

그래핀 볼의 친환경 제조 및 특성 평가

박수련*** · 조은희*** · 김선경* · 장한권*** · 장희동***,†

*한국지질자원연구원 자원활용연구센터

34132 대전광역시 유성구 과학로 124

**과학기술연합대학원대학교 나노재료공학전공

34132 대전광역시 유성구 가정로 217

(2016년 6월 27일 접수, 2016년 8월 24일 수정본 접수, 2016년 8월 24일 채택)

Environment-Friendly Synthesis of Graphene Ball and its Characterization

Su-Ryeon Park***, Eun Hee Jo***, Sun Kyung Kim*, Hankwon Chang*** and Hee Dong Jang***,†

*Resources Utilization Research Center, Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources, 124, Gwahang-ro, Yuseong-gu, Daejeon, 34132, Korea

**Nanomaterials Science and Engineering, University of Science & Technology, 217, Gajeong-ro, Yuseong-gu, Daejeon, 34132, Korea

(Received 27 June 2016; Received in revised form 24 August 2016; accepted 24 August 2016)

요 약

친환경 환원제인 글루코스를 사용하여 액상 반응으로 그래핀 산화물을 환원시킨 후 에어로졸 분무건조 공정을 통하여 구형의 그래핀 볼(Graphene Ball, GB)을 제조하였다. 제조된 입자는 FE-SEM 분석을 통하여 구형임을 관찰하였고, XRD 분석으로 구형 입자들의 결정형이 그래핀임을 확인하였다. GB의 구형도는 온도, 글루코스의 양, 암모니아수(NH₄OH)의 주입에 따라 조절할 수 있었다. 제조된 GB 중, 암모니아수 주입 하에 온도가 높은 조건에서 제조된 GB가 높은 구형도를 보였다. 암모니아수 주입하에 진행된 액상반응에 주입된 글루코스의 양이 증가할수록 구형도가 높은 GB가 생성되었다. 가장 높은 구형도를 가지는 GB의 구형도는 1.1이었다. 상대적으로 높은 구형도를 가지는 GB가 낮은 구형도를 가지는 GB보다 응집성이 감소됨을 확인할 수 있었다. 추가적으로 GB의 전기화학 분석 결과를 통해 GB가 커패시터의 전극 재료로서의 가능성을 보여주었다.

Abstract – Spherical graphene balls were fabricated by an aerosol spray drying process after reduced graphene oxide was prepared by the liquid phase reaction using glucose as an environment-friendly reducing agent. Spherical morphology of the as-fabricated particles was observed by FE-SEM analysis. Diffraction patterns of spherical particles were found as graphene by XRD analysis. Sphericity of GB was controlled by the variation of operating temperature, amount of glucose, and addition of NH₄OH. Higher sphericity of GB was prepared at higher operating temperature in the presence of NH₄OH. As the amount of glucose in the liquid phase reaction increased in the presence of NH₄OH, sphericity of GB increased. The highest sphericity of GB was 1.1. GB of higher sphericity showed lower aggregation property than that of lower sphericity. Furthermore, as-prepared GBs were found as a potential electrode material for capacitor.

Key words: Graphene ball, Sphericity, Liquid phase reaction, Aerosol process, Glucose

1. 서 론

그래핀(Graphene; GR)은 탄소 원자들이 sp² 결합의 2차 평면 구조를 갖는 탄소 나노 물질이다. 이러한 그래핀은 높은 전기 전도도, 넓은 비표면적 외 우수한 기계적 강도, 화학적 안정성 등 우수한 특성으로 나노 복합체, 바이오센서, 배터리, 연료전지 및 슈퍼 커패시

터 등과 같은 광범위한 분야에서 유망하게 사용되고 있다[1-8].

그래핀은 여러 가지 방법으로 얻을 수 있는데 대표적으로 물리적 박리법, 화학 증기 증착법(CVD), 화학적 방법을 들 수 있다. 그 중 화학적 방법은 흑연의 산화-환원 특성을 활용하여 그래핀을 얻는 방법으로 흑연을 강산과 산화제 등으로 산화시켜 산화물의 형태로 제조하여 흑연의 층간 사이를 넓혀 박리한 후 환원시켜 그래핀을 얻는 방법이다. 화학적 방법은 비교적 가격이 저렴하고 대량 생산의 가능성이 있으며 다른 소재와 복합체를 만들기 쉬운 장점이 있어 상용화에 가장 근접한 방법이다. 그러나 산화물로 제조되었기 때문에 환원하는 공정이 요구되는데, 대표적인 방법으로 열적, 전기적, 화학적 환원법이 있다. 그 중 화학적 환원법은 비교적 저렴한 비용과 대량

†To whom correspondence should be addressed.

