

## 그래핀을 이용한 다공성 구리 전극의 전기화학적 이산화탄소 환원 능력 향상

방승완<sup>1</sup> · 노호균<sup>1</sup> · 배효정<sup>2</sup> · 강성주<sup>1,†</sup> · 하준석<sup>1,2,†</sup>

<sup>1</sup>전남대학교 화학공학부, <sup>2</sup>전남대학교 광전자융합기술연구소

### Improvement of Electrochemical Reduction Characteristics of Carbon Dioxide at Porous Copper Electrode using Graphene

Seung Wan Bang<sup>1</sup>, Hokyun Rho<sup>1</sup>, Hyojung Bae<sup>2</sup>, Sung-Ju Kang<sup>1,†</sup>, and Jun-Seok Ha<sup>1,2,†</sup>

<sup>1</sup>Department of Advanced Chemicals & Engineering, Chonnam National University, 77 Yong-bong-ro, Buk-gu, Gwangju 61186, Korea

<sup>2</sup>Optoelectronics Convergence Research Center, Chonnam National University, 77 Yong-bong-ro, Buk-gu, Gwangju 61186, Korea

(Received December 14, 2018; Corrected December 21, 2018; Accepted December 24, 2018)

**초 록:** 본 연구는 구리의 이산화탄소 환원 촉매 특성을 향상시키기 위해 전극 촉매 물질인 다공성 구리에 그래핀을 적용하였다. Thermal Chemical Vapor Deposition(TCVD)법을 이용하여 직접적으로 그래핀이 혼합된 다공성 구리를 제조하였다. 0.1 M KHCO<sub>3</sub> 전해액을 사용하여, -1.0 V ~ -1.4 V의 인가전위로 전기화학 실험을 수행한 결과, 그래핀이 혼합된 다공성 구리 전극의 전류 밀도는 다공성 구리에 비해 1.8 배 이상 증가하였다. 생성물을 평가한 결과, 다공성 구리 전극에서 CO와 H<sub>2</sub>만 생성된 반면 그래핀이 포함된 다공성 구리의 생성물은 CO 뿐만이 아닌 CH<sub>4</sub>와 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>가 생성되었다. 이는 그래핀으로 인해 이산화탄소 흡착 시간이 길어짐으로써 반응 중 생성된 중간체들이 전극 표면에 머무르는 시간이 길어졌으며, 결과적으로 C2 화합물 생성 반응까지 연속적으로 진행될 수 있었다고 판단된다.

**Abstract:** We studied graphene synthesis to porous Cu to improve the characteristics of carbon dioxide reduction of cu. Cu powders were formed through Thermal Chemical Vapor Deposition(TCVD) to Porous Cu/Graphene structures synthesized with graphene. As a result of electrochemical experiments using a 0.1 M KHCO<sub>3</sub> electrolyte at an applied potential of -1.0 V to -1.4 V, the current density of Porous Cu/Graphene was 1.8 times higher than that of Porous Cu. As a result of evaluating the product, CO and H<sub>2</sub> were generated to Porous Cu electrode. On the other hand, the product of porous Cu/Graphene produced CO, CH<sub>4</sub> and C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. It is considered that the graphene causes longer carbon dioxide adsorption time, which means that the intermediates formed during the reaction remain on the electrode surface for a longer time. As a result, it can be concluded that the production reaction of the C2 compound could be continuously performed.

**Keywords:** Copper, Porous, Electrochemical, Carbon dioxide, Graphene

### 1. 서 론

화석연료에 의한 환경 오염과 에너지 수요에 대한 문제 해결은 현재 전 세계가 갖고 있는 과제이다. 특히, 대기 중의 이산화탄소 농도의 증가는 지구 온난화 및 기후 변화와 관련된 가장 심각한 환경 문제이다.<sup>1)</sup> 지구온난화 방지를 위한 이산화탄소 고정화 기술로는 주로 접촉수소화에 의한 탄화수소의 제조가 주로 연구, 검토되고 있으나 값비싼 수소의 확보가 큰 걸림돌로 작용하고 있다. 따라서 최근에는 지구 온난화 문제를 해결할 뿐만 아니라 동

시에 탄소 재활용 방법으로써 이산화탄소의 전기화학적 환원기술이 각광받고 있다.<sup>2)</sup>

이산화탄소 환원 방법 중 하나인 전기화학적 환원방법은 외부로부터 직접 전기를 공급받아 이산화탄소를 환원하는 방법이다. 전기화학적 방법이 반응온도가 낮기 때문에 기존의 이산화탄소 환원에 요구되는 고온, 고압의 조건보다 에너지 요구량이 적을 뿐 아니라 장치가 간단하다는 여러 장점을 지니고 있다.

