

# Mangan Dioksit (MnO<sub>2</sub>) Katkılı Üç Boyutlu Köpüksü Yapıda Grafen Yapılarının Üretilmesi ve Karakterizasyonu

## Production and Characterization of MnO<sub>2</sub> Nanoparticles Anchored Three Dimensional (3D) Foam-Like Graphene Structures

Sibel KASAP<sup>1</sup> 

<sup>1</sup> Sabancı Üniversitesi, Nanoteknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi (SUNUM), 34722, İstanbul, Türkiye

### Öz

Bu çalışmada, MnO<sub>2</sub>-3B grafen köpük kompozitleri üretilmiştir. Çalışmada ilk olarak; köpüksü yapıdaki üç boyutlu grafen yapıları (3BGK), CVD yöntemi ile elde edilmiş daha sonra da bu yapılar hidrotermal yöntem kullanılarak MnO<sub>2</sub> nanoparçacıkları ile dekore edilmiştir. MnO<sub>2</sub>-3B grafen köpük kompozitlerine ait yapısal ve morfolojik analizler X-ışını kırınımı, Raman spektroskopisi ve taramalı elektron mikroskopisi yöntemleri ile gerçekleştirilmiştir. X-ışını kırınımı ve Raman analizlerinden elde edilen sonuçlar, MnO<sub>2</sub> nanoparçacıklarının başarılı bir şekilde 3BGK ile entegre olduğunu ortaya koymuştur. SEM sonuçlarında, 3BGK yapılarının herhangi bir çatlak ya da kırık olmadan, düzenli ve düz bir iskelet şeklinde ortaya çıktığı görülmüştür. Ek olarak SEM sonuçları, MnO<sub>2</sub> nanoparçacıklarının iğne ucu şeklinde kümeleşerek grafen iskeleti üzerinde biriktiğini göstermiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Üç boyutlu köpüksü grafen yapıları (3BGK), Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi, MnO<sub>2</sub>, Hidrotermal yöntem.

### Abstract

In this study, MnO<sub>2</sub>-3D graphene foam composites were produced. Firstly, the three dimensional foam-like graphene (3DGF) structure was obtained by CVD method, and then they were decorated with MnO<sub>2</sub> nanoparticles using hydrothermal method. The structure and morphology of the MnO<sub>2</sub>/3D graphene foam composites were characterized by X-ray diffraction, Raman spectroscopy and scanning electron microscopy. X-ray diffraction and Raman results indicated that MnO<sub>2</sub> nanoparticles were integrated with the 3DGF, successfully. 3DGF structures appeared to be a regular and smooth skeleton without any cracks in SEM results. In addition, the SEM results showed that MnO<sub>2</sub> nanoparticles clustered on the graphene skeleton in the form of needles. In addition, SEM results revealed that MnO<sub>2</sub> particles have needle-like form and they cluster on graphene skeleton.

**Key words:** Three dimensional foam-like graphene structures (3DGF), Chemical Vapor Deposition Method (CVD), MnO<sub>2</sub>, Hydrothermal method.

### I. GİRİŞ

Grafen; karbon atomlarının iki boyutlu düzlemde kovalent bağlarla bal peteği şeklinde bir araya gelmesi sonucunda meydana gelen, tek atom kalınlığındaki en saf karbon yapısıdır. Bu yapı içerisinde elektronlar kütleleri yokmuş gibi hareket ederler. Bu nedenle de grafen, fiziksel, kimyasal, elektriksel gibi pek çok özellikler bakımından diğer malzemeler ile karşılaştırıldığında üstün özellikler gösterir [1-2]. Grafen, sahip olduğu bu üstün özelliklerden dolayı günümüzde elektronik, çevre, enerji, tıp gibi pek çok farklı alanda kendisine geniş kullanım alanı bulmuş olup, her geçen gün bu malzemenin farklı alanlarda kullanımına yönelik çalışmalar devam etmektedir[3-6].

Grafen her ne kadar sahip olduğu üstün özelliklerden dolayı kendine geniş kullanım alanı bulmuş bir malzeme de olsa; bu malzemenin özellikle üç boyutlu uygulamalara entegrasyonu sırasında problemlerle karşılaşılmaktadır. Bu problemlerin

