# ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ, СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 537.874

# РАДИОЭКРАНИРУЮЩИЕ И РАДИОПОГЛОЩАЮЩИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ШУНГИТА

© 2023 г. Ю. В. Самухина<sup>*a*,\*</sup>, Г. М. Николадзе<sup>*b*</sup>, Т. А. Кулькова<sup>*a*</sup>, А. К. Буряк<sup>*a*</sup>

<sup>а</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, Москва, 119071, Россия

<sup>b</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, 119991, Россия

\*e-mail: juliesam2008@mail.ru Поступила в редакцию 14.07.2022 г. После доработки 14.07.2022 г. Принята к публикации 18.07.2022 г.

В работе рассмотрен шунгит в качестве наполнителя композиционных материалов, представляющий собой природный композит из углеродных наночастиц с разнообразными микро- и наноразмерными минеральными примесями, благодаря чему этот материал обладает высокой проводимостью и экранирующими электромагнитное излучение свойствами. Исследованы радиопоглощающие и экранирующие характеристики композиционного материала на основе мелкодисперсного шунгита и карбамидоформальдегидной смолы в диапазоне частот от 500 МГц до 4 ГГц. Определено влияние толщины образцов на электромагнитные свойства исследуемого композита.

*Ключевые слова:* шунгит, радиопоглощающие покрытия, экранирующие покрытия, композиционные материалы, экраны электромагнитного излучения

DOI: 10.31857/S0044453723020231, EDN: ELPKSB

### введение

В настоящее время стремительное развитие электронной техники определяет необходимость совершенствования способов защиты технических средств от высокочастотного электромагнитного излучения (ЭМИ). Для этой цели широко используются радио- и СВЧ-экранирующие материалы. Высокая электропроводность материалов обеспечивает отражение ЭМИ от поверхности экрана и соответственно низкий коэффициент прохождения ЭМИ [1].

На данный момент перспективным является создание экранов ЭМИ на основе нанодисперсных наполнителей, обладающих особыми свойствами за счет своей размерности, что обеспечивает возможность управления характеристиками экранирования электромагнитного излучения, а также позволяет получить высокие механические характеристики получаемых покрытий.

При создании таких покрытий могут использоваться природные и синтетические материалы. Важным фактором, влияющим на выбор в пользу природного материала, является доступность месторождений и многотоннажное производство таких материалов и продуктов их переработки [2].

Предпочтительно использование электропроводных углеродосодержащих минералов в порошкообразном виде, которые в отличие от металлических порошков не подвержены коррозии и обладают электропроводностью [3]. Шунгиты по совокупности характеристик представляют собой природный композит — равномерное распределение высокодисперсных кристаллических силикатных частиц в аморфной углеродной матрице.

На основе наноструктурированного шунгита создан ряд экранирующих электромагнитное излучение материалов и изделий, которые применяются в строительстве, например, при облицовке помещений защитными покрытиями, или при формировании защитных корпусов и чехлов для электронного оборудования (персональных компьютеров, мобильных телефонов и т. д.) [4].

Основным проводником электрического тока в шунгите является углерод с графитоподобной структурой. Атомы углерода на краях плоскостей графеновых слоев имеют свободные валентности. К свободным валентностям атомов углерода на краях графеновых плоскостей присоединяются гетероатомы и атомы Si, Fe, K и т.д. [5].

Углеродсодержащие порошкообразные материалы являются ингибиторами процесса коррозии, характеризуются меньшей по сравнению с металлами массой и низкой стоимостью. Шунгит обладает разнообразием высокоэффективных и полезных физико-химических свойств [6]. Углерод, составляющий его основу, обладает самым



Рис. 1. Блок-схема измерительной установки.

высоким уровнем аллотропизации: от аморфного состояния и монокристаллического графита до фуллеритов и графенов, а также фуллеренов, обнаруженных впервые именно в шунгите, которые оказываются легированными оксидами металлов и кремния. Шунгитовые породы обладают высокой исходной проводимостью, развитой наноразмерной структурой и ее пористостью [7].

