

흑연 종류에 따른 산화 그래핀의 제조 및 정제를 통한 특성연구

정 검, 김영호*

국립한경대학교 화학공학과
17579 경기도 안성시 중앙로 327

(2021년 4월 21일 접수; 2021년 5월 20일 수정본 접수; 2021년 5월 25일 채택)

A Study on the Preparation and Purification Characteristics of Graphene Oxide by Graphite Type

Kyeom Jeong, and Young-Ho Kim*

Department of Chemical Engineering, Hankyong National University
327 Jungang-ro, Anseong-si, Gyeonggi-do 17579, Republic of Korea

(Received for review April 21, 2021; Revision received May 20, 2021; Accepted May 25, 2021)

요 약

우수한 물리적, 전기적 특성과 독특한 물성의 특성을 갖고 있는 그래핀의 연구가 활발히 진행되면서, 대표적인 화학적 박리방법인 Hummer's 방법을 응용하여 고품질의 산화 그래핀의 대량생산 가능성을 검토하였다. 본 연구에서는 산화 그래핀의 제조에 있어서 천연흑연, 결정성 흑연, 팽창흑연을 사용하였으며, 과망간산칼륨의 첨가량, 반응온도, 반응시간을 달리하였다. 또한, 제조된 산화 그래핀의 품질을 알기위해 푸리에 변환 적외선 분광분석(fourier transform infrared spectroscopy, FT-IR), 라만분광기(raman spectroscopy), 투과 전자 현미경(transmission electron microscopy, TEM)을 이용하였으며, 결정성 흑연이 가장 좋은 품질을 나타내었다. 제조된 산화 그래핀 정제를 위해 유기용매를 사용하였으며, 에너지분산형 분광분석법(energy-dispersive X-ray spectroscopy, EDS)를 이용하여 분석한 결과 사이클로헥세인을 이용한 정제가 산 폐액과 폐수의 잔류가 거의 없었다. 본 연구에서 제시한 산화 그래핀 제조방법과 유기용매를 이용한 정제는 보다 친환경적인 방법으로 필름, 방열, 코팅제 등 다양한 산업분야에 응용이 가능할 것으로 예상된다.

주제어 : 그래핀, 산화그래핀, 화학적박리, 유기용매정제

Abstract : Research is being conducted on graphene to provide graphene having both excellent physical as well as electrical properties in addition to unique physical properties. In this study, Hummer's method, which is a representative method for chemical exfoliation, was applied in order to investigate the possibility of the mass production of high-quality graphene oxide. Three types of graphite (graphite, crystalline graphite, and expanded graphite) were used in the preparation of graphene oxide with variations in the amount of potassium permanganate added, reaction temperature, and reaction time. Then a Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), a Raman spectrometer, and a transmission electron microscope (TEM) were used to measure the quality of the prepared graphene oxide. Of the three types of graphite used in this experiment, crystalline graphite showed the highest quality. The prepared graphene oxide was then purified with an organic solvent, and an analysis conducted using energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS). From the results of the residual values, we were able to confirm that both acid wastewater and wastewater were best purified using cyclohexane. The method for manufacturing graphene oxide as well as the method of purification using organic solvents that are presented in this study are expected to have less of an environmental impact, making them environmentally friendly. This makes them suitable for use in various industrial fields such as the film industry and for heat dissipation and as coating agents.

Keywords : Graphene, Graphene oxide, Chemical exfoliation, Organic solvent purification

* To whom correspondence should be addressed.

E-mail: ynhkim@hknu.ac.kr; Tel: +82-31-670-5205; Fax: +82-31-677-3127

doi: 10.7464/ksct.2021.27.2.132 pISSN 1598-9712 eISSN 2288-0690

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

1. 서론

그래핀(graphene)은 벌집형태의 육각형 격자를 가진 모습으로 배열된 sp^2 혼성 탄소 원자의 2차원 단일시트로 독특한 물성과 높은 기계적 물성(~ 1 TPa), 큰 비표면적($2630 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$), 높은 캐리어 이동도($\sim 10,000 \text{ cm}^2 \text{ Vs}^{-1}$), 우수한 광투과도($\sim 97.7\%$)와 우수한 열전도도($3000 \sim 5000 \text{ W mK}^{-1}$)등 매우 우수한 특성을 활용한 그래핀 관련 연구가 활발히 진행되고 있다[1-8].

특히 그래핀을 활용한 복합체는 나노크기의 충전제(filler)를 포함하는 고분자로 고분자 수지에 충전제를 균일한 크기로 분산시켜 제조한 복합체의 경우 기존의 고분자 수지보다 기계적, 화학적, 열적 특성이 크게 향상된다. 또한, 마이크로 크기의 충전제 보다 나노 크기의 충전제를 포함하였을 경우 기존의 함량 대비 적은 충전제의 함량만으로도 크게 향상된 물성을 나타내며 필름, 방열, 반도체, 전극, 코팅제 등 다양한 산업분야에서 고·다기능의 복합체로의 사용이 기대된다[9,10].

