

گرافن؛ پایه ساختارهای مهم کربنی ۲

نویسندگان: مریم توحیدی، فرزانه آقاخانی مهیاری، محسن سروری

مقالات سایت آموزش نانو <http://edu.nano.ir/paper/223>

۱- مقدمه:

با در نظر گرفتن توجه دانشمندان به گرافن و امید به کاربردهای مختلف آن در آینده نزدیک، تلاش‌های تحقیقاتی زیادی به روش‌های تولید، درک ساختار و خواص گرافن اختصاص داده شده است. به طور کلی انتظار می‌رود که گرافن تنها از یک لایه تشکیل شده باشد، اما علاقه قابل توجهی برای تحقیق در مورد گرافن دو لایه و کم لایه نیز وجود دارد. روش‌های مختلفی برای تولید گرافن وجود دارد که هر کدام معایب و مزایای خود را دارد. روش‌های سنتز گرافن کلاً به چهار روش کلی تقسیم شده است:

(۱) رسوبدهی شیمیایی از فاز بخار (CVD) و رشدهای همبافته^۱

(۲) لایه‌برداری میکرومکانیکی از گرافیت،

(۳) رشد همبافته در سطوح الکتریکی عایق مانند SiC

(۴) ایجاد تعلیق کلوئیدی از گرافن ساخته شده از گرافیت، مشتقات گرافیت (مانند اکسید گرافیت) و ترکیبات بین لایه‌ای گرافیت. انواع مختلف گرافن شامل تک لایه، دو لایه و چند لایه، دارای کاربردهای بالقوه در زمینه‌های مختلف هستند. در ادامه به طور مختصر به ذکر روش‌های سنتز، خصوصیات، روش‌های تعیین خصوصیات و کاربردهای گرافن می‌پردازیم.

۲- روش‌های ساخت انواع مختلف گرافن

تاکنون روش‌های متعدد شیمیایی و فیزیکی برای تولید انواع مختلف گرافن (از تک لایه تا چند لایه) مطرح شده است که برخی از این روش‌ها در ذیل آورده شده است:

روش‌های پایین به بالا

رسوبدهی شیمیایی از فاز بخار (CVD) و رشد همبافته [۱و۲]

رسوبدهی شیمیایی از فاز بخار با پلاسما غنی شده [۱]

در حضور بستر فلزی (مانند روتنیوم، نیکل و مس) [۳-۶]

در عدم حضور بستر [۷]

رشد همبافته بر روی بستر SiC عایق [۸و۹]

گرماکافت [۱۰و۱۱]

¹ Epitaxial Growth

روش‌های بالا به پایین

لایه‌برداری مکانیکی [۱۲ و ۱۳]

چسب نواری [۱۳]

سوزن میکروسکوپ نیروی اتمی [۱۴]

سنتز شیمیایی [۱۵]

با امواج فرا صوتی [۱۶]

کاهش [۱۷]

روش الکتروشیمیایی [۱۸ و ۱۹]

باز کردن نانولوله‌های کربنی [۲۰ و ۲۱]

تبدیل نانوالماس [۲۲]

تبخیر قوس الکتریکی گرافیت در حضور مخلوط H_2/He گازی [۱]

هریک از این روش‌ها مزایا و معایب خاص خود را دارند، که در ادامه بطور مختصر به برخی از آنها اشاره خواهیم کرد. روش لایه‌برداری مکانیکی با استفاده از چسب نواری، برای تولید گرافن تک‌لایه و کم‌لایه مناسب است اما راندمان تولید پائین است. روش CVD با وجود این که پتانسیل زیادی برای تولید گرافن با سطح بزرگ از خود نشان می‌دهد، اما نیاز به انتقال نمونه به بسترهای دیگر از طریق انتقال مکانیکی یا از طریق فرآوری محلول به منظور ایجاد وسایل سودمند را دارد. این روش پتانسیل زیادی برای تولید مقدار زیادی از گرافن با هدف استفاده برای کاربردهای الکترونیکی را داراست [۲۳]. تجزیه حرارتی ویفر SiC تحت خلأ بالا روش دیگری برای تهیه گرافن است. این روش نیاز به درجه حرارت بالا بیش از ۱۱۰۰ درجه سانتیگراد برای تصعید سیلیکون دارد و کربن‌های باقی‌مانده به شکل گرافن مرتب می‌شوند. این روش می‌تواند برای الگودهی گرافن^۲ مورد استفاده قرار گیرد که برای کاربردهای الکترونیکی مناسب است. نقطه ضعف این روش بسیاری نقص ساختاری در لایه‌هاست. علاوه بر آن انتقال به بسترهای دیگر دشوار است. همچنین، نیاز به شرایط خلأ بالا دارد و در نتیجه گران است [۲۳]. تبدیل نانوالماس، تبخیر قوس الکتریکی گرافیت در حضور مخلوط H_2/He و رسوب‌دهی شیمیایی از فاز بخار با پلاسما غنی شده با میکروویو نیز برای تولید گرافن استفاده شده است. این روش باعث تولید مقادیری از سایر مواد ناخواسته کربنی می‌شود [۲۳]. ایجاد تعلیق کلئیدی از گرافیت و مشتقات گرافیت مانند اکسیدهای گرافیت، ترکیبات بین‌لایه‌ای گرافیت^۳ و گرافیت بسط‌پذیر^۴ روش دیگری برای سنتز گرافن است.