E-mail: hdjang@kigam.re.kr

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.

생산이 가능하며, 수율도 제시된 세 방법 중 가장 우수하여 상업화 적용 가능성이 높다[9,10].

화학적 환원법에 사용되는 환원제로는 대표적으로 수소화붕소나트륨(NaBH_4)나 하이드라진(N_2H_4)을 예시로 들 수 있다. 그러나 수소화붕소나트륨을 환원제로 사용할 경우에는 반응부산물과 미반응 환원제의 제거를 위한 복잡한 공정이 문제가 되고, 하이드라진을 환원제로 사용하는 경우에는 인체 및 환경에 대한 유해성 문제가 있다. 따라서 인체에 무해하고 친환경적인 환원제로서 덱스트란(Dextran), 비타민 A (L-ascobic acid), 요소(urea), 글루코스(glucose) 등을 적용한 사례가 보고되었다[11-16].

화학적 환원법으로 얻어진 그래핀은 대부분 2차원의 평면 구조로서 건조과정시 그래핀 간의 반 데르 발스 인력으로 인해 쉽게 적층되려는 경향이 있다. 이러한 그래핀의 적층은 그래핀 시트 사이의 저항을 높이고 비표면적이 줄어드는 결과를 초래하여 그래핀의 우수한 물성을 제대로 활용하지 못하게 된다.

이러한 그래핀의 적층을 방지하기 위해 3차원 구조의 그래핀을 제조하고, 이를 응용하여 우수한 성능을 갖는 결과들이 보고되었다. 이에 따라 3차원 구조의 그래핀을 제조하기 위해 CVD법, template 법, 수열 합성법, 에어로졸 분무열분해법 등 다양한 방법이 발표되었다[17-19]. Luo 등[20]은 그래핀 산화물 콜로이드로부터 에어로졸 분무열분해법에 의하여 구형도가 높지는 않지만 그래핀 간의 적층 및 응집현상이 2차원 구조 형태의 그래핀보다 현저히 낮은 구겨진 종이공 형태의 3차원 형상의 그래핀을 제조하였다. 이에 구형도가 높은 마이크로 크기의 그래핀 볼 입자를 제조하면 2차원 형상의 그래핀과 달리 일반적인 구형 미립자의 특성과 같이 흐름성, 성형성, 분산성 등의 장점이 생겨 산업적 응용을 위한 활용도가 높아질 것으로 기대되었다. 또한 기존의 구겨진 종이공 형태의 그래핀보다 그래핀 간의 응집 현상이 낮고 용매에서 분산성이 향상된 결과를 얻을 수 있을 것으로 판단되었다[21].

이에 본 연구에서는 응집성이 낮고 분산성이 우수한 구형의 그래핀 볼(Graphene Ball; GB)을 제조하기 위해서 그래핀 산화물 콜로이드 용액에 암모니아수(NH_4OH) 주입 하에 친환경 환원제인 글루코스를 혼합하여 액상에서 환원반응에 의해 그래핀 콜로이드를 제조한 후 분무건조 공정을 최초로 수행하였다. 이 때, 액상화학반응에서 글루코스의 농도, 암모니아수의 첨가 유무, 반응 온도를 변수로 하여 그래핀 현탁 용액을 합성한 후 분무건조 공정에 의해 GB를 제조하였다. 제조된 GB는 FE-SEM, XRD 분석을 통하여 형상, 결정상을 분석하였다. 또한, 구형도에 따른 GB의 응집성을 확인하기 위해서 GB분말을 펠렛으로 준비한 후 증류수에서 초음파 처리 시간에 따른 분산 정도를 비교하였다. 추가적으로 에너지 소재인 커패시터의 재료로서 가능성을 확인해보기 위해 GB를 전극으로 제조하여 전기화학 특성평가를 수행하였다.

2. 실험 방법

2-1. Graphene Ball(GB) 제조법

Graphene Oxide (GO)는 graphite (99.9995% purity, Alfa Aesar, USA)로부터 modified Hummers' method를 이용하여 제조하였다[7]. GB를 제조하기 위한 출발 용액으로서 상기 GO 콜로이드와 글루코스(D-(+) Glucose, Sigma Aldrich)를 혼합한 후 변수로 암모니아수(NH_4OH 28 wt%, OCI)의 첨가 유무와 액상 반응 온도를 조절하여 1 시간 동안 반응시켜 콜로이드를 제조하였다. 이때 95 °C의 반응 온도에서 암모니아수를 첨가한 콜로이드 용액에 대해서는 글루코스 농도를 0.5, 1.0, 2.0 wt%로 변화하여 추가적으로 실험하였다. 제조된 콜로이드 용액은 이송 가스로 Ar 가스를 이용하였으며, 가스 유량 8 L/min, 반응기 온도 200 °C에서 에어로졸 분무건조 공정으로 GB를 제조하였다. 에어로졸 공정을 통해 얻어진 GB의 잔여 수분을 제거하기 위해서 60 °C 오븐에서 하루 동안 건조하였다. 위의 방법으로 다양한 조건의 전구체로부터 제조된 GB를 글루코스의 농도, 암모니아수의 첨가 유무와 반응 온도 변수에 따른 각각의 조건을 Table 1에 시료 명으로 나타내었다.