그래핀의 제조방법은 크게 흑연을 이용한 기계적 박리(mechanical cleavage), 화학적 박리(chemical exfoliation), 에피택셜 성장(epitaxial growth)과 화학기상증착(chemical vapor deposition) 등의 방법이 있다[11-21]. 방법에 따라 다양한 장단점이 존재하며 고순도의 그래핀의 제조는 주로 화학기상증착 방법이나 에피택셜 성장법을 이용하지만 높은 소요비용과 대량생산의 문제로 인해 대량생산을 통한 실용화에 어려움이 있다.

그래핀의 실용화를 위해서는 고순도의 그래핀 대량생산은 필연적이다. 이에 본 연구에서 가장 근접한 방법이라 판단한 제조방법은 화학적 박리 방법으로 흑연의 산화-환원을 통한 방법이다. 이러한 화학적 박리방법은 20세기의 Schfhaeutl와 Brodie 박사를 시작으로 Hummer's, Staudenmaier와 Offeman 등의 많은 연구가 지속되었다. 그 중 Hummer's의 화학적 박리 방법이 현재까지 지속적으로 연구되어 개선하여 사용되고 있다. 이 방법은 강산용액 및 산화제로 흑연을 산화해 강한 친수성 분자가 흑연의 층간에 삽입되어, 층간 간격이 $6 \sim 12 \text{ \AA}$ 로 늘어나 초음파 분쇄로 쉽게 박리 할 수 있다. 또한, 제조 시 산화 그래핀의 표면에 히드록시기와 에폭시기이 주로 존재하며 이 밖에도 락톤기, 카르복실기 등 다양한 작용기가 존재한다. 이러한 작용기들의 존재로 인해 그래핀의 고유 성질은 대부분 상실되지만 산화 그래핀의 작용기를 이용해 표면개질 및 하이브리드화를 통해 그래핀 활용 용·복합체 제조가 가능하다. 이러한 복합체는 다양한 산업 분야에 사용이 가능하다. 또한, 산화 그래핀을 다시 환원제 등을 이용해 환원을 시키면 남은 작용기가 제거되며, 기존의 그래핀과 유사한 특성이 나타나 현재 이를 활용하는 연구가 활발하게 진행되고 있다[22-25].

본 연구에서는 개선된 Hummer's 방법을 이용하여 흑연의 종류와 반응조건을 달리하여 산화 그래핀을 제조하였으며, 이 과정에서 보다 고순도의 산화 그래핀 제조에 적합한 흑연과 그 반응조건을 최적화하고자 하였다. 또한, 연구과정에서는 강산인 황산과 중금속 산화제인 과망간산칼륨을 사용하며 산화과정에서 잔류 Na^+ , NO_3^- , Mn^{2+} 등 이온 및 산화 그래핀의 정제 공정에서 발생하는 다량의 폐수 및 산 폐액으로 인한 환경오염

이 우려된다. 본 연구에서는 이러한 환경오염을 방지하기 위해 유기용매를 통한 정제방법을 제시하고자 한다.

2. 실험방법

2.1. 시약 및 재료

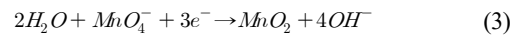
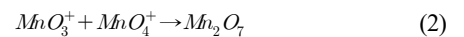
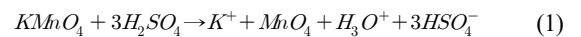
본 연구에서는 산화 그래핀의 전구체로 사용된 천연흑연(graphite), 결정성 흑연(crystalline graphite)과 팽창흑연(expanded graphite)은 입자크기가 $20 \sim 50 \mu\text{m}$ 미만인 Aldrich 사의 제품을 사용하였으며, 과망간산칼륨(potassium persulfate, 98%)과 황산(sulfuric acid, 98%)은 대정화금(DAEJUNG) 사의 제품을 사용하였다. 또한, 질산나트륨(sodium nitrate, 98%), 증류수(distilled water), 과산화수소(hydrogen peroxide, 30%)는 SAMCHUN사의 제품을 사용하였다.

산화 그래핀의 제조 후 발생한 폐액 제거 및 그래핀 정제에 관한 연구는 유기용매인 메틸에틸케톤(methyl ethyl ketone, MEK), 부틸알코올(1-butanol), 디메틸폼아마이드(dimethylformamide, DMF), 테트라하이드로푸란(tetrahydrofuran, THF), 사이클로헥세인(cyclohexane), 헥세인(n-hexane)은 Aldrich사의 제품을 사용하였다.

2.2. 산화 그래핀(graphene Oxide)의 제조

본 연구의 산화 그래핀의 제조는 개선된 Hummer's의 방법을 응용하여 연구를 진행하였다. 흑연 1 g, 질산나트륨 1 g 및 황산 50 mL을 반응기에 넣고 교반시킨다. 이 반응에서 황산 분자 H_2SO_4 와 HSO_4^- 이온이 흑연의 층간 구조 사이에 삽입되어 흑연의 층간을 넓힌다. 이러한 산화반응은 흑연구조를 손상시키지 않고 흑연의 층간을 단순히 증가시키게 되며, 이때 사용되는 질산나트륨은 혼합용액의 점도를 낮춰 원활한 교반을 통한 반응을 잘 이루어지게 한다.