² Patterned Graphene

³ Graphite Intercalation Compounds

⁴ Expandable Graphite

اگر ماده شروع‌کننده گرافیت باشد، تعلیق کلئیدی از گرافن می‌تواند در حلال‌های مختلف به دست آید اما گرافن به دست آمده با غلظت کم در اندازه کوچک است. همچنین باقی‌مانده حلال‌ها ممکن است بر روی سطح گرافن باقی بماند و کاربردهای آن را محدود کند [۲۳].

در مورد اکسید گرافیت، روش شامل اکسیداسیون اولیه گرافیت به اکسید گرافیت است. پس از آن اکسید گرافیت به صورت مکانوشیمیایی یا حرارتی به اکسید گرافن (GO_x) تبدیل می‌شود و به دنبال آن با کاهش اکسید گرافن، گرافن ایجاد می‌شود. این روش برای تولید گرافن در مقیاس و راندمان بالا مناسب است، اما با این وجود روشی وقت‌گیر است و از واکنشگرهای اکسیدکننده و کاهش‌دهنده خطرناک و سمی استفاده می‌شود. در واقع، اکسید گرافن عایق است و از لحاظ هدایت، تفاوت زیادی با گرافن دارد. با وجودی که این گروه‌های عاملی اکسیدی را می‌توان با کاهش دادن^۵ تا حدی از بین برد، اما مقدار قابل توجهی نقص ساختاری ایجاد می‌شود که خواص الکترونیکی را تحت تأثیر قرار می‌دهد [۲۳].

برای تهیه گرافن همچنین می‌توان از روش‌های ورقه ورقه شدن گرافیت توسط واکنش‌های شامل مواد بین لایه‌ای^۶، یا از طریق شوک حرارتی بعد از در معرض قرار دادن گرافیت طبیعی یا بسط‌پذیر با اسید نیز استفاده کرد. با این حال، این روش‌ها وقت‌گیر هستند [۲۳].

لایه‌برداری الکتروشیمیایی از گرافیت، روش دیگری برای تولید گرافن است. اما این روش‌ها نیز نیاز به ولتاژ بالا دارد و معمولاً چند مرحله‌ای و زمان‌گیر هستند [۲۳]. بنابراین، ارائه یک روش آسان، ساده و مستقیم برای تولید گرافن در مقیاس بالا و بدون نقص با مساحت بزرگ یک چالش بزرگ است.

۲- خصوصیات گرافن

با در نظر گرفتن توجه دانشمندان به گرافن و امید به کاربردهای مختلف آن در آینده نزدیک، تلاش‌های تحقیقاتی زیادی به درک ساختار و خواص گرافن اختصاص داده شده است. به طور کلی انتظار می‌رود که گرافن تنها از یک لایه تشکیل شده باشد، اما علاقه قابل توجهی برای تحقیق در مورد گرافن دو لایه و کم لایه نیز وجود دارد. گرافن‌های دو لایه و کم لایه به ترتیب شامل ۲ و ۳ تا ۱۰ لایه از این ورقه‌های دو بعدی هستند. ساختار گرافن شامل بیش از ۱۰ عدد از این ورقه‌های دو بعدی به عنوان گرافن ضخیم در نظر گرفته شده و کمتر مورد علاقه دانشمندان است [۲۴]. گرافن وضعیت خود را از یک ماده ناشناخته به یک ستاره پرفروغ در زمینه‌های مختلف علم و فناوری تغییر داده است [۲۴]. این به دلیل خصوصیات استثنایی گرافن شامل چگالی بالای جریان، حمل و نقل بالستیک، بی‌اثر بودن شیمیایی، هدایت حرارتی بالا، عبور نوری و آب‌گریزی فوق‌العاده در مقیاس نانومتر است [۱۲ و ۲۵]. همان‌طور که قبلاً گفته شد گرافن تک لایه به عنوان یک ورقه دو بعدی از اتم‌های کربن که به صورت شبکه‌ای شش ضلعی کنار هم قرار گرفته‌اند، تعریف شده است [۲۴]. گرافن دارای هیبرید sp^2 است و اتم‌های کربن سه پیوند قوی کووالانسی (σ) در صفحه

