



Ingeniería y competitividad

ISSN: 0123-3033

ISSN: 2027-8284

Facultad de Ingeniería, Universidad del Valle

Camargo-Amado, Rubén J.; Sevilla-Abarca, Martha E.
Chemical functionalization method to obtain graphene oxide adhered to
the surface of high-density pyrolytic graphite plates by acid spray coating
Ingeniería y competitividad, vol. 23, no. 2, e21110838, 2021, July-December
Facultad de Ingeniería, Universidad del Valle

DOI: <https://doi.org/10.25100/iyc.v23i2.10838>

Available in: <https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=291368646011>

- How to cite
- Complete issue
- More information about this article
- Journal's webpage in redalyc.org

redalyc.org

Scientific Information System Redalyc

Network of Scientific Journals from Latin America and the Caribbean, Spain and
Portugal

Project academic non-profit, developed under the open access initiative

Publicación anticipada

El comité editorial de la revista *Ingeniería y Competitividad* informa que este artículo fue aprobado para publicación en el volumen 23 número 2 teniendo en cuenta los requisitos editoriales y los conceptos emitidos por los pares evaluadores. Por lo tanto, se publica anticipadamente para su consulta, descarga y citación provisional, aclarando que esta puede diferir de la versión final, ya que no ha completado las etapas finales del proceso editorial (corrección de estilo, traducción y diagramación) y solo los títulos, datos de autores, palabras clave y resúmenes corresponden a la versión final del artículo.

Como citar:

Camargo-Amado RJ, Sevilla-Abarca ME. Método de funcionalización química para la obtención de óxido de grafeno adherido a la superficie de placas de grafito pirolítica de alta densidad por spray coating ácido. *INGENIERÍA Y COMPETITIVIDAD*, 23(2), In press 2021. <https://doi.org/10.25100/iyc.v23i2.10838>.

Article in press

The editorial committee of the Journal *Ingeniería y Competitividad* informs that this article was approved for publication in volume 23 number 2, considering the editorial requirements and the concepts of the peer reviewers. Therefore, the preliminary version of this article is published for consultation, download and provisional citation purposes, clarifying that this version may differ from the final document, since it has not completed the final stages of the editorial process (proof-editing, translation and layout) and only the titles, authorship, keywords and abstracts will remain unchanged the final version of the article.

How to cite:

Camargo-Amado RJ, Sevilla-Abarca ME. Chemical functionalization method to obtain graphene oxide adhered to the surface of high-density pyrolytic graphite plates by acid spray coating. *INGENIERÍA Y COMPETITIVIDAD*, 23(2), In press 2021. <https://doi.org/10.25100/iyc.v23i2.10838>.

Chemical functionalization method to obtain graphene oxide adhered to the surface of high-density pyrolytic graphite plates by acid spray coating

INGENIERÍA QUÍMICA

Método de funcionalización química para la obtención de óxido de grafeno adherido a la superficie de placas de grafito pirolítica de alta densidad por spray coating ácido

Rubén J. Camargo-Amado^{1§}  Martha E. Sevilla-Abarca^{1,2} ¹Universidad del Valle, Facultad de Ingeniería, Escuela de Ingeniería Química, Cali, Colombia²Universidad Técnica de Ambato, Facultad de Ingeniería en Sistemas, Electrónica e Industrial, Ambato, Ecuador

§ruben.camargo@correounivalle.edu.co, martha.sevilla@correounivalle.edu.co, marthaesevilla@uta.edu.ec

Recibido: 4 de diciembre de 2020 – Aceptado: 7 de febrero de 2021

Abstract

In recent years, graphene oxide has been the subject of study due to its electronic, magnetic, thermal, and mechanical properties. This study presents two different methods of chemical functionalization to obtain graphene oxides (GO) adhered to a high-density pyrolytic graphite (HOPG) surface by acid spray coating. For the spraying in the first method, two strong acids (H_2SO_4 and HNO_3) were used. In the second spray method, three strong acids (H_2SO_4 / HNO_3 / HCl) were used. For both cases, the spray interval was 2, 4 and 6 hours. The HOPG plates were characterized by SEM – EDS, FTIR, XRD and Raman spectroscopy analysis, through exhaustive analysis of these assays and verifying all variants, either by evidence of peaks in FTIR, predominant planes in the crystal lattice and observation. of bands D and G of the functional groups characteristic of GO by Raman analysis allowed to determine the presence of GO on the surface of graphite, in addition the method demonstrates the functionalization capacity of the surface of (HOPG) by the formation of a thin sheet of C atom with sp^2 hybridization corresponding to band 2D and functional group C = C.

Keywords: Functionalization, Graphene Oxide Pyrolytic Graphite, Spray coating.

