

06

## Бромированный пористый углеродный материал для экранирования терагерцового излучения

© К.И. Баскакова,<sup>1</sup> О.В. Седельникова,<sup>1</sup> А.Д. Нищаква,<sup>1</sup> Е.В. Шляхова,<sup>1</sup> А.Д. Федоренко,<sup>1</sup> О.Г. Поддубская,<sup>2</sup> Н.И. Волынец,<sup>2</sup> Л.Г. Булушева,<sup>1</sup> Ю.В. Федосеева,<sup>1</sup> А.В. Окотруб<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,  
630090 Новосибирск, Россия

<sup>2</sup>Институт ядерных проблем Белорусского государственного университета,  
220030 Минск, Беларусь  
e-mail: fedoseeva@niic.nsc.ru

Поступило в Редакцию 26 сентября 2024 г.

В окончательной редакции 26 сентября 2024 г.

Принято к публикации 26 сентября 2024 г.

Пористый углеродный материал, полученный в результате термического разложения ацетонитрила на темплатных СаО-частицах, бромирован в насыщенных парах брома при комнатной температуре. Модифицирование пористого углеродного материала привело к присоединению 3 at% брома и увеличению его электропроводности в 3.2 раза. Полимерные пленки изготовлены из полистирола с добавлением исходного или бромированного пористого углеродного материала в разной концентрации (от 1 до 10 wt%) для исследования влияния бромирования на электромагнитные свойства композиционных материалов в области частот от 0.1 до 1.3 ТГц. Показано увеличение эффективности экранирования терагерцового излучения с ростом концентрации наполнителя в полистирольной матрице. Изменение электронной структуры наполнителя при бромировании увеличило экранирующую способность композиционных пленок в несколько раз при низком содержании наполнителя.

**Ключевые слова:** пористый углеродный материал, бромирование, полимерный композит, экранирование терагерцового электромагнитного излучения.

DOI: 10.61011/JTF.2025.02.59711.295-24

### Введение

Пористые углеродные материалы (PCM, porous carbon material) привлекают значительное внимание благодаря их уникальным физико-химическим свойствам и широкому спектру практических применений [1]. Эти материалы характеризуются высокой удельной поверхностью, развитой пористой структурой, хорошей электропроводностью и химической стабильностью, а существующие способы их получения доступны и легко масштабируемы. Это обуславливает использование PCM в таких областях, как энергетика [2–4], адсорбция газов и примесей [5], катализ [6,7].

PCM состоят из изогнутых, собранных в стопки, слоев графена, что придает им сходство со слоистыми графеноподобными материалами. В отличие от идеального плоского двумерного графена PCM имеет трехмерную структуру, лишенную дальнего порядка [8]. Особенности строения и высокая пористость углеродных материалов позволяют провести аналогию между ними и углеродными нанохорнами (УНХ) [9–11], углеродными пенами [12–16] и аэрогелями [17]. Данные материалы эффективно ослабляют мощность прошедшего через них электромагнитного излучения. Этого удается добиться за счет сочетания собственного поглощения графеноподобных частиц и многократного отражения электромагнитных волн внутри пористой структуры. Однако при-

менение PCM в качестве наполнителя для электромагнитных приложений на сегодняшний день практически отсутствует.

Присоединение функциональных групп приводит к изменению электронной структуры углеродных частиц, что может положительно повлиять на электромагнитные свойства полимерных материалов, содержащих такой наполнитель. Графеноподобные материалы легко вступают в химическую реакцию с галогенами. Фтор и хлор присоединяются к базальной плоскости углеродных материалов, что приводит к уменьшению их электропроводности из-за разрушения проводящей  $\pi$ -системы. Менее реакционноспособный бром преимущественно связывается с атомами углерода, расположенными на краях графеновых фрагментов и вакансионных дефектов. В результате этого, C–Br-связь находится в плоскости графена [18]. Кроме того, молекулы брома могут встраиваться между слоями и в поры между углеродными наночастицами, приводя к переносу электронной плотности с углеродного материала на бром [19]. Ранее было показано, что бромирование графитовых частиц и однослойных углеродных нанотрубок приводит к увеличению их электропроводности [20,21]. В связи с этим целью настоящей работы являлось изучение влияния бромирования PCM на его электропроводность и эффективность экранирования электромагнитного излучения в полимерных композиционных материалах. Эффект бромирова-

ния изучался на примере пористого азотсодержащего углеродного материала, полученного из ацетонитрила по методике, разработанной нами ранее [22].

## 1. Материалы и методы

### 1.1. Материалы

#### 1.1.1. Методика синтеза пористого углеродного материала

Тартрат кальция, легированный железом ( $\text{Ca}_{0.97}\text{Fe}_{0.03}\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ ), получали путем смешивания раствора, содержащего хлорид кальция ( $\text{CaCl}_2$ ) и сульфат железа II ( $\text{FeSO}_4$ ), с водным раствором свежеприготовленного тартрата натрия ( $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ ) в атмосфере азота. Навески хлорида кальция и сульфата железа брали в пропорциях, необходимых для получения соли кальция, содержащей 3 ат% железа. Получаемый осадок фильтровали на бумажном фильтре до нейтральных значений pH промывных вод и сушили на воздухе. Синтез азотсодержащего РСМ проводили методом химического осаждения из газовой фазы в горизонтальном трубчатом кварцевом реакторе при температуре 650°C. 1 г порошка  $\text{Ca}_{0.97}\text{Fe}_{0.03}\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$  в керамическом тигле располагали в краевой зоне реактора, которая не подвергается нагреву при включении внешнего нагревательного элемента. Из реактора откачивали воздух с помощью форвакуумного насоса. При постоянной откачке в реактор подавались насыщенные пары ацетонитрила ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ), которые испарялись с поверхности жидкости комнатной температуры. Затем тигель с помощью манипулятора перемещали в горячую зону реактора. Термическое разложение используемой соли и осаждение паров ацетонитрила и их пиролиз происходили одновременно и продолжались в течение 40 min.  $\text{Ca}_{0.97}\text{Fe}_{0.03}\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$  являлся прекурсором темплатных наночастиц, а  $\text{CH}_3\text{CN}$  — источником углерода и азота для формирования РСМ. Продукт реакции очищался от темплатных  $\text{CaO}$  наночастиц в водном растворе соляной кислоты ( $\sim 6\text{M}$ ), многократно промывался в дистиллированной воде до нейтрального значения pH, отфильтровывался с помощью мембранного фильтра и высушивался при температуре 100°C в течение 3 h.

