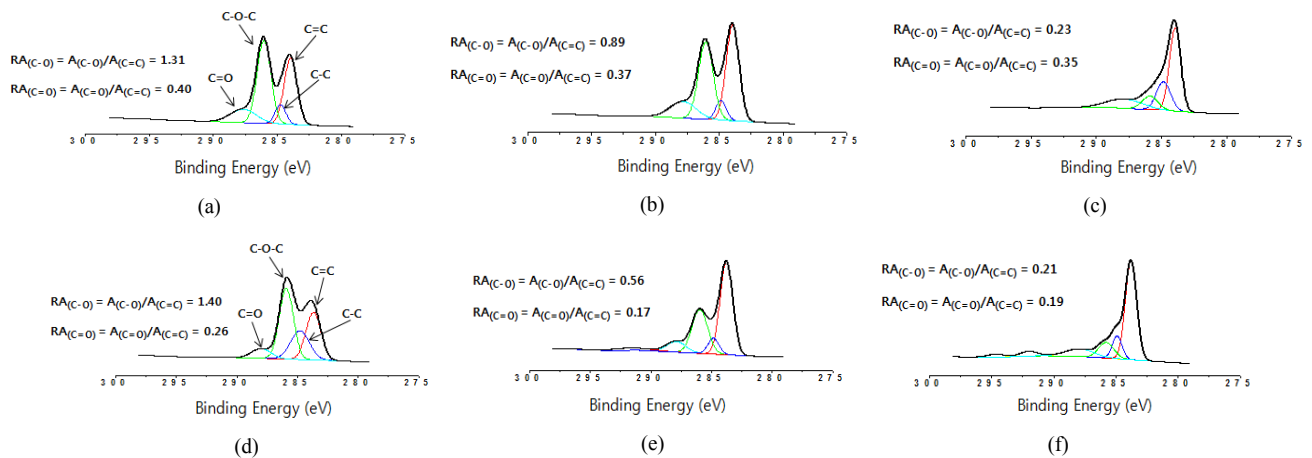
### 3.2. 열처리에 의한 효과

Figure 1에는 아민을 GO 페이스트 대비 0.2 wt% 첨가하여 제조한 필름의 열처리 시간에 따른 표면 저항값의 변화를 나타내었으며, 비교를 위하여 아민을 첨가하지 않고 GO만으로 제조한 필름의 결과도 포함하였다. 중화제인 아민 화합물의 첨가에 의하여 필름 형성은 잘 이루어졌으며, 150 °C에서 처리하는 초기 단계에서는 각각의 아민에 의한 영향이 분명하게 나타나지 않았다. 그러나 4 h 지난 후부터는 순

**Table 2. Surface Resistance and Relative Area Calculated from XPS Results of GO and GO+DMEA Films**

Sample	Time	Surface resistance ( $\Omega/\square$ )	C-O-C peak		C=O peak	
			$RA_{(C-O)}$	$RA/RA_0^*$	$RA_{(C=O)}$	$RA/RA_0^*$
GO	10 min	$7.0 \times 10^7$	1.31	-	0.40	-
	90 min	$1.0 \times 10^6$	0.89	0.68	0.37	0.93
	5 days	$5.1 \times 10^3$	0.23	0.18	0.35	0.88
GO + DMEA	10 min	$9.0 \times 10^7$	1.40	-	0.26	-
	90 min	$1.1 \times 10^4$	0.55	0.39	0.18	0.69
	5 days	$4.7 \times 10^2$	0.21	0.15	0.19	0.73

\*  $RA_0$  : RA at 10 min.



**Figure 2. High-resolution XPS data of the C1s regions of GO films incubated at 150 °C for 10 min (a), 90 min (b) and 5 days (c), and GO+DMEA films for 10 min (d), 90 min (e) and 5 days (f).**

수한 GO보다 명확하게 낮은 저항치를 나타내었으며 24 h 경과하면 10배 정도 낮아졌으며, 그 이상의 시간이 경과하여도 표면 저항값에는 큰 변화는 없었다. 즉, 중화제로 사용한 아민 화합물에 의해 GO 필름의 표면저항이 개선되는 효과가 나타났으며, 아민 종류에 따라서 큰 차이가 나지는 않지만 3차 아민인 DMEA에서 조금 더 효과가 큰 것으로 나타났다.

