



# Modifiye Hummers Yöntemi ile Elde Edilen Grafen Oksit Sentezleri İçin: Kısım 4, Raman Spektroskopisi Analizi

Ömer Laçın<sup>1\*</sup>, Bünyamin Dönmez<sup>1</sup>

<sup>1\*</sup> Atatürk Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Erzurum, Türkiye (ORCID ID 0000-0002-5276-3056), [olacin@atauni.edu.tr](mailto:olacin@atauni.edu.tr)  
<sup>1</sup> Atatürk Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Erzurum, Türkiye (ORCID ID 0000-0002-7680-0755), [bdonmez@atauni.edu.tr](mailto:bdonmez@atauni.edu.tr)

(1st International Conference on Applied Engineering and Natural Sciences ICAENS 2021, November 1-3, 2021)

(DOI: 10.31590/ejosat.1012390)

**ATIF/REFERENCE:** Laçın, O. & Dönmez, B. (2021). Modifiye Hummers Yöntemi ile Elde Edilen Grafen Oksit Sentezleri İçin: Kısım 1, Raman Spektroskopisi Analizi. *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi*, (27), 993-997.

## Öz

Bu çalışmada, Raman Spektroskopisi analizi ile Hummers yöntemindeki sodyum nitrat konsantrasyonunun değiştirilmesiyle elde edilen sentezler sonucunda grafen okside dönüşümü ve yapısal özelliklerinin değişimi incelenmiştir. Grafitin Raman spektrumunda; 1573,7  $\text{cm}^{-1}$ 'de G (%32,3 pik alanlı) ve 2692,3  $\text{cm}^{-1}$ 'de 2D (%54,1 pik alanlı) karakteristik bantları görülmüştür. Grafen oksit sentezlerinin Raman spektrumlarında ise sırasıyla; 1582,1 ve 1591,2  $\text{cm}^{-1}$ 'de G bandı (~%23 pik alanlı) ve 1352,3 ve 1355,8  $\text{cm}^{-1}$ 'de bir D bandı (~%51 pik alanlı) olmak üzere iki belirgin pik gözlenmiştir. Buna ilaveten sentez numunelerinde ~2928-2947  $\text{cm}^{-1}$ 'de yeni bir D+D' bandı (~%12 pik alanlı) ortaya çıkmış ve grafitte 3228  $\text{cm}^{-1}$ 'deki 2D' bandı ise kaybolmuştur. Kimyasal oksidasyondan sonra, grafitteki D bandı pik alanının %10,8 iken grafen oksit sentezlerinde ~%51'e çıkmış ve grafitteki 2D bandı pik alanının ~%54 iken GO sentezlerinde ~%15'e azalmıştır. D ve G bantlarının şiddet oranı (ID/IG) grafitin grafen okside geçişte, ~0,73'den ~1,00'a yükselmiştir. Bunun yanı sıra D, G ve 2D piklerinin maksimum pik yüksekliklerinin yarıya düştüğü genişlik değerleri sırasıyla; grafitte yaklaşık 42, 25 ve 73  $\text{cm}^{-1}$  iken sentez numunelerinde ~175-187, ~79-83 ve ~300-500  $\text{cm}^{-1}$  aralığında değişmiştir. Bütün sonuçlar ışığında, bu şartlarda elde edilen sentezlerin, farklı özelliklere sahip grafen oksit örnekleri oldukları ve literatür ile uyum içerisinde oldukları söylenebilir.

