

УДК 538.62, 548:537.611.46

*С.И. МОСЕЕНКОВ**, *Е.Ю. КОРОВИН***, *Д.В. КРАСНИКОВ**

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МУНТ С РАЗЛИЧНЫМИ СТРУКТУРНЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ¹

Приводятся результаты исследования электромагнитных характеристик композиционных материалов на основе многостенных углеродных нанотрубок в диапазоне частот от 10 МГц до 18 ГГц. Проведены измерения комплексной диэлектрической проницаемости для серии композиционных материалов, содержащих углеродные нанотрубки различного диаметра. Показана резкая зависимость комплексной диэлектрической проницаемости от количества стенок и среднего диаметра углеродных нанотрубок, а также возможность использования композитов на основе многостенных углеродных нанотрубок в качестве материалов, обеспечивающих электромагнитную совместимость.

Ключевые слова: композиционные материалы, электромагнитные характеристики, углеродные наноматериалы, электромагнитная совместимость.

Введение

Каждый материал обладает уникальным набором характеристик, зависящих от его диэлектрических и магнитных свойств. Точные измерения этих свойств могут обеспечить ученых и инженеров ценной информацией, позволяющей должным образом включать материал в его предполагаемую область применения для повышения надежности конструкций, а также для наблюдения за процессом производства с целью улучшения контроля качества.

Повсеместное применение современных радиоэлектронных и телекоммуникационных систем (мобильных телефонов, видео- и фотоаппаратуры, ноутбуков) требует создания новых радиоматериалов, что неосуществимо при отсутствии сведений о поведении диэлектрической проницаемости и тангенсе угла диэлектрических потерь в гигагерцовом диапазоне частот.

Создание радиоматериалов с заданными свойствами может быть основано только на понимании взаимосвязей между потребительскими свойствами полученных веществ и конструкций из них с параметрами, определяющими технологию получения исходных материалов.

Постановка задачи

Среди наноразмерных материалов, эффективно взаимодействующих с электромагнитным излучением, выгодно выделяются материалы, содержащие многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ). Уже при относительно малых концентрациях введенных МУНТ наблюдаются эффекты, связанные с поглощением электромагнитных волн, а при дальнейшем незначительном увеличении концентрации введенных МУНТ наблюдается полное отражение падающего электромагнитного излучения (ЭМИ). При этом на электромагнитные свойства оказывает влияние не только концентрация введенных многостенных углеродных нанотрубок, но и количество стенок и средний диаметр, то есть их структурных свойств.

В связи с этим, количественные исследования влияния структурных параметров МУНТ на электрофизические характеристики получаемых на их основе композитов представляются весьма актуальными, что и было предпринято в данной работе.

Метод получения МУНТ

На сегодняшний день одним из самых продуктивных методов получения МУНТ является метод каталитического химического парофазного осаждения на поверхности металлических катализаторов металлов подгруппы железа при разложении углеводородов или оксида углерода. Изменение условий синтеза и типа катализаторов позволяет варьировать строение получаемых углерод-

¹ Работа выполнена в рамках Программы повышения конкурентоспособности ТГУ среди ведущих мировых научно-образовательных центров.

ных нанотрубок. Это дает возможность получать трубки с различным числом слоев и варьируемым отношением длины к диаметру.

Композиционные материалы на основе полимерной матрицы и многостенных углеродных нанотрубок изготавливались в Институте катализа СО РАН г. Новосибирск по следующей технологии. Внедряемые в полимерную матрицу МУНТ были получены путем термического разложения этилена на Fe–Co-содержащих катализаторах при температуре 660–700 °С. Синтезированные МУНТ отмывали от металла катализатора путем кипячения в растворе соляной кислоты в течение 3 ч. После этого их промывали водой до нейтральной реакции pH и высушивали на воздухе при 50 °С в течение 24 ч. Данный метод позволяет получать МУНТ с варьируемым диаметром и с содержанием трубок более 95 %. Полученный продукт может быть использован без дополнительной очистки от остаточных металлических примесей (2–3 вес. %), либо может быть подвергнут дополнительной очистке, позволяющей снизить содержание металлических примесей до 0.5 вес. % и менее. МУНТ представляют собой коаксиально вложенные друг в друга углеродные трубки, состоящие из свернутых листов графена. Диаметр трубок может варьироваться от 3–4 до 20 нм и более, длина трубок – в пределах десятков микрометров. В данной работе использовались два типа МУНТ со средним диаметром около 10 и 20 нм. Характеристики данных нанотрубок приведены в таблице.

