

Экранирующий материал от СВЧ излучения с добавками наночастиц магнетита - Fe_3O_4 , полученных методом жидкофазного горения

А.Б. Лесбаев^{1,2*}, С. Манаков¹, Г.Т. Смагулова^{1,2}, Г.С. Устаева²

¹Казахский национальный университет им. аль-Фараби, пр. аль-Фараби 71, Алматы, Казахстан

²Институт проблем горения, ул. Богенбай батыра 172, Алматы, Казахстан

Дата поступления:

30 сентября 2018

Принято на печать:

15 октября 2018

Доступно онлайн:

6 ноября 2018

УДК 537.611.43:539.124

АННОТАЦИЯ

Магнетит (Fe_3O_4) представляет собой оксид железа, имеющий широкий спектр практических применений. Синтез оксида железа и его применение является актуальным направлением современных исследований. Магнитные наночастицы оксида железа были получены методом жидкофазного горения, являющийся простым и эффективным методом синтеза. Были проведены исследования влияния соотношения исходных компонентов – нитрата железа к лимонной кислоте (1: 1, 1: 1,5: 1: 2) на состав и структуру получаемых наночастиц магнетита. Полученные наночастицы магнетита были исследованы XRD-анализом, сканирующей электронной микроскопией, оптическим микроскопом и измерена удельная поверхность методом Брюнера-Эммета-Теллера. Средние размеры кристаллитов оксида железа были рассчитаны по формуле Шеррера и составляли – 20 нм для отношения 1:1, 18 нм для 1:1,5 и 13 нм для 1:2, соответственно. Установлено, что добавки наночастиц магнетита, синтезированные методом Solution combustion, оказывает влияние на экранирующие свойства цементного камня.

Ключевые слова: оксид железа, наночастицы, метод жидкофазного горения, рентгенофазовый анализ, СВЧ излучение.

1. Введение

В последние десятилетия электромагнитные поля стали одним из опасных видов энергетического загрязнения окружающей среды. Электромагнитные поля искусственного происхождения стали намного превышать естественный электромагнитный фон и превратились в серьезный экологический фактор. Электромагнитную энергию излучают множество технических средств – радиовещание, телевидение, сотовая связь, радиосвязь, радиолокация, линии электропередач, компьютеры, электрифицированный транспорт, энергетические установки, электрические печи индукционного нагрева, промышленные радиочастотные приборы, сварочные аппараты, плазменные нагреватели, защитная сигнализация, электрофорез, бытовые приборы, и многие другие, использующие весь частотный диапазон электромагнитного излучения в пределах от 100 Гц до 300 ГГц с длинами волн от 1 мм до нескольких тысяч километров. Излучающие технические средства и объекты размещаются на крышах жилых домов и вблизи зон массового пребывания людей. Из-за несовершенств конструкции суще-

ствуют утечки электромагнитной энергии от различных видов генераторов и усилителей, воздействуя на организм операторов. Главным прямым механизмом воздействия является воздействие токов, наводимых в нервных тканях организма. Превышение предела устойчивости по электромагнитным полям со стороны больших интенсивностей ведет к смерти живого организма [1].

Были разработаны предельно допустимые уровни воздействия электромагнитных полей, которые не должны вызвать заболеваний. Было предложено считать предельно допустимой для человека плотность потока энергии, равную 100 мВт/см², при которой температура участка тела повышается не более, чем на 1 °С. Определен предельно допустимый уровень (ПДУ) для отдельных видов радиоволн, например, для сантиметровых волн сверхвысоких частот (3-30 ГГц) – 10 мВт/см², столько же для миллиметровых и дециметровых волн, а для метровых волн ПДУ по напряженности поля – 3 В/м, для декаметровых волн – 10 В/м, и т.д [2].

Однако также известно, что гипогоэлектромагнитные условия, при которых полностью отсутствует электромагнитное поле Земли, при-

*Ответственные авторы

E-mail: i_dos_90@mail.ru (А.Б. Лесбаев)

водят к стрессовому состоянию и гибели живых организмов. В связи с этим чрезмерное экранирование жилых помещений и зданий приводит не только к экранированию от электромагнитных полей искусственного происхождения, но и создает худшую гипогеоэлектромагнитную обстановку. В связи с этим речь может идти только об ослаблении геомагнитного поля, которое должно быть меньше не более, чем в 2 раза по сравнению с его интенсивностью в открытом пространстве [3].

