



مروری بر خواص گرافن و آستانه فراگیری الکتریکی پوشش‌های حاوی گرافن

رعنا رفیعی^۱، زهرا رنجبر^{۲*}، حسین یاری^۳

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه پژوهشی پوشش‌های سطح و فناوری‌های نوین، موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش، تهران، ایران،

صندوق پستی: ۱۶۷۶۵-۶۵۴

۲- استاد، الف) گروه پژوهشی پوشش‌های سطح و فناوری‌های نوین، موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵-۶۵۴؛

ب) قطب علمی رنگ، موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵-۶۵۴

۳- استادیار، گروه پژوهشی پوشش‌های سطح و فناوری‌های نوین، موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵-۶۵۴

تاریخ دریافت: ۹۵/۴/۲۷ تاریخ بازبینی نهایی: ۹۵/۷/۲۰ تاریخ پذیرش: ۹۵/۷/۲۴ در دسترس بصورت الکترونیک: ۹۵/۸/۱۸

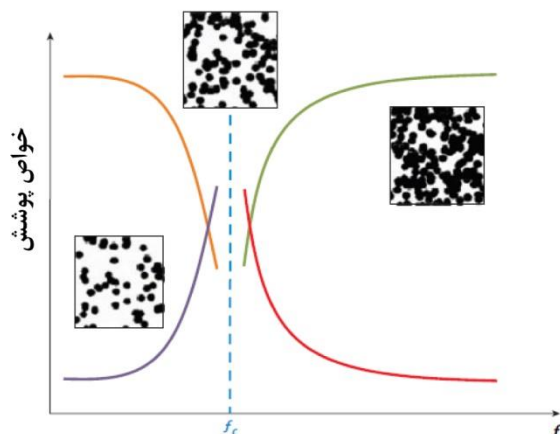
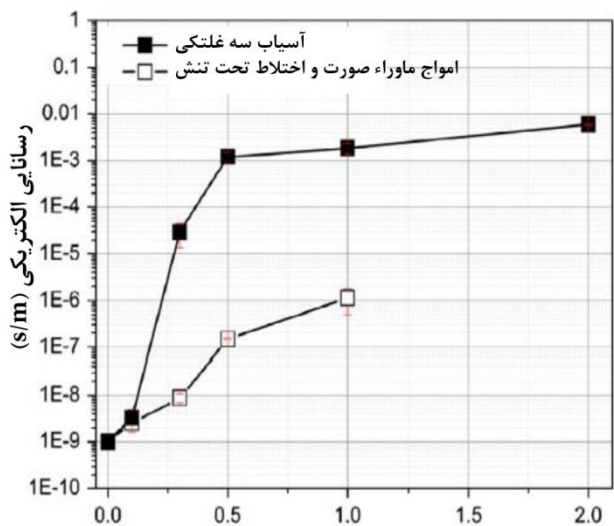
چکیده

گرافن ماده‌ای تک‌لایه و دوبعدی متشکل از کربن است که در آن اتم‌های کربن با آرایش شش گوشه به یکدیگر متصل می‌شوند. این ماده به علت خواص منحصر به فرد الکتریکی، حرارتی، نوری و مکانیکی خود مورد توجه بسیاری صنایع قرار گرفته است، تمامی این خواص از ویژگی‌های ساختار الکترونی گرافن ناشی می‌شود. مطابق نتایج حاصل از بررسی ترازهای انرژی گرافن، این ماده نیمه رسانا و فاقد شکاف انرژی است. رسانش در گرافن از طریق الکترون یا حفره با غلظتی به اندازه 10^{13} cm^{-2} صورت می‌گیرد، سرعت حرکت الکترون‌ها در حضور میدان الکتریکی تقریباً برابر با $500000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ است و حرکت آن‌ها در سراسر شبکه لانه زنبوری گرافن بسیار راحت و روان انجام می‌شود. افزودن این نانوذرات به محمل پلیمری خواص آن را به‌طور چشمگیری تغییر می‌دهد، به‌نحوی که امروزه مطالعات بسیاری به بررسی انواع روش‌های ساخت پوشش‌های حاوی گرافن و ایجاد خواص بهینه در آن‌ها اختصاص یافته است. در این مقاله ابتدا به معرفی ساختار، خواص و روش‌های متنوع تهیه گرافن به‌طور اجمالی پرداخته شده است و در ادامه انواع روش‌های ساخت پوشش‌های حاوی گرافن مورد بررسی قرار می‌گیرد. بخش اصلی مقاله نیز بر رسانایی الکتریکی پوشش‌هایی با بسترهای متنوع همچون اپوکسی، پلی‌پورتان، پلی‌پروپیلن، پلی‌استایرن، پلی‌استر و غیره متمرکز شده که در آنها دستیابی به پایین‌ترین آستانه فراگیری الکتریکی (حداقل گرافن لازم جهت گذر از حالت عایق به حالت رسانا)، یافتن و کنترل عوامل اثرگذار بر این متغیر مورد بحث واقع شده است.

واژه‌های کلیدی

گرافن، پوشش، رسانایی الکتریکی، آستانه فراگیری الکتریکی.

چکیده تصویری





A Review on Electrical Properties of Graphene and Percolation Threshold of Graphene Based Coatings

Ra'na Rafiei¹, Zahra Ranjbar^{2,3*}, Hossein Yari⁴

1-MSc Student, Department of Surface Coating and Novel Technology, Institute for Color Science and Technology Tehran, Iran, P. O. Box:16765-654

2- Professor, Department of Surface Coating and Novel Technology, Institute for Color Science and Technology Tehran, Iran, P. O. Box:16765-654

3- Center of Excellence for Color Science and Technology, Institute for Color Science and Technology, Tehran, Iran, P. O. Box:16765-654.

4- Professor Assistant, Department of Surface Coating and Novel Technology, Institute for Color Science and Technology, Tehran, Iran, P. O. Box:16765-654.

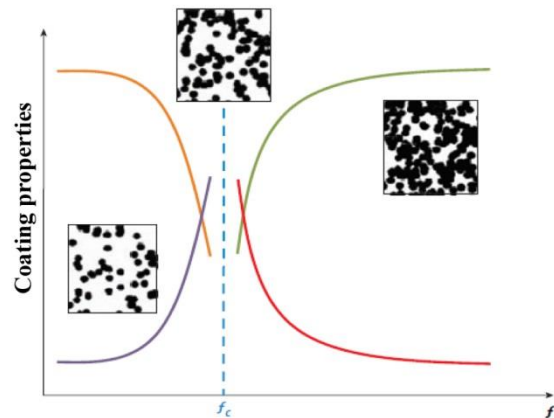
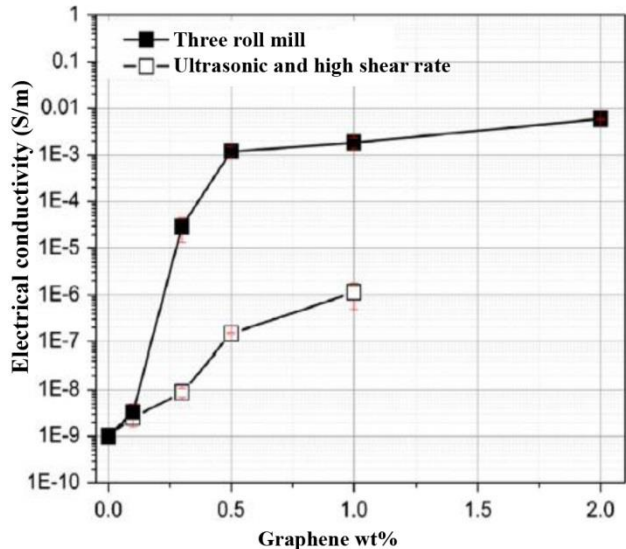
Abstract

Graphene is a monolayer two-dimensional material in which the carbon atoms form a honeycomb lattice. The outstanding electrical, thermal, optical and mechanical properties of graphene due to its electronic structure have made graphene a promising nanostructure for vast range of applications. In this zero-gap semiconductor material, electron/ hole carriers concentration is around 10^{13} cm^{-2} and it possesses high electron mobility ($500000 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1} \text{ cm}^2$) at room temperature. Adding graphene to a polymeric matrix enhances the polymer properties noticeably, various researches have been devoted to studying the fabrication methods of polymer/graphene coatings and achieving the optimum properties in them. In this paper, the general structure, properties and various procedures of graphene production are briefly investigated. Then the fabrication methods of polymer/graphene coatings are studied. The main part of this paper has focused on electrical conductivity of various coatings based on epoxy, polyurethane, polypropylene, polystyrene, polyester and etc. In which achieving the lowest possible electrical percolation threshold (minimum amount of graphene required to convert an insulator coating to a conductor), finding and controlling the factors that affect the percolation threshold are discussed.

Keywords

Graphene, Coating, Electrical Conductivity, Electrical Percolation Threshold.

Graphical abstract



*Corresponding author: ranjbar@icrc.ac.ir

۱- مقدمه

گسترش روزافزون صنایع مختلف اهمیت استفاده از پوشش را به منظور حفاظت و ایجاد خواص متنوع در سطح دوچندان کرده است؛ چسبندگی، خود ترمیم‌شوندگی، خود تمیزشوندگی، مقاومت به خوردگی، مقاومت شیمیایی و مکانیکی از جمله این خواص به‌شمار می‌روند. از آنجا که موارد متعددی همچون ویژگی‌های زیرآیند، خواص بین سطحی زیرآیند و پوشش، خواص پوشش و عوامل محیطی در میزان موثر بودن پوشش نقش تعیین‌کننده دارند، صنعت پوشش به‌دنبال فناوری و مواد جدیدی است که بتواند بازدهی پوشش‌ها را بهبود دهد. امروزه در راستای برآوردن نیاز این صنعت، پوشش‌های پلیمری حاوی نانوذرات به‌سبب خواص منحصربه‌فرد و هزینه نسبتاً پایینی به‌طور گسترده‌ای مورد تحقیق و بررسی قرار گرفته‌اند [۱].

گرافن، بلور تک لایه‌ای دو بعدی که از اتصال فشرده اتم‌های کربن در ساختاری شش گوشه ایجاد می‌شود، به‌عنوان شگفت‌انگیزترین ماده شناخته شده در قرن بیست یکم به‌شمار می‌رود. خواص جالب توجه گرافن از جمله خواص الکتریکی [۲، ۳]، حرارتی [۴]، مکانیکی [۵، ۶]، [۳] و نوری [۳] این ماده را جهت کاربرد در زمینه‌های متنوعی مورد توجه بسیاری قرار داده است. استفاده از گرافن به‌عنوان پرکننده در محمل پلیمری سبب بهبود ویژگی‌های پلیمر و ایجاد خواص قابل تنظیم در پوشش پلیمر/گرافن می‌گردد [۷]، بنابراین می‌توان با بهره‌گیری از روش‌های کارآمد به پوشش‌هایی با رسانایی الکتریکی و حرارتی و همچنین مقاومت مکانیکی مطلوب دست یافت. در این مقاله مروری بر خواص برجسته گرافن، انواع روش‌های ساخت گرافن و پوشش حاوی این ماده و آستانه فراگیری الکتریکی^۱ در این پوشش‌ها صورت گرفته است.

