



مروری بر ساختار و ویژگی‌های نانوکامپوزیت‌های پلیمر/گرافن

معصومه رجیبی^۱، داود زارعی^۲، غلامرضا راشد^{۳*}

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه مهندسی بازرسی فنی، دانشکده مهندسی نفت شهیدتندگویان، دانشگاه صنعت نفت، آبادان، ایران، صندوق پستی: ۶۱۹

۲- استادیار، گروه مهندسی پلیمر دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه آزاد واحد تهران جنوب، تهران، ایران، صندوق پستی: ۴۴۳۵-۱۱۳۶۵

۳- استادیار، دانشکده مهندسی نفت شهیدتندگویان، دانشگاه صنعت نفت، آبادان، ایران، صندوق پستی: ۶۱۹

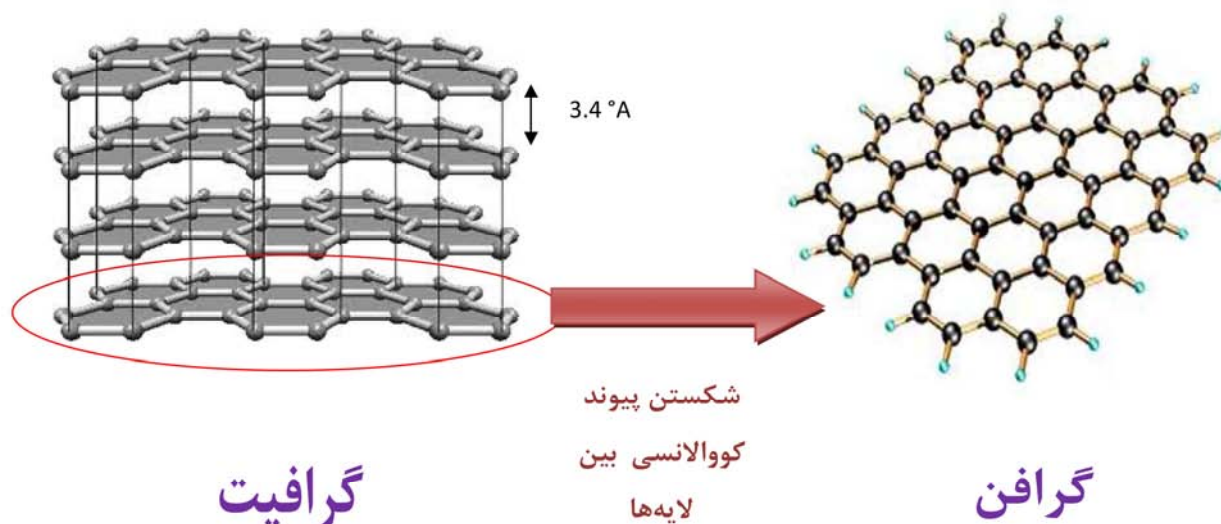
تاریخ دریافت: ۹۱/۸/۱۶ تاریخ بازبینی: ۹۱/۱۰/۱۰ تاریخ پذیرش: ۹۱/۱۰/۱۰

چکیده

گرافن به عنوان یک ماده‌ی دوبعدی با نانوساختاری متشکل از تک‌لایه‌های اتم کربن و خواص ذاتی چشم‌گیر و فوق‌العاده‌ی مکانیکی، الکتریکی، حرارتی و سدکنندگی، از قابلیت‌های فراوانی برای کاربرد در زمینه‌های مختلف خصوصاً نانوکامپوزیت‌های پلیمری برخوردار است. با وجود عمر بسیار کوتاه، امروزه گرافن به عنوان پیشتاز عرصه‌ی نانو مطرح شده و با کشف خواص گوناگون آن تحول شگرفی در علم نانو در حال وقوع است. گرافن به دلیل برخورداری از گروه‌های عاملی مختلف به راحتی با انواع پلیمرها ترکیب و به دلیل حجم تولیدی بالا و ماده‌ی اولیه‌ی ارزان، به عنوان جایگزینی مناسب برای بسیاری از پرکننده‌های آلی و معدنی دیگر محسوب می‌شود. در این مطالعه‌ی مروری، به معرفی گرافن و روش‌های تولید آن، چگونگی ساخت نانوکامپوزیت‌های پلیمر/گرافن و مقایسه‌ی کوتاه با برخی پرکننده‌های دیگر پرداخته می‌شود.

واژه‌های کلیدی

گرافن، نانوکامپوزیت‌های پلیمر، خواص مکانیکی، رسانایی الکتریکی، سدکنندگی، بازدارنده خوردگی.



۱- مقدمه

توزیع پذیری پرکننده‌ها در بستر پلیمری می‌شود. گرافن طبیعی^{۱۰} به دلیل برخورداری از نیروهای واندروالسی در سطح لایه‌ها و همچنین کم بودن انرژی سطحی و توانایی ترشوندگی آن‌ها به راحتی در زمینه پلیمری پخش نمی‌شوند. لذا به منظور رفع این مشکل باید از گرافن به صورت اکسید شده و یا عامل‌دار شده^{۱۱} استفاده نمود. طبق مطالعات انجام شده نانوکامپوزیت‌های پلیمر - گرافن که به این طریق تولید می‌شوند دارای خواص و عملکردی بسیار مطلوب‌تر و بهتر در مقایسه با موارد مشابه از نانوکامپوزیت‌های پلیمری حاوی دیگر پرکننده‌های نانو نظیر خاک رس^{۱۲} و نانولوله‌های کربنی می‌باشند [۳۴، ۶]. در حقیقت امروزه با کشف خواص مختلف از گرافن به جرات می‌توان گفت که ظرفیت تحول عظیمی در صنایع مختلف به وجود آمده است که از جمله این کاربردها می‌توان ساخت فیلم‌های شفاف برای سلول‌های خورشیدی [۳۵]، سلول‌های سوختی [۳۶]، کامپوزیت‌های با مقاومت بالا [۱۱]، ساخت ابرخازن‌ها [۳۷-۳۸]، حسگرهای شیمیایی [۳۹-۴۱]، وسایل ذخیره‌سازی انرژی [۴۲]، ترانزیستورها [۴۳]، حسگرهای زیستی [۴۴]، بسته‌بندی مواد غذایی و دارویی [۱۰]، پوشش‌های رسانا جهت تخلیه بار الکتریکی در صنایع هوا و فضا [۴۶]، پوشش‌های ضد خوردگی [۳۳] و در موارد محدود به عنوان ترکیبات خودترمیم‌شونده^{۱۳} [۴۷، ۴۸] اشاره نمود. این مطالعه به معرفی گرافن، روش‌های تولید آن، ساخت نانوکامپوزیت‌های پایه گرافنی و برخی خصوصیات آن‌ها می‌پردازد.

۲- گرافن

۲-۱- تاریخچه گرافن

گرافیت به عنوان ماده اولیه تولید گرافن از تاریخچه‌های طولانی در بسیاری از زمینه‌های علوم مهندسی، شیمی و فیزیک برخوردار است که به دلیل ساختار لایه‌ای خود، دارای خواص مکانیکی و الکتریکی منفردی می‌باشد. در سال ۱۹۴۰ پیشنهاد شد که با جدایش لایه‌های گرافیت، خواص الکتریکی آن تا ۱۰۰ برابر افزایش خواهد یافت. تا حدود ۶۰ سال بعد این پیشنهاد به طور قطع ثابت نشد ولی نشان داده شد برخی خواص بهبود ویژه‌ای می‌یابند، نظیر افزایش مدول یانگ^{۱۴} (۱ TPa - ۰/۵)، ضریب ارتجاعی^{۱۵} (5 Nm^{-1}) و توانایی انتقال الکترون^{۱۶} بالا (بیش از $10^{15} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) در چگالی الکترونی^{۱۱} ($10^{11} \times$). بیان تاریخچه گرافن بدون در نظر گرفتن گرافیت اکسید، گرافن اکسید و ترکیبات جای‌دهی‌شده گرافیتی^{۱۷} ناقص خواهد بود. اولین گزارشات درمورد گرافن اکسید و ترکیبات جای‌دهی‌شده گرافیتی به سال ۱۸۴۰ باز می‌گردد. شفاتل^{۱۸} دانشمند

