

احمد قضاتلو^۱، مجتبی شریعتی نیاسر^۲ و
علیمراد رشیدی^۲

۱- آزمایشگاه پدیده‌های انتقال و فناوری نانو،
دانشکده مهندسی شیمی، پردیس دانشکده‌های
فنی دانشگاه تهران، تهران، ایران
۲- مرکز تحقیقات نانو، پژوهشگاه صنعت نفت،
تهران، ایران

بررسی رفتار حرارتی نانو سیال گرافن / اتیلن گلیکول عامل دار شده در محیط بازی

چکیده

این تحقیق به مطالعه در حوزه بررسی و بهبود رفتار حرارتی نانوسیال گرافن/اتیلن گلیکول می‌پردازد. ابتدا با استفاده از روش ترسیب بخار شیمیایی (CVD) گرافن بصورت خالص و با ساختاری کم لایه سنتز شد. به منظور افزایش پایداری گرافن در حلال‌های قطبی گروه‌های آبدوست کربوکسیلات پتاسیم (-COOK) طی یک فرایند اکسیداسیونی در محیط بازی توسط یک روش جدید به ساختار گرافن پیوند داده شدند. سپس اثر این گروه‌های عاملی بر افزایش پایداری گرافن و همچنین بهبود رفتار حرارتی نانوسیال آن در غلظت، زمان و دماهای مختلف بررسی شد. در بهترین نتایج مقدار ضریب هدایت حرارتی ۲۲٪ ارتقا یافت که مقدار آن در شرایط غلظت ۰/۱ درصد وزنی گرافن عامل‌دار شده و دمای محیط قابل دستیابی است. در این صورت با افزایش دما تا ۵۰ درجه سانتی‌گراد این ضریب به ۳۶٪ افزایش می‌یابد.

واژه‌های کلیدی: گرافن، نانوسیال، روش بازی، ضریب هدایت حرارتی، ضریب هدایت حرارتی موثر، گروه عاملی، محیط بازی، کربوکسیلات پتاسیم

۱- مقدمه

کارایی حرارتی سیالات را می‌توان با بهبود و افزایش خواص حرارتی آنها بیشتر کرد. نانو سیالات که از توزیع نانوذرات در سیالات معمولی حاصل می‌شوند، نسل جدیدی از سیالات با پتانسیل زیاد در حوزه انتقال حرارت هستند. این ذرات اغلب از جنس فلز، اکسید فلز و یا ساختارهای کربنی در محدوده ۱ تا ۱۰۰ نانومتر می‌باشند. از آنجاییکه نانوسیالات نسبت به سیالات پایه و میکروسوسپانسیون‌ها هدایت حرارتی بالاتری دارند کاربردشان در انتقال حرارت مفیدتر به نظر می‌رسد. نانوصفحات گرافنی صفحه‌ای با ضخامت اتمی و در ابعاد میکرونی می‌باشد که در رزونانس حلقه بنزنی آن همواره برای هر اتم کربن یک الکترون آزاد وجود دارد که حضور این الکترون‌ها خاصیت هدایت آنرا بسیار زیاد افزایش می‌دهد. در این تحقیق با توجه به هدایت حرارتی بسیار بالای صفحات گرافن که بصورت تئوری در حدود 5000 W/mk می‌باشد [۱]، سعی شده است تا از آن برای ارتقای رفتار حرارتی اتیلن گلیکول استفاده شود. اتیلن گلیکول که با نام تجاری ضد یخ در بازار عرضه می‌شود اغلب به عنوان سیال خنک کننده در سیال حرارتی مورد استفاده قرار می‌گیرد. مهمترین دلایل انتخاب اتیلن گلیکول به عنوان سیال پایه عبارتست از:

- بالا بودن نقطه جوش اتیلن گلیکول که در سیستم‌های خنک کننده ایجاد بخار نمی‌کند
- پایین بودن نقطه انجماد اتیلن گلیکول نسبت به آب که موجب تخریب سیستم‌های خنک کننده نمی‌شود
- عدم خاصیت خوردگی و زنگ زدگی فلزات مصرفی در سیستم خنک کننده توسط اتیلن گلیکول

مهمترین شاخص در نانوسیالات افزایش پایداری نانوذرات در سیال پایه است بطوریکه با افزایش پایداری می‌توان خواص هدایتی و حرارتی سیال را بهبود داد که برای این منظور روش‌های مختلفی مطرح شده [۲-۶] که معمولاً به دو روش کلی مکانیکی و شیمیایی تقسیم بندی می‌شود [۸و۷]. روش‌های مکانیکی شامل استفاده از امواج مافوق صوت و سورفکتانت است. از آجائی که سورفکتانت‌ها با تغییر خصوصیت سطحی نانوذرات باعث توزیع یکنواخت و پایدار آنها در سیال قطبی می‌شوند در آزمایشات اولیه از سدیم دودسیل سولفونات (SDS) بعنوان سورفکتانت استفاده شد و مشاهده شد که SDS نمی‌تواند باعث پخش پایدار نانوصفحات گرافنی در اتیلن گلیکول شود و نمونه‌های مربوطه به سرعت و در کمتر از دو دقیقه رسوب می‌کنند. مهمترین دلیل این پدیده ساختار دو بعدی گرافن است که به علت صفحه‌ای بودن به یک عملکرد بسیار قوی از طرف مولکول‌های پایدار کننده نیاز دارد که در اینصورت عملکرد سورفکتانت برای این کار توانمند نیست. بنابراین بر اساس نتایج آزمایشات اولیه، مشاهده شد که امکان پایداری صفحات گرافنی در اتیلن گلیکول با روش‌های فیزیکی میسر نیست. از این رو روش‌های شیمیایی که شامل عامل‌دار کردن نانوذرات در دو محیط روش اسیدی و بازی است مورد توجه قرار گرفت.



شکل ۱: تصویر صفحات رشد یافته گرافنی در مقیاس میکرومتری

جدول ۱: خواص فیزیکی اتیلن گلیکول و گرافن (۱۲)

ماده	ضریب هدایت حرارتی $W/m.K$	ظرفیت گرمای ویژه $J/g.K$
اتیلن گلیکول	۰/۲۵۲	۲/۴۰۸
گرافن	۵۰۰۰	۰/۵۸۵

روش‌های اسیدی به دلیل اینکه نقص ساختاری زیادی را بر روی نانوذرات ایجاد می‌کنند موجب می‌شوند که گروه‌های عاملی متنوع و زیادی بتوانند با نانوذرات پیوند دهند و در نتیجه پایداری زیادی را در سیال پایه ایجاد می‌کنند و از این رو استفاده از اسیدها در عاملدار کردن نانوذرات در مقالات متعددی مطالعه شده است. [۹-۱۱] از طرفی روش‌های بازی ساختار شیمیائی نانوذرات را کمتر تخریب می‌کنند و در نتیجه می‌توانند ضمن ایجاد پایداری نانوذرات در غلظت‌های کم در سیال پایه، امکان استفاده از خواص ذاتی نانوذرات را نیز فراهم کنند. ولی تمرکز بیشتر بر روش‌های اسیدی موجب شده که تحقیقات کمتری در خصوص اثرات روش بازی در پایداری نانوذرات و بهبود خواص حرارتی نانوسیالات حاصل از آن گزارش شود. در این تحقیق سعی شده پیوند گروه‌های عاملی به گرافن در یک محیط بازی انجام شود تا ضمن ایجاد پایداری، کمترین نقص ساختاری ایجاد شود و در نتیجه بتوان از خواص ویژه گرافن نیز در سیال بهره برد. جدول ۱ خواص فیزیکی اتیلن گلیکول و گرافن را با یکدیگر مقایسه می‌کند.