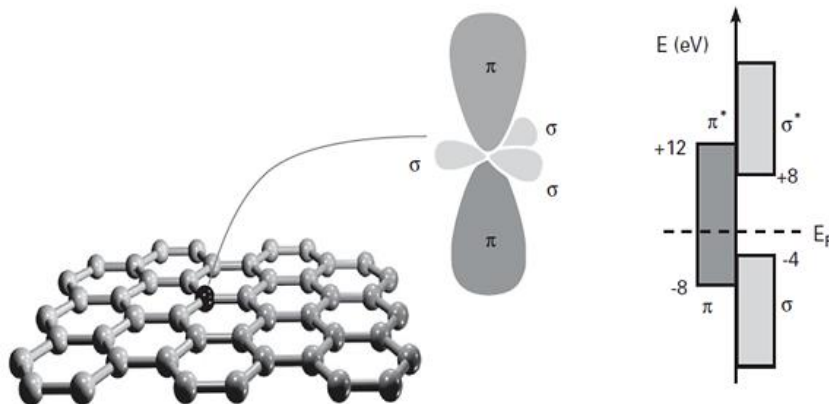
^۱ Electrical percolation threshold

۲- ساختار اتمی و خواص گرافن

آرایش شش گوشه شبکه گرافن از اتصال اتم‌های کربن با هیبرید sp^2 ایجاد می‌شود. عنصر کربن با شش الکترون به دور هسته خود، ششمین عنصر رایج کشف شده بر روی کره زمین به‌شمار می‌رود. اتم کربن دارای ظرفیت منحصربه‌فردی جهت پیوند با عناصر دیگر و ایجاد انواع ترکیبات آلی است. طول عمر این اتم به تنهایی بسیار کوتاه می‌باشد، بنابراین در ساختارهای چنداتمی همچون گرافیت، الماس، فولرن، نانولوله‌های کربنی، نانوالیاف و غیره پایدار می‌شود. آنچه باعث تمایل کربن به ایجاد مواد جدید می‌گردد در حقیقت توانایی آن برای تشکیل زنجیرهای بلند است. در هر لایه از گرافیت یک اتم کربن با به‌اشتراک گذاشتن سه الکترون اوربیتال sp^2 با سه اتم کربن مجاور، ساختار صفحه‌ای لانه زنبوری به‌وجود می‌آورد که در آن زاویه پیوند 120° و طول آن 0.1421 nm است، الکترون چهارم (پیوند π) نیز بر روی کل این صفحه جابجا می‌شود. ساختار گرافیت غیرایزوتروپ^۲ است؛ پیوند سیگما در هر صفحه بسیار قوی است اما پیوند π باعث ایجاد جاذبه بسیار ضعیف بین لایه‌های مجاور می‌گردد. فاصله 0.335 nm بین صفحات گرافیت و همچنین قابلیت حرکت این صفحات بر روی یکدیگر از این نیروی واندروالس ناشی می‌شود [۸، ۹].

۲-۱- خواص الکتریکی

خواص غیرمنتظره گرافن از ساختار الکترونی آن سرچشمه می‌گیرد، در ساختار این ماده ترازهای σ و σ^* فاصله زیادی دارند و به همین دلیل انتقال الکترون بین این دو تراز انجام نمی‌گیرد. اما برانگیختگی و انتقال بین ترازهای π و π^* به علت نزدیکی این دو سطح، نیاز به انرژی زیادی ندارد. بنابراین ویژگی‌های منحصربه‌فرد گرافن در رسانش الکتریکی ناشی از حضور الکترون‌های π در این ماده می‌باشد [۹]. در شکل ۱ فاصله ترازهای انرژی و شکل اوربیتال‌ها به خوبی نشان داده شده است. الکترون چهارم هر اتم کربن (ایجاد کننده پیوند π) در صفحه گرافن به صورت پراکنده و غیرمتمرکز قرار دارد که سبب رسانایی الکتریکی می‌گردد.



شکل ۱- ترازهای انرژی و اوربیتال‌های کربن در گرافن [۹].

^۲ Anisotropic

الکترون‌های آزاد، بخش عمده‌ای از انتقال حرارت توسط الکترون‌ها صورت می‌گیرد [۱۱]، اما رسانایی گرمایی در مواد کربنی وابسته به فونون‌هاست [۱۲]. بالاترین عدد گزارش شده برای ضریب هدایت گرمایی گرافن 5000 W/m.K در دمای 27°C است که رسانایی حرارتی بی‌همتایی در میان مواد کربنی به‌شمار می‌رود [۱۳].

۲-۳- خواص مکانیکی

ویژگی‌های مکانیکی گرافن نیز همچون دیگر خواص آن جالب توجه است: انعطاف‌پذیری بالا، قابلیت تحمل تغییرات فشار و عدم نفوذپذیری حتی در برابر اتم‌های کوچک مانند هلیوم. گرافن با وجود وزن بسیار سبک 0.77 mg/m^2 دارای مدول یانگ بالا (1 TPa)، مقاومت بالا در برابر شکست (130 GPa) و مستحکم‌ترین ماده شناخته‌شده (200 برابر محکم‌تر از فولاد) است. تمامی این خواص از پیوندهای قوی سیگما در ساختار گرافن سرچشمه می‌گیرد [۸].

۲-۴- خواص نوری

شفافیت گرافن سبب گسترش کاربرد آن در تهیه‌ی فیلم نازک رسانا و شفاف شده‌است. گرافن تک‌لایه $2/3\%$ از نور سفید را جذب و باقی را از خود عبور می‌دهد. در منحنی جذب این ماده، قله‌ای در طول موج 250 nm در محدوده ماوراءبنفش^۳ مشاهده می‌شود که مربوط به انتقال الکترون‌های π است [۱۴]. امروزه تقاضا برای ساخت صفحات لمسی شفاف و رسانا، صفحات نمایش انعطاف‌پذیر، دیودهای نورتاب و فیلم‌های فوتوولتائیک^۴ می‌تواند گرافن را جایگزین بسیار مناسبی برای اکسید قلع ایندیوم نماید [۸، ۱۵].

سطوح انرژی الکترون‌ها در فلزها و عایق‌ها متفاوت است؛ در یک ماده عایق سطوح انرژی یا کاملاً پر یا کاملاً خالی‌اند که توسط یک شکاف انرژی از یکدیگر جدا می‌گردند ولی در فلزها یکی از سطوح انرژی نیمه پر می‌باشد. با رسم انرژی الکترون‌ها به عنوان تابعی از مومنتوم، سطوح انرژی فلزها و عایق‌ها به شکل سهمی می‌گردد. اما گرافن رفتاری متفاوت نشان می‌دهد؛ توابع انرژی آن به شکل مخروط‌هایی به نام "مخروط‌های دیراک"^۱ درمی‌آید که در تراز فرمی^۲ (تراز انرژی‌ای که احتمال ورود الکترون به آن در هر دمایی 50% است) به یکدیگر متصل می‌شوند. در گرافن برخلاف عایق‌ها هیچ گونه شکاف انرژی و برخلاف فلزها نیز لایه نیمه‌پر مشاهده نمی‌گردد (شکل ۲). مخروط پایینی تراز ظرفیت و مخروط بالایی تراز رسانش را نشان می‌دهد.

پراکندگی دو بعدی انرژی دیراک نشان می‌دهد که گرافن یک ماده نیمه‌رسانا فاقد شکاف انرژی است که در آن چگالی حالات (تعداد حالات قابل اشغال در هر تراز انرژی) به صورت خطی با نزدیک شدن به انرژی فرمی از بین می‌رود. رسانش در گرافن از طریق الکترون یا حفره با غلظتی به اندازه 10^{13} cm^{-2} صورت می‌گیرد، سرعت حرکت الکترون‌ها در حضور میدان الکتریکی تقریباً برابر با $500000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ است. چنین سرعت بالایی حاصل حرکت روان و راحت الکترون‌ها در شبکه لانه زنبوری گرافن می‌باشد [۸].

۲-۲- خواص حرارتی

در مواد جامد حرارت به وسیله‌ی فونون (بسته‌های انرژی ارتعاشی در شبکه بلوری) و الکترون انتقال می‌یابد و ضریب هدایت گرمایی به صورت $K = K_p + K_e$ نشان داده می‌شود که K_p و K_e به ترتیب ضریب هدایت مربوط به فونون و الکترون هستند. در فلزات به علت وفور میزان

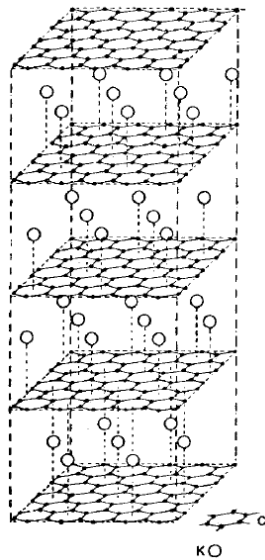
³ Ultra violet (UV)
⁴ Photovoltaic

¹ Dirac cones
² Fermi level



شکل ۲- سطوح انرژی الکترونی در گرافن، فلزها و عایق‌ها [۱۰].

۳- انواع روش ساخت گرافن



شکل ۳- قراردادن لایه‌های پتاسیم در میان لایه‌های گرافیت [۲۲].

۴- احیای اکسید گرافن: تبدیل گرافیت به اکسیدگرافن یکی از روش‌های بسیار رایج جهت رسیدن به گرافن است [۲۴-۲۶]؛ گروه‌های عاملی اکسیژنی سبب ایجاد خاصیت آبدوستی در اکسیدگرافیت، پراکنش پایدار در آب، سهولت جداسازی لایه‌های آن و در نهایت دست یافتن به اکسیدگرافن می‌گردد [۳]. اما پیوند کووالانسی اتم‌های کربن با چنین گروه‌هایی منجر به از بین رفتن هیبرید sp^2 در صفحه گرافن و نقص در ساختار الکترونی آن می‌شود و متعاقباً تمامی خواص گرافن را تحت تاثیر قرار می‌دهد. احیای اکسیدگرافن با از بین بردن این گروه‌ها و ترمیم نواقص ساختاری، خواص گرافن را تا حد زیادی باز می‌گرداند [۲۷]. احیای شیمیایی اکسیدگرافن به وسیله احیاکننده‌هایی همچون هیدرازین [۲۸] و سدیم‌پروپیل‌هیدرید [۲۹] قابل انجام است، نمونه‌ای از مراحل احیای اکسیدگرافن توسط هیدرازین در شکل ۴ مشاهده می‌گردد. احیای حرارتی روش دیگری است که در آن گروه‌های عاملی اکسیدگرافیت با قرارگیری در معرض دمای بسیار بالا (حدود $1000^\circ C$) به گاز دی‌اکسیدکربن تبدیل و در اثر فشار خروج این گاز لایه‌های گرافن ایجاد می‌شوند [۳۰].

۵- رسوبدهی بخار شیمیایی^۲: مرغوب‌ترین نوع گرافن که بالاترین میزان انتقال الکترون را انجام می‌دهد همواره به وسیله روش‌های خشک مانند رسوبدهی بخار شیمیایی حاصل می‌شود [۳۱]. در این فرآیند زیرآیندی فلزی در یک محفظه خلأ با دمای زیر $1000^\circ C$ قرار می‌گیرد. گاز هیدروکربن به عنوان منبع کربن وارد این کوره می‌گردد و پس از تجزیه در سطح فلز به داخل آن نفوذ می‌کند. در مرحله بعد باید عمل سرد شدن انجام گیرد تا اتم‌های کربن از محلول فلز-کربن جدا گردد و روی سطح فلز رسوب کند (شکل ۵) [۳۲، ۳۳]. عدم وجود ناخالصی در گرافن حاصل از روش رسوبدهی بخار شیمیایی و برقراری هیبریداسیون sp^2 در اتم‌های کربن آن، مزایای این فرآیند نسبت به بقیه روش‌های ذکرشده به‌شمار می‌رود.

