

فیلم نانورق‌های گرافنی به روش رسوب پلاسمای الکترولیتی

آسیه حبیبی^۱، سید محمد موسوی خوئی^{۱*}، فرزاد محبوبی^۱، امیرخاکزاد^۲

چکیده

در این پژوهش روش پلاسمای الکترولیتی به عنوان یکی از جدیدترین فرایندهای پوشش‌دهی سطح برای ایجاد پوشش نانو ورق گرافنی بر زیرلایه نیکل مورد مطالعه قرار گرفت. در این روش با اعمال ولتاژ بالا بین دو الکترود با نسبت سطح متفاوت در محلول، پلاسمای اطراف کاتد ایجاد می‌شود و در یک مرحله و در مدت زمان بسیار کوتاه در فشار اتمسفر، نانو ورق گرافن از الکترولیت حاوی اتانول به عنوان پیش ماده کربنی، تهیه شده و بر زیرلایه نیکل رسوب می‌کند. کیفیت این پوشش با استفاده از طیف‌سنجی رامان و تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری مورد بررسی قرار گرفته است. شدت و محل باندها در طیف رامان، ایجاد پوششی از نانو ورق‌های گرافن توربواستراتیک با حداکثر ۱۰ لایه را تایید می‌کند. افزایش در زمان فرایند، منجر به افزایش محدودی در تعداد لایه‌های گرافنی و کاهش در عیوب ساختاری آن‌ها می‌شود. هم‌چنین در بررسی تاثیر طول موج لیزر تهیهی رامان بر شدت و مکان باندهای مشاهده شده در طیف رامان این نمونه‌ها، با استفاده از رامان با دو طول موج لیزر ۶۳۳ nm و ۷۸۵ nm افزایش در شدت پراکندگی باندهای مرتبه اول رامان، مانند باندهای D و G و کاهش در شدت پراکندگی مرتبه دوم، مانند باندهای 2D و "D مشاهده شد.

واژه‌های کلیدی: فیلم نانو ورق گرافن، پلاسمای الکترولیتی کاتدی، طیف سنجی رامان.

۱- دانشگاه صنعتی امیرکبیر تهران، دانشکده مهندسی معدن و متالورژی، تهران، ایران

۲- کارشناسی ارشد، پژوهشکده صنایع، تهران

*-نویسنده مسئول مقاله: mmousavi@aut.ac.ir

پیشگفتار

بهبود در روش‌های تولید و کاربردهای گرافن به‌عنوان ساختار تک لایه گرافیتی، در سال‌های اخیر بسیار مورد توجه محققان قرار گرفته است. خواص فیزیکی و مکانیکی جالب توجه در این ماده، امکان استفاده از آن را در بسیاری از کاربردها فراهم کرده است [۱ و ۲]. از زمان کشف گرافن، روش‌های بسیاری برای سنتز آن مورد بررسی قرار گرفته است. در تهیه گرافن به روش‌های متفاوت، کیفیت بالا، قابلیت تولید مجدد و در مقیاس انبوه با هزینه کم اهمیت بسیاری دارد [۳ و ۴]. تعداد لایه‌های گرافنی به هم چسبیده در ساختار از جمله عوامل تاثیرگذار بر خواص گرافن و کاربرد آن است. گرافن تک لایه، یک ورق دوبعدی به ضخامت یک اتم از اتم‌های کربن است [۵]. گرافن دولایه^۲ و کم لایه^۴ یا نانورق گرافن^۵ به ترتیب گرافن با ۲ و ۳ تا ۱۰ ورق دوبعدی هستند. ساختار گرافن شامل بیش از ۱۰ لایه ورق دوبعدی با نام ورق گرافن ضخیم^۶ یا نانوصفحات گرافن^۷ تعریف می‌شود [۲]. روش اکسیداسیون و احیای شیمیایی در تهیه گرافن، علی‌رغم زمان‌بر بودن و سنتز با کیفیت کم، به دلیل هزینه تولید کم و قابلیت تولید در مقیاس انبوه بسیار مورد استفاده قرار می‌گیرد [۶]. استفاده از پلاسمای در روش‌هایی مانند رسوب شیمیایی از فاز بخار به کمک پلاسمای (PECVD^۸) و تخلیه قوس الکتریکی^۹، منجر به تولید گرافن با کیفیت مطلوب و زمان کوتاهی می‌شود؛ اما این روش‌ها به علت استفاده از تجهیزات گران‌قیمت و لزوم استفاده از خلاء محدود می‌شوند [۷] و [۸]. استفاده از پلاسمای در محیط مایع می‌تواند با حذف لزوم استفاده از خلاء، هزینه تولید را کم کند. بنابراین ورق‌های گرافنی به صورت پودر (بدون اتصال به زیرلایه) با استفاده از پلاسمای در الکترولیت و در فشار اتمسفر و دمای کم در زمان بسیار کوتاهی تهیه شدند [۹ و ۱۰].

