

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ  
ИНСТИТУТ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМ. А.В. НИКОЛАЕВА  
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК  
МИНОБРНАУКИ РОССИИ

На правах рукописи

**БАСКАКОВА Ксения Ивановна**

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

1.4.4. Физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель  
к.ф.-м.н. Седельникова Ольга Викторовна

Новосибирск – 2022

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Список сокращений и условных обозначений.....	5
Введение.....	7
Глава 1. Литературный обзор.....	16
1.1 Классификация углеродных наноструктур по размерности.....	16
1.1.1 Карбин и фуллерены.....	17
1.1.2 Углеродные нанотрубки.....	17
1.1.3 Углеродные нанохорны.....	20
1.1.4 Графен и терморасширенный графит.....	21
1.2 Полимерные композиционные материалы на основе углеродных наноструктур.....	22
1.2.1 Теория перколяции в композиционных материалах.....	22
1.2.2 Методы получения полимерных композиционных материалов.....	26
1.2.3 Методы 3D-печати.....	27
1.3 Пассивные оптические элементы.....	30
1.3.1 Поглощающие покрытия.....	31
1.3.2 Отражающие покрытия.....	31
1.3.3 Линзы.....	32
1.3.4 Использование методов 3D-печати для создания пассивных оптических элементов.....	32
Заключение к Главе 1.....	34
Глава 2. Экспериментальная часть.....	35
2.1 Исходные реагенты.....	35
2.2 Синтез материалов.....	35
2.3 Изготовление полимерных композиционных материалов с углеродными наноструктурами.....	40
2.3.1 Изготовление полимерных композиционных материалов на основе полистирола с углеродными нанохорнами и однослойными нанотрубками раствором методом.....	40
2.3.2 Изготовление филаментов из полистирола с однослойными углеродными нанотрубками.....	41
2.3.3 3D-печать полимерными композитами методом FDM.....	45
2.3.4 3D-печать полимерными композитами методом DLP.....	46
2.4 Инструментальные методы исследования углеродных наноструктур.....	48
2.5 Методы изучения электромагнитных свойств полимерных композиционных материалов.....	51
2.5.1 Измерение проводимости постоянного тока.....	51

2.5.2 Измерения диэлектрического отклика материала в низкочастотном диапазоне.....	52
2.5.3 Определение электропроводности порошков углеродных наноструктур.....	53
2.5.4 Исследование электромагнитного отклика материала в гигагерцовом диапазоне.....	53
2.5.5 Измерение электромагнитного отклика в терагерцовом диапазоне	54
2.6 Моделирование электромагнитных свойств полимерных композиционных материалов и композиционных периодических каркасов.....	55
2.6.1 Графическое представление импеданса основными элементами эквивалентных схем.....	55
2.6.2 Моделирование электромагнитного отклика полимерных композиционных материалов в терагерцовом диапазоне частот.....	56
Заключение к Главе 2.....	58
Глава 3. Результаты и их обсуждение.....	59
3.1 Характеризация углеродных нанохорнов.....	59
3.1.1 Характеризация нанохорнов, синтезированных электродуговым испарением графита.....	59
3.1.2 Характеризация нанохорнов, синтезированных с добавлением толуола.....	61
3.1.3 Характеризация термически обработанных нанохорнов, синтезированных с добавлением толуола.....	67
3.1.4 Характеризация нанохорнов, синтезированных с добавлением меламина.....	78
3.2 Электромагнитные свойства полимерных композиционных материалов на основе полистирола.....	82
3.2.1 Полимерные композиционные материалы с углеродными нанохорнами, синтезированными с добавлением толуола.....	82
3.2.2 Полимерные композиционные материалы с углеродными нанохорнами, синтезированными с добавлением меламина.....	89
3.3 Влияние экструзии и 3D печати на дисперсию ОУНТ и электромагнитные свойства ПКМ.....	94
3.4 Электромагнитные свойства полимерных композиционных материалов на основе акрилового фотополимера с однослойными углеродными нанотрубками и терморасширенным графитом.....	98

3.4.1 Полимерные композиционные материалы на основе акрилового фотополимера с однослойными углеродными нанотрубками и терморасширенным графитом .....	98
3.4.2 2D-композиционные периодические каркасы с ОУНТ .....	101
3.4.3 3D-композиционные периодические каркасы с однослойными нанотрубками и терморасширенным графитом .....	106
Заключение к Главе 3 .....	108
Выводы и результаты .....	110
Благодарности .....	112
Список литературы .....	113

## СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

CVD (Chemical Vapor Deposition) – метод химического осаждения из газовой фазы

DLP (Digital Light Processing) – метод цифровой светодиодной проекций

FDM (Fused Deposition Modeling) – метод послойного наплавления

АБС – акрилонитрил-бутадиен-стирол

АФП – акриловый фотополимер

БЭТ – метод Брунауэра-Эммета-Тейлора

ВЧ – высокочастотный

ГШ – графитовые шарики

ИК — инфракрасный

КПК – композиционный периодический каркас

КРС – комбинационное рассеяние света

МУНТ – многослойные углеродные нанотрубки

ОГ – оксид графита

ОУНТ – однослойные углеродные нанотрубки

ПА – полиамид

ПАВ – поверхностно-активное вещество

ПАНи – полианилин

ПВДФ – поливинилиденфторид

ПДМС – полидиметилоксан

ПК – поликарбонат

ПКМ – полимерный композиционный материал

ПММА – полиметилметакрилат

ПС – полистирол

ПУ – полиуретан

ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия

ПЭТ-Г – полиэтилентерефталат, модифицированный гликолем

РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

СВЧ – сверхвысокочастотный

СЭМ – сканирующая (растровая) электронная микроскопия

ТГА – термогравиметрический анализ

ТГц - терагерцовый

ТРГ – терморасширенный графит

УЗО – ультразвуковая обработка

УНС – углеродные наноструктуры

УНТ – углеродные нанотрубки

УНХ – углеродные нанохорны

УПП – удельная площадь поверхности

УППС – ударопрочный полистирол

ЭДС – энергодисперсионная спектроскопия

ЭМИ – электромагнитное излучение

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность темы исследования.** 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.

**Степень разработанности темы исследования.** Разработка материалов нового поколения, эффективно поглощающих ЭМИ в широком диапазоне частот, является одним из приоритетных направлений современной физики и химии наноматериалов. Такие материалы можно использовать для уменьшения рассеяния электромагнитного сигнала, чтобы затруднить его регистрацию радарными, для защиты здоровья человека и оптических датчиков от интенсивного лазерного

излучения, для электромагнитного экранирования электронных устройств и их пользователей от вредных излучений и т. д. [1–6]

Одним из видов защитных покрытий являются ПКМ на основе УНС. Эти материалы легкие и гибкие; могут быть изолирующим или токопроводящим в зависимости от концентрации наполнителя; УНС позволяют улучшить механические свойства материала [7–11].

ПКМ с углеродными наночастицами показали свою эффективность для ослабления ЭМИ в микроволновом диапазоне частот [1,5,12]. Добавление даже небольшого количества углеродной фазы способно значительно улучшить проводящие и электромагнитные свойства материалов [13–15]. Использование углеродных нанотрубок (УНТ) и графена позволяет получать покрытия с анизотропными характеристиками, что может быть использовано для создания поляризационных фильтров [16,17]. Однако, особенности частотной дисперсии диэлектрической проницаемости перколяционных композитов [1] препятствуют созданию поглощающего покрытия, эффективного не только в ГГц, но и в ТГц диапазонах частот. При этом электромагнитные свойства схожих структур – углеродных нанохорнов (УНХ), изучены слабо, но их использование значительно повышает экранирующую способность ПКМ [18,19].

Второй тип материалов для поглощения волн – трехмерные периодические архитектуры и пористые материалы [5,20]. Взаимодействие ВЧ электромагнитного излучения с такой системой будет определяться локальными электрическими полями, зависящими от геометрии элементов, их диэлектрических свойств и взаимного расположения [21]. В случае, если длина волны намного превышает размер неоднородности, каркасы будут восприниматься волной как однородная среда. Однако, если длина волны близка к параметру решетки, возможно проявление резонансных эффектов. В этой связи технология 3D-печати является очень перспективной для создания пассивных элементов ВЧ оптики, т.к. она позволяет прототипировать изделия сложной геометрии с характерными размерами, соответствующими ГГц и ТГц диапазонам частот [22]. Анализ статей,

посвященных исследованию проводимости и электромагнитного экранирования напечатанных полимерных каркасов, показал перспективность структур с кубическими, пирамидальными [23] и гексагональными [24] ячейками. Объединение особенностей ВЧ электромагнитных свойств ПКМ с УНС и резонансных эффектов взаимодействия трехмерных каркасов с внешними полями позволит получить новый материал с многофункциональными свойствами. Немногочисленные статьи, посвященные исследованию электромагнитных свойств трехмерных структур на основе полимера с добавлением металлических или углеродных наночастиц, подтверждают эту идею [23,25–27]. При этом, свойства таких материалов, равно как и преимущества и ограничения метода 3D-печати для создания пассивных элементов для управления амплитудой, поляризацией, направлением и фазой ВЧ электромагнитного излучения изучены частично. В литературе также отсутствует систематическое исследование влияния структуры углеродного наполнителя и его содержания на свойства трехмерных композиционных периодических каркасов (КПК) в диапазонах высоких частот.

**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 электромагнитных свойств с последующим применением полученных закономерностей 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 меламина 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 электромагнитных откликов пассивных оптических элементов в диапазоне частот 1 кГц – 520 ГГц.

**Научная новизна работы.** 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 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 агломератах.

**Теоретическая и практическая значимость работы.** Предложены методики электродугового синтеза, позволяющие понизить плотность, повысить проводимость углеродных нанохорнов и понизить порог перколяции углеродных нанохорнов в полистироле с 28 до 17 масс.%. Усовершенствована растворная методика создания полимерных композиционных материалов, позволяющие получать диэлектрически 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.)

**Методология и методы исследования** включают в себя получение и модификацию УНХ; изготовление ПКМ с УНХ, УНТ и ТРГ; исследование электрических и диэлектрических свойств и соотнесение их с морфологией и концентрацией УНС, геометрией ПКМ. Для диагностики УНС использовали набор физико-химических методов, включающих в себя инфракрасную (ИК) спектроскопию, спектроскопию комбинационного рассеяния света (КРС), термогравиметрический анализ (ТГА), микроскопические методы (сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) и просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ)), метод Брунауэра-Эмметта-Теллера (БЭТ) для измерения удельной площади поверхности (УПП), рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию (РФЭС), спектроскопию оптического поглощения (UV-vis-спектроскопия). 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.

**Основные научные результаты, полученные в ходе исследования и выносимые на защиту,** заключаются в следующем:

1. Разработана методика создания экранирующих покрытий из композиционного материала на основе полистирола и углеродных нанохорнов для диапазона частот 1 ГГц-4 ГГц, методика 3D-печати частотных фильтров в виде композиционных периодических каркасов на основе акрилового фотополимера с однослойными углеродными нанотрубками и терморасширенным графитом для диапазона частот 110 ГГц-520 ГГц.

2. Разработаны методики получения материалов на основе полистирола с добавлением углеродных нанохорнов, однослойных углеродных нанотрубок и материалов на основе акрилового фотополимера с добавлением однослойных углеродных нанотрубок, терморасширенного графита.

3. Предложены способы модификации морфологии углеродных нанохорнов путем введения толуола в реактор и меламина в испаряемый графитовый электрод в процессе электродугового испарения графита, направленные на увеличение их электропроводности и повышения стабильности суспензий.

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

5. Обнаружено уменьшение пропускания композиционных периодических каркасов на основе акрилового фотополимера с однослойными углеродными нанотрубками и терморасширенным графитом 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 данных СЭМ, ПЭМ, ИК- и КРС-спектроскопии, РФЭС, 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 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.

**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 и 8 тезисов всероссийских и международных конференций. Все статьи входят в списки, индексируемые базами данных Web of Science, Scopus и рекомендованные ВАК.

**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.

**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), результатов и их обсуждений (гл. 3), заключения, результатов и выводов, и списка цитируемой литературы (228 наименований).

Диссертационная 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».

## ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

В литературный обзор включено описание используемых в работе УНС и методов их получения, способов приготовления ПКМ и их электромагнитных свойств, приведен список основных оптических элементов, описаны методы 3D-печати и полученные ранее различные оптические элементы на основе ПКМ.

### 1.1 Классификация углеродных наноструктур по размерности

Углерод способен образовывать большое количество аллотропных соединений. Очень давно человечеству были известны аморфный углерод, уголь, алмазы и графит, которые и по сей день широко используются в промышленности [28]. С развитием химических технологий в XX-ом веке было получено и исследовано большое количество других веществ. Аллотропные модификации углерода (Рисунок 1), состоящие из гексагональных решеток  $sp^2$ -гибридизованных атомов, могут иметь различную пространственную структуру: фуллерены – нульмерную; нанотрубки и нановолокна – одномерную; графен – двумерную; графит, нанохорны – трехмерную [29].

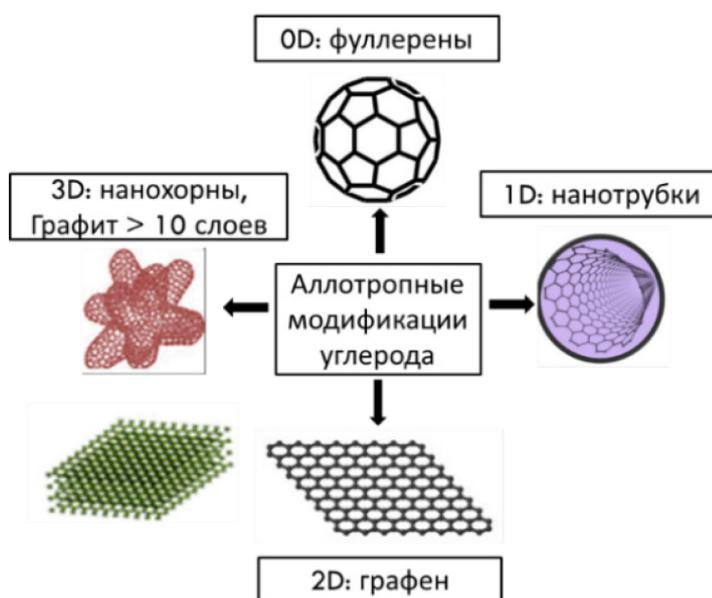


Рисунок 1 – Размерность некоторых аллотропных модификаций углерода

### ***1.1.1 Карбин и фуллерены***

Карбин (линейный полимер углерода) впервые получен советскими химиками в начале 60-х гг. Это аллотропная форма на основе sp-гибридизации углеродных атомов. Состоит из углеродных фрагментов с тройной  $-C\equiv C-C\equiv C-$  ( $\alpha$ -карбин), или двойной кумулированной  $=C=C=C=C=$  ( $\beta$ -карбин) связью. Такие цепочки имеют химически активные концы (т. е. несут локализованный отрицательный заряд) и изгибы с цепочечными вакансиями, в местах которых цепочки соединяются между собой за счет перекрывания  $\pi$ -орбиталей атомов углерода. Может иметь линейную или циклическую структуру. Карбин представляет собой поликристаллический порошок чёрного цвета с плотностью  $1,9\div 2$  г/см<sup>3</sup>. Это вещество обладает полупроводниковыми свойствами, причём под воздействием света его проводимость сильно увеличивается. На этом свойстве основано практическое применение в фотоэлементах [30].

В 1985 году были впервые обнаружены кластеры углерода из 60 и 70 атомов, позже названные фуллереном [31]. Молекулы фуллеренов имеют форму выпуклых многогранников, составленных из чётного числа трёхкоординированных атомов углерода. Структура одного из первых обнаруженных молекул фуллерена  $C_{60}$  была предсказана теоретически еще в 1970-е годы [32]. Экспериментально новая аллотропная форма углерода была открыта при исследовании процессов кластеризации углеродной плазмы в потоке гелия. Разработка эффективной методики получения фуллеренов при электродуговом испарении графита положила начало интенсивным исследованиям в области углеродных структур.

### ***1.1.2 Углеродные нанотрубки***

Следующее открытие в мире углеродных материалов произошло в 1991 г. после публикации статьи проф. Иджимы [33], получившим углеродные нанотрубки как побочный продукт синтеза фуллеренов. Однако, существуют и более ранние свидетельства получения УНТ. Так, в 1952 г. была опубликована работа советских учёных, наблюдавших частицы нитевидной формы, формирующиеся на частицах железа. Полые углеродные волокна были также получены методом конденсации из

газовой фазы (chemical vapor deposition – CVD). В обзорах [34,35] приведено полное описание методов синтеза и свойств УНТ, известных в настоящее время.

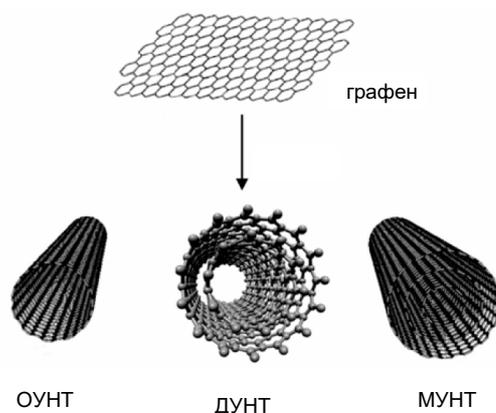


Рисунок 2 – Структура однослойных, двухслойных и многослойных УНТ

УНТ можно представить, как свёрнутую в цилиндр гексагональную графитовую плоскость (Рисунок 2). Диаметр УНТ может изменяться от одного до нескольких десятков нанометров, а длина составляет порядка нескольких сотен микрон. В настоящее время разработаны методики синтеза, позволяющие получать однослойные, двухслойные и многослойные УНТ (ОУНТ, ДУНТ и МУНТ), которые состоят из одного, двух и более цилиндрических графитовых слоёв, вложенных друг в друга (Рисунок 2). В зависимости от угла сворачивания графитового листа получаются ОУНТ с различным значением вектора хиральности  $(n,m)$ , который определяет химические и физические свойства ОУНТ [36–38]. ДУНТ являются единственными из многослойных УНТ, которые научились получать селективно с небольшой примесью ОУНТ. ДУНТ являются уникальными системами: внешняя и внутренняя трубы проявляют свойства, характерные для ОУНТ, и, благодаря защищённости внутренней трубы, ДУНТ являются более устойчивыми к воздействию по сравнению с ОУНТ. МУНТ, как правило, имеют большой внешний диаметр (количество слоёв может меняться от 3 до ~100) и отличаются от ОУНТ и ДУНТ значительно более широким разнообразием форм и конфигураций. Структура МУНТ может быть представлена как коаксиально вложенные друг в друга однослойные цилиндры или конусы, могут присутствовать

поперечные перегородки во внутренней полости, а также МУНТ может иметь морфологию графитового слоя, свёрнутого в свиток. Из-за большого количества слоёв МУНТ являются более стабильными структурами по сравнению с ОУНТ и ДУНТ, их свойства в основном определяются количеством, степенью упорядоченности и графитизации слоёв.

В результате синтеза УНТ получается материал, который содержит набор трубок с разными структурными характеристиками. Разделение такой смеси УНТ или синтез материала, содержащего одинаковые нанотрубки, является чрезвычайно трудной задачей. Кроме того, УНТ имеют структуру, отличную от идеальной. ОУНТ практически всегда объединены в связки (жгуты, пучки, тяжи), в которых десятки нанотрубок связаны между собой Ван-дер-Ваальсовыми, а иногда ковалентными связями, образовавшимися в процессе синтеза. В процессе синтеза и очистки образцов в графитовых стенках УНТ могут образовываться вакансионные (отсутствие одного или нескольких атомов в решётке) или топологические (пяти- или семичленные углеродные кольца) дефекты. Атомы углерода, окружающие вакансию, могут быть связаны с кислородсодержащими группами.

Благодаря структурным особенностям и уникальным свойствам, такие протяженные цилиндрические объекты привлекают большое внимание, как с фундаментальной, так и с практической точки зрения. Высокое аспектное соотношение УНТ определяет их хорошие эмиссионные характеристики [39]. Наличие внутренней полости и химическая стабильность стенок позволяют использовать УНТ в качестве контейнеров для хранения газообразного топлива или катализаторов. УНТ могут обладать металлическим характером электропроводности с высокой подвижностью носителей тока. УНТ характеризуются высокой механической прочностью, высокой тепло- и электропроводностью, также в них наблюдается явление сверхпроводимости [14,40]. УНТ широко используются, например, при создании новых приборов электроники, прочных и легких материалов, новых источников энергии

(аккумуляторов водорода, суперконденсаторов, топливных элементов и фотоэлектрических преобразователей), фильтров для экологически вредных веществ и биосовместимых материалов.

### *1.1.3 Углеродные нанохорны*

Следующей уникальной структурой в ряду углеродных модификаций стали углеродные нанохорны, подробно описанные в 1999 году [41]. Одностенные углеродные нанохорны (ОСУНХ или просто УНХ, потому что практически всегда полученные структуры одностенные) представляют собой агрегаты коротких одностенных трубочек с коническими кончиками. В зависимости от размера одиночных нанохорнов и строения агрегата нанохорны принято разделять на три типа: «георгинопобные» (dahlia-like), «бутоноподобные» (bud-like) и «семяподобные» (seed-like) [41]. Основные методы синтеза УНХ – это синтезы методами лазерной абляции [42–44], дугового разряда [45–47] и испарения графита [43,48].

Модификация поверхности нанохорнов возможна за счет внедрения других атомов в процессе синтеза [49,50] либо за счет последующей химической модификации поверхности [51]. Показано увеличение проводимости УНХ при добавлении меламина в электродуговой синтез [49,52] и снижение проводимости при добавлении бора [49]. Модификация синтеза путем внедрения допирующего вещества в графитовый катод приводит к изменению морфологии получаемых УНХ [53]. Введение дополнительных углеводородов в камеру во время синтеза позволяет влиять на морфологию и диэлектрические свойства УНХ [54]. Аналогично влияет и допирование [55–57].

Синтезированные нанохорны являются химически инертными структурами, поэтому основные способы их модификации заключаются в окислении кончиков нанохорнов и последующем замещении кислородсодержащих групп на необходимые [48]. УНХ в основном не содержат металлов и очень чисты, что позволяет избежать трудоемкой очистки и делает их относительно удобными для использования и безвредными для окружающей среды. В настоящее время

нанохорны широко используются для различных приложений, таких как хранение газа [58–60], биологических [61,62] и электрохимических применений [63,64], изготовления топливных элементов [65,66] и т. д. [67].

#### ***1.1.4 Графен и терморасширенный графит***

Описанные выше УНТ и УНХ базируются на  $sp^2$ -структуре графена. Она была давно предсказана и обнаружена. Однако впервые получить и исследовать графен удалось только в 2004 году в Манчестере физикам российского происхождения Андрею Гейму и Константину Новоселову [68], за что в 2010 году они получили Нобелевскую премию. Графен и его производные вызывают большой интерес благодаря своим превосходным электрическим, термическим, оптическим и механическим свойствам [69]. По сравнению с нуль- или одномерными материалами, графен имеет двухмерную слоистую структуру и сверхвысокую УПП, что позволяет широко использовать его в микроэлектронике для создания конденсаторов, батареек и экранирующих покрытий [70]. Однако получать графен по методу Новоселова-Гейма (перенос слоев с помощью липкой ленты с графита) в большом количестве для приложений проблематично, а до определенного момента считалось и невозможным. Но привлекательность физических свойств привела к синтезу различных структур из более устойчивых малослойных графеновых структур.

Терморасширенный графит (ТРГ) – это стопки из двумерных графеновых малослойных (менее 10 атомных слоев) нанопластинок, полученные в результате расширения и отслаивания графитовых интеркалирующих соединений. Расширение приводит к более низкой массовой плотности и пористой структуре. Кроме того, относительно низкая стоимость и простота производства ТРГ делают его композиты экономически выгодными по сравнению с другими композитами с углеродным нанопополнителем [70].

Все из рассмотренных УНС имеют разную морфологию, а значит и разные транспортные и диэлектрические свойства. В зависимости от того, какие

наночастицы будут использованы в качестве основы, можно получить разные функциональные материалы.

## 1.2 Полимерные композиционные материалы на основе углеродных наноструктур

### 1.2.1 Теория перколяции в композиционных материалах

При изменении концентрации наполнителя электромагнитные свойства композитов изменяются. Наиболее популярные модели описания свойств ПКМ: линейная и логарифмическая модели, модели Максвелла-Гарнета, Бругемана и др., теория эффективной среды, теория перколяции [71,72]. Для композиционных материалов на основе диэлектрического полимера и проводящего наполнителя хорошо подходит модель перколяции [73].

Перколяция – это геометрический переход, также называемый геометрическим фазовым переходом или перколяцией среды (в отличие от классической перколяции решетки [74,75]), присутствует во всех гетерогенных многокомпонентных материалах [75]. Суть перколяционного перехода заключается в том, что частицы наполнителя контактируют друг с другом, и образуя сплошной проводящий кластер по всей системе. По мере того, как объемная доля  $f$  этой проводящей фазы, которая может быть выражена через объемную или массовую концентрацию, приближается к критическому значению  $f_c$ , порогу перколяции, физические свойства материала быстро и резко изменяются. Вблизи  $f_c$  физические свойства пропорциональны  $|f - f_c|^{\pm e}$  (Рисунок 3). Параметры  $f_c$  и  $e$  зависят от геометрии наполнителя, и могут хорошо описываться значениями аналогичных параметров для перколяции решетки [74,76].

Негомогенное распределение наполнителя, образование кластеров, образование межфазного пространства между полимером и УНС приводят к отклонению реальных параметров перколяции от параметров классической перколяции решетки. Положение перколяционного перехода зависит от многих

факторов: материала матрицы [77,78], морфологии наполнителя [79,80], гомогенность распределения [11,79,81,82] и пр.

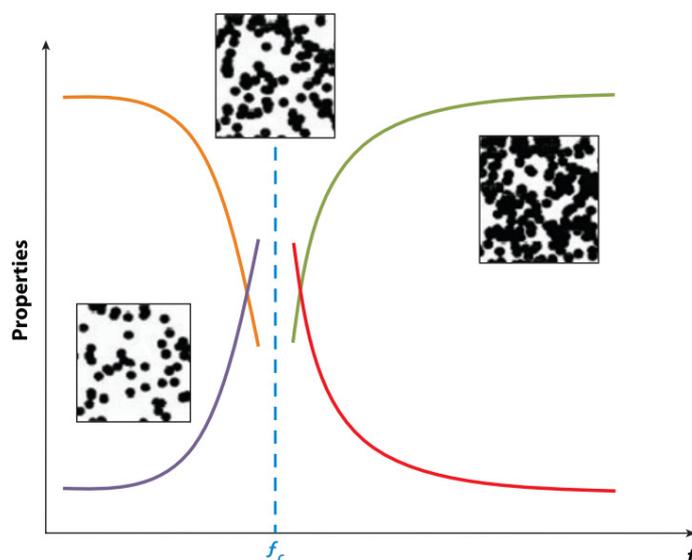


Рисунок 3 – Схема нелинейного изменения свойств (четыре кривые обозначают разные параметры свойств) композитов вблизи порога перколяции  $f_c$  (штриховая синяя линия). На вставках показан геометрический фазовый переход наполнителя (обозначен темными пятнами) в микроструктуре композитов вблизи перколяции [73].

Порог перколяции может смещаться в зависимости от материала матрицы. На Рисунке 4 представлены значения порогов перколяции для различных полимерных композиционных материалов с УНТ, представленные в обзоре [77]. Значения порога перколяции лежат в широком диапазоне концентраций от тысячных долей процента до 10 масс.%. В целом, значение  $f_c$  для ОУНТ ниже, чем для МУНТ. Большое влияние на критическую концентрацию имеют слойность, соотношение длины к диаметру, размер наполнителя, их распределение и агломерация. Видно, что наименьший порог перколяции наблюдается в таких полимерных матрицах, как полистирол и эпоксидная смола.

На значение порога перколяции также влияет морфология наполнителя. Для сферических структур теоретический порог перколяции равен 33 об.%. ПКМ на основе луковичного углерода получен порог перколяции 20-25 масс.% [83,84] Для

палочек – может быть меньше 0,1 об.% в зависимости от аспектного соотношения [73,74]. В статье Kausar и соавт.[85] приводится значение порога перколяции 0,5% МУНТ для ПКМ. Одно из главных преимуществ ОУНТ – низкий порог перколяции (0,2% ОУНТ), как показано в статье Daniel O.O. и соавт. [86]. Моделирование порога перколяции моделями тонких прямоугольников или эллиптических дисков для ПКМ с графеновыми частицами дает значения порядка 1-4 об.% [87]. Экспериментально получены значения порога перколяции для графеновых наноструктур в ПС равное 9,4 масс.% [88], в акрилонитрил-бутадиен-стироле (АБС) – 7,3 масс.% [89], в поливинилиденфториде (ПВДФ) – 1 масс.% [90].

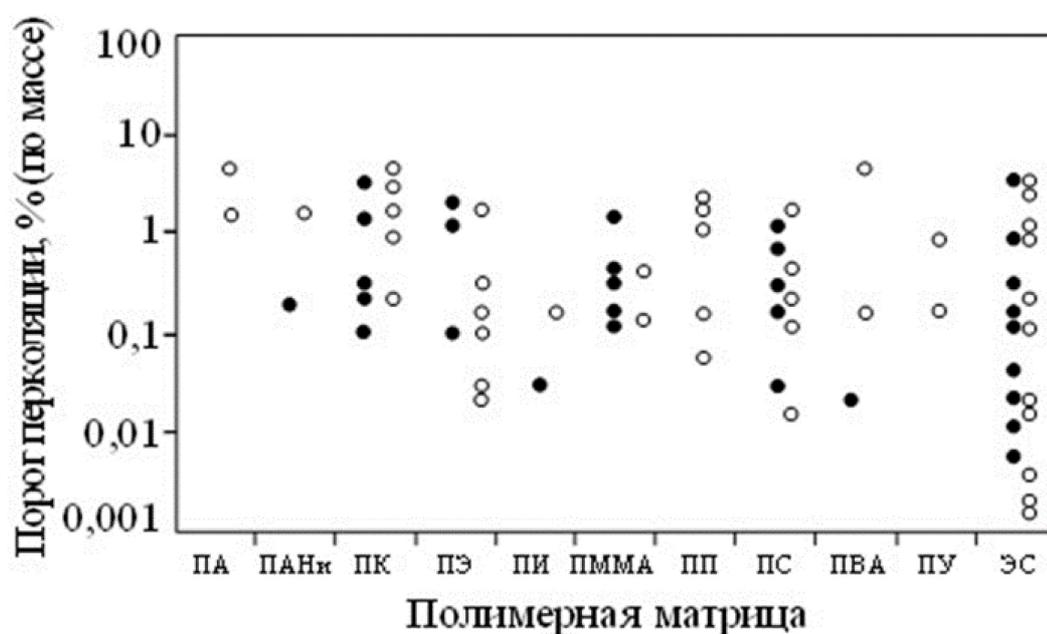


Рисунок 4 – Пороги перколяции для полимерных композиционных материалов с наполнителем (● – ОУНТ; ○ – МУНТ): ПА – полиамид, ПАНи – полианилин, ПК – поликарбонат, ПЭ – полиэтилен, ПИ – полиимид, ПММА – полиметилметакрилат, ПП – полипропилен, ПС – полистирол, ПУ – полиуретан, ПВА – поливинилацетат, ЭС – эпоксидная смола [77]

При достижении критической концентрации наполнителя, так называемого порога перколяции, проводимость остается практически постоянной [83,84,91–94]. Такое поведение наблюдалось для композитов с низким содержанием

анизотропных наполнителей (графен [91], углеродные нанотрубки [92,93] и углеродные нановолокна [94], луковичного углерода [95]) и достаточно высокой концентрацией луковичного углерода (около 20–25 масс. %) [83,84]. Основной вклад в проводимость ПКМ вносит туннельный механизм [92,96,97].

В работе Hoseini A. et al. [98] исследуется влияние взаимодействия полимер-УНТ на молекулярном уровне на степень дисперсии УНТ и соответствующие электрические свойства нанокомпозитов. Исследованы две модели полимеров с разным сродством к УНТ: полиамид-6 (РА6), полиамид-6 (РА6) и ПС, имеющие высокое и низкое сродство к УНТ, соответственно. Эксперименты показывают, что усиленные взаимодействия полимер-наполнитель в системе РА6-УНТ приводят к улучшению дисперсии УНТ на наноскопическом уровне. С другой стороны, высокое сродство РА6 к УНТ оказывает неблагоприятное влияние на электрические свойства из-за обертывания индивидуальных нанотрубок слоем РА6 и межфазной кристаллизации полимерных цепей. В результате система с ПС, склонная к образованию микроагломератов УНТ, имеет значительно более низкий порог перколяции (0,3 масс.% против 2,9 масс.%) и более высокую проводимость (1 См/см против  $10^{-6}$  См/см при загрузке 5 масс.%).

В статьях [81,99,100] рассмотрено влияние методов изготовления ПКМ на электромагнитный отклик и порог перколяции. Довольно перспективным методом для улучшения дисперсии УНТ в ПС является механическое вальцевание [76]. Данная обработка эффективно разбивает агломераты МУНТ и равномерно распределяет их по матрице. Однако, столь интенсивное воздействие приводит к измельчению нанотрубок, что не позволяет добиться электрической перколяции. При том же содержании МУНТ (0,25 масс%) ПКМ, полученные с помощью растворного метода, демонстрируют понижение сопротивления на три порядка. Стоит отметить, что метод вальцевания позволяет разрушать даже ковалентно связанные агломераты наночастиц [101]. Максимальные значения проводимости композитов с УНТ составляет от 0,8 См/м до  $10^2$  См/м и зависит от характеристик трубок, матрицы и метода изготовления ПКМ [13,81,85,86].

### *1.2.2 Методы получения полимерных композиционных материалов*

ПКМ получают различными технологическими способами путем совмещения дисперсных наполнителей с термопластичными или терморезактивными полимерами, выполняющими роль матриц. Технология получения ПКМ зависит от типа наночастиц, которые вводят в полимер [102]. При этом специфические свойства наночастиц создают определенные сложности для совмещения их с полимерами. Высокая поверхностная энергия наночастиц приводит к их агрегированию, слипанию, и они могут утрачивать свои уникальные свойства. В ряде случаев модификация и интенсификация традиционных способов смешения в растворе или расплаве позволяет достичь желаемого результата.

Также для уменьшения агрегированию частиц наполнителя и улучшения его распределения проводят модификацию поверхности наполнителя [79,82] или вводят поверхностно-активные вещества (ПАВ) [86,103].

Наиболее распространенным методом получения ПКМ является растворный метод [102]. Он основывается на растворении полимера в растворителе, гомогенизации, и контролируемом испарении растворителя в условиях вакуума или без него. Смешение в растворе позволяет добиться эффективного диспергирования наполнителей. Однако этот метод неприменим для нерастворимых полимеров.

Для полимеров, которые нерастворимы в обычных растворителях, и полимеров, которые становятся жидкими при нагревании выше температуры плавления, широко применяется обработка в расплаве для получения ПКМ с УНС [78]. Наполнение ПКМ на основе термопластичных полимеров получают смешением порошков полимеров или гранулята, с наполнителем с использованием обычных методов переработки пластмасс (прессование, литье под давлением, экструзия, вальцевание и др.) [104,105]. Смешение порошков или гранулированных полимеров и наполнителей проводят в смесителях с вращающимся корпусом (барабанные), в червячно-лопастных и планетарного и ленточного типов [106]. Часто для улучшения дисперсии наполнителя сначала делают полимерную

заготовку с большим количеством наполнителя (masterbatch), которую затем смешивают с чистым полимером в необходимой пропорции [107–111]. Смешение в расплаве неэффективно в плане разрушения агрегатов наночастиц, но наиболее применимо для крупномасштабного производства.

Метод *in situ*, или полимеризационное наполнение, позволяет получить наиболее гомогенизированные полимерные композиционные материалы, чем растворный метод. Например, углеродные нанотрубки добавляются после смешения инициатора и мономера. В полученном композиционном материале полимерные цепи более длинные, что приводит к повышению механических свойств материала [11].

### ***1.2.3 Методы 3D-печати***

С развитием электроники [9,22,112], оптики [113–115], аэрокосмической отрасли [116,117] и медицины [118,119] появилась потребность в создании компонентов сложной геометрии с заданными функциональными свойствами. Для этой цели очень перспективным показал себя метод 3D-печати, позволяющий быстро прототипировать полимерные детали и изделия. Наиболее распространенными методами печати полимерными материалами являются технологии: лазерной стереолитографии (SLA – Stereo Lithography Apparatus), цифровой светодиодной проекций (DLP – Digital Light Processing) и послойного наплавления (FDM – Fused Deposition Modeling) [114,120,121]. Независимо от методики печати, получения полимерного изделия начинается с построения 3D-модели объекта, которая затем оцифровывается и нарезается на слои модели с помощью специального программного обеспечения [22,121–124]. Затем выполняется послойная печать объекта в соответствии с программным кодом в 3D-модель [22,121–124]

Суть технологии SLA состоит в том, что объект образуется слой за слоем из жидких полимерных смол, которые отверждаются за счет воздействия на них света высокой интенсивности (УФ-излучение, лазер). Существует обратная и прямая технология лазерной стереолитографии, т.е. напечатанные слои будут подниматься

из емкости со смолой или погружаться в нее. На Рисунке 5а приведена схема прямой SLA-печати. Основным преимуществом SLA-технологии является точность получаемых изделий [22,121].

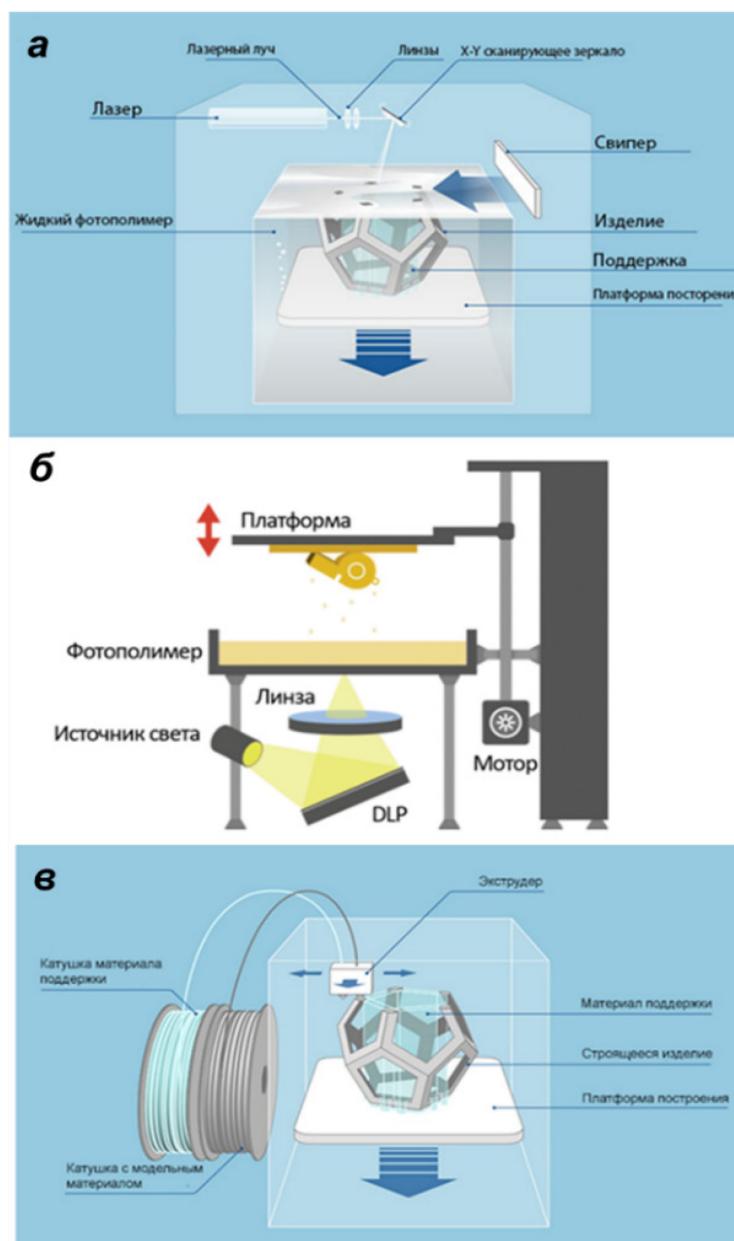


Рисунок 5 – Схемы работы 3D-принтеров, использующих SLA (а), DLP (б) и FDM (в) технологии печати

Технология DLP сходная по своей сути с технологией SLA. Главным отличием технологии DLP от SLA является использование в качестве источника излучения для отверждения фотополимерной смолы цифровых светодиодных

проекторов. Благодаря этому снижается стоимость производства 3D-принтеров, способных работать с фотополимерами. На Рисунке 5б представлена схема обратной DLP-печати.