이산화탄소 환원 장치는 물 산화 반응으로 산소를 생성해내는 양극과 이산화탄소를 환원하여 탄화수소물을

<sup>†</sup>Corresponding author

E-mail: [jsha@jnu.ac.kr](mailto:jsha@jnu.ac.kr), [sjkang@jnu.ac.kr](mailto:sjkang@jnu.ac.kr)

© 2018, The Korean Microelectronics and Packaging Society

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.

만들어내는 음극으로 구성되며, 반응물(물, 이산화탄소, 양성자)은 양극과 음극 사이의 이산화탄소 포화 수용액을 통해 제공된다. 또한, 생성물의 고차 현상과 역반응을 막기 위해 분리막이 사용된다. 음극에서 이산화탄소가 환원되어 생성되는 결과물은 대표적으로 일산화탄소(CO), 포름산(HCOOH), 메탄(CH<sub>4</sub>), 에탄올(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH), 에틸렌(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)이며 수소발생반응이 주요 경쟁반응으로 참여한다. 이 때, 전극에 사용되는 촉매는 생성물의 선택도를 결정할 뿐만 아니라 에너지효율을 향상시키는데 있어서 중요한 역할을 한다. 예를 들어, 금속 전극 중에서 Au, Ag, Zn 금속은 일산화탄소 발생 반응에 높은 선택도를 보여주는 반면, Sn, Pb, Bi 금속은 HCOOH 발생 반응을 촉진시킨다. 특히 구리 금속의 경우, 메탄, 에탄올, 에틸렌과 같은 고부가가치의 탄화수소물을 생성해내는 능력이 있어서 더 큰 주목을 받고 있다.<sup>3,4)</sup>

그러나 구리는 막대한 전압 비용과 경쟁 수소 발생 반응으로 인해 패러데이 효율이 낮다는 문제가 있다.<sup>5-9)</sup> 또한, 메탄보다 분자가 큰 생산물의 효율과 선택도는 실제 사용에 비해 너무 낮다는 문제점이 있다.<sup>7)</sup>

따라서 느린 환원반응 속도를 가속화하고 생성물 분포를 개선하려면 고성능 전기 촉매를 적용하는 것이 필수적이다. Au, Ag, Cu, Zn, Sn 및 Co와<sup>10-15)</sup> 같은 금속, SnO<sub>2</sub> 및 CuO와 같은 금속 산화물,<sup>16,17)</sup> MoS<sub>2</sub>와 같은 금속 칼코게 나이드,<sup>18)</sup> 헤테로 원자 - 도핑 된 탄소 (질소가 도핑 된 탄소 나노 튜브 및 탄소 나노 섬유)<sup>19-21)</sup> 및 분자 화합물 (금속 유기 화합물<sup>22)</sup>을 비롯하여 많은 물질이 이산화탄소 전기화학적 환원 특성을 향상시키는 것이 입증되었다.

그래핀은 우수한 전자 전도성, 우수한 광 투과율, 큰 비표면적 및 우수한 화학적 안정성과 같은 몇 가지 주목할 만한 특성을 보여준다.<sup>23)</sup> 특히 이산화탄소와의 흡착과 활성화가 증가하는 특성이 있으며,<sup>24)</sup> 이로 인해 구리 전극에 적용되었을 시 이산화탄소 환원반응을 향상시키는 효과를 기대할 수 있다.

본 연구는 구리의 이산화탄소 환원 특성을 향상시키기 위해 다공성 구조의 구리에 비교적 간단하고 저렴한 합성법인 CVD법을 사용하여<sup>25)</sup> 그래핀을 합성하였다.

