

ỨNG DỤNG PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN BI NĂNG LƯỢNG CAO ĐỂ NÂNG CAO HIỆU QUẢ PHÂN TÁN VẬT LIỆU GRAPHEN ĐA LỚP TRONG CHẤT LỎNG

Trần Văn Hậu^{1,3}, Phạm Văn Trinh¹, Nguyễn Phương Hoài Nam³, Cao Thị Thanh¹, Vũ Đình Lâm²,
Phan Ngọc Minh^{2,4}, Bùi Hùng Thắng^{1,2*}

¹ Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, 18c Hoàng Quốc Việt,
Nghĩa Đô, Cầu Giấy, Hà Nội

² Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, 18c Hoàng Quốc Việt,
Nghĩa Đô, Cầu Giấy, Hà Nội

³ Trường Đại học Công nghệ, Đại học Quốc gia Hà Nội, 144 Xuân Thủy, Dịch Vọng Hậu, Cầu Giấy, Hà Nội

⁴ Trung tâm Phát triển Công nghệ cao, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, 18c Hoàng Quốc Việt,
Nghĩa Đô, Cầu Giấy, Hà Nội

* Tác giả liên hệ Bùi Hùng Thắng <thangbh@ims.vast.vn>

(Ngày nhận bài: 11-6-2019; Ngày chấp nhận đăng: 16-8-2019)

Tóm tắt. Độ ổn định phân tán vật liệu graphen trong chất lỏng đóng vai trò rất quan trọng để nâng cao hiệu quả ứng dụng trong nhiều lĩnh vực, như trong chất lỏng nano, vật liệu tổ hợp, lĩnh vực y sinh, v.v. Do kích thước của vật liệu graphen ảnh hưởng lớn đến sự phân tán và độ ổn định của graphene, nên chúng tôi hướng đến cách tiếp cận rất mới là sử dụng phương pháp nghiền bi năng lượng cao nhằm giảm kích thước và tăng diện tích bề mặt riêng cho vật liệu graphen đa lớp (GNPs). Các phép đo bề mặt (FE-SEM), quang phổ Raman, phổ hấp thụ hồng ngoại FTIR, phép đo diện tích bề mặt riêng (BET) được sử dụng để đánh giá các đặc tính vật liệu, khả năng phân tán và độ ổn định phân tán trong chất lỏng của vật liệu GNPs sau khi nghiền. Kết quả cho thấy nghiền bi năng lượng cao là phương pháp rất hiệu quả để nâng cao khả năng phân tán và độ ổn định của vật liệu GNPs trong chất lỏng. Vật liệu GNPs được nghiền trong 5 giờ có kích thước bề mặt 218 nm; diện tích bề mặt là 196,63 m²/g, tăng 555% so với vật liệu graphen ban đầu; độ ổn định phân tán tốt nhất với thế zeta đo được là 29,2 mV.

Từ khóa: nghiền bi năng lượng cao, graphen, biến tính, phân tán, chất lỏng

Application of high-energy ball milling to improve the dispersion of multi-layer graphene in liquids

Tran Van Hau^{1,3}, Pham Van Trinh¹, Nguyen Phuong Hoai Nam³, Cao Thi Thanh¹, Vu Dinh Lam²,
Phan Ngoc Minh^{2,4}, Bui Hung Thang^{1,2*}

¹ Institute of Materials Sciences, Vietnam Academy of Science and Technology, 18c Hoang Quoc Viet St., Nghia Do,
Cau Giay, Hanoi, Vietnam

² Graduate University of Science and Technology, 18c Hoang Quoc Viet St., Nghia Do, Cau Giay, Hanoi, Vietnam

³ University of Technology, Vietnam National University, Hanoi, 144 Xuan Thuy St., Dich Vong Hau, Cau Giay,
Hanoi, Vietnam

⁴ Center for High Technology Development, Vietnam Academy of Science and Technology, 18c Hoang Quoc Viet St.,
Nghia Do, Cau Giay, Hanoi, Vietnam

* Correspondence to Bui Hung Thang <thangbh@ims.vast.vn>
(Received: 11 June 2019; Accepted: 16 August 2019)