2-2. 분석

본 연구에서는 주사전자현미경(FE-SEM; Sirion, FEI)을 이용하여 제조된 입자의 형상을 관찰하였고, 결정상을 X선 회절장치(XRD; SmartLab, Rigaku)를 통하여 분석하였다. 구형도를 계산하기 위해 FE-SEM 분석 결과에서 대표적인 입자를 50개를 선정하여 각 입자의 가장 긴 직경과 가장 짧은 직경을 측정한 후 아래의 식으로 계산하여 이의 평균값을 계산하였으며 구형도의 값이 1에 가까울수록 높은 구형도를 나타내었다. 아래의 식에서 d_{long} 은 입자의 가장 긴 직경이며, d_{short} 는 입자의 가장 짧은 직경을 의미한다.

$$\text{sphericity} = \frac{d_{long}}{d_{short}} \quad (1)$$

그리고 생성된 GB 입자의 그래핀 생성 여부 확인을 위해 라만(Raman; Dimension-P1, Lamda Solution Inc.) 분석을 진행하였다. 제조된 GB의 분산성을 확인하기 위해서 제조된 GB 중 가장 구형도가 낮은 GB와 가장 구형도가 높은 GB를 37 MPa의 압력으로 가압한 후 펠렛(직경: 14 mm, 두께: 2 mm)으로 제조하여 증류수에서 초음파 처리를 하면서 시간 변화에 따른 분산 정도를 비교하였다. 또한 에너지 소자인 커패시터의 적용 가능성을 확인하기 위해 전기화학 특성평가를 진행하였다. 전기화학 특성 평가는 2 전극 대칭시스템(HOSEN Corp., Japan)으로 전기화학 분석 장치(VSP, Bio-Logics, USA)를 이용하여 측정하였으며, 전해질로 5 M KOH와 분리막으로 유리 섬유필터지(Whatman, GF/C)를 이용하였다.

Table 1. Sample names with respect to experimental parameters

Sample name	Concentration of glucose	NH_4OH (With or Without)	Reaction temperature
GB(1-1.0)	1.0 wt%	W/O	25 °C
GB(2-1.0)	1.0 wt%	W/O	95 °C
GB(3-1.0)	1.0 wt%	W	25 °C
GB(4-0.5)	0.5 wt%	W	95 °C
GB(4-1.0)	1.0 wt%	W	95 °C
GB(4-2.0)	2.0 wt%	W	95 °C

3. 결과 및 고찰

3-1. Graphene ball 제조

Fig. 1은 글루코스 농도 1.0 wt%에서 암모니아수의 첨가 유무와 반응 온도를 달리하여 제조된 콜로이드 용액으로부터 공정을 통해 얻어진 GB의 FE-SEM 분석 결과이다. 그 결과 암모니아수를 주입하여 반응시킨 GB(3-1.0)와 GB(4-1.0)가 비교적 높은 구형도를 갖추고 있음을 확인할 수 있었으며, 제조된 GB 중 GB(4-1.0)의 구형도가 1.1로서 가장 구형에 가까운 GB임을 확인하였다. 이와 달리 암모니아수가 주입되지 않은 GB(1-1.0)와 GB(2-1.0)는 구형도가 1.4 이상으로 구형도가 낮은 3차원 구조를 나타내고 있으며, 상대적으로 암모니아수가 주입하여 제조한 GB에 비해 비교적 구형도가 떨어지는 것을 확인하였다.

