改进液相氧化还原法制备高性能氢气吸附用石墨烯

袁文辉^{1,*} 李保庆¹ 李莉²

(¹华南理工大学化学与化工学院, 广州 510640; ²华南理工大学环境科学与工程学院, 广州 510640)

摘要: 以液相氧化还原法为基础, 并在分散剂十二烷基苯磺酸钠(SDBS)作用下制备得到高质量石墨烯, 有效避免了在此过程中石墨烯大量团聚的现象. 采用X射线衍射(XRD)、拉曼光谱(RS)、扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)和原子力显微镜(AFM)等分析手段对石墨烯样品进行了表征. XRD结果体现了石墨、氧化石墨和石墨烯晶型结构的区别; SEM和TEM结果显示石墨烯呈网格状, 表面平整, 缺陷少; AFM分析表明样品中单层石墨烯厚度约为1.3 nm, 同时也存在少许双层结构. BET测试法得到石墨烯的比表面积高达1206 m²·g⁻¹, 考察了石墨烯在高压条件下对H₂的吸附性能. 通过对方法改进前后所制备的石墨烯样品进行比较, 结果表明, 十二烷基苯磺酸钠的加入有效地减小了石墨烯的大量团聚, 且得到了高质量的石墨烯. 在25和55 °C条件下, 高质量石墨烯对氢气的吸附量分别达到1.7%(w)和1.1%(w), 比之前研究结果有了很大提高.

关键词: 石墨烯; 氧化石墨; 氢气吸附; 氧化还原; 超声剥离

中图分类号: O647

Superior Graphene for Hydrogen Adsorption Prepared by the Improved Liquid Oxidation-Reduction Method

YUAN Wen-Hui^{1,*} LI Bao-Qing¹ LI Li²

(¹*School of Chemistry and Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, P. R. China;*

²*College of Environmental Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, P. R. China)*

Abstract: Graphite oxide (GO) was prepared from liquid oxidation based on Hummers method and the graphene was then prepared using sodium borohydride to reduce the exfoliated graphite oxide by ultrasonication during which moderate sodium dodecyl benzene sulfonate (SDBS) was added into the suspension to reduce the agglomeration among the graphene layers and to obtain a stable graphene suspension. The as-prepared graphene was characterized by X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy (RS), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), and atomic force microscopy (AFM). XRD results show that the crystal structures are different among graphite, graphite oxide, and graphene. SEM and TEM images show that graphene possesses a gridding structure, a smooth surface, and few defects. AFM analysis indicates that the thickness of the single layer graphene is about 1.3 nm while there are still a few double layers in the sample. The BET specific surface area of the graphene was about 1206 m²·g⁻¹ and its H₂ adsorption properties were investigated under high pressure. The samples prepared by liquid oxidation-reduction were compared with that prepared by the improved liquid oxidation-reduction method, which indicates that the addition of SDBS effectively reduces agglomeration among the graphene layers and this generates high quality graphene. The adsorption capacities of H₂ on graphene at 25 and 55 °C reached 1.7%(w) and 1.1%(w), respectively, which are much higher than that reported previously.

Received: April 7, 2011; Revised: May 18, 2011; Published on Web: June 28, 2011.

*Corresponding author. Email: cewhyuan@scut.edu.cn; Tel: +86-20-87111887.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (20976057).

国家自然科学基金(20976057)资助项目

Key Words: Graphene; Graphite oxide; Hydrogen adsorption; Oxidation-reduction; Ultrasonic exfoliated

1 引言

当前的能源生产与消费方式使人类的生态环境遭到了严重破坏,而且不断恶化。因此,寻求新的替代型清洁能源已是迫在眉睫。氢能由于具有清洁、高效、可再生等优点被誉为21世纪理想能源,¹⁻³而且越来越受到各国科学家的重视。如何高效、简单地存储氢气并达到美国能源部提出的6.0%(w)吸附量的目标已是当今备受关注的问题。