Abstract. The dispersion stability of graphene in liquids plays a very important role in improving application efficiency in many fields, such as in nanofluid, composite materials, and biomedical fields. Because of the size of graphene materials greatly affects the dispersion and stability of graphene, we take a new approach of using the high-energy ball grinding methods for reducing the size and increasing the surface area of multi-layer graphene materials (GNPs). Surface measurements (FE-SEM), Raman spectroscopy, FTIR infrared absorption spectra, BET (surface area) measurements were used to evaluate the material properties, dispersion, and stability of GNPs in liquids. The results show that high-energy ball milling is a very effective method to improve the dispersion and stability of GNPs in liquids. Graphene materials milled during 5 hours has the size of GNPs of 218 nm, the surface area of 196.63 m²/g – an increase of 555% compared with original graphene; GNPs have the best dispersion stability at a Zeta potential of 29.2 mV.

Keywords: high-energy ball grinding, graphene, functionalization, dispersion, liquids

1 Mở đầu

Graphen, do Geim và cộng sự khám phá vào năm 2004, là một dạng thù hình mới của cacbon ngoài các dạng đã biết trước đó như cacbon vô định hình, graphit, kim cương, fullerent và ống nano cacbon [1]. Trong cấu trúc vật liệu graphen, mỗi nguyên tử cacbon tham gia liên kết cộng hoá trị với ba nguyên tử cacbon khác hình thành nên mạng phẳng hai chiều với các ô hình lục giác [2] do đó mỗi nguyên tử cacbon trong mạng còn thừa một electron. Các electron này chuyển động tự do trong mặt phẳng graphen. Với cấu trúc như thế, graphen có những tính chất vật lý đặc biệt dị thường. Graphen là vật liệu bền nhất từng có [3] với suất Young 1 TPa, sức bền nội tại 130 GPa, vô cùng nhẹ với diện tích bề mặt lớn 2630 m²/g và tương đối trơ về mặt hóa học [4, 5]. Vật liệu graphen có độ dẫn nhiệt 3000 W/mK, độ dẫn điện 2000 S/cm, độ truyền qua 97,7%, độ linh động của hạt mang điện cao 200.000 cm²/Vs [6-8]. Với những tính chất đó, vật liệu graphen có nhiều tiềm năng ứng dụng trong chế tạo thiết bị, linh kiện điện tử như điện cực dẫn điện trong suốt, thiết bị lưu trữ năng

lượng, transistor hiệu ứng trường, xúc tác quang và cảm biến. Ngoài ra, graphen còn được ứng dụng rộng rãi trong công nghệ composite cũng như ứng dụng trong chất lỏng nano [9-13]. Trong thực nghiệm nghiên cứu ứng dụng vật liệu graphen thì độ ổn định và khả năng phân tán đồng đều vật liệu này trong chất lỏng đóng vai trò hết sức quan trọng. Đó là yếu tố chính ảnh hưởng trực tiếp đến chất lượng của các linh kiện và thiết bị điện tử cũng như chất lượng của chất lỏng nano hoặc khả năng gia cường trong lĩnh vực composite [14, 15]. Tuy nhiên, do tính chất trơ về mặt hóa học nên khả năng phân tán vật liệu graphen vào chất lỏng còn một số hạn chế. Bên cạnh đó, vật liệu graphen thường sử dụng trong nghiên cứu ứng dụng là vật liệu graphen đa lớp được tổng hợp với số lượng lớn, vì vậy khả năng phân tán vật liệu này trong chất lỏng rất kém do kích thước và độ dày của vật liệu graphen lớn. Để giải quyết vấn đề này, chúng tôi hướng đến cách tiếp cận rất mới là sử dụng phương pháp nghiền bi năng lượng cao để giảm kích thước, độ dày và nâng cao diện tích bề mặt riêng của vật liệu graphen đa lớp nhằm nâng cao hiệu quả phân tán trong chất lỏng. Trong bài báo



Hình 1. Hệ nghiền 8000D Mill/mixer và hệ cối 8004 tungsten carbide

này, chúng tôi trình bày chi tiết những kết quả đạt được trong việc sử dụng phương pháp nghiền bi năng lượng cao trên hệ 8000D Mill/mixer và cối 8004 tungsten carbide để nâng cao hiệu quả phân tán vật liệu graphene đa lớp (GNPs) trong nền chất lỏng.