Мероприятия по защите от электромагнитных полей определяются общими методами защиты и включают в себя пространственное или временное разделение ноосферы с действующими опасными факторами, и гомосферы обитания человека. Защита включает в себя обеспечение безопасной окружающей среды, использование экранирующих препятствий в виде лесозащитных полос, искусственных сооружений, экранирование рабочих мест и помещений, либо источников излучения, а также использование индивидуальных средств защиты человека.

Для эффективного экранирования широко используются уже давно известные металлические экраны. Но такие экраны обладают одним существенным недостатком, связанным с их высоким коэффициентом отражения, обусловленным большим различием волнового сопротивления свободного пространства и экрана. Отражение электромагнитного излучения при использовании проводящих экранов довольно часто оказывает отрицательное влияние на окружающие объекты, связанное с формированием переотраженной волны. Поэтому особое внимание уделяется разработке экранов и композиционных

материалов, эффективность которых достигается за счет поглощения электромагнитных излучений [4-5]. Развитие нанотехнологий предоставляет новые возможности при разработке и улучшении экранирующих свойств материалов. В отличие от пластинчатых экранирующих материалов порошковые (композитные) поглощающие материалы более универсальны благодаря отсутствию анизотропных свойств и технологической легкости получения. Также при добавлении в структуру объемного материала порошковых композитов они легко и однородно смешиваются. Разработка экранирующего строительного материала может быть использована для специальных сооружений, таких как: радиостанции, военные объекты и многие другие.

2. Экспериментальная часть

Магнитные наночастицы магнетита Fe_3O_4 были получены методом жидкофазного горения при различных соотношениях горючего к окислителю. В качестве исходных компонентов были использованы нитрат железа ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) и лимонная кислота ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) аналитической чистоты, без дополнительной очистки. Варьирование соотношения топлива к окислителю изменяет pH исходного раствора и влияет на дисперсность получаемого конечного продукта. Синтез наночастиц магнетита проводили при следующих соотношениях нитрата железа и лимонной кислоты: 1:1, 1:1,5 и 1:2. Процесс жидкофазного горения происходит в результате химического взаимодействия лимонной кислоты и нитрата железа в соответствии с реакцией приведенной ниже [6]:

