



CHẾ TẠO VẬT LIỆU GRAPHEN ÍT LỚP TỪ GRAPHIT BẰNG PHƯƠNG PHÁP SIÊU ÂM MẬT ĐỘ CÔNG SUẤT LỚN

Mai Thị Phương¹, Trần Văn Hậu¹, Nguyễn Hải Yến¹, Nguyễn Việt Dũng¹, Nguyễn Thị Ngọc Tú¹, Đoàn Đình Phương¹, Phạm Văn Trình¹, Phan Ngọc Minh², Bùi Hùng Thắng^{1*}

¹ Viện Khoa học Vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, 18 Hoàng Quốc Việt, Phường Nghĩa Đô, Quận Cầu Giấy, Hà Nội

² Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, 18 Hoàng Quốc Việt, Phường Nghĩa Đô, Quận Cầu Giấy, Hà Nội

Tóm tắt. Trong bài báo này, chúng tôi trình bày những kết quả đạt được trong việc sử dụng kỹ thuật siêu âm mật độ công suất lớn để chế tạo vật liệu graphen ít lớp từ nguồn nguyên liệu graphit. Thiết bị rung siêu âm với mật độ công suất 2 kW/lít được sử dụng để bóc tách vật liệu graphit công nghiệp (từ mỏ Văn Yên - Yên Bái) thành vật liệu graphen trong môi trường nước cất có sự hỗ trợ chất hoạt động bề mặt Tween 80 với thời gian siêu âm từ 1 đến 5 giờ. Các phép đo FE-SEM, HR-TEM, Raman và ZetaSizer đã cho thấy sóng siêu âm mật độ công suất lớn mang lại hiệu quả cao trong việc phá vỡ lực liên kết Van der Waals giữa các lớp graphit để tách lớp tạo thành graphen với độ dày khoảng 3 nm, kích thước vảy phân bố chủ yếu khoảng 88-235 nm sau 5 giờ siêu âm. Những kết quả này cho thấy phương pháp tách lớp trong chất lỏng bằng siêu âm mật độ công suất lớn là một phương pháp hiệu quả, thân thiện với môi trường và tiết kiệm chi phí để thu được vật liệu graphen chất lượng cao và ít khiếm khuyết.

Keywords: graphen, graphit, rung siêu âm, mật độ công suất lớn.

Fabrication of low-layer graphene materials from graphite using high power density ultrasonication technique

Mai Thi Phuong¹, Tran Van Hau¹, Nguyen Hai Yen¹, Nguyen Viet Dung¹, Nguyen Thi Ngoc Tu¹, Doan Dinh Phuong¹, Pham Van Trinh¹, Phan Ngoc Minh², Bui Hung Thang^{1*}

¹ Institute of Materials Science, Vietnam Academy of Science and Technology, 18 Hoang Quoc Viet Street, Nghia Do Ward, Cau Giay District, Hanoi, Vietnam

² Graduate University of Science and Technology, Vietnam Academy of Science and Technology, 18 Hoang Quoc Viet Street, Nghia Do Ward, Cau Giay District, Hanoi, Vietnam

* Liên hệ: thangbh@ims.vast.ac.vn

Ngày nhận bài: 18-07-2023; Ngày nhận đăng: 10-08-2023

Abstract. In this paper, we present the results obtained by using high-power density ultrasonic technique to fabricate low-layer graphene materials. An ultrasonic vibration device with a power density of 2 kW/L is used to exfoliate graphite materials (from Van Yen - Yen Bai mine) into graphene with the presence of Tween-80 in distilled water with a short ultrasonication time from 1 hour to 5 hours. FE-SEM, HR-TEM, Raman, and ZetaSizer measurements have shown that high power density ultrasound is highly effective in breaking Van der Waals bonding forces and separating the graphite layer into graphene with a thickness of about 3 nm, the flake size is mainly distributed around 88-235 nm after 5 hours of ultrasound. These results suggest that the liquid-phase exfoliation using the high power density ultrasonication technique is an efficient, environmentally friendly, and cost-effective method to obtain high-quality and low-defective graphene materials.

Keywords: graphene, graphite, ultrasonication, high power density

1 Mở đầu

Trong thập kỷ gần đây, graphen đã thu hút sự chú ý của các nhà khoa học trong các lĩnh vực khác nhau do tính chất vật lý và hóa học đặc biệt của nó. Với cấu trúc cơ bản 2D, các lớp graphen bao gồm các nguyên tử carbon được sắp xếp theo hình lục giác trên mặt phẳng, còn được gọi là cấu trúc tổ ong [1]. Mỗi nguyên tử được liên kết với ba nguyên tử carbon gần nhất của nó bằng liên kết cộng hóa trị sigma (σ) ổn định, tạo thành sự xen kẽ của các trạng thái sp , tương ứng với trạng thái lai sp^2 . Các thù hình khác của carbon bao gồm graphit ba chiều (3D), ống nano carbon một chiều (1D) và fullerene không chiều (0D). Graphen cuộn sẽ tạo thành fullerene 0D, có thể được bóc để tạo thành ống nano carbon 1D hoặc xếp chồng lên nhau để tạo ra graphit 3D [2].