**Anahtar Kelimeler:** Grafit, Grafen oksit, Hummers Yöntemi, Nanomalzeme, Raman Spektroskopisi.

## For Graphene Oxide Synthesis Obtained by Modified Hummers Method: Part 4, Raman Spectroscopy Analysis

**Abstract** – In this study, the conversion of graphite to oxide and the change of its structural properties as a result of the syntheses obtained by changing the sodium nitrate concentration in the Hummers method with Raman Spectroscopy analysis were investigated. In the Raman spectrum of graphite, characteristic bands of G (32.3% peak area) and 2D (54.1% peak area) were observed at 1573,7  $\text{cm}^{-1}$  and 2692,3  $\text{cm}^{-1}$ . In the Raman spectra of graphene oxide syntheses, respectively; two distinct peaks were observed, a G band (~23% peak area) at 1582,1-1591,2  $\text{cm}^{-1}$  and a D band (~51% peak area) at 1352,3 -1355,8  $\text{cm}^{-1}$ . In addition, a new D+D' band (~12% peak area) appeared in the synthesis samples at ~2928-2947  $\text{cm}^{-1}$  and the 2D' band at 3228  $\text{cm}^{-1}$  in graphite disappeared. After chemical oxidation, in graphene oxide syntheses it increased to ~51%, while the peak area of D band in graphite was 10.8% and in graphene oxide syntheses it decreased to ~15% while the peak area of 2D band in graphite was ~54%. The intensity ratio (ID/IG) of the D and G bands increased from ~0,73 to ~1,00 during the transition from graphite to graphene oxide. In addition, the width values at which the maximum peak heights of the D, G and 2D peaks were varied in the range of ~175-187, ~79-83 and ~300-500  $\text{cm}^{-1}$  in the synthesis samples, while in graphite they were about 42, 25 and 73  $\text{cm}^{-1}$ , respectively. In the light of all the results, it can be said that the syntheses obtained under these conditions are graphene oxide samples with different properties and are in agreement with the literature.

**Keywords:** Graphite, Graphene oxide, Hummers Method, Nanomaterial, Raman Spectroscopy.

## 1. Giriş

Grafit kristali, altıgen şekilli düzlemlerin birbirlerine çoklu tabakalarla bağlanmış üç boyutlu bir yapı sergiler. Düzlem içindeki karbon atomlarının birbirine güçlü kovalent bağlarıyla, düzlemler arasının ise zayıf Van Der Walls bağlarıyla bağlanmasıyla bu yapı oluşur. Düzlemler arası bu bağların zayıf olmaları sebebiyle tabakalar birbirlerinden çok kolay bir şekilde ayrılırlar. Ayrıca, grafitin düşük maliyeti, kolay elde edilmesi, grafen oksit ile onun türevlerinden oluşan kompozit malzemelere kolaylıkla dönüşebilmesi nedeniyle son yıllarda çok büyük bir ilgi görmektedir [1-2].

Karbon esaslı ve çok tabakalı bir yapıya sahip olan grafitin oksidasyonu sonucu, tabakaların ayrışıp yapıya oksijen içeren fonksiyonel grupların girmesiyle 2 boyutlu grafen oksit (GO) oluşmaktadır. GO'nun yapısındaki bu fonksiyonel grupların karbon atomlarına oranının değişebilmesi, elektronik ve optik özelliklerinin ayarlanabilmesi ve hidrofilik özelliğinden dolayı suda çok iyi disperse olabilmesi nedeniyle; savunma sanayi, enerji, biyokimya, kaplama gibi bir çok teknolojiye geniş bir uygulama alanı bulmaktadır. Bunun yanı sıra üretim aşamalarında tehlikeli kimyasalların mevcudiyetinden dolayı bu olumsuzluğu en aza indirebilmek amacıyla son yıllarda grafitten grafen oksit eldesi üzerine çalışmalar yapılmaktadır [3-8].

Ayrıca, reaksiyon şartlarıyla GO'nun morfolojik özelliklerinin değişebilmesinden dolayı, sentezlenen her GO'nun literatüre önemli bir katkı sağlayacağı da bildirilmektedir [9].

GO üretim metodlarında kullanılan kimyasal ve oluşan ürünlerin ortak dezavantajları toksik ve tehlikeli olmalarıdır. Bu metodlardan en uygun olanı, üretimin kolaylığı, sentez süresinin kısa oluşu, maliyetin düşük ve yan ürünlerinin diğer yöntemlere göre daha az toksik olmasından dolayı, Hummers yöntemi [10]'dir. Bu yöntemde; oksidan olarak patlayıcı özelliğe sahip  $\text{ClO}_2$  yerine daha kuvvetli oksitleme özelliği olan  $\text{KMnO}_4$ , dumanlı asit buharı oluşturan nitrik asit yerine sodyum nitrat, grafit ve konsantre karışımı reaksiyona sokulur. Reaksiyonla oluşan  $\text{Mn}_2\text{O}_7$ , aromatik yapılar üzerindeki doymamış alifatik çift bağları seçici olarak oksitler [11]. Bu yöntemin dezavantajları ise; sodyum nitrattan dolayı  $\text{NO}_2$  ve  $\text{N}_2\text{O}_4$  gibi toksik gazların oluşması,  $95^\circ\text{C}$ 'nin üzerinde  $\text{KMnO}_4$ 'ın patlama riski ve kristal yapıya giren  $\text{Na}^+$  ve  $\text{NO}_3^-$  iyonlarının uzaklaştırılma zorluğudur [12].