При использовании метода FDM печать выполняется за счет послойного нанесения расплавленных нитей материала по заданной программе (Рисунок 5в). Для печати могут быть использованы различные термопласты с низкой усадкой, а также смеси на их основе. Технология FDM является самой популярной и дешевой методикой на данный момент [125], демонстрируя большой потенциал для применения, в том числе для создания конденсаторов [71,126], компонентов экранирования электромагнитных помех [127–129], сенсоров [130–132], антистатических покрытий [9,133] и пр. Основная проблема метода – плохая адгезия к печатному столу или между слоями. Расплавленный пластик выдавливаясь через сопло, прижимается к предыдущему слою. Высокая температура и давление расплавляют застывшую поверхность предыдущего слоя и позволяют связать новый слой со старым. Новый слой при спекании остывает быстрее предыдущего, что приводит к деформации объекта.

В качестве филаментов используют термоэластопласты с низкой усадкой, такие как ПМК (полимолочная кислота), АБС (акрилонитрил-бутадиен-стирол), ПЭТ-Г (полиэтилентерефталат, модифицированный гликолем), ПК (поликарбонат), ПА (полиамид, нейлон), УППС (ударопрочный полистирол) [22,110,132,134–136] и др., реже – пластики с наполнителем [22,110,132,134,135]. Например, на основе ПМК и 10 масс % микрочастиц графена методом FDM были напечатаны экранирующие пластины с эффективностью экранирования 16 дБ в диапазоне частот 8-12 ГГц [128]. В работе [131] технология FDM использовалась для изготовления дрейфовых трубок из полиэтилентерефталат-гликоля для спектроскопии ионной подвижности. На основе термопластичного ПУ с МУНТ были разработаны датчики растяжения [132]. На основе полиэтилена и базальтовой пудры были напечатаны панели, защищающие от космической радиации [117]. Использование нано-наполнителя сопряжено с рядом проблем. Во-первых, это

отсутствие коммерчески доступной широкой концентрационной линейки филаментов с ними. Во-вторых, необходимость предварительных исследований изменения в структуре материала в процессе экструзии филамента и последующей 3D-печати [137]. Так же агломерация наночастиц ухудшает функциональные свойства готового узла [24,25] и может повредить FDM-печати, вызывая закупорку сопла и нестабильный поток материала во время печати [138].

Метод DLP кажется более простым для введения различных УНС в АФП, однако нужно добиться устойчивой суспензии на время печати. Так же наблюдаются проблемы увеличения вязкости суспензий и недостаточной полимеризации в присутствии наночастиц [139,140].

### **1.3 Пассивные оптические элементы**

Разработка эффективного метода управляемой передачи излучения является необходимым условием работы электроники в любой части электромагнитного спектра. Для передачи и управления излучением используют активные и пассивные оптические элементы [141]. Активными обычно считают устройства, имеющую среду накачки. Для их работы необходимо подведение энергии. К активным оптическим элементам относят лазеры, детекторы, оптические усилители, оптические модуляторы и переключатели. Пассивные элементы - устройства, которые преобразуют излучение без подвода энергии к ним. В таких элементах наблюдаются потери энергии прошедшего излучения [141,142]. К пассивным оптическим элементам относят различные поляризаторы, линзы, делители пучка, дифракционные решетки, поглотители, экранирующие покрытия [142,143]. Наиболее исследованной является область экранирующих покрытий. Основными механизмами, ответственными за ослабление прошедшей через покрытие волны, являются поглощение и отражение ЭМИ. Частотная зависимость интенсивности поглощения ЭМИ будет меняться в зависимости от концентрации наполнителя и ориентации наночастиц, и это можно оценить.

### ***1.3.1 Поглощающие покрытия***

ПКМ на основе ПММА с луковичным углеродом поглощают до 80% излучения на частотах 26-37 ГГц [84]. Высокая экранирующая способность ПКМ с УНХ в ГГц диапазоне продемонстрирована в работах Вера с соавторами. Так, ПС композиты с 1 масс.% УНХ и графитовыми микропластинами (0,15 масс.%) имеют коэффициент экранирования более 20 дБ при толщине 3 мм в области 8-13 ГГц. [144]. Аналогичные результаты получаются, если в качестве матрицы использовать ПММА, при этом УНХ потребуется всего лишь 1 масс.% [18]. В диапазоне 14-20 ГГц ПКМ толщиной 3 мм на основе полианилина (ПАНи) с 1 масс.% УНХ, декорированными частицами оксида железа  $Fe_3O_4$ , показывают эффективность экранирования более 20 дБ, которая может быть увеличена до 30 дБ в результате обработки материала раствором NaCl [145]. Экранирование в материалах с УНХ вызвано многократным отражением от развитой поверхности наночастиц и поглощением непосредственно наполнителем [144]. В статье [4] изучены свойства композиционного материала на основе ПМК и графитовых микропластинок в диапазонах 26-37 ГГц и 0,2–1 ТГц. Полученные материалы при 3 масс.% имеют мнимую часть диэлектрической проницаемости около 2 при 500 ГГц, что говорит о высоком поглощении в близи этой частоты.

### ***1.3.2 Отражающие покрытия***

Авторы [1] предлагают использовать ПКМ на основе эпоксидной смолы и МУНТ в качестве экранирующего покрытия для диапазона 26-40 ГГц. При толщине пластины 1,2 мм коэффициент экранирования ЭМИ на частоте 30 ГГц превышает 25 дБ. Упорядочение МУНТ в ПММА влияет на пропускание ЭМИ в диапазоне 0,5 до 3,5 ТГц [99]. В данном случае отражение ЭМИ является основным механизмом экранирования излучения, что связано с высокой проводимостью трубок. Одноосная ориентация МУНТ в полимере приводит к увеличению проводимости ПКМ. Кроме того, высокая экранирующая способность ПКМ с нанотрубками связана с ослаблением падающего ТГц излучения внутренними

слоями [146,147] и частицами катализатора, инкапсулированными в полостях МУНТ [146].

### ***1.3.3 Линзы***

При нормальном падении излучения неструктурированный массив МУНТ ведет себя как абсолютно черное тело. Этот эффект связан с многократным отражением фотонов при прохождении вглубь массива. Данная особенность нанотрубок была использована для создания линзы Френеля для излучения видимого диапазона частот [148,149]. Синтез структурированного массива МУНТ был выполнен на кремниевой подложке с предварительно нанесенными областями катализатора. Ширина областей с нанотрубками и участков, свободных от нанотрубок, соответствовали ширинам зон Френеля. В результате была показана фокусировка излучения на расстоянии 100 и 80 мкм для излучения с длиной волны 850 и 1550 нм.

В работах [150–153] описан материал, состоящий из индивидуальных МУНТ, выращенных перпендикулярно подложке на регулярно расположенных каталитических частицах. Расстояние между нанотрубками составляло 200-800 нм, что делает такой материал перспективным для взаимодействия со световыми лучами видимого диапазона за счет эффектов брэгговского рассеяния. Расположение МУНТ регулярным образом в сочетании с низким собственным поглощением массива при падении волны на массив сбоку, позволило проявиться эффектам изгибания пути луча в массиве, фокусировки и дефокусировки излучения, разделения излучения разных частот и фильтрации частот ниже значения плазмонной частоты массива.

### ***1.3.4 Использование методов 3D-печати для создания пассивных оптических элементов***

Методом FDM на основе АБС с наночастицами ВаТiО<sub>3</sub> получены спиральные фазовые пластины [113]. Диэлектрическая проницаемость полученного материала составила около 11 в диапазоне 12-18 ГГц. В статье [25] опубликованы свойства

ПКМ на основе стирольных блок-сополимеров и наночастиц  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . На основе таких материалов были получены частотные фильтры, работающие в области 26-40 ГГц. Методом 3D-печати были получены экранирующие сэндвич-структуры, поглощающие до 80% излучения в диапазоне 0,2–1,2 ТГц [129].

Методом 3D-печати на основе двухфотонной полимеризационной литографии был получен делитель пучка 633 нм лазера, дающий на выходе периодическую дифракционную картину [115]. На основе термопластичного ПУ, МУНТ и графитовых микропластинок методом селективного лазерного спекания были получены эластичные трехмерные пористые периодические каркасы. Такие структуры практически полностью поглощают излучение в ГГц и ТГц диапазоне, если их использовать как задний рефлектор волновода [154]. Возможность печати методом лазерной стереографии фотонных кристаллов в виде трехмерных пористых периодических каркасов рассмотрена в статье [155]. Такие кристаллы позволяют создать определенное пространственное периодическое распределение электромагнитного поля. Использование печати методом SLA из фотоотверждаемой смолы с никелевым катализатором и последующей графитизацией позволяет получить трехмерные пористые периодические каркасы с высокой проводимостью [23]. В статье [156] показано, что для получения высокой проводимости такие структуры должны иметь специфическую форму каркасов и коэффициенты заполнения. Расчеты показывают, что кубическая ячейка обладает высокими значениями эффективной проводимости, однако примитивная решетка Шварца с минимальной поверхностью более эффективна. Методом DLP созданы двухслойные структуры на основе ПММА с добавлением смеси расширенного графита и  $\text{Li}_{0,35}\text{Zn}_{0,3}\text{Fe}_{2,35}\text{O}_4$  феррита и смеси расширенного графита и  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ . В диапазоне 2-18 ГГц данные материалы демонстрируют свойства частотных фильтров, запрещенные зоны которых определяются толщинами слоев. Высокие значения потери отражения (более 10 дБ) [123].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ К ГЛАВЕ 1

Обзор литературных данных показывает, что УНС, имея уникальные физические и химические свойства, могут быть использованы в разных областях физикохимии и материаловедения. Поверхность углеродных наноматериалов может быть функционализирована, благодаря чему можно изменять их свойства. Благодаря свойствам поглощения или отражения ЭМИ, ПКМ с УНС могут быть использованы для создания экранирующих покрытий и различных оптических элементов в широком спектре частот.

Разнообразие аддитивных технологий 3D-печати позволяют быстро создавать сложные геометрические структуры, размеры которых сравнимы с длинами волн в ГГц и ТГц областях частот. Таким образом могут быть получены изделия с резонансной геометрией.

Таким образом, целью настоящей работы является исследование особенностей взаимодействия электромагнитного излучения широкой области спектра с ПКМ на основе УНС различной морфологии, с последующим применением полученных закономерностей для создания пассивных оптических элементов методами 3D-печати. Для достижения поставленной цели необходимо разработать методики получения ПКМ, пригодных для 3D-печати; исследовать взаимосвязь электропроводности УНС от модификации поверхности и концентрации наполнителя, метода печати, изготовить пассивные оптические элементы в виде КПК и исследовать их электромагнитные отклики, определить и интерпретировать взаимосвязь между электромагнитными свойствами каркасов, периодом и материалом основы элемента.

## ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В данной главе перечислены исходные реагенты, кратко описаны основные используемые экспериментальные и теоретические методы. Приводится описание методов синтезов УНХ и ТРГ, очистки ОУНТ, микроскопические и спектральные методы исследования УНС, методик приготовления ПКМ и исследования их электромагнитного отклика.

### 2.1 Исходные реагенты

В работе использовались коммерчески поставляемые химические реагенты марки «осч»: растворители (толуол, 2-пропанол, хлороформ, н-гептан, ацетон), неорганические кислоты (серная, соляная), меламин, нитрат натрия, перманганат калия, перекись водорода, газы (гелий, аргон), ПАВ додецилсульфат натрия (ДСН). Для электродугового синтеза использовались графитовые электроды из марки ЕС- 23. Водные суспензии УНХ были приготовлены на основе тридистиллированной воды. ОУНТ марки TUBALL™ чистоты 75% были приобретены в компании «OCSiAl» (средний диаметр  $1,6 \pm 0,4$  нм). Натуральный графит из Завальевского месторождения (Украина) с размером частиц примерно 400 микрометров и толщиной примерно 20 мкм использовался в качестве исходного материала для получения ТРГ. Композиционные материалы изготавливали на основе полистирола плотностью  $1,04 \text{ г/см}^3$  (HIPS-850) и АФП марки «Wanhao» (длина волны засветки 405 нм).

### 2.2 Синтез материалов

**Синтез УНХ.** Установка для электродугового синтеза УНХ приведена на Рисунке 6. Данная установка была разработана и изготовлена в ИНХ СО РАН для синтеза фуллеренов [157], монослойных замкнутых углеродных частиц [158] и ОУНТ [159]. Реактор для дугового синтеза представляет собой водоохлаждаемую

камеру объемом 150 л с графитовыми электродами в центре. Охлаждаемый анод имел диаметр 6 см, испаряемый катод имел размеры 1.4×1.4×20 см. Все синтезы проводились при начальном давлении гелия 0,5 атм, постоянном токе 500 А и напряжении дуги 50 В до полного испарения катода массой ~70 г. В процессе испарения электрода на катоде формируется нарост (вес ~10 г), на охлаждаемых стенках установки конденсируется сажа, содержащая молекулярные каркасные структуры. Образцы УНХ собирали с металлического экрана, помещенного между графитовым катодом и охлаждаемыми стенками камеры, крупные частицы были удалены просеиванием. Образец, обозначенный как УНХ-0, является продуктом электродугового испарения только графитового стержня без паров толуола в камеру и меламина в анод. Время синтеза составило 30 минут, показания сообщающегося с камерой манометра во время горения дуги составляло 1 атм.

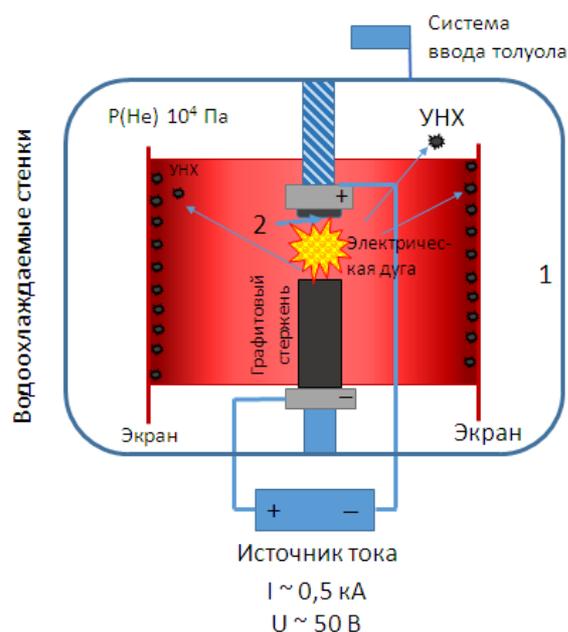


Рисунок 6 – Установка электродугового испарения графита

Далее, методика синтеза УНХ была изменена двумя способами. Параметры синтеза приведены в Таблицах 1 и 2. В первой серии синтезов в реактор равномерно вводились пары толуола во время горения углеродной дуги. Для этого в систему подачи газа был подсоединен шприц. Попадая в горячий реактор, капли толуола

испарялись. Образцы, полученные при испарении графитового стержня с добавкой 0,8, 1,6, 2,4 и 8,0 мл толуола, обозначены как Н1-УНХ, Н2-УНХ, Н3-УНХ и Н4-УНХ, соответственно. Во второй серии синтезов в центральной части графитового анода высверливалась цилиндрическая полость, заполненная смесью графитового порошка и меламина. Образцы УНХ, полученные при замене 2 и 4 масс.% испаряемого анода на меламина обозначены как УНХ-2 и УНХ-4, соответственно. Для наибольших концентраций толуола (8 мл) и меламина (4 масс.%) электрод испарялся значительно быстрее, чем это происходило в синтезе без добавок посторонних веществ. Это связано с влиянием продуктов пиролиза толуола и меламина на процесс горения углеродной дуги. В частности, зафиксировано повышение давления в реакторе до 1,1 атм (Таблицы 1 и 2).

Таблица 1 – Параметры синтеза углеродных нанохорнов методом электродугового испарения графита (50 В, 500А) с введением толуола в реакционную камеру

Образец	УНХ-0	Н1-УНХ	Н2-УНХ	Н3-УНХ	Н4-УНХ
Объем толуола, мл	-	0,8	1,6	2,4	8,0
Время синтеза, мин	30	29	28	27	9
Давление, атм	1,0	1,0	1,0	1,0	1,1

Таблица 2 – Параметры синтеза углеродных нанохорнов методом электродугового испарения графита (50 В, 500А) с меламином

Образец	УНХ-0	УНХ-2	УНХ-4
Концентрация меламина, масс.%	-	2	4
Время синтеза, мин	30	30	10
Давление, атм	1,0	1,0	1,0

**Термическая обработка УНХ.** Термическая обработка УНХ-0, Н3-УНХ и Н4-УНХ была проведена на воздухе в муфельной печи при 400 и 500°C 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, НЗ-УНХ или Н4-УНХ.

**Очистка ОУНТ.** Очистка ОУНТ от катализатора производилась методом, описанным в работе [160]. Перед очисткой, ОУНТ (1 г) выдерживали в муфельной печи при температуре 500°С в течение часа для открытия кончиков. Далее суспензию ОУНТ в соляной кислоте (200 мл) перемешивали на магнитной мешалке в течении 12 часов при температуре 60°С. Затем ОУНТ промывались дистиллированной водой до нейтрального значения рН и сушились в муфельной печи при температуре 100 °С в течение 2 часов. Полученные ОУНТ объединены в перепутанные пучки диаметром около 100 нм (Рисунок 7), содержание аморфного углерода и железа не превышает 5 и 1,8 масс.%, соответственно [160]. Для изготовления ПКМ использовались очищенные ОУНТ.

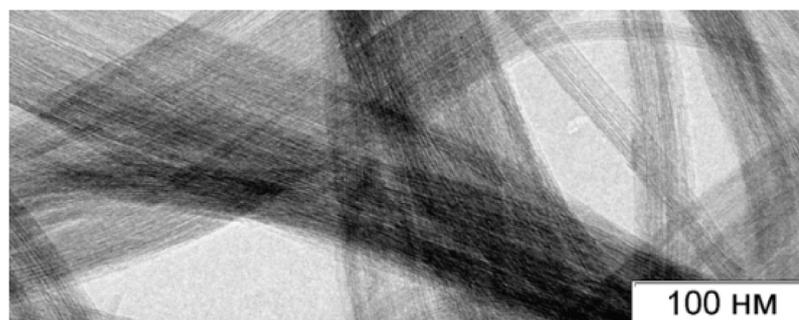


Рисунок 7 – Микрофотография ПЭМ ОУНТ Tuball после очистки от катализатора и аморфного углерода

**Синтез оксида графита.** Для получения оксида графита (ОГ) был использован модифицированный метод Хаммерса [161,162]. Измельченный природный графит (4 г), нитрат натрия (4 г) и концентрированную серную кислоту (184 мл) тщательно перемешивали в колбе в течении 1 часа при комнатной температуре, затем охлаждали на ледяной бане до температуры 0-10 °С. К полученной черной суспензии в течении 1 часа при активном перемешивании по частям добавляли перманганат калия (6 г), контролируя температуру в интервале 0-20 °С. Цвет суспензии изменялся на темно-зеленый. Полученную смесь выдерживали при температуре 70 °С в течении 12 часов при перемешивании. После

этого добавлялась дистиллированная вода и смесь перемешивалась еще 30 минут. Цвет полученной суспензии изменился на желто-коричневый. Затем добавлялась  $\text{H}_2\text{O}_2$  по каплям до исчезновения коричневого цвета. Полученный продукт отфильтровали на стеклянном фильтре (пор-100) и многократно промыли концентрированной соляной кислотой. Полученный осадок сушили около 36 часов, промыли последовательно ацетоном и н-гептаном с последующим фильтрованием и сушкой на воздухе. Полученный продукт имел желто-коричневый цвет (Рисунок 8а).

**Синтез ТРГ.** ОГ использовался в качестве исходного материала для получения ТРГ методом термоудара [163]. Термическое расширение ОГ термоударом проводилось в вертикальном кварцевом реакторе. Реактор нагревали до  $800\text{ }^\circ\text{C}$ , продувая аргоном (10 мл/мин), затем в нагретый реактор быстро засыпали порошок ОГ (0,4 г), происходило быстрое расширение вещества практически в 10 раз в течение 10 секунд с характерным хлопком. Образец ТРГ представляет собой порошок черного цвета с низкой насыпной плотностью (Рисунок 8б).

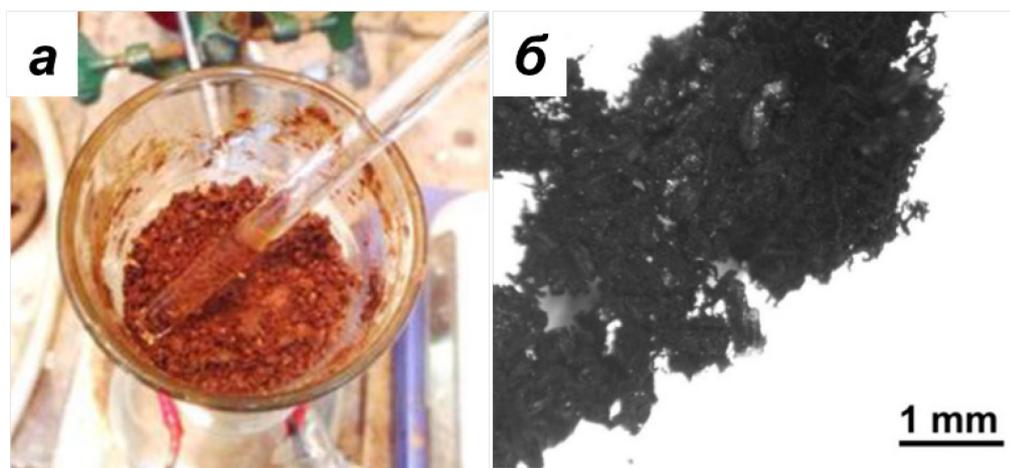


Рисунок 8 – Фотографии ОГ (а), ТРГ (б)

## 2.3 Изготовление полимерных композиционных материалов с углеродными наноструктурами

### 2.3.1 Изготовление полимерных композиционных материалов на основе полистирола с углеродными нанохорнами и однослойными нанотрубками растворным методом

Навеску ПС (0,25 г) смешивали с требуемой навеской УНС (УНХ или ОУНТ) в 10 мл хлороформа. Содержание УНХ варьировалось от 1 до 32 масс. %, ОУНТ – от 0,0025 до 2 масс.%. После растворения гранул ПС полученная суспензия обрабатывалась ультразвуковым гомогенизатором на мощности 70 Вт в течение 30 минут и высушивалась в вытяжном шкафу при комнатной температуре в течение суток. Затем проводилась дополнительная сушка заготовки в муфельной печи при температуре 40 °С до полного испарения растворителя. Данный подход позволил получить визуально и диэлектрически однородные ПКМ. Процесс изготовления ПКМ проиллюстрирован на Рисунке 9 (до этапа экструдирования).

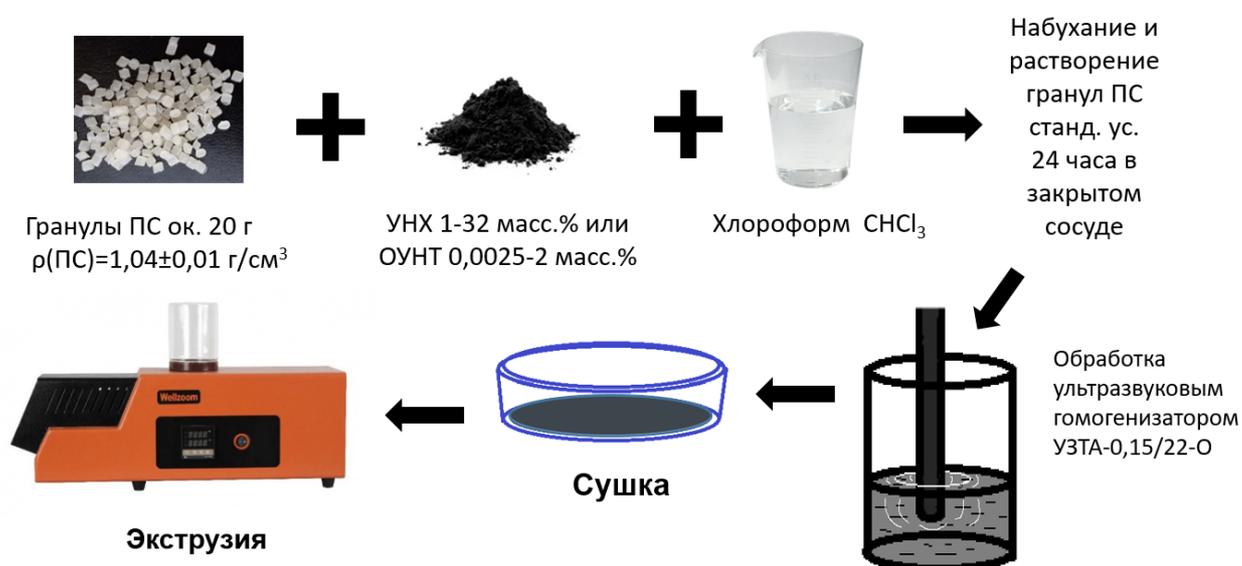


Рисунок 9 – Приготовление композиционных материалов на основе ПС+УНХ и ПС+ОУНТ растворным методом с последующей экструзией

### ***2.3.2 Изготовление филаментов из полистирола с однослойными углеродными нанотрубками***

Полимерные нити были изготовлены с помощью одношнекового экструдера Wellzoom B (Shenzhen Mistar Technology Co., Ltd, Шэньчжэнь, Китай) мощность. 120 Вт, диаметр фильеры равен 3 мм (Рисунок 9). Температуры экструзии варьировались от 195 до 235 °С в зависимости от вязкости расплава, скорость вращения шнека 100 об/мин. В качестве экструдированного материала использовали механическую смесь ОУНТ и ПС (метод опудривания [104,105]), смесь полистирола и мастербатча ОУНТ [107–110] и измельченный композиционный материал с ОУНТ.

При опудривании гранулы полистирола механически смешивались с требуемой добавкой ОУНТ (0,1 масс.%) с помощью виброэксцентричного гомогенизатора Vortex V-1 plus (BioSan, Рига, Латвия) в течение 30 минут на скорости 2000 об/мин. Процесс экструзии выполнялся 3 раза. Результатом экструдирования являлся пруток переменной толщины (2.5-3 мм) с визуальным неравномерным распределением нанотрубок (Рисунок 10а). Другой метод заключался в использовании в качестве добавки к полистиролу 10% мастербатча ОУНТ. Мастербатч был получен растворным методом в хлороформе с обработкой ультразвуковым гомогенизатором УЗТА-0,15/22-О (U-SONIC, Бийск, Россия, 22 кГц) на мощности 70 Вт в течение 60 минут. Затем к гранулам ПС добавлялась требуемая навеска мастербатча для получения материала с 0,1 масс.% ОУНТ. Результатом экструзии смеси с мастербатчем являлись ровные прутки диаметром около 3 мм. Однако, из различной вязкости чистого полистирола и высоконаполненной мастербатч-заготовки [111], мастербатч не смешался с полистиролом. В результате ОУНТ сконцентрированы в крупных агломератах (Рисунок 10б). При многократной повторной экструзии данного филамента происходило переокисление материала (Рисунок 10в). Таким образом, первые два метода получения филаментов на основе полистирола с добавкой ОУНТ не

позволили получить прутки удовлетворительного качества, поэтому они не были использованы для дальнейших исследований.



Рисунок 10 – Фотографии полимерных нитей с 0,1 масс.% ОУНТ, изготовленных из (а) опудренных гранул полистирола, (б) смесь полистирола и 10% мастербатча ОУНТ, (в) прутка на основе мастербатча (многократная повторная экструзия), (г) измельченного полимерного композиционного материала.

Третий метод получения стартового материала для экструзии заключался в использовании измельченных полимерных композиционных материалов с ОУНТ. Методика получения материалов описана в работах [54,164]. В дальнейшем, описывая структуру и свойства стартового материала для экструзии, мы будем называть эти образцы «растворными» для краткости. Кратко метод получения растворных композитов заключается в следующем. Гранулы полистирола (20 г), необходимое количество ОУНТ (0,0025 до 2 масс. %) и хлороформ (300 мл) обрабатывали ультразвуковым гомогенизатором УЗТА-0,15/22-О (U-SONIC, Бийск, Россия, 22 кГц) на мощности 70 Вт в течение 30 минут и сушили в вытяжном шкафу при комнатной температуре в течение суток. Затем проводилась дополнительная сушка заготовки в муфельной печи при температуре 40 °С до полного испарения растворителя. Далее полученные композиционные материалы измельчались и использовались для экструдирования прутков с требуемым содержанием ОУНТ. На Рисунке 10г показан филамент с 0,1 масс.% ОУНТ. Можно видеть, что пруток имеет равномерный диаметр и визуально однородный черный

цвет, указывающие на отсутствие переокисления материала и равномерное распределение ОУНТ по объему.

Экструзия гранул ПС без добавки ОУНТ проводилась при 220°C, соответствующей температуре плавления ударопрочного полистирола (190-230°C). В результате был получен однородный белый пруток диаметром 2,85 мм (Рисунок 11а).

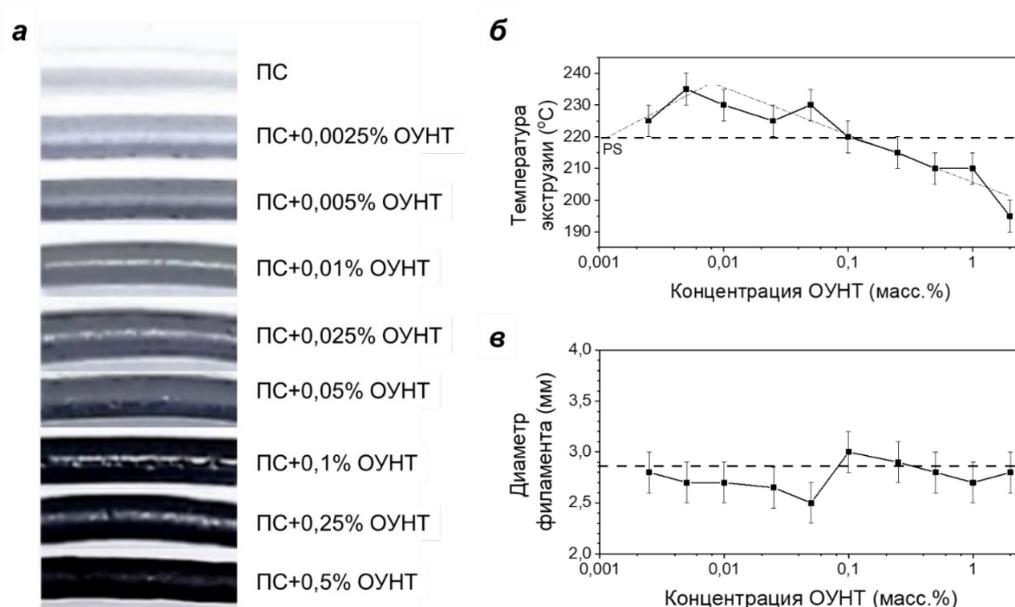


Рисунок 11 – Фотографии прутков с различным содержанием ОУНТ (а), зависимость температуры экструзии (б) и диаметра (в) прутков от содержания ОУНТ.

Изменение вязкости [111] и температуры перехода в вязкотекучее состояние [165] экструдированного материала при добавлении ОУНТ при увеличении концентрации ОУНТ приводит к изменению оптимальной температуры экструзии для получения прутков требуемого диаметра (около  $2,8 \pm 0,3$  мм). При небольшой навеске нанотрубок температура обработки немного выше, чем для чистого полистирола (около 235°C при 0,0025 масс.% ОУНТ). Затем с увеличением навески температура падает, достигая 195°C для филамента с 2 масс.% ОУНТ. Это поведение объясняется высоким коэффициентом теплопроводности ОУНТ (6,6 – 126,6 Вт/(м·К) для пучков ОУНТ [166] против 0,14 Вт/(м·К) для ПС [167]), в связи

с чем тепловыделение на интерфейсе с полистиролом обеспечивает плавление материала при более низкой температуре.

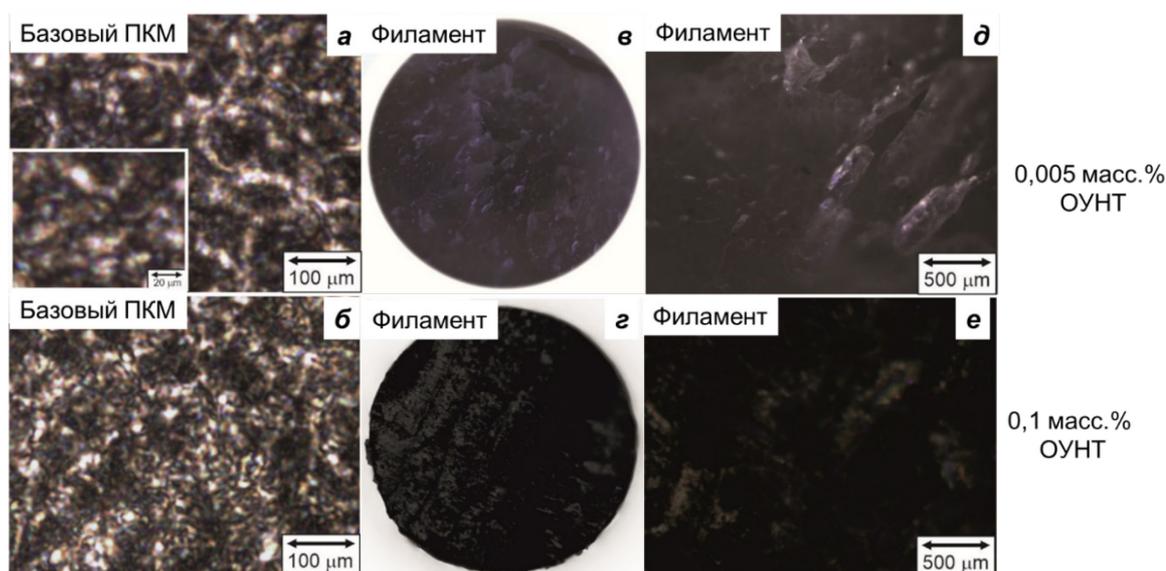


Рисунок 12 – Микрофотографии растворных пленок (а, б) и сечений филаментов с ОУНТ (в-е)

Микрофотографии тонких пленок растворных композиционных материалов с ОУНТ приведены на Рисунке 12а,б. Можно видеть, что при содержании до 0,1 масс% нанотрубки распределены по всей поверхности образца в виде крупных агломератов пучков нанотрубок диаметром 20-50 мкм, есть участки из чистого полистирола. Микрофотографии поперечных сечений полимерных прутков, полученных из растворных композитов показаны на Рисунке 12в-е. При большем увеличении виден однородный черный цвет филамента, что говорит о преимущественном разбиении агломератов ОУНТ после экструзии. Смыгалина и соавт. [168] получали филаменты на основе растворных композитов АБС и МУНТ. В их работе поры в прутках оставались даже после 8 циклов экструзии, при этом после 3-5 циклов начинали снижаться электрические свойства материалов. Авторы предполагают, что наличие большого количества пор связано с недостаточной сушкой композитов от растворителя или воды перед экструзией. Отсутствие видимых воздушных пор и пор, заполненных только полимером, выгодно отличают полученные филаменты от тех, что получены в работе [168]. Поры при

изготовлении прутков на основе АБС/ $\text{BaTiO}_3$  наблюдаются и в работе [113] Отсутствие крупных пор свидетельствует об эффективности разработанного способа изготовления полимерных композиционных нитей.

### 2.3.3 3D-печать полимерными композитами методом FDM

Печать плоских образцов из полимерных филаментов с 0,001-0,5 масс.% ОУНТ диаметром  $2.8 \pm 0.3$  мм выполнено на 3D-принтере Ultimaker 2 go (Ultimaker B.V., Амстердам, Нидерланды), работающим по технологии FDM (Рисунок 13а).

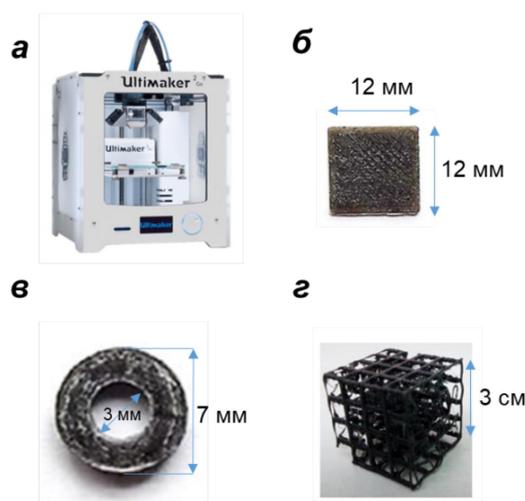


Рисунок 13 – 3D-принтер Ultimaker 2 Go (а), примеры образцов, напечатанных методом FDM: пластина (б), шайба с concentрическим отверстием (в), трехмерный кубический каркас (г)

Температуры печати выбирались экспериментально для каждой концентрации (210 – 260 °С), температура платформы была около 90 °С, скорость печати составляла 30 мм/с, печать проводили соплом 0,6 мм. Были напечатаны пластины размером 12×12 мм и шайбы диаметром 7 мм с concentрическим отверстием 3 мм, толщина всех образцов составляла 2,3 мм (Рисунок 13б,в). Печать производилась параллельными линиями под углом 45°. Печать образцов из филаментов, содержащих более 0.5 масс. % ОУНТ, не были выполнены. Это связано с необходимостью установки температуры, превышающей диапазон рабочих температур 3D-принтера Ultimaker 2 GO ( $T_{\text{макс}}=260$  °С) для поддержания

достаточной вязкости материала. Напечатанные образцы были ошкурены для удаления погрешностей печати. При создании КПК с ячейками в форме куба не удалось добиться сечения каркаса менее  $1,2 \times 1,2 \text{ мм}^2$  (Рисунок 13г), уменьшение параметра ячейки приводило к слиянию внутреннего объема. Кроме того, КПК содержали множество дефектов на поверхности и неровностей.

#### ***2.3.4 3D-печать полимерными композитами методом DLP***

УНС (ОУНТ или ТРГ) диспергировали в изопропанолe с добавлением ПАВ ДСН в течение 30 минут с помощью ультразвукового гомогенизатора при мощности 70 Вт. Массовая доля УНС в дисперсии 0,2%, доля ПАВ 20% от массы ОУНТ. Затем акриловая смола смешивалась с требуемой добавкой суспензии УНС в изопропанолe и подвергалась ультразвуковой обработке при мощности 50 Вт в течение 15 минут. Испарившийся спирт в процессе гомогенизации замещали фотополимером для соблюдения массовой пропорции компонентов. Были получены суспензии УНС в АФП с содержанием ОУНТ составляло 0,0025 до 0,04 масс.%, содержание ТРГ – от 0,01 до 0,04 масс.%.

