



مروری بر روش‌های الکتروشیمیایی تولید گرافن

رضا جعفری^۱، محمود علی‌اف خضرائی^۲، پارسا همقلم^۱، امین فاتح^۱

^۱. دانشجوی کارشناسی ارشد خوردگی و حفاظت از مواد (دانشگاه تربیت مدرس)

^۲. نویسنده مسئول، استادیار خوردگی و حفاظت از مواد (دانشگاه تربیت مدرس)

چکیده

از سال ۲۰۰۴ که گرافن به عنوان ماده‌ای با ویژگی‌های منحصر به فرد برای اولین بار شناسایی شد، به دلیل وسعت کاربردهای آن در حوزه‌های مختلف از جمله اصلاح خواص سطحی و بهبود کیفیت پوشش‌ها، دستیابی به روشی جهت تولید پربازده این ماده که از لحاظ اقتصادی به صرفه و محصول نهایی نیز دارای خلوص بالایی باشد، مورد توجه بوده است. در بین روش‌های مختلف تولید گرافن، روش‌های الکتروشیمیایی به عنوان گزینه‌ای مناسب برای نائل شدن به اهداف فوق از ابتدا مطرح بوده‌اند. عمده تمرکز این روش بر میان-لایه نشانی و لایه-برداری از یک الکتروود گرافیتی است که در اثر اعمال یک پتانسیل الکتریکی در داخل الکترولیت مناسب صورت می‌پذیرد. الکترولیت علاوه بر کمک به مکانیزم میان-لایه نشانی، نقش پایدار کردن گرافن لایه-برداری شده و جلوگیری از بهم پیوستن مجدد آن‌ها را نیز ایفا می‌نماید. در پژوهش حاضر با تمرکز بر محیط‌های الکترولیتی مورد استفاده در فرآیند الکتروشیمیایی و بر همکنش‌های سطوح موجود، مروری بر روی مطالعات صورت گرفته در زمینه لایه‌برداری مستقیم گرافن از گرافیت انجام شده است.

واژه‌های کلیدی: تولید گرافن؛ روش الکتروشیمیایی تولید گرافن؛ لایه برداری الکتروشیمیایی؛ تطابق سطحی الکترولیت و گرافن.

². Khazraei@modares.ac.ir

مقدمه

طی چند سال اخیر توجه زیادی به گرافن بعنوان یکی از پرکاربردترین مواد در علوم مختلف معطوف شده است. نخستین بار فیلیپ والاس در سال ۱۹۴۷ ایده ساخت گرافن به عنوان یک ماده دو بعدی را مطرح کرد و از آن به بعد تلاش‌های بسیاری جهت تولید گرافن صورت گرفت. در نهایت آندره گایم و کنستانتین نوسلف در سال ۲۰۰۴ برای اولین بار موفق به ساخت این ماده شدند و جایزه نوبل فیزیک را از آن خود نمودند [1,2].

گرافن که ساختار دو بعدی از یک لایه با شبکه لانه زنبوری کربنی می‌باشد، به عنوان ماده ای نوین از مواد کربنی، به علت خواصی مانند مساحت سطح ویژه زیاد که آن را مستعد برای استفاده در بهبود خواص سطوح می‌کند، رسانش حرارتی زیاد (در حدود 5000 w/mK) و رسانایی الکتریکی بالا، خواص مکانیکی مطلوب از جمله مدول الاستیک (در حد 1100 Gpa) و استحکام شکست زیاد (تقریباً 125 Gpa)، چگالی بالا و تحرک پذیری حامل‌های بار، خواص نوری، پایداری شیمیایی بالا کاربرد های ویژه ای در زمینه های گوناگون از جمله الکترونیک، محیط زیست، پزشکی، نظامی و ... پیدا کرده است [3-5].

با در نظر گرفتن آنچه در بالا ذکر شد، مطالعات بسیار زیادی در زمینه تولید گرافن چه به صورت تک لایه چه بصورت دو لایه و یا چند لایه صورت گرفت که منتهی به ظهور روش‌های متنوعی شد. در ادامه پس از برشمردن برخی از کاربردهای گرافن و روش‌های تولید آن، به بررسی دقیق‌تر روش‌های الکتروشیمیایی می‌پردازیم.