Có nhiều kỹ thuật để tạo ra vật liệu graphen, chẳng hạn như tách lớp trong pha lỏng, lắng đọng hơi hóa học (CVD) và tăng trưởng biểu mô... [3-5]. Trong số đó, tách lớp trong pha lỏng (LPE) là một phương pháp đơn giản có thể sản xuất graphen với số lượng lớn và chi phí thấp [6]. Nhiều biến thể của LPE tồn tại, chẳng hạn như siêu âm trực tiếp, tách lớp dựa trên chất ổn định, tách lớp bằng dung môi ion, tách lớp điện hóa, và tách lớp pha lỏng... [7]. Về cơ chế, Li và cộng sự [8] đã nêu ra ba giai đoạn cho quá trình tách lớp: giai đoạn đầu phá vỡ các mảnh lớn và hình thành các dải vân trên bề mặt vảy, giai đoạn tiếp theo là hình thành các vết nứt dọc theo các vảy nói trên và kết hợp với sự xen kẽ của dung môi làm bong tróc các dải graphit mỏng, và giai đoạn thứ ba là tách lớp graphit mỏng thành graphen. Ngoài ra các nghiên cứu cũng chứng minh rằng những yếu tố như kích thước bề rung, chiều cao của mực chất lỏng có thể ảnh hưởng đến kết quả bóc tách chế tạo graphen do hiệu ứng xâm thực và kích thước bên của các vảy có thể kiểm soát được thông qua quá trình ly tâm có kiểm soát [9, 10].

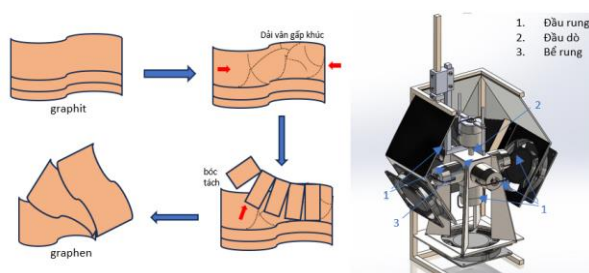
LPE có thể được thực hiện theo quy trình với các bước: đầu tiên phân tán graphit vào dung môi, tiếp theo là rung siêu âm, ly tâm và cuối cùng là lọc rửa [11, 12]. Việc lựa chọn dung môi là quan trọng do nó ảnh hưởng đến năng lượng bề mặt để tách lớp graphen. Tuy nhiên, một số dung môi có giá thành cao, một số dung môi có thể cản trở khả năng mở rộng của LPE,

ngoài ra phương pháp này chỉ chế tạo được graphen ở nồng độ thấp [13]. Một phương pháp để khắc phục vấn đề này là sử dụng thêm chất phụ gia hoặc chất hoạt động bề mặt. Lotya và đồng nghiệp [13] đã cho thấy việc kết hợp chất hoạt động bề mặt trong quá trình rung siêu âm giúp tăng năng suất chế tạo, sự ổn định cũng như chất lượng của graphen. Các dung môi như oligothiophene-terminated poly (ethylene glycol), N-methyl-pyrrolidone và nhiều dung môi khác [14-16], đã được sử dụng để tăng khả năng tách lớp graphen. Nhìn chung, việc sử dụng chất hoạt động bề mặt trong LPE đã chứng minh được hiệu quả về hiệu suất và chất lượng graphen. LPE cũng có thể được thực hiện chỉ với các dung môi như chloroform, 1-propanol và organosilanes [17-19].

Bên cạnh đó việc sử dụng nước cất thay vì dung môi hữu cơ trong quá trình bóc tách graphit thành graphen hiện nay vẫn chưa có nhiều nghiên cứu do phương pháp này đòi hỏi phải sử dụng thiết bị siêu âm mật độ công suất lớn. Tuy nhiên việc sử dụng nước thay vì dung môi giúp tiết kiệm chi phí về nguyên vật liệu và là phương pháp chế tạo graphen thân thiện với môi trường. Vì vậy trong bài báo này, chúng tôi trình bày những kết quả đạt được trong việc sử dụng thiết bị siêu âm mật độ công suất lớn để tách lớp thành công graphit trong nước cất tạo thành vật liệu graphen đa lớp với chất lượng cao.

