

## НАНОМАТЕРИАЛЫ ФУНКЦИОНАЛЬНОГО И КОНСТРУКЦИОННОГО НАЗНАЧЕНИЯ

УДК 537.874.72

### РАСПРОСТРАНЕНИЕ МИКРОВОЛН В КОМПОЗИТАХ, СОДЕРЖАЩИХ СВЕРХДЛИННЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ

© 2022 г. Д. Ж. Куржумбаев<sup>1,\*</sup>, Э. Б. Митберг<sup>1</sup>, Д. С. Каленов<sup>2</sup>, М. П. Пархоменко<sup>2</sup>,  
С. А. Урванов<sup>1</sup>, А. Р. Караева<sup>1</sup>, В. З. Мордкович<sup>1</sup>, В. В. Коледов<sup>3,4</sup>

<sup>1</sup> Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов, Троицк, Москва, Россия

<sup>2</sup> Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН, Фрязинский филиал, Фрязино, Россия

<sup>3</sup> Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН, Москва, Россия

<sup>4</sup> Научно-технологический университет “Сириус”, Сочи, Россия

\*E-mail: kurzhumbaev.dzh@phystech.edu

Поступила в редакцию 03.12.2021 г.

После доработки 24.12.2021 г.

Принята к публикации 07.01.2022 г.

Исследовано влияние малых (0.6–2 мас. %) концентраций сверхдлинных углеродных нанотрубок (УНТ) на потери энергии микроволнового излучения в композиционных материалах. Выявлено, что на поглощающие свойства материалов в микроволновом диапазоне решающее влияние оказывают длина УНТ, их электропроводность и преимущественная ориентация по отношению к электрическому полю волны. Показано, что использование сверхдлинных УНТ в качестве наполнителя позволяет получать материалы, поглощающие микроволновое излучение за счет рассеяния электромагнитных волн на отдельных нанотрубках. В частности, был изготовлен композиционный материал на основе резины с 2 мас. % сверхдлинных УНТ, имеющий постоянную затухания 27.3 дБ/см в диапазоне 26–37.5 ГГц.

DOI: 10.56304/S1992722322040161

#### ВВЕДЕНИЕ

Материалы с заданными электродинамическими свойствами в микроволновом диапазоне активно используются в контрольно-измерительной аппаратуре [1, 2], технике связи [3] и медицине [4]. Наиболее важные микроволновые свойства касаются отражения, передачи и потери энергии электромагнитного (ЭМ) излучения. Данные явления прежде всего зависят от удельной электропроводности  $\sigma$ , частотной дисперсии диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  и магнитной проницаемости  $\mu$ . Все перечисленные свойства особенно важны для материалов, предназначенных для поглощения микроволнового излучения.

Основная задача поглощающих материалов — увеличение потерь энергии излучения при распространении ЭМ-волны. Широко распространенным решением является подбор геометрических параметров материала, а также тщательный выбор составляющих его веществ. Последнее вызывает значительный интерес в связи с возможностью уникального сочетания электродинамических свойств с механическими. Этим объясняется повышенное внимание к наноструктурам, способным обеспечивать такие свойства. Одним из подходящих материалов для данной цели явля-

ются углеродные нанотрубки (УНТ) [5]. Это объясняется тем, что использование УНТ в качестве наполнителя в композитах позволяет добиться низкой плотности, высокой механической прочности и износостойкости, что чрезвычайно важно для практического применения.

Микроволновые свойства композитов, содержащих УНТ, изучаются практически с момента их открытия. В частности, имеется ряд работ, в которых исследовано влияние концентрации наполнителя [6], типа матрицы [7] и содержания примесей в УНТ на поглощение микроволнового излучения. Одно из первых систематических исследований показало, что присутствие примесей железа может значительно увеличить уровень ЭМ-потерь в материале [8, 9]. Как правило, этот эффект объясняется магнитным взаимодействием частиц катализатора с распространяющимися волнами. Обширный обзор литературы по этой теме представлен в [10].

