

УДК 541.124

ВЫСОКОЧАСТОТНЫЙ ТРАНСПОРТ ЭЛЕКТРОНОВ ПРИ ИМПУЛЬСНОМ МЕХАНИЧЕСКОМ ВОЗДЕЙСТВИИ НА КОМПОЗИТ ПОЛИПРОПИЛЕН–НАНОПЛАСТИНЫ ГРАФЕНА

© 2022 г. А. И. Александров^{1,*}, В. Г. Шевченко^{1,2}, А. Н. Клямкина²,
П. М. Недорезова², член-корреспондент РАН А. Н. Озерин¹

Поступило 16.12.2021 г.
После доработки 12.01.2022 г.
Принято к публикации 14.01.2022 г.

Впервые установлен эффект изменения частоты механически активированного тока, состоящий в том, что импульсы электрического тока, возникающие при реологическом взрыве, отличаются по частотным характеристикам для композита полипропилен–нанопластины графена и матричного полимера (полипропилен). Показано, что преобразования Фурье сигналов тока от композита по модели Гаврилиака–Негами для экспериментальной частотной зависимости проводимости хорошо согласуются с результатами расчета по модели Друде для многослойного графена.

Ключевые слова: композит, полимер, графен, механическая активация, частота, ток

DOI: 10.31857/S2686953522010034

В данной работе впервые описан эффект изменения частоты механически активированного тока, состоящий в том, что импульсы электрического тока, возникающие при реологическом взрыве, отличаются по частотным характеристикам для композита полипропилен–нанопластины графена и матричного полимера (полипропилен). Показано, что преобразования Фурье сигналов тока от композита по модели Гаврилиака–Негами для экспериментальной частотной зависимости проводимости хорошо согласуются с результатами расчета по модели Друде для многослойного графена.

Установить этот эффект стало возможным благодаря тому, что к настоящему времени достаточно глубоко изучены электронные свойства графена, а также установлено, что механические деформации в структуре графена могут приводить к возникновению запрещенной зоны, т.е. “расщеплять” нулевую запрещенную зону [1–3].

Также к настоящему времени для полимерных композитов, содержащих элементоорганические комплексы, установлено, что введение этих соединений в полимерную матрицу кардинально

изменяет протекание физико-химических процессов при импульсной механической активации композита [4–7]. При этом механическая активация может быть проведена при воздействии реологического взрыва на исследуемый композит в различных вариантах: при быстром одноосном сжатии [4, 5], при воздействии импульса упругих волн, вводимого в образец по стальному волноводу [6], при быстром сбросе давления, действующего на образец композита [7]. В проведенных исследованиях установлено [4–7], что при механической активации в композитную систему поступает импульс свободных электронов, которые образуются в сопутствующих механической активации процессах отрыва атомов или фрагментов полимерных цепей.

Цель данной работы – на примере композита полипропилен–графеновые нанопластины (ПП–ГНП) показать, что введение графена изменяет частотные характеристики электронного транспорта при импульсной механической активации композитов, по сравнению с полимерной матрицей – ПП.

Для решения этой задачи синтезированы образцы композита (9.5 мас. % ГНП в изотактическом ПП, проводимость $2.8 \times 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$). Образцы ненаполненного изотактического ПП использовали в качестве образцов сравнения. Композиты синтезировали методом полимеризации *in situ* по описанной ранее методике [8] при использовании наночастиц графена, которые по-

