

05

## Аномальное поведение диэлектрической проницаемости полимерного композита с добавкой графена

© В.Е. Мурадян, Е.А. Соколов, Н.П. Пивень,  
С.Д. Бабенко, С.Р. Аллаяров

Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка,  
Московская область  
E-mail: muradyan@icp.ac.ru  
Филиал Института энергетических проблем химической физики РАН,  
Черноголовка, Московская область

Поступило в Редакцию 13 июля 2010 г.

Приведены концентрационные зависимости величины диэлектрической проницаемости эпоксидного композита с добавкой графенового наполнителя в СВЧ-диапазоне и сигнала ЭПР после  $\gamma$ -облучения композита. Аномальное поведение диэлектрической проницаемости коррелирует с интенсивностью сигнала ЭПР, что указывает на возможный структурный переход в системе эпоксидная смола–графеновый наполнитель.

Ранее нами [1] было обнаружено немонотонное поведение комплексной диэлектрической проницаемости (ДП) в эпоксидном композите в СВЧ-диапазоне в зависимости от концентрации углеродных нанотрубок (УНТ). Представляло интерес расширение исследования диэлектрических и радиопоглощающих свойств аналогичных композитов, содержащих другие углеродные наноструктуры, в частности графен.

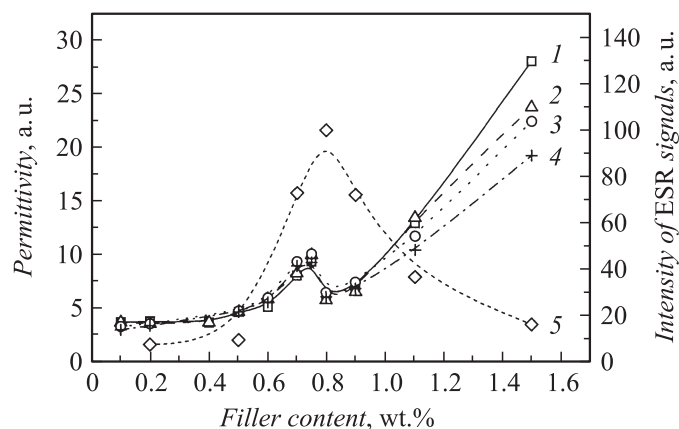
Графен — многоатомный двумерный слой  $sp^2$ -углерода с шестиугольной решеткой графита, обладает многими уникальными физическими свойствами [2], подобными УНТ [3]. Экспериментальные данные показывают: значения модуля Юнга графена — 1 ТПа [4], максимальная плотность тока  $10^8 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$  [5], коэффициент теплопроводности  $1000\text{--}5000 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  [5,6], подвижность носителей заряда при комнатной температуре около  $10^4 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  [7]. На основе графена изготовлены полевые транзисторы, работающие на частоте 26 GHz; и расчеты показывают возможность достижения терагерцового

диапазона частот [8]. При добавке графена в полимерный композит резкий рост проводимости наблюдается уже  $\sim 0.1 \text{ vol.}\%$ , а при концентрации графена  $\sim 1 \text{ vol.}\%$  проводимость достигает  $\sim 0.1 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$  [9]. Наряду с идеальным монослойным графеном, получаемым механическим расщеплением высокоориентированного пиролитического графита в помощь скотча [2], исследуются малослойные графены, получаемые контролируемым восстановлением оксида графита, что позволяет управлять степенью его окисления и соответственно электронными характеристиками материала. Приведенные примеры указывают на огромные потенциальные возможности графена, что наряду со сравнительно низкой стоимостью его изготовления по сравнению с УНТ делает графен перспективным материалом для применения в различных областях науки и может стать основой для широкого использования в нанoeлектронике.

В данной работе мы исследовали ДП эпоксидного композита с добавкой графенового наполнителя до  $1.5 \text{ wt.}\%$  (в области, близкой к порогу перколяции и где активно используются малые добавки для изготовления высокопрочных полимеров), в диапазоне частот  $1.7\text{--}9.6 \text{ GHz}$  и провели сопоставление с зависимостью величины сигнала ЭПР, полученного после  $\gamma$ -облучения композита.

