

## تغییر ترشوندگی لایه اکسید گرافین با استفاده از کاهش به روش فوتوکاتالیستی

رضا آرام و رضا رسولی

گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه زنجان، زنجان

پست الکترونیکی: r\_rasuli@znu.ac.ir

(دریافت مقاله: ۱۳۹۳/۱۰/۱۳؛ دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۴/۸/۳۰)

### چکیده

در این مقاله نتایج اثر کاهش فوتوکاتالیستی بر آب دوستی ورقه های اکسید گرافین ارائه می گردد. ورقه های اکسید گرافین از طریق اکسید کردن گرافیت طبیعی و ورقه ورقه کردن آن با شوک مکانیکی تهیه شده و سپس در حضور نانوذرات دی اکسید تیتانیوم تحت تابش اشعه فرابنفش قرار گرفتند. طیف سنجی رامان و میکروسکوپ نیروی اتمی نشان دادند که با افزایش تابش میزان زبری در سطح افزایش می یابد. همچنین میزان آب دوستی نمونه ها با اندازه گیری زاویه تماسی قطرات میکرولیتری آب دیونیزه، نشان داد که با افزایش مدت زمان تابش تا ۸ ساعت زاویه تماسی نمونه ها از حدود ۲۷ درجه تا حدود ۸۹ درجه افزایش می یابد.

**واژه های کلیدی:** زاویه تماسی، اکسید گرافین، نانوذرات دی اکسید تیتانیوم، کاهش فوتوکاتالیستی

### ۱. مقدمه

زاویه تماسی برای گرافین تولید شده به روش رشد همبافته بر روی زیرلایه ای از جنس دی اکسید سیلیکون ۹۲ درجه اندازه گیری شده است [۵]. برای گرافین تولید شده به روش CVD بر روی زیرلایه دی اکسید سیلیکون زاویه تماسی ۹۰/۴ اندازه گیری شده است [۶]، در حالی که گرافین تولید شده به روش CVD روی زیرلایه ای از جنس شیشه زاویه تماسی ۴۸ درجه دارد [۷]. اکسید گرافین یک ماده آب دوست است که با تغییر در زبری یا ترکیب شیمیایی می توان میزان آب دوستی آن را کاهش داد [۵ و ۸]. رفیعی و همکارانش با

اکسید گرافین پتانسیل های فراوانی برای کاربرد در ادوات نانو فناوری مانند صنایع الکترونیک [۱]، فیلترها [۲] و ادوات ذخیره انرژی [۳] و ... دارد. میزان ترشوندگی نقش مهمی در بازدهی و کارآمدی در ادوات نانو بازی می کند. به عنوان نمونه قابلیت ترشوندگی گرافین عامل تعیین کننده در میزان ذخیره انرژی ابرخازن و فیلتر بر پایه گرافین است [۴]. تاکنون گزارش های مختلفی از اثر روش تهیه گرافین و زیرلایه مورد استفاده بر آب دوستی سطح گزارش شده است.

آب دی‌یونیزه پراکنده گردید. ورقه ورقه کردن اکسید گرافین توسط شوک مکانیکی با امواج فراصوت به مدت ۲۰ دقیقه انجام شد. برای آماده‌سازی محلول دی‌اکسید تیتانیوم مقداری از پودر نانو ذرات آن در اتانول پراکنده گردید. در یک فرایند نوعی ۰/۰۲ گرم پودر دی‌اکسید تیتانیوم در ۳۰ میلی‌لیتر اتانول حل و محلول حاصل به مدت ۳۰ دقیقه در دمای اتاق هم زده شد. پس از پایان این فرایند محلول حاصل به مدت ۵ دقیقه تحت تأثیر امواج فراصوت قرار گرفت. بدین ترتیب سوسپانسیونی یکنواخت از نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم تهیه گردید. سپس مقدار ۲ میلی‌لیتر از محلول حاوی نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم به ۲۰۰ میلی‌لیتر محلول اکسید گرافین اضافه شد. محلول حاصل به مدت ۲، ۴، ۶ و ۸ ساعت تحت تابش لامپ پرتوی فرابنفش با توان ۱۰۵ وات قرار گرفت. به منظور اندازه‌گیری زاویه تماسی قطره آب، ابتدا نمونه‌ها بر روی اسلایدهای شیشه‌ای لایه‌نشانی شدند. چندین قطره آب DI که ابعاد آن‌ها در محدوده میکرولیتر بود بر روی سطح این اسلایدها قرار داده شدند و با استفاده از یک دوربین CCD تصاویر آن تهیه گردید. در نهایت با پردازش تصاویر مربوط، زاویه تماسی هر یک از نمونه‌ها مورد اندازه‌گیری قرار گرفت.