2 Thực nghiệm

Vật liệu GNPs tổng hợp bằng phương pháp bóc tách plasma được mua từ ACS Materials với độ tinh khiết >99%, chiều dày ~10 nm, đường kính 2–5 μm , khối lượng riêng 2,3 g/cm^3 và diện tích bề mặt riêng 30 m^2/g . Các hóa chất HNO_3 và H_2SO_4 được mua từ hãng Merck & Co., Inc.

2.1 Thay đổi kích thước GNPs với hệ nghiền bi năng lượng cao

Kích thước vật liệu GNPs được thay đổi bằng phương pháp nghiền bi năng lượng cao với

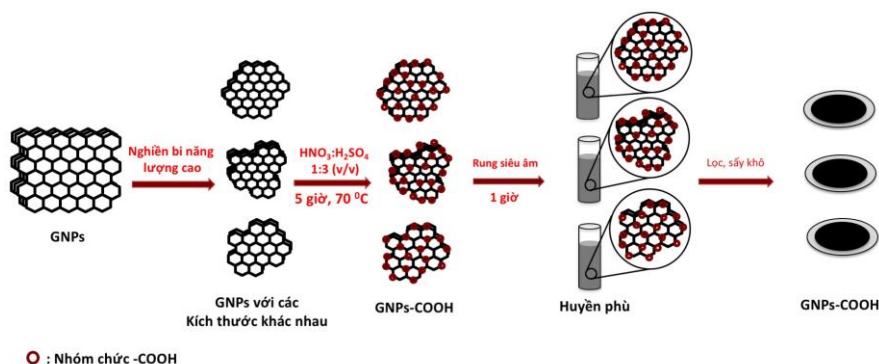
hai kẹp đối xứng. Hệ cối 8004 tungsten carbide (Hình 1) với chiều cao 5,72 cm, đường kính 6,35 cm, dung tích nghiền 3–10 cm^3 , cùng với 2 bi nghiền tungsten carbide với đường kính 7 mm được sử dụng để nghiền khô 2 g GNPs với tốc độ 8000 vòng/phút trong thời gian lần lượt là 1 giờ, 3 giờ và 5 giờ.

2.2 Biến tính vật liệu GNPs với nhóm chức carboxyl

Vật liệu GNPs sau khi nghiền được chức năng hóa nhóm chức carboxyl ($-\text{COOH}$) bằng tác nhân oxy hóa mạnh (Hình 2) qua các bước như sau: Đầu tiên GNPs được xử lý bằng hỗn hợp HNO_3 và H_2SO_4 với tỉ lệ 1/3 theo thể tích ở 70 $^\circ\text{C}$ trong 5 giờ để tạo các nhóm chức $-\text{COOH}$ trên bề mặt vật liệu GNPs. Bước tiếp theo là lọc và rửa dung dịch thu được bằng nước cất nhiều lần để loại bỏ hoàn toàn lượng axit còn lại sau phản ứng. Cuối cùng là lọc và sấy khô vật liệu GNPs đã gắn nhóm chức $-\text{COOH}$ (GNPs-COOH) ở nhiệt độ phòng.

2.3 Đặc trưng kỹ thuật

Chúng tôi sử dụng kính hiển vi điện tử quét FESEM (Hitachi S4800, Japan) để nghiên cứu hình thái học bề mặt vật liệu GNPs. Thiết bị Raman Spectroscopy (LabRAM HR 800, HORIBA Jobin Yvon – France) với nguồn laser 532 được sử dụng để nghiên cứu cấu trúc của vật liệu GNPs. Bên cạnh đó, chúng tôi thực hiện các phép đo phổ phân bố kích thước và thế Zeta-size trên hệ Malvern ZS Nano S Analyzer, phổ hấp thụ hồng ngoại FTIR



Hình 2. Minh họa quá trình biến tính vật liệu GNPs với nhóm chức $-\text{COOH}$

trên hệ SHIMADZU IR Prestige21 Spectrometer, và phương pháp đẳng nhiệt hấp phụ và giải hấp ni tơ trên thiết bị Micromeritics TriStar 3.000 để xác định diện tích bề mặt riêng.

