

## Sıvı Faz Eksfolasyon Yöntemiyle Grafen – Karbon Nanotüp Hibrit Yapısının Oluşumu

Ömer GÜLER<sup>1\*</sup>, Seval Hale GÜLER<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Fırat Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, ELAZIĞ, 23119.

<sup>2</sup>Mersin Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, MERSİN, 33100.  
oguler@firat.edu.tr \*

(Geliş/Received:20.10.2016; Kabul/Accepted:23.11.2016)

### Özet

Bu çalışmada, sıvı faz eksfolasyon yöntemiyle grafen üretimi hedeflenmiştir. Bunun için, hegzagonal grafit tozları önce bir asit karışımı içerisinde karıştırılmıştır. Daha sonra, elde edilen toz, saf su ile yıkanıp kurutulmuştur. Kurutulmuş toz yüksek sıcaklıkta ısı ile işleme tabi tutulmuştur. Son aşama olarak ise, organik bir solvent içerisinde karıştırılmıştır. Elde edilen nihai toz TEM (Geçirimli elektron mikroskobu) incelemesine tabi tutulmuştur. TEM incelemesi sonucunda yapıda grafenlerin oluştuğu gözlenmiştir. Bununla birlikte yapıda beklenmedik şekilde karbon nanotüplerin de oluştuğu gözlenmiştir. Deneilerin tekrarlanması sonucunda, karbon nanotüplerin oluşma sebebi anlaşılmıştır. İşlemler sırasında, asit karışımının yapıdan tam anlamıyla uzaklaştırılmaması sonucunda, termal işlem ile asitlerin parçalandığı ve yapıya bağlanan hidrojen ve oksijen atomlarının nanotüplerin oluşmasına sebep olduğu sonucuna varılmıştır. Yapıdan asitlerin tam anlamıyla uzaklaştırılması durumunda yapıda nanotüplere rastlanmadığı, yapıda sadece nano boyutlu grafen tabakalarının var olduğu görülmüştür.

**Anahtar Kelimeler:** Grafen, Karbon Nanotüp, Sıvı Faz Eksfolasyon Yöntemi

### Formation of Graphene – Carbon Nanotube Hybrid Structures via Liquid Phase Exfoliation Process

#### Abstract

In this study, production of graphene was aimed by liquid phase exfoliation. For this, firstly, hexagonal graphite powders were mixed with an acid mixture. Then, obtained powders were washed by pure water and were dried. The dried powders were subjected to heat treatment at high temperature. In the last stage, obtained powders were mixed with an organic solvent. After the last stage, powders were subjected TEM (Transmission Electron Microscope) investigation. After TEM investigation, it was seen that graphenes form in structure. However, it was seen that carbon nanotubes also form unexpectedly. In result of repeated experimentals, reason of carbon nanotubes formation was understood. During process, because acids cannot be completely removed in structures, it is deduced that acids decompose via thermal treatment and formed hydrogen and oxygen atoms provoke the formation of carbon nanotubes. When acids were completely removed from structure, formation carbon nanotubes weren't observed and also it is seen that only graphene nano structures form.

**Keywords:** Graphene, Carbon Nanotubes, Liquid Phase Exfoliation Method

#### 1. Giriş

Karbon nanotüpler (CNTs) 1991 yılında Iijima tarafından keşfedilmişlerdir [1]. Karbon nanotüpler tek bir grafit tabakasının içi boş silindirik şekilde yuvarlanması ile oluşmuş karbonun özel bir allotropudur. Sahip olduğu şekilden dolayı mukavemetli bir çelikten 1000 kat daha yüksek bir mukavemete, bakırın termal iletkenliğinden 15 kat daha yüksek bir termal iletkenliğe, bakırın akım taşıma kapasitesinden