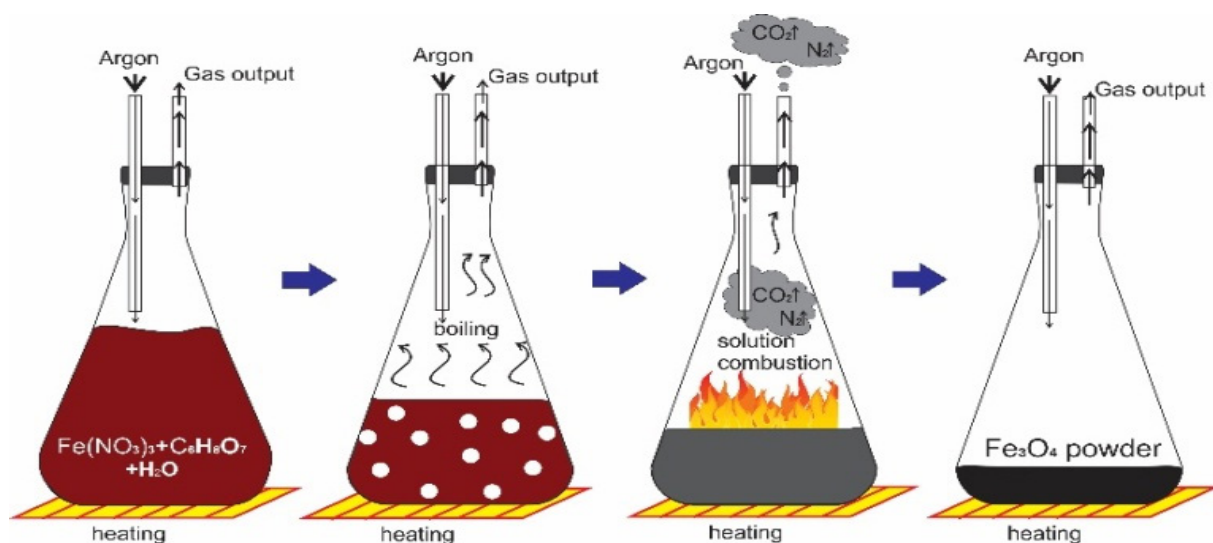


Рис. 1. Схематическое изображение процесса синтеза наночастиц магнетита Fe_3O_4 методом жидкофазного горения.



(a)

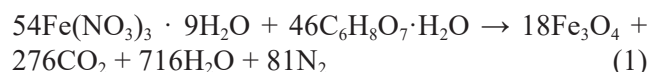


(б)



(в)

Рис. 2. Фотографии последовательных стадий процесса синтеза наночастиц магнетита Fe_3O_4 методом жидкофазного горения: (а) – исходный раствор; (б) – процесс кипения; (с) – образование конечного продукта (порошок Fe_3O_4).



На рис. 1 представлено схематическое изображение процесса синтеза наночастиц магнетита методом жидкофазного горения.

В каждом эксперименте рассчитанное количество нитрата железа ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) и лимонной кислоты ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), исходя из молярного соотношения 1:1, 1:1,5 и 1:2, растворяли в дистиллированной воде в количестве 30 мл и производили тщательное перемешивание в течение 20 мин. Полученный гомогенный раствор помещали в плоскодонную колбу, закрытую резиновой пробкой с двумя патрубками – первый использовался для подачи аргона, второй служил выходом для отходящих газов. Изначально закрытую колбу продували аргоном для удаления воздуха, так как проведение синтеза в атмосфере воздуха приводит к образованию наночастиц оксида железа Fe_2O_3 . Инертная среда аргона необходима также для сохранения свойств конечного продукта до ее остывания, так как наночастица оксида железа Fe_3O_4 является химически активным и легко вступает в реакцию с кислородом воздуха при повышенных температурах. Для инициирования процесса жидкофазного горения колбу с гомогенным раствором, состоящим из нитрата железа, лимонной кислоты и воды, нагревали в песочной ванне.

При температуре $150\text{ }^\circ\text{C}$ (для соотношения 1:1) и при температуре $190\text{ }^\circ\text{C}$ (для соотношений 1:1.5 и 1:2) наблюдалось интенсивное испарение воды. После испарения воды и достижения температуры порядка $390\text{ }^\circ\text{C}$ происходит процесс самовозгорания раствора с образованием конечного продукта в виде черного ультрадисперсного порошка [7]. На рисунке 2 показаны фотографии последовательных стадий процесса синтеза наночастиц магнетита Fe_3O_4 методом жидкофазного горения. Полученный продукт был исследован различными физико-химическими методами анализа: рентгенофазовый анализ, сканирующая электронная микроскопия, рентгеноструктурный анализ и оптическая электронная микроскопия.

При изготовлении образцов цементного камня строго соблюдалось соотношение массы воды и цемента равное 0.45. Были изготовлены эталонный образец без содержания наночастиц магнетита, а также образцы цементного камня с процентным содержанием наночастиц магнетита 0.5 масс.%, и 1% масс. [8]. Соотношение компонентов в образцах рассчитывались согласно формуле (11) [9].

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{m(c)}{\rho(c)} + \frac{m(w)}{\rho(w)} + \frac{m(m)}{\rho(m)} = m^3 \\ \frac{m(w)}{m(c)} = 0.45 \\ \frac{m(m)}{m(c)+m(m)} = wt\% \end{array} \right. \quad (2)$$

где $m(c, w, m)$ – масса цемента, масса воды и масса магнетита; $\rho(c, w, m)$ – плотность цемента, воды и магнетита; $w\%$ – массовая доля наночастиц магнетита в процентах.

Изготовление образцов цементной пасты для испытаний проводилось в соответствии с европейским ГОСТом EN 196-3: 2005 + A1: 2008 (E) [10].