**3.3. DMEA에 의한 효과**

상기의 결과에서 최적으로 나타난 DMEA의 효과를 고찰하기 위해서 DMEA를 첨가한 GO를 150 °C에서 보관하면서 시간의 변화에 따른 화학적 구조의 변화를 XPS로 분석하여 표면저항의 감소 효과와의 관련성을 분석하였다.

먼저 GO만을 사용하거나 GO 페이스트 대비 0.2 wt%의 DMEA를 GO에 첨가하여 제조한 2종류의 필름을 150 °C에서 보관하면서 90 min 후 및 5일 후에 표면저항 및 XPS를 측정하였다. 필름을 제조하는 시점에서는 젤 형태이므로 표면저항 및 XPS 측정이 불가능하다. 따라서 10 min간 150 °C에 보관하여 고형화시킨 시료를 초기 샘플로 하였으며, 이 필름 역시 동일한 방식으로 표면저항 및 XPS를 측정하였다.

먼저 각각의 필름의 표면저항 값을 Table 2에 정리하였는데, 상기에서 나타난 바와 유사하게 DMEA에 의해서 표면저항의 감소가 나타났다. 즉, 150 °C에서 충분히 긴 시간(5 days) 처리한 필름을 비교하면 GO 필름의 경우  $5.1 \times 10^3 \Omega/\text{sq}$  정도였으나, DMEA로 처리한 필름에서는  $4.7 \times 10^2 \Omega/\text{sq}$ 로 나타나 약 10배 정도 전기적 특성이 향상된

것으로 나타났다. 이와 같은 DMEA의 효과는 90 min 샘플에서 가장 현저하게 나타났으며, 이 경우에는 GO 필름과의 표면저항 차이가 약 100배 정도로 나타났다.

이와 같은 현상을 해석하기 위하여 각각의 필름의 XPS를 측정하였으며, XPS 결과에서 carbon을 스캔한 스펙트럼을 Figure 2에 나타내었다. (A)~(C)에는 GO 필름 제조 후 바로 및 90 min과 5일 동안 건조한 필름의 XPS를 측정된 결과 중에 C를 스캔한 스펙트럼을 나타내었으며, (D)~(F)에는 DMEA를 첨가한 GO를 동일한 조건으로 처리한 후의 스펙트럼을 나타내었다. 먼저 GO만을 사용한 필름인 (a)에서는 C=C, C-C, C-O-C 및 C=O에 해당하는 피크가(283.8, 284.8, 285.8, 287.9 eV)에 각각 나타나는 것을 확인할 수 있다. 90 min 건조 뒤의 필름인 (B)와 (E)에서 이들 피크가 줄어들었으며, 5일 뒤의 필름인 (C)와 (F)에서는 이들 피크가 더욱 확연하게 줄어든 것을 확인할 수 있었다.

일반적으로 XPS에서 어떤 결합의 정량적 변화는 상대적인 면적비로서 평가하고 있으며, 본 연구에서는 C=C에 해당하는 면적에 대비한 C-O의 면적, 즉  $A_{(C-O)}/A_{(C=C)}$ 를  $RA_{(C-O)}$  (relative area of C-O)로 정의하고 각각의 필름에 해당하는 값을 Figure 2 상에 나타내었다. C=O 피크에 대해서도 동일한 방법으로 계산하였다. 각각의 필름을 150 °C에서 90 min간 건조함으로써 줄어드는 C-O-C의 피크를 정량적으로 평가하기 위해서는, 90 min에서의 RA 값을 필름을 제조한 시점(정확하게는 150 °C에서 10 min 경과 후)에서의 RA 값인  $RA_0$ 로 나누어주면 감소하는 상대적인 양을 구할 수 있다. 이와 동일한 방법으로

각각의 필름의 90 min 및 5일 후의 C-O 및 C=O의 감소량을 계산하였으며, 이를 Table 2에 정리하였다.

