

## УТВЕРЖДАЮ

Директор ФГБУН Института неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения РАН

Д.х.н., проф. РАН  К.А. Брылев

« 28 » сентября 2022 г.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

### семинара отдела химии функциональных материалов ФГБУН Института неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН

Диссертация Баскаковой Ксении Ивановны на тему «Пассивные оптические элементы на основе полимеров и углеродных наноструктур для микроволнового и терагерцового диапазонов частот» выполнена в лаборатории физикохимии наноматериалов (№ 404) Федерального государственного бюджетного учреждения науки (ФГБУН) Института неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН).

В период подготовки диссертации Баскакова Ксения Ивановна с 2017 по 2022 год обучалась в очной аспирантуре ИНХ СО РАН. С 2017 по настоящее время работает в должности младший научный сотрудник в лаборатории физикохимии наноматериалов ИНХ СО РАН.

В 2017 г. Баскакова К.И. окончила факультет ФФ Новосибирского государственного университета по специальности – магистр физики. Диплом об окончании аспирантуры выдан 27 июня 2022 г. ФГБУН.

Научный руководитель – кандидат физико-математических наук Седельникова Ольга Викторовна, работает старшим научным сотрудником лаборатории физикохимии наноматериалов ИНХ СО РАН.

**Присутствовали:** 27 человек, в том числе 4 доктора наук и 20 кандидатов наук; д.ф.-м.н. А.В. Окотруб, д.х.н. Н.Г. Наумов, д.х.н. В.В. Баковец, д.ф.-м.н. А.И. Романенко, к.ф.-м.н. Ю.В. Федосеева, к.ф.-м.н. Седельникова О.В., к.ф.-м.н. Г.И. Семушкина, к.ф.-м.н. А.Д. Федоренко, к.х.н. Е.В. Шляхова.-к.ф.-м.н. Д.В. Городецкий, к.х.н. В.И. Сысоев, к.х.н. Л.Г. Зеленина, к.х.н. Т.П. Чусова, к.х.н. В.А. Шестаков, к.ф.-м.н. А.Н. Лавров, к.х.н. М.Л. Косинова, к.х.н. М.С. Лебедев, к.ф.-м.н. В.Р. Шаяпов, к.х.н. Е.Н. Ермакова, к.х.н. А.Г. Плеханов, к.х.н. С.В. Белая, к.х.н. Р.Е. Николаев, к.х.н. В.А. Трифонов, к.х.н. М.С. Тарасенко.

**Слушали:** доклад сотрудника ФГБУН Института неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН Баскаковой Ксении Ивановны по диссертационной работе

«Пассивные оптические элементы на основе полимеров и углеродных наноструктур для микроволнового и терагерцового диапазонов частот», представленной на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Рецензент – д.ф.-м.н. Романенко А.И.

**Вопросы задавали:** **д.х.н. Баковец В.В.** (в представленной работе показано много технологических моментов, поэтому уточните, пожалуйста, какие физико-химические особенности изучаются в данной работе? Что происходит с углеродным материалом при модификации? К сл. 14: при введении меламин в электрод что происходит с азотом, он разлагается и встраивается в углеродную структуру? Что происходит с проводимостью материала? За счет чего она увеличивается? Может быть за счет агрегации наночастиц? Куда внедряются атомы азота? Почему адсорбированные  $\text{CN}_2$ -группы становятся такими устойчивыми? Можно ли считать, что ваши структуры – это некий «фильтр»? Куда Вы планируете применять их свойства? Какая скорость переключения «открыто»-«закрыто»? Ваши структуры можно считать призмами или дифракционными решетками?), **д.х.н. Наумов Н.Г.** (какие пункты по специальности «физическая химия» подходят для защиты диссертации? К сл.6: на картинке ПЭМ изображен нанохорн? Чем нанохорн отличается от нанотрубки? Как Вы доказываете, что там есть пятигранники? К сл. 7: как Вы по термограммам определяете, что нет аморфного углерода; можно ли утверждать, что 1% аморфного углерода там все-таки есть; при какой температуре обычно окисляется нанохорн; за счет чего происходит потеря массы при  $500^\circ\text{C}$ ? К сл. 8: Вы берете графит и испаряете его в дуге – за счет чего происходит рост именно таких структур; контролируете Вы температуру во время синтеза? К сл.10: какой механизм замещения группы  $\text{CN}_2$ ; каким образом рвется связь C-C? Моделирование совпадает с практическими результатами с учетом концентрации дефектов? К сл. 21: где на графике Вы видите перколяцию; объясните, как вывод на слайде подтверждается рисунками на слайде; почему перколяция выходит на насыщение?); **к.ф.-м.н. Лавров А.Н.** (поясните природу пика в зависимости концентрации от электропроводности, например, на сл. 15? Как разделить емкостные составляющие? Есть ли одновременная зависимость этого пика от порога перколяции и от частоты, на примере графиков на сл. 17-18? При низких частотах где Вы ожидаете увидеть пик перколяции?); **к.х.н. Николаев Р.Е.** (в задачах отсутствует «изучать терагерцовое излучение», а в названии есть: как это сопоставить или увязать? За счет чего повышается давление в реактивной камере во время синтеза углеродных наноструктур? Какие газы там присутствуют? Какие частицы повышают давление? Где стоит датчик давления?); **к.х.н. Тарасенко М.С.** (Какие доверительные интервалы для полученных Вами значений? Все эксперименты проводились единожды или многократно?)

