

БАСКАКОВА Ксения Ивановна

**ПАССИВНЫЕ ОПТИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРОВ И
УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР ДЛЯ МИКРОВОЛНОВОГО И
ТЕРАГЕРЦОВОГО ДИАПАЗОНОВ ЧАСТОТ**

1.4.4. Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Новосибирск – 2022

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН)

Научный руководитель:

кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник
Седельникова Ольга Викторовна

Официальные оппоненты:

доктор физико-математических наук, профессор, главный научный сотрудник
Кибис Олег Васильевич
ФБГОУ ВО «Новосибирский государственный технический университет»

кандидат химических наук, старший научный сотрудник
Красников Дмитрий Викторович
АНОО ВО «Сколковский институт науки и технологий» (Сколтех), г. Москва

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт автоматики и электрометрии Сибирского отделения Российской академии наук,
г. Новосибирск

Защита состоится «15» февраля 2023 года в 10.00 часов
на заседании диссертационного совета 24.1.086.01
на базе ИНХ СО РАН по адресу:
630090, г. Новосибирск, пр. Лаврентьева, д. 3.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИНХ СО РАН
и на сайте организации:

www.niic.nsc.ru/institute/dissertatsionnyj-sovet/

Автореферат разослан «22» декабря 2022 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
д.х.н., доцент

А.С. Потапов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Пассивные оптические элементы представляют собой устройства, которые преобразуют амплитуду, фазу и направление распространения падающего излучения без подвода энергии. К ним относят частотные фильтры, дифракционные решетки, экранирующие покрытия и др. Расширение частотного диапазона электромагнитных полей, используемых в технологиях связи, медицинских и научных приложениях, до гигагерц (ГГц) и терагерц (ТГц) требует разработки новых подходов и материалов для создания высокочастотных (ВЧ) оптических элементов.

При распространении электромагнитной волны через среду с периодически моделированными диэлектрическими свойствами и при условии, что длина волны близка к параметру решетки, возможно проявление интерференционных эффектов. В воздухе область частот 100 ГГц-10 ТГц соответствует длинам волн 3 мм–30 мкм. Поэтому свойства периодических и пористых субмиллиметровых структур привлекают внимание ученых, работающих в области создания ВЧ оптических элементов. В этой связи перспективными выглядят технологии 3D-печати, позволяющие быстро и точно создавать периодические конструкции. Однако на сегодняшний день набор известных материалов для 3D-печати ограничен, а их электрофизические свойства слабо изучены. Это делает разработку и исследование новых материалов, применимых для создания оптических элементов для сверхвысокочастотного (СВЧ) и ТГц диапазонов частот, актуальным направлением.

Применение полимеров для 3D-печати позволяет создавать легкие и гибкие устройства, устойчивые к условиям окружающей среды. Добавление даже небольшого количества проводящей фазы способно значительно изменить функциональные свойства полимерных композиционных материалов (ПКМ). Среди возможных наполнителей можно выделить широкий класс проводящих углеродных наноструктур (УНС) разной морфологии на основе sp^2 -гибридизованного углерода: углеродные нанохорны (УНХ), терморасширенный графит (ТРГ) и однослойные углеродные нанотрубки (ОУНТ), являющиеся трех-, дву- и одномерными модификациями углерода. Добавление в полимер разных концентраций УНС определенной морфологии позволяет получать материалы, преимущественно отражающие или поглощающие ВЧ излучение. Сочетание преимуществ ПКМ с УНС и особенностей рассеяния световых волн в композиционных периодических каркасах (КПК) открывает возможность для тонкой настройки электромагнитных свойств пассивных оптических элементов для микроволнового и ТГц диапазонов частот.

Степень разработанности темы исследования. Разработка новых материалов, эффективно поглощающих электромагнитное излучение в широком диапазоне частот, является одним из приоритетных направлений исследований в области физики и химии наноматериалов. Опубликовано большое количество работ, посвященных исследованию ПКМ с УНТ и графеном. Проведены систематические исследования их проводящих и диэлектрических свойств, экранирующей способности. ПКМ с УНС демонстрируют свою эффективность для

экранирования в ГГц диапазоне частот. Электрофизические свойства ПКМ с УНС могут сильно изменяться в зависимости от морфологии, концентрации наночастиц и способа изготовления ПКМ. Использование УНТ и графена в качестве наполнителя позволяет получать покрытия с анизотропными характеристиками, что может быть использовано для создания поляризационных фильтров. При этом электромагнитные свойства схожих структур с УНХ изучены слабо, но известно, что добавление нанохорнов в полимер позволяет значительно повысить экранирующую способность ПКМ в ГГц диапазоне. Отсутствуют работы, посвященные методическому исследованию взаимосвязи между электромагнитными свойствами ПКМ и морфологией УНХ.

Исследования электромагнитного экранирования и электропроводности 3D-печатных КПК с добавлением металлических или углеродных наночастиц показали перспективность структур с кубическими, пирамидальными и гексагональными ячейками для управления ВЧ излучением. При этом свойства таких материалов и возможность создания ВЧ оптических элементов методами 3D-печати изучены фрагментарно. Отсутствует систематическое исследование влияния структуры углеродного наполнителя и его содержания на свойства трехмерных композиционных периодических каркасов.

Цель и задачи исследования. Целью данной работы является получение полимерных композиционных материалов с углеродными наноструктурами различной морфологии (углеродные нанохорны, однослойные углеродные нанотрубки и терморасширенный графит), исследование их электрофизических свойств и изучение возможностей применения полученных материалов для создания прототипов пассивных оптических элементов методами 3D-печати.

Для достижения поставленной цели в диссертационной работе решаются следующие основные задачи:

– разработка методик создания полимерных композиционных материалов с углеродными нанохорнами, однослойными углеродными нанотрубками, терморасширенным графитом;

– модификация структуры нанохорнов путем введения толуола в реактор или меламин в испаряемый графитовый электрод в процессе электродугового испарения графита и исследование электрофизических свойств синтезированных углеродных нанохорнов;

– исследование влияния морфологии и концентрации углеродных нанохорнов, однослойных углеродных нанотрубок, терморасширенного графита на диэлектрические свойства полимерных композиционных материалов в диапазоне частот 1 кГц–520 ГГц;

– разработка методик создания изделий с помощью технологий 3D-печати на основе полимерных композиционных материалов с углеродными нанохорнами, однослойными углеродными нанотрубками, терморасширенным графитом;

– измерение и интерпретация электромагнитного отклика пассивных оптических элементов в диапазоне частот 1 кГц–520 ГГц.

Научная новизна работы. Впервые получены частотные фильтры для ТГц диапазона частот на основе акрилового фотополимера (АФП) с ОУНТ и ТРГ методом 3D-печати по технологии цифровой светодиодной проекции. Результаты

электрофизических исследований показали, что полосы пропускания можно варьировать при изменении геометрических параметров фильтра и концентрации углеродного наполнителя. Порог перколяции составляет 0,02 масс.% ОУНТ и более 0,04 масс.% ТРГ в АФП.

В диссертации предложен метод получения полистирольных (ПС) прутков с ОУНТ для 3D-печати (филаментов) на основе экструзии измельченного ПКМ и показано, что экструзия улучшает дисперсию нанотрубок. После экструзии и 3D-печати порог электрической перколяции в напечатанных материалах понижается до 0,1 масс.% по сравнению со значением для экструдированного материала (0,5 масс.%).

Предложены методики модификации морфологии и электропроводности УНХ путем введения паров толуола в камеру электродугового синтеза и испарением графитового электрода, заполненного смесью графита и меламин. Установлено, что добавление толуола в реактор приводит к формированию УНХ меньшей удельной поверхности и большей электропроводности. Без добавления поверхностно активных веществ получены суспензии углеродных нанохорнов в воде, стабильные по крайней мере в течении 8 месяцев, что превосходит длительность устойчивости суспензий углеродных нанохорнов, описанных ранее.

Разработаны методики получения диэлектрически однородных полистирольных композиционных материалов с содержанием углеродных нанохорнов до 32 масс.% (80 об.%) и эффективностью экранирования на 4 ГГц до 20 дБ при толщине материала 2 мм. Показана возможность понижения порога перколяции полистирольных композиционных материалов с содержанием углеродных нанохорнов с 28 до 17 масс.% за счет изменения структурной организации и электромагнитной связности нанохорнов в ассоциатах.

Теоретическая и практическая значимость работы. Предложены методики электродугового синтеза, позволяющие понизить плотность, повысить проводимость УНХ и понизить порог перколяции УНХ в ПС с 28 до 17 масс.%. Усовершенствована растворная методика создания ПКМ, позволяющая получать диэлектрически однородные материалы, содержащие до 32 масс.% (80 об.%) нанохорнов. Предложены методики получения ПС филаментов с ОУНТ и оптимизированы параметры 3D-печати методами послойного наплавления (температуры экструзии, печатающей головки, платформы принтера) и цифровой светодиодной проекции (время засветки четырех первых и последующих слоев, максимальные добавки ОУНТ и ТРГ в АФП). Установленные взаимосвязи между составом полимерных композиционных материалов и периодом композиционных периодических каркасов с углеродными наноструктурами и их электромагнитными свойствами могут быть использованы для дизайна пассивных элементов высокочастотной оптики (в частности, сверхвысокочастотных радиоэкранирующих материалов и частотных фильтров для ТГц диапазона частот.)