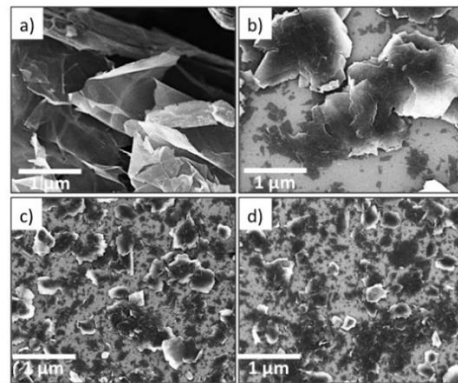
3 Kết quả và thảo luận

3.1 Hình thái học bề mặt và cấu trúc nano của vật liệu GNPs

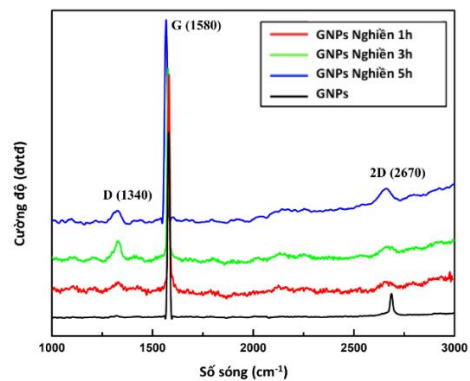
Đặc trưng hình thái học bề mặt của vật liệu GNPs được nghiên cứu bằng kính hiển vi điện tử quét phát xạ trường (FESEM). Kết quả cho thấy vật liệu graphen ban đầu có kích thước từ 3 đến 5 μm , bề mặt GNPs phẳng, có nhiều nếp gấp và tạo thành cụm lớn (Hình 3a). Kích thước và bề mặt vật liệu GNPs thay đổi đáng kể sau khi nghiền với hệ nghiền bi năng lượng cao 8000D Mill/mixer. Dưới tác dụng của những va chạm mang năng lượng cao của hệ bi trong quá trình nghiền, vật liệu GNPs bị vỡ ra thành từng mảnh nhỏ với kích thước từ vài chục đến vài trăm nanomet. Hình 3b, 3c, 3d cho thấy sự thay đổi của kích thước của vật liệu graphen theo các thời gian nghiền khác nhau; thời gian nghiền càng lâu kích thước vật liệu càng nhỏ. Có thể thấy bề mặt vật liệu GNPs sau khi nghiền 1 giờ xuất hiện nhiều vết nứt (Hình 3b). Điều này chứng tỏ tác động cơ học trong quá trình nghiền bi đã tạo ra các vết nứt trên bề mặt GNPs. Tuy nhiên, khoảng thời gian 1 giờ chưa đủ để các vết nứt trên graphen bị đứt gãy hoàn toàn. Với khoảng thời gian nghiền lớn hơn thì kích thước của vật liệu GNPs tiếp tục giảm xuống (Hình 3c, 3d) và đạt tới giá trị ổn định ở dải 100–800 nm sau 5 giờ nghiền.

Để đánh giá sự sai hỏng trong cấu trúc do quá trình nghiền bi gây ra, chúng tôi thực hiện phép phân tích quang phổ Raman đối với vật liệu GNPs. Trên phổ Raman xuất hiện các đỉnh đặc trưng của vật liệu graphen như đỉnh G tại số sóng 1580 cm^{-1} đặc trưng cho cấu trúc graphit; đỉnh 2D ở số sóng 2679 cm^{-1} đặc trưng cho cấu trúc lai hóa sp^2 của GNPs; đỉnh D tại số sóng 1340 cm^{-1} thể hiện sự sai hỏng trong cấu trúc mạng của vật liệu GNPs

và sự có mặt của thành phần tạp chất hoặc của thành phần cacbon vô định hình [16-18]. Phổ Raman ở Hình 4 cho thấy sự thay đổi trong cấu trúc của vật liệu GNPs theo thời gian nghiền. Trên phổ của vật liệu GNPs ban đầu không xuất hiện đỉnh D và độ bán rộng phổ của đỉnh 2D hẹp, chứng tỏ GNPs ban đầu không bị biến đổi về cấu trúc. Tuy nhiên, với vật liệu GNPs sau khi nghiền, trên phổ Raman xuất hiện đỉnh D với cường độ đỉnh tăng dần theo thời gian nghiền. Điều này cho thấy trong cấu trúc của GNPs xuất hiện những biến đổi và những biến đổi này tăng dần theo thời gian nghiền. Những biến đổi về cấu trúc này thực chất là sự sai hỏng mạng do tác động cơ học gây ra. Đây thực ra là một điểm thuận lợi vì trong quá trình biến tinh, các nhóm chức có thể dễ dàng phản ứng và liên kết với những vị trí sai hỏng này để tạo thành vật liệu GNPs biến tính [19, 20].



