



تحضير رقائق الكرافين النانوية ودراسة خواصها التركيبية

تغريد مسلم الساعدي*، مصطفى عبد الكريم جهاد

قسم الفيزياء، كلية التربية للعلوم الصرفة - ابن الهيثم، جامعة بغداد، بغداد، العراق

الخلاصة

حضرت رقائق الكرافين من إختزال أكسيد الكرافين المحضر بطريقة هامر (Hummer's Method). ومن فحص حيود الأشعة السينية وجد أن أكسيد الكرافين يتميز بقمة بارزة عند السطح (001) و الزاوية $2\theta=11.85^\circ$ وبمسافة بينية ($d_{001}=7.4 \text{ \AA}$) والكرافين ظهر عند السطح (002) بقمة عريضة عند الزاوية $2\theta=25.72^\circ$ وبمسافة بينية ($d_{002}=3.4 \text{ \AA}$) و بثابت شبكية ($a=2.47 \text{ \AA}$). أثبتت حسابات الحجم الحبيبي بإستعمال معادلة نيباي - شيرر (Debye - Scherer) ووليامسون - هول (Williamson - Hall) وفحص المجهر الإلكتروني الماسح وجهاز قياس الحجم الحبيبي الطبيعية النانوية لرقائق الكرافين. تم حساب المساحة السطحية للرقائق النانوية وكانت بحدود $270 \text{ m}^2/\text{g}$. كما أظهرت صور (المجهر الإلكتروني الماسح) ان المسحوق النانوي لأوكسيد الكرافين بشكل تكتل زغبي وبشكل رقائق أو صفائح نانوية بالنسبة للكرافين.

Preparation of Graphene Flakes and Studying Its Structural Properties

Tagreed M. Al-Saadi*, Mustafa A.K. Jihad

Department of Physics, College of Education for Pure Science Ibn-Al-Haithm, University of Baghdad, Baghdad, Iraq

Abstract

The grapheme Flakes were prepared by reduction graphite oxide which was prepared by Hummer's method. X-ray diffraction (XRD) pattern showed that the graphene oxide have a sharp peak at (001) with d-spacing $d_{001}=7.4 \text{ \AA}$ at angle $2\theta=11.85^\circ$ and graphene has broad peak at (002) with d-spacing $d_{002}=3.4 \text{ \AA}$ at angle $2\theta=25.72^\circ$ with lattice constant ($a=2.47 \text{ \AA}$). The particle size was calculated by using equation Debye - Scherer and Williamson - Hall equations, Scanning electron microscopy examination and particle size analyzer proved that the graphene Flakes were in nano size. Also the surface area of nanoparticles showed a value $270 \text{ m}^2/\text{g}$. The micrographs of (scanning electron microscopy) showed that graphene oxide has a fluffy aggregation and the form of graphene as a flakes or nano-sheets.

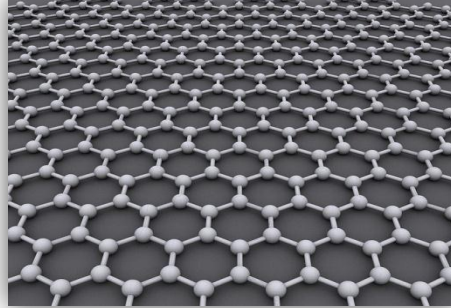
Keywords: Graphene, Graphene Oxide, XRD, SEM, Particle size, FT-IR.

1-المقدمة

الكرافين هو المادة الأكثر شفافية والأصلد والأنحف والأخف والأكثر توصيلاً للكهرباء في العالم [1]. في عام 2004 قام عالمان روسيان بالعمل على إستخلاص الكرافين، وهو أحد صور الكربون (Allotropic) (الكرافيت و الألماس والفوليرين و الأتانيبب الكربونية و رقائق الكرافين) المتأصلة حيث تمكنا في نهاية سلسلة من التجارب من إستخلاص رقائق الكرافين بسماعة تعادل قطر ذرة واحدة، وذلك عن طريق إستخدام شريط لاصق عادي بتقشير مادة الكرافيت المعروفة في أقلام الرصاص، وبالرغم من أنه إحد صور الكربون، لكنه ذو بنية بلورية سداسية ثنائية الأبعاد وكأنه شريحة من خلية نحل و كما موضح في الشكل-1، وهذه البنية السداسية تمنح الكرافين خواص فريدة تميزه عن غيره من صور الكربون [2].

*Email: tagreedmm2000@gmail.com

تمتلك مادة الكرافين بنية هيكلية قوية تجعل شريحة رقيقة منه بسمك ذرة واحدة أقوى بـ 300 مرة من الفولاذ بنفس السمك (هذا إذا افترضنا نظرياً أنه يمكن أن يصبح الحديد بنفس هذا السمك)، وهذا ما أظهرته إحدى الاختبارات التي أجريت في عام 2009، مما دعا لتصنيف الكرافين على أنه أحد أقوى المواد المعروفة حتى الآن [1]. بالإضافة إلى ذلك فهو موصل ممتاز للكهرباء أفضل بكثير من النحاس، وتكاد مادة الكرافين أن تكون شفافة تماماً وهذا يتيح استخدامه في صناعة شاشات اللمس والخلايا الضوئية [4, 3].



الشكل 1- يوضح مادة الكرافين ثنائية الأبعاد .