۲- تهیه نمونه‌ها و روش کار

۲-۱- مواد و روش‌ها

نانوصفات گرافن توسط گروه نانو تکنولوژی پژوهشگاه صنعت نفت (R.I.P.I.-GNS) و با روش ترسیب بخار شیمیائی اصلاح شده بر روی مس که برگرفته از مقالات معتبر است سنتز شد. فویل‌های مسی مورد استفاده در این روش با ضخامت ۳۰ میکرومتر از محصولات شرکت Aldrich خریداری شد. اسید استیک، اسید هیدروکلریک، آب مقطر و گرانول‌های پرسولفات پتاسیم ($K_2S_2O_8$) و هیدروکسید پتاسیم (KOH) توسط شرکت Merck KGaA خریداری شد. گازهای هیدروژن و متان با خلوص ۹۹/۹۹۹٪ از شرکت‌های داخلی تهیه و اتیلن گلیکول با خلوص آزمایشگاهی به عنوان سیال پایه مصرف شدند.

۲-۲- سنتز نانوصفات گرافنی

بر اساس فرایند سنتز گرافن، نانوصفات گرافنی می‌توانند بر روی فویل‌های مسی توسط روش CVD سنتز شوند [۱۳]. استفاده از فویل مسی به این دلیل است که مس تنها در اوربیتال آخر امکان رشد گرافن را فراهم می‌کند و عمل نفوذ خوراک کربنی در داخل آن انجام نمی‌شود و می‌توان گرافن را بصورت صفحه‌ای بر روی آن رشد داد. روش مورد استفاده در این تحقیق یک روش اصلاح شده CVD است که در آن بجای استفاده از شرایط خلاء از فشار اتمسفریک و تنها با استفاده از گازهای هیدروژن و متان و حذف گاز هلیوم انجام می‌شود. این روش بر اساس انجام آزمایشات اولیه و جمع بندی کلی از روش‌های موجود در مقالات بدست آمد که شامل تغییراتی در فشار، نوع و میزان گازهای مورد استفاده در آن است. ابتدا فویل‌های مسی در اسید استیک ۲۵٪ به مدت ۱۵ دقیقه و در دمای محیط قرار گرفتند تا لایه پلیمری پوشش داده شده بر روی آنها حذف شود سپس فویل‌ها با آب مقطر شستشو داده تا سطح PH آنها خنثی شود پس از آن با اتانول شستشو داده تا چربی‌های احتمالی نیز حذف شود در نهایت در آون خلاء در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۰ دقیقه خشک شدند تا آب در محیط باقی نماند. در اینصورت سطح مس برای رشد گرافن آماده می‌شود. فویل‌های مسی در یک راکتور شیشه‌ای کوارتز بارگزاری شده و راکتور درون کوره از دمای محیط تا دمای ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد گرم می‌شود و پس از رسیدن به این دما به مدت ۳۰ دقیقه باقی می‌ماند. در این مدت جریان گاز هیدروژن با دبی ۵۰ سانتیمتر مکعب در دقیقه درون راکتور جریان دارد تا سطح اکسید مس حذف و مس بصورت خالص آماده رشد گرافن شود. سپس

جریان‌های گاز متان با دبی ۷۷۰ و هیدروژن با دبی ۹۱۰ سانتیمتر مکعب در دقیقه همزمان به درون راکتور ارسال و به مدت ۳۰ دقیقه جریان می‌یابد تا فرصت رشد صفحات گرافنی بر روی سطح فویل مسی مهیا شود. پس از آن به منظور جلوگیری از رول شدن صفحات گرافنی و تبدیل به نانولوله کربنی راکتور تحت یک شوک حرارتی با شیب ۲۵۰ درجه سانتی‌گراد در دقیقه تا دمای محیط سرد می‌شود. در اینصورت باید جریان گاز متان به عنوان منبع کربنی قطع شود و جریان گاز هیدروژن با دبی ۱۴۰ سانتیمتر مکعبی در دقیقه برقرار باشد. باید توجه شود این شوک حرارتی خطر انفجار دارد که باید با دقت و تجربه کافی انجام شود. پس از سرد شدن راکتور صفحات گرافنی را می‌توان از روی فویل مسی جدا کرد. شکل ۱ توسط میکروسکپ نور پلاریزه Japan (ECLIPS) LV-۱۰۰, Nikon- از صفحات گرافنی بدست آمده عکسبرداری شده است.

همانطور که شکل ۱ نشان می‌دهد، صفحات گرافنی بدست آمده در مقیاس میکرومتری هستند و با توجه به رنگ نقره‌ای آن می‌توان گفت که از تعداد لایه‌های کمی برخوردار است [۱۴].

چنانچه در هنگام جدا کردن صفحات گرافنی از روی فویل مسی ناخالصی مس بصورت تراشه وارد گرافن شود باید ذرات مس توسط اسید شوئی حذف گردد. روش حذف مس شامل استفاده از اسید کلریدریک ۵۰٪ در دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد و به مدت ۱۶ ساعت همراه با همزن مغناطیسی می‌باشد. پس از آن محتویات فلاکس توسط یک فیلتراسیون خلاء فیلتر شده و توسط آب مقطر شش‌شویافته تا PH خنثی شوند. سرانجام یک فیلتر شده به مدت ۸ ساعت و در دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد در آون خلاء خشک شود.

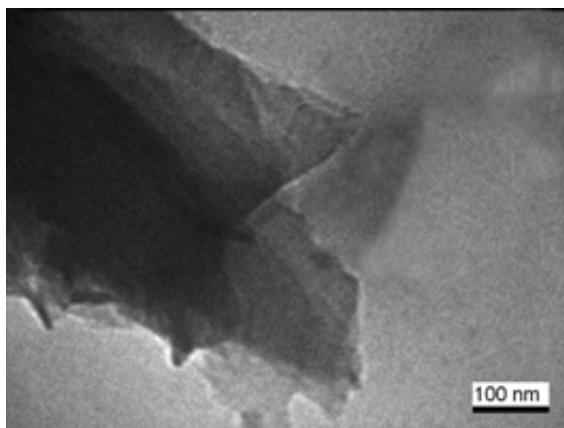
۳-۲- پراش پرتوی ایکس

تصویر پراش پرتوی ایکس گرافن سنتز شده در شکل ۲ آمده است تا بتوان بر اساس آن وضعیت ساختار اتمی گرافن را بررسی کرد. بر اساس گزارشات اعلام شده گرافن در زاویه 2θ ۲۶/۵ درجه یک پیک کوتاه و پهن دارد [۱۵]. از طرفی ذرات مس در زاویه ۴۶ درجه پیک می‌دهند و وجود پیک در زاویه‌های ۴۲ و $76/8$ درجه دلیل رول شدن نانولوله‌های کربنی می‌باشند [۱۶] با توجه به شکل ۲ ملاحظه می‌شود که ساختار اتمی بدست آمده گرافن ایت و هیچگونه مس اضافی در سیستم وجود ندارد و یا صفحات گرافنی رول نشده‌اند. همچنین به کمک معادله شر اندازه ذرات بدست آمده از تصویر فوق حدود $2/1$ نانومتر بدست آمد [۱۷] که با توجه به فاصله صفحات گرافنی که حدود $3/4$ انگستروم است [۱۸] می‌توان گفت صفحات رشد یافته گرافنی در حدود ۶ لایه می‌باشد که یک ساختار کم لایه گرافنی محسوب می‌شود.