¹Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, 117393 Москва, Россия

²Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, 119334 Москва, Россия

*E-mail: alivaleksandr@mail.ru

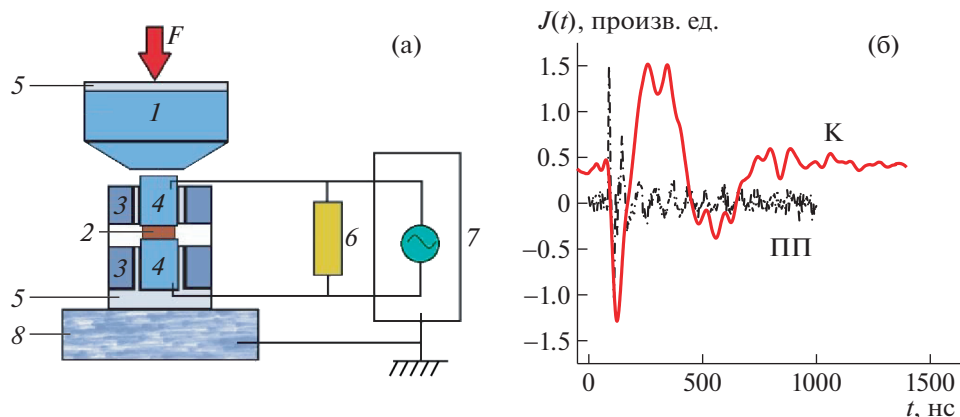


Рис. 1. (а) схема экспериментальной установки: 1 – наковальня Бриджмена, 2 – исследуемый образец, 3 – стальная обойма, 4 – пуансоны, 5 – изоляция, 6 – сопротивление 50 Ом, 7 – осциллограф, 8 – станина прессы. F – сила нагрузки; (б) импульсы тока для матричного полимера (кривая ПП) и композита (кривая К).

лучали химическим восстановлением оксида графена, полученного модифицированным методом Хаммерса. Для исследования возникающих электронных импульсов при механическом воздействии использовали специальную ячейку высокого давления (рис. 1а), которая помещалась в машину сжатия ИС-500. Был выбран режим механической активации – режим реологического взрыва разгрузки (режим РВР), – когда на образец вначале действует одноосная нагрузка (скорость сдвигания 1.0 ГПа с⁻¹), а затем следует резкий сброс давления при заданном давлении $P_{РВР}$ (в нашем случае $P_{РВР} = 3$ ГПа). Ячейка изолирована от прессового оборудования и состоит из наковальни Бриджмена 1, стальной обоймы 3 и пуансонов 4, изолированных от обоймы, между которыми находится исследуемый образец 2. Позиция 5 на рис. 1 – это изоляция. Пуансоны через сопротивление нагрузки 6 ($R = 50$ Ом) соединены с двухканальным цифровым осциллографом 7 марки Tektronix MSO 200. Ячейка позволяет регистрировать импульс тока $J(t) = RU(t)$, возникающего в образце. Соответственно, на осциллографе регистрируются импульсы напряжения $U(t)$. На рис. 1б представлены импульсы от композита (кривая К) и от полипропилена (кривая ПП).

Для сигналов, приведенных на рис. 1б, проведено преобразование Фурье и получены частотные спектры (рис. 2, огибающие отдельных полос ПП_П1, ПП_П2 и П1, П2, П3). Данная схема измерений аналогична методу диэлектрической спектроскопии в режиме “time domain” [9], когда на образец подается ступенчатое напряжение, а далее сигнал подвергается преобразованию Фурье и результирующая частотная зависимость представляет собой спектр диэлектрических потерь $\epsilon''(\omega)$. Полагая, что частотные спектры (рис. 2) пропорциональны $\epsilon''(\omega)$, их можно анализиро-

вать, используя обобщенную диэлектрическую функцию Гаврилика–Негами [10]. Поскольку формализм описания спектров в рамках метода Гаврилика–Негами по формуле (1)

$$\epsilon'' = \frac{\Delta\epsilon}{[1 + (i\omega/\omega_0)^a]^b} \quad (1)$$

работает с одиночной линией спектра, то отдельные полосы полученных спектров Фурье были аппроксимированы по формуле (1). При этом коэффициенты $\log\omega_0$, $\Delta\epsilon$, a , b , которые приведены в табл. 1 (ω_0 – частота в максимуме полосы излучения, $\Delta\epsilon = \epsilon_s + \epsilon_\infty$, где ϵ_s и ϵ_∞ – проницаемость при ω_0 и $\omega \gg 1/\tau_0$, a и b – параметры симметричного и асимметричного уширения формы спектра), позволяют аппроксимировать полосы спектров Фурье (рис. 2, полосы ПП_П1, ПП_П2 и П1, П2, П3). Также были определены характерные значения времен релаксации в максимумах полос спектров Фурье $\tau_0 = 1/(2\pi\omega_0)$.