⁵ Reduction

⁶ Intercalant

تشکیل می‌دهند که ساختار شش ضلعی را تشکیل می‌دهند و همچنین دارای یک اوربیتال عمود بر صفحه هستند که تشکیل پیوندهای π خارج از صفحه را می‌دهند. این پیوندها می‌توانند برهم‌کنش بین لایه‌های مختلف گرافن را در گرافن چندلایه کنترل کنند [۲۴].

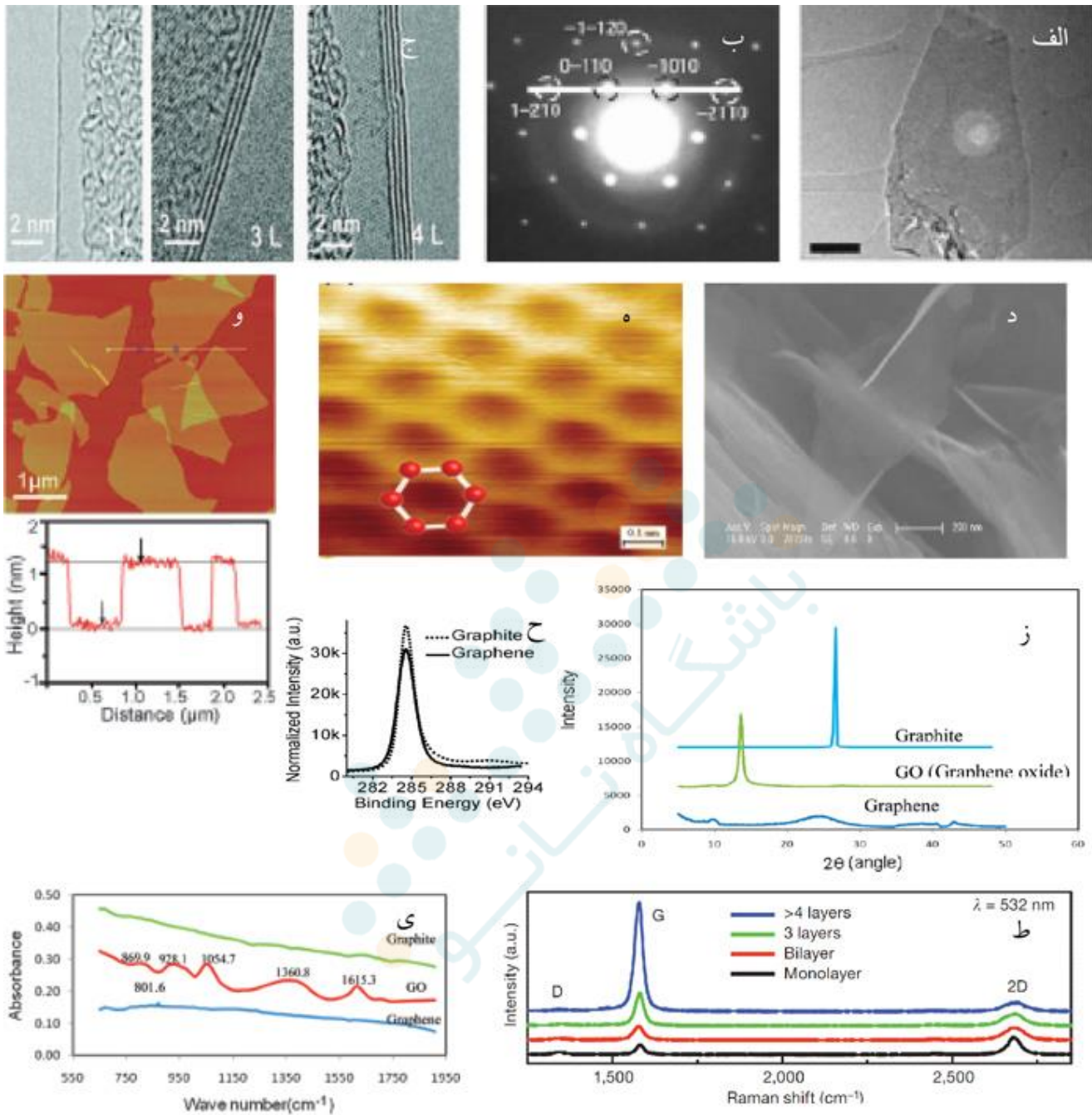
گرافن طبیعی یک شبه فلز یا یک نیمه‌رسانا با گاف نواری صفر است و همچنین دارای تحرک پذیری الکترونی بسیار بالا در دمای اتاق است. خواص نوری منحصر به فرد گرافن، موجب بروز یک شفافیت بالای غیرمنتظره برای یک تک لایه اتمی شده است. یک تک لایه گرافن $\alpha \approx 2.3\%$ از نور سفید فرودی بر روی خود را جذب می‌کند که در آن α ثابت ساختار ریز شبکه است [۲۶، ۲۷]. گرافن تک لایه همچنین به عنوان یکی از قوی‌ترین مواد در نظر گرفته می‌شود. با در نظر گرفتن این خواص جالب جدید گرافن انتظار می‌رود که مرزهای جدیدی در زمینه کاربردهای گرافن باز شود [۲۴].