1000 kat daha yüksek bir akım taşıma kapasitesine sahip bir malzemedir [2]. Sahip oldukları eşsiz özelliklerinde dolayı alan etkili düz panellerde, kimyasal sensörlerde, ultra hassas elektro-mekanik sensörlerde, hidrojen depolama sistemlerinde, nano-cımbızlar gibi pek çok uygulamalarda kullanılmaya aday bir malzemedirler [3-5]. Grafen, Geim ve arkadaşları tarafından keşfedildikten sonra, pek çok araştırmacının ilgisini çekmiştir ve son birkaç yıldır üzerinde çok fazla çalışma yapılan bir

malzemedir [6-7]. Grafen, üst üste dizilmiş hegzagonal yapıya sahip grafitin tek bir tabakasına denir. Tek bir grafen tabakasının Young Modülünün  $\sim 1000$  GPa, yüzey alanının  $\sim 2630$  m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, termal iletkenliğinin  $\sim 5000$  W m<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup> ve oda sıcaklığındaki yük taşıyıcı sayısının 200.000 cm<sup>2</sup> V<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> olduğu düşünüldüğünde bu derece ilgi görmesinin sebebi ortaya çıkmaktadır [8-9]. Grafen, fiziksel ve kimyasal olarak farklı metotlar ile üretilebilmektedir. Grafit oksit kimyasal olarak indirgenmesi, SiC'ün termal olarak ayrıştırılması, mekanik yöntemlerle eksfolasyon, yaş öğütme grafenin üretiminde kullanılan metotlardan en önemlileridir. Bu yöntemlerin tamamında üretilen ürün kalitesi düşüktür ve ürün miktarı sınırlıdır. Ayrıca, bu yöntemler grafen üretimi için nispeten zor ve zahmetli yöntemlerdir. Bu nedenlerden ötürü, pek çok araştırmacı grafen üretimi için yeni yöntemler arayışına ihtiyaç duymuştur. Bu yöntemlerden biri de Sıvı Faz Eksfolasyon Yöntemidir. Bu yöntemde başlangıç malzemesi olarak hegzagonal grafit (HG) kullanılmaktadır. Sıvı faz eksfolasyon yöntemi üst üste istiflenmiş pek çok tabakadan oluşan HG'de ki tabakaların bir birinde ayrılarak bağımsız hale getirilmesi esasına dayanır. Bu, tabakalar arasına bir takım kimyasalların atomlarının yerleştirilmesi ile olur. HG'de tabakalar arasındaki mesafe 0,334 nm'dir. Tabakaları ayıracak olan kimyasalın veya başka bir deyişle organik solventin atomların çapları 0,334 nm'den daha büyüktür ve tabakaların arasına giremezler. Bu sebeple, öncelikle HG'in tabakaları arasındaki mesafe genişletilir. Bu işlemden sonra elde edilen yapıya tabakaları arası genişletilmiş grafit (TGG) denir. Elde edilen TGG dimetil formamid gibi bir organik solvent içerisinde belli sürelerde karıştırılır. Karıştırma işlemi sırasında organik solventin atomları TGG tabakaları arasına yerleşerek tabakalar arasındaki bağın kopmasına yardımcı olurlar. Böylece bir birinden bağımsız tabakalar başka bir deyişle grafen tabakaları elde edilmiş olur. Sıvı Faz Eksfolasyon Yöntemi nispeten kolay ve ucuz bir yöntem olmakla beraber, üretilen ürünlerin kalitesi diğer yöntemler ile üretilen ürünlere nispetle daha yüksektir [9-13].

Bu çalışmada temel olarak sıvı eksfolasyon yöntemiyle grafen üretimi hedeflenmiş ve söz konusu üretim başarıyla gerçekleştirilmiştir.

Fakat çalışmalar sırasında işlem basamaklarında asit karışımının yapıda kalması Grafen-Karbon nanotüp hibrit yapısının tek bir işlem ile aynı anda üretilebilmesine olanak sağlamıştır.