과망간산칼륨과 황산의 발열반응을 최소화하기 위해 반응온도를 $0 \text{ }^\circ\text{C}$ 로 설정한 후 과망간산칼륨을 시간간격을 두어 여러 차례 소량씩 나누어 용액에 넣었으며, 이 과정에서 과망간산과 황산의 반응생성물인 Mn_2O_7 및 MnO_3^+ 가 흑연을 산화시키며 반응용액의 색은 회색빛을 나타내며 1차 산화가 종료된다.



이 후 반응용액에 150 mL의 증류수를 첨가하며 이때 수성의 산성조건에서 2차 산화를 진행한다. 용액 속의 MnO_4^- 는 물과 반응해 MnO 을 형성하며 용액의 색은 갈색을 나타낸다. 반응종류 후 과산화수소를 넣어 주면 Mn_2O_7 과 MnO_4^- 와 반응하여 Mn_2^+ 의 이온으로 만들면서 용액의 색은 밝은 노란색을 띄며 이때 반응을 최종으로 종결시킨다.

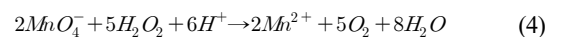


Table 1. Synthesizing conditions of graphene oxide preparation

	H_2SO_4 (mL)	$KMnO_4$ (g)	$NaNO_3$ (g)	Residence time, 0 °C (h)	Residence time, 40 °C (h)	Residence time, 96 °C (min)
Graphite	50	12	1	1	24	30
Crystalline graphite	50	28	1	2	72	30
Expanded graphite	50	10	1	1	12	30

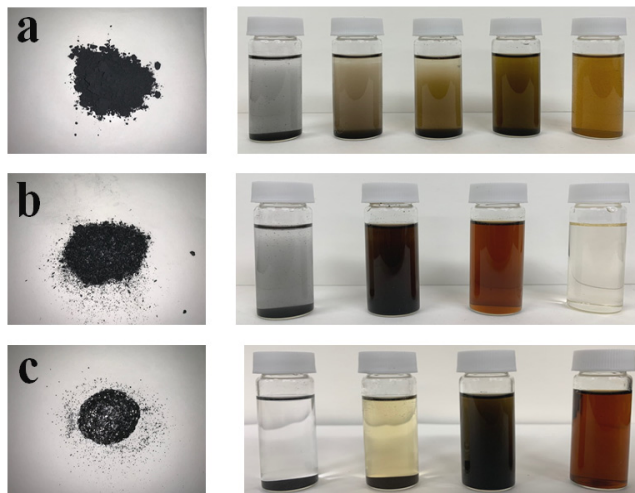


Figure 1. Optical images of graphene oxide solution by (a) graphite@GO, (b) crystalline graphite@GO and (c) expanded graphite@GO at different reaction time.

2.3. 유기용매를 이용한 산화 그래핀의 정제

제조된 산화 그래핀 용액과 유기용매(methyl ethyl ketone, 1-butanol, dimethylformamide, tetrahydrofuran, cyclohexane, n-hexane)를 1:2 비율로 혼합한 후 1 h 동안 1000 RPM으로 교반한 후 약 40 °C의 항온조에서 24 h 동안 보관하였다. 용액이 상 분리가 되며 침전물이 발생한 것을 확인할 수 있었다. 이러한 침전물은 제조과정에서 생성되는 염이며 상부의 산화 그래핀을 추출하였다.

2.4. 측정 및 분석방법

2.4.1. 흑연의 종류에 따른 산화 그래핀의 제조 분석

제조된 산화 그래핀의 작용기 확인을 위해 사용한 푸리에 변환 적외선 분광계(fourier transform infrared spectroscopy, FT-IR) 분석은 Bruker IFS-66/S 모델(Bruker)을 사용했으며, 상온에서 500~4000 cm^{-1} 의 주파수 범위 하에서 측정을 실시하였으며, 흑연의 종류별 산화 그래핀의 disorder 및 defect를 확인하기 위해 라만 분광기(Raman spectroscopy)를 이용하여 분석하였다. 장비는 LabRam HR 800 UV Raman microscope (Horiba Jobin-Yvon)를 사용하였다. 또한, 흑연의 종류별 산화 그래핀의 형태 및 크기를 확인하기 위해 투과 전자 현미경(transmission electron microscopy, TEM)을 사용하였다. TEM은 JEM-2100F (JEOL)를 사용하였으며, TEM 측정을 위해 제조된 산화 그래핀 용액을 격자모양의 판 위에 분사 및 건조하여 분석을 실시

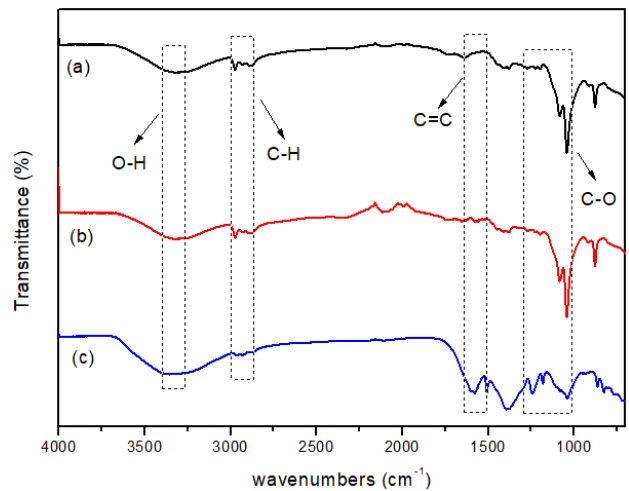


Figure 2. FT-IR spectrum of graphene oxide: (a) Graphite@GO, (b) Crystalline graphite@GO and (c) Expanded graphite@GO.