Основные структурные характеристики синтезированных материалов

Обозначение	Катализатор	Средний диаметр, нм	Количество стенок	Удельная поверхность, м ² /г	Тип вторичных образований
МУНТ-1	Fe ₂ Co/Al ₂ O ₃	9.5	5–8	430	Тяжи
МУНТ-1.1	Fe ₂ Co/Al ₂ O ₃ Отмытые от катализатора	9.5	5–8	430	Тяжи
МУНТ-2	Fe ₂ Co/CaCO ₃	22	20–25	135	Клубки
МУНТ-2.1	Fe ₂ Co/CaCO ₃ Отмытые от катализатора	22	20–25	135	Клубки

Полимерные композиты полиметилметакрилат (ПММА) – МУНТ получали по методу коагуляционного осаждения. Полимер растворяли в диметилформамиде или N-этилпирролидоне, обладающими высокой смачивающей способностью углеродных материалов. После добавления в раствор расчетного количества воздушно-сухих МУНТ смесь подвергали воздействию ультразвука с частотой 22 кГц и мощностью 1 кВт в течение 5–120 мин. Полученную суспензию выливали в дистиллированную воду (65 °С), в результате чего происходило выпадение хлопьевидного осадка от серого до черного цвета (в зависимости от содержания МУНТ), который в дальнейшем фильтровали, подвергали сушке и горячему прессованию.

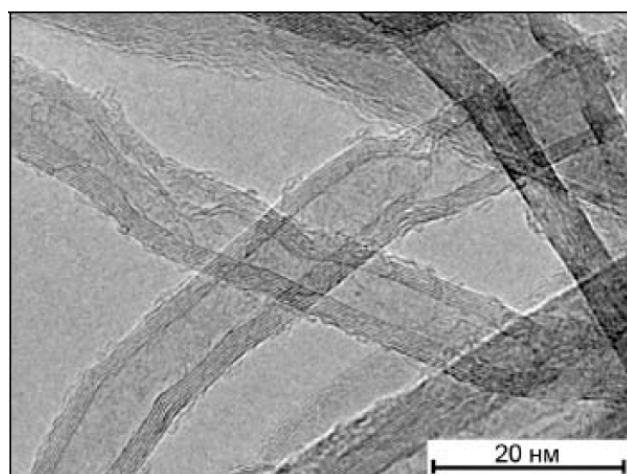


Рис. 1. Микроснимок высокого разрешения

Установлено, что использование метода коагуляционного осаждения позволяет получить материал, в котором МУНТ достаточно равномерно распределены в полимерной матрице.

Таким образом, были получены пленки композитов МУНТ/ПММА в виде дисков размером 0.5×60 мм и содержанием МУНТ 0.25–10 вес. %.

Измерительный комплекс

Основой измерительного комплекса является векторный анализатор цепей N5247A фирмы «Agilent Technologies», который относится к серии (Performance Network Analyzers) – высокопроизводительных анализаторов цепей и на сегодняшний день является последним поколением этой серии.

Структурно данный анализатор состоит из генератора, приемника с четырьмя измерительными каналами и интегрированного двунаправленного измерителя S -параметров. СВЧ-сигнал от анализатора цепей проходит через коаксиальный кабель и возбуждает колебания в измерительной ячейке. Отраженный или прошедший сигнал фиксируется анализатором. Измерительный комплекс позволяет работать как в режиме на отражение, так и на проход.

Для получения значений комплексной диэлектрической проницаемости использовался стандартный подход Nicolson-Ross-Wier, позволяющий проводить расчет электромагнитных параметров материалов по измеренным значениям элементов матрицы рассеяния.

Результаты исследования

Исходя из условия баланса мощностей, по измеренным значениям комплексной диэлектрической проницаемости возможно рассчитать коэффициент поглощения для исследуемых образцов в полосе частот. На рис. 2 представлены результаты расчета коэффициентов прохождения, отражения и поглощения по мощности.