Использование электропроводящего материала для радиоэкранирующего корпуса с вентиляционными или коммутационными отверстиями, которые характерны для большинства радиотехнических изделий, генерирующих собственный шумовой фон, как правило, приводит к возникновению резонансных явлений внутри корпуса. Утечка ЭМИ, сгенерированного внутри корпуса в результате резонансных явлений, может существенно уменьшить эффективность мер по радиоэкранированию радиотехнических средств [8, 9]. Для эффективного радиоэкранирования технических средств, при наличии отверстий в корпусе, требуется использование специального композита, обладающего существенными радиопоглощающими свойствами. Такими свойствами обычно обладают композиты, в состав которых входят электропроводящие материалы [10].

В работе исследованы радиоэкранирующие и радиопоглощающие свойства композитных материалов, созданных на основе шунгита и карбамидоформальдегидного клея. Такие клеи широко используются в радиотехнических изделиях, при производстве клееных материалов в деревоперерабатывающей промышленности.

# ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В данной работе радиоэкранирующие и радиопоглощающие свойства композита исследовались на высоких и сверхвысоких частотах с помощью векторного анализатора "NanoVNA V2", подключенного к персональному компьютеру, и коаксиального согласованно нагруженного волновода, имеющего волновое сопротивление 50 Ом. Блок-схема установки представлена на рис. 1.

В работе использовался мелкодисперсный порошок шунгита с размерами частиц до 20 мкм и параметрами пористой структуры, определенными по изотермам адсорбции паров азота при 77 К: удельная поверхность – от 6–20 м<sup>2</sup>/г, суммарный объем пор – до 0.05–0.15 см<sup>3</sup>/г при эффективном радиусе 3-10 нм. Исследуемый порошок был получен из шунгитовых пород Зажогинского месторождения и относится к III группе разновидностей шунгитных материалов и характеризуется разнообразием состава по содержанию минеральной основы, количеству шунгитного (углеродного) вещества и наличием в шунгите наночастиц – фуллеренов, которые открывают широчайшие перспективы по его использованию [11]. На основании данных рентгеновского микроанализа был определен компонентный состав использованного в работе шунгита (таблица 1).

В работе использовался карбамидоформальдегидный клей KRONORES марки KBU плотностью 1270–1300 кг/м<sup>3</sup>, растворимостью в воде 1 : 1 и содержанием свободного формальдегида 0.2%.

Образцы № 1 (шунгит), № 2 (шунгит) и № 3 (клей) были изготовлены в форме шайб, имеющих толщину 15 мм, 5 мм и 5 мм соответственно.

Образцы помещались внутрь волновода, управление векторным анализатором осуществлялось при помощи компьютерной программы VNA View. Используя данную программу, были измерены S-параметры волновода с шайбами из композитного материала. Измерения проводились в частотном диапазоне 500 МГц-4 ГГц.

Используя экспериментально измеренные значения S-параметров, были определены коэффициенты отражения (R), пропускания (T) и поглощения (A):

$$R = |S_{11}|^{2},$$
  

$$T = |S_{21}|^{2},$$
  

$$A = 1 - R - T,$$
  

$$A_{\text{eff}} = \frac{1 - R - T}{1 - R}.$$

#### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Частотные зависимости коэффициентов отражения, пропускания, поглощения и эффективного поглощения для различных композитных образцов представлены на рис. 2. Сплошными линиями обозначены частотные зависимости, соответствующие образцу № 1; штриховыми линиями обозначены частотные зависимости для образца № 2; пунктирными линиями обозначены зависимости, соответствующие образцу № 3.

Установлено, что наличие шунгита в образце приводит к уменьшению коэффициента пропускания T ЭМИ, увеличению коэффициента отражения R, изменению коэффициента поглощения A, увеличению эффективного поглощения  $A_{eff}$ . Наблюдаемый характер зависимости поглощения от частоты ЭМИ указывает на увеличение радиопоглощающих свойств исследуемого композита с ростом частоты, несмотря на увеличение коэффициента отражения.

Увеличение толщины образца с шунгитом приводит к увеличению коэффициента отражения и уменьшению коэффициента пропускания ЭМИ. Наблюдается также изменение коэффициента поглощения (не более, чем на 1 дБ на частотах 500–1500 МГц). Эффективное поглощение у образца № 1 с ростом частоты возрастает до 4.78 дБ по сравнению с образцом № 2 на всем диапазоне измерений.