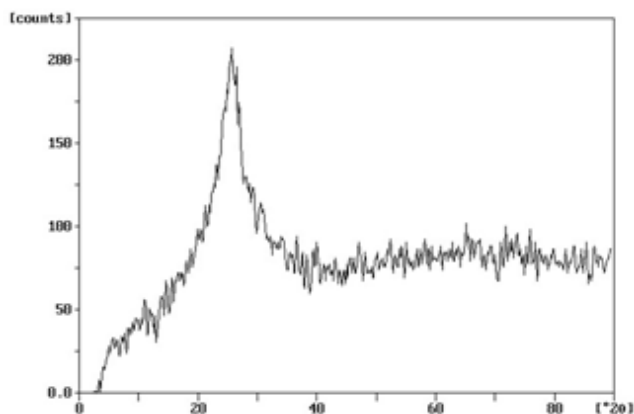
۴-۲- عکس برداری TEM

برای بررسی دقیق تر ساختار گرافن سنتز شده و همچنین مشاهده وضعیت لایه‌های گرافنی عکس TEM از نمونه‌ها گرفته و در شکل ۳ آورده شده است. میکروسکوپ الکترونی TEM مورد استفاده مدل فیلیپس EM۲۰۸ از گروه KNL با قدرت ۵۰ KV است. به منظور عکس برداری TEM، پودر گرافن در اتانول خالص بواسطه امواج مافوق صوت به مدت ۱۵ دقیقه پخش و سپس در پایه‌های مخصوص قرار گرفته و تصویر برداری انجام شد.

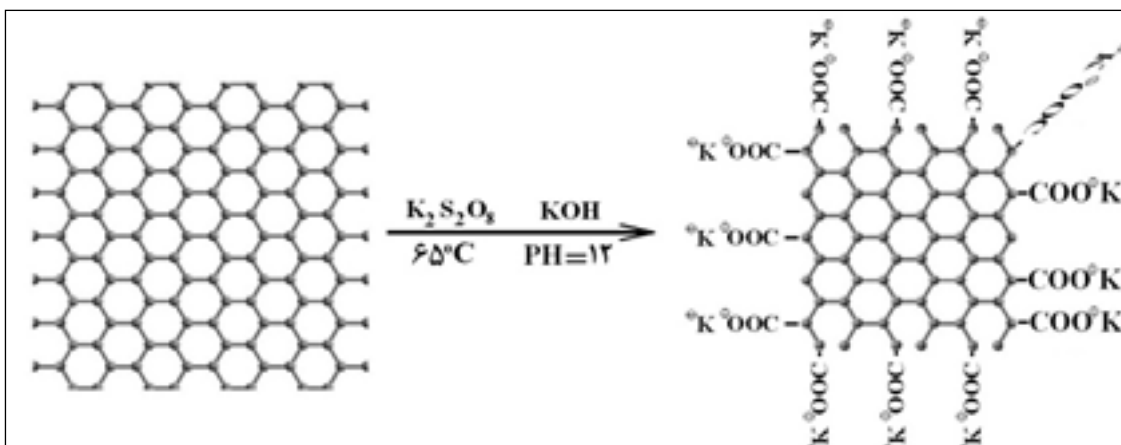
ر شکل ۳، ساختار صفحه‌ای گرافن به وضوح قابل مشاهده است این ساختار در برخی مواضع دارای لایه‌های کمتر است که بصورت شفاف ظاهر شده و در بعضی جاها نیز بصورت چند لایه تشکیل شده که بصورت تیره تر است. همچنین لایه‌های تیز لایه‌ها نشانده ساختار میکرومتری در یک بعد گرافن است در این لایه‌ها امکان پیوند گروه‌های عاملی بسیار زیاد است. زیرا از لحاظ ساختاری برای پیوندهای شیمیائی کاملاً مستعد می‌باشد.



شکل ۳: تصویر TEM از نانوصفات گرافنی به روش CV



شکل ۲: تصویر پراش پرتوی ایکس از گرافن سنتز شده

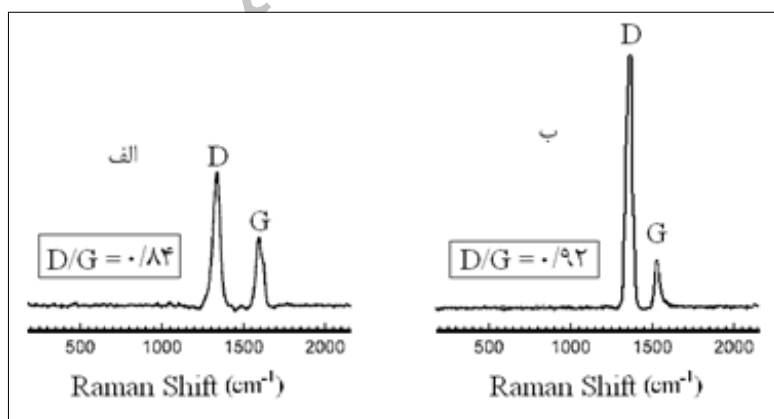


شکل ۴: نمای شماتیک پیوند گروه‌های عاملی کربوکسیلات پتاسیم به لبه صفحات گرافنی

۳- عامل‌دار کردن گرافن در محیط بازی

در این تحقیق برای پایدار کردن گرافن از یک روش جدید در محیط بازی استفاده شد که بر اساس آن با پیوند دادن گروه‌های عاملی خاصی به ساختار گرافن نانوصفحات گرافنی و توانائی توزیع در حلال‌های قطبی را پیدا می‌کند. مهمترین علت استفاده از محیط بازی این بود که سعی شود تحت شرایط معتدل کمترین نقص ساختاری به صفحات گرافنی وارد شود تا بتوان علاوه بر افزایش پایداری از مزیت‌های ویژه گرافن مانند استفاده از یک ساختار با رزونانس متقارن بهره برد در اینصورت با حفظ رزونانس در صفحات گرافنی، انتقال الکترون در طول صفحات به سادگی و با سرعت بالا انجام می‌پذیرد. وجود چنین سرعت بالائی در انتقال الکترون درون گرافن موجب شده که ضریب هدایت حرارتی و الکتریکی آن بسیار بالا گزارش شود [۱۹]. همچنین روش‌های بازی در مقایسه با روش‌های اسیدی کم هزینه تر، دوستدار با محیط زیست و کم خطر تر هستند [۲۰].

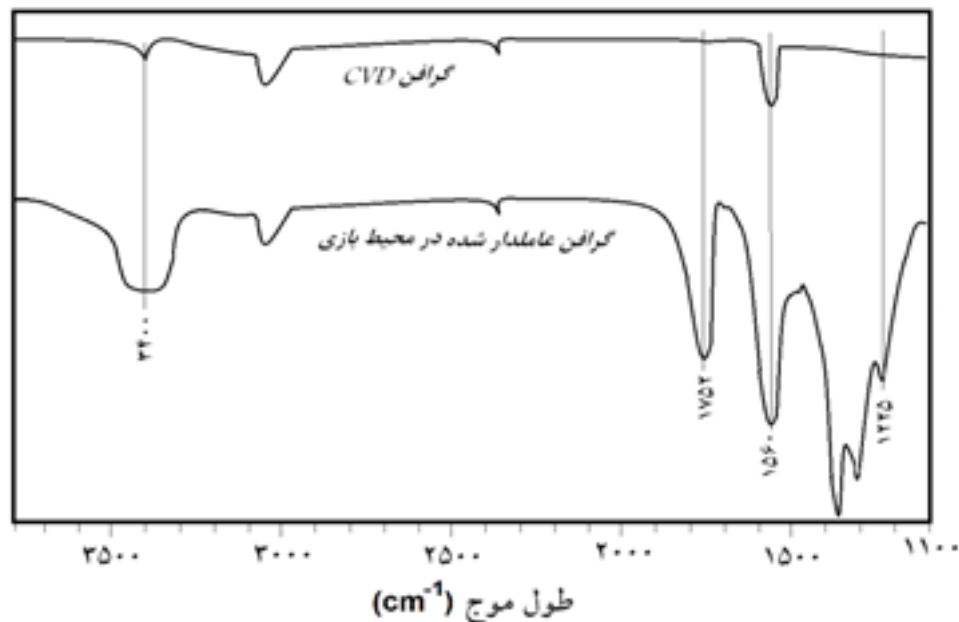
در این روش ابتدا ۵۰ میلی گرم پودر گرافن را درون بشری که حاوی ۵۰ میلی لیتر آب دیونیزه است ریخته و توسط همزن مغناطیسی به مدت ۱۵ دقیقه آنرا در دمای اتاق مخلوط و پس از آن مقدار ۱/۷۵ گرم پرسولفات پتاسیم به آرامی و در طی مدت ۱۵ دقیقه به مخلوط درون بشر اضافه می‌کنیم. سپس سعی می‌شود تا با اضافه نمودن تدریجی گرانول‌های هیدروکسیدپتاسیم (KOH) میزان PH مخلوط را به بیش از ۱۲ بالاتر از ۱۲ نگهداشت. پس از اضافه کردن کامل پرسولفات پتاسیم و همچنین تنظیم PH مخلوط مذکور به مدت ۸ ساعت در دمای ۶۵ درجه سانتیگراد تحت رفلکس قرار می‌گیرد و بعد از آن به صورت طبیعی دمای آن تا ۶۰ درجه سانتیگراد کم می‌شود سپس مخلوط درون ظرف سر بسته قرار گرفته و به مدت ۲۰ دقیقه در حمام اولتراسونیک در دمای ۶۰ درجه سانتیگراد قرار گرفته تا توزیع ذرات یکنواخت شود. واکنش عامل‌دار کردن صفحات گرافنی توسط روش فوق به صورت شماتیک در شکل ۴ نشان داده شده است.