### ۳. بحث و نتایج

طیف‌سنجی نور مرئی- فرابنفش یک روش غیر مخرب و کم‌هزینه برای بررسی روند کاهش اکسید گرافین است. معمولاً در یک طیف مرئی- فرابنفش از اکسید گرافین قله مربوط به گذار از نوار ظرفیت به نوار رسانش\* در طول موجی در حدود ۲۲۸ نانومتر دیده می‌شود [۱۲]. این قله برای اکسید گرافین کاهش یافته به طول موج‌های بلندتر انتقال می‌یابد [۱۳]. هر چه این انتقال بیشتر باشد نشان‌دهنده احیای کامل تر اکسید گرافین است [۱۴]. برای بررسی میزان کاهش اکسید گرافین، نمونه‌هایی که در حضور دی‌اکسید تیتانیوم در زمان‌های مختلف تحت تابش فرابنفش بودند، مورد بررسی قرار گرفتند. شکل ۱ طیف جذبی مرئی فرابنفش مربوط به

تغییر در ترکیب شیمیایی و حذف گروه‌های عاملی به وسیله شوک حرارتی و تغییر میزان زبری سطح با استفاده از زیرلایه‌های مختلف، ترشوندگی سطح پوشش یافته با اکسید گرافین را مورد بررسی قرار داده اند [۹]. در پژوهشی دیگر شانماقاراج<sup>۱</sup> و همکارانش با دستکاری شیمیایی اکسید گرافین به کمک آلکیل‌امین‌ها<sup>۲</sup> سطوح آب‌گریز تولید کرده‌اند [۱۰].

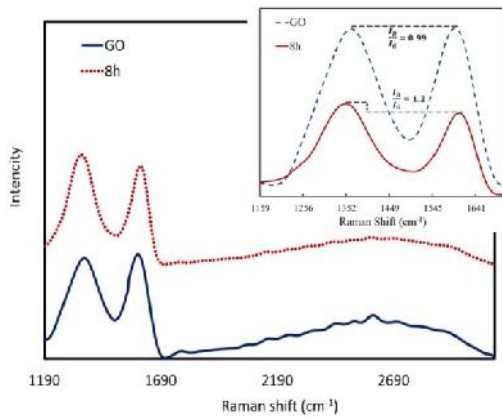
در این مقاله اثر تابش پرتوهای فرابنفش در حضور نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم بر میزان ترشوندگی ورقه‌های اکسید گرافین ارئه می‌گردد. بدین منظور ابتدا اکسید گرافیت به روش بهبود یافته هامرز سنتز گردید و سپس توسط شوک مکانیکی به اکسید گرافین تبدیل شد. ورقه‌های اکسید گرافین در حضور نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم در بازه‌های زمانی مختلف تحت تابش پرتوهای فرابنفش قرار گرفت و زاویه تماسی سطوح پوشش یافته با آن اندازه‌گیری شد. زوایای به دست آمده نشان داد که با کاهش فوتوکاتالیستی اکسید گرافین آب‌دوستی آن کاهش می‌یابد و بسته به میزان تابش زاویه تماسی قابل تنظیم است.