طبق مطالعات گسترده در سال‌های اخیر، استفاده از گرافن به‌عنوان پرکننده در بسترهای مختلف می‌تواند خواص مکانیکی، حرارتی و الکتریکی مطلوبی را در پوشش ایجاد نماید، اما میزان جدا شدن لایه‌های گرافیت و نزدیک شدن به ساختار گرافن تک‌لایه حین فرآوری نقشی اساسی در تعیین خواص نهایی دارد. چالش اصلی در ساخت گرافن در حجم بالا جلوگیری از بهم چسبیدن نانوذرات و تشکیل توده است. از آنجا که مساحت سطح ویژه گرافن بسیار بالاست، امکان تشکیل توده‌هایی برگشت‌ناپذیر در اثر برهم‌کنش واندروالس بین ذرات گرافن وجود دارد. بنابراین بهره‌گیری از شیوه‌های مناسب جهت تولید ورقه نازک گرافن و جلوگیری از چسبیدن آن‌ها به یکدیگر دارای اهمیت فراوانی است [۳]. مهم‌ترین روش‌های ساخت گرافن را می‌توان به پنج دسته تقسیم نمود:

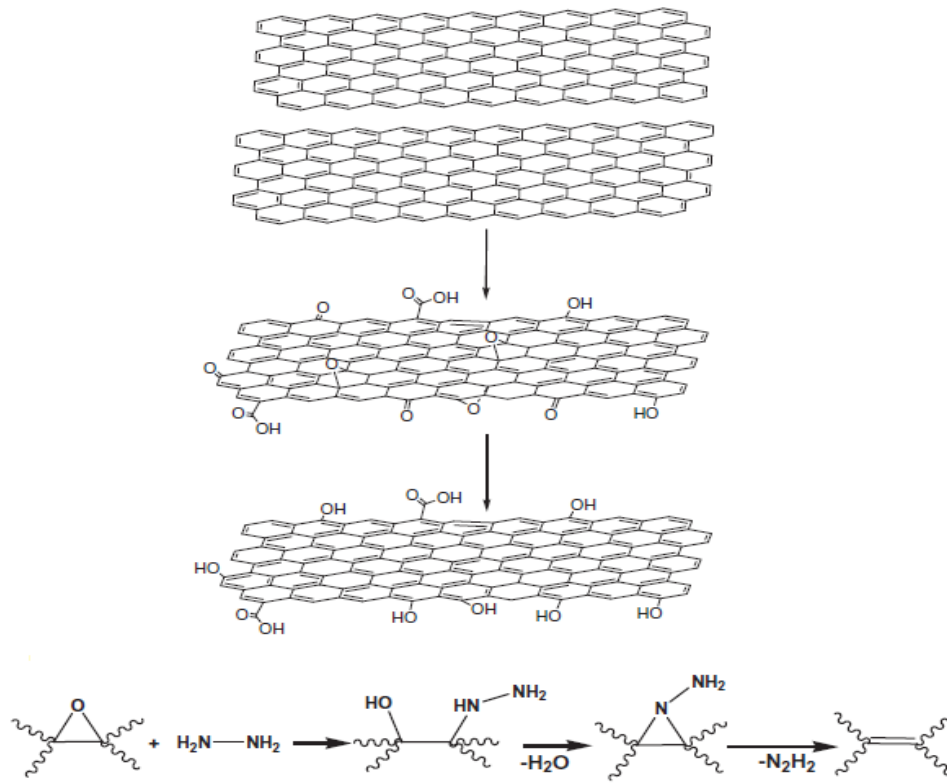
۱- روش مکانیکی: به‌دست آوردن ورقه گرافن از ماده گرافیت با روش مکانیکی فرآیندی ساده است و برای اولین بار گیم و همکارانش با استفاده از چسب اسکاچ موفق به جدا کردن گرافن از گرافیت شدند [۱۶]. پایین بودن سرعت و عدم امکان تولید در حجم قابل توجه این روش را محدود نموده است.

۲- روش حلالی: در این روش از یک حلال مناسب به‌عنوان محملی برای نانوذرات استفاده می‌شود اما وظیفه اصلی پخش ذرات گرافیت و جداکردن لایه‌های آن بر عهده هم‌زن‌های مکانیکی یا امواج فراصوت می‌باشد. در واقع مشابه بودن انرژی سطحی این حلال‌ها با انرژی سطح گرافن به جدا شدن ورقه‌های گرافن کمک می‌کند [۱۷، ۱۸]. استفاده از محلول آبی حاوی سطح فعال نیز رسیدن به گرافن تک‌لایه یا گرافیت کم‌لایه را محقق می‌نماید [۱۹، ۲۰].

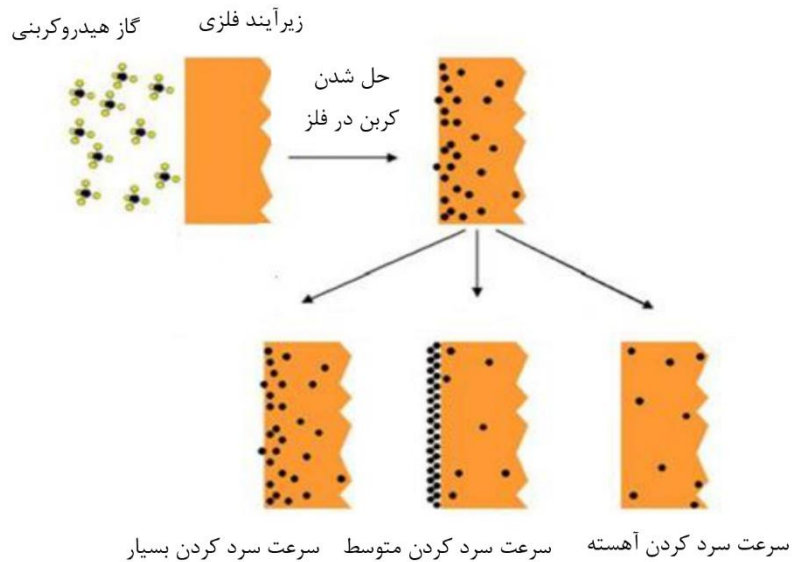
۳- قراردادن مولکول خارجی میان لایه‌های گرافیت^۱: یکی از روش‌های تهیه گرافن، نشان دادن لایه‌ای از کوچک‌مولکول یا پلیمر بین لایه‌های گرافیت است. این مولکول‌های مهمان با قرارگیری در میان لایه‌های گرافیت، ایجاد فاصله و تضعیف برهم‌کنش بین لایه‌ها به ورقه‌ای شدن آن کمک می‌کنند (قابل مشاهده در شکل ۳) [۲۱-۲۳]. به‌طور کلی روشی نسبتاً کم‌هزینه و مناسب برای تولید در حجم بالاست اما کیفیت گرافن حاصل، تضمین نمی‌شود؛ زمانی که لایه‌های گرافیت با این مولکول‌ها برهم‌کنش فیزیکی داشته باشند خواص الکتریکی گرافن تحت تاثیر قرار نمی‌گیرد اما ایجاد پیوند کووالانسی سبب برهم خوردن هیبریداسیون sp^2 و افت رسانایی الکتریکی گرافن حاصل می‌گردد.

¹ Intercalation

² Chemical vapor deposition



شکل ۴- الف) مراحل اکسید گرافن و احیا به وسیله هیدرازین ب) مراحل واکنش احیای گروه اپوکسی به وسیله هیدرازین [۲۷].



شکل ۵- طرح کلی روش رسوب‌دهی بخار شیمیایی [۳۳].

۴- پوشش‌های بر پایه‌ی گرافن

کامپوزیت‌ها به‌طور کلی از دو جزء تشکیل شده‌اند؛ یک جزء به‌عنوان تقویت‌کننده (ذره یا الیاف) و جزء دیگر به‌عنوان محمل به‌کار می‌رود که پلیمرها رایج‌ترین نوع محمل به‌شمار می‌روند. گرافن و مشتقات آن در نقش تقویت‌کننده در کامپوزیت‌های پلیمری توانسته‌اند خواص جالب توجهی برای کاربردهای متنوع از خود نشان دهند. در سال‌های اخیر پژوهشگران تلاش‌های بسیاری را در زمینه ساخت پوشش‌های پلیمری حاوی گرافن/اکسیدگرافن با موفقیت به ثمر رسانده‌اند. گرافن در قیاس با نانولوله و الیاف کربن علاوه بر ضریب منظر و سطح ویژه بالاتر، خواص الکتریکی، حرارتی و مکانیکی بهتری را نیز در پوشش‌ها ارائه کرده‌است که در حوزه‌هایی همچون الکترونیک، هوافضا، خودروبی و انرژی‌های پاک کاربرد پیدا می‌کند. جهت رسیدن به پوشش حاوی گرافن با خواص مورد انتظار لازم است که بر چالش‌های زیر غلبه کرد.

- عامل‌دار کردن صفحات نانوذره
 - پراکنش یکنواخت نانوذرات با حداقل میزان تجمع
 - اختلاط موثر نانوذرات با محمل پلیمری
 - درک ساختار و خواص بین‌سطحی
- سه روش عمده جهت ساخت پوشش حاوی گرافن وجود دارد که در زیر به آن‌ها پرداخته می‌شود.

۴-۱- اختلاط محلولی

اختلاط محلولی معمول‌ترین شیوه ساخت این دسته از پوشش‌هاست که در آن پلیمر در حلال مناسب خود حل و سپس با گرافن پراکنده شده در یک حلال مخلوط می‌گردد. می‌توان برای پراکنش یکنواخت و نسبتاً پایدار گرافن در مخلوط حلال و پلیمر از امواج فراصوت بهره گرفت. قابل ذکر است که فرارگیری مخلوط حاوی گرافن در معرض این امواج با شدت بالا و زمان طولانی می‌تواند منجر به ایجاد نقص در ساختار نانوذره گردد و متعاقباً خواص پوشش را تحت تاثیر قرار دهد. عامل‌دار کردن گرافن به امکان افزایش درصد آن در محمل و همچنین راحتی پراکنش آن کمک می‌کند. در طی اختلاط، پلیمر صفحات نانوذره را کاملاً می‌پوشاند و پس از تبخیر حلال موجود در مخلوط آن‌ها را به یکدیگر مرتبط می‌نماید. اگر تبخیر حلال مخلوط به‌طول انجامد، احتمال تجمع نانوذرات، توزیع نایکنواخت آن‌ها در محمل پلیمری و در نهایت افت خواص پوشش وجود دارد [۳]. یکی از راه‌های کنترل توزیع یکنواختی در پوشش، کنترل سرعت زمان تبخیر حلال با پوشش‌دهی به روش چرخشی^۱ و یا قالب‌گیری قطره‌ای^۲ است. پوشش‌های بسیاری از جمله پلی‌وینیل‌الکل/گرافن [۳۴]، پلی‌وینیل‌کلرید/گرافن [۳۵]، پلی‌وینیل‌دی‌فلوئورید/گرافن [۳۶] با این روش تهیه شده‌اند.

۴-۲- اختلاط مذاب

در این روش از دمای بالا و نیروی تنشی برای پراکنده کردن نانوذرات گرافن در بستر پلیمری استفاده می‌شود، در واقع بالا بردن دما به کاهش گرانروی پلیمر و پراکنش راحت‌تر نانوذرات کمک می‌کند. عدم وجود حلال‌های مضر از مزایای آن محسوب می‌شود و برای پلیمرهای قطبی و غیرقطبی قابل استفاده است. این روش در قیاس با روش اختلاط محلولی، به‌علت بالا بودن گرانروی محمل نتیجه ضعیف‌تری در پراکنش ذرات نشان داده است. پوشش‌های متنوعی با بسترهای پلیمری همچون پلی‌متیل‌متاکریلات، پلی‌پروپیلن و پلی‌کربنات به همراه گرافن با این روش ساخته شده‌اند [۳۷، ۳۸].