Из зависимостей (рис. 2) видно, что наличие графена в композите влияет на частотную динамику электрического тока, т.е. на движение электронов в твердом теле в зависимости от частоты тока. Как для полипропилена, так и для композита наблюдаются низкочастотные пики ПП_П1 и П1 при близких частотах, обусловленные полимером (ПП_П1) и полимером, связанным с наполнителем – графеном (П1). В композите пик ПП_П2 исчезает и появляются пики П2 и П3, очевидно обусловленные наличием наполнителя – графеновых пластин. В случае, когда диэлектрические потери определяются переносом зарядов, проводимость равна $\sigma(\omega) = \omega\epsilon_0\epsilon''(\omega)$. Используя данные табл. 1, были построены экспериментальные зависимости проводимости от частоты (рис. 3, сплошные линии).

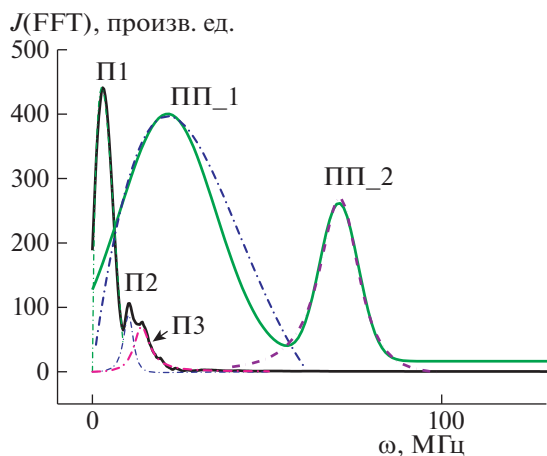


Рис. 2. Фурье образы импульсов тока (огibaющие кривые) и их спектральный состав, полученный на основе формулы Гавриляка–Негами для матрично-полимера (ПП_П1, ПП_П2) и для композита (П1, П2, П3).

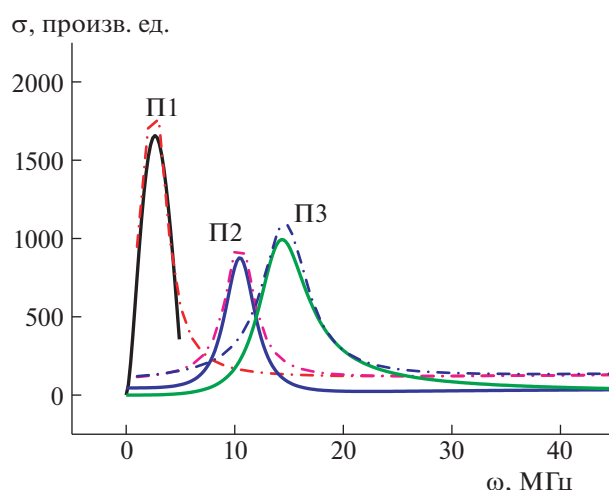


Рис. 3. Зависимости проводимость–частота для полос композита П1, П2, П3: экспериментальные данные – сплошные линии; рассчитано по формуле (2) – штрихпунктирные линии.

Известно, что проводимость в зависимости от частоты описывается формулой Друде [11] для многослойного графена (два и более слоев) – формула (2). При этом действительную часть проводимости разбивают на две части – межзонную ($\text{Re } \sigma^{\text{inter}}$) и внутризонную ($\text{Re } \sigma^{\text{intra}}$).

$$\begin{aligned} \text{Re } \sigma_{\omega} &= \text{Re } \sigma_{\omega}^{\text{inter}} + \text{Re } \sigma_{\omega}^{\text{intra}} = \\ &= \frac{e^2}{4\hbar} \tanh\left(\frac{\omega - 2\varepsilon_F}{4k_B T}\right) + \frac{e^2}{\pi\hbar^2} \frac{\tau\varepsilon_F}{(1 + \tau^2(\omega - 2\varepsilon_F)^2)}, \end{aligned} \quad (2)$$