2 Quy trình thí nghiệm

Nguyên liệu graphit được sử dụng trong nghiên cứu được khai thác từ mỏ Yên Thái - Văn Yên - Yên Bái do Công ty Tập đoàn Graphit Việt Nam cung cấp với hàm lượng C là 96%. Chất hoạt động bề mặt Tween 80 được mua từ Sigma-Aldrich. Thiết bị rung siêu âm mật độ công suất lớn do Trung tâm Ứng dụng và Triển khai Công nghệ - Viện Khoa học Vật liệu thiết kế và chế tạo như hình 1. Thiết bị siêu âm bao gồm 5 đầu rung siêu âm và 1 đầu dò với tần số 40 kHz, mỗi đầu có công suất 40W được lắp vào 6 mặt của bể rung dung tích 120 ml. Dựa trên tổng công suất và thể tích chúng tôi tính được mật độ công suất tối đa của thiết bị là 2000W/lít.



Hình 1. Minh họa quy trình tách lớp và thiết bị rung siêu âm được thiết kế

Quá trình chế tạo graphen từ graphit như sau: Vật liệu graphit 0,25 g và 2 ml Tween 80 được phân tán đều trong 2 giờ sử dụng máy khuấy từ với tốc độ 600 vòng/phút. Hỗn hợp này sau đó được đưa vào 50 ml nước cất và khuấy đều trong 15 phút, sau đó tiến hành xử lý siêu âm dung dịch thu được từ 1 đến 5 giờ ở mật độ công suất 2 kW/lít. Hỗn hợp sau khi rung được quay ly tâm và lọc rửa bằng nước cất để thu được vật liệu graphen.

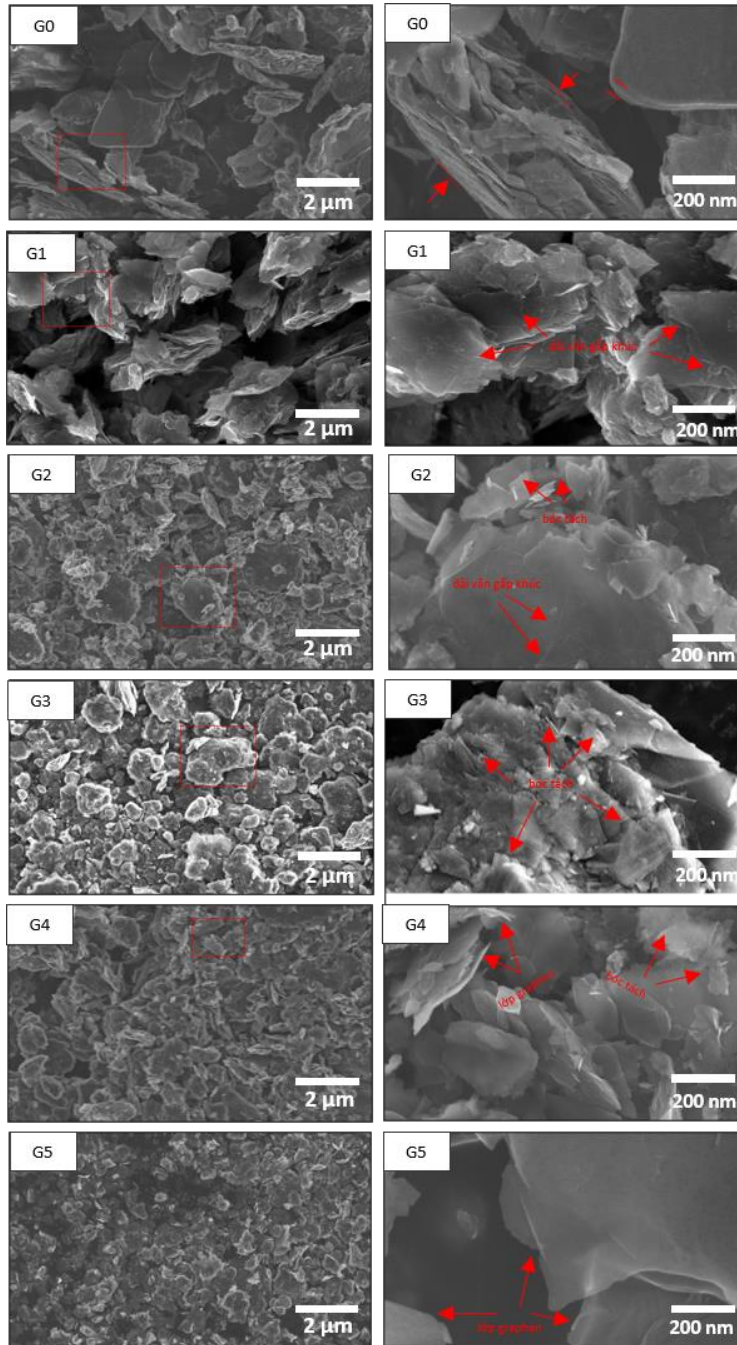
Để khảo sát hình thái học bề mặt graphen, chúng tôi sử dụng kính hiển vi điện tử quét phát xạ trường (FESEM, S-4800 Hitachi) và kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM, JEM1010 JEOL). Phân bố kích thước và thế Zeta của vật liệu graphen trong dung dịch được xác định bằng thiết bị hạt Nano ZS Zetasizer của Malvern. Quang phổ Raman (LabRAM HR 800, HORIBA Jobin Yvon) được sử dụng để nghiên cứu cấu trúc của vật liệu graphen.