چندین دهه است که پلیمرها با خواصی نظیر مقاومت شیمیایی، انعطاف‌پذیری^۱ و سدکنندگی^۲ نسبتاً مناسب خود، برای کاربردهای گوناگون در صنایع مختلف به کار گرفته شده‌اند. در سال ۱۹۸۰ میلادی گروه تحقیقاتی توپوتا موتور کشف کردند که با افزودن فاز ثانویه‌ای در ابعاد نانو به زمینه پلیمری، می‌توان خواص آن‌ها را به طور چشم‌گیری بهبود بخشید. بنا بر تعریف، نانوکامپوزیت‌ها ترکیبی از دو یا تعداد بیشتری از فازها با ساختارها و درصدهای مختلفی هستند که حداقل یک جزء آن دارای ابعادی کمتر از ۱۰۰ نانومتر می‌باشد. ذرات پرکننده^۳ نانو می‌توانند به شکل‌های نانوذره، نانولوله و یا ورقه‌های نانوابعاد باشند. مطالعات زیادی در مورد استفاده از نانوکامپوزیت‌های پلیمری بر پایه کربن بلک، نانولوله‌های کربنی و لایه‌های سیلیکاتی به منظور بهبود بخشیدن خواص مکانیکی، الکتریکی، سدکنندگی و حرارتی پلیمرها انجام شده است [۴-۱]. با کشف گرافن^۴ در سال ۲۰۰۴ به وسیله گیم^۵ و همکارانش دریچه‌ی جدیدی در زمینه تحقیقات نانوکامپوزیت‌های پلیمری گشوده شد. گرافن تک‌لایه‌ای متشکل از اتم‌های sp^2 هیبرید شده^۶ کربن می‌باشد که به صورت مجموعه‌ای مترامک از بلورهای لانه زنبوری^۷ آرایش یافته‌اند و به عنوان یک نانو پرکننده چند منظوره با خواص منحصر به فرد مکانیکی، الکتریکی، سدکنندگی و حرارتی خود مورد توجه بسیاری از محققان قرار گرفته است. گزارش شده است که حتی با درصدهای بسیار کم گرافن توزیع شده در ساختارهای پلیمری این خواص به‌طور چشم‌گیری افزایش یافته‌اند که علت آن نسبت عرض به ضخامت بالاست^۸ با نسبتی که یک گرم آن تقریباً سطحی معادل ۲۶۳۰ متر مربع را می‌پوشاند که این امر به نوبه خود موجب ایجاد مزیت‌های دیگری همچون کاهش هزینه‌ها و تولید ترکیبات با وزن کمتر و همچنین قابلیت توزیع‌پذیری آن می‌گردد [۵-۷].

از جمله بسترهای پلیمری به کار رفته با گرافن می‌توان به پلی‌استایرن [۱۰-۸]، پلی‌وینیل کلراید [۱۱]، پلی‌استر [۱۲، ۱۳]، اپوکسی [۱۴-۱۶]، پلی‌پورتان [۱۷-۱۹]، پلی‌وینیل الکل [۲۰، ۲۱]، پلی‌متیل متاکریلات [۲۲-۲۴]، پلی‌کربنات [۲۵]، پلی‌وینیلیدین فلوراید [۲۶]، پلی‌بوتیلن ساکسینات [۲۷]، پلی‌وینیل پیرولیدون [۲۸]، پلی‌آمید [۲۹، ۳۰]، پلی‌پیرول [۳۱] و پلی‌آنیلین [۳۲، ۳۳] اشاره کرد. نکته مهم در دست‌یابی به مطلوب‌ترین خواص در نانوکامپوزیت‌های پلیمری چگونگی توزیع پرکننده‌های نانویی در بستر می‌باشد. زمانی که ابعاد پرکننده‌ها تا حد زیاد کاهش می‌یابد، تمایل آن‌ها به مترامک‌شدن^۹ افزایش یافته که همین مساله باعث مشکل شدن

10 Pristine

11 Functionalized

12 Clay

13 Self - healing

14 Young modulus

15 Spring constant

16 Carrier mobility

17 Graphit intercalated compound

18 Schaffhaeutl

1 Flexibility

2 Barrier

3 Filler

4 Graphene

5 Geim

6 Hybridized

7 Honeycomb crystal

8 Aspect ratio

9 Agglomerate

فلوراید، پتاسیم و دیگر فلزات قلیایی، فلزات واسطه نظیر آهن، نیکل و بسیاری عناصر دیگر و همچنین برخی گونه‌های آلی استفاده می‌شد. خلاصه‌ای از روند تحقیقات در مورد گرافن تا زمان تولید نهایی آن در جدول ۱ آورده شده است [۴۹].

آلمانی گزارش داد با تورق^۱ گرافیت به وسیله اسید نیتریک و اسید سولفوریک می‌توان ترکیبات جای‌دهی‌شده را تولید کرد. از این سال به بعد ترکیبات جای‌دهی‌شده و تورق‌کننده‌ی متنوعی شامل نمک‌های

^۱ Exfoliate

جدول ۱- روند تاریخی دست‌یابی به گرافن [۴۹].

سال انجام تحقیق	محققان	تحقیق انجام شده
۱۸۴۰ - ۱۹۵۸	شفاتل، برودی ^۲ ، اشتودنمایر ^۳ ، هومر ^۴ و دیگران	تهیه گرافیت اکسید
۱۹۶۲	بوهم ^۵ و همکارانش	تولید گرافن اکسید احیاشده به وسیله احیای حرارتی و شیمیایی گرافیت اکسید
۱۹۶۸	مورگان ^۶ و سومرجای ^۷	دستیابی به الگوی پراش الکترونی با انرژی کم ^{۱۳} به وسیله جذب سطحی ^{۱۴} مولکول‌های کوچک بر بلور پلاتین (۱۰۰) تایید حضور تک‌لایه‌ای از گرافیت بر پلاتین طبق داده‌های جمع‌آوری شده توسط مورگان و سومرجای
۱۹۶۹	می ^۸	تهیه تک‌لایه‌ای از گرافیت به روش جداسازی ^{۱۵} کربن بر سطح بلور نیکل (۱۰۰)، به دنبال آن چندین گزارش هم در همین زمینه ارائه شد.
۱۹۷۰	بلاکلی ^۹ و همکارانش	تهیه تک‌لایه‌ی گرافیت به وسیله تصعیدکردن ^{۱۶} سیلیکون از کاربید سیلیکون
۱۹۷۵	وان بومل ^{۱۰} و همکارانش	پیشنهاد استفاده از لغت "گرافن" برای توصیف تک لایه‌های گرافیتی
۱۹۸۶	بوهم و همکارانش	رسماً اعلام شد: "لغت گرافن زمانی باید به کار رود که واکنش‌ها، ساختار و دیگر خواص، صرفاً در مورد یک تک‌لایه بحث شود."
۱۹۹۷	سازمان جهانی آیوپاک ^{۱۱}	تورق گرافیت به روش میکرومکانیکی و تولید لایه‌های نازک گرافیت متشکل از چندین لایه‌ی گرافن
۱۹۹۹	روف ^{۱۲} و همکارانش	تولید گرافن به روش تورق میکرومکانیکی که از این زمان تا به حال گزارشات بسیاری درمورد گرافن و کاربردهای آن ارائه شده‌است.
۲۰۰۴ تا کنون	گیم و همکارانش	

² Brodie

³ Staudenmaier

⁴ Hummer

⁵ Boehm

⁶ Morgan

⁷ Somorjai

⁸ May

⁹ Blakely

¹⁰ Van Bommel

¹¹ IUPAC

¹² Ruoff

¹³ Low energy electron diffraction (LEED)