Для печати использовали 3D-принтер Anycubic Photon S. Суспензию УНС наливали в специальную емкость принтера, засветка выполнялась послойно, начиная с печати базовой платформы. Толщина слоя составляла 50 мкм. Время засветки слоев  $t$  подбиралось для каждой концентрации УНС (Таблица 3), время засветки первых четырех слоев  $t_1$  было увеличено для обеспечения прочного сцепления образца с подложкой. При увеличении концентрации наполнителя продолжительности засветки суспензии для ее фотополимеризации возрастает. Это связано с заметным поглощением ОУНТ и ТРГ в УФ области частот [169].

На основе суспензий УНС в АФП были напечатаны плоские образцы (пластины размером  $12 \times 12 \text{ мм}$  и шайбы диаметром 7 мм с концентрическим отверстием 3 мм) толщиной 0,4 мм. Также были получены периодические КПК размером  $20 \times 20 \text{ мм}$  в форме решетки из параллельных полос на подложке (2D-КПК, только для ОУНТ) и ячеистой кубической сетки (3D-КПК, для ОУНТ и ТРГ). Толщина элементов «скелета» 2D-КПК составляла 0,4 мм, высота – 2 мм

расстояние между соседними ячейками варьировалось от 1,4 до 2,65 мм, толщина подложки 1 мм. Для структур 3D-КПК были напечатаны образцы толщиной 1-4 ячейки в толщину. Толщина элементов «скелета» КПК составляла 0,4 мм, расстояние между соседними ячейками варьировалось от 1,9 до 2,65 мм (21 и 15% заполнения решетки). Также были напечатаны плоские образцы, 2D- и 3D-КПК из чистого АФП. После печати образцы были промыты этиловым спиртом и дополнительно облучались UV-лампой в течение 3 минут для завершения процесса отверждения и улучшения механических свойств. Примеры полученных АФП образцов приведены на Рисунке 14.

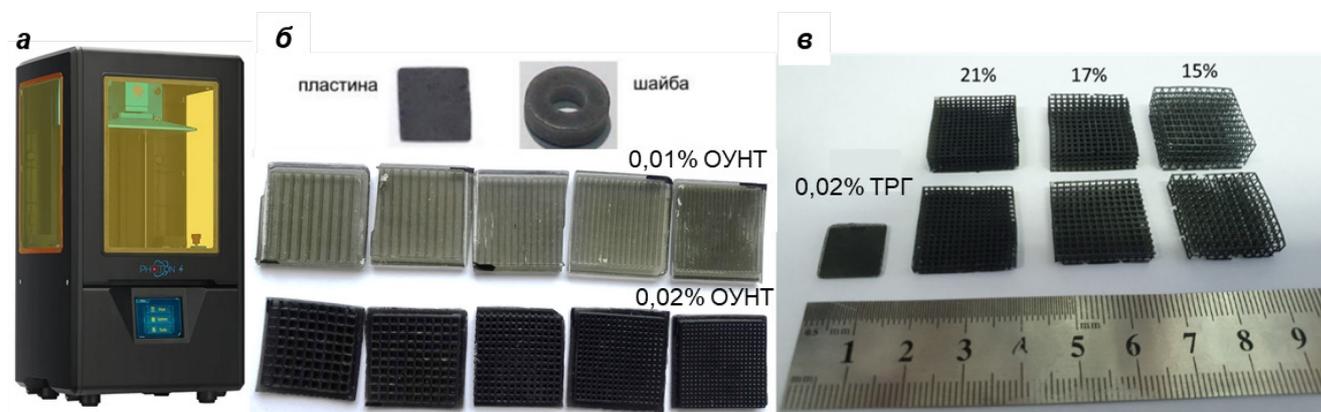


Рисунок 14 –Фотографии 3D-принтера Anycubic Photon S (а), напечатанных образцов в виде пластинок, шайб и 2D-КПК с ОУНТ(а) и 3D-КПК с ТРГ (б)

Таблица 3 – Состав, времена засветки слоев 3D-печатных структур на основе АФП

	АФП	АФП+ОУНТ				АФП+ТРГ		
		0,0025	0,01	0,02	0,04	0,01	0,02	0,04
$f_{УНС}$ (масс.%)	0	0,0025	0,01	0,02	0,04	0,01	0,02	0,04
$t_1/t_5$ (с/с)	40/5	60/7	90/10	90/10	90/10	70/8	90/10	180/20

Благодаря более высокому разрешению печати методом DLP образцы на основе АФП не имели лишних элементов в отличие от аналогичных образцов, полученных на основе ПС. Печать КПК методом DLP показала возможность печати более сложных 3D-конструкций. Однако наблюдается проблема подбора

времени полимеризации при увеличении концентрации наночастиц за счет сильного поглощения UV-излучения.

## **2.4 Инструментальные методы исследования углеродных наноструктур**

**Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ).** Морфология углеродных материалов исследована методом СЭМ на микроскопах JEOL-6700F (разрешающая способность – 2 нм) при ускоряющем напряжении 15 кВ и Hitachi S-3400N (разрешающая способность – 10 нм) при ускоряющем напряжении 20 кВ. Образцы УНС закреплялись на специальном держателе и помещались в вакуумную камеру микроскопа. Для каждого образца было получено около 10 изображений различного увеличения. Микрофотографии с микроскопа JEOL-6700F были получены к. х. н. Максимовским Е. А. Дополнительно, в процессе СЭМ исследования проводился элементный анализ состава образца методом энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС) с помощью спектрометра INCA Energy 350.

**Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ).** Исследование морфологии углеродных материалов проводилось методом ПЭМ на приборе JEOL 2010 в ИК СО РАН к.ф.-м.н. Ищенко А.В. Ускоряющее напряжение составляло 200 кВ, разрешающая способность – 1,4Å. Суспензия УНС в спиртовом растворе наносилась на медную подложку с использованием ультразвукового диспергатора. Для каждого образца было получено около 10 изображений различного увеличения.

**Оптическая микроскопия.** Морфология ПКМ с ОУНТ исследовалась методом оптической микроскопии с помощью оптического микроскопа Olympus BH-2 (Olimpus Corp., Токио, Япония) в режимах пропускания и отражения.

**Спектроскопия комбинационного рассеяния света (КРС-спектроскопия).** Исследование структуры образцов УНС было проведено методом спектроскопии КРС на спектрометре Spex 1877 Triple и на спектрометре LabRAM

HR Evolution HORIBA при возбуждении аргоновым лазером ( $\lambda=488$  нм или 514 нм) в Лаборатории оптических методов исследования ИНХ СО РАН Кожемяченко С.И., к. б. н. Шелудченковым А.В. и к. х. н. Шляховой Е.В. Мощность возбуждающего излучения лазера составляла 60 мВт. Образцы УНС помещались на подложку, излучение лазера фокусировалось на образец в пятно диаметром  $\sim 1$  мкм. КРС спектры образцов были измерены в трех спектральных диапазонах: от 1 до  $1000\text{ см}^{-1}$ , от  $1000$  до  $2000\text{ см}^{-1}$  и от  $2000$  до  $3000\text{ см}^{-1}$ .

**ИК-спектроскопия.** Функциональный состав образцов исследовали методом ИК-спектроскопии на ИК-Фурье-спектрометре ФТ-801 производства компании «Симэкс», в Лаборатории спектроскопии неорганических соединений ИНХ СО РАН. Измерения проводила Алфёрова Н. И. Спектр таблетки из KBr и образца регистрировали в области  $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$  в режиме пропускания.

**Термогравиметрический анализ.** Термогравиметрический анализ (ТГА) в атмосфере синтетического воздуха Ar/O<sub>2</sub> (80:20 масс.%) проводили на термическом анализаторе STA 449 F1 Jupiter в тиглях из Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Термограммы регистрировали в диапазоне температур от 25 до 800 °С со скоростью нагрева 10 град/мин. Измерения проводил к.х.н. Плюснин П. Е. в Лаборатории химии редких платиновых металлов ИНХ СО РАН.

**Измерение удельной площади поверхности.** Эксперименты по адсорбции/десорбции азота на поверхности образца проводились при 77 К на приборе «Sorbi MS». Обычная навеска измеряемого образца составляла 10-15 мг. Общая площадь поверхности была рассчитана методом Брунауэра-Эмметта-Теллера (БЭТ) на основе данных изотерм адсорбции. Перед измерениями образцы дегазировали при 180°C в течение 90 минут.

**Исследование водных суспензий УНХ.** Эффективный гидродинамический диаметр частиц оценивали методом фотонкорреляционной спектроскопии (ФКС) на спектрометре NanoBrook Omni при комнатной температуре. Автокорреляционная функция обработана мономодальным анализом. Твердотельный лазер с длиной волны 640 нм работал при мощности 35 мВт, а регистрация рассеянных фотонов

осуществлялась под углом  $90^\circ$  к источнику излучения. Время набора одного измерения составляло 10–30 с, гидродинамический диаметр определяли, как среднее значение 30–60 измерений. Усредненный по  $Z$  (по интенсивностям) гидродинамический диаметр для сферических частиц рассчитывался по уравнению Стокса–Эйнштейна [170]. Параметры расчета включали вязкость воды (1,004 сП) и ее показатель преломления (1,33). Были измерены оптические спектры поглощения водных суспензий УНХ (100 мкг/мл) в стеклянной кювете  $1 \times 1 \times 4$  см<sup>3</sup> на УФ-спектрофотометре Optizen 220 (K Lab Co., Ltd., Тэджон, Корея) в области 400–1100 нм при комнатной температуре. В качестве сравнительного образца использовался воздух.

**Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС).** Спектры РФЭС УНС были измерены с использованием оборудования Российско-Германского канала Берлинского центра синхротронного излучения (BESSY, г. Берлин, Германия) д. ф.-м. н. Окотрубом А.В и к. ф.-м. н. Федосеевой Ю.В. Накопительное кольцо работало при энергии 30 кэВ и токе  $\sim 100$  мА. Рабочая камера была оснащена сферическим анализатором энергии электронов CLAM4. Образцы УНС наносили на поверхность медной подложки размером  $5 \times 5$  мм<sup>2</sup>. Угол падения рентгеновского излучения на образец составлял  $60^\circ$ . При измерении РФЭС обзорных спектров энергия возбуждающих фотонов составляла 800 эВ, при измерении С 1s спектров энергия фотонов составляла 330÷400 эВ, измерение О 1s спектров проводилось в интервале энергий 525÷545 эВ, спектры N 1s- были получены в интервале энергий 380÷410 эВ, спектры валентной полосы были измерены при энергии 100 эВ. Степень монохроматичности излучения составляла 0,1 эВ. Остаточное давление газов в камере спектрометра составляло  $\sim 10^{-7}$  Па. Энергетическое положение спектров привязывалось по положению графитового максимума при 284,5 эВ. Из полученных экспериментальных кривых вычитался фон по методу Ширли [171]. Аппроксимация спектров проводилась набором компонент, представляющих собой смесь Гауссовой и Лоренцевой функций и с дополнительно используемой для С1s спектров асимметричной функцией

Дониака-Сунджика [172,173]. Энергетическая привязка, вычитание фона и разложение спектров на компоненты осуществлялось в рамках программы Casa XPS 2.3.16. Аппроксимация спектров химически модифицированных углеродных соединений проводилась с учётом химически неэквивалентных атомов углерода, выбор количества компонент ограничивался рамками предложенной модели.

## 2.5 Методы изучения электромагнитных свойств полимерных композиционных материалов

### 2.5.1 Измерение проводимости постоянного тока

Измерения проводимости постоянного тока (DC) образцов в форме параллелограмма (1×1 см) проводились четырехконтактным методом Ван дер Пау с использованием измерительной станции MPS150-C1A. Электрические контакты были сделаны с помощью серебряного клея.

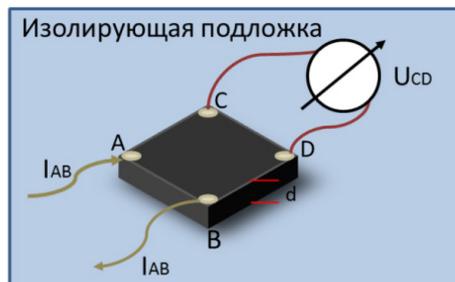


Рисунок 15 – Схема проведения измерений по методу Ван дер Пау

Схема измерения показана на Рисунке 15. На образец нанесены четыре контакта A, B, C, D. В системе ток  $I_{AB}$  протекает между электродами A и B, и падение напряжения  $U_{CD}$  между электродами C и D записывается. Согласно Ван-дер-Пау, сопротивления  $R_A$  и  $R_B$  выражаются как:

$$R_A = \frac{U_{CD}/I_{AB} + U_{AB}/I_{CD}}{2}, \quad (1)$$

$$R_B = \frac{U_{DA}/I_{BC} + U_{BC}/I_{DA}}{2}, \quad (2)$$

толщина образца составляет  $d$  [м]. Проводимость образца рассчитывается по уравнению:

$$\exp(-\pi d \sigma R_A) + \exp(-\pi d \sigma R_B) = 1 \quad [174], \quad (3)$$

а электропроводность  $\sigma$  [См/м]:

$$\sigma = \frac{\pi \sigma}{\ln 2} \cdot \frac{R_{AB} + R_{BA}}{2}. \quad (4)$$

### **2.5.2 Измерения диэлектрического отклика материала в низкочастотном диапазоне**

На низких частотах диэлектрические свойства изучают путем измерения емкости конденсаторной ячейки. Измерения диэлектрических характеристик материала проводился по двухконтактной схеме с помощью импедансметра Z-2000 производства компании «Элинс» или BioLogic SP-300. Ячейка для измерения диэлектрического отклика материала была изготовлена в лабораторных условиях и состояла из двух параллельно расположенных металлических пластин с возможностью фиксации расстояния между ними. Для улучшения достоверности получаемых результатов проводилось усреднение накапливаемых данных по 10 измерениям. Расчёт диэлектрической проницаемости проводился в рамках следующего подхода: ёмкость плоского конденсатора с круглыми обкладками, у которого пространство между электродами полностью заполнено диэлектриком вычисляется по формуле:

$$C = \frac{\epsilon R^2}{4d}, \quad (5)$$

где  $d$  — зазор между обкладками конденсатора,  $R$  — радиус обкладки,  $\epsilon$  — статическая диэлектрическая проницаемость диэлектрика. Формула для ёмкости плоского конденсатора является приближённой и для более точных измерений должна быть уточнена с учётом краевых полей и ненулевой толщины обкладок. Для круглых обкладок существует дополнительная поправочная ёмкость, которая должна быть добавлена к  $C$ :

$$C_1 = \frac{R}{4\pi} \cdot \left( \ln \frac{16\pi(d+b)R}{d^2} + \frac{b}{d} \cdot \ln \frac{d+b}{d} + 1 \right), \quad (6)$$

где  $R$  — радиус обкладок,  $b$  — их толщина.

При измерениях ёмкости конденсаторной ячейки с исследуемым веществом необходимо также учитывать возможность наличия паразитной ёмкости, связанной с неплотным контактом вещество-электрод.

Расчетные формулы, служащие для вычисления  $\varepsilon$  в случае измерений на низких частотах, получаются путём представления реального диэлектрика эквивалентной схемой, составленной из идеальной ёмкости  $C_\varepsilon$  без потерь и сопротивления  $R_\varepsilon$ . Диэлектрическая проницаемость может быть вычислена, если известны (измерены) ёмкости ячейки с исследуемым веществом и пустой ячейки (с той же геометрией). Считая, что паразитная ёмкость не меняется,  $\varepsilon$  можно вычислить

$$\varepsilon = \frac{C_\varepsilon + C_0}{C} + 1, \quad (7)$$

где  $C$  рассчитывается по формуле (5). Погрешность измерения диэлектрического отклика материала составила  $\pm 0,75\%$  и определяется техническими характеристиками прибора.

### ***2.5.3 Определение электропроводности порошков углеродных наноструктур***

Низкочастотная электропроводность порошков рассчитывалась из изменения импеданса цилиндрической двухконтактной ячейки при заполнении её УНХ. Измерения проводились с использованием потенциостата Bio-Logic SP-300 в частотном диапазоне от 1 кГц до 7 МГц при комнатной температуре. Пластины ячейки прижимались до тех пор, пока значение проводимости образца не становилось неизменным при их дальнейшем сближении. Проводимость постоянного тока была получена экстраполированием проводимости переменного тока.

### ***2.5.4 Исследование электромагнитного отклика материала в гигагерцовом диапазоне***

Микроволновые измерения тороидальных образцов проводились с помощью скалярного анализатора P2M-04A (производство компании Mikran, г. Томск) в

коаксиальной цилиндрической ячейке. Электромагнитные отклики образцов были измерены в диапазоне частот 10 МГц–4 ГГц в виде соотношений передаваемого/ входного ( $S_{21}$ -параметр) и отраженного/ входного ( $S_{11}$ -параметр) сигналов.

Электромагнитный отклик образца толщиной  $\tau$  в волноводе длиной  $a$  можно численно рассчитать, используя следующие соотношения:

$$S_{11} = \frac{-\sin(\gamma\tau)(\gamma_0^2 - \gamma^2)}{\sin(\gamma\tau)(\gamma^2 + \gamma_0^2) + 2i\gamma\gamma_0 \cos(\gamma\tau)}, \quad (8)$$

$$S_{21} = \frac{2\gamma/\gamma_0}{-2\gamma/\gamma_0 \cos(\gamma\tau) + i((\gamma/\gamma_0)^2 + 1)\sin(\gamma\tau)}, \quad (9)$$

$$\gamma = \sqrt{\left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^2 \varepsilon - \left(\frac{\pi}{a}\right)^2}, \quad (10)$$

$$\gamma_0 = \sqrt{\left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^2 - \left(\frac{\pi}{a}\right)^2}, \quad (11)$$

где  $\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$  - комплексная диэлектрическая проницаемость исследуемого образца. Коэффициенты отражения, передачи и поглощения могут быть рассчитаны из измеренных S-параметров по следующим формулам:  $R = S_{11}^2$ ,  $T = S_{21}^2$ ,  $A = 1 - R - T$  [175].

Эффективность экранирования SE (дБ) может быть выражена через S-параметры следующим образом:

$$SE = -10 \log(1 - |S_{11}|^2) - 10 \log\left(\frac{|S_{21}|^2}{1 - |S_{11}|^2}\right) = -20 \log|S_{21}| \quad [176]. \quad (12)$$

### 2.5.5 Измерение электромагнитного отклика в терагерцовом диапазоне

Спектры пропускания композитных образцов в интервале 120-520 ГГц измерялись с помощью квазиоптического спектрометра терагерцового излучения СТД-21 с высоким разрешением по частоте. Измерения проводил к.ф.-м.н. Кирилл Валерьевич Дорожкин, сотрудник Томского государственного университета.

Для перекрытия указанного диапазона были использованы две лампы обратной волны пакетированного типа. Детектирование осуществлялось при помощи оптоакустического преобразователя (ячейка Голея). Излучение, генерируемое источником, имеет линейную поляризацию. В результате измерений получают комплексный коэффициент пропускания  $T(f) = T \cdot e^{-i\varphi}$ , где  $\varphi$  – разность фаз

между опорным лучом и прошедшим через образец. Оптические характеристики материала можно рассчитать по формулам, описывающим пропускание интерферометра Фабри–Перо, а из них для немагнитных сред можно вычислить диэлектрическую проницаемость, т.к.  $n = \sqrt{\varepsilon}$  [177].

## **2.6 Моделирование электромагнитных свойств полимерных композиционных материалов и композиционных периодических каркасов**

### **2.6.1 Графическое представление импеданса основными элементами эквивалентных схем**

Моделирование импеданса электрической цепью измерительной ячейки в виде плоскопараллельного конденсатора, заполненного ПКМ, проводилось в программе EC-lab v. 11.10 от компании BioLogic. Предварительно была смоделирована электрическая схема пустой измерительной ячейки, которая имеет паразитные сопротивление и емкость, причем эти значения изменяются в зависимости от расстояния между пластинами. Основные элементы электрических цепей – это сопротивления, емкости и индуктивности. Частотные зависимости импеданса для них описываются следующими уравнениями:

$$Z_R(\omega) = R + i \cdot 0, \quad (13)$$

$$Z_C(\omega) = 0 - \frac{i}{\omega C}, \quad (14)$$

$$Z_L(\omega) = 0 + i \cdot \omega L, \quad (15)$$

где  $i$  – мнимая единица,  $\omega = 2\pi f$  – частота тока. Еще один важный элемент электрических цепей при моделировании – это элемент постоянной фазы (CPE). Реального физического прототипа он не имеет, но активно используется для моделирования и помогает описывать граничные явления. Импеданс такого элемента:

$$Z_{CPE}(\omega) = A^{-1} \cdot (i \cdot \omega)^{-n}, \quad (16)$$

где  $A$  – коэффициент пропорциональности,  $n$  – экспоненциальный показатель, обозначающий фазовое отклонение,  $0 \leq |n| \leq 1$ . При крайних

значениях  $n$  (т. е. при отсутствии влияния границы раздела)  $Z_{\text{СРЕ}}$  эквивалентен сопротивлению ( $n=0$ ), емкости ( $n=-1$ ) или индуктивности ( $n=1$ ) [77,178–180].

Для моделирования импеданса в микроволновой области необходимо было получить из измеренных S-параметров мнимую и действительную часть импеданса. Мнимая и действительная часть импеданса были получены на основе следующих уравнений:

$$|Z|^2 = \frac{(1+S_{11})^2 - S_{21}}{(1-S_{11})^2 - S_{21}}, \quad (17)$$

$$e^{ik_0 d} = \frac{S_{21}}{1 - S_{11} \frac{Z-1}{Z+1}}, \quad (18)$$

$$k_0 = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{4\pi^2}{c} f, \quad (19)$$

$$Z = |Z|e^{i\varphi} = |Z| \cos(\varphi) + i|Z| \sin(\varphi) = \text{Re}(Z) + i\text{Im}(Z) = Z_1 + iZ_2, \quad (20)$$

$$\begin{cases} 1 = \mu = nZ \\ \varepsilon = \frac{n}{Z} \end{cases} \quad n = \frac{1}{Z}, \quad (21)$$

$$\varphi = \frac{k_0 d}{|Z|} = \frac{4\pi^2 f d}{|Z|c}, \quad (22)$$

$$Z_1 + iZ_2 = |Z| \cos\left(\frac{4\pi^2 f d}{|Z|c}\right) + i|Z| \sin\left(\frac{4\pi^2 f d}{|Z|c}\right), \quad (23)$$

где  $k_0$  – волновой вектор излучения;  $d$  – толщина образца;  $\varphi$  – фаза излучения;  $\mu$  – магнитная проницаемость среды, равная 1 для немагнитных образцов;  $\varepsilon$  – диэлектрическая проницаемость среды;  $n$  – показатель преломления среды [181].

### **2.6.2 Моделирование электромагнитного отклика полимерных композиционных материалов в терагерцовом диапазоне частот**

Моделирование пропускания и отражения от композиционных полимерных 2D- и 3D-решеток проводилось в программе CST STUDIO SUITE 2021 методом конечных элементов. Данная программа разбивает модель на маленькие параллелепипеды пропорционально заданному количеству длин волн, необходимых для решения задачи с достаточной точностью. В каждом параллелепипеде решаются уравнения Максвелла [143] и стыкуются граничные условия.

Для моделирования эксперимента на спектрометре СТД-21 была использована упрощенная схема в виде волновода с открытыми границами в воздушной среде, рядом с входным портом располагалась геометрическая форма образца. Свойства материала основы КПК задавались на основе аппроксимации экспериментальных данных уравнением Дебая первого порядка [182,183]. На Порт 1 подавалась плоская электромагнитная волна с круговой поляризацией, с Порта 2 снимали проходящий сигнал. Использовался временной решатель (Time domain solver), образец задавался в области  $12 \times 12 \text{ мм}^2$ , что соответствует размеру пучка в спектрометре.

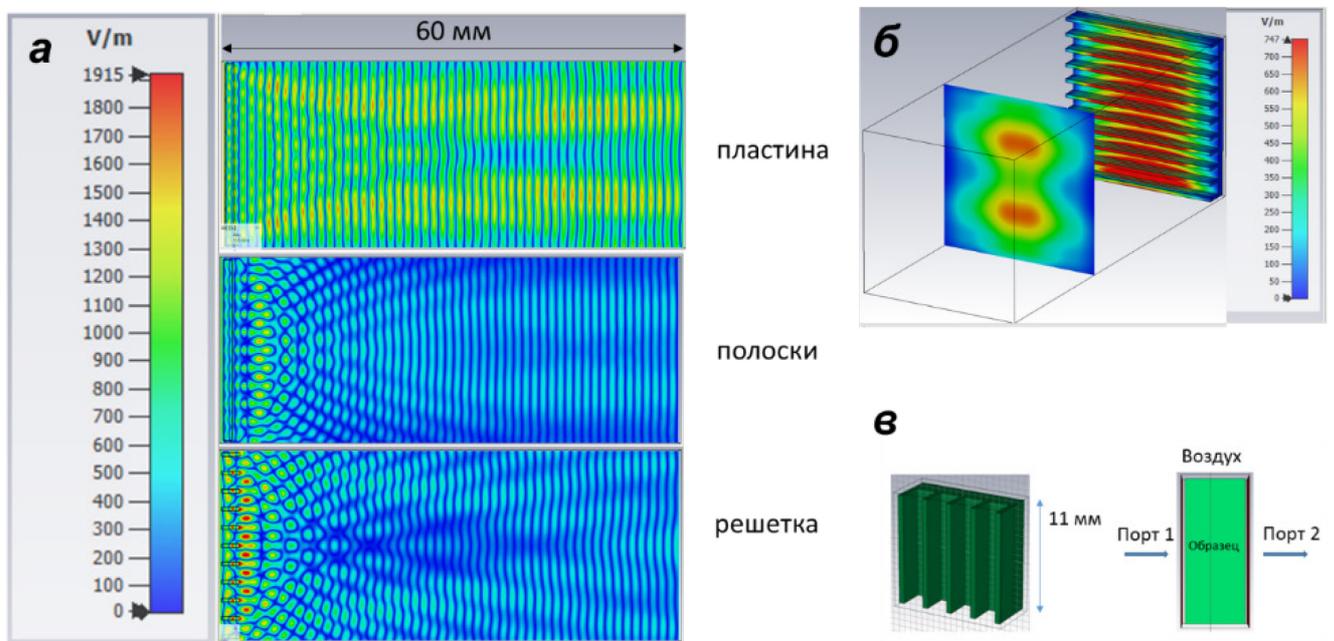


Рисунок 16 – Смоделированные распределения напряженности электрического поля с частотой 150 Гц при прохождении через пластину, полоски и решетку из АФП в направлении распространения волн (а). Смоделированное распределение напряженности электрического поля при прохождении через решетку в направлении перпендикулярному распространения волн (б). Упрощенная модель для вычисления коэффициента пропускания через решетки.

Из распределения напряженности электрического поля (Рисунок 16а) можно отметить, что пластина поглощает часть излучения и создает локальные

максимумы напряженности рядом с образцом в следствие переотражения волны от границ пластины. Модель конечной одномерной решетки из АФП значительно рассеивает за пределы моделируемого волновода и поглощает входной сигнал, образуя дифракционную картину. При добавлении подложки к решетке картины напряженности электрического поля накладываются друг на друга. В зависимости от расстояния до экрана, на нем можно получить различные дифракционные картины (Рисунок 16б). Для упрощения и ускорения моделирования была использована схема, изображенная на Рисунке 16в.

## **ЗАКЛЮЧЕНИЕ К ГЛАВЕ 2**

Во второй главе кратко перечислены реагенты, описаны методы синтеза УНХ, очистки ОУНТ, синтеза ТРГ, методы получения ПС и АФП ПКМ с УНС. Описаны методики исследования структуры, химического состава и морфологии получаемых материалов, такие как СЭМ, ПЭМ, КРС-, ИК-, РФЭС- и UV-vis спектроскопии. Так же изложены методы изучения и моделирования электромагнитного отклика ПКМ в широком диапазоне частот.

## ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### 3.1 Характеризация углеродных нанохорнов

#### *3.1.1 Характеризация нанохорнов, синтезированных электродуговым испарением графита*

Анализ микрофотографий образца УНХ-0 показал, что индивидуальные нанохорны имеют средний диаметр около 5 нм и длину около 2 нм (Рисунок 17а). Они объединены в квазисферические агрегаты «почковидной» (“bud-like”) структуры со средним размером около 45 нм (Рисунок 17б,в). Эти первичные агломераты связаны в протяженные ассоциаты (вторичные агрегаты) (Рисунок 7г). Так же на микрофотографиях встречаются темные крупные квазисферические частицы состоят из агрегированных графитовых слоев, которые обычно называют графитовыми шариками (ГШ). Средняя плотность УНХ-0, измеренная пикнометрическим методом, составила 0,26 г/см<sup>3</sup>, что говорит о большой доле пустот в образце. УПП равна 309 м<sup>2</sup>/г, что близко к литературным данным для УНХ и углерода луковичной структуры (около 400 м<sup>2</sup>/г [184]. Относительно невысокое значение УПП указывает на то, что нанохорны имеют закрытую структуру (т.е. конические кончики закрыты).

Спектры КРС образцов УНХ-0 (Рисунок 18а) демонстрируют два пика при 1340 см<sup>-1</sup> (полоса D) и 1580 см<sup>-1</sup> (полоса G), которые типичны для *sp*<sup>2</sup>-гибридизированных углеродных наноматериалов [185]. Достаточно высокое значения отношение интенсивностей полос I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub>, , используемое для качественной характеристики дефектности углеродных материалов, свидетельствуют о высоком содержании дефектов в каркасе нанохорнов, которые расположены в том числе на конических кончиках частиц. Исследование УНХ-0 методом ТГА показало высокую термоокислительную стабильность образца, потери массы до 500 °С не превышают 5 % (Рисунок 18б). Это свидетельствует о низком содержании аморфного углерода [43,46]. Дифференциальная кривая ТГ (ДТГ) образца УНХ-0

имеет ассиметричный пик приблизительно 670 °С, соответствующий окислению «почковидных» УНХ (630 С) [46,54,186,187] и графитовых структур [187]. Окисление УНХ происходит в интервале 500-700 °С в одну стадию, связанную, в основном, с выгоранием нанохорнов.

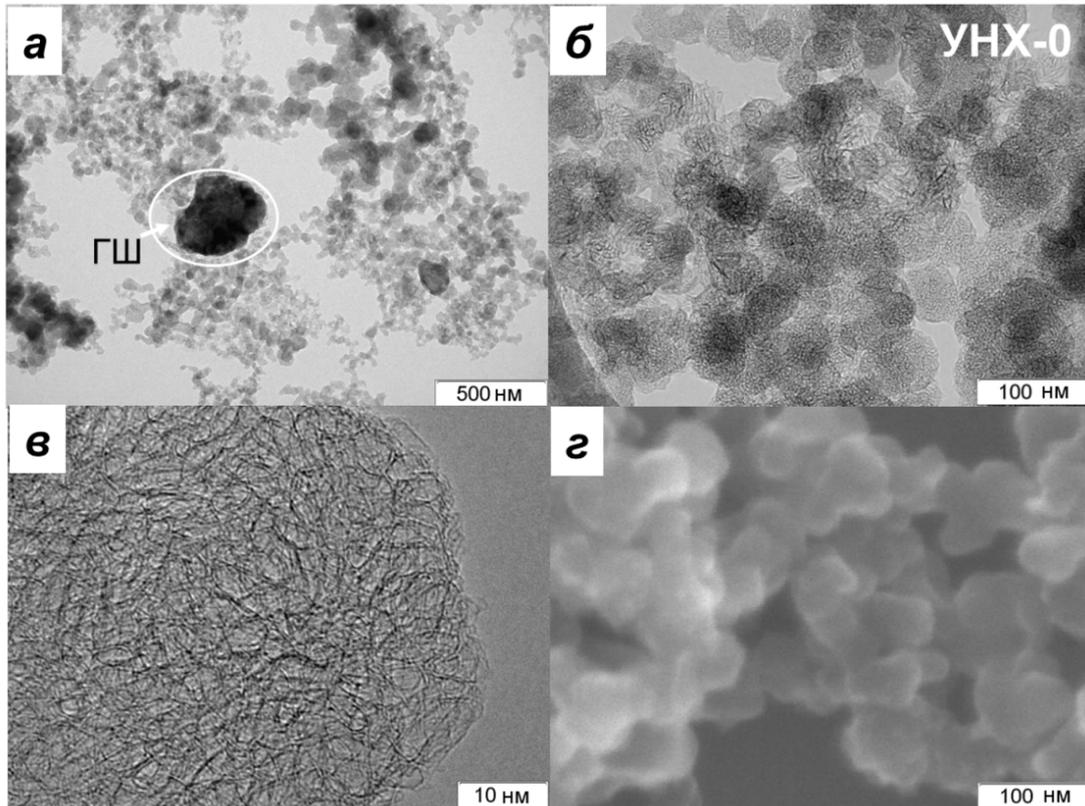


Рисунок 17 – (а-в) Микрофотографии ПЭМ различного разрешения для УНХ-0, (г) Микрофотография СЭМ

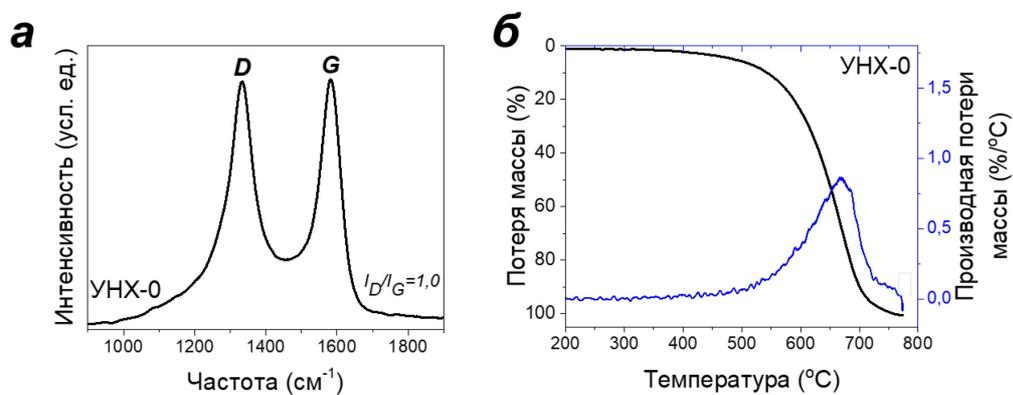


Рисунок 18 – (а) Спектр КРС и (б) Кривые ТГА УНХ-0

### 3.1.2 Характеризация нанохорнов, синтезированных с добавлением толуола

Добавление в реакционную камеру толуола при горении графитового стержня привело к формированию индивидуальных нанохорнов большей длины и меньшего диаметра по сравнению с частицами в образце УНХ-0. Также обнаружено уменьшению диаметра их агломератов (до ~10 нм и 30 нм для Н4-УНХ, соответственно) и увеличению размера вторичный ассоциатов сферических агломератов (Рисунки 19-20).

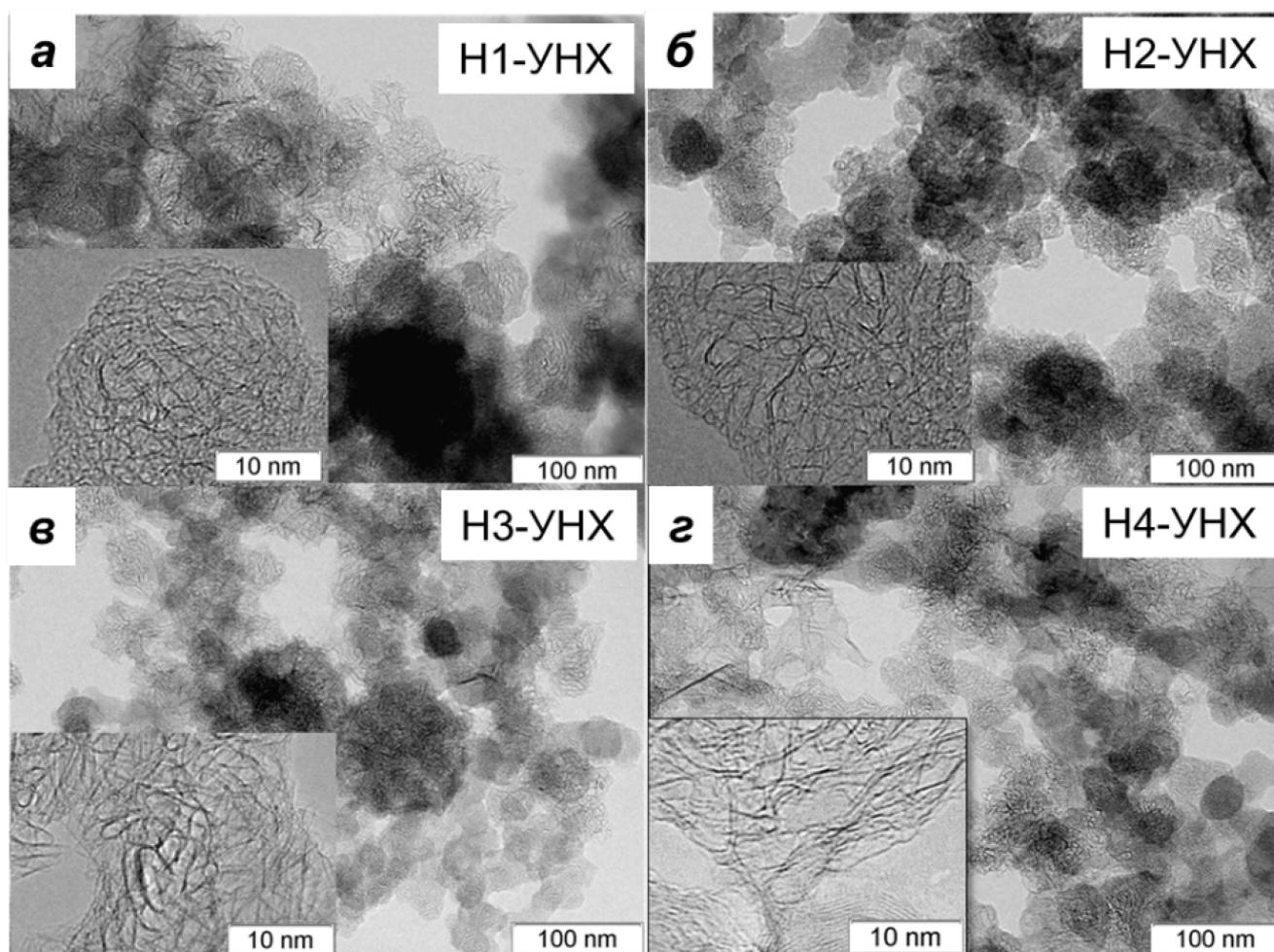


Рисунок 19 – ПЭМ микрофотографии УНХ Н1-УНХ (а), Н2-УНХ (б), Н3-УНХ (в) и Н4- УНХ (г)

Двукратное уменьшение пикнометрической плотности образцов Н1-УНХ, Н2-УНХ, Н3-УНХ относительно значения для УНХ-0 указывает на формирование материала с более пористой структурой при добавлении в синтез толуола

(Таблица 4). С другой стороны, уменьшение УПП для Н2-УНХ и Н3-УНХ относительно значений для образца сравнения говорит о том, что поры преимущественно недоступны для сорбции азота, т.е. нанохорны в образцах серии Н-УНХ настолько тесно связаны друг с другом, что поверхности внутренних полостей не участвуют в процессе адсорбции-десорбции азота. Последнее указывает на образование прочно связанных вторичных ассоциатов. Согласно данным ТГА окисление УНХ происходит в интервале 600-700 °С в одну стадию, связанную с выгоранием нанохорнов (Рисунок 21а) [46,54,186,187]. В интервале 1000-2000  $\text{см}^{-1}$  спектры КРС образцов серии Н-УНХ содержат полосы D и G. Отношение  $I_D/I_G$  уменьшается при увеличении концентрации толуола в синтезе (Рисунок 21б). Это указывает на то, что добавление толуола в электродуговой синтез инициирует формирование наночастиц с более совершенной структурой и согласуется с удлинением индивидуальных нанохорнов (Рисунок 19). Поэтому сохранение широкой и интенсивной полосы D в спектрах образцов Н-УНХ можно связать с преимущественным вкладом в данную зону колебаний углеродных атомов, формирующих топологические дефекты на кончиках частиц.