شکل ۶: طیف رامان الف) گرافن CVD (ب) گرافن عامل‌دار شده در محیط بازی



شکل ۵: تصویر دیجیتالی از پودر گرافن عامل‌دار شده در محیط بازی



شکل ۷: طیف FTIR گرافن CVD و گرافن عاملدار شده در محیط بازی

با توجه به شکل ۴ ملاحظه می‌شود که گروه‌های عاملی کربوکسیلات پتاسیم (COOK-) که در آب محلول هستند در ابتدا در لبه صفحات گرافنی پیوند خواهند خورد زیرا به دلیل تقایص ساختاری موجود در لبه صفحات، این مکان‌ها برای دریافت گروه‌های عاملی بسیار مستعد هستند و پس از اشباع شدن گروه‌های عاملی در لبه‌ها، سایر گروه‌ها در قسمت‌هایی از صفحات که رزونانس حلقه بنزنی موجود نمی‌باشد چسبیده می‌شوند. این گونه مواضع اغلب در طول فرایند رشد ایجاد می‌شوند و وجود آنها تابع دلایل مختلفی از جمله رفتار میکروسکوپی سطح فویل‌های مسی و نوع ساختار اتمی آن، میزان حضور گازهای متان و هیدروژن در زمان هسته زائی، نحوه قرار گرفتن فویل درون راکتور و بسیاری عوامل ماکروئی دیگر است.

پس از حمام اولتراسونیک مخلوط به مدت ۲۰ دقیقه و با سرعت ۳۰۰۰ rpm سانتریفیوژ می‌شود. پس از عملیات سانتریفیوژ، محلول شفاف بالای رسوب شکل یافته سر ریز شده و باقیمانده که شامل رسوب نانوذرات گرافنی عاملدار شده است توسط محلول ۳٪ وزنی KPS و ۵٪ وزنی آب ژاول شسته و توسط فیلتر خلا با آب دیونیزه شستشو می‌شوند تا میزان PH آن خنثی شود. گرافن‌های حاصله در آون خلاء در دمای ۵۰ درجه سانتیگراد و به مدت ۱۵ ساعت قرار می‌گیرند تا خشک شوند. پودر گرافن عاملدار شده در شکل ۵ نشان داده شده که حاوی گروه‌های عاملی کربوکسیلات پتاسیم می‌باشد.

۴- طیف رامان گرافن عاملدار شده

اسپکتروسکوپ رامان بعنوان ابزاری قوی در تعیین میزان عاملدار شدن ساختارهای نانویی محسوب می‌شوند و در مطالعات متعددی از آن استفاده می‌شود [۲۰-۲۱]. از این رو در این تحقیق نیز برای شناسایی و اطمینان از وجود گروه‌های عاملی در سطح گرافن از طیف رامان استفاده شد. مطالعات قبلی نشان می‌دهد که افزایش نسبت D/G مبین افزایش درجه عاملدار شدن نانوذرات است. طیف رامان حاصله از نانوصفحات گرافنی نشان می‌دهد که شدت باند G در ۱۵۹۵ cm^{-1} ، شدت باند D در ۱۳۵۰ cm^{-1} می‌باشد. بنابراین نسبت D/G گرافن خالص برابر ۰/۸۴ می‌باشد [۲۱]. در شکل ۶ طیف رامان از نمونه‌های گرافن CVD و گرافن عاملدار شده در محیط بازی با یکدیگر مقایسه شده‌اند. بر این اساس نسبت D/G گرافن عاملدار شده (۰/۹۲) درمقایسه با گرافن خالص افزایش قابل ملاحظه داشته است.

۵- طیف FTIR گرافن عاملدار شده

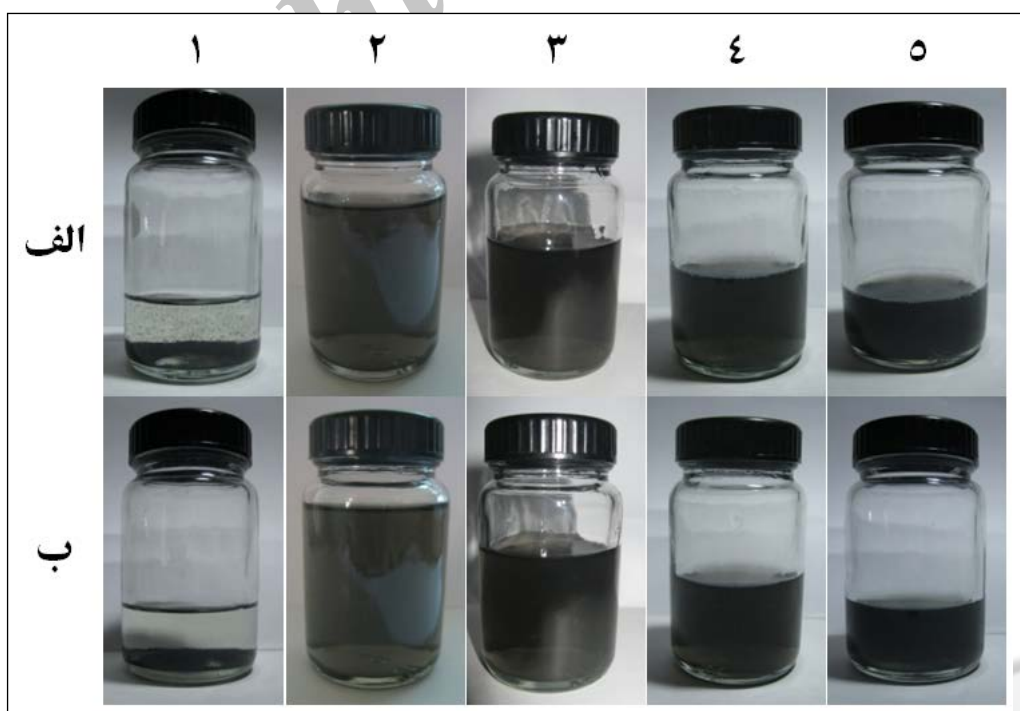
ترکیباتی که پیوندهای کوالانسی مختلفی دارند بر اساس پیوندهایشان فرکانس‌های متفاوتی از اشعه الکترومغناطیس را در ناحیه مادون قرمز (IR) جذب می‌کنند. زیرا این ناحیه مطابق با فرکانس ارتعاش طبیعی پیوندها است و پس از جذب این امواج، فقط