Несмотря на интерес, влияние некоторых характеристик УНТ на взаимодействие с ЭМ-излучением все еще недостаточно изучено и, по-видимому, подлежит внимательному рассмотрению. Например, высокое аспектное соотношение УНТ можно рассматривать как один из наиболее важ-

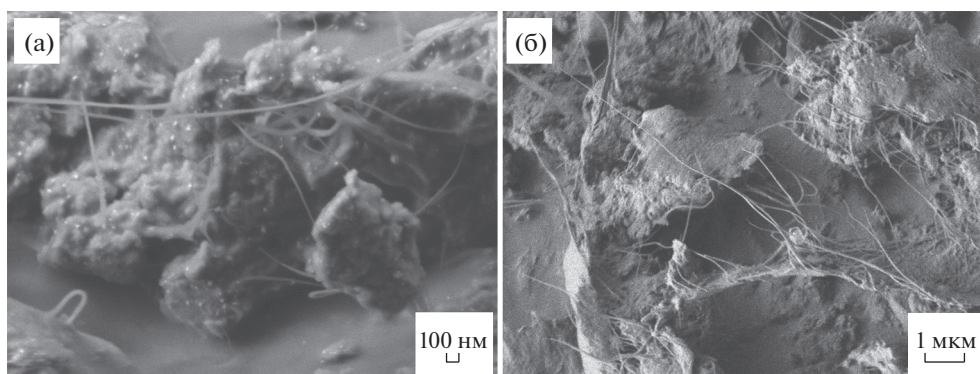


Рис. 1. СЭМ-изображения УНТ внутри композита при разрешении  $\times 30\,000$  (а) и  $\times 6\,000$  (б).

ных параметров, влияющих на микроволновые свойства [11, 12]. Однако на данный момент литература, посвященная этому вопросу, состоит из исследований нанотрубок длиной менее нескольких сотен микрометров, что все еще несопоставимо с длиной волны микроволнового излучения.

Целью данной работы являлось изучение влияния концентрации и геометрических параметров сверхдлинных УНТ на микроволновые свойства композиционных материалов.

## МЕТОДЫ

Сверхдлинные УНТ получены каталитическим разложением этанола при  $1150^\circ\text{C}$  с использованием ферроцена в качестве катализатора. Синтез проводили на пилотной установке, предоставленной INFRA Technology Ltd. Ее подробное описание приведено в [13]. Полученные на данной установке УНТ имеют преимущественно двустенную структуру с внешним диаметром от 4 до 20 нм. Главной особенностью продукта является длина: в отличие от нанотрубок, синтезируемых другими методами, она может достигать нескольких миллиметров и даже сантиметров. При исследовании единичной нанотрубки с помощью конфокальной микроскопии экспериментально подтвержденная длина составила 1.5 мм.

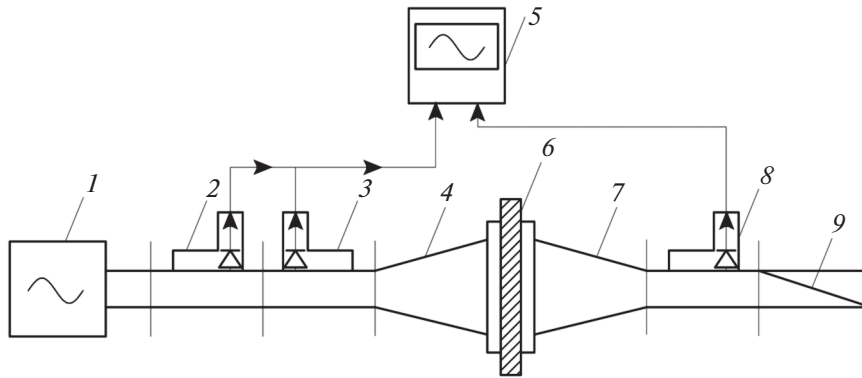
Известно, что в исходном виде нанотрубки могут содержать частицы аморфного углерода. В данной работе используемые УНТ предварительной очистке не подвергали. Количественное исследование состава УНТ, проведенное на основе термического анализа и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, выявило также наличие металлических примесей. В частности, было отмечено наличие 20–30 мас. % остаточного катализатора в виде железа [14]. Также известно, что удельная электропроводность неочищенного материала составляет  $\sim 10^3$  См/м. Следовательно, крупные агломераты УНТ могут

приводить к сильному отражению при взаимодействии с ЭМ-волной. Для предотвращения подобных явлений и для лучшего распределения внутри композита нанотрубки подвергали ультразвуковой обработке в бензине. Процесс проводился импульсами длительностью 10 с с интервалом в 5 с. В результате обработанная суспензия содержала как микроскопические частицы, так и видимые пучки УНТ размером до нескольких миллиметров.