하였다.

2.4.2. 유기용매를 이용한 산화 그래핀의 정제 분석

유기용매를 이용해 정제된 산화 그래핀의 정제정도에 따른 구성원소 및 화학적 조성에 대한 분석을 위해 에너지분산형 분광분석법(energy-dispersive X-ray spectroscopy, EDS)을 이용해 측정하였다. 장비는 JEM-2100F (JEOL)를 사용하였으며, 산화 그래핀의 시료는 오븐(40 °C)에서 충분한 건조 후 측정을 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 흑연의 종류에 따른 그래핀(graphene oxide)의 특성 분석

Figure 2는 천연흑연, 결정성 흑연 및 팽창흑연의 순으로 스펙트럼을 나타내고 있다. 모든 샘플에서 공통적으로 3200~3600 cm^{-1} 에서 O-H peak, 2850~3000 cm^{-1} 에서 sp^3C-H peak, 1600~1680 cm^{-1} 에서 $sp^2C=C$ peak, 1100~1350 cm^{-1} acyl and phenyl C-O peak를 확인 할 수 있었으며, 결정성 흑연의 경우 추가로 2100~2250 cm^{-1} 에서 $sp C\equiv C$ peak, 1640~1810 cm^{-1} 에서의 C=O 피크를 확인할 수 있다. 흑연의 종류별 미세한 차이만 보였으며, 대부분의 흡수대가 일치한 산화 그래핀임을 확인할 수 있다.

Figure 3은 천연흑연, 결정성 흑연, 팽창흑연 순으로 나타낸

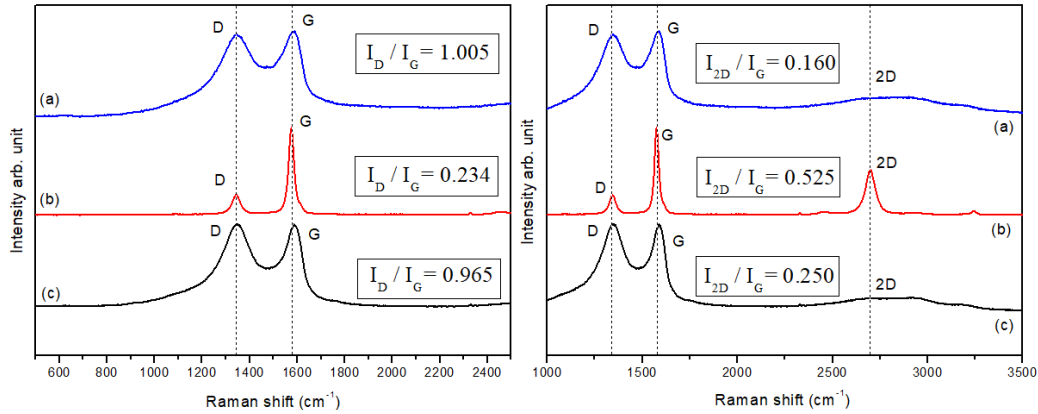


Figure 3. Raman spectrum of graphene oxide: (a) Graphite@GO, (b) Crystalline graphite@GO and (c) Expanded graphite@GO.

Table 2. Intensity ratio of D-, 2D- and G-bands obtained from Raman spectra of graphene oxide

Sample	I_D/I_G	I_{2D}/I_G
Graphite@GO	1.005	0.160
Crystalline graphite@GO	0.234	0.525
Expanded graphite@GO	0.965	0.250

라만 스펙트럼이며, 분석결과를 통해 얻어진 I_D/I_G 비율로 산화 그래핀의 결함을 정량평가에 적용할 수 있으며, 이는 흑연의 산화 과정 동안 표면에 생긴 결함을 말한다. 천연흑연과 팽창흑연의 I_D/I_G 비율은 1.005와 0.965로 비슷했지만 결정성 흑연으로 제조된 산화 그래핀 경우 0.234로 결함의 비율이 천연흑연과 팽창흑연 대비 매우 낮아진 것을 확인 할 수 있었다. 그래핀의 층수는 I_{2D}/I_G 비율을 통해 추측하는 방법이 있다. I_{2D}/I_G 의 값이 1.5 이상인 경우 대략 한 층의 그래핀, 값이 1 근처의 값일 경우 두 층의 그래핀, 값이 0.6 이하의 경우 네 층 이상의 그래핀이라는 연구결과가 보고된바 있다[26]. I_{2D}/I_G 의 비율을 통한 층수는 결정성 흑연, 팽창흑연, 천연흑연 순으로 결정성 흑연으로 제조된 산화 그래핀이 가장 낮은 단일층으로 제조된 것을 확인할 수 있다.