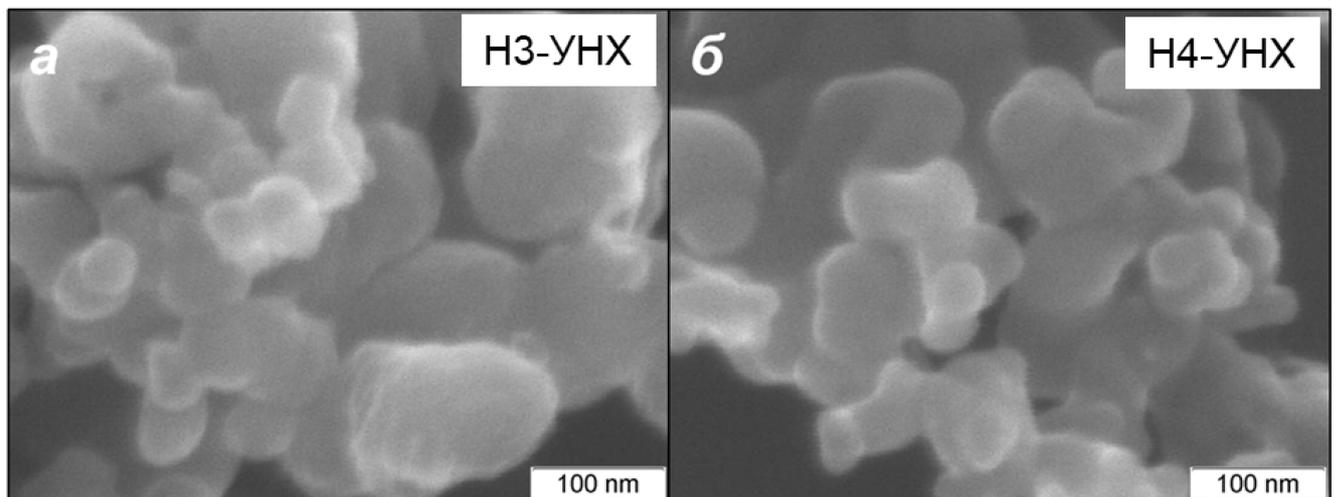


Рисунок 20 – СЭМ микрофотографии УНХ Н3-СНН (а) и Н4-СНН (б)

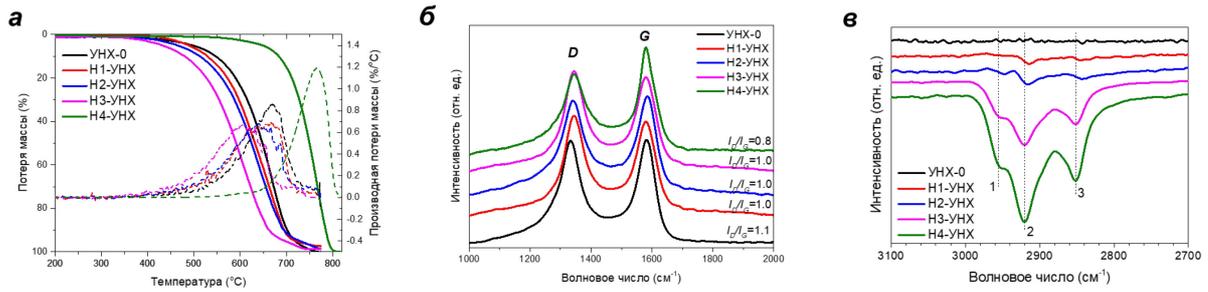


Рисунок 21 – ТГ- и ДТГ-кривые (а), спектры КРС (б) и ИК-спектры (в) для образцов УНХ-0, Н1- УНХ, Н2- УНХ, Н3- УНХ и Н4- УНХ

Таблица 4 – Объем толуола, использованный в синтезе ( $V_{tol}$ ), диаметр агрегатов ( $D_{ag}$ ), длина ( $L$ ) и диаметр ( $D$ ) отдельного нанохорна, температура максимальной скорости потери веса ( $T_{max}$ ),  $I_D/I_G$  отношение, пикнометрическая плотность ( $\rho$ ), удельная площадь поверхности (УПП), коэффициент заполнения ( $k_{nh}$ ), оценочный диаметр ассоциатов ( $D_{as}$ ), проводимость постоянного и переменного тока ( $\sigma_{DC}$  и  $\sigma_{AC}(1 \text{ МГц})$ ) образцов УНХ.

Образец	$V_{tol}$ , мл	$D_{ag}$ , нм	$L$ , нм	$D$ , нм	$T_{max}$ , °C	$I_D/I_G$	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	УПП, м <sup>2</sup> /г	$k_{nh}$	$D_{as}$ , nm	$\sigma_{DC}$ , См/м	$\sigma_{AC}$ , См/м
УНХ-0	0	46	4	2	669	1,0	0,26	308	0,15	46	0,017	0,022
Н1-УНХ	0,8	38	6	2	666	1,0	0,12	342	0,07	90	0,023	0,027
Н2-УНХ	1,6	36	8	2	637	1,0	0,13	235	0,08	121	0,056	0,072
Н3-УНХ	2,4	34	10	2	605	1,0	0,14	173	0,09	152	0,087	0,090
Н4-УНХ	8				760	0,8	0,56	55	-	-		

Образец Н4-УНХ выделяется в серии УНХ наличием графитовых фрагментов (вставка на Рисунок 19г), появление которых можно связать с отрывом графитовых структур испаряемого электрода вследствие менее равномерного горения дуги при добавлении 8 мл толуола. ТГА анализ данного образца показал два процесса потери массы при 600 и 750 °C, связанные с термическим окислением УНХ [46,54,186,187] и графитовых частиц [187] (Рисунок 21а). Наличие большого количества графитовых структур согласуется с результатами увеличением

пикнометрической плотности образца Н4-УНХ до  $0.56 \text{ г/см}^3$  (Таблица 4) и уменьшением УПП (около  $55 \text{ м}^2/\text{г}$ ). Это говорит о наиболее тесной связи между индивидуальными нанохорнами в сферических агрегатах и агрегатов во вторичных ассоциатах образца Н4-УНХ.

ИК-спектры УНХ свидетельствуют о функционализации поверхности материалов при добавлении толуола в синтез (Рисунок 21в). В спектрах образцов Н3-УНХ и Н4-УНХ присутствуют полосы 1–3, относящиеся к колебаниям  $-\text{CH}_x$  групп. Пиролиз толуола в дуге может сопровождаться образованием метильных радикалов [188–190], молекул метилена и радикалов  $\text{CCH}_2$  [191], которые взаимодействуют с поверхностью УНХ с образованием групп  $-\text{CH}_3$  и  $-\text{CH}_2$ . Пик 1 соответствует асимметричным колебаниям в  $\text{CH}_3$ ; пик 2 обусловлен асимметричным колебанием фрагментов  $\text{CH}_2$  и  $\text{CH}$ ; пик 3 соответствует асимметричному колебанию фрагмента  $\text{CH}_2$  [192,193]. При увеличении содержания толуола от 1,6 до 8,0 мл интенсивность этих пиков значительно возрастает. Было предположено, что функционализация нанохорнов  $-\text{CH}_x$  группами приводит к изменению распределения плотности заряда на поверхности, что способствует взаимодействию частиц между собой [164](Рисунок 22).

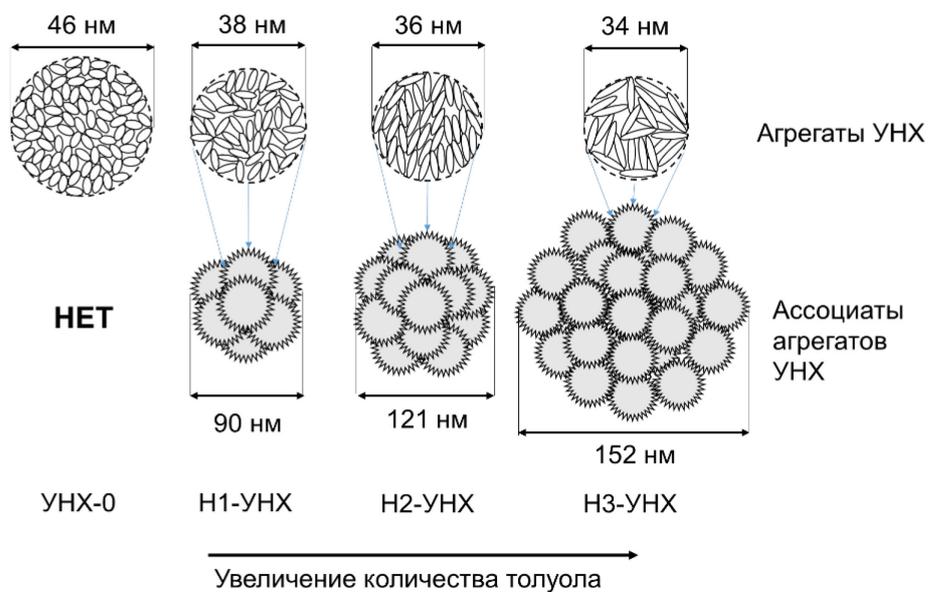


Рисунок 22 – Предложенная модель структуры агрегатов и вторичных ассоциатов в УНХ-0, Н1-УНХ, Н2-УНХ и Н3-УНХ.

Используя пикнометрическую плотность и УПП можно оценить размер ассоциатов агломератов нанохорнов. Для этого выразим плотность в виде:

$$\rho = \frac{k_{nh}}{V_{nh}} \cdot \frac{S_{nh} \cdot 2m_C}{\frac{3\sqrt{3}}{2} \cdot (a_{C-C})^2}, \quad (24)$$

где  $k_{nh}$  – это коэффициент заполнения нанохорнов внутри агрегатов,  $S_{nh}$  и  $V_{nh}$  — площадь поверхности и объем цилиндрического индивидуального нанохорна длиной  $L$  с полусферическими шляпками диаметром  $D$ , определенные по ПЭМ-изображениям (Таблица 4),  $a_{C-C}=1,42 \text{ \AA}$  – длина С-С связи,  $m_C=1,9944 \cdot 10^{-23} \text{ г}$  – масса атома углерода. Низкая плотность образцов нанохорнов указывает на их высокую пористость. Иными словами, коэффициент  $k_{nh}$  должен быть значительно меньше значения для любого случая плотной упаковки (например,  $k=0,74$  для максимально плотно упакованных шаров). Подстановка структурных данных в уравнение 24 позволило оценить факторы заполнения:  $k_{nh}$  составляют около 0,15 для образца УНХ-0 и около 0,07, 0,08 и 0,09 для образцов Н1-УНХ, Н2-УНХ и Н3-УНХ соответственно. Это означает, что в материалах Н-УНХ между нанохорнами в порошке создается больше пустот по сравнению с упаковкой частиц в образце УНХ-0. Далее, введение толуола в электрическую дугу снижает значение УПП до 235 и 173 м<sup>2</sup>/г для образцов Н2-УНХ и Н3-УНХ соответственно. Учитывая почти постоянную плотность всех образцов серии Н-УНХ, эта тенденция может быть реализована, если значительная часть поверхности нанохорна не вовлекается в процесс адсорбции азота. Мы предполагаем, что для модифицированных образцов имеет место прочное связывание агрегатов УНХ. В общем случае значение УПП ( $S_{BET}$ ) можно связать с плотностью материала  $\rho$ , коэффициентом упаковки ассоциатов  $k_{as}=0,62$  (близким к значению объемноцентрированной кубической и простой гексогональной плотнейших упаковок, 0,68 и 0,605 соответственно) и средним диаметром квазисферических частиц ( $D_{as}$ ) с помощью следующего уравнения:

$$S_{BET} = \frac{k_{as}}{\rho} \cdot \frac{\pi D_{as}^2}{\frac{1}{6} \pi D_{as}^3}. \quad (25)$$

Полученные их уравнения 16 значения  $D_{as}$  для образцов Н1-УНХ, Н2-УНХ и Н3-УНХ составляют около 90, 121 и 152 нм, что превышает средний диаметр квазисферических агрегатов, обнаруженных на изображениях ПЭМ. Для образцов Н1-УНХ, Н2-УНХ и Н3-УНХ значения, оцененные по уравнению (25), соответствуют ассоциации не более 9, 28 и 66 агрегатов, в то время как для УНХ-0 значения получаются с помощью ПЭМ и уравнения (25) совпадают (около 45 нм). Это указывает на то, что добавление толуола в электрическую дугу вызывает не только функционализацию поверхности УНХ, но и сильные взаимодействия между соседними агрегатами (Рисунок 22).

Для образца Н4-УНХ провести подобную аналогию нельзя из-за присутствия большого количества графитовых частиц, хотя точно так же наблюдаются агрегаты диаметром около 30 нм и ассоциаты неправильной формы длиной около 150 нм (Рисунок 20б).

Полученные выводы об изменении морфологии и взаимодействия между нанохорнами и их агрегатами при добавлении толуола в синтез свидетельствуют о возможности изменения проводимости УНХ и, как следствие, диэлектрических свойств композиционных материалов с ними. Экспериментальное исследование импеданса УНХ показало, что для всех порошков зависимость проводимости от частоты следует степенному закону, известному как «универсальный динамический отклик»

$$\sigma_{AC} = \sigma_{DC} + A \cdot \omega^s, \quad (26)$$

где  $\sigma_{DC}$  соответствует проводимости постоянного тока, которую можно оценить по низкочастотному плато [194]. (Рисунок 23). Проводимость на постоянном токе образца УНХ-0  $\sigma_{DC}$  составляет 0,017 См/м (Таблица 4), что согласуется с литературными данными [52,195]. Проводимость УНХ почти не изменяется при добавлении 0,8 мл толуола в синтез. Однако, для образцов Н2-УНХ и Н3-УНХ проводимость постоянному току увеличивается в 3 и 5 раз, соответственно. Более высокое значение проводимости модифицированных  $-CN_x$  группами УНХ показывает более низкий активационный барьер для переноса

заряда между частицами в порошке, что согласуется с предположением об образовании электромагнитно связанных ассоциатов, что повышает электропроводность УНХ.

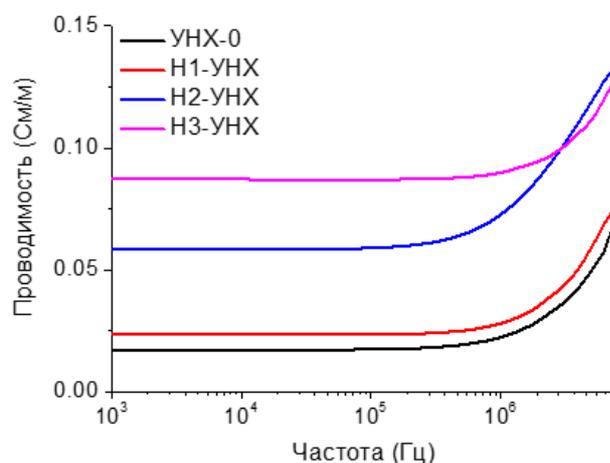


Рисунок 23 – Частотная зависимость электропроводности УНХ

### ***3.1.3 Характеризация термически обработанных нанохорнов, синтезированных с добавлением толуола***

Важной характеристикой наполнителей композиционных материалов является смачиваемость и возможность получить их устойчивую дисперсию. На примере дистиллированной воды, как полярного растворителя, была изучена седиментация водных суспензий УНХ, в том числе окисленных на воздухе при температурах 400 и 500 °С в течении 1 часа.

По данным СЭМ, отжиг УНХ на воздухе при 400 и 500 °С приводит к уменьшению размеров ассоциатов и агрегатов (Рисунок 24). Форма агрегатов отличается от шаровидной, что свидетельствует о частичном удалении углерода из образцов. Температура 400 °С соответствует температуре горения аморфного углерода [43,46]. Взвешивание образцов до и после отжига в течение 1 ч показало небольшую потерю массы образцов, (Таблица 5), что свидетельствует о высокой чистоте полученных нами УНГ от аморфного углерода. Ранее в лаборатории физикохимии наноматериалов была разработана методика открытия ОУНТ при отжиге при 500°С [160]. Поэтому мы выбрали эту температуру для обработки УНХ

с целью открытия из кончиков. Окисление при 500 °С уменьшило массу образцов УНХ-0, Н3-УНХ, Н4-УНХ на 19, 18 и 8% соответственно (Таблица 5).

Таблица 5 – Потеря массы УНХ-0, Н3-УНХ, Н4-УНХ при термической обработке на воздухе

	Исходный образец		
Потеря массы, %	УНХ-0	Потеря массы, %	УНХ-0
$T=400^{\circ}\text{C}$ , 1 час	$7 \pm 2$	$T=400^{\circ}\text{C}$ , 1 час	$7 \pm 2$
$T=500^{\circ}\text{C}$ , 1 час	$19 \pm 2$	$T=500^{\circ}\text{C}$ , 1 час	$19 \pm 2$

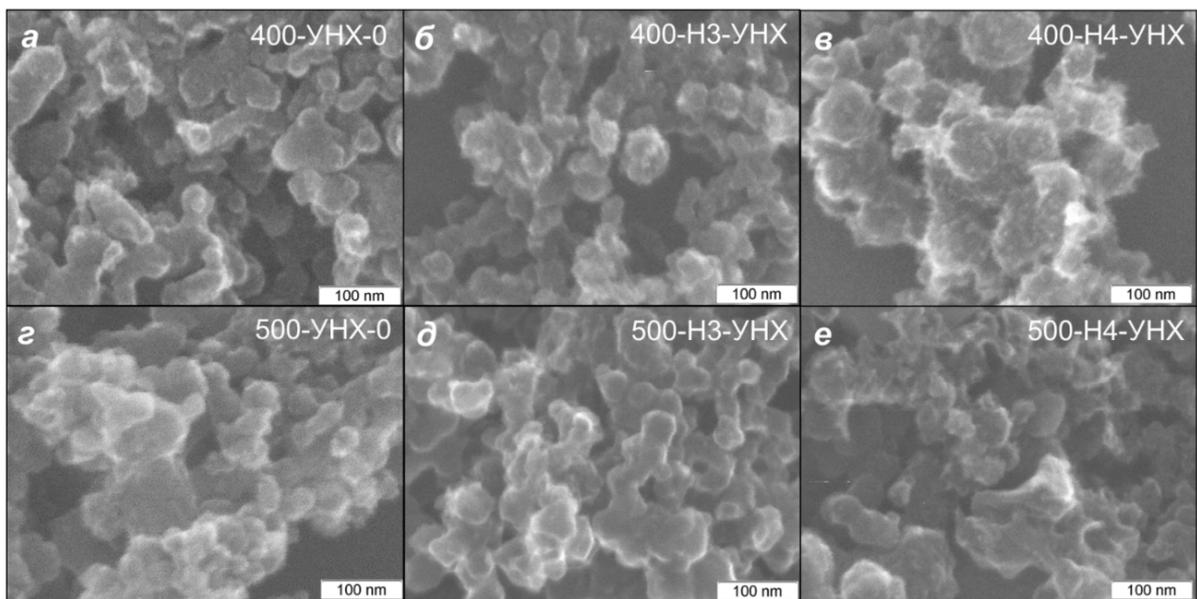


Рисунок 24 – Микрофотографии СЭМ УНХ, термически обработанных при температуре 400 °С (а-в) и 500 °С (г-е)

Спектры КРС термически обработанных УНХ содержат основные полосы D ( $1350\text{ см}^{-1}$ ) и G ( $1580\text{ см}^{-1}$ ) и менее интенсивные пики около  $2700\text{ см}^{-1}$  и  $2920\text{ см}^{-1}$  (Рисунок 25). Пик при  $2700\text{ см}^{-1}$  характеризуется обертоном полосы D (2D). Слабый пик при  $2920\text{ см}^{-1}$  формируется модой D и модой D' [196,197]. Интенсивности основных полос спектра КРС почти изменяются после термической обработки УНХ-0. С другой стороны, после  $400^{\circ}\text{C}$  отжига в спектрах наблюдается увеличение отношения интегральной интенсивности D+D' и увеличение полосы

2D, что можно отнести к присоединению дополнительных кислородсодержащих групп и выгоранию аморфной составляющей, соответственно. Интенсивность полосы 2D в спектре образцов 500-УНХ-0 понижается по сравнению со значением в спектре образца 400-УНХ-0. Это подтверждает открыванием концов нанохорнов при температуре 500 °С. Для образца 400-НЗ-УНХ значение  $I_{2D}/I_G$  уменьшилось, вероятно, за счет присоединения кислородных групп к поверхности. Открытие концов нанохорнов при 500 °С приводит к образованию оборванных связей, которые подвергаются атаке кислорода, увеличивая значение  $I_D/I_G$ . Среди других образцов Н4-УНХ демонстрирует наиболее низкое значение  $I_D/I_G$ .

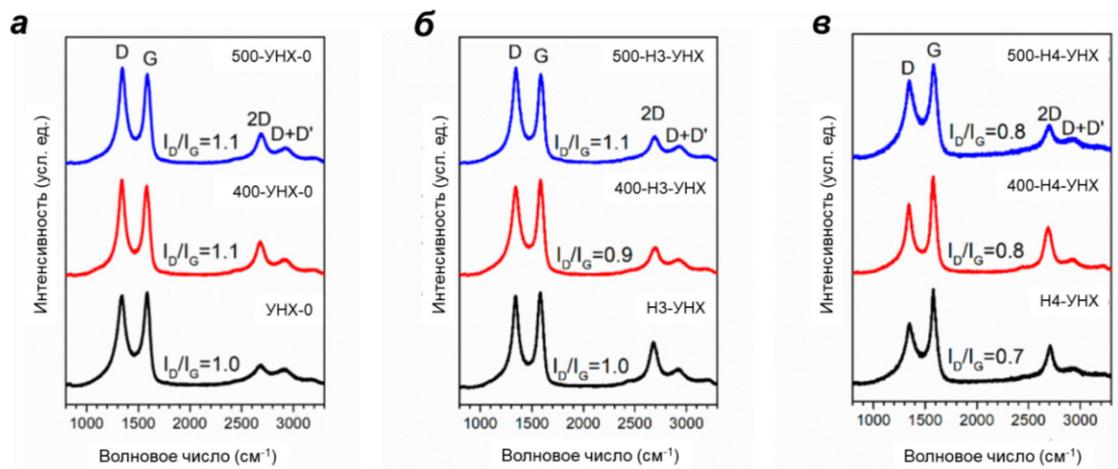


Рисунок 25 – Спектры КРС исходных и термически обработанных УНХ-0 (а), НЗ-УНХ (б) и Н4-УНХ (в)

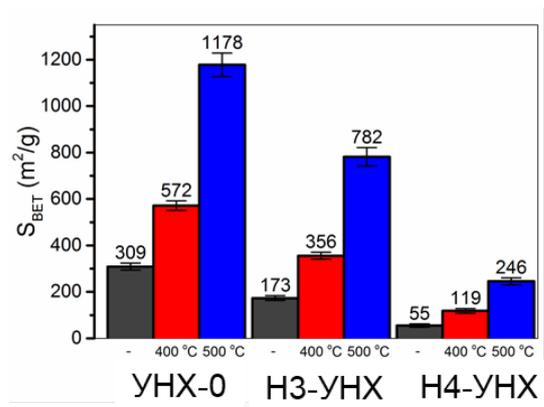


Рисунок 26 – Удельная площадь поверхности УНХ УНХ, НЗ-УНХ и Н4-УНХ до и после термической обработки

На Рисунке 26 представлены УПП исходных и окисленных образцов УНХ. Добавление толуола в электрическую дугу значительно снижает УПП. Учитывая, что образцы НЗ-УНХ и Н4-УНХ содержат в основном ассоциаты сферических агрегатов, это свидетельствует о том, что межагрегатные пространства в ассоциатах также недоступны для адсорбции  $N_2$ . Кроме того, более низкая способность к адсорбции молекул азота может быть связана с декорированием поверхности нанохорна группами  $-CH_x$ , как это было показано методом ИК спектроскопии (Рисунок 21в). УПП увеличивается с температурой обработки для всех образцов. Окисление при  $400^\circ C$  удваивает значения УПП всех УНХ. В данном случае, учитывая небольшую потерю веса образцов (Таблица 5), такая обработка частично разрушает агрегаты без существенного влияния на индивидуальные нанохорны. При повышении температуры до  $500^\circ C$  УПП увеличивается еще вдвое. Максимальное значение  $1180 \text{ м}^2/\text{г}$  достигается для образца 500-УНХ-0, что сравнимо с ранее полученными результатами для открытых нанохорнов ( $800 \text{ м}^2/\text{г}$  [198],  $1420 \text{ м}^2/\text{г}$  [199],  $1450 \text{ м}^2/\text{г}$  [200] и  $1720 \text{ м}^2/\text{г}$  [201]). Более того, УПП близка к теоретическому значению для открытых однослойных углеродных нанотрубок ( $1315 \text{ м}^2/\text{г}$  [202]). Увеличение УПП окисленных УНХ подтверждает предположение, что кончики нанохорнов открываются, освобождая внутреннее пространство для взаимодействия с молекулами азота.

На Рисунке 27 показаны ИК-спектры термически обработанных УНХ. Для всех исходных образцов наблюдаются при  $1550\text{--}1560 \text{ см}^{-1}$  полосы, обозначенные как валентные колебания углеродной сетки  $C=C$ . Кроме того, можно увидеть много полос от функциональных групп: широкая полоса валентных колебаний  $C-O$  расположена между  $1000$  и  $1300 \text{ см}^{-1}$ , полоса  $1730 \text{ см}^{-1}$  может быть отнесена к валентным колебаниям  $C=O$ , слабая полоса валентных колебаний  $O-H$  находится между  $3100$  и  $3600 \text{ см}^{-1}$ . Частоты колебаний  $C-O$  зависят от особенностей с колебаний растяжения соседней связи  $C-C$ . В частности, полосы при  $1035$  и  $1150 \text{ см}^{-1}$  можно было отождествить с валентными колебаниями  $C-OH$  и  $C-O-C$  соответственно [203]. Широкая полоса поглощения между  $600$  и  $700 \text{ см}^{-1}$

соответствует деформационным колебаниям  $\text{COO}^-$  в карбоксилат-анионе [204]. Кроме того, в спектрах образцов НЗ-УНХ и Н4-УНХ присутствуют полосы 1–5, относящиеся к колебаниям  $-\text{CH}_x$  групп. Асимметричные и симметричные колебания в  $\text{CH}_3$  вызывают пики 1 и 5 на Рисунок 27б,в соответственно; пик 2 обусловлен асимметричным колебанием фрагментов  $\text{CH}_2$  и  $\text{CH}$ ; пик 3 соответствует асимметричному колебанию фрагмента  $\text{CH}_2$ ; пик 4 связан с изгибом фрагментов  $\text{CH}_3$  и  $\text{CH}_2$  [192,193]. При увеличении содержания толуола от 2,4 до 8,0 мл интенсивность этих пиков значительно возрастает. Участие углеводородных радикалов в синтезе упрощает присоединение  $-\text{CH}_x$  групп к графитовой поверхности, как это было показано для метилированных ОУНТ [205]. При термолизе толуола молекулярные радикалы  $\text{C}_n\text{H}_m$  образуются непосредственно в дуге при пиролизе толуола [188,189]. Таким образом, присоединение  $-\text{CH}_x$  групп согласуется с работой [205].

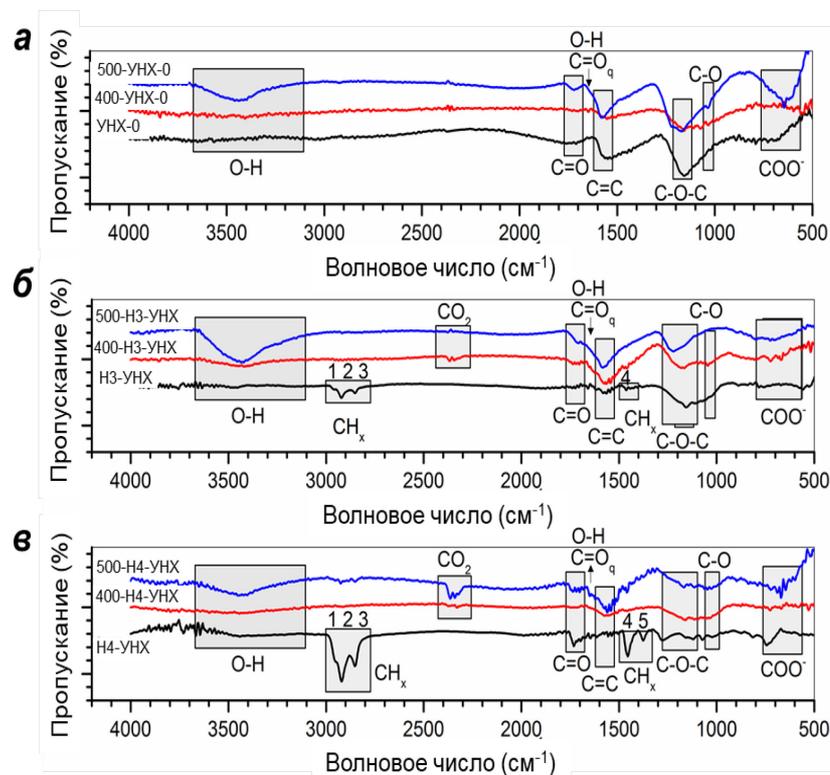


Рисунок 27 – ИК-спектры исходных и термически окисленных УНХ. Пики, обозначенные цифрами 1–5, относятся к колебаниям групп  $-\text{CH}_x$ , пояснения в тексте

В спектрах термически обработанных УНХ наблюдается усиление интенсивности валентных полос O–H, C–O и C=O, что свидетельствует о функционализации нанохорнов гидроксильными и карбоксильными группами и присутствия адсорбированных молекул воды [206]. Новые пики, появившиеся между 1630 и 1690  $\text{см}^{-1}$ , могут быть связаны с колебаниями полос O–H или с полосами валентных колебаний C=O хиноновых групп. В последнем случае частота зависит от положения кислорода в кольце [207]. Пики валентных колебаний  $-\text{CH}_x$  отсутствуют в спектрах окисленных УНХ, а полосы поглощения, появившиеся около 2322, 2340 и 2362  $\text{см}^{-1}$  относятся к молекулам  $\text{CO}_2$  во внутренних порах термообработанных УНХ.

Обзорные РФЭС-спектры образцов выявили углерод и кислород в качестве доминирующих элементов. Поверхностная концентрация кислорода была оценена как ок. 4 ат.% для образца УНХ-0 и ок. 3 ат.% для образцов Н3-УНХ и Н4-УНХ. Содержание кислорода после обработки при 400 °С оставалось примерно одинаковым, а для образцов 500-УНХ-0, 500-Н3-УНХ и 500-Н4-УНХ оно увеличилось до 5, 6 и 5 ат. %. Содержание кислорода, определенное поверхностно-чувствительным методом РФЭС, хорошо согласуется с данными, полученными с помощью ЭДС с глубины менее 5 мкм (Рисунок 28).

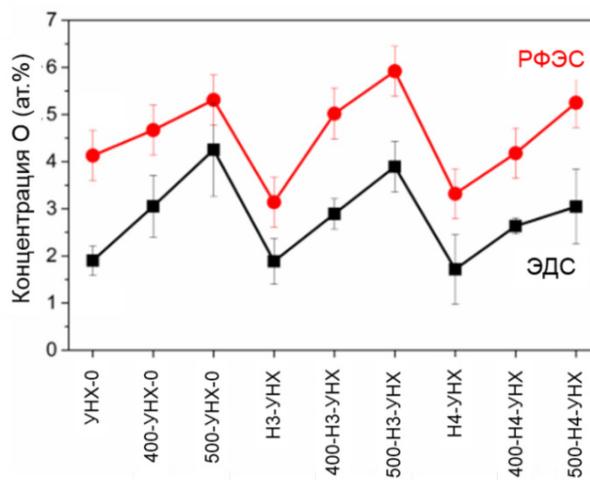


Рисунок 28 – Концентрация кислорода, полученная методами РФЭС и ЭДС

На Рисунке 29 представлены РФЭС C 1s и O 1s спектры УНХ, окисленных при температуре 500 °С, в сравнении с исходными образцами. Спектры РФЭС C 1s были разложены на четыре компоненты (Рисунок 29а,б). Низкоэнергетический асимметричный пик с шириной на полувысоте 1,3 эВ, расположенный при 284,5 эВ, соответствует  $sp^2$ -атомам углерода [208,209] и представляет собой хорошо упорядоченную область нанохорнов. Симметричный пик на 285,3–285,5 эВ может быть отнесен к связям С–Н [210] и  $sp^2$ -атомам углерода, которые являются соседями фрагментов С–О. Кроме того, спектральная интенсивность в области 285,3–285,5 эВ может быть связана с С–С-связями между отдельными нанохорнами [211]. Различные углеродно-кислородные фрагменты проявляются в спектре как плечо с высокой энергией связи (связи С–О и С=О) с энергией 286–287 эВ. Слабую полосу, расположенную на ~290,3 эВ, следует отнести к сателлиту пика 284,5 эВ. Разность энергий между этим пиком и положением основной линии C 1s (5,8 эВ) значительно меньше, чем у графита (6,7 эВ), что свидетельствует о высокой гофрированности графитовых слоев в нанохорнах [169]. С учетом интегральных интенсивностей пиков количество углеводородных загрязнений на поверхности УНХ снижается с 9% до 7% после обработки при 500 °С на воздухе. РФЭС-анализ позволяет получать информацию с глубины менее 5 нм, что примерно равно длине отдельного нанохорна. Введение в синтез толуола приводит к образованию крупных ассоциатов диаметром более 100 нм (Рисунки 19-20). Поэтому, большинство  $C_nH_x$ -групп, находящихся внутри ассоциатов, недоступны для РФЭС-анализа.

Изменения в спектрах РФЭС O 1s УНХ после термического окисления сходны для всех образцов на фоне низкой концентрации кислорода (Рисунок 29в,г). Спектры исходных образцов имеют две компоненты, расположенные при 533,7 и 532,4 эВ (обозначены цифрами 1 и 2). Компонента 1 может быть связана с водой, адсорбированной из воздуха. Компоненту 2 можно отнести к гидроксильной (–ОН) и эфирной (С–О–С) группам [212]. В спектрах образцов 500-УНХ, 500-Н3-УНХ и 500-Н4-УНХ присутствует дополнительная компонента 3, расположенная при

531,3 эВ, которую можно отнести к связям C=O в хинонной и карбоксильных группах [212]. С учетом интегральных интенсивностей пиков 2 и 3 количество функциональных кислородных групп на поверхности образца 500-УНХ-8 значительно больше, чем у других образцов.

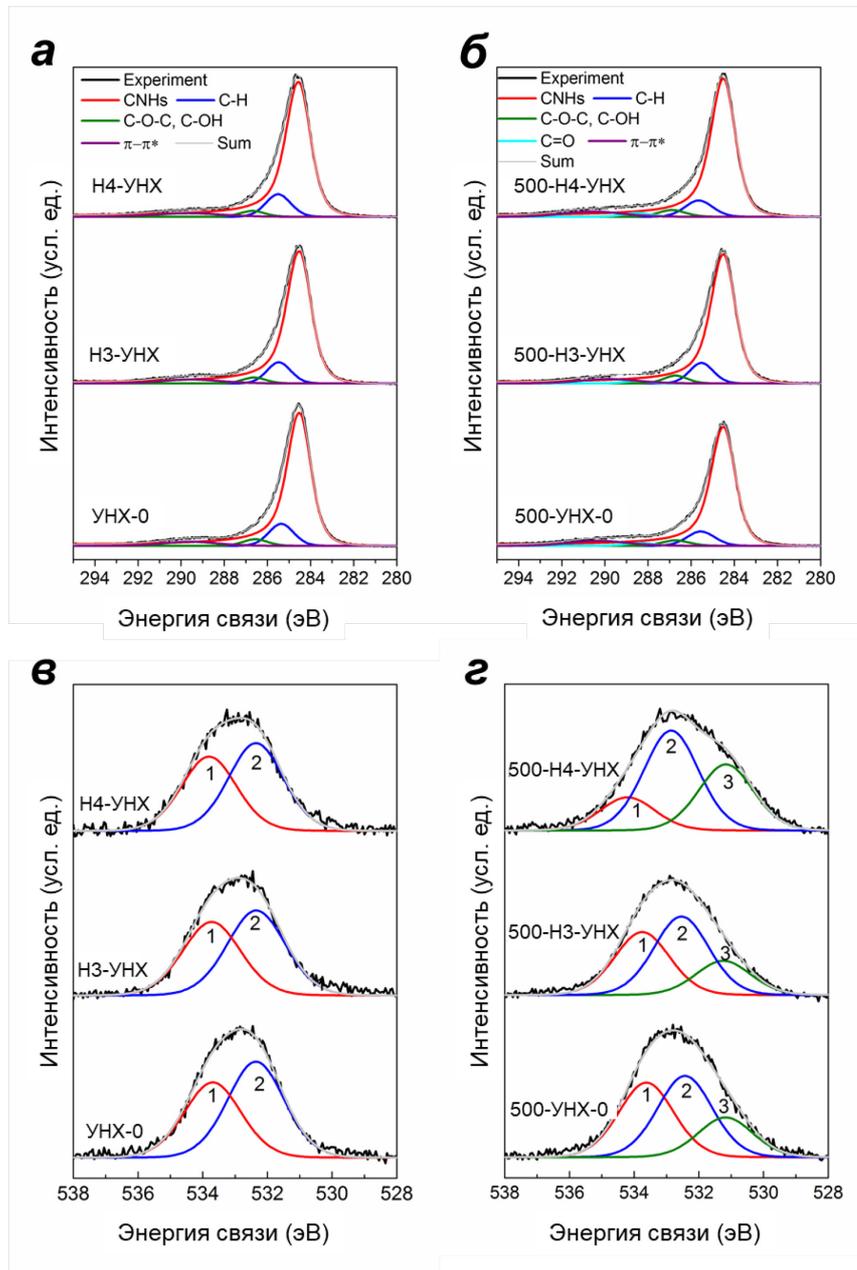


Рисунок 29 – РФЭС C 1s и O 1s спектры исходных УНХ (а, в) и термически окисленных при 500 °С (б, г)

Морфология и состояние поверхности УНХ-0 сильно влияют на свойства водной суспензии, такие как дисперсия, седиментация и коэффициент экстинкции.