üstesinden gelebilmek için; son yıllarda grafen malzemesi, hali hazırda üretilebilen iki boyutlu yapısının yanında üç boyutlu olarak köpük, sünger, jel gibi farklı şekillerde de hazırlanabilmektedir[7-10]. Yapılarında çok farklı gözenek çeşitliliğini barındıran, ayrıca iki boyutlu grafen malzemesinin sahip olduğu üstün özellikleri de içerisinde barındıran bu malzemeler; iki boyutlu grafenin uygulama alanlarının yetersiz kaldığı noktaların doldurması açısından son derece başarılı malzemelerdir[10-17]. Bu malzemeler içerisinde köpüksü yapıdaki grafenler (GK); diğer üç boyutlu grafen yapılarına göre hazırlama kolaylığı ve göstermiş olduğu üstün mekaniksel ve fiziksel dayanım özellikleri, geniş özgül yüzey alanı (800 m<sup>2</sup>/g) gibi özelliklerden ötürü, kullanım olarak en sık tercih edilen grafen yapılarının başında gelmektedir. Birbirleri ile bağlantılı düzenli ağ yapılarından meydana gelen bu yapılar, elektronların düzenli bir şekilde geçişine olanak sağladığından yüksek elektriksel iletkenliğe sahiptirler. Yine bu malzemelerin sahip oldukları düzenli ağ yapısı, metal oksitler ve polimerler gibi farklı malzemelerin bu malzemeler ile kolayca bir araya getirilmesine olanak sağlamaktadır. Bu özelliklerinden dolayı grafen köpükler (GK), başta süperkapasitör uygulamalarında elektrot malzemesi olmak üzere, farklı alanlarda geniş kullanım alanı bulmuş malzemelerdir[7,13,14,17-21].

Üç boyutlu grafen köpüklerin üretilmesinde; grafitin kimyasal yükseltgenmesi/indirgenmesi ve kimyasal buhar biriktirme yöntemi (CVD) olmak üzere iki temel yöntem mevcuttur[22-24]. Birinci yöntemde, oldukça ucuz bir malzeme olan grafit tozu, kuvvetli asitler ile birbirinden ayrılarak tek tek katmanlar halinde grafen oksite (GO) yükseltgenir. Daha sonra ise elde edilen grafen oksit tabakaları, belirli indirgeyiciler kullanılarak şeritler halinde indirgenmiş grafen oksite (rGO) dönüştürülür. Düşük maliyetli ve büyük miktarlarda grafen elde etmenin en etkili yollarından biri olan bu yöntem sayesinde üretilen rGO'lar, grafen köpükler başta olmak üzere grafen temelli kompozit malzemelerin üretilmesinde temel malzeme olarak kullanılır. Ancak bu yöntem beraberinden bazı dezavantajları da getirir. Özellikle şeritler halindeki rGO'lar, hidrofob yapılarından dolayı topaklaşma eğilimi gösterir; dolayısı ile ortaya çıkan bu durum, bu malzemelerin kullanım alanlarını sınırlar. Yine, yükseltgenme ve indirgenme sırasında kullanılan güçlü kimyasalların; korozyon, toksik etki gibi zararlı etkilere neden olduğu bilinmektedir[25-29]. İkinci bir yöntem olan kimyasal buhar biriktirme (CVD) yöntemi, yüksek saflıkta ve büyük alanlarda grafen köpük üretmek için ideal bir yöntemdir. Temel olarak, yüksek sıcaklıklarda bir hidrokarbon gazına maruz bırakılan üç boyutlu gözenekli bir geçiş metali (Cu, Ni) üzerinde karbon doyuma ulaşmakta ve metal yüzeyinde grafen katmanları oluşmaktadır. Metal

yüzeyin kimyasal olarak aşındırılması sonucunda da, üç boyutlu grafen köpükler elde edilmektedir. Bu yöntem sayesinde, kontrollü ve düzgün yapıda grafen köpükler elde etmek mümkündür. Ayrıca, üretilen grafen köpükler birbirleri ile bağlantılı düzgün ağlardan meydana gelen gözenekli yapılar sergilemektedir[30-35]

Mangan dioksit (MnO<sub>2</sub>); doğada bol olarak bulunması, düşük maliyetle üretilebilmesi ve elektrokimyasal reaksiyonlar sırasında birden fazla kez kullanılabilmesi gibi özelliklerinden dolayı kapasitör uygulamalarında elektrot malzemesi olarak sıklıkla kullanılmaktadır. Ancak, MnO<sub>2</sub>'nin sahip olduğu düşük iletkenlik değeri bu malzemenin tek başına kullanım alanını sınırlandırmaktadır. Bu nedenle de, bu malzemenin karbon nanotüp, aktif karbon, grafen gibi iletkenliği yüksek malzemeler ile birleştirilip kompozit malzeme olarak kapasitör uygulamalarında kullanıldığı görülmektedir[36-38].

Bu çalışmada, CVD yöntemi kullanılarak üretilen üç boyutlu köpüksü grafen yapıları üretilmiştir. Üretilen köpüksü yapılar hidrotermal yöntem kullanılarak mangan dioksit parçacıkları katkılanmıştır. Raman ve XRD analizleri ile üretilen örneklerle ait karakterizasyon çalışmaları yürütülmüş ve üretim yöntemleri değerlendirilmiştir. Son olarak da üretilen örneklerle ait gerçekleştirilen SEM görüntüleme analizleri ile, malzemelerin yapısal analizleri ortaya konulmuştur.