گرافن دو لایه به عنوان نیمه‌رسانای بدون گاف در نظر گرفته شده است. گرافن تک لایه و دو لایه شفافیت بسیار بالا برای امواج نور در محدوده ماوراء بنفش تا مادون قرمز از خود نشان می‌دهند و می‌توانند در ساخت الکتروندهای شفاف در سلول‌های خورشیدی کاربرد داشته باشند [۲۸].

تجزیه و تحلیل ساختار باند (گاف انرژی) گرافن کم لایه، گافی را نشان نمی‌دهد. این ساختار به طور فزاینده‌ای با افزایش تعداد لایه‌ها فلزی می‌شود. چند لایه گرافن، مساحت سطح بسیار بالا، تقریباً قابل مقایسه با تک لایه گرافن را نشان می‌دهد [۲۹]. چند لایه گرافن همچنین قابلیت خوبی برای عامل‌دار شدن با مواد مختلف را به صورت کووالانسی و غیر کووالانسی از خود نشان می‌دهد که منجر به حل شدن آن در حلال‌های مختلف می‌شود [۳۰].

۳- تعیین خصوصیات گرافن

تکنیک‌های مختلفی می‌تواند برای تعیین خصوصیات گرافن و مشتقات آن به کار گرفته شوند (شکل ۱). از جمله تکنیک‌های متداول مورد استفاده میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)، پراش الکترونی (ED)، میکروسکوپ الکترونی عبوری با قدرت تفکیک بالا (HRTEM)، میکروسکوپ تونل‌زنی روبشی (STM)، میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، پراش اشعه ایکس (XRD)، طیف‌سنجی فوتوالکترون اشعه ایکس (XPS)، طیف‌سنجی رامان و تبدیل فوریه مادون قرمز (FT-IR) هستند (شکل ۱). به طور کلی، از این تکنیک‌ها می‌توان برای تعیین خصوصیات مانند مورفولوژی، تعداد لایه‌ها، کیفیت ساختارها، ساختار بلوری و خواص ذاتی مواد مبتنی بر گرافن استفاده کرد [۳۱].



شکل ۱- الف) تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) [۳۲]، ب) پراش الکترونی (ED) [۳۲]، ج) میکروسکوپ الکترونی عبوری با قدرت تفکیک بالا (HRTEM) [۳۳]، د) میکروسکوپ تونل زنی روبشی (STM) [۳۴]، ه) میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) [۳۵]، و) میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) [۳۶]، ز) پراش اشعه ایکس (XRD) [۳۷]، ح) طیفسنجی فوتوالکترون اشعه ایکس (XPS) [۳۸]، ط) طیفسنجی رامان [۳۹] و ی) تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR) از گرافن [۳۹].