В Таблице 6 приведены гидродинамические диаметры частиц исходных УНХ в воде, полученные усреднением по интенсивностям автокорреляционных функций и числу частиц [213]. Как видно, на светорассеяние в основном влияют крупные частицы, тогда как мелких частиц во взвесах больше. На СЭМ- и ПЭМ-изображениях образца УНХ-0 видны агрегаты размером 30–50 нм (Рисунок 17), сросшиеся в ассоциаты размером 100 нм, тогда как расчетные гидродинамические диаметры значительно больше. Это означает, что ассоциация УНХ происходит в воде. Для образца Н4-УНХ гидродинамический диаметр увеличивается относительно значения для образца УНХ-0. Это свидетельствует об усилении взаимодействия между поверхностями агломератов, модифицированных  $-CH_x$  группами. Термическое окисление при 500 °С образца УНХ-0 незначительно изменяет размер частиц, вероятно, из-за статистического сдвига распределения частиц по размерам после сжигания более мелких структур. С другой стороны, диаметр образца Н4-УНХ, по оценкам, уменьшился примерно вдвое после термической обработки (Таблица 6), что указывает на частичное разрушение ассоциатов. Это согласуется с уменьшением концентрации  $CH_x$ -групп в образцах Н3-УНХ и Н4-УНХ после термической обработки, как показали данные ИК и РФЭС (Рисунок 27 и Рисунок 29, соответственно).

Таблица 6 – Гидродинамические диаметры частиц исходных и термически обработанных УНХ в воде, полученные усреднением по распределению интенсивностей автокорреляционных функций и числа частиц

Образец	Гидродинамический диаметр, нм	
	Усреднение по интенсивности	Усреднение по числу частиц
УНХ-0	$300 \pm 20$	$120 \pm 50$
500-УНХ-0	$330 \pm 30$	$140 \pm 60$
Н4-УНХ	$450 \pm 30$	$180 \pm 100$
500-Н4-СНН	$280 \pm 20$	$110 \pm 50$

Скорость оседания частиц и устойчивость суспензий оценивали по спектрам оптического поглощения, зарегистрированным через 1, 20, 40 мин, 1, 2, 3, 24, 48 ч и 3 месяца после обработки ультразвуком. Широкий пик поглощения при 930–1050 нм соответствует поглощению воды, тогда как пиков, соответствующих взаимодействию воды и нанохорнов, не наблюдается (Рисунок 30а). Поглощение водных суспензий термически обработанных УНХ увеличивается. Этот эффект можно объяснить уменьшением размера частиц при окислении, что согласуется с предыдущими результатами [208].

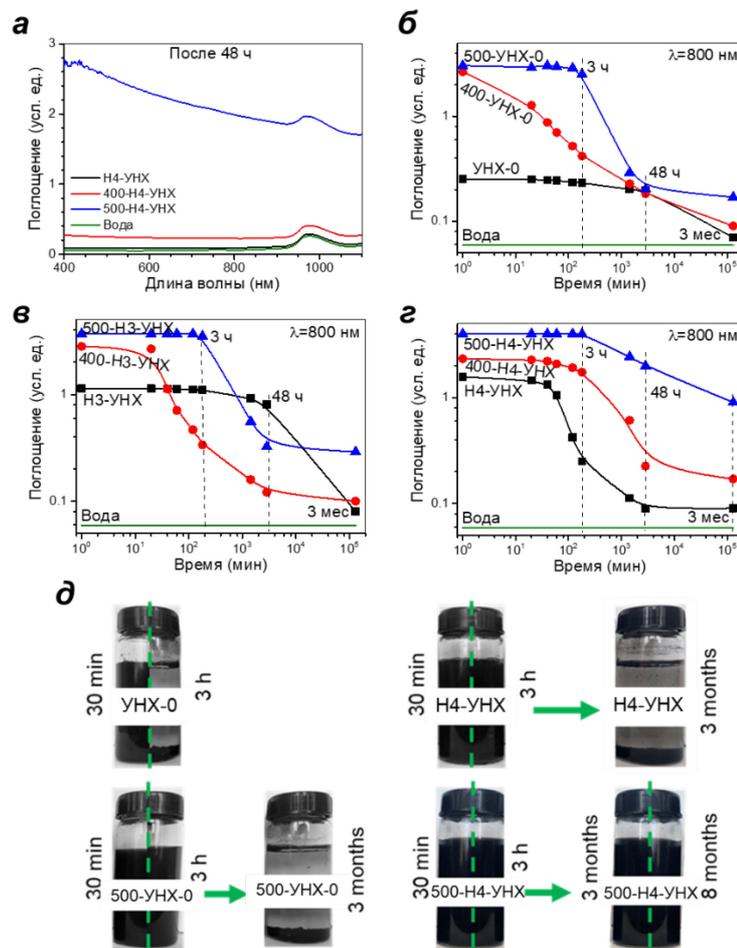


Рисунок 30 – (а) Поглощение водных суспензий Н4-УНХ, 400-Н4-УНХ и 500-Н4-УНХ, измеренное через 48 часов после обработки ультразвуком.  
 (б - г) Поглощение света на длине волны 800 нм для водных суспензий УНХ, измеренное в различные интервалы времени после обработки ультразвуком.  
 (д) Осаждение суспензий.

Данные поглощения, полученные при 800 нм, приводятся на Рисунке 30б–г. Образец УНХ-0 проявляет гидрофобное поведение в течение 3 часов. Далее дисперсные частицы частично начинают опускаться на дно кюветы (Рисунок 31д). Этот процесс продолжается до момента осаждения большинства частиц в конце 3-го месяца, сопровождаясь понижением интенсивности поглощения до значения, близкого к поглощению дистиллированной воды. Не смотря на более темный цвет суспензий 400-УНХ-0 и 500-УНХ-0 сразу после ультразвуковой обработки, в дальнейшем происходит оседание окисленных частиц на дно кюветы (в течение 24 ч). По-видимому, количества функциональных групп на поверхности образцов 400-УНХ-0 и 500-УНХ-0 недостаточно для образования устойчивых водородных связей с молекулами воды. Стабильность суспензий Н3-УНХ и Н4-УНХ улучшается по сравнению со стабильностью суспензии УНХ-0, вероятно, за счет  $\text{СН}_x$ -индуцированного усиления взаимодействия агрегатов УНХ с молекулами воды. Повышение температуры окисления позволяет улучшить долговременную стабильность водных суспензий образцов серии Н-УНХ. Несмотря на осаждение части вещества, суспензии 500-Н3-УНХ и 500-Н4-УНХ имеют темную окраску даже через 3 и 8 мес.

На основании анализа микроскопических и спектральных данных был предложен механизм термического окисления УНХ, объясняющий гидрофильность термообработанных  $\text{СН}_x$ -модифицированных УНХ в воде. Продуктами пиролиза толуола в электрической дуге являются углеводороды. Учитывая сходство спектров КРС и РФЭС (Рисунок 27 и Рисунок 29) всех исходных образцов, эти углеводороды присоединяясь к поверхности нанохорнов, не влияя на дефектность их углеродной сетки. Термическая обработка образца УНХ-0 при температуре 400°C на воздухе приводит к функционализации поверхности агрегатов группами С–ОН и С–О–С, которые в дальнейшем окисляются до карбонильных групп [214]. Они прикрепляются к дефектным местам поверхности нанохорнов, открывая кончики и увеличивая удельную площадь поверхности (Рисунок 26) в соответствии с данными литературы

[199,200,215,216]. Окисление образцов серии Н-УНХ сочетается с функционализацией протравленных конусов и функционализацией боковых стенок нанохорнов. Это увеличивает количество групп С=О, присоединенных к нанохорнам в ассоциатах, и позволяет добиться более равномерного покрытия поверхности УНХ кислородсодержащими группами, влияя на взаимодействие между УНХ и молекулами полярного растворителя. В частности, взаимодействуя с молекулами воды, С=О могут трансформироваться в карбоксильные группы, что приводит к смачиванию поверхности ассоциатов УНХ [217]. Полученная стабильность образца 500- Н4-УНХ выше стабильности суспензии УНХ в воде/бутаноле (стабильна в течение нескольких дней) [218] и воде/этиленгликоле (стабильна в течение 6 месяцев при концентрациях УНХ 5–50 мкг/мл) [219] и водная суспензия окисленных кислотой УНХ (стабильна в течение нескольких недель) [208].

#### ***3.1.4 Характеризация нанохорнов, синтезированных с добавлением меламина***

Аналогично описанным ранее УНХ, образцы УНХ-2 и УНХ-4 имеют сложную иерархическую структуру (Рисунок 31). Индивидуальные нанохорны объединены в агрегаты, которые в свою очередь образуют вторичные ассоциаты. Кроме агломератов квазисферической формы (“bud-like”), в УНХ с меламином зафиксированы георгиподобные агрегаты (“dahlia-like”) и графен (Рисунок 32). Средний размер «бутоноподобных» агрегатов уменьшился с 45 нм в образце УНХ-0 до 27 нм в образце УНХ-4. Из-за сложной формы границ этих агломератов мы можем оценить их размер только по ПЭМ-изображениям нескольких различных отдельных частиц. Средний размер составлял около 80 нм в образце УНХ-2 и около 60 нм в образце УНХ-4. Согласно работе [53], графеновые слои могли формироваться из-за присутствия азотсодержащих частиц в процессе дугового разряда и неравномерного горения дуги.

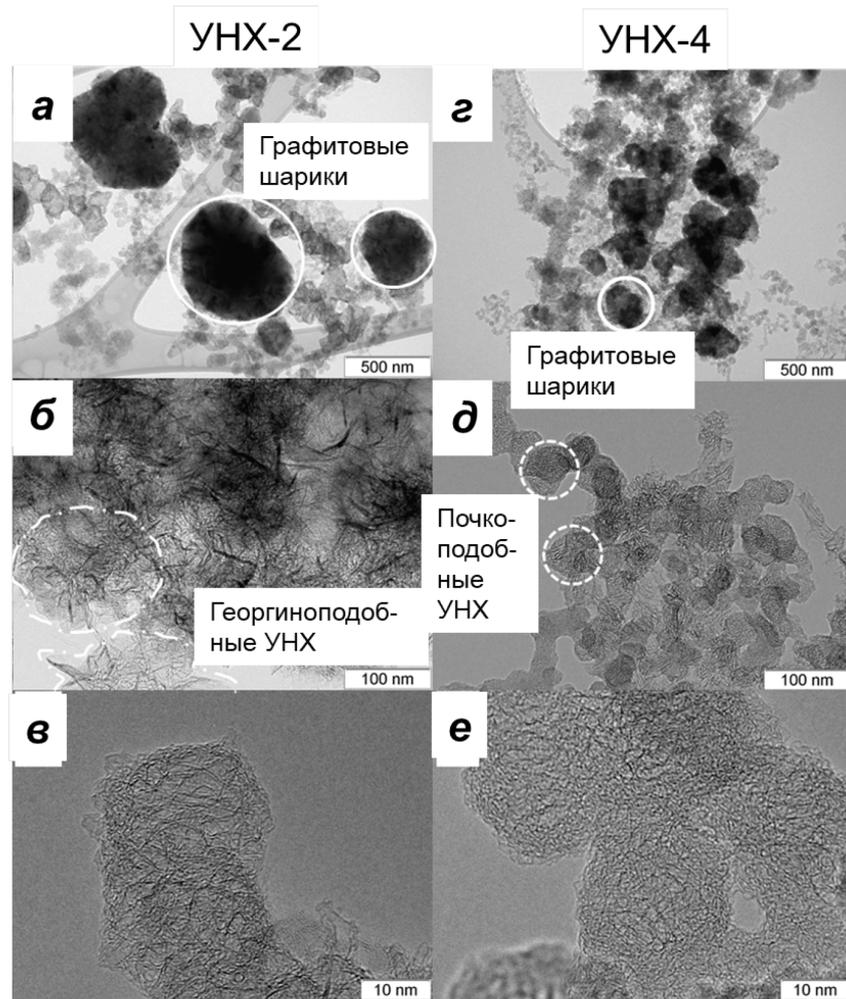


Рисунок 31 – Микрофотографии, полученные методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), для образцов УНХ-2 (а–в) и УНХ-4 (г–е)

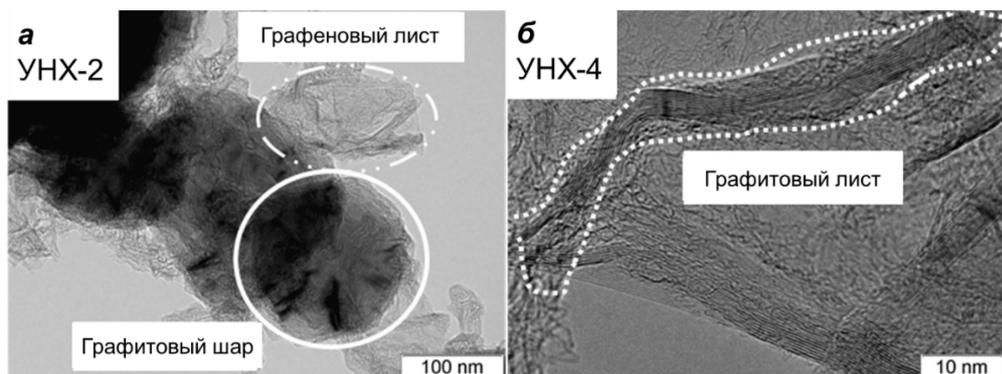


Рисунок 32 – Микрофотографии графитовых структур в образцах УНХ-2 и УНХ-4

Введение меламина и увеличение его содержания нелинейно влияют на плотность порошка УНХ. Средняя пикнометрическая плотность УНХ-2 и УНХ-4

составила 0,13 и 0,64 г/см<sup>3</sup>. Увеличение плотности в последнем случае, по-видимому, связано с присутствием в образце субмикронных сферических графитовых фрагментов, ГШ, видимых на изображениях ПЭМ как темные крупные квазисферические частицы (Рисунок 32г). Предполагается, что образование ГШ определяется градиентом температуры при горении дуги [46]. Вероятно, на этот параметр влияет добавка меламин в испаряемый стержень. Аналогичные эффекты наблюдались для образца Н4-УНХ, синтезированного с добавлением 8,0 мл толуола в процессе синтеза.

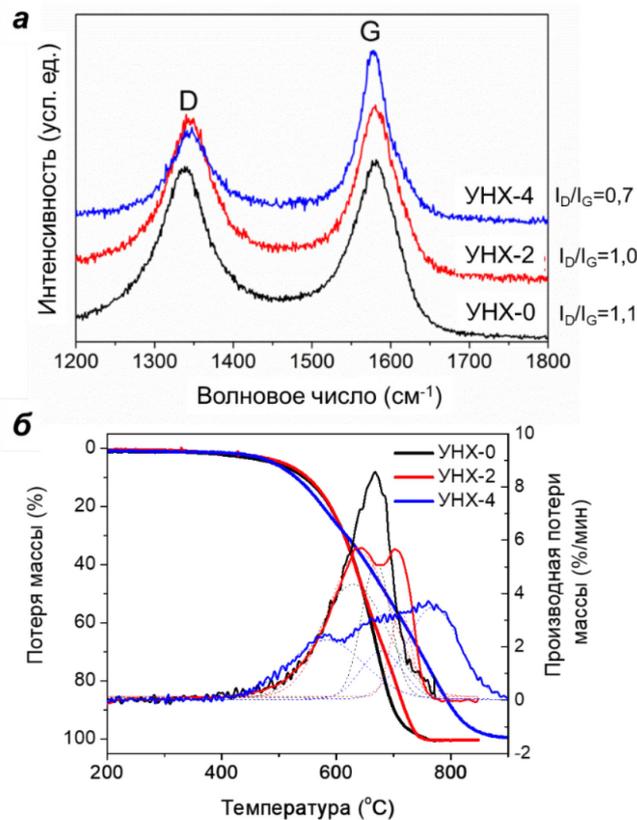


Рисунок 33 – Спектры КРС (а) и кривые ТГ и ДТГ (б) для образцов УНХ-0, УНХ- 2 и УНХ-4

Спектры КРС (Рисунок 33а) образцов УНХ-2 и УНХ-4 типичны для УНХ. Добавление меламин в испаренный графитовый стержень приводит к уменьшению интенсивности полосы D, что свидетельствует о более совершенной структуре частиц в образцах УНХ-2 и УНХ-4 по сравнению с образцом УНХ-0

( $I_D/I_G = 1,1$  для УНХ-0,  $1,0$  для УНХ-2 и  $0,7$  для УНХ-4). Вероятно, что значительное снижение соотношения  $I_D/I_G$  в образце УНХ-4 связано в том числе с большой долей графитовых структур.

ТГА образцов не выявил потери массы до  $500\text{ }^\circ\text{C}$  (Рисунок 34б). Это свидетельствует об отсутствии аморфного углерода в наших образцах. Процесс термического разложения УНХ-2 протекает в две стадии – горение «георгиноподобных» частиц при  $645^\circ\text{C}$  и графеновых структур при  $705^\circ\text{C}$ . Кривая ДТГ образца УНХ-4 имела три пика при  $580\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $657\text{ }^\circ\text{C}$  и  $770\text{ }^\circ\text{C}$ , которые можно отнести к горению «бутоновидных» УНХ, «георгиноподобных» УНХ и графитовых побочных продуктов [83,86]. Данные ТГА показывают, что основной фазой во всех образцах являются УНХ, а добавление меламина в реакцию снижает их содержание в продукте синтеза.

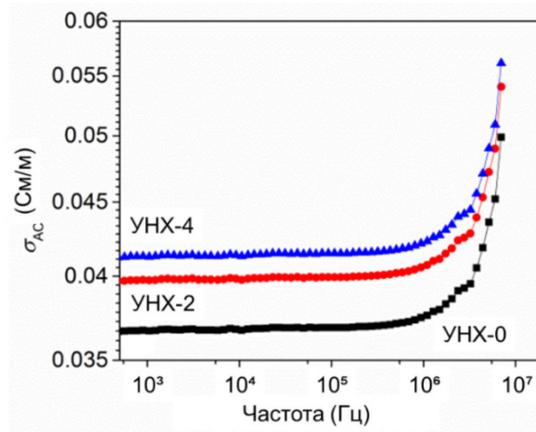


Рисунок 34 – Проводимость переменного тока  $\sigma_{AC}$  образцов УНХ-0, УНХ-2 и УНХ-4

На Рисунке 34 представлена логарифмическая частотная зависимость проводимости  $\sigma_{AC}$ , измеренная при комнатной температуре для порошков УНХ. Выше  $1\text{ МГц}$  проводимость увеличивается по степенному закону (26), аналогично изменению проводимости для УНХ, полученных при добавлении толуола в синтез. Образец УНХ-0 имел проводимость на постоянном токе  $0,036\text{ См/м}$ , в то время как образцы, полученные с добавкой меламина имели несколько более высокие значения  $\sigma_{DC}$  ( $0,0040$  и  $0,0041\text{ См/м}$  для образцов УНХ-2 и УНХ-4 соответственно)

[54]. Разница электропроводности УНХ-0 в двух сериях экспериментов (Рисунок 23 и Рисунок 34), по-видимому связано различной влажностью и температурой в помещениях.

### 3.2 Электромагнитные свойства полимерных композиционных материалов на основе полистирола

#### 3.2.1 Полимерные композиционные материалы с углеродными нанохорнами, синтезированными с добавлением толуола

Проводимость постоянного тока ПКМ ПС с УНХ показана на Рисунке 36а в зависимости от массовой доли наполнителя. С увеличением массовой доли наполнителя электропроводность увеличивается. При достижении критической концентрации наполнителя, так называемого порога перколяции, проводимость остается практически постоянной [164]. Проводимость постоянного тока уменьшается как  $P^{-1/3}$ , где  $P$  — объемная доля наполнителя в композите, рассчитанная по массовой доле с использованием пикнометрической плотности УНХ (Рисунок 35б). Это означает, что природа контактов между агломератами УНХ в матрице ПС, может быть связана с туннелированием через потенциальные барьеры [220]. Наклон и смещение прямых, определяются концентрацией свободных зарядов. Параметры наклона указаны в Таблице 7.

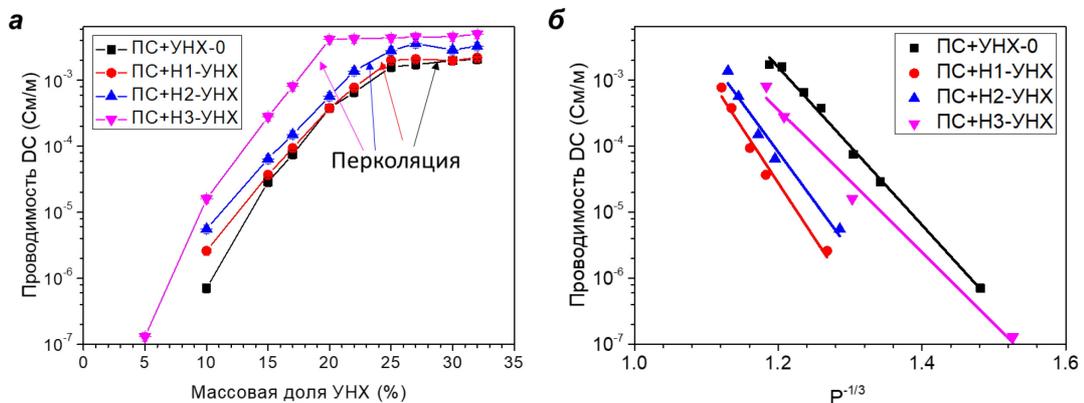


Рисунок 35 – Зависимость  $\sigma_{DC}$  от массовой концентрации (а) и зависимость  $\log(\sigma_{DC})$  от объемной доли  $P^{-1/3}$

Таблица 7 – Параметры аппроксимации  $\log(\sigma_{DC})$  прямой и  $\sigma_{AC}$  по уравнению (27) для ПС ПКМ с УНХ

Наполнитель	Наклон	Смещение	Порог перколяции ( $P_c -$ ), об. доля	Параметр t	Порог перколяции, масс.%
УНХ-0	$12 \pm 0,5$	$12 \pm 0,5$	0,61	0,6	28
Н1-УНХ	$15 \pm 1,5$	$16 \pm 1,5$	0,70	0,79	22
Н2-УНХ	$14 \pm 1,5$	$15 \pm 1,5$	0,71	0,38	23
Н3-УНХ	$10 \pm 1,5$	$11 \pm 1,5$	0,63	0,18	17

ПКМ с УНХ-0 и Н-УНХ имеют схожий вид частотных зависимостей электромагнитных свойств (Рисунок 37). Поэтому для краткости эволюция механизмов поляризации и проводимости при изменении содержания наполнителя будет подробно проанализирована на примере образцов с УНХ-0.

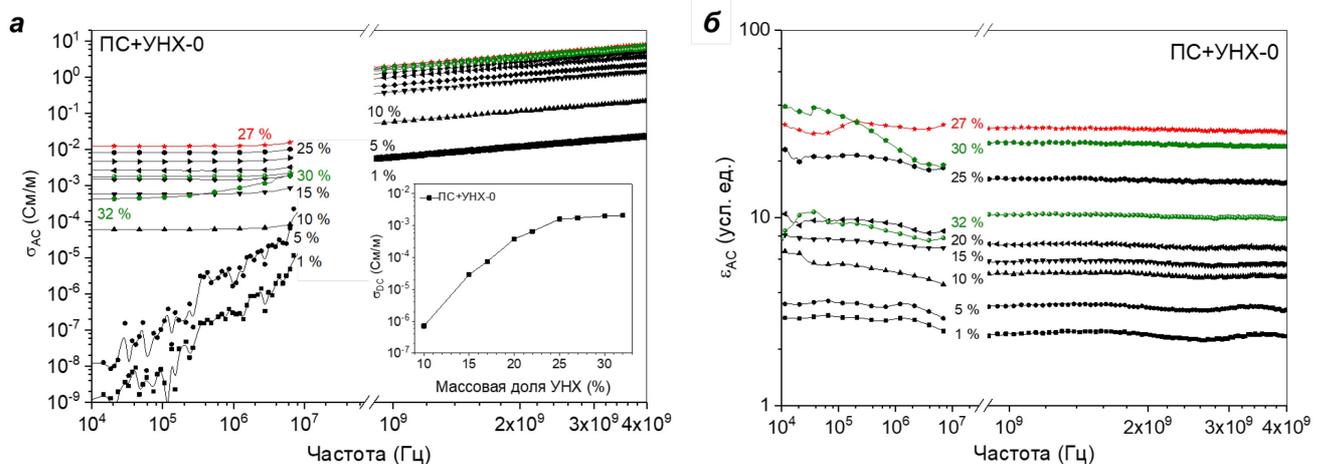


Рисунок 36 – Частотные зависимости проводимости (а) и диэлектрической проницаемости (б) ПКМ с УНХ-0

В диапазонах 10 кГц-7 МГц и 500 МГц-4 ГГц форма дисперсионной кривой проводимости зависит от наполнения. При содержании от 10 до 32 масс.% в спектре  $\sigma_{AC}$  наблюдается низкочастотное плато, характеризующее проводимость постоянному току  $\sigma_{DC}$ , сменяющееся областью линейного роста. Граничная частота

этих областей дисперсии смещается с 300 кГц до 2 МГц. Спектры композитов с 1 и 5 масс.% УНХ-0 не содержат плато, что позволяет отнести их к изоляторам [221]. Диэлектрические свойства образцов имеют слабую дисперсию, но значительно изменяются по величине при увеличении доли УНХ.

На Рисунке 37а-г построены концентрационные зависимости проводимости и диэлектрической проницаемости ПКМ с УНХ на частотах 1 МГц и 1 ГГц. Исходя их формы зависимостей можно выделить две области, условно «низко-» и «высоконаполненных» (перколированных) композитов, разделенные критической концентрацией  $f_c$ . В первой области наблюдается рост электромагнитных параметров, во второй области – уменьшение значений (для  $\epsilon_{AC}$  и  $\sigma_{AC}$ ) или постоянное значение (для  $\sigma_{DC}$ ) параметров при увеличении доли УНХ. Такое критическое поведение ранее наблюдалось для композитов с различными углеродными наночастицами [91–94,164,222] и указывает на формирование в матрице непрерывной цепи из проводящих кластеров.

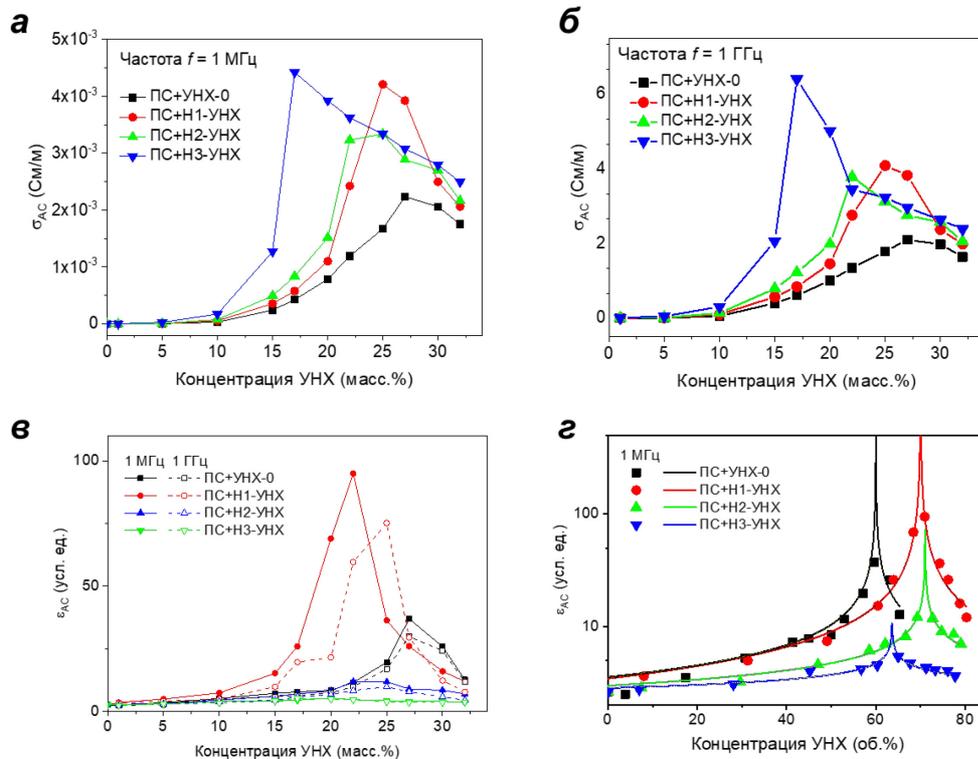


Рисунок 37 – Концентрационные зависимости проводимости (а, б) и диэлектрической проницаемости (в, г) ПКМ с УНХ на частотах 1 МГц и 1 ГГц

При увеличении концентрации проводящих включений частицы наполнителя, между которыми существует хороший электрический контакт, образуют группы, имеющие сложную форму, развитую поверхность и обладающие высокой поляризуемостью. С ростом концентрации УНХ число и размеры таких групп значительно возрастают. В результате в преддверии порога перколяции наблюдается резкий рост диэлектрической проницаемости. Когда размеры проводящих областей становятся сопоставимыми с размерами образца, в материале резко увеличивается проводимость на постоянном токе. В импедансе при этом появляется вещественная часть, которая в основном и соответствует сопротивлению перколяционной сети. На фоне высоких значений проводимости вклад от поляризуемости частиц, не входящих в перколяционную сеть, уменьшается, что приводит к снижению значений эффективной диэлектрической проницаемости композита в области больших содержаний наполнителя. Вблизи порога перколяции можно записать

$$\varepsilon_{AC} \sim |P - P_c|^{-t} [74,76], \quad (27)$$

где  $t$  – параметр, зависящий от геометрии перколяционной системы,  $P$  – объемная концентрация УНХ в ПС. Аппроксимация экспериментальных значений  $\varepsilon_{AC}$  на частоте 1 МГц уравнением (27), дает  $t = 0,56$  для композитов с УНХ-0,  $t = 0,77$  для Н1-УНХ,  $t = 0,38$  для Н2-УНХ и  $t = 0,18$  для Н3-УНХ (линии на Рисунок 37г). Эти значения, являются более низкими, чем универсальное значение для трехмерных перколяционных систем ( $t = 0,7 \sim 1,0$ ) [63], что может означать, что перколяция происходит в сети с большим количеством «мертвых сетей», чем в классической случайной сети. Для композитов с УНХ-0  $f_c(1 \text{ МГц}) = 27 \text{ масс.}\%$  и  $f_c(1 \text{ ГГц}) = 28 \text{ масс.}\%$ . Значения  $f_c$ , определенные любым из описанных способов, близки друг к другу. Отметим, что снижение  $\sigma_{AC}$  после  $f_c$  при содержании УНХ выше  $f_c$ , скорее всего, связано с недостаточным объемом полимера для связывания проводящих УНХ, также возможно образование микротрещин в слое ПС [54].

При добавлении в ПС УНХ-0 композит содержит преимущественно единичные агрегаты нанохорнов размером около 50 нм [164,217].

Функционализация поверхности нанохорнов усиливает их тенденцию к агрегации, приводя к формированию нековалентных полых ассоциатов большего размера (до 150 нм для Н3-УНХ). Поэтому в материалах с образцами из серии Н-УНХ перколяция по концентрационным зависимостям диэлектрической проницаемости и проводимости происходит при 22-23 и 17 масс.%, соответственно, что заметно ниже порога для ПКМ с УНХ-0 (28 масс.%). Аналогичная тенденция обсуждалась в обзоре [73] при сравнении значения  $f_c$  для модельных систем со сферическими частицами разных размеров.

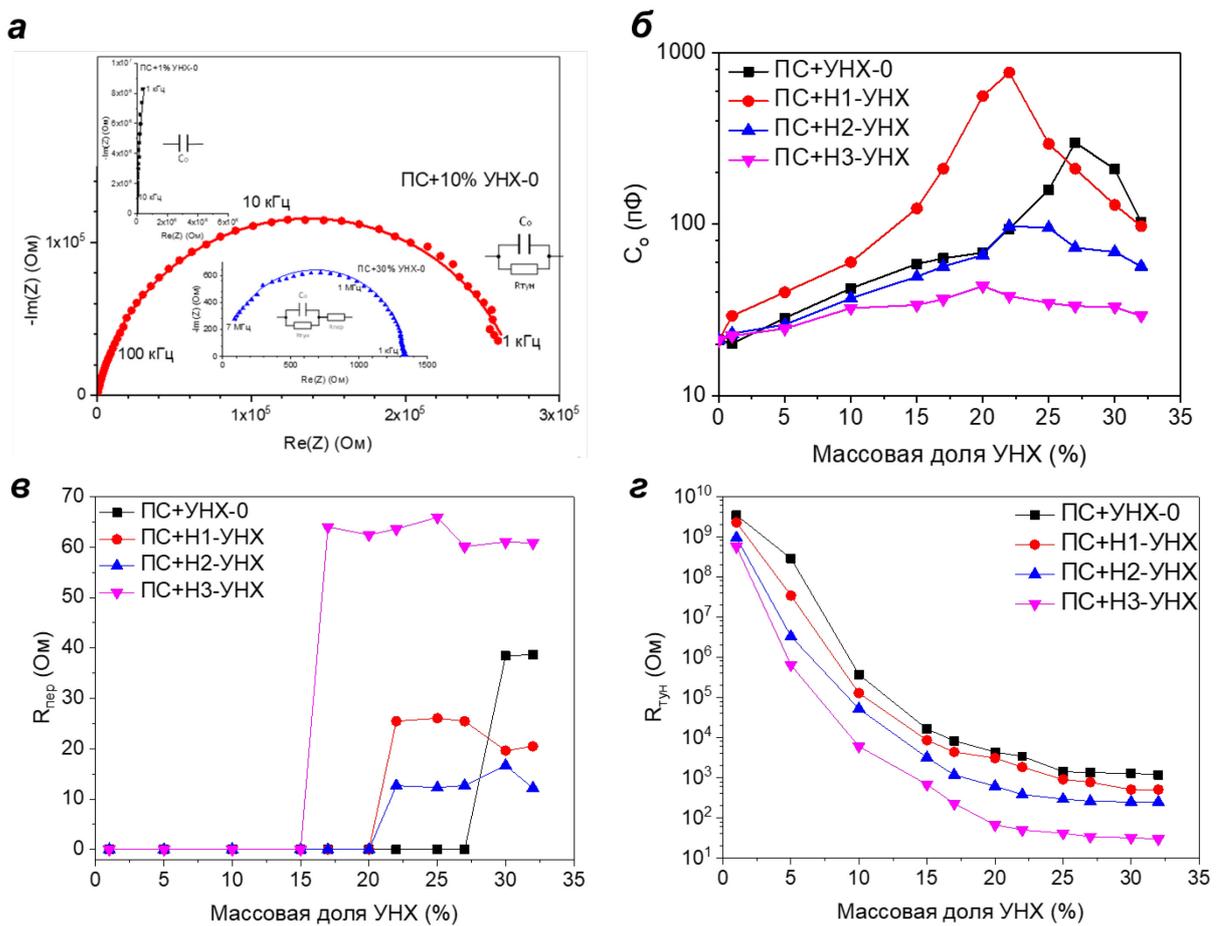


Рисунок 38 – Годографы импеданса ПС ПКМ с 1, 10 и 30 масс.% УНХ-0 (а). На врезках показаны типы эквивалентных электрических схем. Концентрационные зависимости элементов эквивалентных электрических схем для ПКМ с УНХ (б-г).

На Рисунке 38а. приведены примеры годографов импеданса образцов с УНХ-0 для некоторых характерных концентраций наполнителя, построенные в

координатах Найквиста  $Z''(f)$  и  $Z'(f)$ . Каждой точке годографа соответствует определенная частота, отсчёт которой начинается с правой стороны оси  $Z'(f)$ . В зависимости от содержания УНХ кривые имеют различную форму. Для композитов с Н-УНХ наблюдаются схожее изменение формы годографа в аналогичных интервалах концентраций. Для определения особенностей процессов поляризации и электронного транспорта в ПКМ с УНХ было проведено моделирование годографов импеданса. Для этого были подобраны типы эквивалентных схем (вставки на Рисунке 38а) и вычислены концентрационные зависимости параметров входящих в них элементов (Рисунок 38б-г). При расстоянии между электродами 100 мкм импеданс ячейки соответствует  $C_p=6,6$  пФ и  $R_p=168$  МОм, включенным параллельно элементам, описывающим протекающие в материале процессы.

В интервале концентраций 1-5 масс.% УНХ импеданс композитов близка к вертикальной линии. В данном случае электронным транспортом через ПС можно пренебречь. В образце наблюдаются поляризационные процессы, протекающие на границе ПС и агломератов нанохорнов, описываемыми емкостью  $C_o$ . При изменении доли УНХ в ПС емкость ведет себя согласно перколяционному закону. Данное поведение может быть объяснено моделью микроконденсаторов, образованных частицами наполнителя. С увеличением количества агрегатов УНХ количество микроконденсаторов и их емкость растет. При увеличении доли наполнителя до 10 масс.% годограф приобретает форму полуокружности, стремящейся к нулю реального значения при увеличении частоты до 7 МГц. Усиливается роль электронного транспорта между соседними ассоциатами. Данный процесс описывается введением сопротивления  $R_{тун}$  параллельно к имеющейся схеме. С увеличением доли УНХ  $R_{тун}$  экспоненциально уменьшается. После наступления перколяции ( $f_c(AC)=28$  для УНХ-0.) в микроконденсаторах появляется все больше утечек, емкость  $C_o$  уменьшается. Полуокружность импеданса сдвинута вправо по оси  $Z'$  на 38 Ом, что соответствует включению в эквивалентную схему последовательно к имеющейся RC-цепочке сопротивления

$R_{пер}$ . Физический смысл данного элемента заключается в появлении сквозной проводимости у образца через перколяционную цепочку из ассоциатов УНХ, аналогично вкладу сопротивления электролита при исследовании импеданса в электрохимических системах. Отметим, что перколяционное поведение свойств наблюдается как для  $C_o$ , так и для и сопротивления  $R_{пер}$ , характеризуясь близкими значениями порога перколяции около 27 и 30 масс.% УНХ-0.

Важно отметить, что результаты низкочастотной импедансной спектроскопии (10 кГц – 7 МГц) хорошо согласуются с СВЧ-измерениями в диапазоне 500 МГц - 4 ГГц (высокочастотная область на Рисунок 37б,в). Это говорит о схожести поляризационных процессов, протекающих в исследуемых композитах вплоть до СВЧ-диапазона.

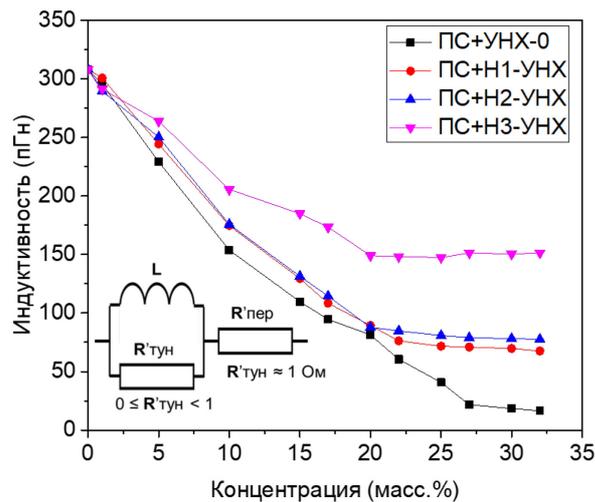


Рисунок 39 – Значение индуктивности в модельной схеме ПКМ с УНХ в диапазоне частот 100 МГц - 4 ГГц для толщины слоя 2 мм

Моделирование импеданса в микроволновой области описывается сопротивлением  $R'_{тун}$ , близким к нулю и математической погрешности и приблизительно равной проводимости образца умноженной на толщину. Основной же вклад вносит скин-эффект, который описывается катушкой индуктивности в эквивалентной электрической цепи, при этом толщина скин-слоя для изучаемых частот и материалов составляет около 1-5 мм, то есть сравнима с толщиной образца. Эквивалентная схема и значения индуктивности в зависимости от

концентрации наполнителя приведены на Рисунке 39. Поведение индуктивности согласуется с проводимостью в низких частотах: чем выше проводимость, тем меньше индуктивность.