Resumen

En los últimos años el óxido de grafeno ha sido motivo de estudio debido a sus propiedades electrónicas, magnéticas, térmicas y mecánicas. Este estudio presenta dos métodos diferentes de funcionalización química para la obtención óxidos de grafeno (GO) adheridos a una superficie de grafito pirolítico de alta densidad (HOPG) por spray coating ácido. Para el rociado en el primer método, se utilizaron dos ácidos fuertes (H_2SO_4 y HNO_3). En el segundo método de rociado, se utilizaron tres ácidos fuertes ($\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3/\text{HCl}$). Para los dos casos el intervalo de rociado fue de 2, 4 y 6 horas. Se caracterizaron las placas de HOPG mediante análisis de SEM-EDS, FTIR, XRD y espectroscopia Raman, mediante el análisis exhaustivo de estos ensayos y verificando todas las variantes, ya sea por evidencia de picos en FTIR, planos predominantes en la red cristalina y observación de bandas D y G de los grupos funcionales característicos del GO por análisis Raman permitió determinar la presencia de GO en la superficie del grafito, además el método demuestra la capacidad de funcionalización de la superficie de (HOPG) por la formación de una fina lamina de átomo de C con hibridación sp^2 correspondiente a la banda 2D y al grupo funcional $\text{C}=\text{C}$.

Palabras Clave: Funcionalización, Grafito pirolítico, Oxido de Grafeno, Spray coating.

1. Introducción

En los últimos años, la investigación relacionada a los nanomateriales como el grafeno (G) y óxidos de grafeno (GO) ha ido en constante crecimiento. Estos nanomateriales son de gran interés debido a sus extraordinarias propiedades (electrónicas, ópticas, magnéticas, térmicas y mecánicas ^(1,3). Investigaciones reportadas en la literatura muestran que mediante el uso de G y GO los avances tecnológicos en el área de la salud, nanoelectrónica, energía, biotecnología entre otros, han crecido de manera exponencial ⁽⁴⁾. El GO y el G tienen aplicaciones en las que se resalta el desarrollo de transistores de alta velocidad, Baterías de Iones de litio ⁽⁵⁾, biosensores para el cáncer ^(6,7), entre otras.

El plano basal del grafito se compone de un arreglo en forma de panal de átomos de carbono ⁽⁷⁾. La oxidación del grafito produce óxido de grafeno ⁽⁸⁾, que incluso puede contener hasta un 20-25% de oxígeno en su peso ⁽⁹⁾. La oxidación química de grafito implica la generación de oxígeno que contiene grupos $-\text{OH}$, $\text{C}=\text{O}$, en la superficie del grafeno y $-\text{COOH}$ en los bordes. La presencia de estas moléculas de oxígeno en los grupos funcionales rompe las fuerzas de Van der Waals y hacen que el óxido de grafito sea altamente hidrofílico ⁽³⁾.

En la revisión de la literatura para funcionalizar el material, los autores siguen el procedimiento de sumergir el material en ácido sulfúrico (H_2SO_4) y ácido nítrico (HNO_3) ⁽¹⁰⁾, según estos autores insertan grupos carboxílicos ($-\text{COOH}$), hidroxilos ($-\text{OH}$) y carbonilos ($-\text{C}=\text{O}$) ⁽¹¹⁾, modificando las propiedades de la superficie. Existen diversos métodos para la funcionalización del grafito, dentro de los más conocidos se tienen: El método de Hummer (1958) donde el grafito es oxidado por $\text{KMnO}_4/\text{NaNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ ^(2,9,12,13). El método de oxidación del grafito a varios niveles donde Brodie y Staudenmaier utilizaron una combinación de clorato de potasio (KClO_3) y ácido nítrico (HNO_3) ^(11,14), métodos electroquímicos ⁽¹⁵⁾, método de Mercano donde se mezcla ($\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$) ⁽¹⁶⁾, método de Osorio donde combina ($\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3/\text{HCl}$) ⁽¹⁷⁾. Y finalmente, el método de la exfoliación electroquímica de grafito que es rápido y no genera daños al medio ambiente, produciendo grafeno de alta calidad ^(5,18-22).

Es importante mencionar algunas investigaciones donde indican que el óxido de grafeno se obtiene al sumergir el grafito en la mezcla de ácidos fuertes ^(13,16-23), mientras el presente estudio se obtiene óxido de grafeno adherido al grafito (funcionalización del HOPG) por rociado de ácidos fuertes con intervalos de tiempos (2,4, y 6 horas) con ácidos $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ (2Ac) en una

proporción 3:1⁽²⁴⁾, de igual forma para la mezcla de 3 ácidos $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3/\text{HCl}$ (3Ac) una proporción 3:1: 2/3.