گزیده‌ای از کاربردهای گرافن

همانگونه که ذکر شد کاربردهای گرافن با توجه به خصوصیات منحصر به فرد آن به سرعت در حال گسترش است برخی از کاربردهای گرافن به اختصار عبارتند از: پوشش‌های محافظ در برابر خوردگی، خستگی و سایش و خراش و پوشش‌های مقاوم در برابر شعله و احتراق به سبب پایداری حرارتی بالا [6,7]؛ خواص آنتی باکتریال و سازگاری با بافت‌ها و دارو سازی [7-10]؛ کاربرد در زیست‌حسگرها، حسگرهای گازی، حسگرهای شیمیایی [11-13]؛ کاربرد الکتروکاتالیست [14,15]؛ کاربرد در مبدل‌های الکتروشیمیایی انرژی به سبب خواصی نظیر ابر رسانایی، مساحت سطحی زیاد، تلورانس شیمیایی و شفافیت بالا [16,17]؛ مواد جاذب به واسطه ساختار دو بعدی و مساحت سطح ویژه بالایی گرافن و ترکیبات آن [18,19]؛ مواد کامپوزیتی بر اساس گرافن با مقاومت بالا و وزن کم قابلیت استفاده در ماهواره و صنعت هوافضا و رایانه [20,21] و غیره.

روش‌های تولید گرافن:

بسته به جنبه‌های بررسی، می‌توان دسته‌بندی‌های متفاوتی را برشمرد. عموماً روش‌ها را به دو دسته بالا به پایین و پایین به بالا، تقسیم می‌کنند [22]. شکل ۱ تقسیم‌بندی را به وضوح نشان می‌دهد.

لایه برداری^۱ الکتروشیمیایی گرافیت و تولید مستقیم گرافن:

در طی آماده سازی گرافن در محیط محلول، موفقیت ما تنها به داشتن یک روش لایه برداری کار آمد بستگی ندارد، بلکه به کار بستن حلالی که بتوان گرافن حاصل را در آن به خوبی پخش نمود نیز حایز اهمیت فراوانی است. بدون داشتن چنین محیطی، پوسته‌ها مجدداً به هم پیوسته و به همان شکل اولیه گرافیت ته نشین می‌شوند. این یک اشکال معمول- بخصوص در فرآیندهای لایه‌برداری- است که اگر حلال مناسب و خوبی انتخاب نشود، به علت به هم پیوستن مجدد لایه‌ها، بازده لایه برداری کاهش می‌یابد [23]. شکل ۲ شمایی کلی از این روش نشان می‌دهد.

لایه برداری در مایعات یونی^۲:

مایعات یونی که به عنوان دسته‌ای از نمک‌های نیمه ارگانیک با دمای ذوب پایین هستند دارای خواص منحصر به فردی از جمله فشار بخار پایین، عدم آتش‌گیری و پایداری شیمیایی و دمایی خوب می‌باشند. مایعات یونی برای جایگزینی حلال‌های ارگانیک در بسیاری از استفاده‌های صنعتی مثل سنتز شیمیایی، نانو کاتالیزورها و باتری‌ها پیشنهاد شده‌اند [24]. به تازگی مایعات یونی به علت تطابق تنش سطحی و انرژی سطحی‌شان با گرافن در لایه برداری مستقیم گرافیت مورد استفاده قرار گرفته‌اند [25]. مایعات یونی با توجه به ساختار منحصر به فردشان می‌توانند روی سطح گرافن جذب شوند. در مایعات یونی آب‌گریز، آنیون‌ها و کاتیون‌ها می‌توانند در سطح گرافن جهت‌دار شوند. حلقه‌ی ایمیدازولیم^۳ کمی به سمت صفحه‌ی سطحی خم شده و زنجیره آلکیل^۴ موازی با سطح گرافن گسترده می‌شود [26,27].

از سوی دیگر برهم کنش لحظه‌ای مابین آنیون‌های موجود در مایعات یونی آب دوست و سطح گرافن وجود ندارد. هم چنین مقداری انتقال بار بین یون‌های مایعات یونی و گرافن مشاهده شده است. در نتیجه روش‌های متنوعی برای سنتز صفحه‌های گرافن با استفاده از مایعات یونی با کمک نیروهای خارجی مثل آسیاب مکانیکی^۵، استفاده از فراصوت^۶، تابش مایکروویو، و الکترولیز پیشنهاد شده‌اند.

