

Yüksek iletkenliğe sahip farklı üç boyutlu grafen hidrojenlerin hazırlanması

Preparation of high conductive different sizes of three dimensional graphene hydrogels

Ersan Harputlu^{1,*} 

¹Tarsus Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Mühendislik Temel Bilimleri Bölümü, 33400 Tarsus/Mersin Türkiye

Özet

Grafen tabakalarının üretim yöntemlerine bakıldığında hem kalite ve yüksek yüzey alanına sahip grafenin sentezlenmesi açısından Kimyasal Buhar Depolama (Chemical Vapor Deposition, CVD) tekniği en sık kullanılan yöntemlerin başında gelmektedir. Öte yandan, kimyasal yöntemler kullanılarak elde edilebilen grafen tabakalar büyük ölçeklerde ve düşük maliyetle hazırlanabilmektedir. Dolayısıyla grafit tabakalardan üç boyutlu grafen hidrojel yapılarını kimyasal olarak üretmek için tercih edilen ve günümüzde de hala oldukça yaygın bir şekilde kullanılan başlıca yöntem Hummer's metodu ile elde edilen grafen oksit (GO) katmanların hidrotermal içerisinde grafen-hidrojelere (GH-H) dönüştürülmesidir. Çalışmanın amacı, farklı üç boyutlu grafen hidrojel yapılarının hidrotermal yöntemle hazırlanması ve boyutsal özelliklerinin incelenmesini içermektedir. Elde edilen ürünlerin uygulanan yöntem aşamalarına göre karakterizasyonları Ultraviyole ve görünür ışık absorpsiyon spektroskopisi (UV-Vis), Atomik Kuvvet Mikroskopu (AFM), X-Işını Kırınım (XRD) yöntemi, Alan Yayımlı-Taramalı Elektron Mikroskopu (FE-SEM) ve Raman analizi kullanılarak yapılmıştır.

Anahtar kelimeler: Grafit, Grafen oksit, Grafen hidrojel

Abstract

The production of graphene layers, both quality and high production cost, is obtained from Chemical Vapor Deposition (CVD) technique. On the other hand, graphene layers can be prepared using wet chemical methods on a large scale and at low cost. Therefore, the main method preferred for the chemical production of three-dimensional graphene hydrogel structures from graphite plates and still widely used today is the conversion of graphene oxide (GO) layers obtained by the Hummer's method to graphene hydrogel (GH-H) in hydrothermal. The aim of the study includes preparation of different three dimensional graphene hydrogel structures by hydrothermal method. Characterization of the products was made with the applied method steps, respectively; Ultraviolet and visible light absorption spectroscopy (UV-Vis), Atomic Force Microscope (AFM), X-Ray Diffraction (XRD), Field Emission-Scanning Electron Microscope (FE-SEM) and Raman analysis.

Keywords: Graphite, Graphene oxide, Graphene hydrogel

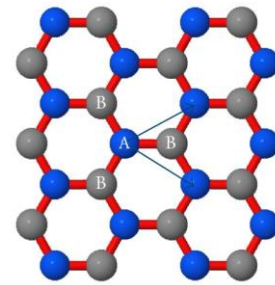
1 Giriş

Son yıllarda, çeşitli karbon nano-yapılı malzemeler farklı alanlardaki araştırmacılar arasında oldukça yoğun bir ilgi görmüştür. Grafen iki boyutlu (2B), tek katmanlı malzemeyi temsil eden bir malzeme olarak; yüksek termal iletkenlik, geçirgenlik ve elektriksel iletkenlik nedeniyle sensörler, kataliz ve çevre alanlarındaki uygulamalar için bilim dünyasının dikkatini çekmiştir. Kendiliğinden bir araya (self-assembly) gelen grafen ve onun fonksiyonelleştirilmiş türevleri olan 2B grafen filmleri ve üç boyutlu (3B) grafen/polimer kompozitler gibi benzersiz yapıları nedeniyle fonksiyonel karbon bazlı malzemeler için olağanüstü yapı taşları olarak kullanılmaktadır [1-4].

Kimyasal modifikasyonlar veya kovalent olmayan fonksiyoneleştirmelerle çeşitli grafen bazlı kompozit malzemelerin üretimini; π - π^* bant yapısının grafen tabakaları arasındaki güçlü etkileşimi sayesinde onların hidrofobik olmasını ve bir araya getirmesini kolay hale getirmektedir [4].