## 2. Deneysel Çalışma

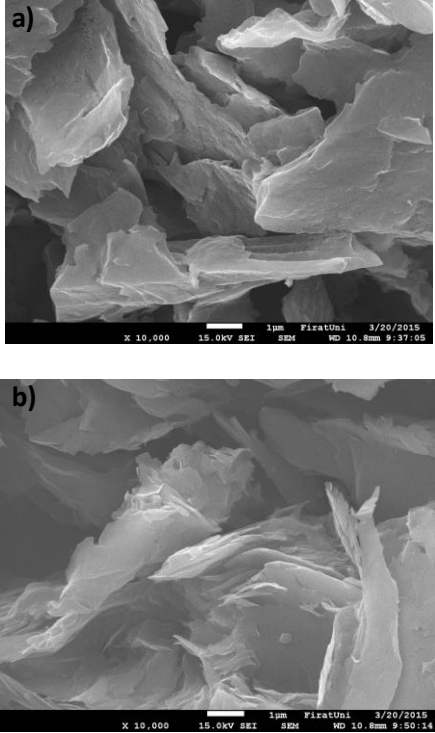
Bu çalışmanın başlangıcındaki amaç sıvı faz eksfolasyon yöntemi ile grafen nano tabakaların üretiminin sağlanmasıdır. Bu hedef bir önceki çalışmada gerçekleştirilmiştir [13]. Ancak farklı olarak, grafen ile birlikte karbon nanotüplerin de yapıda oluştuğu tespit edilmiştir.

Bu çalışmada başlangıç malzemesi olarak hegzagonal grafit (HG) (Merck, %99,5) kullanılmıştır. HG'in nemini gidermek için 75°C'de vakum altında 2 saat boyunca kurutma işlemi yapılmıştır. Daha sonra, kurutulmuş HG H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve HNO<sub>3</sub>'den oluşan doymuş asit çözeltisi içerisinde 12 saat boyunca karıştırılmıştır. Bu karıştırma işlemi sonunda grafit tabakalarının arasına kullanılan asit atomları yerleşmesi sağlanmıştır. Oluşan bu yapıya tabakalar arası katkılanmış grafit (TKG) denilmektedir. 12 saat sonunda elde edilen TKG'in asit çözeltisinden ayrılması için 4 saat beklenmiş ve TKG'in dibeye çökmesi ile asit çözeltisi süzülerek yapıdan alınmıştır. Elde edilen TKG asitten arındırılmak için 2 kez saf su ile yıkanmış ve kurutulmuştur. Bir diğer grup numunede ise yıkama işlemi pH dengeleninceye kadar gerçekleştirilmiştir. Daha sonraki işlem, tabakaları genişletilmiş grafiti (TGG) elde etme işlemidir. Elde edilen TKG'ler 1000°C'ye ısıtılmıştır. Bu işlem sonunda tabakalar arası mesafesi genişlemiş grafit elde edilmiştir. Elde edilen TGG N,N-dimethylformamide (DMF) ile karıştırılmıştır. Bu karışımda kullanılan TGG miktarı 0.05 mg/ml'dir. Bu karışım 1 saat boyunca Bandelin Sonopuls HD 3200 marka ultrasonik homojenizer ile karıştırılmıştır. Elde edilen karışım 5000 rpm'de 45 dakika santrifüj edilerek DMF ile elde edilen ürün bir birinden ayrılmıştır. Elde edilen ürün yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskopunda (HRTEM) (JEOL JEM 2100F) incelenmiştir.

Çalışmada elde edilen TKG ve TGG gibi ara ürünler taramalı elektron mikroskobu (SEM) (Jeol JEM-7001F) ile incelenmişlerdir.