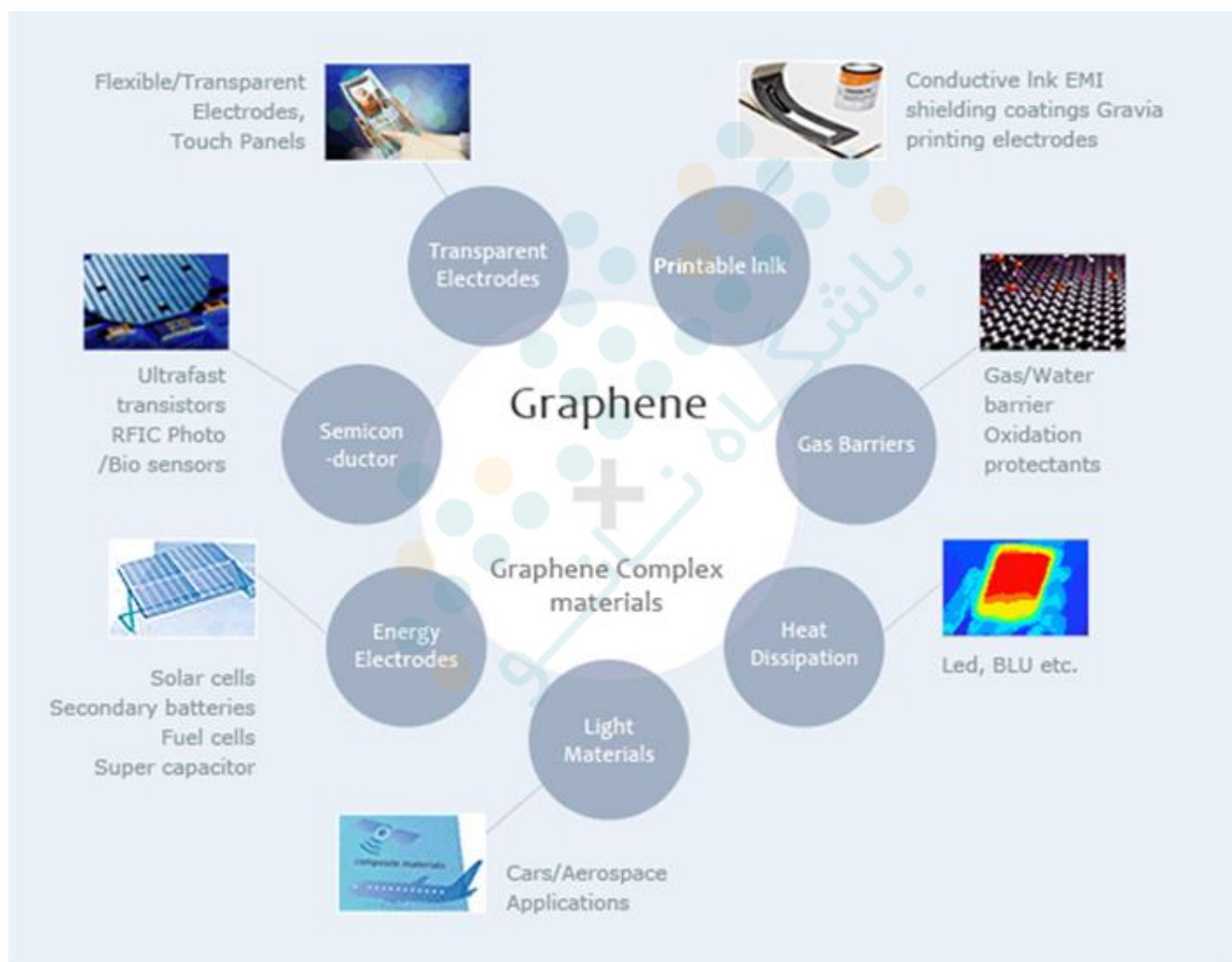
۴- کاربردهای گرافن

انواع مختلف گرافن شامل تک‌لایه، دولایه و چندلایه، دارای کاربردهای بالقوه در زمینه‌های مختلف هستند. همان‌طور که در بالا گفته شد گرافن سخت‌ترین و نازک‌ترین ماده‌ای است که بشر تاکنون به آن دست یافته است. این ماده با وجود این که ساختار متراکمی دارد، به علت ضخامت بسیار اندکش که برابر با ضخامت یک اتم کربن است، نور را از خود عبور می‌دهد و از شفافیت بالایی برخوردار است؛ همچنین آسانی تهیه و رسانا بودن این ماده که حتی رساناتر از مس است و قابلیت آن در عبور دادن گرما و جریان الکتریسیته آن را به گزینه‌ای جدید برای استفاده در صفحه‌های نوری و کامپیوترها تبدیل کرده است. تحمل این ماده در برابر فشاری که موجب از هم گسیختگی شود، ۲۰۰ تا ۳۰۰ برابر فولاد است و حتی سخت‌تر از الماس است. گرافن بسیار سبک و انعطاف پذیر است؛ با این ویژگی‌ها بی‌جهت نیست که گرافن را یک ابر ماده می‌نامند و پیش‌بینی می‌شود که این ماده در آینده انقلابی را در صنعت الکترونیک پدید بیاورد.

