

**КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ТАРАСА
ШЕВЧЕНКА**
ФАКУЛЬТЕТ РАДІОФІЗИКИ, ЕЛЕКТРОНІКИ ТА КОМП'ЮТЕРНИХ
СИСТЕМ

Кафедра медичної радіофізики

«На правах рукопису»

Робота допущена до захисту в ЕК
рішенням кафедри медичної радіофізики
від ____ ____ 2024 року, протокол № ____
Завідувач кафедри канд .фіз.- мат. наук, доцент
_____ Сергій РАДЧЕНКО

КВАЛІФІКАЦІЙНА РОБОТА БАКАЛАВРА

на тему:

**«ВПЛИВ ОКИСЛЕННЯ НА МІКРОХВИЛЬОВІ ВЛАСТИВОСТІ
ВУГЛЕЦЕВОГО ВОЛОКНА»**

Виконав:

студент 4-го курсу
денної форми навчання
спеціальності 105 Прикладна фізика та наноматеріали
ОПП « Електроніка та інформаційні технології в медицині»
Шушкевич Андрій Миколайович _____

Науковий керівник:

к.х.н., асистент кафедри медичної радіофізики, с.н.с.
Гріщенко Людмила Миколаївна _____

Рецензент:

канд.фіз-мат.наук,
асистент кафедри квантової радіофізики та наноелектроніки
Лень Юрій Анатолійович _____

Засвідчую, що у цій бакалаврській роботі
немає запозичень з праць інших авторів без
відповідних посилань
Студент _____ Андрій ШУШКЕВИЧ

СПИСОК СКОРОЧЕНЬ

ЕМ – електромагнітні

ЕМХ – електромагнітні хвилі

ЕМВ – електромагнітне випромінювання

ЕМП – електромагнітне поле

РАМ – радіопоглинаючі матеріали

ПВХ – полівінілхлорид

АВ – активоване вугілля

ЕМІ – електромагнітні перешкоди

КМ – композиційні матеріали

SWNT – одностінна вуглецева нанотрубка

MWNT – багатостінна вуглецева нанотрубка

VGCNF – вирощене в парах вуглецеве нановолокно

ВНТ – вуглецеві нанотрубки

ТМР – тунельні магнітнорезистивні

MRAM – магніторезистивної пам'яті з довільним доступом

SPFG – функціоналізований графен, що обробляється розчином

GNP – графенові нанопластинки

PMMA – поліметилметакрилат

GS – графенові листи

PANI – поліанілін

ZFO – $Zn_xFe_{3-x}O_4$

ПЕГ – поліетиленгліколь

EG – етиленгліколь $(CH_2OH)_2$

Asp – L-аспарагінова кислота $(C_4H_7NO_4)$

APS – персульфат амонію $((NH_4)_2S_2O_8)$

pTSA – птолуолсульфонова кислота $(p-CH_3C_6H_4SO_3H)$

An – очищений анілін

NPC – нанопористий вуглець

HKUST – Hong Kong University of Science and Technology

DMF – диметилформамід

ФВ – фтороводень

СРІ – циклогександіамінферроценформальдегідне полішифтове залізо

ВВ – вуглецеве волокно

СЕМ – скануючий електронний мікроскоп

ТГА – термогравіметричний аналіз

Реферат

В даній роботі вуглецеві волокна (ВВ), отримані шляхом карбонізації віскози, піддавали поверхневому окисленню за допомогою розчинів перекису водню і азотної кислоти для формування кисневмісних функціональних груп. Термостабільність модифікованих волокон оцінювали за допомогою термогравіметричного аналізу та температурно-програмованої десорбційної мас-спектрометрії. Було виявлено наявність карбоксильних, лактонних, ангідридних і фенольних груп на поверхні окислених ВВ. Вуглецеві наноструктури в ВВ та морфологія ВВ були досліджені за допомогою трансмісійної електронної мікроскопії (ТЕМ) та скануючої електронної мікроскопії (СЕМ). Показано, що оптимальним методом окисного модифікування кисневмісними групами виявилось окислення розчинами HNO_3 . Дані EDX-мікроаналізу показують, що обробка HNO_3 збільшує вміст кисню до 10 ат%, тоді як окислення H_2O_2 призводить лише до 5 ат% збільшення вмісту кисню в окислених ВВ. У дослідженні було використано мікрохвильовий частотний аналіз Ка-діапазону, щоб дослідити вплив окислення на взаємодію окисленого волокна із електромагнітним випромінюванням. Встановлено, що обробка обома окисниками призводить до зменшення відбиття мікрохвиль та втрат на проходження. Проведені дослідження виявили значну кореляцію між концентрацією HNO_3 в окислювальному розчині та значеннями коефіцієнтів матриці розсіювання S_{11} і S_{21} . Ця кореляція вказує на те, що окислення за допомогою HNO_3 може бути використане для керування мікрохвильовими екрануючими властивостями ВВ.

Зміст

ВСТУП.....	6
РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ	9
1.1 Вуглецеві волокна	9
1.2 Вуглецеві нанотрубки	10
1.3. Графен	11
1.4 Вуглецеві мікросфери	12
1.5 Активоване вугілля	13
1.6 Сажа	14
1.7 Мікрохвильові властивості композиційних матеріалів	15
РОЗДІЛ 2. МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕННЯ.....	26
2.1. Вихідні матеріали та методики модифікування	26
2.2. Трансмійсна електронна мікроскопія	26
2.3. Скануюча електронна мікроскопія.....	28
2.4. Термогравіметричний аналіз	30
2.5. Термопрограмована десорбція з ІЧ-спектрометричною реєстрацією продуктів (ТПДІЧ)	31
2.6 ІЧ-Фур'є спектроскопія	33
2.7 Методика дослідження мікрохвильових властивостей.....	35
РОЗДІЛ 3. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ	37
3.1 Результати дослідження волокна методом СЕМ	37
3.2 Результати дослідження волокна методом ТПДМС	39
3.3 Результати дослідження волокна методом ІЧ-Фур'є	41
3.4. Мікрохвильові властивості вуглецевого волокна.....	46
ВИСНОВКИ.....	48
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	49

ВСТУП

Електромагнітні хвилі (ЕМХ), що випромінюються зарядженими частинками, атомами, молекулами, антенами та іншими випромінюючими системами, називаються електромагнітним випромінюванням (ЕМВ). Залежно від довжини хвилі (частоти коливань) і джерела випромінювання ЕМВ можна класифікувати як гальмівне, гамма-випромінювання, рентгенівське, ультрафіолетове, видиме світло, інфрачервоне, мікрохвильове, надвисокочастотне та радіохвилі. Діапазон ЕМВ від 10^{-13} м (випромінювання атомів і ядер) до 10^{-1} м і більше. Інтенсивність випромінювання та швидкість поширення електромагнітного поля (ЕМП) залежать від властивостей середовища. У неоднорідному середовищі спостерігаються явища відбивання, заломлення, дифракції, інтерференція ЕМП. ЕМП Землі є невід'ємною частиною середовища існування, до якого пристосувалися організми, але в результаті антропогенної діяльності рівень ЕМП в окремих регіонах у сотні разів перевищує середнє значення природного поля. Джерелами техногенних ЕМП є різноманітні пристрої електропередачі, лінії електропередач, транспорт тощо. Лінії електропередач створюють ЕМП промислової частоти до 50 Гц в Європейському Союзі і до 60 Гц в США [1]. Біологічна дія ЕМП залежить від частоти коливань хвилі: із збільшенням частоти, тобто зменшенням довжини хвилі, біологічна дія ЕМП стає більш вираженою; під впливом слабкої ЕМП в організмі порушуються фізіологічні функції (частота серцевих скорочень, рівень артеріального тиску, електрична активність мозку, збудливість нервових клітин, обмінні процеси, імунна діяльність тощо), особливо сильні порушення спостерігаються у ембріонів. Електромагнітний смог, пов'язаний із дедалі більшим використанням електромагнітних пристроїв, призводить до таких серйозних проблем зі здоров'ям, як утворення пухлин і лейкемія. У багатьох промислово розвинутих країнах світу встановлені регіональні, національні та глобальні стандарти допустимих рівнів впливу ЕМП на людину. Крім того, електромагнітне випромінювання може серйозно пошкодити електронні схеми.

Розробці високоефективних радіопоглинаючих матеріалів (РАМ) для цивільних і військових застосувань приділялася значна увага.

Як тільки почали використовувати електромагнітне випромінювання в середині 1930-х років, з'явилась потреба у поглиначах цього випромінювання. Вперше застосували це в простому резонансному поглиначі, який використовувався позаду 2 ГГц антени для покращення її передньо-заднього співвідношення [2]. З поглядом на те, що їх використання поширилося, виникла потреба видалити їх із областей, де вони вважаються непотрібними. Подальші дослідження принесли рішення, засновані на матеріалах і дизайну, часто вимагаючи поєднання обох. Параметри первинного матеріалу, які сприяють поглинанню електромагнітного випромінювання, є уявні частини комплексної діелектричної проникності та комплексної провідності. Не існує матеріалу, який має високі значення всіх цих параметрів на всіх частотах. Тому є потреба в композитах, які мають необхідний набір властивостей. Коли мова йде про застосування, окрім основних вищезгаданих основних властивостей, необхідно враховувати низку ключових параметрів матеріалу залежно від конкретного застосування. Деякі ключові вимоги, які зазвичай на додаток до характеристик поглинання ЕМ, є фізична міцність, стійкість, низька вага, гнучкість і пружність, мінімальна товщина, широкий робочий діапазон, низька відбивна здатність, висока енергоефективність, стабільні властивості в широкому діапазоні температур, низьке газовиділення і, що найважливіше, все це за низькою вартістю. Більшість застосувань включають наступне: зменшення небажаних віддзеркалень від об'єктів і обладнання, зменшення радіолокаційного перерізу об'єктів-мішеней (таких як літаки, кораблі, танки, транспортні засоби, будівлі і т.д.), створення фіктивних навантажень для тестування, створення тестових цілей, виготовлення випробувальних камер, в яких поглинається зовнішнє випромінювання і небажане випромінювання, а також та екрануючих корпусів для зменшення електромагнітних випромінювань.

Останнім часом серйозною проблемою є вплив широкого застосування електромагнітних хвиль на людину та інші живі істоти через випромінювання,

що спричинене джерелами електромагнітної енергії. ЕМ-перешкоди (ЕМП) - це порушення, які впливають на електричне коло пристрою через електромагнітне випромінювання від іншого електричного кола. ЕМП з різними електричними та/або магнітними пристроями створює ще одну серйозну проблему, яка призводить до зниження ефективності точного обладнання. Тому важливо захистити людей від екстремального опромінення електромагнітними хвилями та захистити електронні гаджети від електромагнітних перешкод. Отже, виготовлення матеріалів, що поглинають мікрохвилі та можуть розсіювати небажану електромагнітну енергію на певних частотах на даний час активно вивчається як ефективні способи пом'якшення цієї проблеми.

Метою роботи було отримання зразків вуглецевих волокон функціоналізованих кисневмісними групами та дослідження впливу окислення на характер взаємодії отриманих зразків з електромагнітним випромінюванням в НВЧ-діапазоні.

РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

Протягом останніх десятиліть вуглецеві матеріали викликають всесвітній дослідницький інтерес завдяки своїм універсальним функціональним можливостям у різних галузях, таких як каталіз, зберігання та перетворення енергії, хімічне зондування. Різноманітні форми та регульовані діелектричні властивості також роблять їх популярними кандидатами на роль потенційних матеріалів, що поглинають мікрохвилі, для вирішення низки проблем, спричинених електромагнітним забрудненням. Щоб досягти оптимальних показників поглинання мікрохвиль, вуглецеві матеріали як правило поєднують з іншими наповнювачами, які забезпечують магнітні та/або діелектричні втрати, для створення бінарних/потрійних композитів зі значним синергетичним ефектом [3].

1.1 Вуглецеві волокна

Вуглецеве волокно - це довга тонка нитка матеріалу діаметром близько 0,005-0,010 мм, що складається переважно з атомів вуглецю. Атоми вуглецю з'єднані між собою в мікроскопічні кристали, які вирівняні паралельно довгій осі волокна. Кристалічне вирівнювання робить волокно неймовірно міцним для свого розміру. Кілька тисяч вуглецевих волокон скручуються разом, утворюючи пряжу, яка може використовуватися сама по собі або вплітатися в тканину. Пряжа або тканина поєднується з епоксидною смолою і намотується або формується у форму, утворюючи різні композитні матеріали. Композитні матеріали, армовані вуглецевим волокном, використовуються для виготовлення деталей літаків і космічних апаратів, кузовів гоночних автомобілів, ключок для гольфу, велосипедних рам, вудок, автомобільних пружин, щогл вітрильників і багатьох інших компонентів, де потрібна легка вага і висока міцність.

Вуглецеві волокна були розроблені в 1950-х роках як армування для високотемпературних формованих пластикових компонентів на ракетах [4]. Перші волокна виготовлялися шляхом нагрівання ниток віскози до тих пір, поки

вони не карбонізувалися. Цей процес виявився неефективним, оскільки отримані волокна містили лише близько 20% вуглецю і мали низькі показники міцності та жорсткості. На початку 1960-х років було розроблено процес з використанням поліакрилонітрилу як сировини. Це дозволило отримати вуглецеве волокно, яке містило близько 55% вуглецю і мало набагато кращі властивості. Процес перетворення поліакрилонітрилу швидко став основним методом виробництва вуглецевих волокон.