纳米碳材料具有原子质量低、化学稳定性好以及丰富的孔道结构等优点,近年来被广泛应用于氢气存储领域。⁴⁻⁹石墨烯是近年来碳族材料中发现的最新同素异形体,它是由碳原子紧密堆积而成的单层二维蜂窝状晶格结构的晶体薄膜,其厚度只有0.335 nm。¹⁰由于具有高的比表面积(约2630 m²·g⁻¹)、丰富的孔道结构、优良的导电率和易改性的表面化学¹¹⁻¹⁵等特性,自从2004年被英国Manchester大学的Geim小组¹¹发现以来,石墨烯就被广泛应用于气体传感器、锂离子电池、晶体管、氢气存储、催化剂等领域。¹⁶⁻¹⁹但是石墨烯的大量制备仍然面临着挑战,主要在于液相还原氧化石墨过程中石墨烯会不可避免地发生团聚,导致得不到高质量的单层石墨烯,同时这也阻碍了石墨烯在吸附领域的应用。因此,寻找有效且能够大量制备单层石墨烯的方法成为当前研究的热点。

Srinivas等²⁰用Hummers方法氧化石墨,在水中超声剥离形成氧化石墨烯后,再用水合肼还原制备石墨烯,在压力为1000 kPa,温度为-196和25 °C下,氢气的吸附量分别达到1.2%(w)和0.1%(w)。Ghosh等²¹使氧化石墨在高温下热剥离制备石墨烯,在10000 kPa和65 °C条件下,测得氢气吸附量约2.0%(w)-3.1%(w)。Cheng等²²的研究结果表明在100 kPa、-196 °C和6000 kPa、25 °C条件下,石墨烯对氢气的吸附量分别达到0.4%(w)和0.2%(w)。另外,大量研究^{16,20-24}制备的石墨烯因团聚而导致其石墨烯比表面积远远小于理论比表面积,达不到美国能源部提出的6.0%(w)的氢气吸附量指标。因此,如何得到稳定的石墨烯悬浮液制备高质量单层石墨烯来提高氢气吸附量成为石墨烯在能源领域研究的重要目标。近年来,Lotya²⁵和Xu²⁶等分别用胆酸钠和吡啶酸作为稳定剂制备了石墨烯悬浮液,显示了表面

活性剂在制备高质量石墨烯中的优良作用。

本文在分散剂十二烷基苯磺酸钠(SDBS)作用下,以氧化石墨为原料,通过NaBH₄液相还原法制备得到了高质量石墨烯。采用XRD、Raman、SEM、TEM和AFM等分析手段对石墨烯样品进行了详细表征,BET测试法证明了石墨烯的高比表面积和丰富的孔道结构,用氢气高压吸附实验验证了石墨烯作为一种多孔吸附材料的可观前景。

2 实验

2.1 试剂与仪器

石墨(约325 mesh; 45 μm; 99.8%),高锰酸钾(AR, 99.5%),高氯酸钾(AR, ≥99.5%),浓硫酸(AR, 95.0%-98.0%),硝酸钠(AR, 99.0%),硼氢化钠(AR, ≥96.0%)等试剂均购于Alfa Aesar(北京),十二烷基苯磺酸钠(CR, ≥85%),双氧水(AR, 30%),盐酸(AR, 36%-38%),丙酮(AR, 99.5%)等购于国药集团化学试剂有限公司,所有溶液均用高纯水配制。

科大创新股份有限公司中佳分公司HC-3518高速离心机;德国Bruker公司XRD射线衍射仪;日本Hitachi公司S-3700N型扫描电子显微镜;荷兰Philips-FEI公司Tecnai G2 F30 S-Twin型透射电子显微镜;美国Veeco Multimode 3D原子力显微镜;美国Micromeritics ASAP 2010比表面积分析仪;德国Rubotherm磁悬浮天平。