### 3. Sonuçlar ve Tartışma

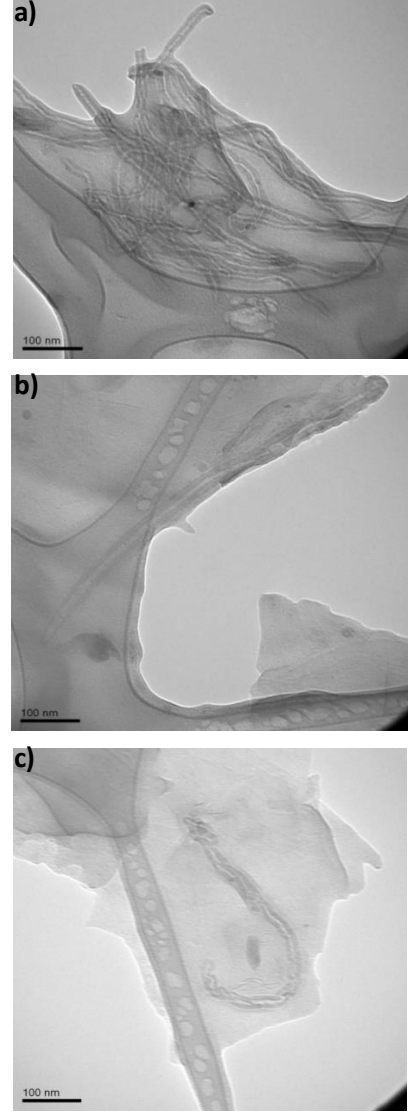
Grafit, hegzagonal dizilime sahip pek çok grafen tabakasının üst üste dizilmesi ile oluşmuş çok tabakalı bir yapıdır. Grafitteki bu grafen tabakaları bir birlerine zayıf Van der Waals bağları ile bağlıdır. Sıvı eksfolasyon yöntemi, bir kimyasal kullanılarak bu bağların koparılması ve tabakaların bağımsız hale getirilmesi ile grafen üretimi esasına dayanır [14,15,16]. Grafitin tabakaları arasındaki mesafe 0,334 nm olup, tabakalar arasındaki bağların kopmasını sağlayan organik solvent'in atomlarının çapları bu değerden daha yüksektir. Bu sebepler tabakalar arasındaki mesafenin artırılması gereklidir. Bunun nasıl yapılacağı deneysel kısımda anlatılmıştır [17]. Şekil 1.a.'da işlemler sırasında üretilen TKG'in SEM görüntüsü, Şekil 1.b.'de ise üretilen TGG'in SEM görüntüsü verilmiştir.



Şekil 1. a) Elde edilen TKG'lerin SEM görüntüsü, b) Elde edilen TGG'lerin SEM görüntüsü

Şekil 1.a.'dan görüldüğü gibi TKG'in yapısı yassı haldeki pek çok geniş tabakadan oluşmaktadır. Bu yapı hegzagonal grafitin yapısına çok benzemektedir. TKG'i oluşturmak için hegzagonal grafitin asit karışımı içerisinde işleme tabi tutulmasının yapısal açıdan hegzagonal grafitte bir değişikliğe neden

olmadığı söylenebilir. Şekil 1.b.'den görüleceği gibi işlemler sırasında elde edilen TGG'in tabakaları arasında bir genişleme meydana gelmiş tabakalar arası mesafede gözle görülür şekilde artış söz konusu olmuştur.



Şekil 2. a), b), c), Son ürün olarak elde edilen grafen-karbon nanotüp hibrit yapıları.

TGG'in elde edilmesinden sonra numuneler DMF içerisinde sonikasyon işlemine tabi tutulmuşlardır. Bu işlem sonunda elde edilen nihai ürünlerin TEM görüntüleri Şekil 2'de verilmiştir.