این ماده جایگزین سیلیکون در محصولات الکترونیکی محسوب می‌شود. گرافن دارای چندین ویژگی است که آن را برای کاربردهای الکترونیک مطلوب می‌سازد. یکی از این خواص، قابلیت حرکت بسیار بالای حامل‌های بار در آن است. الکترون‌ها در گرافن نسبتاً آزادانه حرکت می‌کنند. همچنین گرافن می‌تواند با یک تک مولکول گاز واکنش نشان بدهد و در نتیجه برای ساخت ماده ردیاب در حسگرها از جذابیت زیادی برخوردار است [۴۰]. بنابراین گرافن می‌تواند کاربردهای مختلفی داشته باشد (شکل ۲) [۴۱]. برخی از کاربردهای گرافن می‌تواند موارد زیر باشد [۴۰]:

- استفاده به‌جای فیبرهای کربن در کامپوزیت‌ها که نتیجتاً باعث ایجاد هواپیماها و ماهواره‌های سبک‌تر می‌گردد.
- استفاده به‌جای سیلیکون‌های نیمه‌رسانا در ترانزیستورها به دلیل خواص رسانشی فوق‌العاده گرافن. در این ماده الکترون‌ها می‌توانند ۱۰۰ برابر سریع‌تر از الکترون‌های حاضر در سیلیکون حرکت کنند به‌همین علت به‌طور بالقوه گرافن می‌تواند کاربردهای زیادی در صنایع الکترونیک داشته باشد. این ماده در حال حاضر اصلی‌ترین رقیب سیلیکون به‌شمار می‌رود.
- جاسازی کردن گرافن در پلاستیک که می‌تواند پلاستیک مذکور را رسانا کند.
- امکان بالا بردن دوام باتری‌ها با استفاده از غبار گرافنی
- کاربرد در الکترونیک نوری
- ایجاد پلاستیک‌هایی سخت‌تر، مستحکم‌تر و سبک‌تر
- کاربرد به‌عنوان پوشش شفاف رسانا برای سلول‌های خورشیدی و نمایشگرها. مزیت اصلی گرافن در این است که می‌تواند نور و الکتریسیته را از خود عبور دهد.
- ایجاد توربین‌های بادی کارآمدتر
- ایجاد ایمپلنت‌های مستحکم‌تر (پزشکی)
- کاربرد در تجهیزات ورزشی

- ایجاد ابرخازن‌ها
- کاربرد برای پیشرفت صفحات و نمایشگرهای لمسی و انعطاف‌پذیر
- کاربرد در نمایشگرهای کریستال مایع (LCD)
- کاربرد در دیودهای گسیل نور (LED) و دیودهای ارگانیک گسیل نور (OLED)
- ساخت جوهرهای رسانا برای پوشش



شکل ۲- کاربردهای مختلف گرافن [۴۱ و ۴۲]

