

УДК 539.2

## ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ, ПОГЛОЩЕНИЕ И ОТРАЖЕНИЕ СВЧ-ИЗЛУЧЕНИЯ ПОЛИМЕРНОГО КОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ МНОГОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

© 2021 г. А. А. Бабаев<sup>а, \*</sup>, М. Е. Зобов<sup>а</sup>, А. О. Саадужева<sup>а</sup>,  
А. Г. Ткачев<sup>б</sup>, Е. И. Теруков<sup>с</sup>

<sup>а</sup>Дагестанский федеральный исследовательский центр РАН, Институт физики  
им. Х.И. Амирханова, Махачкала, 367015 Россия

<sup>б</sup>Тамбовский государственный технический университет, Тамбов, 392000 Россия

<sup>с</sup>Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,  
Санкт-Петербург, 194021 Россия

\*e-mail: babaev-arif@mail.ru

Поступила в редакцию 26.01.2021 г.

После доработки 25.04.2021 г.

Принята к публикации 30.04.2021 г.

Приведены результаты исследования морфологии поверхности, электропроводности, поглощения и отражения СВЧ-излучения полимерного композита с концентрацией многостенных углеродных нанотрубок до 90%. Обнаружена аномалия поведения электропроводности композита при концентрации многостенных углеродных нанотрубок 43–52% в полимере бутадиен-стирольный латекс, которая коррелирует с морфологией поверхности, поглощением и отражением СВЧ-излучения композитных слоев. Предложена модель, объясняющая полученные результаты исследования. Установлено, что исследуемый композит с содержанием многостенных углеродных нанотрубок 80–90% можно использовать в качестве радиозащитных покрытий.

**Ключевые слова:** многостенные углеродные нанотрубки, электропроводность, поглощение и отражение СВЧ-излучения, морфология поверхности.

**DOI:** 10.31857/S1028096021120049

### ВВЕДЕНИЕ

Известно, что макроскопический графит характеризуется высоким коэффициентом поглощения микроволнового излучения в широком диапазоне частот. Естественно ожидать это качество и у углеродных нанотрубок (УНТ). К общим требованиям, касающимся поглощения микроволнового излучения полимера, относятся: высокая смачиваемость полимерных материалов, низкая стоимость, химическая и термическая стойкость, хорошая диспергируемость в полимере, нетоксичность. Были изучены электрофизические характеристики более 250 композитных материалов, полученных в результате добавления в полимерную матрицу в основном от 0.001 до ~10% УНТ [1]. Механизм транспорта электронов между УНТ с различной хиральностью изучен в [2]. Авторы [3–7] впервые исследовали электрофизические свойства [8–14] под давлением 9 ГПа в процессе сжатия и декомпрессии [15–19], теплофизические свойства полимерного композита с большим содержанием многостенных УНТ 95%, где в качестве полимера использовался фто-

ропластовый лак 5%. Обнаруженные при  $300 \leq T < 450$  К аномалии ответственны за структурные фазовые переходы первого рода. Электрофизические, теплофизические свойства, эластичность, упругость важны при создании композитов для радиозащитных покрытий.

В большинстве композитов не наблюдается явной корреляции проводимости на постоянном токе и высокочастотной диэлектрической проницаемости при варьировании концентрации нанотрубок углеродной фазы. Поэтому можно находить оптимум согласованных требований, касающихся электропроводности, поглощения и отражения СВЧ-излучения. Это важно, с одной стороны, потому что в токопроводящих композитах с низким сопротивлением, находящихся в ближней зоне передатчика, могут индуцироваться сильные высокочастотные токи, которые способны разогревать их до температур, при которых полимеры начинают разрушаться. С другой стороны, в других применениях может потребоваться подогревать покрытия, для чего необходима ненулевая электропроводность. Для создания композитных ма-