#### 1.1.2. Бромирование пористого углеродного материала

Бромирование РСМ осуществляли в насыщенных парах молекулярного брома ( $\text{Br}_2$ ), используя методику, разработанную для получения интеркалированных бромом соединений графита [23]. Для этого на дно тefлонового реактора наливали жидкий бром, над поверхностью которого в перфорированном тefлоновом вкладыше размещали навеску образца РСМ. Реактор герметично закрывали и выдерживали при комнатной температуре в течение четырех суток. Из-за присоединения брома происходит увеличение массы образца. Как было показано

ранее, при бромировании углеродных волокон основной рост массы происходит в течение первых 48 h [24]. После насыщения бромом масса образца остается постоянной при более продолжительном взаимодействии с  $\text{Br}_2$ . Бромированные углеродные материалы, извлеченные из реактора (из атмосферы насыщенных паров  $\text{Br}_2$ ), постепенно теряют слабосвязанный адсорбат. Как было показано из изотерм адсорбции-десорбции брома на пиролитическом графите, в графите задерживается около 30% от всего количества брома, присоединенного в насыщенных парах  $\text{Br}_2$  [23]. Для эффективного удаления слабосвязанных молекул брома продукт бромирования РСМ продувался азотом при комнатной температуре до тех пор, пока не прекращалась потеря массы (около суток в нашем случае). В результате после бромирования прирост массы образца составил 7%. Полученный материал обозначен как РСМ-Br.

#### 1.1.3. Методика изготовления полимерных композиционных материалов

В качестве полимерной матрицы для композитов был использован полистирол (PS) плотностью 1.04 g/cm<sup>3</sup>. Методика получения композиционных материалов на основе PS с наполнителями из углеродных наноматериалов приводится в наших предыдущих работах [25–27]. Навеску углеродного материала помещали в 20 ml хлороформа ( $\text{CHCl}_3$ ) и обрабатывали с помощью ультразвукового (УЗ) диспергатора (УЗТА-0,4/22-ОМ „Волна“) с рабочей мощностью 120 W в течение 40 min до получения стабильной суспензии. К полученной суспензии добавляли PS и проводили повторную УЗ обработку на Sonopuls mini20 (Bandelin) в течение 20 min при мощности 20 W. Полученные однородные суспензии выливали в чашки Петри, которые помещали в вытяжной шкаф при комнатной температуре на сутки. В результате были получены две серии полимерных пленок, в которых в качестве наполнителя использовались образцы РСМ или РСМ-Br. Образцы полимерных композиционных материалов обозначены как PS/PCM и PS/PCM-Br. Содержание наполнителя в PS менялось от 1 до 10 wt%. С увеличением концентрации цвет образцов менялся от светло серого до черного. Толщина пленок была равномерной по всей площади, но варьировалась от 70 до 150 μm для разных навесок наполнителя. Бромирование полистирола в процессе изготовления композиционного материала следует исключить, так как данная реакция может протекать только в присутствии активаторов ароматического кольца (кислот Льюиса, N-бром сукцинимид и др.) [28,29].

## 1.2. Структурная характеристика

Морфология образцов исследовалась методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на микроскопе Hitachi S-3400N (Hitachi Ltd.) при ускоряющем напряжении 5 kV. Анализ текстурных характеристик проводили методом низкотемпературной адсорбции азота

на лабораторном сорбтометре „Sorbi-MS“ (ООО „МЕ-ТА“) при температуре жидкого азота  $-196^{\circ}\text{C}$ . Перед измерениями проводилась предварительная подготовка образцов путем термической обработки в атмосфере азота при температуре  $150^{\circ}\text{C}$  в течение 1.5 h для удаления сорбированных молекул воздуха. В качестве газа-адсорбата использовался азот особой чистоты, в качестве газа-носителя — гелий высокой чистоты. Площадь поверхности образцов вычислялась методом Брунауэра–Эммета–Теллера. Исследование структуры образцов было проведено методом спектроскопии комбинационного рассеяния света (рамановской спектроскопии) на спектрометре LabRAM HR Evolution (Horiba Ltd.) при возбуждении аргоновым лазером ( $\lambda = 514 \text{ nm}$ , мощность возбуждающего излучения  $60 \text{ mW}$ ).

Исследование состава поверхности углеродных материалов проводили методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на лабораторном спектрометре FlexPS system (Specs GmbH), оснащенном монохроматором и анализатором PNOIBOS 150. Давление в камере составляло  $\sim 10^{-7} \text{ Pa}$ . Возбуждение спектров осуществлялось монохроматизированным  $\text{AlK}_{\alpha}$ -излучением ( $1486.71 \text{ eV}$ ). Абсолютная энергетическая шкала спектров привязывалась по положению графитового максимума при  $284.4 \text{ eV}$ . Погрешность при измерении энергий связи составила  $\pm 0.1 \text{ eV}$ . Из полученных экспериментальных кривых вычитался фон по методу Ширли [30]. Аппроксимация спектров проводилась набором компонент, представляющих собой произведение гауссовой и лоренцевой функций. Обработка и аппроксимация всех РФЭС спектров осуществлялась в специализированной программе CasaXPS Version 2.3.15. Термогравиметрический анализ (ТГА) проводили с использованием термоанализатора STA 449 F1 Jupiter (NETZSCH Group). Измерения проводились в открытых тиглях  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в атмосфере He со скоростью потока  $20 \text{ ml/min}$  в диапазоне температур  $30\text{--}1010^{\circ}\text{C}$  со скоростью нагрева  $10^{\circ}\text{C/min}$ .

### 1.3. Измерение электрофизических свойств

Измерения электропроводности постоянного тока (DC)  $\sigma_{\text{DC}}$  порошков углеродных материалов проводили четырехконтактным методом с использованием калибратора-мультиметра Source Meter 2400 (Keithly Instruments) в диэлектрической цилиндрической ячейке диаметром  $4 \text{ mm}$  и высотой  $9 \text{ mm}$ . Электрические контакты были выполнены из медной проволоки диаметром  $0.1 \text{ mm}$ .

Спектры пропускания и отражения терагерцового (THz) излучения композиционных материалов регистрировали с помощью THz спектрометра с временным разрешением T-SPEC (Ekspla). Все измерения проводились для случая нормального падения излучения. Диаметр THz-пучка субпикосекундной длительности в точке фокусировки на поверхности образца составлял около

$3 \text{ mm}$ . Для улучшения соотношения сигнал/шум проводилось дополнительное усреднение по 1024 выборкам. Относительные значения коэффициентов прохождения и отражения образцов были измерены в диапазоне частот  $0.1\text{--}1.3 \text{ THz}$ . Действительная ( $\epsilon'$ ) и мнимая ( $\epsilon''$ ) составляющие комплексной диэлектрической проницаемости  $\epsilon = \epsilon' + i\epsilon''$  исследуемых образцов рассчитывались из измеренных значений мощностей прошедшей и отраженной волн в соответствии с методикой, детально рассмотренной в работах [31–33]. На основе полученных значений диэлектрической проницаемости проводилась оценка коэффициентов прохождения ( $T$ ), отражения ( $R$ ) и поглощения ( $A$ ) электромагнитного излучения для соответствующих пленок толщиной  $100 \mu\text{m}$ .

## 2. Результаты и обсуждение

### 2.1. Строение углеродных материалов

РЭМ изображения образцов РСМ (рис. 1, *a*) и РСМ-Br (рис. 1, *b*) демонстрируют, что материалы представляют собой сеть тонких переплетенных углеродных слоев, имеют развитую пористую поверхность и большой объем пустот (пор). Аналогичные результаты были получены в наших предыдущих работах для РСМ, синтезированных в похожих условиях [34–36]. Бромирование исследуемого углеродного материала не привело к существенным изменениям его морфологии.