Процесс приготовления цементной пасты проводили в следующем порядке. Общее время перемешивания составляло 3 мин. Первые 90 сек производили перемешивание цементной пасты на низкой скорости, в последующие 90 сек, для достижения равномерного распределения наночастиц магнетита по всему объему образца, перемешивание производилось на высокой скорости 60 об/сек. Полученную цементную пасту разливали в резиновые формы с внутренним размером 400x300x10 мм и производили сушку при комнатной температуре в течение 24 ч для схватывания. Было замечено, что добавка наночастиц магнетита в состав цементного камня изменяет его цвет [11].

Во время твердения цементного камня быстрый процесс испарения воды из его состава приводит к остановке процесса гидратации цемента, что влечет за собой ухудшение прочностных характеристик. В связи с этим дальнейший процесс твердения сформировавшихся образцов цементного камня проводили в водной среде в течение 27 суток. Тестовые измерения экранирующих свойств цементного камня проводили по истечению 28 суток после приготовления [12].

Размеры образцов соответствовали размерам рупорной антенны прибора, измерительного модуля коэффициентов передачи и отражения SNA 0.01–18, которые формировались в изготовленных формах из оргстекла. Для облегчения изъятия образцов из формы, перед заливкой раствора внутреннюю часть формы покрывали полиэтиленовой пленкой [13]. Процесс твердения образцов цементного камня проводили в водной среде в течение 27 суток. Измерение экранирующих свойств проводили по истечению 28 суток после приготовления образцов.

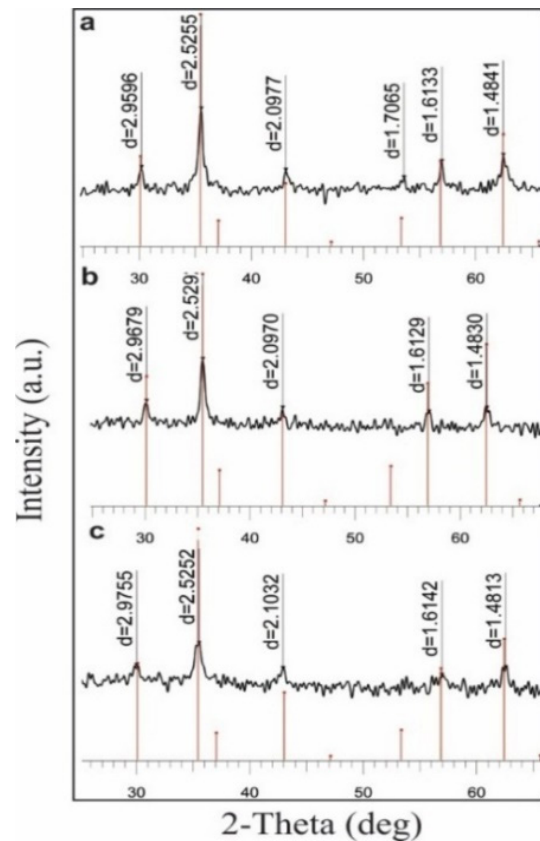


Рис. 3. Рентгенограмма образцов при разных соотношениях нитрата железа и лимонной кислоты: (а) –1: 1; (б) –1: 1,5; (с) –1: 2.

3. Результаты и обсуждение

Для определения кристаллической структуры наночастиц магнетита, синтезированных методом Solution combustion, проведен рентгеноструктурный анализ на дифрактометре MiniFlex 300/600 (рис. 26). Было исследовано влияние изменения соотношения концентрации горючего (лимонной кислоты) к окислителю (нитрат железа) на кристаллическую структуру и на размеры кристаллитов. Результаты EDAX анализа показали, что изменение соотношения концентрации горючего к окислителю в реакции Solution combustion приводит к изменению состава и структуры получаемых образцов. С возрастанием концентрации горючего наблюдается преобладание углерода аморфной составляющей в образцах. При стехиометрическом соотношении (1:1) содержание углерода составляет 24,37%, при отношении 1: 1,5–32,7% и 1: 2 – 38,06%.