¹⁴ Adsorption

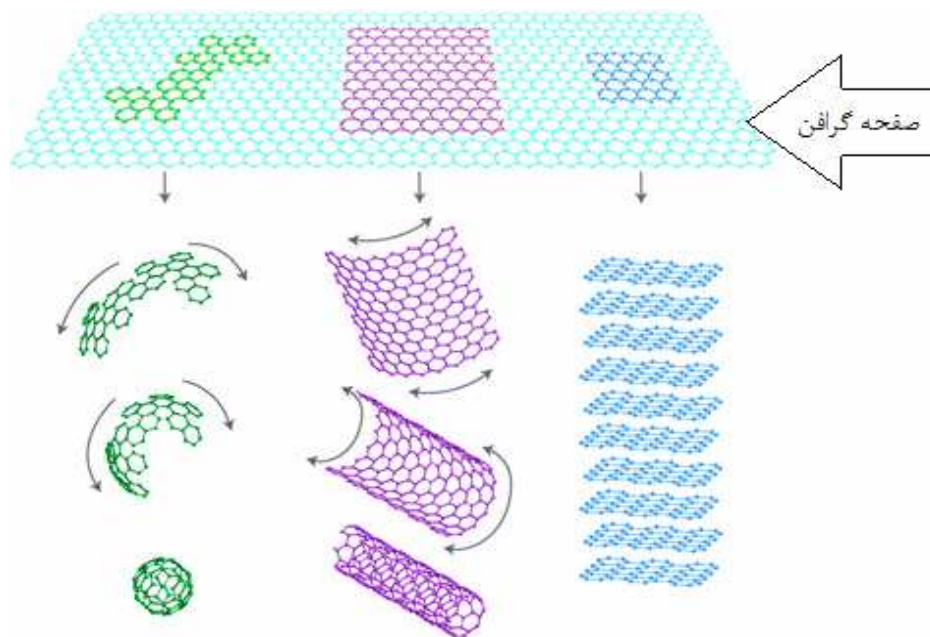
¹⁵ Segregate

¹⁶ Subliming

۲-۲- ساختار گرافن

الکترونی بالا در دمای اتاق ($250000 \text{ cm}^2 / \text{Vs}$)، هدایت حرارتی بی نظیر ($5000 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$) و مدول الاستیسیته زیاد (1 TPa). یکی دیگر از ویژگی‌های برجسته گرافن، مسطح بودن و بزرگ بودن مساحت لایه‌های آن است که قابلیت این ماده را برای سد کردن راه نفوذ مولکول‌های گازی و یون‌های مخرب دو چندان کرده است. بسته به نوع روشی که گروه‌های مختلف تحقیقاتی برای تولید گرافن استفاده می‌کنند، ضخامت هر لایه بین 0.35 تا $1/6$ نانومتر (نسبت به زیرآیند SiO_2) متغیر است [۴، ۶، ۵۰-۵۲].

همان‌طور که در قسمت‌های قبلی ذکر شد گرافن تک‌لایه‌ای مسطح از اتم‌های کربن است که به صورت دو بعدی و لانه زنبوری شکل، با طول پیوند کربن - کربن 0.142 نانومتر مرتب شده‌اند. همان‌گونه که در شکل ۱ مشاهده می‌شود، گرافن عنصر مادر برخی آلوتروپ‌های کربن نظیر گرافیت، نانولوله‌های کربنی و فولرن می‌باشد. گفته می‌شود گرافن "باریک‌ترین و قوی‌ترین ماده در جهان است" [۵۲]. خواص ذاتی گرافن بستگی به بی نقص بودن ساختار آن دارد که تا حد زیادی به روش تولید گرافن وابسته است. برخی از خواص مورد توجه گرافن عبارتند از: تحرک



شکل ۱- آلوتروپ‌های مختلف کربن با پایه گرافن، از راست به چپ: گرافن، نانولوله کربن، فولرن [۴].

۲-۳- روش‌های تولید گرافن

چندین روش برای تولید گرافن وجود دارد که این روش‌ها به دو دسته کلی تقسیم‌بندی می‌شوند:

۱- روش پایین به بالا^۱: این روش چیدمان چندین سیستم با یکدیگر برای تشکیل سیستم بزرگتر می‌باشد، در این روش گرافن با چندین شیوه مختلف زیر سنتز می‌شود:

• رسوب بخار شیمیایی^۲: در این روش لایه‌های گرافن با رسوب کربن از گازهای هیدروکربنی بر زیرآیند فلزی و یا ویفرهای^۳ سیلیکونی نظیر سیلیکون کاربید و یا سیلیسیم دی‌اکسید حاصل می‌شود.

• تخلیه قوس الکتریکی: در این روش با استفاده از ظرفی از جنس فولاد زنگ نزن و با جریان دادن گاز خنثی به درون آن، با اعمال جریان الکتریکی بین دو الکترود گرافیتی، لایه‌های گرافن بر دیواره‌ی ظرف رسوب می‌کنند.

• رشد همبافتی^۴ بر روی کاربید سیلیکون: در این روش سطح کاربید سیلیکون در محفظه‌ای با خلا زیاد تحت دمای بالا (حدود 1200°C) حرارت داده می‌شود، در نتیجه این عمل اتم‌های سیلیکون از سطح متصاعد گشته و اتم‌های کربن باقی‌مانده به صورت لایه‌های گرافن آرایش می‌یابند.

¹ Bottom-Up

² Chemical Vapor Deposition (CVD)

³ Wafers

⁴ Epitaxial growth

پتاسیم پرکلرات و سدیم نیتريت در حضور اسيد نيتريك و يا اسيدسولفوريك، اكسيد شده و اكسيد گرافيت حاصل مي‌شود. معروف‌ترين روش براي توليد اكسيد گرافيت كه امروزه بسيار استفاده مي‌شود روش هومر مي‌باشد. اكسيد گرافيت از صفحات گرافن اكسيد با فاصله‌اي بين ۶ تا ۱۰ آنگستروم تشكيل شده است. به منظور جداسازي صفحات و توليد گرافن اكسيد، اكسيد گرافيت را با تركيبات آلي نظير ايزوسيانات، اكتادسيل‌آمين و يا برخي عوامل سطحي فعال تحت واكنش قرار مي‌دهند. براي احياي شيميايي گرافن، محلول كولوئيدي گرافن اكسيد را با احياكننده‌هاي نظير هيدرازين، دي‌متيل‌هيدرازين و يا سدیم بورو هيدرازين احيا مي‌كنند. همچنين براي جداسازي حرارتي و احياي آن، اكسيد گرافيت را به صورت پودر خشك تحت گاز خنثي (مونوكسيد كربن) و شوک حرارتي با دمایی نزدیک به 1000°C قرار مي‌دهند كه در نهايت گرافن حاصل مي‌شود. به طوركلي گرافن‌هايي كه به روش احياي شيميايي توليد مي‌شوند به دليل حجم بالاي توليد، مناسب‌ترين نوع براي ساخت كامپوزيت‌هاي پليمري مي‌باشند [۴, ۵۵].

۲-۴- روش ساخت نانوکامپوزیت‌های پلیمر/گرافن

يكي از عوامل اساسي براي دست‌يابي به خواص مطلوب در نانوكامپوزيت‌هاي پایه گرافني توزیع مناسب نانوپركنده‌ها در بستر پليمري مي‌باشد. از مهم‌ترين ويژگي‌هاي اين نانوكامپوزيت‌ها آن است كه با درصدهاي بسيار بسيار پايين از گرافن مي‌توان به خواص مورد نظر دست يافت [۵]. بسته به نوع روش ساخت و پيوستگي بين فازها، نحوه توزیع پذيري پركنده‌ها در بستر به سه صورت كلي، متورق، جاي‌دهي و توده‌اي شكل^۴ مي‌باشد كه در شكل ۲ نشان داده شده است كه مناسب‌ترين نوع توليد، حالت متورق و سپس جاي‌دهي مي‌باشد، چرا كه پليمر به درون لايه‌هاي پركنده نفوذ کرده و پيوند قوي بين زمينه و پركنده شكل مي‌گيرد و خواص پليمر با وجود اين پيوند تقويت مي‌شود.

⁴ Stack

• **بازکردن نانولوله کربنی^۱:** در اين شيوه نانولوله‌هاي کربني چندديواره و يا تک‌ديواره به همراه اسيد سولفوريك و اسيد نيتريك به عنوان تركيبات جاي‌دهي‌كننده چندين ساعت به وسيله هم‌زن مغناطيسي هم‌زده مي‌شود كه لايه‌ها از يك ديگر باز و سپس با روش‌هاي حرارتي و يا شيميايي ديگر احيا شده و لايه‌هاي گرافن توليد مي‌شوند. گرافن توليدي به وسيله روش پايين به بالا، به صورت تک‌لايه و اکثراً چندلايه مي‌باشند كه در بين اين روش‌ها، رسوب بخار شيميايي و رشد هم‌بافتی، اغلب بازدهي بهتری نسبت به بقيه، هم از نظر حجم گرافن توليدي و هم كيفيت مطلوب‌تر را دارند. اين دسته از روش‌هاي توليدي براي مطالعات اوليه در کاربردهاي الكتريني استفاده مي‌شوند ولي از آنجايي كه نمي‌توان حجم بالايي از گرافن را با اين شيوه تهيه نمود و امکان اصلاح سطحي^۲ هم وجود ندارد لذا براي استفاده در نانوكامپوزيت‌هاي پليمري مناسب نمي‌باشند [۴, ۶, ۵۱, ۵۳, ۵۴].