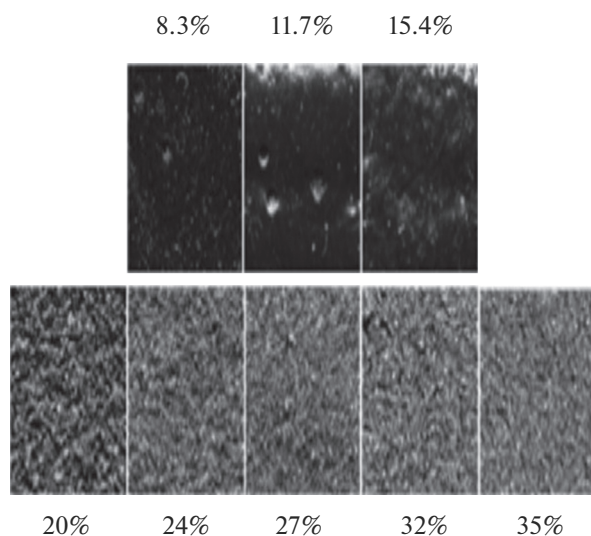


Рис. 1. Рельеф высушенных слоев композита (размер кадра  $8 \times 6$  мм, указаны массовые концентрации МСУНТ в жидкой фазе).

териалов, содержащих наноразмерные углеродные образования, представляется целесообразным использование недорогих материалов, доступным и вводимых в больших количествах в полимер. К таким материалам можно отнести многостенные углеродные нанотрубки (МСУНТ) – Таунит-М.

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Производство УНТ серии Таунит в ООО “НаноТехЦентр” основано на технологии химического осаждения из газовой фазы. Структура получаемых МСУНТ определяется главным образом применяемым катализатором, в качестве которого выступают сложные оксидные системы, содержащие каталитически активные металлы (железо, никель, кобальт, молибден) и оксидную матрицу с развитой поверхностью (оксиды магния и алюминия). Все катализаторы разработаны и производятся в ООО “НаноТехЦентр” [20, 21]. Для получения полимерных наноконпозиционных материалов использован Таунит-М, который представляет собой МСУНТ с диаметром от 10 до 30 нм и длиной больше 2 мкм.

Исследование поглощения и отражения СВЧ-излучения от поверхности композитных слоев проводили на установке, в которой рабочая частота генератора варьировалась в диапазоне 38–43 ГГц. Излучатель имел щелевую конфигурацию, образец устанавливали в дальней зоне электромагнитной волны на подвижной консоли с электроприводом. Фиксацию амплитуды прошедшей и отраженной волн осуществляли с помощью двух рупорных антенн. Щелевой излучатель встроен в резонатор сложной конструкции,

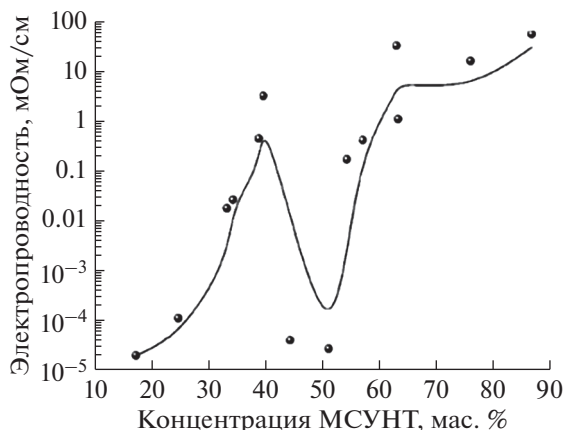
позволяющий обеспечить оптимальные условия формирования волны. Использовали модуляцию СВЧ-сигнала прямоугольными импульсами с частотой следования 2–5 кГц и, соответственно, были применены частотно-селективные вольтметры Упiрап, снабженные входами для синхросигнала, что обеспечивало повышенную стабильность их фазовых детекторов. Методика базируется на подходе, сформулированном и примененном в [22, 23], где также показана и степень эффективности такого способа измерений в миллиметровом диапазоне.