Результаты EDAX анализа показали, что изменение соотношения концентрации горючего к окислителю в реакции Solution combustion приводит к изменению состава и структуры получаемых образцов. С возрастанием концентрации

Таблица 1

Зависимость размеров частиц от разного соотношения горючего к окислителю

Стехиометрическое соотношение	Название фазы (РФА)	L_{XRD} , нм	S_{BET} (м ² /г)	D_{BET} , нм	Содержание углерода, %
Fe(NO ₃):C ₆ H ₈ O ₇ , 1:1	Fe ₃ O ₄ -магнетит	20	72.203	16±1	24.37
Fe(NO ₃):C ₆ H ₈ O ₇ , 1:1,5	Fe ₃ O ₄ -магнетит	18	22.240	51±2	32.7
Fe(NO ₃):C ₆ H ₈ O ₇ , 1:2	Fe ₃ O ₄ -магнетит	13	9.204	125±4	38.06

горючего наблюдается преобладание углерода аморфной составляющей в образцах. При стехиометрическом соотношении (1:1) содержание углерода составляет 24.37%, при отношении 1:1.5 – 32.7% и 1:2 – 38.06%.

Был проведен анализ удельной поверхности для всех синтезированных образцов порошков наночастиц магнетита методом Solution combustion. Результаты анализа удельной поверхности наночастиц магнетита и расчета среднего размера, полученных продуктов при разном стехиометрическом соотношении горючего к окислителю приведены ниже в таблице 9. Результаты анализа удельной поверхности наночастиц магнетита методом BET показали, что для соотношения 1:1 удельная поверхность составляет 72.203 кв.м/г, для 1:1.5 – 22.240 кв.м/г, для 1:2 – 9.204 кв.м/г. Согласно полученным данным можно рассчитать средний размер наночастиц магнетита по формуле:

$$D = \frac{6}{\rho * S} \quad (3)$$

Экранирующие свойства образцов с добавками наночастиц магнетита, синтезированных методом жидкофазного горения, измерялись на автоматизированном измерителе модуля коэффициентов передачи и отражения SNA 0,01–18. Образцы для испытаний были изготовлены с содержанием 0,5% и 1% наночастиц магнетита. Для наглядности графики отображены в сравнении с базовым образцом без добавок наночастиц магнетита для каждого образца содержащих определенную концентрацию наночастиц магнетита. Ниже на рисунках 4 и 5 представлены результаты измерений коэффициента передачи для композиционных материалов на основе цемента с добавками наночастиц магнетита, полученных методом Solution combustion.

Результаты исследований показали, что наночастицы магнетита синтезированные методом Solution combustion влияют на экранирующие свойства цементного камня. Наблюдается ухудшение экранирования с увеличением концентрации до 1. Максимальное экранирование для цементного камня с наночастицами достигло 14,4 дБ. При частоте 1,55 ГГц показатель ослабления цементного камня с добавками наночастиц достигает 19,9 дБ.