Методология и методы исследования включают в себя получение и модификацию УНХ; изготовление ПКМ с УНХ, ОУНТ и ТРГ; исследование электрических и диэлектрических свойств и соотнесение их с морфологией и концентрацией УНХ, геометрией ПКМ. Для диагностики УНХ использовали набор физико-химических методов, включающих в себя инфракрасную (ИК)

спектроскопию, спектроскопию комбинационного рассеяния света, термогравиметрический анализ, сканирующую электронную микроскопию, просвечивающую электронную микроскопию, метод Брунауэра-Эмметта-Теллера для измерения удельной площади поверхности (УПП), рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию и спектроскопию оптического поглощения. Для исследования электромагнитных свойств УНС и ПКМ с УНС были использованы следующие методы: четырехконтактный метод Ван дер Пау, импедансометрия, метод измерения параметров СВЧ цепей в волноводе, исследование электромагнитного отклика при распространении излучения в открытом пространстве, численное моделирование электромагнитных откликов методом конечных элементов.

Положения, выносимые на защиту, заключаются в следующем:

1. Разработаны методика создания экранирующих покрытий из ПКМ на основе ПС и УНХ для диапазона частот 1 ГГц–4 ГГц, методика 3D-печати частотных фильтров в виде КПК на основе АФП с ОУНТ и ТРГ для диапазона частот 110 ГГц–520 ГГц.
2. Разработаны методики получения материалов на основе ПС с добавлением УНХ, ОУНТ и материалов на основе АФП с добавлением ОУНТ, ТРГ.
3. Предложены способы модификации морфологии УНХ путем введения толуола в реактор и меламин в испаряемый графитовый электрод в процессе электродугового испарения графита, направленные на увеличение их электропроводности и повышения стабильности суспензий.
4. Предложена методика получения филаментов из ПС с ОУНТ на основе экструзии измельченного ПКМ, которые могут быть использованы для печати изделий методом послойного наплавления.
5. Обнаружено уменьшение пропускания электромагнитного излучения ТГц диапазона частот КПК на основе АФП с ОУНТ и ТРГ при увеличении концентрации наполнителя и предложен способ смещения частот поглощения в низкочастотную область за счет уменьшения периода композиционных периодических каркасов.

Личный вклад автора. Синтезы всех материалов, обработка и характеристика микроскопических и спектроскопических данных, измерение спектров оптического поглощения водных суспензий УНХ, измерение электромагнитных свойств в диапазоне 1 кГц–4 ГГц, а также моделирование импеданса и электромагнитного отклика выполнены диссертантом. Планирование экспериментов, постановка задач, решаемых в диссертационной работе, обобщение полученных результатов осуществлялись совместно с научным руководителем. Подготовка научных статей к печати проводилась совместно с соавторами.

Степень достоверности результатов исследований. Достоверность представленных результатов исследований и выводов квалификационной работы определяется согласованностью экспериментальных данных, полученных разными методами. О признании информативности и значимости основных результатов работы свидетельствует их опубликование в рецензируемых журналах и апробация на российских и международных конференциях.

Апробация результатов исследования. Основные результаты исследований по теме диссертации были представлены на научных конференциях: 11-я Международная конференция «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология», 14th International Conference «Advanced Carbon Nanostructures», Третья российская конференция «Графен: молекула и 2D кристалл», Всероссийская научная конференция молодых ученых «Наука. Технологии. Инновации», 59-ая Международная научная студенческая конференция, и семинарах: III International Workshop on Electromagnetic Properties of Novel Materials, 4-ый и 5-ый Российско-Белорусские семинары «Углеродные наноструктуры и их электромагнитные свойства», 5-ый семинар по проблемам химического осаждения из газовой фазы.

Публикации. По теме диссертационной работы опубликовано 3 статьи в зарубежных рецензируемых журналах, индексируемых базами данных Web of Science, Scopus и рекомендованных ВАК, 8 тезисов всероссийских и международных конференций.

Соответствие специальности 1.4.4. Физическая химия. Квалификационная работа соответствует п. 4 «Теория растворов, межмолекулярные и межчастичные взаимодействия» и п. 5 «Изучение физико-химических свойств систем при воздействии внешних полей, а также в экстремальных условиях высоких температур и давлений» паспорта специальности 1.4.4. Физическая химия.

Структура и объем работы. Диссертационная работа изложена на 137 страницах, содержит 55 рисунков и 9 таблиц. Работа состоит из введения, обзора литературы (гл. 1), экспериментальной части (гл. 2), обсуждения результатов (гл. 3), выводов и результатов, благодарностей и списка цитируемой литературы (228 наименований).

Квалификационная работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук по приоритетному направлению: 45. Научные основы создания новых материалов с заданными свойствами и функциями, в том числе высокочистых и наноматериалов. Тема V.45.1.1. «Синтез, строение и электронные свойства наноматериалов на основе углерода».

Работы выполнялись в соответствии с планом НИР Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН (г. Новосибирск). Кроме того, работа поддерживалась грантом РФФИ № 19-32-90210_Аспиранты. Результаты исследования были отмечены стипендией имени академика А.В. Николаева за большие успехи в научной работе (2019–2020 гг).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во **введении** приведено обоснование актуальности и обсуждена степень разработанности темы диссертационного исследования, сформулированы цели и задачи работы, описаны методология и методы исследования, а также изложены основные положения, выносимые на защиту, и научная новизна полученных результатов.

В **первой главе** диссертации приводится краткий обзор используемых в работе УНС (ОУНТ, УНХ, ТРГ), способов изготовления ПКМ с УНС, в том числе методов 3D-печати, и их электромагнитных свойств. Так же рассмотрены основные пассивные оптические элементы, которые могут быть получены из ПКМ.

Во **второй главе** приведён список исходных реагентов, описаны основные используемые экспериментальные и теоретические методы.

УНХ были синтезированы методом электродугового испарения графита в камере, заполненной гелием. Продукт испарения только графитового стержня обозначен УНХ-0. По литературным данным модификация поверхности УНХ азотом и водородом приводит к увеличению проводимости. Поэтому в качестве модификаторов были выбраны толуол (C_7H_8) и меламин ($C_3H_6N_6$), как дополнительные источники углерода и водорода или азота, соответственно. Процесс синтеза был модифицирован путем введения в камеру паров толуола, образующихся в результате испарения 0,8, 1,6, 2,4 и 8 мл толуола – эти образцы в дальнейшем обозначены как Н1-УНХ, Н2-УНХ, Н3-УНХ и Н4-УНХ. Другая серия синтезов заключалась в испарении графитового электрода, в центр которого помещалась смесь природного графита и меламина. Эти образцы обозначены как УНХ-2 и УНХ-4 (доля меламина в аноде составляла 2 и 4 масс.%, соответственно).

Термическая обработка УНХ-0, Н3-УНХ и Н4-УНХ была проведена на воздухе в муфельной печи при 400 и 500 °С в течение 1 ч. Образцы нагревали от комнатной до конечной температуры со скоростью 10 °С/мин. Полученные после обработки образцы были обозначены 400-Х и 500-Х, где Х – это УНХ-0, Н3-УНХ или Н4-УНХ.

В работе использовались ОУНТ фирмы OCSiAl (чистота 75%, содержание железа 15 масс.%, диаметр 1,7–1,9 нм). Для удаления из образца аморфного углерода и каталитических частиц, ОУНТ очищали с помощью двухступенчатой процедуры: (1) нагрев на воздухе при 500 °С в течение 1 часа и (2) обработка в соляной кислоте (HCl). Полученные ОУНТ объединены в перепутанные пучки диаметром около 100 нм, содержание аморфного углерода и железа не превышает 5 и 1,8 масс.%, соответственно. Для изготовления ПКМ использовались только очищенные ОУНТ.

ТРГ был получен методом термоудара из оксида графита, синтезированного по методу Хаммерса. Термическое расширение оксида графита проводилось в вертикальном кварцевом реакторе при температуре 800 °С в потоке аргона (10 мл/мин).

ПКМ с различными УНС были получены тремя разными методами. Первый – растворный метод. Он позволяет получить диэлектрически однородные тонкие

пленки. Для получения 3D-структур были использованы способы 3D-печати, а именно, методы послойного наплавления и цифровой световой проекции.

Полимерные композиционные материалы на основе ПС с УНХ были приготовлены растворным методом в хлороформе (CHCl_3) с последующей гомогенизацией ультразвуком (70 Вт, 15 мин, Рисунок 1). Данный подход позволяет получить однородные пленки серого цвета при содержании УНХ до 5 масс.% и черного цвета при более высокой навеске нанохорнов. Таким образом были получены ПКМ с УНХ-0, Н1-УНХ, Н2-УНХ, Н3-УНХ, УНХ-2 и УНХ-4.