Bu nedenle Hummers yönteminin modifiye edilmesiyle açıklanan dezavantajları azaltabilmek için, reaksiyon şartlarının değiştirilmesi,  $\text{KMnO}_4$  yerine  $\text{K}_2\text{FeO}_4$  kullanılması,  $\text{NaNO}_3$  yerine konsantre asit miktarının artırılması veya  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ile birlikte  $\text{H}_3\text{PO}_4$  kullanılması gibi çalışmalar yapılmıştır [13].

Raman Spektroskopisi GO'nun karakterizasyonun da çokça kullanılan bir titreşim spektroskopisi olup numune yüzeyine ışık kaynağından gönderilen fotonların esnek olmayan saçılmaları incelenerek numune içerisindeki atom

veya moleküllerin yapmış olduğu bağlar ve kristal yapıdaki kusurları hakkında bilgi sağlar.

Bu çalışmada, Raman Spektroskopisi analizi ile değişik  $\text{NaNO}_3$  konsantrasyonlarında elde edilen sentezlerin grafen oksite dönüşümü ve değişen yapısal özelliklerinin incelenmesi amaçlanmıştır.

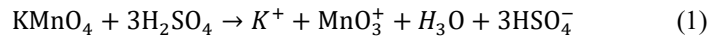
## 2. Materyal ve Metot

### 2.1. Kullanılan Kimyasallar ve Materyaller

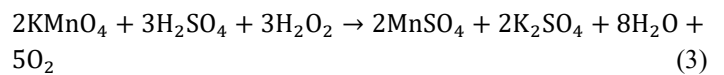
Çalışma kimyasalları olarak; merck-325 meş grafit tozu, merck-sodyum nitrat, merck-%98'lik sülfürik asit, merck-potasyum permanganat, ultra deiyonize su, merck-%30'luk hidrojen peroksit ve fluka-%37'lik hidroklorik asit kullanılmıştır. Materyaller ise; 250 ml'lik cam reaktör, ultrasonik banyo 150w (çalışkan lab.), çeker ocak, ısıtıcı manyetik karıştırıcı (ıka yellowline msh basic), pH metre (mettler toledo), santifürüj cihazı, etüv, termometre şeklindedir.

### 2.2. Deneysel Sistem

Grafen oksit sentezlerinin deneysel akış şeması Şekil 1'de verilmiştir. Reaksiyonun gerçekleştiği 250 mL'lik cam reaktör içerisine, 1 g grafit tozu, 0-1g aralığında değişen  $\text{NaNO}_3$  ve 23 mL  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ilave edilmiştir. Karışım 30 dk karıştırılıp literatürdeki diğer modifiye Hummers yöntemlerinden farklı olarak 40 dakika boyunca  $-15^\circ\text{C}$ 'de dondurucuda bekletilmiştir. Karıştırma hızı, homojen bir süspansiyonun elde edildiği 500 rpm'e ayarlanmıştır. Dondurucudaki numune buz banyosuna konularak  $0^\circ\text{C}$ 'ye getirilmiş ve yaklaşık 1 saat boyunca kademeli olarak 3 g  $\text{KMnO}_4$  ilave edilerek Eşitlik 1-2'deki oksidasyon reaksiyonlarıyla koyu yeşil renkli grafit oksit oluşumu gözlenmiştir (bu aşamada sıcaklık  $5^\circ\text{C}$ 'yi geçmemesine dikkat edilmelidir) [14].