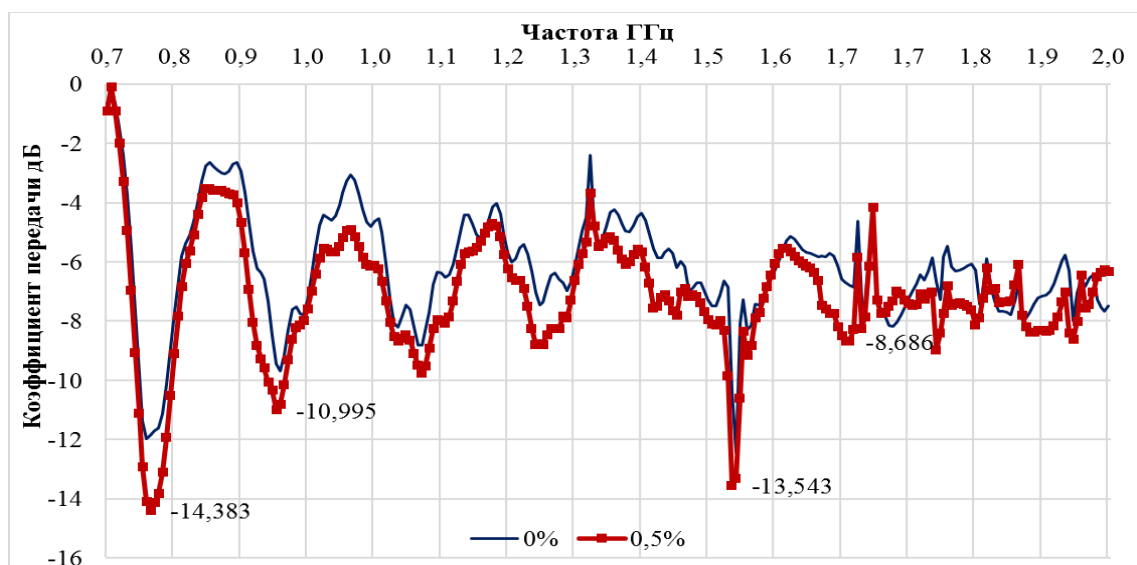


Рис. 4. Коэффициент передачи для эталонного образца без наночастиц наномангнетита и образца с содержанием 0,5% наночастиц магнетита в диапазоне частот 0,7-2 ГГц.

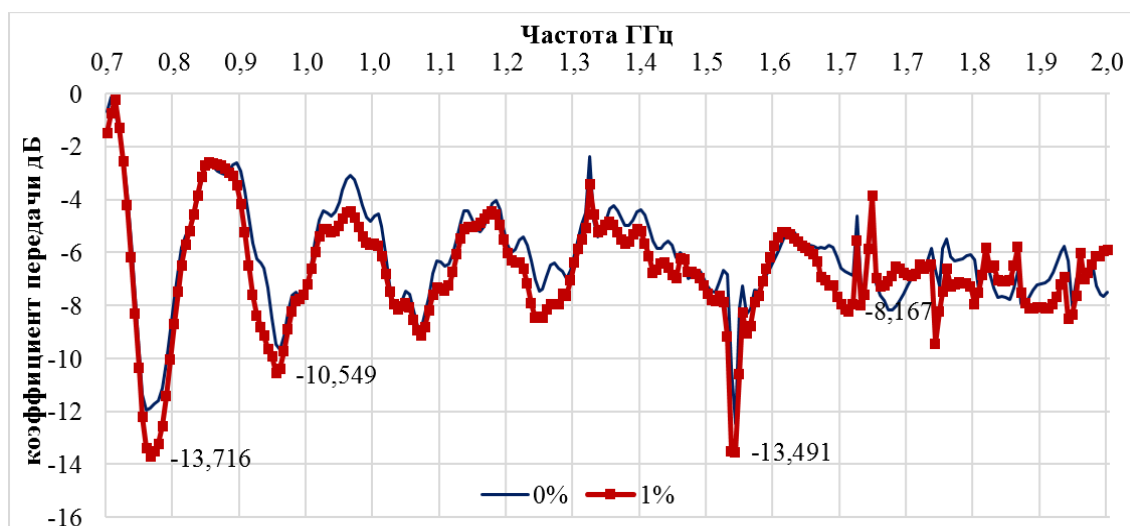


Рис. 5. Коэффициент передачи для эталонного образца без наночастиц магнетита и образца с содержанием 1 % наночастиц магнетита в диапазоне частот 0,7-2 ГГц.

Заключение

Таким образом, композиционные цементные камни с добавками наночастиц магнетита обладают отличительными характеристиками экранирующих свойств. Механизм влияния наночастиц магнетита на процесс экранирования СВЧ очень сложный и может протекать разными способами, не исключены комплексные воздействия. Для образцов с добавками наночастиц магнетита в общий механизм воздействия вносит вклад присутствие углерода. Если предположить, что углерод обволакивает отдельные наночастицы магнетита, что характерно для метода синтеза Solution combustion, электромагнитные волны могут претерпевать отражение от граней углеродной структуры и вносить вклад в общий механизм экранирования СВЧ.