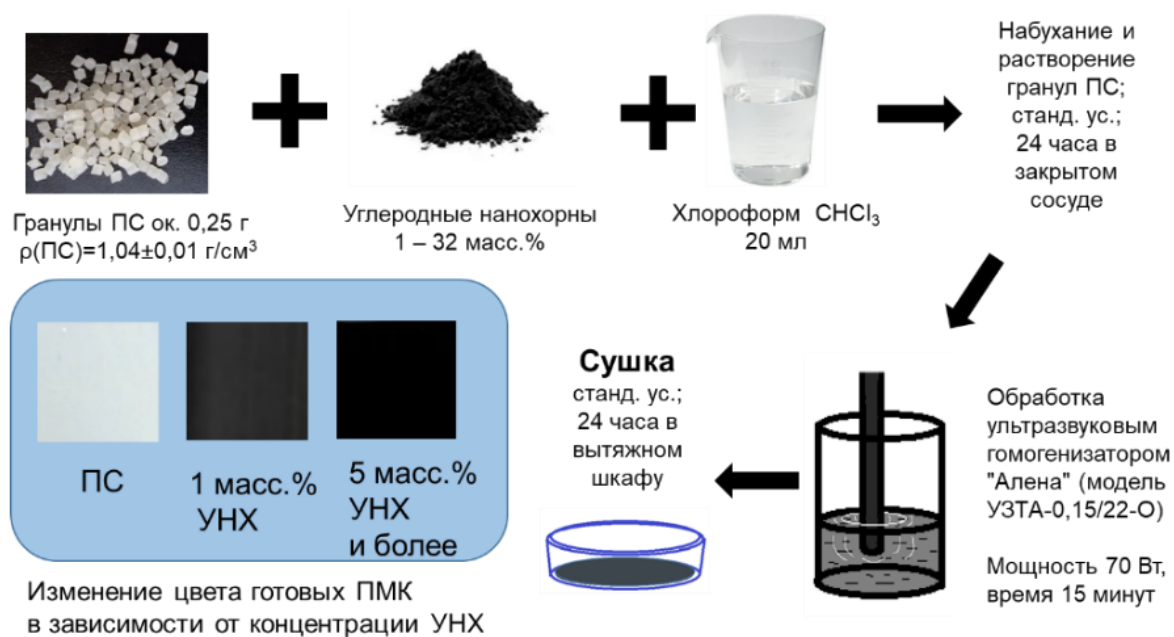


Рисунок 1 – Схема изготовления ПКМ на основе ПС с УНХ

Филаменты из ПС с ОУНТ были изготовлены с помощью одношнекового экструдера Wellzoom В из ПКМ, полученного растворным методом. Температуры экструзии варьировались от 195 до 235 °С в зависимости от вязкости расплава, скорость вращения шнека 100 об/мин. Раствор ПС (20 г) в хлороформе и необходимое количество ОУНТ (0,0025–2 масс.%) обрабатывали ультразвуком (70 Вт, 30 минут). Полученную суспензию сушили в вытяжном шкафу при комнатной температуре в течение суток. Затем проводилась дополнительная сушка полимерных пленок в муфельной печи при температуре 40 °С до полного испарения растворителя. Далее ПКМ измельчались и использовались для экструдирования прутков с требуемым содержанием ОУНТ. Схема получения филаментов представлена на Рисунке 2а до процесса 3D-печати. Полученные филаменты по данным микроскопии имеют однородное распределение наполнителя и не содержат воздушных полостей (Рисунок 2б).

Печать плоских образцов из ПС филаментов с 0,001-0,5 масс.% ОУНТ выполнена методом послойного наплавления на 3D-принтере Ultimaker 2 Go. Печать проводилась при следующих настройках: температура платформы – 90 °С, скорость печати – 30 мм/с, диаметр сопла – 0,6 мм; температура печати выбиралась экспериментально для каждой концентрации ОУНТ в ПС (210–260 °С). Были

напечатаны пластины размером $12 \times 12 \times 0,6$ мм³ и шайбы диаметром 7 мм с концентрическим отверстием 3 мм, толщина шайб составляла 2,3 мм (Рисунок 2а).

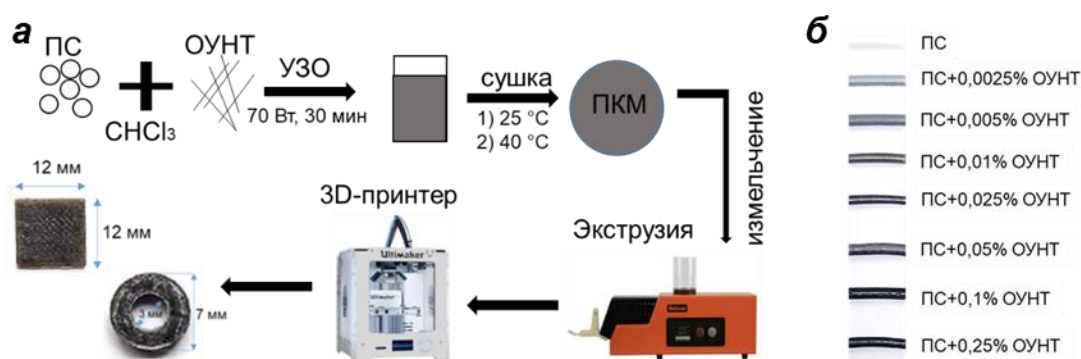


Рисунок 2 – (а) Схема изготовления 3D-печатных изделий из измельченного ПКМ на основе ПС с ОУНТ, (б) фотографии экструдированных прутков с различным содержанием ОУНТ

Печать полимерными композитами методом цифровой светодиодной проекции выполнялась из суспензии АФП с УНС на 3D-принтере Anycubic Photon S (Рисунок 3). Сначала суспензию УНС (ОУНТ или ТРГ) в изопропанол (CH₃CH(OH)CH₃) обрабатывали ультразвуком (70 Вт, 30 минут). Массовая доля УНС в дисперсии составляла 0,2 %. Затем к суспензии УНС добавляли требуемое количество АФП с последующей ультразвуковой обработкой (50 Вт, 15 минут). Испарившийся в процессе гомогенизации спирт замещали фотополимером для соблюдения массовой пропорции компонентов. Содержание ОУНТ в суспензии АФП варьировалось от 0,0025 до 0,04 масс.%, содержание ТРГ – от 0,01 до 0,04 масс.%.

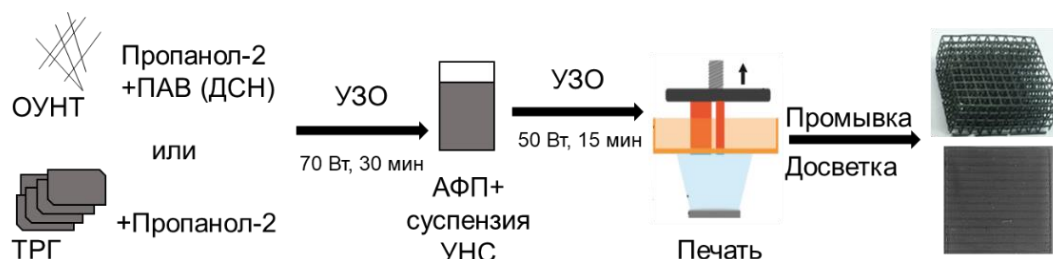


Рисунок 3 – Схема 3D-печати ПКМ на основе АФП с ОУНТ и ТРГ методом цифровой светодиодной проекции

На основе чистых АФП и суспензий УНС в АФП были напечатаны пластины размером $12 \times 12 \times 0,4$ мм³. Также были получены КПК размером 20×20 мм в виде решетки из параллельных полос и сетки на миллиметровой подложке (2D-КПК, только для ОУНТ) и ячеистой кубической сетки толщиной 1–4 ячейки (3D-КПК, для ОУНТ и ТРГ). После печати образцы были промыты этиловым спиртом (C₂H₅OH) и дополнительно облучались ультрафиолетовой лампой в течение 3 минут для завершения процесса отверждения и улучшения механических свойств. Примеры 2D-КПК и 3D-КПК толщиной 4 ячейки приведены на Рисунке 3.

В конце **второй главы** приводится описание инструментальных спектроскопических и микроскопических методов диагностики материалов,

включающих в себя сканирующую электронную микроскопию (JEOL-6700F и Hitachi S-3400N), просвечивающую электронную микроскопию (JEOL 2010), оптическую микроскопию (Olympus BH-2), спектроскопию комбинационного рассеяния света (Spex 1877 Triple и LabRAM HR Evolution HORIBA), ИК-спектроскопию (ФТ-801), термогравиметрический анализ (STA 449 F1 Jupiter), фотонкорреляционную спектроскопию (NanoBrook Omni), рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию (измерения проводились на оборудовании Российско-Германского канала Берлинского центра синхротронного излучения BESSY-2). Описаны методики изучения электрофизических свойств УНХ и ПКМ с УНХ, такие как четырехконтактный метод Ван дер Пау (MPS150-C1A), импедансометрия (импедансометры Z-2000 и BioLogic SP-300, 1 кГц–7 МГц), метод измерения параметров СВЧ цепей в волноводе (скалярный анализатор цепей P2M-04A, 10 МГц–4 ГГц), исследования электромагнитного отклика при распространении излучения в открытом пространстве (спектрометр СТД-21, 120–520 ГГц). Низкочастотный импеданс ПКМ был промоделирован основными элементами эквивалентных электрических схем. Моделирование пропускания ТГц излучения проведено методом конечных элементов в программе CST STUDIO SUITE 2021.

Третья глава посвящена изложению и обсуждению полученных результатов и состоит из четырёх разделов. В первом разделе описаны изменения в морфологии и электрофизических характеристиках УНХ, синтезированных модифицированным методом электродугового испарения графита (с добавлением толуола или меламина), влияние функционализации и термического отжига на возможность получения стабильных водных суспензий УНХ.

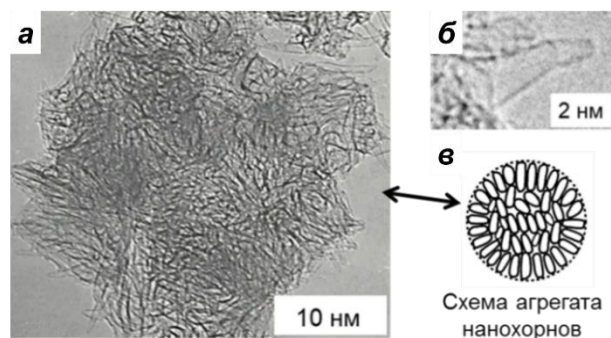


Рисунок 4 – Микрофотографии ПЭМ различного разрешения УНХ-0 (а, б) и схема агрегата УНХ (в)

Образец сравнения УНХ-0 представляет собой наноструктуры, состоящие из коротких трубок с коническими концами (Рисунок 4а,б), и образуют квазисферические агрегаты со средним размером 30–50 нм (Рисунок 4в).