Рамановские спектры образцов РСМ и РСМ-Br демонстрируют два широких пика при  $1347 \text{ cm}^{-1}$  (полоса *D*) и  $1590 \text{ cm}^{-1}$  (полоса *G*), которые являются характерными для  $sp^2$ -гибридизированных углеродных материалов [37,38] (рис. 2, *a*). Отношение интенсивности полос  $I_D/I_G$  используется для качественной характеристики дефектности углеродных материалов. Полученное для РСМ значение  $I_D/I_G = 0.8$  свидетельствует о высоком содержании дефектов в гексагональной структуре углеродных слоев. Широкий *2D*-пик в области  $2790 \text{ cm}^{-1}$  соответствует второму порядку *D*-моды, полагая вершина пика свидетельствует о том, что исследуемые материалы состоят из фрагментов графена, графита и малослойного графена различной слоистости [37]. Рамановский спектр РСМ-Br имеет форму и соотношение интенсивностей полос  $I_D/I_G$ , сравнимые со спектром РСМ. Используемая методика бромирования не разрушает структуру углеродных слоев РСМ, а бром присоединяется преимущественно к краевым атомам углерода. Удельная площадь поверхности исходного РСМ составляет  $577 \pm 25 \text{ m}^2/\text{g}$  и снижается до  $430 \pm 21 \text{ m}^2/\text{g}$  для РСМ-Br. Уменьшение удельной площади поверхности может быть связано с тем, что атомы брома закрывают часть пор и увеличивают массу образца.

Методом РФЭС было проведено исследование состава поверхности образцов РСМ и РСМ-Br и химического состояния атомов в них. Углерод является доминирующим элементом в образцах (рис. 2, *b*). Кроме него, РСМ

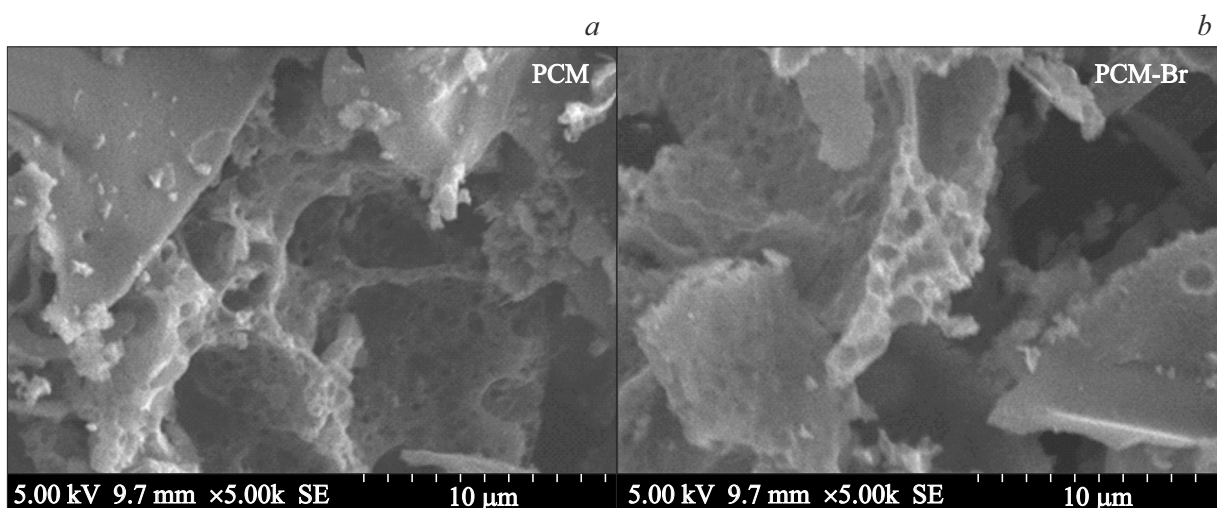


Рис. 1. Микрофотографии РЭМ исходного PCM (a) и бромированного PCM-Br (b).

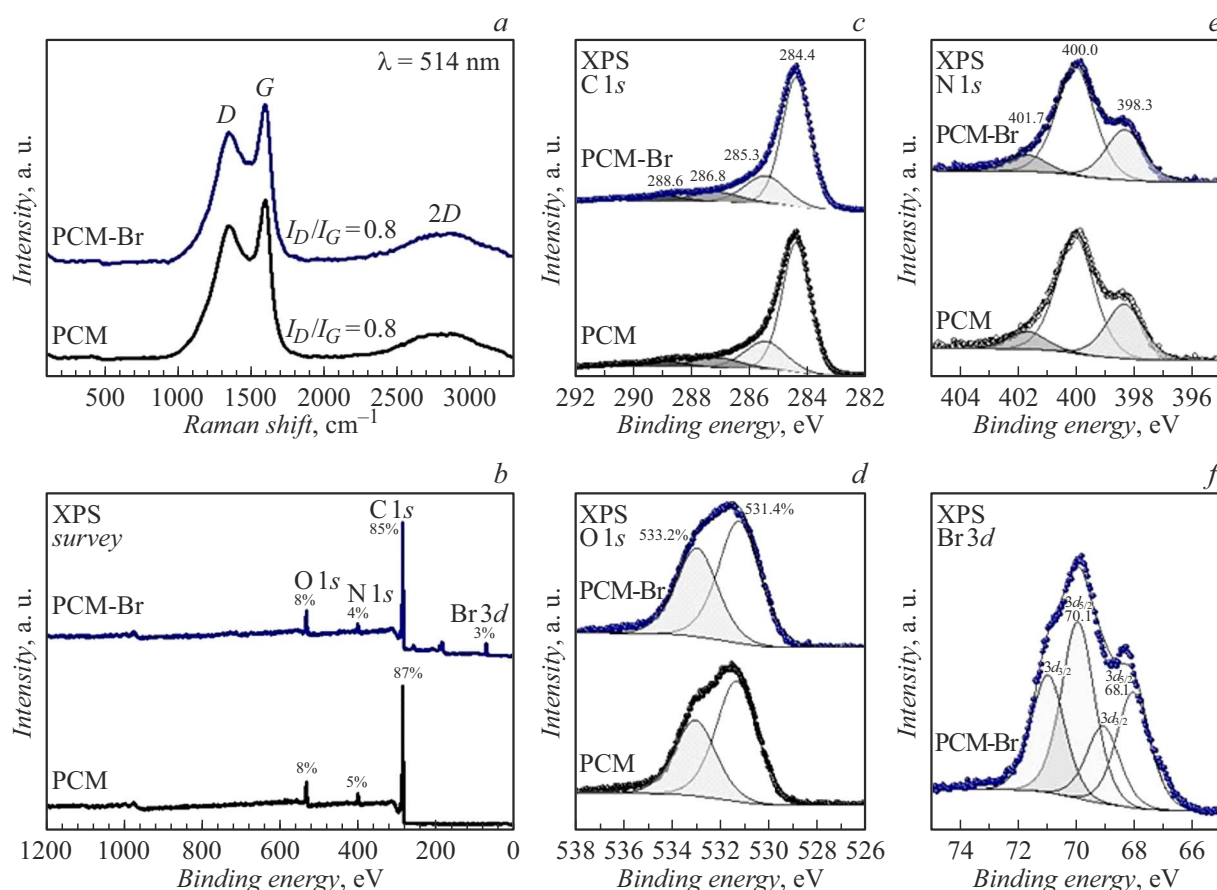


Рис. 2. Рамановские спектры (a) и РФЭС обзорные (b), C 1s (c), O 1s (d), и N 1s (e) спектры PCM и PCM-Br. РФЭС Br 3d спектр PCM-Br (f).