Con esto, en la superficie de las placas se obtienen grupos carboxílicos, grupos OH y grupos epoxi, logrando tener un procedimiento a bajo costo, no toxico, y sin tener fragmentación de la placa de grafito. El material resultante se caracterizó mediante microscopia electrónica de barrido (SEM), análisis (EDS), espectroscopia de transmisión de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR), y espectroscopia Raman. De esta manera, se obtuvo información los picos de G que son causados por las vibraciones en los átomos de carbono (1580 cm^{-1}). Este pico refleja las cantidades de capas del grafeno. El pico D se considera como el pico de vibraciones desordenadas del grafeno. Este pico aparece entre $1270 - 1450\text{ cm}^{-1}$ y está relacionado con la longitud de onda de excitación que es causado por el movimiento reticular del centro de la zona de Brillouin. El pico 2D llamado pico de resonancia de 2 fotones aparece cerca de 2700 cm^{-1} ⁽²⁵⁾.

2. Metodología

2.1. Materiales y reactivos

2.1.1. Reactivos químicos

Barra de Grafito pirolítico (100% de carbono), Ácido sulfúrico (H_2SO_4) Marca: Fluka Honeywell, 97% ACS Reagent, Ácido Clorhídrico (HCl) Marca: Sigma Aldrich 37%, Ácido Nítrico (HNO_3) Marca: Merck, 65% ACS Reagent, Hidróxido de Amonio (NH_4OH) Certified A, C.S, Plus A669C-212/Fisher, etanol al 96% y agua desionizada.

2.1.2. Equipos

Rociador (Chemical Guys Acc-136), Ultrasonido modelo (Transsonic TS 540), equipo FTIR Jasco 4100, la técnica fue ATR, y la referencia del accesorio o módulo que se empleó fue el ATR-

PRO 450S, metalizado superficial con oro (EQUIPO DENTON VACCUM MODELO DESK IV) para recubrir las muestras con Au para análisis SEM-EDS, Microscopio electrónico de barrido JEOL Modelo JSM 6490 LV (SEM – EDS), balanza analítica (Modelo RADWAG AS220), Thermo Scientific DXR Smart Raman con un accesorio 180° y con un láser DXR 532 nm.

2.2. Obtención del Oxido de grafeno por el método spray coating ácido

Las barras de HOPG se cortaron en placas redondas con espesores de $1,37 - 1,5\text{mm}$. Se ubicaron las placas de grafito en una caja Petri y en el rociador se mezclaron los ácidos concentrados para rociar la superficie de las placas. Se realizaron tres rociados con variaciones de dos horas a las placas de HOPG con el ácido concentrado $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ a una relación de 3:1^(26,7), se lavaron las placas con agua desionizada durante 15 minutos y se neutralizaron con hidróxido de amonio hasta un pH 7, y finalmente se secaron⁽¹⁰⁾. Para las placas de HOPG con tres ácidos se prepararon placas redondas de grafito para el rociado con $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ a una relación de 3:1 se adiciona 2/3 de HCl. Luego, las placas se lavaron con agua desionizada durante 15 minutos y se neutralizaron con Hidróxido de amonio (NH_4OH) al 5% hasta un pH 7, seguido del secado. De este modo se obtuvo óxido de grafeno adherido a las placas de grafito pirolítico usando spray coating ácido como método. La Figura 1 muestra el procedimiento.

3. Resultados y discusión

3.1. Caracterización de las placas de HOPG

La presencia del GO en la superficie de HOPG se lo realizó mediante el microscopio electrónico de barrido JEOL Modelo JSM 6490 LV a un aumento 100x, 500x y 1000x. Mientras, que el análisis DRX se utilizó el Difractómetro de Rayos X marca PANalytical modelo X'PERT PRO