### ۲. مواد و روش‌ها

به منظور سنتز اکسید گرافیت از روش بهبود یافته هامرز استفاده شد [۱۱]. در یک فرایند نوعی مقدار ۱۵ میلی‌لیتر اسید سولفوریک به یک دهم گرم پودر گرافیت اضافه گردید و در دمای اتاق به مدت پانزده دقیقه هم زده شد. سپس مقدار سه دهم گرم پرمنگنات پتاسیم به محلول اضافه شد و محلول به مدت ۱۲۰ دقیقه در دمای ۴۰ درجه سانتیگراد هم زده شد. در ادامه و در دمای صفر درجه، مقدار ۳۰۰ میلی‌لیتر آب دی‌یونیزه به آن اضافه شد. پس از آن به آرامی مقداری آب اکسیژنه اضافه شد. به منظور جداسازی اسید باقی مانده، محلول فیلتر شده و کیک زرد باقی مانده جمع‌آوری و در

۱. Shanmugaraj

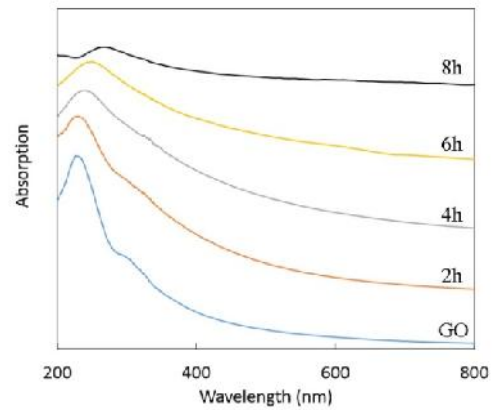
۲. Alkylamines



شکل ۲. (رنگی در نسخه الکترونیکی) طیف بینی رامان برای اکسید گرافین (نقطه چین) و اکسید گرافین کاهش یافته تحت تابش پرتوی فرابنفش (خط پیوسته). برای نمونه تحت تابش نسبت قله D به قله G افزایش یافته است.

پیوندهای  $sp^2$  بین اتم‌های کربن در صفحه اکسید گرافین است و قله D در عدد موج  $1350\text{ cm}^{-1}$  متناظر با کشش اتم‌های کربن در یک حلقه به صورت مود تنفسی<sup>۳</sup> است [۱۶]. این قله در حضور بی‌نظمی و نقص‌ها بخصوص در لبه‌های اکسید گرافین رخ می‌دهد [۱۷]. قله D نیز در عدد موج  $2670\text{ cm}^{-1}$  ظاهر می‌شود که موقعیت این قله معیاری برای تعیین میزان نظم و تعداد لایه‌ها در توده‌های کربنی است [۱۸]. انتقال این قله به طول موج‌های بالاتر می‌تواند نشان از وجود اکسید گرافین دو یا چند لایه و یا دوپ شدگی شیمیایی باشد [۱۹]. در شکل ۲ طیف رامان نمونه‌های اکسید گرافین - دی‌اکسید تیتانیوم قبل و بعد از تابش فرابنفش نشان داده شده است.

در شکل ۲ قله D در عدد موج  $1350\text{ cm}^{-1}$  و قله G در عدد موج  $1603\text{ cm}^{-1}$  ظاهر شده است که به اندازه ۲۲ واحد به عدد موج بالاتر انتقال یافته است. همان‌طور که در شکل مشخص است به علت ترکیب دی‌اکسید تیتانیوم و اکسید گرافین ساختار بلوری کربن تغییر کرده و یک کوهان از حدود عدد موج  $2000\text{ cm}^{-1}$  تا حدود عدد موج  $3000\text{ cm}^{-1}$  ایجاد شده که مرکز آن در حدود عدد موج  $2600\text{ cm}^{-1}$  است.