Grafen, altıgen bir kafes içine yerleştirilmiş tek bir karbon atomu katmanından oluşan bir allotroptur. Değerlik ve iletim bantları (sıfır bant aralığı malzemesi) arasında küçük bir örtüşme yapmasından dolayı bir semi-metal olarak da adlandırılır [5, 6]. Grafen, kristal yapısı sayesinde dikkat çekici bir bant yapısına sahiptir. İki boyutlu bir düzlemde altıgen bir kafes oluşturan karbon atomlarının her biri, bir σ

bağını paylaştığı üç komşusundan yaklaşık $a=1.42 \text{ \AA}$ 'luk bir mesafededir. Dördüncü bağ z yönünde (düzlem dışı) yönlendirilmiş bir π bağıdır. Her atom bu π bağlarından birine sahiptir ve daha sonra π bant ve π^* bantları olarak adlandırılan yapıyı oluşturmak üzere birlikte hibritlenirler. Bu bantlar, grafenin kendine özgü elektronik özelliklerinin çoğundan sorumludur [6]. Şekil 1'de gösterildiği gibi grafenin altıgen kafesi, iki araya eklenmiş üçgen kafes gibi görülmektedir [7].

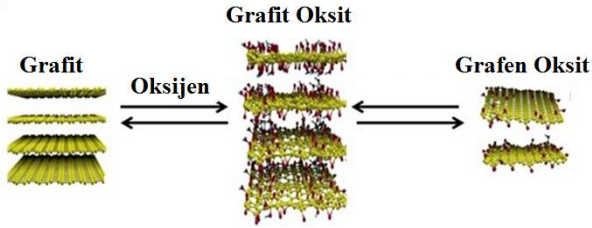


Şekil 1. Grafenin üçgen alt parçalarının şematik gösterimi. (A) Bir alt düzlemdeki her bir atomu, (B) alt düzlemdeki en az 3 komşu atomu nitelemektedir [8]

Bir atom kalınlığında grafit tabakası olan grafenin, düşük kütle yoğunluğu, mükemmel elektrik iletkenliği ve yüksek

* Sorumlu yazar / Corresponding author, e-posta / e-mail: ersanharputlu@tarsus.edu.tr (E. Harputlu)
Geliş / Recieved: 26.05.2020 Kabul / Accepted: 10.09.2020 Yayımlanma / Published: 15.01.2021
doi: 10.28948/ngumuh.742883

spesifik yüzey alanı ($\sim 2630 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) nedeniyle yüksek performanslı enerji depolama cihazlarının üretilmesinde umut verici malzeme olduğu yapılan araştırmalarda görülmektedir [9-14].



Şekil 2. Grafen oksit tabakaların üretimini gösteren şematik yapı [17]

Üç (3) boyutlu Grafen hidrojelini üretiminde ilk etapta Hummers metodu kullanılarak doğal grafit'in, kuvvetli oksitleyiciler olan bir sülfürik asit, sodyum nitrat ve potasyum permanganat karışımı ile işlenmesiyle grafit oksit tabakaları hazırlanır. Grafen oksit tabakalar ultrasonik banyoda bir süre bekletildikten sonra elde edilen yeni ürün hemen hemen tek katmanlı grafen oksit (GO) tabakalar haline gelmiş olur (Şekil 2) [15, 16].

GO katmanların sulu dispersiyonlarının hidrotermal içerisinde indirgenmesi ile GH-H meydana gelmektedir. Üç boyutlu GH-H ve indirgenmiş GO ince filmleri, elektronik ve biyolojik uygulamalara yönelik araştırmalarda yüksek performans göstermektedir [4, 5]. Dolayısıyla bilimsel anlamda uygulamaya yönelik yapılacak çalışmalarda kullanılacak istenilen ölçülerde 3 boyutlu GH-H yapılarının hazırlanması için mevcut bu çalışmada, hidrotermal yöntem kullanılarak farklı üç boyutlu GH-H yapılarının elde edilmesini içermektedir.

2 Bulgular ve tartışma

2.1 Kullanılan kimyasallar

GH-H yapılarının oluşturulmasında kullanılan kimyasallar, Grafit tozu ($<45 \mu\text{m}$, $\geq 99.99\%$), Sülfürik asit (H_2SO_4), potasyum permanganat (KMnO_4), hidrojen

perovskit (H_2O_2), nitrik asit (HNO_3) ve hidroklorik asit (HCl) ve askorbik asit Sigma Aldrich'ten firmasından temin edilmiştir.