Кандидатская диссертационная работа Баскаковой К.И. выполнена в ИНХ СО РАН в период с 2017 по 2022 год.

По итогам обсуждения диссертации **Баскаковой Ксении Ивановны** на тему **«Пассивные оптические элементы на основе полимеров и углеродных наноструктур для микроволнового и терагерцового диапазонов частот»** принято следующее *заключение*:

Диссертационная работа Баскаковой К.И. выполнялась в соответствии с основным научным направлением ИНХ СО РАН

#### **Личный вклад автора в работу**

Синтезы всех материалов, обработка и характеристика данных СЭМ, ПЭМ, ИК- и КРС-спектроскопии и РФЭС, измерение электромагнитных свойств в диапазоне 1 кГц – 520 ТГц, 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.

#### **Актуальность темы**

Решение многих задач, связанных с использованием сверхвысокочастотного (СВЧ) и терагерцового (ТГц) диапазонов частот электромагнитного излучения (ЭМИ), таких как экранирование, манипулирование интенсивностью и фазой излучения, создание специфического распределения ЭМ полей, могут быть решены с помощью оптических элементов на основе полимерных композиционных материалов (ПКМ) с углеродными наноструктурами (УНС). Применение полимеров для создания оптических элементов позволяет получить легкие и гибкие изделия, устойчивые к многим условиям окружающей среды. В последние годы активно развиваются технологии 3D-печати, позволяющие значительно упростить и ускорить процесс прототипирования полимерных конструкций. Однако в подавляющем большинстве случаев, данные технологии используют в качестве основы слабопроводящие или диэлектрические полимеры, что в значительной степени ограничивает область их применения. Выбор УНС в качестве наполнителей для ПКМ обусловлен высокой электро- и теплопроводностью, химической устойчивостью и стабильностью, а также их взаимодействием с высокочастотным (ВЧ) излучением. Таким образом, создание ПКМ с УНС и исследование их электромагнитных свойств с точки зрения применимости данных материалов для создания оптических элементов для СВЧ и ТГц диапазонов частот является актуальной задачей.

## **Цель работы**

Получение полимерных композиционных материалов с углеродными наноструктурами различной морфологии (углеродные нанохорны, однослойные углеродные нанотрубки и терморасширенный графит), исследование их электромагнитных свойств с последующим применением полученных закономерностей для создания прототипов пассивных оптических элементов методами 3D-печати.

## **Научная новизна**

Впервые получены частотные фильтры для терагерцового диапазона частот основе акрилового фотополимера с однослойными углеродными нанотрубками и терморасширенным графитом методом 3D-печати по технологии цифровой светодиодной проекции. Результаты электромагнитных исследований показали, что полосы пропускания можно варьировать при изменении геометрических параметров фильтра и концентрации углеродного наполнителя. Порог перколяции составляет 0,02 масс.% однослойных углеродных нанотрубок и более 0,04 масс.% терморасширенного графита в акриловом фотополимере.

В диссертации предложен метод получения полистирольных нитей (филаментов) с однослойными углеродными нанотрубками для 3D-печати на основе экструзии измельченного полимерного композиционного материала 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 с исходным материалом, полученным растворным методом (0,5 масс.%).

Установлено, что добавление толуола в реактор электродугового синтеза приводит к формированию углеродных нанохорнов 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 длительности устойчивости суспензий углеродных нанохорнов, описанные ранее.

Разработаны методики получения диэлектрических 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 агломератах.