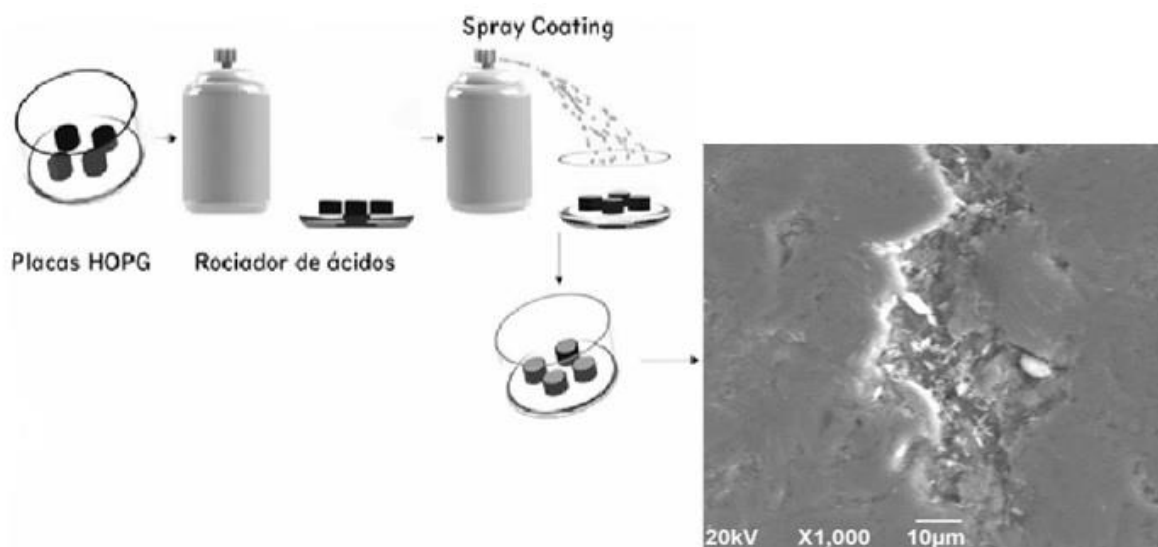


Figura 1. Procedimiento experimental para la preparación de óxido de grafeno adherido a las placas de grafito pirolítico por el método de spray coating ácido

MPD. La muestra fue medida en una configuración óptica de Bragg – Brentano con un detector de estado sólido de alta velocidad para la adquisición de datos denominado PIXcel y un tubo generador de rayos x con ánodo de Cobre (longitud de onda de 1.54 Å) con rango de 5° a 90°. Se usó FTIR Jasco 4100, la técnica fue ATR y la referencia del accesorio o módulo que se empleó fue el ATR-PRO 450S.

3.2. Caracterización de la placa HOPG en SEM- EDS

La morfología de las placas de HOPG de muestra base y otras muestras tratadas por spray coating con ácidos fuertes se muestran en la Figura 2. La Figura 2a muestra una superficie porosa y una microestructura formada por laminillas de 100% de carbono. En la Figura 2b se observa una cavidad superficial atacada por la pulverización de los ácidos fuertes. En los bordes se encuentran capas delgadas de GO.

Para el análisis elemental EDS se toma una muestra de HOPG a la cual se realiza el análisis en diferentes puntos donde se puede observar ambos espectros analizados encontrando el 100% de carbono. En la Tabla 1 se muestra que la

morfología de la superficie de grafito tratada con dos y tres ácidos cambia drásticamente formando cavidades de óxido de grafito y óxido de grafeno con la presencia de oxígeno

Tabla 1. Análisis elemental a la placa HOPG funcionalizada

Espectro	C	O	S
Espectro 1	97.24		2.76 100
Espectro 2	88.37	10.66	0.97 100
Espectro 3	97.07		2.93 100
Espectro 4	87.92	10.11	1.97 100
Espectro 5	84.49	14.3	1.21 100

3.3. Análisis FTIR del HOPG

Las placas HOPG tratadas por el método spray coating fueron analizadas por espectroscopia de transmisión de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) con el fin de identificar los tipos y porcentajes de los grupos funcionales en la superficie de grafito pirolítico y en la superficie del electrodo tratado con oxidantes fuertes como los ácidos fuertes ⁽²⁷⁾. Los espectros FTIR GO sintetizados muestran señales a 2900 cm⁻¹, 1700 cm⁻¹, 1650 cm⁻¹, 1400 cm⁻¹, las cuales están