Обобщенные результаты исследования морфологии и проводящих свойств образцов серии Н-УНХ в сравнении с образцом УНХ-0 приведены в Таблице 1. При увеличении объема толуола в синтезе средний размер агрегатов УНХ, дефектность, термоокислительная стабильность и УПП уменьшаются, индивидуальные нанохорны становятся длиннее. Совокупность данных микроскопии, значений плотности и площади удельной поверхности

свидетельствует о том, что добавление толуола в синтез способствует ассоциации сферических агрегатов нанохорнов (Рисунок 5а). На ИК-спектрах образцов Н-УНХ зафиксированы отсутствующие в спектре УНХ-0 пики, отвечающие колебаниям –СН_х групп (Рисунок 5б). Это свидетельствует о функционализации поверхности нанохорнов. Изменение текстурных параметров УНХ, синтезированных с добавлением толуола, было связано с усилением межагрегатного взаимодействия из-за изменения распределения заряда на поверхности УНХ, функционализированной –СН_х группами. С другой стороны, изменение структуры и связности частиц в образцах Н-УНХ свидетельствуют о возможности направленного изменения электромагнитных свойств УНХ при вариации метода синтеза. Экспериментальное исследование порошков показало увеличение низкочастотной проводимости УНХ с увеличением концентрации толуола при синтезе (с 0,022 См/м для УНХ-0 до 0,090 См/м для Н3-УНХ). Эта тенденция коррелирует с удлинением индивидуальных нанохорнов, уменьшением их дефектности и увеличением размеров ассоциатов.

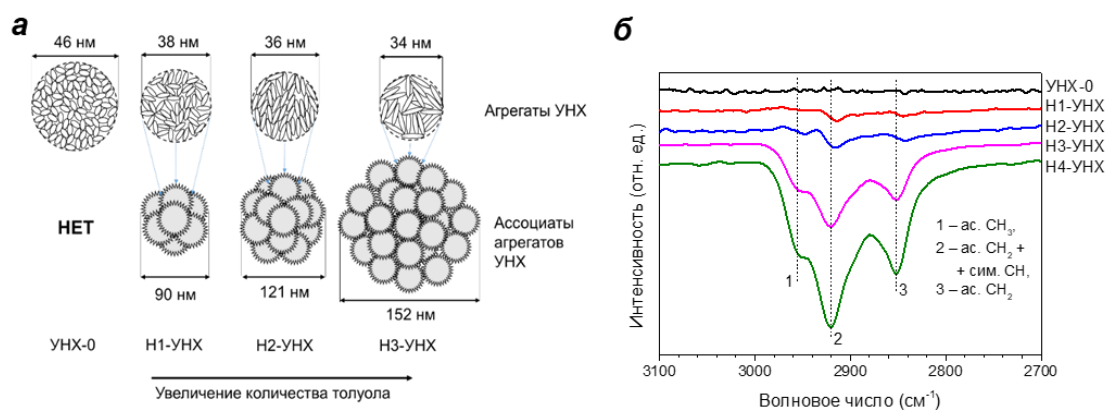


Рисунок 5 – (а) Предложенная модель структуры агрегатов и вторичных ассоциатов УНХ и (б) ИК-спектры пропускания образцов УНХ-0 и серии Н-УНХ.

Таблица 1. Текстурные параметры и проводимость УНХ-0 и серии Н-УНХ: объем толуола, использованный в синтезе (V_{tol}), диаметр агрегатов (D_{ag}), длина отдельного нанохорна (L), температура максимальной скорости потери веса (T_{max}), I_D/I_G отношение, пикнометрическая плотность (ρ), УПП, оценочный диаметр ассоциатов (D_{as}), проводимость на постоянном и переменном токе (σ_{DC} и σ_{AC} (1 МГц)).

| Образец | V_{tol} , мл | D_{ag} , нм | L , нм | T_{max} , °С | I_D/I_G | ρ , г/см ³ | УПП, м ² /г | D_{as} , нм | σ_{DC} , См/м | σ_{AC} , См/м |
|---------|----------------|---------------|----------|----------------|-----------|----------------------------|------------------------|---------------|----------------------|----------------------|
| УНХ-0 | 0 | 46 | 4 | 669 | 1,1 | 0,26 | 308 | 46 | 0,017 | 0,022 |
| Н1-УНХ | 0,8 | 38 | 6 | 666 | 1,0 | 0,12 | 342 | 90 | 0,023 | 0,027 |
| Н2-УНХ | 1,6 | 36 | 8 | 637 | 1,0 | 0,13 | 235 | 121 | 0,056 | 0,072 |
| Н3-УНХ | 2,4 | 34 | 10 | 605 | 1,0 | 0,14 | 173 | 152 | 0,087 | 0,090 |
| Н4-УНХ | 8 | | | 760 | 0,8 | 0,56 | 55 | - | | |

Для изготовления композиционных материалов важно добиться получения стабильной суспензии. На примере полярного растворителя, воды, была изучена стабильность суспензий исходных и термически обработанных УНХ. После термической обработки Н-УНХ на воздухе в течение 1 часа при 400 и 500 °С на ИК-спектрах фиксируются пики, соответствующие кислородсодержащим функциональным группам (гидроксильным и карбоксильным), и пропадают полосы $-CH_x$ групп (Рисунок 6). Кроме того, наблюдается значительное увеличение площади поверхности, (Рисунок 7а), связанное с открытием концов УНХ при отжиге.

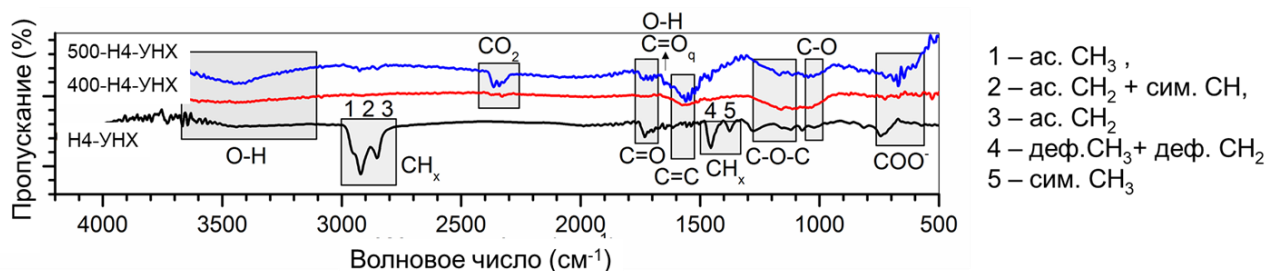


Рисунок 6 – ИК-спектры пропускания исходных и термически окисленных Н4-УНХ

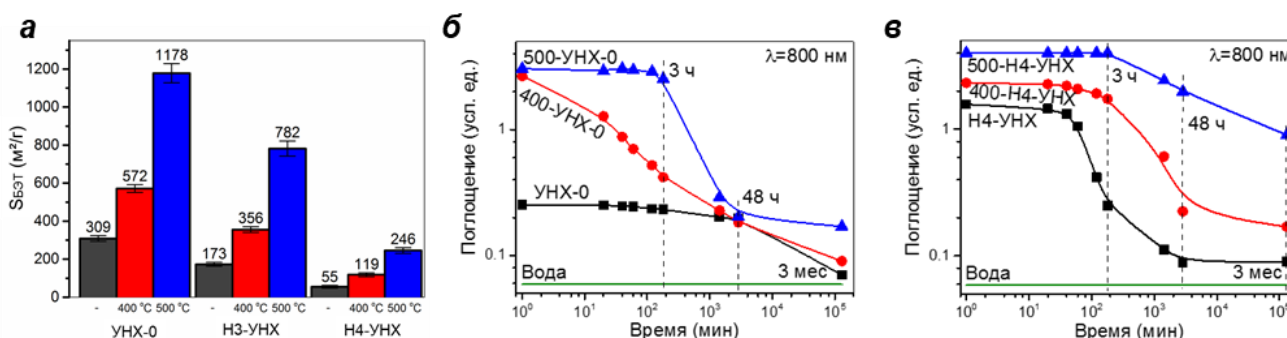


Рисунок 7 – (а) Удельная площадь поверхности УНХ-0, НЗ-УНХ и Н4-УНХ до и после термической обработки при 400 °С и 500 °С. (б, в) Поглощение света на длине волны 800 нм для водных суспензий УНХ-0 и Н4-УНХ (исходных и после термического окисления), измеренное в различные интервалы времени после обработки ультразвуком.

Исследование седиментации нанохорнов в воде показало увеличение стабильности суспензий Н-УНХ по сравнению со стабильностью суспензии УНХ-0 (Рисунок 7б,в), вероятно, за счет CH_x -индуцированного усиления взаимодействия агрегатов УНХ с молекулами воды. Повышение температуры отжига функционализированных нанохорнов позволяет улучшить долговременную стабильность суспензий. Для объяснения гидрофильности термообработанных УНХ, синтезированных с добавлением толуола, был предложен следующий механизм окисления. Термообработка sp^2 -углерода с $-CH_x$ группами в окислительной атмосфере может привести к формированию карбонильных групп. Данный процесс происходит одновременно с функционализацией открытых

концов и боковых стенок УНХ С–ОН и С–О–С группами, которые в дальнейшем могут окисляться до карбонильных групп. Взаимодействуя с молекулами воды, С=О могут трансформироваться в карбоксильные группы, способствующие повышению гидрофильности нанохорнов 500-Н-УНХ в воде.

Аналогично описанным ранее нанохорнам, образцы УНХ-2 и УНХ-4, синтезированные с добавлением меламина в испаряемый электрод, имеют сложную иерархическую структуру: индивидуальные нанохорны объединены в агрегаты. Добавление меламина в синтез приводит к уменьшению дефектности нанохорнов, увеличению плотности и электропроводности их порошков на 11–14% относительно значений для образца УНХ-0.