جدول ۲: مشخصات نمونه‌های نانوسیال گرافن/اتیلن گلیکول

شماره نمونه‌ها	اتیلن گلیکول	درصد وزنی (%) نانوصفحات گرافنی عاملدار شده
۱	۹۹/۹۶	۰/۰۴ (خالص)
۲	۹۹/۹۶	۰/۰۴
۳	۹۹/۹۴	۰/۰۶
۴	۹۹/۹۲	۰/۰۸
۵	۹۹/۹۰	۰/۱

فرکانس‌های مختص به آن پیوندها توسط مولکول جذب شده و موجب برانگیخته شدن مولکول و ایجاد ارتعاش در آن می‌شود. طیف FTIR اطلاعاتی را در مورد ساختمان شیمیایی یک مولکول (نوع هیبریداسیون (بر اساس پیوندها به ترتیب $3SP < 2SP < SP$) بر فرکانس جذب تاثیر می‌گذارد) و گروه‌های عاملی آن در اختیار می‌گذارد. از این رو در این تحقیق نیز برای شناسایی انواع گروه‌های عاملی موجود بر سطح گرافن عاملدار شده از طیف FTIR استفاده شد. در شکل ۷ طیف FTIR از نمونه‌های گرافن CVD و گرافن عاملدار شده در محیط بازی با یکدیگر مقایسه شده‌اند.

با توجه به اینکه پیک گروه‌های C-OH در محدوده ۳۰۰۰-۳۷۰۰ می‌باشد [۲۲] ملاحظه می‌شود که در گرافن عاملدار شده شدت پیک در محدوده ۳۴۰۰ بیشتر از طیف گرافن CVD است بنابراین در طول فرایند اکسیداسیون تعداد گروه‌های هیدروکسیل افزایش یافته است و به همین دلیل ساختار گرافن آبدوست شده است [۲۳]. پیک محدوده ۱۷۵۲ مربوط به گروه‌های کربوکسیل می‌باشد که در گرافن CVD وجود ندارد ولی در حالت عاملدار شده ظاهر شده است که دلیلی بر انجام واکنش اکسیداسیون می‌باشد [۲۳].



شکل ۸: میزان پایداری نمونه‌ها و اثر زمان بر آنها
الف) یک دقیقه پس از فرایند اولتراسونیک (ب) ۷ روز پس از فرایند اولتراسونیک

پیک محدوده ۱۵۶۰ نیز مربوط به آروماتیک‌ها است که مقدار آن در هر دو حالت یکسان است که نتیجه می‌شود که ساختار هگزگونال گرافن تغییر نکرده است و در نتیجه فرایند اکسیداسون بازی به ساختار اصلی گرافن حمله نکرده است [۲۳]. پیک محدوده ۱۲۲۵ مربوط به حضور پتاسیم است که در گروه‌های کربوکسیلاتی وجود دارد [۲۴].

۶- آماده سازی نمونه‌های نانو سیال

به منظور آماده سازی نمونه‌ها [نانوسیال گرافن/اتیلن گلیکول]، از فرایند دو مرحله‌ای استفاده شد بطوریکه ابتدا پودر گرافن با درصد وزنی ۰/۰۴٪ تا ۰/۱٪ با سیال پایه اتیلن‌گلیکول مخلوط شده و در حمام اولتراسونیک به مدت یک ساعت قرار داده شد. مشخصات نمونه‌ها در جدول ۲ آورده شده است.

مطابق مشخصات جدول ۲، نمونه شماره ۱ حاصل از اختلاط گرافن خالص بدون هیچ پیش پردازشی با اتیلن‌گلیکول است. همچنین نمونه‌های شماره ۲ تا ۵ شامل درصد‌های مختلف وزنی گرافن‌های عاملدار شده در محیط بازی در اتیلن‌گلیکول می‌باشند. همانگونه که مشخص شده است گرافن‌های عاملدار با پایداری طولانی در آب پخش شده‌اند. در شکل ۸ میزان پایداری نمونه‌ها بر اثر گذشت زمان مشاهده می‌شود.

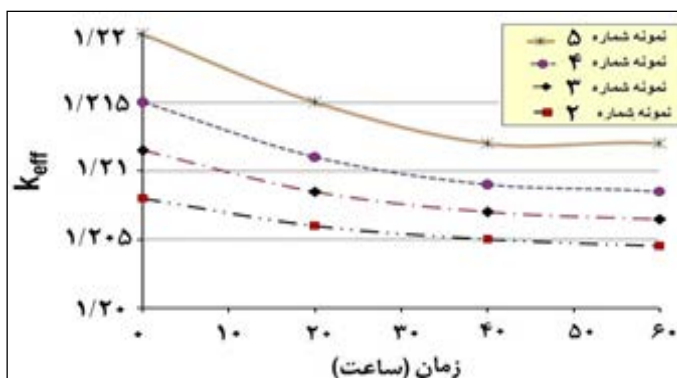
مطابق شکل ۸ ملاحظه می‌شود که نمونه شماره ۱ هیچ پایداری نداشته و نانوذرات گرافن خالص در سیال پایه در مدت کمی بصورت کامل رسوب می‌کنند. نمونه‌های شماره ۲ تا ۵ دارای پایداری بیشتری هستند بطوریکه در مدت ۷ روز هیچ رسوبی تشکیل نشده است. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که عاملدار کردن نانوصفات گرافنی با موفقیت انجام شده و منجر به توزیع یکنواخت و پایداری نانوذرات درون اتیلن گلیکول است.

۷- اندازه گیری ضریب هدایت حرارتی نمونه‌ها

در این تحقیق از تکنیک "سیم داغ" و توسط دستگاه Pro KD۲ به منظور اندازه گیری ضریب هدایت حرارتی نمونه‌ها استفاده شد. برای برقراری تعادل گرمائی و دمای مورد نیاز از یک راکتور دو جداره گردشی آب به عنوان حمام (گرم کننده و یا سرد کننده) استفاده شد که قابلیت کنترل درجه حرارت را توسط یک سیرکولاتور دارد. این حمام موجب می‌شود تا نمونه‌ها در هنگام اندازه گیری در تعادل دمائی با دمای مورد نظر هر آزمایش قرار گیرند.

در هنگام اندازه گیری ضریب هدایت حرارتی، ابتدا ترموکوپل مخصوص دستگاه درست در مرکز نمونه درون سل اندازه گیری قرار گرفته و در جای خود محکم می‌شود. سپس سل در داخل راکتور دو جداره جایگذاری و به مدت ۳۰ دقیقه ثابت می‌ماند تا به تعادل دمائی با دمای مورد نظر برسد. شکل ۹ دستگاه آزمایشگاهی اندازه‌گیری ضریب هدایت حرارتی را نشان می‌دهد.

اندازه‌گیری نمونه‌ها پس از کالیبره کردن دستگاه Pro KD۲ با اتیلن گلیکول خالص صورت پذیرفت. در هر آزمایش برای هر نمونه نانوسیال سه‌اندازه گیری بصورت مجزا و با فاصله زمانی ۱۵ دقیقه صورت گرفت و در نهایت میانگین عددی آنها به عنوان ضریب هدایت حرارتی نمونه محاسبه و گزارش شد. سپس درصد بهبود ضریب هدایت حرارتی نمونه‌ها بر مبنای رابطه $(k_n - k_f) * 100 / k_f$ تعیین گردید. که در آن مقادیر k_n و k_f به ترتیب ضریب هدایت حرارتی سیال پایه و نانوسیال می‌باشد.



شکل ۱۰: تغییرات ضریب هدایت حرارتی موثر نمونه‌ها با گذشت زمان



شکل ۹: تصویر دستگاه آزمایشگاهی مورد استفاده در اندازه گیری ضریب هدایت حرارتی نانوسیالات

۸- اثر زمان بر ضریب هدایت حرارتی نمونه‌ها

برای کلیه نمونه‌ها تغییرات ضریب هدایت حرارتی موثر $[k_{eff}]$ نسبت به زمان در دمای محیط مورد بررسی قرار گرفت و نتایج آن در شکل ۱۰ آمده است.