في عام 2010 نال كل من أندري جيم وكونستانتين نوفوسيلوف جائزة نوبل لتحضيرهم لهذه المادة مختبرياً حيث تمكنا في نهاية سلسلة من التجارب من إستخلاص رقاقة من الكربون بسمكة تعادل ذرة واحدة ، ونظراً لإملاكه خواص ميكانيكية فريدة من نوعها و قد أصبح الكرافين في محل الاهتمام العلمي نظراً لخواصه الفريدة من نوعها وتطبيقاته المتعددة [5-7]. حيث يمتلك مساحة سطحية عالية ومدى واسع من الخواص الميكانيكية والكهربائية والحرارية والبصرية المميزة مما يجعل منه مادة مثالية تستخدم كحشوة عملية في كثير من المواد المترابطة النانوية [8]. يهدف هذا البحث إلى تحضير رقائق الكرافين النانوية بطريقة هامة عن طريق اختزال أوكسيد الكرافين ودراسة بعض خواصه التركيبية.

2- الجزء العملي

2.1 المواد المستعملة

حُضِر أوكسيد الكرافين بطريقة هامر (Hummer's Method) وتعد طريقة موثوقة يستخدمها المهندسون وفنيو المختبرات العلمية لإنتاج كميات كبيرة من أوكسيد الكرافين. [9] تم التحضير بواسطة تفاعل كيميائي لإنتاج أوكسيد الكرافين من خلال إضافة برمنكنات البوتاسيوم (99% $KMnO_2$) من شركة (Sigma –Aldrich) و نترات الصوديوم (99.5% $NaNO_3$) من شركة (Sigma– Aldrich) و مسحوق قضبان الكرافيت (99.995% Graphite rod) من شركة (Sigma –Aldrich) إلى حامض الكبريتيك (98% H_2SO_4) من شركة (LOBA Chemie) وبنهاية التفاعل تم إضافة بيروكسيد الهيدروجين (32% H_2O_2) من شركة (Sigma–Aldrich) ، بعد ذلك تم اختزال الأوكسيد للحصول على الكرافين باستخدام هايدرازين هايدريت (99% $N_2H_4.H_2O$) من شركة (Merck) والمواد المستخدمة لغسل المسحوق والرقائق النانوية هي الماء المقطر و كحول الميثانول (99.8% CH_3OH) من شركة (Fluka) وحامض الهيدروكلوريك (37.5% HCl) .

2.2 تحضير أوكسيد الكرافين النانوي

بعد طحن قضبان الكرافيت إلى مسحوق ، تم إضافة (23ml) حامض الكبريتيك المركز (H_2SO_4) إلى البيكر (1000ml) الموضوع في الحمام الثلجي وبعد ذلك تم إضافة (1g) من مسحوق الكرافيت ببطء لمدة (10min) يتبعه إضافة (0.5g) من نترات الصوديوم ($NaNO_3$) لمدة (15min) ، بعد مضي (1h) تم إضافة (3g) من برمنكنات البوتاسيوم ($KMnO_2$) ببطء شديد بعدها ترك المزيج على المحرك المغناطيسي لمدة (24h) لضمان تجانس المزيج وتشبث المحرك المغناطيسي على درجة حرارة ($35^\circ C$). بعد ذلك تم إضافة (500ml) من الماء المقطر إلى المزيج وبترك على المحرك المغناطيسي لمدة (1h) لتجانس المزيج ، بعد ذلك إضيف (5ml) من بيروكسيد الهيدروجين (H_2O_2) بتركيز 32% لتخلص من بقايا برمنكنات البوتاسيوم و ترك المزيج لمدة (30min) ليبرد ، ثم غسل الناتج بحامض الهيدروكلوريك بتركيز 5% تقريباً ((HCl (11.25) + H_2O (88.75)) و بالماء المقطر ويجفف الناتج بالفرن بدرجة حرارة ($80-70^\circ C$) ولمدة (4h) للحصول على أوكسيد الكرافين.

2.3 إختزال أكسيد الكرافين النانوي

تم إختزال أكسيد الكرافين بأخذ (0.9 g) من مسحوق الاوكسيد و وضع في بيكر (500ml) وإضيف اليه (450ml) من الماء المقطر ، فتكون عالق غير متجانس من أكسيد الكرافين والماء وتم وضع هذا المزيج في جهاز الموجات فوق الصوتية (ultra sonic) وبقي الى أن أصبح محلول رائق بدون عوالق ثم إضيف اليه (9ml) من هايدرازين هايدريت ($N_2H_4.H_2O$) وبعد ذلك تم تحويل المزيج الى دورق مدور القاعدة (Round) لضمان عملية التكتيف حيث يحتوي على عنق محكم الاغلاق (500ml) ،وسخن عند درجة حرارة ($100^{\circ}C$) بوجود مكثف عاكس (Condenser) مدة (24h) مستمرة ،ثم فصل الراسب بوساطة ورق ترشيح خاص ثم غسل بماء مقطر عدة مرات و بالميثانول (CH_3OH) وبعدها جفف لمدة (4h) وبدرجة حرارة ($70 - 80$) $^{\circ}C$.