Таким образом в первом разделе третьей главы показано, что изменение условий синтеза, в частности, добавление толуола в реакционную камеру во время испарения графита или добавление меламина в испаряемый электрод, позволяет управлять морфологией и особенностями организации нанохорнов. В частности, выявлено увеличение электропроводности образцов серий Н-УНХ и УНХ-2,4 относительно образца сравнения УНХ-0.

Во втором разделе третьей главы приведены результаты электромагнитных измерений ПКМ на основе ПС с различными УНХ. Сначала обсуждаются изменения электропроводности на постоянном и переменном токах (σ_{DC} и σ_{AC} , Рисунок 8а) и диэлектрической проницаемости (ϵ_{AC} , Рисунок 8б) ПКМ при добавлении УНХ-0. Концентрационная зависимость σ_{DC} говорит о наступлении электрической перколяции в системе (вставка на Рисунке 8а): σ_{DC} возрастает на три порядка в интервале 10–27 масс.% и выходит на плато при дальнейшем увеличении содержания наполнителя. Пограничное значение (27 масс.% для УНХ-0) является порогом перколяции f_c . В виду отсутствия непосредственного электрического контакта между проводящими частицами наполнителя (агрегатами и ассоциатами нанохорнов) электропроводность ПКМ, при содержании наполнителя ниже f_c , описывается туннельным механизмом проводимости.

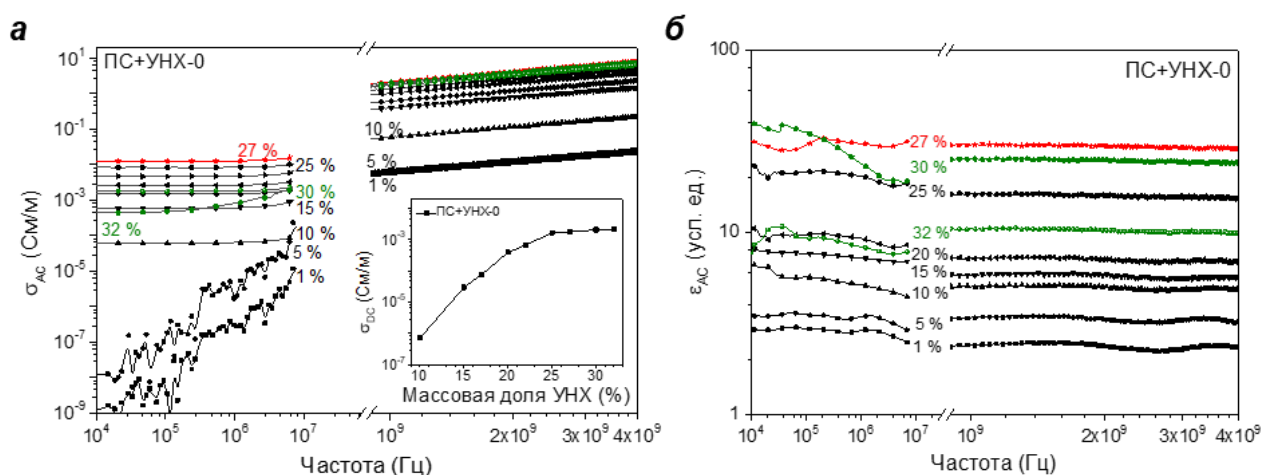


Рисунок 8 – Свойства ПКМ на основе ПС с УНХ-0: (а) электропроводность на переменном токе σ_{AC} , (б) диэлектрическая проницаемость ϵ_{AC} . Во вставке (а) приведена концентрационная зависимость проводимости на постоянном токе σ_{DC} .

Критическое поведение системы при достижении f_c также наблюдается в концентрационных зависимостях ϵ_{AC} (Рисунок 9а,б) и σ_{AC} (Рисунок 9в). Частицы наполнителя, между которыми существует хороший электрический контакт, образуют группы со сложной формой, развитой поверхностью и обладающие высокой поляризуемостью. С ростом концентрации УНХ число и размеры таких групп значительно возрастает. Одновременно уменьшается слой полимера, разделяющий соседние наночастицы. В результате в преддверии порога перколяции наблюдается резкий рост диэлектрической проницаемости. При дальнейшем увеличении доли УНХ частицы наполнителя сближаются настолько, что становится возможным низкобарьерное туннелирование носителей заряда между агрегатами и ассоциатами нанохорнов. В силу высоких значений межчастичной проводимости (Рисунок 9б) вклад от поляризуемости не входящих в перколяционную сеть агрегатов и ассоциатов уменьшается, понижая значение эффективной диэлектрической проницаемости ПКМ в области концентраций наполнителя выше f_c .

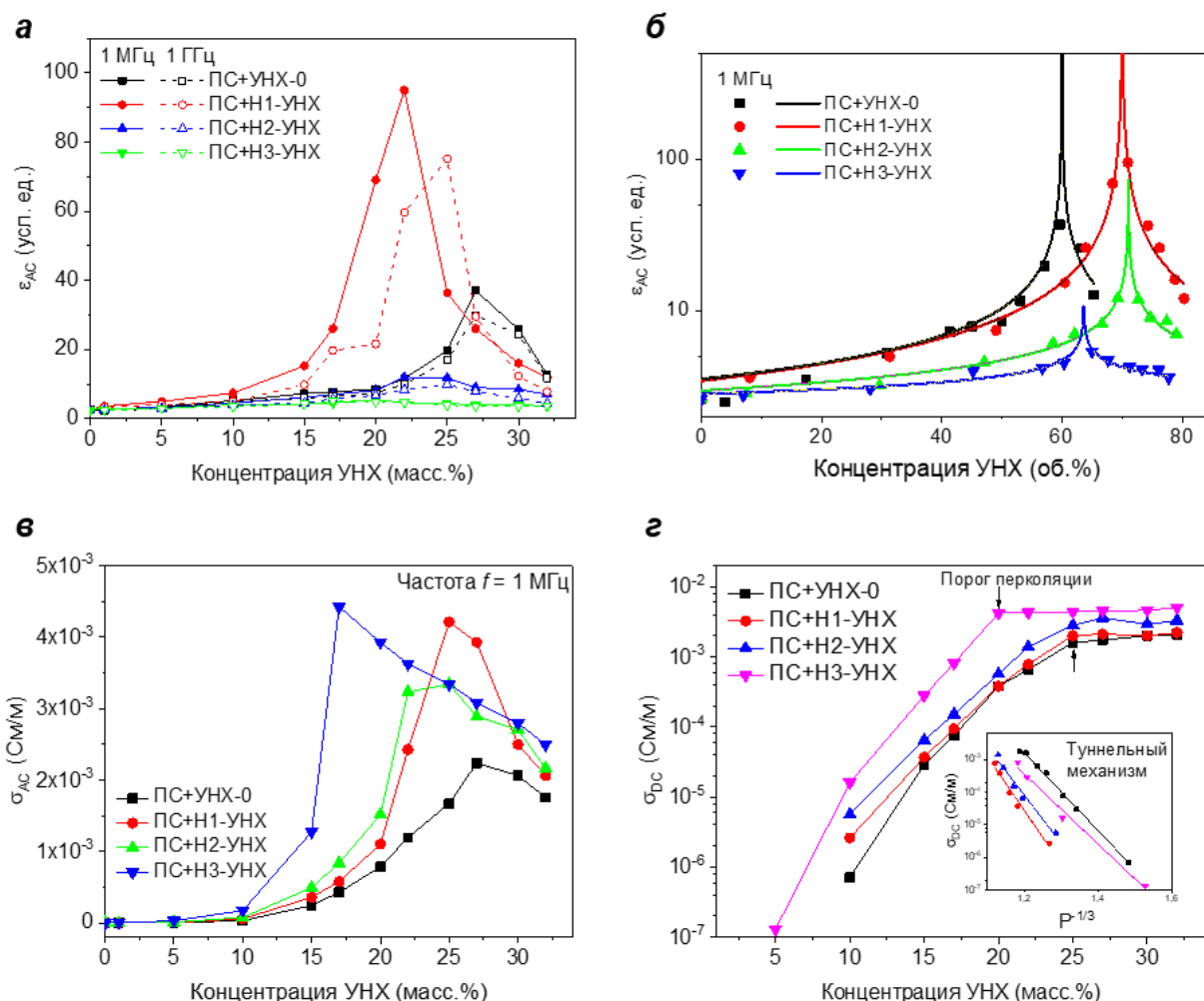


Рисунок 9 – Концентрационные зависимости: (а, б) диэлектрической проницаемости ϵ_{AC} , (в) электропроводности на переменном токе σ_{AC} , (г) электропроводности на постоянном токе σ_{DC} . Во вставке (г) зависимости σ_{DC} от объемной концентрации $P^{-1/3}$.

Для всех серий образцов с УНХ изменения электропроводности σ_{DC} и σ_{AC} и диэлектрической проницаемости ϵ_{AC} с концентрацией имеют перколяционный характер (Рисунок 9). Увеличение доли толуола в синтезе приводит к увеличению электропроводности ПКМ с этими УНХ, что коррелирует с увеличением проводимости порошка УНХ (Таблица 1). Наблюдается значительное понижение порога перколяции с 28 до 17 масс.% на 1 МГц. Это можно связать с морфологией наполнителя: функционализация УНХ способствует образованию ассоциатов из тесно связанных нанохорнов (Рисунок 5а), через которые реализуется улучшенный транспорт. Максимальное ослабление излучения наблюдается для концентраций, близких к порогу перколяции. Лучшими экранирующими свойствами обладают материалы с более высокой степенью функционализации поверхности нанохорнов. Для ПКМ на основе ПС с 17 масс.% НЗ-УНХ ослабление электромагнитного излучения частотой 4 ГГц достигает 20 дБ при толщине материала 2 мм.