شانگ^۷ و همکارانش نانو ورق‌های گرافن با ضخامت دو تا پنج لایه را از گرافیت طبیعی به کمک لایه برداری با آسیاب مکانیکی، در تعداد کمی از مایعات یونی سنتز کردند [24]. وانگ^۸ و همکارانش گرافن‌های کم لایه را (اغلب با کمتر از ۵ لایه)، با کمک لایه برداری مستقیم گرافن خالص، در تری فلئورومتان سولفونیل^۹ با

1. Exfoliation

2. Ionic liquids

3. Imidazolium

4. Alkyl

5. Mechanical grinding

6. Sonication

7. Shang

8. Wang

9. trifluoromethanesulfonyl

کمک سونیکیشن تولید کردند. سوسپانسیون کلوئیدی حاصل دارای غلظت 0.95 mg/mL از گرافن لایه برداری شده بود. در ادامه مشخص شد که با بهینه نمودن غلظت اولیه گرافن و بالا بردن زمان سونیکیشن تا ۲۴ ساعت می‌توان این غلظت را تا 5.33 mg/ml بالا برد.

آن‌ها به این نتیجه رسیدند که نزدیکی تنش سطحی مایعات یونی باعث پایدارسازی راحت‌تر گرافن شده به همین دلیل لایه‌برداری گرافن به مقدار زیادی انجام می‌پذیرد. در ادامه می‌توان این گرافن معلق در مایعات یونی را در حلال‌های ارگانیک پخش کرد و همچنین صفحات گرافن می‌توانند یک ژل هیبریدی را پس از سونیکیشن یا آسیاب کردن تشکیل بدهند [28,29].

لایه برداری در الکتروولیت مشترک

جهت باز نمودن لایه‌های انباشته گرافیت در الکتروولیت، می‌توان به جای مایعات یونی از کربنات پروپیلن^۱ نیز استفاده نمود. لایه‌برداری از این الکتروود در ادامه به کمک سونیکیشن محقق شد [30]. چنین ایده‌ای از این حقیقت نشأت می‌گیرد که در هنگام شارژ الکتروشیمیایی در الکتروود گرافن، میان-لایه نشانی^۲ گرافیت بین صفحات گرافن، که باعث لایه برداری گرافیت حین انبساط لایه‌ها می‌شود، اتفاق می‌افتد [31,32].

محصولات بوجود آمده از احیای کربنات پروپیلن این توانایی را ندارند تا به منظور غیرفعال نمودن میان-لایه نشانی همزمان^۳ گرافیت، یک فصل مشترک جامد الکتروولیتی ایجاد نمایند؛ به همین دلیل لایه برداری گرافیت به همان منوال ادامه می‌یابد [33]. سونیکیشن بیشتر از طریق بریدن صفحات گرافن به وسیله اعمال شوک حرارتی در ماده از طریق نفوذ التراسونیک^۴ عمل می‌کند [34].

گزارش شده که سونیکیشن گرافیت میان لایه نشانی شده با نمک لیتیوم در کلرید لیتیوم حل شده در محلولی مخلوط از دی‌متیل فرمامید^۵ و کربنات پروپیلن بیش از ۷۰٪ گرافن کم لایه می‌دهد [30]، که بالاترین بهره‌وری گزارش شده برای روش لایه برداری است. ورقه‌های حاصل ابعاد میانگین ۱ تا ۲ میکرومتر داشت و ضخامت این ورقه‌ها با روش‌های مختلف ۱ تا ۳ لایه ارزیابی شد.

لایه برداری در نمک فلزات قلیایی

تولید الکتروولیتی نانولوله‌های کربنی خالص بوسیله نمک کلریدی مذاب فلزات قلیایی چون کلرید لیتیوم، سدیم پتاسیم و برومید لیتیوم بعنوان الکتروولیت انجام می‌شود [35]. در این روش میان-لایه نشانی فلز قلیایی درون لایه-های گرافیت موجب ناپایدار شدن ساختار لایه‌ای گرافن شده و زمینه را برای شکل‌گیری نانوساختارهای کربنی

¹. Propylene carbonate

². Intercalation

³. Cointercalation

⁴. Ultrasonic cavitation

⁵. Dimethyl formamide

فراهم می‌نماید. این پروسه کم و بیش شبیه به لایه‌برداری صفحات گرافن از توده^۱ گرافیت در طی فرآیندی بر پایه میان-لایه نشانی بر مبنای اکسید کردن است [36].