2.4 الأجهزة المستخدمة

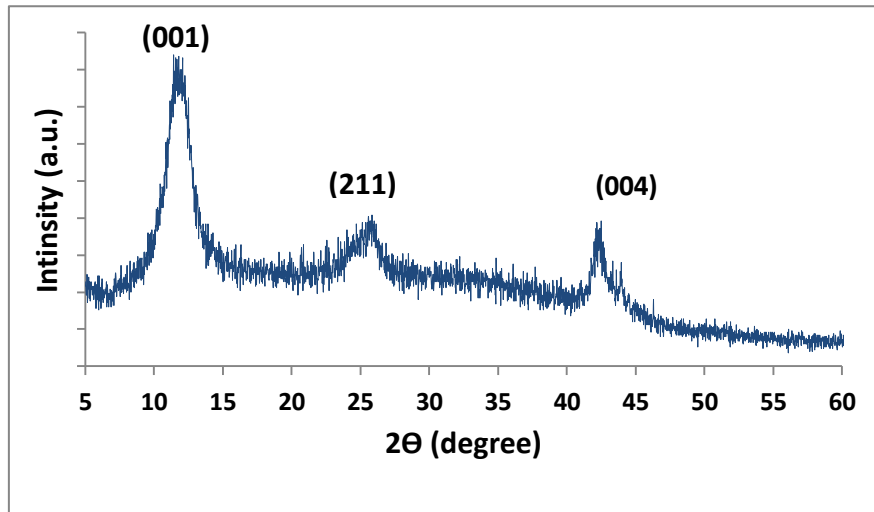
تم التشخيص بإستخدام جهاز حيود الشعاع السيني (X-ray Diffraction XRD) هو جهاز من نوع (Shimadzu XRD-6000) مع مرشح نيكل - نحاس وطول موجي ($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$) ثم الفحص لمدى الزاوي ($5^{\circ}-60^{\circ}$) . تم حساب الحجم الحبيبي بأستخدام جهاز قياس الحجم الحبيبي (Particle Size Analyzer) و المدى الذي يقيسه هذا الجهاز هو من ($3\text{nm}-6\mu$) . كما إستخدم المجهر الالكتروني الماسح (SEM) لمعرفة الاشكال النانوية وطبيعة السطح (Topography) ، وكاشف الاشعة السينية المشتتة للطاقة لمعرفة الخصائص الكيميائية للعينات المحضرة (EDX)، ومطيافية الأشعة تحت الحمراء (Infrared Spectroscopy) (FT-IR) نوع (8300 FT-IR Shimadzu Spectrophotometer) لتحديد المجاميع الفعالة في العينات المحضرة .

3. النتائج والمناقشة

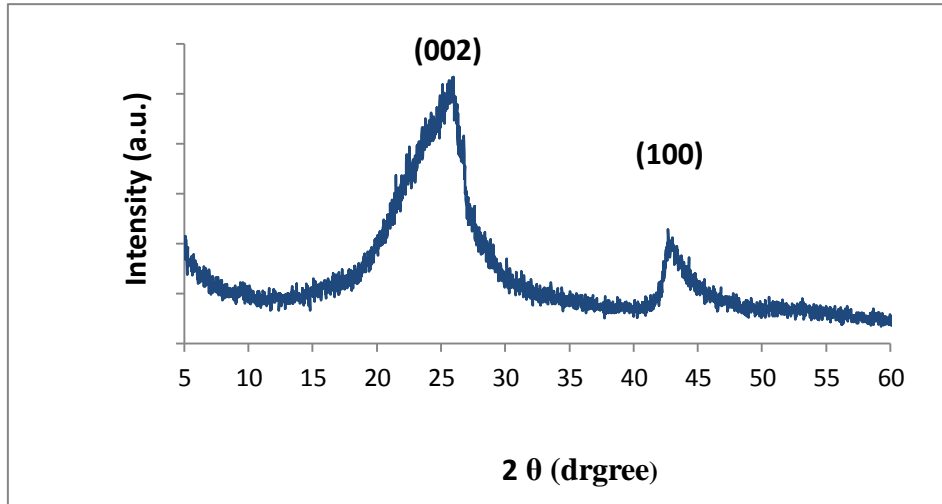
3.1 دراسة حيود الاشعة السينية

3.1.1 معلمات الشبكة والكثافة The lattice parameters and density

أظهر فحص حيود الأشعة السينية قمة بارزة ذات شدة عالية بالنسبة الى أكسيد الكرافين عند السطح (001) و الزاوية ($2\theta=11.85^{\circ}$) وبمسافة بينية $d_{001}=7.4 \text{ \AA}$ ، أما الكرافين فقد ظهرت له قمتين عند السطح (002) و(100) هما نفس سطحي الكرافيت [10] والذي يتطابق مع بيانات البطاقة (JCPDS Card NO.75-1621) ويفسحة بينية $d_{200}=3.4 \text{ \AA}$ والشكلين-2 و3 يوضحان طيفي حيود الاشعة السينية لأوكسيد الكرافين ورقائق الكرافين النانوية وهذا ما يتفق تماماً مع البحوث المنشورة [11] . ومن بيانات حيود الشعاع السيني وجد أن ثابت الشبكة هو ($a=2.74 \text{ \AA}$) والكثافة هي ($\rho=2.224 \text{ g/cm}^3$) .



الشكل 2- يوضح طيف حيود (XRD) لأوكسيد الكرافين والذي يتميز بقمة حادة عند السطح (001).



الشكل 3- يوضح طيف حيود الشعاع السيني لرقائق الكرافين والذي يتميز بقمة عريضة عند السطح (002) .

3.1.2 حجم الحبيبات Particles Size

من انماط حيود الاشعة السينية لرقائق الكرافين النانوية، تم حساب حجم الحبيبات باستخدام معادلة ديبيي - شيرر (Debye - Scherer) [12].

$$D = K\lambda / \beta_{hkl} \cos\theta \quad (1)$$

حيث تمثل β : أقصى عرض عند منتصف الشدة D ، حجم الحبيبات حسب معادلة ديبيي - شيرر ، λ : الطول الموجي للاشعة السينية ، θ : زاوية سقوط الاشعة السينية و K (عامل الشكل) ويمثل مقدار ثابت يعتمد على شكل الحبيبات النانوية ومقداره بحدود 0.9 . وقد كان معدل حجم الحبيبات $D_{(ave.)}$ هو 9.95) nm لأوكسيد الكرافين و 7.67) nm لرقائق الكرافين وقد تم حساب المعدل لحجم الحبيبات لكل عينة بحساب حجم الحبيبات لكل السطوح البلورية والنتائج مبينة في الجدول-1 .