## II. MATERYAL ve METOD

### 2.1. Materyal

Üç boyutlu grafen köpükler (GK), kimyasal buhar biriktirme (CVD) yöntemi kullanılarak üretilmiştir. Daha sonra üretilen bu üç boyutlu malzemelere hidrotermal yöntem kullanılarak MnO<sub>2</sub> nanoparçacıkları katkılanmıştır.

Grafen köpükler, Alantum Advanced Technology Materials, Dalian Co. Ltd firmasından tedarik edilen 1.6 mm kalınlığa sahip köpük yapıdaki nikel metaller (≥%95 porozite, %99.99 saflık) üzerinde üretilmiştir. Nikel köpüklerin aşındırılması ve MnO<sub>2</sub> ile grafen yapıların katkılanma işlemleri için FeCl<sub>3</sub> (Sigma Aldrich), MnSO<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O ve (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> katırları ve HCl (%37) çözeltisi kullanılmıştır. Kullanılan bütün kimyasallar analitik saflıktadır.

### 2.2. Metod

#### 2.2.1. Grafen Köpüklerin (GK) Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD) Yöntemi ile Üretimi

Üç boyutlu grafen köpükler (GK); yüksek sıcaklık fırını ve bu fırın içerisinde yer alan 5 inch yarıçaplı kuvarz tüp ile

gaz akış sistemleri ve vakum pompasından meydana gelen CVD sisteminde üretilmiştir. Üretim aşamalarında alttaşı olarak kullanılan nikel metallere, 2 cm çapında dairesel şekillerde kesilmiştir. Sırasıyla; aseton ve etil alkol ile temizlenen dairesel şekillerdeki metallere hava tabancası yardımıyla kurutulduktan sonra, kuvarz tabla üzerine yerleştirilmiş ve kuvarz tabla, kuvarz tüpün orta kısmına gelecek şekilde konumlandırılmıştır. Kuvarz tüp içerisindeki basınç değeri  $2 \times 10^{-2}$  Torr değerine ulaşıldıktan sonra, fırın, 100 sccm  $H_2$  ve 250 sccm Ar gazları ile birlikte  $5^\circ C/dk$  hızla  $1000^\circ C$  sıcaklık değerine kadar ısıtılmıştır.  $1000^\circ C$  sıcaklık değerine gelen fırın, 10 dk daha bu sıcaklık değerinde  $H_2$  ve Ar gazları akışları ile birlikte bekletilmiş ve bu sayede nikel metallere safsızlıklarından tamamen temizlenmesi sağlanmıştır. 10 dk bekletme süresinin sonunda, fırın sistemine mevcut gazlar ile birlikte karbon kaynağı olan  $CH_4$  gazı akış hızı 25 sccm olacak şekilde 15 dk süreyle gönderilmiştir. 15 dk süren grafen büyütme süresinin sonunda,  $CH_4$  gazı ve  $H_2$  gazı ile kapatılmış ve sistem Ar gazı varlığında oda sıcaklığına kadar kapağı açılarak soğumaya bırakılmıştır.

Oda sıcaklığına kadar soğuyan fırından çıkarılan örnekler, bir gece boyunca eşit hacimlerde karıştırılan  $FeCl_3/HCl$  (1 M/ 1 M) çözeltisi içerisinde bırakılmış ve grafen köpüklerin bağlı bulunduğu nikel metal alttaşı tamamen aşınmış, grafen köpükten ayrılması sağlanmıştır. Bir gece sonunda, nikel metalden tamamen ayrılan ve serbest hale geçen grafen köpükler  $80^\circ C$ 'deki etüv fırın içerisinde 1 saat boyunca kurutulmuş hazır hale getirilmiştir.

### 2.2.2. Grafen Köpüklerin $MnO_2$ ile Katkılanması

Stokiyometrik oranda mangan sülfat monohidrat ( $MnSO_4 \cdot H_2O$ ) ve amonyum persülfat ( $(NH_4)_2S_2O_8$ ) katırları, 20 mL deiyonize su içerisinde berrak bir çözelti olana dek 30 dk boyunca ultrasonik ortamda karıştırılmıştır. Berrak bir çözelti elde edildikten sonra, karışım içerisinde dairesel şekilde üretilen grafen köpükler batırılmış ve çözeltiye batırılan grafen köpükler 25 mL teflon kap içerisinde alınarak  $180^\circ C$  sıcaklıkta 12 saat süre ile ısıtılmıştır. Isıtma işleminin sonucunda, kap oda sıcaklığında soğumaya bırakılmıştır. Soğutma işlemi bittikten sonra kap içerisinden grafen köpükler çıkarılmış ve  $pH=7$  olana dek deiyonize su ile yıkanmıştır. Son olarak ise, elde edilen örnekler  $80^\circ C$  sıcaklıkta 12 saat süre ile kurutulmuştur.