где $T = T_{\text{eF}} = 1/(k_B\beta)$ – температура электронного газа, k_B – постоянная Больцмана, τ – время рассеяния электронов на деформациях решетки, ε_F – уровень Ферми, причем $2\varepsilon_F = \omega_{\text{max}}$ в максимумах полос П1, П2, П3. Из рассчитанных по формуле (2) полос видно, что они достаточно хорошо совпадают с экспериментальными полосами, если ε_F , τ , β для П1 равны $\varepsilon_F = 1.270$, $\tau = 0.700$, $\beta = 0.0102$; для П2 равны $\varepsilon_F = 5.231$, $\tau = 0.650$, $\beta = 0.0081$; для П3 равны $\varepsilon_F = 7.350$, $\tau = 0.295$, $\beta = 0.0068$ (все значения ε_F , τ , β даны в МГц).

Содержание наполнителя в исследованном композите (9.5 мас. %) существенно превышало

значение, характерное для используемого в работе типа электропроводящего углеродного наполнителя (4–6 мас. %), что обеспечивало относительно высокую проводимость композита на постоянном токе ($2.8 \times 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$). Известно, что при таких условиях диэлектрические характеристики материала не должны зависеть от частоты, т.е. наблюдаемое в условиях описанного в данной работе эксперимента появление частотного спектра в процессе реологического взрыва противоречит теоретическому предсказанию, сделанному в работе [8]. Но наблюдаемый эффект можно достаточно просто интерпретировать следующим образом.

Действительно, хорошо известно, что интенсивное механическое воздействие приводит к нарушению механической целостности композитного материала и многочисленным разрывам в перколяционном кластере [12]. В результате исходная перколяция электропроводящего наполнителя исчезает и, как следствие, возникает частотная зависимость диэлектрических характеристик материала, что и наблюдается экспериментально в виде появления частотного спектра для излучаемого

Таблица 1. Параметры полос спектров Фурье по модели Гавриляка–Негами для композита – полосы П1, П2, П3 и для полипропилена – полосы ПП_П1 и ПП_П2. Здесь $\tau_0 = 1/2\pi\omega_0$

Отдельные полосы	$\log \omega_0$	$\Delta\varepsilon$	a	b	τ_0 , нс
П1 (2.93 МГц)	6.466	766.26	0.758	5.875	54.3
П2 (10.63 МГц)	7.027	22.5	1.78	1.237	15.3
П3 (14.30 МГц)	7.158	23.5	1.777	1.041	11.1
ПП_П1 (21.98 МГц)	7.855	0.137	1.870	1.175	2.22
ПП_П2 (70.93 МГц)	7.951	1.630	0.989	5.797	1.78