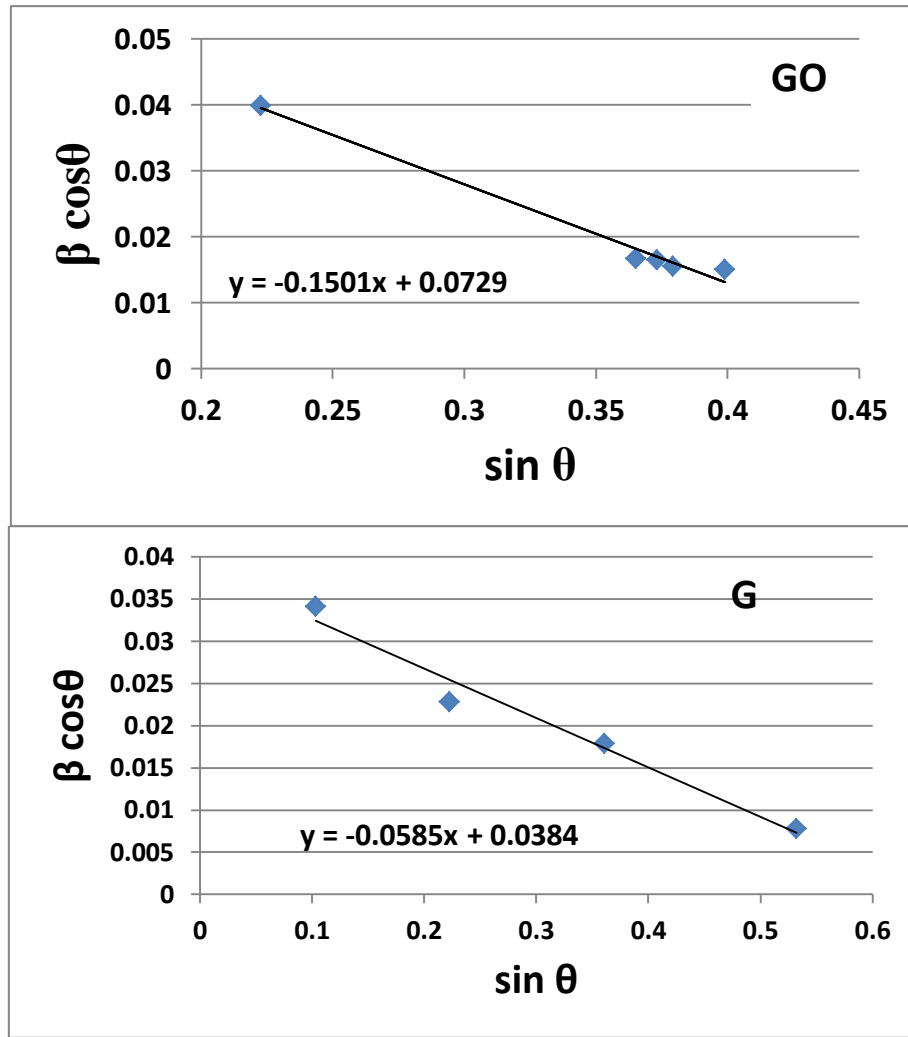
الجدول 1- يبين الحجم الحبيبي حسب معادلة ديبيي - شيرر

رقائق الكرافين				أوكسيد الكرافين			
2Theta (deg)	FWHM (rad)	D (nm)	D_{ave} (nm)	2Theta (deg)	FWHM (rad)	D (nm)	D_{ave} (nm)
25.729	0.0408	3.4751	7.67	611.85	0.0342	4.066	8.95
42.832	0.0179	8.3093		25.709	0.0233	6.078	
43.811	0.0174	8.4196		42.319	0.0191	7.77679	
44.571	0.0167	8.9401		64.285	0.0091	17.866	
46.999	0.01639	9.2124					

إضافة الى ذلك تم حساب حجم الحبيبات للعينات المحضرة باستخدام معادلة وليامسون - هول (W-H) (Williamson - Hall)

$$\beta_{hkl} * \cos\theta = \left[\frac{K\lambda}{D_{W-H}} \right] + [4\epsilon * \sin\theta] \quad (2)$$

حيث ان (ϵ) يمثل الإنفعال المجهري (microstrain) للحبيبات ، وقد تم ايجاد معدل حجم الحبيبات بالرسم البياني بين ($\sin\theta$) على محور السينات و ($\beta_{hkl} * \cos\theta$) على محور الصادات و كما موضح في الشكل-3 ، حيث يمكن إستخراج قيمة D (حجم الحبيبات) من خلال مقدار القطع لمحورالصادات والذي يمثل $\frac{K\lambda}{D}$ وقد كان حجم الحبيبات D_{W-H} لاوكسيد الكرافين هو (19.86) (nm) أما لرقائق الكرافين النانوية فهو (37.7) (nm) و الإنفعال المجهري لاوكسيد الكرافين هو (-0.037) و لرقائق الكرافين (-0.0164) وان الإشارة لسالبة تدل على انضغاط الشبيكة ،النتائج أستخلصت من الشكل-4.



الشكل 4- يمثل مخطط وليامسون - هول لأوكسيد الكرافين ورفائق الكرافين

من خلال المقارنة بين النتائج التي تم الحصول عليها باستخدام المعادلتين نلاحظ ان معدل حجم الحبيبات باستخدام معادلة (W-H) هو اكبر من معدل حجم الحبيبات باستخدام معادلة ديبيي شيرر ، حيث اخذت معادلة (W-H) بنظر الاعتبار تأثير الإنفعال المجهرى للحبيبات ، حيث يعزى السبب في عرض القمم الى حجم الحبيبات و الإنفعال الداخلي في آن واحد الذي يكون صغيراً عند استخدام المساحيق [13].