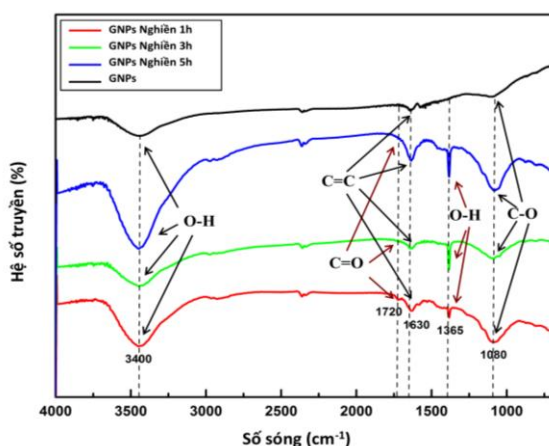
Hình 3. Hình ảnh bề mặt vật liệu GNPs với các thời gian nghiền khác nhau: a) 0 giờ, b) 1 giờ, c) 3 giờ, d) 5 giờ



Hình 4. Quang phổ Raman của vật liệu graphen đa lớp

3.2 Đặc trưng của GNPs biến tính nhóm chức carboxyl

Để tăng hiệu quả phân tán vật liệu GNPs vào chất lỏng, GNPs sau khi nghiền với các thời gian khác nhau được gắn thêm nhóm chức -COOH . Dưới tác dụng của môi trường oxy hóa mạnh, các nhóm chức -COOH tạo các liên kết cộng hóa trị với các nguyên tử carbon trên bề mặt và tại biên vật liệu GNPs. Phép đo phổ hấp thụ hồng ngoại (FTIR) được thực hiện để xác định sự có mặt của nhóm chức -COOH (Hình 5) trên bề mặt của vật liệu GNPs với các thời gian nghiền khác nhau. Đối với vật liệu GNPs đã được chức năng hóa, trên phổ hồng ngoại xuất hiện rất rõ các đỉnh hấp thụ, trong đó đỉnh 3400 cm^{-1} thể hiện sự dao động của nhóm -OH ; đỉnh 1720 cm^{-1} đặc trưng cho dao động của liên kết C=O của nhóm carboxyl; đỉnh hấp thụ tại 1630 cm^{-1} đặc trưng cho liên kết C=C ; đỉnh tại 1365 cm^{-1} tương ứng với liên kết -OH của nhóm carboxyl, và đỉnh tại 1080 cm^{-1} cho thấy sự xuất hiện liên kết C-O [21–23]. Đối với GNPs không nghiền thì các đỉnh hấp thụ tại các bước sóng kể trên rất thấp. Điều đó cho thấy hiệu quả biến tính sẽ kém hơn khi GNPs không trải qua quá trình nghiền bi năng lượng cao. Điều này cũng cho thấy sự phù hợp khi so sánh với kết quả đo Raman ở trên, trong đó trên bề mặt vật liệu GNPs sau quá trình nghiền năng lượng cao xuất hiện nhiều hơn

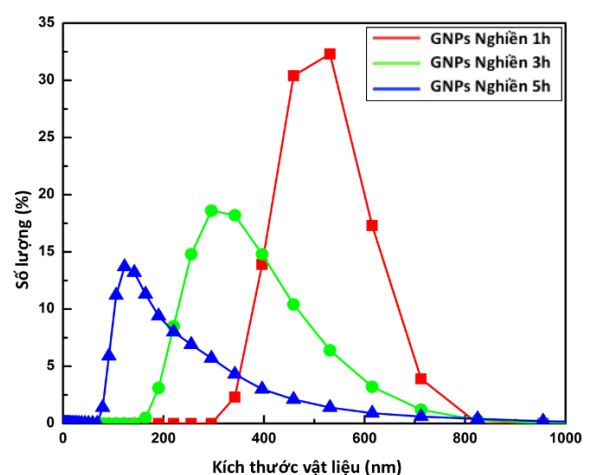


Hình 5. Phổ hấp thụ hồng ngoại FTIR của GNPs-COOH

những vị trí sai hỏng mà từ đó các nhóm chức có thể dễ dàng liên kết để tạo thành vật liệu GNPs biến tính.