В качестве матрицы для композиционного материала использовали резину, полученную вулканизацией натурального каучука. Перед началом вулканизации растворенный каучук предварительно смешивали с дисперсией наполнителя для образования композитов с содержанием УНТ 0,6, 1 и 2 мас. %. Затем на механических вальцах провели процедуру гомогенизации, что также позволило довести образцы до заранее заданной толщины: 0,5, 1 и 2 мм. Чтобы учесть влияние самой матрицы на поглощающие свойства, были изготовлены три образца недопированной резины.

Результаты исследования, проведенного с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), полученных композитов представлены на рис. 1. Можно заметить, что на поверхности среза отдельные нанотрубки плотно обволакиваются вулканизированной резиной (рис. 1а). На рис. 1б видно, что сверхдлинные нанотрубки внутри композитов образуют сложную перколяционную систему.

Измерение свойств композитов в диапазоне от 26 до 37,5 ГГц проводили методом свободного пространства с помощью панорамного измерителя КСВН П2-65. На рис. 2 представлено схематическое изображение экспериментальной установки. Принцип работы установки следующий. Сигнал переменной частоты от генератора (1) проходит через направленные ответвители (2, 3) и попадает в рупорную антенну (4). Затем сигнал поступает на образец (б), частично отражается от него в рупорную антенну (4) и частично прохо-



**Рис. 2.** Схема экспериментальной установки: 1 – генератор излучения; 2, 3, 8 – направленные ответвители с детекторными головками; 4, 7 – рупорные антенны; 5 – индикаторный блок; 6 – образец; 9 – согласованная нагрузка.

дит. Прошедший сигнал проходит через рупорную антенну (7) и выходит на направленный ответвитель (8). Все сигналы с детекторов, расположенных в направленных ответвителях, поступают в индикаторный блок (3), с которого считываются коэффициенты отражения и пропускания. Перед началом измерений экспериментальную установку калибровали по нулевому сигналу. Данная процедура проводится путем совмещения кривой отраженной волны с линией единичного коэффициента отражения на индикаторном блоке.

**РЕЗУЛЬТАТЫ**

В результате измерений получены коэффициенты отражения и прохождения в децибелах как для образцов недопированной резины, так и для композиционных материалов, содержащих сверхдлинные УНТ. Образцы без наполнителя показали ожидаемо низкий уровень взаимодействия с ЭМ-излучением.

Для всех однослойных УНТ-содержащих материалов результаты показали явную нелинейную зависимость поглощающих свойств от концентрации наполнителя и толщины материала. Такое поведение свидетельствует о сильном влиянии интерференционных процессов при рассеянии падающего излучения. С одной стороны, это означает, что, используя небольшое количество сверхдлинных УНТ, можно создать поглощающий материал резонансного типа, т.е. добиться потерь энергии ЭМ-излучения определенной частоты. С другой стороны, полученные результаты ничего не позволяют сказать о собственной поглощающей способности УНТ как наполнителя.

Далее провели исследование многослойных композитов с целью определения диэлектрических свойств при отсутствии интерференции. Для этого образцы, содержащие одинаковое количество УНТ, складывали вместе до достижения тол-

щины, при которой влияние интерференции становилось пренебрежимо малым. Затем с помощью панорамного измерителя в диапазоне частот 26–37.5 ГГц измерили коэффициенты прохождения ( $T$ ) и отражения ( $R$ ). На основании полученных значений для всех образцов определена постоянная затухания  $\alpha$ :

$$\alpha = \frac{20 \lg \left( 1 - 10^{\frac{R}{10}} \right) - T}{t} \tag{1}$$

Также определены диэлектрическая проницаемость  $\epsilon$  и тангенс угла диэлектрических потерь  $\text{tg}\delta_\epsilon$ , представляющий собой соотношение мнимой и действительной частей диэлектрической проницаемости. Результаты представлены в табл. 1. Видно, что постоянная затухания  $\alpha$  увеличивается с ростом содержания УНТ в композите. Однако при увеличении концентрации УНТ от 1 до 2% постоянная затухания изменяется всего на 2%, что может свидетельствовать о наличии поблизости локального экстремума концентрационной зависимости.