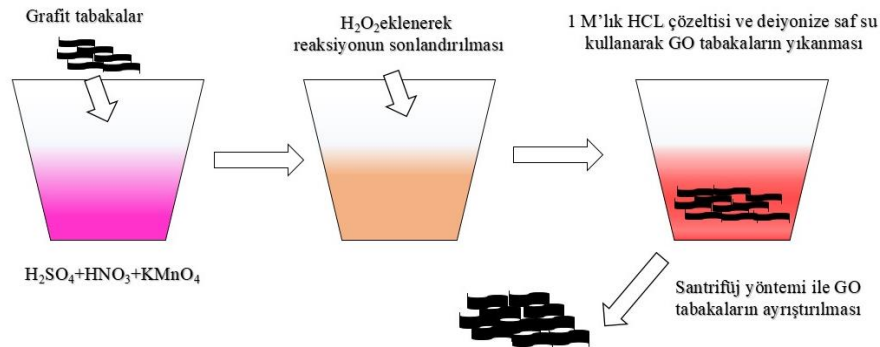
2.2 Grafen oksit tabakaların elde edilmesi

Grafit tozu (3 g) ile 230 ml H_2SO_4 (%95.5-96.5) çözeltisi 200 rpm de bir balon şişede 24 saat karıştırıldı. Daha sonra karışıma, 76 ml HNO_3 (%70) eklenerek oda sıcaklığında tutulmuş olup 24 saat karışmaya bırakıldı. 150 ml deiyonize su daha sonra yavaşça karışıma eklenerek 60 dk boyunca 400 rpm karışmaya devam edildi ve elde edilen ürün ortalama üç kez saf su kullanılarak yıkanarak 7000 rpm de santrifüj edildi.

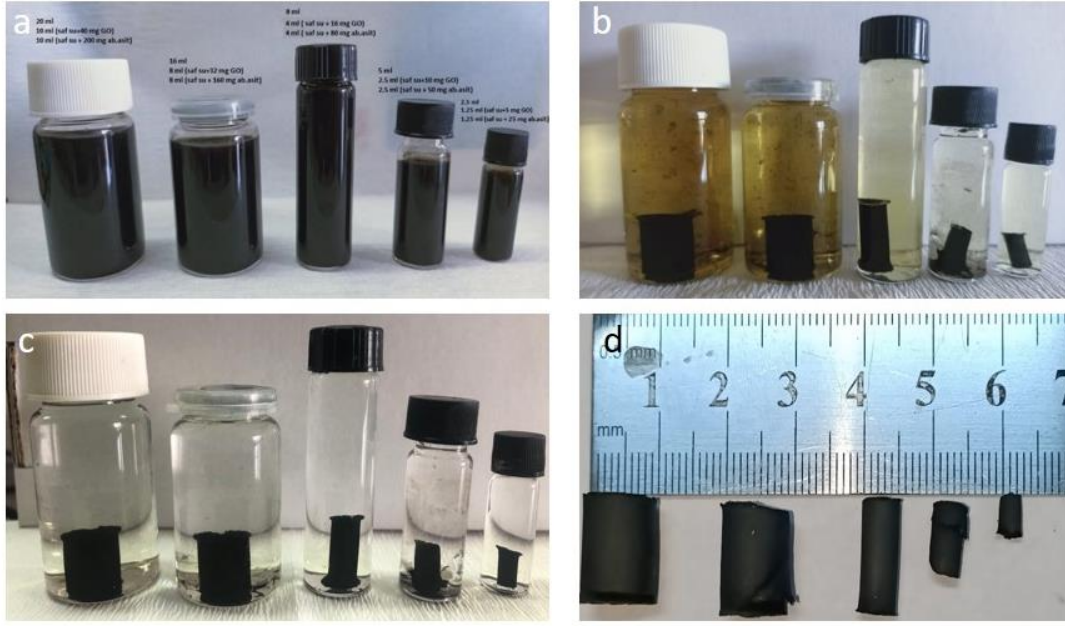
Her bir yıkamada grafit tozunun sulu dispersiyonlarının pH değerlerine bakılmış olup, çözelti ortamının pH değeri 6 olana kadar yıkama işlemi devam etmiştir. Çözelti ortamından uzaklaştırılan katı malzeme 60°C 'de 24 saat süreyle kurumaya bırakıldı. Tamamen yüksek miktarda oksitlenmiş grafit elde etmek dahası grafit tabakalarının yüzey genişliklerine herhangi bir zarar vermeden başlangıç yanal boyutlarını korumasını sağlamak ve elde edilecek neredeyse tek katman GO miktarının artışı sağlamak amacıyla grafit tabakaları 1050°C 'de 15 saniye boyunca ısıtılma maruz bırakıldı. Böylelikle tabaka kalınlıkları $\approx 5-100 \text{ nm}$ aralığında olan genişletilmiş grafit elde edildi [18]. 1 g genişletilmiş grafit ve 200 mL sülfürik asit 24 saat boyunca oda sıcaklığında karışmaya bırakıldı ve sonrasında, karışıma 10 g KMnO_4 ilave edildi. Karışım bir buz banyosuna aktarılarak içerisinde ilk etapta 200 mL deiyonize su sonra 50 mL H_2O_2 yavaş yavaş karışıma eklendi ve süspansiyonun açık kahverenginde bir renk olana kadar karıştırılmaya bırakıldı. 30 dakika daha karıştırıldıktan sonra GO parçacıkları saf su ve HCl çözeltisi (9: 1 su: hacimce HCl) ile yıkandı. Son olarak GO tabakaları santrifüj yöntemi ile çözelti ortamından uzaklaştırdı ve vakum ortamında kurumaya bırakıldı [19].