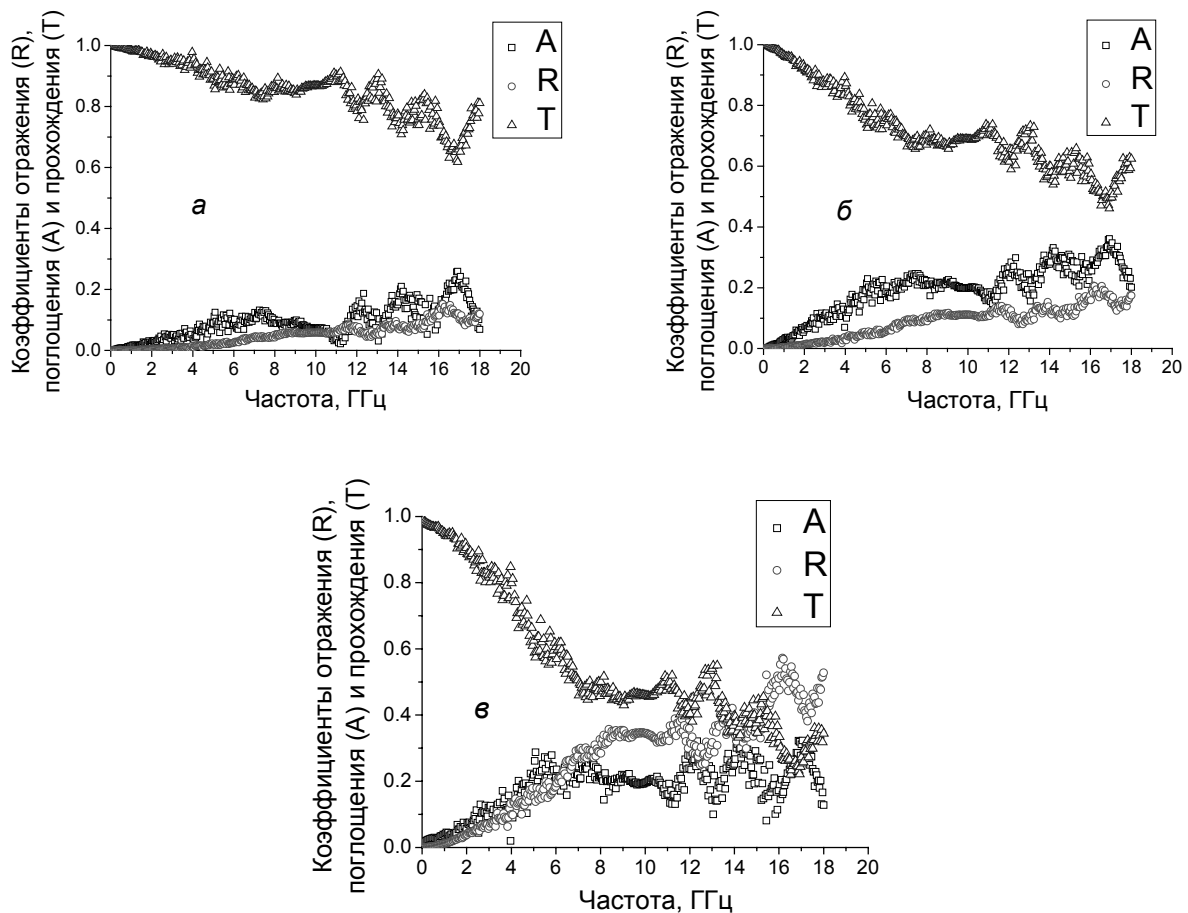


Рис. 2. Результаты расчета коэффициентов прохождения, отражения и поглощения по мощности. Концентрация МУНТ: *a* – 2%; *б* – 4%; *в* – 10%

У композита с концентрацией МУНТ 2 % большой коэффициент прохождения и маленькие коэффициенты отражения и поглощения по сравнению с образцом с концентрацией МУНТ 10 %, у которого наоборот большой коэффициент отражения. В связи с этим данный материал можно использовать в качестве отражателя. Композит с концентрацией МУНТ 4 % обладает лучшими поглотительными свойствами по сравнению с другими материалами. На частоте 17 ГГц его коэффициент поглощения составляет 35 %.

Так же проведено сравнение концентрационных зависимостей действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости, полученных для синтезированных материалов с разным количеством стенок. Результаты представлены на рис. 3.