كما تم حساب الحجم الحبيبي بإستخدام جهاز قياس الحجم الحبيبي (Particle Size Analyzer) بعد إذابة المسحوق النانوي في سائل أي يكون على شكل عالق وقد وجد أن حجم أوكسيد الكرافين النانوي بحدود (20nm) وهذا يتفق مع ما توصل اليه آخرون [14] ، و صفائح الكرافين بحدود (200nm) وهذا أيضاً يتفق مع ما توصل اليه آخرون [15] . ان حجم الحبيبات التي تم الحصول عليها من جهاز قياس الحجم الحبيبي هي اكبر من تلك القيم التي تم الحصول عليها من قياسات (XRD) بالنسبة لرفائق الكرافين والسبب يعود الى ان الحبيبة (الرقيقة) الواحدة تتكون من مجموعة بلّرات (crystallite) (مصغر بلورة) ، فيحصل الحيود من السطح البلورية للبلّرات التي تعد كل منها بمثابة بلورة ذات حجم مجهرى عند استخدام جهاز حيود الاشعة السينية (XRD) . أما بالنسبة لجهاز قياس الحجم الحبيبي فانه يصور رفائق الكرافين بوضعيات مختلفة من جميع الجهات ، وكما ذكرنا سابقاً فهي عبارة عن شريحة ممتدة من ذرات الكربون السداسية ببعدين وبسمك ذرة واحدة تتراوح بين (1-6) nm، وبناءً على ذلك لا يوجد اي تناقض في حساب الحجم الحبيبي.

3.1.3 حساب المساحة السطحية Specific surface area

تم حساب المساحة السطحية لرقائق الكرافين النانوية المحضرة باستعمال العلاقة الآتية [16]:

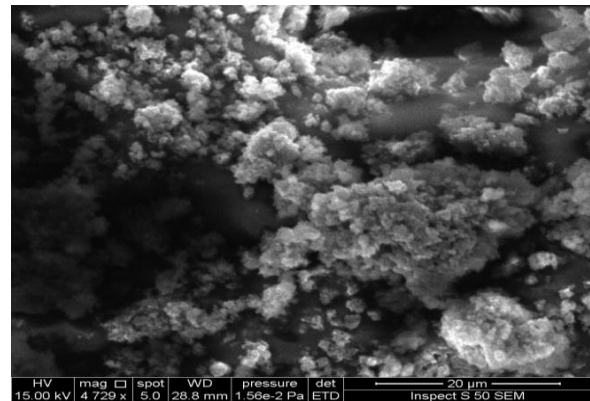
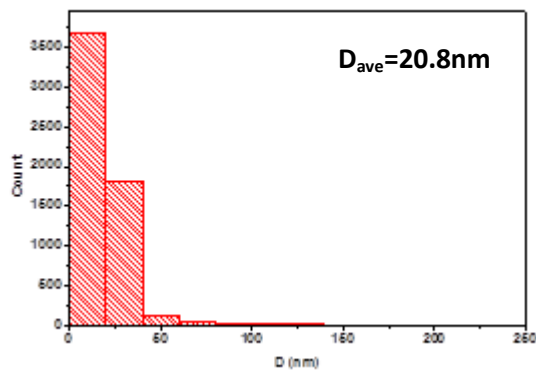
$$S.A = \frac{6 \cdot 10^3}{D \rho} \quad (3)$$

حيث تمثل S.A المساحة السطحية للحبيبات ، D : حجم الحبيبات ، ρ : كثافة الكرافين 2.224 g/cm^3 . والنتائج التي تم الحصول عليها $351 \text{ m}^2/\text{g}$ حسب ديباي - شيرر و $270 \text{ m}^2/\text{g}$ حسب وليامسون - هول ، ان المساحة السطحية تزداد كلما صغر حجم الحبيبات وهذا يتطابق تماماً مع توصل له آخرون [12] . نلاحظ من خلال النتائج إنه كلما قل معدل حجم الحبيبات ازدادت المساحة السطحية للحبيبات النانوية وبالتالي تكتسب المواد النانوية الخصائص الفريدة التي تميزها عن المواد بأحجامها المايكروية او بهيئة كتله (Bulk) .

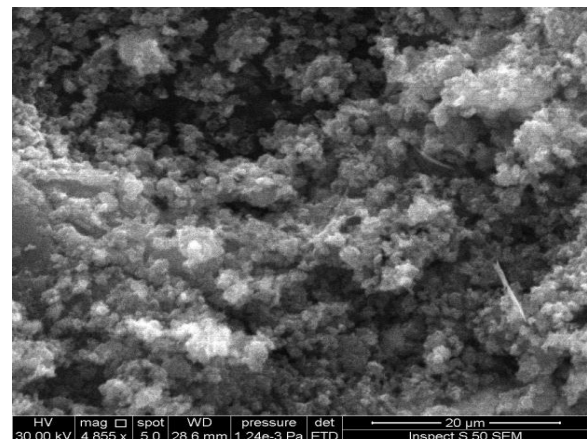
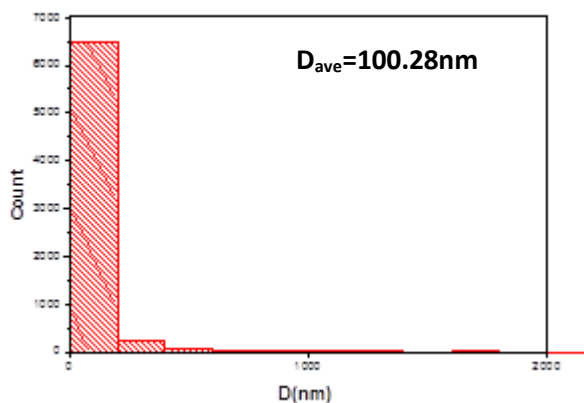
3.2 دراسة هيئة (Morphology) العينات باستخدام المجهر الالكتروني الماسح

من خلال المجهر الالكتروني الماسح ظهر المسحوق النانوي لأوكسيد الكرافين بشكل كتل زغبي وبشكل رقائق أو صفائح نانوية بالنسبة للكرافين [17-18]. كما موضح في الشكلين-5 و6.