۲- **روش بالا به پايين^۳:** در اين روش ورقه‌هاي گرافن يا گرافن اصلاح سطحي شده به وسيله جداسازي/تورق گرافيت و يا مشتقات آن (مانند گرافيت اكسيد و يا گرافيت فلورايد) توليد مي‌شوند. به‌طور كلي اين روش براي توليد گرافن در مقياص زياد به منظور استفاده در پليمرهاي كامپوزيتي به‌كار مي‌رود و از لحاظ اقتصادي نيز نسبت به روش پيشين مقرون به صرفه‌تر است. چهار روش مختلف در تورق گرافيت عبارتند از:

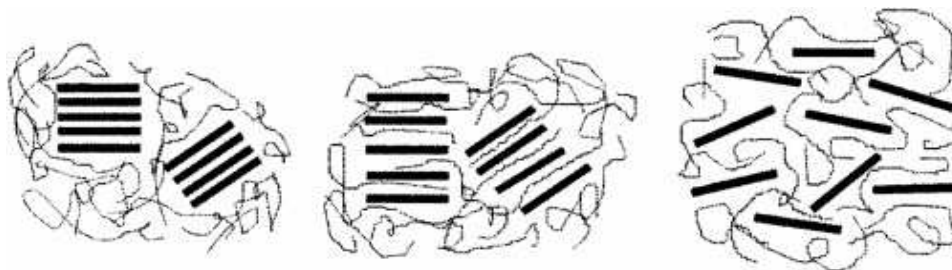
• **تورق مستقيم گرافيت:** همان‌طور كه از نام اين روش پيدااست، گرافن مستقيماً از گرافيت به صورت تك و يا چندلايه توليد مي‌شود. گرافيت اوليه با حلال بسيار قوي و قطبي نظير نرمال پيروليدون به كمك امواج فراصوت هم‌زده مي‌شود و در نهايت گرافن توليد مي‌شود. اگر چه روش ساده و كم هزينه‌اي محسوب مي‌شود ولي عيب اصلي، بازده توليدي بسيار پايين آن مي‌باشد [۴, ۵۵].

• **احياي شيميايي و يا حرارتي اكسيد گرافيت:** در اين روش، ابتدا گرافيت به وسيله تركيبات اكسيدكننده نظير پتاسيم پرمنگنات،

¹ Unzipping of carbon nanotube

² Modify

³ Top - Down



توده ای شکل
(میکروکامپوزیت)

جای دهی شده
(نانوکامپوزیت)

متورق
(نانوکامپوزیت)

شكل ۲- سه نوع گوناگون توزیع‌پذیری پركنده‌ها در زمينه پليمري [۵۶].

این مشکل باید چندین بار سیستم با حلال‌های آلی برهم‌کنش صورت گیرد [۶, ۱۸, ۵۶, ۵۷].

ترکیب کردن شیرابه‌ای^۸: برای تهیه نانوکامپوزیت با این روش از گرافن اکسید به عنوان پیش‌زمینه^۹ و به صورت محلول استفاده می‌کنند. در این روش، محلول مذکور به امولسیون آبی پلیمر اضافه شده و به آرامی هم زده می‌شود تا محلولی با توزیع همگن ورقه‌های گرافن اکسید حاصل شود.

با افزودن هیدرازین به محلول، گرافن اکسید احیاء شده و تحت دماهای مختلف از دمای اتاق تا حدود دمای شیشه‌ای شدن^{۱۰} پلیمر قرار می‌گیرد و با گذشت زمان نانوکامپوزیت تشکیل می‌شود. این روش از لحاظ اقتصادی مقرون به صرفه بوده و سازگار با محیط زیست می‌باشد ولی مشکل کار در ساخت محلول همگن پایدار گرافن برای ترکیب با شیرابه پلیمری می‌باشد [۱۸, ۵۷].

۲-۵-۱- برخی خواص پوشش‌های نانوکامپوزیتی پلیمر/گرافن

۲-۵-۱- خواص الکتریکی

پوشش‌های رسانای الکتریکی کاربردهای مختلفی مانند پخش شار الکتریکی و مقاومت در برابر تداخل فرکانس‌ها را دارند. امروزه با ساخت هواپیماهای کامپوزیتی استفاده از این پوشش‌ها علی‌الخصوص برای مقاومت در برابر جریان‌های شدید رعد و برق اهمیت ویژه‌ای یافته است. یکی از خواص ویژه مواد پایه گرافنی پتانسیل بالای آن‌ها در هدایت الکتریکی (خصوصاً نسبت به دیگر فیبرهای کربنی مورد استفاده) می‌باشد که توجه سازندگان را به خود جلب نموده است. گرافن با ایجاد مسیریایی برای انتقال الکترون، کامپوزیت را از لحاظ الکتریکی رسانا می‌نماید.

برای ارزیابی بهبود خواص الکتریکی پوشش‌ها آستانه تشکیل تجمعات رسانا^{۱۱}، ρ_c ، را از معادله ۱ در نظر می‌گیرند [۱۸]:

$$\rho_c = \rho_f (\rho - \rho_c)^n \quad (1)$$

که در آن ρ_c هدایت کامپوزیت، ρ_f هدایت پرکننده و ρ میزان درصد پرکننده در پوشش می‌باشد. آستانه تشکیل تجمعات رسانا که در واقع آستانه تشکیل چندین شبکه رسانا توسط پرکننده‌ها در پلیمر می‌باشد، شدیداً به نسبت عرض به ضخامت، شکل و نحوه توزیع پذیری پرکننده‌ها در زمینه بستگی دارد. هرچه نسبت عرض به ضخامت ورقه‌های گرافن بالاتر، سطح آنها بزرگتر، توزیعشان در بستر یکنواخت‌تر

سازوکار فعل و انفعال بین پلیمر و گرافن در نانوکامپوزیت‌ها به قطبیت، وزن مولکولی، آب‌گریزی^۱، گروه‌های عاملی واکنش‌دهنده در روی سطح و غیره وابسته می‌باشد. به طور کلی چهار روش برای ساخت نانوکامپوزیت‌های پلیمر/گرافن وجود دارد.

۱- اختلاط ذوبی^۲: در این روش از هیچ گونه حلالی استفاده نمی‌شود. پلیمر مورد نظر ذوب شده و گرافن را که به صورت پودر خشک می‌باشد به آن اضافه می‌کنند. پلیمرهای مورد استفاده از نوع ترموپلاستیک هستند مانند پلی‌پروپیلن که بعد از ذوب‌شدن به صورت مکانیکی با گرافن مخلوط می‌شوند.

این روش به دلیل عدم وجود حلال هزینه‌بر نبوده و با اکثر صنایع کاربردی سازگار است ولی عیب عمده آن پراکندگی ضعیف لایه‌های گرافن در زمینه می‌باشد که به علت بالا بودن انرژی سطحی و همچنین سطح بزرگ لایه‌ها، گرافن به سختی می‌تواند در میان زنجیره‌های مذاب پلیمری توزیع شود [۶, ۵۶, ۵۷].

۲- اختلاط محلولی^۳: این روش همان گونه که از نامش پیداست از یک سیستم حلالی به عنوان محیط پراکنش استفاده می‌کند. باید توجه شود که به منظور انحلال کامل گرافن در حلال می‌بایستی بر روی گرافن‌ها پیش‌عملیات انجام^۴ شود.

گرافن یا گرافن اصلاح سطحی شده می‌تواند در حلال‌هایی قطبی نظیر آب، استون، کلروفرم، تتراهیدروفوران، دی‌متیل‌فرمامید، تولوئن و نرمال‌متیل‌پیرولیدون حل شود. بعد از حل کردن گرافن، پلیمر به محلول اضافه شده که جذب سطحی لایه‌های از هم جدا شده^۵ گرافن می‌شوند، سپس با تبخیر حلال از سیستم دوباره ورقه‌ها جمع شده و نانوکامپوزیت شکل می‌گیرد.

این روش برای طیف گسترده‌ای از پلیمرها کاربرد دارد و مهم‌ترین مزیت آن تولید نانوکامپوزیت‌های جای‌دهی شده می‌باشد ولی موضوع مهمی که باید در نظر گرفته شود حذف کامل حلال از سیستم می‌باشد [۶, ۱۸, ۵۶, ۵۷].

۳- پلیمریزاسیون در محل^۶: در این روش ابتدا گرافن را با مونومر مورد نظر مخلوط می‌کنند و سپس آغازکننده^۷ را وارد این مخلوط کرده و عملیات پلیمریزاسیون با گرما دادن به سیستم یا تحت تابش پرتو قرار دادن آن شروع می‌شود. مونومرها در میان لایه‌های گرافن خود را جا داده و باعث ایجاد ترکیبات جای‌دهی شده می‌شوند. حلالیت پایین گرافن در مونومر به عنوان یک نقص برای این روش تلقی می‌گردد که برای رفع

¹ Hydrophobicity

² Melt blending

³ Solution mixing

⁴ Pretreatment

⁵ Delaminated

⁶ In situ polymerization

⁷ Initiator

⁸ Latex blending

⁹ Precursor

¹⁰ Glass transition temperature

¹¹ Percolation threshold

به عنوان مثال در کامپوزیت‌های اپوکسی و پلی‌یورتان، با تشکیل پیوند کووالانسی با ورقه‌های گرافن خواص مکانیکی آن‌ها بهبود می‌یابد [۵۱، ۵۶، ۶۲، ۶۴، ۶۵].