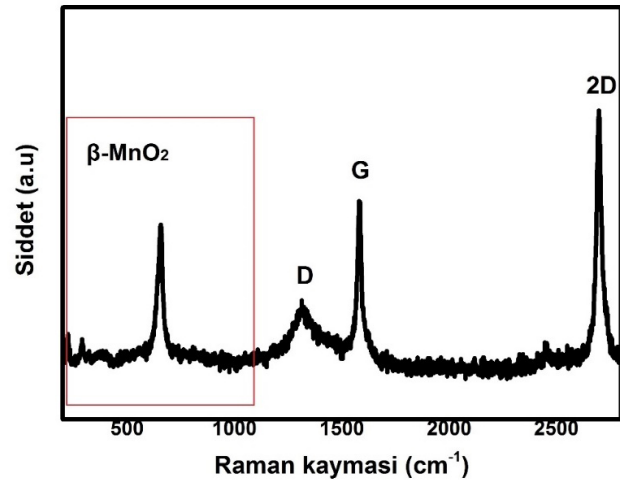
### 2.2.3. Karakterizasyon İşlemleri

Üretilen  $MnO_2$  katkılı üç boyutlu köpüksü grafen yapılarına ait yapısal karakterizasyon analizleri Raman (Renishaw inVia Reflex), XRD (Bruker AXS Advance) ve SEM (Zeiss Gemini

1530) analizleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Köpüklere ait Raman spektrumları  $200-3000\text{ cm}^{-1}$  dalga boyları aralığında  $532\text{ nm}$  uyarımlı laser ışını kullanılarak toplanmıştır. Yapılara ait kristal faz analizleri oda koşullarında  $2\theta = 20^\circ-80^\circ$  aralığında,  $Cu\ K\alpha$  X-radyasyonunda ( $\lambda_{Cu} = 1.5406\text{ \AA}$ ) toplanan XRD spektrumları ile incelenmiştir.  $2\text{ kV}$  hızlanma gerilimiyle alınan SEM görüntüleri ile grafen köpüklerin üç boyutlu yapısal formları ortaya konulmuş ayrıca katkılanan  $MnO_2$  parçacıklarının varlıkları ve şekilleri tespit edilmiştir. Ayrıca, yine SEM analizlerinden faydalanarak, katkılanan  $MnO_2$  parçacıklarına ait parçacık boyutu analizleri yapılmıştır.

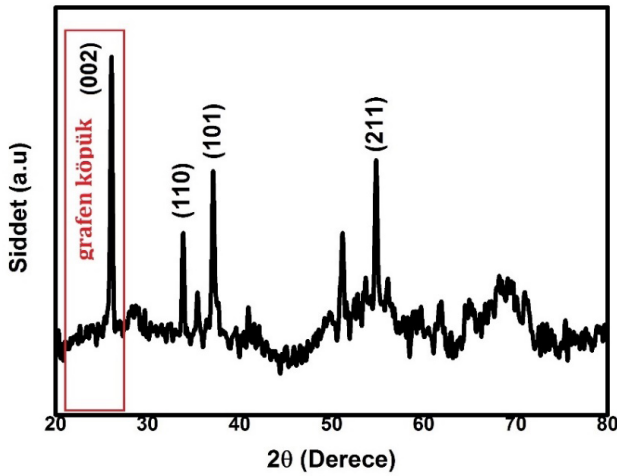
## III. BULGULAR

Raman analizleri, hem organik hem de inorganik pek çok malzemenin tanımlanmasında kullanılan yaygın bir yöntem olup bu yöntemde her bir malzeme kendine ait karakteristik Raman tepeleri ile tanımlanır. Üretilen  $MnO_2$  katkılı grafen köpüklere ait Raman analizleri,  $200-3000\text{ cm}^{-1}$  dalga boyları aralığında  $532\text{ nm}$  uyarımlı laser ışını kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Şekil 1'de üretilen malzemelere ait analizler sonucunda elde edilen Raman spektrumu görülmektedir. Şekilde,  $2500\text{ cm}^{-1}$ 'den sonra görülen ( $2750\text{ cm}^{-1}$ ) ve 2D olarak isimlendirilen keskin tepe grafen yapısına ait karakteristik tepeleri temsil etmektedir. Diğer yandan spektrum üzerinde sırasıyla  $1000\text{ cm}^{-1}$  ve  $1500\text{ cm}^{-1}$  Raman kayması aralığında görülen ve D ile G olarak isimlendirilen iki tepe ise grafit, karbon nanotüp gibi karbon yapılarına ait karakteristik tepeleri ifade etmektedir[39-41]. Yine spektrum üzerinde  $200\text{ cm}^{-1}$  ile  $1000\text{ cm}^{-1}$  arasında görülen keskin tepe ( $667\text{ cm}^{-1}$ ) ise, mangan dioksit ( $MnO_2$ ) yapısının  $\beta$  - fazına ait karakteristik tepedir[42].