تهیه فیلم گرافنی نیاز دیگری از صنعت در زمینه منابع نشر میدان و فیلم هادی شفاف بود که با استفاده از

روش‌های رسوب‌نشانی در محیط مایع مانند استفاده از روش الکتروفوریتیک^{۱۰} مورد بررسی قرار گرفت [۱۱]. در این روش برای تهیه پوشش گرافنی باید در ابتدا، گرافن به روش اکسیداسیون شیمیایی تهیه شود و سپس روی سطح رسوب داده شود که منجر به زمان‌بر بودن آن می‌گردد.

در این پژوهش از روش پلاسمای الکترولیتی کاتدی (CPE)^{۱۱} برای آماده‌سازی گرافن و تهیه فیلم گرافنی استفاده شده است. پلاسمای الکترولیتی، یک فرایند الکتروشیمیایی با استفاده از ولتاژ بالاست که منجر به ایجاد پلاسمای در فشار اتمسفر می‌شود. این فرایند به شکل کاتدی می‌تواند، منجر به تهیه پوشش‌هایی از ساختارهای کربنی، اکسیدی و یا پوششی از فلزات مختلف بر روی سطح شود [۱۲]. تاکنون رسوب به روش پلاسمای الکترولیتی کاتدی، تغییرات ولتاژ و جریان در طی افزایش ولتاژ در این فرایند توسط برخی از محققان بررسی شده است [۱۲ و ۱۳]. با استفاده از این روش در یک مرحله و در زمانی کم‌تر از یک دقیقه فیلم نازکی از نانورق‌های گرافنی بر زیرلایه نیکل تهیه می‌شود.

مواد و روش‌ها

فیلم نازک نانورق‌های گرافنی با استفاده از روش پلاسمای الکترولیتی کاتدی با استفاده از محلول ۸۵ درصدی اتانول به عنوان الکترولیت تهیه شد. شکل ۱ شماتیکی از فرایند را نشان می‌دهد. با توجه به هدایت الکتریکی بسیار پایین اتانول، ۰/۳ درصد وزنی هیدروکسید سدیم برای افزایش هدایت محلول اضافه شد. در این فرایند از ورق نیکل با مساحت سطح 8 cm^2 به عنوان کاتد و گرافیت با سطح ده برابر بزرگ‌تر به عنوان آند استفاده شد. نسبت بیش‌تر سطح آند نسبت به کاتد، منجر به متمرکز شدن دانسیته جریان در اطراف کاتد و ایجاد پلاسمای می‌شود. فیلم نازک گرافن با اعمال ولتاژ ۵۰۰ ولتی به الکترودها تهیه شد.