Поскольку длина используемых УНТ достигает нескольких миллиметров, что примерно сопоставимо с длинами волн в микроволновом диапазоне (от 1 мм до 1 м), выдвинуто предположение, что на величину и механизм поглощения в значительной степени влияет ориентация нанотрубок

**Таблица 1.** Диэлектрические свойства композитов с различным содержанием сверхдлинных УНТ в диапазоне частот 26–37.5 ГГц

Содержание УНТ, мас. %	$t$ , мм	$T$ , дБ	$R$ , дБ	$\epsilon$	$\text{tg}\delta_\epsilon$	$\alpha$ , дБ/см
0.6	7	-13.2	-9.0	4.1	0.3	17.1
1.0	7	-20.0	-8.7	4.1	0.4	26.8
2.0	5	-15.3	-7.7	5.0	0.4	27.3

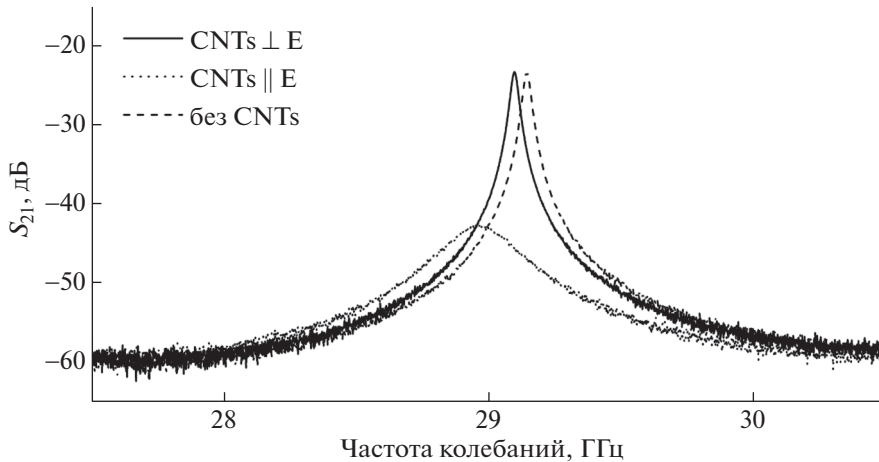


Рис. 3. Зависимость коэффициента  $S_{21}$  от частоты колебаний типа  $H_{10}$ .

относительно направления ЭМ-поля волны. Для того чтобы проверить это предположение, был изготовлен образец, представляющий собой восемь жгутов УНТ длиной 1.5 мм и диаметром 5–10 мкм. Жгуты были извлечены из дисперсии очищенных нанотрубок, выложены параллельно друг другу на бумаге и закреплены скотчем. Для сравнения изготовили пустой образец из бумаги и скотча. Далее резонаторным методом исследовали влияние ориентации УНТ на взаимодействие с ЭМ-излучением. Объемный резонатор был построен на базе медного волновода с параметрами  $7.11 \times 3.56 \times 35$  мм.

Влияние ориентации УНТ относительно электрического поля на взаимодействие с микроволновым излучением определяли по изменению добротности резонатора. Добротность рассчитывали на основе спектра коэффициента  $S_{21}$  (коэффициент пропускания). На рис. 3 показаны частотные зависимости коэффициента  $S_{21}$  для трех случаев заполнения резонатора:

- образец сравнения (бумага и скотч без УНТ);
- образец со жгутами УНТ, расположенными параллельно направлению электрического поля;
- образец со жгутами УНТ, расположенными перпендикулярно направлению электрического поля.

Для каждого из трех случаев рассчитывали добротность нагруженного резонатора. При ориентации образца со жгутами УНТ перпендикулярно электрическому полю и для образца сравнения добротность составила 946 и 937 соответственно. При повороте образца с УНТ на  $90^\circ$  добротность упала до 104.7 (в  $\sim 9$  раз). Падение добротности само по себе не позволяет утверждать что-либо определенное о поглощении излучения жгутами УНТ. Однако результат указывает на то, что для проводящего материала, имею-

щего размеры, сопоставимые с длиной волны хотя бы в одном из направлений, пространственная ориентация относительно поля ЭМ-волны имеет решающее значение.