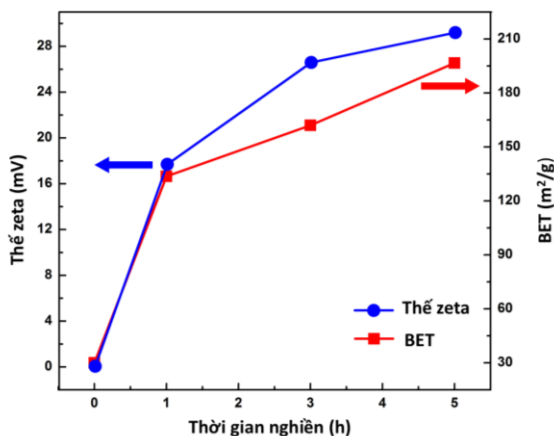
3.3 Đánh giá sự phân tán và độ ổn định của vật liệu GNPs-COOH trong chất lỏng

Vật liệu GNPs-COOH với các thời gian nghiền khác nhau được phân tán vào môi trường nước. Để khảo sát sự phân tán và độ ổn định của vật liệu GNPs-COOH, chúng tôi tiến hành xác định kích thước hạt và thế zeta. Kết quả phép đo kích thước hạt (Hình 6) cho thấy phổ phân bố kích thước vật liệu GNPs sau khi nghiền 1 giờ nằm trong khoảng $350\text{--}800\text{ nm}$, trong đó vật liệu GNPs phân bố nhiều nhất ở kích thước 500 nm chiếm hơn 30% số lượng GNPs. Khi tăng thời gian nghiền vật liệu GNPs lên 3 giờ và 5 giờ, đỉnh phổ phân bố kích thước vật liệu GNPs dịch chuyển về phía kích thước bé hơn và bán rộng phổ thu hẹp dần. Đồ thị phân bố kích thước vật liệu cho thấy phần lớn kích thước GNPs rơi vào khoảng 352 nm sau khi tăng thời gian nghiền lên 3 giờ. Khi thời gian nghiền tăng đến 5 giờ thì số hạt GNPs với kích thước trên 500 nm giảm dần, chỉ chiếm dưới 2,5% số lượng GNPs, vật liệu GNPs có kích thước khoảng 218 nm có số lượng lớn nhất chiếm đến gần 15% số lượng GNPs. Kết quả này hoàn toàn phù hợp với kích thước vật liệu GNPs đã khảo sát bằng FESEM ở mục 3.1.



Hình 6. Biểu đồ phân bố kích thước hạt của vật liệu GNPs

Độ ổn định phân tán của vật liệu GNPs được đánh giá thông qua phép đo thế zeta. Phép đo dựa trên giá trị độ lớn của thế zeta để xác định độ ổn định của vật liệu GNPs trong dung dịch. Giá trị độ lớn thế zeta nằm trong khoảng từ 0 đến 15 mV, huyền phù ở trạng thái không ổn định. Giá trị từ 15 đến 30 mV, huyền phù ở trạng thái khá ổn định, nhưng vật liệu được phân tán bị lắng xuống một phần nhỏ. Với giá trị từ 30 đến 45 mV, huyền phù đạt đến trạng thái phân tán ổn định. Huyền phù ở trạng thái phân tán tốt khi thế zeta nằm trong khoảng 45–60 mV. Khi giá trị thế zeta trên 60 mV, huyền phù được phân tán rất tốt, có độ ổn định rất cao [24, 25]. Trong nghiên cứu này, giá trị thế zeta của các huyền phù chứa vật liệu GNPs với thời gian nghiền khác nhau phân tán vào môi trường nước được thể hiện ở Hình 7. Đồ thị cho thấy giá trị thế zeta tăng dần theo thời gian nghiền từ 0,1 mV đối với vật liệu GNPs ban đầu đến 29,2 mV cho mẫu GNPs nghiền 5 giờ. Giá trị thế zeta của các huyền phù tăng lên theo thời gian nghiền của vật liệu GNPs được giải thích do vật liệu GNPs ban đầu có kích thước lớn, liên kết hydro giữa các nhóm chức $-\text{COOH}$ và dung môi phân cực không đủ mạnh để phân tán vật liệu GNPs vào môi trường chất lỏng. Việc giảm kích thước vật liệu GNPs xuống dẫn đến diện tích bề mặt vật liệu GNPs tăng lên. Hình 7 chỉ ra rằng, diện tích bề mặt