Увеличение проводимости и диэлектрической проницаемости материалов при добавлении модифицированных УНХ по сравнению с материалами, содержащими эквивалентную навеску УНХ, можно связать с изменением морфологии нанохорнов (увеличение их длины) и их организации в агрегаты и ассоциаты. А именно, с формированием более тесно связанных структур, характеризующихся пониженным барьером туннелирования носителей заряда.

### ***3.2.2 Полимерные композиционные материалы с углеродными нанохорнами, синтезированными с добавлением меламина***

Проводимость постоянного тока  $\sigma_{DC}$  композитов ПС с различным содержанием УНХ-0, УНХ-2 и УНХ-4 показана на Рисунке 40а.  $\sigma_{DC}$  незначительна при содержании наполнителя менее 20 масс.%. Дальнейшее увеличение концентрации УНХ увеличивает проводимость ПКМ.  $\log\sigma_{DC}$  уменьшается как  $P^{-1/3}$ , следовательно характер контактов между агломератами УНХ, внедренными в ПС матрицу, можно отнести к туннелированию через потенциальные барьеры [220]. При этом для ПКМ с УНХ-4 можно выделить две линейные области, пересекающиеся в точке  $P^{-1/3}=1,6$  (около 17 масс.% УНХ-4). Такое поведение может быть связано с наличием ГШ.

Для ПКМ с 30 масс.% УНХ-0 и 28 масс.% УНХ-4 проводимость по постоянному току составляет около 0,05 См/м, что больше, чем у исходных порошков (около 0,0036 и 0,0041 См/м, Рисунок 34). Это может быть связано с частичным разрушением агломератов УНХ при изготовлении композита. В результате межчастичное расстояние в композите уменьшается по сравнению с порошком, что упрощает перескок электронов между проводящими включениями.

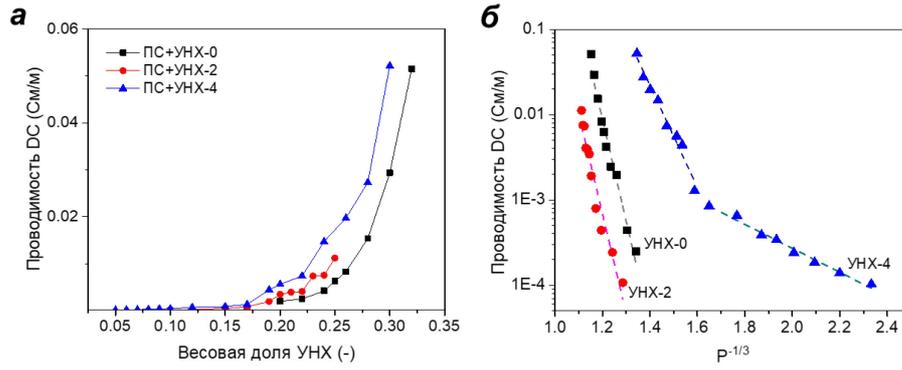


Рисунок 40 – Зависимость  $\sigma_{DC}$  от массовой доли наполнителя (а) и зависимость  $\log(\sigma_{DC})$  от объемной доли наполнителя (б), измеренные для композитов ПС с порошками УНХ-0, УНХ-2 и УНХ-4

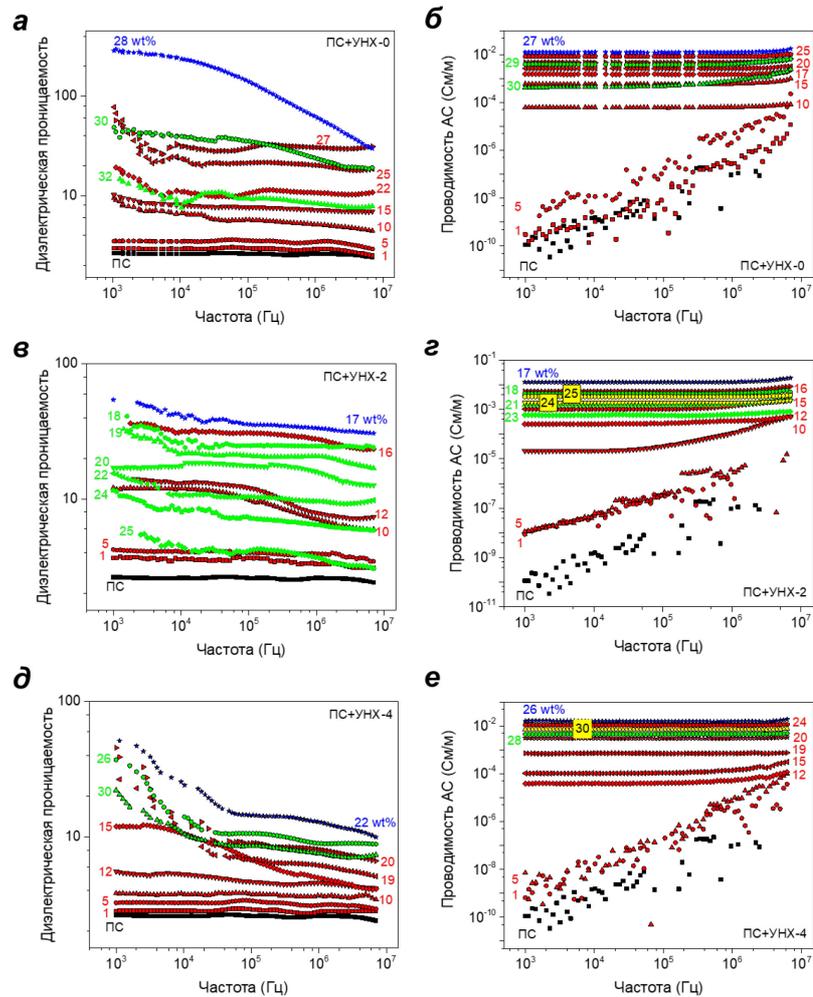


Рисунок 41 – Частотные зависимости диэлектрической проницаемости и проводимости для образцов ПС+УНХ-0 (а, б), ПС+УНХ-2 (в, г) и ПС+УНХ-4 (д, е)

На Рисунке 41 показаны частотные зависимости диэлектрической проницаемости и проводимости, измеренные в диапазоне частот 10 кГц – 7 МГц. Диэлектрическая проницаемость ПС матрицы имеет постоянное значение около 2,6, что близко к ожидаемому значению для плотного объемного полистирола [223]. Это означает, что используемый в работе растворный метод приготовления ПКМ образцов позволяет избежать появления дополнительных пузырьков воздуха, увеличивающих пористость образца. Проводимость свободной матрицы ( $\sigma_{\text{ПС}} \sim 10^{-11}$  См/м для 1 кГц) пренебрежимо мала по сравнению со значениями для порошков УНХ.

Для каждой серии образцов при некоторой промежуточной концентрации УНХ диэлектрическая проницаемость  $\epsilon_{\text{AC}}$  (проводимость  $\sigma_{\text{AC}}$ ) имеет максимальное значение, уменьшаясь при дальнейшем увеличении загрузки полимера. Данная пиковая концентрация соответствует порогу перколяции и составляет 59, 62 и 33 об.% (28, 17 и 22 масс.%) для ПКМ с УНХ-0, УНХ-2 и УНХ-4 (Рисунок 42).

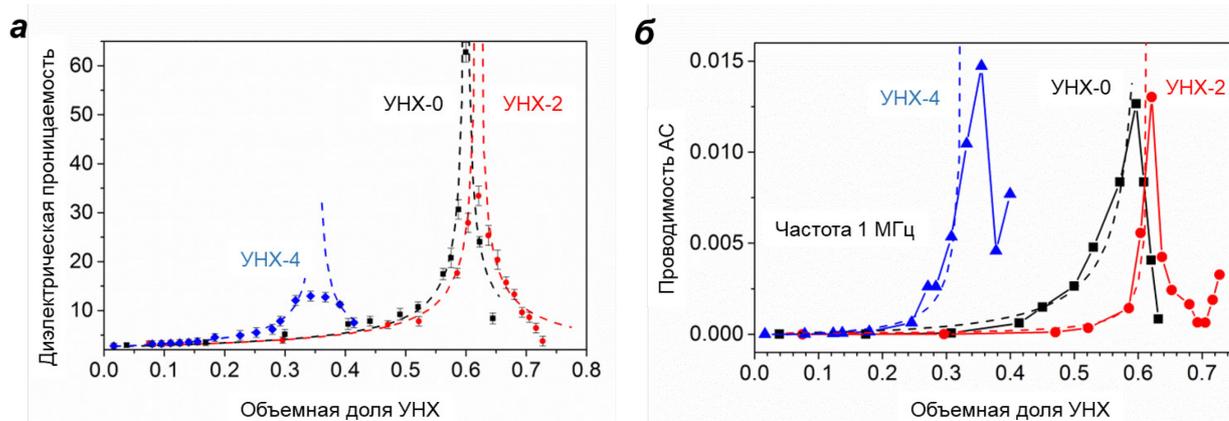


Рисунок 42 –  $\epsilon_{\text{AC}}$  (а) и  $\sigma_{\text{AC}}$  (б) композитов ПС+УНХ на частоте 1 МГц. Штриховые линии — аппроксимация экспериментальных данных уравнениями (27) и (28).

Аппроксимация экспериментальных данных уравнением теории перколяции (26) позволила определить параметры показателя степени  $t$ . Для ПКМ с УНХ-0 и УНХ-2  $t=0,61$ , а для УНХ-4 –  $t=0,35$ . Эти значения ниже универсального значения для трехмерных перколяционных систем ( $s=0,7-1,0$ ) [224], аналогично результату для ПКС с УНХ, синтезированными с добавлением толуола. Более высокое

эффективное электрическое поле, возникающее вокруг плотноупакованных агломератов, разделенных слоем ПС, можно считать причиной критического увеличения диэлектрической проницаемости в композитах с УНХ. Когда содержание наполнителя превышает критическую загрузку  $P_c$ , появляется заметный внутренний утечки, снижая диэлектрическую проницаемость.

Таблица 8 – Параметры, описывающие свойства переноса заряда в ПКМ ПС+УНХ ниже порога перколяции. Здесь  $\omega$  и  $v$  массовая и объемная доля УНХ в ПКМ,  $\sigma_{DC}$  – проводимость постоянного тока,  $s$  – степенной показатель из (26)

ПС+УНХ-0				ПС+УНХ-2				ПС+УНХ-4			
$\omega$ , масс.%	$\sigma_{DC}$ , См/м	$s$	$v$ , об.%	$\omega$ , масс.%	$\sigma_{DC}$ , См/м	$s$	$v$ , об.%	$\omega$ , масс.%	$\sigma_{DC}$ , См/м	$s$	$v$ , об.%
10	$6 \cdot 10^{-5}$	0,11	31	10	$2 \cdot 10^{-5}$	0,31	47	12	$4 \cdot 10^{-5}$	0,16	18
15	$6 \cdot 10^{-4}$	0,24	41	15	$10^{-4}$	0,44	59	15	$10^{-4}$	0,24	22
17	$2 \cdot 10^{-3}$	0,35	45	16	$5 \cdot 10^{-3}$	0,56	60	19	$7 \cdot 10^{-4}$	0,25	28
20	$3 \cdot 10^{-3}$	0,39	50	17	$10^{-2}$	0,58	62	20	$3 \cdot 10^{-3}$	0,32	29
25	$8 \cdot 10^{-3}$	0,51	57					24	$10^{-2}$	0,34	34
27	$10^{-2}$	0,61	60								

При низком содержании наполнителя  $\sigma_{AC}$  образцов ПС+УНХ демонстрирует частотную зависимость, подобную полистиролу (Рисунок 43б,г,е). Начиная с 10 масс.% для УНХ-0 и 12 масс.% УНХ-2 и УНХ-4, следует степенная зависимость от частоты, аналогичная зависимости для порошков УНХ (Рисунок 34, Таблица 8).

Вблизи порога перколяции композиты также имеют максимумы проводимости переменного тока с проводимостью около 0,012 См/м для образцов с УНХ-0 и с УНХ-2 и 0,015 См/м для образца с УНХ-4 (Рисунок 42б). Ниже этой перколяционной концентрации проводимость можно аппроксимировать в рамках обобщенных уравнений эффективной среды для бинарных систем [225]:

$$(1 - P) \cdot \frac{\frac{1}{\sigma_{ПС}^u} - \frac{1}{\sigma_{АС}^u}}{\frac{1}{\sigma_{ПС}^u} - A \cdot \frac{1}{\sigma_{АС}^u}} + P \cdot \frac{\frac{1}{\sigma_{УНХ}^u} - \frac{1}{\sigma_{АС}^u}}{\frac{1}{\sigma_{УНХ}^u} - A \cdot \frac{1}{\sigma_{АС}^u}} = 0, \quad (28)$$

где  $\sigma_{\text{УНХ}}$  — проводимость УНХ на частоте 1 МГц,  $\sigma_{\text{ПС}}$  — проводимость ПС на частоте 1 МГц,  $P$  — объемная доля наполнителя,  $A$  — коэффициент, зависящий от объемной доли,  $u$  — подгоночный параметр ( $u \approx 1$  для всех образцов). Добавление навески УНХ, выше порога перколяции приводит к снижению величины  $\sigma_{\text{АС}}$ . Мы предполагаем, что количества ПС недостаточно для связывания пористого наполнителя при содержании УНХ выше 33 об.%. Аналогичное падение проводимости по переменному току высоконаполненных полимерных композитов согласуется с предыдущими работами [226,227].

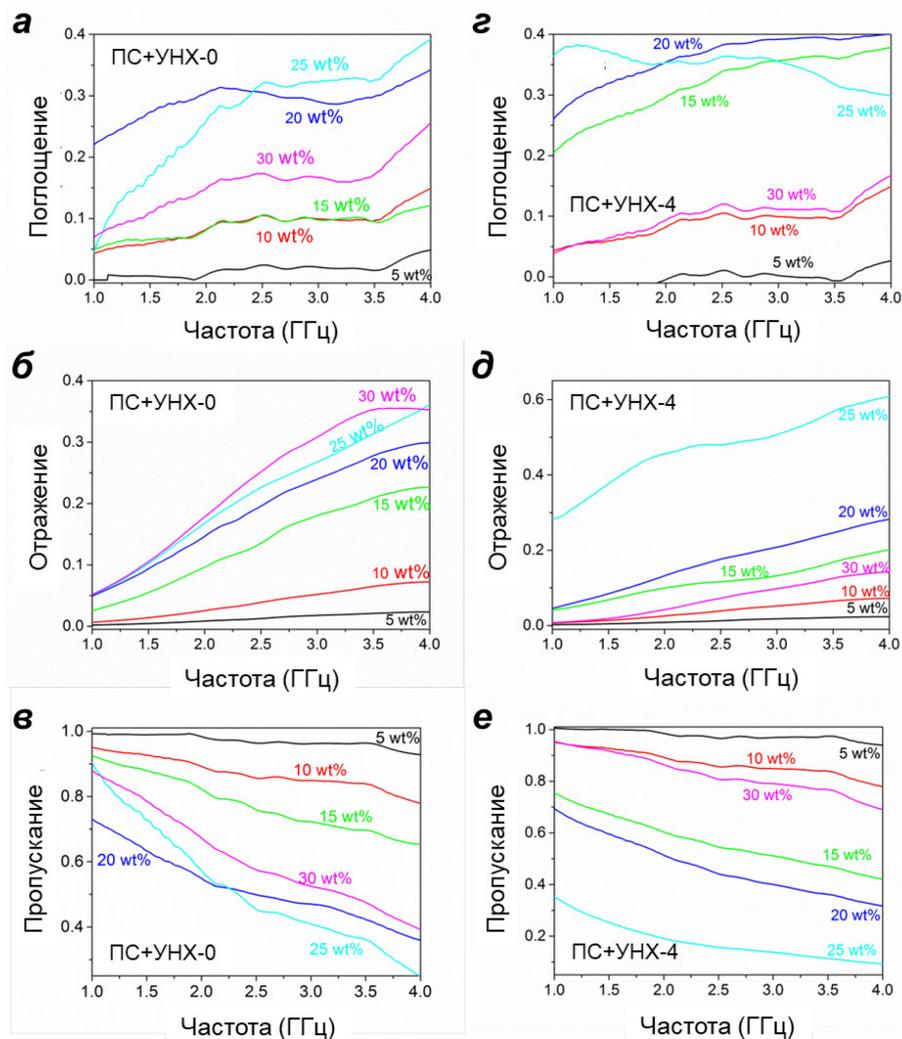


Рисунок 43 – Пропускание, отражение и поглощение композитов ПС-УНХ-0 (а-в) и ПС-УНХ- 4 (г-е)

Пропускание  $T$ , отражение  $R$  и поглощение  $A$  ПКМ с УНХ-0 и УНХ-4 показаны на Рисунок 43. Образцы с содержанием УНХ 5 и 10 масс.% почти прозрачны. Увеличение концентрации наполнителя значительно снижает коэффициент пропускания. При содержании УНХ-0 от 5 до 25 масс.% доли поглощенного  $A$  и отраженного  $R$  излучения равноценны, в то время как для перколяционного композиты отражение становится доминирующим механизмом, обеспечивающим ослабление прошедшей волны. Этот эффект более выражен для образцов с УНХ-4, где значение  $T$  изменяется от 13% при загрузке 25% масс. до 79% при загрузке 30% масс. (Рисунок 44). При этом отражение имеет обратную тенденцию, что свидетельствует о доминирующей роли межагломератных путей проводимости в экранирующей способности ПКМ с УНХ вблизи порога перколяции [54].

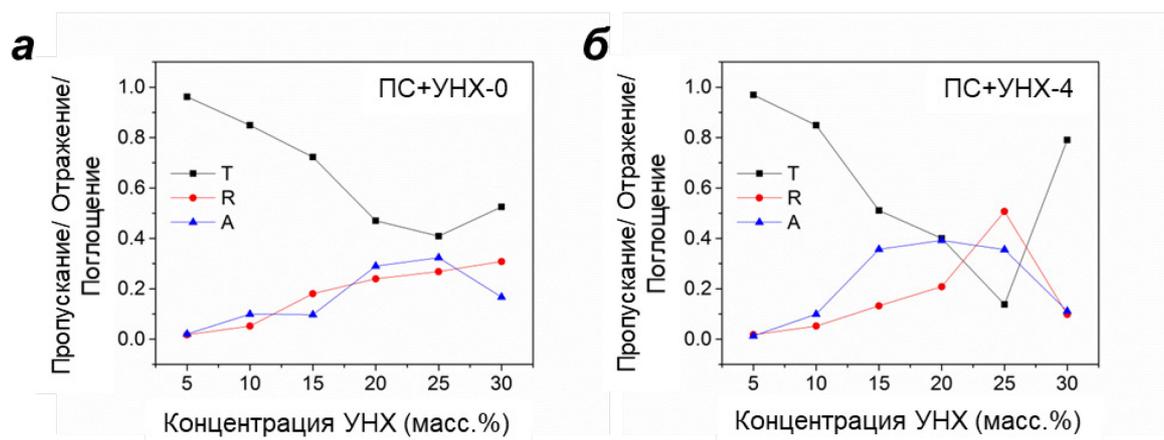


Рисунок 44 – Пропускание, поглощение и отражение композитов ПС-УНХ-0 (а) и ПС-УНХ- 4 (б) на частоте 3 ГГц.

### 3.3 Влияние экструзии и 3D печати на дисперсию ОУНТ и электромагнитные свойства ПКМ

Результаты, приведенные в разделе 3.2 показывают о необходимость использования высокой концентрации УНХ для получения высокопроводящих ПКМ. Это сопряжено с высоким расходом наполнителя, сложностями в получении равномерного распределения в матрице. Кроме того, ухудшаются механические

свойства из-за высокой пористости УНХ и плохой связности образца в условиях дефицита матрицы. Благодаря структурной анизотропии и высокой проводимости нанотрубки позволяют получить перколяционную сеть в полимере при значительно меньшей навеске, чем УНХ. Совокупность этих факторов привела к выбору ОУНТ в качестве следующих наполнителей для введения в ПС с целью проверки практической применимости данных материалов для 3D-печати элементов сложной структуры.

Как уже было сказано выше в разделе 2.3.2, методом экструдирования измельченного ПС ПКМ с ОУНТ были изготовлены полимерные нити с различным содержанием нанотрубок (0,0025 – 0,04 масс.%). Микрофотографии тонких пленок растворных ПКМ с ОУНТ приведены Рисунке 12а,б. Можно видеть, что при содержании до 0,1 масс% нанотрубки распределены по всей поверхности образца в виде пучков нанотрубок диаметром 20-50 мкм, есть участки из чистого полистирола. Микрофотографии поперечных сечений полимерных нитей, полученных из растворных ПКМ показаны на Рисунке 12в,г. При большем увеличении виден однородный черный цвет филамента, что говорит о преимущественном разбиении агломератов ОУНТ после экструзии. Отсутствие видимых воздушных пор и пор, заполненных только полимером, выгодно отличают наши филаменты от тех, что получены в работах [113] и [168]. Смыгалина и соавт. [168] получали филаменты на основе растворных композитов АБС и МУНТ. В их работе поры в экструдированных нитях оставались даже после 8 циклов экструзии, при этом после 3-5 циклов начинали снижаться электрические свойства материалов. Авторы предполагают, что наличие большого количества пор связано с недостаточной сушкой композитов от растворителя или воды перед экструзией. Отсутствие крупных пор свидетельствует об эффективности разработанного способа изготовления полимерных композиционных нитей.

На Рисунках 45 - 46 приведены частотные и концентрационные зависимости диэлектрической проницаемости и проводимости переменному току для растворных ПКМ с ОУНТ и пластинок, напечатанных из экструдированных

филаментов. Для обеих серий образцов концентрационные зависимости диэлектрической проницаемости и проводимости имеют перколяционный характер.

На частоте 1 МГц, диэлектрическая проницаемость растворных композитов увеличивается с 2,8 до 18,5 для образцов с 0,025 и 0,5 масс.% ОУНТ, соответственно. Дальнейшее увеличение навески нанотрубок приводит к уменьшению диэлектрической проницаемости до 4,2 при 2,0 масс.% ОУНТ. Для напечатанных пластин  $\epsilon$  выше во всем диапазоне концентраций, что указывает на улучшение дисперсии ОУНТ в ПС при экструзии растворного ПКМ и последующей печати из полученного филамента. Порог перколяции в напечатанных пластинах понижается до 0,1 масс.% ОУНТ.

Проводимость переменного тока растворных ПКМ увеличивается с  $10^{-6}$  См/м до  $10^{-5}$  См/м для композитов с 0,002 масс. и 0,5 % ОУНТ на частоте 1 МГц, соответственно. При дальнейшем увеличении навески нанотрубок рост проводимости замедляется. При низких концентрациях ОУНТ проводимость напечатанных пластин немного понижается по сравнению с растворными образцами (Рисунок 45б,г). Поверхность пластины не является плоской, так происходит из-за того, что в технологии FDM изделие формируется послойно многократными параллельными проходами печатной головкой из предварительно расплавленного филамента. Уложенные слои полимера успевают остыть до завершения выращивания слоя, образуя рельефный слой с углублениями в местах стыковки соседних линий. При укладке следующего слоя полученные воздушные зазоры остаются в объеме изделия [134,228]. Данные структурные особенности не влияют на протекание тока при концентрации ОУНТ в ПС, близкой к порогу перколяции. Однако, когда доля ОУНТ мала, разрывы в объеме пластины приводят к понижению ее проводимости.

ПКМ, содержащие более 0,5 масс.% ОУНТ не были получены методом FDM-печати. Это связано с необходимостью для расплавления прутков поддержания температуры, превышающей диапазон рабочих температур 3D-принтера Ultimaker

2 GO ( $T_{\text{max}}=260\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Кроме того, при FDM-печати образцов с более сложной геометрией, чем сплошные пластины и полые цилиндры, не удалось добиться высокого качества изделий. Трехмерные каркасы в форме ячеистых кубов содержали наплавления в местах соединения элементов, внутренняя часть каркасов сливалась в сплошную массу. Поэтому, несмотря на большой объем проделанных работ по оптимизации процесса изготовления прутков для 3D-принтера, было принято решение при изготовлении полимерных каркасов отказаться от данного подхода в пользу метода DLP, который позволил значительно уменьшить размер структурного элемента при сохранении высокого качества печати.

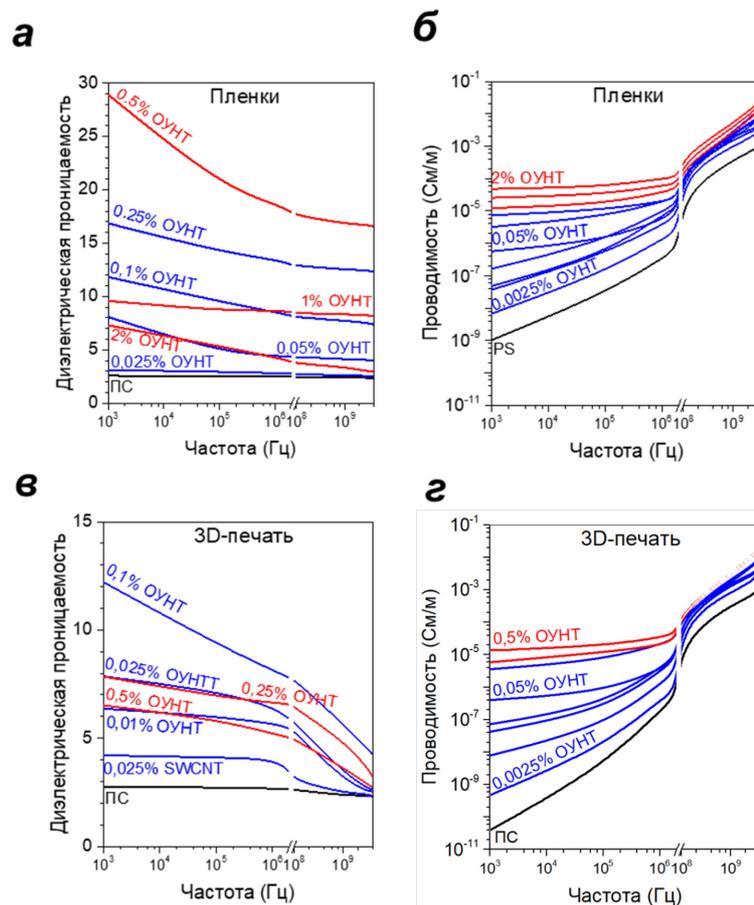


Рисунок 45 – Диэлектрическая проницаемость (а) и проводимость переменного тока (б) ПС+ОУНТ, полученных раствором методом; диэлектрическая проницаемость (в) и проводимость переменного тока (г) ПС+ ОУНТ, полученных методом FDM 3D-печати

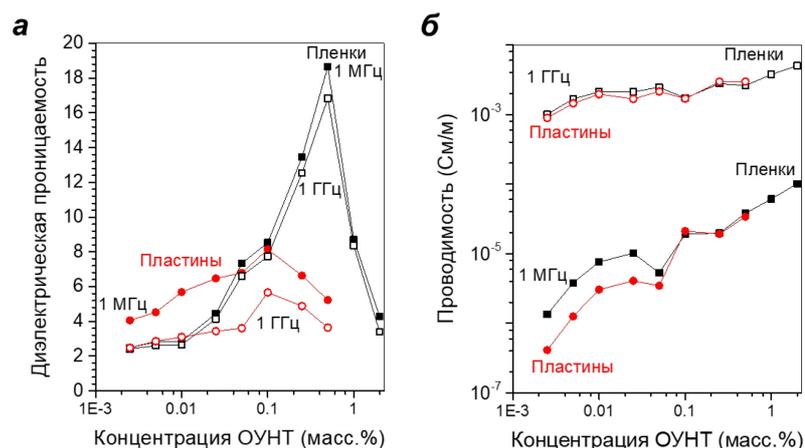


Рисунок 46 – Концентрационные зависимости диэлектрической проницаемости (а) и проводимости (б) ПС+ОУНТ

### 3.4 Электромагнитные свойства полимерных композиционных материалов на основе акрилового фотополимера с однослойными углеродными нанотрубками и терморасширенным графитом

#### 3.4.1 Полимерные композиционные материалы на основе акрилового фотополимера с однослойными углеродными нанотрубками и терморасширенным графитом

На Рисунке 47 приведены концентрационные зависимости проводимости постоянному и переменному току (на частоте 1 МГц) для напечатанных АФП ПКМ с ОУНТ пластинок толщиной 0,7-0,8 мм. Увеличение концентрации ОУНТ до 0,02 масс.% приводит к увеличению проводимостей  $\sigma_{DC}$  и  $\sigma_{AC}$  до  $10^{-6}$  См/м и  $10^{-4}$  См/м, затем значения выходят на постоянное значение. Это позволяет оценить порог перколяции по проводимости постоянного и переменного тока для ОУНТ в акриловом ПКМ в  $2 \cdot 10^{-2}$  масс.% (Рисунок 47). Проводимость постоянного тока ПКМ с ТРГ измерить не удалось из-за ограничений прибора.

На Рисунках 48-49 приведены частотные зависимости диэлектрической проницаемости пластинок с ОУНТ и ТРГ в диапазонах 1 кГц-2 МГц, 500 МГц-4 ГГц и 120 ГГц – 510 ГГц. При увеличении концентрации ОУНТ в ПКМ мнимая и действительная части диэлектрической проницаемости увеличиваются.

Электромагнитные свойства образцов, содержащих 0,02 и 0,04 масс.% ОУНТ, близки из-за достижения порога перколяции при концентрации нанотрубок в 0,02 масс.%. Действительная и мнимая части диэлектрической проницаемости ПКМ с ТРГ повышаются при увеличении концентрации ТРГ. Это говорит о том, что порог перколяции не достигнут при данных концентрациях. Величины  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  для ТРГ намного меньше таковых для пластинок с ОУНТ.

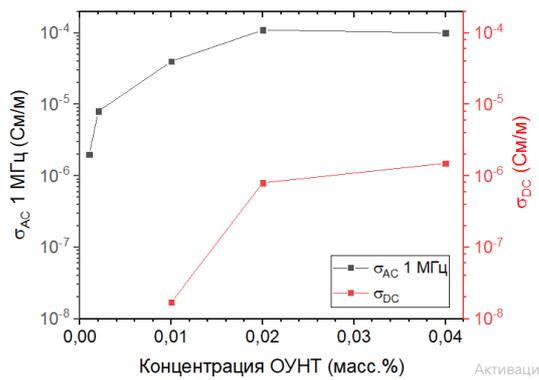


Рисунок 47 – Проводимость постоянного и переменного тока пластинок ПКМ на основе АФП с ОУНТ

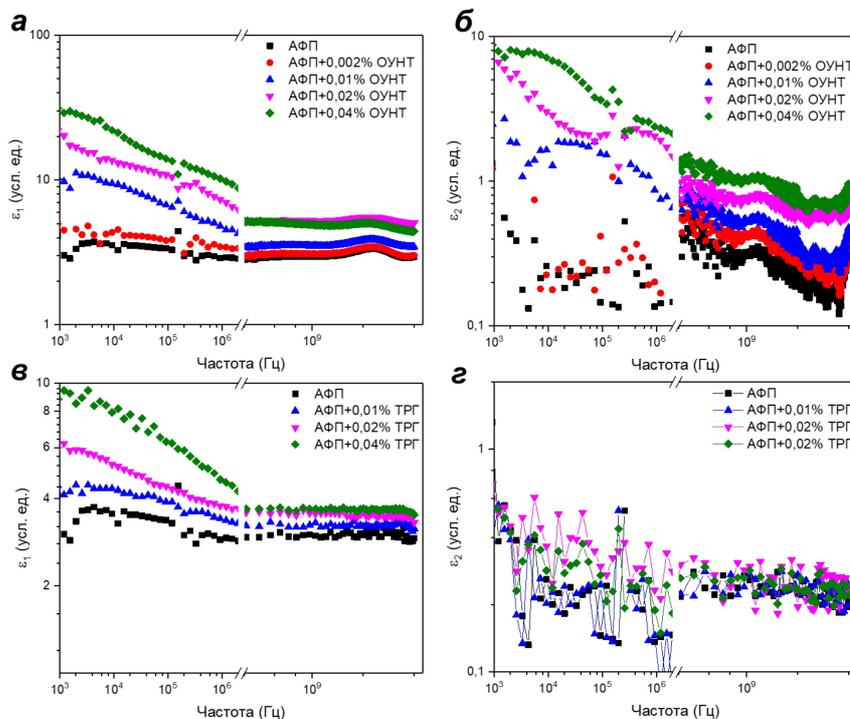


Рисунок 48 – Действительная и мнимая части диэлектрической проницаемости ПКМ на основе АФП с ОУНТ (а,б) и ТРГ (в, г) в диапазоне частот 1 кГц – 4 ГГц

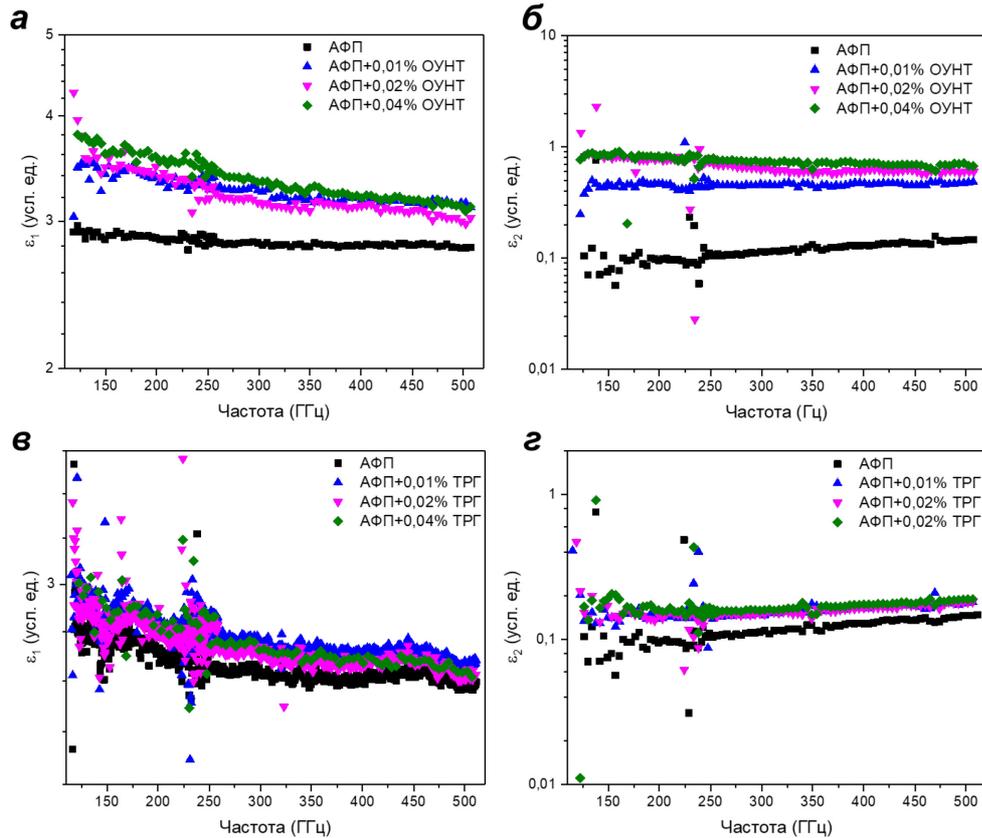


Рисунок 49 – Действительная (а) и мнимая (б) части диэлектрической проницаемости ПКМ на основе АФП с ОУНТ, действительная (а) и мнимая (б) части диэлектрической проницаемости ПКМ на основе АФП с и ТРГ

В диапазоне 120-510 ГГц для АФП ПКМ с ОУНТ и ТРГ были рассчитаны действительная и мнимая компоненты диэлектрической проницаемости (Рисунок 51) и аппроксимированы первым порядком модели Дебая диэлектрической проницаемости сплошной среды

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon'' = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + i\omega\tau} - i \frac{\sigma}{\omega\varepsilon_0}, \quad (29)$$

где  $\varepsilon^*$  - комплексная диэлектрическая проницаемость среды,  $\varepsilon'$  - действительная часть диэлектрической проницаемости,  $\varepsilon''$  - мнимая часть диэлектрической проницаемости,  $\varepsilon_\infty$  - диэлектрическая проницаемость среды при бесконечно высоких частотах,  $\varepsilon_s$  - диэлектрическая проницаемость среды в статическом поле,  $\tau$  - время релаксации,  $\sigma$  - проводимость среды. Погрешность аппроксимации не превышает 2%. Результаты аппроксимации с точностью 98%

приведены в Таблице 9. Установлено, что в композиционных материалах протекает релаксационный процесс, вероятно, связанный с поляризацией в композите. При увеличении концентрации нанотрубок время релаксации увеличивается с 0,36 пс до 0,66 пс, а частота релаксационного процесса сдвигается в более низкочастотную область с 417 ГГц до 240 ГГц, что может быть связано с процессом упорядочением наполнителя в матрице под влиянием электромагнитного поля. После достижения перколяции изменений частоты и времени релаксации не наблюдается. Для ТРГ обнаружена тенденция, аналогичная для пластинок с содержанием ОУНТ ниже порога перколяции.

Таблица 9 – Диэлектрическая проницаемость при частоте поля, стремящейся к бесконечности  $\epsilon_{inf}$ , частота релаксационного процесса  $f_p$ , время релаксации  $\tau_0$  и диэлектрическая проницаемость в статическом поле  $\epsilon_s$  для фотополимерных ПКМ с ОУНТ и ТРГ

	АФП	АФП+ОУНТ				АФП+ТРГ		
$f$ , масс. %	0	0,0025	0,01	0,02	0,04	0,01	0,02	0,04
$\epsilon_{inf}$	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
$\tau_0$ , пс	0.38	0.36	0.66	0.66	0.66	0.33	0.32	0.34
$\epsilon_s$	2.92	3.01	3.03	3.79	4,02	2,98	3,01	3,04

### 3.4.2 2D-композиционные периодические каркасы с ОУНТ

Взаимодействие высокочастотного электромагнитного излучения с геометрическими композиционными периодическими каркасами (КПК) будет определяться локальными электрическими полями, зависящими от геометрии элементов, их диэлектрических свойств и взаимного расположения. Если длина волны намного превышает характерный размер элементов системы, каркасы будут восприниматься волной как однородная среда. Однако, если длина волны близка к

параметру решетки, возможно проявление резонансных эффектов. В этой связи технология 3D-печати является очень перспективной для создания пассивных элементов высокочастотной оптики, т.к. она позволяет получать полимерные объекты с требуемыми характерными размерами, соответствующими ТГц диапазонам частот (несколько сотен микрометров). При этом, ПКМ с УНС сами по себе активно взаимодействуют с ТГц излучением, поглощая или отражая его в зависимости от концентрации и типа наполнителя. Поэтому сочетание этих двух механизмов позволяет получить КПК с УНС, обладающий электромагнитными свойствами, отличными от тонких пленок ПКМ.

В данном разделе исследованы электромагнитные параметры образцов 2D КПК с ОУНТ, представляющих собой периодические решетки из параллельных прутьев и кубической сетки на подложке (толщина подложки 1 мм, методика печати описана в разделе 2.3.4). Рассмотрены решетки из АФП и АФП с ОУНТ с периодом 1,4-2,7 мм.