또한, 흑연에 종류에 따라 제조된 산화 그래핀의 구조 및 형태를 확인하기 위해 TEM 분석을 실행한 결과, Figure 4는 천연흑연, 결정성 흑연, 팽창흑연 순으로 TEM 이미지를 나타내었다. 천연흑연과 팽창흑연의 경우 뭉쳐있는 부분을 다량 확인할 수 있었으며, 작은 판형들이 많은 층으로 이루어져 있었다. 그에 반면 결정성 흑연은 단일 층의 넓은 판형으로 이루어져있는 것을 확인할 수 있다.

3.2. 유기용매의 종류에 따른 산화 그래핀(graphene oxide)의 정제

본 연구의 목적 중 하나는 유기용매를 이용한 산화 그래핀의 정제이다. 산화 그래핀이 수화될 때, 전기적으로 음전하를 나타내며, 음으로 하전된 산소 작용기 간의 전기 반발력에 의해 층간 결합이 약해진다.

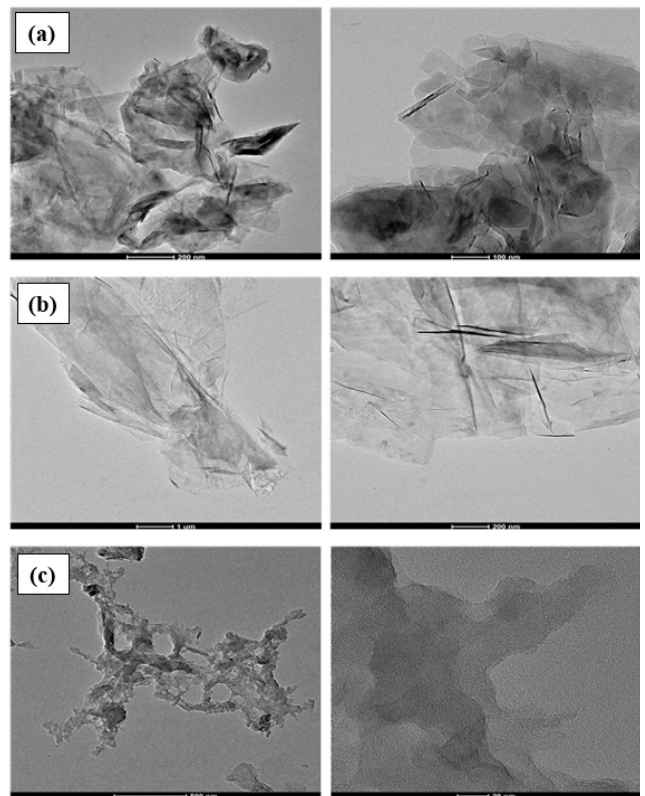


Figure 4. TEM images of graphene oxide: (a) Graphite@GO, (b) Crystalline graphite@GO and (c) Expanded graphite@GO.



기존의 산화 그래핀 정제 방법은 주로 필터 또는 원심분리를 이용하지만 이 방법은 다량의 중금속이 포함된 폐액이 발생한다. 또한, 필터 및 원심분리로 인해 제조된 그래핀이 강하게 응집이 되어 그래핀 용액의 추가적인 분산 처리가 필요하지만 유기용매를 이용할 경우에는 짧은 시간에 재분산이 가능하다.

본 연구에서는 정제를 위해 양자성 및 비양자성 극성용매, 비극성 용매를 이용하였으며, 산화 그래핀 표면에 존재하는 산화를 띄는 작용기를 이용하여 분리정제를 진행하였다. Table 3