3 Kết quả và thảo luận

3.1 Hình thái bề mặt

Hình thái bề mặt của vật liệu graphen được khảo sát bằng kính hiển vi điện tử quét phát xạ trường. Hình ảnh FESEM của graphit ban đầu (G0) cho thấy graphit ban đầu có dạng phiến, độ dày khoảng 40 nm, kích thước vảy trung bình khoảng 5 μm và thể hiện sự kết tụ bề mặt (Hình 2). Kết quả FESEM cho thấy hình thái bề mặt của graphit đã bị thay đổi đáng kể sau khi siêu âm kéo dài, với kích thước vảy trung bình trở nên nhỏ hơn và đồng đều hơn khi thời gian siêu âm tăng lên.

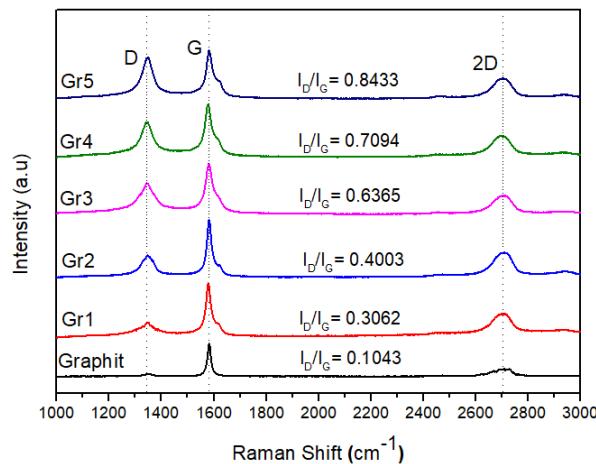
Với thời gian rung siêu âm 1 giờ (G1), quá trình bóc tách bắt đầu, bề mặt graphit bị phá vỡ và hình thành các dải vân gấp khúc trên bề mặt. Trong thời gian siêu âm 2 giờ (G2) cho thấy hình thành quá trình bong tách các dải mỏng, tuy nhiên thời gian này quá trình bóc tách không hoàn toàn của các lớp graphen trên bề mặt của graphit. Kết quả FESEM thời gian rung siêu âm 3 giờ (G3) cho thấy đây là khoảng thời gian mà quá trình bóc tách mạnh nhất. Với thời gian 4 giờ (G4) quá trình bóc tách chậm hơn và xuất hiện các lớp graphen. G5 cho thấy graphen ít lớp sau 5 giờ xử lý siêu âm với bề mặt nhẵn và đồng đều. Điều này chứng tỏ rằng thiết bị siêu âm công suất cao là một công cụ mạnh để phá vỡ được lực liên kết Vander Waals giữa các lớp liên kề trong graphit do tác động sự xâm thực âm thanh của sóng siêu âm công suất cao. Trong môi trường chất lỏng sóng siêu âm làm dung môi lúc bị nén lại, lúc bị giãn ra nhanh chóng tạo ra những bọt bong bóng chân không siêu nhỏ, với kích thước siêu nhỏ này nó có thể xâm nhập vào giữa các lớp graphit. Năng lượng nhiệt được tạo ra trong suốt quá trình cùng với sóng ép và sóng giảm khiến các bọt khí cộng hưởng vỡ ra dẫn đến tăng áp suất làm tách các lớp graphit [22].



Hình 2. Kết quả FESEM của graphit (G0) và graphene được rung siêu âm với các thời gian từ 1 đến giờ tương ứng (G1, G2, G3, G4, G5) với độ phân giải khác nhau

3.2 Cấu trúc graphen

Thay đổi cấu trúc của graphit và graphen đã được khảo sát bằng quang phổ Raman. Phổ Raman cho thấy sự xuất hiện của các đỉnh đặc trưng của cấu trúc graphen bao gồm đỉnh G, đỉnh 2D và đỉnh D xung quanh các dải số sóng lần lượt là 1581 cm^{-1} , 2702 cm^{-1} , 1343 cm^{-1} được gán cho cấu trúc than chì, cấu trúc lai hóa sp^2 của graphen và các khiếm khuyết hoặc sự hiện diện của tạp chất, các bon vô định hình trong cấu trúc graphen [24, 25]. Hình 3 cho thấy rằng đỉnh 2D ở số sóng 2702 cm^{-1} thay đổi từ bất đối xứng sang đối xứng trong thời gian ngắn siêu âm, điều này chứng minh hiệu quả của quá trình bóc tách graphit trong pha lỏng bằng thiết bị rung siêu âm công suất cao.