طبق گزارشات، پلیمرهای الاستومر نسبت به ترموپلاستیک‌ها مدول الاستیسیته بیشتری دارند زیرا الاستومرها نسبت به ترموپلاست‌ها حساسیت کمتری به عیوب و عدم ترکیب مناسب پرکننده‌ها دارند. طی مطالعه‌ای، رفیعی و همکارانش با افزودن ۱۰٪ وزنی گرافن به اپوکسی گزارش دادند مدول الاستیسیته ۳۱٪ و مقاومت کششی ۱۴٪ نسبت به اپوکسی اولیه افزایش داشته است که به دلیل نسبت عرض به ضخامت بالا و چسبندگی سطحی خوب گرافن - اپوکسی می‌باشد [۶۴، ۶۵].

۲-۵-۳- خواص سدکنندگی

گرافن با برخورداری از ساختاری دو بعدی و مسطح به عنوان یک گزینه مناسب جهت بهبود خواص سدکنندگی در پوشش‌های نانوکامپوزیتی به کار می‌رود که کاربرد گسترده‌ای در صنایع غذایی و دارویی دارد. ضریب نفوذپذیری (P) به حلالیت (S) و ضریب نفوذ (D) گاز در پلیمر بستگی دارد که به صورت رابطه ۲ گزارش می‌شود [۱۰]:

$$P = S \times D \quad (2)$$

با افزودن ورقه‌های گرافن به پلیمر، حلالیت گازها در پلیمر کاهش می‌یابد که به علت عدم نفوذ و حلالیت گاز در ورقه‌هاست. در واقع ورقه‌ها با ایجاد مسیری پیچ‌پیچ^۵ و با پرکردن جاهای خالی در پلیمر اولیه به شکل مانعی برای نفوذ مولکول‌های گاز عمل می‌کند. طبق رابطه ۳ براساس تئوری کاسلر^۶، تغییر در میزان حلالیت گازها به غلظت پرکننده‌ها (ϕ_c) و نسبت عرض به ضخامت ورقه‌های دوبعدی (α) بستگی دارد [۱۰، ۶۶]:

$$\frac{P_c}{P_m} = \left(1 + \frac{\alpha^2 \phi_c^2}{1 - \phi_c}\right)^{-1} \quad (3)$$

و هم‌ترازی آن‌ها کامل‌تر باشد، آستانه تشکیل تجمعات رسانا پایین‌تر خواهد بود [۱۸، ۵۶].

گزارشات متعددی از بهبود خواص الکتریکی توسط نانوکامپوزیت‌های مختلف گرافن تاکنون ارائه شده‌است.

دون یانگ^۱ و همکارانش [۵۸] با افزودن ۱/۳۸٪ حجمی گرافن به پلی‌آمید ۱۲ با آستانه تشکیل تجمعات رسانای پایین (۰/۳٪ حجمی)، نشان دادند رسانایی آن به سرعت از $2/8 \times 10^{-14}$ S/m به $6/7 \times 10^{-2}$ S/m افزایش یافته‌است. در مطالعه‌ای دیگر معظمی و همکارانش [۱۸] نشان دادند تنها با افزودن ۰/۵٪ وزنی گرافن به پلی‌یورتان هدایت الکتریکی ۷ برابر افزایش خواهد یافت.

همچنین افزایش رسانایی در پلیمرهای دیگر نظیر اپوکسی [۵۹]، پلی‌آنیلین [۶۰]، پلی‌آمید ۶ [۶۱] نیز مورد بررسی قرار گرفته‌است.

۲-۵-۲- خواص مکانیکی

طبق گزارشات مدول الاستیسیته یک ورقه گرافن بدون عیب حدود ۱TPa است که قوی‌ترین ماده ایست که تا به حال در جهان شناخته شده است [۴].

پس از افزودن گرافن به بستر پلیمری با انجام آزمون‌های کشش و سختی‌سنجی به روش نانو نشانه‌گذاری^۲، و با گزارش مقدار مدول الاستیسیته و سختی می‌توان خواص مکانیکی نانوکامپوزیت را سنجید. چندین عامل موثر بر عملکرد گرافن در بهبود خواص مکانیکی کامپوزیت‌ها بیان شده که از جمله آن‌ها می‌توان به توزیع یکنواخت، هم‌ترازی و تورق لایه‌های گرافن در بستر اشاره نمود [۵۱، ۶۲، ۶۳].

عدم رعایت این عوامل موجب توده‌ای شدن و کاهش عرض به ضخامت لایه‌های گرافن شده که باعث پایین آمدن مقدار مدول الاستیسیته خواهد شد.

چسبندگی سطحی^۳ ورقه‌ها و بستر پلیمری نیز عامل مهم دیگری در تاثیرگذاری بر خواص مکانیکی پلیمر می‌باشد. چسبندگی سطحی با میکروسکوپ نیروی اتمی^۴ و طیف‌سنجی رامان اندازه‌گیری می‌شود. ناسازگاری بین ورقه‌ها و پلیمر به علت پایین بودن چسبندگی سطحی بین آن‌ها، سبب کاهش انتقال تنش می‌شود که در نهایت منجر به کم شدن مدول الاستیسیته کامپوزیت خواهد شد. عامل مهم موثر دیگر بر تقویت‌کنندگی گرافن پیوندهای هیدروژنی و یا کووالانسی است که بسته به بستر پلیمری بین گرافن و پلیمر ایجاد می‌شود.

¹ Dong Yan

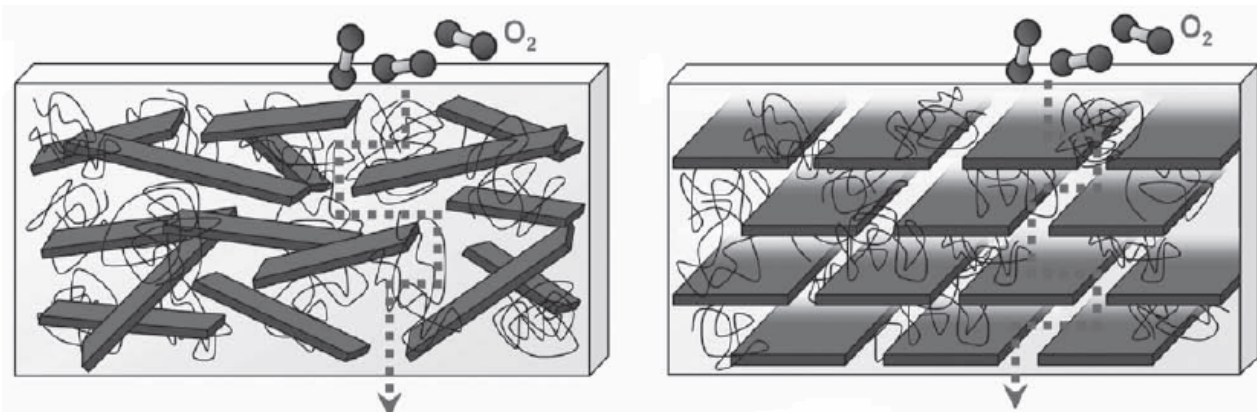
² Nanoindentation

³ Interfacial adhesion

⁴ Atomic force microscopy (AFM)

⁵ Tortuous path

⁶ Cussler



شکل ۳- نفوذ اکسیژن در پلیمر حاوی ورقه‌های گرافن، سمت راست (هم‌ترازی بیشتر و همگن‌تر، زمان نفوذ بیشتر) و سمت چپ (توزیع پذیری غیر یکنواخت و هم‌ترازی کمتر، زمان نفوذ کمتر) [۱۰].

تاکنون فقط یک گزارش در مورد خواص ضد خوردگی گرافن در پوشش‌های آلی ذکر شده است. در این مطالعه در سال ۲۰۱۲ چانگ^۲ و همکارانش اثر افزایش گرافن به پوشش پلی‌انیلین بر روی فولاد را در محیط محلول یک مولار کلرید سدیم بررسی کرده و گزارش دادند با افزایش درصد گرافن موجود در پوشش پلیمری مقاومت به خوردگی آن افزایش می‌یابد. گرافن به دلیل توزیع مناسب در زمینه و داشتن نسبت عرض به ضخامت بالا، مانع از نفوذ مولکول‌های خورنده (اکسیژن و آب) به سطح فلز شده است [۳۳].