Процесс поглощения СВЧ может происходить и за счет возникновения токов проводимости в экранирующем материале. Присутствие углерода увеличивает возможность появления токов, циркулирующих по поверхности материала из-за малого резистивного сопротивления углерода сравнимого с металлами, которые вносят вклад на процесс отражения электромагнитного излучения. В этом случае ослабление СВЧ волн происходит за счет выделения джоулевого тепла.

Литература

[1]. Geetha S., Satheesh Kumar K.K., Rao C.R.K., Vijayan M. Trivedi D.C. EMI shielding: Methods and materials // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2009. – № 112. – P. 2073-2086.

- [2]. Mordiguine M. *Interference Control in Computer and Microprocessors Based Equipments*. Virginia: Don White Consultant Inc, 1984. 288 p.
- [3]. Violette J.L. N., White D.R.J., Violette M.F. *Electromagnetic Compatibility Handbook* / Van Nostrand Reinhold Company. – New York, 1987. – 108 p.
- [4]. Pat 6355707 B1 U.S. Coating materials for shielding electromagnetic waves / Jang J.O., Park J.W. – Mar. 12, 2002.
- [5]. Lesbayev A.B., Elouadi B., Borbotko T.V., Manakov S.M., Smagulova G.T., Boiprav O.V., Prikhodko N.G. Influence of Magnetite Nanoparticles on Mechanical and Shielding Properties of Concrete // *Eurasian Chemico-Technological Journal*. – 2017. – Vol.19, № 3. – P. 223-229.
- [6]. Назиханов А.М., Лесбаев А.Б., Мансуров З.А., Нажипкызы М., Манаков С.М., Элоуади Б. Исследования механических свойств бетона от введения нанодобавок магнетита // *Журнал проблем эволюции открытых систем*. – 2015. – Т.1, № 17. – С. 71-75.
- [7]. Лесбаев А.Б., Манаков С., Смагулова Г.Т., Ким С., Элоуади Б., Гусейнов Н., Немкаева Р. Синтез и исследование наночастиц магнетита – Fe_3O_4 , полученных методом жидкофазного горения // *Вестник КазНУТУ. Серия технические науки*. – 2017. – № 6(124). – С. 242-248.
- [8]. Лесбаев А.Б., Манаков С.М., Элоуади Б. Исследования экранирующих свойств бетона с добавками наночастиц магнетита // *XV Белорусско-Российская научно-техническая конференция «Технические средства защиты информации»*. – Минск, 2017. – С. 116.
- [9]. Лесбаев А.Б., Elouadi B., Манаков С.М., Мансуров З.А. Влияние наночастиц магнетита на механические свойства бетона // *Промышленность Казахстана*. – 2017. – № 1(100). – С. 71-74.

- [10]. Šavija B., Zhang H., Schlangen E. Influence of Microencapsulated Phase Change Material (PCM) Addition on (Micro) Mechanical Properties of Cement Paste // *Materials*. – 2017. – № 10 (8). – P. 863.
- [11]. Лесбаев А.Б., Elouadi B., Манаков С.М., Мансуров З.А. Создание экранирующего материала от электромагнитного излучения с добавками наночастиц магнетита // IX международный симпозиум «Горение и плазмохимия». – Алматы, 2017. – С. 124-126.
- [12]. BSI, British Standards institute. Methods of testing cement. Determination of setting times and soundness / Swedish Standard SS – EN 196 – 3:2005, edition 2. – London, 2016. – 18 p.
- [13]. Лесбаев А.Б., Elouadi B., Манаков С.М., Мансуров З.А. Синтез экранирующего материала с добавками наночастиц магнетита // IX Международный симпозиум «Физика и химия углеродных материалов / нанотехнология» и международная конференция «Нанотехнологические материалы и нанотехнология». – Алматы, 2016. – Ч. 10. – С. 218-220.