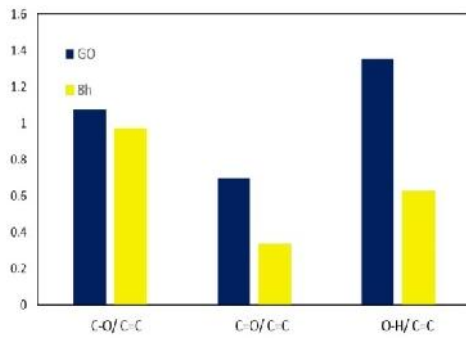


شکل ۱. (رنگی در نسخه الکترونیکی) طیف‌سنجی مرئی - فرابنفش برای اکسید گرافین و نمونه‌هایی که هر یک به مدت ۲، ۴، ۶ و ۸ ساعت تحت تابش قرار گرفته‌اند. قله واقع در طول موج ۲۲۸ نانومتر برای اکسید گرافین با افزایش زمان تابش به سمت طول موج‌های بالاتر انتقال یافته است.

این نمونه‌ها را نشان می‌دهد.

همان‌طور که در شکل ۱ نشان داده شده است، با افزایش زمان تابش فرابنفش به نمونه‌ها قله جذبی که در طول موج ۲۲۸ نانومتر قرار دارد به طول موج‌های بلندتر انتقال یافته است. این قله برای نمونه‌ای که به مدت ۸ ساعت تحت تابش قرار گرفته است به ۲۶۷ نانومتر انتقال یافته است، که نشان‌دهنده احیای کامل‌تر نمونه‌هاست. در نمونه اکسید گرافین قله‌ای در ۲۸۳ نانومتر وجود دارد که گذار از نوار ظرفیت  $\pi$  به نوار رسانش\* مربوط به پیوندهای واندروالسی عمود بر صفحه اکسید گرافین است که مربوط به گروه‌های کربنیلی هستند [۱۵]. تابش فرابنفش موجب کاهش شدت این قله می‌شود و پس از ۸ ساعت تابش کاملاً از بین می‌رود، که نشانه دیگری از روند احیای اکسید گرافین است. همچنین افزایش کلی میزان جذب نمونه در اثر تابش بیانگر تغییر رنگ نمونه به سیاه رنگ است که گواه دیگری بر احیای گرافین است.

طیف‌سنجی رامان یک روش توانمند برای مطالعه نظم و بی‌نظمی ساختارهای بلوری مواد است. در یک طیف نوعی رامان از مواد کربنی قله G در عدد موج  $1581\text{ cm}^{-1}$  ظاهر می‌شود که مربوط به فونون‌های ناشی از حرکت کششی



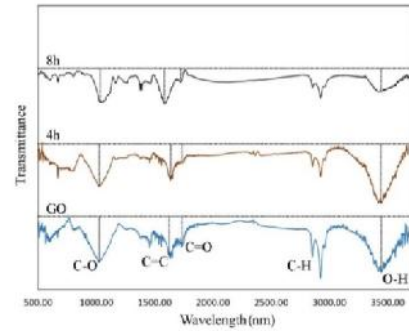
شکل ۴. (رنگی در نسخه الکترونیکی) در طیف‌سنجی تبدیل فوریه- فروسرخ نسبت پیوندهای C=O، C=C و O-H به C=C در نمونه تحت تابش نسبت به نمونه اولیه کاهش یافته‌اند.

را درباره ساختمان نمونه‌ها می‌دهد [۲۴]. به منظور تعیین گروه‌های عاملی موجود در نمونه‌ها، طیف‌سنجی تبدیل فوریه فروسرخ قرمز انجام شد. شکل ۳ طیف تبدیل فوریه فروسرخ این نمونه‌ها را نشان می‌دهد.