2.2 氧化石墨的制备

采用Hummers法²⁷制备氧化石墨。在冰水浴中装配好500 mL的反应瓶,将5 g石墨粉和5 g硝酸钠与200 mL浓硫酸混合均匀,搅拌下加入25 g高氯酸钾,均匀后,再分数次加入15 g高锰酸钾,控制温度不超过20 °C,搅拌一段时间后,撤去冰浴,将反应瓶转移至电磁搅拌器上,电磁搅拌持续24 h之后,搅拌下缓慢加入200 mL去离子水,温度升高到98 °C左右,搅拌20 min后,加入适量双氧水还原残留的氧化剂,使溶液变为亮黄色。然后分次以10000 r·min⁻¹转速离心分离氧化石墨悬浮液,并先后用5% HCl溶液和去离子水洗涤直到分离液pH=7。将得到的滤饼真空干燥即得氧化石墨。

2.3 石墨烯的制备

将氧化石墨研碎,称取300 mg分散于60 mL去

离子水中,得到棕黄色的悬浮液,超声分散1 h后得到稳定的胶状悬浮液.然后转移到四口烧瓶中,加入600 mg 硼氢化钠和50 mg 十二烷基苯磺酸钠,升温至80 °C,在此条件下回流16 h后离心分离,依次用丙酮和去离子水洗涤至pH=7,将得到的滤饼真空干燥后保存备用,记为GS₁.按照同样的方法在不加分散剂的条件下制备得到石墨烯GS₂.

2.4 测试与表征

采用X射线衍射(XRD)仪对石墨、氧化石墨、石墨烯的晶相结构进行分析,测试条件为: Cu靶 K_{α} , $\lambda=1.54 \times 10^{-10}$ m 线作射线源,管电流30 mA,管电压40 kV,扫描范围5°–60°.采用扫描电子显微镜(SEM)观察石墨烯表面形貌和结构.样品表面喷涂金膜,镀金时间为5 min.采用透射电子显微镜(TEM)观察石墨烯表面超微结构.采用原子力显微镜(AFM)观察石墨烯微观表面并确定其层数.以水作为分散介质,配制1 mg·L⁻¹的石墨烯悬浮液,以云母片为基底.采用比表面积分析仪在液氮温度下得到样品的氮气吸附-脱附等温线和孔径分布(实验前样品在150 °C下处理5 h).

2.5 氢气的高压吸附性能测试

氢气的高压吸附性能测试(0–3000 kPa)是采用重量法在德国Rubotherm磁悬浮天平上进行的.该天平配有自动气体进样系统、压力控制系统和温度控制系统.实验中吹扫气为高纯氢气(99.999%),吸附气为高纯氢气(99.999%).具体的实验步骤为:先称量1/3–1/2样品框体积的样品置于不锈钢样品框中,在150 °C条件下抽真空预处理12 h.之后开始进行吸附实验,调节质量流量控制器(MFC)分别控制吸附气和吹扫气的流速,使其均为30 mL·min⁻¹,调

节温度控制器,设定吸附温度分别为25和55 °C,在100–2500 kPa压力范围内取不同的压力点,吸附仪记录了样品重量随设置压力点的变化曲线,通过数据处理,即可得到在不同温度条件下的氢气吸附等温线.

3 结果与讨论

3.1 X射线衍射分析

图1是石墨(G)、氧化石墨(GO)、石墨烯(GS₁、GS₂)的XRD图.从图1(a)中可以看出,石墨在2 θ 为26.58°处的(002)晶面衍射峰很强很尖,说明石墨片层的空间排列非常规整.氧化石墨在2 θ 为10.60°处的(001)晶面衍射峰²⁸很强,而石墨(002)面的衍射峰变得很小,这说明石墨晶型结构被破坏,生成了新的氧化石墨晶体结构.当氧化石墨被还原成石墨烯后,在2 θ 为26.08°处出现衍射峰,和石墨的衍射峰相比,衍射峰变宽,强度减弱.这是由于石墨烯相对石墨而言片层更小,无序度增加.而图1(b)中石墨烯GS₁比GS₂的衍射峰明显微弱得多,这是由于分散剂的活性作用阻碍了石墨烯片层间团聚的发生,制备的石墨烯GS₁大多都是单层结构,其层间距远大于X射线的波长,从而导致衍射现象不明显.²⁹这也说明添加分散剂可以作为制备单层石墨烯的一种良好的方法.