## 2. 실험 방법

구리전극 제작을 위한 고순도 구리(99.5%) 파우더는 Sigma-Aldrich에서 구입하였다. Thermal Chemical Vapor Deposition(TCVD)에 75 μm 구리 파우더를 석영 보트에 담아 넣어 수소 분위기(10<sup>-4</sup> Torr)에서 furnace 온도를 60 분 동안 1000°C까지 올려준 후 30분 동안 열처리하였다. 이후, 수소 분위기하 상온에서 자연냉각 시켜 Porous Cu (PCu) 샘플을 완성하였다. 그래핀이 함유된 PCu 샘플을 제작하기 위해, 동일한 TCVD 방법으로 pCu 샘플 제작 후, 메탄가스를 탄소 공급원으로 사용하여 30분 동안 반응기 챔버에 공급하였다. 이후, 수소분위기하 상온에서

자연냉각 시켜 Porous Cu/Graphene (PCuG) 샘플을 완성하였다. 위 샘플을 전극으로 제작하기 위하여 1.2 × 1.2 × 0.8 cm<sup>3</sup> 크기로 cutting 하였으며, 샘플 뒷면에 인듐으로 테플론으로 피복된 구리와이어와 ohmic contact을 형성시켰다. 접합부분의 전해질 내의 dissolution을 피하기 위해 에폭시 수지로 감싸고 에폭시 수지를 24 시간 동안 건조하여 충분히 굳을 수 있도록 하였다.

전기화학적 실험을 위해 밀폐형 H형 셀을 제작하였다. 이 때 셀의 재질은 투명한 glass로 하였으며 셀의 용량은 한쪽 셀의 부피를 기준으로 100 mL(총 200 mL)이다. Cathode 셀과 Anode 셀 사이에 사용되는 membrane은 Dupont사에서 제작된 Nafion® PFSA membrane을 사용하였다.

Potentiostat (PARSTAT4000)을 이용하여 전기화학적 특성을 평가하였다. 3 전극법으로 cyclic voltammetry (scan rate: 0.02 Vs<sup>-1</sup>) 분석을 하였다. 기준전극은 Ag/AgCl/NaCl (sodium chloride saturated silver chloride electrode; SSSE, E<sup>o</sup><sub>AgCl/Ag</sub> = 0.212 V vs. SHE), 상대전극은 직경 0.5 mm Pt 와이어 그리고 전해질은 160 ml의 0.1 M KHCO<sub>3</sub>(pH=6.8)를 사용하였다. 전압은 Reversible hydrogen electrode (RHE) 기준으로 변환하였다. 전해질의 pH 전압 효과를 제거하기 위하여

$$\text{Potential (V vs. RHE)} = \text{Applied potential (V vs. SCE)} + 0.222 \text{ V} + 0.0592 \times \text{pH}$$

식을 이용하여 0.6 V 만큼 positive shift 하였다.

환원 전극부는 이산화탄소를 20 sccm 속도로 지속적으로 bubbling하였다. 또한 마그네틱 바를 이용하여 200 rpm으로 stirring 시켰다. 10 분 동안 이산화탄소 전기화학 반응 후, 발생한 기체 성분은 Gas chromatography(Micro GC Fusion)로 분석하였다.

제작한 샘플의 표면 및 기공 크기를 확인하기 위하여, JSM-5400 Series Scanning electron microscopy(SEM) 장비를 이용하였고, Raman Spectra는 NRS-5000 Series Raman Spectrometer로 그래핀의 존재 유무를 확인하였다.

## 3. 결과 및 고찰

기공의 크기 및 형태를 확인하기 위해 PCuG, PCu 샘플의 표면을 관찰하였다.

구리 표면은 내부와는 달리 구리원자의 결합기가 하나만 남게 되면서 녹는점이 1024°C 임에도 불구하고 표면의 녹는점은 내부보다 낮아지게 된다. 그 결과 구리파우더는 1000°C의 온도에서 그 표면만 녹아 주변의 다른 구리 파우더들과 결합하여 다공성 구조를 형성하게 된다. 관찰 결과, Fig. 1의 (a) PCu 샘플과 (b) PCuG 샘플 모두 약 150 μm 크기의 열린 기공을 가진 다공성 구조가 잘 형성되었음을 확인 할 수 있었다.