قله‌های جذب مربوط به پیوندهای C=O، C=C، C-O و O-H به ترتیب در عدد موج‌های  $1732\text{ cm}^{-1}$  و  $3452\text{ cm}^{-1}$  ظاهر شده‌اند. نسبت شدت جذب در پیوندهای مختلف به شدت جذب در پیوند C=C، نشان‌دهنده کاهش یا افزایش شدت جذب در این پیوندها و معیاری برای تعیین افزایش یا کاهش یافتن گروه‌های عاملی است. در شکل ۴ نسبت پیوندهای مختلف به پیوند C=C در نمونه‌های اولیه و تحت تابش به مدت ۸ ساعت نشان داده شده است.

با توجه به شکل ۴ نسبت پیوندهای C=O، C=C و O-H به C=C پس از تابش پرتوی فرابنفش به مدت ۸ ساعت کاهش یافته که نشان‌دهنده کاهش گروه‌های عاملی به خصوص گروه عاملی کربنیل است و جزء گروه‌های عاملی آب‌دوست است.

میکروسکوپ نیروی اتمی<sup>۵</sup> (AFM) یک ابزار بسیار توانمند برای تصویر برداری در مقیاس نانو متر و میکرومتر از سطح است. توپوگرافی و زبری سطح لایه را می‌توان با این ابزار تعیین نمود. به منظور تعیین میزان ناهمواری سطح نمونه‌ها، نمونه اولیه و نمونه تحت تابش (۸ ساعت تابش) مورد بررسی قرار گرفت. شکل ۵ تصاویر میکروسکوپ نیروی اتمی به دست آمده را نشان می‌دهد.



شکل ۳. (رنگی در نسخه الکترونیکی) طیف‌سنجی تبدیل فوریه- فروسرخ نمونه‌ها قبل و بعد از تابش. ملاحظه می‌شود که شدت جذب گروه‌های عاملی با افزایش میزان تابش کاهش می‌یابد.

اگر چه این عدد با موقعیت مربوط به قله ۲D به اندازه ۷۰ واحد متفاوت است، اما می‌توان آن را تلویحاً قله ۲D در نظر گرفت. زیرا دوپ شدگی شیمیایی و همچنین القای تنش توسط نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم رشد یافته روی سطح اکسید گرافین نیز می‌تواند دلیل جابه‌جا شدن و تغییر شکل قله ۲D باشد [۲۰].

در طیف رامان نسبت شدت قله D به قله G معیاری برای سنجش میزان بی‌نظمی‌ها و نقص‌های ساختار بلوری نمونه‌ها است. افزایش بیشتر این نسبت می‌تواند نشان دهنده افزایش میزان بی‌نظمی و نقص‌ها باشد [۲۱]. افزایش نسبت شدت قله D به قله G می‌تواند ناشی از شکل‌گیری پیوندهای Ti-C و Ti-O-C یا نقص‌های ناشی از تجزیه نوری<sup>۴</sup> به دلیل کاهش ورقه‌ها نیز باشد [۲۲]. همان‌طور که در شکل ۲ ملاحظه می‌شود نسبت شدت قله D به قله G برای نمونه بدون تابش ۱۰/۹۹ است و برای نمونه تحت تابش قرار گرفته ۱/۲ افزایش یافته است. تابش طولانی مدت فرابنفش می‌تواند پیوندهای کربنی صفحه اکسید گرافین را بشکند و نقص‌هایی را در آن ایجاد کند [۲۳]. بنابراین افزایش نسبت شدت قله D به قله G می‌تواند ناشی از چنین نقص‌هایی باشد و افزایش نقص در ساختار ورقه‌ها می‌تواند آب‌دوستی سطح را کاهش دهد.