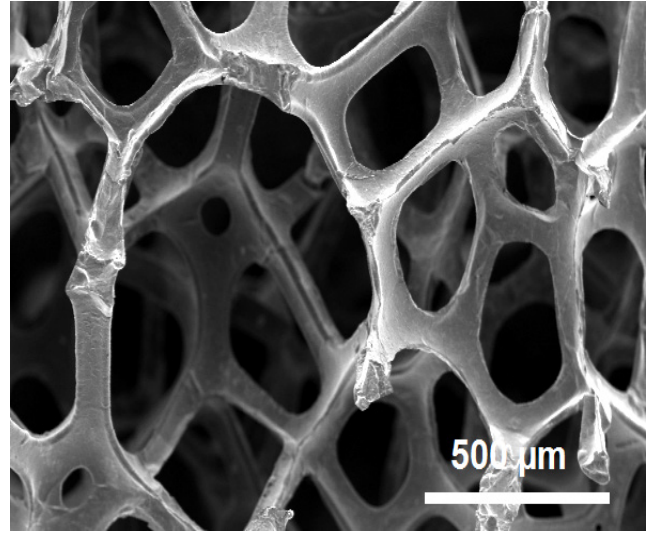
Şekil 1.  $\beta$ - $MnO_2$  nanoparçacıkları ile katkılanmış grafen köpüklere ait Raman spektrumu

Çalışmada ayrıca, üretilen malzemelere ait kristalografik özellikleri ve faz analizleri X-ışınları difraktometresi (XRD) cihazı ile incelenmiştir.  $\text{CuK}\alpha$  radyasyonunda, 45 kV ve 40 mA değerlerinde,  $10\text{-}80^\circ$  arasında değişen difraksiyon açılarında ölçümler yapılmış ve gerçekleştirilen bütün faz tanımlamaları, cihazın kütüphanesinde yüklü bulunan International Centre for Diffraction Data (ICDD) ve Inorganic Crystal Structure Database (ICSD) veri bankasındaki PDF kartları kullanılarak yapılmıştır. Şekil 2’de üretilen malzemelere ait XRD spektrumu görülmektedir. Spektrum üzerinde,  $2\theta = 26^\circ$  civarında görülen keskin tepe grafen yapısına ait olup tepenin bu keskin yapısı üretilen üç boyutlu köpüksü yapıdaki grafen yapısının oldukça düzenli bir şekilde karbon atomlarının bir araya gelmesinden meydana geldiğini göstermektedir[43]. Yine spektrum üzerinde sırasıyla; (110), (101) ve (211) olarak belirtilen tepeler de  $\text{MnO}_2$  yapısının  $\beta$  – fazına ait karakteristik pikleri temsil etmektedir[42].

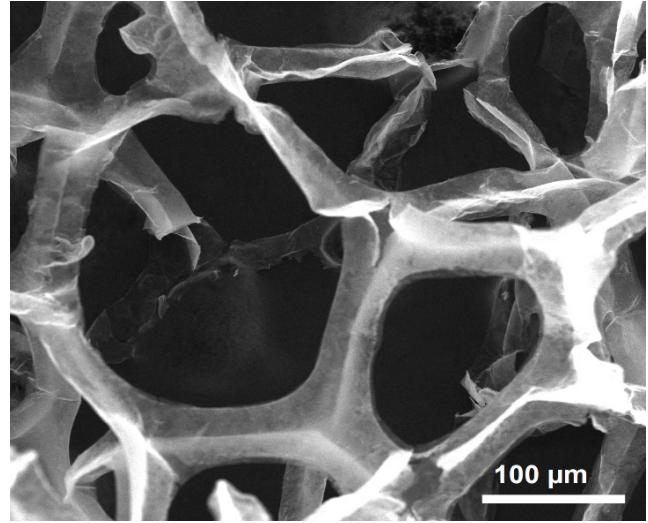


Şekil 2.  $\beta$ - $\text{MnO}_2$  nanoparçacıkları ile katılanmış grafen köpüklere ait XRD spektrumu

Şekil 3’de ve Şekil 4’de sırasıyla üç boyutlu grafen yapılarının üretilmiş olduğu nikel metal alttaşlar ile bu alttaşlar üzerinde üretilmiş ve nikel alttaştan ayrılmış köpüksü grafen yapılarına ait 2 kV hızlandırma gerilimi altında alınan SEM görüntüleri görülmektedir. Şekil 4’de görüleceği üzere, köpüksü grafen yapıları, tıpkı üretildikleri nikel metal alttaşlar gibi birbirleri ile direkt bağlantılı ağlar şeklindedir.