با الهام از همین دیدگاه هوانگ^۲ و همکارانش استراتژی‌های الکتروشیمیایی را برای باز کردن گرافیت در حین کار به عنوان کاتد در نمک مذاب نشان دادند. این در حالی است که همانطور که قبلاً نیز بدان اشاره شد در مایعات یونی جهت لایه برداری گرافیت در سلول الکتروشیمیایی، گرافیت نقش آن‌د را ایفا می‌نماید. بنابراین فرآیند اکسید شدن گرافیت خواه و یاناخواه صورت می‌پذیرد و این به ساختار لانه زنبوری شبکه گرافن آسیب میزند و نواقصی را در گرافن حاصل به وجود می‌آورد هوانگ و همکارانش برای اولین بار لایه برداری از گرافیتی در نقش کاتد را در هیدروکسید لیتیم مذاب گزارش کردند [37].

لایه برداری در اسیدها

از سال ۱۹۹۹، میان-لایه نشانی آنیون‌ها بین پیرولیت‌های گرافیتی شدیداً جهت‌دار^۳ (HOPG) در محیط آبی مورد بررسی قرار گرفته است [38].

سیجنتالر^۴ و همکارانش جهت تشریح مکانیزم میان-لایه نشانی در گرافیت آندی، از یک الکتروود HOPG در پرکلریک اسید استفاده کردند. آن‌ها دریافتند هنگامی که آنیون‌های پرکلرات بین لایه‌های گرافیت می‌نشینند و در ادامه شبکه SP^2 به علت واکنش‌های جانبی نظیر شکل‌گیری اکسید گرافیت و کربن دی‌اکسید- در نتیجه بین نشینی آنیون‌ها- می‌تواند آسیب ببیند، فاصله لایه‌ها HOPG به علت شکل‌گیری ترکیبات میان-لایه نشین گرافیت ۳۲٪ زیاد می‌شود.

لی^۵ و همکارانش دریافتند که اسید سولفوریک الکترولیت مناسبی برای لایه برداری گرافیت است [39]. تصور می‌شود که یون‌های سولفات عوامل میان-لایه نشانی مناسبی باشند زیرا پس از انجام فرآیند، آن‌ها را میان لایه‌های گرافیت شناسایی کردند [40]. وقتی اسید سولفوریک به عنوان الکترولیت استفاده شود، نانو ورقه‌های گرافن با ابعاد بزرگ بین چند میکرومتر تا ده‌ها میکرومتر تولید می‌شوند. به علت اینکه این روش تخریب‌های زیادی به صفحه‌های گرافن وارد می‌کند آن‌ها هیدروکسید پتاسیم رابه الکترولیت اضافه کردند تا اسیدیته را کم کند و اکسید شدن را به حداقل برساند. تمامی صفحه‌ها ضخامتی کمتر از ۲ نانومتر داشتند و ۶۵٪ آن‌ها از ۲ نانومتر هم نازک تر بودند، در حالی که ابعادشان از ۱ تا ۴۰ نانومتر بود. بازده کلی تولید گرافن از این روش ۵ تا ۸ درصد ارزیابی شد. مهم‌تر اینکه این گرافن‌ها تحرک الکترونی بسیار بیشتری از اکسید گرافن احیاشده^۶ (RGNO) از خود نشان می‌دهند [39].

1. Bulk

2. Huang

3. Highly Oriented

4. Siegenthaler

5. Li

6. Reduced graphene oxide

لی و همکارانش نشان دادند که صفحات گرافیت بسیار بزرگی می‌تواند به وسیله لایه برداری گرافیت مصنوعی^۱ حاصل شوند و جایگزین تراشه‌های گرافیت پرهزینه برای همین روش الکتروشیمیایی شوند. این محصول پس از واکنش شیمیایی عمدتاً از صفحات نازک چروک خورده یا روی هم تا شده، تشکیل شده است. ضخامت گرافن حاصل از این روش به کمک میکروسکوپ نیروی اتمی^۲، ۲/۲ نانومتر اندازه‌گیری شده است که می‌تواند گرافیت دو لایه در نظر گرفته شود. در عین حال الکتروده‌های شفاف می‌توانند به سادگی با افشاندن گرافن پخش شده در محلول در این روش بر روی یک زیر لایه پلیمری، ساخته شوند [41].

لایه برداری در سرفکتانت‌ها:

طبیعت آب‌گریز^۴ گرافن پخش آن در محلول‌ها را مشکل می‌کند. افزودن سرفکتانت یا اصلاحگرهای سطحی به واسطه ایجاد دافعه کولمبی می‌توانند به مقاومت تراشه‌های گرافیتی در مقابل تجمع دوباره کمک نمایند. برای مثال لتیا^۵ و همکارانش لایه برداری بر مبنای استفاده از فراصوت را در محلول سرفکتانت دودسیل بنزن سولفونات^۶ گزارش کردند [42].