그래핀이 잘 합성 되었는지 확인하기 위해 PCu 샘플과

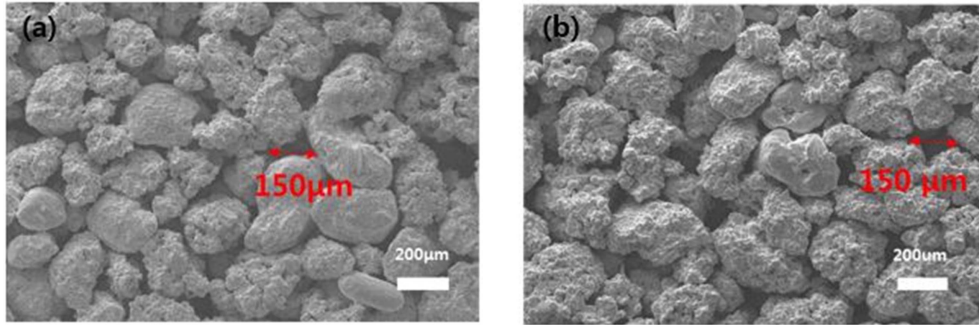


Fig. 1. (a) PCu과 (b) PCuG의 SEM morphology.

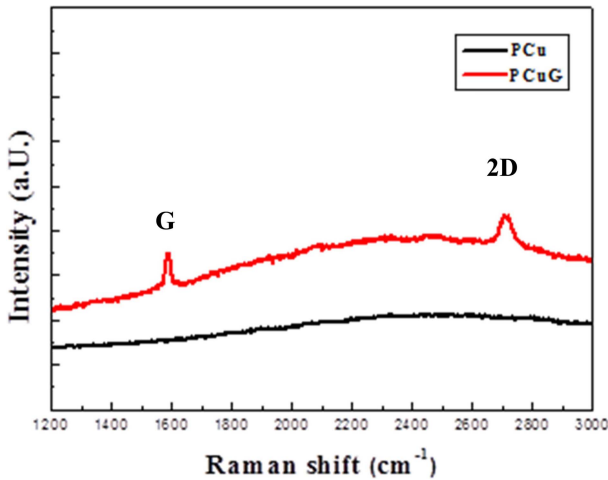


Fig. 2. 실온 조건에서 측정된 (a) PCu 샘플과 (b) PCuG 샘플의 Raman spectroscopy.

PCuG 샘플의 표면을 Raman spectroscopy 분석을 진행하였고, Fig. 2에 그 결과를 나타내었다.

PCuG 샘플의 그래프에서  $1580\text{ cm}^{-1}$ 의 위치에서 탄소 구조 고유 peak인 G-peak이 발견되었고, 그래핀의 육각 구조를 나타내는 2D-peak 또한  $2680\text{ cm}^{-1}$ 에서 관찰되었다. 그래핀에서 발견되는 육각 구조의 결함을 나타내는  $1340\text{ cm}^{-1}$  위치의 D-peak는 발견되지 않았다.<sup>26,27)</sup>

G-peak와 2D-peak의 Intensity 비율은 두께 정보를 보여준다. 보통 단일층의 그래핀의 경우 G-peak와 2D-peak의 intensity는 1:3의 비율로 관찰되며, 단일층에서 다중층으로 변화할수록 위 비율의 차이가 점차 줄어든다. PCuG 샘플의 경우, G-peak와 2D-peak의 intensity 비율이 1:3 보다 작은 것으로 보아 2~3 층의 그래핀이 합성된 것을 확인할 수 있었다.

실제로 전기화학적 환원 능력이 향상되었는지 확인하기 위하여 cyclic voltammetry 분석을 진행하였고, 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 0.1 M KHCO<sub>3</sub> 전해질 내에서 0.6 V ~ -1.4 V의 인가전압 하에서 3 전극법으로 측정하였다. 인가전압 -1.4 V에서 전류밀도는 PCu 샘플의 경우 -70 mA/cm<sup>2</sup>를 보이고, PCuG 샘플은 -130 mA/cm<sup>2</sup>로 1.8

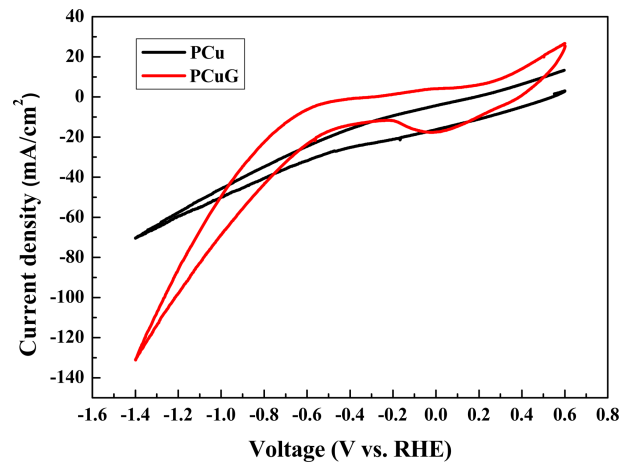


Fig. 3. PCu 샘플과 PCuG 샘플의 Cyclic voltammetry(V vs. RHE). Scan rate 0.02 Vs<sup>-1</sup>.