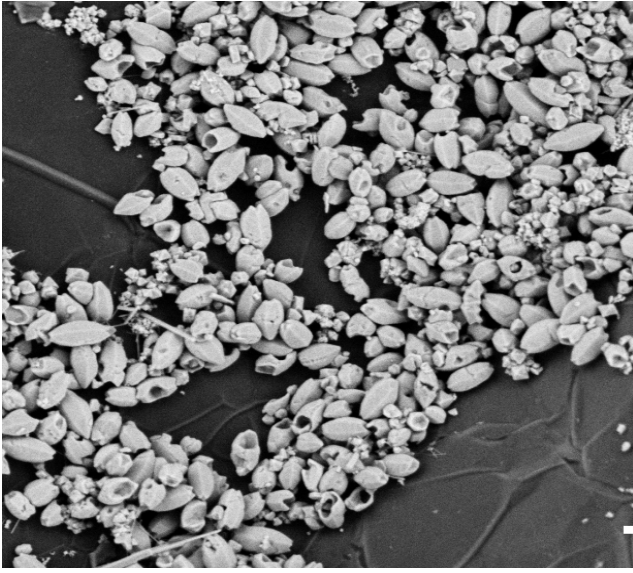
Şekil 3. Nikel metal alttaşa ait SEM görüntüsü



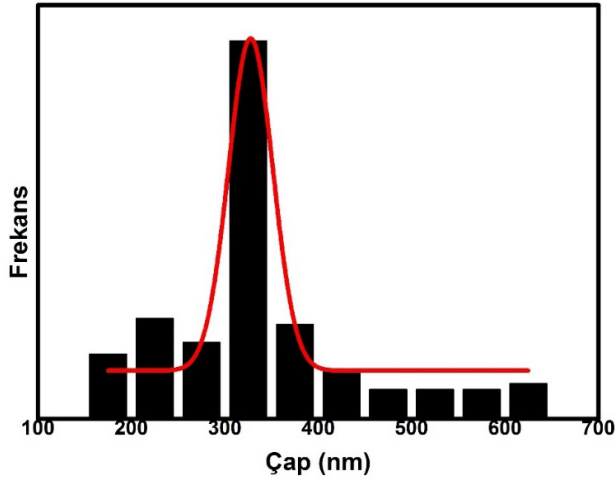
Şekil 4. Nikel metal alttaştan ayrılmış köpüksü grafen yapısına ait SEM görüntüsü

Şekil 5’de, grafen köpüklerin mangan dioksit ile katkılanma sonrası 2 kV voltaj değerinde farklı büyütme alanları SEM görüntüleri görülmektedir. SEM görüntüleri incelendiğinde,  $\text{MnO}_2$  parçacıklarının iğne ucu yapısında olduğu ve grafen köpüğü oluşturan duvarların üzerinde kümeleşerek yerleştiği görülmektedir. Şekil 6’da, Şekil 5’de SEM görüntüleri verilen  $\text{MnO}_2$  parçacıklarına ait parçacık boyutu dağılım grafiği analizi görülmektedir. Bu grafik analiz edildiğinde, iğne ucu şeklindeki  $\text{MnO}_2$  parçacıklarına ait ortalama parçacık boyutu  $350 \pm 5$  nm olarak hesaplanmıştır.





Şekil 5. Köpüksü grafen yapısı üzerinde yer alan MnO<sub>2</sub> parçacıklarına ait SEM görüntüsü



Şekil 6. β-MnO<sub>2</sub> parçacıklarına ait parçacık boyutu dağılımı grafiği

#### IV. TARTIŞMA ve SONUÇ

Bu çalışmada, nikel metal iskeletler üzerinde kimyasal buhar biriktirme yöntemi (CVD) kullanılarak, üç boyutlu gözenekli köpüksü grafen yapıları üretilmiş ve daha sonra üretilen bu yapılara hidrotermal yöntem ile MnO<sub>2</sub> parçacıkları katılanmıştır. Üretilen örnekler için Raman ve XRD analizleri neticesinde ortaya çıkan karakteristik tepeler, köpüksü yapıdaki grafen yapılarının ve katılan MnO<sub>2</sub> yapılarının

varlığını kanıtlamış ve uygulanan yöntemlerin başarılı olduğunu göstermiştir. Üç boyutlu köpüksü grafen yapılarına ait SEM görüntüleri, grafen yapılarının, üretim aşamasında kullanılan nikel metal alttaş yapısını kopyalayarak birbiriyle bağlantılı ağlar şeklinde oluştuğunu göstermiştir. Yine katkılı örnekler için SEM analizleri, katılan MnO<sub>2</sub> parçacıklarının iğne ucu şeklinde olduğunu ve yığınlar halinde grafen köpüğü oluşturan ağlar üzerinde biriktiğini göstermiştir.

#### Teşekkür

Bu çalışma, TÜBİTAK 3501 Kariyer Geliştirme Projesi kapsamında desteklenen 115Y344 numaralı proje altında yürütülen çalışmalar ile gerçekleştirilmiştir. Araştırmacı, TÜBİTAK'a desteklerinden ötürü teşekkür eder.