먼저 GO 필름에서의 변화를 보면, C-O 및 C=O 피이크 모두 시간이 지남에 따라 감소되어 GO의 환원 반응이 일어나는 것을 나타내고 있으며, 이에 따라 표면저항도 감소되었던 것으로 판단된다. 그러나 C-O 피이크의 경우 5일 후에 0.18까지 떨어지나 C=O의 경우에는 0.88 정도로 현저하게 감소하지는 않아서 C=O 쪽의 환원은 상대적으로 덜 일어난 것으로 판단된다. GO의 XPS에서 나타나는 C=O는 GO의 edge에 존재하는 -COOH에 의한 것이며, C-O는 GO 표면의 epoxide기에 의한 것이다[16]. 따라서 하이드라진과 같이 강한 환원제를 사용하여 GO를 환원시킨 반응에서는 -COOH 및 epoxide기 모두 환원이 되어 XPS 상에서는 두 피이크 모두 사라지게 된다[16,17]. 그러나 thiourea와 같은 환원제를 사용하면 GO 표면의 epoxide는 환원이 되나 edge의 -COOH는 일부분이 남아있는 상태의 RGO가 되어 이를 carboxyl graphene이라고 명명하고 있다[18]. 즉 GO의 환원 반응에서는 C-O가 C=O보다 우선적으로 환원되는 것으로 볼 수 있으며, 본 연구의 조건 하에서도 epoxide기의 환원이 우선적으로 일어나는 것으로 판단된다.

DMEA와 함께 제조된 GO 필름에서도 C-O 및 C=O 피이크의 감소 효과가 나타났다. 먼저 C=O 피이크의 경우에는 90 min이나 5일 후에 나 큰 차이 없이 약 0.7 정도로 감소되어 GO만의 필름보다는 많이 감소하였으나, 여전히 C=O의 환원은 불완전한 것으로 나타났다. 반면에 C-O 피이크의 경우, 90 min 후에는 0.39로 DMEA 처리를 하지 않은 필름에서 나타난 0.68보다는 현저하게 낮은 값을 나타내었으나, 5일 후에는 거의 유사한 값을 나타내었다. 실제적으로 두 필름의 표면저항 값도 90 min 후에 현저하게 차이가 났다는 점을 감안한다면 DMEA의 첨가에 의해서 GO 중의 C-O기의 환원 반응이 촉진되어 표면저항 값의 감소가 급격하게 일어나는 것으로 판단된다.

일반적으로 아민 화합물은 GO의 환원 반응에 관여하는 것이 잘 알려져 있으며[19], 본 연구에서도 DMEA는 마일드한 환원제로서 역할을 하여 C=O의 환원에는 약하게 작용하며 또한 C-O의 환원 반응을 촉진하는 역할을 하는 것으로 판단된다.

이상의 결과를 종합하면, 페이스트 상태의 GO를 직접 바코팅하여 제작한 필름에서는 열에 의해서 부분적으로 환원이 되며 DMEA와 같은 아민 화합물의 첨가에 의해서 환원 반응을 촉진시킬 수 있으며 궁극적으로는 환원 정도를 더 높일 수 있어서 필름의 표면저항을 10배 정도 낮출 수 있었다.

#### 4. 결 론

아민 화합물을 첨가하여 pH를 조절한 GO 페이스트로부터 제작한 필름에서, pH의 변화에 따른 표면저항의 차이는 뚜렷하게 나타나지 않았으나, 아민 화합물의 첨가에 따라서 표면저항이 감소하는 효과는 명확하게 나타났으며, 아민 화합물 중에서도 DMEA를 사용하였을 때 표면저항의 감소 효과가 가장 컸다. XPS 측정을 통해서 관련성을 분석한 결과, GO와 DMEA를 첨가한 GO 필름 모두 C-O, C=O 피이크의 면적이 감소한 것으로 나타나 열에 의해서 GO의 환원반응이 진행된 것으로 보이나, DMEA로 처리한 경우에는 환원 반응이 촉진되었으며 궁극적으로 표면 저항을 10배 정도 낮추는 효과를 얻을 수 있었다. 즉, 코팅성이 좋은 GO 페이스트로부터 그래핀 필름을 제조할 때 DMEA와 같은 아민 화합물을 첨가함으로써 전기적 특성을 향상시킬 수 있었으며, 이 결과는 향후 그래핀 flake로부터 필름을 제조하는 연구에 유용하게 활용될 수 있을 것이라고 기대된다.

#### 감 사

본 논문은 2013년도 한국산업기술평가관리원(KEIT) 사업으로 산업통상자원부 연구비에서 지원된 연구(과제번호 : 10044412)이며, 이에 감사를 드립니다.