У 1970-х роках експериментальна робота з пошуку альтернативної сировини призвела до появи вуглецевих волокон, виготовлених з нафтового пеку, отриманого в результаті переробки нафти [5]. Ці волокна містили близько 85% вуглецю і мали чудову міцність на вигин. На жаль, вони мали лише обмежену міцність на стиск і не отримали широкого розповсюдження.

Морфологія, структура та розміри значною мірою залежать від каталізатора та джерела вуглецю. Нікель, мідь, залізо та їхні сплави є основними каталізаторами, тоді як джерелами вуглецю зазвичай є пропан, етилен і ацетилен. Морфологія цих вуглецевих нановолокон, вирощених з газової фази, може бути лінійною, спіральною або крученою.

Сьогодні вуглецеві волокна є важливою частиною багатьох продуктів, і щороку розробляються нові сфери їх застосування [5].

1.2 Вуглецеві нанотрубки

Вуглецеві нанотрубки можна розглядати як згорнуті порожнисті циліндри з листів графену. Вони можуть складатися з одного порожнистого циліндра, тобто одностінних вуглецевих нанотрубок (SWN) або колекції графенових концентричних циліндрів, тобто багатостінних вуглецевих нанотрубок (MWNT).

Вуглецеві нанотрубки (ВНТ) та вуглецеві нановолокна (ВНВ) привернули велику увагу завдяки своїм унікальним властивостям і застосуванню в галузі нанотехнологій. Структура ВНВ є циліндричною або конічною і може змінюватися залежно від їх діаметра, який може становити від декількох до сотень нанометрів. Нановолокна також відрізняються за довжиною в порядку

мікрон. Структура ВНВ складається з модифікованої графенової оболонки. У ВНВ атоми вуглецю ковалентно пов'язані, утворюючи гексагональні тривимірні графеноподібні структури. Ці нановолокна мають три різні структури: ялинку (риб'ячу кістку), трубчасту та пластинчасту. Їх можна спостерігати при обробці теплом при 1800-3000 °С під трансмісійним електронним мікроскопом (ТЕМ) [6]. В експериментальних підходах також вивчається новий тип ВНВ, складених чашкою [7]. Вони мають конічну форму і складаються з шарів графену, які відкриті як на внутрішньому, так і на зовнішньому краях. Це може сказати, що вуглецеві нанотрубки є модифікованою формою вуглецевих нановолокон. Єдина відмінність між ВНТ і ВНВ полягає в структурі графенової оболонки різної форми. ВНТ були відкриті після тривалих і повторюваних спроб. ВНТ були синтезовані в багатьох спробах лише завдяки їх важливому застосуванню. Це зроблено, оскільки вирівняні вуглецеві нанотрубки/вуглецеві нановолокна знайшли своє застосування в польових дисплеях. Вуглецеві нанотрубки були вперше виявлені Іідзіма в 1991 році [8].

Для синтезу ВНТ в основному використовуються три методи: електродуговий розряд, лазерна абляція і хімічне осадження з парової фази. Завдяки дуже малому діаметру ВНТ мають дуже високе співвідношення сторін. Таким чином, вони пропонують значні переваги перед звичайними вуглецевими наповнювачами, оскільки, якщо правильно диспергувати, перколяція відбувається при дуже низькому вмісті (<2 мас. %) [9]. Ці підходи до синтезу ведуть до кращих результатів із зниженням вартості вуглецевих нанотрубок і з найширшим застосуванням в електричних пристроях, медицині та композитних матеріалах.

1.3. Графен

Як новий вид матеріалу на основі вуглецю, графен має численні бажані властивості, такі як висока ємність діелектричних втрат, легка вага, хороша корозійна стійкість та висока термостійкість. Однак, двовимірний графен показує гірші поглинання через погане узгодження імпедансу. Коли його

додавали в одну матрицю в якості поглинача, ефективність поглинання ЕМ хвиль покращилась.

Поширені інженерні полімери, такі як епоксидна смола та поліімід, були використані як матриці для підготовки матеріалів, що поглинають ЕМ хвилі, які містять графен. Однак проблема нерівномірної дисперсії, пов'язана з явищем агрегації графенових листів, обмежує його застосування. Тому широко досліджуються 3D композитні матеріали на основі графену. Формування 3D-мережі ефективно полегшує проблему агрегації графенових листів і додатково забезпечує надлегку вагу, що дуже важливо для портативних пристроїв. Оскільки під час формування тривимірної структури можна легко вводити інші компоненти для налаштування електромагнітних параметрів графенових листів і досягнення належного узгодження імпедансу, різноманітні компоненти, такі як магнітні частинки (Fe_3O_4 , Ni), діелектричні частинки (ZnO, ZnSnO_3) і провідні полімери (поліанілін і поліпірол), були використані для формування 3D-графенових композитних матеріалів. Однак у цих конструкціях такі добавки, як магнітні частинки та діелектричні оксиди, не могли протистояти корозії та окисленню, що є критично важливим для довготривалої служби матеріалу в суворих умовах, особливо в галузі авіації та навігації. Крім того, ці добавки, включаючи провідні полімери, зазвичай потрібно готувати у спеціальних формах, що, безумовно, призводить до ускладнення процедури виготовлення [10].

1.4 Вуглецеві мікросфери

Добре відомо, що окрім внутрішніх властивостей вуглецевих матеріалів, їх мікроструктура також відіграє надзвичайно важливу роль у поглинанні падаючих електромагнітних хвиль. Тому раціональний дизайн мікроструктури вуглецевих матеріалів може надати можливість подальшого покращення характеристик поглинання мікрохвиль. На сьогоднішній день деякі характерні вуглецеві матеріали з пористою, порожнистою, сендвіч-подібною та тривимірною мікроструктурою продемонстрували свій позитивний вплив на

послаблення електромагнітних хвиль. Серед них порожнисті мікроструктури виявилися надзвичайно перспективними кандидатами завдяки їхнім відмінним перевагам. З одного боку, низька густина сприяє зменшенню ваги; з іншого боку, внутрішня порожнеча, обмежена границею, може сприяти багаторазовому відбиванню падаючих електромагнітних хвиль, що ще більше посилює розсіювання електромагнітної енергії. Таким чином, велика кількість вуглецевих матеріалів з порожнистою мікроструктурою була підготовлена і продемонструвала бажані властивості поглинання мікрохвиль.

Наприклад, Чжоу та ін. успішно виготовили порожнисті вуглецеві наносфери шляхом піролізу *in situ* порожнистих поліанілін-поліпіролових наносфер, чия ефективна смуга поглинання могла покривати 4,8 ГГц при товщині поглинача 1,9 мм [11].

Ченг та ін. отримали порожнисті вуглецеві мікросфери шляхом травлення композитів $\text{SiO}_2@ \text{SiO}_2/\text{C}$, отриманих з $\text{SiO}_2@ \text{SiO}_2/\text{PR}$ (фенольна смола), і довели, що порожнисті порожнини у вуглецевих мікросферах можуть покращити узгодження імпедансу і підвищити здатність до діелектричних втрат шляхом досягнення багаторазового відбиття електромагнітних хвиль [12]. Ці результати дають важливу підказку, що порожниста мікроструктура зі складною внутрішньою конфігурацією може бути більш корисною для консолідації та полегшення ефекту багаторазового відбиття.

Враховуючи той факт, що сонячне світло по суті є різновидом електромагнітних хвиль певного частотного діапазону, раціональна побудова багатокамерних вуглецевих мікросфер також може бути перспективним шляхом для покращення властивостей поглинання мікрохвиль у звичайних порожнистих вуглецевих матеріалах [3].

1.5 Активоване вугілля

Завдяки розвиненій пористій структурі активоване вугілля (АВ) широко досліджується і застосовується в багатьох галузях. Воно має високу питому поверхню, зазвичай 1000-1500 м²/г. Розвинена пориста структура АВ відбиває і

розсіює електромагнітні хвилі між стінками пор, що дозволяє використовувати матеріал як поглинач мікрохвильового випромінювання. Вугільний піролізний матеріал сам по собі також є ефективним поглиначем мікрохвиль. Хоча здатність вугілля поглинати мікрохвилі слабка, в процесі піролізу видаляється велика кількість вологи і летючих речовин, що робить структуру вугілля організованою, підвищуючи здатність вугільного вугілля поглинати мікрохвилі. Тому його також можна використовувати як ефективний абсорбент для мікрохвильової обробки бурого вугілля. Через різну швидкість нагрівання, час перебування та температуру піролізу можна розділити на повільний піроліз, швидкий піроліз та піроліз зі спалахом. У процесі швидкого піролізу швидко виділення летких сполук і утворення бульбашок призводить до розширення пор, що змінює структуру вугільного вугілля. У той час як леткі сполуки повільно вивільняються з внутрішньої частини частинок, початкова структура пор не зазнає значних змін у процесі повільного піролізу. Діелектричні властивості вугільного вугілля визначаються структурною впорядкованістю вугілля. Зі збільшенням впорядкованості структури значення діелектричних втрат вугільного вугілля також збільшується, а це означає, що вугілля має кращу здатність до поглинання мікрохвиль [13].

1.6 Сажа

Частинки сажі утворюються в багатому паливом полум'ї або багатих паливом частинах полум'я в результаті неповного згоряння вуглеводневого палива. Сажа складається з майже монодисперсних сферичних первинних частинок, які збираються в масові фрактальні агрегати, що мають широкий розподіл розмірів. Частинки первинної сажі зазвичай дуже дрібні. При спалюванні газоподібного або рідкого палива діаметри первинних частинок сажі зазвичай знаходяться в діапазоні від 5 до 80 нм. У полум'ї мазуту можна спостерігати значно більше великих часток в результаті термічного розкладання крапель палива. Первинні частинки сажі, що утворюються в газовому полум'ї, є майже сферичними, але після певного моменту їх еволюції вони ростуть шляхом

агломерації, утворюючи ланцюгові агрегати, що складаються з фактично сферичних первинних частинок. Утворення сажі, хімічний склад і морфологія частинок сажі протягом багатьох років вивчалися експериментально.

Сажа в продуктах згоряння вуглеводневого палива має складний хімічний склад. У сажі 97-99% маси становить вуглець, але сажа містить також вуглеводні та інші речовини. Хімічний склад і структура частинок складним чином пов'язані з видом палива, а також з умовами горіння. В результаті оптичні константи сажі можуть відрізнятися і не збігатися з оптичними константами чистого аморфного вуглецю [14].

Сажа, відома своєю здатністю поглинати мікрохвильове випромінювання [14]. Ця властивість, зумовлена високим вмістом вуглецю та дрібним розміром частинок, має важливе значення в різних сферах. Від промислового застосування до екологічного моніторингу - розуміння здатності сажі поглинати мікрохвилі відкриває шляхи для інновацій. Однак, поряд з її потенціалом, дуже важливо враховувати проблеми безпеки, пов'язані з її навмисним або ненавмисним потраплянням у мікрохвильове середовище.

1.7 Мікрохвильові властивості композиційних матеріалів

У статті Vadali V.S.S. Srikanth і K.C. James Raju [15] досліджувався епоксидний композит, наповнений функціональним графеном (SPFG). Композит використовувався для екранування електромагнітних хвиль в X-діапазоні (8,2–12 ГГц). Товщина кожного листа SPFG становить 0,8–1,1 нм, що відповідає 2–3 шарам графену. Бічні розміри кожного листа SPFG знаходяться в субмікронному діапазоні (100–400 нм). Епоксидний розчин змішували з суспензією, що містить частково відновлені (навмисно зберігають кисневмісні функціональні групи) листи SPFG.

Наповнювачі, які називаються графеновими нанопластинками (GNP) (вони схожі на частинки SPFG), використовуються для приготування епоксидних композитів, що поглинають мікрохвилі. Графен/полімерні нанокompозити як мікрохвильові поглиначі 327 Кожна частинка GNP мала товщину ~8 нм (тобто

4–5 шарів графену) і мала бічні розміри ~ 100 нм. Ацетон з диспергованими частинками GNP змішували з епоксидною смолою та обробляли ультразвуком протягом 1 год. До суміші додавали затверджувач EPIKURE 3234 і перемішували вручну лише 3 хвилини. Потім цю суміш відливали подібно до роботи повідомлялося раніше. Перед литтям ацетон випаровується. Для отримання композитів з різним вмістом наповнювача додавали різні мас.% частинок GNP. Після відливання зразки витримували при $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ протягом 1 години в печі. Товщину всіх зразків підтримували на рівні 3 мм.

У даному випадку мінімальне відображення вимагає ідеального узгодження між діелектричною проникністю, частотою та товщиною епоксидного композиту з вільним простором. Мінімальний RL для GNP/епоксидних композитів із вмістом GNP >15 мас.% в основному визначається умовою відповідності діелектричної проникності цих композитів для певної частоти. Спостережуване зниження мінімуму RL для композитів із високим навантаженням GNP (іншими словами, коли навантаження частинок ВНП зростає понад 15 мас.%), пов'язано з невідповідністю імпедансу на межі розділу повітря з композитами. Неузгодженість імпедансу пов'язана з високими значеннями діелектричної проникності для композитів з високим вмістом частинок GNP. Однак цього можна уникнути, якщо зменшити товщину GNP/епоксидних композитів [15].

У цій же статті Vadali V.S.S. Srikanth і K.C. James Raju досліджувалось мікрохвильові властивості полімера ПММА. Подібно до епоксидної смоли та ПВА, ПММА є ще одним популярним і недорогим полімером. ПММА також відомий своєю прозорістю та оброблюваністю. Композитні мікропористі піни графен/ПММА для МА були синтезовані шляхом змішування розчину (з наступним змішуванням у розплаві) ПММА з графеновими листами (GS) з подальшим спінуванням із докритичним CO_2 як піноутворювач. Пластинки графену, які використовуються в цій роботі, складаються з 3–4 шарів графену, і ці пластинки схожі на частинки GNP, які використовуються для приготування епоксидних композитів.