3- Bi-layer Graphene

4- Few-layer Graphene

5- Graphene Nano-sheets

6 -Thick Graphene Sheet

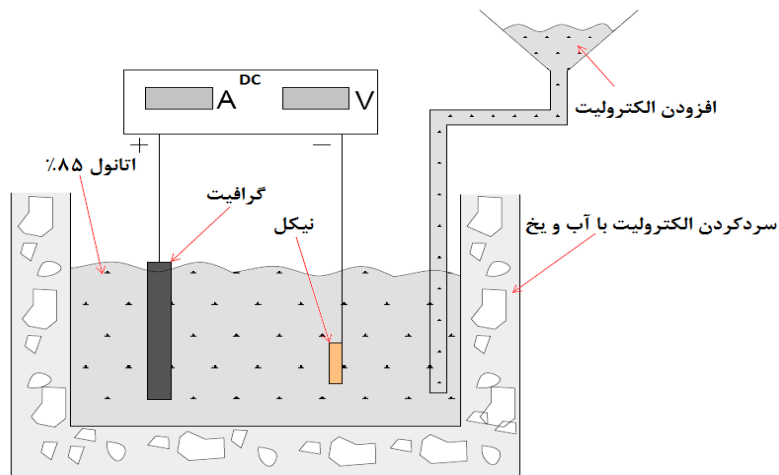
7- Graphene Nano-platelet

8- Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition

9- Arc Discharge

10- Electrophoretic Deposition

11- Cathodic Plasma Electrolytic



شکل ۱- شماتیک فرایند پلاسمای الکترولیتی کاتدی مورد استفاده برای تهیه پوشش گرافنی

می‌یابد. نسبت ۱۰ برابری سطح در تماس با الکترولیت در آند نسبت به کاتد منجر به افزایش دانسیته جریان در کاتد شده و دمای الکترولیت در مجاورت آن به صورت موضعی و بسیار سریع افزایش یافته و منجر به رسیدن آن به دمای تبخیر و ایجاد حباب در مجاورت کاتد می‌شود. تشکیل لایه‌ای از حباب در اطراف زیرلایه، آن را عایق کرده و بنابراین افزایش بیش‌تر در ولتاژ، نه تنها افزایشی در جریان را به همراه نخواهد داشت بلکه منجر به کاهش ناگهانی در جریان می‌شود. کاهش در جریان با افزایش بیش‌تر در ولتاژ و ضخیم‌تر شدن این لایه عایق حباب ادامه پیدا می‌کند (شکل ۲ ب-ج). با رسیدن ولتاژ به حد بحرانی و حداکثر شدن میدان الکتریکی در اطراف کاتد، یونیزه شدن و جرقه زنی در حباب‌ها ایجاد شده و پلاسمای تشکیل می‌شود (شکل ۲ ج). افزایش بیش‌تر در ولتاژ، منجر به ایجاد لایه یکنواختی از پلاسمای و جرقه زنی در اطراف کاتد می‌شود (شکل ۲ د-ه) [۱۲ و ۱۳].

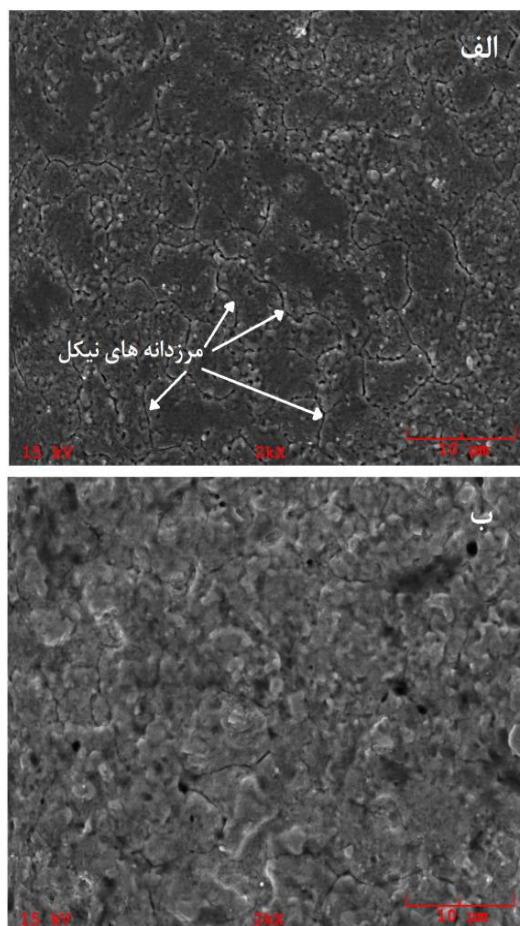
جهت بررسی اثر زمان بر تعداد لایه‌های گرافن، فرایند در دو زمان ۱ و ۵ دقیقه انجام شد. در ادامه این نمونه‌ها به ترتیب با نام‌های نمونه ۱ و نمونه ۲ نام برده می‌شوند. به دلیل تبخیر سریع اتانول در طی فرایند محلول تازه به صورت پیوسته افزوده شد. میکروسکوپ الکترونی روبشی^{۱۲} (SEM) و میکروسکوپ الکترونی روبشی اثر میدانی^{۱۳} (FESEM) جهت بررسی مورفولوژی سطح، چینش ورق‌های گرافنی بر سطح و ضخامت فیلم رسوب کرده، مورد استفاده قرار گرفتند. هم‌چنین، طیفسنجی رامان برای بررسی ساختار کربنی پوشش، کیفیت و تعداد لایه‌های گرافنی مورد استفاده قرار گرفت. به منظور بررسی اثر انرژی لیزر در طیف رامان در راستای شناسایی ساختار، از لیزر با طول موج ۶۳۳ و ۷۸۵ نانومتر به ترتیب با قدرت ۶ mW و ۲۱ mW برای تهییج طیف رامان استفاده شد.