배 이상 증가한 것을 확인할 수 있었다. 이는 그래핀을 통하여 전기적 특성이 향상됨으로써 이산화탄소 환원반응을 향상시켰다고 생각된다.

발생량을 확인하기 위해 PCu, PCuG 전극에서 발생한 기체들을 Gas chromatography를 통하여 분석하여 Fig. 4에 나타내었다. -1.0 V ~ -1.4 V vs. RHE의 전압범위에서 0.1 V 간격으로 10 분 동안 이산화탄소 환원 반응을 진행하였다. 경쟁반응인 수소 가스를 제외한 생성 가스를 분석한 결과, PCu 전극에서는 -1.3 V, -1.4 V 전압에서 오직 CO만이 생성되었다(Fig. 4(a)). 반면, PCuG 전극은 -1.2 V 전압에서 CO를 생성 하였으며 -1.3 V, -1.4 V 전압에서 부터 각각 CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>도 생성되었다(Fig. 4(b)).

-1.4 V 전압에서의 이산화탄소 환원에 따른 생성물을 Table 1에 나타내었다. PCu 전극에서는 CO가  $2.24 \times 10^8\text{ }\mu\text{mol/m}^3$  발생하였다. 그래핀이 첨가된 PCuG 샘플에서 CO 발생량은  $4.12 \times 10^8\text{ }\mu\text{mol/m}^3$ 로 PCu 전극에 비해 약 1.8 배 상승하였다. 또한 PCuG 전극에서는 CH<sub>4</sub>  $2.73 \times 10^8\text{ }\mu\text{mol/m}^3$ 과 소량의 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>  $0.43 \times 10^8\text{ }\mu\text{mol/m}^3$ 이 발생하였다. 이는 그래핀으로 인해 이산화탄소 흡착 시간이 길어짐으로<sup>23)</sup> 인해 반응 중 생성된 중간체들이 전극 표면에 머무르는 시간이 길어졌으며, 결과적으로 C2 화합물 생성 반

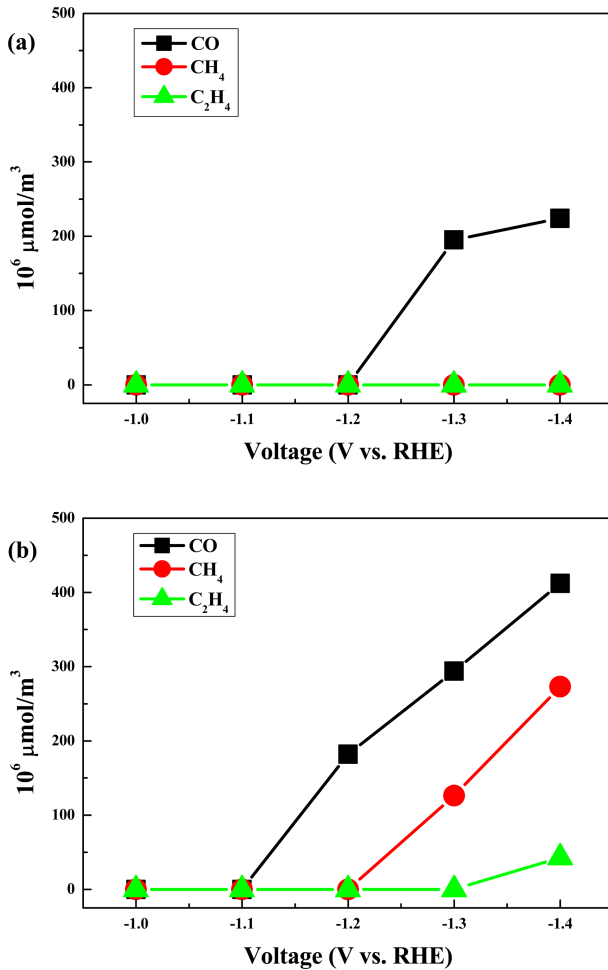


Fig. 4. (a) PCu와 (b) PCuG의  $-1.0\text{ V} \sim -1.4\text{ V}$  전압에 따른 전기 화학적 이산화탄소 환원 기체 생성물 발생량( $\mu\text{mol}/\text{m}^3$ ).