содержит 5 at% азота и 8 at% кислорода. В PCM-Br обнаружено 4 at% азота и 8 at% кислорода. Концентрация этих элементов практически не изменилась в результате бромирования. В PCM-Br было обнаружено около 3 at% брома.

Для установления химического состояния элементов в образцах был проведен анализ химических сдвигов фотоэлектронных основных линий. Широкая форма РФЭС C 1s спектров с основным пиком при 284.4 eV указывает на то, что углеродные стенки состоят из

$sp^2$ -гибридизированных атомов углерода, которые формируют графеноподобную структуру слоев (рис. 2, *c*). Интенсивный компонент при 285.3 eV может быть сформирован дефектами, C–H- или C–O-связями, компонент при 286.8 eV возникает от C=O- и C=N-связей, а компонент при 288.6 eV — от карбоксильных групп [39]. После бромирования форма C 1s спектров практически не меняется. Вклад в спектр от ковалентных C–Br-связей можно ожидать при 285.3 eV, однако выделить его однозначно затруднительно из-за низкого содержания брома и перекрывания данного компонента с состояниями дефектов, C–H- и C–O-связей. Анализ РФЭС O 1s спектров подтвердил наличие C–O- и C=O-связей в РСМ, их количество и соотношение сохранилось после бромирования (рис. 2, *d*). Кислород может быть в составе гидроксильных, карбоксильных, эфирных и карбонильных групп, которые образовались на поверхности РСМ при взаимодействии с воздухом.

РФЭС N 1s спектр РСМ выявил наличие трех форм азота в образце [4] (рис. 2, *e*). Компонент при 398.3 eV обычно относят к двухкоординированному (пиридиновому) азоту, который расположен на краях графеновых фрагментов и имеет электронную конфигурацию как в молекуле пиридина. Компонент при 401.7 eV возникает от так называемого графитового азота, который замещает атом углерода в гексагональной сетке графена. Наиболее интенсивный пик при 400.0 eV (его доля составляет 62%) соответствует гидрированным атомам азота, которые замещают краевые атомы углерода. Эти атомы азота и графитовый азот отдают часть электронной плотности в сопряженную  $\pi$ -систему графена, что увеличивает количество носителей заряда и улучшает его проводимость. Пиридиновый азот, наоборот, является акцептором электронной плотности. Бромирование не привело к значительному изменению химического состояния и относительной концентрации форм азота в структуре углеродного материала. Из РФЭС Br 3d спектра РСМ-Br выявлено наличие двух химических состояний брома (рис. 2, *f*): интеркалированные молекулы  $Br_2$  (дублет с энергией связи Br 3d<sub>5/2</sub> 68.1 eV) и бром, связанный ковалентной связью с углеродом (C–Br) (дублет с энергией связи Br 3d<sub>5/2</sub> 70.1 eV) [40–42]. Соотношение  $Br_2$  и C–Br в образце составляет 2 : 3. Так как бромирование проводили в мягких условиях без нагрева и диссоциации  $Br_2$ , степень бромирования низкая, и присоединение брома к углеродным слоям происходит с образованием C–Br-связей на краях графеноподобных участков и дефектных состояний, что не нарушает делокализованную  $\pi$ -систему.

Стабильность образца РСМ-Br исследовалась методом ТГА в инертной атмосфере. Термограмма образца РСМ-Br (рис. 3) похожа на кривые, приведенные в литературе для бромированных углеродных волокон [43], где было показано, что десорбция интеркалированного брома может происходить в интервале температур 100–250 °C, а разрушение ковалентных C–Br-связей —

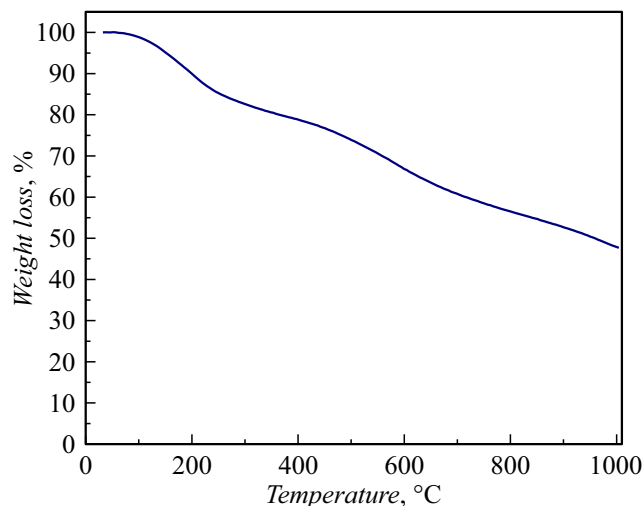
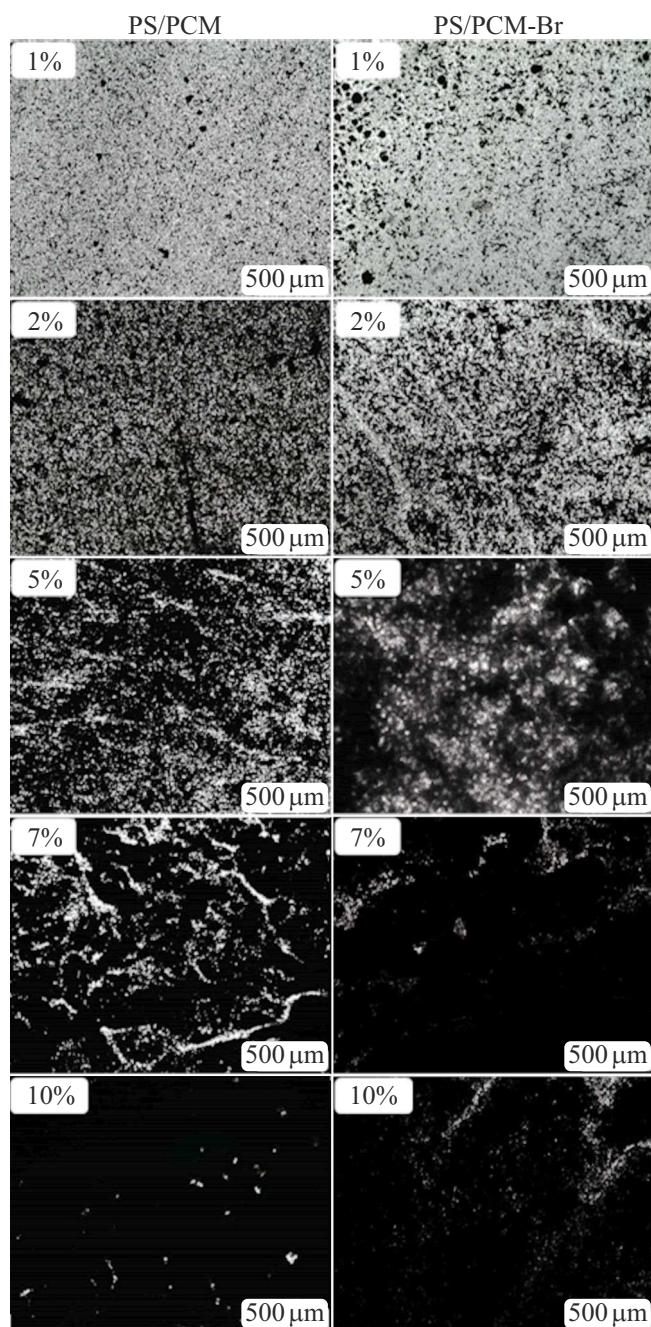