نتایج و بحث

در راستای درک بهتر فرایند تغییرات جریان-ولتاژ در این فرایند با اختصار شرح داده می‌شود. شکل ۲، تغییرات جریان با افزایش ولتاژ را در این پژوهش نشان می‌دهد. در ابتدا با اعمال ولتاژ بین الکترودها، جریان نیز افزایش می‌یابد (شکل ۲ الف-ب). در این مرحله دمای زیرلایه و الکترولیت براساس قانون ژول با افزایش جریان افزایش

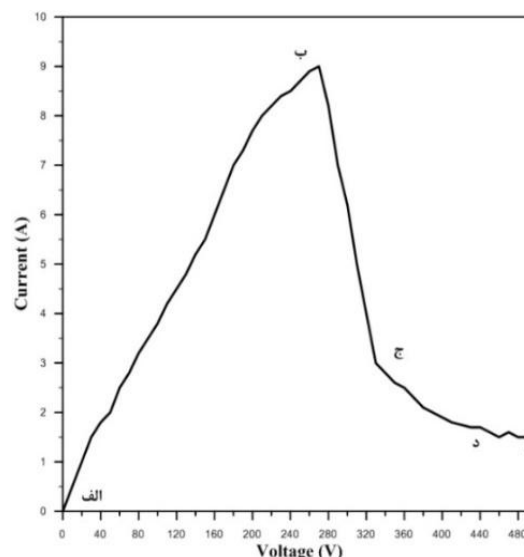
12- Scanning Electron Microscopy

13- Field Emission Scanning Electron Microscopy



شکل ۳- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از مورفولوژی سطح پوشش گرافنی ایجاد شده در مدت زمان فرایند (الف) ۱ دقیقه و (ب) ۵ دقیقه

نتایج تفرق اشعه ایکس از این پوشش تشکیل ساختار گرافیت را با مشاهده پیک پهنی در حدود $2\theta = 26.5^\circ$ تایید می‌کند. شکل ۴ با کمک تصویر FESEM از مقطع نمونه، چینش صفحات دو بعدی کربنی ایجاد شده در اثر جرقه زنی را بر روی یکدیگر برای ایجاد پوشش کربنی نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که محصول ایجاد شده به صورت صفحاتی از ساختار کربنی هستند که در بین ساختارهای کربنی موجود، این ساختار مربوط به گرافیت و یا گرافن چندلایه است [۱].

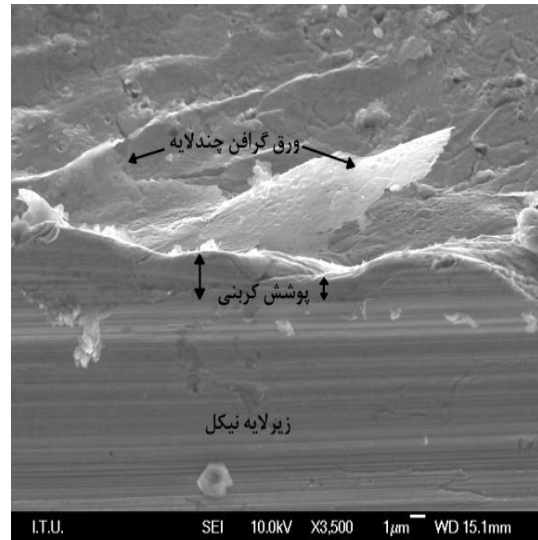


شکل ۲- منحنی تغییرات جریان با افزایش ولتاژ در فرایند پلاسمای الکترولیتی برای ایجاد پوشش گرافنی

در این پژوهش با افزایش ولتاژ و ایجاد جرقه در الکترولیت حاوی ۰.۸۵٪ اتانول، یونها و رادیکال‌های کربنی ایجاد شده و به سمت زیرلایه نیکل حرکت کرده و پوشش ایجاد می‌کنند که در شکل ۳ تصویر سطح آن برای دو زمان فرایند یک و پنج دقیقه نشان داده شده است. مشاهده می‌شود که با افزایش در زمان فرایند، ضخامت پوشش کربنی افزایش می‌یابد، به طوری که پس از گذشت زمان یک دقیقه از فرایند جرقه زنی، ضخامت پوشش ایجاد شده بسیار کم بوده و دانه بندی زیرلایه نیکلی قابل مشاهده است. با افزایش زمان پوشش دهی، فیلم کربنی ایجاد شده کل سطح را پوشانده و سطح زبرتری را ایجاد می‌کند.