۴-۳- پلیمریزاسیون در محل

این روش ساخت با پراکنش نانوذرات در مونومر آغاز و با پلیمریزاسیون مونومرها ادامه پیدا می‌کند. همانند روش اختلاط محلولی، عامل‌دار کردن گرافن پراکنش در مونومر و به‌دنبال آن در پوشش را بهبود می‌دهد. روش پلیمریزاسیون در محل، شرایط ایجاد پیوند کووالانسی بین گرافن عامل‌دار و بستر پلیمری در طی واکنش تراکمی را فراهم می‌کند. گزارش‌های متعددی در رابطه با ساخت پوشش دارای پیوند غیر کووالانسی نیز وجود دارد؛ از جمله پوشش‌های پلی‌متیل‌متاکریلات و پلی‌پروپیلن با گرافن و پلی‌اتیلن به همراه گرافیت [۴۱-۳۹]. بخش عظیمی از مطالعات در این زمینه نیز به ساخت پوشش اپوکسی اختصاص دارد که در آن نانوذرات در رزین پراکنده و سپس با افزودن جزء سخت‌کننده عمل پخت انجام می‌شود [۴۲]. روش پلیمریزاسیون در محل فاصله بین صفحات گرافیت را می‌افزاید؛ جانشانی مونومرها در میان لایه‌های گرافیت به ورقه‌ای شدن ساختار آن کمک می‌نماید که منجر به پراکنش مناسب گرافن در بستر پلیمری می‌شود [۴۳].

۵- خواص پوشش‌های حاوی گرافن

کشف گرافن و گسترش پوشش‌های حاوی آن سبب تحولی شگرف در علوم و فناوری مواد شد، به نحوی که امروزه جهت ایجاد خواص مختلف (خواص مکانیکی، حرارتی، الکتریکی و غیره) در پوشش از گرافن بهره‌وری می‌شود [۴۴، ۱۶].

۵-۱- خواص مکانیکی

خواص مکانیکی گرافن از جمله استحکام کششی و ضریب کشسانی^۳ بالای آن توجه محققان را برای استفاده از این ماده به عنوان تقویت‌کننده در تهیه پوشش‌هایی مستحکم و در عین حال سبک جلب کرده است. خواص مکانیکی پوشش حاصل به عوامل بسیاری همچون غلظت گرافن، توزیع گرافن در بستر پلیمری، برهم‌کنش گرافن و بستر پلیمری و ضریب منظر گرافن بستگی دارد [۳]. طبق نتایج مطالعه‌ای، افزودن ۰/۹٪ وزنی

³ Elastic modulus

¹ Spin coating
² Drop casting

[۵۲]. با مطالعه رسانایی حرارتی پوشش اپوکسی حاوی گرافن در جهت‌های مختلف، ناهمسان بودن رفتار حرارتی این پوشش به اثبات رسید. با افزودن ۳۳٪ حجمی گرافن به اپوکسی، رسانایی حرارتی در راستای صفحه به 80 W/mK و در جهت سطح مقطع به $16-8 \text{ W/mK}$ رسید [۵۳]. یو و همکارانش با اضافه کردن ۲۵٪ حجمی نانوصفحات گرافیت ۶ لایه به بستر اپوکسی، رسانایی حرارتی آن را به میزان ۳۰۰٪ افزایش دادند و ضریب رسانایی حرارتی را به $44/6 \text{ W/mK}$ رساندند. ضریب منظر بالای گرافن، هندسه دوبعدی، سختی و مقاومت بین سطحی پایین در نانوصفحات گرافیت منجر به چنین نتیجه مطلوبی شد [۴۷]. نتایج تقریباً مشابهی نیز در بررسی دیگر با افزودن ۲۰٪ وزنی گرافن عامل‌دار به اپوکسی به دست آمد که در آن با ۲۹ برابر شدن رسانایی حرارتی اپوکسی، ضریب رسانایی آن از $2/10 \text{ W/mK}$ به $5/8$ تغییر یافت [۴۹].

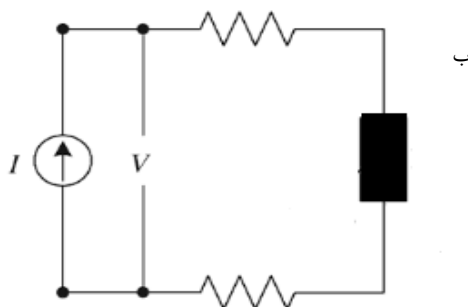
۵-۳- خواص الکتریکی

ساخت پوششی با خواص الکتریکی قابل تنظیم از طریق افزودن نانوذرات رسانای گرافن به بستر پلیمری توجه محققان بسیاری را جلب کرده است. از این رو، پوشش‌های رسانای بی‌شماری در بسترهای مختلف پلیمری نظیر اپوکسی، پلی‌پروپیلن، پلی‌وینیل‌دی‌فلوئورید، پلی‌استایرن و غیره ساخته و بررسی شده‌اند [۵۶-۵۴، ۳۶]. نکته قابل توجه در تمام مطالعات این است که خواص الکتریکی مطلوب با افزودن درصد پایینی از گرافن در پوشش ایجاد که به آن آستانه فراگیری^۱ الکتریکی گفته می‌شود. اندازه‌گیری میزان رسانایی الکتریکی یا مقاومت الکتریکی پوشش‌های رسانا عموماً به دو روش رسانایی سنجی دونقطه‌ای^۲ (برای نمونه‌های بسیار مقاوم) و چهارنقطه‌ای^۳ (برای نمونه‌هایی با مقاومت پایین) صورت می‌گیرد که طرح کلی از سازوکار هر دو روش در شکل ۶ نشان داده شده است.

^۱ Percolation threshold

^۲ Two point probe

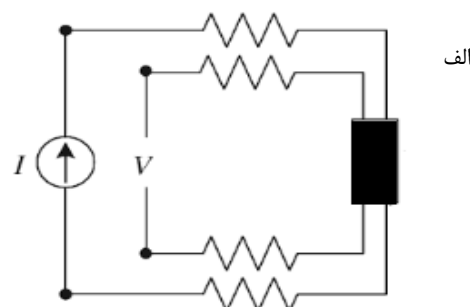
^۳ Four point probe



گرافن عامل‌دار به پلی‌استایرن باعث افزایش ضریب کشسانی و ضریب یانگ به ترتیب به میزان ۷۰٪ و ۵۷٪ شد، قابل ذکر است که برهم‌کنش مناسب بین گرافن و بستر پلیمری به‌طور موثری به انتقال بار بین این دو کمک می‌کند. دمای انتقال شیشه‌ای نیز تحت تاثیر حضور گرافن به مقدار 15°C افزایش یافت [۴۵]. در مطالعه‌ای دیگر تغییرات خواص مکانیکی پلی‌وینیل‌کلرید در اثر افزودن ۲٪ وزنی گرافن مورد بررسی قرار گرفت که در آن از روش اختلاط محلولی جهت تهیه پوشش حاوی گرافن استفاده شده بود. ضریب کشسانی و ضریب یانگ به ترتیب ۵۸٪ و ۱۳۰٪ افزایش یافت که بسیار قابل توجه است [۳۵]. بهبود در خواص مکانیکی در پوشش‌های حاوی درصد پایینی از گرافن نیز مشاهده می‌شود، در تحقیقات رفیعی و همکارانش پوشش اپوکسی حاوی تنها ۱٪ وزنی گرافن مورد آزمایش قرار گرفت. افزایش ضریب یانگ، ضریب کشسانی و چقرمگی شکست در پوشش حاصل به ترتیب به میزان ۳۱٪، ۴۰٪ و ۵۳٪ گزارش شد. گرافن همچنین از پخش شدن ترک‌های ناشی از خستگی در اپوکسی نیز جلوگیری می‌نماید. چنین ویژگی‌های مکانیکی از سطح ویژه بالا در گرافن، هندسه دوبعدی آن و چسبندگی مناسب بین صفحات گرافن و بستر پلیمری ناشی می‌شود [۴۶، ۴۲].

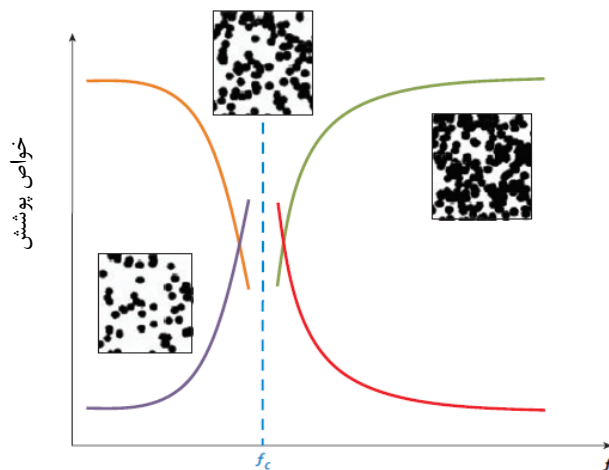
۵-۲- خواص حرارتی

رسانایی حرارتی بسیار بالای گرافن آن را به ماده‌ای مناسب برای بهبود انتقال حرارت در سامانه‌های پلیمری تبدیل کرده است. پلیمر حاوی گرافن با داشتن خاصیت رسانایی حرارتی در ساخت بردهای مدار الکترونیکی و سامانه‌های سبک وزن مدیریت حرارتی کاربرد دارد. از عوامل اثرگذار بر رسانایی حرارتی پلیمر حاوی گرافن می‌توان به ضریب منظر گرافن، پخش گرافن و جهت‌گیری آن در بستر پلیمری و مقاومت حرارتی بین‌سطحی گرافن و پلیمر اشاره کرد [۳]. بسترهای پلیمری متنوعی مانند اپوکسی، پلی‌وینیل‌کلرید، پلی‌پروپیلن و پلی‌اتیلن برای دستیابی به پوشش‌های رسانای حرارتی به کمک گرافن مورد آزمایش قرار گرفته‌اند که البته در این میان پوشش اپوکسی بیش از بقیه مورد توجه بوده است [۵۲-۴۷، ۳۵]. افزودن ۲۵٪ حجمی نانوصفحات گرافیت به پلی‌پروپیلن، با رساندن ضریب رسانایی حرارتی پلی‌پروپیلن به $5/1-2/1 \text{ W/mK}$ در واقع سبب شش برابر شدن رسانایی حرارتی آن شد



شکل ۶- طرح کلی (الف) روش رسانایی سنجی چهارنقطه‌ای، (ب) روش رسانایی سنجی دونقطه‌ای [۵۷].

رسانایی الکتریکی می‌گردند. در پوشش‌های حاوی گرافن احتمال تماس مستقیم بسیاری از نانوذرات حتی در درصدهای پایین وجود دارد که این امر ناشی از ضریب منظر بالای آن‌هاست، تماس مستقیم ذرات گرافن سبب ایجاد چندین مسیر رسانش در کل پوشش می‌گردد. علاوه بر این، ماهیت کوانتومی آن‌ها امکان جهش^۲ الکترون‌ها بین دو گرافن مجاور جداشده با لایه عایق پلیمر را فراهم می‌کند؛ جهش الکترون‌ها میان این نانوذرات (اثر تونل^۳) به تقویت رسانایی کمک می‌نماید. بنابراین سازوکارهای مختلفی همچون (۱) تماس مستقیم نانوذرات در محمل، (۲) جهش الکترون‌ها بین نانوذرات مجاور، (۳) خواص الکترونی ذاتی نانوذرات منجر به تشکیل شبکه رسانا در پوشش و افزایش ناگهانی رسانایی الکتریکی در آستانه فراگیری می‌شود [۶۳].



شکل ۷- طرح کلی از روند غیرخطی تغییرات خواص پوشش در نزدیکی آستانه فراگیری [۶۴].