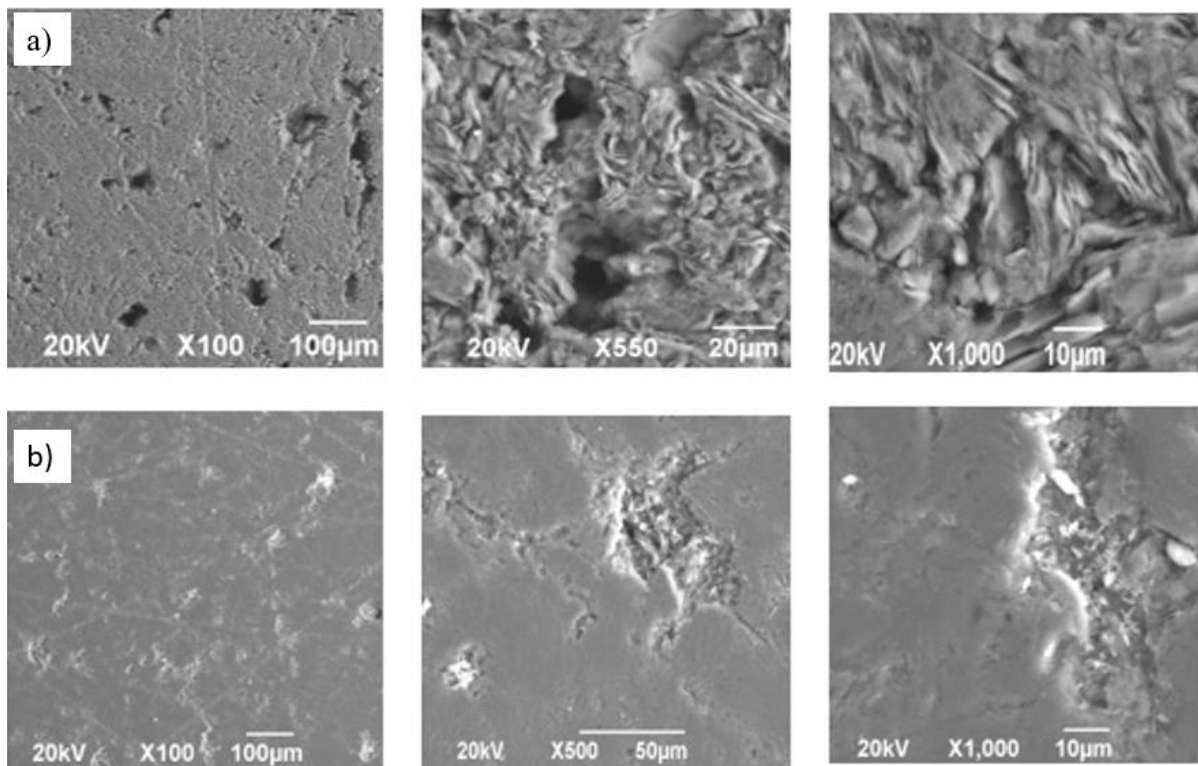


Figura 2. Imagen SEM (a) Placa de HOPG (b) grafito pirolítico por spray coating 2Ac

asociadas a los enlaces C-OH, C=O, -COOH y C-O-C. Las señales anchas alrededor de 3500 provienen de grupos hidroxilos ⁽⁹⁾.

En la Figura 3 se realiza una comparación entre las placas HOPG funcionalizadas 3Ac, intervalos de tiempo de 2,4 y 6 horas, en las cavidades provocadas por la funcionalización. Se encontraron picos amplios en la banda de OH entre 3418 cm^{-1} correspondientes al en área de los óxidos grafeno de alta frecuencia junto con un pico agudo entre 1638.2 cm^{-1} – 1739.1 cm^{-1} el cual es atribuido a los enlaces C=C y C=O ⁽²⁸⁾.

La Figura 4 muestra el análisis FTIR para las placas HOPG tratadas por spray coating con 2Ac fuertes mostró diferentes picos: 3412.4, correspondientes a los grupos -OH debido a la presencia de GO 2803.3, el cual es característico de los grupos CH. 1649.19 relacionado con los grupos C=C. 1232.2 que corresponde C-O-C. 1017.2 pico característico de C-O, estos fueron evidentes en el segundo y tercer rociado ⁽²⁵⁾.

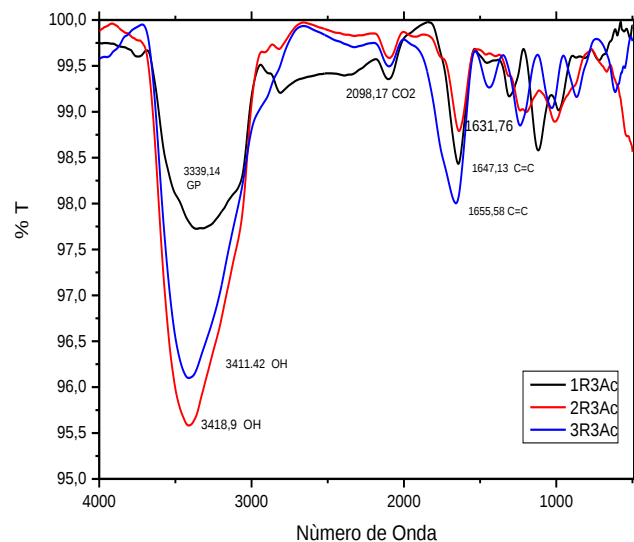


Figura 3. Análisis FTIR de HOPG funcionalizadas con 3Ac en 2,4 y 6 horas.

En la Figura 5 se observa la caracterización por Raman de los polvos de HOPG funcionalizados con dos y tres ácidos por 6 horas. En la espectroscopia Raman se identificaron las bandas correspondientes al pico D (1365.37 cm^{-1}), atribuidos a las vibraciones desordenadas del

grafeno. El pico G (1587.15 cm^{-1}) es causado por vibraciones en el plano de los átomos de C. Además, esta muestra características de doble resonancia con el pico 2D en 2756.7 cm^{-1} (18,22,29).