Рис. 3. Термогравиметрическая кривая для образца РСМ-Br.

при 250–650 °C. Однако в данном температурном интервале так же может происходить десорбция воды, азота, кислород- и углеродсодержащих соединений, что объясняет наблюдаемые большие потери массы (15% при 250 °C и 37% при 650 °C). РСМ-Br обладает достаточной термической устойчивостью для применения в различных областях материаловедения, в том числе в качестве функциональной добавки в полимерные матрицы.

## 2.2. Электропроводность пористых углеродных материалов и диэлектрические свойства композиционных материалов на их основе

Для достижения однородного распределения углеродных частиц в полимерной матрице использовался растворный метод изготовления композиционных материалов. PS растворялся в устойчивой дисперсии углеродного материала в хлороформе и тщательно перемешивался с применением УЗ обработки. Последующее испарение растворителя проводилось с большой поверхности тонких пленок без использования дополнительного нагрева (при 25 °C) в течение длительного времени испарения растворителя (24 h) для того, чтобы избежать образования микротрещин и микропор. Качество полученных композиционных материалов контролировалось с помощью оптической микроскопии. На рис. 4 показаны оптические изображения PS/PCM и PS/PCM-Br на просвет. Темные области на изображениях соответствуют участкам композита, в которых присутствуют оптически непрозрачные углеродные частицы. Тонкая пленка PS, наоборот, пропускает видимый свет, поэтому светлые участки на изображениях относятся к полимеру, обедненному углеродным наполнителем. Образцы имеют достаточно хорошую однородность и равномерное распределение агломератов углеродных частиц в полимерной матрице. С ростом доли углеродного наполнителя образцы становятся менее прозрачными,



**Рис. 4.** Оптические изображения композиционных материалов PS/PCM и PS/PCM-Br с содержанием наполнителя от 1 до 10 wt%.

и при концентрации 10 wt% практически полностью не пропускают свет.

Бромирование PCM привело к увеличению электропроводности  $\sigma_{DC}$  с  $0.75 \pm 0.04$  до  $2.4 \pm 0.1$  S/m. Полученные значения сопоставимы со значениями для порошков других высокопористых углеродных материалов, таких, как УНХ [44,45]. Повышение электропроводности наблюдалось ранее для бромированного углеродного материала, полученного в результате карбонизации поли-

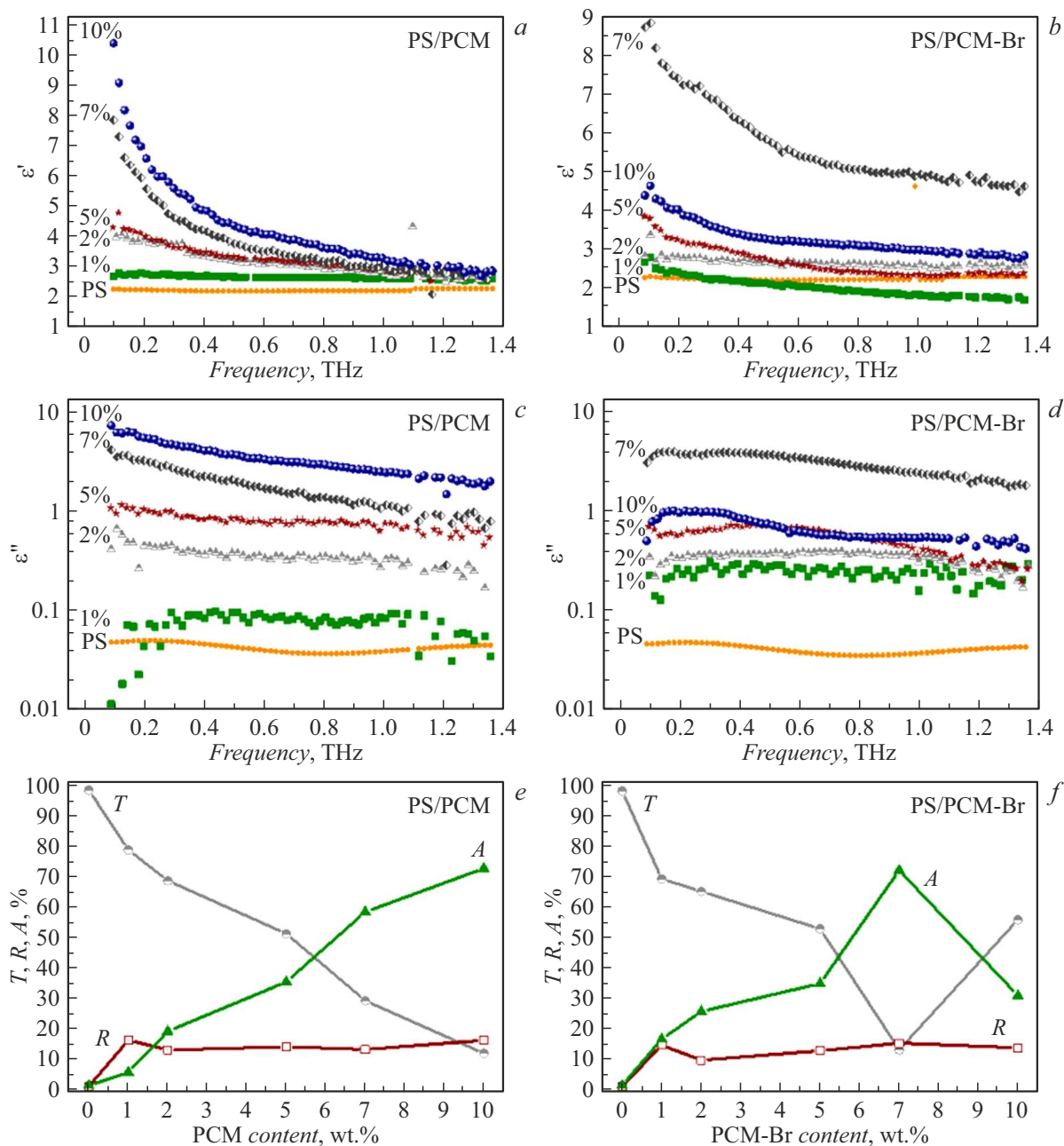
виниледенхлорида [46], и для УНХ с абсорбированными молекулами йода [47]. Основываясь на литературных данных, отметим, что увеличение  $\sigma_{DC}$  для PCM-Br связано с переносом электронной плотности с поверхности углеродной структуры на интеркалированные молекулы Br<sub>2</sub>, что приводит к увеличению концентрации положительных носителей заряда — дырок.