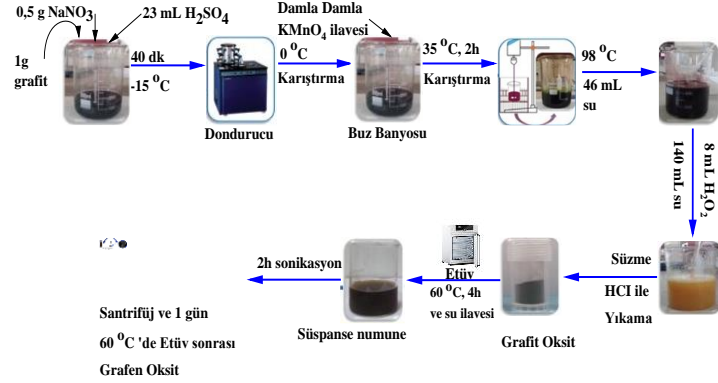
Karışımı mekanik olarak GO'ya dönüştürebilmek için,  $35^\circ\text{C}$  sıcaklıkta 2 saat 500 rpm'de karıştırılmıştır (sıcaklık bu aşamada  $50^\circ\text{C}$ 'yi geçmemesine dikkat edilmelidir). Süre sonunda açık kahverenkli karışıma  $98^\circ\text{C}$  sıcaklıkta kontrollü bir biçimde 46 mL ultra saf su ilave edilmiş ve 15 dk daha karıştırılmıştır (Bu esnada rengin koyu kahveye dönüştüğü gözlenmiştir). Daha sonra, 140 mL ultra saf su ve 8 mL  $\text{H}_2\text{O}_2$  ilavesiyle renk sarıya dönmüş ve  $\text{KMnO}_4$  fazlası Eşitlik (3)'de gösterildiği gibi suda çözünen mangan sülfat tuzuna dönüştürülmüştür.



Son karışım 24 saat oda sıcaklığında bekletilmiş ve süzülerek ayrılan katı numune, %10'luk HCl ile bünyesindeki metal iyonlarını gidermek için ve saf su ile reaksiyona girmeyen asit fazlasını gidermek için pH 7 olana kadar yıkanmıştır. Karışım  $60^\circ\text{C}$ 'ye ayarlanmış etüvde 4 saat kurutulmuş sonra saf su ilave edilerek elde edilen GO süspansiyonu 2 saat sonikasyona (güç: 150 W ve frekans: 33 KHz) tabi tutulmuş ve daha sonra 5 dk

boyunca 3000 dev.dk<sup>-1</sup> hız ile santifürj edilerek çözeltilisinden ayrılmıştır. Son olarak, katı numune 60 °C'deki etüvde 24 saat kurutulmuş ve GO sentezi gerçekleştirilmiştir.

Elde edilen örnekler NaNO<sub>3</sub>'ün artan konsantrasyonuna göre sırasıyla, GO-Na0 ve GO-Na0,50 kodları verilmiştir.



Şekil 1. Grafen Oksit Sentezi için Deneysel Akış Şeması

### 2.3. Raman Spektroskopisi Analizi

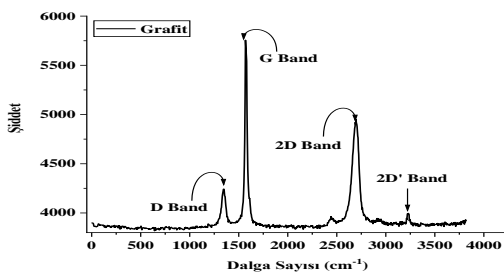
Raman spektroskopisi analizi ile, numune içerisindeki atom veya moleküllerin yapmış olduğu bağlar ve kristal yapıdaki kusurları hakkında bilgi sağlandığından dolayı grafen türevli malzemelerin molekül yapısını aydınlatılabilen çok iyi bir karakterizasyon aracıdır.

GO'nun Raman spektrumlarında; D, G ve 2D bandlarındaki piklerin şiddet oranları ile maksimum pik yüksekliklerinin yarıya düştüğü genişlik (FWHM) değerleri, molekül yapısının aydınlatılmasına katkı sağlayan en önemli bilgilerdir. Bunun yanı sıra D+D' ve 2D' bandlarındaki pikler de katkı sağlamaktadır [15].

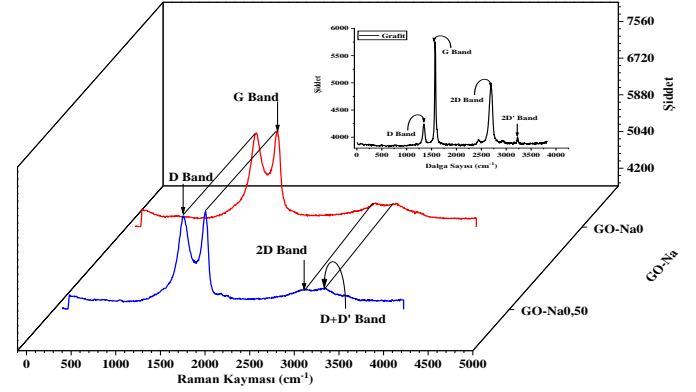
Bu çalışmada WITech alpha 300R model spektroskopisi kullanılmıştır.