### **Практическая значимость**

Предложены методики электродугового синтеза, позволяющие понизить удельную поверхность, повысить проводимость углеродных нанохорнов и понизить порог перколяции углеродных нанохорнов в полистироле с 28 до 17 масс.%. Усовершенствована растворная методики создания полимерных композиционных материалов, позволяющие получать диэлектрические однородные материалы, содержащие до 32 масс% (80 об.%) нанохорнов. Предложены методики получения полистирольных нитей (филаментов) для 3D-принтера 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, максимальная добавка однослойных углеродных нанотрубок и терморасширенного графита в акриловом фотополимере). 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 терагерцового диапазона частот.)

### **Оценка достоверности результатов исследований**

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

### **Соответствие специальности 1.4.4. Физическая химия**

Диссертационная 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.

### **Где могут применяться результаты исследования**

Результаты исследований могут применяться для создания экранирующих покрытий, частотных фильтров для широкого диапазона радиочастот.

### **Статьи:**

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. – Т. 12. – №. 11. – С. 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. – Т. 28. – №. 4. – С. 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. – Т. 11. – №. – С. 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 y. — 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 y. — 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

Соавторы публикаций не возражают против использования материалов перечисленных работ в диссертации Баскаковой К.И. Опубликованные работы достаточно полно отражают содержание диссертационной работы.

При обсуждении работы выступили: **к.ф.-м.н. Седельникова О.В.** (руководитель), **д.ф.-м.н. Романенко А.И.** (рецензент), **д.ф.-м.н. Окотруб А.В.**, **д.х.н. Наумов Н.Г.**, **д.х.н. Баковец В.В.** В ходе активного обсуждения участниками семинара диссертационной работы Баскаковой К.И. отмечено, что представленная работа является актуальной и современной по поставленной цели и методам ее достижения, технологически сложной, с большим количеством экспериментальных данных. Научная новизна и практическая значимость результатов не вызывают сомнений, есть перспектива создания прототипа приборов на их основе композиционных материалов. Использование нанохорнов в создании структур является оригинальной особенностью диссертационной работы. Диссертация полностью готова и может быть защищена уже в феврале. Тем не менее, были высказаны замечания и пожелания, которые рекомендуется принять к сведению при подготовке доклада к защите диссертации: рекомендуется показать влияние химической модификации углеродных наночастиц на электрофизические свойства для лучшего понимания работы членами диссертационного совета.

Рецензент **д.ф.-м.н. Романенко А.И.** подчеркнул, что представление работы на семинаре отдела его удовлетворяет, диссертант прекрасно владеет материалом. Содержание доклада полностью соответствует содержанию диссертации, хотя доклад следует немного доработать. Данная работа полностью соответствует требованиям ВАК и подходит к специальности Физическая химия. Замечания, сделанные им, несущественны по сравнению с объемом сделанной работы и значимостью полученных научных и практических результатов, а диссертационная работа полностью соответствует требованиям, предъявляемым к диссертационным работам,

соответствует диссертационному совету ИНХ СО РАН и может быть рекомендована к защите.

Руководитель диссертационной работы **к.ф.-м.н. Седельникова О.В.** охарактеризовала диссертанта как самостоятельного и работоспособного экспериментатора-исследователя, способного быстро осваивать известные и разрабатывать самостоятельно новые методики для улучшения результатов. В целом, диссертант является сформировавшимся квалифицированным научным работником, обладающим большим опытом в получении новых знаний в области исследования электрофизических свойств материалов как экспериментальными, так и теоретическими методами. Опубликованные работы достаточно полно отражают содержание диссертационной работы.

Работа отвечает требованиям п. 9–14 «Положения о присуждении ученых степеней», предъявляемых ВАК РФ к кандидатским диссертациям.

**Постановили:** Диссертация Баскаковой Ксении Ивановны на тему «ПАССИВНЫЕ ОПТИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРОВ И УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР ДЛЯ МИКРОВОЛНОВОГО И ТЕНАГЕРЦОВОГО ДИАПАЗОНОВ ЧАСТОТ» соответствует специальности 1.4.4. Физическая химия и рекомендуется к защите на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук.

Заключение принято на заседании семинара отдела химии функциональных материалов ИНХ СО РАН. Присутствовало на заседании 27 человек. Результаты голосования «за» – 27 (двадцать семь) чел., «против» – нет, «воздержалось» – нет, протокол № 789 от 26 сентября 2022 г.

Председатель семинара отдела,  
Д.ф.-м.н., профессор

Окотруб А.В.

Секретарь семинара  
К.х.н.

Шляхова Е.В.