На рис. 5, *a–d* представлены частотные зависимости действительной  $\epsilon'$  и мнимой  $\epsilon''$  компонент диэлектрической проницаемости композиционных материалов PS/PCM и PS/PCM-Br в диапазоне частот 0.1–1.3 THz. Диэлектрическая проницаемость  $\epsilon'$  PS-пленки, изготовленной без добавления углеродного наполнителя, во всем диапазоне частот имеет постоянное значение около 2.2, что близко к значению для плотного объемного полистирола [48]. Низкая электропроводность PS ( $\sigma_{DC} \sim 10^{-13}$  S/m [48]) объясняет низкие значения  $\epsilon'$ . Добавление в полимер в качестве наполнителя PCM приводит к увеличению диэлектрической проницаемости (рис. 5, *a, c*). При концентрации углеродного наполнителя, равной 10 wt%, компоненты  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  достигают максимальных значений 3.3 и 2.4 соответственно на частоте 1 THz.

Диэлектрическая проницаемость PS/PCM-Br меняется немонотонно с увеличением доли PCM-Br в полимере (рис. 5, *b, d*). На частоте 1 THz значения  $\epsilon'$  ( $\epsilon''$ ) увеличиваются от 1.8 до 5.0 (от 0.2 до 2.6) при увеличении концентрации наполнителя PCM-Br от 1 до 7 wt%. Однако дальнейшее увеличение концентрации наполнителя PCM-Br до 10 wt% привело к уменьшению действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости до 3.0 и 0.6. Такое критическое поведение ранее наблюдалось для материалов с различными углеродными наночастицами [10,11,49] и указывает на формирование в полимерной матрице непрерывной цепи из проводящих кластеров. Таким образом, эффекты протекания тока через полимерную композиционную пленку начинают давать вклад в электромагнитные свойства материала PS/PCM-Br уже вблизи концентрации наполнителя около 7 wt%. При концентрации PCM-Br 10 wt% происходит снижение  $\epsilon''$  за счет исключения части объема композиционного материала из процесса переноса электронов при достижении критической концентрации наполнителя [10].

Значения коэффициентов прохождения  $T$ , отражения  $R$  и поглощения  $A$  электромагнитного излучения для материалов толщиной  $100 \mu\text{m}$  на частоте 0.6 THz приведены на рис. 5, *e, f*. С увеличением массовой доли PCM композиционные материалы PS/PCM становятся менее прозрачными. Так, образец, содержащий 10 wt% исходного PCM, пропускает всего около 11% излучения. При этом основным механизмом ослабления прошедшей волны является поглощение, вклад отражения не превышает 15%.

Прозрачность композиционных материалов PS/PCM-Br также уменьшается с ростом концентрации PCM-Br. При 7 wt% PCM-Br коэффициент  $T$  составляет 12%.



**Рис. 5.** Электромагнитные свойства композиционных материалов PS/PCM (a, c, e) и PS/PCM-Br (b, d, f): действительная  $\epsilon'$  (a, b) и мнимая  $\epsilon''$  (c, d) компоненты диэлектрической проницаемости, коэффициенты прохождения ( $T$ ), отражения ( $R$ ) и поглощения ( $A$ ) электромагнитного излучения на частоте 0.6 THz в зависимости от содержания PCM (e) и PCM-Br (f).

Вклад поглощения в ослабление электромагнитного излучения при прохождении волны через образцы PS/PCM-Br больше, чем для серии PS/PCM при одинаковых массовых содержаниях углеродного наполнителя (до 7 wt% включительно). Это можно связать с увеличением проводимости углеродного наполнителя после бромирования и повышением роли многократного отражения внутри углеродных частиц. Увеличение концентрации PCM-Br в композиционном материале до 10 wt% приводит к увеличению доли прошедшего излучения до 56%. Данная нелинейность связана с появлением

электропроводящих сетей в пленке с высокой концентрацией PCM-Br.

Интересно сопоставить электромагнитные свойства полученных композитов PS/PCM с данными для поглощающих материалов, содержащих другие углеродные наполнители. Композиционные материалы на основе полиметилметакрилата и 0.5–2 wt% луковичного углерода толщиной около 100  $\mu\text{m}$  пропускают от 40 до 80% падающего излучения [50,51]. Чтобы достичь аналогичного коэффициента  $T$  в полимерной пластине толщиной 2 mm, потребуется добавить не менее 15 wt%

УНХ [11]. Образцы аэрогелей и углеродных пен на основе графена [15,16], углеродных нанотрубок [17] и их смесей [15] с толщиной 2 и 3 mm пропускают менее 10 и 1% THz излучения соответственно. Сравнимые свойства демонстрирует стекловидная углеродная пена [12]. Композиционные материалы с 10 wt% РСМ и 7 wt% РСМ-Br толщиной 100 μm обеспечивают ослабление излучения на частоте 0.6 THz до 89 и 88%, что показывает перспективность этих структур для экранирующих покрытий.

## Заключение

Порошок РСМ с удельной площадью поверхности 577 m<sup>2</sup>/g и электропроводностью 0.75 S/m был синтезирован в результате химического осаждения ацетонитрила на легированном СаО темплате при температуре 650°C. После выдерживания РСМ в насыщенных парах брома при комнатной температуре в течение 4 суток в образце обнаружено 3 at% брома в форме молекулярного брома и в составе ковалентных С–Br-связей на краях дефектов и графеновых фрагментов в соотношении 2 : 3. Введение брома привело к повышению проводимости материала до 2.4 S/m. Из полистирола и исходного или бромированного углеродного материала были получены композиционные материалы с концентрациями наполнителя 1, 2, 5, 7 и 10 wt% и исследованы их электромагнитные свойства в диапазоне частот от 0.1 до 1.3 THz. Установлено, что добавление исследуемых углеродных наполнителей приводит к увеличению диэлектрической проницаемости полимерных образцов по сравнению со значением для „пустого“ полистирола, и позволяет получить тонкие пленки, которые значительно ослабляют электромагнитное излучение THz-диапазона частот. Добавление бромированного углеродного материала повышает эффективность экранирования при низкой концентрации наполнителя (до 7 wt%) за счет повышения поглощения электромагнитного излучения углеродными частицами. При больших концентрациях бромированного углеродного наполнителя увеличивается электропроводность и отражательная способность композиционного материала. Проведенное исследование продемонстрировало высокий потенциал модифицированных бромом РСМ в качестве функциональных наполнителей для создания высокоэффективных электромагнитных полимерных экранов. Бромирование может использоваться как способ модификации других углеродных наноматериалов и служить основой для получения новых проводящих наполнителей для экранирующих полимерных покрытий с требуемыми характеристиками.