با توجه به شکل ۱۰ در زمان‌های کمتر از ۴۰ ساعت ضریب هدایت حرارتی موثر تمامی نمونه‌ها به آرامی یک سیر نزولی را طی می‌کند که به دلیل رسوب آهسته ساختارهایی از گرافن عاملدار شده است که گروه‌های عاملی موجود بر آن به اندازه کافی توانائی غوطه‌وری نانوصفحات را در سیال پایه ندارند به عبارتی در ساختارهایی از گرافن که دارای لایه‌های زیاد هستند گروه‌های عاملی کربوسیلیاتی قادر به توزیع پایدار و بلند مدت نمی‌باشند از این رو در مدت ۴۰ ساعت برخی از نانوصفحات چند لایه رسوب می‌نماید که روند رسوب آنها تابع تعداد لایه‌ها است و این امر موجب می‌شود که ضریب هدایت حرارتی موثر کمی افت پیدا نماید. این افت در بدترین شرایط برای نمونه‌های غلیظ بوده که حدود ۶۵٪ می‌باشد. این مقدار ناچیز در افت حرارتی گویای این مطلب است که ساختار پر لایه گرافنی تنها درصد بسیار کمی از کل گرافن‌ها را به خود اختصاص داده‌اند و اغلب گرافن‌ها بصورت کم لایه شکل گرفته است. این امر از روش سنتز CVD دور از انتظار نیست [۱۳] بنابراین نتایج آن دلیلی بر عملکرد درست در روش سنتز CVD مورد استفاده این تحقیق می‌باشد.

ملاحظه می‌شود که با افزایش غلظت نانوذرات در ابتدا میزان ضریب هدایت حرارتی موثر کلیه نمونه‌ها با یک گام ثابت افزایش یافته ولی با گذشت زمان روند افت آن کمی متفاوت می‌شود. بطوریکه در غلظت‌های کم گرافن (نمونه شماره ۲) میزان افت با شیب کمتر کاهش یافته و حداکثر افت حدود ۱۷٪ می‌باشد. این روند نزولی که بصورت خطی می‌باشد ناشی از شانس کمتر حضور نانوصفحات گرافنی چند لایه در نمونه است و در نتیجه میزان رسوب کمتر شده و پایداری بیشتری در خواص حرارتی نانوسیال مشاهده شود. بنابراین در غلظت‌های پایین گرافن، پایداری هدایت حرارتی در زمان کمتر و با سرعت بیشتر بدست می‌آید. دو دلیل برای چنین رفتاری وجود دارد: یکی توزیع یکنواخت نانوصفحات گرافنی و دیگری تعامل کمتر این نانوصفحات با یکدیگر است. در زمان‌های بیشتر از ۴۰ ساعت مقدار ضریب هدایت حرارتی موثر کلیه نمونه‌ها یک مقدار ثابتی دارد که مقادیر آن در جدول ۳ بیان شده است.

جدول ۳: ضریب هدایت حرارتی موثر

شماره نمونه	حداکثر ضریب هدایت حرارتی موثر	ضریب هدایت حرارتی موثر پایدار	حداکثر میزان افت (%)
۲	۱/۳۰۸	۱/۳۰۴	۰/۱۷
۳	۱/۳۱۱	۱/۳۰۷	۰/۱۷
۴	۱/۳۱۵	۱/۳۰۹	۰/۱۶
۵	۱/۳۲۰	۱/۳۱۳	۰/۰۸

با توجه به جدول ۳ ملاحظه می‌شود که می‌توان تا ۲۲٪ ضریب هدایت حرارتی سیال را ارتقا داد که در این صورت به غلظت ۰/۱٪ از گرافن نیاز است. این مقدار افزایش با توجه به اینکه روش عاملدار کردن یک فرایند با شرایط معتدل می‌باشد در مقایسه با سیالات حاوی نانولوله‌های کربنی قابل مقایسه است.

مثلاً در نانوسیالات حاوی ۰/۱٪ وزنی نانولوله کربنی عاملدار شده به روش اسیدی افزایش هدایت حرارتی ۹٪ گزارش شده است [۲۵] که با نتایج بدست آمده در این تحقیق بر روی گرافن این ضریب ۲/۷ برابر و معادل ۱۴۴٪ بهبود داشته است. همچنین در مقایسه ضریب هدایت حرارتی یکسان برای یک افزایش ۲۲٪ به ۰/۸٪ وزنی نانولوله کربنی در سیال پایه نیاز است که باید با روش اسیدی عاملدار شده باشد [۲۵]. به عبارتی غلظت نانوسیال را حدود ۸ برابر باید افزایش داد تا عملکردهای دو نانوسیال یکی حاوی نانولوله کربنی و دیگری گرافن یکسان گردد.

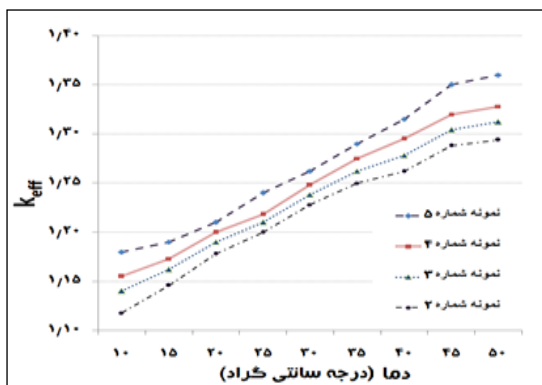
با افزایش غلظت گرافن در نمونه‌ها الگوی نزولی ضریب هدایت حرارتی موثر از خطی بصورت نمائی تغییر می‌کند به دلیل اینکه با افزایش غلظت، میزان حضور نانوصفحات گرافنی چند لایه بیشتر شده و برای پایداری به زمان‌های طولانی‌تر نیاز است. یکی از دلایل وجود ساختارهای چند لایه‌ای استفاده از تکنیک اولتراسونیک بصورت بلند مدت است که اغلب در طول فرایند عاملدار کردن از آن استفاده می‌شود در این صورت علاوه بر اینکه موجب افزایش تعاملات نانوصفحات گرافنی می‌شود باعث از هم گسیختن پیوندهای ضعیف تر شیمیائی نیز می‌شود که در نهایت وضعیت پایداری نانوذرات را تضعیف می‌کند. با توجه به موارد یاد شده نتیجه می‌شود که شانس حضور ذرات بزرگتر در غلظت‌های بالای گرافنی بیشتر است. بنابراین افت هدایت حرارتی بیشتر خواهد بود. هر چند که در زمان طولانی‌تر، هدایت حرارتی تمامی نمونه‌ها ثابت باقی می‌ماند.

۹- اثر دما بر ضریب هدایت حرارتی نمونه‌ها

بطور کلی هدایت حرارتی نانوسیالات در برابر تغییرات دمایی در مقایسه با سیال پایه حساس تر می‌باشد [۲۶] و اغلب هدایت حرارتی موثر نانوسیالات با افزایش دما، بیشتر می‌شود [۲۷-۲۹]. اما روند افزایشی آنها با یکدیگر متفاوت است. همانطور که قبلاً اشاره شد برای بررسی اثر تغییرات دمایی بر روی ضریب هدایت حرارتی نانوسیالات، از یک سیرکولاتور برای تنظیم دما در محدوده ۱۰ تا ۵۰ درجه سانتی‌گراد استفاده شد.

روش سیم داغ که اساس اندازه‌گیری دستگاه Pro KD۲ می‌باشد معمولاً در محدوده دمائی ۱۰ تا ۶۰ درجه سانتی‌گراد استفاده می‌شود [۳۰]. ضریب هدایت حرارتی موثر نمونه‌ها پس از رسیدن به پایداری حرارتی با دمای مورد نظر اندازه‌گیری و پاسخ بدست آمده پس از سه تکرار و با خطای بسیار کم بصورت میانگین حسابی محاسبه و گزارش شد. پس از آن به منظور مقایسه عملکرد آنها با یکدیگر و اثر دما بر رفتار حرارتی نمونه‌ها نمودار تغییرات آنها بصورت شکل ۱۱ رسم شد.