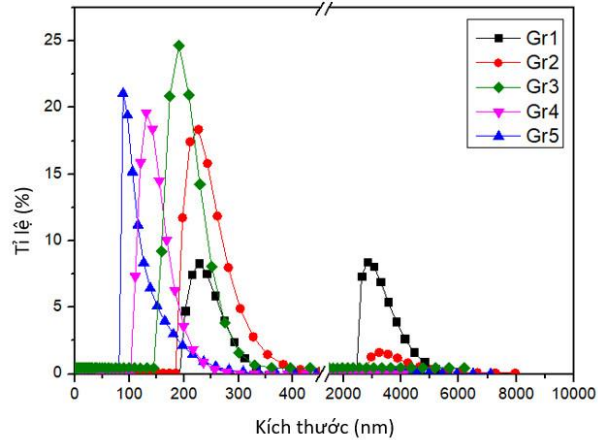
Hình 3. Phổ Raman của graphit với thời gian rung siêu âm khác nhau

Ngoài ra, phổ Raman cho thấy cấu trúc của graphit sau khi rung bị thay đổi và sự gia tăng đáng kể về cường độ đỉnh D với việc tăng thời gian siêu âm. Với graphit ban đầu, cường độ đỉnh D nhỏ, tỷ lệ cường độ I_D/I_G tính được là 0,1043. Với thời gian siêu âm khác nhau từ 1 đến 5 giờ tỉ lệ cường độ I_D/I_G tương ứng lần lượt là 0,3062, 0,4003, 0,6365, 0,7094, 0,8433. Điều này chứng minh rằng thời gian của quá trình siêu âm sử dụng thiết bị rung siêu âm công suất cao đã có tác động lên cấu trúc vảy graphen. Vì vậy, sự gia tăng rung siêu âm dẫn đến cải thiện sự phân tán và tách lớp graphen, đồng thời nó cũng tạo ra các khuyết tật bổ sung trong vật liệu.

3.3 Phân tích khả năng phân tán và độ ổn định

Sau khi siêu âm từ 1 đến 5 giờ, hỗn hợp graphen phân tán trong nước cất được đo để đánh giá sự phân bố theo kích thước cũng như khả năng phân tán ổn định. Hình 4 cho thấy sự phân bố kích thước của vật liệu với thời gian siêu âm khác nhau (Gr1, Gr2, Gr3, Gr4 và Gr5, tương ứng với 1-5 giờ). Kết quả cho thấy sự thay đổi trong thời gian siêu âm có tác động đến kích thước vảy của vật liệu graphen, kích thước của vảy graphen nhỏ hơn và toàn bộ chiều rộng tối đa một nửa (FWHM) dần dần thu hẹp khi thời gian siêu âm tăng lên. Sự phân bố kích thước

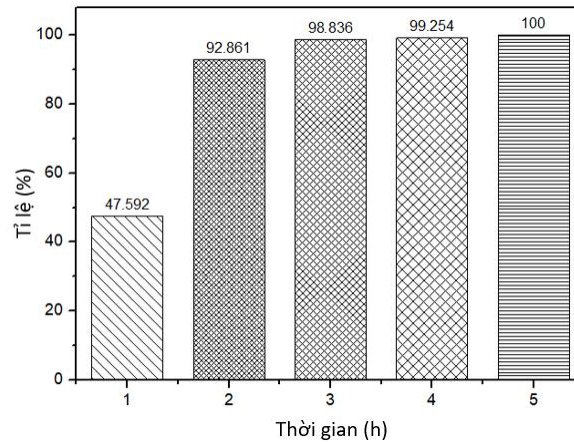
của Gr1, Gr2 cho thấy xuất hiện hai dải. Điều này thể hiện với thời gian 1 giờ, 2 giờ siêu âm thì vẫn có hiện tượng kết tụ hoặc graphite chưa được bóc tách hoàn toàn.