ينضح من التحليل الصوري للشكل-5 بإستعمال برنامج (imagej) ان معدل قطر حبيبات الكرافين هو 20.8 nm وهو مقارب لما تم الحصول عليه من جهاز قياس الحجم الحبيبي . أما التحليل الصوري للشكل-6 فيبين المعدل عرض رقائق الكرافين النانوية هو 100.28 nm وهو ايضا متفق مع كون المادة بشكل رقائق ممتدة ببعدين ذات سمك نانوي متمثل بذرة واحدة .



الشكل 5- يوضح شكل المسحوق النانوي لأوكسيد الكرافين والشكل المجاور التحليل الصوري لحجم الحبيبات



الشكل 6- يوضح شكل المسحوق النانوي لرقائق الكرافين والشكل المجاور التحليل الصوري لحجم الحبيبات

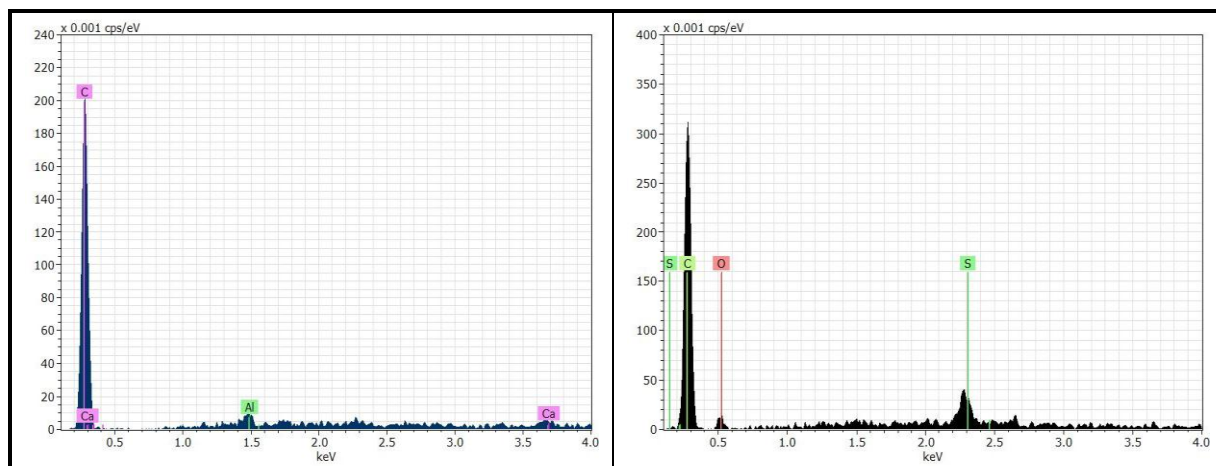
ومن خلال كاشف الاشعة السينية المشتت للطاقة (EDX) (الملحق بجهاز SEM) والذي يستخدم لمعرفة العناصر الداخلة في تركيب المادة نلاحظ من الشكل-7 نلاحظ ظهور قمة عند الطاقة (1.8 keV) والتي تعود للكربون وقمة أخرى عند الطاقة (0.53 keV) والتي تعود للأوكسجين كما أتضح ظهور قمم أخرى كشوائب مثل الكبريت عند الطاقة (2.3 keV) وكما مبين في الجدول-2. أما الشكل-8 فنلاحظ ظهور الكربون عند الطاقة (1.8 keV) وبنسبة وزنية عالية 98.39%، وإختفاء قمة الأوكسجين مما يدل على أختزال أوكسيد الكرافين وكذلك ظهور شوائب وبنسب وزنية قليلة جدا وكما مبين في الجدول-3.

الجدول 2- يوضح فحص (EDX) لعينة أوكسيد الكرافين حيث يوضح النسب الوزنية والذرية والعدد الذري

Element	AN	series	[norm. wt.%]	[norm. at.%]	Error in wt.% (1 Sigma)
Carbon	6	K-series	87.30744849	90.7180877	18.22565788
Oxygen	8	K-series	11.10925619	8.665687891	7.175704398
Sulfur	16	K-series	1.583295319	0.616224409	0.163170013
		Sum:	100	100	

الجدول 3- يوضح فحص (EDX) لعينة رقائق الكرافين والذي يبين النسب الوزنية والذرية والعدد الذري

Element	AN	series	[norm. wt.%]	[norm. at.%]	Error in wt.% (1 Sigma)
Carbon	6	K-series	98.39368019	99.35893873	19.56627213
Aluminium	13	K-series	1.054781986	0.474149041	0.170687537
Calcium	20	K-series	0.551537823	0.166912232	0.101375702
		Sum:	100	100	