#### KAYNAKLAR

- [1] Novaslov, K.S., Jiang, D., Schedin, F., Booth T.J., Khotkevich, V.V., Morozov, S.V., Geim, A.K. (2005). Two dimensional atomic crystals. *PNAS*, 102, 10451-10453
- [2] Allen, M.J., Tung, V.C., Kaner, R.B. (2010). Honeycomb Carbon: A Review of Graphene. *Chem. Rev.*, 110, 132-135.
- [3] Gomez, De Arco L., Zhang, Y., Schlenker, C.W., Ryu K., Thompson, M.E, Zhou, C. (2010). Continuous, highly flexible, and transparent graphene films by chemical vapor deposition for organic photovoltaics. *ACS Nano*, 4, 2865-2873.
- [4] Kim, B.J., Jang, H., Lee, S.K., Hong, B.H., Ahn, J.H., Cho, J.H. (2010). High-performance flexible graphene field effect transistors with ion gel gate dielectrics. *Nano letters*, 10 (9),3464-3466.
- [5] Mattevi, C., Kim, H., Chhowalla, M. (2011). A Review of chemical vapor deposition of graphene on copper, *Journal of Materials Chemistry*, 21, 3324-3334.
- [6] Miao, X., Tongay, S., Petterson, M.K., Berke, K., Rinzler, A.G., Appleton, B.R., Hebard A.F. (2012). High efficiency graphene solar cells by chemical doping. *Nano Lett.*, 12, 6-11.
- [7] Chen, Z., Ren, W., Gao, L., Li, B., Pei, S., Cheng, H.M. (2011). Three-dimensional flexible and conductive interconnected graphene networks grown by chemical vapour deposition. *Nature Materials*, 10, 424-428.
- [8] Fang, Q., Shen, Y., Chen, B. (2015). Synthesis, decoration and properties of three-dimensional graphene-based macrostructures: A review. *Chemical Engineering Journal*, 264, 753-771.
- [9] Li, C. ve Shi, G. (2012). Three-dimensional graphene architectures. *Nanoscale*, 4, 5549.
- [10] Mao, S., Lu, G., Chen, J. (2015). Three-dimensional graphene-based composite for energy application. *Nanoscale*, 7(16), 6924-6943.