#### References

1. A. K. Geim and K. S. Novoselov, The rise of graphene, *Nat. Mater.*, **6**, 183-191 (2007).
2. Y. W. Zhu, S. T. Murali, W. W. Cai, X. S. Li, J. W. Suk, J. R. Potts, and R. S. Ruoff, Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications, *Adv. Mater.*, **22**, 3906-3924 (2010).
3. J. R. Potts, D. R. Dreyer, C. W. Bielawski, and R. S. Ruoff, Graphene-based polymer nanocomposites, *Polymer*, **52**, 5-25 (2011).
4. S. Stankovich, D. A. Dikin, R. D. Piner, K. A. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Y. Jia, Y. Wu, S. T. Nguyen, and R. S. Ruoff, Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide, *Carbon*, **45**, 1558-1565 (2007).
5. V. H. Pham, T. V. Cuong, S. H. Hur, E. W. Shin, J. S. Kim, J. S. Chung, and E. J. Kim, Fast and simple fabrication of a large transparent chemically-converted graphene film by spray-coating, *Carbon*, **48**, 1945-1951 (2010).
6. J. Wang, M. H. Liang, Y. Fang, T. F. Qiu, J. Zhang, and L. J. Zhi, Rod-coating: towards large-area fabrication of uniform reduced graphene oxide films for flexible touch screens, *Adv. Mater.*, **24**, 2874-2878 (2012).
7. J. Ning, J. Wang, X. L. Li, T. F. Qiu, B. Luo, L. Hao, M. H. Liang, B. Wangab, and L. J. Zhi, A fast room-temperature strategy for direct reduction of graphene oxide films towards flexible transparent conductive films, *J. Mater. Chem. A*, **2**, 10969-10973 (2014).
8. H. A. Becerril, J. Mao, Z. F. Liu, R. M. Stoltenberg, Z. N. Bao, and Y. S. Chen, Evaluation of solution-processed reduced graphene oxide films as transparent conductors, *ACS Nano*, **2**, 463-470 (2008).
9. X. L. Li, G. Y. Zhang, X. D. Bai, X. M. Sun, X. R. Wang, E. G. Wang, and H. J. Dai, Highly conducting graphene sheets and Langmuir-Blodgett films, *Nat. Nanotechnol.*, **3**, 538-542 (2008).
10. D. Li, M. B. Muller, S. Gilje, R. B. Kaner, and G. G. Wallace, Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets, *Nat. Nanotechnol.*, **3**, 101-105 (2008).
11. S. Y. Jeong, S. H. Kim, J. T. Han, H. J. Jeong, S. Y. Jeong, and G. W. Lee, Highly Concentrated and Conductive Reduced Graphene Oxide Nanosheets by Monovalent Cation- $\pi$  Interaction Toward Printed Electronics, *Adv. Funct. Mater.*, **22**, 3307-3314 (2012).
12. C. Bosch-Navarro, E. Coronado, C. Marti-Gastaldo, J. F. Sanchez-Royo, and M. G. Gomez, Influence of the pH on the synthesis of reduced graphene oxide under hydrothermal conditions, *Nanoscale*, **4**, 3977-3982 (2012).
13. P. Jomsurang and D. Sakamon, Evaluation of the effects of some additives and pH on surface tension of aqueous solutions using a drop-weight method, *J. Food Eng.*, **70**, 219-226 (2005).
14. L. M. Yates and R. von Wandruszka, Effects of pH and metals on the surface tension of aqueous humic materials, *Soil Sci. Am. J.*, **63**, 1645-1649 (1999).
15. H. Bai, C. Li, and G. Q. Shi, Functional composite material based

- on chemically converted graphene, *Adv. Mater.*, **23**, 1089-1115 (2011).
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, Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide, *Carbon*, **45**, 1558-1565 (2007).
  17. N. I. Park, W. S. Park, S. B. Lee, S. M. Lee, and D. W. Chung, Comparative Studies on Three Kinds of Reductants Applicable for the Reduction of Graphene Oxide, *Appl. Chem. Eng.*, **26**, 99-103 (2015).
  18. N. Pan, D. Guan, Y. Yang, Z. Huang, R. Wang, Y. Jin, and C. Xia, A rapid low-temperature synthetic method leading to large-scale carboxyl graphene, *Chem. Eng. J.*, **236**, 471-479 (2014).
  19. C. K. Chua and M. Pumera, Chemical reduction of graphene oxide: a synthetic chemistry viewpoint, *Chem. Soc. Rev.*, **43**, 291-312 (2014).