композита. Таким образом, частотная зависимость проводимости композита при наличии добавок графена, установленная в данной работе, не случайна и требует более подробного изучения. Необходимо особо отметить, что использованный в работе метод исследования электрофизических свойств механически активированных материалов можно и следует применять для изучения физико-химических процессов при импульсной механической активации композитов на основе аллотропов углерода и макромолекулярных нанообъектов [13–15]. Полученные при этом данные позволят целенаправленно изменять зависимость состав–свойства этих композитов при их использовании в условиях механических воздействий.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, код темы FFSM-2021-0006.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *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. 666–673. <https://doi.org/10.1126/science.1102896>
2. *Castro Neto A.N., Guinea F., Peres M.M., Novoselov K.S., Geim A.K.* // *Rev. Mod. Phys.* 2009. V. 81. P. 109–127. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.81.109>
3. *Ивановский А.И.* // *Усп. хим.* 2012. Т. 81. С. 551–605. <https://doi.org/10.1070/RC2012v081n07ABEH004302>
4. *Александров А.И., Александров И.А., Прокофьев А.И.* // *Докл. АН*. 2013. Т. 451. № 1. С. 50–52. <https://doi.org/10.1134/S0012501613070014>
5. *Александров А.И., Александров И.А., Прокофьев А.И.* // *Письма в ЖЭТФ*. 2013. Т. 97. № 9. С. 630–633. <https://doi.org/10.1134/S0021364013090038>
6. *Александров А.И., Шевченко В.Г., Александров И.А.* // *Письма в ЖТФ*. 2020. Т. 46. № 7. С. 43–47. <https://doi.org/10.1134/S1063785020040021>
7. *Александров А.И., Шевченко В.Г., Александров И.А., Фокин С.В., Овчаренко В.И.* // *Письма в ЖТФ*. 2021. Т. 47. № 1. С. 23–26. <https://doi.org/10.21883/PJTF.2021.01.50453.18451>
8. *Polschikov S., Nedorezova P., Palaznik O., Klyamkina A., Shashkin D., Gorenberg A., Krasheninnikov V., Shevchenko V.G., Arbutov A.* // *Polym. Eng. Sci.* 2018. V. 58. P. 1461–1470. <https://doi.org/10.1002/pen.24644>
9. *Kremer F., Schonhals A. (Eds.)* *Broadband Dielectric Spectroscopy*. New York: Springer International Publishing, 2003.
10. *Havriliak S., Negami S.A.* // *Polymer*. 1967. V. 8. P. 161–210. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(67\)90021-3](https://doi.org/10.1016/0032-3861(67)90021-3)
11. *Ryzhii V., Ryzhii M., Otsuji Y.* // *J. Appl. Phys.* 2007. V. 101. Article no. 083114. <https://doi.org/10.1063/1.2717566>
12. *Aleksandrov A.I., Alexandrov I.A., Shevchenko V.G., Ozerin A.N.* // *Chinese J. Polym. Sci.* 2021. V. 39. P. 601–609. <https://doi.org/10.1007/s10118-021-2511-5>
13. *Chernysheva D.V., Leontyev I.N., Avramenko M.V., Lyanguzov N.V., Grebenyuk T.I., Smirnova N.V.* // *Mendeleeev Commun.* 2021. V. 31. P. 160–162. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2021.03.005>
14. *Aleksandrov A.I., Shevchenko V.G., Aleksandrov I.A., Degtyarev E.N., Abramchuk S.S.* // *Polym. Sci., Ser. A*. 2020. V. 62. № 5. P. 550–561. <https://doi.org/10.1134/S0965545X2004001X>
15. *Aleksandrov A.I., Shevchenko V.G., Ozerin A.N.* // *Polym. Sci., Ser. A*. 2021. V. 63. № 1. P. 34–38. <https://doi.org/10.1134/S0965545X21010016>

HIGH-FREQUENCY ELECTRON TRANSPORT UNDER PULSED MECHANICAL ACTION ON A COMPOSITE POLYPROPYLENE–GRAPHENE NANOPATES

A. I. Aleksandrov^{a,#}, V. G. Shevchenko^{a,b}, A. N. Klyamkina^b,
P. M. Nedorezova^b, and Corresponding Member of the RAS A. N. Ozerin^a

^a*Enikolopov Institute of Synthetic Polymer Materials, Russian Academy of Sciences, 117393 Moscow, Russian Federation*

^b*Semenov Federal Research Centre of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, 119991 Moscow, Russian Federation*

[#]*E-mail: alivaleksandr@mail.ru*

For the first time, the effect of changing the frequency of mechanically activated current was established, consisting in the fact that electric current pulses arising during a rheological explosion differ in frequency characteristics for a composite polypropylene-graphene nanoplates and a matrix polymer (polypropylene). It is shown that the Fourier transforms of the current signals from the composite according to the Gavriiliak–Negami model for the experimental frequency dependence of conductivity are in good agreement with the results of the calculation using the Drude model for multilayer graphene.

Keywords: composite, polymer, graphene, mechanical, activation, frequency, current