액상에서 환원반응시 조업온도 25 °C와 95 °C에서 그래핀을 제조한 후 분무건조 공정을 통해 각각 얻어진 GB(3-1.0)와 GB(4-1.0)의 FE-SEM 분석결과를 보면 반응 온도가 낮은 경우에 그래핀 시트가 구겨진 형태였으며, 반응 온도가 높은 경우에는 표면에 주름이 적어지는 것을 확인할 수 있었다. Fig. 2는 액상환원반응 온도에 따라 준비된 콜로이드의 XRD 분석 결과이다. 그 결과, 2 theta 값이 10도 부근에서 나타난 피크는 GO를, 20도 부근에서 나타나는 피크는 그래핀을 나타내고 있었다. Fig. 2의 (a)인 GB(3-1.0)는 2 theta 값이

10도 부근에서 미약한 GO의 피크가 확인되었다. 따라서 GB(3-1.0)의 경우, 그래핀 산화물에서 그래핀으로 반응이 완전히 진행되지 않아 산소 작용기가 많은 친수성 상태로 분무되어 공기보다 물과 접촉하려는 경향으로 인해 주름진 형태의 구형 입자가 생성된 것으로 판단된다. 반면에 높은 온도(95 °C)에서 반응 후 생성된 Fig. 2의 (b)인 GB(4-1.0)은 2 theta 값이 20도 부근에서만 그래핀 결정상이 확인되었다[16]. 이는 상대적으로 소수성인 그래핀 시트가 형성되어 분무 건조 공정 중 액적이 발생될 때 액적 내부에 존재하는 그래핀 시트가 물 보다는 공기와 접촉하려는 경향으로 인하여 표면이 매끈한 구형이 형성된 것으로 판단된다[22].

암모니아수의 첨가 유무와 반응 온도를 변화하여 제조된 GB 중 구형도가 높은 GB(4)에 대해서 친환경 환원제인 글루코스의 농도를 변수로 액상 화학 반응 실험을 진행하여 그래핀 콜로이드를 준비한 후 분무건조 공정에 의해 제조된 GB(4-0.5), GB(4-1.0), GB(4-2.0)의 XRD 분석을 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3(a)는 액상 환원 반응 후 얻어진 콜로이드 용액을 건조한 후 얻은 샘플을 분석한 결과로서 GO 피크가 확인되지 않고 그래핀 피크가 나타난 것을 보아 그래핀 콜로이드가 제조된 것을 확인하였다. Fig. 3(b)는 Fig. 3(a) 시료들을 각각 분무건조하여 제조된 GB(4-0.5), GB(4-1.0), GB(4-2.0)의 XRD 분석 결과이다. 이 결과는 분무건조 공정을 통해 제조된 그래핀의 결

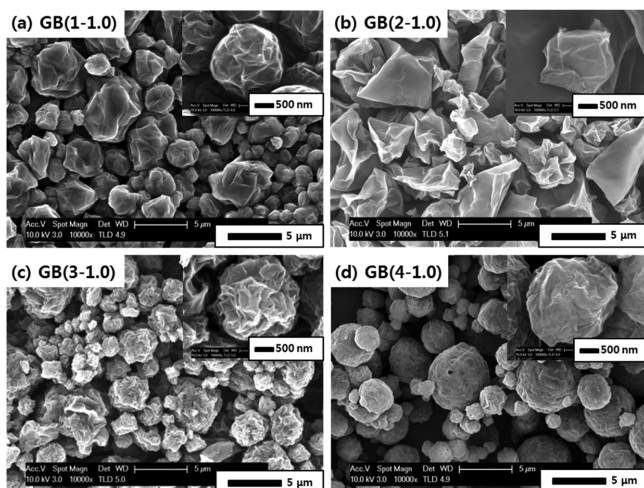


Fig. 1. FE-SEM images of GB(1-1.0) (a), GB(2-1.0) (b), GB(3-1.0) (c) and GB(4-1.0) (d) with respect to experimental conditions (at concentration of glucose: 1.0 wt%).

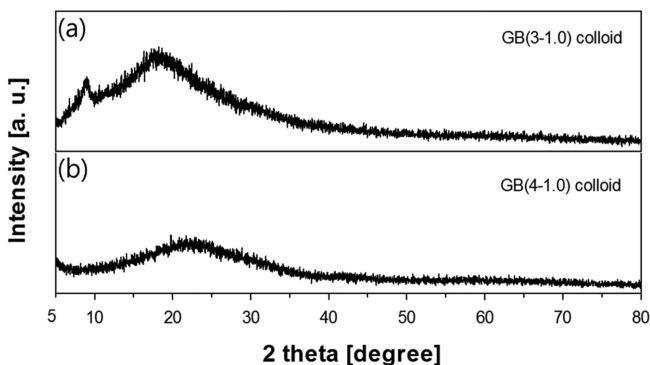


Fig. 2. XRD patterns of graphene colloid with respect to reaction temperature of 25 °C (a) and 95 °C (b).