Table 1. PCu 샘플과 PCuG 샘플의 전기화학적 이산화탄소 환원 기체 생성물 발생량. (인가전압  $-1.4\text{ V}$  vs. RHE).

Sample	생성물 발생량 ( $10^6 \mu\text{mol}/\text{m}^3$ )		
	CO	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>
PCu	224	0	0
PCuG	412	273	43

응까지 연속적으로 진행될 수 있었다고 판단된다.<sup>4)</sup>

#### 4. 결 론

본 연구는 구리의 이산화탄소 환원 촉매 특성을 향상시키기 위해 다공성 구조의 구리에 그래핀을 적용하였다.  $75\ \mu\text{m}$ 의 구리 파우더를 TCVD법을 통하여 PCu 구조를 형성하고, 그래핀을 합성하여 PCuG 구조를 만들었다.

$-1.0\text{ V} \sim -1.4\text{ V}$ 의 인가전위로 전기화학 실험을 수행한 결과, 그래핀이 혼합된 다공성 구리 전극의 전류 밀도는 다공성 구리에 비해 1.8 배 이상 증가하였다. 이는 그래핀이 다공성구리의 전기적 특성을 향상시킴으로써 이산

화탄소 환원 반응을 촉진시켰기 때문이라고 판단된다. 뿐만 아니라 PCuG 전극의 생성물을 평가한 결과, PCu 전극에서 생성되지 않았던 CH<sub>4</sub>와 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>가 생성되었다. 위 결과는 앞으로 그래핀을 이산화탄소 환원 전극에 이용함으로써 고부가가치 C2 화합물을 생성할 수 있는 가능성을 보여주는 결과라고 생각된다.

#### References

1. P. H. Abelson, "Energy and Climate", *Science*, 197, 941 (1977).
2. G. A. Olah, G. K. S. Prakash, and A. Goepfert, "Anthropogenic chemical carbon cycle for a sustainable future", *J. Am. Chem. Soc.*, 133, 12881 (2011).
3. Z. W. Seh, J. Kibsgaard, C. F. Dickens, I. Chorkendorff, J. K. Nørskov, and T. F. Jaramillo, "Combining theory and experiment in electrocatalysis: Insights into materials design", *Science*, 355, eaad4998 (2017).
4. K. J. P. Schouten, Y. Kwon, C. J. M. van der Ham, Z. Qin, and M. T. M. Koper, "A new mechanism for the selectivity to C1 and C2 species in the electrochemical reduction of carbon dioxide on copper electrode", *Chem. Lett. Sci.*, 2, 1902 (2011).
5. Y. Hori, K. Kikuchi, A. Murata, and S. Suzuki, "Production of Methane and Ethylene in Electrochemical Reduction of Carbon-Dioxide at Copper Electrode in Aqueous Hydrogen-carbonate Solution", *Chem. Lett.*, 15, 897 (1986).
6. Y. Hori, A. Murata, R. Takahashi, and S. Suzuki, "Electroreduction of CO to CH<sub>4</sub> and C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> at a Copper Electrode in Aqueous Solutions at Ambient Temperature and Pressure", *J. Am. Chem. Soc.*, 109, 5022 (1987).
7. Y. Hori, A. Murata, and R. Takahashi, "Formation of Hydrocarbons in the Electrochemical Reduction of Carbon-Dioxide at a Copper Electrode in Aqueous-Solution", *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 85, 2309 (1989).
8. Y. Hori, R. Takahashi, Y. Yoshinami, and A. Murata, "Electrochemical Reduction of CO at a Copper Electrode", *J. Phys. Chem. B.*, 101, 7075 (1997).
9. J. J. Kim, D. P. Summers, and K. W. Frese Jr., "Reduction of CO<sub>2</sub> and CO to Methane on Cu Foil Electrodes", *J. Electroanal. Chem.*, 245(1-2), 223 (1988).
10. S. I. Cho, J. Yu, S. K. Kang, and D. Y. Shin, "The Oxidation study of Pure Tin via Electrochemical Reduction Analysis", *J. Microelectron. Packag. Soc.*, 11(3), 55 (2004).
11. Q. Lu, J. Rosen, and F. Jiao, "Nanostructured metallic electrocatalysts for carbon dioxide reduction", *ChemCatChem*, 7(1), 38 (2015).
12. S. Gao, Y. Lin, X. Jiao, Y. Sun, Q. Luo, W. Zhang, D. Li, J. Yang, and Y. Xie, "Partially oxidized atomic cobalt layers for carbon dioxide electroreduction to liquid fuel", *Nature*, 529, 68 (2016).
13. Q. Lu, J. Rosen, Y. Zhou, G. S. Hutchings, Y. C. Kimmel, J. G. Chen, and F. Jiao, "A selective and efficient electrocatalyst for carbon dioxide reduction", *Nat. Commun.*, 5, 3242 (2014).
14. Y. Hori, "A selective and efficient electrocatalyst for carbon dioxide reduction", *Mod. Asp. Electrochem.*, 42, 89 (2008).
15. Y. H. Chen, and M. W. Kanan, "Tin Oxide Dependence of the CO<sub>2</sub> Reduction Efficiency on Tin Electrodes and Enhanced Activity for Tin/Tin Oxide Thin-Film Catalysts", *J. Am.*