Hình 7. Thế zeta và diện tích bề mặt riêng của vật liệu GNPs theo thời gian nghiền

của GNPs tăng lên đến 555% theo thời gian nghiền từ 30 m²/g đối với GNPs ban đầu đến 196,63 m²/g sau 5 giờ nghiền; bên cạnh đó, đồ thị cho thấy thế zeta của huyền phù tăng theo sự gia tăng của diện tích bề mặt riêng. Đây là kết quả của sự gia tăng điện tích bề mặt đồng nghĩa với số lượng nhóm chức $-\text{COOH}$ liên kết trên bề mặt vật liệu GNPs nhiều hơn dẫn đến số lượng liên kết hydro giữa vật liệu GNPs và dung môi phân cực tăng lên, qua đó nâng cao khả năng phân tán của GNPs trong nền chất lỏng.

Những kết quả trên đã cho thấy, bằng phương pháp nghiền bi năng lượng cao, kích thước của vật liệu GNPs giảm xuống, diện tích bề mặt của vật liệu tăng lên, đồng thời hiệu quả biến tính vật liệu GNPs được cải thiện. Phương pháp này giúp nâng cao đáng kể hiệu quả phân tán của vật liệu GNPs trong nền chất lỏng và mở ra khả năng ứng dụng tốt hơn của vật liệu GNPs trong nhiều lĩnh vực.

4 Kết luận

Chúng tôi đã thành công trong việc sử dụng phương pháp nghiền bi năng lượng cao để nâng cao hiệu quả phân tán của vật liệu GNPs trong chất lỏng. Đây là cách tiếp cận rất mới, giúp giảm kích thước của vật liệu GNPs, tăng diện tích bề mặt và cải thiện hiệu quả biến tính vật liệu GNPs, qua đó nâng cao hiệu quả phân tán của vật liệu GNPs. Cụ thể vật liệu GNPs sau thời gian nghiền 5 giờ có kích thước trung bình giảm xuống còn 218 nm, diện tích bề mặt là 196,63 m²/g tăng 555% so với vật liệu graphen ban đầu, hiệu quả biến tính với nhóm chức $-\text{COOH}$ được cải thiện, sau khi biến tính vật liệu GNPs cho độ ổn định phân tán tốt nhất với thế zeta đo được là 29,2 mV. Cách tiếp cận mới này giúp nâng cao hiệu quả và khả năng ứng dụng của vật liệu GNPs trong nhiều lĩnh vực như trong chất lỏng nano, vật liệu tổ hợp, lĩnh vực y sinh, v.v. và các ứng dụng khác cần đến sự phân tán tốt của vật liệu GNPs trong nền chất lỏng.

Lời cảm ơn

Tập thể tác giả xin cảm ơn sự hỗ trợ tài chính từ tiểu dự án FIRST mã số 37/FIRST/1a/IMS và đề tài VAST mã số VAST01.08/18-19.