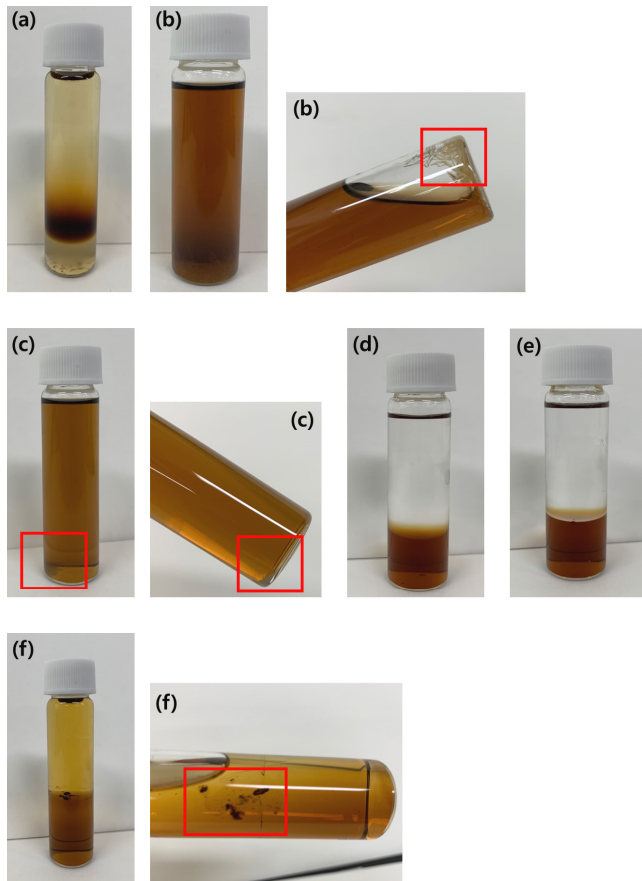


Figure 5. Optical images of organic solvent purification : (a) Dimethylformamide, (b) Tetrahydrofuran (c)1-butanol, (d) Cyclohexane, (e) n-hexane and (f) Methyl ethyl ketone.

Table 3. Relative polarities and density of solvents

Solvent	Relative Polarity	Density (g mL ⁻¹)
Non-Polar Solvents		
Hexane	0.009	0.655
Cyclohexane	0.006	0.779
Polar Aprotic Solvents		
Tetrahydrofuran	0.207	0.721
Methyl ethyl ketone	0.327	0.805
Dimethylformamide	0.386	0.944
Polar Protic Solvents		
1-butanol	0.586	0.810

Table 4. Elemental analysis of organic solvent purification

Element (atomic %)	Dimethyl formamide	Tetrahydrofuran	1-butanol	Cyclohexane	n-hexane	Methyl ethyl ketone
C	80.96	40.01	53.37	78.27	28.81	45.12
O	16.83	45.04	38.53	21.33	52.56	47.17
S	2.07	14.09	8.10	0.40	13.67	7.68
K	-	0.68	-	-	3.26	0.08
Mn	0.13	-	-	-	1.55	-

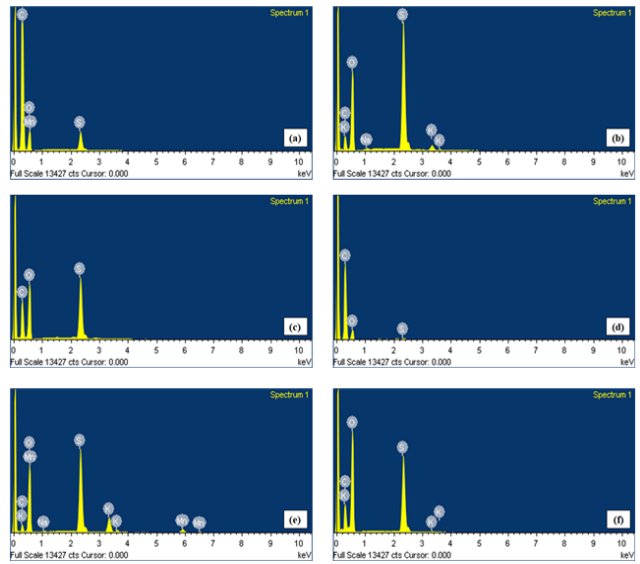


Figure 6. EDS spectrum of organic solvent purification: (a) Dimethylformamide, (b) Tetrahydrofuran (c) 1-butanol, (d) Cyclohexane, (e) n-hexane and (f) Methyl ethyl ketone.

에 본 실험에서 적용한 유기용매 및 극성을 보였다. Figure 5는 유기용매의 종류에 따라 상 분리, 응집, 결정 등 다양한 현상을 나타낸 이미지이다. Figure 5(a), (d), (e)의 경우 용액의 상 분리가 되었으며, Figure 5(b), (c), (f)의 경우 상 분리가 일어나지 않았고, 결정형성 및 산화 그래핀의 응집이 일어난 것을 확인할 수 있었다.

Figure 6은 정제된 시료의 화학적 조성 및 구성 원소를 분석한 결과이며, 이를 Table 4로 나타내었다. EDS 분석결과, 비극성 용매인 사이클로헥세인이 탄소(C) 78.27%, 산소(O) 27.33%, 황(S) 0.40%를 나타내고, 가장 정제가 잘되었으며 디메틸폼아이드는 탄소 80.96%, 산소 16.83%, 황 2.07%, 망간(Mn) 0.13%로 일부 황과 망간의 정제가 이루어진 것을 확인할 수 있다. 이 밖에 테트라하이드로푸란, 부틸알코올, 메틸에틸케톤의 경우 망간염과 칼륨의 제거는 가능했지만, 황의 제거는 작게는 7.68%, 많게는 14.09%로 원활하게 이루어지지 않은 것을 확인하였다.

유기용매를 통한 산화 그래핀의 정제 실험에 있어서 산화 그래핀은 용액이 극성차로 인해 혼합되지 않고 상분리가 이루어지며, 극성이 낮을수록 산화 그래핀은 유기 용매 층으로 이동한다. 이때 산 폐액 및 망간염, 황 등은 수용액 층으로 상 분리

가 된 것을 확인 할 수 있었으며, 비극성 용매인 사이클로헥세인에서 가장 분리/정제가 잘 이뤄지는 것을 확인하였다. 이는 산화 그래핀이라 할지라도 다수의 탄소물질이 비극성을 갖기 때문으로 보인다. 한편 산화 그래핀은 그래핀의 산화 정도에 따라서 최적의 상분리가 일어나는 용매의 최적의 극성이 존재 할 것으로 보인다. 본 연구의 조건에서 제조된 산화 그래핀의 경우는 극성이 가장 낮은 사이클로헥세인의 경우에서 가장 우수한 분리가 일어났다.