Утворення мікропористих комірок значно покращило пластичність і міцність на розрив піни порівняно зі звичайним композитом. Композитна піна з вмістом графенових пластинок 1,8 об.% показала кращу електропровідність (3,11 См/м) порівняно з іншими композиціями. Зазвичай це пов'язано з утворенням відповідної провідної перколяційної мережі серед графенових пластинок. Цей окремий зразок показав загальний АЕ 13-19 дБ у діапазоні частот 8-12 ГГц. При відповідній товщині 1,5 мм 1,8 об.% графенових пластинок композитна піна продемонструвала максимальне поглинання 18 дБ при ~9 ГГц і широку ширину смуги в діапазоні від 9,5 до 14,6 ГГц, у якій максимальний RL перевищує 10 дБ [15].

В роботі N.A. Arandi [10] та інших авторів досліджувались одновалентні манганіти з епоксидною смолою як сполучною речовиною. Леговані манганіти із загальною формулою $R_{1-x}A_xMnO_3$, де R - тривалентні іони, такі як La^{3+} , Pr^{3+} і Nd^{3+} , а A - двовалентні іони, такі як Ca^{2+} , Sr^{2+} і Ba^{2+} , або одновалентні іони, такі як Ag^+ , Li^+ і Na^+ , викликають великий інтерес через їх потенційну технологічну важливість для елементів магнітних сенсорів, тунельних магніторезистивних (TMR) сенсорів та магніторезистивної пам'яті з довільним доступом (MRAM) або енергонезалежних елементів через явища магніторезистивного ефекту та ефекту електроопору відповідно.

Зразки $La_{0,85}Ag_{0,15}Mn_{1-x}Fe_xO_3$ ($x = 0, 0,05, 0,10, 0,15, 0,20$) синтезовано твердофазним методом із вихідної речовини оксиду лантану (La_2O_3), оксиду срібла (Ag_2O), оксид марганцю (MnO_2) і оксид заліза (Fe_2O_3) високої чистоти ($\geq 99,9\%$). Вихідні матеріали спочатку повністю змішували, подрібнювали і прожарювали при 800 °C протягом 36 годин з двома проміжними подрібненнями. Відповідні суміші подрібнювали та пресували в круглі гранули та спікали при 950 °C протягом 48 годин [10].

У статті Qiong Shang [16] та інших авторів було експериментально досліджено серія порожнистих $Zn_xFe_{3-x}O_4@polyaniline$ композитів (ZFO@PANI), які були синтезовані за допомогою легкого сольвотермічного процесу з подальшим методом полімеризації хімічного окислення *in situ*. У

типовому процесі, по-перше, стехіометричні кількості хлориду заліза ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), хлорид цинку (ZnCl_2) розчиняли в EG (60 мл), зберігаючи загальну кількість загального попередника заліза на рівні 6 ммоль. Потім до змішаного розчину додають 50 ммоль сечовини при безперервному перемішуванні протягом 15 хв. Згодом додавали певну кількість ПЕГ з наступним перемішуванням протягом ще 30 хв. Після цього однорідно перемішаний розчин декантували в 80 мл автоклава з тефлоновим покриттям і витримували при 200 °C протягом 12 годин. Нарешті, продукти збирали за допомогою магнітної сепарації, потім промивали деіонізованою водою та етанолом, потім сушили протягом ночі при 60 °C і маркували як наносфери ZFO.

Синтез порожнистих композитів ZFO@PANI описано наступним чином: спочатку кількість L-аспарагінової кислоти (Asp) розчиняли у 0,75 М водному розчині рTSA (25,0 мл). Після постійного перемішування протягом 30 хвилин готові порожні наносфери ZFO рівномірно диспергували та обробляли ультразвуком протягом 30 хвилин. Потім до суміші додавали очищений мономер An (0,5 мл) з наступним перемішуванням протягом 30 хв при температурі 0–5 °C. Водний розчин персульфат амонію (APS) додавали по краплях до суспензії суміші для полімеризації *in situ* протягом 6 годин. Нарешті, отриманий осад тричі промивали етанолом і водою і сушили при 60 °C протягом 12 годин. Для порівняння серія порожнистих композитів ZFO@PANI була виготовлена шляхом зміни співвідношення мас (ZFO: An) 0,2: 1, 0,5: 1, 1,0: 1 і 2,0: 1 і названа S1, S2, S3 і S4, відповідно. Тим часом, порожній простий без порожнистих наносфер ZFO також проводився за тих самих умов і був позначений як незайманий PANI [16].

У статті Hualong Peng [17] та інших авторів досліджувалось про відносно нескладний метод розробки поглиначів ядро-оболонка за допомогою нанопористого вуглецю (NPC). Тригідрат міді нітрату (1,8 ммоль) і тримезинової кислоти (H_3TMA , 1,0 ммоль) помістили в посудину з тефлоновим покриттям об'ємом 23 мл і разом нагрівали в 12 мл 50:50 H_2O : етанол при 120°C протягом 18 год. Отриманий продукт центрифугували і промивали по черзі деіонізованою

водою та етанолом тричі відповідно. Тоді НКUST-1 був отриманий після сушіння при 60 °С.

Після приготування, НКUST-1 прожарювали протягом 2 годин при 700 °С в атмосфері азоту зі швидкістю наростання 2°С · хв⁻¹, утворюючи Cu/ NPC. Потім Cu/NPC (100 мг) перемішували протягом 4 годин після розчинення в 50 мл 15% ФВ, повторювали це три рази, щоб позбутися Cu. Зразок був позначений як NPC.

100 мг NPC диспергували в ДМФА в круглодонній колбі об'ємом 250 мл після механічного перемішування протягом 3 годин додавали певну кількість попередньо приготовленої ((1R,2R)-(-)-1,2-циклогександіамінфероцен формальдегідна полішифова основа) до них додавали при подальшому перемішуванні протягом 30 хв, а потім відповідну кількість FeSO₄ · 7H₂O водний розчин додавали по краплях у кругле дно. Отриманий таким чином розчин перемішували протягом 8 годин при 100°С і потім фільтрують. Твердий продукт кілька разів промивали етанолом і водою і сушили у вакуумі при 50°С. Отримано композити NPC@CPI з наноструктурою ядро-оболонка, в якій NPC є ядром, а CPI – оболонкою [17].

У статті Weidong Zhang [18] та інших авторів досліджувалось мікрохвильові властивості CF@MoS₂@Fe₃O₄ композитів, виготовлені з вирощеного на місці MoS₂ нанолістів (MoS₂-NS) і Fe₃O₄ наночастинки (Fe₃O₄-NPs) на поверхні CF. Методика їх виготовлення полягала у наступному, 0,2000 г попереднього CF і різні кількості Na₂MoO₄·2H₂O і C₂H₅NS з молярним співвідношенням 1/3 розчиняли в 60 мл деіонізованої води. Потім змішаний розчин переносили в автоклав з нержавіючої сталі з тефлоновим покриттям об'ємом 100 мл і нагрівали при 200°С протягом 48 годин. Нарешті, продукти збирали шляхом фільтрації та ліофілізували. Підготовлені продукти позначаються як CF@MoS₂-x, де x (x = 1, 2 і 3) означає кількість молібдату натрію в розчині для синтезу (1 ммоль, 2 ммоль і 3 ммоль відповідно).

Коротко, підготовлений CF@MoS₂-2 (0,1 г) диспергували в 50 мл розчину етанол/вода (об./об. = 1/1) з ультразвуковою обробкою протягом 30 хв при кімнатній температурі та позначали як розчин А. Потім певну кількість FeCl₃ і

$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ з фіксованим $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ молярне відношення 2 повністю розчиняли в 10 мл дистильованої води під захистом азоту шляхом перемішування протягом 30 хвилин і позначали як розчин В. Розчин В додавали до розчину А, і суміш інтенсивно перемішували при 80 °С протягом 30 хвилин. Потім змішаний чорний розчин переносили в автоклав з нержавіючої сталі з тефлоновим покриттям на 100 мл і додавали 2,5 мл розчину аміаку (NH_4). Одночасно в змішаний розчин швидко вводили 26% мас. Після реакції при 110 °С протягом 3 годин підготовлені чорні композити багаторазово промивали чистим етанолом і водою. Продукт сушили під вакуумом при 60 °С протягом 10 годин, в результаті чого утворився $\text{CF@MoS}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$ композити з двома різними кількостями хлориду заліза (0,54 ммоль і 1,08 ммоль, позначені як $\text{CF@MoS}_2\text{-Fe-1}$ і $\text{CF@MoS}_2\text{-Fe-2}$ відповідно) [18].

У статті Joonsik Lee [19] та інших авторів було досліджено серію композитів, що складаються з FeCoNi /графена і парафіну з різним ваговим співвідношенням для налаштування електромагнітних (ЕМ) властивостей. Методика їх виготовлення полягала у наступному, перед безелектродним нанесенням покриття необхідно провести процес сенсibilізації та активації. Спочатку 50 мл водно-дисперсної графенової пасти (2 мас. %, Mexplorer) сенсibilізували в 500 мл водного розчину SnCl_2 (98%, Alfa Aesar) (0,1 мас. %, рН: 1) протягом 30 хв при 45 °С. Сенсibilізований графен відфільтровували, а потім активували у 500 мл водного розчину PdCl_2 (Kojima chemicals) (0,2 мас. %, рН: 1) протягом 30 хв при 45 °С. Активованій графен отримували фільтруванням, промиванням та диспергуванням у 250 мл води. Розчин для нанесення покриття, використаний у цьому дослідженні, такий самий, як і в наших попередніх роботах. Процес нанесення покриття проводили протягом 30 хвилин при 75 °С. Зразки FeCoNi /графен фізично змішували з парафіном з певним ваговим співвідношенням 20, 30, 40, 50, 60, 70 і 80 мас. Методи диспергування впливали б на електромагнітні властивості зразків, але в цій роботі ми зосередилися на співвідношенні наповнювача і матриці і використовували лише метод фізичного змішування. Приготовлені суміші були

виготовлені шляхом пресування в тороїдальну форму (зовнішній діаметр 7 мм і внутрішній діаметр 3,04 мм), товщиною близько 1 мм [19].

Таблиця. Загальна характеристика КМ, наведених в літературному огляді

Назва полімеру	Назва ВМ	Розчинник\Метод синтезу	Концентрація ВМ	Діапазон частот, ГГц	Отримані результати щодо взаємодії композитів полімер/ВМ з ЕМВ	
епоксидний композит	наповнений функціональним графеном (SPFG)	Епоксидний розчин змішували з суспензією, що містить частково відновлені (навмисно зберігають кисневмісні функціональні групи) листи SPFG. Для отримання композиту використовували просте лиття з розчину.		8–20 ГГц	Спостережуване зниження мінімуму RL для композитів із високим навантаженням ВВП (іншими словами, коли навантаження частинок ВВП зростає понад 15 мас.%), пов'язано з невідповідністю імпедансу на межі розділу повітря з композитами.	[15]
Полі (метилметакрилат) (PMMA) композити	Композитні мікропористі піни графен/ПММА	Синтезовані шляхом змішування розчину (з наступним змішуванням у розплав) ПММА з графеновими листами (GS) з подальшим спінюванням із докритичним CO ₂ як піноутворювач	Композитна піна з вмістом графенових пластинок 1,8 об.% показала кращу електропровідність (3,11 См/м) порівняно з іншими композиціями.	8-12 ГГц	При відповідній товщині 1,5 мм 1,8 об.% графенових пластинок композитна піна продемонструвала максимальне поглинання 18 дБ при ~9 ГГц (рис.12) і широку ширину смуги в діапазоні від 9,5 до 14,6 ГГц, у якій максимальний RL перевищує 10 дБ.	[15]
одновалентні манганіти	епоксидною смола як сполучна тканина	Манганіти La _{0,85} Ag _{0,15} Mn _{1-x} Fe _x O ₃ (x = 0, 0,05, 0,10, 0,15 і 0,20) були отримані твердофазним методом.		8–18 ГГц	Досліджено мікрохвильове поглинання La _{0,85} Ag _{0,15} Mn _{1-x} Fe _x O ₃ (x = 0,00, 0,05, 0,10, 0,15, 0,20) в діапазоні частот 8–18 ГГц при кімнатній температурі. Найвищий пік втрат на мікрохвильове відображення спостерігався при -57,2 дБ для x = 0 на відповідній частоті 16,41 ГГц.	[10]
порожнисті Zn _x Fe _{3-x} O ₄ @polyaniline композити (ZFO@PANI)		синтезовані за допомогою легкого сольвотермічного процесу з подальшим методом полімеризації хімічного окислення на місці		2–18 ГГц	Результати показали, що композити успадкують властивості порожнистих наносфер ZFO та провідного покриття PANI, а також забезпечать покращені властивості завдяки синергічному ефекту окремих компонентів, таких як рясна міжфазна поляризація, дипольна поляризація та провідні втрати	[16]