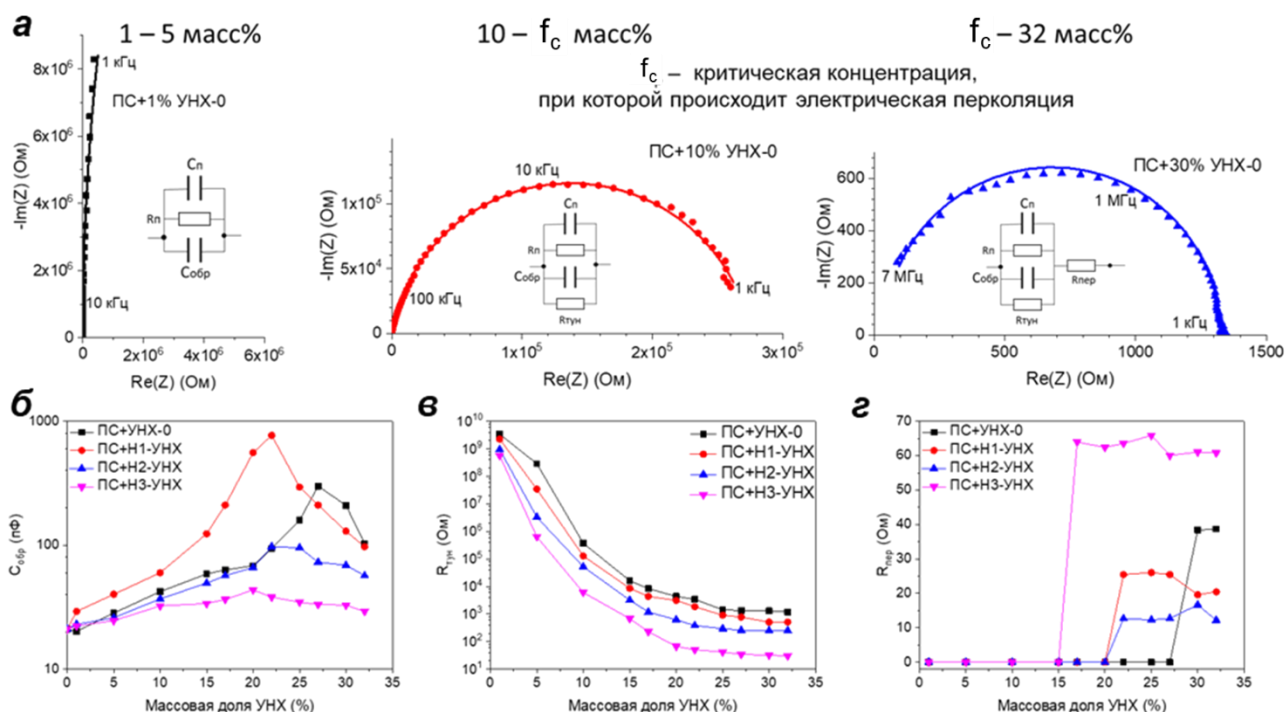


Рисунок 10 – (а) Иллюстрация изменения годографов импеданса при различных концентрациях УНХ в ПКМ на примере серии ПС+УНХ-0. f_c – концентрация, при которой образуется перколяционная сеть. (б–г) Концентрационные зависимости элементов эквивалентных электрических схем для ПКМ с УНХ.

Для более детального анализа поляризационных и транспортных процессов, происходящих в ПКМ с УНХ, импеданс полимерных образцов был аппроксимирован импедансом эквивалентной электрической цепи, состоящей из конденсаторов и емкостей. Для всех ПКМ характер изменения формы импеданса при увеличении концентрации нанохорнов имеет одинаковый характер (Рисунок 10а). При низкой концентрации (1–5 масс.%) импеданс является почти вертикальной линией. Это указывает на емкостной характер образцов, описываемый элементом $C_{обр}$. Электрический транспорт между частицами УНХ через слой ПС в этом случае пренебрежимо мал. При увеличении наполнения ПКМ

в интервале от 10 масс.% до концентрации, при которой образуется перколяционная сеть f_c , ($f_c=30, 22, 22, 17$ масс.% соответственно для УНХ-0, Н1-УНХ, Н2-УНХ, Н3-УНХ) годограф приобретает форму полуокружности. Такая форма импеданса описывается параллельной RC-цепью, в которой элемент $C_{обр}$ также описывает взаимную поляризацию агрегатов и ассоциатов нанохорнов, а сопротивление $R_{тун}$ учитывает туннельный электронный транспорт между ассоциатами УНХ. Импеданс для всех композитов, содержащих большие навески УНХ, имеет форму сдвинутой вправо полуокружности. Это соответствует добавлению сопротивления $R_{пер}$ последовательно к RC-цепи. Физический смысл данного элемента аналогичен вкладу сопротивления перколяционной сети. С увеличением доли УНХ $R_{тун}$ экспоненциально уменьшается (Рисунок 10в). Это подтверждает активационную природу электронного переноса между агрегатами и ассоциатами нанохорнов. Концентрационные зависимости параметров $C_{обр}$ (Рисунок 10б) и $R_{пер}$ (Рисунок 10г) имеют перколяционный характер.

ПКМ с УНХ-2 и УНХ-4 также демонстрируют перколяционные зависимости для электропроводности и диэлектрической проницаемости. Пороги перколяции составляют 17 и 22 масс.% (62 и 33 об.%) соответственно. Увеличение концентрации УНХ значительно снижает коэффициент пропускания. При концентрации УНХ-0 ниже порога перколяции доли поглощенного и отраженного излучения равноценны. Для перколяционного ПКМ с УНХ-0 отражение вносит основной вклад в экранирование падающей волны, при этом проходит 50% излучения. Эффект экранирования более выражен для перколированных образцов с УНХ-4, где пропускание снижается до 13% при загрузке 25 масс.% в следствие более высокой электропроводности.

Высокая концентрация УНХ в проводящих ПКМ делает невозможным использование данных материалов для 3D-печати из-за плохих реологических свойств. Более низким порогом перколяции обладают анизотропные частицы, в частности ОУНТ.

Третий раздел третьей главы показывает различия в электрических свойствах ПКМ на основе ПС с ОУНТ, полученных раствором методом и методом послойного наплавления из экструдированного филамента с такой же концентрацией нанотрубок.

Проводимость на переменном токе σ_{AC} (Рисунок 11а) растворных ПКМ увеличивается с $1,3 \cdot 10^{-6}$ См/м до 10^{-4} См/м при увеличении концентрации ОУНТ с 0,002 до 2 масс.%. Электропроводность напечатанных пластин немного понижается по сравнению с растворными пластинами, что можно отнести к возникновению воздушных зазоров во время 3D-печати. На частоте 1 МГц ϵ_{AC} растворных композитов увеличивается с 2,8 для образца с 0,025 масс.% ОУНТ, достигая максимального значения 18,5 при содержании нанотрубок 0,5 масс.% (Рисунок 11б). Дальнейшее увеличение навески нанотрубок приводит к уменьшению диэлектрической проницаемости до 4,2 при 2 масс.% ОУНТ. Аналогичное поведение наблюдается для напечатанных пластинок, однако порог перколяции уменьшается до 0,1 масс.% ОУНТ ($\epsilon_{AC}=8,1$). Увеличение ϵ_{AC} для напечатанных пластин по сравнению со значением для растворных пленок, содержащих одинаковые навески ОУНТ, говорит об улучшении дисперсии ОУНТ

в ПС и согласуется с результатами микроскопического анализа ПКМ. В заключении третьего раздела говорится о недостаточном разрешении метода послойного наплавления для ТГц диапазона.

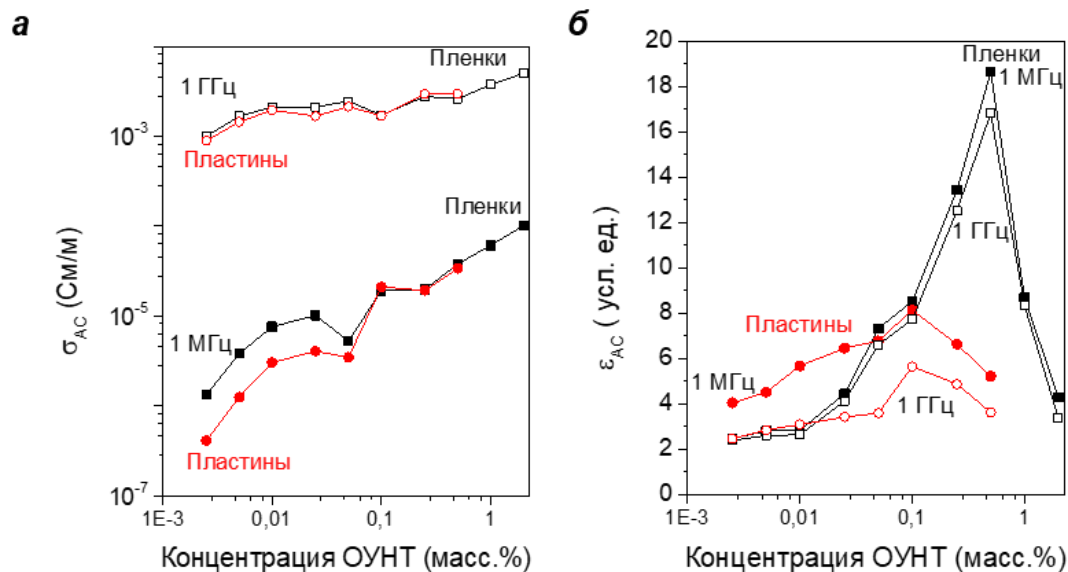


Рисунок 11 – Концентрационные зависимости (а) проводимости на переменном токе σ_{AC} и (б) диэлектрической проницаемости ϵ_{AC} ПС ПКМ с ОУНТ, полученных раствором методом (пленки) и напечатанных их экструдированных филаментов (пластины).