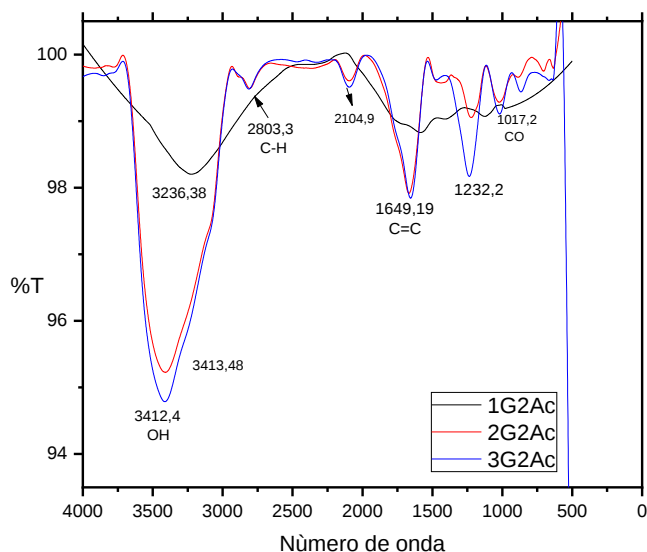


Figura 4. Análisis FTIR de HOPG funcionalizadas con 2Ac en 2,4 y 6 horas

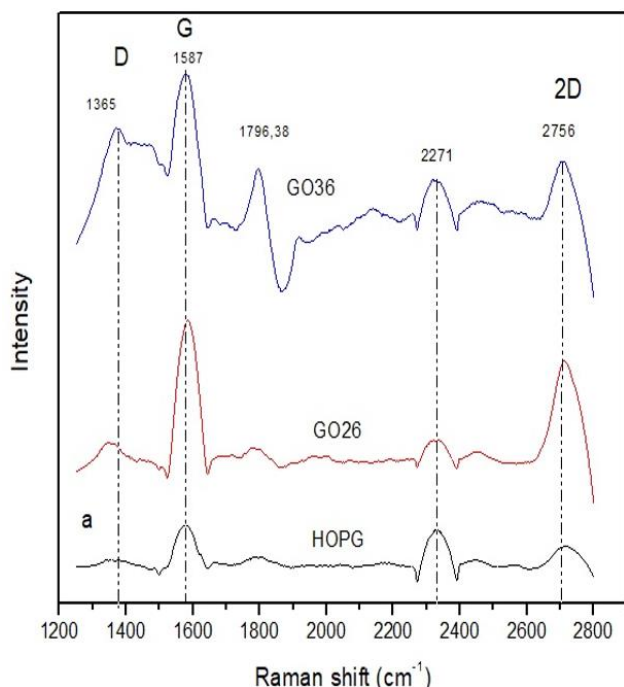


Figura 5. Análisis Raman del polvo HOPG funcionado con dos ácidos tratadas en 2, 4 y 6 horas
La técnica XRD se utilizó para medir el espacio promedio entre capas o filas de átomos. En la

Figura 6 se muestran los espectros de la estructura cristalina para la identificación del GO por el método de spray coating con dos ácidos y tres ácidos, a medida que avanza la oxidación la intensidad de la línea de difracción (002) espacio 0.35 nm en el grafito donde $2\theta = 26.5^\circ$, se va oxidando, apareciendo simultáneamente el GO exhibida en el pico de difracción de $2\theta = 12.6^\circ$ con una distancia de 0.69 nm (30, 4).

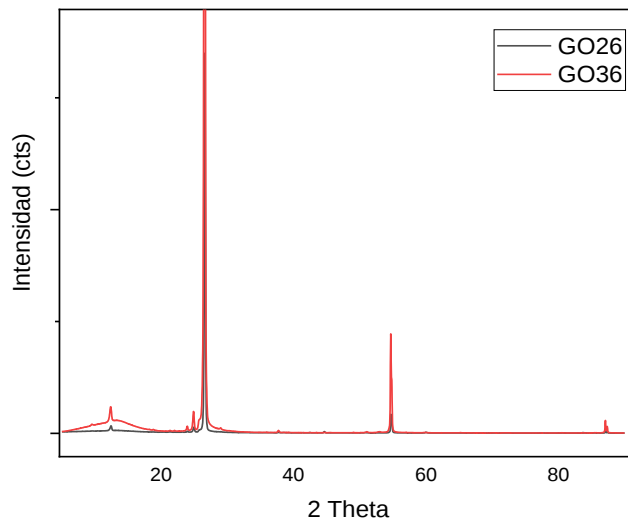


Figura 6. XRD placa GO26 y placas placa GO36

El resultado obtenido en este nuevo método de obtención del GO facilita en proceso, tiempo, bajos costos y facilidad de modificación. Abriendo la posibilidad de obtener electrodos de grafito pirolítico con capas delgada de GO, para futuros estudios de aplicación en dispositivos electroquímicos, electrónicos. Sin embargo, es necesario seguir estudiando el método de spray coating para descubrir nuevos fenómenos que se produzcan en el proceso de obtención del GO.