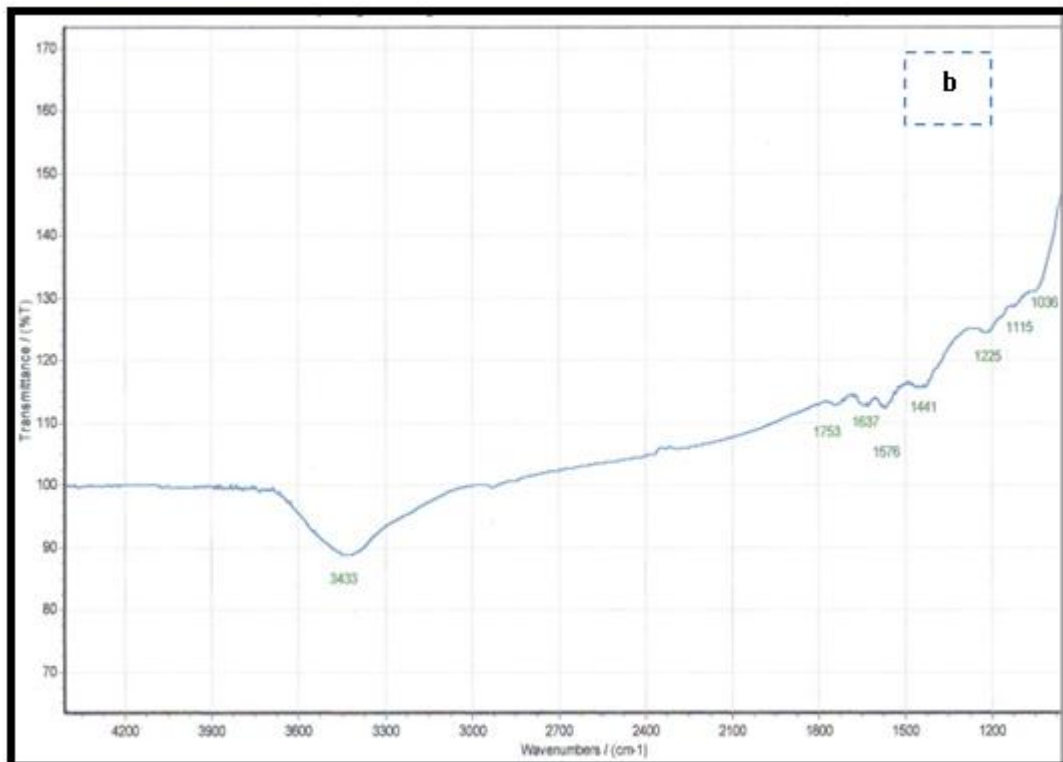
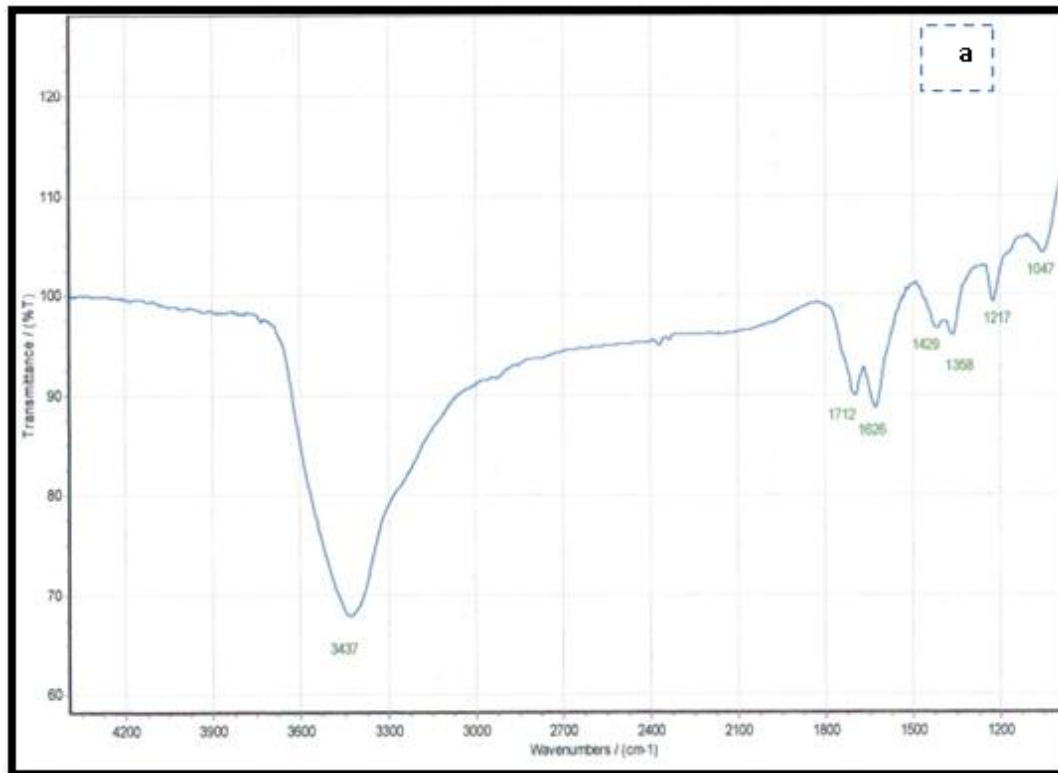


الشكل 8- يوضح مخطط (EDX) لرقائق الكرافين

الشكل 7- يوضح مخطط (EDX) لأوكسيد الكرافين

3.3 مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FT-IR)

أما فحص مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) فنلاحظ من الشكل-9a أن أوكسيد الكرافين يحتوي على إمتطابية (Stretch) عند 3437 cm^{-1} (O-H) و هو ينتمي الى مجاميع (C-OH) حامض الكاربوكسيلي مع احتمال وجود محتوى مائي بسبب الرطوبة ، وعند 1712 cm^{-1} (C=O) وهو (كربونيل /كربوكسي) ، وعند 1626 cm^{-1} (C=C) وهو (مركب أروماتي عطري) وعند 1429 cm^{-1} (O-H) يحصل أنحناء (Bending) وينتمي الى مجاميع الكاربوكسيلي ، وعند 1358 cm^{-1} (C-O) ويمثل (كربوكسي) ، وعند 1217 cm^{-1} (C-O) وهو يمثل (إيبوكسي) ، وعند 1047 cm^{-1} (C-O) وهو يمثل (الكوكسي). أن الاطوال الموجية (1358 -1217-1047) تمثل أطراف حامض الكاربوكسيلي لكون المادة حامضية بالرغم من الغسل المتكرر بحامض الهيدروكلوريك و كحول الميثانول و الماء المقطر [11]. ومن الشكل-9b نلاحظ مجاميع الاوكسجين سوف تختزل بإختزال أوكسيد الكرافين .