Для изучения электрофизических свойств образцов сформирована специализированная техническая и методическая база, ориентированная на учет всех специфических особенностей исследуемых композитов. Одним из важных моментов является разработка подложек с относительно сложным рисунком металлических контактов, на которые наносили и высушивали слой композита, после чего измеряли электрофизические параметры. Все подложки изготавливали из стеклотекстолита, фольгированного медным слоем толщиной 40 мкм. Был использован литографический процесс, позволяющий разрешать параллельные изолированные контактные полоски шириной до 130 мкм и с таким же расстоянием между ними. После вытравливания рисунка контактов все подложки тщательно промывали этанолом, ацетоном и дистиллированной водой. В случае длительного хранения перед нанесением образцов медную поверхность восстанавливали в 30%-ном растворе HCl (либо кратковременно в водном растворе FeCl<sub>3</sub>, поскольку на первых этапах взаимодействия CuO с FeCl<sub>3</sub> в водной среде, как известно, образуется HCl) с последующим промыванием в дистиллированной воде.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Морфология поверхности высушенных слоев композитов с различными концентрациями МСУНТ наиболее разнообразна в масштабе 100 мкм–1 мм, куда попадают наиболее неоднородные участки формирующегося рельефа. Для исследования поверхности были созданы две серии композитов на основе МСУНТ и бутадиенстирольного латекса; в каждой из них концентрация МСУНТ менялась от 8 до 35 мас. % в жидкой фазе. На рис. 1 приведены фотографии поверхностей образцов высушенных композитов.

Четко виден сильно неоднородный рельеф вблизи концентрации 15–20 мас. % в жидкой фазе, что может быть объяснено переходом частиц МСУНТ из состояния с равномерным распределением по объему образца в сильно кластеризованную сеть отдельных островков, разделенных разветвленными “долинами”. По мере увеличения

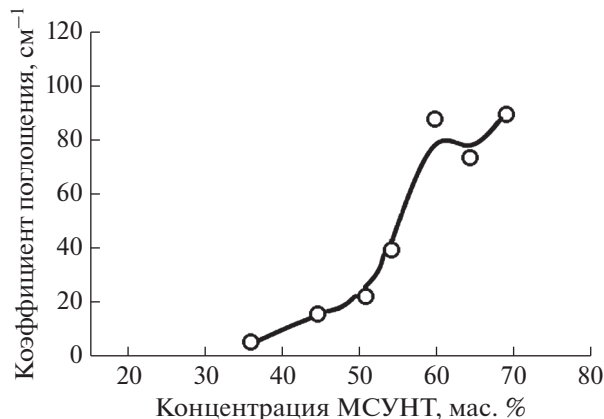


**Рис. 2.** Концентрационная зависимость электропроводности композита МСУНТ (твердая фаза) в бутадиен-стирольном латексе.

концентрации УНТ пространство долин постепенно начинает заполняться частицами, вероятно, не присоединившимся к “островкам”. Таким образом, средний рельеф становится более однородным. Вероятно, фрактальная размерность наноглеродной сети так же скачкообразно должна уменьшиться, соответствуя переходу от неупорядоченной трехмерной совокупности “островков” к разветвленной двумерной сети.

В интервале 15–20% поверхность из гладкой превращается в сильно шероховатую с характерным размером неоднородностей 150–500 мкм, средняя величина которых медленно уменьшается с дальнейшим ростом концентрации. На рис. 2 приведен график концентрационной зависимости электропроводности образцов, измеренной на малом постоянном токе [24]. Концентрации соответствуют твердой фазе. Отметим, что явно выбивающиеся из общей тенденции точки, соответствующие пониженной проводимости в области концентраций 43–52 мас. %, проверены неоднократно на различных образцах, равно как и прочие точки, которые могут быть артефактами.

Минимум этой зависимости соответствует концентрации, при которой происходит резкое изменение морфологии слоев, шероховатости рельефа, поглощения и отражения СВЧ-излучения. Примечательно, что если показатели рельефа меняются на десятки процентов, то электропроводность меняется на несколько порядков. Можно предположить равномерное распределение частиц МСУНТ в объеме образца при малых концентрациях и их кластеризацию в крупные “островки” при достижении критической концентрации. Если перевести на язык терминов теории перколяции, то следует говорить о трехмерной системе, переходящей в упорядоченную сеть островков в трех измерениях, сопоставимых с толщиной слоя и, следовательно, ограниченных ло-



**Рис. 3.** Зависимость коэффициента поглощения СВЧ-излучения от концентрации МСУНТ (твердая фаза) в полимере.

кализацией в одном направлении, а значит, двумерно организованных.