2.3 Grafen Hidrojel Üretimi

Hummer's metot ile elde edilen GO sulu dispersiyonlarına askorbik asit eklenerek çelik hidrotermal kaplar içerisinde 90°C 'de 12 saat süre ile indirgenmesi sonucunda ortaya çıkan yeni ürün grafen hidrojel (GH-H) formunu kazanmıştır. Yapılan işlemler aşağıdaki sıralama doğrultusunda gerçekleştirilmiştir;



Şekil 3. GO tabakalının sentezi için kullanılan Hummer's metot'un şematik gösterimi



Şekil 4. (a) Hidrotermal öncesinde farklı miktarlarla hazırlanan GO çözeltilerinin görünümü, (b) hidrotermal sonrası grafen hidrojellerin ilk görüntüsü, (c) Grafen hidrojellerin oksit çözelti ortamından uzaklaştırılmış durumu, (d) grafen hidrojellerin çözelti ortamından alınarak kurutulmuş halleri

• Mili litre başına 2 mg kullanılan GO ile homojen sulu dispersiyonu (20 ml, 16 ml, 8 ml, 5 ml, 2.5 ml) hazırlandı, daha sonra her bir GO sulu dispersiyonları içerisine askorbik asit (20 ml için 200 mg, 16 ml için 160 mg, 8 ml için 80 mg, 5 ml için 50 mg, 2.5 ml için 25 mg) eklendi (100 ml'lik bir teflon kaplı paslanmaz çelik hidrotermal otoklav reaktör içerisinde konarak 12 saat boyunca 90° C'lik ısıya maruz bırakıldı,

• Farklı boyutlarda GH-H üretilmesi için, GO sulu dispersiyonları farklı boyutlarda cam şişelerde hazırlandı ve uygun ebatlardaki teflon kaplara konuldu (Şekil 4a).

Böylece elde edilen üç boyutlu GH-H'lerin fiziksel boyutlarındaki değişim Şekil 4b'deki gibi rahatlıkla görülmektedir. Her bir GH-H boyutları buldukları kaplar ile uyumlu bir şekilde oluştuğu gözlemlendi. GH-H yapıları daha sonra defalarca saf su ile tekrar tekrar yıkanarak buldukları oksitli çözeltiden uzaklaştırılmaları sağlandı (Şekil 4c). Grafen hidrojellerin yıkanma işlemi sonrasında, yapılar liyofilizasyon veya dondurarak kurutma olarak adlandırılan sistemde bir gece bekletilerek buldukları sulu ortamdan uzaklaştırılmış ve kuru olarak elde edilmiştir. Boyutlarındaki yapısal değişim, çap olarak 2 mm den 9 mm ye kadar değişirken, boyları ise 4 mm den 13 mm kadar değişim göstermiştir (Şekil 4d)

3 Bulgular ve Tartışma

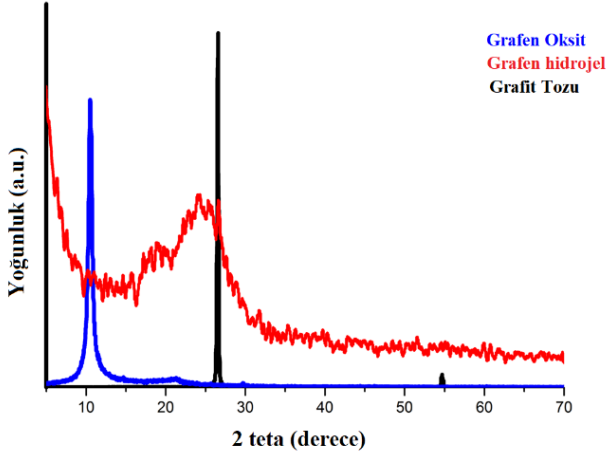
3.1 Grafit, GO ve GH-H üzerinde yapılan karakterizasyonlar

GO (Grafen Oksit), indirgenmiş grafen oksit hidrojel (GH-H) ve grafit tozunun kristalografik karakterizasyonu ile ara tabaka mesafesi X-Işını Kırınım yöntemi (XRD, Rigaku)