برای استفاده از گرافن در پوشش به عنوان نانوذره رسانا، شناخت عوامل اثرگذار بر آستانه فراگیری و رسانایی الکتریکی، درک سازوکار و پدیده‌های حاصل از برهم‌کنش این عوامل ضرورت دارد. از جمله این عوامل می‌توان به رسانایی هریک از اجزاء، جزء حجمی نانوذره، مشخصات فیزیکی نانوذره (اندازه، شکل، مساحت سطح)، توزیع و جهت‌گیری نانوذرات در بستر پلیمری، نحوه ساخت پوشش، برهم‌کنش نانوذرات و پلیمر، بلورینگی، قطبیت و گرانیوی بستر پلیمری اشاره کرد [۶۵-۶۹]. مطابق رابطه ۱، رسانایی الکتریکی پوشش‌ها در قالب رابطه ۲ بیان می‌شود که در آن σ و σ_0 به ترتیب رسانایی الکتریکی پوشش و گرافن، f_c به ترتیب جزء حجمی نانوذره در پوشش و آستانه فراگیری و s نیز توان رسانش است [۶۲]. این رابطه مدلی ساده جهت انطباق داده‌های تجربی فراهم می‌آورد و با برازش منحنی حاصل از اطلاعات تجربی می‌توان به σ_0 و s برای پوشش مورد نظر دست یافت [۶۹]. عوامل

مطابق این شکل، در روش چهار نقطه‌ای به کمک چهار الکتروود (دو الکتروود مربوط به ولتاژ و دو الکتروود مربوط به جریان) می‌توان مقاومت الکتریکی را با اعمال جریان و اندازه‌گیری ولتاژ ایجاد شده و یا برعکس اندازه‌گیری نمود. با در اختیار داشتن مقدار جریان و ولتاژ به کمک رابطه خطی اهم و به کارگیری ضریب تصحیح مناسب می‌توان مقاومت الکتریکی را محاسبه کرد. از مزیت‌های این روش جدا بودن الکتروود ولتاژ و جریان است که میزان مقاومت تماسی را می‌کاهد. در این روش باید توجه داشت که نوک هر الکتروود بسیار نازک و ترجیحاً به وسیله یک خمیر رسانا پوشش داده شود تا میزان مقاومت تماسی به کمترین حد خود برسد. در روش دو نقطه‌ای الکتروودهای ولتاژ و جریان به یکدیگر متصل‌اند و این امر سبب پایین‌تر بودن دقت این روش نسبت به روش قبل می‌گردد. رسانایی الکتریکی با واحد S/m نشان داده می‌شود که واحد زیمنس (S) برابر با معکوس مقاومت الکتریکی است [۵۷، ۵۸].

۵-۳-۱- آستانه فراگیری الکتریکی

تئوری "فراگیری" در ابتدا به عنوان یک مفهوم ریاضی در دهه ۱۹۵۰ میلادی مطرح و پس از آن در قالب یک مدل ساده فیزیک آماری مورد مطالعه واقع شد [۵۹]. این تئوری به مرور به عنوان ابزاری قوی برای بررسی خواص فیزیکی مواد غیرهمگن کاربرد پیدا کرد [۶۱-۵۹]. فراگیری پیوسته (متمایز با فراگیری شبکه‌ای کلاسیک) در تمامی مواد چندجزئی و چندفازی غیرهمگن وجود دارد [۵۹]. در یک کامپوزیت، ذرات فاز کوچک‌تر (نانوذرات گرافن) در فاز پیوسته (پلیمر) توزیع می‌شوند و با نزدیک شدن جزء حجمی آن‌ها به مقدار بحرانی f_c به صورت خوشه‌ای و پیوسته کل سامانه را فرامی‌گیرند، این مقدار بحرانی آستانه فراگیری نامیده می‌شود. با رسیدن به آستانه فراگیری تغییرات غیرخطی چشمگیری در خواص فیزیکی کامپوزیت به‌طور ناگهانی رخ می‌دهد (شکل ۷)، خصوصاً اگر خواص اجزاء کامپوزیت با یکدیگر بسیار متفاوت باشد. رفتار الکتریکی کامپوزیت‌ها نیز توسط تئوری فراگیری قابل توجیه است. خواص کامپوزیت در نزدیکی آستانه فراگیری را می‌توان توسط قانون ساده رابطه ۱ بیان کرد که در آن f جزء حجمی نانوذره در کامپوزیت و f_c آستانه فراگیری است. f_c به عنوان مهم‌ترین جزء این رابطه، وابستگی زیادی به ریزساختار کامپوزیت دارد [۶۱].

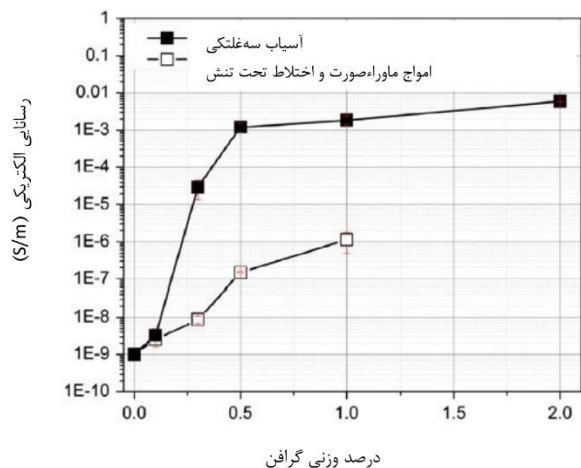
$$\text{(رابطه ۱)} \quad \sigma \propto |f - f_c|^{\pm e}$$

در اثر افزودن تدریجی گرافن به محمل پلیمری و با رسیدن به آستانه فراگیری الکتریکی، گذار از حالت عایق به رسانا در سامانه مشاهده می‌شود [۶۲]. عوامل بسیاری در تعیین خواص الکتریکی پوشش در نزدیکی آستانه فراگیری نقش دارند که موجب پیچیدگی سازوکار

² Hopping
³ Tunneling

¹ Siemens per meter

این دو ناشی از به کار بردن روش احیا در محل^۲ است. رسانایی الکتریکی پوشش با افزایش میزان گرافن در راستای موازی با صفحه افزایش اما در راستای عمود بر صفحه بعد از ۰/۷٪ وزنی افت پیدا می‌کند. این نتیجه نشان می‌دهد الکترون بین صفحات گرافن مجاور یکدیگر بسیار راحت‌تر انتقال پیدا می‌کند و تماس بین این ذرات در راستای ضخامت پوشش چندان مناسب نیست. خواص الکتریکی اپوکسی/اکسید گرافن با توجه به ماهیت عایق این نانوذره، در اثر افزایش درصد تغییر از خود نشان نمی‌دهد و همچنان عایق باقی می‌ماند. همان‌طور که اشاره شد جهت رسیدن به خواص مطلوب در پوشش حاوی گرافن، رسیدن به پراکنده‌ی پایدار و فاقد تجمع از اهمیت بالایی برخوردار است. از طریق ایجاد گروه‌های عاملی بر روی گرافن می‌توان آن را در محمل‌های مختلف پایدار کرد و از چسبیدن ذرات آن به یکدیگر جلوگیری نمود. آمایش سطح گرافن به دو صورت کووالانسی و غیرکووالانسی انجام می‌گیرد. از معایب روش اول می‌توان به حضور پیوند کووالانسی اشاره کرد که سبب ایجاد تغییر در هیبریداسیون اتم‌های کربن و اختلال در رزونانس الکترون‌ها می‌گردد. این امر رسانایی الکتریکی گرافن را تضعیف می‌نماید. اما در آمایش غیرکووالانسی، عامل پایدارکننده از طریق جذب فیزیکی به گرافن متصل می‌گردد، برتری این روش نسبت به روش اول، عدم تغییر ساختار الکترونی گرافن طی آمایش است [۷۴]. بررسی اثر آمایش گرافن با یک ترکیب هالوژنی بر آستانه فراگیری پوشش اپوکسی/گرافن توسط لی^۳ صورت گرفت [۷۵]. در این بررسی اختلاط گرافن بروم‌دار و اپوکسی تحت تنش شدید و همچنین اعمال امواج فراصوت انجام و رسانایی الکتریکی دو نمونه‌ی حاوی گرافن آمایش نشده و گرافن بروم‌دار مورد مقایسه قرار گرفت. طبق نتایج آمایش گرافن به وسیله بروم اثری بر آستانه فراگیری الکتریکی پوشش حاصل ندارد اما در مقادیر بالاتر از آستانه فراگیری رسانایی بالاتری را ایجاد می‌کند.



شکل ۸- رسانایی الکتریکی پوشش اپوکسی/گرافن به عنوان تابعی از درصد وزنی گرافن [۷۱].

اثرگذار بر آستانه فراگیری الکتریکی که در بند قبیل به آن‌ها اشاره شد، سبب می‌شوند که توان رسانش و آستانه فراگیری برای یک نانوذره مقداری ثابت و عمومی نباشد و با توجه به ریزساختار هر پوشش و داده‌های تجربی مربوط به آن تعیین گردد [۶۴، ۶۲].

$$\sigma = \sigma_0(f - f_c)^S \quad (\text{رابطه ۲})$$

۵-۳-۲- آستانه فراگیری الکتریکی در پوشش‌ها

در ساخت پوشش‌های رسانا هدف رسیدن به بالاترین میزان رسانایی در کمترین آستانه فراگیری است. زیرا هرچه غلظت نانوذرات در پوشش کمتر، فرآیند پذیری و تهیه آن آسان‌تر می‌باشد. همان‌طور که ذکر شد آستانه فراگیری نانوذرات مختلف در پلیمرهای گوناگون یکسان نیست و عوامل بسیار زیادی در تعیین این پارامتر نقش دارند. مطالعات انجام گرفته در زمینه خواص الکتریکی، انواع پوشش‌ها را در بر می‌گیرد. در ساخت پوشش، با بهره‌گیری از روش اختلاط محلولی و پلیمریزاسیون در محل نسبت به روش اختلاط مذاب می‌توان به رسانایی الکتریکی بالاتری در غلظت یکسان گرافن در پلیمر دست یافت. علت این امر گرانیوی بالا در روش اختلاط مذاب است که پراکنش گرافن را سخت‌تر و در نتیجه رسانایی افت می‌کند [۷۰]. در میان تحقیقات مربوط به پوشش‌های اپوکسی/گرافن، اثر فرآیند تهیه پوشش بر آستانه‌ی فراگیری مورد بررسی قرار گرفته است. آسیاب سه‌غلظتی در مقایسه با امواج فراصوت و اختلاط تحت تنش می‌تواند پراکنش بهتری از نانوذرات در بستر پلیمری را فراهم آورد، آستانه فراگیری پوشش حاصل از این روش در ۰/۳٪ وزنی ظاهر می‌گردد (رسانایی حدود 3×10^{-5} S/m). همان‌طور که در شکل ۸ قابل مشاهده است، رسانایی الکتریکی این نمونه‌ها با افزایش گرافن از ۰/۳٪ تا ۰/۲٪ وزنی افزایش می‌یابد و به حدود ۰/۱ S/m می‌رسد. در حالی که نمونه حاصل از روش امواج ماوراءصوت و اختلاط تحت تنش تا ۰/۱٪ وزنی نیز به آستانه‌ی فراگیری دست پیدا نمی‌کند و رسانایی‌اش در این درصدوزنی سه مرتبه‌ی دهمی پایین‌تر از نمونه‌ی دیگر است [۷۱]. در مطالعه‌ی دیگر آستانه‌ی فراگیری و رسانایی در آن برای پوشش اپوکسی/گرافن حدود ۰/۱٪ وزنی و 10^{-6} S/m گزارش شد که در آن امواج ماوراءصوت جهت اختلاط گرافن با حلال و پیونده^۱ اپوکسی مورد استفاده قرار گرفته بود [۷۲].