3.2 SEM和TEM分析

图2是石墨烯GS₁和GS₂的SEM(a, b)和TEM(c, d)照片.从图2(a)可以看出,石墨烯GS₁是由一层层蜂窝状的单片结构组成,排列较规整,孔道结构明显,表明在还原过程中很少有团聚现象.而图2(b)中石墨烯GS₂单片堆叠在一起,排列紧密,表明在还

图1 G、GO、GS₁、GS₂的XRD图谱(a)及其放大图谱(b)

Fig.1 XRD patterns (a) and their magnified patterns (b) of G, GO, GS₁, and GS₂

G: graphite, GO: graphite oxide, GS₁: graphene with surfactant, GS₂: graphene without surfactant

图2 石墨烯GS₁和GS₂的SEM图(a, b)和TEM图(c, d)Fig.2 SEM (a, b) and TEM (c, d) images of GS₁ and GS₂

原过程中仍然有大量团聚现象发生. 这是由于分散剂的作用使GS₁的悬浮液分散效果明显优于GS₂. 从图2(c)可以看出石墨烯GS₁是几乎透明的薄纱状结构, 表面平整, 规则, 缺陷较少, 说明GS₁含有很少层数的石墨烯. 而图2(d)中石墨烯GS₂表面不平整, 厚度不均一, 表明GS₂有大量单层石墨烯重叠在一起, 发生卷曲. 以上结果表明, 通过分散剂辅助还原氧化石墨的方法可制备出高质量石墨烯样品GS₁.

通过以上XRD、SEM和TEM分析, 可以看出石墨烯GS₁的晶型、形貌结构和分散效果均明显优于GS₂, 因此, 在后续表征中重点对GS₁进行拉曼和AFM分析.

3.3 拉曼光谱分析

图3是石墨G、氧化石墨GO和石墨烯GS₁的拉曼光谱. 由图可知, 石墨在1576 cm⁻¹处有一个尖而强的吸收峰(G峰), 而在1332 cm⁻¹处有一个很弱的吸收峰(D峰), 说明石墨的sp²杂化碳原子结构排列非常紧密规整. 在石墨被氧化后, 氧化石墨的G峰变宽, 且蓝移至1578 cm⁻¹, 而D峰强度也增加, 这表明石墨被氧化后, 结构中一部分sp²杂化碳原子转化成sp³杂化结构, 即石墨中的C=C双键被破坏. 此外, D带与G带的强度比(I_D/I_G)也表示sp³/sp²碳原子比,³⁰ 也表明氧化石墨中sp²杂化碳层平面长度比石墨小. 当氧化石墨被还原后, D峰和G峰的峰位和石

墨的相似, 说明氧化石墨中含氧官能团被大量去除, 而石墨烯的D峰和G峰两个峰的强度比(I_D/I_G=1.28)高于氧化石墨的两个峰的强度比(I_D/I_G=1.06), 这说明石墨烯中sp²杂化碳层平面的平均尺寸比氧化石墨的大,³¹ 并且石墨烯片层无序度增加. 同时也证明氧化石墨被还原后, 只有一部分sp³杂化碳原子被还原成sp²杂化碳原子, 即氧化石墨的结构不可能完全恢复为石墨结构, 石墨烯和石墨的结构存在一定区别.

3.4 AFM分析

图4为石墨烯GS₁的AFM分析照片. 由图可以看出石墨烯纳米片均匀地分散在云母片基底上, 呈

图3 G、GO和GS₁的拉曼谱图Fig.3 Raman spectra of G, GO, and GS₁

图4 石墨烯GS₁的AFM图Fig.4 AFM images of GS₁

少量堆叠状态分布, 样品颜色均一, 和基底颜色区分明显. Stankovich等^{24,32}已经从理论和实验证明, 液相化学还原法制得的单层石墨烯的厚度约为1.1 nm. 根据AFM的分析结果, 石墨烯样品GS₁的厚度约为1.3 nm, 表明所制备的石墨烯样品基本上为单层, 也可能存在一些双层或三层, 再次证明了添加分散剂辅助还原氧化石墨可以得到高质量的石墨烯.