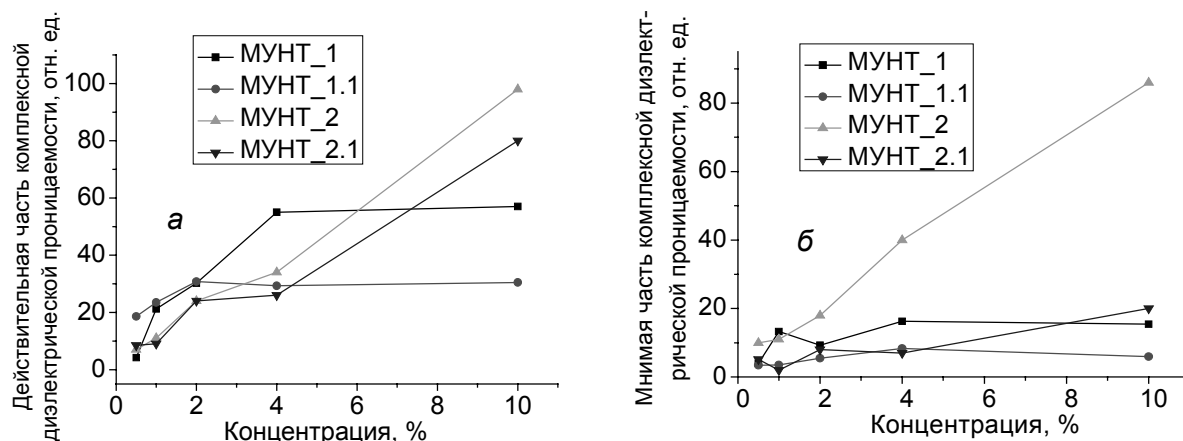


Рис. 3. Концентрационная зависимость действительной (а) и мнимой (б) частей комплексной диэлектрической проницаемости композиционных материалов

Полученные результаты свидетельствуют о существенной зависимости комплексной диэлектрической проницаемости от структурных параметров МУНТ, входящих в композиционный материал. Кроме того, следует отметить, что отмытые от катализатора МУНТ имеют более низкие значения действительных и мнимых частей диэлектрической проницаемости.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Suslyayev V.I., Kuznetsov V.L., Zhuravlev V.A., Mazov I.N., Korovin E.Yu., Moseenkov S.I., and Dorozhkin K.V. An investigation of electromagnetic response of composite polymer materials containing carbon nanostructures within the range of frequencies 10 MHz-1.1 THz // *Russ. Phys. J.* – January 2013. – V. 55. – No. 8. – P. 970–975.
2. Mazov Ilya, Kuznetsov Vladimir, Romanenko Anatoly, and Suslyayev Valentin. Properties of MWNT-containing polymer composite materials depending on their structure // *Composites and Their Properties* / ed. by Ning Hu. – Tech. Publ., August 22, 2012. – Ch. 3. – P. 37–60. <http://dx.doi.org/10.5772/48245>.

*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск, Россия

Поступила в редакцию 25.09.14.

**Национальный исследовательский Томский государственный университет,

г. Томск, Россия

E-mail: korovin_ey@mail.tsu.ru

Мосеенков Сергей Иванович, к.ф.-м.н., науч. сотр.;

Коровин Евгений Юрьевич, к.ф.-м.н., доцент;

Красников Дмитрий Викторович, аспирант.

S.I. MOSEENKOV*, E.Yu. KOROVIN**, D.V. KRASNIKOV*

STUDY ELECTROMAGNETIC CHARACTERISTICS OF COMPOSITE MATERIALS BASED ON MWCNT WITH DIFFERENT STRUTU

Results of a study of the electromagnetic characteristics of composite materials on the basis of multi-walled carbon nanotubes in the frequency range from 10 MHz to 18 GHz are given. Measuring the complex dielectric constant for a series of composite materials comprising carbon nanotubes of various diameters were conducted. Strong dependence of the complex permittivity of the number of walls and the average diameter of carbon nanotubes is shows. The possibility of using composites based on multi-walled carbon nanotubes as materials providing electromagnetic compatibility is shows.

Keywords: *composite materials, electromagnetic characteristics, carbon nanomaterials, electromagnetic compatibility.*

REFERENCES

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Suslyayev V.I., Kuznetsov V.L., Zhuravlev V.A., Mazov I.N., Korovin E.Yu., Moseenkov S.I., and Dorozhkin K.V. An investigation of electromagnetic response of composite polymer materials containing carbon nanostructures within the range of frequencies 10 MHz – 1.1 THz. *Russ. Phys. J.*, January 2013, vol. 55, no. 8, pp. 970–975.
2. Ning Hu (ed.). Properties of MWNT-containing polymer composite materials depending on their structure. *Composites and Their Properties*. Tech. Publ., August 22, 2012, ch. 3, pp. 37–60. <http://dx.doi.org/10.5772/48245>.

*Borisev Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk, Russia

**National Research Tomsk State University, Tomsk, Russia

E-mail: korovin_ey@mail.tsu.ru

Moseenkov Sergei Ivanovich, PhD, researcher;

Korovin Evgeny Yurievich, PhD, associate professor;

Krasnikov Dmitry Viktorovich, postgraduate.