۲- مزایای گرافن بر دیگر پرکننده‌ها

نانوالیاف کربنی، نانولوله‌های کربنی، نانو خاک رس و کربن بلک پرکننده‌هایی هستند که امروزه کاربردهای بسیاری در عرصه تحقیقات نانو دارند. گرافن به دلیل برخورداری از ویژگی‌های ذاتی برجسته‌ای همچون نسبت عرض به ضخامت بالا (۱۰۰۰)، مساحت سطحی زیاد (حداقل $2630 \text{ m}^2/\text{g}$)، مقاومت کششی، انعطاف‌پذیری، شفافیت، مدول الاستیسیته بالا، ارزان بودن هزینه تولید، قابلیت توزیع‌پذیری مناسب نسبت به دیگر پرکننده‌ها به جایگزینی مناسب در تحقیقات تبدیل شده است [۶، ۱۰، ۱۱].

در مطالعه‌ای رفیعی و همکارانش با بررسی خواص مکانیکی گرافن، نانو خاک رس و نانولوله کربنی اضافه شده به زمینه اپوکسی نشان دادند گرافن به علت داشتن مساحت سطحی بالا، نسبت عرض به ضخامت بیشتر و شکل دوبعدی آن نسبت به دو پرکننده دیگر باعث افزایش چسبندگی بیشتر به زمینه و تقویت آن می‌شود [۱۵].

شکل ۳ نحوه عملکرد ورقه‌های گرافن را در چگونگی جلوگیری از نفوذ مولکول‌های گاز نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود هر چه توزیع ورقه‌ها همگن‌تر و هم‌ترازیشان بیشتر باشد راه نفوذ مسدودتر خواهد بود. علاوه بر اکسیژن، گزارشات مختلفی درباره تاثیر گرافن در پلیمرها به منظور جلوگیری از نفوذ هیدروژن [۶۷]، هلیوم [۶۸]، نیتروژن [۱۷]، هوا [۶۹] و آب [۷۰] منتشر شده است. به عنوان مثال کیم^۱ و همکارانش با استفاده از ۳٪ وزنی گرافن در پلی‌یورتان بیان کردند که وجود نانو ذرات گرافن تا ۹۰٪ از نفوذ نیتروژن به درون پلیمر جلوگیری کرده است [۱۷].

۲-۵-۴- خواص ضد خوردگی

یکی از شگفت‌انگیزترین خواصی که برای گرافن ذکر شده است خاصیت محافظت از فلز در برابر محیط‌های خورنده نظیر آب دریا و محیط‌های نمکی می‌باشد.

گزارشات بسیار معدودی در این زمینه تاکنون منتشر شده است که اکثراً پوششی از گرافن به شیوه رسوب‌دهی بخار شیمیایی بر زیرآبند نیکل، مس و فولاد تولید شده که سبب بهبود خوردگی این فلزات در محیط‌های خورنده شده است.

طبق این مطالعات گرافن به عنوان یک سد قوی در برابر نفوذ یون‌های مخرب عمل می‌کند و در نهایت با تاثیرگذاری بر نرخ خوردگی، مقاومت به اکسیداسیون این فلزات را در محیط‌های خورنده بهبود می‌بخشد [۷۱-۷۶].

¹ Kim

² Chang

در مقابل صفحات گرافن با توانایی لغزش روی یکدیگر سبب کاهش گرانروی و استفاده از درصد بیشتر در زمینه می‌شود [۷۷]. در جدول ۲ مقایسه‌ای بین خواص گرافن و نانولوله کربنی آورده شده است.

نانولوله کربنی به دلیل شکل هندسی نازک و بلند خود به هنگام توزیع شدن در بستر پلیمری رفتاری ناهمسان‌گرد از خود نشان داده، لوله‌ها به شکل لانه پرنده در هم می‌پیچند و باعث ایجاد تجمع در زمینه شده که سبب افزایش گرانروی و در نهایت کاهش خواص نانوکامپوزیت می‌شود و

جدول ۲- مقایسه‌ای بین خواص گرافن و نانولوله‌های کربنی [۶، ۷۸].

مساحت سطحی (m ² /g)	هدایت الکتریکی (S/m)	هدایت حرارتی (W/mk) دردمای اتاق	استحکام کششی	مواد
۲۶۳۰	۷۲۰۰	۴۸۴۰-۵۳۰۰	GPa ۱۳۰±۱۰	گرافن
۵۰-۱۳۱۵	۳۰۰۰-۴۰۰۰	۳۵۰۰	GPa ۶۰-۱۵۰	نانولوله کربنی

نانوکامپوزیت‌های پلیمر/گرافن حاکی از آن است که با توجه به خواص منحصر به فرد گرافن اگر ورقه‌های آن به صورت هم‌تراز و یکنواخت در زمینه پراکنده شوند حتی در درصد‌های پایین، به طور ویژه‌ای خواص زمینه را بهبود می‌یابد. تحقیقات انجام شده تاکنون بیشتر متمرکز بر ارزیابی زمینه‌های بهبود خواص مکانیکی، الکتریکی و سدکنندگی برای کاربردهای مختلف نظیر صنایع حمل و نقل، هوافضا، غذایی و ساخت ابرخازن‌ها، سلول‌های سوختی، سلول‌های خورشیدی، سلول‌های زیستی و پوشش‌های رسانا می‌باشد، اما قابلیت‌های فراوان محصولات پایه گرافنی کاملاً بر دانشمندان مکشوف نیست و مطالعات در زمینه‌های مختلف همچنان ادامه دارد.

۴- نتیجه‌گیری

با توجه به مباحث مطرح شده، گرافن با دوروش عمده موسوم به روش بالا به پایین و پایین به بالا از طرق مختلف تولید می‌شود. مناسب‌ترین روش برای تولید گرافن به منظور ساخت نانوکامپوزیت‌ها از نظر هزینه و حجم تولید روش بالا به پایین بوده و متداول‌ترین شیوه استفاده از روش هومر می‌باشد. نانوکامپوزیت‌های پلیمر/گرافن را با توجه به نوع کاربرد با چهار روش کلی اختلاط ذوبی، اختلاط محلولی، پلیمریزاسیون در محل و ترکیب کردن شیرابه‌ای می‌توان تولید کرد. ساختار نهایی کامپوزیت با توجه به نحوه توزیع‌پذیری پرکننده‌ها به سه صورت توده‌ای شکل، جای‌دهی شده و متورق خواهد بود. نتایج تحقیقات انجام شده با بررسی خواص مکانیکی، الکتریکی، سدکنندگی و خوردگی

۵- مراجع

- D. R. Paul, L. M. Robeson, "Polymer nanotechnology: nanocomposites", Polyme, 49, 3187-3204, 2008.
- M. Nematollahi, "Synthesis, characterization and corrosion performance of montmorillonite clay-epoxy nanocomposite", MSc. thesis, Abadan faculty of petroleum engineering, Abadan, Iran, December, 2009.
- F. Hussain, M. Hojjati, M. Okamoto, R. E. Gorga, "Review article: polymer-matrix nanocomposites, processing, manufacturing, and application: an overview", Compos. Mater, 40(17), 1511-1575, 2006.
- H. Kim, A. A. Abdala, C. W. Macosko, "Graphene/ polymer nanocomposites", Macromolecules, 43, 6515-6530, 2010.
- Y. Zhu, S. Murali, W. Cai, X. Li, Ji. Won Suk, J. R. Potts, R. S. Ruoff, "Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications", Adv. Mater., 22, 3906-3924, 2010.
- T. Kuilla, S. Bhadra, D. Yao, N. Hoon Kim, S. Bose, J. Hee Lee, "Recent advances in graphene based polymer composites", Prog. Polym. Sci., 35, 1350-1375, 2010.
- M. Martin-Gallego, R. Verdejo, M. A. Lopez-Manchado, M. Sangermano, "Epoxy-graphene UV-cured nanocomposites, Polymer, 52, 4664-4669, 2011.
- H. Hu, X. Wang, J. Wang, L. Wan, F. Liu, H. Zheng, R. Chen, C. Xu, "Preparation and properties of graphene nanosheets-polystyrene nanocomposites via in situ emulsion polymerization", Chem. Phys. Lett., 484, 247-253, 2010.
- S. Hwa Lee, D. R. Dreyer, J. An, A. Velamakanni, R. D. Piner, S. Park, Y. Zhu, S. Ouk Kim, C. W. Bielawski, R. S. Ruoff, "Polymer brushes via controlled, surface-initiated atom transfer radical polymerization (ATRP) from graphene oxide, Macromol. Rapid Commun., 31(3), 281-288, 2009.
- O. C. Compton, S. Kim, C. Pierre, J. M. Torkelson, S. T.