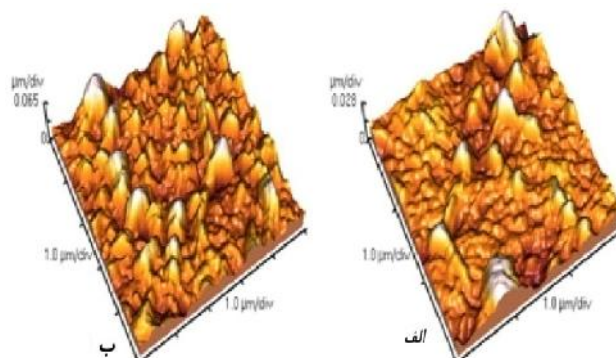
با استفاده از طیف‌نگاری تبدیل فوریه فروسرخ می‌توان گروه‌های عاملی را شناسایی کرد. در این روش بسامد ارتعاشات کششی و خمشی در ناحیه فروسرخ اطلاعاتی

۵. Atomic Force Microscopy

۴. Photodegradation

جدول ۱. مقادیر اندازه‌گیری شده ناصافی RMS برای سطح پوش یافته با اکسید گرافین و سطح تحت پوشش یافته با نمونه تحت تابش به مدت ۸ ساعت که به وسیله AFM تعیین شده اند.

ناصافی RMS اکسید گرافین (nm)	ناصافی RMS نمونه تحت تابش به مدت ۸ ساعت (nm)	تصویر
۹,۷۹	۱۹,۱۴	تصویر اول
۷,۵۵	۱۸,۴۳	تصویر دوم
۱۰,۶۴	۲۰,۴۸	تصویر سوم
۷,۲۳	۱۹,۱۵	تصویر چهارم
۸,۸۰	۱۹,۳۰	میانگین



شکل ۵. (رنگی در نسخه الکترونیکی) (الف) تصویر AFM سطح پوشیده شده با اکسید گرافین و (ب) نمونه تحت تابش به مدت ۸ ساعت.

همان گونه که در شکل نشان داده شده است، زاویه تماسی میانگین برای اکسید گرافین حدود ۲۷ درجه به دست آمده است. این مقدار برای نمونه تحت تابش به مدت ۲، ۴، ۶ و ۸ ساعت به ترتیب حدود ۳۴، ۶۰، ۷۸ و ۸۹ درجه به دست می‌آید، که بیانگر افزایش زاویه تماسی با افزایش زمان تابش است. بنابراین ترشوندگی اکسید گرافین از حالت ابرآب‌دوستی به حالت آب‌دوستی بسیار ضعیف در اثر پرتودهی کاهش می‌یابد. این نتیجه در توافق با پیش بینی‌های قبلی است.

کار چسبندگی یکی از مهم‌ترین پارامترها در تعیین میزان ترشوندگی است. بر اساس معادله یانگ زاویه تماسی از رابطه زیر به دست می‌آید [۲۷]:

$$X_s = X_{sl} + X_l \cos \theta \quad (2)$$

که در آن  $X_s$ ،  $X_l$  و  $X_{sl}$  به ترتیب انرژی آزاد سطح جامد، انرژی آزاد سطح مایع و انرژی برهم‌کنش در فصل مشترک جامد و مایع هستند. زاویه  $\theta$  نیز زاویه تماسی مایع بر روی سطح جامد است. از طرفی کار چسبندگی نیز با رابطه زیر داده می‌شود [۲۸]:

$$W_{sl} = X_s + X_l - X_{sl} \quad (3)$$

با ترکیب این دو رابطه، به دست می‌آید:

$$W_{sl} = X_l (1 + \cos \theta) \quad (4)$$

با استفاده از رابطه (۴) می‌توان کار چسبندگی را بین مایع و جامد به دست آورد. با توجه به این که انرژی آزاد سطح ( $X_l$ )