нанопористий композит ядро-оболонка	вуглець@хірального полішифу заліза(II)	отриманий шляхом видалення надлишкової міді з продуктів піролізу НКУСТ-1, покритих (1R,2R)-(-)-1,2-циклогександіамінфероцен формальдегід полішифове залізо (II) (CPI)		1-18 ГГц	зразки NPC@CPI не тільки підтримують гарне узгодження імпедансу продуктів піролізу НКУСТ-1, але також значно підвищують здатність загасання завдяки синергетичному ефекту множинної міжфазної поляризації, крос-поляризації та релаксації Дебая, що додатково призводить до їх видатних продуктивність поглинання мікрохвиль.	[17]
композити, виготовлені з вирощеного на місці MoS2 наночастинки (MoS2-NS) і Fe3O4наночастинки (Fe3O4-NPs) на поверхні CF.	CF@MoS2-2	0,2000 г попереднього CF і різні кількості Na ₂ MoO ₄ · 2H ₂ O і C ₂ X ₅ NS з молярним співвідношенням 1/3 розчиняли в 60 мл деіонізованої води. Потім змішаний розчин перенесли в автоклав з нержавіючої сталі з тефлоновим покриттям об'ємом 100 мл і нагрівали при 200°C протягом 48 годин. Нарешті, продукти збирали шляхом фільтрації та ліофілізували.		7,15–18,0 ГГц	CF@MoS2-2 має потенційне практичне застосування через його широку смугу пропускання (10,85 ГГц; визначається втратою відбиття < -10 дБ від 7,15–18,0 ГГц). Покращений MAP може бути результатом синергії між поляризацією інтерфейсу та втратою провідності.	[18]
композити FeCoNi/графен	на основі парафіну	Зразок препарату FeCoNi/графену фізично змішували з парафіновим воском. Приготовані суміші виготовляли шляхом пресування в тороїдальну форму (зовнішній діаметр 7 мм і внутрішній діаметр 3,04 мм) товщиною приблизно 1 мм.		0,5–18 ГГц	FeCoNi/графен демонструє багатосмугове та багатообластне мікрохвильове поглинання, що є корисним для розробки вискоелективних поглиначів завдяки співвідношенню товщини та ваги.	[19]

Було детально проаналізовано літературні дані щодо різних композитних матеріалів, які призначені для поглинання радіохвиль. Розглянуті дослідження підкреслюють критичну важливість розробки ефективних та індивідуальних рішень для вирішення проблем, пов'язаних з електромагнітними перешкодами та поглинанням. Від передових матеріалів до інноваційних нанокомпозитів - спектр матеріалів, представлених у цьому розділі, відображає динамічний характер досліджень, спрямованих на покращення поглинання радіохвиль.

Встановлено, що діелектричні та магнітні втрати в першу чергу відповідають за мікрохвильове поглинання. Ці втрати можна контролювати шляхом регулювання факторів, а саме природою, розподілом та вмістом наповнювачів, природою матриці та відповідної товщини.

Показано, що найширша смуга поглинань радіохвиль у композитів FeCoNi/графен на основі парафіну [17]. Його смуга поглинання складає від 0,5 ГГц до 18 ГГц. Він демонструє багатосмугове та багатообластне мікрохвильове поглинання, що є корисним для розробки високоефективних поглиначів завдяки співвідношенню товщини та ваги. Графенові листи прозорі і злегка зім'яті, а середній розмір частинок FeCoNi становить близько 100-150 нм. Зразки FeCoNi/графен мають вагове співвідношення 40 мас. % і товщина 7 мм.

Як видно з огляду літератури, незважаючи на те, що вуглецеві матеріали широко використовуються як наповнювачі для створення широкого класу композитних матеріалів для різних застосувань, їх власні мікрохвильові властивості досліджено дуже мало. При цьому важливим є використання таких наповнювачів для створення композитних матеріалів, які здатні до хімічного модифікування. В літературі недостатньо інформації щодо впливу хімічного модифікування вуглецевих матеріалів на здатність взаємодіяти з електромагнітним випромінюванням, що є важливим при створенні матеріалів з наперед заданими властивостями. Пошук кореляцій між складом

вуглецевого матеріалу, природою та концентрацією поверхневих функціональних груп є важливим для розуміння механізмів його взаємодії з електромагнітним випромінюванням при створенні матеріалів з регульованими властивостями.

Хоча вуглецеві матеріали широко використовуються як наповнювачі для створення широкого класу композитних матеріалів для різних застосувань, дуже мало було зроблено для дослідження їхніх мікрохвильових властивостей. У літературі практично відсутні систематичні дослідження, присвячені дослідженню мікрохвильових властивостей модифікованих вуглецевих матеріалів, що надзвичайно важливо при їх використанні як наповнювачів для виготовлення композиційних матеріалів. Пошук кореляцій між складом вуглецевого матеріалу, природою і концентрацією поверхневих функціональних груп і його власними фізико-хімічними властивостями є важливим для розуміння механізмів його взаємодії з електромагнітним випромінюванням при створенні матеріалів із регульованими властивостями.

Метою роботи було отримання зразків вуглецевих волокон функціоналізованих кисневмісними групами та дослідження впливу окислення на характер взаємодії отриманих зразків з електромагнітним випромінюванням в НВЧ-діапазоні.

РОЗДІЛ 2. МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1. Вихідні матеріали та методики модифікування

Для отримання ВВ, технічний віскозний капрон, типовий приклад "штучних полімерів", карбонізували за температури 600 °С, а потім фізично активували паром за температури 850 °С. Для окислення поверхню первинних ВВ обробляли окисниками: концентрованою азотною кислотою (HNO_3) або концентрованим пероксидом водню (H_2O_2), а отримані зразки позначали як ВВ/ HNO_3 /X%, де X = 1, 5 і 30% (мас.) водних розчинів HNO_3 , або ХФ/ H_2O_2 /Y%, де Y = 10, 20 і 30% (мас.) водних розчинів H_2O_2 . Запропоноване окислення та пост-окислення проводили, як описано в [20, 21].

2.2. Трансмісійна електронна мікроскопія

Трансмісійна електронна мікроскопія (ТЕМ) - це аналітичний метод, який використовується для візуалізації найдрібніших структур у матерії. На відміну від оптичних мікроскопів, які покладаються на світло у видимому спектрі, ТЕМ може виявити приголомшливі деталі на атомному рівні, збільшуючи нанометрові структури до 50 мільйонів разів. Це відбувається тому, що електрони можуть мати значно меншу довжину хвилі (приблизно в 100 000 разів меншу), ніж у видимого світла, коли їх прискорюють сильним електромагнітним полем, таким чином збільшуючи роздільну здатність мікроскопа на кілька порядків [22].

Джерелом електронів є нагріта V-подібна вольфрамова нитка (катод) або, у високопродуктивних приладах, гостро загострений стрижень з такого матеріалу, як гексаборид лантану. Нитка оточена керуючою сіткою, яку іноді називають циліндром Венітеля, з центральним отвором, розташованим на осі колонки; вершина катода розташована на рівні або трохи вище або нижче цього отвору. Катод і керуюча сітка знаходяться під негативним потенціалом, що дорівнює необхідній прискорюючій напрузі, і ізольовані від решти

приладу. Кінцевим електродом електронної гармати є анод, який має форму диска з осьовим отвором. Електрони залишають катод і екран, прискорюються до анода і, якщо стабілізація високої напруги достатня, проходять через центральну апертуру з постійною енергією. Контроль і вирівнювання електронної гармати мають вирішальне значення для забезпечення задовільної роботи.

Інтенсивність і кутова апертура пучка контролюються системою конденсорних лінз між гарматою і зразком. Для конвергенції променя на об'єкт може використовуватися одна лінза, але частіше застосовується подвійний конденсор. У цьому випадку перша лінза є сильною і створює зменшене зображення джерела, яке потім проектується другою лінзою на об'єкт. Таке розташування дозволяє економити простір між електронною гарматою і об'єктним столиком і є більш гнучким, оскільки зменшення розміру зображення джерела (а отже, і кінцевого розміру освітленої ділянки на зразку) можна змінювати в широких межах, керуючи першою лінзою. Використання невеликого розміру плями зводить до мінімуму збурення зразка через нагрівання та опромінення.

З практичних міркувань стабільності та яскравості зображення, мікроскоп часто працює з кінцевим збільшенням 1,000-250,000x на екрані. Якщо потрібне більше кінцеве збільшення, його можна отримати за допомогою фотографічного або цифрового збільшення. Якість кінцевого зображення в електронному мікроскопі значною мірою залежить від точності різних механічних і електричних налаштувань, за допомогою яких різні лінзи вирівнюються одна з одною і з освітлювальною системою. Об'єктиви потребують джерел живлення з високим ступенем стабільності; для досягнення найвищого стандарту роздільної здатності необхідна електронна стабілізація з точністю до однієї частини на мільйон. Управління сучасним електронним мікроскопом здійснюється за допомогою комп'ютера.

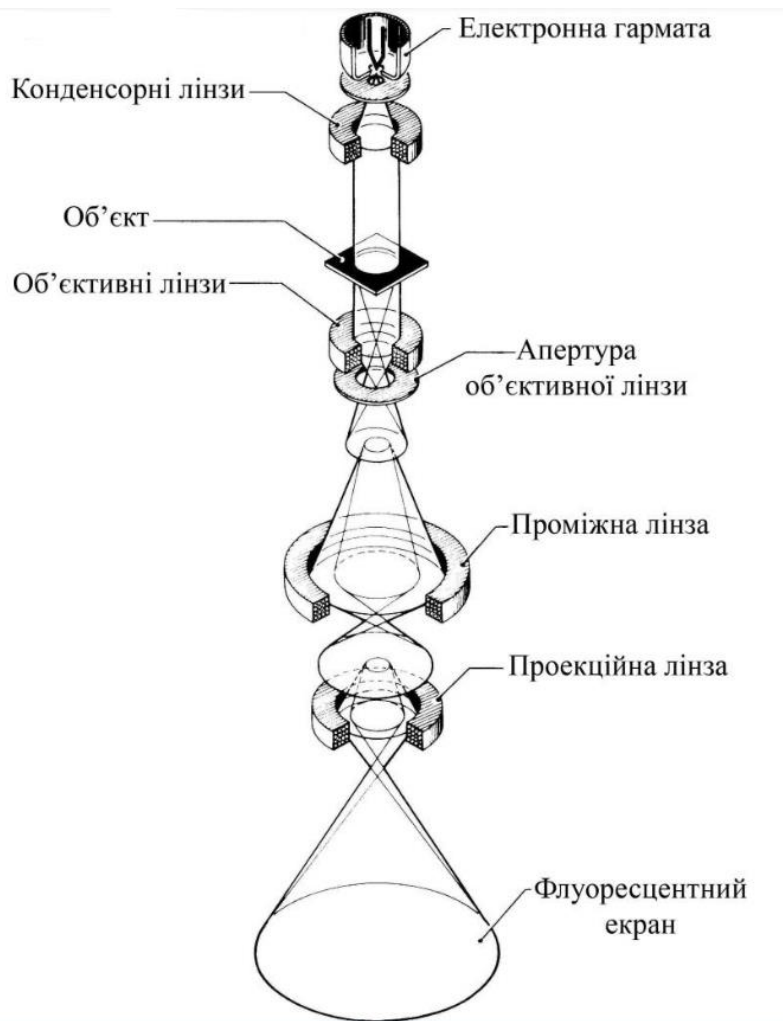


Рис. 2.1. Схема збільшення мікрооб'єкту в електронному трансмісійному мікроскопі.

2.3. Скануюча електронна мікроскопія

У сучасній мікроскопії скануючий (растровий) електронний мікроскоп (SEM) є втіленням технологічної досконалості, що сприяє ретельному дослідженню мікросвіту на високому рівні точності. Скануючий електронний мікроскоп є інструментом, ретельно розробленим для дослідження поверхонь на нанорівні. На відміну від своїх оптичних аналогів, SEM використовує електронні пучки замість світла, що забезпечує роздільну здатність, яка дозволяє досліджувати зразки з надзвичайною точністю.

Невід'ємними компонентами SEM є електронна гармата, електромагнітні лінзи, камера для зразка і система детекторів. Електрони випромінюються з електронної гармати, потім прискорюються за допомогою електромагнітних

лінз і точно фокусуються в тонкий пучок. Цей високоенергетичний електронний пучок систематично проходить через поверхню зразка, індуючи взаємодію з атомами, що входять до його складу, і генеруючи різноманітні сигнали.

В основі роботи СЕМ лежить складна взаємодія між електронним пучком і зразком. Коли електронний промінь перетинає поверхню зразка, він ініціює каскад подій. Зіткнення високоенергетичних електронів з атомами зразка призводять до випромінювання вторинних електронів та в залежності від характеру взаємодії, рентгенівського випромінювання.

При бомбардуванні поверхні матеріалу електронами з енергією, достатньою для іонізації однієї з внутрішніх оболонок атома, наприклад К, утворюється первинна вакансія, яка миттєво (за 10^{-14} - 10^{-16} с) заповнюється електроном, що перейшов з іншої оболонки атома, наприклад М. В результаті цього утворюється вторинна вакансія. Якщо E_K і E_M – енергії, необхідні для видалення електрона з К і М оболонок на нескінченність, то енергія що виділиться дорівнює $E_K - E_M$. Надлишкова енергія, що виникає, може бути реалізована двома шляхами. З однієї сторони, у вигляді вивільнення кванта характеристичного рентгенівського випромінювання $h\nu = E_K - E_M$ (радіаційний перехід), а з іншої, - передана електрону зовнішньої оболонки атома, наприклад N (безвипромінювальний перехід або оже-перехід).

Детектори, розташовані в камері зразка, вловлюють ці випромінювані сигнали. Варіації інтенсивності та енергії сигналів дають цінну інформацію про топографію, склад і морфологію зразка. Кульмінацією обробки цих даних є отримання зображення з високою роздільною здатністю, що відображає складні деталі поверхні зразка з неперевершеною точністю.