Оксид графита получали окислением графита действием  $\text{KMnO}_4$  в концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  [10]. Отмытую от кислоты и ионов металлов водную суспензию оксида графита восстанавливали гидразин-гидратом при ультразвуковой обработке при  $343 \text{ K}$  в течение  $4 \text{ h}$  с последующим кипячением в течение  $2 \text{ h}$ . Восстановленный, промытый бидистиллированной водой, лиофильно высушенный графеновый материал нагревали в потоке аргона при  $1173 \text{ K}$  в течение  $1 \text{ h}$ . Рефлекс 002 на порошковой рентгенограмме графенового материала с положением максимума при  $2\Theta \simeq 18.7^\circ$  соответствует межслоевому расстоянию  $0.473 \text{ nm}$ . Размеры графеновых пластин в направлении оси  $c$ , вычисленные по ширине рефлекса на половине высоты составили  $1.127 \text{ nm}$ , т.е. полученный графеновый материал содержал в среднем 3–4 графеновых слоя.

Для приготовления образцов композитов в эпоксидиановую смолу ЭД-20 добавляли необходимое количество графенового материала и полученную смесь нагревали до  $373 \text{ K}$  для уменьшения вязкости. Равномерного распределения нанонаполнителя в смеси достигали обработкой последней ультразвуком в течение  $15 \text{ min}$  (частота  $22 \text{ kHz}$ ,



Зависимости диэлектрической проницаемости ( $\epsilon'$ ) на различных частотах и интенсивности сигнала ЭПР от концентрации графена в эпоксидном композите. 1, 2, 3, 4 — частоты 1.7, 2.86, 6.96 и 9.6 GHz соответственно; 5 — интенсивность сигнала ЭПР.

мощность 400 W). В качестве отвердителя использовали полиэтиленполиамин (ПЭПА) с массовым отношением ЭД-20:ПЭПА = 6:1. Отверждение композита проводили во фторопластовом шаблоне поэтапной выдержкой при температурах 323, 373 и 423 K по 2 h. Для исключения неполного отверждения композиты дополнительно выдерживали при комнатной температуре еще 24 h.

Измерения комплексной диэлектрической проницаемости ( $\epsilon'$  и  $\epsilon''$ ) образцов проводили на панорамных измерителях типа P2 резонаторным методом. Образцы композитов имели прямоугольное сечение от  $0.1 \times 0.5$  до  $2 \times 4$  mm (в зависимости от содержания наполнителя и объемного резонатора) и по длине превышали высоту резонатора. Измерения проводили для нескольких образцов (до 4) разного объема, и полученные значения усреднялись. Точность измерений составляла 10 и 20% для  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  соответственно. Результаты измерений  $\epsilon'$ -композитов, содержащих различное количество графена, приведены на рисунке.

Видно, что эта зависимость не является монотонно возрастающей и в области концентраций графена 0.7–0.9 wt.% наблюдается ее понижение на 35–40% (включая и  $\epsilon''$ ). Аналогичный эффект наблюдался

нами при добавке в эпоксидную смолу одностенных и многостенных углеродных нанотрубок [1]. Такое поведение диэлектрической проницаемости было объяснено тем, что в системе диэлектрик–проводник (УНТ) на поведение ДП оказывают влияние максвелл-вагнеровская поляризация, поверхностные энергии диэлектрика и проводника, проводимость системы и близость к порогу перколяции. По-видимому, аналогичное предположение можно принять и в случае добавок графена в полимерный композит.

При малых концентрациях наполнителя (меньше 0.7wt.%) формируется сетчатая структура графеновых листов в композите и  $\epsilon''$  растет за счет максвелл-вагнеровской поляризации. Однако с ростом концентрации и из-за большой разницы в поверхностной энергии эпоксидной смолы и графеновых листов структура композита становится неустойчивой и графеновые листы образуют агломераты, поверхность которых меньше, чем составляющие их графеновые листы, и максвелл-вагнеровская поляризация уменьшается. Кроме того, изменение формы наноструктур в полимере сдвигает порог перколяции в сторону больших концентраций и также приводит к уменьшению  $\epsilon'$ . В результате действия этих механизмов величина  $\epsilon'$  снижается.