Сұйық күй жану тәсілімен синтезделген магнетит - Fe_3O_4 нанобөлшектері қосылысы бар өжж саулеленуден қорғайтын материал

А.Б. Лесбаев^{1,2}, С. Манаков², Г.Т. Смагулова^{1,2}, Г.С. Устаева²

¹Әл-Фараби атындағы ҚазҰУ, Алматы, Қазақстан
²Жану проблемалары институты, Алматы, Қазақстан

Аңдатпа

Магнетит (Fe_3O_4) қолданудың кең спекторы бар темір оксиді, болып табылады. Темір оксидін синтездеу және қолдану қазіргі заманғы зерттеулердің өзекті мәселесі. Жұмыстың мақсаты магнетит нанобөлшектерін бастапқы компоненттерінің әртүрлі көлемінде алу және физикалық-химиялық сипаттамаларды зерттеу. Магниттік нанобөлшектер сұйық күй жану әдісімен алынған, бұл қарапайым және тиімді әдіс. Бастапқы компоненттерінің әртүрлі көлемінде темір нитраты және лимон қышқылының (1: 1, 1: 1,5: 1: 2) әсері алынған өнімнің құрамы мен структурасына әсері зерттелді. Алынған магнетит нанобөлшектерін XRD-анализ, электронды микроскопты сканерлеу, оптикалық микроскоп және БЭТ әдісімен зерттелген. Шеррер формуласы бойынша магнетит кристалитінің орташа мөлшері анықталды - 20 нм 1:, 18 нм үшін 1: 1,5 және 13 нм үшін 1:2 қатысты. Сканирлеуші микроскоп әдісімен зерттеулер көрсеткендей бастапқы компоненттерінің әртүрлі көлемінде темір нитраты және лимон қышқылының әсері алынған өнімнің құрамы

мен структурасына салмақты. Сұйық күй жану тәсілімен синтезделген магнетит - Fe_3O_4 нанобөлшектері қосылысы цементтік тастың саулеленуден қорғайтын қасиетін арттыратыны анықталды. Ең жақсы қорғау көрсеткіші 18,3 Дб, нанобөлшек қоспасы 0,5% болатын үлгіде 12,5 ГГц жиілікте байқалды. Нанобөлшектер концентрациясы 1% болған жағдайда өжж саулеленудің әлсіреу көрсеткіші 16,3 Дб –ді көрсетті, ол 13 ГГц жиілігінде. *Түйінді сөздер:* темір оксиді, нанобөлшектер, сұйық күй жану тәсілімен синтез, рентгендік спектральды талдау, өжж саулелену.

Shielding material from microwave radiation with additives of magnetite nanoparticles - Fe_3O_4 , obtained by the method of solution combustion

A.B. Lesbayev^{1,2}, S. Manakov^{1,2}, G.T. Smagulova^{1,2}, G.S. Ustayeva²

¹Al-Farabi Kazakh National University, 71 Al-Farabi Ave., Almaty, Kazakhstan

²Institute of Combustion Problems, 172 Bogenbai Batyr Str., Almaty, Kazakhstan,

Abstract

Iron oxide (Fe_3O_4) is an oxide, which has found many practical applications. Obtaining of iron oxides and their application are the actual direction of investigation. The aim of the work is obtaining of iron oxide nanoparticles and studying their physico-chemical characteristics. The iron oxide magnetic nanoparticles were prepared by using a solution combustion synthesis. The effect of ratio of iron nitrate to citric acid (1:1; 1:1.5; 1:2) on the structure has been studied. Obtained iron oxide nanoparticles was characterized by XRD, SEM and optical microscope. The average size of iron oxide crystallites was found by Scherrer's formula and it was 20 nm for the ratio 1:1, 18 nm for 1:1.5, 13 nm for 1:2, respectively. Investigation by scanning electron microscopy showed that the change in the ratio of iron nitrate to citric acid from 1:1 to 1:2 results in considerable change in morphology, dispersity of the product increases with the increase in the content of citric acid and the size of agglomerates decrease. It has been established that the addition of magnetite nanoparticles synthesized by the method of solution combustion affects the shielding properties of cement stone. The best result of attenuation of 18.3 dB showed a sample with a content of 0.5% magnetite nanoparticles at a frequency of 12.5 GHz. At a concentration of 1% magnetite nanoparticles, the attenuation of microwave radiation can be achieved at a frequency of 13 GHz of 16.3 dB.

Keywords: iron oxide, nanoparticles, solution combustion synthesis, X-ray spectral analysis, microwave radiation.