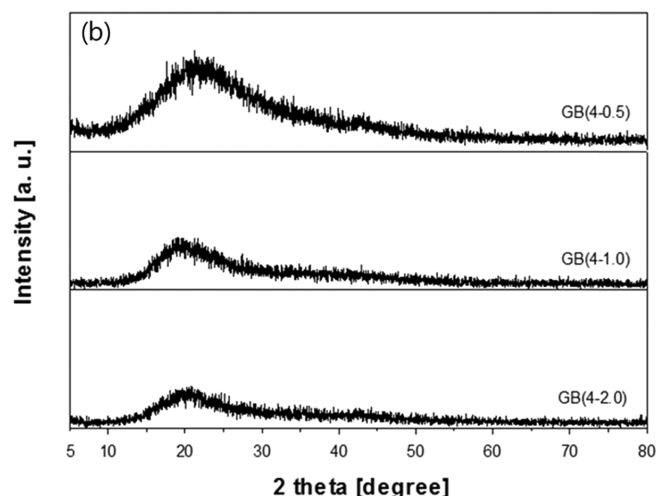
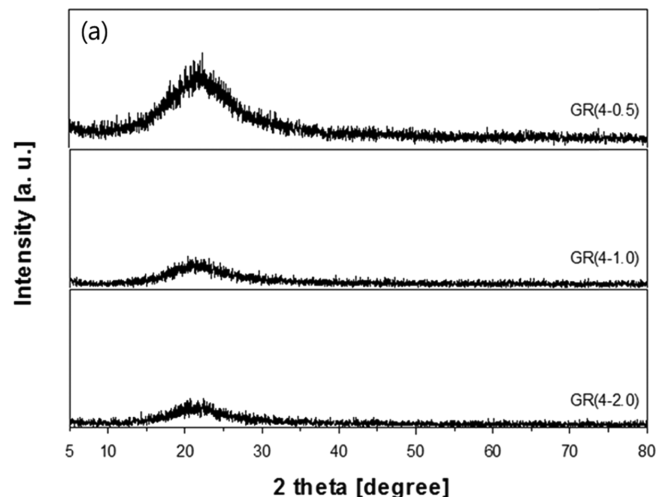


Fig. 3. XRD patterns of as synthesized graphene by the liquid phase reaction (a) and GB via spray drying (b).

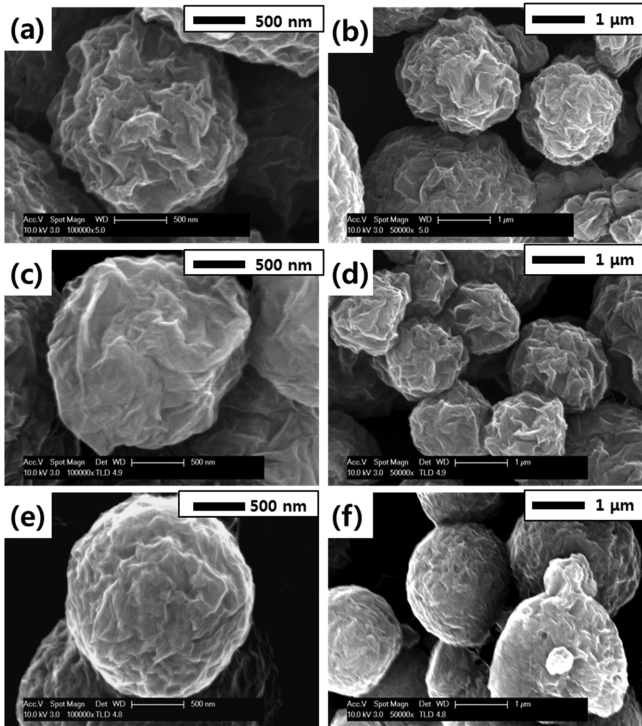


Fig. 4. FE-SEM images of GB(4-0.5) (a, b), GB(4-1.0) (c, d), and GB(4-2.0) (e, f) at different concentration of glucose.

정상이 콜로이드 용액 중의 그래핀보다 상대적으로 향상되었음을 보여준다.

글루코스의 농도별로 제조된 GB의 형상을 확인하기 위해 FE-SEM 분석을 진행하였다(Fig. 4). Fig. 4의 (a), (b)는 글루코스 농도가