Здатність СЕМ створювати тривимірні зображення збільшує його корисність, роблячи його незамінним інструментом у багатьох наукових дисциплінах, включаючи матеріалознавство, біологію та нанотехнології.

2.4. Термогравіметричний аналіз

Термогравіметричний аналіз - це сучасний метод термічного аналізу, призначений для ретельного вивчення зміни ваги матеріалу в залежності від температури. Він пропонує динамічний погляд на термічну стабільність, розкладання і фазові переходи, яких можуть зазнавати матеріали при контрольованому нагріванні.

Основними компонентами типового приладу ТГА є піддон для зразка, еталонний піддон, нагрівальний елемент і високочутлива система зважування. Піддон для зразків містить досліджуваний матеріал, в той час як піддон порівняння залишається порожнім, слугуючи базовою лінією для системи. Вся збірка поміщена в точно контрольовану піч, що полегшує запрограмовані зміни температури.

Принцип роботи ТГА полягає в безперервному моніторингу зміни ваги зразка під час контрольованого нагрівання. Як зразок, так і еталонна каструля піддаються поступовому підвищенню температури, зазвичай в діапазоні від кімнатної температури до декількох сотень градусів за Цельсієм. З підвищенням температури в матеріалі відбуваються фізичні та хімічні перетворення.

Система балансування, яка є критично важливим компонентом, ретельно реєструє зміни маси як у зразку, так і в еталонній чашці. Будь-яка помітна розбіжність у вазі між двома чашами слугує індикатором зміни складу зразка, виявляючи такі явища, як десорбція, розкладання або фазові переходи. Отримані дані потім графічно представляються у вигляді термограми, що забезпечує візуальне зображення теплової поведінки матеріалу. Дослідники використовують ТГА для вивчення таких явищ, як деградація полімерів, окислення, зневоднення і визначення чистоти матеріалів.

2.5. Термопрограмована десорбція з ІЧ-спектрометричною реєстрацією продуктів (ТПДІЧ)

Метод ТПДІЧ застосовували для визначення концентрації поверхневих кисневмісних груп модифікованих зразків АВ. Для досліджень використовували установку проточного типу, схема якої наведена на рис. 2.2.

Як газ-носії, в середовищі якого відбувалась десорбція функціональних груп поверхні АВ, використовували аргон. Потрапляючи з балону (1) в установку, він ретельно очищувався від домішок кисню за допомогою скрубера з активованою міддю (2) та від води – потрапляючи в скрубер (3), розміщений в сосуді Дьюару з рідким азотом. Швидкість потоку аргону регулювали за допомогою крану (4) і вимірювали реометром (5). Далі очищений потік аргону проходив через реактор (7), в якому розміщено досліджуваний зразок ($m = 0,1$ г). Реактор нагрівали за допомогою термопрограмованої печі (9) із швидкістю 5 К/хв. Продукти десорбції (H_2O , CO і CO_2) поступали в термостатовану (14) газову ІЧ-кювету (спектрометр – SPECORD 71 IR), що відрізняється від стандартних газових кювет для ІЧ-спектрометра більшою довжиною (15 см) та меншим об'ємом (~80 мл) – для зменшення інерційності при роботі в проточних умовах з безперервним аналізом газової суміші. Для запису температури та швидкості виділення CO і CO_2 використовували вольтметри (типу В-716А) (11,12), що з'єднувались з ПЕОМ (13). Точність визначення концентрацій CO та CO_2 , що виділялись при розкладі поверхневих функціональних груп, складала 6 і $2 \cdot 10^{-6}$ моль/л, відповідно. Перед проведенням термодесорбційних досліджень наважку вугілля висушували в потоці аргону при $120^\circ C$ для видалення повітря і залишків води.

Методом ІЧ-спектроскопії досліджували також реакції декарбоксілювання та хлорування. Ці процеси проводили в проточному реакторі при температурах 350° та $400-450^\circ C$, відповідно. Продуктами реакцій, що визначалися цим методом, були CO_2 , CO (декарбоксілювання) та CO_2 , CO та $COCl_2$ (хлорування). Точність визначення фосгену складала $2 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

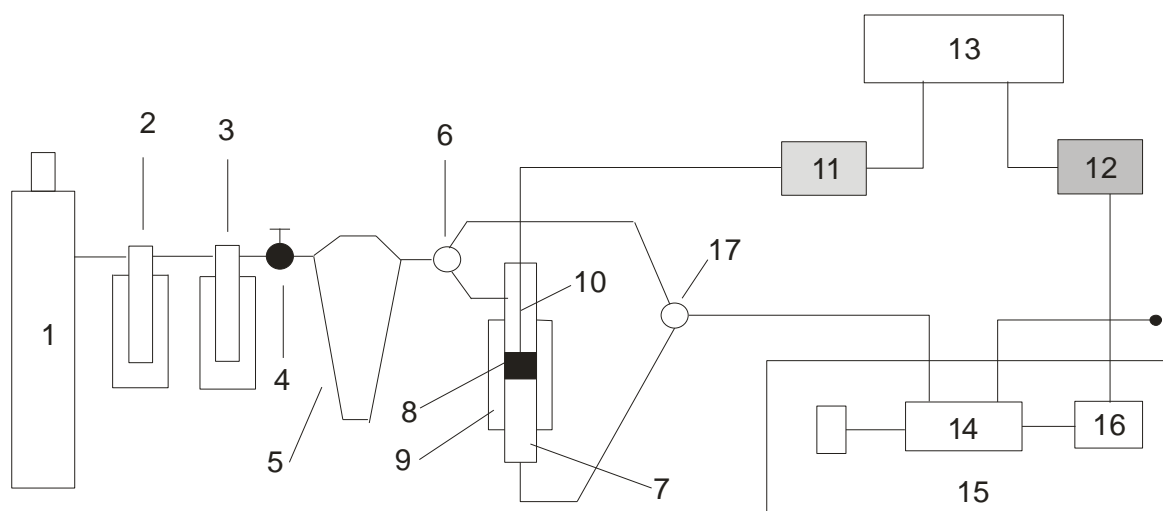


Рис.2.2. Схема замкненої каталітичної установки: 1 – балон з аргоном; 2 – скруббер з активованою міддю; 3 – скруббер, розміщений в посуді Дьюара з рідким азотом; 4 – кран тонкого регулювання; 5 – реометр; 6, 17 – триканальні крани; 7 – реактор; 8 – зразок; 9 – піч; 10 – термопара; 11, 12 – вольтметри В7-16А; 13 – ПЕОМ; 14 – газова ІЧ-кювета; 15 – блок вимірювання ІЧ-спектрометра (SPECORD 71 IR); 16 – детектор.

2.6 ІЧ-Фур'є спектроскопія

ІЧ-Фур'є-спектроскопія - це метод, який використовує енергію середнього інфрачервоного діапазону для аналізу молекулярної структури та складу речовин шляхом вимірювання поглинання певних частот інфрачервоного світла, забезпечуючи унікальний відбиток для ідентифікації та аналізу.

ІЧ-Фур'є, скорочення від "інфрачервоне перетворення Фур'є", працює шляхом виявлення специфічних частот світла, які відповідають енергіям коливальних зв'язків всередині молекул. Коли енергія коливань відповідає середньому інфрачервоному світлу, зв'язок поглинає цю енергію. Оскільки різні зв'язки коливаються з різною енергією, вони поглинають різні довжини хвиль ІЧ-випромінювання. Спектр, що утворюється в результаті, з його індивідуальними смугами поглинання з точки зору положення та інтенсивності, формує унікальний молекулярний відбиток.

Інфрачервоний промінь відбивається від нижньої поверхні заломлюючого кристала, який потім взаємодіє зі зразком з нижчим показником заломлення, розміщеним на верхній стороні тієї ж поверхні. Між матеріалом зразка і променем світла відбувається крихітна взаємодія, завдяки явищу, відомому як "еванесцентна хвиля", яка показана на схемі нижче.

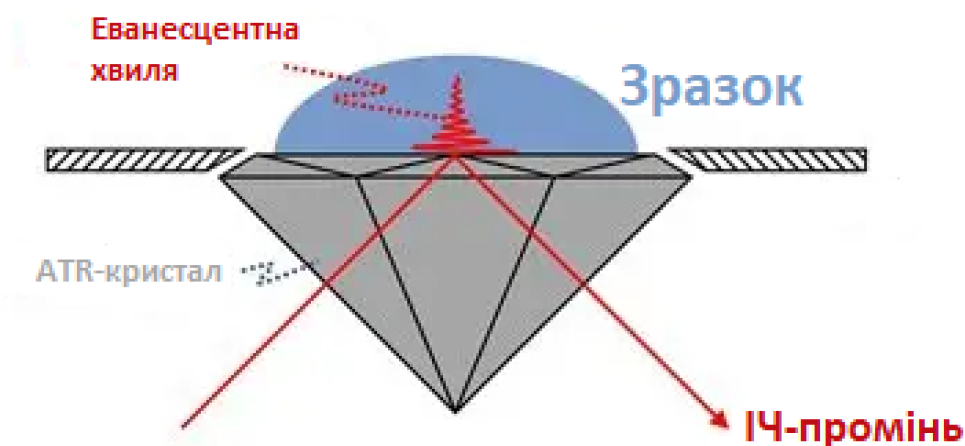


Рис. 2.3. Графічне представлення одного відскоку ATR [23].

Для того, щоб промінь світла відбивався, а не проходив крізь поверхню АТР-кристала, кут падіння повинен бути вище критичного кута, який змінюється в залежності від показника заломлення матеріалу кристала. У традиційній ІЧ-Фур'є спектроскопії в якості АТР-елемента використовується кристал з високим показником заломлення - наприклад, алмаз, германій або селенід цинку.

Важливо зазначити, що ІЧ-промінь не виходить з поверхні кристала на межі розділу кристал/зразок. Замість цього електрична складова світла поширюється в більш рідке середовище зразка. Це так звана еванесцентна хвиля, і її інтенсивність зменшується експоненціально в міру поширення в зразку. В результаті, глибина проникнення спектроскопії АТР дуже мала, точна глибина залежить від декількох факторів, включаючи тип зразка і довжину хвилі світла.

2.7 Методика дослідження мікрохвильових властивостей

Для вимірювання втрат на відбиття та втрат на проходження використовувалося спеціалізоване вимірювальне обладнання, відоме як мережевий аналізатор. Аналізатор мережі складається з двох блоків: генератора та індикатора. Динамічний діапазон вимірювань цього приладу становить 35 дБ. Параметри матеріалів в діапазоні частот 8–12 ГГц (X-діапазон) можна досліджувати в одній із схем налаштувань аналізатора. Дослідження проводилися за методологією; мережевий аналізатор був налаштований і відкалібрований для роботи в режимі на пропускання сигналу, що забезпечує вимірювання ослаблення електромагнітного випромінювання, що проходить через досліджуваний зразок. Режим калібровки приладу забезпечується відсутністю зразка в лінії передачі. Під час процедури калібровки забезпечується робота приладу із нерівномірністю амплітудно-частотної характеристики (АЧХ), що не перевищує $\pm 0,3$ дБ, а похибка вимірювання послаблення на фіксованій частоті може бути визначена наступним виразом: $\pm(0,05 \cdot A \times +0,3)$, де $A \times$ – величина вимірюваного послаблення сигналу згідно інструкції на використання. Під час експериментальних досліджень завдяки додатковим технічним заходам та налаштуванням була забезпечена нерівномірність АЧХ, що не перевищувала $\pm 0,1$ дБ. Похибка визначення частоти менша ніж 10 МГц забезпечує плавність та рівномірність отриманих АЧХ і фактично прихована значною кількістю (порядку тисячі) експериментальних точок. Робота приладу передбачає вимірювання послаблення шляхом порівняння двох хвиль. Для отримання втрат на відбиття порівнюються падаюча та відбита хвиля з наявним на кінці НВЧ тракту узгодженим навантаженням, яке забезпечує відсутність відбитої хвилі від кінця тракту НВЧ. Отримання втрат на проходження сигналу може бути забезпечене порівнянням падаючої хвилі та хвилі, що пройшла крізь досліджуваний зразок. Оскільки використовуваний в експерименті аналізатор мережі є аналоговим приладом, то для запису частотних характеристик втрат на відбиття та втрат на проходження використовувався вбудований аналогово-

цифровий перетворювач (АЦП) осцилографа Tektronix TDS 3032B. Визначення величин втрат на відбиття та втрат на проходження сигналу здійснюється шляхом прямого обрахунку величин вимірних відповідних хвиль. Розрахунок втрат на відбиття (RL) проводили за формулою (1), а втрат на проходження (TL) – за формулою (2):

$$RL = -20 \log_{10} |S_{11}| \text{ dB (1)}$$

$$TL = -20 \log_{10} |S_{21}| \text{ dB (2),}$$

де S_{11} та S_{21} – коефіцієнти матриці розсіювання.

РОЗДІЛ 3. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ

3.1 Результати дослідження волокна методом СЕМ

Стандартна багатошарова вуглецева структура ВВ показана на рис. 3.1(а). Мікрофотографії HRTEM показують поступове утворення вуглецевих шарів, рис. 3.1 (а) і (б). Більшість вуглецевих структур складаються лише з двох вуглецевих шарів, тоді як деякі складаються з чотирьох вуглецевих шарів. Зменшена відстань між атомами вуглецю приводить до компактної графеноподібної конфігурації шару. Ці вуглецеві шари демонструють переважну орієнтацію щодо напрямку рисунка та покращене вирівнювання з сусідніми графеноподібними площинами.