- Chem. Soc., 134, 1986 (2012).
16. D. Ren, Y. Deng, A. D. Handoko, C. S. Chen, S. Malkhandi, and B. S. Yeo, "Selective Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide to Ethylene and Ethanol on Copper(I) Oxide Catalysts", *ACS Catal.*, 5, 2814 (2015).
  17. M. Asadi, B. Kumar, A. Behranginia, B. A. Rosen, A. Baskin, N. Reppin, D. Pisasale, P. Phillips, W. Zhu, R. Haasch, R. F. Klie, P. Král, J. Abiade, and A. Salehi-Khojin, "Robust carbon dioxide reduction on molybdenum disulphide edges", *Nat. Commun.*, 5, 4470 (2014).
  18. J. Wu, R. M. Yadav, M. Liu, P. P. Sharma, C. S. Tiwary, L. Ma, X. Zou, X.-D. Zhou, B. I. Yakobson, J. Lou, and P. M. Ajayan, "Achieving Highly Efficient, Selective, and Stable CO<sub>2</sub> Reduction on Nitrogen-Doped Carbon Nanotubes", *ACS Nano*, 9, 5364 (2015).
  19. B. Kumar, M. Asadi, D. Pisasale, S. Sinha-Ray, B. A. Rosen, R. Haasch, J. Abiade, A. L. Yarin, and A. Salehi-Khojin, "Renewable and metal-free carbon nanofibre catalysts for carbon dioxide reduction", *Nat. Commun.*, 4, 2819 (2013).
  20. S. Zhang, P. Kang, S. Ubnoske, M. K. Brennaman, N. Song, R. L. House, J. T. Glass, and T. J. Meyer, "Polyethylenimine-Enhanced Electrocatalytic Reduction of CO<sub>2</sub> to Formate at Nitrogen-Doped Carbon Nanomaterials", *J. Am. Chem. Soc.*, 136, 7845 (2014).
  21. J. Qiao, Y. Liu, F. Hong, and J. Zhang, "A review of catalysts for the electroreduction of carbon dioxide to produce low-carbon fuels", *Chem. Soc. Rev.*, 43(2), 631 (2014).
  22. S. Deng, and V. Berry, "Wrinkled, rippled and crumpled graphene: an overview of formation mechanism, electronic properties, and applications", *Materials Today*, 19, 197 (2016).
  23. Y. Tang, X. Hu, and C. Liu, "Perfect inhibition of CdS photocorrosion by graphene sheltering engineering on TiO<sub>2</sub> nanotube array for highly stable photocatalytic activity", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 16, 25321 (2014).
  24. S. Bae, H. Kim, Y. Lee, X. Xu, J.-S. Park, Y. Zheng, J. Balakrishnan, T. Lei, H. R. Kim, Y. I. Song, Y.-J. Kim, K. S. Kim, B. Özyilmaz, J.-H. Ahn, B. H. Hong, and S. Iijima, "Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes", *Nat. Nanotech.*, 5, 574 (2010).
  25. M. S. Dresselhaus, A. Jorio, M. Hofmann, G. Dresselhaus, and R. Saito, "Perspectives on carbon nanotubes and graphene Raman spectroscopy", *Nano. Lett.*, 10(3), 751 (2010).
  26. A. C. Ferrari, J. C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K. S. Novoselov, S. Roth, and A. K. Geim, "Raman spectrum of graphene and graphene layers", *Phys. Rev. Lett.*, 97(18), 187401 (2006).