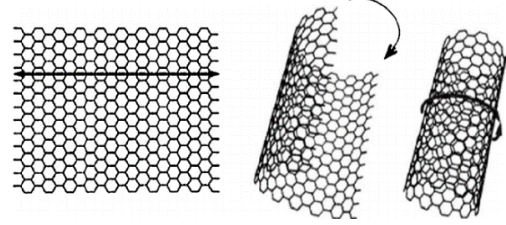
Şekil 2.a'da sonikasyon işlemi sonunda oluşmuş büyük ve ince bir grafen tabakası ve tabakanın altında ise bir birinin içerisine girmiş pek çok karbon nanotüp görülmektedir. Şekilden

görülebileceği üzere tüplerin çapları 30 nm'in altındadır. Oluşan tüplerin orta boşlukları da çok net bir şekilde görülebilmektedir. Oluşmuş tüplerin grafen tabakasının altında kaldığı görülmektedir. Buna rağmen TEM incelemesi sırasında altta kalmış nanotüplerin görülebilmesi oluşan grafen tabakalarının çok ince olduğuna işaret etmektedir. Çünkü, oluşan tabaka şeffaftır ve tabaka kalınlığının artması şeffaflık özelliğini yok etmektedir. Şekil 2b ve c'de de yine oluşmuş grafen tabakalar ve tabakaların altlarında karbon nanotüpler görülmektedir. Çapları 30 nm'in altında ve boyları 500-600 nm civarında olan tüplerin duvarlarında yüksek miktarlarda yapısal hatalar bulunmaktadır.

Sıvı faz eksfolasyon yöntemi ile daha önce yapılmış çalışmalarda grafen tabakalar başarıyla üretilmesine karşın grafen ile birlikte karbon nanotüplerin de oluşmasına literatür çalışmalarında rastlanmamıştır. Bu oluşumun sebebinin araştırılması için deneyler tekrarlanmış ve yapıda nanotüpler yinede gözlenmiştir. Bu nedenle nano tüplerin oluşumunun üretim aşamasındaki işlemlerden birinden kaynaklandığı düşünülmüştür.

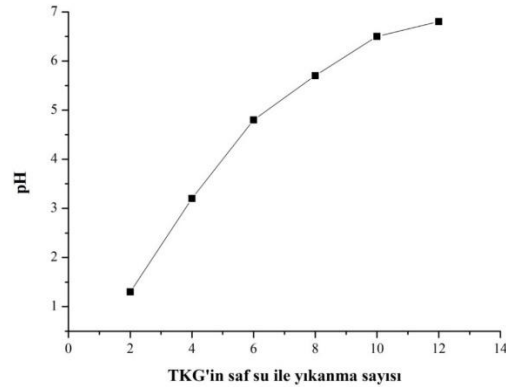
Karbon nanotüplerin üretiminde en çok kullanılan 3 yöntem vardır. Bunlar; kimyasal buhar çöktürme, ark boşaltma, lazer buharlaştırma yöntemleridir. Bu yöntemler, karbon atomlarını serbest hale getirip daha sonra yeniden dizilmesiyle karbon nanotüplerin elde edilmesi esasına dayanır. Kimyasal buhar çöktürme yöntemi karbon atomunu içeren bir hidrokarbon gazın 600-1000°C gibi bir sıcaklıkta parçalanıp serbest karbon atomlarının nanotüp şeklinde yeniden dizilmesi esasına dayanır. Ark boşaltma ve lazer buharlaştırma yöntemleri ise grafit gibi katı karbon kaynağının çok yüksek sıcaklıklara çıkarılarak karbon atomlarının serbest hale getirilmesi ve soğuma sırasında nanotüpler şeklinde dizilmesi esasına dayanırlar [2]. Bu çalışmada kullanılan sıvı eksfolasyon yönteminde grafitteki karbon atomlarını serbest hale getirecek ve daha sonra karbon nanotüp oluşumunu sağlayacak bir sıcaklık veya bir enerji girişi yoktur. Bu yüzden yapıda oluşan karbon nanotüplerin bu mekanizma ile oluşmuş olması söz konusu değildir. Bu sebepten ötürü, karbon atomlarının bir birine çok kuvvetli  $sp^2$  bağları ile bağlandığı grafit/grafen'in başka bir mekanizma ile karbon nanotüpleri oluşturdukları düşüncesi

hasıl olmuştur. Bu oluşum için ise en gerçekçi mekanizma; birkaç nanometre kalınlığına sahip grafit/grafen tabakalarının bir eksen üzerinde dönerek nanotüpleri oluşturmalarıdır. Karbon nanotüplerin oluştuğu düşünülen mekanizma Şekil 3'de verilmiştir.