Минимум проводимости при концентрации МСУНТ 43–52 мас. % в твердой фазе может быть объяснен переходом от трехмерной организации системы к двумерной, т.е. переходом к той стадии роста кластеров МСУНТ в слое, на которой их средний размер достигает по порядку величины толщины слоя. Предлагаемая трактовка могла бы служить отправной точкой для более подробного изучения наблюдаемого эффекта. Тем не менее теория перколяции не дает ответа на вопрос о характере механизма, вызывающего настолько резкое изменение размерности системы МСУНТ–полимер.

Интерес к СВЧ-свойствам МСУНТ вполне закономерен, в первую очередь, по причине высокого поглощения СВЧ-излучения в макроскопическом графите. На рис. 3, 4 приведены коэффициенты поглощения и отражения СВЧ-излучения композита. Отметим, что шкала концентраций МСУНТ соответствует твердой фазе. Критическая концентрация МСУНТ, при которой резко изменяется рельеф поверхности, т.е. 16–18 мас. % в жидкой фазе, соответствует концентрации 43–52 мас. % в твердой фазе, что получается при пересчете массовых долей после вычета вклада воды.

На кривых поглощения и отражения СВЧ-излучения (рис. 3, 4) не сильно выражены, но все же заметны точки перегиба при концентрации, близкой к критической. Полученные данные о поглощении композитных защитных покрытий представляют интерес с точки зрения разнообразных практических приложений. В первую очередь, это средства индивидуальной и коллективной защиты от СВЧ-излучения.

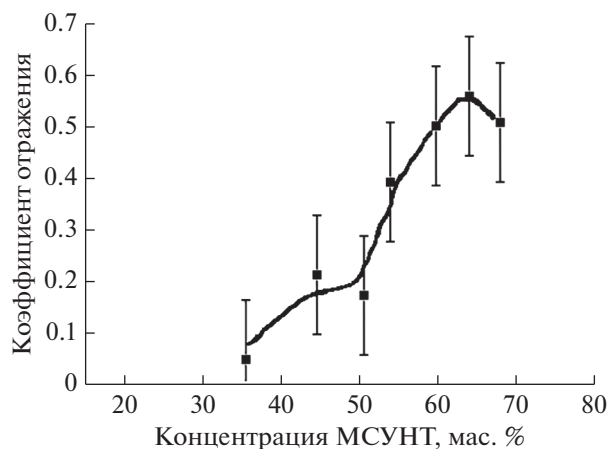


Рис. 4. Зависимость отражения СВЧ-излучения от концентрации МСУНТ (твердая фаза) в полимере.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Создан жидкофазный композитный материал на основе МСУНТ и полимера бутадиен-стирольный латекс, который можно наносить лакокрасочным методом для радиозащитных покрытий. Для получения эффективных радиозащитных покрытий необходимо добиваться максимального содержания МСУНТ. Можно использовать в качестве защитного покрытия композит с содержанием 80–90% углеродных наночастиц в бутадиен-стирольном латексе. В узком диапазоне концентраций МСУНТ 43–52% обнаружен эффект стохастического “переключения”, выражающийся в скачкообразных изменениях электропроводности образцов, что может представлять интерес в сенсорных устройствах, системах защиты информации. Зависимости и корреляции электропроводности, поглощения и отражения СВЧ-излучения, морфологии композитных слоев от концентрации в них МСУНТ позволяет в широких пределах управлять их электрическими и радиопоглощающими свойствами.

### БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках проекта, реализованного в соответствии постановлением Правительства РФ № 218 (договор 02025310123) и при поддержке РФФИ (проект № 18-29-1912119).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Елецкий А.В., Книжник А.А., Потапкин Б.В., Кенин Х.М. // УФН. 2015. Т. 85. № 3. С. 225. <https://doi.org/10.3367/UFNr.0185.201503a.0225>
2. Bell R., Payne M.C., Mostofi A.A. // Phys. Rev. B. 2014. V. 89. P. 145426.
3. Babaev A.A., Aliev A.M., Khokhlachev P.P., Nickolaev Yu.A., Terukov E.I., Freidin A.B., Filippov R.A., Filippov A.K. //

Grafene Science Handbook: Size-Dependent Properties. Boca Raton, 2016. V. 5. P. 505.