4. 결론

본 연구에서는 우수한 전기적, 물리적 특성과 독특한 물성을 갖고 있는 그래핀의 연구가 활발히 진행되고 있는 가운데, 대표적인 화학적 박리방법인 Hummer's 방법 응용하여 여러 종류의 흑연으로부터 고순도의 산화 그래핀을 대량으로 제조할 수 있는 방법을 제시하였다.

천연흑연, 결정성 흑연 및 팽창흑연으로 산화 그래핀을 제조 하였으며, 라만분광기 및 TEM 이미지를 확인 한 결과 결정성 흑연의 표면결함을 나타내는 I_D/I_G 비율이 0.234로 가장 낮고, 그래핀의 층수를 추측할 수 있는 I_{2D}/I_G 비율이 0.525로 가장 낮은 층수를 갖는 것을 확인하였다. 이는 대략 약 네 층 정도의 그래핀으로 기존 천연흑연과 팽창흑연으로 제조된 산화 그래핀 대비 매우 우수한 품질의 산화 그래핀인 것으로 판단된다.

화학적 박리방법으로 제조된 산화 그래핀의 정제와 기존의 원심분리나 필터를 사용한 정제는 중금속 폐액과 황산 등을 제거하기 위하여 엄청난 양의 산 폐액과 폐수를 발생시킨다. 또한, 산화 그래핀의 재응집이 일어나 매우 긴 시간의 추가적인 분산처리가 필요하다. 본 연구에서는 유기용매를 이용한 산화 그래핀의 분리 및 정제방법을 제시하였으며, 그 결과, 상 분리가 일어나는 용매 중에 하나인 사이클로헥세인에서 정제가 가장 잘 이뤄진 것을 확인 할 수 있었다. 용매와 산화 그래핀 용액의 극성차이로 인해 발생하는 상 분리로, 산화 그래핀은 유기 용매 층으로 이동하며, 산 폐액 및 망간, 황 등은 수용액 층으로 상 분리되는 것으로 예상할 수 있다.

본 연구에서 제시한 흑연의 종류별 화학적 방법으로 대량의 고품질 그래핀 제조가 가능할 것으로 보이며, 유기용매를 이용한 산화 그래핀의 정제는 산 폐액과 폐수의 양을 줄일 수 있는 친환경적인 방법이며 유기용매 내에서 정제를 진행하기 때문에 짧은 시간에 재분산안으로도 즉시 사용이 가능할 것으로 판단된다. 이는 그래핀과 그래핀 복합체를 활용한 필름, 방열, 코팅제 등 다양한 산업분야에 보다 친환경적인 방법으로 응용이 가능할 것으로 예상된다.

References

1. Zhu, Y., Murali, S., Cai, W., Li, X., Suk, J. W., Potts, J. R., and Ruoff, R. S., "Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications," *Adv. Mater.*, **22**(35), 3906-3924 (2010).

2. Compton, O. C., Dikin, D. A., Putz, K. W., Brinson, L. C., and Nguyen, S. T., "Electrically Conductive "Alkylated" Graphene Paper via Chemical Reduction of Amine-Functionalized Graphene Oxide Paper," *Adv. Mater.*, **22**(8), 892-896 (2010).
3. Mayorov, A. S., Gorbachev, R. V., Morozov, S. V., Britnell, L., Jalil, R., Ponomarenko, L. A., Blake, P., Novoselov, K. S., Watanabe, K., Taniguchi, T., and Geim, A. K., "Micrometer-Scale Ballistic Transport in Encapsulated Graphene at Room Temperature," *Nano Lett.*, **11**(6), 2396-2399 (2011).
4. Lee, C., Wei, X., Kysar, J. W., and Hone, J., "Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene," *Science*, **321**(5887), 385-388 (2008).
5. Schedin, F., Geim, A. K., Morozov, S. V., Hill, E. W., Blake, P., Katsnelson, M. I., and Novoselov, K. S., "Detection of Individual Gas Molecules Adsorbed on Graphene," *Nat. Mater.*, **6**(9), 652-655 (2007).
6. Kim, B. J., Jang, H., Lee, S.-K., Hong, B. H., Ahn, J. H., and Cho, J. H., "High-Performance Flexible Graphene Field Effect Transistors with Ion Gel Gate Dielectrics," *Nano Lett.*, **10**(9), 3464-3466 (2010).
7. Sel, O., Sallard, S., Brezesinski, T., Rathouský, J., Dunphy, D. R., Collord, A., and Smarsly, B. M., "Periodically Ordered Meso- and Macroporous SiO₂ Thin Films and Their Induced Electrochemical Activity as a Function of Pore Hierarchy," *Adv. Funct. Mater.*, **17**(16), 3241-3250 (2007).
8. Nair, R. R., Blake, P., Grigorenko, A. N., Novoselov, K. S., Booth, T. J., Stauber, T., Peres, N. M. R., and Geim, A. K., "Fine Structure Constant Defines Visual Transparency of Graphene," *Science*, **320**(5881), 1308-1308 (2008).
9. Potts, J. R., Dreyer, D. R., Bielawski, C. W., and Ruoff, R. S., "Graphene-Based Polymer Nanocomposites," *Polymer*, **52**(1), 5-25 (2011).
10. Winey, K. I., Kashiwagi, T., and Mu, M., "Improving Electrical Conductivity and Thermal Properties of Polymers by the Addition of Carbon Nanotubes as Fillers," *MRS Bull.*, **32**(4), 348-353 (2007).
11. Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S. V., Grigorieva, I. V., and Firsov, A. A., "Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films," *Science*, **306**(5696), 666-669 (2004).
12. Yi, M., and Shen, Z., "A Review on Mechanical Exfoliation for the Scalable Production of Graphene," *J. Mater. Chem. A*, **3**, 11700-11715 (2015).
13. Hummers, W. S., and Offeman, R. E., "Preparation of Graphitic Oxide," *J. Am. Chem. Soc.*, **80**(6), 1339-1339 (1958).
14. Eda, G., Fanchini, G., and Chhowalla, M., "Large-Area Ultrathin Films of Reduced Graphene Oxide as a Transparent and Flexible Electronic Material," *Nat. Nanotechnol.*, **3**(5), 270-274 (2008).