4. Conclusiones

La funcionalización química sobre grafito pirolítico mediante el método de spray coating ácido, originó adhesión de G y GO en la superficie de HOPG, estas características se analizaron mediante espectroscopia Raman donde evidenció la existencia de picos correspondientes al G y GO, además, se confirma la formulación

con grupos carboxilo y grupos hidroxilos, se observa el patrón XRD del GO (10~ 26,6), microscopía electrónica SEM y análisis elemental EDS, se pudo observar la formación de porosidad en la superficie y un aumento de oxígeno en la composición elemental superficial.

Se concluye que el método de spray coating permitió la obtención de GO adheridos a la superficie de la placa de grafito, con cantidades pequeñas de ácidos obteniendo como resultado características similares a otros métodos de obtención.

En consecuencia, la optimización de los protocolos que permiten funcionalizar la superficie del material base representan costos reducidos para la obtención de óxido de grafeno.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen a la Universidad del Valle y al auspicio de la Universidad Técnica de Ambato, también se reconocen los esfuerzos de los revisores que brindan información valiosa en cada trabajo enviado.

6. Declaración de financiación

La presente investigación no ha recibido ayudas específicas provenientes de ninguna entidad.

7. Referencias

- (1) Wu L, Ji H, Guan Y, Ran X, Ren J, Qu X. A graphene-based chemical nose / tongue approach for the identification of normal , cancerous and circulating tumor cells. *NPG Asia Materials*. 2017;9:e356. <https://doi.org/10.1038/am.2017.11>.
- (2) Yu H, Zha B, Chaoke B, Li R, Xing R. High-efficient Synthesis of Graphene Oxide Based on Improved Hummers Method. *Scientific Reports*. 2016;6:36143. <https://doi.org/10.1038/srep36143>.
- (3) Lonkar SP, Deshmukh YS, Abdala AA. Recent advances in chemical modifications of graphene. *Nano Res*. 2015;8:1039–74. <https://doi.org/10.1007/s12274-014-0622-9>.
- (4) Paulchamy B, Arthi G, Bd L. A Simple Approach to Stepwise Synthesis of Graphene Oxide Nanomaterial. *J Nanomed Nanotechnol*. 2015;6(1):1000253. <https://doi.org/10.4172/2157-7439.1000253>.
- (5) Zhou M, Tang J, Cheng Q, Xu G, Cui P, Qin L. Few-layer graphene obtained by electrochemical exfoliation of graphite cathode. *Chemical Physics Letters*. 2013;572:61–5. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2013.04.013>.
- (6) Karimipour M, Heydari-bafrooei E, Sanjari M, Johansson MB, Molaei M. A glassy carbon electrode modified with TiO₂ (200)-rGO hybrid nanosheets for aptamer based impedimetric determination of the prostate specific antigen. *Mikrochim Acta*. 2018;186(1):33. <https://doi.org/10.1007/s00604-018-3141-7>.
- (7) Mcallister MJ, Li J, Adamson DH, Schniepp HC, Abdala AA, Liu J, et al. Single Sheet Functionalized Graphene by Oxidation and Thermal Expansion of Graphite. *Chem. Mater*. 2007;19(18):4396–404. <https://doi.org/10.1021/cm0630800>.
- (8) Gilje S, Han S, Wang M, Wang KL, Kaner RB. Chemical Route to Graphene for Device Applications. *Nano Lett*. 2007;7(11):3394–98. <https://doi.org/10.1021/nl0717715>.