Сначала рассмотрим влияние геометрических параметров решеток на спектр пропускания ТГц излучения на примере 2D КПК на основе чистого АФП в сравнении со спектром плоскопараллельной пластины толщиной 0,8 мм (Рисунок 50). Коэффициент пропускания АФП пластины плавно уменьшается с 60 до 10 % в диапазоне частот 120-520 ГГц. Периодические осцилляции в спектре связаны с интерференцией монохроматического излучения внутри плоскопараллельного образца. Наиболее примечательным изменением в спектре КПК является появление двух широких минимумов пропускания около 200-250 и 450-550 ГГц. Для каркасов, у которых период решетки наиболее близок к толщине образца (1,4 мм), первый резонанс отсутствует. Это можно связать с деструктивной интерференцией излучения, прошедшего только через пластину подложки, и излучения, прошедшего через подложку и решетку. При этом мы можем наблюдать второй минимум около 470-500 ГГц. При изменении ориентации 2D КПК относительно направления поляризации поля с перпендикулярного на параллельное положение спектр пропускания сдвигается в область меньших

частот, что предположительно показывает взаимодействия соседних элементов решетки. Спектр КПК со структурой квадратных ячеек отражает закономерности изменения КПК с решетками, ориентированными как вдоль, так и поперек ТГц поля.

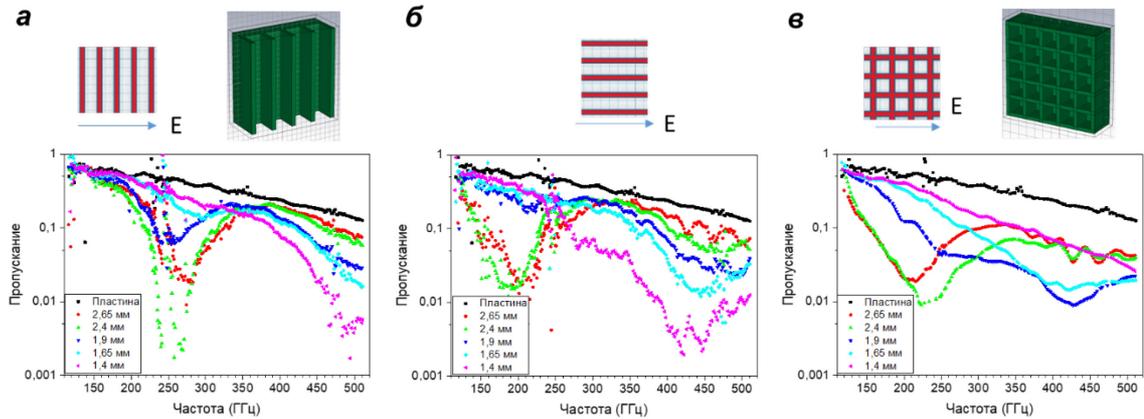


Рисунок 50 – Экспериментальные спектры пропускания 2D-КПК на подложке из АФП в сравнении с зависимостью для плоско-параллельной пластины.

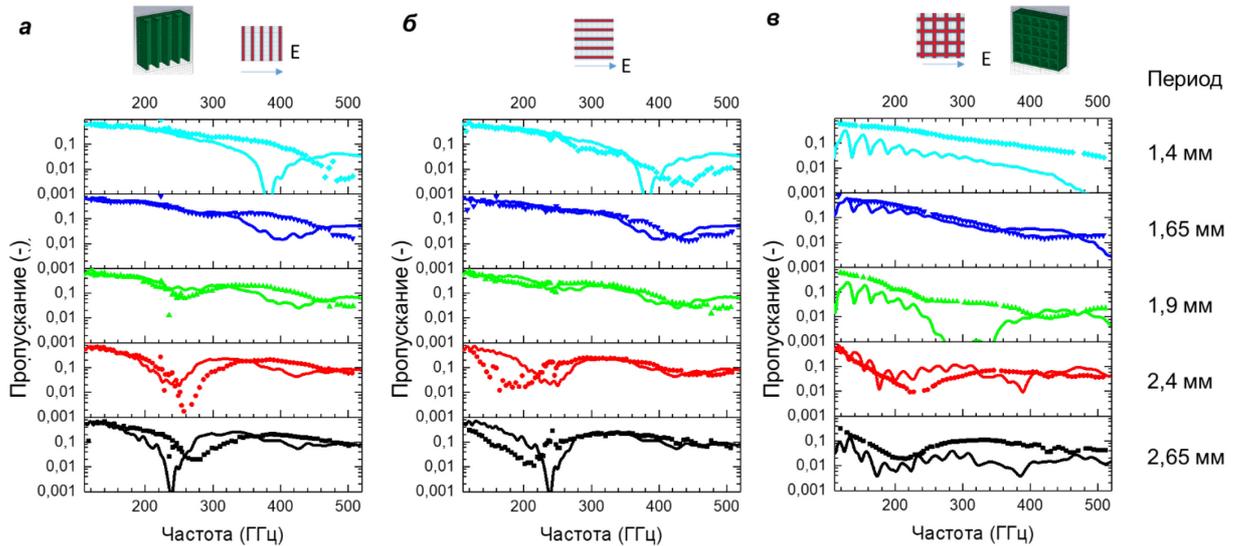


Рисунок 51 – Экспериментальные и рассчитанные коэффициенты пропускания через решетки из АФП через решетку перпендикулярную (а), параллельную (б) напряженности электрического поля  $E$  и квадратную решетку (в)

На Рисунке 51 представлено сопоставление экспериментальных данных с результатами численного моделирования коэффициентов пропускания решеток с ОУНТ в программе CST STUDIO SUITE 2021. Параметры материала основы W-0 были взяты из расчета диэлектрических проницаемостей для сплошных пластин (Таблица 13). Результаты моделирования качественно согласуются с экспериментальными данными в уровне ослабления сигнала в широком спектральном диапазоне и в присутствии резонансных дифракционных минимумов пропускания, положения которых смещаются в сторону меньших частот при увеличении периода решетки. Моделирование дает неплохое представление о том, где находится пик пропускания, связанный с размерным вкладом, а где он оказывается потерян за счет интерференции.

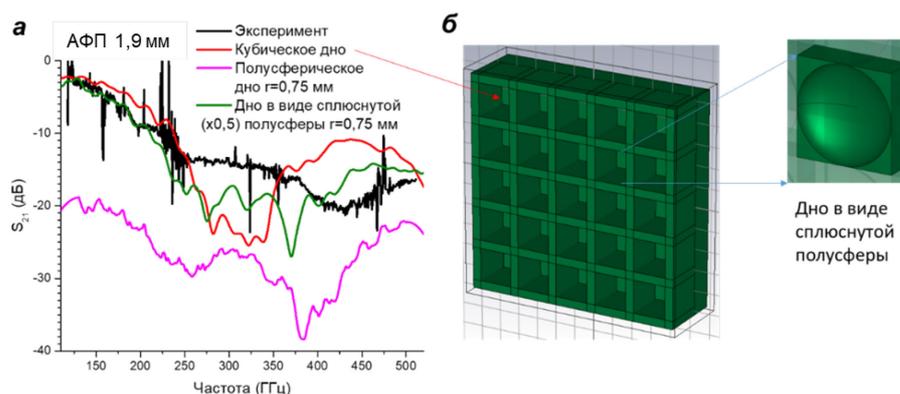


Рисунок 52 – Экспериментальные и рассчитанные коэффициенты пропускания через квадратную решетку с периодом 1,9 мм из АФП с разными моделями дна ячеек (а) и внешний вид геометрической модели решетки (б)

Отличия экспериментальных и расчетных данных часто можно объяснить отличием идеальной формы модели решетки от реально напечатанного образца. Пример учета искажения геометрии в следствие неполного вымывания фотополимера из полостей приведен на Рисунке 52. Если прямые углы оказываются сглаженными избыточным полимером, это приводит к снижению пропускания, нарушение геометрии смещает минимумы пропускания. Еще одной проблемой в процессе моделирования оказалось нелинейное уменьшение

мощности излучения от прибора и сужение пучка падающего излучения, что связано с конструкционными особенностями прибора и сложно учесть в модели. Существенное изменение мощности и сужение пучка начинают проявляться уже после 250-300 ГГц. Именно поэтому на частотах выше наблюдается наибольшее расхождение расчётов с экспериментом.

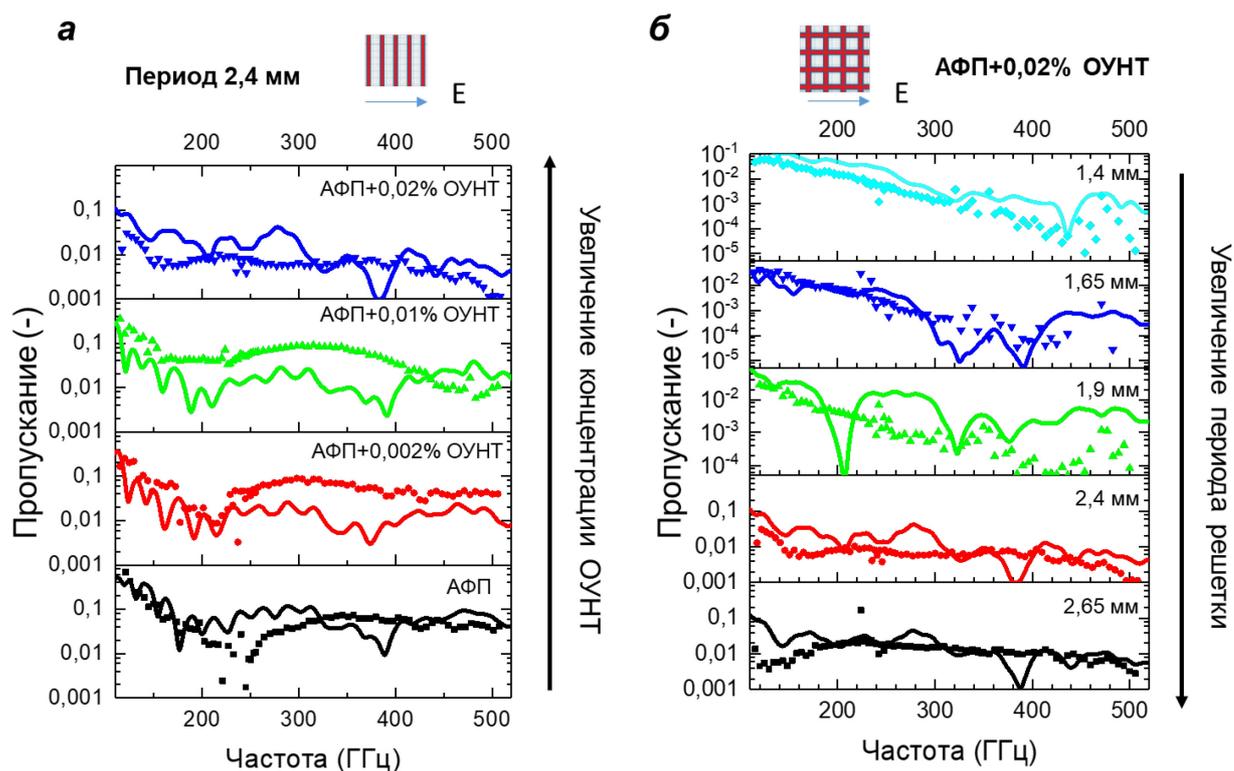


Рисунок 53 – Экспериментальные и рассчитанные коэффициенты пропускания через квадратные решетки с разной концентрацией ОУНТ (а) и с разным шагом для ПКМ АФП+0,02% ОУНТ(б)

Сравнение спектров КПК с одним и тем же значением периода решетки, но разной концентрацией ОУНТ показало, что добавление в АФП наполнителя приводит к понижению интенсивности прошедшей волны. Кроме того наблюдается сдвиг спектра в сторону меньших частот. Частотные зависимости коэффициента пропускания для решетки с 0,02 масс.% ОУНТ не содержат выраженных особенностей, демонстрируя значение ниже  $10^{-2}$  во всем

исследованном диапазоне частот. Вероятная причина такого поведения будет обсуждаться в следующем разделе.

### 3.4.3 3D-композиционные периодические каркасы с однослойными нанотрубками и терморасширенным графитом

Были измерены спектры пропускания ТГц излучения для 3D КПК на основе АФП и АФП с ОУНТ и ТРГ (Рисунок 54, Рисунок 55). В отличие от образцов, рассмотренных в прошлом разделе, данные каркасы были напечатаны без тонкой подложки. Кроме того, были исследованы образцы с разной толщиной, которая регулировалась количеством слоев печати (1 слой соответствует 1 периоду решетки, Рисунок 54а).

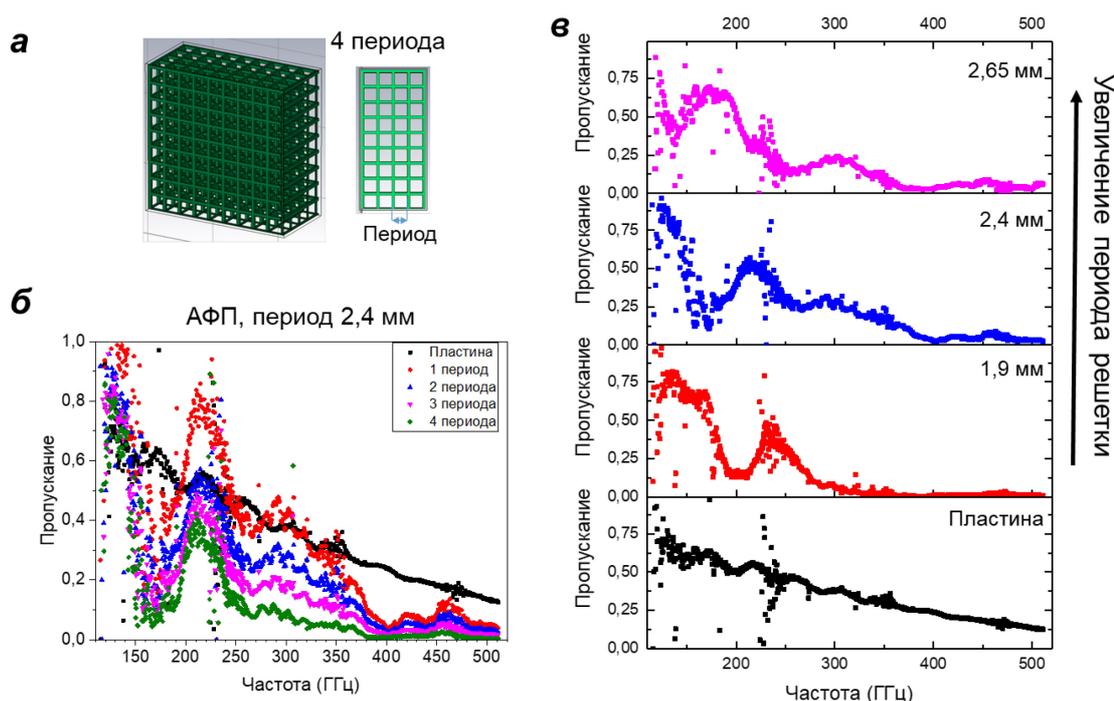


Рисунок 54 – 3D-модель каркаса толщиной 4 периода и его проекция (а), коэффициенты пропускания через 3D-КПК с разным периодом решетки (б) и разным количеством слоев (в) для АФП

В спектре АФП образцов наблюдаются размерные резонансы, положения которых сохраняются при изменении толщины образца (Рисунок 54б). Увеличение

периода элементарной ячейки приводит к сдвигу спектра пропускания 3D КПК в сторону меньших частот (Рисунок 54в). Данный эффект виден более отчетливо, чем для решеток с подложкой из-за отсутствия вклада интерференция прошедшей через каркас волны внутри плоскопараллельной пластины. Добавление в полимер навески ОУНТ и ТРГ приводят к плавному уменьшению интенсивности прошедшей через решетку волны. Это справедливо до тех пор, пока материал основы не достиг состояния перколяции. В точке перколяционного перехода (0,02 масс.% для ОУНТ, для ТРГ порог не достигнут) происходит резкое уменьшение пропускания образца. При дальнейшем увеличении навески ОУНТ изменений в структуре спектра не выявлено.

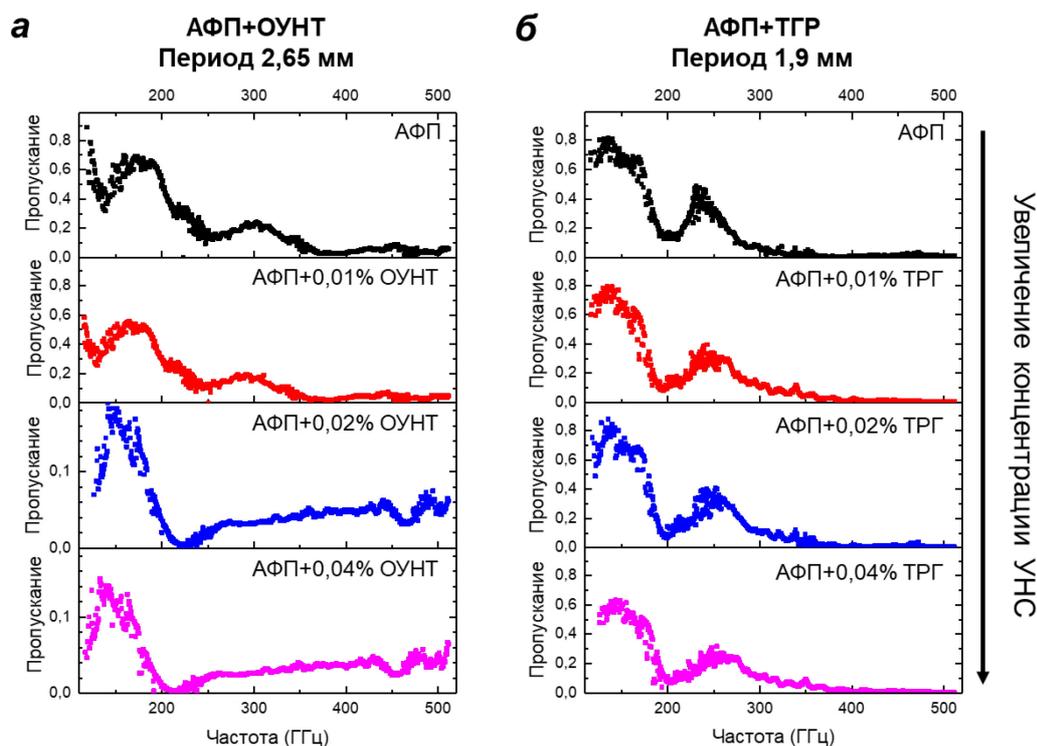


Рисунок 55 – Коэффициенты пропускания ТГц излучения 3D КПК с разным содержанием ОУНТ (а) и ТРГ (б).

Также стоит отметить изменение дисперсии пропускания ТГц излучения при содержании ОУНТ, равном или выше порога перколяции (Рисунок 55). Действительно, если период каркаса совпадает, то спектры образцов на основе

диэлектрической матрицы отличаются друг от друга незначительно (3D КПК на основе АФП, АФП с ТРГ и АФП с 0,01 масс.% ОУНТ). С другой стороны, спектры КПК на основе электрически проводящего материала тоже похожи (3D КПК на основе АФП с 0,02 и 0,04 масс.% ОУНТ). Было предположено, что такие изменения отражают влиянием релаксационных процессов, протекающих в материале-основе для КПК. Действительно, согласно уравнению (29), релаксационные поляризационные процессы в перколированных АФП материалах характеризуются резонансной частотой, равной 240 ГГц. Таким образом, в данной области спектра стоит ожидать дополнительного вклада от поглощения падающей волны материалом-основой каркасов. Это в свою очередь отражается на небольшом сдвиге спектра влево из-за исчезновения в спектре «хвоста» от компоненты, соответствующей выходу переотраженной волны. Для образцов с ТРГ частота релаксационных процессов находится в области более высоких частот (417-283 ГГц для 3D-КПК с 0,01-0,04 масс.% ТРГ), в которой интенсивность спектра незначительна.

### **ЗАКЛЮЧЕНИЕ К ГЛАВЕ 3**

В рамках проделанной работы были предложены подходы синтеза УНХ путем дозированного введения толуола в реактор электродугового испарения графита и меламин в испаряемый графитовый, разработаны методики получения ПКМ на основе полимеров (ПС, АФП) с УНС (УНХ, ОУНТ, ТРГ) и разработаны методики создания пассивных оптических элементов с использованием технологий 3D-печати (экранирующие покрытия для ГГц и фильтры для ТГц диапазонов частот).

Исследование электромагнитного отклика образцов выявило ряд закономерностей, касающихся взаимосвязи состава и структуры материала и способности влиять на распространение высокочастотных электромагнитных полей:

- Порог перколяции определяется морфологией УНС и способом получения ПКМ. Наибольший порог перколяции из рассмотренных материалов был найден для композитов с квазисферическими УНХ. Изменение морфологии и особенностей организации нанохорнов внутри вещества позволяют варьировать порог перколяции в пределах 17-28 масс.%. Наименьший порог перколяции обнаружен для ОУНТ и составляет 0,02 и 0,1 масс.% в для пластинок, напечатанных методами FDM и DLP зависимости от способа получения ПКМ.

- На основании сопоставления экспериментальных данных и результатов моделирования электромагнитного отклик ПКМ с УНХ установлены основные процессы, протекающие в веществе под действием электромагнитного поля низкой и высокой частоты. Показано, что до перколяции основной вклад в проводимость ПКМ с УНХ вносит туннельный механизм, после перколяции появляется и вклад от перколяционной сети. Диэлектрическая проницаемость после перколяции понижается за счет появления утечек в микроконденсаторах из ассоциатов УНХ.

- Терагерцовые электромагнитные свойства КПК определяются локальными электрическими полями, зависящими от геометрии элементов, и диэлектрическими параметрами материала-основы. В спектре пропускания каркасов на основе АФП ПКМ с ОУНТ и ТРГ наблюдаются размерные минимумы, положения которых сдвигаются в область меньших частот при увеличении периода решетки. Глубина данных минимумов может регулироваться изменением толщины материала или добавлением интерференционной подложки для решетки. Определены условия максимального влияния релаксационных процессов, протекающих в матрице, на отклик оптического элемента. влияния на терагерцовые свойства каркасов.

## ВЫВОДЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ

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 демонстрирует перколяционное поведение в статическом и переменном полях. Показана возможность понижения порога перколяции с 28 до 17 масс.% за счет увеличения длины углеродных нанохорнов. Аппроксимация экспериментальных спектров импеданса показала проявление перколяционного перехода в концентрационных зависимостях значений параметров элементов эквивалентных цепей. Получены композиционные периодические каркасы

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 технология 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 по технологиям послойного наплавления (размер отверстия  $3 \times 3 \text{ мм}^2$ , минимальное сечение каркаса  $1,2 \times 1,2 \text{ мм}^2$ ) и цифровой световой проекции (минимальный размер отверстия  $1 \times 1 \text{ мм}^2$ , минимальное сечение каркаса  $0,4 \times 0,4 \text{ мм}^2$ ).

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  $\text{СН}_x$ -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) и хорошей дисперсии наполнителя в матрице полимера.

## 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 Окотрубку 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. Сусяева 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. Так же благодарю коллектив лаборатории 404 физикохимии наноматериалов за поддержку и ценные советы во время проведения работы.

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Design of carbon nanotube-based broadband radar absorber for ka-band frequency range / D. Bychanok, G. Gorokhov, D. Meisak [et al.] // Progress in electromagnetics research. – 2017. – Vol. 53. – P. 9-16.
2. Radar absorbing properties of carbon nanotubes/polymer composites in the V-band / E. A. Zakharychev, E. N. Razov, Y. D. Semchikov [et al.] // Bulletin of materials science. – 2016. – Vol. 39. – № 2. – P. 451-456.
3. Synthesis and electromagnetic characterization of frequency selective radar absorbing materials using carbon nanopowders / D. Micheli, A. Vricella, R. Pastore, M. Marchetti // Carbon. – 2014. – Vol. 77. – P. 756-774.
4. Marra F. et al. Electromagnetic and dynamic mechanical properties of epoxy and vinylester-based composites filled with graphene nanoplatelets // Polymers. 2016. Vol. 8, № 8. P. 272.
5. Microwave absorption enhancement of porous carbon fibers compared with carbon nanofibers / G. Li, T. Xie, S. Yang [et al.] // The journal of physical chemistry C. – 2012. – Vol. 116. – № 16. – P. 9196-9201.
6. Polymer nanocomposites for electromagnetic interference shielding: a review / S. Ganguly, P. Bhawal, R. Ravindren, N. C. Das // Journal of nanoscience and nanotechnology. – 2018. – Vol. 18. – № 11. – P. 7641-7669.
7. Verma P. Designing of carbon nanotube/polymer composites using melt recirculation approach: Effect of aspect ratio on mechanical, electrical and EMI shielding response / P. Verma, P. Saini, V. Choudhary // Materials and design. – 2015. – Vol. 88. – P. 269-277.
8. Mechanically robust conductive carbon clusters confined ethylene methyl acrylate-based flexible composites for superior shielding effectiveness / P. Bhawal, S. Ganguly, T. K. Das [et al.] // Polymers for advanced technologies. – 2018. – Vol. 29. – № 1. – P. 95-110.

9. Recent progress on nanostructured conducting polymers and composites: synthesis, application and future aspects / L. Zhang, W. Du, A. Nautiyal [et al.] // *Science china materials*. – 2018. – Vol. 61. – № 3. – P. 303-352.
10. Mechanical and strain-sensing capabilities of carbon nanotube reinforced composites by digital light processing 3D printing technology / A. Cortés, X. F. Sánchez-Romate, A. Jiménez-Suárez [et al.] // *Polymers*. – 2020. – Vol. 12. – № 4. – P. 975.
11. Carbon nanotube-polymer composites: Chemistry, processing, mechanical and electrical properties / Z. Spitalsky, D. Tasis, K. Papagelis, C. Galiotis // *Progress in polymer science*. – 2010. – Vol. 35. – № 3. – P. 357-401.
12. Recent advances in electromagnetic interference shielding properties of metal and carbon filler reinforced flexible polymer composites: A review / S. Sankaran, K. Deshmukh, M. B. Ahamed, S. K. Khadheer Pasha // *Composites Part A: Applied science and manufacturing*. – 2018. – Vol. 114. – P. 49-71.
13. High-conductivity polymer nanocomposites obtained by tailoring the characteristics of carbon nanotube fillers / N. Grossiord, J. Loos, L. Van Laake [et al.] // *Advanced functional materials*. – 2008. – Vol. 18. – № 20. – P. 3226-3234.
14. A review and analysis of electrical percolation in carbon nanotube polymer composites / W. Bauhofer, J. Z. Kovacs, T. Swan [et al.] // *Composites science and technology*. – 2009. – Vol. 69. – № 10. – P. 1486-1498.
15. Joseph N. Electromagnetic interference shielding properties of butyl rubber-single walled carbon nanotube composites / N. Joseph, C. Janardhanan, M. T. Sebastian // *Composites science and technology*. – 2014. – Vol. 101. – P. 139-144.
16. Polarized wave electromagnetic shielding of anisotropic carbon nanomodifier-based LLDPE composites / B. S. Villacorta, A. Mcdowell, T. H. Hubing [et al.] // *Polymer engineering & science*. – 2015. – Vol. 55. – № 2. – P. 299-307.
17. Corrigendum: Graphene nanoribbon–PVA composite as EMI shielding material in the X band / A. Joshi, A. Bajaj, R. Singh [et al.] // *Nanotechnology*. – 2014. – Vol. 25. – № 23. – P. 239501.

18. Single wall carbon nanohorn (SWCNH)/graphene nanoplate/poly(methyl methacrylate) nanocomposites: A promising material for electromagnetic interference shielding applications / R. Bera, S. K. Karan, A. K. Das [et al.] // RSC Advances. – 2015. – Vol. 5. – № 86. – P. 70482-70493.
19. An approach to widen the electromagnetic shielding efficiency in PDMS/ferrous ferric oxide decorated RGO–SWCNH composite through pressure induced tunability / R. Bera, A. Maitra, S. Paria [et al.] // Chemical Engineering Journal. – 2018. – Vol. 335. – P. 501-509.
20. Highly porous conducting carbon foams for electromagnetic applications / P. P. Kuzhir, A. G. Paddubskaya, S. A. Maksimenko [et al.] // International symposium on electromagnetic compatibility - EMC Europe. – IEEE, 2012. – P. 1-4.
21. Metamaterials for perfect absorption / Y. P. Lee, J. Y. Rhee, Y. J. Yoo, [et al.] ed. – Singapore: Springer, 2016. – Vol. 236 – 176 p.
22. Stansbury J. W. 3D printing with polymers: challenges among expanding options and opportunities / J. W. Stansbury, M. J. Idacavage // Dental materials. – 2016. – Vol. 32. – № 1. – P. 54-64.
23. Carbon periodic cellular architectures / A. Szczurek, A. Ortona, L. Ferrari [et al.] // Carbon. – 2015. – Vol. 88. – P. 70-85.
24. Electromagnetic wave absorption and compressive behavior of a three-dimensional metamaterial absorber based on 3D printed honeycomb / W. Jiang, L. Yan, H. Ma [et al.] // Scientific reports. – 2018. – Vol. 8. – № 1. – P. 4817.
25. High performance, 3D-printable dielectric nanocomposites for millimeter wave devices / M. Lis, M. Plaut, A. Zai [et al.] // ACS Applied materials and interfaces. – 2016. – Vol. 8. – № 49. – P. 34019-34026.
26. Electromagnetics of carbon : Nano versus micro / P. Kuzhir, A. Paddubskaya, J. Macutkevic, [et al.] // Carbon-based nanoelectromagnetics. – Elsevier, 2019. – P. 191-204.

27. Progress in 3D printing of carbon materials for energy-related applications / K. Fu, Y. Yao, J. Dai, L. Hu // *Advanced materials*. – 2017. – Vol. 29. – № 9. – P. 1603486.
28. Jorio A. *Topics in Applied Physics. Carbon Nanotubes.* / A. Jorio, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus. – 2008. – Vol. 111. – 734 p.
29. Functionalization of carbon nanostructures / P. Karfa, S. De, K. C. Majhi [et al.] // *Comprehensive nanoscience and nanotechnology*. – Elsevier, 2019. – P. 123-144.
30. Heimann R. B. Carbyne and carbynoid structures / R. B. Heimann, S. E. Evsyukov, L. Kavan eds. // *Physics and chemistry of materials with low-dimensional structures*. – Dordrecht: Springer, 1999. – Vol. 21. – 450 p. C60: Buckminsterfullerene / H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien [et al.] // *Nature*. – 1985. – Vol. 318. – № 6042. – P. 162-163.
31. C60: Buckminsterfullerene / H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien [et al.] // *Nature*. – 1985. – Vol. 318. – № 6042. – P. 162-163.
32. Schwerdtfeger P. The topology of fullerenes / P. Schwerdtfeger, L. N. Wirz, J. Avery // *Wiley interdisciplinary reviews: Computational molecular science*. – 2015. – Vol. 5. – № 1. – P. 96-145.
33. Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon / S. Iijima // *Nature*. – 1991. – Vol. 354. – № 6348. – P. 56-58.
34. One-dimensional nanostructures: synthesis, characterization, and applications / Y. Xia, P. Yang, Y. Sun [et al.] // *Advanced materials*. – 2003. – Vol. 15. – № 5. – P. 353-389.
35. Baughman R. H. Carbon nanotubes--the route toward applications / R. H. Baughman, A. A. Zakhidov, W. A. de Heer // *Science*. – 2002. – Vol. 297. – № 5582. – P. 787-792.
36. Mintmire J. W. Are fullerene tubules metallic? / J. W. Mintmire, B. I. Dunlap, C. T. White // *Physical Review Letters*. – 1992. – Vol. 68. – № 5. – P. 631-634.

37. Electronic structure of chiral graphene tubules / R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus // *Applied physics letters*. – 1992. – Vol. 60. – № 18. – P. 2204-2206.
38. Electronic structure of atomically resolved carbon nanotubes / J. W. G. Wilder, L. C. Venema, A. G. Rinzler [et al.] // *Nature*. – 1998. – Vol. 391. – № 6662. – P. 59-62.
39. Transmission of terahertz radiation by anisotropic MWCNT/polystyrene composite films / A. V. Okotrub, V. V. Kubarev, M. A. Kanygin [et al.] // *Physica status solidi (B)*. – 2011. – Vol. 248. – № 11. – P. 2568-2571.
40. Afzal A. Perspectives of polystyrene composite with fullerene, carbon black, graphene, and carbon nanotube: a review / A. Afzal, A. Kausar, M. Siddiq // *Polymer-plastics technology and engineering*. – 2016. – Vol. 55. – № 18. – P. 1988-2011.
41. Nano-aggregates of single-walled graphitic carbon nano-horns / S. Iijima, M. Yudasaka, R. Yamada [et al.] // *Chemical physics letters*. – 1999. – Vol. 309. – № 3-4. – P. 165-170.
42. Selective production of single-wall carbon nanohorn aggregates and their formation mechanism / D. Kasuya, M. Yudasaka, K. Takahashi [et al.] // *Journal of physical chemistry B*. – 2002. – Vol. 106. – № 19. – P. 4947-4951.
43. Synthesis and characterization of single wall carbon nanohorns produced by direct vaporization of graphite / C. Pagura, S. Barison, S. Battiston, M. Schiavon // *TechConnect briefs*. – 2010. – Vol. 1. – P. 289-291.
44. Production of small single-wall carbon nanohorns by CO<sub>2</sub> laser ablation of graphite in Ne-gas atmosphere / T. Azami, D. Kasuya, T. Yoshitake [et al.] // *Carbon*. – 2007. – Vol. 45. – № 6. – P. 1364-1367.
45. Gattia D. M. AC arc discharge synthesis of single-walled nanohorns and highly convoluted graphene sheets / D. M. Gattia, M. V. Antisari, R. Marazzi // *Nanotechnology*. – 2007. – Vol. 18. – № 25. – P. 255604.

46. Synthesis of single-wall carbon nanohorns by arc-discharge in air and their formation mechanism / N. Li, Z. Wang, K. Zhao [et al.] // *Carbon*. – 2010. – Vol. 48. – № 5. – P. 1580-1585.
47. Yamaguchi T. Synthesis of carbon nanohorn particles by simple pulsed arc discharge ignited between pre-heated carbon rods / T. Yamaguchi, S. Bandow, S. Iijima // *Chemical physics letters*. – 2004. – Vol. 389. – № 1-3. – P. 181-185.
48. Structure, properties, functionalization, and applications of carbon nanohorns / N. Karousis, I. Suarez-Martinez, C. P. Ewels, N. Tagmatarchis // *Chemical reviews*. – 2016. – Vol. 116. – № 8. – P. 4850-4883.
49. Synthesis, characterization and properties of single-walled carbon nanohorns / K. Pramoda, K. Moses, M. Ikram [et al.] // *Journal of cluster science*. – 2014. – Vol. 25. – № 1. – P. 173-188.
50. Tunable and enhanced electromagnetic wave absorption properties achieved by adjusting the distribution of Co/CoFe embedded into the hierarchical structure of carbon nanohorns and graphene microspheres / Z. Zhang, Y. Nan, J. Wei [et al.] // *SSRN Electronic journal*. – 2022. – P. 1-36.
51. Synthesis, characterization, and photoinduced electron transfer in functionalized single wall carbon nanohorns / C. Cioffi, S. Campidelli, C. Sooambar [et al.] // *Journal of the American Chemical Society*. – 2007. – Vol. 129. – № 13. – P. 3938-3945.
52. Nitrogen-induced surface area and conductivity modulation of carbon nanohorn and its function as an efficient metal-free oxygen reduction electrocatalyst for anion-exchange membrane fuel cells / S. M. Unni, S. N. Bhange, R. Illathvalappil [et al.] // *Small*. – 2015. – Vol. 11. – № 3. – P. 352-362.
53. Effect of boron and nitrogen additives on structure and transport properties of arc-produced carbon / O. V. Sedelnikova, Y. V. Fedoseeva, A. I. Romanenko [et al.] // *Carbon*. – 2019. – Vol. 143. – P. 660-668.

54. Percolative composites with carbon nanohorns: low-frequency and ultra-high frequency response / O. V Sedelnikova, K. I. Baskakova, A. V. Gusel'nikov [et al.] // *Materials*. – 2019. – Vol. 12. – № 11. – P. 1848.

55. Effect of nitrogen doping on the electromagnetic properties of carbon nanotube-based composites / M. A. Kanygin, O. V. Sedelnikova, I. P. Asanov [et al.] // *Journal of Applied Physics*. – 2013. – Vol. 113. – № 14. – P. 144315.

56. Choi C. H. Binary and ternary doping of nitrogen, boron, and phosphorus into carbon for enhancing electrochemical oxygen reduction activity / C. H. Choi, S. H. Park, S. I. Woo // *ACS Nano*. – 2012. – Vol. 6. – № 8. – P. 7084-7091.

57. Nitrogen and oxygen dual-doped carbon nanohorn for electrochemical capacitors / X. Wang, M. Lou, X. Yuan [et al.] // *Carbon*. – 2017. – Vol. 118. – P. 511-516.

58. Single-wall nanostructured carbon for methane storage / E. Bekyarova, K. Murata, M. Yudasaka [et al.] // *The journal of physical chemistry B*. – 2003. – Vol. 107. – № 20. – P. 4681-4684.

59. Quantum effects on hydrogen isotope adsorption on single-wall carbon nanohorns / H. Tanaka, H. Kanoh, M. Yudasaka [et al.] // *Journal of the American Chemical Society*. – 2005. – Vol. 127. – № 20. – P. 7511-7516.

60. Probing the structure of carbon nanohorn aggregates by adsorbing gases of different sizes / V. Krungleviciute, M. M. Calbi, J. A. Wagner [et al.] // *Journal of physical chemistry C*. – 2008. – Vol. 112. – № 15. – P. 5742-5746.

61. Zhu S. Carbon Nanohorns and Their Biomedical Applications / S. Zhu, G. Xu // *Nanotechnologies for the Life Sciences*. – Weinheim: Wiley, 2012. – Vol. 9. – P. 87-109.

62. Highly sensitive impedimetric immunosensor based on single-walled carbon nanohorns as labels and bienzyme biocatalyzed precipitation as enhancer for cancer biomarker detection / F. Yang, J. Han, Y. Zhuo [et al.] // *Biosensors and bioelectronics*. – 2014. – Vol. 55. – P. 360-365.

63. Nanowindow-regulated specific capacitance of supercapacitor electrodes of single-wall carbon nanohorns / C. M. Yang, Y. J. Kim, M. Endo [et al.] // *Journal of the American Chemical Society*. – 2007. – Vol. 129. – № 1. – P. 20-21.

64. Enhanced supercapacitors from hierarchical carbon nanotube and nanohorn architectures / P. Hiralal, H. Wang, H. E. Unalan [et al.] // *Journal of materials chemistry*. – 2011. – Vol. 21. – № 44. – P. 17810.

65. Carbon nanohorns-based nanofluids as direct sunlight absorbers / E. Sani, S. Barison, C. Pagura [et al.] // *Optics express*. – 2010. – Vol. 18. – № 5. – P. 5179.

66. Carbon nanomaterial-based nanofluids for direct thermal solar absorption / N. Trong Tam, N. Viet Phuong, P. Hong Khoi [et al.] // *Nanomaterials*. – 2020. – Vol. 10. – № 6. – P. 1199.

67. Zhu S. Single-walled carbon nanohorns and their applications / S. Zhu, G. Xu // *Nanoscale*. – 2010. – Vol. 2. – № 12. – P. 2538-2549.

68. Electric field effect in atomically thin carbon films / K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov [et al.] // *Science*. – 2004. – Vol. 306. – № 5696. – P. 666-669.

69. A representative and comprehensive review of the electrical and thermal properties of polymer composites with carbon nanotube and other nanoparticle fillers / M. Jouni, D. Djurado, V. Massardier, G. Boiteux // *Polymer international*. – 2017. – Vol. 66. – № 9. – P. 1237-1251.

70. Области применения и получение терморасширенного графита / А.И. Финаенов, А.И. Трифонов, А.М. Журавлев, А.В. Яковлев // *Вестник СГТУ*. – 2004. – Т. 1. – № 2. – С. 77-78.