15. Ramanathan, T., Abdala, A. A., Stankovich, S., Dikin, D. A., Herrera-Alonso, M., Piner, R. D., Adamson, D. H., Schniepp, H. C., Chen, X., Ruoff, R. S., Nguyen, S. T., Aksay, I. A., Prud'Homme, R. K., and Brinson, L. C., "Functionalized Graphene Sheets for Polymer Nanocomposites," *Nat. Nanotechnol.*, **3**(6), 327-331 (2008).
16. Bai, H., Li, C., and Shi, G., "Functional Composite Materials Based on Chemically Converted Graphene," *Adv. Mater.*, **23**(9), 1089-1115 (2011).
17. Green, A. A., and Hersam, M. C., "Solution Phase Production of Graphene with Controlled Thickness via Density Differentiation," *Nano Lett.*, **9**(12), 4031-4036 (2009).
18. Viculis, L. M., Mack, J. J., Mayer, O. M., Hahn, H. T., and Kaner, R. B., "Intercalation and Exfoliation Routes to Graphite Nanoplatelets," *J. Mater. Chem.*, **15**(9), 974-978 (2005).
19. Li, X., Zhu, Y., Cai, W., Borysiak, M., Han, B., Chen, D., Piner, R. D., Colombo, L., and Ruoff, R. S., "Transfer of Large-Area Graphene Films for High-Performance Transparent Conductive Electrodes," *Nano Lett.*, **9**(12), 4359-4363 (2009).
20. Bae, S., Kim, H., Lee, Y., Xu, X., Park, J.-S., Zheng, Y., Balakrishnan, J., Lei, T., Kim, H. R., Song, Y. I., Kim, Y. J., Kim, K. S., Özyilmaz, B., Ahn, J. H., Hong, B. H., and Iijima, S., "Roll-to-Roll Production of 30-Inch Graphene Films for Transparent Electrodes," *Nat. Nanotechnol.*, **5**, 574-578 (2010).
21. Kim, K. S., Zhao, Y., Jang, H., Lee, S. Y., Kim, J. M., Kim, K. S., Ahn, J.-H., Kim, P., Choi, J.-Y., and Hong, B. H., "Large-Scale Pattern Growth of Graphene Films for Stretchable Transparent Electrodes," *Nature*, **457**(7230), 706-710 (2009).
22. Bunch, J. S., Van Der Zande, A. M., Verbridge, S. S., Frank, I. W., Tanenbaum, D. M., Parpia, J. M., Craighead, H. G., and McEuen, P. L., "Electromechanical Resonators from Graphene Sheets," *Science*, **315**(5811), 490-493 (2007).
23. Liu, C., Yu, Z., Neff, D., Zhamu, A., and Jang, B. Z., "Graphene-Based Supercapacitor with an Ultrahigh Energy Density," *Nano Lett.*, **10**(12), 4863-4868 (2010).
24. Wei, T. T., Marthandan, G., Chong, A. Y.-L., Ooi, K.-B., and Arumugam, S., "What Drives Malaysian M-Commerce Adoption? An Empirical Analysis," *Ind. Manag. Data Syst.*, (2009).
25. Si, Y., and Samulski, E. T., "Synthesis of Water Soluble Graphene," *Nano Lett.*, **8**(6), 1679-1682 (2008).
26. Malard, L. M., Pimenta, M. A., Dresselhaus, G., and Dresselhaus, M. S., "Raman Spectroscopy in Graphene," *Phys. Rep.*, **473**(5-6), 51-87 (2009).