یافته‌های آن‌ها حکایت از این داشت که فاز پخش شده عمدتاً از تراشه‌های نازک گرافن، که در میان آن‌ها بیش از ۴۰٪ کمتر از ۵ لایه و تقریباً ۳ درصد تک لایه بودند، تشکیل شده است. گرافن توانست تا غلظت ۱/۵ gr/mL پخش شود. یک تنوع عمده از اصلاحگرهای سطحی جایگزین استفاده شده اند تا به لایه برداری بر پایه ی استفاده از فراصوت (سونیکیشن) و پخش کردن گرافن کمک کنند که از جمله آن‌ها می‌توان به سرفکتانت کاتیونی برماید ستیلتریمتیلیل آمونیوم^۷، انواع خنثی مانند نمک‌های کلرات سدیم^۸، سدیم دئوکسیکلرات^۹ و یک بلامفیل^{۱۰} اشاره کرد [43].

نتیجه‌گیری

(۱) در مقاله حاضر روش‌های الکتروشیمیایی تولید گرافن با رویکرد لایه برداری مستقیم از گرافیت در تعدادی از مقالات منتشر شده بررسی شد.

(۲) روش‌های الکتروشیمیایی، روش‌هایی با ظرفیت بالا برای تولید گرافنی دارای خواص مناسب برای استفاده-های گسترده از جمله استفاده‌های اپتیکی و باتری‌ها هستند.

1. Artificial graphite

2. Atomic Force Microscope

3. Surfactants

4. hydrophobe

5. Lotya

6. Dodecyl benzene sulfonate

7. Cetyltrimethylammonium bromide

8. Sodium cholate

9. Sodium deoxycholate

10. Bolaamphiphile

۳) در مجموع دو مقوله‌ی کاربرد محلول در جداسازی صفحات گرافن از توده گرافیت و توانایی محلول در پخش نگه داشتن لایه‌های گرافن و جلوگیری از به هم پیوستن آنها مبنای کار در انتخاب یک محیط مناسب برای فرآیندهای الکتروشیمیایی هستند.

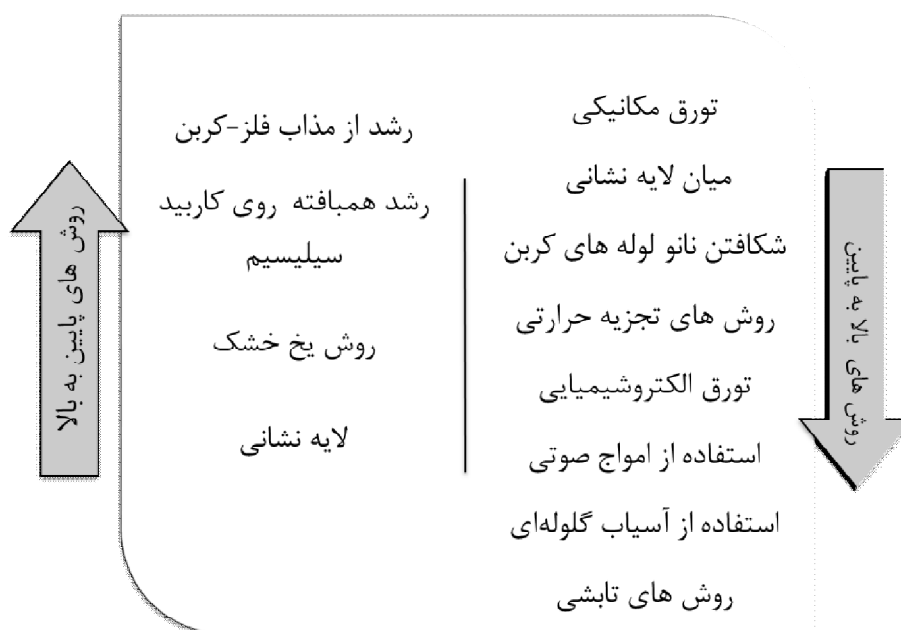
۴) آماده‌سازی آندی گرافن در مجموع به علت وقوع اکسیداسیون در گرافن حاصله، خواص الکتریکی و نوری نازل تری نسبت به گرافن حاصل از روش‌های کاتدی به دست می‌دهد، هرچند این فرآیند بیشتر در مطالعات انجام شده تا به امروز مورد تحقیق قرار گرفته است.