1. Rao, C. N. R., Sood, A. K., Subrahmanyam, K. S., Govindaraj, A., "Graphene: The New Two-Dimensional Nanomaterial", *Angewandte Chemie, International Edition*, Vol.48, pp.7752–7777 (2009).
2. Shao, Y., Wang, J., Wu, H., Liu, J., Aksay, I. A., Lin, Y., "Graphene Based Electrochemical Sensors and Biosensors: A Review", *Electroanalysis*, Vol.22, pp.1027–1036 (2010).
3. Sutter, P. W., Flege, J. I., Sutter, E. A., "Epitaxial Graphene on Ruthenium", *Nature Materials*, Vol.7, pp.406–411 (2008).
4. Dedkov, Y. S., Fonin, M., Rüdiger, U., Laubschat, C., "Rashba Effect in the Graphene/Ni(111) System", *Physical Review Letters*, Vol.100, pp.107602–107605 (2008).
5. Li, X. S., Cai, W. W., An, J. H., Kim, S., Nah, J., Yang, D. X., Piner, R., Velamakanni, A., Jung, I., Tutuc, E., Banerjee, S. K., Colombo, L., Ruoff, R. S., "Large-Area Synthesis of High-Quality and Uniform Graphene Films on Copper Foils", *Science*, Vol.324, pp.1312–1314 (2009).
6. Kim, K. S., Zhao, Y., Jang, H., Lee, S. Y., Kim, J. M., Kim, K. S., Ahn, J. H., Kim, P., Choi J. Y., Hong, B. H., "Large-Scale Pattern Growth of Graphene Films for Stretchable Transparent Electrodes", *Nature*, Vol.457, pp.706–710 (2009).
7. Dato, A., Radmilovic, V., Lee, Z. H., Phillips, J., Frenklach, M., "Substrate-Free Gas-Phase Synthesis of Graphene Sheets", *Nano Letters*, Vol.8, pp.2012–2016 (2008).
8. Ohta, T., Bostwick, A., Seyller, T., Horn, K., Rotenberg, E., "Controlling the Electronic Structure of Bilayer Graphene", *Science*, Vol.313, pp.951–954 (2006).
9. Heera, W. A. de, Berger, C., Wu, X., First, P. N., Conrad, E. H., Li, X., Li, T., Sprinkle, M., Hass, J., Sadowski, M. L., Potemski, M., Martinez, G., "Epitaxial Graphene", *Solid State Communications*, Vol.143, pp.92–100 (2007).
10. Wang, X., Zhi, L. J., Tsao, N., Tomovic, Z., Li, J., Müllen, K., "Transparent Carbon Films as Electrodes in Organic Solar Cells", *Angewandte Chemie, International Edition*, Vol.47, pp.2990–2992 (2008).
11. Choucair, M., Thordarson, P., Stride, J. A., "Gram-Scale Production of graphene based on solvothermal", *Nature Nanotechnology*, Vol.4, pp.30–33 (2009).
12. Geim, A. K., Kim, P., "Carbon Wonderland", *Scientific American*, pp. pp.90–97 (2008).
13. Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S. V., Grigorieva, I. V., Firsov, A. A., "Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films", *Science*, Vol.306, pp.666–669 (2004).
14. Seibert, K., Cho, G. C., Kütt, W., Kurz, H., Reitze, D. H., Dadap, J. I., Ahn, H., Downer, M. C., Malvezzi, A. M., "Femtosecond Carrier Dynamics in Graphite", *Physical Review B*, Vol.42, pp.2842–2851 (1990).
15. Park, S., Ruoff, R. S., "Chemical Methods for the Production of Graphenes", *Nature Nanotechnology*, Vol.4, pp.217–224 (2009).
16. Boukhvalov, D. W. & Katsnelson, M. I., "Modeling of Graphite Oxide", *Journal of American Chemical Society*, Vol.130, pp.10697–10701 (2008).
17. Chen, D., Tang, L., Li, J., "Graphene-Based Materials in Electrochemistry", *Chemical Society Review*, Vol.39, pp.3157–3180 (2010).
18. Su, C. Y., Lu, A. Y., Xu, Y., Chen, F. R., Khlobystov, A. N., Li, L. J., "High-Quality Thin Graphene Films from Fast Electrochemical Exfoliation", *ACS Nano*, Vol.5, pp.2332–2339 (2011).
19. Wang, J., Manga, K. K., Bao, Q., Loh, K. P., "High-yield Synthesis of Few-Layer Graphene Flakes through Electrochemical Expansion of Graphite in Propylene Carbonate Electrolyte", *Journal of American Chemical Society*, Vol.133, pp.8888–8891 (2011).
20. Kosynkin, D. V., Higginbotham, A. L., Sinitskii, A., Lomeda, J. R., Dimiev, A., Price, B. K., Tour, J. M., "Longitudinal Unzipping of Carbon Nanotubes to form Graphene Nanoribbons", *Nature*, Vol.458, pp.872–876 (2009).
21. Jiao, L. Y., Zhang, L., Wang, X. R., Diankov, G., Dai, H. J., "Narrow Graphene Nanoribbons from Carbon Nanotubes", *Nature*, Vol.458, pp.877–880 (2009).