- [11] Zhang, L. ve Shi, G. (2011). Preparation of highly conductive graphene hydrogels for fabricating supercapacitors with high rate capability. *Journal of Physical Chemistry C*, 115, 17206-17212.
- [12] Zhang, X., Sui, Z., Xu, B., Yue, S., Luo, Y., Zhan, W., Liu, B. (2011). Mechanically strong and highly conductive graphene aerogel and its use as electrodes for electrochemical power sources. *Journal of Materials Chemistry*, 21, 6494-6497.
- [13] Yong, Y.C, Dong, Xi.C, Chan-Park, M. B., Song, H., Chen P. (2012). Macroporous and Monolithic Anode Based on Polyaniline Hybridized Three-Dimensional Graphene for High-Performance Microbial Fuel Cells. *ACS Nano*, 6(3), 2394–2400.
- [14] Cao, X., Shi, Y., Shi, W, Lu G. , Huang, X. , Yan, Q., Zhang, Q. , Hua, Z. (2011). Preparation of Novel 3D Graphene Networks for Supercapacitor Applications. *Small*, 7(22), 3163–3168.
- [15] Pettes, M. T., Ji, H., Ruoff, R.S., Shi ,L. (2012). Thermal Transport in Three-Dimensional Foam Architectures of Few – Layer Graphene and Ultrathin Graphite. *Nano Lett.*, 12, 2959–2964.
- [16] Lin, H., Xu, S., Wang ,X., Mei, N. (2013). Significantly reduced thermal diffusivity of free-standing two-layer graphene in graphene foam. *Nanotechnology*, 24, 415706.
- [17] Nguyen, D.D., Tai, N.H., Lee, S.B., Kuo,W.S. (2012). Superhydrophobic and superoleophilic properties of graphene-based sponges fabricated using a facile dip coating method. *Energy Environ. Sci.*,5, 7908.
- [18] Dong, X., Cao, Y., Wang, J., Chan-Park , M.B., Wang , L., Huang, W., Chen, P.(2012). Hybrid structure of zinc oxide nanorods and three dimensional graphene foam for supercapacitor and electrochemical sensor applications. *RSC Advances*, 2, 4364–4369.
- [19] Xue, Y., Yu, D., Dai, L.,Wang, R., Li, D., Roy, A., Lu F., Chen, H., Liu, Y., Qu, J. (2013). Three-dimensional B,N-doped graphene foam as a metal-free catalyst for oxygen reduction reaction. *Physical chemistry chemical physics.*, 15, 12220-12226.
- [20] Yavari, F., Chen, Z., Thomas, A.V., Ren, W., Cheng, H.M., Karatkar, N. (2011). High Sensitivity Gas Detection Using a Macroscopic Three-Dimensional Graphene Foam Network. *Scientific Reports*, 1, 1-5.
- [21] Lee, J.S., Ahn, H.J., Yoon, Y.C., Jang, J.H. (2012). Three-dimensional nano-foam of few-layer graphene grown by CVD for DSSC. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14, 7938-7943.
- [22] Li, C.; Shi, G.(2012). Three dimensional graphene architectures. *Nanoscale*, 4, 5549-5563.
- [23] Jiang L.; Fan, Z. (2014). Design of advanced porous graphene materials: from graphene nanomesh to 3D architectures. *Nanoscale*, 6, 1922-1945.
- [24] Huang, X.; Yin, Z.; Wu, S.; Qui, X.; He, Q.; Zhang, Q.; Yan, Q.; Boey, F.; Zhang, H. (2011). Graphene-Based Materials: Synthesis, Characterization, Properties, and Applications. *Small*, 7 (14), 1876-1902.
- [25] Dreyer, D.R.; Park, S.; Bielawski, C.W.; Ruoff, R.S.(2010). The chemistry of graphene oxide. *Chem.Soc.Rev.*, 39, 228-240.
- [26] Park, S.; Ruoff, R.S. Chemical methods for the production of graphenes.(2009). *Nature Nanotechnology*,4.
- [27] Xu, Y.; Shi, G.(2011). Assembly of chemically modified graphene: methods and applications. *Journal of Mater. Chem.*, 21, 3311-3323.
- [28] Huang, X.; Qi, X.; Boey, F.; Zhang, H.(2012). Graphene-based composites. *Chem. Soc. Rev.*, 41, 666-686.
- [29] Compton, O.C.; Nguyen S.T.(2010). Graphene Oxide, Highly Reduced Graphene Oxide, and Graphene: Versatile Building Blocks for Carbon-Based Materials. *Small*, 6,6, 711-723.
- [30] Dong, X.; Wang, X.; Wang, L; Song, H.; Zhang, H.; Huang, W.; Chen, P.(2012). 3D Graphene Foam as a Monolithic and Macroporous Carbon Electrode for Electrochemical Sensing. *ACS Appl.Mater. Interfaces*, 4, 3129-3133.
- [31] Bi, H.; Huang, F.; Liang, J.; Tang, Y.; Lü, X.; Xie,X.; Jiang, M.(2011). Large-scale preparation of highly conductive three dimensional graphene and its applications in CdTe solar cells. *J. Mater.Chem.*, 21, 17366-17370.
- [32] Ji, H.; Zhang, L.; Pettes, M.T.; Li, H.; Chen, S.; Shi, L.; Piner, R.; Ruoff, R.S.(2012). Ultrathin Graphite Foam: A Three-Dimensional Conductive Network for Battery Electrodes. *Nanoletters*, 12, 2446-2451.
- [33] Ning, G.; Fan, Z.; Wang, G.; Gao, J.; Quian, W.; Wei, F.(2011). Gram-scale synthesis of nanomesh graphene with high surface area and its application in supercapacitor electrodes. *Chem.Comm.*, 47, 5976-5978.
- [34] Chen, G.; Liu, Y.; Liu, F.; Zhang, X. (2014).Fabrication of three-dimensional graphene foam with high electrical conductivity and large adsorption capability. *Applied Surface Sci.*, 311, 808-815.
- [35] Dong, X.; Su, C-Y.; Zhang, W.; Zhao, J.; Ling, Q.; Huang, W.; Chen, P.; Li, L-J.(2010). Ultra-large single-layer graphene obtained from solution chemical reduction and its electrical properties. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 12, 2164-2169.
- [36] Zhao Y, Meng Y, Jiang P (2014) Carbon@MnO2 core-shell nanospheres for flexible high-performance supercapacitor electrode materials. *J Power Sources*, 259:219–226 19.
- [37] Devaraj S, Munichandraiah N (2008) Effect of crystallographic structure of MnO2 on its electrochemical capacitance properties. *J Phys Chem C*, 112:4406–4417 20.
- [38] Park SK, Hoon SD, Park HS (2016) Electrochemical assembly of reduced graphene oxide/manganese dioxide nanocomposites into hierarchical sea urchin-like structures for supercapacitive electrodes. *J Alloy Compd* ,668:146–151
- [39] Ferrari, A. C. (2007). Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. *Solid State Communications*, 143(1-2), 47-57.

- [40] Ferrari, A. C., Meyer, J. C., Scardaci, V., Casiraghi, C., Lazzeri, M., Mauri, F., Piscanec, S., Jiang, D., Novoselov, K. S., Roth, S., and Geim, A. K., 2006. Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers. *Physical Review Letters*, 97(18), 187401.
- [41] Ferrari, A. C., and Robertson, J. (2000). Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Physical Review B*, 61(20), 14095.
- [42] Gao T., Fjellvag H., Norby P. (2009). A comparison study on Raman scattering properties of  $\alpha$ , and  $\beta$ -MnO<sub>2</sub>, *Analytical Chim.Act.*, 648,2, 235-239.
- [43] Liu Z., Tu Z., L, Y., Yang F., Han S., Yang W., Zhang L., Wang G., Xu C., Gao J. (2012). Synthesis of three-dimensional graphene foam from petroleum asphalt by chemical vapor deposition. *Mater. Lett.*, 122, 285-288.