### 3. Araştırma Sonuçları ve Tartışma

Grafit ve seçilmiş GO sentezlerinin Raman spektrumları Şekil 2-3'de grafik edilmiş ve grafiklerden okunan değerler Tablo 1'de sunulmuştur. Tablo 1'deki sinyal veren bantların dalga sayıları, FWHM ve pik alanı değerleri; Gaussian (Gsn, R<sup>2</sup>:0,972) ve Lorentzian (Lrz, R<sup>2</sup>:0,988) dağılım analizlerine göre ayrı ayrı belirlenmiştir.



Şekil 2. Grafitin Raman Spektrumu



Şekil 3. GO-Na Raman Spektrumu

Tablo 1. Grafit ve Seçilen GO Sentezlerinin Raman Spektroskopisi Analiz Sonuçları

Parametre		Grafit	GO-Na0	GO-Na0,50
I <sub>D</sub> /I <sub>G</sub>		0,73	0,993	0,983
D Bandı (cm <sup>-1</sup> )	Gsn	1345,7	1357,2	1360,6
	Lrz	1345,6	1352,3	1355,8
D Bandı Şiddeti		4243	5955	5937
G Bandı (cm <sup>-1</sup> )	Gsn	1573,8	1583,0	1589,5
	Lrz	1573,7	1582,1	1591,2
G Bandı Şiddeti		5756	5998	6042
2D Bandı (cm <sup>-1</sup> )	Gsn	2691,5	2681,0	2711,6
	Lrz	2692,3	2668,6	2687,5
2D Bandı Şiddeti		4353	4263	4240
D+D' Bandı (cm <sup>-1</sup> )	Gsn	-	2946,5	2961,9
	Lrz	-	2927,4	2946,7
2D' Bandı (cm <sup>-1</sup> )	Gsn	3228,0	-	-
	Lrz	3228,0	-	-
FWHM (D, cm <sup>-1</sup> )	Gsn	50,27	226,1	213,1
	Lrz	41,75	187,3	175,1
FWHM (G, cm <sup>-1</sup> )	Gsn	29,79	101,3	96,6
	Lrz	24,71	82,8	78,6
FWHM (2D, cm <sup>-1</sup> )	Gsn	85,59	325,2	475,8
	Lrz	72,94	300,5	552,9
D Pik alanı (%)	Gsn	10,7	56,0	54,1
	Lrz	10,8	52,8	49,6
G Pik alanı (%)	Gsn	33,1	26,1	26,9
	Lrz	32,3	22,8	22,8
2D Pik alanı (%)	Gsn	54,2	9,4	13,8
	Lrz	54,1	9,3	19,3
2D' Pik alanı (%)	Gsn	2,0	-	-
	Lrz	2,8	-	-
D+D' Pik alanı (%)	Gsn	-	8,5	5,1
	Lrz	-	15,1	8,4

## 4. Sonuç

Şekil 2-3 ve Tablo 1 incelenildiğinde aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

Grafitte, iki güçlü bant gözlemlenmiş olup dalga sayısı Lorentzian dağılımına göre bunlar, 1573,7  $\text{cm}^{-1}$ 'de G (%32,3 pik alanlı) ve 2692,3  $\text{cm}^{-1}$ 'de 2D (%54,1 pik alanlı) bantlarıdır. G bandı, hem halkalı hem de düz zincirli yapılardaki  $\text{sp}^2$  karbon atomlarının bağ gerilmesi nedeniyle oluşan birinci dereceden spektrumdur. 2D bandının şiddeti ve genişliğinin fazla olması ise, malzemelerin çok tabakadan oluştuğunun göstergesidir [16]. Grafitte ayrıca, D (%10,8 pik alanlı) ve 2D' (%2,8 pik alanlı) bantları da sırasıyla 1345,6 ve 3228  $\text{cm}^{-1}$ 'de oluştuğu gözlemlenmiştir. Bu bantların mevcudiyeti, grafitteki boşluklar ve amorf karbon türleri gibi bazı yapısal bozukluğun bir göstergesidir [17-18].