## ОБСУЖДЕНИЕ

Для объяснения результатов, полученных при изучении УНТ в объемном резонаторе, методом конечных элементов провели теоретическое исследование. В частности, провели оценку падения добротности смоделированного объемного резонатора, заполненного проводящими объектами цилиндрической формы. Параметры исследуемой модели полностью соответствовали параметрам проведенного эксперимента.

Сначала для изучаемой модели решили задачу определения собственной частоты колебаний типа  $H_{105}$ . Известно, что для любого объемного резонатора можно получить бесконечное множество решений, отличающихся друг от друга резонансной частотой и распределением ЭМ-поля по объему резонатора. Для сокращения количества решений резонансная частота колебаний типа  $H_{105}$  была определена с помощью аналитического выражения

$$f_{mnp} = \frac{1}{2\sqrt{\epsilon_0\mu_0}} \sqrt{\left(\frac{m}{a}\right)^2 + \left(\frac{n}{b}\right)^2 + \left(\frac{p}{l}\right)^2}, \quad (2)$$

где  $\epsilon_0$  и  $\mu_0$  – диэлектрическая проницаемость и магнитная проницаемость вакуума;  $m, n, p$  – количество полуволн, укладываемых по осям  $x, y, z$  соответственно;  $a, b$  и  $l$  – ширина, высота и длина резонатора.

Подстановка соответствующих геометрических параметров объемного резонатора и индексов в соответствии с выражением (2) дает резонансную частоту 30 ГГц. Поэтому поиск решения

**Таблица 2.** Добротность объемного резонатора с различным заполнением на частоте 30 ГГц

Цилиндры длиной 1 мм				
$\sigma$ , См/м	1	10	$10^2$	$10^3$
$Q$	939	864	721	594
Цилиндры длиной 0.5 мм				
$\sigma$ , См/м	1	10	$10^2$	$10^3$
$Q$	947	892	831	787
Цилиндры длиной 0.1 мм				
$\sigma$ , См/м	1	10	$10^2$	$10^3$
$Q$	951	942	894	853

для всех последующих вычислений был сосредоточен на частотах около этого значения.

Колебания ЭМ-поля и его взаимодействие с элементами построенной модели исследовали путем решения трехмерного волнового уравнения для электрического поля

$$\nabla \times \mu^{-1} (\nabla \times E) - k_0^2 \left( \epsilon - i \frac{\sigma}{\omega \epsilon_0} \right) E = 0, \quad (3)$$

где  $\mu$  – магнитная проницаемость,  $E$  – вектор напряженности электрического поля,  $k_0 = \omega/c$  – волновой вектор в вакууме,  $\sigma$  – удельная электропроводность,  $\omega$  – частота колебаний ЭМ-поля.

Потери энергии ЭМ-излучения представлены в данном уравнении в виде комплексной диэлектрической проницаемости, а именно, в виде коэффициента мнимой части  $\sigma/(\omega \epsilon_0)$ , отвечающего за омические потери в проводнике. В используемой модели диэлектрические и магнитные потери, связанные с поляризацией, не учитывались, т.е. действительная часть диэлектрической и магнитной проницаемости принималась за единицу.

Решение уравнения (3) представляет собой комплексное собственное значение вида  $\lambda = \omega + i\delta$ , где  $\omega$  – резонансная частота, а  $\delta$  – коэффициент, связанный с потерями энергии. На основании полученных решений в соответствии с выражением (4) рассчитана добротность объемного резонатора

$$Q = \frac{\omega}{2|\delta|}. \quad (4)$$

Поскольку потери энергии ЭМ-излучения в данной модели представлены только выделяющимся джоулевым теплом, при изменении удельной электропроводности наполнителя наблюдалось существенное изменение добротности. В частности, увеличение данного параметра с 1 до  $9 \times 10^3$  См/м способствовало падению добротности с 936 до 190 на частоте 30 ГГц. Дальнейшее увеличение электропроводности приводит к по-

явлению скин-эффекта, и используемая модель становится неприменимой.

На следующем этапе исследовали влияние длины наполнителя на взаимодействие с ЭМ-излучением. Для этого были смоделированы объемные резонаторы, заполненные восемью проводящими цилиндрами различной длины: 1, 0.5 и 0.1 мм. Результаты расчета добротности каждого резонатора на частоте 30 ГГц представлены в табл. 2.