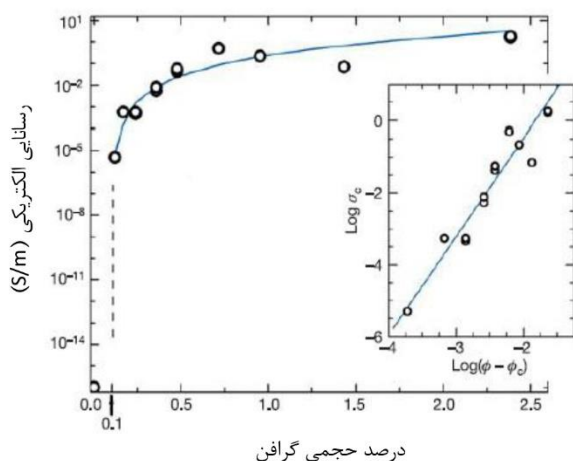
طبق مطالعه یوسفی و همکارانش [۷۳]، رسانایی الکتریکی اپوکسی/گرافن در دو جهت عمود بر صفحه‌ی پوشش و موازی با آن، همچنین رسانایی اپوکسی/اکسیدگرافن اندازه‌گیری و آستانه‌ی فراگیری پوشش اپوکسی/گرافن ۰/۲۶٪ وزنی با رسانایی 5×10^{-4} S/m گزارش شد. این آستانه‌ی فراگیری پایین به بزرگ بودن صفحات گرافن و روش تهیه‌ی پوشش نسبت داده می‌شود که در آن اکسیدگرافن در حضور اپوکسی احیا می‌گردد، توزیع یکنواخت گرافن در اپوکسی و برهم‌کنش مناسب

² In situ reduction

³ Jing Li

¹ Resin

همچنین اثر گرافیت و اکسیدگرافن احیاشده با یکدیگر مورد مقایسه قرار گرفتند [۷۸]. نتایج حاکی از این است که آستانه فراگیری به شدت به ضریب منظر نانوذرات بستگی دارد به نحوی که این متغیر برای نمونه حاوی گرافیت حدود ۵ برابر نمونه حاوی گرافن گزارش شد. مقایسه‌ی آستانه فراگیری نمونه‌های تهیه‌شده به روش‌های مختلف نشان داد که اختلاط مذاب ضعیف‌تر از دو روش دیگر عمل می‌کند. آستانه فراگیری الکتریکی حاصل از روش اختلاط محلولی و پلیمریزاسیون در محل تقریباً مشابه و در زیر ۰/۳٪ حجمی رخ می‌دهد، در حالی که این متغیر در روش اختلاط مذاب در مقادیر بالاتر از ۰/۵٪ حجمی نمایانگر می‌شود. کیم^۳ و همکارانش [۳۸، ۷۹]. طی مطالعاتی اثر حضور گرافیت (ضخامت حدود ۳۰ nm) و اکسید گرافیت احیاشده حرارتی (ضخامت حدود ۱ nm) در پلی‌استر و پلی‌کربنات را با تمرکز بر هندسه پوشش مورد بررسی قرار دادند، جهت ساخت این پوشش‌ها از روش اختلاط مذاب استفاده شد. هر دو مطالعه نشان داد در نمونه‌هایی که نانوذرات به صورت تصادفی جهت‌گیری کرده‌اند، آستانه‌ی فراگیری پایین‌تر است و هرچه ضخامت چنین نمونه‌ای بالاتر باشد این برتری چشم‌گیرتر می‌گردد. نوع نانوذره نیز به شدت رسانایی الکتریکی را تحت تاثیر قرار می‌دهد؛ آستانه فراگیری الکتریکی پلی‌استر/ گرافیت و پلی‌استر/ اکسیدگرافیت احیاشده به ترتیب بین (۱۰-۵)٪ وزنی و (۱-۰/۵)٪ وزنی گزارش شد [۷۹]. در مطالعه بعدی آستانه فراگیری الکتریکی ۱/۲۵٪ و ۰/۶٪ وزنی به ترتیب برای پلی‌کربنات/ اکسیدگرافیت احیاشده و پلی‌کربنات/ گرافیت به دست آمد [۳۸]. اعداد گزارش شده مربوط به بهترین نمونه‌ها با ضخامت ۱ mm و جهت‌گیری تصادفی نانوذرات است. در اکسیدگرافیت احیاشده تعداد صفحات گرافنی در هر ذره بسیار کم‌تر از تعداد صفحات موجود در گرافیت است که این امر به پراکنش بهتر و یکنواخت‌تر این ذرات در پوشش کمک می‌کند.



درصد حجمی گرافن

شکل ۹- رسانایی الکتریکی پوشش پلی‌استایرن/ گرافن به عنوان تابعی از درصد حجمی گرافن [۷].

با افزایش درصد وزنی نانوذرات در اپوکسی و گذر از آستانه فراگیری (۱٪ وزنی)، اختلاف در رسانایی الکتریکی دو نمونه نمایان می‌شود و در ۲٪ وزنی که بالاترین میزان اختلاف رخ می‌دهد رسانایی نمونه حاوی گرافن بروم‌دار دو مرتبه دهمی از نمونه دیگر بالاتر است. در پوشش‌ها، ذرات با لایه‌ای از محمل پوشیده می‌شوند و رسانایی الکتریکی نیز تحت تاثیر برهم‌کنش بین محمل و نانوذره قرار می‌گیرد؛ برهم‌کنش نامناسب و حضور ریزحفره در پوشش سبب افت خاصیت الکتریکی و ممانعت از جهش الکترون بین ذرات می‌گردد. پیوند کووالانسی برم با گرافن، چسبندگی بین سطح گرافن و اپوکسی را بهبود می‌دهد و به افزایش رسانایی کمک می‌کند. آستانه فراگیری گرافن در پلی‌استایرن در دو مطالعه به‌طور جداگانه مورد بررسی قرار گرفت [۷، ۷۶]. که روش ساخت گرافن در آن‌ها متفاوت بود. استانکویچ^۱ [۷] ساخت گرافن را از تهیه اکسیدگرافیت آغاز کرد، در ادامه با آمایش اکسید گرافیت با ایزوسیانات موجب تبدیل گروه‌های کربوکسیل و هیدروکسیل به گروه‌های آمید و کربامات‌استر شد که تا حد زیادی خاصیت آب‌دوستی اکسیدگرافیت را می‌کاهد. اکسید گرافیت حاصل قادر به پراکنده شدن در آب نیست اما به خوبی در حلال‌های قطبی همچون N,N-دی‌متیل فرمامید^۲ ورقه‌ای می‌شوند و از سوی دیگر با محمل پلیمری نیز برهم‌کنش خوبی خواهند داشت. پراکنش این نانوذرات در حلال به کمک امواج ماوراءصوت صورت گرفت و پلی‌استایرن نیز جهت ساخت پوشش به روش حلالی به پراکنه اضافه شد. احیای اکسیدگرافیت به منظور بازیابی خواص الکتریکی ضرورت دارد زیرا گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار رسانایی الکتریکی گرافن را به شدت افت می‌دهند. آستانه‌ی فراگیری پوشش حاصل ۰/۱٪ حجمی با رسانایی ۱۰^۵ S/m گزارش شد و نمودار مربوط به رسانایی الکتریکی آن نیز در شکل ۹ قابل مشاهده است. در تحقیق دیگر که در سال ۲۰۰۸ میلادی انجام گرفت، از گرافن آمایش شده با ترکیبات یونی به روش الکتروشیمیایی استفاده و نحوه‌ی ساخت پوشش پلی‌استایرنی به‌طور کامل مطابق با فعالیت استانکویچ انجام شد. در این مطالعه رسانایی در آستانه‌ی فراگیری ۰/۱۳٪ حجمی، حدود ۰/۴۷ S/m گزارش شد که عدد آن نسبت به تحقیق پیشین [۷] رضایت‌بخش‌تر است.

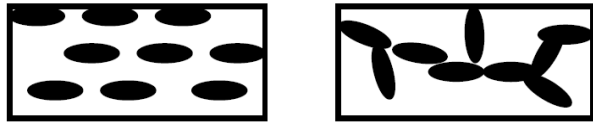
تغییرات خواص الکتریکی پلی‌یورتان گرمانرم در اثر افزودن اکسیدگرافن احیاشده حرارتی از زوایای مختلف مورد مطالعه قرار گرفته است. در مطالعه اول [۷۷] پراکنه‌ای از گرافن در حلال به‌کمک امواج فراصوت ایجاد و تهیه پوشش به روش اختلاط محلولی انجام شد. طبق نتایج، امولسیون پلی‌یورتان/ گرافن بدون هیچ‌گونه ماده افزودنی و آمایش به پایداری مطلوب رسید که این امر نشان‌دهنده برهم‌کنش مناسب بین پلی‌یورتان و گرافن است. گرافن با افزایش رسانایی الکتریکی پلی‌یورتان تا حدود ۱۰^۵ برابر مقدار اولیه‌ی خود توانست در ۲٪ وزنی به آستانه فراگیری الکتریکی دست یابد. در بررسی دیگر، سه روش مختلف تهیه پوشش (روش اختلاط مذاب، پلیمریزاسیون در محل، اختلاط محلولی) و

^۱ Stankovich

^۲ N,N- dimethylformamide

^۳ Hyunwoo Kim

بلورینگی پلیمر نیز بر آستانه فراگیری اثرگذار است زیرا نانوذرات گرافن به‌عنوان عامل هسته‌گذاری و محلی رشد بلورهای پلیمر عمل می‌کنند. هرچه بلورهای پلیمر درشت‌تر و تعداد آن‌ها کم‌تر باشد، نانوذرات کم‌تری در مرکز آن محبوس و احتمال ایجاد شبکه رسانا توسط باقی نانوذرات بیش‌تر می‌شود. با کاهش سرعت سرد کردن پوشش می‌توان این عامل را کنترل نمود [۸۴، ۸۵].



شکل ۱۰- جهت‌گیری گرافن در بستر پلیمری به‌صورت تصادفی (سمت راست) و موازی (سمت چپ) [۸۲].

۶- نتیجه‌گیری

در این مقاله خواص الکتریکی پوشش‌های حاوی گرافن مورد بحث و بررسی قرار گرفته‌است. از میان روش‌های متعدد ساخت گرافن، آنچه باید در انتخاب روش مورد توجه قرار گیرد حفظ ساختار الکترونی است به نحوی که هیبرید sp^2 و انتقال پیوسته‌ی الکترون روی سطح گرافن دچار اختلال نگردد. به‌علت نقش الکترون‌های π غیرمتمرکز روی سطح گرافن در رسانایی الکتریکی این ماده هرچه گرافن تولیدی خالص‌تر و دارای تعداد لایه کمتری باشد، خواص بهتری را ارائه خواهد داد. بررسی‌ها نشان داد که از میان تمامی روش‌ها، رسوب‌دهی بخار شیمیایی ترجیح داده می‌شود. با افزودن گرافن به پلیمر، در یک غلظت مشخص (آستانه فراگیری) شبکه رسانا در پوشش تشکیل می‌گردد. عوامل بسیار متعددی خواص پوشش و میزان آستانه فراگیری را تحت تاثیر قرار می‌دهند که شناخت و مطالعه آن‌ها به طراحی پوشش با خواص مطلوب کمک بسیاری می‌کند. همواره تلاش بر این است که با به‌کارگیری روش‌های مختلف در ساخت پوشش کمترین میزان تجمع برای نانوذرات اتفاق افتد و میزان آستانه فراگیری به حداقل برسد. آنچه سبب تمایز گرافن از بسیاری مواد دیگر شده، سطح ویژه بالای آن است و چسبیدن ذرات گرافن به یکدیگر سبب کاهش سطح ویژه می‌گردد. از این رو حفظ این ویژگی و ایجاد توزیع یکنواخت از گرافن در بستر پلیمری طی فرآیند ساخت دارای اهمیت فراوانی است. امروزه تحقیقات وسیعی جهت توسعه و بهبود پوشش‌ها به کمک گرافن صورت می‌گیرد تا کاربرد این ماده در صنایع مختلف هرچه بیشتر گسترش یابد. برای پوشش اپوکسی/گرافن مقادیر مختلف ۰/۱۳٪، ۰/۲۶٪، ۰/۱٪ وزنی برای آستانه فراگیری در مطالعات مختلف گزارش شده است که تفاوت آن‌ها ناشی از نوع روش پراکنش گرافن (امواج فراصوت، آسیاب سه غلتکی، اعمال تنش شدید) بود. مقایسه سه روش مختلف ساخت پوشش نیز به‌طور کامل برای پوشش پلی‌پورتان/گرافن انجام گردید که روش‌های پلیمریزاسیون در محل و اختلاط محلولی منجر به آستانه فراگیری زیر ۰/۳٪ حجمی و روش اختلاط مذاب منجر به آستانه‌ی فراگیری بالاتر از ۰/۵٪ حجمی