3.5 BET比表面积和孔径分布

图5和图6分别给出了石墨烯样品GS₁和GS₂在液氮温度下的N₂吸附-脱附等温线和孔径分布. 从图5可知, 整个N₂吸附等温线呈I型吸附曲线, 在相

图5 石墨烯GS₁和GS₂的N₂吸附-脱附等温线Fig.5 N₂ adsorption-desorption isotherms of GS₁ and GS₂ 图6 石墨烯GS₁和GS₂的孔径分布图Fig.6 Pore size distributions of GS₁ and GS₂

对压力约为0.4时等温吸附-脱附曲线上出现磁滞环, 表明石墨烯层间存在狭长的缝隙.³³ 经过BET比表面积分析可得石墨烯样品GS₁比表面积约为1206 m²·g⁻¹, 远远大于GS₂的比表面积605 m²·g⁻¹, 而小于单层石墨烯的理论比表面积(2630 m²·g⁻¹), 这说明石墨烯片GS₁并非完全由单层石墨烯组成, 而是存在少许双层结构, 但相比之前研究有了很大突破, 详见表1. 图6的孔径分布表明石墨烯GS₁的孔径分布范围小于GS₂, 含有微孔的数量也大于GS₂, 这进一步说明了GS₁的比表面积大于GS₂和之前研究成果的原因.

4 氢气的高压吸附性能评价

图7为本研究所制备的石墨烯GS₁和GS₂在压力范围100–2500 kPa, 温度为25 °C和55 °C条件下氢气高压吸附实验结果比较(图中标明了氢气吸附量的平均值和标准偏差).

由图7可见, 石墨烯GS₁的氢气吸附量明显大

图7 25和55 °C时不同压力下石墨烯GS₁和GS₂的氢气吸附量Fig.7 H₂ adsorption capacity of GS₁ and GS₂ under different pressures at 25 and 55 °C

表1 25 °C时不同方法制备石墨烯的比表面积和氢气吸附量
Table 1 BET surface area and H₂ adsorption capacity of graphene with different preparation methods 25 °C

Prepared method	$S/(m^2 \cdot g^{-1})$	$\Gamma_{H_2}/\%(w)$	Reference
liquid oxidation-reduction	640	0.1	20
thermal exfoliation	156	<0.2	22
liquid oxidation-reduction	466	—	24
liquid oxidation-reduction (without surfactant)	605	0.3	—
liquid oxidation-reduction (with surfactant)	1206	1.7	—

于GS₂的,在25和55 °C下,对于不同的压力,石墨烯GS₁和GS₂对氢气的吸附量各不相同.在同一温度下,随着压力的增大,石墨烯的氢气吸附量逐渐增大;在相同的压力下,石墨烯对氢气的吸附量随着温度的增加而减小,这种现象符合物理吸附的特点.³⁴在氢气压力相对较低时,氢气分子优先吸附于微孔内,发生微孔吸附,氢气吸附量相对较低,但GS₁含有的微孔数大于GS₂,在吸附的初始阶段GS₁的氢气吸附量大于GS₂.随着压力的增大,吸附逐渐从中孔、大孔转移至石墨烯外表面,发生外表面吸附,同时,氢气吸附量也相应增大.在温度25 °C,压力2500 kPa的条件下,GS₁的氢气吸附量高达1.7%(w),远大于同类方法得到的研究结果,如表1所示.

由表1可见,与氧化还原过程不加分散剂的方法制备的石墨烯片相比,添加分散剂后,石墨烯片的比表面积和氢气吸附量都有明显的增加.