Hình 4. Phân bố kích thước của graphene tại các thời gian rung siêu âm khác nhau

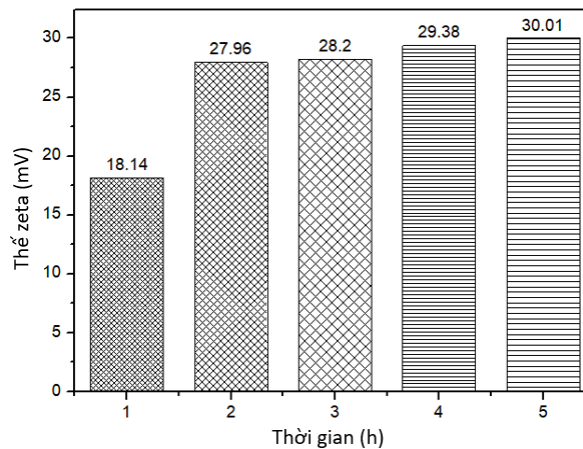
Với thời gian rung siêu âm 1 giờ, kích thước của Gr1 được phân bố chủ yếu trong hai phạm vi dải từ 192 nm đến 379 nm với cực đại ở khoảng 225 nm chiếm 8% tổng số và từ 2472 nm đến 6049 nm, cực đại đạt ở khoảng 2844 nm chiếm 8,5% tổng số. Khi thời gian siêu âm được kéo dài đến hai giờ, kích thước đã thay đổi rõ ràng. Trong trường hợp này, kích thước bé của Gr2 xuất hiện ở khoảng 183-379 nm, cực đại ở khoảng 225 nm chiếm 18% tổng số lớn hơn so với Gr1 10%. Phổ kích thước lớn Gr2 phân bố chủ yếu khoảng 2718-4659 nm và cực đại đạt ở khoảng 3244 nm chiếm 1,5% tổng số, giảm so với Gr1 7%. Kích thước vật liệu giảm nhanh chóng khi thời gian rung siêu âm kéo dài đến ba giờ, bằng chứng là Gr3 chỉ có một dải kích thước, FWHM thu hẹp và sự gia tăng nhanh chóng của đỉnh phổ phân bố. Kích thước Gr3 dao động khoảng 145-329 nm, đạt cực đại khoảng 192 nm chiếm 24% tổng số, đây là khoảng thời gian mà quá trình bóc tách diễn ra mạnh nhất. Quá trình bóc bắt đầu chậm dần với thời gian 4 giờ, phổ phân bố kích thước Gr4 giảm chậm, FWHM thu hẹp hơn, kích thước dao động khoảng 102-238 nm, cực đại khoảng 133 chiếm 19% tổng số. Phổ phân bố kích thước Gr5 khoảng 88-235 nm, đạt cực đại khoảng 89 nm chiếm 21% tổng số. Khi so sánh với Gr4 kết quả có thay đổi kích thước nhẹ, điều này thể hiện quá trình bóc tách đã bão hòa sau khi siêu âm 5 giờ.

Tỉ lệ các hạt có kích thước khoảng 100-500 nm sau khi xử lý siêu âm từ 1 đến 5 giờ lần lượt 47,592%, 92,861%, 98,836%, 99,254%, 100% (Hình 5). Như vậy, tỉ lệ kích thước khoảng 100-500 nm tăng lên khi tăng thời gian xử lý siêu âm và với thời gian 5 giờ đạt bão hòa có 100% các vảy graphene có mặt trong phổ 100-500 nm.



Hình 5. Kết quả phân bố phổ kích thước khoảng 100-500 nm của graphen với thời gian siêu âm khác nhau

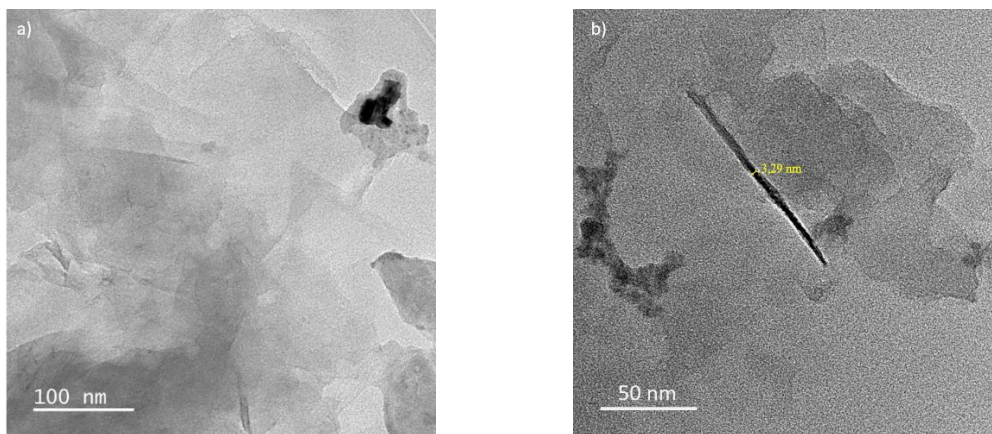
Thế Zeta của các mẫu graphen được xác định để đánh giá khả năng phân tán ổn định của chúng trong nước cất. Như đã chứng minh trong Hình 6, giá trị thế Zeta tăng khi tăng thời gian xử lý siêu âm, đạt giá tuyệt đối tối đa 30 mV sau 5 giờ siêu âm, được xác định là khá ổn định [26]. Đặc biệt với mẫu 5 giờ siêu âm, các quan sát bằng trực quan cho thấy mẫu vẫn phân tán tốt sau ít nhất 6 tháng.