Дальнейший рост  $\epsilon'$  с увеличением концентрации наполнителя в композите объясняется увеличением количества агломератов и графеновых листов, что уменьшает диэлектрическую прослойку между проводящими структурами и приводит к росту электрической емкости. За счет случайного разброса размеров и форм агломератов и графеновых листов „провал“ величины  $\epsilon$  получается размытым.

Интересно отметить, что в месте „провала“ ДП наблюдается сигнал ЭПР (см. рисунок, кривая 5) от  $\gamma$ -облученного того же самого эпоксидного композита в форме колоколообразной кривой с максимумом при концентрации графена в композите около 0.8 wt.%. Сигнал ЭПР шириной 0.77 mT с  $g$ -фактором около 2.004 (подобно сигналу ЭПР графена, полученного механическим способом [11]), на фоне широкой, около 2.1 mT спектра, матрицы наблюдается только после  $\gamma$ -облучения композитов. При этом концентрация парамагнитных центров (ПМЦ) составляет  $6 \cdot 10^{15}$  spins/g в области максимума сигнала ЭПР [12].

Видно, что положение сигнала ЭПР и „провала“ ДП совпадают. Это, по-видимому, говорит о том, что в области концентраций графена 0.7–0.9wt.% происходит структурная перестройка композита (образование агломератов) и в этом случае ПМЦ могут играть роль спинового

зонда, характеризующего такую перестройку в системе эпоксидная смола–графен.

Отметим, что по поглощающим СВЧ-излучение свойствам данный композит близок к композитам с добавками нанотрубок ( $\epsilon'' > 1$  при концентрации больше 0.9 wt,%) [1].

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке ОХНМ РАН, программа № 7.

## Список литературы

- [1] *Мурадян В.Е., Соколов Е.А., Бабенко С.Д., Моравский А.П.* // ЖТФ. 2010. Т. 80. № 2. С. 83–87.
- [2] *Novoselov K.S., Geim A.K., Morozov S.V., Jiang D., Zhang Y., Dubonos S.V., Grigorieva I.V., Firsov A.A.* // Science. 2004. V. 306. P. 666–669.
- [3] *Елецкий А.В.* // УФН. 2009. Т. 179. № 3. С. 225–242.
- [4] *Lee Ch., Wei X., Kysar J.W., Hone J.* // Science. 2008. V. 321. P. 385–388.
- [5] *Murali R., Yang Y., Brenner K., Beck T., Meindl J.D.* // Appl. Phys. Lett. 2009. V. 94. P. 243114.
- [6] *Balandin A.A., Ghosh S., Bao W., Calizo I., Teweldebrhan D., Miao F., Lau Ch.N.* // Nano Lett. 2008. V. 8. P. 902–907.
- [7] *Oostinga J.B., Heersche H.B., Liu X., Morpurgo A.F., Vandersypen L.M.K.* // Nature Mater. 2008. V. 7. P. 151–157.
- [8] *Lin Yu-M., Jenkins K.A., Valdes-Garcia A., Small J.P., Farmer D.B., Avouris Ph.* // Nano Lett. 2009. V. 9. P. 422–426.
- [9] *Stankovich S., Dikin D.A., Dommett G.H.B., Kohlhaas K.M., Zimney E.J., Stach E.A., Piner R.D., Nguyen S.T., Ruoff R.S.* // Nature. 2006. V. 442. P. 282–286.
- [10] *Мурадян В.Е., Романова В.С., Моравский А.П., Парнес З.Н., Новиков Ю.Н.* // Изв. АН. Сер. Хим. 2000. № 6. С. 1023–1025.
- [11] *Ćirić L., Sienkiewicz A., Náfrádi B., Mionić M., Magrez A., Forró L.* // Phys. Status Solidi. B. 2009. V. 246. P. 2558–2561.
- [12] *Пивень Н.П., Мурадян В.Е., Бабенко С.Д., Аллаяров С.Р., Соколов Е.А.* // ХВЭ. 2010. Т. 44. № 2. С. 380–381.