## Финансирование работы

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № 121031700314-5).

## Благодарности

Авторы благодарят А.А. Загузину за предоставление образца РСМ, Н.А. Двуреченскую за измерения электропроводности порошков и расчет диэлектрической проницаемости композитов в THz диапазоне и к.х.н. П.Е. Плюснина за проведение ТГ исследования образца РСМ-Br.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] D. Kobina Sam, H. Li, Y. T. Xu, Y. Cao. *J. Industrial Engineering Chem.*, **135**, 17 (2023). DOI: 10.1016/j.jiec.2024.01.044
- [2] K. Fic, A. Platek, J. Piwek, E. Frackowiak. *Mater. Today*, **21** (4), 437 (2018). DOI: 10.1016/j.mattod.2018.03.005
- [3] L. Wang, X. Hu. *Chem. — Asian J.*, **13** (12), 1518 (2018). DOI: 10.1002/asia.201800553
- [4] A.D. Nishchakova, M.A. Grebenkina, E.V. Shlyakhova, Y.V. Shubin, K.A. Kovalenko, I.P. Asanov, Y.V. Fedoseeva, A.A. Makarova, A.V. Okotrub, L.G. Bulusheva. *J. Alloys Compounds*, **858**, 158259 (2021). DOI: 10.1016/j.jallcom.2020.158259
- [5] G.P. Mane, S.N. Talapaneni, C. Anand, S. Varghese, H. Iwai, Q. Ji, K. Ariga, T. Mori, A. Vinu. *Adv. Functional Mater.*, **22** (17), 3596 (2012). DOI: 10.1002/adfm.201200207
- [6] M. Zacharska, L.G. Bulusheva, A.S. Lisitsyn, S. Beloshapkin, Y. Guo, A.L. Chuvilin, E.V. Shlyakhova, O.Yu. Podyacheva, J.J. Leahy, A.V. Okotrub, D.A. Bulushev. *Chem. Sus. Chem.*, **10** (4), 720 (2017). DOI: 10.1002/cssc.201601637
- [7] A.D. Nishchakova, D.A. Bulushev, S.V. Trubina, O.A. Stonkus, Y.V. Shubin, I.P. Asanov, V.V. Kriventsov, A.V. Okotrub, L.G. Bulusheva. *Nanomaterials*, **13** (3), 545 (2023). DOI: 10.3390/nano13030545
- [8] W. Tian, H. Zhang, X. Duan, H. Sun, G. Shao, S. Wang. *Adv. Functional Mater.*, **30** (17), 1909265 (2020). DOI: 10.1002/adfm.201909265
- [9] R. Bera, S. Suin, S. Maiti, N.K. Shrivastava, B.B. Khatua. *J. Appl. Polymer Sci.*, **132** (46), 42803 (2015). DOI: 10.1002/app.42803
- [10] O.V. Sedelnikova, K.I. Baskakova, A.V. Gusel'nikov, P.E. Plyusnin, L.G. Bulusheva, A.V. Okotrub. *Materials*, **12** (11), 1848 (2019). DOI: 10.3390/ma12111848
- [11] O.V. Sedelnikova, K.I. Baskakova, D.S. Bychanok, E.A. Maksimovskiy, L.G. Bulusheva, A.V. Okotrub. *Compos. Sci. Technol.*, **244**, 110294 (2023). DOI: 10.1016/j.compscitech.2023.110294
- [12] M. Letellier, J. Macutkevic, P. Kuzhir, J. Banys, V. Fierro, A. Celzard. *Carbon*, **122**, 217 (2017). DOI: 10.1016/j.carbon.2017.06.080
- [13] P.P. Kuzhir, A.G. Paddubskaya, M.V. Shuba, S.A. Maksimenko, A. Celzard, V. Fierro, G. Amaral-Labat, A. Pizzi, G. Valušis, J. Macutkevic, M. Ivanov, J. Banys, S. Bistarelli, A. Cataldo, M. Mastrucci, F. Micciulla, I. Sacco, E. Stefanutti, S. Bellucci. *J. Nanophoton.*, **6** (1), 061715 (2012). DOI: 10.1117/1.JNP.6.061715