**Şekil 3.** Yapıda görülen Karbon nanotüplerin varsayılan oluşum mekanizmasının şematik görüntüsü.

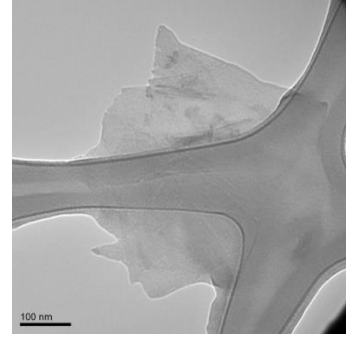
Sıvı eksfolasyon yöntemi sırasında grafen ile beraber karbon nanotüplerin üstte belirtilen mekanizma ile oluşumunu anlayabilmek için daha önce yapılmış olan bazı çalışmalar incelenmiştir. Bu çalışmalarda, tabakanın Şekil 3'de gösterildiği gibi bir ekseninde dönüp tüp şeklinde kendi üzerine kapanabilmesi için tabakanın üzerinde hidrojen ve oksijen gibi atomların bulunması gerektiği belirtilmiştir [18-20]. Yapılan işlem kademelerinde TKG elde etmek için hegzagonal grafit  $HNO_3$  ve  $H_2SO_4$  asit karışımında karıştırılmıştır. Daha sonra asitlerin yapıdan uzaklaştırılması için elde edilen tozlar iki kez saf suda yıkanmıştır. Elde edilen tozun saf su ile iki kez yıkanması asitlerin yapıdan tamamen uzaklaşması için yetersizdir. Şekil 4'de elde edilen TKG'ların saf su ile yıkanma sayısına göre pH'larındaki değişim verilmiştir.



**Şekil 4.** Asit işleminden sonra elde edilen TKG'nin saf su ile yıkanma sayısına göre pH değerindeki değişim.

Şekil 4'den de görüleceği üzere 12 yıkamanın ardından yapının pH seviyesi 6,8'e yaklaşmaktadır. İlk deneylerde yapılan iki yıkama, asitlerin uzaklaştırılmasında yetersiz kalmakta ve yapıda yoğun şekilde asit bulunmaktadır. Yoğun asit içeren TKG'ler TGG'leri elde etmek için 1000°C'ye ısıtıldıklarında HNO<sub>3</sub> ve H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> asitleri sıcaklığın etkisiyle H, O, S ve N şeklinde ayrılmaktadır [21]. Bu ayrışım sonunda bir takım kompleks yeni bileşiklerin meydana gelebileceği de rapor edilmektedir [21]. Bu ayrışım sonunda ortaya çıkan H ve O atomları grafit tabakalarının kenarlarındaki C atomlarına bağlanmaktadır. Bu bağlanma sayesinde tabakanın dönmesine engel olan enerji bariyeri yenilebilir [20]. Fakat ısı işlem sonunda H ve O atomlarının bağlandığı tabakalar TGG'lerdir. Bunlar, grafitteki gibi kalın tabakalar olup H ve O atomları bu tabakaların dönmesini sağlayamaz. Bu sebeple, karbon nanotüplerin yapı içerisinde oluşumunun bu safhada olmadığı düşünülmektedir. TGG'lerin DMF içerisinde sonike edilmesi sırasında TGG'deki tabakalar bir birlerinden ayrılarak daha ince hatta nano boyutlu grafen tabakalarına dönüşmektedir. İşlem sırasında oluşmuş olan nano boyutlu grafen tabakalarının bazılarının kenarlarında bir önceki işlemde kalan H ve O atomları mevcuttur. Bu atomlar tabakaların dönmesine ve nanotüplerin oluşmasına sebep olurlar. Sonuç olarak, DMF içerisinde karıştırma işlemi grafen tabakalarının oluşumunu sağlamaktadır. Oluşan bu tabakaların uç kısımlarında H ve O atomları bulunan tabakalar Şekil 3'de gösterilen mekanizma ile katlanıp nanotüpe dönüşmektedirler. Kenarlarına H ve O atomları bağlanmamış tabakalar ise grafen olarak yapı içerisinde kalmaktadır.