از سوی دیگر ضریب منظر بالای اکسیدگرافیت احیاشده نیز خود عامل تقویت بیش‌تر رسانایی الکتریکی است. طی مطالعه‌ای پوشش تهیه شده از پلی دی متیل سیلوکسان^۱ با دو نوع گرافن مختلف (گرافن اکسید احیاشده‌ی شیمیایی، گرافن حاصل از رسوب‌دهی بخار شیمیایی) با یکدیگر مورد مقایسه قرار گرفتند [۸۰]. گرافن حاصل از رسوب‌دهی بخار شیمیایی به علت وجود ساختار شبکه‌ای به هم پیوسته که در آن همه ورقه‌های گرافن در تماس مستقیم با یکدیگرند و مسیر انتقال الکترون به‌خوبی فراهم است، خواص الکتریکی مطلوب‌تری را ایجاد نمود. در ۰/۵٪ وزنی به رسانایی الکتریکی ۱۰۰۰ S/m رسید که تقریباً ۶ مرتبه دهنده‌ی بزرگتر از رسانایی پوشش دیگر و ۱۰ مرتبه‌ی دهنده‌ی بزرگتر از خود پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان است. این ارقام نشان می‌دهند با استفاده از گرافن حاصل از رسوب‌دهی بخار شیمیایی می‌توان در آستانه فراگیری پایین‌تری، رسانایی الکتریکی پلیمر را به میزان قابل توجهی افزایش داد. لیا^۲ و همکارانش [۸۱] اثر گرافن را بر پلی‌پورتان اکریلات^۳ مورد مطالعه قرار دادند و به کمک گرافن اکسید احیاشده حرارتی به پوششی رسانا با آستانه فراگیری بسیار پایین دست یافتند که در میان بسیاری پوشش‌ها منحصربه‌فرد محسوب می‌شود. ساخت این پوشش به روش پلیمریزاسیون در محل (رادیکال آزاد) انجام گرفت و آستانه‌ی فراگیری قابل توجه ۰/۱۵٪ وزنی به‌دست آمد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری پراکنش بسیار یکنواخت نانوذرات گرافن در پلی‌پورتان اکریلات و نزدیکی ساختار نانوذره به گرافن تک لایه و ضریب منظر بالای آن را نشان داد. تمامی این عوامل برای دستیابی به آستانه‌ی فراگیری پایین نقش داشتند. جهت بررسی اثر مساحت سطح گرافن، رسانایی الکتریکی پوشش پلی‌وینیل الکل^۴ با دو نوع گرافن اکسید احیاشده با مساحت کم و مساحت زیاد بررسی شد [۸۲]. ساختار الکترونی گرافن اکسید با مساحت بیشتر، طی فرآیند احیای حرارتی آسیب کمتری می‌بیند، بنابراین دارای هم‌پوشانی بهتر در پوشش و انتقال الکترونی پیوسته‌تر است. این نمونه در قیاس با نمونه حاوی گرافن‌های کوچک‌تر در درصد وزنی یکسان رسانایی الکتریکی بالاتری نشان داد. از میان دیگر پوشش‌ها آستانه‌ی فراگیری ۰/۰۷٪ برای پلی‌اتیلن/گرافن [۸۳] گزارش شده که در آن روش اختلاط محلولی برای ساخت پوشش مورد استفاده قرار گرفته است. مساحت سطح ویژه و ضریب منظر بالای گرافن، توزیع مناسب آن در بستر پلیمری و برهم‌کنش مناسب آن دو سبب دستیابی به آستانه‌ی فراگیری ۰/۴۷٪ حجمی در پوشش پلی‌اتیلن‌ترفتالات/گرافن شد [۵۵]. مطابق نتایج بررسی پوشش پلی‌پروپیلن/گرافن، جهت‌گیری نانوذرات گرافن در پوشش به صورت موازی با یکدیگر احتمال تماس آن‌ها و تشکیل شبکه‌ای رسانا را می‌کاهد (شکل ۱۰). این امر باعث بالا رفتن آستانه فراگیری در پوشش می‌گردد و ساخت پوشش به روش قالب‌گیری تزریقی نیز به جهت‌گیری ترجیحی گرافن کمک می‌کند [۸۴]. ساختار و میزان

¹ Poly dimethyl siloxane

² Liao

³ PUA

⁴ PVA

نشان می‌دهد که آستانه فراگیری برای پوشش‌های مختلف بسته به ویژگی‌های حامل، گرافن و نحوه‌ی فرآیند ساخت پوشش مقادیر متنوعی را به خود اختصاص می‌دهد که باید در بهینه‌سازی خواص سامانه‌های پلیمر/گرافن مورد توجه قرار گیرد.

شدند. بررسی اثر ضریب منظر و ضخامت گرافن با مقایسه پوشش پلی-استر/گرافیت (ضخامت حدود ۳۰ nm) و پلی‌استر/اکسیدگرافیت احیاشده (ضخامت حدود ۱ nm) نشان داد که آستانه فراگیری نمونه اول ۱۰ برابر بیش‌تر از نمونه دوم است. به‌طور کلی نتایج تحقیقات متعدد

۷- مراجع

- J. Jordan, K. I. Jacob, R. Tannenbaum, M. A. Sharaf, I. Jasiuk, "Experimental trends in polymer nanocomposites—a review", *Mater. Sci. Eng. A*. 393, 1–11, **2005**.
 - A. K. Geim, K. S. Novoselov, "The rise of graphene", *Nat. Mater.* 6, 183–91, **2007**.
 - V. Singh, D. Joung, L. Zhai, S. Das, S. I. Khondaker, S. Seal, "Graphene based materials: Past, present and future", *Prog. Mater. Sci.* 56, 1178–1271, **2011**.
 - A. A. Balandin, S. Ghosh, W. Bao, I. Calizo, D. Teweldebrhan, F. Miao, C. N. Lau, "Superior thermal conductivity of single-layer graphene", *Nano Lett.* 8, 902–7, **2008**.
 - C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar, J. Hone, "Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene", *Sci.* 321, 385–8, **2008**.
 - C. Lee, X. Wei, Q. Li, R. Carpick, J. W. Kysar, J. Hone, "Elastic and frictional properties of graphene", *Phys. Status Solidi.* 246, 2562–2567, **2009**.
 - S. Stankovich, D. A. Dikin, G. H. B. Dommett, K. M. Kohlhaas, E. J. Zimney, E. A. Stach, R. D. Piner, S. T. Nguyen, R. S. Ruoff, "Graphene-based composite materials", *Nature.* 442, 282–286, **2006**.
 - M. Sharon, M. Sharon, "Graphene: an introduction to the fundamentals and industrial applications", Beverly, Wiley, **2015**.
 - L. E. F. Foa Torres, S. Roche, J.-C. Charlier, "Introduction to Graphene-Based Nanomaterials", Cambridge University Press, Cambridge, **2013**.
 - graphene, www.quantummadesimple.com.
 - A. A. Balandin, "Thermal properties of graphene and nanostructured carbon materials", *Nat. Mater.* 10, 569–81, **2011**.
 - P. G. KLEMENS, "Theory of the a-Plane Thermal Conductivity of Graphite", *J. Wide Bandgap Mater.* 7, 332–339, **2000**.
 - A. A. Balandin, S. Ghosh, W. Bao, I. Calizo, D. Teweldebrhan, F. Miao, C. N. Lau, "Superior thermal conductivity of single-layer graphene", *Nano Lett.* 8, 902–7, **2008**.
 - S. Bae, H. Kim, Y. Lee, X. Xu, J.-S. Park, Y. Zheng, J. Balakrishnan, T. Lei, H. Ri Kim, Y. Il Song, Y.-J. Kim, K. S. Kim, B. Özyilmaz, J.-H. Ahn, B. H. Hong, S. Iijima, "Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes", *Nat. Nanotechnol.* 5, 574–578, **2010**.
 - G. Kalita, M. Masahiro, H. Uchida, K. Wakita, M. Umeno, "Few layers of graphene as transparent electrode from botanical derivative camphor", *Mater. Lett.* 64, 2180–2183, **2010**.
 - K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, "Electric field effect in atomically thin carbon films", *Sci.* 306, 666–9, **2004**.
 - P. Blake, P. D. Brimicombe, R. R. Nair, T. J. Booth, D. Jiang, F. Schedin, L. A. Ponomarenko, S. V. Morozov, H. F. Gleeson, E. W. Hill, A. K. Geim, K. S. Novoselov, "Graphene-based liquid crystal device", *Nano Lett.* 8, 1704–1708, **2008**.
 - Y. Hernandez, V. Nicolosi, M. Lotya, F. M. Blighe, Z. Sun, S. De, I. T. McGovern, B. Holland, M. Byrne, Y. K. Gun'ko, J. J. Boland, P. Niraj, G. Duesberg, S. Krishnamurthy, R. Goodhue, J. Hutchison, V. Scardaci, A. C. Ferrari, J. N. Coleman, "High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite", *Nat. Nanotechnol.* 3, 563–568, **2008**.
 - A. A. Green, M. C. Hersam, "Solution phase production of graphene with controlled thickness via density differentiation", *Nano Lett.* 9, 4031–4036, **2009**.
 - M. Lotya, Y. Hernandez, P. J. King, R. J. Smith, V. Nicolosi, L. S. Karlsson, F. M. Blighe, S. De, Z. Wang, I. T. McGovern, G. S. Duesberg, J. N. Coleman, "Liquid phase production of graphene by exfoliation of graphite in surfactant/water solutions", *J. Am. Chem. Soc.* 131, 3611–3620, **2009**.
 - J. R. Potts, D. R. Dreyer, C. W. Bielawski, R. S. Ruoff, "Graphene-based polymer nanocomposites", *Polymer (Guildf).* 52, 5–25, **2011**.
 - M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, "Intercalation compounds of graphite", *Adv. Phys.* 51, 1–186, **2002**.
 - G. M. Morales, P. Schifani, G. Ellis, C. Ballesteros, G. Martínez, C. Barbero, H. J. Salavagione, "High-quality few layer graphene produced by electrochemical intercalation and microwave-assisted expansion of graphite", *Carbon N. Y.* 49, 2809–2816, **2011**.
 - H. C. Schniepp, J.-L. Li, M. J. McAllister, H. Sai, M. Herrera-Alonso, D. H. Adamson, R. K. Prud'homme, R. Car, D. A. Saville, I. A. Aksay, "Functionalized single graphene sheets derived from splitting graphite oxide", *J. Phys. Chem. B.* 110, 8535–8539, **2006**.
 - C. Gómez-Navarro, R. T. Weitz, A. M. Bittner, M. Scolari, A. Mews, M. Burghard, K. Kern, "Electronic transport properties of individual chemically reduced graphene oxide sheets", *Nano Lett.* 7, 3499–3503, **2007**.
 - W. S. Hummers, R. E. Offeman, "Preparation of graphitic oxide", *J. Am. Chem. Soc.* 80, 1339–1339, **1958**.
 - S. Stankovich, D. A. Dikin, R. D. Piner, K. A. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu, S. T. Nguyen, R. S. Ruoff, "Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide", *Carbon N. Y.* 45, 1558–1565, **2007**.
 - G. Eda, G. Fanchini, M. Chhowalla, "Large-area ultrathin films of reduced graphene oxide as a transparent and flexible electronic material", *Nat. Nanotechnol.* 3, 270–274, **2008**.
 - A. B. Bourlinos, D. Gournis, D. Petridis, T. Szabó, A. Szeri, I. Dékány, "Graphite oxide: chemical reduction to graphite and surface modification with primary aliphatic amines and amino acids", *Langmuir.* 19, 6050–6055, **2003**.
 - M. J. McAllister, J.-L. Li, D. H. Adamson, H. C. Schniepp, A. A. Abdala, J. Liu, M. Herrera-Alonso, D. L. Milius, R. Car, R. K. Prud'homme, I. A. Aksay, "Single sheet functionalized graphene by oxidation and thermal expansion of graphite", *Chem. Mater.* 19, 4396–4404, **2007**.
۳۱. معصومه رجبی، داود زارعی، غلامرضا راشد، "مروری بر ساختار و ویژگی‌های نانوکمپوزیت‌های پلیمر/گرافن"، نشریه علمی ترویجی مطالعات در دنیای رنگ، ۲، ۱۷–۲۸، **۱۳۹۱**.