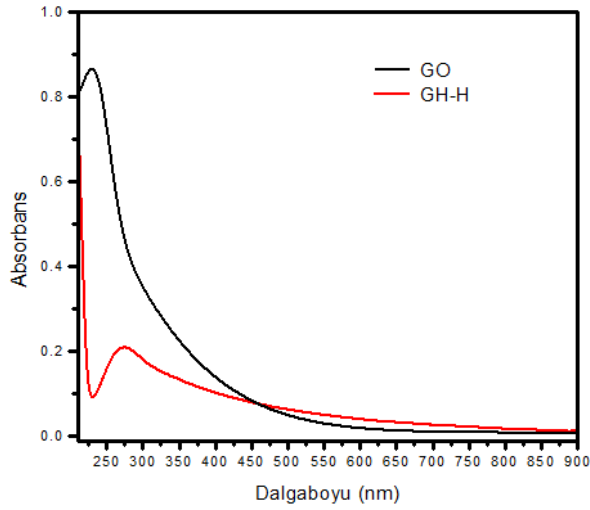
kullanılarak belirlenmiştir (Rigaku, $\text{CuK}\alpha \lambda = 1.5418 \text{ \AA}$). GO, rGO-H ve grafit tozunun XRD spektrumu Şekil 8'de gösterildiği gibi elde edildi. Grafit'in XRD spektrumuna bakıldığında, literatür verileri ile uyumlu olan d mesafesinin 3.34 Å aralığına karşılık gelen $2\theta = 26.60$ derece keskin bir tepe noktasının olduğu (002) rahatlıkla görülmektedir (JCPDS 75-2078, 3.347).

GO'nun XRD spektrumuna bakıldığında 2θ ya karşılık gelen açının 10.52 derecelere kadar kaydığı, bunun sebebinin ise grafen katmanlar arasında oksijen içeren fonksiyonel grupların oluşması ile d mesafesinin ($d = 8.5 \text{ \AA}$) artışı ile açıklanmaktadır. GO'nun indirgenmesi ile elde edilen GH-H'nin XRD spektrumuna bakıldığında, 2θ ya karşılık gelen açının 24.52 derecelere olduğu tespit edilmiş olup, GH-H tabakalardaki mesafenin tekrar 3.60 Å'na kadar azaldığı görülmüştür. Böylelikle, grafen oksit katmanlar arasında oksijen içeren fonksiyonel grupların indirgenmesinin başarıyla gerçekleştiği tespit edildi. GO'nun absorpsiyon piki 229 nm'deki gibi karakteristik bir tepe noktası olarak saptanırken ($\pi-\pi^*$ aromatik C=C bağlarının geçişi), GO'nun hidrotermalde askorbik asit ile 90 °C'de 12 saat süreyle indirgendikten sonra GH-H'nin absorpsiyon piki, GO tabaklarından oksijenli fonksiyonel gruplarının çıkarılması ve konjuge yapının restorasyonu nedeniyle 229 nm tepe noktasının 274 nm'ye kırmızı kaydığını göstermiştir [19].

GO'nun askorbik asit tarafından GH-H'ye başarıyla indirgendiği sonucuna varılır. Grafit, GO ve GH-H üzerinde yapılan diğer bir analiz, Raman Spektroskopisi (WITec alpha300 Series High-Resolution Optical and Scanning Probe Microscopy Systems) kullanılarak yapıldı. Bu teknik sayesinde malzemelerin kristal yapısındaki bozukluk ve kusurları incelemek için yararlı olduğundan, genellikle grafit ve türevlerini karakterize etmek için kullanılır.



Şekil 5. GO (Grafen Oksit), indirgenmiş grafen oksit hidrojel (GH-H) ve grafit tozuna ait XRD spektrumları.



Şekil 6. GO, GH-H ait UV-Vis absorpsiyon spektrumları.

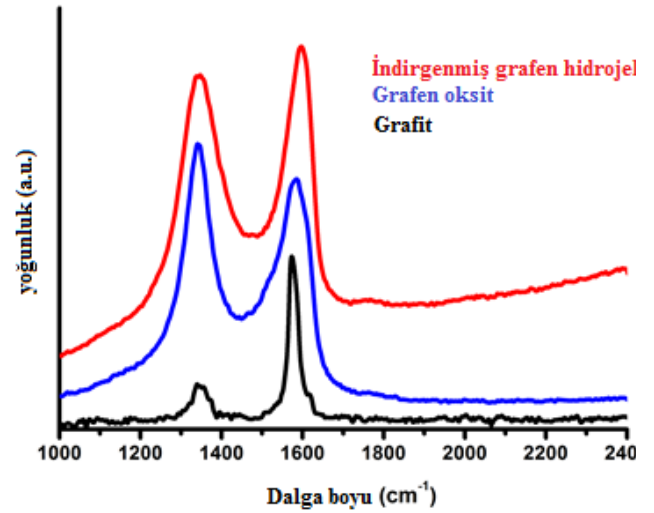
Kristal yapıdaki kusurlar, indüklenen D bandı ve G bandı arasındaki şiddet oranı ile belirlenir (ID/IG). GO, GH-H ve grafit tozunun Raman spektrumları Şekil 10'da gösterilmektedir. Grafit, GO ve GH-H için G bandı sırasıyla 1571 cm^{-1} , 1590 cm^{-1} ve 1595 cm^{-1} 'de iken D bandı; 1339 cm^{-1} , 1345 cm^{-1} ve 1350 cm^{-1} 'de tespit edildi (Şekil 7). G bandı tüm sp^2 karbon formları için ortaktır ve C-C bağ gerilmesinden kaynaklanır. Bu bant ilk sıra Raman saçılmasından oluşur.