В четвертом разделе третьей главы обсуждаются ТГц электромагнитные свойства ПКМ на основе АФП с ОУНТ и ТРГ в виде пластин, 2D- и 3D-КПК.

Увеличение концентрации ОУНТ до 0,02 масс.% приводит к увеличению σ_{DC} и σ_{AC} до 10^{-6} См/м и 10^{-4} См/м на 1 МГц, затем значения выходят на плато. Это позволяет оценить порог перколяции по проводимости на постоянном и переменном токах для ОУНТ в АФП как 0,02 масс.%. При увеличении концентрации ОУНТ в ПКМ мнимая и действительная части диэлектрической проницаемости увеличиваются во всем диапазоне частот (1 кГц–520 ГГц).

В диапазоне 120–510 ГГц действительная и мнимая компоненты диэлектрической проницаемости АФП пластин с ОУНТ и ТРГ были аппроксимированы первым порядком модели сплошной среды Дебая:

$$\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon'' = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + i\omega\tau} - i \frac{\sigma}{\omega\epsilon_0},$$

где ϵ^* - комплексная диэлектрическая проницаемость среды, ϵ' - действительная часть диэлектрической проницаемости, ϵ'' - мнимая часть диэлектрической проницаемости, ϵ_∞ - диэлектрическая проницаемость среды при бесконечно высоких частотах, ϵ_s - диэлектрическая проницаемость среды в статическом поле, τ - время релаксации, σ - электропроводность среды. Результаты аппроксимации приведены в Таблице 2. Установлено, что в ПКМ протекает релаксационный процесс, вероятно, связанный с поляризацией. При увеличении концентрации ОУНТ в АФП с 0,0025 до 0,04 масс.% время релаксации увеличивается с 0,36 пс до 0,66 пс, а частота релаксационного процесса сдвигается с 417 ГГц до 240 ГГц.

Вблизи порога перколяции частота релаксации f_p для ПКМ с ОУНТ остается постоянной.

Таблица 2. Значения параметров модели Дебая для ПКМ на основе АФП с ОУНГ и ТРГ: диэлектрическая проницаемость при частоте поля, стремящейся к бесконечности (ϵ_{inf}), частота релаксационного процесса (f_p), время релаксации (τ_0) и диэлектрическая проницаемость в статическом поле (ϵ_s)

| | АФП | АФП+ОУНТ | | | | АФП+ТРГ | | |
|------------------|------|----------|------|------|------|---------|------|------|
| Доля УНС, масс.% | - | 0,0025 | 0,01 | 0,02 | 0,04 | 0,01 | 0,02 | 0,04 |
| ϵ_{inf} | 2,63 | 2,65 | 2,71 | 2,87 | 2,7 | 2,67 | 2,69 | 2,7 |
| f_p , ГГц | 417 | 443 | 240 | 240 | 240 | 417 | 327 | 283 |
| τ_0 , пс | 0,38 | 0,36 | 0,66 | 0,66 | 0,66 | 0,33 | 0,32 | 0,34 |
| ϵ_s | 2,92 | 3,01 | 3,03 | 3,79 | 4,02 | 2,98 | 3,01 | 3,04 |

Изменение диэлектрических свойств ПКМ с ТРГ не демонстрирует признаки перколяционного перехода, что согласуется с низкой проводимостью на постоянном токе (за пределами чувствительности прибора). Значения параметров модели Дебая для композитов с ТРГ также больше соответствуют «диэлектрическим» образцам с ОУНТ.

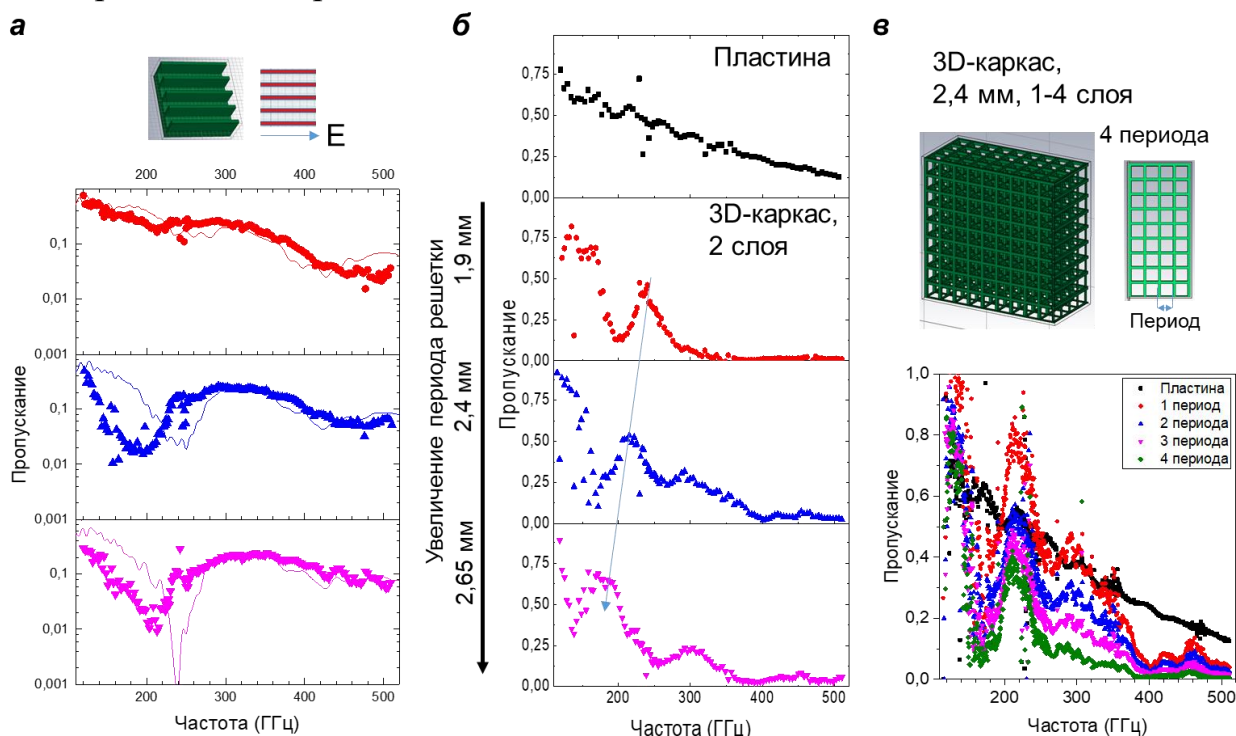


Рисунок 12 – Экспериментальные (точки) и теоретические (линии) спектры пропускания для 2Д-КПК на основе АФП (а), экспериментальные спектры пропускания для 3Д-КПК на основе АФП в зависимости от периода решетки (б) и толщины материала (в). Компьютерные модели иллюстрируют морфологию исследуемых КПК.

Измерены интенсивности прошедшего ТГц излучения через 2D- и 3D-КПК (Рисунки 12 и 13). На примере образцов из АФП без добавления УНС показано следующее: все спектры содержат минимумы поглощения, которые смещаются в сторону более низких частот при увеличении периода решетки. Данная тенденция подтверждается результатами моделирования методом конечных элементов (Рисунок 12а, результаты моделирования обозначены линией). Добавление миллиметровой подложки к 2D-каркасу приводит к заметному ослаблению прошедшей волны и сглаживанию спектральных особенностей. Увеличение толщины каркаса с 1 до 4 ячеек (толщина изменяется с 2,8 мм до 1 см) приводит к уменьшению пропускания с 0,24 до 0,006 на 400 ГГц.

Далее обсуждается изменение спектра пропускания ТГц излучения для КПК на основе АФП с ОУНТ и ТРГ (Рисунок 13). Когда содержание УНС ниже порога перколяции, пропускание плавно снижается относительно своего значения для полимерного каркаса с теми же структурными параметрами и форма спектра слабо изменяется. Это наблюдается для образца с 0,01 % ОУНТ и для всех образцов с ТРГ. Если же концентрация наполнителя достигает и превышает порог электрической перколяции (0,02 и 0,04 % ОУНТ в АФП, соответственно), то интенсивность прошедшего излучения резко уменьшается. Кроме того, наблюдается смещение минимума пропускания в область меньших частот. Можно предположить перекрывание процессов релаксации в материале КПК на частоте 240 ГГц и резонансное поглощение от решетки.