الشكل 9- طيف FT-IR (a) اوكسيد الكرافين (b) رقائق الكرافين .

4- الإستنتاجات

من خلال البحث تم التوصل الى النتائج الآتية :

1. تم تحضير اوكسيد الكرافين ورقائق الكرافين بنجاح باستخدام طريقة هامر .

2. من خلال حيود الاشعة السينية تبين أن اوكسيد الكرافين هو سداسي التركيب ، و ان حسابات الحجم الحبيبي من خلال بيانات حيود الاشعة السينية و فحصي المجهر الالكتروني الماسح و جهاز قياس الحجم الحبيبي جميعها اكدت الطبيعة النانوية للمساحيق المحضرة.
3. مطياف الاشعة تحت الحمراء يبين مجاميع الاوكسجين في اوكسيد الكرافين واختزالها في رقائق الكرافين.
4. المجهر الالكتروني الماسح يبين ان اوكسيد الكرافين يكون بشكل تكتل زغبي بينما الكرافين بشكل رقائق ذات تكتل.
5. من خلال فحوصات (EDX) ظهرت قمة للاوكسجين لمسحوق اوكسيد الكرافين و اختفائها لرقائق الكرافين كما اكد هذا الفحص نقاوة العينات المحضرة.

5-المصادر

1. Dhiman L., Dhamija A..2014. Multifaceted Graphene: Novelty in Electronics, *International Journal of Advanced Research in lectrical, Electronics and Instrumentation Engineering*.3, pp: 11807- 11811.
2. Novoselov K.S., Geim A.K., Morozov S.V., Jiang D., Zhang Y, Dubonos S.V., Grigorieva I.V., Firsov A.A . 2009. Electric field effect in atomically thin carbon films .*Science*.306.pp:666-669.
3. Geim A.K., Novoselov K.S.2007. The rise of graphene. *Nature Materials* .6, pp: 183-191.
4. Eda, G., Fanchini, G. & Chhowalla, M.2008. Large-area ultrathin films of reduced graphene oxide as a transparent and flexible electronic material. *Natura Nanotechnology*. 3.pp.270-274.
5. Sandeep N.T., Parveen S.,Deeksha G., Veena C.2013. Electrical and mechanical properties op PMMA/reduced graphene oxide nanocomposite preped via in situ polymerization. *Journal of Material Science*.48. pp: 6223-6232.
6. Kuilla T., Bhadra S., Yao D., Kim N.H., Bose S., Lee J.H. .2010. Recent advance in graphene based polymer composite.*Polymer Science*. 35, pp: 1350-1375.
7. A.H. Castro Nero, F. Guinea, N.M.R. Peres,K.S. Novoselov andA.K. Geim .2009. The electronic properties of graphene. *Reviews of Modern Physics*. 81(109).
8. Lee C., Wei X., Kysar J.W., Hone J.2008.Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene. *Science*.321. pp: 385-388.
9. Hummers, W. S., Richard E.1958.Preparation of Graphitic Oxide. *Journal of the American Chemical Society*. 80.pp:1269-1522.
10. Xinlu L., Hongfang S., Yonglai Z., Hao W., Kun D., Hongyi L., Yuan Y., Jiamu H..2012. Enhanced Electrochemical Capacitance of Graphene Nanosheets Coating With Polyaniline for Supercapacitors. *Int. J. Electrochem. Sci*. 7.pp:5163 – 5171.
11. Thema F.T., Moloto M.J. , Dikio E.D.D, Nyangiwe N.N., L.Kotsedi, Maoza M.M.2013.Synthesis and Characterization of Graphene thin flims by Chemical Reduction of Exfoliated and Intercalated Graphite Oxid .*Journal of Chemistry*. 2 ,pp:1-6.
12. Monshi A., Foroughi M. R., Monshi M.R. .2012.Modified Scherrer Equation to Estimate More Accurately Nano-Crystallite Size Using XRD. *World Journal of Nano Science and Engineering*.2,pp:154-160.
13. Theivasanthi T. and Alagar M. .2011. Nano sized copper particles by electrolytic synthesis and characterizations. *International Journal of the Physical Sciences*. 6(15). pp:3662-3671.
14. Satish B. , Venkateswava R. K. , Shilpa C. CH. , and Tejaswi T .2013.Synthesis and Characterization of Graphene Oxide and its antimicrobial activity against Klebsilla and Staphylococcus . *International Journal of Advanced Biotechnology Research*.4.pp:142-146.
15. Zhiyoung W. ,Nan L. , Zujin S. and Zhennan G.2010. Low-cost and large-scale synthesis of graphene nanosheets by arc discharge in air. *Nanotechnology*. 21(17).
16. Theivasanthi T. Alagar M. 2011. An Insight Analysis of Nano sized Powder of Jackfruit Seed. *Nano Biomed. Eng*. 3(3), pp:163-168.
17. Subrahmanyam K.S., Vivekchand S.R.C., Govindaraj A, Rao C.N.R.2008. A study of graphenes prepared by different methods: characterization, properties and solubilisation. *Journal of Material Chemistry*.18.pp:1517-1523.
18. Ma L.P., Wu Z.S., Li J., Wu E.D., Ren W.C., Cheng H.M.2009. Hydrogen adsorption behavior of graphene above critical temperature.*International Journal of Hydrogen Energy*. 34.pp:2329-2332.