石墨烯在温度 T_1 和 T_2 下对氢气的吸附热由克劳修斯-克拉伯龙方程(1)计算得知约为18.6 kJ·mol⁻¹,这个结果和美国能源部提出的最理想的吸附材料的吸附热值(15 kJ·mol⁻¹)^{35,36}很接近,进一步证明了通过改进液相氧化还原法所制备的石墨烯是一种良好的氢气吸附材料.

$$Q_{st} = \frac{R \cdot \ln(p_{T_1}/p_{T_2})}{(1/T_1 - 1/T_2)} \quad (1)$$

其中, Q_{st} 为吸附热(kJ·mol⁻¹), R 为真实气体常数(8.314 kJ·mol⁻¹·K⁻¹), p_{T_1} 和 p_{T_2} 分别为温度 T_1 和 T_2 相对应的氢气压力(kPa).

5 结 论

通过液相氧化法制备氧化石墨,超声剥离后,在还原过程中添加分散剂十二烷基苯磺酸钠制备了高质量的石墨烯片.采用XRD、拉曼光谱、SEM、TEM和AFM等手段表征了其结构、形貌和组成,结

果表明所制备的石墨烯片基本上为单层,也存在少量的双层结构,BET结果表明石墨烯片含有较大的比表面积和丰富的孔状结构.氢气的高压吸附实验表明在温度为25 °C,压力为2500 kPa条件下,石墨烯对氢气吸附量高达1.7%(w),证明了本改进液相氧化还原方法制备石墨烯可有效减小石墨烯单层之间的团聚,从而增加石墨烯的比表面积,提高氢气吸附量,同时也体现了石墨烯在绿色氢能方面广阔的应用前景.

References

- (1) Haryanto, A.; Fernando, S.; Murali, N.; Adhikari, S. *Energy and Fuels* **2005**, 19 (5), 2098.
- (2) Barelli, L.; Bidini, G.; Gallorini, F.; Servili, S. *Energy* **2008**, 33 (4), 554.
- (3) Rosen, M. A. *Energy* **2010**, 35, 1068.
- (4) Dillon, A. C.; Jones, K. M.; Bekkedahl, T. A.; Kiang, C. H.; Bethune, D. S.; Heben, M. J. *Nature* **1997**, 386, 377.
- (5) Liu, C.; Fan, Y. Y.; Liu, M.; Cong, H. T.; Cheng, H. M.; Dresselhaus, M. S. *Science* **1999**, 286, 1127.
- (6) Zhou, L.; Zhou, Y. P.; Sun, Y. *Int. J. Hydrog. Energy* **2004**, 29 (5), 475.
- (7) Fan, Y. Y.; Liao, B.; Liu, M.; Wei, Y. L.; Lu, M. Q.; Cheng, H. M. *Carbon* **1999**, 37, 1649.
- (8) Gupta, B. K.; Srivastava, O. N. *Int. J. Hydrog. Energy* **2001**, 26, 857.
- (9) Zhou, L.; Zhou, Y. P.; Sun, Y. *Int. J. Hydrog. Energy* **2004**, 29 (3), 319.
- (10) Huang, G. R.; Chen, J. *Carbon Technologies* **2009**, 1 (28), 35.
- (11) Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.; Zhang, Y.; Dubonos, S. V.; Grigorieva, I. V.; Firsov, A. A. *Science* **2004**, 306, 666.
- (12) Allen, M. J.; Tung, V. C.; Kaner, R. B. *Chem. Rev.* **2010**, 110, 132.
- (13) Stoller, M. D.; Park, S.; Zhu, Y.; An, J.; Ruoff, R. S. *Nano Lett.* **2008**, 8 (10), 3498.
- (14) Yang, N.; Zhai, J.; Wang, D.; Chen, Y.; Jiang, L. *ACS Nano* **2010**, 4, 887.
- (15) Hu, Y. J.; Jin, J.; Zhang, H.; Wu, P.; Cai, C. X. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2010**, 26 (8), 2073. [胡耀娟, 金 娟, 张 卉, 吴 萍, 蔡称心. 物理化学学报, **2010**, 26 (8), 2073.]
- (16) Sridhar, V.; Jeon, J. H.; Oh, I. K. *Carbon* **2010**, 48(10), 2953.
- (17) Wen, Z. L.; Yang, S. D.; Song, Q. J.; Hao, L.; Zhang, X. G. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2010**, 26 (6), 1570. [温祝亮, 杨苏东, 宋启军, 郝 亮, 张校刚. 物理化学学报, **2010**, 26 (6), 1570.]
- (18) Wu, X. Q.; Zong, R. L.; Mou, H. J.; Zhu, Y. F. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2010**, 26 (11), 3002. [吴小琴, 宗瑞隆, 牟豪杰, 朱永法. 物理化学学报, **2010**, 26 (11), 3002.]
- (19) Li, Y. X.; Wei, Z. D.; Zhao, Q. L.; Ding, W.; Zhang, Q.; Chen, S.