- Nguyen, "Crumpled graphene nanosheets as highly effective barrier property enhancers", *Adv. Mater.*, 22, 4759-4763, **2010**.
11. S. Vadukumpully, J. Paul, N. Mahanta, S. Valiyaveetil, "Flexible conductive graphene/poly(vinyl chloride) composite thin films with high mechanical strength and thermal stability", *Carbon*, 49, 198-205, **2011**.
 12. K. Liu, L. Chen, Y. Chen, J. Wu, W. Zhang, F. Chen, Q. Fu, "Preparation of polyester/reduced graphene oxide composites via in situ melt polycondensation and simultaneous thermo-reduction of graphene oxide", *J. Mater. Chem.*, 21, 8612-8617, **2011**.
 13. U. Khan, K. Young, A. O'Neill, J. N. Coleman, "High strength composite fibres from polyester filled with nanotubes and graphene", *J. Mater. Chem.*, 22, 12907-12914, **2012**.
 14. Z. Ardavan, P. Catalin R, K. Nikhil, "Nanocomposite creep: control of epoxy creep using graphene", *Small*, 8, 1676-1682, **2012**.
 15. M. A. Rafiee, J. Rafiee, I. Srivastava, Z. Wang, H. Song, Z-Z. Yu, N. Koratkar, "Fracture and fatigue in graphene nanocomposites", *Small*, 6, 179-183, **2010**.
 16. H. Yang, C. Shan, F. Li, Q. Zhang, D. Han, L. Niu, "Convenient preparation of tunably loaded chemically converted graphene oxide/epoxy resin nanocomposites from graphene oxide sheets through two-phase extraction", *J. Mater. Chem.*, 19, 8856-8860, **2009**.
 17. H. Kim, Y. Miura, C. W. Macosko, "Graphene/polyurethane nanocomposites for improved gas barrier and electrical conductivity", *Chem. Mater.*, 4, 1587-1559, **2010**.
 18. N. Yousefi, M. Moazzami Gudarzi, Q. Zheng, S. H. Aboutalebi, F. Sharif, J-K. Kim, "Self-alignment and high electrical conductivity of ultralarge graphene oxide-polyurethane nanocomposites", *J. Mater. Chem.*, 22, 12709-12717, **2012**.
 19. D. Cai, J. Jin, K. Yusoh, R. Rafiq, M. Song, "High performance polyurethane /functionalized graphene nanocomposites with improved mechanical and thermal properties", *Compos. Sci. Technol.*, 72, 702-707, **2012**.
 20. H-D. Huang, P-G. Ren, J. Chen, W-Q. Zhanga, X. Ji, Z-M. Li, "High barrier graphene oxide nanosheet/poly(vinyl alcohol) nanocomposite films", *Membr. Sci.*, 409-410, 156-163, **2012**.
 21. J. Wang, X. Wang, C. Xu, M. Zhang, X. Shang, "Preparation of graphene /poly (vinyl alcohol) nanocomposites with enhanced mechanical properties and water resistance", *Polym Int.*, 60, 816-822, **2011**.
 22. M. Moazzami Gudarzi, F. Sharif, "Self assembly of graphene oxide at the liquid-liquid interface: A new route to the fabrication of graphene based composites", *Soft Matter*, 7, 3432-3440, **2011**.
 23. J. Wang, Z. Shi, Y. Ge, Y. Wang, J. Fan, J. Yin, "Solvent exfoliated graphene for reinforcement of PMMA composites prepared by in situ polymerization", *Mater. Chem. Phys.* 136, 43-50, **2012**.
 24. J. R. Potts, S. H. Lee, T. M. Alam, J. An, M. D. Stoller, R. D. Piner, R. S. Ruoff, "Thermomechanical properties of chemically modified graphene /poly(methyl methacrylate) composites made by in situ polymerization", *Carbon*, 49, 2615-2623, **2011**.
 25. G. Gedler, M. Antunes, V. Realinho, J. I. Velasco, "Thermal stability of polycarbonate-graphene nanocomposite foams", *Polym. Degrad. Stab.*, 97, 1297-1304, **2012**.
 26. S. Ansari, E. P. Giannelis, "Functionalized graphene sheet - poly (vinylidene fluoride) conductive nanocomposites", *polymer physics*, 47, 888-897, **2009**.
 27. X. Wang, H. Yang, L. Song, Y. Hu, W. Xing, H. Lu, "Morphology, mechanical and thermal properties of graphene-reinforced poly (butylene succinate) nanocomposites", *Compos. Sci. Technol.*, 72, 1-6, **2011**.
 28. S. Wajid, S. Das, F. Irin, H. S. Tanvir Ahmed, J. L. Shelburne, D. Parviz, R. J. Fullerton, A. F. Jankowski, R. C. Hedden, M. J. Green, "Polymer-stabilized graphene dispersions at high concentrations in organic solvents for nanocomposite production", *Carbon*, 50, 526-534, **2012**.
 29. F-C. Chiu, I-N. Huang, "Phase morphology and enhanced thermal/mechanical properties of polyamide 46/graphene oxide nanocomposites", *Polym. Test.*, 31, 953-962, **2012**.
 30. L-B. Zhang, J-Q. Wang, H-G. Wang, Y. Xu, Z.-F. Wang, Z.-P. Li, Y-J. Mi, S-R. Yang, "Preparation, mechanical and thermal properties of functionalized graphene /polyimide nanocomposites", *Applied Science and Manufacturing*, 43, 1537-1545, **2012**.
 31. P. Si, S. Ding, Xiong-Wen (David) Lou, D-H. Kim, "An electrochemically formed three-dimensional structure of polypyrrole/graphene nanoplatelets for high-performance supercapacitors", *RSC Adv.*, 1, 1271-1278, **2011**.
 32. K. Zhang, L. Li Zhang, X. S. Zhao, J. Wu, "Graphene/polyaniline nanofiber composites as supercapacitor electrodes", *Chem. Mater.*, 22, 1392-1401, **2012**.