Şekil 5'de asit karışımında işleme tabi tutulduktan sonra 12 kez saf su ile yıkanmış TKG'ler kullanılarak sıvı faz eksfolasyon yöntemiyle elde edilen numunelerin TEM görüntüsü verilmiştir.



**Şekil 5.** Asit işleminden sonra elde edilmiş ürünün pH seviyesi dengeye gelinceye kadar yıkanması sonunda elde edilen grafen nano tabakalar

Gerek verilen TEM görüntüsünde gibi gerekse de elde edilen numunelerin TEM incelemelerinde yapı içerisinde karbon nanotüplere rastlanmamıştır. pH'ı dengeleninceye kadar saf su ile yıkanmış numune grubunda nanotüplere rastlanmaması, grafen üretimi sırasında nanotüp oluşumunda etkili unsurun H ve O atomları olduğunu göstermektedir.

#### 4. Genel Sonuçlar

Sıvı eksfolasyon yöntemi kullanılarak grafen üretimi amaçlanan bu çalışmada, grafenin yanında karbon nanotüplerin de oluştuğu gözlenmiştir. Daha önce yapılan benzer çalışmalarda böyle bir durum söz konusu olmamıştır. Deneylerin tekrarlanması sonucunda, deney basamaklarından biri olan TKG'in üretilmesi sırasında kullanılan asit karışımlarının yapıdan yeterince uzaklaştırılmadığı tespit edilmiştir. Yapıda bulunan bu asitlerin termal işlem sırasında parçalandığı ve yapıda H ve O atomları olarak yerleştiği, bu da tabakaların dönerek nanotüplere dönüştüğü sonucunu ortaya çıkardığı düşünülmektedir. Yapıdan asit karışımının tamamen uzaklaştırılması durumunda karbon nanotüplerin oluşmadığı görülmüştür. Grafen-Karbon nanotüp hibrit yapılar bazı uygulamalarda istenilen yapılardır. Bu yapıların tek bir işlem ile birlikte üretilmesi de önemlidir. Bu çalışmada, Grafen-Karbon nanotüp hibrit yapıların oluşabileceği ve oluşmasında etkili olan önemli unsur ortaya konulmuştur. Bu hibrit yapının oluşumu sırasında etkili olabilecek diğer parametrelerin tespiti , oluşan grafen/nanotüp oranının tespiti ve oluşan karbon nanotüplerin

tipleri ve boyutlarının tespiti için daha ileri çalışmalara ihtiyaç vardır.