4. Babaev A.A., Хохлачев П.П., Теруков Е.И., Николаев Ю.А., Фрейдин А.Б., Филиппов Р.А., Филиппов А.К. // ФТТ. 2015. Т. 57. № 2. С. 404.
5. Babaev A.A., Хохлачев П.П., Алиев К.М., Теруков Е.И., Филиппов А.К. Электрофизические свойства композитных пленок на основе углеродных нанотрубок, полученных методом ориентированного спиннинга // Сб. тр. 9 Междунар. конф. “Аморфные и микрокристаллические полупроводники”. С.-Петербург, 2014. С. 43.
6. Babaev A.A., Хохлачев П.П., Алиев К.М., Теруков Е.И., Филиппов А.К. Получение пленок композита на основе углеродных многослойных нанотрубок и их электрофизические свойства // Тр. 17 Междунар. междисциплинар. симп. “Порядок, беспорядок и свойства оксидов ODP0-17”. Ростов-на-Дону–Москва (пос. Южный), 2014. Вып. 17. Т. 1. С. 13.
7. Babaev A.A., Хохлачев П.П., Теруков Е.И., Николаев Ю.А., Фрейдин А.Б., Филиппов Р.А., Филиппов А.К. Особенности удельного сопротивления композита на основе углеродных многослойных нанотрубок в области высоких температур // Тр. VIII Междунар. науч.-техн. конф. “Микро- и нанотехнологии в электронике”. Нальчик, 2016. С. 262.
8. Babaev A.A., Arslanov R.K., Khokhlachev P.P., Arslanov T.R., Filippov A.K., Terukov E.I. // Int. J. Modern Phys. Appl. 2015. V. 1. № 2. P. 39. <http://files.aiscience.org/journal/article/pdf/70280007.pdf>.
9. Arslanov T.R., Babaev A.A., Arslanov R.K., Khokhlachev P.P., Terukhov E.I., Filippov A.K. // Appl. Phys. Lett. 2014. V. 105. P. 203103.
10. Babaev A.A., Хохлачев П.П., Арсланов Р.К., Арсланов Т.Р., Моллаев А.Ю., Теруков Е.И., Филиппов А.К. Сопротивление композита на основе многослойных углеродных нанотрубок, полученных модифицированным методом ориентированного спиннинга под давлением // Сб. тр. 9 Междунар. конф. “Аморфные и микрокристаллические полупроводники”. С.-Петербург, 2014. С. 46.
11. Babaev A.A., Хохлачев П.П., Арсланов Р.К., Арсланов Т.Р., Моллаев А.Ю., Теруков Е.И., Филиппов А.К. Влияние всестороннего давления на сопротивление пленок композита на основе многослойных углеродных нанотрубок, полученных модифицированным методом ориентированного спиннинга // Тр. 17 Междунар. междисциплинар. Симпозиума. “Порядок, беспорядок и свойства оксидов ODP0-17”. Ростов-на-Дону–Москва (пос. Южный), 2014. Вып. 17. № 1. С. 10.
12. Арсланов Т.Р., Бабаев А.А., Арсланов Р.К., Хохлачев П.П., Теруков Е.И., Филиппов А.К. // Изв. РАН. 2015. Т. 79. № 6. С. 841.
13. Babaev A.A., Арсланов Р.К., Хохлачев П.П., Арсланов Т.Р., Теруков Е.И., Филиппов А.К. Сопротивление полимерного композита на основе многослойных углеродных нанотрубок под давлением // Сб. матер. Междунар. конф. “Деформация и разрушение материалов и наноматериалов”. М.: ИНЕТ РАН, 2015. С. 551.
14. Babaev A.A., Арсланов Р.К., Хохлачев П.П., Арсланов Т.Р., Теруков Е.И., Филиппов А.К. Датчики дав-