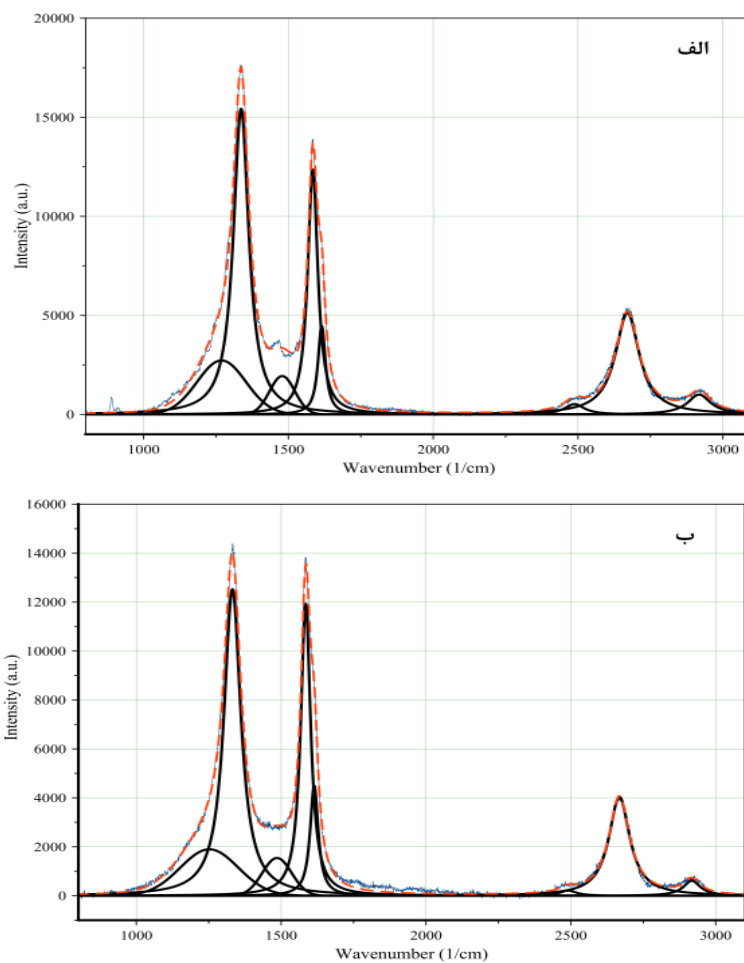
شکل ۵، طیف رامان پوشش کربنی ایجاد شده به روش پلاسمای الکترولیتی را در دو زمان فرایند یک و پنج دقیقه نشان می‌دهد. برای بررسی بیش‌تر این نتایج، طیف رامان در دو نمونه با کمک دو تابع گوسین و شش تابع لورنتزین تطبیق داده شده است که نتایج مربوطه در جدول ۱ ارائه شده است. نتایج افزون بر حضور باندهای D_1 (1335 cm^{-1})، G_1 (1584 cm^{-1})، D' (1350 cm^{-1}) و $2D$ (2700 cm^{-1}) و G^* (2488 cm^{-1})، D'' (1615 cm^{-1}) که با تابع لورنتزین تطبیق داده شده‌اند، دو باند دیگر در فرکانس‌های 1270 cm^{-1} و 1485 cm^{-1} را نشان می‌دهد که به ترتیب به‌عنوان D_2 و G_2 نامگذاری شده و با نمودار گوسین تطبیق داده شده‌اند. بنا به نتایج ارائه شده توسط سایر محققان، این دو باند با پهنای بیش‌تر از سایر باندها می‌توانند به دلیل پیچیدگی‌های ساختاری و کربن‌های بی‌نظم در ساختار گرافن، حضور گروه‌های عاملی و یا وجود ساختار با ابعاد نانو باشند [۱۸-۱۶]. بنابراین با توجه به نتایج طیف سنجی رامان (جدول ۱) و تصاویر FESEM (شکل ۴) می‌توان به حضور ساختارهای گرافنی در پوشش کربنی پی برد.

تعداد لایه‌های گرافنی به هم چسبیده در ساختار با استفاده از شدت، شکل، مکان و پهنای باند در میانه شدت 14 (FWHM) در باند $2D$ قابل تخمین است. مطالعات ارائه شده تاکنون نشان داده است که اگر باند $2D$ در طیف رامان قابل تطبیق با یک، چهار، شش و یا دو تابع لورنتزین باشد، به ترتیب مربوط به گرافن با یک، دو، سه لایه و یا گرافیت است [۱۴]. این نتایج مربوط به زمانی است که چینش لایه‌های گرافنی در راستای محور C منظم باشد. در غیر این صورت ساختار گرافیت توربواستراتیک تشکیل می‌شود که باند $2D$ در این ساختار نیز با یک نمودار تطبیق داده می‌شود. با توجه به سریع و ناگهانی بودن فرایند پلاسمای الکترولیتی در تشکیل لایه‌های گرافنی می‌توان نتیجه گرفت که ساختار ایجاد شده توربواستراتیک است. تشکیل این ساختار در تهیه گرافن به روش CVD نیز گزارش شده است [۱۹].