Hình 6. Phép đo thế Zeta tại các thời gian siêu âm khác nhau

3.4 Độ dày

Những kết quả trên cho thấy thời gian 5 giờ siêu âm cho kết quả với kích thước, độ phân tán và ổn định tốt nhất. Vì vậy sau 5 giờ siêu âm, độ dày được xác định thông qua TEM (hình 7). Kết quả cho thấy độ dày của graphen thu được là xấp xỉ 3,29 nm. Do khoảng cách giữa 2 lớp graphen vào khoảng 0,348 nm [23], kết quả đo cho thấy số lớp của vật liệu graphen là nhỏ hơn 10 lớp và vật liệu thu được là loại graphen ít lớp.



Hình 7. TEM kết quả của graphen sau 5 giờ siêu âm

4 Kết luận

Trong bài báo này, chúng tôi đã chế tạo thành công vật liệu graphen từ nguyên liệu graphit trong nền nước cất bằng cách sử dụng thiết bị rung siêu âm mật độ công suất lớn 2 kW/lít. Kết quả FESEM cho thấy kích thước vảy trung bình của graphen giảm xuống và sự đồng nhất tăng lên khi tăng thời gian siêu âm. Phổ Raman cho thấy tỷ lệ cường độ I_D/I_G tăng theo thời gian siêu âm, tương ứng với sự gia tăng khiếm khuyết graphen cùng với hiệu quả tách lớp. Các kết quả phân bố kích thước cho thấy kích thước vảy phân bố chủ yếu khoảng 88-235 nm sau 5 giờ siêu âm. Kết quả khảo sát thế Zeta ứng với giá trị 30 mV cho thấy sự ổn định của graphen sau 5 giờ siêu âm. Kết quả đo TEM của vật liệu graphen sau rung 5 giờ cho thấy độ dày graphen xấp xỉ 3,29 nm ứng với số lớp graphen nhỏ hơn 10 lớp. Những kết quả này cho thấy sóng siêu âm tần số cao là một phương pháp hiệu quả và thân thiện với môi trường để chế tạo graphen ít lớp chất lượng cao từ nguyên liệu graphit.

Lời cảm ơn.

Nghiên cứu được hỗ trợ tài chính từ Bộ Khoa học và Công nghệ theo đề tài mã số NĐT/BY/22/10 và Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam theo đề tài mã số UDPTCN.04/21-23.

Tài liệu tham khảo

1. 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*. 2004; 306 (5696): 666–669. doi:10.1126/science.1102896
2. Mazur, A. S., Vovk, M. A., & Tolstoy, P. M. Solid-state ¹³C NMR of carbon nanostructures (milled graphite, graphen, carbon nanotubes, nanodiamonds, fullerenes) in 2000–2019: A mini-review. *Fullerenes. Nanotubes and Carbon Nanostructures*. 2019; 28(3): 202–213.
3. Adetayo, A., & Runsewe, D. Synthesis and fabrication of graphen and graphen oxide: A Review. *Open Journal of Composite Materials*. 2019; 09(02): 207–229.
4. Eletsii, A. V., Iskandarova, I. M., Knizhnik, A. A., & Krasikov, D. N. Graphen: Fabrication methods and thermophysical properties. *Physics-Uspekhi*. 2011; 54(3): 227–258.
5. Bhuyan, Md. S., Uddin, Md. N., Islam, Md. M., Bipasha, F. A., & Hossain, S. S. Synthesis of graphen. *International Nano Letters*. 2016; 6(2): 65–83. doi:10.1007/s40089-015-0176-1
6. Pavlova, A. S., Obratsova, E. A., Belkin, A. V., Monat, C., Rojo-Romeo, P., & Obratsova, E. D. Liquid-phase exfoliation of flaky graphite. *Journal of Nanophotonics*. 2016; 10(1): 012525.
7. Amiri, A., Naraghi, M., Ahmadi, G., Soleymaniha, M., & Shanbedi, M. A review on liquid-phase exfoliation for scalable production of pure graphen, wrinkled, crumpled and functionalized graphen and challenges. *FlatChem*. 2018; 8: 40–71.
8. Li, Z., Young, R. J., Backes, C., Zhao, W., Zhang, X., Zhukov, A. A., Tillotson, E., Conlan, A. P., Ding, F., Haigh, S. J., Novoselov, K. S., & Coleman, J. N. Mechanisms of liquid-phase exfoliation for the production of graphen. *ACS Nano*. 2020; 14(9): 10976–10985.
9. Khan, U., O'Neill, A., Porwal, H., May, P., Nawaz, K., & Coleman, J. N. Size selection of dispersed, exfoliated graphen flakes by controlled centrifugation. *Carbon*. 2012; 50(2): 470–475.
10. Yi, M., Shen, Z., Zhang, X., & Ma, S. Vessel diameter and liquid height dependent sonication-assisted production of few-layer graphen. *Journal of Materials Science*. 2012; 47(23): 8234–8244.
11. Hernandez, Y., Nicolosi, V., Lotya, M., Blighe, F. M., Sun, Z., 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 graphen by liquid-phase exfoliation of graphite. *Nature Nanotechnology*. 2008; 3(9): 563–568.
12. Lotya, M., Hernandez, Y., King, P. J., Smith, R. J., Nicolosi, V., Karlsson, L. S., Blighe, F. M., De, S., Wang, Z., McGovern, I. T., Duesberg, G. S., & Coleman, J. N. Liquid phase production of graphen by exfoliation of graphite in surfactant/water solutions. *Journal of the American Chemical Society*. 2009; 131(10): 3611–3620.
13. Bhorla, Randhir Singh. Enhancing liquid phase exfoliation of graphen in organic solvents with additives. *Graphen and its derivatives-Synthesis and applications*. 2019.
14. Smith, R. J., Lotya, M., & Coleman, J. N. The importance of repulsive potential barriers for the dispersion of graphen using surfactants. *New Journal of Physics*, 2010; 12(12), 125008.
15. Kang, M. S., Kim, K. T., Lee, J. U., & Jo, W. H. Direct exfoliation of graphite using a non-ionic polymer surfactant for fabrication of transparent and conductive graphen films. *Journal of Materials Chemistry C*. 2013; 1(9): 1870.