Результаты исследований показали, что самый низкий коэффициент пропускания TЭМИ в диапазоне частот 500 МГц—4 ГГц наблюдается у композита № 1 на основе шунгита и составляет -3.71 дБ. Для образцов одинаковой толщины, но с разным составом, также характерно заметное отличие в величине коэффициента пропускания. Для образца № 2 с шунгитом значения *T* в исследуемом диапазоне частот ниже, чем для образца № 3, и изменяются в пределах от -0.97 дБ до -2.96 дБ.

Таблица 1. Относительное (%) содержание компонентов в шунгите

Компонент	Содержание, %
Углерод (С)	41.1
Кислород (О)	29.8
Кремний (Si)	23.4
Алюминий (Al)	2.1
Железо (Fe)	1.7
Калий (К)	1.3
Кальций (Са)	0.4
Натрий (Na)	0.2

Коэффициент эффективного поглощения  $A_{\text{eff}}$ для образца № 1 принимает значения от -3.4 дБ до -6.35 дБ, для образца № 2  $A_{\text{eff}}$  изменяется в пределах от -3.54 дБ до -8.18 дБ в диапазоне частот 500 МГц-4 ГГц. Наименьшее значение коэффициента эффективного поглощения получено для образца № 3 и составляет -13.93 дБ.

Изменение характеристик композитного материала приводит к изменениям коэффициентов отражения и эффективного поглощения покрытий. Более высокие значения коэффициентов отражения образца № 1 (максимальное значение  $R_{\text{max}}$  составляет —4.17 дБ) и образца № 2 ( $R_{\text{max}} =$ = -6 дБ) по сравнению с образцом № 3 ( $R_{\text{max}} =$ = -7.52 дБ) связано с большей электрической проводимостью, более высокие значения эффективного поглощения — с диэлектрической проницаемостью шунгитовой породы [12]. Изменения коэффициентов отражения и эффективного поглощения, в свою очередь, приводят к изменениям коэффициентов поглощения и пропускания.

Таким образом, установлено, что радиопоглощающие композиционные материалы на основе шунгита, а также толщина композита существенным образом влияют на его радиопоглощающие и радиоэкранирующие характеристики. Композитные материалы на основе шунгита обладают достаточно высокой эффективностью экранирования, при этом меньшая толщина является более предпочтительной, так как процесс экранирования связан со скин-эффектом [8]. Шунгитовые породы имеют ряд экономических и технологических преимуществ вследствие высокой проволимости и особенностей структуры углерода, связанной с хорошо развитой наноструктурной пористостью. Рассмотренный композиционный материал на основе шунгита с достаточной эффективностью может быть использован в качестве как экранирующего, так и радиопоглощаюшего материала для защиты персонала и оборудования от нежелательного воздействия ЭМИ и



Рис. 2. Частотные зависимости коэффициентов отражения (а), пропускания (б), поглощения (в) и эффективного поглощения (г) для различных композитных образцов.

утечки информации по техническим каналам в радио- и СВЧ-диапазоне.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Duan Y., Guan H.* Microwave Absorbing Materials. Singapore: Pan Stanford Publishing. 2017.
- Ivankin P.F., Galdobina L.P., Kalinin Yu.K. // International Geology Review. 1987. V. 29. № 10. P. 1208.
- Golubev E.A. // Physics of the Solid State. 2013. V. 55. № 5. P. 995.
- 4. *Moshnikov I.A., Kovalevski V.V.* // Materials Today: Proceedings. 2018. № 5. P. 25971.
- McQueen D.H., Jäger K.M., Paligová M. // J. of Physics D: Applied Physics. 2004. V. 37. № 15. P. 2160.

- *Reghu M.* // Physical Review B. 1994. V. 50. № 19. P. 13931.
- Liu Z. // The J. of Phys. Chem. C. 2007. V. 111. № 37. P. 13696.
- Bahadorzadeh M., Moghaddasi M.N., Attari A.R. // Progress In Electromagnetics Research Letters. 2008. V. 1. P. 45.
- 9. Araneo R., Lovat G. // IEEE Transactions on Electromagnetic Compatibility. 2009. V. 51. № 2. P. 247.
- 10. Yu L.G., Ahmad S.H., Appadu S. // World Journal Of Engineering. 2014. V. 11. № 4. P. 17.
- 11. Петухова Г.А., Кулькова Т.А. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2021. Т. 21. № 1. С. 100.
- 12. Chung D.D.L. // Carbon. 2001. V. 39. P. 279.