- G. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2011**, *27* (4), 858. [李云霞, 魏子栋, 赵巧玲, 丁 炜, 张 骞, 陈四国. 物理化学学报, **2011**, *27* (4), 858.]
- (20) Srinivas, G.; Zhu, Y. W.; Piner, R.; Skipper, R.; Ellerby, M.; Ruoff, R. *Carbon* **2010**, *48* (3), 630.
- (21) Ghosh, A.; Subrahmanyam, K. S.; Krishna, K. S.; Datta, S.; Govindaraj, A.; Pati, S. K.; Rao, C. N. R. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 15704.
- (22) Ma, L. P.; Wu, Z. S.; Li, J.; Wu, E. D.; Ren, W. C.; Cheng, H. M. *Hydrogen Energy* **2009**, *34* (5), 2329.
- (23) Bourlinos, A. B.; Gournis, D.; Petridis, D.; Szabó, T.; Szeri, A.; Dékány, I. *Langmuir* **2003**, *19*, 6050.
- (24) Stankovich, S.; Dikin, D. A.; Piner, R. D.; Kohlhaas, K. A.; Kleinhammes, A.; Jia, Y.; Wu, Y.; Nguyen, S. T.; Ruoff, R. S. *Carbon* **2007**, *45*, 1558.
- (25) Lotya, M.; King, P. J.; Khan, U.; De, S.; Coleman, J. N. *ACS Nano* **2010**, *4* (6), 3155.
- (26) Xu, Y. X.; Bai, H.; Lu, G. W.; Li, C.; Shi, G. Q. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130* (18), 5856.
- (27) Hummers, S.; Offeman, R. J. *Am. Chem. Soc.* **1958**, *80* (6), 1339.
- (28) Wang, J.; Han, Z. D. *Polym. Adv. Technol.* **2006**, *17* (4), 335.
- (29) Lee, S.; Lim, S.; Lim, E.; Lee, K. K. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **2010**, *71* (4), 483.
- (30) Ferrari, A. C.; Robertson, J. J. *Phys. Rev. B* **2000**, *61* (20), 14095.
- (31) Gomez-Navarro, C.; Weitz, R. T.; Bittner, A. M.; Scolari, M.; Mews, A.; Burghard, M.; Kern, K. *Nano Lett.* **2007**, *7* (11), 3499.
- (32) Jung, I.; Pelton, M.; Piner, R.; Dikin, D. A.; Stankovich, S.; Watcharotone, S. *Nano. Lett.* **2007**, *7* (12), 3569.
- (33) Szabo, T.; Berkesi, O.; Dekany, I. *Carbon* **2005**, *43* (15), 3186.
- (34) Jhi, S. H.; Kwon, Y. K.; Bradley, K. P.; Gabriel, J. C. *Solid State Communications* **2004**, *129*, 769.
- (35) Gigras, A.; Bhatia, S. K.; Anil Kumar, A. V.; Myers, A. L. *Carbon* **2007**, *45* (5), 1043.
- (36) Bhatia, S. K.; Myers, A. L. *Langmuir* **2006**, *22* (4), 1688.