33. C-H. Chang, T-C. Huang, C-W. Peng, T-C. Yeh, H-I. Lu, W-I. Hung, C-J. Weng, T-I. Yang, J-M. Yeh, "Novel anticorrosion coatings prepared from polyaniline/ graphene composites", *Carbon*, 50, 5044-5051, **2012**.
34. P. Mukhopadhyay, R. K. Gupta, "Graphene-based polymer nanocomposites", *Plastics engineering*, **2011**.
35. C-Y. Liu, K-C. Huang, P-H. Chung, C-C. Wang, C-Y. Chen, R. Vittal, C-G. Wu, W-Y. Chiu, K-C. Ho, "Graphene-modified polyaniline as the catalyst material for the counter electrode of a dye-sensitized solar cell", *Power Sources*, 217, 152-157, **2012**.
36. L. Xiao, J. Damien, J. Luo, H. Dong Jang, J. Huang, Z. He, "Crumpled graphene particles for microbial fuel cell electrodes", *Power Sources*, 208, 187-192, **2012**.
37. H. Wang, Q. Hao, X. Yang, L. Lu, X. Wang, "Graphene oxide doped polyaniline for supercapacitors", *Electrochem. Commun.*, 11, 1158-1161, **2009**.
38. S. Park, Y. Zhu, J. An, R. S. Ruoff, "Graphene-based ultracapacitors", *Nano Lett.*, 8, 3498-3502, **2008**.
39. H. Joong Yoon, D. Han Jun, J. Ho Yang, Z. Zhou, S. Sik Yang, M. Ming-Cheng Cheng, "Carbon dioxide gas sensor using a graphene sheet", *Sens. Actuators.*, 157, 310-313, **2011**.
40. G. Ko, H-Y. Kim, J. Ahn, Y-M. Park, K-Y. Lee, J. Kim, "Graphene-based nitrogen dioxide gas sensors", *Curr. Appl Phys.*, 10, 1002-1004, **2010**.
41. N. Hu, Y. Wang, J. Chai, R. Gao, Z. Yang, E. S-W. Kong, Y. Zhang, "Gas sensor based on p-phenylenediamine reduced graphene oxide", *Sens. Actuators.*, 163, 107-114, **2012**.
42. L. Grande, V. Teja Chundi, D. Wei, C. Bower, P. Andrew, T. Ryhänen, "Graphene for energy harvesting/storage devices and printed electronics", *Particuology*, 10, 1-8, **2012**.
43. M. Engel, M. Steiner, A. Lombardo, A. C. Ferrari, H. V. Loehneysen, P. Avouris, R. Krupke, "Light-matter interaction in a microcavity-controlled graphene transistor", *Nat. Commun.*, 3, 906-912, **2012**.
44. Y. Shao, J. Wang, H. Wu, J. Liu, I. A. Aksay, Y. Lin, "Graphene based electrochemical sensors and biosensors: A review", *Electroanalysis*, 22, 1027-1036, **2010**.
45. H. Hu, G. Zhang, L. Xiao, H. Wang, Q. Zhang, Z. Zhao, "Preparation and electrical conductivity of graphene/ultrahigh molecular weight polyethylene composites with a segregated structure", *Carbon*, 50, 4596- 4599, **2012**.
46. K-H. Liao, Y. Qian, C. W. Macosko, "Ultralow percolation graphene /polyurethane acrylate nanocomposites", *Polymer*, 53, 3756-3761, **2012**.
47. K. A. Williams, D. R. Dreyer, C. W. Bielawski, "The underlying chemistry of self-healing materials", *MRS Bull*, 33, 759-765, **2008**.
48. L. Tsetseris, S. T. Pantelides, "Adatom complexes and self-healing mechanics on graphene and single-wall carbon nanotubes", *Carbon*, 47, 901-908, **2009**.
49. D. R. Dreyer, R. S. Ruoff, C. W. Bielawski, "From conception to realization: a historical account of graphene and some perspectives for its future", *Angew. Chem. Int. Ed.*, 49, 9336- 9345, **2010**.
50. T. Kuila, S. Bose, A. Kumar Mishra, P. Khanra, N. Hoon Kim, J. Hee Lee, "Chemical functionalization of graphene and its applications", *Prog. Mater Sci.*, 57, 1061-1105, **2012**.
51. V. Sing, D. Joung, L. Zhai, S. Das, S. I. Khondaker, S. Seal, "Graphene based materials: Past, present and future", *Prog. Mater Sci.*, 57, 1061-1105, **2012**.
52. J. Du, H-M. Cheng, "The fabrication, properties, and uses of graphene/polymer composites", *Macromol. Chem. Phys.*, 213, 1060-1077, **2012**.
53. Y. Chen, H. Zhao, L. Sheng , L. Yu, K. An, J. Xu, Y. Ando, X. Zhao, "Mass-production of highly-crystalline few-layer graphene sheets by arc discharge in various H₂-inert gas mixtures", *Chem. Phys. Lett.*, 538, 72-76, **2012**.
54. S. R. Dhakate, N. Chauhan, S. Sharma, R. B. Mathur, "The production of multi-layer graphene nanoribbons from thermally reduced unzipped multi-walled carbon nanotubes", *Carbon*, 49, 4170- 4178, **2011**.
55. S. Pei, H-M. Cheng, "The reduction of grapheme oxide", *Carbon*, 50, 3210-3228, **2012**.
56. J. R. Potts, D. R. Dreyer, C. W. Bielawski, Rodney S. Ruoff, "Graphene-based polymer nanocomposites", *Polymer*, 52, 5-25, **2011**.
57. M. Moazzami Gudarzi, F. Sharif, "Molecular level dispersion of graphene in polymer matrices using colloidal polymer and graphene", *J. Colloid Interface Sci.*, 366, 44-50, **2012**.
58. D. Yan, H-B Zhang, Y. Jia, J. Hu, X-Y. Qi, Z. Zhang, Z-Z. Yu, "Improved electrical conductivity of polyamide 12/graphene nanocomposites with maleated polyethylene-octene rubber prepared by melt compounding", *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 4, 4740-4745, **2012**.
59. J. Liang, Y. Wang, Y. Huang, Y. Ma, Z. Liu, J. Cai, C. Zhang, H. Gao, Y. Chen, "Electromagnetic interference shielding of graphene/epoxy composites", *Carbon*, 47, 922- 925, **2009**.

60. Y. Du, S. Z. Shen, W. Yang, R. Donelson, K. Cai, P. S. Casey, "Simultaneous increase in conductivity and Seebeck coefficient in a polyaniline/graphene nanosheets thermoelectric nanocomposite", *Synth. Met.*, 161, 2688-2692, **2012**.
61. D. Zheng, G. Tang, H-B Zhang, Z-Z. Yu, F. Yavari, N. Koratkar, S-H. Lim c, M-W. Lee, "In situ thermal reduction of graphene oxide for high electrical conductivity and low percolation threshold in polyamide 6 nanocomposites", *Compos. Sci. Technol.*, 72, 284-289, **2012**.
62. N. Dang Luong, U. Hippel, J. T. Korhonen, A. J. Soininen, J. Ruokolainen, L-S. Johansson, J-D. Nam, L. Hoang Sinh, J. Seppälä, "Enhanced mechanical and electrical properties of polyimide film by graphene sheets via in situ polymerization", *Polymer*, 52, 5237-5242, **2011**.
63. R. J. Young, I. A. Kinloch, L. Gong, K. S. Novoselov, "The mechanics of graphene nanocomposites: A review", *Compos. Sci. Technol*, 72, 1459-1476, **2012**.
64. U. Khan, P. May, A. O'Neill, J. N. Coleman, "Development of stiff, strong, yet tough composites by the addition of solvent exfoliated graphene to polyurethane", *Carbon*, 48, 4035-4041, **2010**.
65. M. A. Rafiee, J. Rafiee, Z. Wang, H. Song, Z-Z. Yu, N. Koratkar, "Enhanced mechanical properties of nanocomposites at low graphene content", *ACS Nano*, 3, 3884-3890, **2009**.
66. H-D. Huang, P-G Ren, J. Chen, W-Q. Zhang, X. Ji, Z-M. Li, "High barrier graphene oxide nanosheet/poly(vinyl alcohol) nanocomposite films", *J. Membr. Sci.*, 409-41, 156-163, **2012**.
67. H. Kim, C. W. Macosko, "Morphology and properties of polyester/exfoliated graphite nanocomposites", *Macromol.*, 41, 3317-3327, **2008**.
68. H. Kim, C. W. Macosko, "Processing-property relationships of polycarbonate/graphene composites", *Polym.*, 50, 3797-3809, **2009**.
69. B. Ozbas, C. D. O'Neill, R. A. Register, I. A. Aksay, R. K. Prud'homme, Douglas H., "Adamson multifunctional elastomer nanocomposites with functionalized graphene single sheets", *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, 50, 910-916, **2012**.
70. M. Polymerization, H. M. Etmimi, "New approaches to the synthesis and exfoliation of polymer/functional graphene nanocomposites", Ph.D thesis, University of Stellenbosch, Stellenbosch, South Africa, **2012**.
71. C. S, Brown L, L. M, Cai W, Ju S-Y, Edgeworth J, "Oxidation resistance of graphene-coated cu and Cu/Ni alloy", *ACS Nano.*, 5, 1321-1327, **2011**.
72. S. Sreevatsa, A. Banerjee, G. Haim, "Graphene as a permeable ionic barrier", *ESC Transactions*, 19(5), 259-264, **2009**.
73. NT. Kirkland, T. Schiller, N. Medhekar, N. Birbilis, "Exploring graphene as a corrosion protection barrier", *Corrosion Science*, 56, 1-4, **2012**.
74. D. Prasai, JC. Tuberquia, RR. Harl, GK. Jennings, KI. Bolotin, "Graphene: corrosion-inhibiting coating", *ACS Nano.*, 6, 1102-1108, **2012**.
75. R. K. Singh Raman, P. Chakraborty Banerjee, D. E. Lobo, H. Gullapalli, M. Sumandasa, A. Kumar, L. Choudhary, R. Tkacz, P. M. Ajayan, M. Majumder, "Protecting copper from electrochemical degradation by graphene coating", *Carbon*, 50, 4040-4045, **2012**.
76. D. Kang, J. Youn Kwon, H. Cho, J-H. Sim, H. S. Hwang, C. Su Kim, Y. Jung Kim, R. S. Ruoff, H. Suk Shin, "Oxidation resistance of iron and copper foils coated with reduced graphene oxide multilayers", *ACS Nano.*, 6, 7763-7769, **2012**.
77. I. Zaman, T. Thanh Phan, H-C. Kuan, Q. Meng, L. Truc Bao La, L. Luong, O. Youssf, J. Ma, "Epoxy/graphene platelets nanocomposites with two levels of interface strength", *Polym.*, 52, 1603-1611, **2011**.
78. A. Peigney, Ch. Laurent, E. Flahaut, R. R. Bacsá, A. Rousset, "Specific surface area of carbon nanotubes and bundles of carbon nanotubes", *Carbon*, 39, 507-514, **2001**.