Tài liệu tham khảo

1. Novoselov KS, Geim AK, Morozov SV, Jiang D, Katsnelson MI, Grigorieva IV, Dubonos SV, Firsov AA. Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene. *Nature*. 2005;438(7065):197-200.
2. Castro Neto AH, Guinea F, Peres NMR, Novoselov KS, Geim AK. The electronic properties of graphene. *Reviews of Modern Physics*. 2009;81(1):109-162.
3. Lee C, Wei X, Kysar JW, Hone J. Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene. *Science*. 2008;321(5887):385-388.
4. Ovid'Ko IA. Mechanical properties of graphene. *Rev. Adv. Mater. Sci*. 2013;34:1-11.
5. Dai JF, Wang GJ, Ma L, Wu CK. Surface properties of graphene: Relationship to graphene-polymer composites. *Reviews on Advanced Materials Science*. 2015;40 60-71.
6. Kavitha MK, Jaiswal M. Graphene: A review of optical properties and photonic applications. *Asian Journal of Physics*. 2016;7:809-831
7. Vashist SK, Venkatesh AG. Advances in Graphene-Based Sensors and Devices. *Journal of Nanomedicine & Nanotechnology*. 2013;04(01).
8. Pop E, Varshney V, Roy AK. Thermal properties of graphene: Fundamentals and applications. *MRS Bulletin*. 2012;37(12):1273-1281.
9. Van Trinh P, Anh NN, Hong NT, Hong PN, Minh PN, Thang BH. Experimental study on the thermal conductivity of ethylene glycol-based nanofluid containing Gr-CNT hybrid material. *Journal of Molecular Liquids*. 2018;269:344-353.
10. Xu Z, Gao C. Graphene fiber: a new trend in carbon fibers. *Materials Today*. 2015;18(9):480-492.
11. An Z, Compton OC, Putz KW, Brinson LC, Nguyen ST. Bio-Inspired Borate Cross-Linking in Ultra-Stiff Graphene Oxide Thin Films. *Advanced Materials*. 2011;23(33):3842-3846
12. Da S, Wang J, Geng H, Jia S, Xu C, Li L, Shi P, Li G. High adhesion transparent conducting films using graphene oxide hybrid carbon nanotubes. *Applied Surface Science*. 2017;392:1117-1125.
13. Saboori A, Dadkhah M, Fino P, Pavese M. An Overview of Metal Matrix Nanocomposites Reinforced with Graphene Nanoplatelets; Mechanical, Electrical and Thermophysical Properties. *Metals*. 2018;8(6):423.
14. Sajibul AB, Nizam U, Ferdaushi AB, Maksudul I, Sayed SH. A Review of Functionalized Graphene properties and its application. *International Journal of Innovation and Scientific Research*. 2015; 17(2):303-315.
15. Kuila T, Bose S, Hong CE, Uddin ME, Khanra P, Kim NH, Lee JH. Preparation of functionalized graphene/linear low density polyethylene composites by a solution mixing method. *Carbon*. 2011;49(3):1033-1037.
16. Reina A, Jia X, Ho J, Nezich D, Son H, Bulovic V, Dresselhaus MS, Kong J. Large Area, Few-Layer Graphene Films on Arbitrary Substrates by Chemical Vapor Deposition. *Nano Letters*. 2009;9(1):30-35.
17. Nguyen VT, Le HD, Nguyen VC, Tam Ngo TT, Le DQ, Nguyen XN, Phan NM. Synthesis of multi-layer graphene films on copper tape by atmospheric pressure chemical vapor deposition method. *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*. 2013;4(3):035012.
18. Dong X, Wang P, Fang W, Su C, Chen Y, Li L, Huang W, Chen P. Growth of large-sized graphene thin-films by liquid precursor-based chemical vapor deposition under atmospheric pressure. *Carbon*. 2011;49(11):3672-3678.
19. Frank O, Mohr M, Maultzsch J, Thomsen C, Riaz I, Jalil R, Novoselov KS, Tsoukleri G, Parthenios J, Papagelis K, Kavan L, Galiotis C. Raman 2D-Band Splitting in Graphene: Theory and Experiment. *ACS Nano*. 2011;5(3):2231-2239.
20. Si C, Sun Z, Liu F. Strain engineering of graphene: a review. *Nanoscale*. 2016;8(6):3207-3217.
21. Zhang J, Zou H, Qing Q, Yang Y, Li Q, Liu Z, Guo X, Du Z. Effect of Chemical Oxidation on the Structure of Single-Walled Carbon Nanotubes. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2003;107(16):3712-3718.
22. Jang J, Bae J, Yoon S. A study on the effect of surface treatment of carbon nanotubes for liquid crystalline epoxide-carbon nanotube composites. *Journal of Materials Chemistry*. 2003;13(4):676-681.

23. Thang BH, Van Trinh P, Quang LD, Huong NT, Khoi PH, Minh PN. Heat dissipation for the Intel Core i5 processor using multiwalled carbon-nanotube-based ethylene glycol. *Journal of the Korean Physical Society*. 2014;65(3):312-316.
24. Ghadimi A, Saidur R, Metselaar H. A review of nanofluid stability properties and characterization in stationary conditions. *International Journal of Heat and Mass Transfer*. 2011;54(17-18):4051-4068.
25. Ivall J, Langlois-Rahme G, Coulombe S, Servio P. Quantitative stability analyses of multiwall carbon nanotube nanofluids following water/ice phase change cycling. *Nanotechnology*. 2016;28(5):055702.