22. Subrahmanyam, K. S., Vivekchand, S. R. C., Govindaraj, A., Rao, C. N. R., "A study of Graphenes Prepared by Different Methods: Characterization, Properties and Solubilization", *Journal of Material Chemistry*, Vol.18, pp.1517–1523 (2008).
23. Safavi, A., Tohidi, M., Aghakhani Mahyari, F., Shahbaazi, H., "One -pot synthesis of large scale graphene nanosheets from graphite–liquid crystal composite via thermal treatment", *J. Mater. Chem.*, Vol.22, pp.3825-3831 (2012).
24. Choi, W., Lahiri, I., Seelaboyina, R., Kang, Y. S., "Synthesis of Graphene and its Applications: a Review", *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, Vol.35, pp.52–71 (2010).
25. Chen, J. H., Jang, C., Xiao, S., Ishigami, M., Fuhrer, M. S., "Intrinsic and Extrinsic Performance Limits of Graphene Devices on SiO₂", *Nature Nanotechnology*, Vol.3, pp.206–209 (2008).
26. Wikipedia®, Graphene <http://en.wikipedia.org/wiki/Graphene>
27. Kuzmenko, A., Heumen, E. V., Carbone, F., Marel, D. V., "Universal Optical Conductance of Graphite", *Physiycal Review Letter*, Vol.100, pp.117401–117404 (2008).
28. Peres, N. M. R., "The Electronic Properties of Graphene and its Bilayer", *Vacuum*, Vol.83, pp.1248–1252 (2009).
29. Morozov, S. V., Novoselov, K. S., Schedin, F., Jiang, D., Firsov, A. A., Geim, A. K., "Two-Dimensional Electron and Hole Gases at the Surface of Graphite", *Physical Review B*, Vol.72, 201401 (4 pp.) (2005).
30. Niyogi, S., Bekyarova, E., Itkis, M. E., McWilliams, J. L., Hamon, M. A., Haddon, R. C., "Solution Properties of Graphite and Graphene", *Journal of American Chemical Society*, Vol.128, pp.7720–7721 (2006).
31. Chen, D., Tang, L., Li, J., "Graphene-Based Materials in Electrochemistry", *Chemical Soceity Reveiw*, Vol.39, pp.3157–3180 (2010).
32. Hernandez, Y., Nicolosi, V., Lotya, M., Blighe, F. M., Sun, Z. Y., De, S., McGovern, I. T., Holland, B., Byrne, M., Gun'ko, Y. K., Boland, J. J., Niraj, P., Duesberg, G., Krishnamurthy, S., Goodhue, R., Hutchison, J., Scardaci, V., Ferrari, A. C., Coleman, J. N., "High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite", *Nat. Nanotechnol.*, Vol.3, pp.563-568 (2008).
33. Reina, A., Jia, X. T., Ho, J., Nezich, D., Son, H. B., Bulovic, V., Dresselhaus, M. S., Kong, J., "Large Area, Few-Layer Graphene Films on Arbitrary Substrates by Chemical Vapor Deposition", *Nano Lett.*, Vol.9, pp.30- 35 (2009).
34. Allen, M. J., Tung, V. C., Kaner, R. B., "Honeycomb carbon: a review of graphene", *Chem. Rev.*, Vol.110, pp.132–145 (2010).
35. Zhang, J., Yang, H., Shen, G., Cheng, P., Zhang, J., Gu, S., "Reduction of graphene oxide via L-ascorbic acid", *Chem. Commun.*, Vol.46, pp.1112–1114 (2010).
36. Liu, N., Luo, F., Wu, H., Liu, Y., Zhang, C., Chen, J., "One-Step Ionic-Liquid-Assisted Electrochemical Synthesis of Ionic-Liquid- Functionalized Graphene Sheets", *Adv. Funct. Mater.*, Vol.18, pp.1518–1525 (2008).
37. Wang, S., Zhang, Y., Abidi, N., Cabrales, L., "Wettability and Surface Free Energy of Graphene Films", *Langmuir*, Vol.25, pp.11078–11081 (2009).
38. Wang, J., Manga, K. K., Bao, Q., Loh, K. P., "High-yield synthesis of few-layer graphene flakes through electrochemical expansion of graphite in propylene carbonate electrolyte", *J. Am. Chem. Soc.*, Vol.133, pp.8888–8891 (2011).
39. Kim, K. S., Zhao, Y., Jang, H., Lee, S. Y., Kim, J. M., Kim, K. S., Ahn, J. H., Kim, P., Choi, J. Y., Hong, B. H., "Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes", *Nature* Vol 457, pp.706-710 (2009).
40. <http://shimisara.blogfa.com/post/101>.
41. Castro Neto, A. H., Novoselov, K., "Two-Dimensional Crystals: Beyond Graphene", *Materials Express*, Vol.1, pp.10–17 (2011).