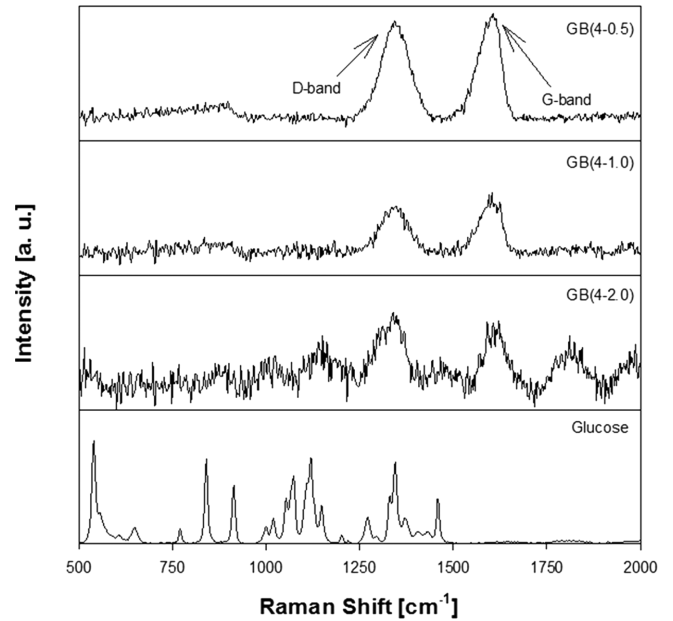


Fig. 5. Raman spectra of GB(4-0.5), GB(4-1.0), GB(4-2.0) and glucose.

0.5 wt%, (c), (d)는 1.0 wt%, (e), (f)는 2.0 wt%일 때 제조된 입자의 FE-SEM 사진이다. 제조된 입자는 높은 구형도를 갖추고 있으며, 글루코스 농도가 높아질수록 입자의 표면이 매끄러워짐을 확인할 수 있었다. 이는 글루코스의 양이 증가할수록 그래핀 산화물의 액상 환원 반응 후 미반응 물질이 잔류하여 GB의 표면에 부착되었기 때문이라고 판단되었다.

Fig. 5는 글루코스 농도별에 따라 제조된 GB(4-0.5), GB(4-1.0),

sample name	sonicating for 0s	sonicating for 5 s	sonicating for 20 s
GB(2-1.0)			
GB(4-1.0)			

Fig. 6. Pictures of compressed and dispersed GB(2-1.0) and GB(4-1.0) with respect to sonication times.

GB(4-2.0)의 라만 분석 결과이다. 라만 분석 결과에서 글루코스 농도가 증가할수록 노이즈 피크가 증가하는 경향을 확인할 수 있었다. 이는 그래핀 피크의 세기가 글루코스 피크의 세기보다 상대적으로 낮고, 글루코스의 양이 증가할수록 GB 입자 표면에 코팅된 글루코스의 양이 증가하여 노이즈 피크가 증가하였다고 판단된다. 글루코스의 농도가 증가할수록 글루코스 피크로 인해 노이즈 피크가 많이 발견되었지만, GB(4)에서 그래핀의 D-band와 G-band가 존재함으로써 그래핀의 존재를 확인하였다. 따라서 Fig. 3과 Fig. 5의 분석 결과를 통하여 GB(4-0.5), GB(4-1.0), GB(4-2.0)의 그래핀이 잘 형성되었다고 판단되었다.

3-2. GB의 분산성 및 전기 화학 특성 평가

Fig. 6은 GB(2-1.0)와 GB(4-1.0)를 37 MPa의 압력으로 가압하여 펠렛 형태로 제조한 후 증류수에서 초음파 처리 시간에 따른 분산성을 비교한 사진이다. 이 때, 구형도가 높은 GB(4-1.0)의 경우 초음파 처리 시간이 5 초 경과 후 완전히 분산된 것을 확인할 수 있었다. 반면에 같은 시간으로 초음파 처리를 한 GB(2-1.0)의 경우 분산이 완전히 진행되지 않아 초음파 처리 시간을 증가시켰다. 그 결과 20 초 경과 후에 분산이 완료된 것을 확인할 수 있었다. 이러한 결과는 구형도가 상대적으로 높은 GB(4-1.0)가 높은 압력을 가압 후에도 응집성이 낮아 증류수에 분산이 빨리 되었다고 판단되었다[23].

상기 실험에서 제조된 GB(4-0.5)의 에너지 소재의 재료로서의 가능성을 확인해보기 위해서 제조된 GB(4-0.5) 입자를 커패시터 전극으로 제조하여 전기화학 특성평가를 수행했다. Fig. 7은 GB와 제조된 GB(4-0.5)를 증류수 세척 후 250 °C에서 2 시간 Ar (1 l/min) 분위기에서 열처리를 한 것을 전극을 제조하여 5 M KOH 전해질에서 전류 밀도에 따른 전기용량을 측정된 결과를 보여준다. 후처리를 하지 않은 GB의 전기용량은 0.1 A/g에서 29 F/g으로 상대적으로 낮게 나타났는데, 이는 반응하고 남은 글루코스가 전기 전도도를 낮추어 전기용량 값을 저하시킨 것으로 판단된다[24]. 이와 비교하여 후 열처리를 한 GB(4-0.5)는 내부에 존재하는 수분과[25], 미반응 글루코스가 분해된 것으로 판단되었다. 이러한 요인으로 전기 전도도가 증가하여 결과적으로 후처리를 하지 않은 GB와 비교했을 때 전기용량이 3 배 이상 증가한 것을 확인할 수 있었다.