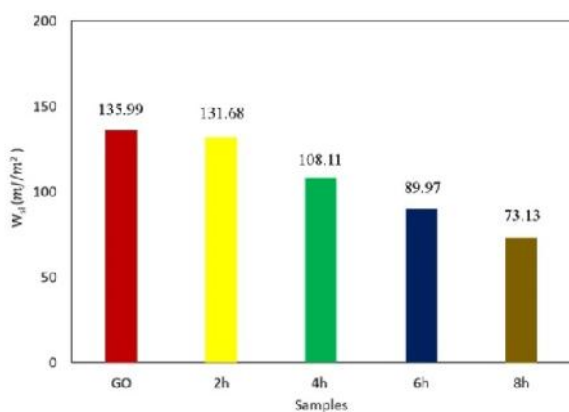
تجزیه و تحلیل اندازه‌گیری RMS زبری در تصاویر AFM معیاری از ناهمواری‌های سطح را به ما می‌دهد. اندازه‌گیری RMS زبری با رابطه زیر به دست می‌آید [۲۵]:

$$R_{q} = \sqrt{\frac{\sum (z_i - z_{avg})^2}{N}} \quad (1)$$

که در آن  $R_q$ ، RMS زبری سطح برای ناحیه‌ای مشخص،  $z_i$  ارتفاع هر نقطه،  $z_{avg}$  میانگین ارتفاع در این ناحیه،  $N$  تعداد نقاط دارای ارتفاع در این ناحیه مورد نظر هستند. نتایج اندازه‌گیری RMS زبری از چهار ناحیه مختلف در جدول ۱ برای هر نمونه آمده است.

مقادیر RMS زبری برای نمونه تحت تابش بزرگ‌تر از این مقادیر برای نمونه اکسید گرافین هستند. بنابراین سطح نمونه تحت تابش نسبت به نمونه اولیه ناصاف‌تر است. ناصاف‌تر بودن سطح باعث افزایش زاویه تماسی قطره آب روی سطح می‌شود [۲۶]. بنابراین انتظار می‌رود که زاویه تماسی قطره آب بر روی سطح پوشش یافته با نمونه تحت تابش به مراتب بزرگتر از زاویه قطره آب بر روی سطح اکسید گرافین باشد.

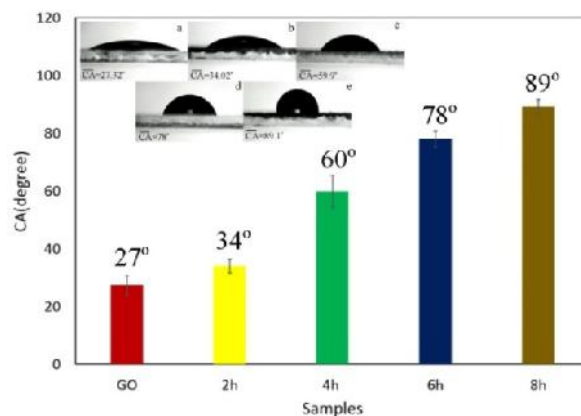
برای بررسی ارتباط بین میزان ترشوندگی نمونه‌ها، زاویه تماسی قطره آب بر روی نمونه‌های آماده شده اندازه‌گیری شد. تمامی نمونه‌ها در نقاط مختلف سطح مورد ارزیابی قرار گرفتند و برای هر سطح یک زاویه تماسی میانگین به دست آمد. نتایج به دست آمده از این اندازه‌گیری‌ها در شکل ۶ آمده است.



شکل ۷. (رنگی در نسخه الکترونیکی) کار چسبندگی محاسبه شده به وسیله رابطه (۴) برای نمونه‌های اکسید گرافین و نمونه‌های تحت تابش به مدت ۲، ۴، ۶ و ۸ ساعت.

#### ۴. نتیجه‌گیری

ورقه‌های گرافین به وسیله روش شیمیایی، ایجاد شوک مکانیکی و کاهش فوتوکاتالیستی تحت تابش فرابنفش در حضور نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم تهیه شدند. مشخصه‌یابی نمونه‌ها با طیف‌سنجی‌های رامان، تبدیل فوریه-فروسرخ و مرئی-فرابنفش و همچنین آنالیز سطوح پوشش یافته با میکروسکوپ نیروی اتمی، زاویه تماس قطره آب دیونیزه با ابعاد میکرولیتری بر روی سطوح پوشش یافته انجام گردید. نتایج نشان داد با افزایش زمان تابش میزان آب‌دوستی نمونه‌ها کاهش می‌یابد. در نهایت محاسبه کار چسبندگی نشان داد که کار چسبندگی برای نمونه‌های تحت تابش نیز با افزایش مدت زمان تابش کاهش می‌یابد.