- (9) Poniatowska A, Trzaskowski M, Ciach T. Production and properties of top-down and bottom-up graphene oxide. *Colloids Surfaces A Physicochem Eng Asp*. 2018;561:315-24. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2018.10.049>.
- (10) Osorio AG, Silveira ICL, Bueno VL, Bergmann CP. H₂SO₄/HNO₃/HCl — Functionalization and its effect on dispersion of carbon nanotubes in aqueous media. *Appl Surf Sci* 2008;255(5-Part 1):2485–9. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2008.07.144>.
- (11) Compton OC, Nguyen ST. Graphene Oxide, Highly Reduced Graphene Oxide, and Graphene: Versatile Building Blocks for Carbon-Based Materials. *Small*. 2010;6(6):711–23. <https://doi.org/10.1002/sml.200901934>.
- (12) Chen J, Yao B, Li C, Shi G. An improved Hummers method for eco-friendly synthesis of graphene oxide. *Carbon*. 2013;64:225–9. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.07.055>.
- (13) Zaaba NI, Foo KL, Hashim U, Tan SJ, Liu W, Voon CH. Synthesis of Graphene Oxide using Modified Hummers Method: Solvent Influence. *Procedia Eng*. 2017;184:469–77. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2017.04.118>.
- (14) Zhu BY, Murali S, Cai W, Li X, Suk JW, Potts JR, et al. Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications. *Advanced Materials*. 2010;22(35):3906–24. <https://doi.org/10.1002/adma.201001068>.
- (15) Yu P, Lowe SE, Simon GP, Zhong YL. Current Opinion in Colloid & Interface Science Electrochemical exfoliation of graphite and production of functional graphene. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*. 2015;20(5-6):329–38. <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2015.10.007>.
- (16) Marcano DC, Kosynkin D V, Berlin JM, Sinitskii A, Sun Z, Slesarev A, et al. Improved Synthesis of Graphene Oxide. *ACS Nano* 2010;4(8):4806–14. <https://doi.org/10.1021/nn1006368>.
- (17) Osorio AG, Silveira ICL, Bueno VL, Bergmann CP. H₂SO₄ / HNO₃ / HCl — Functionalization and its effect on dispersion of carbon nanotubes in aqueous media. *Applied Surface Science*. 2008;255(5):2485–9. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2008.07.144>.
- (18) Liu J, Kok C, Zhan D, Lai L, Hua S, Wang L, et al. Improved synthesis of graphene flakes from the multiple electrochemical exfoliation of graphite rod. *Nano Energy*. 2013;2(3):377–86. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2012.11.003>.
- (19) Mir A, Shukla A. Bilayer-rich graphene suspension from electrochemical exfoliation of graphite. *Mater Des*. 2018;156:62-70. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2018.06.035>.
- (20) Singh R, Tripathi CC. Electrochemical Exfoliation of Graphite into Graphene for Flexible Supercapacitor Application. *Mater Today Proc*. 2018;5(1):1125–30. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.11.192>.

- (21) Vartak R, Adarsh Rag, De S, Bhat S. A Facile Synthesis of Graphene Oxide (GO) and Reduced Graphene Oxide (RGO) by Electrochemical Exfoliation of Battery Electrode. In: Ray K, Sharan SN, Rawat S, Jain SK, Srivastava S, Bandyopadhyay A, editors. *Engineering Vibration, Communication and Information Processing Lecture Notes in Electrical Engineering*, vol 478. Singapore: Springer; 2019. p. 537–47. https://doi.org/10.1007/978-981-13-1642-5_48.
- (22) He D, Marsden AJ, Li Z, Zhao R, Xue W, Bissett MA. A single step strategy to fabricate graphene fibres via electrochemical exfoliation for micro-supercapacitor applications. *Electrochim Acta* 2019;299:645–53. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.01.034>.
- (23) Rourke JP, Pandey PA, Moore JJ, Bates M, Kinloch IA, Young RJ, et al. The real graphene oxide revealed: Stripping the oxidative debris from the graphene-like sheets. *Angew Chemie - Int Ed* 2011;50(14):3173–7. <https://doi.org/10.1002/anie.201007520>.
- (24) Staudenmaier L. Method for the preparation of the graphite acid. *Eur J Inorg Chem* 1898;31:1481–7.
- (25) Wang Y, Alsmeyer DC, McCreery RL. Raman spectroscopy of carbon materials: structural basis of observed spectra. *Chem. Mater.* 1990;2(5):557–63. <https://doi.org/10.1021/cm00011a018>.
- (26) Shin Y, Jung S, Jeon I, Baek J. The oxidation mechanism of highly ordered pyrolytic graphite in a nitric acid / sulfuric acid mixture. *Carbon*. 2019;52:493–8. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2012.10.001>.
- (27) Venugopal G, Krishnamoorthy K, Mohan R, Kim S. An investigation of the electrical transport properties of graphene-oxide thin films. *Mater Chem Phys* 2012;132(1):29–33. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.10.040>.
- (28) Channei D, Nakaruk A, Phanichphant S. Controlled oxidative ageing time of graphite / graphite oxide to graphene oxide in aqueous media. *Journal of the Australian Ceramic Society*. 2018;54:91–6. <https://doi.org/10.1007/s41779-017-0130-y>.
- (29) Adetayo A, Runsewe D. Synthesis and Fabrication of Graphene and Graphene Oxide: A Review. *Open Journal of Composite Materials*. 2019;9(2):207–29. <https://doi.org/10.4236/ojcm.2019.92012>.
- (30) Sheshmani S, Fashapoyeh MA. Suitable chemical methods for preparation of graphene oxide, graphene and surface functionalized graphene nanosheets. *Acta Chimica Slovenica*. 2013;60(4):813–25.