GO-Na0 ve GO-Na0,50 sentezlerinin Raman spektrumlarında sırasıyla; 1582,1 ve 1591,2  $\text{cm}^{-1}$ 'de G bandı (~%23 pik alanlı) ve 1352,3 ve 1355,8  $\text{cm}^{-1}$ 'de bir D bandı (~%51 pik alanlı) olmak üzere iki belirgin pik gözlenmiştir. Buradaki bant değerlerinin grafitteki bant değerlerine göre kaymalarının sebebi, karbon tabakalarında oluşan fonksiyonel gruplara ve GO-Na sentezlerindeki düşük band kaymalarının sebebi ise  $\text{NaNO}_3$  konsantrasyonu değerinin değişmesine atfedilebilir [19].

Kimyasal oksidasyondan sonra, grafitteki D bandı pik alanı %10.8 iken, GO sentezlerinde ~%51'e yükselmesi sonrası ve grafitteki 2D bandı pik alanı ~%54 iken, GO sentezlerinde ~%15'e azalması, bu sentezlerin başarılı bir şekilde gerçekleştiğini ve literatür değerleri ile uyum içerisinde olduğunu göstermiştir [20]. 2D bandının yoğunluğundaki etkin azalma ise, oksidasyon reaksiyonu sonucu tabakaların kırılmasına atfedilir [21]. Buna ilaveten GO-Na sentezlerinde ~2928-2947  $\text{cm}^{-1}$ 'de kusur oluşumunu doğrulayan yeni bir D+D' bandı (~%12 pik alanlı) ortaya çıkmış ve grafitte 3228  $\text{cm}^{-1}$ 'deki 2D' bandı ise kaybolmuştur. D+D' bandının oluşumu, GO örneklerini grafitten ayıran önemli bir kanıttır [22]. Grafit ile karşılaştırıldığında, GO-Na örneklerindeki zayıf ve geniş 2D piki ile birlikte belirgin olan D piki, grafit yapısındaki hibridize  $\text{sp}^2$  C atomlarının yapısının bozulması sonucu GO'ya dönüştürüldüğünün ana belirtileridir.

D ve G bantlarının şiddet oranı (ID/IG), grafit tabakalarındaki bozulma derecesinin iyi bir göstergesidir. Grafitten grafen okside geçişte ID/IG oranının ~0,73'den ~1,00'a artması;  $\text{sp}^2$  bağlı karbon atomlarının büyük kısmının  $\text{sp}^3$  bağlı karbon atomlarına dönüştürülmesiyle düzlem içi kristalde bir azalmayı ve grafitin kısmi olarak amorf yapı göstermesi, oksidasyonun başarısını destekler.

ID/IG'nin yanısıra D, G ve 2D piklerinin FWHM değerleri de oksidasyonun başarısının bir göstergesidir. Lorentzian dağılımına göre D, G ve 2D bantlarının FWHM değerleri sırasıyla grafitte yaklaşık 42, 25 ve 73  $\text{cm}^{-1}$  iken GO-Na sentezlerinde ~175-187, ~79-83 ve ~300-500  $\text{cm}^{-1}$  aralığında değişmektedir. G pikinin FWHM'sinin küçük olmasının nedeni, grafen oksit tabakalarındaki  $\text{sp}^2$  hibridize karbon bağlarının gerilme titreşimlerinden kaynaklanır. D pikinin FWHM'sinin büyük

olması ise yapıdaki hetero atomlardan dolayı oluşan yapısal bozukluk anlamına gelir [17].

Bütün sonuçlar ışığında, bu şartlarda elde edilen sentezlerin, farklı özelliklere sahip grafen oksit örnekleri oldukları ve literatür ile uyum içerisinde oldukları söylenebilir.

## 5. Teşekkür

Bu çalışma, Atatürk Üniversitesi BAPSİS Birimi tarafından Temel Araştırma Projesi olarak desteklenmiştir.