شکل ۸. (رنگی در نسخه الکترونیکی) زاویه تماسی میانگین قطره آب برای سطوح پوشش یافته با اکسید گرافین و نمونه‌های تحت تابش به مدت ۲، ۴، ۶ و ۸ ساعت و تصاویر قطره بر روی هر یک از نمونه‌ها.

آب در دمای اتاق  $72 \frac{\text{mJ}}{\text{m}^2}$  است، کار چسبندگی بین قطره آب و نمونه‌های آماده شده تعیین گردید (شکل ۷). با توجه به شکل مقدار کار چسبندگی با افزایش مدت زمان تابش، کاهش می‌یابد. دلیل این امر این است که با افزایش مدت زمان تابش پرتوی فرابنفش گروه‌های عاملی اپوکسی و هیدروکسیل کاهش می‌یابند. به دلیل پولاریته پیوندهای کوالانسی این گروه‌های عاملی، اکسید گرافین مقدار چسبندگی بیشتری نسبت به اکسید گرافین تحت تابش دارد. همچنین افزایش زبری سطح که در اثر ایجاد نواقص اتفاق می‌افتد، موجب کاهش تماس قطره با سطح نمونه و در نهایت کاهش کار چسبندگی می‌شود.

#### مراجع

1. S Wang et al., *Nano Letters*, **10** (2009) 92.
2. S C O'Hern et al., *American Chemical Society Nano* **6** (2012) 10130.
3. Y Zhu et al., *Science* **332** (2011) 1537.
4. S Ghosh et al., *J. Phys. Chem. C* **116** (2012) 20688.
5. Y J Shin et al., *Langmuir* **26** (2010) 3798.
6. K S Kim et al., *American Chemical Society Nano* **5** (2011) 5107.
7. J Rafiee et al., *Nature Materials* **11** (2012) 217.
8. I K Moon et al., *Nature communications* **1** (2010) 73.
9. J Rafiee et al., *Advanced Materials* **22** (2010) 2151.
10. A Shanmugaraj et al., *Journal of Colloid Science* **401** (2013) 148.
11. S Gilje et al., *Nano Letters* **7** (2007) 3394.
12. D Li et al., *Nature Nanotechnology* **3** (2008) 101.
13. R Y N Gengler et al., *Nature Communications* **4** (2013) 2560.
14. J Zhang et al., *Chemical Communications* **46** (2010) 1112.
15. Y Guo et al., *Carbon* **50** (2012) 2513.
16. A C Ferrari, *Solid State Communications* **143** (2007) 47.
17. A Ferrari, and J Robertson, *Physical Review B*, **61** (2000) 14095.
18. Z Ni et al., *Nano Research* **1** (2008) 273.
19. D Graf et al., *Nano Letters* **7** (2007) 238.
20. A Das et al., *Nature Nanotechnology* **3** (2008) 210.

25. J Miller *et al.*, *Polymer Engineering & Science* **36** (1996) 1849.
26. R N Wenzel, *Industrial and Engineering Chemistry* **28** (1936) 988.
27. D Bonn *et al.*, *Review of Modern Physics* **81** (2009) 739.
28. B Bouali *et al.*, *Journal of Colloid Science* **208** (1998) 81.
21. O Akhavan *et al.*, *Journal of Materials Chemistry* **22** (2012) 23260.
22. O Akhavan *et al.*, *Journal of Physical Chemistry C* **116** (2012) 9653.
23. D P Yang *et al.*, *Journal of Physical Chemistry C* **118** (2013) 725.
24. C Chen *et al.*, *The Royal Society of Chemistry Advances* **4** (2014) 17393.