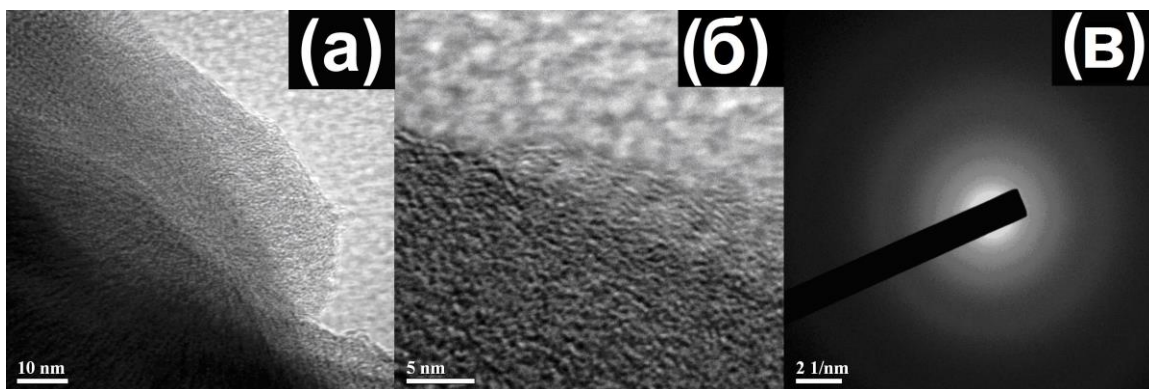


Рис. 3.1. HRTEM (а, б) мікрофотографії та дифракційна картина (SAED) (в) вихідного ВВ.

Вони також містять більшу частку атомів вуглецю від sp^2 до sp^3 . Викривлене та нерегулярне розташування атомів вуглецевих шарів (рис. 1(б)) пояснюється різними недоліками, спричиненими легуванням сіркою під час фази карбонізації при виготовленні ВВ.

Рис. 3.1(а) і рис. 3.1(б) ілюструють як добре організовані вуглецеві шари (невеликі структуровані паралельні ламелі на рис. 3.1(б)), так і частково непорядковані області (згладжені області на рис. 3.1(а)). Кільцеві спектри SAED на рис. 3.1(в) свідчать про наявність напіваморфних вуглецевих структур.

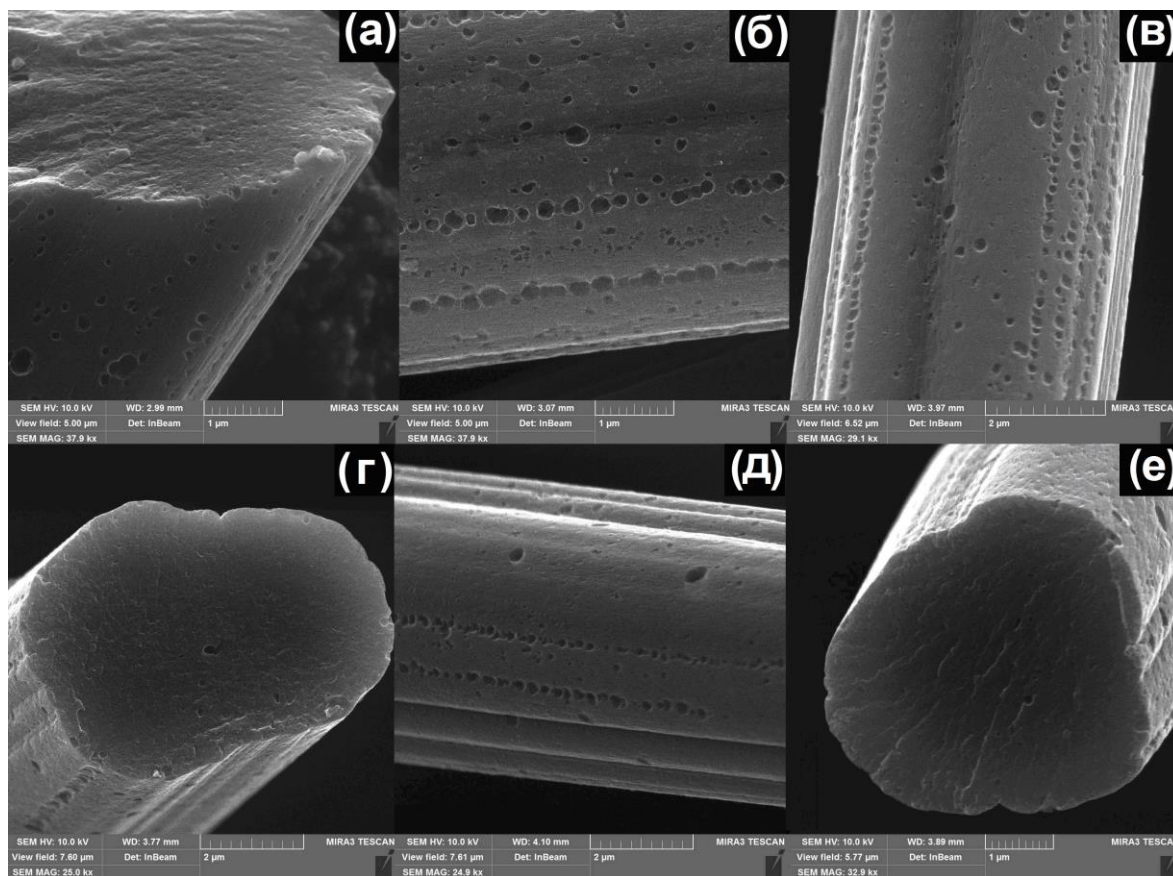


Рисунок 3.2. СЕМ фото вихідного ВВ (а, б) та окисненого ВВ (в-е), де (в, г) ВВ окиснене 30 мас% H_2O_2 та (д, е) ВВ окиснене 30 мас. % водним розчином HNO_3 .

Таблиця 3.1. Кількісні результати EDX-аналізу.

Зразок	Вміст елемента (ат. %)		
	C	O	S
ВВ	97,86	1,97	0,17
ВВ/ H_2O_2 /10	95,31	4,51	0,18
ВВ/ H_2O_2 /30	93,62	6,12	0,17
ВВ/ HNO_3 /1	92,65	7,12	0,23
Бус ВВ/ HNO_3 /30	90,32	9,61	0,07

Зображення СЕМ на рис. 3.2 показують морфологію поверхні вихідних і окиснених ВВ. Кожне волокно має діаметр 6 мікрон і не демонструє значної

ерозії поверхні після окислення (див. рис. 3.2(а) і (б) і рис. 3.2(в) – (е)). Згідно з таблицею 3.1, ВВ містять ~98 ат.% вуглецю та ~2 ат.% кисню та слідові кількості домішок сірки, як визначено аналізом EDX. Використане окислення призводить до модифікуванні поверхні до 10 ат.% кисню. В отриманих окислених ВВ вміст С зменшується в діапазоні 95,31–90,32 ат.%, а вміст О зростає в діапазоні 4,51–9,61 ат.% із збільшенням концентрації використовуваної HNO_3 . Результати EDX-аналізу показують, що використані методи окислення були успішними. Згідно з табличними даними, концентрована HNO_3 має сильнішу окислювальну здатність, ніж H_2O_2 , і тому є більш придатним окисником для модифікуванні поверхні ВВ. Аналіз SEM-EDX показує, що вміст кисню збільшується до 10 ат.%, коли для окислення використовується концентрована HNO_3 , тоді як використання концентрованого H_2O_2 призводить до збільшення вмісту кисню до 6 ат.%.

3.2 Результати дослідження волокна методом ТПДМС

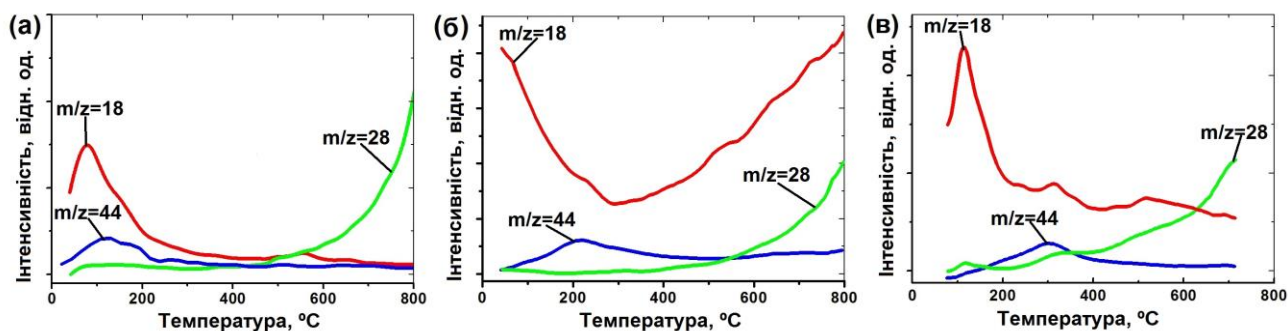


Рисунок 3.3. ТПДМС у вакуумі: ВВ (а), ВВ/ H_2O_2 /30% (б), та ВВ/ HNO_3 /30% (в).

На рис. 3.3(а) показано, що поверхня вихідного ВВ містить кисневмісні групи, які розкладаються при високих температурах, утворюючи переважно монооксид вуглецю (CO , m/z 28). Кисневмісні групи, які розкладаються при температурах вище $600\text{ }^\circ\text{C}$ з утворенням CO , можна ідентифікувати як фенольні групи [24]. Молекули H_2O (m/z 18) і CO_2 (m/z 44) десорбуються при

відносно нижчих температурах. Більшість з них вивільняється при температурах від 200 до 250 °С, що свідчить про те, що в основному співіснують фізично сорбовані форми води та CO₂ [25]. Коли ВВ обробляють перекисом водню та азотною кислотою, відбувається часткове окислення вуглецевої матриці, про що свідчить зміна форми та відносної інтенсивності виділення CO, CO₂ та H₂O (рис. 3.3(б) та 3.3(в)). В результаті окислення утворюються нові низькотемпературні CO-вмісні центри. Аналіз спектрів ТПДМС показує, що значна десорбція CO відбувається в інтервалі температур 300–500 °С, що, за літературними даними, відповідає термічному розкладу лактонних і ангідридних груп [26]. Термічна десорбція CO також залишається значною при високих температурах, що свідчить про значну присутність фенольних груп на поверхні окиснених ВВ, особливо на поверхні ВВ, окиснених концентрованою HNO₃. Десорбція води спостерігається у всьому досліджуваному діапазоні температур, включаючи високотемпературний діапазон (> 600 °С), що пов'язано з термічним розкладом переважно ОН-груп (гідроксильних і фенольних [27, 28]) і підтверджується значним вивільненням CO за цих умов. Інтенсивність вивільнення CO₂ як з вихідного, так і з окиснених поверхонь ВВ значно нижча, ніж інтенсивність вивільнення CO, що вказує на присутність лише невеликої кількості карбоксильних, лактонних і ангідридних кисневмісних груп. Ці групи розкладаються та виділяють CO₂. Таким чином, під час окислення ВВ не відбувається значного утворення поверхневих центрів, що містять CO₂.

3.3 Результати дослідження волокна методом ІЧ-Фур'є

На рис. 3.4 показано спектри FTIR-ATR необроблених ВВ і ВВ, окиснених розчинами H_2O_2 і HNO_3 . Найбільш інтенсивні смуги поглинання при 1522 см^{-1} і в діапазоні $1580\text{--}1470\text{ см}^{-1}$. Ці смуги відповідають скелетним коливанням ароматичних та/або кон'югованих зв'язків $\text{C}=\text{C}$. Вуглецева матриця цих матеріалів складається в основному з sp^2 -гібридизованих атомів вуглецю, що пояснює значне поглинання в цій області [29]. Окислення ВВ 10% (мас.) водним розчином H_2O_2 або 1% (мас.) водним розчином HNO_3 мінімально впливає на поверхню матеріалу і не призводить до зміни смуг поглинання матриці. Більш інтенсивне окислення, особливо 5 і 30% мас. водними розчинами HNO_3 , призводить до розширення смуги поглинання в діапазоні $1640\text{--}1530\text{ см}^{-1}$ і появи нової інтенсивної смуги поглинання в районі 1589 см^{-1} . Цей результат можна інтерпретувати як гетерогенізацію поверхневого шару ВВ, ймовірно, через видалення частини атомів вуглецю з матриці під час інтенсивного окислення.