مراجع:

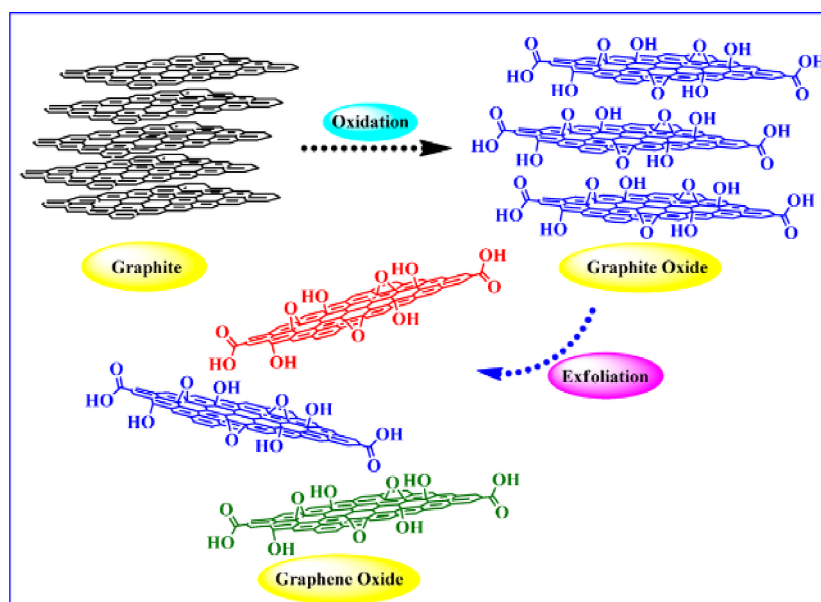
1. Andre Konstantin Geim. 2009. Graphene: status and prospects. *science* 324, 5934: 1530–4.
2. A K Geim and K S Novoselov. 2007. The rise of graphene. *Nat Mater* 6, 3: 183–91. Retrieved from <http://dx.doi.org/10.1038/nmat1849>
3. Kostya S Novoselov, Andre K Geim, S V Morozov, D Jiang, Y_ Zhang, S V and Dubonos, et al. 2004. Electric field effect in atomically thin carbon films. *science* 306, 5696: 666–9.
4. Yujun Song, Konggang Qu, Chao Zhao, Jinsong Ren, and Xiaogang Qu. 2010. Graphene oxide: intrinsic peroxidase catalytic activity and its application to glucose detection. *Advanced Materials* 22, 19: 2206–10.
5. A H Castro Neto, F Guinea, N M R Peres, Kostya S Novoselov, and Andre K Geim. 2009. The electronic properties of graphene. *Reviews of modern physics* 81, 1: 109.
6. D Prasai, J C Tuberquia, R R Harl, G K Jennings, and K I Bolotin. 2012. Graphene: Corrosion-inhibiting coating. *ACS Nano* 6, 2: 1102–8. <http://doi.org/10.1021/nn203507y>
7. M J Nine, M A Cole, D N H Tran, and D Losic. 2015. Graphene: A multipurpose material for protective coatings. *Journal of Materials Chemistry A* 3, 24: 12580–602. <http://doi.org/10.1039/c5ta01010a>
8. O Akhavan, E Ghaderi, S A Shirazian, and R Rahighi. 2016. Rolled graphene oxide foams as three-dimensional scaffolds for growth of neural fibers using electrical stimulation of stem cells. *Carbon* 97: 71–7. <http://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.06.079>
9. Z Q Yan and W Zhang. 2014. The development of graphene-based devices for cell biology research. *Frontiers of Materials Science* 8, 2: 107–22. <http://doi.org/10.1007/s11706-014-0228-x>
10. Y Tu, M Lv, P Xiu, T Huynh, M Zhang, M Castelli, et al. 2013. Destructive extraction of phospholipids from Escherichia coli membranes by graphene nanosheets. *Nature Nanotechnology* 8, 8: 594–601. <http://doi.org/10.1038/nnano.2013.125>
11. Abdulazeez T. Lawal. 2015. Synthesis and utilisation of graphene for fabrication of electrochemical sensors. *Talanta* 131: 424–43. <http://doi.org/10.1016/j.talanta.2014.07.019>
12. Qiong Zeng, Jinsheng Cheng, Longhua Tang, Xiaofei Liu, Yanzhe Liu, Jinghong Li, et al. 2010. Self-Assembled Graphene-Enzyme Hierarchical Nanostructures for Electrochemical Biosensing. *Advanced Functional Materials* 20, 19: 3366–72. <http://doi.org/10.1002/adfm.201000540>