حرکت تصادفی نانوذرات به عنوان یکی از مکانیسم‌های موثر نحوه انتقال حرارت درون نانوسیالات محسوب می‌شود. این حرکت در اثر برخورد مداوم نانوذرات با مولکول‌های سیال بوجود می‌آید که موجب افزایش یکنواختی و توزیع بیشتر نانوذرات درون سیال شده و گرما را در داخل سیال بیشتر و سریعتر منتقل می‌کند و در نتیجه سرعت انتقال انرژی افزایش می‌یابد [۲۷]. این حرکت تابع صعودی از دما است بنابراین با حضور نانوصفحات گرافنی درون سیال، افزایش دما باعث افزایش تعامل صفحات گرافن با



شکل ۱۱: تاثیر دما بر ضریب هدایت حرارتی موثر نانوسیال گرافن/اتیلن گلیکول در غلظت‌های مختلف گرافن

سیال شده و مسیرهای این حرکت مارپیچ و آشفته‌تر خواهد شد و در نتیجه آشفستگی و پخش نانوصفحات گرافنی درون سیال افزایش می‌یابد و در نتیجه سرعت ترجمه انتقال حرارت در مرز مشترک صفحات گرافنی و سیال افزایش می‌یابد که این امر موجب ارتقای رفتار انتقال حرارت در نانوسیال می‌شود. که از آن به افزایش هدایت حرارتی تعبیر می‌شود [۳۱]. در همین راستا و با توجه به شکل ۱۱ مشاهده می‌شود که ضریب هدایت حرارتی موثر کلیه نمونه‌ها با افزایش دما بیشتر شده است.

در دمای ملایم بین ۱۵ تا ۴۵ درجه سانتی‌گراد، یک رابطه خطی در روند افزایش ضریب هدایت حرارتی کلیه نمونه‌ها مشاهده می‌شود به این نحو افزایش در برخی از مقالات نیز اشاره شده است [۲۷]. با افزایش دما در محدوده ۱۰ تا ۶۰ درجه سانتی‌گراد در نانوسیال اتیلن گلیکول/ اکسیدگرافن تغییر محسوس گزارش نشده است. زیرا اکسیدگرافن نسبت به گرافن دارای ساختار اتمی بزرگ تری است و در نتیجه در غلظت‌های بالا موجب افزایش

ویسکوزیته سیال پایه می‌شود. بنابراین اثر حرکت تصادفی اکسیدگرافن در سیال ضعیف تر می‌شود و در نتیجه ضریب هدایت حرارتی نانوسیال افزایش زیادی نخواهد داشت [۳۲]. بنابراین ملاحظه می‌شود که استفاده از محیط بازی در عاملدار کردن گرافن خالص ضمن اینکه موجب حفظ ساختار اتمی گرافن می‌شود از بزرگ شدن آن جلوگیری کرده و عملکرد آنرا در محدوده دمائی وسیع‌تری بهبود می‌دهد.

در دماهای بالای ۴۵ درجه سانتی‌گراد روند افزایش هدایت موثر نمونه‌ها کمی کاهش می‌یابد. میزان افت هدایت حرارتی در نمونه‌های حاوی غلظت‌های بالا از گرافن (نمونه‌های ۴ و ۵) بیشتر از سایر نمونه‌ها است. مثلاً در نمونه شماره ۵ که غلیظترین نمونه بوده حداکثر افت حدود ۰/۲۸٪ است. چنین افتی بدلیل رسوب ذرات گرافنی بزرگتر در سیال پایه است بطوریکه با افزایش دما حرکت تصادفی نانوصفحات گرافنی بیشتر شده و در نتیجه مقدار تعاملات بین آنها افزایش می‌یابد. بنابراین با افزایش تعاملات امکان پیوند صفحات با یکدیگر بیشتر شده و موجب بزرگتر شده اندازه کلی ذرات، رسوب آنها و افت در رفتار حرارتی نانوسیال می‌شود ولی به لحاظ مقدار این افت بسیار ناچیز است. بنابراین با افزایش غلظت شانس حضور بیشتر ذرات گرافنی در سیال پایه بیشتر شده و تعاملات بیشتری را نیز به دنبال خواهد داشت. منشاء دوم چنین افتی گروه‌های عاملی بیشتر در نمونه‌های با غلظت بالاتر است که با افزایش دما امکان گسیختن گروه‌های عاملی بیشتر می‌شود. از این رو توزیع نانوصفحات گرافنی با حذف جزئی گروه‌های عاملی کاهش می‌یابد که در نهایت موجب افت هدایت حرارتی می‌شود. با افزایش دما از ۱۰ تا ۵۰ درجه سانتی‌گراد میزان افزایش ضریب هدایت حرارتی نانوسیال در نمونه‌های ۳ شماره ۲، ۳، ۴ و ۵ به ترتیب ۱۵٪، ۱۵/۳٪، ۱۵/۷٪ و ۱۶/۳٪ محاسبه شد. بنابراین در شرایط یکسان با افزایش دما ضریب هدایت حرارتی نمونه‌هایی که حاوی مقادیر بیشتری از گرافن هستند بیشتر افزایش می‌یابد. ولی با توجه به غلظت بسیار کم گرافن عاملدار شده در نمونه‌ها مقدار ضریب هدایت حرارتی آنها قابل تامل است.

۱۰- نتیجه گیری

این تحقیق به دنبال افزایش هدایت حرارتی اتیلن گلیکول به عنوان یک سیال خنک کننده با استفاده از نانوصفحات گرافنی می باشد. از این رو برای پایداری نانوسیال از یک روش جدید در عاملدار کردن گرافن در یک محیط بازی بدون استفاده از هیچگونه افزایه یا سورفکتنتی استفاده شد. سپس با بررسی میزان افت هدایت حرارتی نانوسیال با گذشت زمان میزان پایداری آن تعیین شد که در نمونه حاوی ۰/۱٪ از گرافن عاملدار شده ضریب هدایت حرارتی در ابتدا از ۲۲٪ پس از گذشت ۴۰ ساعت به ۲۱/۲٪ کاهش یافت و در این مقدار ثابت ماند که افتی معادل ۳/۶٪ می باشد در اینصورت مقدار پایداری نمونه ها قابل قبول می باشد. سپس به منظور استفاده از نانوسیال در حوزه انتقال حرارت، اثر دما بر ضریب هدایت حرارتی نانوسیال و در محدوده ۱۰ تا ۵۰ درجه سانتی گراد اندازه گیری و مورد بررسی قرار گرفت مشاهده شد که با افزایش دما میزان ضریب هدایت حرارتی بطور خطی یک روند صعودی داشت و مقدار آن در ۴۵ درجه سانتی گراد ۳۵٪ بهبود یافت.

همچنین مقدار آن با سیالات حاوی نانولوله های کربنی مقایسه شد بطوریکه در شرایط مشابه نتایج نشان داد که ضریب هدایت حرارتی ۲/۴۴ برابر بیشتر از نانولوله های کربنی بود. بنابراین بطورکلی می توان گفت ضریب هدایت حرارتی نانوسیال با افزایش غلظت گرافن و همچنین افزایش دما بهبود می یابد. در دمای ۲۵ درجه سانتی گراد میزان ضریب هدایت حرارتی در نمونه ۵ (با غلظت ۰/۱٪ وزنی) و نمونه ۲ (با غلظت ۰/۰۲٪ وزنی) به ترتیب ۰/۳۰۷ و ۰/۳۰۴ m.K^{-۱}W^{-۱} می باشد. این نتایج که مبین بهبود خواص حرارتی است امکان استفاده از نانوسیال اتیلن گلیکول/ گرافن را به عنوان یک سیال خنک کننده فراهم می کند. در نهایت نتیجه شد که هدایت حرارتی نانو سیالات گرافنی وابسته به مقدار گروه های عاملی آن است. بطوریکه با افزایش آن مقدار هدایت نیز بهبود می یابد. همچنین گرافن عاملدار شده در محیط بازی نباید در غلظت های بالا مورد استفاده قرار گیرد زیرا در غلظت های پایین در سیال پایه بهتر پخش شده و تمایل کمتری به تجمع و رسوب پیدا می کند.