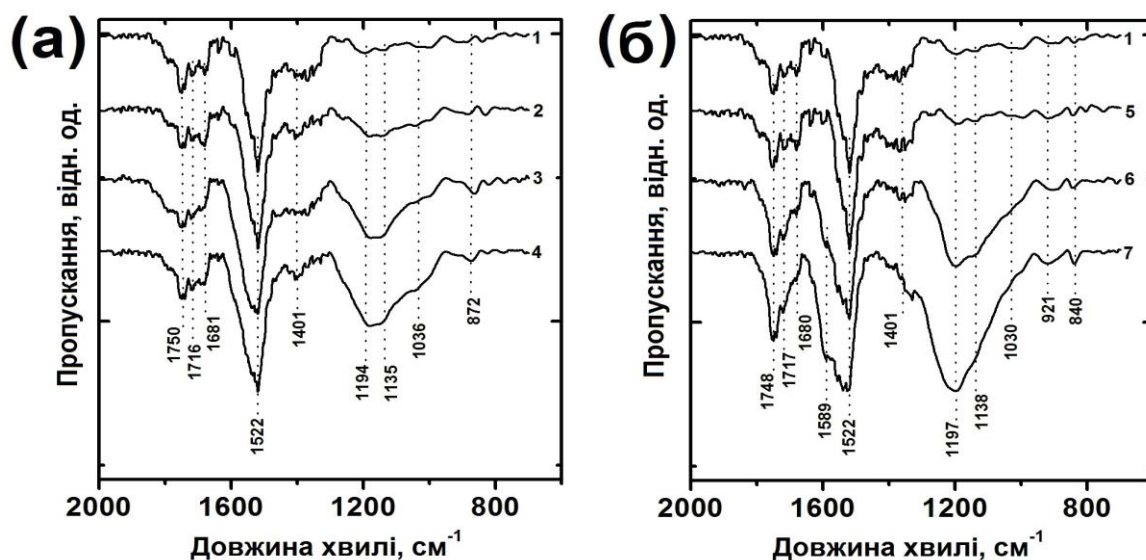


Рисунок 3.4. FTIR ATR спектр вихідного ВВ та ВВ, окисненого H_2O_2 (а) і HNO_3 (б): 1 – ВВ, 2 – ВВ/ H_2O_2 /10, 3 – ВВ/ H_2O_2 /20, 4 – ВВ/ H_2O_2 /30, 5 – ВВ/ HNO_3 /1, 6 – ВВ/ HNO_3 /5, 7 – ВВ/ HNO_3 /30.

Смуги поглинання при 1750 (1748), 1716 (1717) і 1681 (1680) см^{-1} пов'язані з коливаннями зв'язків $\text{C}=\text{O}$, які входять до складу ангідридних,

лактонних і карбоксильних груп. Окислення ВВ 5 та 30% мас. водними розчинами HNO_3 призводить до перерозподілу інтенсивності спектральних смуг та значного збільшення інтенсивності поглинання в діапазоні 1780–1660 cm^{-1} , що зумовлено утворенням нових карбоксильних, ангідридних і лактонних груп при інтенсивному окисненні. Застосування розчинів H_2O_2 викликає більш м'яке окислення ВВ. У спектрах FTIR ATR немає помітних змін в області поглинання, пов'язаної зі зв'язками $\text{C}=\text{O}$, що свідчить про відсутність активного утворення нових груп $\text{C}=\text{O}$. Дуже широкі смуги поглинання при 1194 (1197) cm^{-1} і 1135 (1138) cm^{-1} пов'язані з коливаннями $\text{C}-\text{OH}$ у фенольних групах. Найбільше інтенсивність поглинання зростає між 1250 і 1070 cm^{-1} . Це збільшення вказує на те, що фенольні групи в основному утворюються при окисненні ВВ, і на їх утворення не впливає тип окиснювача. Сильні смуги при 1036 (1030) cm^{-1} і 921 cm^{-1} можна віднести до поглинання зв'язків $\text{C}-\text{O}$, груп $\text{O}-\text{H}$ кислот або груп $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ поверхневих ангідридів і лактонів. Інтенсивність смуг поглинання в двох спектральних областях 1640–1750 cm^{-1} і 1400–950 cm^{-1} загалом корелює з вмістом кисню, виявленим у зразках за допомогою EDX-аналізу.

Таким чином, окислення поверхні ВВ, незалежно від окиснювача та його концентрації, призводить до збільшення поверхневої концентрації фенольних груп. Цей процес можна виявити за збільшенням інтенсивності поглинання в діапазоні від 900 до 1230 cm^{-1} . Використання 10% мас. водного розчину H_2O_2 або 1% мас. водного розчину HNO_3 призводить до незначного окислення поверхні ВВ, що генерує фенольні групи. Використання більш концентрованих водних розчинів H_2O_2 або HNO_3 призводить до утворення різних типів оксигеновмісних груп. Серед них найпомітнішими є фенольні групи. Утворення оксигеновмісних груп відбувається більш інтенсивно при використанні 5% і 30% мас. водних розчинів HNO_3 і поширюється на приповерхневий шар вуглецевої матриці.

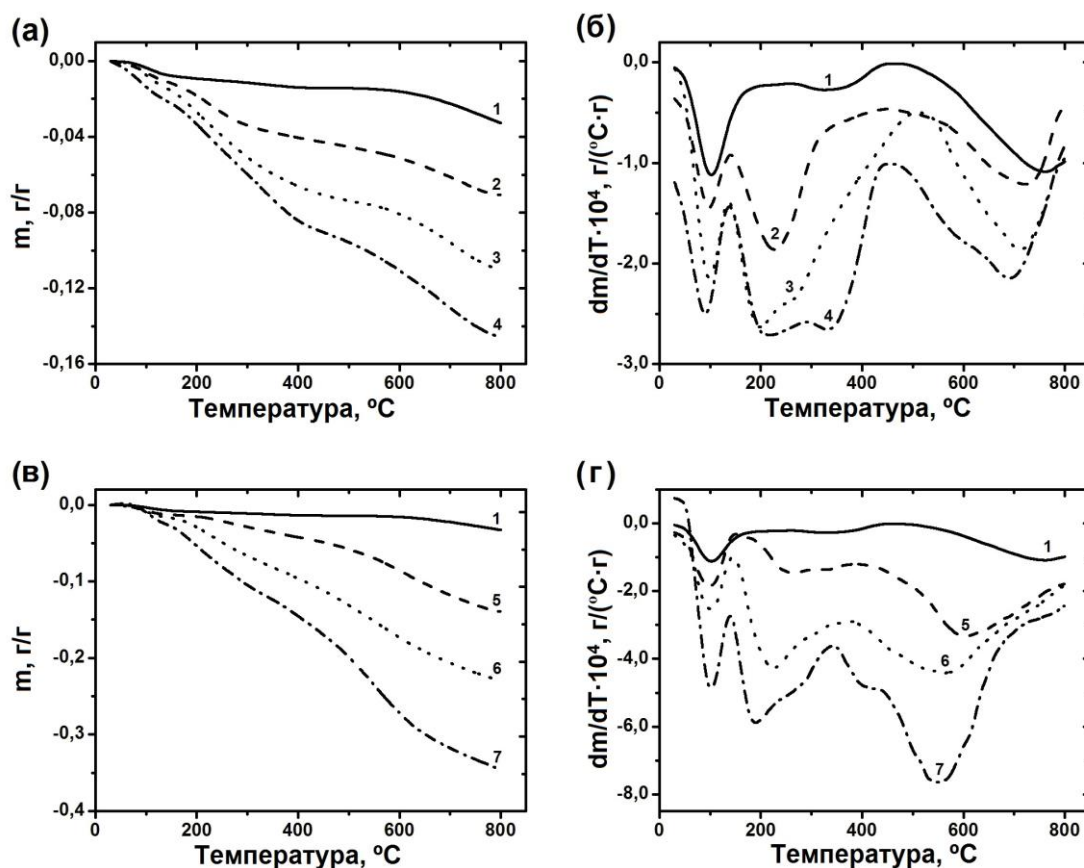


Рисунок 3.5. ТГ (а, в) та ДТГ (б, г) профілі вихідного ВВ та окиснених з допомогою розчинів H_2O_2 (а, б) і HNO_3 : 1 – ВВ, 2 – ВВ/ H_2O_2 /10, 3 – ВВ/ H_2O_2 /20, 4 – ВВ/ H_2O_2 /30, 5 – ВВ/ HNO_3 /1, 6 – ВВ/ HNO_3 /5, 7 – ВВ/ HNO_3 /30.

З іншого боку, окислення водними розчинами HNO_3 є більш інтенсивним, особливо при використанні 5% мас. і 30% мас. водних розчинів HNO_3 , що призводить до збільшення значення $\Delta m_{\text{заг}}$ до 21,22–34,57 г/г (табл. 3.2). Профілі ДТГ на рис. 3.5 (б) і (г) чітко демонструють три ефекти втрати маси, кожен з яких має потенційно складний характер. Перший ефект втрати маси (Δm_1) спостерігається між 30 і 150 °C і пов'язаний з термічною десорбцією фізсорбованої води. Цей ефект посилюється зі збільшенням ступеня окислення, оскільки групи на основі кисню на поверхні гідрофільного вуглецю захоплюють воду. Другий ефект втрати маси (Δm_2), чисельні значення якого наведено у таблиці 3.2, має складну структуру, оскільки відповідає термолізу карбоксильних груп і частини ангідридних і лактонних груп. Значення Δm_2 природно зростає зі збільшенням концентрації окиснювача, і найвищі

значення Δm_2 отримані для зразків ВВ/ $\text{HNO}_3/5$ та ВВ/ $\text{HNO}_3/30$. Третій ефект втрати маси (Δm_3) починається при різних температурах (ΔT_3 у таблиці 3.2). Початкова температура залежить від окиснювача, який використовується для модифікування ВВ. За винятком зразка ВВ/ $\text{H}_2\text{O}_2/10$, другий ефект втрати маси для зразків серії ВВ/ $\text{H}_2\text{O}_2/X$ спостерігається між $150\text{ }^\circ\text{C}$ і $460\text{--}500\text{ }^\circ\text{C}$ (таблиця 3.2).

Таблиця 3.2. Кількісні результати ТГ-ДТГ аналізу.

Зразок	ТГА						
	Початкова-кінцева температура ефекту втрати маси, ΔT_i , $^\circ\text{C}$			Втрата маси Δm_i у вибраному температурному діапазоні ΔT_i , г/г			
	ΔT_1	ΔT_2	ΔT_3	$\Delta m_{\text{заг}}$	Δm_1	Δm_2	Δm_3
ВВ	30–217	217– 465	465– 800	0,0326	0,009 5	0,004 7	0,018 4
ВВ/ $\text{H}_2\text{O}_2/10$	30–139	139– 450	450– 800	0,0705	0,010 5	0,032 3	0,027 7
ВВ/ $\text{H}_2\text{O}_2/20$	30–140	140– 572	572– 800	0,1104	0,014 0	0,060 3	0,036 1
ВВ/ $\text{H}_2\text{O}_2/30$	30–140	140– 452	452– 800	0,1458	0,020 7	0,069 7	0,055 4
ВВ/ $\text{HNO}_3/1$	30–152	152– 388	388– 800	0,1394	0,013 3	0,027 5	0,098 6
ВВ/ $\text{HNO}_3/5$	30–201	201– 373	373– 800	0,2291	0,016 9	0,071 0	0,141 2
ВВ/ $\text{HNO}_3/3$ 0	30–147	147– 372	372– 800	0,3457	0,025 0	0,095 8	0,224 9

Навпаки, зразки серії ВВ/ HNO_3/X демонструють вужчий другий ефект втрати маси в діапазоні від $150\text{ }^\circ\text{C}$ до $350\text{--}370\text{ }^\circ\text{C}$. Різні форми кривих і ΔT_2 ,

ймовірно, зумовлені різним співвідношенням кисневмісних груп на поверхні зразків. Було виявлено, що карбоксильні групи є основними факторами, що впливають на значення Δm_2 для зразка ВВ/ H_2O_2 /10 і зразків серії ВВ/ HNO_3 /X. Термічний розпад цих карбоксильних груп відбувається в інтервалі температур 350–370 °С. Що стосується зразків ВВ/ H_2O_2 /20 та ВВ/ H_2O_2 /30, то крім карбоксильних груп на поверхні вуглецю також спостерігалися ангідридні та лактонні групи. Ці групи мають більш високу температуру термічного розкладання. Іншим можливим поясненням різного ΔT_2 серед досліджуваних зразків може бути ситуація, коли зниження температури розкладання поверхневих груп відбувається через збільшення концентрації груп. З концентруванням груп збільшується ймовірність взаємодії між ними, що в кінцевому підсумку знижує їх термічну стабільність і знижує температуру розкладання. Третій ефект втрати маси (Δm_3 , ΔT_3 , $T > 400$ °С) є комплексним ефектом із багатьма внесками, оскільки він стосується повного термолізу груп ангідриду, лактону, фенолу та хінону. Серед цих груп останні дві є найбільш термостабільними кисневмісними групами, знайденими на поверхні ВВ. Насправді їх термоліз - це процес, який вимагає значного нагріву.

Вплив окислення на концентрацію різних кисневмісних груп, хімічні властивості поверхневого шару та його термічну стабільність можна узагальнити шляхом порівняння втрати маси (Δm_i). Незважаючи на різну окиснювальну здатність H_2O_2 і HNO_3 , кількість води (Δm_1), що виділяється з окиснених зразків, збільшується лише в 2–2,5 рази порівняно з вихідним ВВ. Наприклад, існує чотирикратна різниця в $\Delta m_{\text{заг}}$ між ВВ/ H_2O_2 /30 і ВВ/ HNO_3 /30, але значення Δm_1 змінюється лише незначно і становить 0,0207 і 0,0250 г/г відповідно. Крім того, значення Δm_2 не піддаються сильному впливу окиснювача: при порівнянні ВВ/ H_2O_2 /10 з ВВ/ HNO_3 /1; ВВ/ H_2O_2 /20 з ВВ/ HNO_3 /5; і ВВ/ H_2O_2 /30 з СFs/ HNO_3 /30, відповідні відмінності в Δm_2 не перевищують 40%. Утворення карбоксильних груп залежить від концентрації окиснювача. Однак використання 30% мас. розчинів H_2O_2 або HNO_3 призводить до подібних концентрацій цих груп. Зразки, окиснені розчином

HNO_3 , демонструють найбільший ефект втрати маси при високих температурах (Δm_3), що узгоджується з результатами елементного аналізу та FTIR ATR.