16. Green, A. A., & Hersam, M. C. Solution phase production of graphene with controlled thickness via density differentiation. *Nano Letters*, 2009; 9(12): 4031–4036.
17. Choi, E.-Y., Choi, W. S., Lee, Y. B., & Noh, Y.-Y. Production of graphene by exfoliation of graphite in a volatile organic solvent. *Nanotechnology*. 2011; 22(36): 365601.
18. Nuvoli, D., Alzari, V., Sanna, R., Scognamillo, S., Piccinini, M., Peponi, L., Kenny, J. M., & Mariani, A. The production of concentrated dispersions of few-layer graphene by the direct exfoliation of graphite in organosilanes. *Nanoscale Research Letters*. 2012; 7(1).
19. Ghislandi, M., Tkalya, E., Schillinger, S., Koning, C. E., & de With, G. High performance graphene- and mwcnts-based PS/PPO Composites obtained via organic solvent dispersion. *Composites Science and Technology*. 2013; 80: 16–22.
20. Shahil, K. M., & Balandin, A. A. Graphene–multilayer graphene nanocomposites as highly efficient thermal interface materials. *Nano Letters*. 2012; 12(2): 861–867.
21. Torrisi, F., Hasan, T., Wu, W., Sun, Z., Lombardo, A., Kulmala, T. S., Hsieh, G.-W., Jung, S., Bonaccorso, F., Paul, P. J., Chu, D., & Ferrari, A. C. Inkjet-printed graphene electronics. *ACS Nano*. 2012; 6(4): 2992–3006.
22. Xin, X., Xu, G., Zhao, T., Zhu, Y., Shi, X., Gong, H., & Zhang, Z. Dispersing carbon nanotubes in aqueous solutions by a starlike block copolymer. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2008; 112(42): 16377–16384.
23. Razado-Colambo, I., Avila, J., Vignaud, D., Godey, S., Wallart, X., Woodruff, D. P., & Asensio, M. C. Structural determination of bilayer graphene on SiC(0001) using Synchrotron Radiation Photoelectron Diffraction. *Scientific Reports*. 2018; 8(1).
24. Reina, A., Jia, X., Ho, J., Nezich, D., Son, H., Bulovic, V., Dresselhaus, M. S., & Kong, J. Large area, few-layer graphene films on arbitrary substrates by chemical vapor deposition. *Nano Letters*. 2009; 9(1), 30–35.
25. Nguyen, V. T., Le, H. D., Nguyen, V. C., Tam Ngo, T. T., Le, D. Q., Nguyen, X. N., & Phan, N. M. Synthesis of multi-layer graphene films on copper tape by atmospheric pressure chemical vapor deposition method. *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*. 2013; 4(3): 035012.
26. Kumar, A., & Dixit, C. K. Methods for characterization of nanoparticles. *Advances in Nanomedicine for the Delivery of Therapeutic Nucleic Acids*. 2017: 43–58.