13. Xiaoli Dong, Jinsheng Cheng, Jinghong Li, and Yinsheng Wang. 2010. Graphene as a Novel Matrix for the Analysis of Small Molecules by MALDI-TOF MS. *Analytical Chemistry* 82, 14: 6208–14. <http://doi.org/10.1021/ac101022m>
14. Huige Wei, Yiran Wang, Jiang Guo, Nancy Z. Shen, Dawei Jiang, Xi Zhang, et al. 2015. Advanced micro/nanocapsules for self-healing smart anticorrosion coatings. *J. Mater. Chem. A* 3, 2: 469–80. <http://doi.org/10.1039/C4TA04791E>
15. Yuyan Shao, Sheng Zhang, Mark H. Engelhard, Guosheng Li, Guocheng Shao, Yong Wang, et al. 2010. Nitrogen-doped graphene and its electrochemical applications. *Journal of Materials Chemistry* 20, 35: 7491. <http://doi.org/10.1039/c0jm00782j>
16. Xuan Wang, Linjie Zhi, and Klaus Müllen. 2008. Transparent, Conductive Graphene Electrodes for Dye-Sensitized Solar Cells. *Nano Letters* 8, 1: 323–7. <http://doi.org/10.1021/nl072838r>
17. Yi Huang, Jiajie Liang, and Yongsheng Chen. 2012. An Overview of the Applications of Graphene-Based Materials in Supercapacitors. *Small* 8, 12: 1805–34. <http://doi.org/10.1002/sml.201102635>
18. H Bi, X Xie, K Yin, Y Zhou, S Wan, L He, et al. 2012. Spongy graphene as a highly efficient and recyclable sorbent for oils and organic solvents. *Advanced Functional Materials* 22, 21: 4421–5. <http://doi.org/10.1002/adfm.201200888>
19. C Li and G Shi. 2012. Three-dimensional graphene architectures. *Nanoscale* 4, 18: 5549–63. <http://doi.org/10.1039/c2nr31467c>
20. Dan Li and Richard B Kaner. 2008. Graphene-based materials. *Nat Nanotechnol* 3: 101.
21. H Raza. 2012. *Graphene Nanoelectronics: Metrology, Synthesis, Properties and Applications*. Springer Berlin Heidelberg. Retrieved from <https://books.google.com/books?id=XBjXpLwWCEsC>
22. Rebecca S Edwards and Karl S Coleman. 2013. Graphene synthesis: relationship to applications. *Nanoscale* 5, 1: 38–51.
23. W Du, X Jiang, and L Zhu. 2013. From graphite to graphene: Direct liquid-phase exfoliation of graphite to produce single- and few-layered pristine graphene. *Journal of Materials Chemistry A* 1, 36: 10592–606. <http://doi.org/10.1039/c3ta12212c>
24. Mohammad Tariq, Mara G Freire, Benilde Saramago, Joao A P Coutinho, Jose N Canongia Lopes, and Luis Paulo N Rebelo. 2012. Surface tension of ionic liquids and ionic liquid solutions. *Chemical Society Reviews* 41, 2: 829–68.
25. Xiqing Wang, Pasquale F Fulvio, Gary A Baker, Gabriel M Veith, Raymond R Unocic, Shannon M Mahurin, et al. 2010. Direct exfoliation of natural graphite into micrometre size few layers graphene sheets using ionic liquids. *Chem. Commun.* 46, 25: 4487–9.
26. Steven Baldelli, Jiming Bao, Wei Wu, and Shin-shem Pei. 2011. Sum frequency generation study on the orientation of room-temperature ionic liquid at the graphene–ionic liquid interface. *Chemical Physics Letters* 516, 4: 171–3.
27. Mohammad Hadi Ghatee and Fatemeh Moosavi. 2011. Physisorption of hydrophobic and hydrophilic 1-alkyl-3-methylimidazolium ionic liquids on the graphenes. *The Journal of Physical Chemistry C* 115, 13: 5626–36.
28. Y González-García, T Muselle, I De Graeve, G Van Assche, G Scheltjens, B Van Mele, et al. 2011. Electrochemical evaluation of a shape-memory coating as a selfhealing system for corrosion protection of metals. *18th International Corrosion Congress 2011*, 402–7. Retrieved from <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-84867248870&partnerID=40&md5=3ebb546fdf00f63afc4529181a0225ff>
29. Chun Xian Guo, Zhi Song Lu, Yu Lei, and Chang Ming Li. 2010. Ionic liquid–graphene composite for ultratrace explosive trinitrotoluene detection. *Electrochemistry*