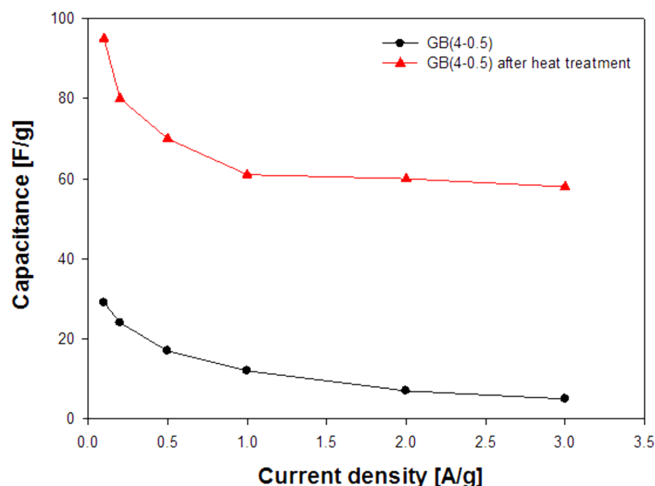


Fig. 7. Specific capacitance of GB(4-0.5) and GB(4-0.5) after heat treatment at different current density.

4. 결 론

친환경 환원제인 글루코스를 이용하여 액상 환원 반응에 의해 그래핀 콜로이드를 준비한 후 분무건조 공정을 통해 구형도가 높은 GB를 성공적으로 제조하였다. 실험 결과 반응 온도, 글루코스 농도, 암모니아수의 주입 여부에 따라 생성되는 GB의 구형도를 조절할 수 있었다. 이 때, 글루코스 농도 2.0 wt%, 반응 온도 95 °C에서 암모니아수 주입 조건에서 액상 반응 후 온도 200 °C, 가스 유량 8 L/min인 조건에서 수행한 에어로졸 분무건조 공정을 통해 최대 구형도 1.1을 갖는 GB를 제조하였다. 구형도가 서로 다른 GB를 37 MPa의 압력에서 펠렛으로 제조한 후 증류수에서 초음파 처리 시간에 따른 분산성 시험을 한 결과 구형도가 높은 GB가 빠른 분산성을 나타내며 응집성이 낮음을 알 수 있었다. 또한 제조된 GB는 전기 화학 특성 평가를 통해 에너지 소재의 재료로서 적용 가능성을 확인할 수 있었다.

감 사

본 연구는 한국지질자원연구원의 기본연구사업인 “흑연을 이용한 그래핀계 에너지저장소재 제조 실증화 기술개발”로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

Reference

1. Zhong, C., Deng, Y., Hu, W., Qiao, J., Zhang, L. and Zhang, J., “A Review of Electrolyte Materials and Compositions for Electrochemical Supercapacitors,” *Chem. Soc. Rev.*, **44**, 7484-7539(2015).
2. Geim, A. K. and Novoselov, K. S., “The Rise of Graphene,” *Nat Mater.*, **6**, 183-191(2007).
3. Stankovich, S., Dikin, D. A., Dommett, G. H. B., Kohlhaas, K. M., Zimney, E. J., Stach, E. A., Piner, R. D., Nguyen, S. T. and Ruoff, R. S., “Graphene-Based Composite Materials,” *Nature*, **442**, 282-286(2006).
4. Li, Z. Y., Akhtar, M. S., Kuk, J. H., Kong, B. S. and Yang, O.-B., “Graphene Application as a Counter Electrode Material for Dye-sensitized Solar Cell,” *Materials Letters*, **86**, 96-99(2012).
5. Jang, H. D., Kim, S. K., Chang, H., Choi, J. W. and Huang, J., “Synthesis of Graphene Based Nobel Metal Composites for Glucose Biosensor,” *Materials Letters*, **106**, 277-280(2013).
6. Huang, Y., Liang, J. and Chen, Y., “An Overview of the Applications of Graphene-Based Materials in Supercapacitors,” *Small*, **8**, 1805-1834(2012).
7. Kim, K. M., Lee, Y.-G. and Kim, S. O., “Electrode Properties of Graphene-Based Nanocomposites for Energy Storage Devices,” *Korean Chem. Eng. Res.*, **48**(3), 292-299(2010).
8. Choi, B. G., Huh, Y. S. and Hong, W. H., “Electrochemical Characterization of Porous Graphene Fime for Supercapacitor Electrode,” *Korean Chem. Eng. Res.*, **50**(4), 754-757(2012).
9. Hummers, W. S. and Offeman, R. E., “Preparation of Graphite Oxide,” *J. Am. Soc.*, **80**, 1339(1958).
10. Chen, Z., Ren, W., Gao, L., Pei, S. and Cheng, H. M., “Three-Dimensional Flexible and Conductive Interconnected Graphene Networks Grown by Chemical Vapor Deposition,” *Nat. Mater.*, **10**, 424-428(2011).
11. Si, Y. and Samulski, E. T., “Synthesis of Water Soluble Graphene,”