GO'daki G bandı, grafitin oksijenlenmesi nedeniyle sp^3 karbon atomlarının oluşmasıyla sonuçlanan daha yüksek bir dalga boyuna kaymaktadır [20, 21]. GO'daki D bandı, sp^2 alanlarının boyutundaki azalma nedeniyle oksidasyon sırasında kusurlar ve boşluklar nedeniyle genişler. ID/IG oranının 0.81'den (Grafit) yaklaşık olarak 1.01'e (GO) yükselmesi, oksijen içeren fonksiyonel grupların grafit tabakaları arasında oluşması sağlanmıştı. GH-H durumunda,

artan sp^2 karbon atomu sayısı nedeniyle G bandı daha düşük bir dalga boyuna kaymasına neden olur. İndirgeme sırasında, D bandının yoğunluğu azalır, ancak grafitte olduğu kadar azalmaz.

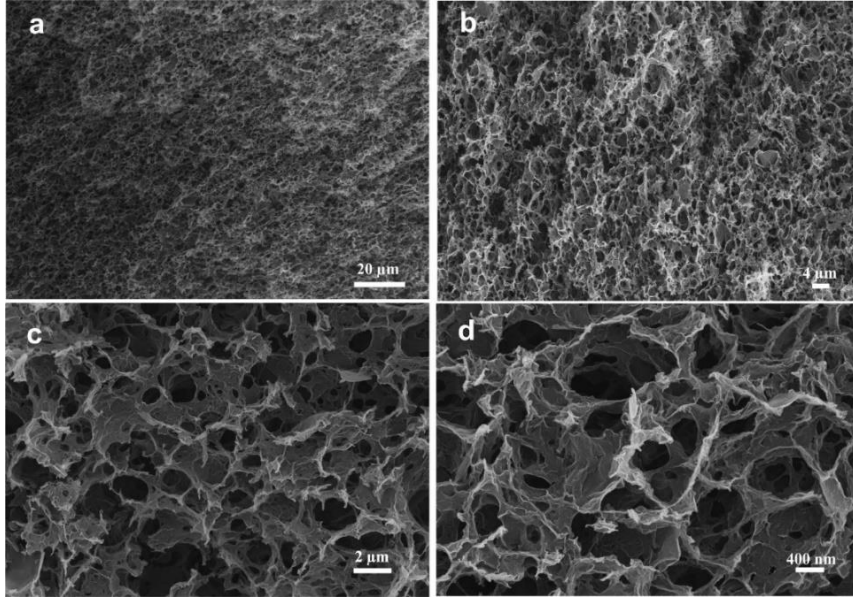
İndirgeme işleminden sonra oksijen içeren fonksiyonel grupların grafit yüzeyinde ayrılması ile ID/IG oranı yaklaşık olarak 0.87 (GH-H) oranına geri azaldığı tespit edildi.

Hidrotermal içerisinde GO'nun indirgeme sırasında GO levhaların konjuge yapısı, 3D grafen ağının güçlü çapraz bağlarını oluşturan π istifleme etkileşimleri yoluyla esnek grafen levhaların kısmen örtüşmesine veya birleşmesine neden olabilmektedir. Gözenek yapısı, grafen tabakalarının fiziksel çapraz bağlanması ile oluşturulmuştur. GH-H yapısındaki gözenek yapılarının görüntülenmesi Alan Yayımlı-Taramalı Elektron Mikroskobu (FE-SEM, Field Emission-Scanning Electron Microscopy, Zeiss Supra 55) kullanılarak ortaya çıkartıldı. GH-H deki gözenek boyutlarının SEM görüntülerinden de anlaşılacağı üzere 500 nm den 6 mikrona kadar değişiklik göstermektedir.