- Communications* 12, 9: 1237–40.
30. Junzhong Wang, Kiran Kumar Manga, Qiaoliang Bao, and Kian Ping Loh. 2011. High-yield synthesis of few-layer graphene flakes through electrochemical expansion of graphite in propylene carbonate electrolyte. *Journal of the American Chemical Society* 133, 23: 8888–91.
 31. M R Wagner, J H Albering, K-C Moeller, J O Besenhard, and M Winter. 2005. XRD evidence for the electrochemical formation of in PC-based electrolytes. *Electrochemistry communications* 7, 9: 947–52.
 32. T Abe, Y Mizutani, N Kawabata, M Inaba, and Z Ogumi. 2001. Effect of co-intercalated organic solvents in graphite on electrochemical Li intercalation. *Synthetic metals* 125, 2: 249–53.
 33. H Buqa, A Würsig, J Vetter, M E Spahr, F Krumeich, and P Novák. 2006. SEI film formation on highly crystalline graphitic materials in lithium-ion batteries. *Journal of power sources* 153, 2: 385–90.
 34. Kenneth S Suslick and Gareth J Price. 1999. Applications of ultrasound to materials chemistry. *Annual Review of Materials Science* 29, 1: 295–326.
 35. C Schwandt, A T Dimitrov, and D J Fray. 2010. The preparation of nano-structured carbon materials by electrolysis of molten lithium chloride at graphite electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 647, 2: 150–8.
 36. Wei Lv, Dai-Ming Tang, Yan-Bing He, Cong-Hui You, Zhi-Qiang Shi, Xue-Cheng Chen, et al. 2009. Low-temperature exfoliated graphenes: vacuum-promoted exfoliation and electrochemical energy storage. *ACS nano* 3, 11: 3730–6.
 37. Hui Huang, Yang Xia, Xinyong Tao, Jun Du, Junwu Fang, Yongping Gan, et al. 2012. Highly efficient electrolytic exfoliation of graphite into graphene sheets based on Li ions intercalation–expansion–microexplosion mechanism. *Journal of Materials Chemistry* 22, 21: 10452–6.
 38. D Alliata, P Häring, O Haas, R Kötz, and H Siegenthaler. 1999. Anion intercalation into highly oriented pyrolytic graphite studied by electrochemical atomic force microscopy. *Electrochemistry communications* 1, 1: 5–9.
 39. Ching-Yuan Su, Ang-Yu Lu, Yanping Xu, Fu-Rong Chen, Andrei N Khlobystov, and Lain-Jong Li. 2011. High-quality thin graphene films from fast electrochemical exfoliation. *Acs Nano* 5, 3: 2332–9.
 40. Wenyu Zhang, Yi Zeng, Ni Xiao, Huey Hoon Hng, and Qingyu Yan. 2012. One-step electrochemical preparation of graphene-based heterostructures for Li storage. *Journal of Materials Chemistry* 22, 17: 8455–61.
 41. Chuen-Ming Gee, Chien-Chih Tseng, Feng-Yu Wu, Hsin-Ping Chang, Lain-Jong Li, Ya-Ping Hsieh, et al. 2013. Flexible transparent electrodes made of electrochemically exfoliated graphene sheets from low-cost graphite pieces. *Displays* 34, 4: 315–9.
 42. Mustafa Lotya, Yenny Hernandez, Paul J King, Ronan J Smith, Valeria Nicolosi, Lisa S Karlsson, et al. 2009. Liquid phase production of graphene by exfoliation of graphite in surfactant/water solutions. *Journal of the American Chemical Society* 131, 10: 3611–20.
 43. L Guardia, M J Fernández-Merino, J I Paredes, P Solis-Fernandez, S Villar-Rodil, A Martinez-Alonso, et al. 2011. High-throughput production of pristine graphene in an aqueous dispersion assisted by non-ionic surfactants. *Carbon* 49, 5: 1653–62.
 44. Bhaskar Garg, Tanuja Bisht, and Yong-Chien Ling. 2014. Graphene-based nanomaterials as heterogeneous acid catalysts: a comprehensive perspective. *Molecules (Basel, Switzerland)* 19, 9: 14582–614. <http://doi.org/10.3390/molecules190914582>



شکل ۱: تقسیم بندی روش‌های تولید گرافن.



شکل ۲: شمای کلی فرایند لایه برداری [44].