Видно, что увеличение длины наполнителя способствует более заметному падению добротности резонатора при увеличении удельной электропроводности. Из этого можно сделать вывод, что более вытянутые объекты взаимодействуют с микроволновым излучением интенсивнее, чем короткие. В исследуемой модели данный эффект можно объяснить омическими потерями в проводнике, возникающими за счет выделения джоулева тепла.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изготовлены и исследованы композиты, содержащие сверхдлинные УНТ. В диапазоне 26–37.5 ГГц методом свободного пространства определены диэлектрические свойства полученных материалов. С помощью компьютерного моделирования была изучена взаимосвязь между свойствами УНТ и потерями ЭМ-энергии.

В результате анализа выявлено, что существует выраженная зависимость микроволновых свойств нанотрубок от их длины, удельной электропроводности и пространственной ориентации по отношению к электромагнитному полю волны. Полученные результаты могут представлять значительный интерес для разработки материалов, поглощающих микроволновое излучение.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 20-07-01062), научно-технологического института “Сириус”, ОАО РЖД и образовательного фонда “Талант и успех”, проект № 20-37-51005. Использовано оборудование ЦКП ФГБНУ ТИСНУМ “Исследования наноструктурных, углеродных и сверхтвердых материалов”.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Koulouridis S., Kiziltas G., Zhou Y. et al. // IEEE Trans. Microw. Theory Tech. 2006. V. 54. № 12. P. 4202. <https://doi.org/10.1109/tmmt.2006.885887>
2. Mencarelli D., Pierantoni L., Stocchi M. et al. // Appl. Phys. Lett. 2016. V. 109. № 9. P. 093103. <https://doi.org/10.1063/1.4962148>
3. Chen Z., Yu J., Chen X. et al. // IEEE International Symposium on Antennas and Propagation and USNC/URSI National Radio Science Meeting.

2015. V. 498. P. 2287.  
<https://doi.org/10.1109/aps.2015.7305532>
4. *Lan S.-W., Weng M.-H., Yang R.-Y. et al.* // *Materials*. 2016. V. 9. № 7. P. 559.  
<https://doi.org/10.3390/ma9070559>
5. *Iijima S., Ichihashi T.* // *Nature*. 1993. V. 363. № 6430. P. 603.  
<https://doi.org/10.1038/363603a0>
6. *Liu Z., Bai G., Huang Y. et al.* // *J. Phys. Chem. C*. 2007. V. 111. № 37. P. 13696.  
<https://doi.org/10.1016/j.mseb.2006.02.045>
7. *Fan Z., Luo G., Zhang Z. et al.* // *Mater. Sci. Eng. B*. 2006. V. 132. № 1. P. 85.  
<https://doi.org/10.1016/j.mseb.2006.02.045>
8. *Lin H., Zhu H., Guo H. et al.* // *Mater. Lett.* 2007. V. 61. № 16. P. 3547.  
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2007.01.077>
9. *Che R.C., Peng L.-M., Duan X.F. et al.* // *Adv. Mater.* 2004. V. 16. P. 401.  
<https://doi.org/10.1002/adma.200306460>
10. *Green M., Chen X.* // *J. Mater.* 2019. V. 16. № 5. P. 503.  
<https://doi.org/10.1016/j.jmat.2019.07.003>
11. *Sylvia V.A., Rezende M.C.* // *Mat. Res.* 2018. V. 21. № 5. P. 1.  
<https://doi.org/10.1590/1980-5373-mr-2017-0977>
12. *Che B.D., Nguyen B.Q., Nguyen L.-T.T. et al.* // *Chem. Cent. J.* 2015. V. 9. № 1. P. 10.  
<https://doi.org/10.1186/s13065-015-0087-2>
13. *Mordkovich V.Z., Kazennov N.V., Ermolaev V.S. et al.* // *Diam. Relat. Mater.* 2018. V. 83. P. 15.  
<https://doi.org/10.1016/j.diamond.2018.01.017>
14. *Zhukova E.A., Urvanov S.A., Karaeva A.R. et al.* // *Mater. Today: Proc.* 2018. V. 5. № 12. P. 25948.  
<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.08.009>