شکل ۴- تصویر FESEM از نحوه چینش نانو ورق‌های گرافنی برای تشکیل پوشش

طیف‌سنجی رامان، یک ابزار مناسب برای تشخیص ساختار مواد کربنی است. در ساختار گرافن دو باند اصلی در طیف رامان مشاهده می‌شود. باند G در فرکانس 1582 cm^{-1} که مربوط به لرزش در صفحه اتم‌های کربن با پیوند sp^2 است و باند $2D$ در فرکانس 2700 cm^{-1} که مشخصه بارز ساختارهای حلقه‌ای شکل کربن است. در ساختارهای گرافنی حاوی عیوب در ساختار یا در لبه‌های لایه‌های گرافن دو باند دیگر در فرکانس‌های 1350 cm^{-1} (باند D) و 2950 cm^{-1} (باند D'') مشاهده می‌شود. حضور این دو باند در طیف رامان نمونه‌های گرافنی، وجود عیب در ساختار لایه‌ها را تایید می‌کند [۱۴]. در طیف گرافن مشاهده باند دیگری در فرکانس 1620 cm^{-1} (باند D') می‌تواند نماینده‌ای از عیوب در ساختار باشد که معمولاً در ساختارهای نانوکریستالی مشاهده می‌شود. باند ضعیف G^* در 2450 cm^{-1} نیز به عیوب در ساختار گرافن نسبت داده شده است [۱۴ و ۱۵]. محدوده فرکانس‌های ذکر شده به استفاده از لیزر با طول موج 514 nm مربوط می‌شود. فرکانس دو باند D و $2D$ با افزایش در طول موج لیزر تهییج رامان کاهش می‌یابند. این کاهش برای این دو باند به ترتیب برابر $50 \text{ cm}^{-1}/\text{eV}$ و $100 \text{ cm}^{-1}/\text{eV}$ است. باند G در ساختار گرافیتی با تغییر در انرژی لیزر تغییر نمی‌کند [۱۵].



شکل ۵- طیف رامان تطبیق شده در نمونه‌های نانو ورق گرافن رسوب داده شده بر زیرلایه نیکل در زمان فرایند (الف) ۱ دقیقه و (ب) ۵ دقیقه

جدول ۱- محل و شدت باندهای طیف رامان پس از تطابق با نمودار گوسین و لورنتزین

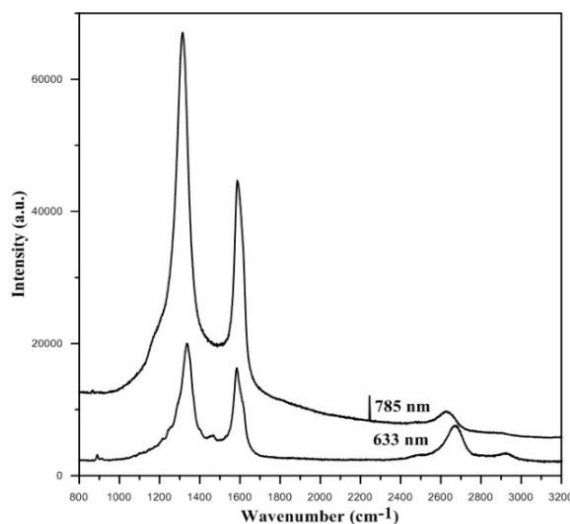
نمونه ۱ (۷۸۵nm)	نمونه ۲ (۶۳۳nm)	نمونه ۱ (۶۳۳nm)	نمونه
۰/۱۰	۰/۳۴	۰/۴۲	I_{2D}/I_G
۱/۸۷	۱/۰۵	۱/۲۵	I_D/I_G
۲۰	۲۱	۲۱	$FWHM_G (cm^{-1})$
۵۰	۴۴	۵۰	$FWHM_{2D} (cm^{-1})$
۱۵۸۷	۱۵۸۴	۱۵۸۴	فرکانس $G (cm^{-1})$
۱۳۱۳	۱۳۳۳	۱۳۳۵	فرکانس $D (cm^{-1})$
۲۶۲۶	۲۶۶۶	۲۶۷۰	فرکانس $2D (cm^{-1})$