- Nano Lett.*, **8**, 1679-1682(2008).
12. Park, S. J., An, J., Jung, I., Piner, R. D., An, S. J., Li, X., Velamakanni, A. and Ruoff, R. S., "Colloidal Suspensions of Highly Reduced Graphene Oxide in a Wide Variety of Organic Solvents," *Nano Lett.*, **9**, 1593-1597(2009).
 13. Kim, Y. K., Kim, M. H. and Min, D. H., "Biocompatible Reduced Graphene Oxide Prepared by Using Dextran as a multifunctional Reducing Agent," *Chem. Commun.*, **47**, 3195-3197(2011).
 14. Fernandez-Merino, M. J., Guardia, L., Paredes, J. I., Villar-Rodil, S., Solis-Fernandez, P., Martinez-Alonso, A. and Tascon, J. M. D., "Vitamin C Is an Ideal Substitute for Hydrazine in the Reduction of Graphene Oxide Suspensions," *J. Phys. Chem. C*, **114**, 6426-6432 (2010).
 15. Lei, Z., Lu, L. and Zhao, X. S., "The Electrocapacitive Properties of Graphene Oxide Reduced by Urea," *Energy Environ. Sci.*, **5**, 6391-6399(2012).
 16. Zhu, C., Guo, S., Fang, Y. and Dong, S., "Reducing Sugar: New Functional Molecules for the Green Synthesis of Graphene Nanosheets," *ACS Nano*, **4**, 2429-2437(2010).
 17. Wang, W., Guo, S., Lee, I., Ahmed, K., Zhong, J., Favors, Z., Zaera, F., Ozkan, M. and Ozkan, C. S., "Hydrous Ruthenium Oxide Nanoparticles Anchored to Graphene and Carbon Nanotube Hybrid Fom for Supercapacitors," *Scientific Reports*, **4**, 4452-4461(2014).
 18. Chen, C. M., Zhang, Q., Huang, C. H., Zhao, X. C., Zhang, B. S., Kong, Q. Q., Wang, M. Z., Yang, Y. G., Cai, R. and Su, D. S., "Macroporous 'Bubble' Graphene Film via Template-directed Odered-assembly for High Rate Supercapacitors," *Chem. Commun.*, **48**, 7149-7151(2012).
 19. Xu, Y., Sheng, K., Li, C. and Shi, G., "Self-Assembled Graphene Hydrogel via a One-Step Hydrothermal Process," *ACS Nano*, **4**, 4324-4330(2010).
 20. Luo, J., Jang, H. D. and Huang, J., "Effect of Sheet Morphology on the Scalability of Graphene-Based Ultracapacitors," *ACS Nano*, **7**, 1464-1471(2013).
 21. Kim, D.-J. and Kim, K.-S., "Preparation of Nanoparticles by Gas Phase Processes," *Korean Chem. Eng. Res.*, **45**(6), 536-546 (2007).
 22. Jang, H. D., Kim, S. K., Chang, H., Roh, K. M., Choi, J. W. and Huang, J., "A Glucose Biosensor Based on TiO₂-Graphene Composite," *Biosensors and Bioelectronics*, **38**, 184-188(2012).
 23. Luo, J., Jang, H. D., Sun, T., Xiao, L., He, Z., Katsoulidis, A. P., Kanatzidis, M. G., Gibbson, J. M. and Huang, J., "Compression and Aggregation-Resistant Particles of Crumpled Soft Sheets," *ACS Nano*, **5**, 8943-8949(2011).
 24. Juansah, J. and Yulianti, W., "Studies on Electrical Behavior of Glucose Using Impedance Spectroscopy," *IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science*, **31**, 012039(2016).
 25. Zhao, B., Liu, P., Juang, Y., Pan, D., Tao, H., Song, J., Fang, T., Xu, W., "Supercapacitor Performances of Thermally Reduced Graphene Oxide," *J. Power Sources*, **198**, 423-427(2012).