3.4. Мікрохвильові властивості вуглецевого волокна

Частотний аналіз (рис. 3.6(a)) показує постійне монотонне зменшення рівня втрат на відбиття S_{11} від поверхні зразків ВВ/ HNO_3 зі збільшенням концентрації HNO_3 у розчині, який використовується для окислення ВВ. Зокрема, середнє значення S_{11} для зразка ВВ/ $\text{HNO}_3/30$ становить -6 дБ, це значення зменшується на $4,3$ дБ порівняно зі значенням вихідного ВВ, яке становить $-1,7$ дБ, тоді як зразки ВВ/ $\text{H}_2\text{O}_2/X$ показують постійне зниження S_{11} на 1 дБ (табл.3.3). Це спостереження означає, що у зразках ВВ/ H_2O_2 величина S_{11} залишається майже постійною, незалежно від використовуваної концентрації H_2O_2 , хоча вона зменшується через окиснювальну модифікацію.

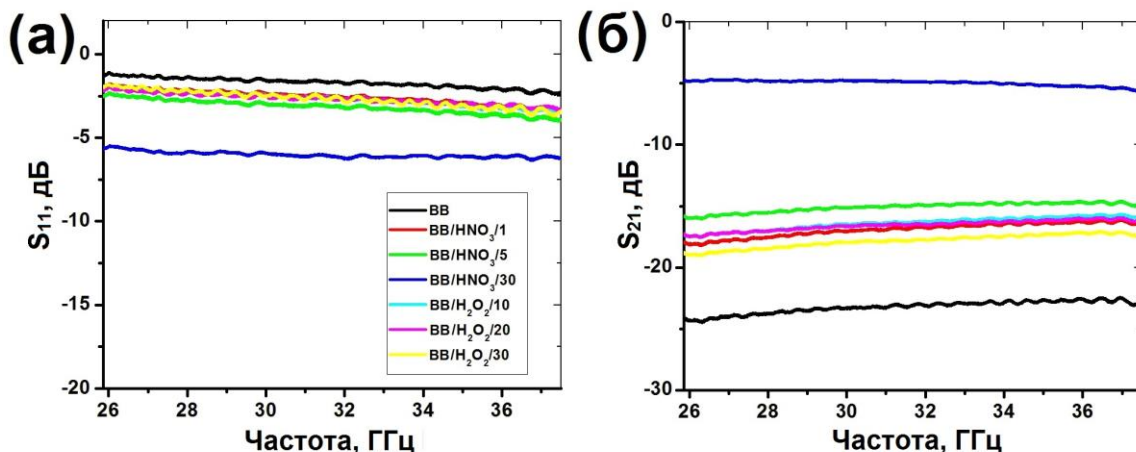


Рисунок 3.6. Залежність S-параметрів від частоти.

Що стосується величини S_{21} , вона зростає поступово та послідовно з концентрацією HNO_3 , яка використовується для приготування зразків ВВ/ HNO_3/X (рис. 3.6(б)). Значення $S_{21} = -4,9$ дБ отримано для зразка ВВ/ $\text{HNO}_3/30$, що демонструє збільшення на $18,3$ дБ порівняно зі значенням $-23,2$ дБ для вихідного ВВ. Можливою причиною цього є спільний ефект розриву зв'язків сірки і тенденція кисневмісних електроноакцепторних груп зменшувати електронну густину в шарі вуглецю через атом вуглецю, з яким

вони зв'язані. Останній викликає зміни в структурі та, імовірно, в перенесенні електронів, що призводить до змін у провідності.

Таблиця 3.3. Вміст гетероатомів і значення S_{11} і S_{21} досліджуваних ВВ: мінімальне, максимальне та середнє значення, виміряні в діапазоні Ка

Зразок	Вміст гетероатомів (ат. %)		S_{21} (дБ)			S_{11} (дБ)		
	О	S	Мін.	Макс	Сер.	Мін.	Макс	Сер.
ВВ	1,97	0,23	-24,5	-22,4	-23,2	-2,4	-1,1	-1,7
ВВ/ HNO_3 /1	7,12	0,23	-18,2	-16,1	-16,9	-3,4	-1,8	-2,6
ВВ/ HNO_3 /5	8,43	0,15	-16,0	-14,6	-15,1	-4,0	-2,3	-3,2
ВВ/ HNO_3 /30	9,61	0,07	-5,5	-4,7	-4,9	-6,3	-5,6	-6,0
ВВ/ H_2O_2 /10	4,5	0,17	-17,6	-15,7	-16,4	-3,5	-1,9	-2,7
ВВ/ H_2O_2 /20	5,2	0,17	-17,6	-15,9	-16,6	-3,4	-1,9	-2,7
ВВ/ H_2O_2 /30	6,12	0,17	-19,1	-17,1	-17,8	-3,7	-1,8	-2,7

При порівнянні з мікрохвильовими властивостями зразків ВВ/ HNO_3 /X серед досліджуваних зразків ВВ/ H_2O_2 /X найбільше зниження значення S_{21} спостерігається для зразка ВВ/ HNO_3 /30, S_{21} якого становить -16,4 дБ; збільшення значення S_{21} для цього зразка становить 6,8 дБ; крім того, не спостерігається значної кореляції між значеннями S_{21} і концентрацією H_2O_2 , оскільки S_{21} змінюється в інтервалі приблизно 1,4 дБ, тоді як концентрація H_2O_2 збільшується в діапазоні від 10 до 30 мас.%.

ВИСНОВКИ

1. Вперше проведено функціоналізацію вуглецевого волокна Бусофіт кисневмісними групами за допомогою обробки розчинами H_2O_2 та HNO_3 . Встановлено, що окислення волокна азотною кислотою є більш ефективним методом модифікування поверхні, оскільки при застосування даного окисника концентрація кисню в поверхневому шарі волокна зростає значно більше, ніж при застосуванні пероксиду водню.

2. Методом ТПДМС проведено ідентифікацію різних типів кисневмісних поверхневих функціональних груп. Встановлено присутність карбоксильних, лактонних, ангідридних та фенольних груп на поверхні волокна.

3. Методами ТГА та ТПДМС досліджено термостабільність поверхневого шару ВВ. Встановлено температурні інтервали та максимуми десорбції різних типів поверхневих кисневмісних функціональних груп.

4. Вперше експериментально досліджено мікрохвильові властивості волокна, модифікованого кисневмісними групами, в Ка-діапазоні. Встановлено, що окиснення за допомогою HNO_3 і H_2O_2 змінює мікрохвильові властивості та призводить до зменшення втрат на відбиття та збільшення втрат на пропускання.

5. Показано чітку кореляцію між концентрацією HNO_3 і значеннями S_{11} і S_{21} , що дозволяє говорити про можливість попереднього визначення відповідних значень на етапі проектування вуглецевих матеріалів і композитів на їх основі. Отримані результати можуть бути широко використані при вдосконаленні стелс-технологій, у виробництві радіопоглинаючих і радіовідбиваючих матеріалів із заданими мікрохвильовими властивостями, а також окремих вузлів ультрависокочастотної апаратури.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. BG Hamedani et al., Prog. біофіз. мол. Biol. 172, 50, 2022
<https://doi.org/10.1016/j.pbiomolbio.2022.04.008>
2. W. Emerson, “Electromagnetic wave absorbers and anechoic chambers through the years,” IEEE Trans. Antennas Propag., vol. 21, no. 4, pp. 484–490, Jul. 1973
3. Dawei Liu, Yunchen Du, Fengyuan Wang, Yahui Wang, Liru Cui, Honghong Zhao, Xijiang Han, MOFs-derived multi-chamber carbon microspheres with enhanced microwave absorption, Carbon, 2019, pp. 478-479
[MOFs-derived multi-chamber carbon microspheres with enhanced microwave absorption - ScienceDirect](#)
4. The Investigation of General Properties of Carbon Fiber (CF) Composites – Preliminary Study
5. Brady, George S., Henry R. Clauser, and John A. Vaccari. *Materials Handbook*. McGraw-Hill, 1997
6. Tzeng S, Wang P, Wu T, Chen K, Chyou S, Lee W, Chen C (2006) Formation of loops on the surface of carbon nanofibers synthesized by plasma-enhanced chemical vapor deposition using an inductively coupled plasma reactor. J Mater Res 21(10):2440–2443
7. Melechko AV, Merkulov VI, McKnight TE, Guillorn MA, Klein KL, Lowndes DH, Simpson ML (2005) Vertically aligned carbon nanofibers and related structures: controlled synthesis and directed assembly. J Appl Phys
8. Endo M, Hayashi T, Ahm Kim Y, Muramatsu H (2008) Development and application of carbon nanotubes. AAPPS Bull 18:3
9. Rizwan Shoukat, Muhammad Imran Khan, Carbon nanotubes: a review on properties, synthesis methods and applications in micro and nanotechnology, Microsystem Technologies, 2021
[Carbon nanotubes: a review on properties, synthesis methods and applications in micro and nanotechnology | Microsystem Technologies \(springer.com\)](#)

10. N.A. Apandi, N. Ibrahim, Z. Awang, R.S. Azis, M.M. Syazwan, A.K. Yahya, “Effect of Fe substituted on the monovalent $\text{La}_{0.85}\text{Ag}_{0.15}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ doped manganites : Their electromagnetic and microwave properties”, Materials Science and Engineering: B, 2022

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S092151072100516X>

11. C. Zhou, S. Geng, X.W. Xu, T.H. Wang, L.Q. Zhang, X.J. Tian, et al., Lightweight hollow carbon nanospheres with tunable sizes towards enhancement in microwave absorption, Carbon 108 (2016) 234-241

12. Y. Cheng, Z.Y. Li, Y. Li, S.S. Dai, G.B. Ji, H.Q. Zhao, et al., Rationally regulating complex dielectric parameters of mesoporous carbon hollow spheres to carry out efficient microwave absorption, Carbon 127 (2018) 643-652.

13. Lichao Ge, Xiaoyan Liu, Hongcui Feng, Han Jiang, Can Zhao, Bing Yuan, Huaqiang Chu, Chang Xu, Zhihua Wang, Promotion effect of activated carbon, coal char and graphite on lignite microwave dehydration process, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2022

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0165237021003661>

14. Pickett, L. M. and Siebers, D. L., Soot in diesel fuel jets: Effect of ambient temperature, ambient density, and injection pressure, Combust. Flame, 2004

15. Kishor Kumar Sadasivuni, Deepalekshmi Ponnamma, Jaehwan Kim, Sabu Thomas “Graphene-Based Polymer Nanocomposites in Electronics“, p. 308

<https://link.springer.com/book/10.1007/978-3-319-13875-6>

16. Qiong Shang, Huixia Feng, Jianpu Liu, Qing Lian, Zeyu Feng, Nali Chen, Jianhui Qiu, Hongjing Wu, “Constructing and optimizing hollow $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ @polyaniline composites as high-performance microwave absorbers”, Journal of Colloid and Interface Science, 2021

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0021979720313096>

17. Hualong Peng, Xiang Zhang, Huili Yang, Zhiqiang Xiong, Chongbo Liu, Yu Xie, “Fabrication of core-shell nanoporous carbon@chiral polyschiff base

iron(II) composites for high-performance electromagnetic wave attenuation in the low-frequency”, *Journal of Alloys and Compounds*, 2021

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0925838820331807>

18. Weidong Zhang, Xue Zhang, Qing Zhu, Yuan Zheng, Leonarda Francesca Liotta, Hongjing Wu, “High-efficiency and wide-bandwidth microwave absorbers based on MoS₂-coated carbon fiber”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2021

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0021979720314491>

19. Joonsik Lee, Kyunbae Lee, Taehoon Kim and Sang Bok Lee, “Enhanced microwave absorption properties of graphene/FeCoNi composite materials by tuning electromagnetic parameters”, *Functional Composites and Structures*, 2019

<https://iopscience.iop.org/article/10.1088/2631-6331/ab0c7f>

20. A. V. Uklein et al., *Appl. Phys. B* **122**, 287, 2016
<https://doi.org/10.1007/s00340-016-6561-2>

21. L. M. Grishchenko et al., *Adsorpt. Sci. Technol.* **35** (9-10), 884, 2017
<https://doi.org/10.1177/0263617417729236>

22. D. Wrapp, N. Wang, K. S. Corbett, J. A. Goldsmith, C.-L. Hsieh, O. Abiona, B. S. Graham and J. S. McLellan, “Cryo-EM structure of the 2019-nCoV spike in the prefusion conformation,” *Science*, pp. 1260-1263, 2020

23. TN21-01 - ATR Spectroscopy, Specac

24. L. Grishchenko et al., 2020 IEEE 40th Int. Conf. ELNANO **1**, 173, 2020
<https://doi.org/10.1109/ELNANO50318.2020.9088845>

25. L. M. Grishchenko et al., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **673** (1), 1, 2018
<https://doi.org/10.1080/15421406.2019.1578488>

26. L. M. Grishchenko et al., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **699** (1), 20, 2020
<https://doi.org/10.1080/15421406.2020.1732535>

27. E. Vottero et al., *Catal. Sci. & Technol.* **12**, 1271, 2022
<https://doi.org/10.1039/D1CY01751A>

28. T. Kyotani et al., Carbon Reports **1**, 188, 2022
<https://doi.org/10.7209/carbon.010406>
29. L. M. Grishchenko et al., Adsorpt. Sci. Technol. **35** (9-10), 884, 2017
<https://doi.org/10.1177/0263617417729236>