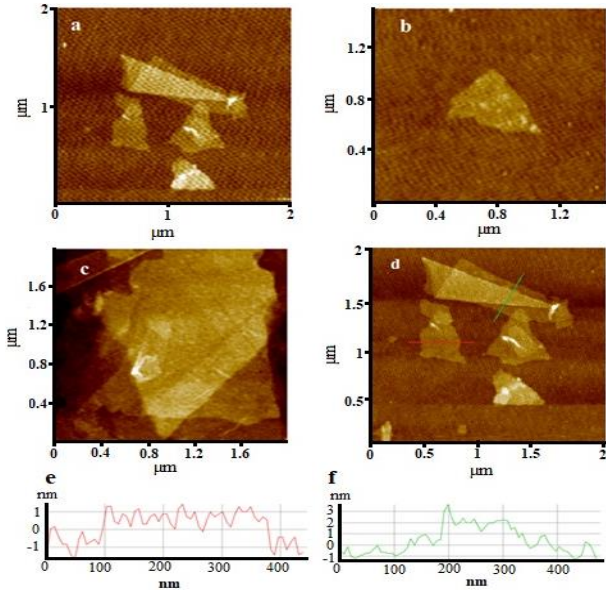


Şekil 7. GO, GH-H ve Grafit tozunun RAMAN spektrumları.

Çalışma sırasında elde edilen beş (5) farklı GH-H'in SEM görüntüleri incelendiğinde GH-H içerisindeki gözenek boyutları Şekil 8'deki gözenek boyutları ile benzer olduğu tespit edilmiştir. Tek katmanlı grafen oksit yapıların yüzey morfolojisi Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM, Park Systems XE 100E) kullanılarak tespit edildi. AFM görüntüsünün yükseklik profilinden ölçülen kalınlık, Şekil 12d, literatürde rapor edilen verilerle birebir benzerlik içermektedir. Tek katmanlı GO oluşumunu gösteren tabakanın yüksekliği yaklaşık 1.1 nm mertebesindedir, GO tabakaların bir birleri üstüne gelmesi ile oluşan katman yüksekliği yaklaşık olarak 2.4 nm mertebesine kadar yükselmiştir (Şekil 9 e, f).



Şekil 8. Elde edilen GH-H'lerin farklı büyütme oranlarında alınmış SEM görüntüleri.



Şekil 9. Mika yüzeyindeki grafen oksit (GO) tabakalarının AFM görüntüsü (a, b, c, d). GO tabakaların AFM yükseklik profilleri (e, f).

4 Sonuçlar

Grafen yapıların CDV metodu ile üretim maliyetinin yüksek olması ve kompozit malzemelere uygulanabilirliğinin sınırlı sayıda olması bilimsel olarak çalışma yelpazesini kısıtlamaktadır. Diğer bir taraftan kimyasal yollar ile sentezlenen grafen hidrojel yapıların hem boyutsal (üç boyutlu olması) hem de yapısal özelliklerinden (gözenekli ve geniş mikroskobik yüzey alanına sahip olması) dolayı CVD metodu ile üretilen grafen'e göre bilimsel olarak çalışma alanı daha geniştir. Dahası, son derece birbirine bağlı üç boyutlu (3B) ağ yapısına sahip grafen hidrojellerin olağanüstü elektriksel iletkenliğe ve mekanik sağlamlığa sahip olmalarından dolayı enerji depolamak için kullanılan cihazlarda veya katı-hal süperkapasitörlerde kullanılan mükemmel bir malzeme olduğu bilinmekte ve araştırmalar

devam etmektedir. Çalışmanın amacı olan farklı üç boyutlu grafen hidrojel yapılarının hidrotermal yöntemle hazırlanması ve elde edilecek GH-H'lerin boyutsal özelliklerinin incelenmesi yapılarak, yapılan denemeler sonucunda her bir GH-H'in boyutları, buldukları kaplar ile uyumlu bir şekilde girdiği gözlenmiştir. GH-H'lerin SEM görüntülerinden de anlaşılacağı üzere yapıların içerisindeki gözenek çaplarında bir değişim gözlenmemiştir. Yapılan mevcut çalışma doğrultusunda boyutsal olarak yapılacak GH-H'lerin enerji depolama olsun enerji dönüşüm cihazları için uyumlu boyutlarda rahatlıkla hazırlanabileceği görülmektedir.

Çıkar çatışması

Yazarlar çıkar çatışması olmadığını beyan etmektedir.

Benzerlik oranı (iThenticate): %9

Kaynaklar

- [1] H. Kuan-I, M. Boutchich, C.Y. Su, R. Moreddu, E.S.R. Marianathan, L. Montes and C.S. Lai, A self aligned high mobility graphene transistor: decoupling the channel with fluorographene to reduce scattering. *Advanced Materials*, 27, pp. 6519–25, 2015. <https://doi.org/10.1002/adma.201502544>
- [2] D.R. Cooper, B. D'Anjou, N. Ghattamaneni, B. Harack, M. Hilke, A. Horth, N. Majlis, M. Massicotte, L. Vandsburger, E. Whiteway and V. Yu, Experimental review of graphene. *ISRN Condensed Matter Physics. International Scholarly Research Network*, 1–56, 2012. <https://doi.org/10.5402/2012/501686>
- [3] P.R. Wallace, The band theory of graphite. *Physical Review*, 71, 622–34, 1947.
- [4] B. Seger and P.V. Kamat, Electrocatalytically active graphene-platinum nanocomposites. role of 2-d carbon support in PEM Fuel Cells. *J. Phys. Chem. C*, 113, 7990–7995, 2009. <https://doi.org/10.1021/jp900360k>
- [5] Y.J. Li, W. Gao, L.J. Ci, C.M. Wang and P.M. Ajayan, Catalytic performance of Pt nanoparticles on reduced