در مجموع و با بررسی نتایج رامان نمونه ۱ و مقایسه آن با کارهای انجام شده تاکنون [۱۹ و ۲۰] می‌توان دریافت که پوشش گرافنی تشکیل شده به این روش، گرافن کم لایه توربواستراتیک با حداکثر تعداد ۱۰ لایه است. با افزایش در زمان فرایند پوشش‌دهی، نسبت شدت باند ۲D به باند G کاهش می‌یابد که می‌تواند به دلیل افزایش در ضخامت پوشش باشد. همچنین نسبت شدت باند D به G کاهش می‌یابد که نشان‌دهنده کاهش در عیوب ساختاری و یا افزایش در اندازه کریستالی گرافن است. این کاهش در عیوب را می‌توان به افزایش دما با افزایش زمان فرایند نسبت داد. با وجود برخورد یون‌های هیدروژنی بیش‌تر به پوشش در زمان طولانی‌تر فرایند که منجر به افزایش در پیوندهای sp^3 می‌شود [۲۱]، دمای بالاتر زیرلایه می‌تواند عیوب ساختاری را کم کرده و امکان رشد کریستالی را فراهم کند.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش، پوشش نانورق‌های گرافن بر زیرلایه نیکل به روش پلاسمای الکترولیتی کاتدی در محلول اتانول تهیه و کیفیت این ساختار با استفاده از طیف‌سنجی رامان بررسی شد. طیف رامان این نمونه حاوی باندهای D_1 , G_1 , D' , G^* , ۲D و D'' و دو زیرباند D_2 و G_2 بود. نسبت شدت باند ۲D به G و شکل باند ۲D در طیف رامان این نمونه‌ها، تشکیل نانورق‌های گرافنی توربواستراتیک با حضور حداکثر ۱۰ لایه را تایید کرد. ایجاد این ساختار در زمان بسیار کوتاه یک دقیقه و با استفاده از تجهیزات ارزان از مزایای این روش است. بررسی فرایند در دو زمان یک و پنج دقیقه، افزایش تعداد لایه‌های گرافن و کاهش در عیوب ساختاری را با افزایش در زمان فرایند هم‌زمان، با افزایش ضخامت پوشش نشان داد. از آنجا که نسبت شدت باند ۲D به G در تعیین تعداد لایه‌های گرافن نقش اساسی را ایفا می‌کند، بررسی اثر طول موج لیزر بر شدت این باندها در طیف رامان، با بررسی پوشش در دو طول موج ۶۳۳ و ۷۸۵ نانومتر انجام شد که موید کاهش در I_{2D}/I_G با افزایش در طول موج تهییج رامان بود.

در این ساختارها برای تشخیص تعداد لایه‌های گرافن باید از نسبت شدت باند ۲D به باند G استفاده نمود. البته باید توجه کرد که طول موج لیزر تهییج رامان افزون بر تغییر در فرکانس برخی از باندها که قبلاً ذکر شد، بر شدت آن‌ها نیز موثر است. برای درک این تفاوت، علاوه بر لیزر با طول موج ۶۳۳ nm، از طول موج لیزر ۷۸۵ nm نیز برای بررسی ساختار نمونه ۱ استفاده شد. شکل ۶، طیف رامان این دو نمونه را نشان می‌دهد و جزئیات آن در جدول ۱ ارائه شده است. مشاهده می‌شود که با تغییر طول موج از ۷۸۵ به ۶۳۳ نانومتر، شدت باند ۲D به G چهار برابر شده است. افزایش در شدت باندهای رامان در پراکندگی مرتبه اول مانند باندهای D و G و کاهش در شدت باندها در پراکندگی مرتبه دوم مانند باندهای 2D و D'' ، منجر به این تغییر در نسبت شدت باندها و افزایش احتمال اشتباه در تعیین تعداد لایه‌های گرافن می‌شود. ناپدید شدن باند D'' در طیف رامان نمونه ۱ با طول موج تهییج رامان ۷۸۵ نانومتر به همین دلیل است. بنابراین برای مقایسه نسبت شدت باندها در طیف رامان نمونه ۱ با سایر گزارشات ارائه شده [۱۹ و ۲۰] به جهت تعیین تعداد لایه‌ها با استفاده از شدت باند ۲D باید به این مطلب توجه نمود. اطلاعات ارائه شده در جدول تغییر در فرکانس باندهای D و ۲D را نیز با تغییر طول موج لیزر رامان نشان می‌دهد.



شکل ۶- تاثیر طول موج لیزر ۶۳۳ و ۷۸۵ نانومتر بر طیف رامان پوشش نانورق گرافن

References:

- 1- T. Zhang, Q. Xue, S. Zhang, M. Dong, "Theoretical Approaches to Graphene and Graphene-based Materials", *Nano Today*, vol. 7, pp. 180-200, 2012.
- 2- W. Choi, I. Lahiri, R. Seelaboyina, Y. S. Kang, "Synthesis of Graphene and Its Applications: A Review", *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, vol. 35, pp. 52-71, 2010.
- 3- S. K. Jerng, D. S. Yu, Y. S. Kim, J. Ryou, S. Hong, C. Kim, S. Yoon, D. K. Efetov, P. Kim, S. H. Chun, "Nanocrystalline Graphite Growth on Sapphire by Carbon Molecular Beam Epitaxy", *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 115, pp. 4491-4494, 2011.
- 4- S. Park, R. S. Ruoff, "Chemical Methods for the Production of Graphenes", *Nature Nanotechnology*, 2009, doi: 10.1038/nnano.2009.58.
- ۵- سمانه صاحبیان سقی، سید مجتبی زبرجد، جلیل وحدتی خاکی، آندرا لاترزی، "تزیین نانولوله‌های کربنی با نانوذرات نیکل به روش شیمی تر و بررسی خواص مغناطیسی آن"، *مجله مواد نوین*، جلد ۵، شماره ۳، ص ۱۱۱-۱۲۲، ۱۳۹۴.
- 6- M. Mao, M. Wang, J. Hu, G. Lei, S. Chen, H. Liu, "Simultaneous Electrochemical Synthesis of Few-Layer Graphene Flakes on Both Electrodes in Liquids", *Chemistry Protic Ionic Communication*, vol. 49, pp. 5301-5303, 2013.
- 7- L. Huang, B. Wu, J. Chen, Y. Xue, D. Geng, Y. Guo, G. Yu, Y. Liu, "Gram-Scale Synthesis of Graphene Sheets by a Catalytic Arc-Discharge Method", *Small*, vol. 9, pp. 1330-1335, 2013.
- 8- J. H. Kim, E. J. D. Castro, Y. G. Hwang, C. H. Lee, "Synthesis of Few-layer Graphene on a Ni Substrate by Using DC Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (PE-CVD)", *Journal of the Korean Physical Society*, vol. 58, pp. 53-57, 2011.
- 9- D.V. Thanh, H. C. Chen, L. J. Li, C. W. Chu, K. H. Wei, "Plasma Electrolysis Allows the Facile and Efficient Production of Graphite Oxide from Recycled Graphite", *RSC Advanced*, vol. 3, pp. 17402-17410, 2013.
- 10- S. Kim, R. Sergiienko, E. Shibata, Y. Hayasaka, T. Nakamura, "Production of Graphite Nanosheets by Low-Current Plasma Discharge in Liquid Ethanol", *Materials Transactions*, Vol. 51, pp. 1455-1459, 2010.
- 11- S. J. An, Y. Zhu, S. H. Lee, M. D. Stoller, T. Emilsson, S. Park, A. Velamakanni, J. An, R. S. Ruoff, "Thin Film Fabrication and Simultaneous Anodic Reduction of Deposited Graphene Oxide Platelets by Electrophoretic Deposition", *Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 1, pp. 1259-1263, 2010.
- 12- A. L. Yerokhin, X. Nie, A. Leyland, A. Matthews, S. J. Dowey, "Plasma Electrolysis for Surface Engineering", *Surface and Coatings Technology*, vol. 122, pp. 73-93, 1999.
- 13- T. Paulmier, J.M. Bell, P.M. Fredericks, "Deposition of Nanocrystalline Graphite Films by Cathodic Plasma Electrolysis", *Thin Solid Films*, vol. 515, pp. 2926-2934, 2007.
- 14- L. M. Malard, M. A. Pimenta, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, "Raman Spectroscopy in Graphene", *Physics Reports*, vol. 473, pp. 51-87, 2009.
- 15- A.C. Ferrari, "Determination of Bonding in Diamond-like Carbon by Raman Spectroscopy", *Diamond and Related Materials*, vol. 11, pp. 1053-1061, 2002.

- 16- N. Shimodaira, A. Masui, "Raman Spectroscopic Investigations of Activated Carbon Materials", *Journal of Applied Physics*, vol. 92, pp. 902-909, 2002.
- 17- A. C. Ferrari, J. Robertson, "Raman Spectroscopy of Amorphous, Nanostructured, Diamond-like Carbon, and Nanodiamond", *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, vol. 362, pp. 2477-2512, 2004.
- 18- M. Mowry, D. Palaniuk, C. C. Luhrs, S. Osswald, "In Situ Raman Spectroscopy and Thermal Analysis of the Formation of Nitrogen-doped Graphene from Urea and Graphite Oxide", *RSC Advanced*, vol. 3, pp. 21763-21775, 2013.
- 19- D. R. Lenski, M. S. Fuhrer, "Raman and Optical Characterization of Multilayer Turbostratic Graphene Grown via Chemical Vapor Deposition", *Journal of Applied Physics*, vol. 110, pp. 013720, 2011.
- 20- A. Reina, X. Jia, J. Ho, D. Nezich, H. Son, V. Bulovic, M. S. Dresselhaus, J. Kong, "Large Area, Few-Layer Graphene Films on Arbitrary Substrates by Chemical Vapor Deposition", *Nano Letters*, vol. 9, pp. 30-35, 2009.
- 21- A. H. C. Sirk, D. R. Sadoway, "Electrochemical Synthesis of Diamond-like Carbon Films", *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 155, pp. 49-55, 2008.