۱۱- تشکر و قدردانی

نویسندگان این مقاله از مرکز تحقیقات نانوفناوری پژوهشگاه صنعت نفت به دلیل امکان انجام این تحقیقات و حمایت همه جانبه از آن قدردانی می نمایند.

منابع

- Chen L. and Xie H, "Silicon Oil based multi walled carbon nano tubes nano fluid with optimized thermal conductivity enhancement", journal of Colloids and surface A: Physicochemical and Engineering Aspects [2009].
- W. Jiang, G. Ding, H. Peng, Measurement and model on thermal conductivities of carbon nanotube nanorefrigerants, Int. J. Therm. Sci. 48 [2009] 1108–1115.
- S. Huxtable, D.G. Cahill, S. Shenogin, L. Xue, R. Ozisik, P. Barone, et al., Interfacial heat-flow in carbon-nanotube suspensions, Nat. Mater. 2 [2003] 731–734.
- L. Chen, H. Xie, Y. Li, W. Yu, Nanofluids containing carbon nanotubes treated by mechanochemical reaction, Thermochim. Acta 477 [2008] 21–24.
- L. Chen, H. Xie, Silicon oil based multiwalled carbon nanotubes nanofluid with optimized thermal conductivity enhancement, Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects 352 [2009] 136–140.
- L.F. Chen, H.Q. Xie, Y. Li, W. Yu, Carbon nanotubes with hydrophilic surfaces produced by a wet-mechanochemical reaction with potassium hydroxide using ethanol as solvent, Mater. Lett. 63 [1] [2008] 45–47.
- J. Hilding, E.A. Grulke, Z.G. Zhang, F. Lockwood, Dispersion of carbon nanotubes in liquids, J. Dispersion Sci. Technol. 24 [1] [2003] 1–41.
- P. Garg, J.L. Alvarado, Ch. Marsh, T.A. Carlson, D.A. Kessler, K. Annamalai, An experimental study on the effect of ultrasonication on viscosity and heat transfer performance of multi-wall carbon nanotube-based aqueous nanofluids, Int. J. Heat Mass Transfer 52 [2009] 5090–5101.
- B. Jia, L. Gao, Fabrication of "tadpole"-like magnetite/multiwalled carbon nanotube heterojunctions and their self-assembly under external magnetic field, J. Phys. Chem. B 111 [19] [2007] 5337–5343.
- M.N. Tchoul, W.T. Ford, G. Lolli, D.E. Resasco,



- Bei Wang, Hao Liu, and Jane Yao, " Facile Synthesis and Characterization of Graphene Nanosheets ", J. Phys. Chem. C [2008], 112, 8192–8195.
22. Hontoria lucas, C., lopez peinado, A., lopez Gonzalez, J. de D., rojas Cervantes, M. L., martin aranda, R. M., study of oxygen containing groups in a series of graphite oxide: physical and chemical characterization. Carbon [1995], 33, 1585-1592.
 23. Rike Yudianti, Holia Onggo, Sudirman, Yukie Saito, Tadahisa Iwata and Jun-ichi Azuma, Analysis of functional group sited on multi-wall carbon Nanotube surface, The Open Materials Science Journal, 2011, 5, 242-247.
 24. Ok kyung park, T. jeevananda, Nam Hoo Kim, Seong il Kim and Joong Hee Lee, Effect of surface modification on the dispersion and electrical conductivity of carbon nanotube/polyaniline composite, Scripta Material 60 [2009] 551-554.
 25. Gopalan Ramesh and Narayan Kotekar Prabhu "Review of thermo-physical properties, wetting and heat transfer characteristics of nanofluids and their applicability in industrial quench heat treatment", Nanoscale Research Letters [2011], vol. 6, pp. 334-349.
 26. W. Yu, D.M. France, L. Routbort, Jules S.U.S. Choi, Review and comparison of nanofluid thermal conductivity and heat transfer enhancements, Heat Transfer Engineering 29 [2008] 432–460.
 27. A. K. Singh, " Thermal Conductivity of Nanofluids", REVIEW PAPER, Defence Science Journal, Vol. 58, No. 5, [2008], pp. 600-607.
 28. Belle Dumé, "Carbon sheets offer cool solution for computers", journal of Science [2010], Vol.1, 35-42.
 29. Reina A, Jia X, Ho J, Nezich D, Son H, Bulovic V, Dresselhaus M S and Kong J [2009] Nano Lett. 9 30.
 30. Drew D.A, Passman S.L, "Theory of Multicomponent Fluids", Springer [1999].
 31. Wen, D. S., and Ding, Y. L., J. Thermophys. Heat Trans. [2004] 18, 481.
 32. Wei Yu, Huaqing Xie and Dan Bao, "Enhanced thermal conductivities of nanofluids containing graphene oxide nanosheets" Nanotechnology 21 [2010] 055705 [7pp].
 11. A.G. Osorio, I.C.L. Silveira, V.L. Bueno, C.P. Bergmann, H₂SO₄/HNO₃/HCl—Functionalization and its effect on dispersion of carbon nanotubes in aqueous media, Appl. Surf. Sci. 255 [5] [2008] 2485–2489.
 12. J. Hone, B. Batlogg, Z. Benes, A. T. Johnson, J. E. Fischer, Science 289, 1730, [2000] 279, 280.
 13. Cecilia Mattevi, Hokwon Kim and Manish Chhowalla, "A review of chemical vapour deposition of graphene on copper", J. Mater. Chem., 2011, 21, 3324–3334.
 14. Hae-Mi Ju, Sung-Ho Choi and Seung Hun Huh, "X-ray Diffraction Patterns of Thermally-reduced Graphenes ", Journal of the Korean Physical Society, Vol. 57, No. 6, December [2010], pp. 1649_1652.
 15. Peichao Lian, Xuefeng Zhu, Shuzhao Liang, Zhong Li, Weishen Yang, Haihui Wang, "Large reversible capacity of high quality graphene sheets as an anode material for lithium-ion batteries" Electrochimica Acta 55 [2010] 3909–3914.
 16. Pitamber Mahanandia, Jörg J. Schneider, Martin Engel, Bernd Stühn, Somanahalli V. Subramanyam and Karuna Kar Nanda, " Studies towards synthesis, evolution and alignment characteristics of dense, millimeter long multiwalled carbon nanotube arrays", Beilstein J. Nanotechnol. 2011, 2, 293–301.
 17. Y. Xuan, Q. Li, and W. Hu, AIChE J. 49, 1038 [2003].
 18. [18] Hae-Mi Ju, Sung-Ho Choi and Seung Hun Huh, "X-ray Diffraction Patterns of Thermally-reduced Graphenes ", Journal of the Korean Physical Society, Vol. 57, No. 6, December [2010], pp. 1649_1652.
 19. Lee S, Choi U.S and Li S, "J.A. Eastman, Measuring Thermal Conductivity of Fluids Containing Oxide Nanoparticles", journal of Heat Transfer [1999], Vol.121, 280- 289.
 20. Li Zhang, Qing-Qing Ni, Yaqin Fu and Toshiaki Natsuki, " One-step preparation of water-soluble single-walled carbon nanotubes", Applied Surface Science 255 [2009] 7095–7099.
 21. Guoxiu Wang, Juan Yang, Jinsoo Park, Xinglong Gou,