- ления на основе пленок композитов полимерных углеродных многослойных нанотрубок // Тр. VIII Междунар. науч.-техн. конф. “Микро- и нанотехнологии в электронике”. Нальчик, 2016. С. 386.
15. *Бабаев А.А., Алиев А.М., Теруков Е.И., Филиппов А.К.* // Теплофизика высоких температур. 2017. Т. 55. № 2. С. 513.  
<https://doi.org/10.7868/S0040364417020028>
  16. *Бабаев А.А., Алиев А.М., Теруков Е.И., Филиппов А.К.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2017. Т. 81. № 5. С. 676.  
<https://doi.org/10.7868/S0367676517050076>
  17. *Бабаев А.А., Алиев А.М., Теруков Е.И., Филиппов А.К.* Аномалии теплоемкости полимерного композита на основе углеродных многостенных нанотрубок // Тр. 6 Междунар. междисциплинар. симп. “Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы”. Нальчик–Ростов-на-Дону, пос. Южный, 2016. С. 36.
  18. *Бабаев А.А., Алиев А.М., Теруков Е.И., Филиппов А.К.* Сопрогибление композита на основе многостенных углеродных нанотрубок, полученных модифицированным методом ориентированного спиннинга под давлением // Сб. тр. Междунар. конф. “Аморфные и микрокристаллические полупроводники”. С.-Петербург, 2016. С. 47.
  19. *Бабаев А.А., Алиев А.М., Теруков Е.И., Филиппов А.К.* // Изв. вузов. Физика. 2017. Т. 60. № 2. С. 27.
  20. Патент 2415706 С1 (РФ). Металлоксидные катализаторы для выращивания углеродных нанотрубок из газовой фазы / ООО “Нано Тех Центр”. *Ткачев А.Г., Мележик А.В., Дьячкова Т.П., Ткачев М.А.* // № 2009140251/04. Заявл. 30.10.2009; опубл. 10.04.2011. Бюл. № 10.
  21. Патент 2476268 С2 (РФ). Способ получения металлоксидных катализаторов для выращивания углеродных нанотрубок из газовой фазы / ООО “Нано Тех Центр”. *Ткачев А.Г., Мележик А.В., Иванова И.В.* // № 2010124595/04. Заявл. 15.06.2010; опубл. 27.02.2013. Бюл. № 6.
  22. *Tselik V., Prikhod'ko A., Ragutis A., Vengalis B.* // Tech. Phys. Lett. 1993. V. 19. № 12. P. 120.
  23. *Мастеров М.Ф., Приходько А.В., Коньков О.И., Теруков Е.И.* // ФТТ. 1997. Т. 39. № 5. С. 31.
  24. *Теруков Е.И., Бабаев А.А., Ткачев А.Г., Жилина Д.В.* // ЖТФ. 2018. Т. 99. Вып. 7. С. 1075.  
<https://doi.org/10.21883/JTF.2018.07.46181.2486>

## Electric Conductivity, Absorption and Reflection of Microwave Radiation of a Polymer Composite Based on Multi-Walled Carbon Nanotubes

**A. A. Babaev<sup>1,\*</sup>, M. E. Zobov<sup>1</sup>, A. O. Saadueva<sup>1</sup>, A. G. Tkachev<sup>2</sup>, E. I. Terukov<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>*Dagestan Federal Research Center RAS, Institute of Physics Kh.I. Amirhanova, Makhachkala, 367015 Russia*

<sup>2</sup>*Tambov State Technical University, Tambov, 392000 Russia*

<sup>3</sup>*Physico-Technical Institute named after A.F. Ioffe RAS, St. Petersburg, 194021 Russia*

\**e-mail: babaev-arif@mail.ru*

The results of studying the surface morphology, electrical conductivity, absorption and reflection of microwave radiation of a polymer composite with a concentration of multi-walled carbon nanotubes up to 90% are presented. An anomaly was found in the behavior of the electrical conductivity of the composite at a concentration of multi-walled carbon nanotubes of 42–52% in the styrene-butadiene latex polymer, which correlates with the surface morphology, absorption and reflection of microwave radiation of the composite layers. A model is proposed that explains the results of the study. It is found that the investigated composite with an 80–90% content of multi-walled carbon nanotubes can be used as radioprotective coatings.

**Keywords:** multi-walled carbon nanotubes, electrical conductivity, absorption and reflection of microwave radiation, surface morphology.