## 5. Kaynaklar

1. Iijima, S. (1991). Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, **354**, 56–58.
2. Güler, Ö. (2011). Mekanotermal Yöntem İle Karbon Nanotüp Üretimi Ve Karakterizasyonu. *Doktora Tezi*, Elazığ
3. Adams, W.W., Akdim, B., Duan, X., Pachter, R. (2003). Comparative theoretical study of single-wall carbon and boron-nitride nanotubes. *Phys. Rev. B*, **67**, 245–404.
4. Ajayan, P.M., Zhou, O.Z. (2001). Carbon Nanotubes 80, *Springer*, 391–425.
5. Rakhi, R.B., Sethupathi, K., Ramaprabhu, S. (2008). Synthesis and hydrogen storage properties of carbon nanotubes. *Int. J. Hydrogen Energy*, **33**, 381–386.
6. Novoselov, K.S., Geim, A.K., Morozov, S.V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S.V. (2004). Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, **306**, 666–669.
7. Geim, A.K., Novoselov, K.S. (2007). The rise of graphene. *Nat. Mater.*, **6**, 183–191.
8. Singh, V., Joung, D., Zhai, L., Das, S., Khondaker, S.I., Seal, S. (2011). Graphene based materials: past, present and future. *Prog. Mater. Sci.*, **56**, 1178–1271.
9. Salvatierra, R.V. Domingues, S.H., Oliveira, M.M., Zarbin, J.G. (2013). Tri-layer graphene films produced by mechanochemical exfoliation of graphite. *Carbon*, **57**, 410–415.
10. Zhao, X., Zhang, Q., Chen, D., Lu, P., (2010). Enhanced Mechanical Properties of Graphene-Based Poly(vinyl alcohol) Composites. *Macromolecules*, **43**, 2357-2363.
11. Cui, X., Zhang, C., Hao, R., Hou, Y., (2011). Liquid-phase exfoliation, functionalization and applications of graphene. *Nanoscale*, **3**, 2118-2126.
12. Hernandez, Y., V. Nicolosi, V., Lotya, M., Blighe, F.M., Sun, Z.Y., De, S., McGovern, I.T., Holland, B., et.al., (2008) High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite. *Nat. Nanotechnology*, vol. 3, pp.563-568.
13. Güler Ö., Güler S.H., Selen V., Albayrak M.G., Evin E. (2016). Production of graphene layer by liquid-phase exfoliation with low sonication power and sonication time from synthesized expanded graphite. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, **24**, 123-127.
14. Dhakate, S.R., Chauhan, N., Sharma, S., Tawak, J., Singh, S., Sahare, P.D., Mathur, R.B. (2011). An approach to produce single and double layer graphene from re-exfoliation of expanded graphite. *Carbon*, **49**, 1946 – 1954.
15. Carreira, L.G., Mendes, L.C., Ribeiro, R.G., Sebastiao, P.J. (2013). Organically-Expanded Graphite/Octadecylamine: Structural, Thermal and Relaxation Evaluation. *Materials Sciences and Applications*, **4**, 281-286.
16. Dhakate, S.R., Sharma, S., Borah, M., Mathur, R.B., Dhami, T.L. (2008). Development and characterization of expanded graphite based nano composite as bipolar plate for polymer electrolyte membrane fuel cells. *Ener & Fuel*, **22**, 3329–3334.
17. Dhakate, S.R., Sharma, S., Borah, M., Mathur, R.B., Dhami, T.L., (2008). Expanded graphite based electrically conductive composites as bipolar plate for PEM fuel cell. *Inter J Hydro Energy*, **33**, 7146–7152.
18. Yu, D., Liu, F. (2007). Synthesis of carbon nanotubes by rolling up patterned graphene nanoribbons using selective atomic adsorption. *Nano Letters*, **7**, 3046-3050.
19. Lim, H., Miyata, Y., Kitaura, R., Nishimura, Y., Nishimoto, Y., Irle, S., Warner, J., Katarura, H., Shinohara, H. (2013). Growth of carbon nanotubes via twisted graphene nanoribbons. *Nature Communications*, **4**, 1-7.
20. Calvaresi, M., Quintana, M., Rudolf, P., Zerbetto, F., Prato, M. (2013). Rolling up a Graphene Sheet. *Chem. Phys. Chem.*, **14**, 3447–3453.
21. Kazakov, A.I., Rutsov, Y.I., Andienko, L.P., Manelis, G.B. (1987). Kinetics and mechanism of thermal decomposition of nitric acid in sulfuric acid solutions. *Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR*, **36**, 1999–2002.