71. Three dimensional printing of high dielectric capacitor using projection based stereolithography method / Y. Yang, Z. Chen, X. Song [et al.] // *Nano Energy*. – 2016. – Vol. 22. – P. 414-421.

72. Pietrak K. A review of models for effective thermal conductivity of composite materials / K. Pietrak, T. S. Wiśniewski // *Journal of power technologies*. – 2015. – Vol. 95. – № 1. – P. 14-24.

73. Nan C.-W. Physical properties of composites near percolation / C.-W. Nan, Y. Shen, J. Ma // *Annual review of materials research*. – 2010. – Vol. 40. – № 1. – P. 131-151.
74. Nan C.-W. Physics of inhomogeneous inorganic materials / C.-W. Nan // *Progress in Materials Science*. – 1993. – Vol. 37. – № 1. – P. 1-116.
75. Stauffer D., Aharony A. Introduction to percolation theory. – 2nd edition. – London: Taylor & Francis, 2018. – 192 p.
76. Bunde A. Percolation in composites / A. Bunde, W. Dieterich // *Journal of electroceramics*. – 2000. – Vol. 5. – № 2. – P. 81-92.
77. Влияние углеродных наполнителей на электрофизические, механические и реологические свойства полиэтилена / С. А. Ларионов, И. С. Деев, Г. Н. Петрова, Э. Я. Бейдер // *Труды ВИАМ*. – 2013. – Т. 9. – № 4. – С. 1-10.
78. Watt M. R. Factors that affect network formation in carbon nanotube composites and their resultant electrical properties / M. R. Watt, R. A. Gerhardt // *Journal of composites science*. – 2020. – Vol. 4. – № 3. – P. 100.
79. Effect of percolation on the electrical conductivity of amino molecules non-covalently coated multi-walled carbon nanotubes/epoxy composites / A. Zhang, J. Luan, Y. Zheng [et al.] // *Applied surface science*. – 2012. – Vol. 258. – № 22. – P. 8492-8497.
80. Influence of carbon nanotube spatial distribution on electromagnetic properties of nanotube–polymer composites / S. I. Moseenkov, D. V. Krasnikov, V. I. Suslyayev [et al.] // *Physica status solidi (B)*. – 2018. – Vol. 255. – № 1. – P. 1700257.
81. Effect of fabrication method on the structure and electromagnetic response of carbon nanotube/polystyrene composites in low-frequency and Ka bands / O. V. Sedelnikova, M. A. Kanygin, E. Y. Korovin [et al.] // *Composites science and technology*. – 2014. – Vol. 102. – P. 59-64.
82. A highly stretchable and intrinsically self-healing strain sensor produced by 3D printing / B. Guo, X. Ji, X. Chen [et al.] // *Virtual and physical prototyping*. – 2020. – Vol. 15. – № 1. – P. 520-531.

83. Dielectric properties of polystyrene/onion-like carbon composites in frequency range of 0.5-500 kHz / N. N. Gavrilov, A. V. Okotrub, L. G. Bulusheva [et al.] // *Composites science and technology*. – 2010. – Vol. 70. – № 5. – P. 719-724.

84. Onion-Like carbon in microwaves: Electromagnetic absorption bands and percolation effect / D. S. Bychanok, S. I. Moseenkov, V. L. Kuznetsov [et al.] // *Journal of nanoelectronics and optoelectronics*. – 2009. – Vol. 4. – № 2. – P. 257-260.

85. Kausar A. Effectiveness of polystyrene/carbon nanotube composite in electromagnetic interference shielding materials: A review / A. Kausar, S. Ahmad, S. M. Salman // *Polymer-plastics technology and engineering*. – 2017. – Vol. 56. – № 10. – P. 1027-1042.

86. A surfactant dispersed SWCNT-polystyrene composite characterized for electrical and mechanical properties / D. O. O. Ayewah, D. C. Davis, R. Krishnamoorti [et al.] // *Composites Part A: Applied science and manufacturing*. – 2010. – Vol. 41. – № 7. – P. 842-849.

87. Manta A. Predictive model of graphene based polymer nanocomposites: electrical performance / A. Manta, M. Gresil, C. Soutis // *Applied composite materials*. – 2017. – Vol. 24. – № 2. – P. 281-300.

88. Influences of thermal treatment on the dielectric performances of polystyrene composites reinforced by graphene nanoplatelets / B. Fan, Y. Liu, D. He, J. Bai // *Materials*. – 2017. – Vol. 10. – № 7. – P. 838.

89. Dul S. Effects of the Nanofillers on Physical Properties of Acrylonitrile-Butadiene-Styrene Nanocomposites: Comparison of Graphene Nanoplatelets and Multiwall Carbon Nanotubes / S. Dul, A. Pegoretti, L. Fambri // *Nanomaterials*. – 2018. – Vol. 8. – № 9. – P. 674.

90. High dielectric permittivity and low percolation threshold in nanocomposites based on poly(vinylidene fluoride) and exfoliated graphite nanoplates / F. He, S. Lau, H. L. Chan, J. Fan // *Advanced materials*. – 2009. – Vol. 21. – № 6. – P. 710-715.

91. Graphene-based composite materials / S. Stankovich, D. A. Dikin, G. H. B. Dommett [et al.] // *Nature*. – 2006. – Vol. 442. – № 7100. – P. 282-286.

92. DC and AC conductivity of carbon nanotubes–polyepoxy composites / S. Barrau, P. Demont, A. Peigney [et al.] // *Macromolecules*. – 2003. – Vol. 36. – № 14. – P. 5187-5194.
93. Very low conductivity threshold in bulk isotropic single-walled carbon nanotube-epoxy composites / M. B. Bryning, M. F. Islam, J. M. Kikkawa, A. G. Yodh // *Advanced materials*. – 2005. – Vol. 17. – № 9. – P. 1186-1191.
94. Electrical conductivity of carbon nanofiber reinforced resins: potentiality of tunneling atomic force microscopy (TUNA) technique / M. Raimondo, L. Guadagno, L. Vertuccio [et al.] // *Composites Part B: Engineering*. – 2018. – Vol. 143. – P. 148-160.
95. Ultra-low percolation threshold in epoxy resin-onion-like carbon composites / E. Palaimiene, J. Macutkevicius, J. Banys [et al.] // *Applied Physics Letters*. – 2018. – Vol. 113. – № 3. – P. 033105.
96. Zhang W. Effect of carbon black concentration on electrical conductivity of epoxy resin–carbon black–silica nanocomposites / W. Zhang, R. S. Blackburn, A. A. Dehghani-Sani // *Journal of Materials Science*. – 2007. – Vol. 42. – № 18. – P. 7861-7865.
97. Electrical transport in onion-like carbon - PMMA nanocomposites / C. Grimaldi, E. Kecszenovity, M. Majidian [et al.] // *Applied Physics Letters*. – 2019. – Vol. 114. – № 10. – P. 103102.
98. Significance of interfacial interaction and agglomerates on electrical properties of polymer-carbon nanotube nanocomposites / A. H. A. Hoseini, M. Arjmand, U. Sundararaj, M. Trifkovic // *Materials and design*. – 2017. – Vol. 125. – P. 126-134.
99. Anisotropic electromagnetic properties of polymer composites containing oriented multiwall carbon nanotubes in respect to terahertz polarizer applications / D. S. Bychanok, M. V. Shuba, P. P. Kuzhir [et al.] // *Journal of applied physics*. – 2013. – Vol. 114. – № 11. – P. 114304.
100. Correlation between manufacturing processes and anisotropic magnetic and electromagnetic properties of carbon nanotube/polystyrene composites / T. L. Makarova,

P. Geydt, I. Zakharchuk [et al.] // *Composites Part B: Engineering*. – 2016. – Vol. 91. – P. 505-512.

101. Polymer-assisted forge-rolling disaggregation of detonation nanodiamonds and onion-like carbon / M. A. Kanygin, O. V. Sedelnikova, L. G. Bulusheva, A. V. Okotrub // *International Journal of Nanotechnology*. – 2015. – Vol. 12. – № 3/4. – P. 182.

102. Parvej M. S. Preparation of nanoparticle-based polymer composites / M. S. Parvej, M. I. Khan, M. K. Hossain // *Nanoparticle-based polymer composites*. – Elsevier, 2022. – P. 55-94.

103. Controlling the dispersion of multi-wall carbon nanotubes in aqueous surfactant solution / J. Yu, N. Grossiord, C. E. Koning, J. Loos // *Carbon*. – 2007. – Vol. 45. – № 3. – P. 618-623.

104. Dastjerdi R. Comparing the effect of three processing methods for modification of filament yarns with inorganic nanocomposite filler and their bioactivity against staphylococcus aureus / R. Dastjerdi, M. R. M. Mojtahedi, A. M. Shoshtari // *Macromolecular research*. – 2009. – Vol. 17. – № 6. – P. 378-387.

105. High thermal conductivity of flake graphite reinforced polyethylene composites fabricated by the powder mixing method and the melt-extruding process / Z. Liu, R. Tu, Q. Liao [et al.] // *Polymers*. – 2018. – Vol. 10. – № 7. – P. 693.

106. Бондалетова Л. И. Полимерные композиционные материалы / Л. И. Бондалетова, В. Г. Бондалетов. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2013. – 118 с.

107. Nanocarbon/poly(lactic) acid for 3D printing: Effect of fillers content on electromagnetic and thermal properties / G. Spinelli, P. Lamberti, V. Tucci [et al.] // *Materials*. – 2019. – Vol. 12. – № 15. – P. 2369.

108. Electrically conductive nanocomposites for fused deposition modelling / A. Dorigato, V. Moretti, S. Dul [et al.] // *Synthetic metals*. – 2017. – Vol. 226. – P. 7-14.

109. Nano-mesh superstructure in single-walled carbon nanotube/polyethylene nanocomposites, and its impact on rheological, thermal and mechanical properties / A.

Oseli, A. Vesel, M. Mozetič [et al.] // *Composites Part A: Applied science and manufacturing*. – 2020. – Vol. 136. – № May. – P. 105972.

110. Anisotropy of thermal conductivity in 3D printed polymer matrix composites for space based cube satellites / C. Shemelya, A. De La Rosa, A. R. Torrado [et al.] // *Additive manufacturing*. – 2017. – Vol. 16. – № 2010. – P. 186-196.

111. Dispersion of functionalized carbon nanotubes in polystyrene / C. A. Mitchell, J. L. Bahr, S. Arepalli [et al.] // *Macromolecules*. – 2002. – Vol. 35. – № 23. – P. 8825-8830.

112. Additive manufacturing of polymer materials: progress, promise and challenges / S. Saleh Alghamdi, S. John, N. Roy Choudhury, N. K. Dutta // *Polymers*. – 2021. – Vol. 13. – № 5. – P. 753.

113. Wu Y. Fabrication of composite filaments with high dielectric permittivity for fused deposition 3D printing / Y. Wu, D. Isakov, P. S. Grant // *Materials*. – 2017. – Vol. 10. – № 10. – P. 1218.

114. Jonušauskas L. Optical 3D printing: bridging the gaps in the mesoscale / L. Jonušauskas, S. Juodkazis, M. Malinauskas // *Journal of Optics*. – 2018. – Vol. 20. – № 5. – P. 053001.

115. Toward near-perfect diffractive optical elements via nanoscale 3D printing / H. Wang, H. Wang, W. Zhang, J. K. W. Yang // *ACS Nano*. – 2020. – Vol. 14. – № 8. – P. 10452-10461.

116. Towards space-grade 3D-printed, ALD-coated small satellite propulsion components for fluidics / A. Kestilä, K. Nordling, V. Miikkulainen [et al.] // *Additive manufacturing*. – 2018. – Vol. 22. – P. 31-37.

117. 3D printing of radiation shielding polyethylene composites filled with Martian regolith simulant using fused filament fabrication / F. Zaccardi, E. Toto, M. G. Santonicola, S. Laurenzi // *Acta Astronautica*. – 2022. – Vol. 190. – P. 1-13.

118. Sydney Gladman A. Emerging polymeric materials in additive manufacturing for use in biomedical applications / A. Sydney Gladman, M. Garcia-Leiner, A. F. Sauer-Budge // *AIMS Bioengineering*. – 2019. – Vol. 6. – № 1. – P. 1-20.

119. Composite 3D printing of biomimetic human teeth / A. J. Cresswell-Boyes, G. R. Davis, M. Krishnamoorthy [et al.] // *Scientific reports*. – 2022. – Vol. 12. – № 1. – P. 7830.

120. 3DInsider. Types of 3D Printers: Complete Guide - SLA, DLP, FDM, SLS, SLM, EBM, LOM, BJ, MJ Printing [Electronic resource]. URL: <https://3dinsider.com/3d-printer-types/>. (дата обращения: 28.04.2022)

121. Carbon nanotubes and graphene as additives in 3D printing / S. F. A. Acquah, B. E. Leonhardt, M. S. Nowotarski [et al.] // *Carbon nanotubes - current progress of their polymer composites*. – InTech, 2016. – P. 227-251.

122. Berman B. 3-D printing: The new industrial revolution / B. Berman // *Business Horizons*. – 2012. – Vol. 55. – № 2. – P. 155-162.

123. Multimaterial 3D-printing of graphene/Li<sub>0.35</sub>Zn<sub>0.3</sub>Fe<sub>2.35</sub>O<sub>4</sub> and graphene/carbonyl iron composites with superior microwave absorption properties and adjustable bandwidth / Y. Zuo, X. Su, X. Li [et al.] // *Carbon*. – 2020. – Vol. 167. – P. 62-74.

124. Fiedor P. A New Approach to micromachining: High-precision and innovative additive manufacturing solutions based on photopolymerization technology / P. Fiedor, J. Ortyl // *Materials*. – 2020. – Vol. 13. – № 13. – P. 2951.

125. Joshi A. Polymer-based conductive composites for 3D and 4D printing of electrical circuits / A. Joshi, J. K. Goh, K. E. J. Goh // *3D and 4D Printing of Polymer Nanocomposite Materials*. – Elsevier, 2020. – P. 45-83.

126. All-printed multilayer high voltage capacitors with integrated processing feedback / J. O. Hardin, C. A. Grabowski, M. Lucas [et al.] // *Additive Manufacturing*. – 2019. – Vol. 27. – № October 2018. – P. 327-333.

127. Three-dimensional printing of highly conductive polymer nanocomposites for EMI shielding applications / K. Chizari, M. Arjmand, Z. Liu [et al.] // *Materials today communications*. – 2017. – Vol. 11. – P. 112-118.

128. Prashantha K. Multifunctional properties of 3D printed poly(lactic acid)/graphene nanocomposites by fused deposition modeling / K. Prashantha, F. Roger

// Journal of macromolecular science, Part A: Pure and applied chemistry. – 2017. – Vol. 54. – № 1. – P. 24-29.

129. Electromagnetic and thermal properties of three-dimensional printed multilayered nano-carbon/poly(lactic) acid structures / A. Paddubskaya, N. Valynets, P. Kuzhir [et al.] // Journal of applied physics. – 2016. – Vol. 119. – № 13. – P. 135102.

130. 3D printing of a multifunctional nanocomposite helical liquid sensor / S. Z. Guo, X. Yang, M. C. Heuzey, D. Therriault // Nanoscale. – 2015. – Vol. 7. – № 15. – P. 6451-6456.

131. Hauck B. C. Accurate and on-demand chemical sensors: A print-in-place ion mobility spectrometer / B. C. Hauck, B. R. Ruprecht, P. C. Riley // Sensors and actuators B: Chemical. – 2022. – Vol. 362. – № March. – P. 131791.

132. Effects of 3D Printing-Line Directions for Stretchable Sensor Performances / C. C. Vu, T. T. Nguyen, S. Kim, J. Kim // Materials. – 2021. – Vol. 14. – № 7. – P. 1791.

133. Wu C. S. Interface design of environmentally friendly carbon nanotube-filled polyester composites: Fabrication, characterisation, functionality and application / C. S. Wu, H. T. Liao // Express polymer letters. – 2017. – Vol. 11. – № 3. – P. 187-198.

134. A review on 3D printed matrix polymer composites: its potential and future challenges / J. Saroia, Y. Wang, Q. Wei [et al.] // International journal of advanced manufacturing technology. – 2020. – Vol. 106. – № 5-6. – P. 1695-1721.

135. 3D printing of electrically conductive hybrid organic–inorganic composite materials / S. Shah, M. N. I. Shiblee, J. M. H. Rahman [et al.] // Microsystem technologies. – 2018. – Vol. 24. – № 10. – P. 4341-4345.

136. Козлов Н. А. Физика полимеров / Н. А. Козлов, А. Д. Митрофанов. – Владимир: Владим. гос. ун-т, 2001. – 345 с.

137. Morphological and electrical characterization of conductive polylactic acid based nanocomposite before and after FDM 3D printing / R. H. Sanatgar, A. Cayla, C. Campagne, V. Nierstrasz // Journal of applied polymer science. – 2019. – Vol. 136. – № 6. – P. 47040.

138. 3D printing of CNT- and graphene-based conductive polymer nanocomposites by fused deposition modeling / K. Gnanasekaran, T. Heijmans, S. van Bennekom [et al.] // *Applied materials today*. – 2017. – Vol. 9. – P. 21-28.

139. DLP 4D-Printing of remotely, modularly, and selectively controllable shape memory polymer nanocomposites embedding carbon nanotubes / A. Cortés, A. Cosola, M. Sangermano [et al.] // *Advanced functional materials*. – 2021. – Vol. 31. – № 50. – P. 2106774.

140. Mitkus R. Characterization 0.1 wt.% nanomaterial / photopolymer composites with poor nanomaterial dispersion: viscosity, cure depth and dielectric properties / R. Mitkus, M. Scharnofske, M. Sinapius // *Polymers*. – 2021. – Vol. 13. – № 22. – P. 3948.

141. Goldsmith P. F. Quasi-Optical Techniques / P. F. Goldsmith // *Proceedings of the IEEE*. – 1992. – Vol. 80. – № 11. – P. 1729-1747.

142. Opatrný T. Non-image-forming polarization optical devices and Lorentz transformations - an analogy / T. Opatrný, J. Peřina // *Physics letters A*. – 1993. – Vol. 181. – № 3. – P. 199-202.

143. Dynamically tunable and active hyperbolic metamaterials / J. S. T. Smalley, F. Vallini, X. Zhang, Y. Fainman // *Advances in optics and photonics*. – 2018. – Vol. 10. – № 2. – P. 354.

144. Carbon nanohorn and graphene nanoplate based polystyrene nanocomposites for superior electromagnetic interference shielding applications / R. Bera, S. Suin, S. Maiti [et al.] // *Journal of applied polymer science*. – 2015. – Vol. 132. – № 46. – P. 42803.

145. Salt leached viable porous Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> decorated polyaniline – SWCNH/PVDF composite spectacles as an admirable electromagnetic shielding efficiency in extended Ku-band region / R. Bera, A. K. Das, A. Maitra [et al.] // *Composites Part B: Engineering*. – 2017. – Vol. 129. – P. 210-220.

146. Iron-filled multi-walled carbon nanotubes for terahertz applications: effects of interfacial polarization, screening and anisotropy / O. V. Sedelnikova, E. Y. Korovin, K. V. Dorozhkin [et al.] // *Nanotechnology*. – 2018. – Vol. 29. – № 17. – P. 174003.

147. How effectively do carbon nanotube inclusions contribute to the electromagnetic performance of a composite material? Estimation criteria from microwave and terahertz measurements / M. V. Shuba, D. I. Yuko, P. P. Kuzhir [et al.] // Carbon. – 2018. – Vol. 129. – № 2018. – P. 688-694.

148. Can nanotubes make a lens array? / R. Rajasekharan, H. Butt, Q. Dai [et al.] // Advanced materials. – 2012. – Vol. 24. – № 23. – P. OP170-OP173.

149. Cylindrical Fresnel lenses based on carbon nanotube forests / H. Butt, R. Rajasekharan, Q. Dai [et al.] // Applied physics letters. – 2012. – Vol. 101. – № 24. – P. 243116.

150. Optical bandgap modelling from the structural arrangement of carbon nanotubes / T. P. Butler, I. Rashid, Y. Montelongo [et al.] // Nanoscale. – 2018. – Vol. 10. – № 22. – P. 10683-10690.

151. Continuous diffraction patterns from circular arrays of carbon nanotubes / H. Butt, T. Butler, Y. Montelongo [et al.] // Applied Physics Letters. – 2012. – Vol. 101. – № 25. – P. 251102.

152. Metamaterial high pass filter based on periodic wire arrays of multiwalled carbon nanotubes / H. Butt, Q. Dai, P. Farah [et al.] // Applied physics letters. – 2010. – Vol. 97. – № 16. – P. 163102.

153. Negative index photonic crystal lenses based on carbon nanotube arrays / H. Butt, Q. Dai, T. D. Wilkinson, G. A. J. Amaratunga // Photonics and nanostructures - fundamentals and applications. – 2012. – Vol. 10. – № 4. – P. 499-505.

154. On the synergistic effect of multi-walled carbon nanotubes and graphene nanoplatelets to enhance the functional properties of SLS 3D-printed elastomeric structures / G. Rollo, A. Ronca, P. Cerruti [et al.] // Polymers. – 2020. – Vol. 12. – № 8. – P. 1841.

155. 3D-printed, carbon-based, lossy photonic crystals: Is high electrical conductivity the must? / P. Kuzhir, A. Paddubskaya, D. Bychanok [et al.] // Carbon. – 2021. – Vol. 171. – P. 484-492.

156. Thermal and electromagnetic properties of polymer holey structures produced by additive manufacturing / P. Lambin, A. Liubimau, D. Bychanok [et al.] // *Polymers*. – 2020. – Vol. 12. – № 12. – P. 2892.

157. A device for synthesis of fullerenes in the electric arc discharge / A. V. Okotrub, Y. V. Shevtsov, L. I. Nasonova [et al.] // *Pribory i tekhnika eksperimenta*. – 1995. – № 1. – P. 193-196.

158. Arc-discharge synthesis of single-shell carbon particles / A. V. Okotrub, Y. V. Shevtsov, L. I. Nasonova [et al.] // *Inorganic materials*. – 1996. – Vol. 32. – № 8. – P. 858-861.

159. Okotrub A. V. Effect of purification on the electron structure and field emission characteristics of a carbonaceous material containing single-wall carbon nanotubes / A. V. Okotrub, L. G. Bulusheva, A. V. Gusel'nikov // *Journal of experimental and theoretical physics*. – 2004. – Vol. 99. – № 6. – P. 1244-1252.

160. Purification of single-walled carbon nanotubes using acid treatment and magnetic separation / O. A. Gurova, V. E. Arhipov, V. O. Koroteev [et al.] // *Physica status solidi (B)*. – 2019. – Vol. 256. – № 9. – P. 1800742.

161. Brodie's or Hummers' Method: Oxidation Conditions Determine the Structure of Graphene Oxide / P. Feicht, J. Biskupek, T. E. Gorelik [et al.] // *Chemistry - A European journal*. – 2019. – Vol. 25. – № 38. – P. 8955-8959.

162. Improved synthesis of graphene oxide / D. C. Marcano, D. V Kosynkin, J. M. Berlin [et al.] // *ACS Nano*. – 2010. – Vol. 4. – № 8. – P. 4806-4814.

163. Electrochemical properties of the ultrasonically activated thermally expanded graphite–polyaniline hybrid material / E. O. Fedorovskaya, L. G. Bulusheva, D. A. Smirnov, A. V. Okotrub // *Physica status solidi (B)*. – 2018. – Vol. 255. – № 1. – P. 1700516.

164. Modification of structure and conductivity of nanohorns by toluene addition in carbon arc / K. I. Baskakova, O. V. Sedelnikova, E. V. Lobiak [et al.] // *Fullerenes, nanotubes and carbon nanostructures*. – 2020. – Vol. 28. – № 4. – P. 342-347.

165. Glass transition behavior of single-walled carbon nanotube – Polystyrene composites / B. P. Grady, A. Paul, J. E. Peters, W. T. Ford // *Macromolecules*. – 2009. – Vol. 42. – № 16. – P. 6152-6158.

166. Thermal characterization of single-wall carbon nanotube bundles using the self-heating  $3\omega$  technique / J. Hou, X. Wang, P. Vellelacheruvu [et al.] // *Journal of applied physics*. – 2006. – Vol. 100. – № 12. – P. 124314.

167. A review on polymer heat exchangers for HVAC&R applications / C. T'Joen, Y. Park, Q. Wang [et al.] // *International journal of refrigeration*. – 2009. – Vol. 32. – № 5. – P. 763-779.

168. Оценка влияния пористости композитного АБС-филамента с МУНТ на его электрофизические свойства в КВЧ-диапазоне / П. П. Смыгалина, Е. А. Трофимов, Д. А. Пидотова, А. В. Бадьин // Труды шестнадцатой всероссийской конференции студенческих научно-исследовательских инкубаторов. – 2019. – С. 69-72.

169. Energy shift of collective electron excitations in highly corrugated graphitic nanostructures: Experimental and theoretical investigation / O. V. Sedelnikova, L. G. Bulusheva, I. P. Asanov [et al.] // *Applied physics letters*. – 2014. – Vol. 104. – № 16. – P. 161905.

170. Grillo I. *Dynamic light scattering* / I. Grillo; R. Pecora ed. – Boston : Springer, 1985. – 420 p.

171. Shirley D. A. High-resolution X-ray photoemission spectrum of the valence bands of gold / D. A. Shirley // *Physical review B*. – 1972. – Vol. 5. – № 12. – P. 4709-4714.

172. Doniach S. Many-electron singularity in X-ray photoemission / S. Doniach, M. Sunjic // *Journal of physics C: Solid state physics*. – 1970. – Vol. 3. – P. 285-291.

173. Electronic and optical investigation of hydrogenated amorphous carbon (a-C:H) by X-ray photoemission spectroscopy and spectroscopic ellipsometry / J. Hong, S. Lee, C. Cardinaud, G. Turban // *Journal of non-crystalline solids*. – 2000. – Vol. 265. – № 1. – P. 125-132.

174. Pauw I. J. van der. A method of measuring specific resistivity and Hall effect of discs of arbitrary shape / I. J. van der Pauw // Philips research reports. – 1958. – Vol. 13. – № 1. – P. 1-9.

175. Electromagnetic properties of polyurethane template-based carbon foams in Ka-band / D. Vychanok, A. Plyushch, K. Piasotski [et al.] // Physica scripta. – 2015. – Vol. 90. – № 9. – P. 94019.

176. Electromagnetic interference shielding effectiveness of ABS carbon-based composites manufactured via fused deposition modelling / D. P. Schmitz, L. G. Ecco, S. Dul [et al.] // Materials today communications. – 2018. – Vol. 15. – № February. – P. 70-80.

177. Демин, В.В., Половцев, И.Г., Симонова Г. В. Оптические измерения. Т. 1 / Г. В. Демин, В.В., Половцев, И.Г., Симонова; под ред. И. В. Самохвалова. – Томск : Издательский Дом ТГУ, 2014. – 580 с.

178. Raven M. S. Measuring low impedance and skin effect with a gain-phase meter / M. S. Raven // Acta Technica CSAV (Ceskoslovensk Akademie Ved). – 2014. – Vol. 59. – № 3. – P. 303-320.

179. Impedance spectroscopy analysis and equivalent circuit modeling of graphene oxide solutions / Y. Yoon, J. Jo, S. Kim [et al.] // Nanomaterials. – 2017. – Vol. 7. – № 12. – P. 446.

180. Solid-state EDLC device based on magnesium ion-conducting biopolymer composite membrane electrolytes: Impedance, circuit modeling, dielectric properties and electrochemical characteristics / A. S. F. M. Asnawi, S. B. Aziz, S. R. Saeed [et al.] // Membranes. – 2020. – Vol. 10. – № 12. – P. 389.

181. Magdowski M. Reflection coefficients, transmission factors and scattering parameters at an impedance discontinuity / M. Magdowski. – 2014. 7 p.

182. Dielectric relaxation of near-percolated carbon nanofiber polypropylene composites / A. J. Paleo, A. Zille, F. W. Van Hattum [et al.] // Physica B: Condensed materials. – 2017. – Vol. 516. – P. 41-47.

183. Chanmal C. V. Dielectric relaxations in PVDF / BaTiO<sub>3</sub> nanocomposites / C. V. Chanmal, J. P. Jog. // *Express polymer letters* – 2008. – Vol. 2. – № 4. – P. 294-301.

184. Comparison of carbon onions and carbon blacks as conductive additives for carbon supercapacitors in organic electrolytes / N. Jäckel, D. Weingarth, M. Zeiger [et al.] // *Journal of power sources*. – 2014. – Vol. 272. – P. 1122-1133.

185. Ferrari A. C. Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron–phonon coupling, doping and nonadiabatic effects / A. C. Ferrari // *Solid State Communications*. – 2007. – Vol. 143. – № 1-2. – P. 47-57.

186. Large-scale production of single-wall carbon nanohorns with high purity / T. Azami, D. Kasuya, R. Yuge [et al.] // *Journal of physical chemistry C*. – 2008. – Vol. 112. – № 5. – P. 1330-1334.

187. Micrometer-sized graphitic balls produced together with single-wall carbon nanohorns / J. Fan, M. Yudasaka, D. Kasuya [et al.] // *Journal of Physical Chemistry B*. – 2005. – Vol. 109. – № 21. – P. 10756-10759.

188. Smith R. D. Formation of radicals and complex organic compounds by high-temperature pyrolysis: The pyrolysis of toluene / R. D. Smith // *Combustion and flame*. – 1979. – Vol. 35. – № C. – P. 179-190.

189. An experimental and theoretical study of toluene pyrolysis with tunable synchrotron VUV photoionization and molecular-beam mass spectrometry / T. Zhang, L. Zhang, X. Hong [et al.] // *Combustion and flame*. – 2009. – Vol. 156. – № 11. – P. 2071-2083.

190. Cataldo F. Toluene pyrolysis in an electric arc: products analysis / F. Cataldo, D. A. García-Hernández, A. Manchado // *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*. – 2019. – Vol. 27. – № 6. – P. 469-477.

191. Initial stages of soot formation in thermal pyrolysis of acetylene. I. Mechanism for homogeneous pyrolysis of acetylene / A. A. Merkulov, A. A. Ovsyannikov, L. S. Polak [et al.] // *Plasma chemistry and plasma processing*. – 1989. – Vol. 9. – № 1. – P. 95-104.

192. Hydrogenation and hydrocarbonation and etching of single-walled carbon nanotubes / G. Zhang, P. Qi, X. Wang [et al.] // *Journal of the American Chemical Society*. – 2006. – Vol. 128. – № 18. – P. 6026-6027.

193. Multilayer graphene synthesized under high hydrogen pressure / V. E. Antonov, I. O. Bashkin, A. V. Bazhenov [et al.] // *Carbon*. – 2016. – Vol. 100. – P. 465-473.

194. Jonscher A. K. The ‘universal’ dielectric response / A. K. Jonscher // *Nature*. – 1977. – Vol. 267. – № 5613. – P. 673-679.

195. Electronically modified single wall carbon nanohorns with iodine adsorption / F. Khoerunnisa, T. Fujimori, T. Itoh [et al.] // *Chemical physics letters*. – 2011. – Vol. 501. – № 4-6. – P. 485-490.

196. Morphological changes in carbon nanohorns under stress: A combined Raman spectroscopy and TEM study / M. Peña-Álvarez, E. Del Corro, F. Langa [et al.] // *RSC Advances*. – 2016. – Vol. 6. – № 55. – P. 49543-49550.

197. Ferrari A. C. Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene / A. C. Ferrari, D. M. Basko // *Nature nanotechnology*. – 2013. – Vol. 8. – № 4. – P. 235-246.

198. Optimization of pore-opening condition in single-walled carbon nanohorns to achieve high capacity in double layer capacitor at high charge-discharge rate: Critical effect of their hierarchical pore structures / Y. Nan, B. Li, X. Song, N. Sano // *Carbon*. – 2019. – Vol. 142. – P. 150-155.

199. Opening mechanism of internal nanoporosity of single-wall carbon nanohorn / S. Utsumi, J. Miyawaki, H. Tanaka [et al.] // *The journal of physical chemistry B*. – 2005. – Vol. 109. – № 30. – P. 14319-14324.

200. Control of hole opening in single-wall carbon nanotubes and single-wall carbon nanohorns using oxygen / J. Fan, M. Yudasaka, J. Miyawaki [et al.] // *Journal of physical chemistry B*. – 2006. – Vol. 110. – № 4. – P. 1587-1591.

201. The production of an electrochemical capacitor electrode using holey single-wall carbon nanohorns with high specific surface area / R. Yuge, T. Manako, K. Nakahara [et al.] // *Carbon*. – 2012. – Vol. 50. – № 15. – P. 5569-5573.

202. Specific surface area of carbon nanotubes and bundles of carbon nanotubes / A. Peigney, C. Laurent, E. Flahaut [et al.] // *Carbon*. – 2001. – Vol. 39. – № 4. – P. 507-514.

203. Redox processes in reduced graphite oxide decorated by carboxyl functional groups / A. A. Kobets, A. A. Iurchenkova, I. P. Asanov [et al.] // *Physica status solidi (B)*. – 2019. – Vol. 256. – № 9. – P. 1800700.

204. Si Y. Synthesis of water soluble graphene / Y. Si, E. T. Samulski // *Nano letters*. – 2008. – Vol. 8. – № 6. – P. 1679-1682.

205. Methylation-induced reversible metallic-semiconducting transition of single-walled carbon nanotube arrays for high-performance field-effect transistors / Y. Wang, D. Liu, H. Zhang [et al.] // *Nano letters*. – 2020. – Vol. 20. – № 1. – P. 496-501.

206. Study of cytotoxicity performance of carbon nanohorns by method of spin probes / N. T. Kartel, L. V Ivanov, A. N. Lyapunov [et al.] // *Fullerenes, nanotubes and carbon nanostructures*. – 2020. – Vol. 28. – № 9. – P. 737-744.

207. Raman and IR spectroscopy of chemically processed single-walled carbon nanotubes / U. J. Kim, C. A. Furtado, X. Liu [et al.] // *Journal of the American Chemical Society*. – 2005. – Vol. 127. – № 44. – P. 15437-15445.

208. Synthesis and modification of carbon nanohorns structure for hyperthermic application / O. A. Gurova, L. V. Omelyanchuk, T. D. Dubatolova [et al.] // *Journal of structural chemistry*. – 2017. – Vol. 58. – № 6. – P. 1205-1212.

209. Characterizing graphitic carbon with X-ray photoelectron spectroscopy: a step-by-step approach / R. Blume, D. Rosenthal, J. P. Tessonnier [et al.] // *ChemCatChem*. – 2015. – Vol. 7. – № 18. – P. 2871-2881.

210. Functional composition and super-capacitor properties of graphite oxide reduced with hot sulfuric acid / V. A. Tur, A. V. Okotrub, M. M. Shmakov [et al.] // *Physica status solidi (B)*. – 2013. – Vol. 250. – № 12. – P. 2747-2752.

211. Direct Evidence on C–C single bonding in single-wall carbon nanohorn aggregates / S. Utsumi, H. Honda, Y. Hattori [et al.] // *The journal of physical chemistry C*. – 2007. – Vol. 111. – № 15. – P. 5572-5575.

212. Effect of substrate temperature on the structure of amorphous oxygenated hydrocarbon films grown with a pulsed supersonic methane plasma flow / Y. V. Fedoseeva, G. A. Pozdnyakov, A. V. Okotrub [et al.] // *Applied Surface Science*. – 2016. – Vol. 385. – P. 464-471.

213. Synthesis and concentration of organosols of silver nanoparticles stabilized by AOT: emulsion versus microemulsion / A. I. Bulavchenko, A. T. Arymbaeva, M. G. Demidova [et al.] // *Langmuir*. – 2018. – Vol. 34. – № 8. – P. 2815-2822.

214. Experimental and theoretical studies on the mechanism for chemical oxidation of multiwalled carbon nanotubes / B. M. Maciejewska, M. Jasiurkowska-Delaporte, A. I. Vasylenko [et al.] // *RSC Advances*. – 2014. – Vol. 4. – № 55. – P. 28826-28831.

215. Surface modification of carbon nanohorns by helium plasma and ozone treatments / Z. Lin, T. Iijima, P. S. Karthik [et al.] // *Japanese journal of applied physics*. – 2017. – Vol. 56. – № 1. – P. 01AB08.

216. Pore structure of single-wall carbon nanohorn aggregates / K. Murata, K. Kaneko, F. Kokai [et al.] // *Chemical Physics Letters*. – 2000. – Vol. 331. – № 1. – P. 14-20.

217. Effect of toluene addition in an electric arc on morphology, surface modification, and oxidation behavior of carbon nanohorns and their sedimentation in water / K. I. Baskakova, O. V. Sedelnikova, E. A. Maksimovskiy [et al.] // *Nanomaterials*. – 2021. – Vol. 11. – № 4. – P. 992.

218. Self-rewetting fluids with suspended carbon nanostructures / R. Savino, R. Di Paola, D. M. Gattia [et al.] // *Journal of nanoscience and nanotechnology*. – 2011. – Vol. 11. – № 10. – P. 8953-8958.

219. Potential of carbon nanohorn-based suspensions for solar thermal collectors / E. Sani, L. Mercatelli, S. Barison [et al.] // *Solar energy materials and solar cells*. – 2011. – Vol. 95. – № 11. – P. 2994-3000.

220. Broadband ac conductivity of conductor-polymer composites / M. T. Connor, S. Roy, T. A. Ezquerra, F. J. Baltá Calleja // *Physical review B*. – 1998. – Vol. 57. – № 4. – P. 2286-2294.

221. Laibowitz R. B. Dynamic scaling near the percolation threshold in thin Au films / R. B. Laibowitz, Y. Gefen // *Physical review letters*. – 1984. – Vol. 53. – № 4. – P. 380-384.

222. Maxwell-Garnett description of permittivity of onion-like carbon-polystyrene composites / O. V. Sedelnikova, N. N. Gavrilov, L. G. Bulusheva, A. V. Okotrub // *Journal of nanoelectronics and optoelectronics*. – 2009. – Vol. 4. – № 2. – P. 267-270.

223. Носков, А.В., Алексеева, О.В., Краев, А.С., Агафонов А. В. Диэлектрическая спектроскопия полистирольных пленок, модифицированных фуллеренами / А. В. Носков, А.В., Алексеева, О.В., Краев, А.С., Агафонов // *Химия и химическая технология*. – 2013. – Т. 56. – № 2. – С. 40-45

224. Efros A. L. Critical Behaviour of Conductivity and Dielectric Constant near the Metal-Non-Metal Transition Threshold / A. L. Efros, B. I. Shklovskii // *physica status solidi (b)*. – 1976. – Vol. 76. – P. 475-485.

225. McLachlan D. S. Analytical functions for the dc and ac conductivity of conductor-insulator composites / D. S. McLachlan // *Journal of electroceramics*. – 2000. – Vol. 5. – № 2. – P. 93-110.

226. Double percolation effect on the electrical conductivity of conductive particles filled polymer blends / M. Sumita, K. Sakata, Y. Hayakawa [et al.] // *Colloid & polymer science*. – 1992. – Vol. 270. – № 2. – P. 134-139.

227. Effect of carbon fillers on properties of polymer composite bipolar plates of fuel cells / J. H. Lee, Y. K. Jang, C. E. Hong [et al.] // *Journal of power sources*. – 2009. – Vol. 193. – № 2. – P. 523-529.

228. Fractographic analysis of tensile failure of acrylonitrile-butadiene-styrene fabricated by fused deposition modeling / J. C. Riddick, M. A. Haile, R. Von Wahlde [et al.] // *Additive Manufacturing*. – 2016. – Vol. 11. – P. 49-59.