32. Y. Zhang, L. Zhang, C. Zhou, "Review of chemical vapor deposition of graphene and related applications", *Acc. Chem. Res.* 46, 2329–2339, **2013**.
33. Q. Yu, J. Lian, S. Siripongler, H. Li, Y. P. Chen, S.-S. Pei, "Graphene segregated on Ni surfaces and transferred to insulators", *Appl. Phys. Lett.* 93, **2008**.
34. L. Jiang, X.-P. Shen, J.-L. Wu, K.-C. Shen, "Preparation and characterization of graphene/ poly (vinyl alcohol) nanocomposites", *J. Appl. Polym. Sci.* 118, 275–279, **2010**.
35. 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**.
36. S. Ansari, E. P. Giannelis, "Functionalized graphene sheet-Poly (vinylidene fluoride) conductive nanocomposites", *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 47, 888–897, **2009**.
37. K. Kalaitzidou, H. Fukushima, L. T. Drzal, "A new compounding method for exfoliated graphite-polypropylene nanocomposites with enhanced flexural properties and lower percolation threshold", *Compos. Sci. Technol.* 67, 2045–2051, **2007**.
38. H. Kim, C. W. Macosko, "Processing-property relationships of polycarbonate/graphene composites", *Polymer (Guildf)* 50 3797–3809, **2009**.
39. J. Y. Jang, M. S. Kim, H. M. Jeong, C. M. Shin, "Graphite oxide/ poly (methyl methacrylate) nanocomposites prepared by a novel method utilizing macroazoinitiator", *Compos. Sci. Technol.* 69, 186–191, **2009**.
40. F. de C. Fim, J. M. Guterres, N. R. S. Basso, G. B. Galland, "Polyethylene/ graphite nanocomposites obtained by in situ polymerization", *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 48, 692–698, **2010**.
41. Y. Huang, Y. Qin, Y. Zhou, H. Niu, Z.-Z. Yu, J.-Y. Dong, "Polypropylene/graphene oxide nanocomposites prepared by in situ ziegler-natta polymerization", *Chem. Mater.* 22, 4096–4102, **2010**.
42. 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**.
43. J. Yan, T. Wei, Z. Fan, W. Qian, M. Zhang, X. Shen, F. Wei, "Preparation of graphene nanosheet/ carbon nanotube/ polyaniline composite as electrode material for supercapacitors", **2010**.
44. S. Stankovich, D. A. Dikin, G. H. B. Dommett, K. M. Kohlhaas, E. J. Zimney, E. A. Stach, R. D. Piner, S. T. Nguyen, R. S. Ruoff, "Graphene-based composite materials", *Nature* 442, 282–286, **2006**.
45. M. Fang, K. Wang, H. Lu, Y. Yang, S. Nutt, "Covalent polymer functionalization of graphene nanosheets and mechanical properties of composites", *J. Mater. Chem.* 19, **2009**.
46. 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**.
47. A. Yu, P. Ramesh, M. E. Itkis, E. Bekyarova, R. C. Haddon, "Graphite nanoplatelet-epoxy composite thermal interface materials", *J. Phys. Chem. C* 111, 7565–7569, **2007**.
48. S.-Y. Yang, W.-N. Lin, Y.-L. Huang, H.-W. Tien, J.-Y. Wang, C.-C.M. Ma, S.-M. Li, Y.-S. Wang, "Synergetic effects of graphene platelets and carbon nanotubes on the mechanical and thermal properties of epoxy composites", *Carbon N. Y.* 49, 793–803, **2011**.
49. S. Ganguli, A. K. Roy, D. P. Anderson, "Improved thermal conductivity for chemically functionalized exfoliated graphite/ epoxy composites", *Carbon N. Y.* 46, 806–817, **2008**.
50. Y. Hu, J. Shen, N. Li, H. Ma, M. Shi, B. Yan, W. Huang, W. Wang, M. Ye, "Comparison of the thermal properties between composites reinforced by raw and amino-functionalized carbon materials", *Compos. Sci. Technol.* 70, 2176–2182, **2010**.
51. X. Sun, P. Ramesh, M. E. Itkis, E. Bekyarova, R. C. Haddon, "Dependence of the thermal conductivity of two-dimensional graphite nanoplatelet-based composites on the nanoparticle size distribution", *J. Phys. Condens. Matter.* 22, **2010**.
52. K. Kalaitzidou, H. Fukushima, L. T. Drzal, "Multifunctional polypropylene composites produced by incorporation of exfoliated graphite nanoplatelets", *Carbon N. Y.* 45, 1446–1452, **2007**.
53. L. M. Veca, M. J. Mezziani, W. Wang, X. Wang, F. Lu, P. Zhang, Y. Lin, R. Fee, J. W. Connell, Y.-P. Sun, "Carbon nanosheets for polymeric nanocomposites with high thermal conductivity", *Adv. Mater.* 21, 2088–2092, **2009**.
54. 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 N. Y.* 47, 922–925, **2009**.
55. H.-B. Zhang, W.-G. Zheng, Q. Yan, Y. Yang, J.-W. Wang, Z.-H. Lu, G.-Y. Ji, Z.-Z. Yu, "Electrically conductive polyethylene terephthalate/graphene nanocomposites prepared by melt compounding", *Polymer (Guildf)* 51, 1191–1196, **2010**.
56. G. Eda, M. Chhowalla, "Graphene-based composite thin films for electronics", 814–818, **2009**.
57. D. K. Schroder, "Semiconductor material and device characterization", **IEEE Press**, **2006**.
58. F. M. Smits, "Measurement of sheet resistivities with the four-point probe", *Bell Syst. Tech. J.* 37, 711–718, **1958**.
59. D. Stauffer, "Introduction to percolation theory", **CRC Press**, **1994**.
60. R. Zallen, "The physics of amorphous solids", **New York, Wiley**, **1983**.
61. N. Cewen, "Physics of inhomogeneous inorganic materials", 37, **England, Oxford**, **1993**.
62. J. Li, J.-K. Kim, "Percolation threshold of conducting polymer composites containing 3D randomly distributed graphite nanoplatelets", *Compos. Sci. Technol.* 67, 2114–2120, **2007**.
63. R. Hashemi, G. J. Weng, "A theoretical treatment of graphene nanocomposites with percolation threshold, tunneling-assisted conductivity and microcapacitor effect in AC and DC electrical settings", *Carbon N. Y.* 96, 474–490, **2016**.
64. C.-W. Nan, Y. Shen, J. Ma, "Physical properties of composites near percolation", *annual reviews of materials research* 40, 131–151, **2010**.
65. M. L. Clingerman, E. H. Weber, J. A. King, K. H. Schulz, "Development of an additive equation for predicting the electrical conductivity of carbon-filled composites", *J. Appl. Polym. Sci.* 88, **2003**.
66. H. S. Göktürk, T. J. Fiske, D. M. Kalyon, "Effects of particle shape and size distributions on the electrical and magnetic properties of nickel/ polyethylene composites", *J. Appl. Polym. Sci.* 50, 1891–1901, **1993**.
67. X. Jing, W. Zhao, L. Lan, "Effect of particle size on electric conducting percolation threshold in polymer/ conducting particle composites", *J. Mater. Sci. Lett.* 19, 377–379, **2000**.
68. I. Chodak, I. Krupa, "Percolation effect" and mechanical behavior of carbon black filled polyethylene", *J. Mater. Sci. Lett.* 18, 1457–1459, **1999**.
69. Y. Wang, J. W. Shan, G. J. Weng, "Percolation threshold and electrical conductivity of graphene-based nanocomposites with filler agglomeration and interfacial tunneling", *J. Appl. Phys* 118, **2015**.

70. T. Kuilla, S. Bhadra, D. Yao, N. H. Kim, S. Bose, J. H. Lee, "Recent advances in graphene based polymer composites", *Prog. Polym. Sci.* 35, 1350–1375, **2010**.
71. S. Chandrasekaran, C. Seidel, K. Schulte, "Preparation and characterization of graphite nano-platelet (GNP)/ epoxy nanocomposite: Mechanical, electrical and thermal properties", *Eur. Polym. J.* 49, 3878–3888, **2013**.
72. M. Monti, M. Rallini, D. Puglia, L. Peponi, L. Torre, J. M. Kenny, "Morphology and electrical properties of graphene–epoxy nanocomposites obtained by different solvent assisted processing methods", *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* 46, 166–172, **2013**.
73. N. Yousefi, X. Lin, Q. Zheng, X. Shen, J. R. Pothnis, J. Jia, E. Zussman, J.-K. Kim, "Simultaneous in situ reduction, self-alignment and covalent bonding in graphene oxide/ epoxy composites", *Carbon N. Y.* 59, 406–417, **2013**.
74. T. Kuila, S. Bose, A. K. Mishra, P. Khanra, N. H. Kim, J. H. Lee, "Chemical functionalization of graphene and its applications", *Prog. Mater. Sci.* 57, 1061–1105, **2012**.
75. J. Li, L. Vaisman, G. Marom, J.-K. Kim, "Br treated graphite nanoplatelets for improved electrical conductivity of polymer composites", *Carbon N. Y.* 45, 744–750, **2007**.
76. N. Liu, F. Luo, H. Wu, Y. Liu, C. Zhang, J. Chen, "One-step ionic-liquid-assisted electrochemical synthesis of ionic-liquid-functionalized graphene sheets directly from graphite", *Adv. Funct. Mater.* 18, 1518–1525, **2008**.
77. A. V. Raghu, Y. R. Lee, H. M. Jeong, C. M. Shin, "Preparation and physical properties of waterborne polyurethane/ functionalized graphene sheet nanocomposites", *Macromol. Chem. Phys.* 209, 2487–2493, **2008**.
78. H. Kim, Y. Miura, C. W. Macosko, "Graphene/polyurethane nanocomposites for improved gas barrier and electrical conductivity", *Chem. Mater.* 22, 3441-3450, **2010**.
79. H. Kim, C. W. Macosko, "Morphology and properties of polyester/ exfoliated graphite nanocomposites", *Macromolecules* 41, 3317-3327, **2008**.
80. Z. Chen, W. Ren, L. Gao, B. Liu, S. Pei, H.-M. Cheng, "Three-dimensional flexible and conductive interconnected graphene networks grown by chemical vapour deposition", *Nat. Mater.* 10, 424–428, **2011**.
81. K.-H. Liao, Y. Qian, C. W. Macosko, "Ultralow percolation graphene/ polyurethane acrylate nanocomposites", *Poly. (Guildf)* 53, 3756–3761, **2012**.
82. T. N. Zhou, "The preparation of the poly (vinyl alcohol)/ graphene nanocomposites with low percolation threshold and high electrical conductivity by using the large-area reduced graphene oxide sheets", *Express Polym. Lett.* 7, 747–755, **2013**.
83. H. Pang, T. Chen, G. Zhang, B. Zeng, Z.-M. Li, "An electrically conducting polymer/graphene composite with a very low percolation threshold", *Mater. Lett.* 64, 2226-2229, **2010**.
84. K. Kalaitzidou, H. Fukushima, L. T. Drzal, "A route for polymer nanocomposites with engineered electrical conductivity and percolation threshold", *Materials (Basel)* 3, 1089-1103, **2010**.
85. X.-M. Chen, J.-W. Shen, W.-Y. Huang, "Novel electrically conductive polypropylene/ graphite nanocomposites", *J. Mater. Sci. Lett.* 21, 213–214, **2002**.