## Kaynakça

- [1] Moosa, A., and Abed, M. (2021). Graphene preparation and graphite exfoliation. *Turkish journal of Chemistry*, 45(3), 493-519.
- [2] Dresselhaus, G., Dresselhaus, M. S., & Saito, R. (1998). *Physical properties of carbon nanotubes*. World scientific.
- [3] Tiyek, İ., Dönmez, U., Yıldırım, B., Alma, M. H., Ersoy, M. S., & Karataş, Ş. (2016). Kimyasal yöntem ile indirgenmiş grafen oksit sentezi ve karakterizasyonu. *Sakarya University Journal of Science*, 20(2), 349-357.
- [4] Paulchamy, B., Arthi, G., & Lignesh, B. D. (2015). A simple approach to stepwise synthesis of graphene oxide nanomaterial. *J Nanomed Nanotechnol*, 6(1), 1.
- [5] Brisebois, P. P., & Siaj, M. (2020). Harvesting graphene oxide—years 1859 to 2019: a review of its structure, synthesis, properties and exfoliation. *Journal of Materials Chemistry C*, 8(5), 1517-1547.
- [6] Sun, L., & Fugetsu, B. (2013). Mass production of graphene oxide from expanded graphite. *Materials Letters*, 109, 207-210.
- [7] Huang, X., Qi, X., Boey, F., & Zhang, H. (2012). Graphene-based composites. *Chemical Society Reviews*, 41(2), 666-686.
- [8] Chen, J., Yao, B., Li, C., & Shi, G. (2013). An improved Hummers method for eco-friendly synthesis of graphene oxide. *Carbon*, 64, 225-229.
- [9] Shamaila, S., Sajjad, A. K. L., & Iqbal, A. (2016). Modifications in development of graphene oxide synthetic routes. *Chemical Engineering Journal*, 294, 458-477.
- [10] Hummers Jr, W. S., & Offeman, R. E. (1958). Preparation of graphitic oxide. *Journal of the American Chemical Society*, 80(6), 1339-1339.
- [11] Dreyer, D. R., Park, S., Bielawski, C. W., & Ruoff, R. S. (2010). The chemistry of graphene oxide. *Chemical society reviews*, 39(1), 228-240.
- [12] Lavin-Lopez, M. D. P., Romero, A., Garrido, J., Sanchez-Silva, L., & Valverde, J. L. (2016). Influence of different improved hummers method modifications on the characteristics of graphite oxide in order to make a more easily scalable method. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 55(50), 12836-12847.
- [13] Marcano, D. C., Kosynkin, D. V., Berlin, J. M., Sinitskii, A., Sun, Z., Slesarev, A., ... & Tour, J. M. (2010). Improved synthesis of graphene oxide. *ACS nano*, 4(8), 4806-4814.

- [14] Peng, L., Xu, Z., Liu, Z., Wei, Y., Sun, H., Li, Z., ... & Gao, C. (2015). An iron-based green approach to 1-h production of single-layer graphene oxide. *Nature communications*, 6(1), 1-9.
- [15] Ferrari, A. C., & Basko, D. M. (2013). Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene. *Nature nanotechnology*, 8(4), 235-246.
- [16] Gupta, A., Chen, G., Joshi, P., Tadigadapa, S., & Eklund, P. C. (2006). Raman scattering from high-frequency phonons in supported n-graphene layer films. *Nano letters*, 6(12), 2667-2673.
- [17] Ferrari, A. C., & Robertson, J. (2000). Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Physical review B*, 61(20), 14095.
- [18] Schönfelder, R., Rummeli, M. H., Gruner, W., Löffler, M., Acker, J., Hoffmann, V., ... & Pichler, T. (2007). Purification-induced sidewall functionalization of magnetically pure single-walled carbon nanotubes. *Nanotechnology*, 18(37), 375601.
- [19] Bokobza, L., Bruneel, J. L., & Couzi, M. (2015). Raman spectra of carbon-based materials (from graphite to carbon black) and of some silicone composites. *C—Journal of Carbon Research*, 1(1), 77-94.
- [20] Tuinstra, F., & Koenig, J. L. (1970). Raman spectrum of graphite. *The Journal of chemical physics*, 53(3), 1126-1130.
- [21] Krishnamoorthy, K., Veerapandian, M., Yun, K., & Kim, S. J. (2013). The chemical and structural analysis of graphene oxide with different degrees of oxidation. *Carbon*, 53, 38-49.
- [22] Aliyev, E., Filiz, V., Khan, M. M., Lee, Y. J., Abetz, C., & Abetz, V. (2019). Structural characterization of graphene oxide: Surface functional groups and fractionated oxidative debris. *Nanomaterials*, 9(8), 1180.