- graphene oxide for methanol electro-oxidation. *Carbon*, 48, 1124–1130, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2009.11.034>
- [6] J. Du, H.M. Cheng, The fabrication, properties, and uses of graphene. *Polymer Composites. Macromol. Chem. Phys.*, 213, 1060–1077, 2012. <https://doi.org/10.1002/macp.201200029>
- [7] Y.J. Kim, B.K. Kim, Synthesis and properties of silanized waterborne polyurethane/graphene nanocomposites. *Colloid Polym. Sci.*, 292, 51–58, 2014. <https://doi.org/10.1007/s00396-013-3054-2>
- [8] Y.W. Zhu, S. 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.*, vol. 22, 3906–24, 2010.
- [9] M.J. Allen, V.C. Tung and R.B. Kaner, Honeycomb carbon: a review of graphene. *chem. Rev.*, 110, 132–145, 2009.
- [10] Y. Sun, Q. Wu, G. Shi, Graphene based new energy materials. *Energy Environ. Sci.*, 4, 1113–32, 2011. <https://doi.org/10.1039/C0EE00683A>
- [11] C.N.R. Rao, A.K. Sood, K.S. Subrahmanyam, A. Govindaraj, Graphene: the new two-dimensional nanomaterial. *Angew. Chem., Int. Ed.*, vol. 48, pp. 7752–77, 2009.
- [12] P.J. Hall, M. Mirzaei, S.I. Fletcher, F.B. Sillars, A.J. R. Rennie, G.O. Shitta-Bey, G. Wilson, A. Cruden, and R. Carter, Energy storage in electrochemical capacitors: designing functional materials to improve performance. *Energy Environ. Sci.*, 3, 1238–1251, 2010. <https://doi.org/10.1039/C0EE00004C>
- [13] L.L. Zhang, R. Zhou and X.S. Zhao, Graphene-based materials as supercapacitor electrodes. *J. Mater. Chem.*, 20, 5983–92, 2010. <https://doi.org/10.1039/C000417K>
- [14] Y. Zhu, S. Murali, W. Cai, X. Li, J.W. Suk, J.R. Potts, and R.S. Ruoff, Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications. *Adv. Mater.*, 22, 3906–24, 2010. <https://doi.org/10.1002/adma.201001068>
- [15] L. Zhang, G. Shi, Preparation of Highly Conductive Graphene Hydrogels for Fabricating Supercapacitors with High Rate Capability. *J. Phys. Chem. C*, 115, 17206–212, 2011.
- [16] W.S. Hummers and R.E. Offeman, Preparation of graphitic oxide. *J. Am. Chem. Soc.*, 80, 1339, 1958. <https://doi.org/10.1021/ja01539a017>
- [17] J. Meihua, H.K. Tae, C.L. Seong, L.D. Dinh, J.S. Hyeon, W.J. Young, K.J. Hae, C. Jian, X. Sishen, H.L. Young, Facile Physical Route to Highly Crystalline Graphene. *Adv. Funct. Mater.*, 21, 3496–3501, 2011.
- [18] H.A. Seyed, M.G. Mohsen, B.Z. Qing, K. Jang-Kyo, Spontaneous Formation of Liquid Crystals in Ultralarge Graphene Oxide Dispersions. *Adv. Funct. Mater.* 2011, 21, 2978–88, 2011. <https://doi.org/10.1002/adfm.201100448>
- [19] S. Gurunathan, J.W. Han, V. Eppakayala, J.H. Kim, Microbial Reduction of Graphene Oxide by *Escherichia coli*: A Green Chemistry Approach. *Colloids Surf. B*, 102, 772–777, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2012.09.011>
- [20] K. Krishnamoorthy, M. Veerapandian, R. Mohan, S. Kim, Investigation of Raman and photoluminescence studies of reduced graphene oxide sheets. *Appl. Phys. A*, 106, 501–6, 2012.
- [21] M.S. Dresselhaus, A.J.H. Hofmann, G. Dresselhaus, R. Saito, Perspectives on carbon nanotubes and graphene raman spectroscopy. *Nano Lett.* 10, 751–58, 2010. <https://doi.org/10.1021/nl904286r>