- [14] D. Bychanok, A. Plyushch, K. Piasotski, A. Paddubskaya, S. Voronovich, P. Kuzhir, S. Baturkin, A. Klochkov, E. Korovin, M. Letellier, S. Schaefer, A. Szczurek, V. Fierro, A. Celzard. *Phys. Scripta*, **90** (9), 94019 (2015). DOI: 10.1088/0031-8949/90/9/094019
- [15] Z. Huang, H. Chen, S. Xu, L.Y. Chen, Y. Huang, Z. Ge, W. Ma, J. Liang, F. Fan, S. Chang, Y. Chen. *Adv. Opt. Mater.*, **6** (23), 1801165 (2018). DOI: 10.1002/adom.201801165
- [16] P. Kumar, M. Silhavík, J. Červenka, P. Kužel. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **56**, 505103 (2023). DOI: 10.1088/1361-6463/acfb1c
- [17] P.A. Drózdź, N. Xenidis, J. Champion, S. Smirnov, A. Przewłoka, A. Krajewska, M. Haras, A. Nasibulin, J. Oberhammer, D. Lioubtchenko. *Appl. Mater. Today*, **29**, 101684 (2022). DOI: 10.1016/j.apmt.2022.101684
- [18] Y. Yamada, S. Masaki, S. Sato. *J. Mater. Sci.*, **55** (24), 10522 (2020). DOI: 10.1007/s10853-020-04786-1
- [19] L.G. Bulusheva, A.V. Okotrub, E. Flahaut, I.P. Asanov, P.N. Gevko, V.O. Koroteev, Yu.V. Fedoseeva, A. Yaya, C.P. Ewels. *Chem. Mater.*, **24** (14), 2708 (2012). DOI: 10.1021/cm3006309
- [20] J. Li, L. Vaisman, G. Marom, J.-K. Kim. *Carbon*, **45** (4), 744 (2007). DOI: 10.1016/j.carbon.2006.11.031
- [21] K.Z. Milowska, M. Krzywiecki, M.C. Payne, D. Janas. *Mater. Design*, **213**, 110310 (2022). DOI: 10.1016/j.matdes.2021.110310
- [22] E.V. Shlyakhova, L.G. Bulusheva, M.A. Kanygin, P.E. Plyusnin, K.A. Kovalenko, B.V. Senkovskiy, A.V. Okotrub. *Phys. Status Solidi (B)*, **251** (12), 2607 (2014). DOI: 10.1002/pssb.201451228
- [23] T. Sasa, Y. Tarahashi, T. Muraibo. *Carbon*, **9**, 406 (1971). DOI: 10.1016/0008-6223(71)90021-2
- [24] I.V. Klimenko, A.N. Shchegolikhin, T.S. Zhuravleva. *Synthetic Metals*, **71**, 1773 (1995). DOI: 10.1016/0379-6779(94)03046-9
- [25] N.N. Gavrilov, A.V. Okotrub, L.G. Bulusheva, O.V. Sedelnikova, I.V. Yushina, V.L. Kuznetsov. *Composit. Sci. Technol.*, **70** (5), 719 (2010). DOI: 10.1016/j.compscitech.2009.12.026
- [26] M.A. Kanygin, O.V. Sedelnikova, L.G. Bulusheva, A.V. Okotrub. *Intern. J. Nanotechnol.*, **12** (3/4), 182 (2015). DOI: 10.1504/IJNT.2015.067203
- [27] O.V. Sedelnikova, M.A. Kanygin, E.Y. Korovin, L.G. Bulusheva, V.I. Suslyayev, A.V. Okotrub. *Compos. Sci. Technol.*, **102**, 59 (2014). DOI: 10.1016/j.compscitech.2014.07.013
- [28] С.А. Садыхов, М.Р. Турбанов, Ч.А. Чалобиев. *Высокомолекулярные соединения*, **Б** (6), 58 (1992)
- [29] M. Camps, A. Jebri, P. Verlaque, A. Archavlis, R. Faure. *Eur. Polym. J.*, **29** (1), 99 (1993). DOI: 10.1016/0014-3057(93)90279-O
- [30] D.A. Shirley. *Phys. Rev. B*, **5** (12), 4709 (1972). DOI: 10.1103/PhysRevB.5.4709
- [31] A.M. Nicolson, G.F. Ross. *IEEE Trans. Instrumentation and Measurement*, **19** (4), 377 (1970). DOI: 10.1109/TIM.1970.4313932
- [32] W.B. Weir. *Proceedings of the IEEE*, **62** (1), 33 (1974). DOI: 10.1109/PROC.1974.9382
- [33] EM-Calculator. *Online calculator of complex dielectric permittivity and magnetic permeability in microwaves* (2022), <http://em-calculator.com>
- [34] E.V. Shlyakhova, A.V. Okotrub, Yu.V. Fedoseeva, E.O. Fedorovskaya, E.A. Mel'gunova, M.S. Mel'gunov, V.O. Koroteev, A.A. Makarova, J. Zhou, H. Song, L.G. Bulusheva. *Appl. Surf. Sci.*, **543**, 148565 (2021). DOI: 10.1016/j.apsusc.2020.148565
- [35] Y.V. Fedoseeva, E.V. Shlyakhova, A.A. Makarova, A.V. Okotrub, L.G. Bulusheva. *Nanomater.*, **13** (19), 2623 (2023). DOI: 10.3390/nano13192623
- [36] Y.V. Fedoseeva, E.V. Shlyakhova, A.A. Vorfolomeeva, M.A. Grebenkina, V.I. Sysoev, S.G. Stolyarova, E.A. Maksimovskiy, A.A. Makarova, A.V. Okotrub, L.G. Bulusheva. *Batteries*, **9** (1), 45 (2023). DOI: 10.3390/batteries9010045
- [37] A.C. Ferrari. *Solid State Commun.*, **143**, 47 (2007). DOI: 10.1016/j.ssc.2007.03.052
- [38] A.C. Ferrari, D.M. Basko. *Nature Nanotechnol.*, **8** (4), 235 (2013). DOI: 10.1038/nnano.2013.46
- [39] Yu.V. Fedoseeva, G.A. Pozdnyakov, A.V. Okotrub, M.A. Kanygin, Yu.V. Nastaushev, O.Y. Vilkov, L.G. Bulusheva. *Appl. Surf. Sci.*, **385**, 464 (2016). DOI: 10.1016/j.apsusc.2016.05.120
- [40] A. Supong, P.C. Bhomick, R. Karmaker, D. Sinha, U.B. Sinha. *Chem. Phys. Lett.*, **850**, 141477 (2024). DOI: 10.1016/j.cplett.2024.141477
- [41] L.G. Bulusheva, E.V. Lobiak, Yu.V. Fedoseeva, J.-Y. Mevellec, A.A. Makarova, E. Flahaut, A.V. Okotrub. *Synthetic Metals*, **259**, 11623 (2020). DOI: 10.1016/j.synthmet.2019.116233
- [42] M.K. Rabchinskii, V.V. Sysoev, S.A. Ryzhkov, I.A. Eliseyev, D.Y. Stolyarova, G.A. Antonov, N.S. Struchkov, M. Brzhezinskaya, D.A. Kirilenko, S.I. Pavlov, M.E. Palenov, M.V. Mishin, O.E. Kvashenkina, P.G. Gabdullin, A.S. Varezchnikov, M.A. Solomatin, P.N. Brunkov. *Nanomater.*, **12** (1), 45 (2022). DOI: 10.3390/nano12010045
- [43] I.V. Klimenko, A.N. Shchegolikhin, T.S. Zhuravleva. *Synthetic Metals*, **86**, 2347 (1997). DOI: 10.1016/S0379-6779(97)81155-1
- [44] S.M. Unni, S.N. Bhangre, R. Illathalappil, N. Mutneja, K.R. Patil, S. Kurungot. *Small*, **11** (3), 352 (2015). DOI: 10.1002/sml.201303892
- [45] K.I. Baskakova, O.V. Sedelnikova, E.V. Lobiak, P.E. Plyusnin, L.G. Bulusheva, A.V. Okotrub. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, **28** (4), 342 (2020). DOI: 10.1080/1536383X.2019.1708737
- [46] J. Ozaki, I. Sunami, Y. Nishiyama. *J. Phys. Chem.*, **94**, 3843 (1990). DOI: 10.1021/j100372a089
- [47] F. Khoerunnisa, T. Fujimori, T. Itoh, H. Kanoh, T. Ohba, M. Yudasaka, S. Iijima, K. Kaneko. *Chem. Phys. Lett.*, **501**, 485 (2011). DOI: 10.1016/j.cplett.2010.11.086
- [48] А.В. Носков, А.В. Алексеева, О.В. Краев, А.С. Агафонов. *Химия и химическая технология*, **56** (2), 40 (2013).
- [49] J. Yuan. *Chinese Chem. Lett.*, **28** (11), 2036 (2017). DOI: 10.1016/j.ccl.2017.08.020
- [50] J. Macutkevicius, R. Adomavicius, A. Krotkus, D. Seliuta, G. Valusis, S. Maksimenko, P. Kuzhir, K. Batrakov, V. Kuznetsov, S. Moscenkov, O. Shenderova, A.V. Okotrub, R. Langlet, Ph. Lambin. *Diamond Related Mater.*, **17** (7-10), 1608 (2008). DOI: 10.1016/j.diamond.2007.11.018
- [51] S. Venkatachalam, K. Zeranska-Chudek, M. Zdrojek, D. Hourlier. *Nano Select*, **1** (5), 471 (2020). DOI: 10.1002/nano.202000067