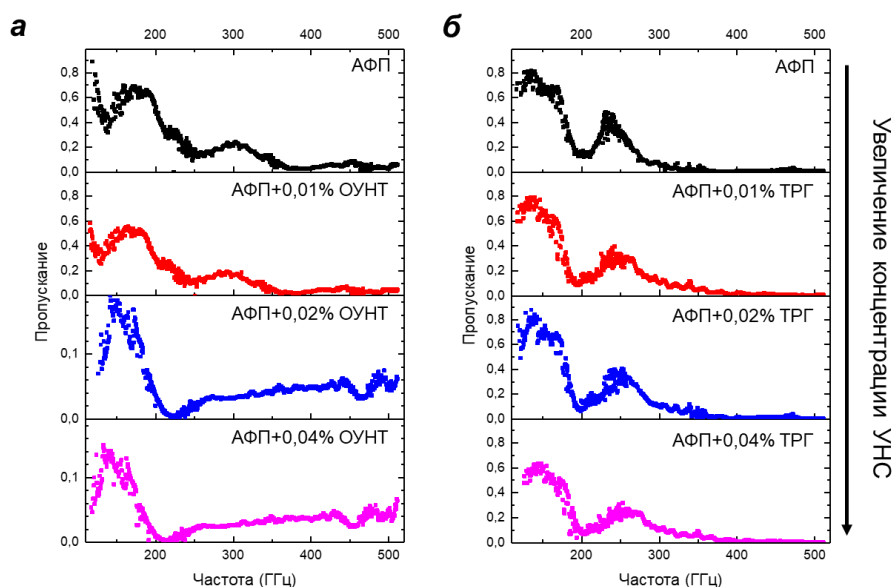


Рисунок 13 – Спектры пропускания электромагнитного излучения 3D-КПК (2 слоя) в диапазоне частот 110–520 ГГц для ПКМ (а) АФП+ОУНТ и (б) АФП+ТРГ

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Растворным методом получены тонкие пленки на основе полистирола с концентрацией углеродных нанохорнов 1–32 масс.%, которые могут применяться в качестве экранирующих покрытий в диапазоне частот 1–4 ГГц. Показано, что электромагнитные характеристики (диэлектрическая проницаемость и электропроводность) определяются морфологией углеродных нанохорнов и демонстрируют перколяционное поведение в статическом и переменном полях. Показана возможность понижения порога перколяции с 28 до 17 масс.% за счет изменения организации и увеличения длины углеродных нанохорнов. Аппроксимация экспериментальных спектров импеданса показала проявление перколяционного перехода в концентрационных зависимостях значений параметров элементов эквивалентных цепей.

2. Методом цифровой световой проекции получены композиционные периодические каркасы с однослойными нанотрубками и терморасширенным графитом, которые могут применяться в качестве частотных фильтров в ТГц диапазоне частот. Проведено систематическое исследование зависимости частотных характеристик композиционных периодических каркасов от геометрии и состава. Установлено, что минимумы пропускания полученных материалов регулярно смещаются в сторону меньших частот при увеличении периода каркасов. Эффективность поглощения прошедшей волны увеличивается с увеличением слойности каркаса и доли наполнителя.

3. Разработаны методики получения материалов на основе полистирола и акрилового фотополимера с добавлением углеродных наноструктур (углеродных нанохорнов, однослойных углеродных нанотрубок, терморасширенного графита):

а) растворная методика получения электромагнитно однородных материалов на основе полистирола с содержанием углеродных нанохорнов до 80 об.% (32 масс.%).

б) предложена методика получения полимерных филаментов из полистирола с однослойными углеродными нанотрубками на основе экструзии измельченного композиционного материала, которые могут быть использованы для печати изделий методом послойного наплавления.

в) методики печати композиционных периодических каркасов с различным содержанием углеродных наноструктур (однослойные углеродные нанотрубки и терморасширенный графит) по технологиям послойного наплавления (размер отверстия 3×3 мм², минимальное сечение каркаса $1,2 \times 1,2$ мм²) и цифровой световой проекции (минимальный размер отверстия 1×1 мм², минимальное сечение каркаса $0,4 \times 0,4$ мм²).

4. Установлено, что модификация электродугового синтеза добавлением толуола в реактор или меламина в испаряемый графитовый электрод приводит к формированию углеродных нанохорнов большей электропроводности. Показана возможность повышения до 8 месяцев агрегативной устойчивости суспензий углеродных нанохорнов, синтезированных с добавлением толуола и термически обработанных, за счет замещения $-CH_x$ групп гидроксильными и карбоксильными группам на поверхности нанохорнов.

5. Экструзия полимерных композиционных материалов и печать методом послойного наплавления улучшают дисперсию наполнителя и понижают порог перколяции однослойных углеродных нанотрубок в полистироле с 0,5 до 0,1 масс.%. Метод цифровой световой проекции был признан оптимальным для получения проводящих полимерных композиционных материалов с углеродными наноструктурами благодаря низкому порогу перколяции (0,02 масс.% однослойных углеродных нанотрубок, более 0,04 масс.% терморасширенного графита).

ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Научные статьи в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК при Минобрнауки России

1. Sedelnikova O.V., Baskakova K.I., Gusel'nikov A.V., Plyusnin P.E., Bulusheva L.G., Okotrub A.V. Percolative composites with carbon nanohorns: Low-frequency and ultra-high frequency response // *Materials*. – 2019. – V. 12. – №. 11. – 1848.

2. Baskakova K.I., Sedelnikova O.V., Lobiak E.V., Plyusnin P.E., Bulusheva L.G., Okotrub A.V. Modification of structure and conductivity of nanohorns by toluene addition in carbon arc // *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*. – 2020. – V. 28. – №. 4. – P. 342–347.

3. Baskakova K.I., Sedelnikova O.V., Maksimovskiy E.A., Asanov I.P., Arymbaeva A.T., Bulusheva L.G., Okotrub A.V. Effect of toluene addition in an electric arc on morphology, surface modification, and oxidation behavior of carbon nanohorns and their sedimentation in water // *Nanomaterials*. – 2021. – V. 11. – №. 4. – 992.

Тезисы докладов

1. Баскакова К.И., Гребёнкина М.А., Седельникова О.В., Окотруб А.В. Исследование диэлектрической проницаемости полимерных композитов на основе углеродных структур, полученных электродуговым методом // *Одиннадцатая Международная конференции «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология»*. 29 мая–1 июня 2018 г. — Москва, Троицк, 2018. С. 53–55.

2. Baskakova K.I., Sedelnikova O.V., Okotrub A.V. Electrical properties of the polystyrene composites based on the arc-discharge carbon structures. // *III International Workshop on Electromagnetic Properties of Novel Materials*. 18–20 December 2018. — Moscow, Skolkovo, 2018, P. 102.

3. Баскакова К.И., Гребёнкина М.А., Седельникова О.В., Гусельников А.В., Булушева Л.Г., Окотруб А.В. Электромагнитные свойства полимерных композитов на основе углеродных нанохорнов и полистирола // *Углеродные наноструктуры и их электромагнитные свойства. Четвертый Российско-Белорусский семинар*. 21–24 апреля 2019 г. — Томск, 2019. С. 6–12.

4. Baskakova K.I., Sedelnikova O.V., Gusel'nikov A.V., Bulusheva L.G., Okotrub A.V. Impedance spectroscopy analysis and equivalent circuit modeling of polystyrene composites with carbon nanohorns // *14th International Conference “Advanced Carbon Nanostructures”*, 1–5 July 2019. — St. Petersburg, 2019, P. 201.

5. Баскакова К.И., Седельникова О.В., Булушева Л.Г., Окотруб А.В. Радиопоглощающие полистирольные композиты на основе углеродных саж, синтезированных электродуговым методом// Третья российская конференция «Графен: молекула и 2D кристалл». 5–9 августа 2019 г. — Новосибирск, 2019. С. 25.

6. Лебедева А.В., Баскакова К.И., Окотруб А.В. Исследование электромагнитных свойств полимерных композиционных материалов на основе углеродных нанохорнов и полистирола // Наука. Технологии. Инновации. 2–6 декабря 2019 г. — Новосибирск, 2019. С. 228-232.

7. Баскакова К.И., Седельникова О.В., Алферова Н.И., Максимовский Е.А., Плюснин П.Е., Булушева Л.Г., Окотруб А.В. Электрическая перколяция в полимерных композиционных материалах на основе полистирола и углеродных нанохорнов // Кузнецовские чтения. Пятый семинар по проблемам химического осаждения из газовой фазы. 3–5 февраля 2020 г. — Новосибирск, 2020. С. 88.

8. Баскакова К.И. 3D-печать композиционных материалов на основе полимера и однослойных углеродных нанотрубок: от филаментов до оптических элементов // 59-ая Международная научная студенческая конференция. 12–23 апреля 2021 г. — Новосибирск, 2021. С. 160.

БЛАГОДАРНОСТИ

Выражаю особую благодарность научному руководителю старшему научному сотруднику к. ф.-м. н. Седельниковой Ольге Викторовне и заведующему лаборатории физикохимии наноматериалов д. ф.-м. н., профессору Окотруб Александру Владимировичу и за всестороннюю поддержку и помощь в проведении и написании работы. Отдельное спасибо за помощь в проведении экспериментов к. ф.-м. н. Гусельникову А. В., Насоновой Л. И., Гребёнкиной М. А. Благодарю д. х. н. Булушеву Л. Г. и к. ф.-м. н. Суслева В. И. за помощь в интерпретации и обсуждении результатов. Выражаю благодарность к. ф.-м. н. Ищенко А. В. за микрофотографии ПЭМ, к. х. н. Максимовскому Е. А. за микрофотографии СЭМ, к. х. н. Плюснину П. Е. за ТГА, к. х. н. Асанову И. П. и к. ф.-м. н. Федосеевой Ю. В. за спектры РФЭС, Кожемяченко С. И., к. б. н. Шелудченкову А. А., к. х. н. Шляховой Е. В. за спектры КРС, Алферовой Н. И. за ИК-спектры, к. х. н. Арымбаевой А. Т. за спектры ФКС, Дорожкина К. В. за измерения спектров пропускания в ТГц диапазоне. Так же благодарю коллектив лаборатории 404 физикохимии наноматериалов за поддержку и ценные советы во время проведения работы.

Баскакова Ксения Ивановна

**ПАССИВНЫЕ ОПТИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРОВ И
УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР ДЛЯ МИКРОВОЛНОВОГО И
ТЕРАГЕРЦОВОГО ДИАПАЗОНОВ ЧАСТОТ**

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук