

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»»

На правах рукописи

Казарян Тигран Месропович

Синтез, структура и свойства нанокompозитов FeCoNi/C на основе полимеров

05.27.06 Технология и оборудование для производства полупроводников, материалов и приборов электронной техники

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель Кожитов Л.В.

Консультант Муратов Д.Г.

Москва, 2021 год

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
Глава 1. Состояние научной проблемы синтеза металлоуглеродных нанокompозитов с многокомпонентными магнитными наночастицами	11
1.1 Классификация методов синтеза наночастиц	11
1.2 Синтез нанокompозитов с многокомпонентными наночастицами металлов группы железа	18
1.3 Синтез металлоуглеродных нанокompозитов с использованием ИК- пиролиза	22
1.4 Синтез наночастиц FeCoNi	25
1.5 Фазовые равновесия в системе Fe-Co-Ni	30
1.6 Влияние Ni на магнитные свойства сплавов Fe-Co-Ni	31
Выводы по главе 1	34
Глава 2. Термические исследования процесса пиролиза прекурсоров нанокompозитов	35
2.1 Сравнительная характеристика используемых в работе полимеров	35
2.2 Методика синтеза прекурсоров «полимер-соли Me»	39
2.3 Исследования химических превращений при пиролизе прекурсоров нанокompозитов на основе ПАН и ПВС методами ТГ и ДСК. Выбор режима термообработки	43
Глава 3. Влияние условий синтеза на структуру и состав нанокompозитов FeCoNi/C на основе ПАН и ПВС	53
3.1 Методики синтеза металлоуглеродных нанокompозитов	53
3.2 Методики исследования структуры, состава и морфологии нанокompозитов	56
3.3 Влияние температуры синтеза на структуру и состав нанокompозитов на основе ПАН и ПВС, состав и размер наночастиц FeCoNi	58
3.4 Влияние процентного соотношения металлов на структуру и состав нанокompозитов на основе ПАН и ПВС	69

3.5 Влияние полимера на структуру углеродной матрицы нанокompозитов FeCoNi/C.....	77
Глава 4. Магнитные и электромагнитные свойства металлоуглеродных нанокompозитов FeCoNi/C	87
4.1 Методики исследования свойств	87
4.2 Магнитные свойства нанокompозитов FeCoNi/C.....	88
4.2.1 Влияние температуры синтеза на магнитные свойства нанокompозитов	88
4.2.2 Влияние соотношения металлов в прекурсор на магнитные свойства нанокompозитов	91
4.3 Электромагнитные свойства нанокompозитов FeCoNi/C.....	94
4.3.1 Влияние температуры синтеза на электромагнитные свойства нанокompозитов FeCoNi/C	94
4.3.2 Влияние соотношения металлов в прекурсор на электромагнитные свойства нанокompозитов FeCoNi/C	101
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	106
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	109

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования: Разработка новых способов синтеза материалов открывает широкие перспективы развития прикладной сферы науки. Одной из интересных групп являются материалы, способные поглощать сверхвысокочастотные электромагнитные излучения, т.к. потенциально могут быть применены в таких областях как радиолокация, радиоэлектроника, электронные системы и радиопоглощающие покрытия спецтехники военного типа.

Традиционно, термин «композиционные материалы» подразумевает под собой многофазные многокомпонентные системы, которые объединяют несколько материалов, различных по составу или форме, при этом отчетливо проявляется межфазная граница. Однако, все составляющие системы сохраняют свою индивидуальность, влияют на свойства в зависимости от степени их содержания и работают по принципу "синергетического ансамбля". Описанные факторы способствуют улучшению свойств, а учитывая, эффекты наложения характеристик, возможно также появление дополнительных свойств, не свойственных по отдельности каждому из компонентов нанокompозита.

Изучение квантово-размерного эффекта способствовало развитию направления исследований о способах синтеза композиционных наноматериалов и модификации их свойств. По сравнению с аналогичными композитами в макромасштабе – нанокompозиты включают в себя дисперсные компоненты в наноразмерном диапазоне (хотя бы в одном из направлений), а также проявляют отличительные физические и(или) химические свойства, связанные с существенным вкладом поверхности нанокompонентов. Изменение характеристик в результате перехода к нанометровому диапазону позволяет расширить сферы применения материала. Особенности вещества в наноразмерном состоянии, структуры, химического состава, которые сказываются на электронном состоянии обуславливают уникальность физических и химических свойств наночастиц магнитных сплавов. Так,

композиты, которые содержат в себе ферромагнитные наночастицы, могут быть применены в таких областях, как: информационные технологии, медицина, материаловедение, электроника, системы защиты от излучения, катализ и др. [1-5].

Одной из проблем использования магнитных наночастиц является их высокая химическая активность, приводящая к окислению на воздухе и агломерации, определяемая вкладом их высокой удельной поверхности по отношению к объему. Покрытие наночастиц углеродом уменьшает взаимодействие между наночастицами. Углеродная оболочка либо углеродный носитель-матрица наночастиц обеспечивает более высокую частоту собственного естественного ферромагнитного резонанса (ЕФМР) по сравнению с объемным материалом. Углеродное покрытие существенно улучшает поглощение электромагнитных волн наночастицами, что обусловлено действием двух механизмов: диэлектрических потерь и магнитных потерь [6 - 9]. Помимо этого, взаимодействие «магнитная наночастица - матрица», зависящее от типа, структуры и состава матрицы, определяет величину дипольных взаимодействий между компонентами композита, что также влияет на радиопоглощающие характеристики материалов [10, 11].

Главным преимуществом использования наноструктурированных гибридных диэлектрико-магнитных материалов является увеличение относительной комплексной диэлектрической проницаемости по сравнению с чистыми порошками металлов. Механизмы, которые повышают комплексную проницаемость, включая подавление вихревых токов, влияют на величину коэффициента отражения и увеличение магнитокристаллической анизотропии, влияющей в свою очередь на частоту ЕФМР. Также различные механизмы, такие как поляризация между магнитными и диэлектрическими фазами и естественная электронная релаксация диэлектрической фазы, повышают комплексную диэлектрическую проницаемость [7 – 9, 11, 12, 14, 15].

Ввиду перспективности подобных материалов, разработка новых

процессов синтеза наночастиц магнитных материалов, позволяющих получить наночастицы и матрицу, защищающую их от окисления, одновременно в одном процессе без введения восстановителя является весьма актуальной задачей.

В данной работе представлена относительно простая методика синтеза металлоуглеродных нанокомпозитов FeCoNi/C на основе прекурсоров «соли металлов - полимер» путем их контролируемого пиролиза с использованием ИК-нагрева. Контроль элементного состава, структуры, размера и морфологии нанокомпозитов и многокомпонентных наночастиц, их кристаллической структуры, а также структуры углеродной матрицы, объединяющей наночастицы сплава, но препятствующей их агломерации, окислению и прямому обменному магнитному взаимодействию, обеспечивают управление электромагнитными свойствами нанокомпозитов [16-18]. Это представляется перспективным направлением в создании эффективных радиопоглощающих покрытий (РПП) и материалов (РПМ).

Цель диссертационной работы – разработать основы технологии синтеза металлоуглеродных нанокомпозитов (МУНКГ) FeCoNi/C с наночастицами тройного твердого раствора FeCoNi путем ИК-пиролиза твердых прекурсоров на основе полиакрилонитрила или поливинилового спирта и нитратов соответствующих металлов, установить влияние основных условий процесса получения МУНК на структуру, состав нанокомпозитов, размеры и состав трехкомпонентных наночастиц; а также влияние этих параметров на магнитные, электромагнитные и радиопоглощающие свойства разработанных материалов в СВЧ-диапазоне.

Задачи:

- изучить особенности физико-химических процессов, протекающих в прекурсорах нанокомпозитов FeCoNi/C на основе полиакрилонитрила или поливинилового спирта и нитратов металлов при ИК-пиролизе методами ТГА и ДСК для обоснования температурных режимов термообработки;
- на основании результатов ТГА и ДСК (п.1) разработать методику синтеза металлоуглеродных нанокомпозитов FeCoNi/C на основе полиакрилонитрила

(ПАН) или поливинилового спирта (ПВС) и нитратов соответствующих металлов, и получить нанокompозиты при различных технологических условиях;

- установить влияние температуры синтеза и соотношения металлов в прекурсор на структуру и состав нанокompозитов, размер наночастиц FeCoNi;

- определить влияние основных параметров процесса синтеза (температура ИК-пиролиза, соотношение металлов) на магнитные свойства нанокompозитов;

- выявить взаимосвязь (корреляцию) условий процесса синтеза, вида выбранного полимера, структурных особенностей и состава нанокompозитов на комплексную диэлектрическую и магнитную проницаемости, радиопоглощающие свойства полученных материалов;

- разработать рекомендации по использованию полученных нанокompозитов FeCoNi/C в качестве дисперсного наполнителя поглотителей в СВЧ-устройствах

Научная новизна

1 Изучены особенности протекания процесса пиролиза прекурсоров на основе полиакрилонитрила или поливинилового спирта и нитратов металлов при ИК-нагреве, позволившие установить температурные режимы процесса получения нанокompозитов, а также механизм формирования наночастиц FeCoNi, а также предложить механизм формирования наночастиц FeCoNi.

2 Впервые получены методом ИК-пиролиза нанокompозиты, содержащие наночастицы тройного сплава FeCoNi, равномерно распределенные в объеме углеродной матрицы на основе полиакрилонитрила или поливинилового спирта с размерами от 9 до 24 нм (на основе ПАН) и от 5 до 21 (на основе ПВС).

3 Установлено влияние типа полимеров, температуры ИК-нагрева, процентного соотношения металлов на структуру, магнитные и электромагнитные свойства нанокompозитов.

4 Впервые исследовано поглощение ЭМИ СВЧ-диапазона от 3 до 12 ГГц металл-углеродными нанокompозитами FeCoNi/C на основе

полиакрилонитрила и поливинилового спирта, установлена зависимость коэффициента отражения и поглощения от условий синтеза. Установлена возможность управления свойствами МУНК.

Практическая ценность работы

1 Разработаны основы технологии и впервые получен наноккомпозит FeCoNi/C на основе различных полимеров (полиакрилонитрила, поливинилового спирта) и нитратов солей соответствующих металлов с использованием ИК-нагрева, обеспечивающего ускорение процесса карбонизации полимеров, снижение температуры и продолжительности термообработки.

2 Установлена возможность управления магнитными, электромагнитными и радиопоглощающими свойствами наноккомпозитов FeCoNi/C путем выбора полимера, температурного режима синтеза, соотношения металлов в прекурсор, ИК-нагрева. Проведено сравнение свойств МУНК, синтезированных на основе различных полимеров, и сделаны рекомендации по их использованию.

3 Созданы демонстрационные образцы радиопоглощающих материалов, в которых в качестве дисперсного компонента наполнителя используется FeCoNi/C и показана эффективность его использования в СВЧ-приборах (усилитель-клизотрон).

Научные положения, выносимые на защиту

1 Особенности протекания процесса пиролиза в прекурсорах Fe_{нитр.}-Co_{нитр.}-Ni_{нитр.}/ПАН и Fe_{нитр.}-Co_{нитр.}-Ni_{нитр.}/ПВС в зависимости от типа полимера. Выбор режима термообработки.

2 Механизм формирования наноккомпозитов FeCoNi/C из прекурсоров Fe_{нитр.}-Co_{нитр.}-Ni_{нитр.}/ПАН и Fe_{нитр.}-Co_{нитр.}-Ni_{нитр.}/ПВС под действием ИК-нагрева,

и влияние условий синтеза на получение МУНК с заданными составом и свойствами.

3 Результаты изучения структуры, морфологии, фазового и химического состава, электромагнитных и радиопоглощающих свойств, синтезированных нанокompозитов FeCoNi/C методами РФА, сканирующей и просвечивающей микроскопии, комбинационного рассеяния света, мессбауэровской спектроскопии, вибрационной магнитометрии, доказавшие возможность и эффективность управления свойствами МУНК.

4 Влияние состава и структуры нанокompозитов FeCoNi/C на поглощение ЭМИ в диапазоне 3-12 ГГц. Механизм поглощения ЭМИ в диапазоне 3-12 ГГц для нанокompозитов FeCoNi/C.

Апробация работы. Основные положения и результаты исследований докладывались на 15-й Международная конференции «Современные инструментальные системы, информационные технологии и инновации (МТО-49)». – Москва, 2020 г.

Публикации. По результатам диссертации опубликовано 2 статьи в рецензируемых журналах, входящих в список ВАК по специальности, и одновременно, в виде переводных версий, в системы WoS и Scopus.

1. Муратов Д.Г., Кожитов Л.В., Коровушкин В.В., **Казарян Т.М.** Синтез, структура и электромагнитные свойства нанокompозитов с трехкомпонентными наночастицами FeCoNi // Известия ВУЗов: Физика. – 2018. - Т. 60. - №11. – С.

2. Муратов Д.Г., Кожитов Л.В., **Казарян Т.М.** Синтез и электромагнитные свойства нанокompозитов FeCoNi/C на основе поливинилового спирта // Известия ВУЗов: Материалы электронной техники. – 2020. - №1. – С.

Личный вклад автора

1. Поиск и анализ литературных данных по теме исследования, синтез всех серий металлоуглеродных нанокompозитов, измерения свойств, определение структуры МУНК, испытание МУНК в качестве дисперсионного наполнителя.
2. Обработка и обобщение экспериментальных данных.

3. Подготовка статей и диссертационной работы.

Структура и объем диссертации

Диссертация содержит введение, 4 главы, заключение, список использованных литературных источников, приложение. Работа содержит 42 рисунка и 12 таблиц. Список используемой литературы включает 107 наименований. Общий объем диссертации составляет 122 страницы.

Глава 1. Состояние научной проблемы синтеза металлоуглеродных нанокомпозитов с многокомпонентными магнитными наночастицами

1.1 Классификация методов синтеза наночастиц

Нанокомпозит (полимерный нанокомпозит) представляет из себя многокомпонентную систему, которая состоит из пластичной основы (матрицы) и наполнителей, размер кристаллитов которых находится в нанометровом масштабе, а также обладают уникальными либо улучшенными свойствами. Из определения следует, что для синтеза металлополимерных нанокомпозитов, требуется полимер с сложной «запутанной» структурой длинных цепей макромолекул, и кроме этого, обладает способностью образовывать комплексы. Подобное сочетание характеристик матрицы позволяет ограничить диффузию и соединить металлические атомы [1]. Металлоуглеродные нанокомпозиты обладают наноструктурой, которая содержит кластеры металла, стабилизированные в углеродных структурах, в форме пленок, порошков или волокон, или иными словами, частицы металлов проассоциированы с углеродной фазой. Современные исследования показывают, что в большинстве случаев формы таких металлических наночастиц в композите являются сферическими или цилиндрическими [2]. Процессы стабилизации и ассоциирования наночастиц с углеродной фазой создают прочный комплекс «металл – углеродный материал», благодаря чему частицы металла стабильны при нагреве на воздухе. Также, в наноструктурированных металлоуглеродных материалах присутствуют необычные явления – аномальное магнитосопротивление, большой магнитокалорический эффект и др. Кроме этого, в зависимости от условий синтеза могут изменяться размеры и структуры наночастиц, благодаря чему становится возможным получение нанокомпозитов с требуемыми магнитными свойствами [3]. Особенности свойств подобных

нанокompозитов определяются в первую очередь способами и методами их получения.

На данный момент существуют различные способы синтеза наноматериалов в различных состояниях (нанопорошки, пленки или включения в различные матрицы). В основе нанофаз используются металлы, диэлектрики, полупроводники, ферро- и ферромагнетики, и т.д.

Наиболее влияющие характеристики на синтез наночастиц являются:

1) неравновесность систем. Большинству наносистем присуща термодинамическая нестабильность. Синтез протекает в неравновесных условиях в результате чего образуется спонтанное зародышеобразование, нарушается рост и агрегация наночастиц.

2) высокая химическая однородность. Данный критерий может быть достигнут лишь при условии, что в процессах синтеза нет разделения компонентов в пределах одной наночастицы или между частицами.

3) монодисперсность. Размер наночастиц влияет на их свойства. Чтобы материалы обладали специфичными функциональными характеристиками необходимо, чтобы синтезированные частицы обладали наименьшим распределением по размерам [4].

Физические методы от химических и физико-химических отличаются тем, что отсутствует образование новых соединений из прекурсоров. Однако данный факт не исключает появления новых химических связей при непосредственном росте наноструктур. Наиболее известными методиками являются молекулярно – лучевая эпитаксия и различные способы испарения. В основе данных принципов особую роль играет инертная среда, которая необходима для того, чтобы препятствовать образованию дополнительных химических реакций, или же наоборот, намеренно проводят синтез в присутствии кислорода, с целью получения оксидных наночастиц. Кроме этого, к физическим методам относят различные типы литографий. Технологии лито процессов позволяют получить полупроводниковые элементы и транзисторы с размером до 3 нм. Эта область

особенно быстро развивается в связи с потребностью минимизации элементов в электронных схемах и процессорах.

Две группы формирования наноструктур определяются способами получения наноматериалов – подход «сверху вниз» (bottom-up), в основе которого размельчение крупных частиц до наноразмерного масштаба; и «снизу вверх» (top-down), рост наночастиц и соединение в наночастицу отдельных атомов. Классификация с примерами представлены на рисунке 1 [5].

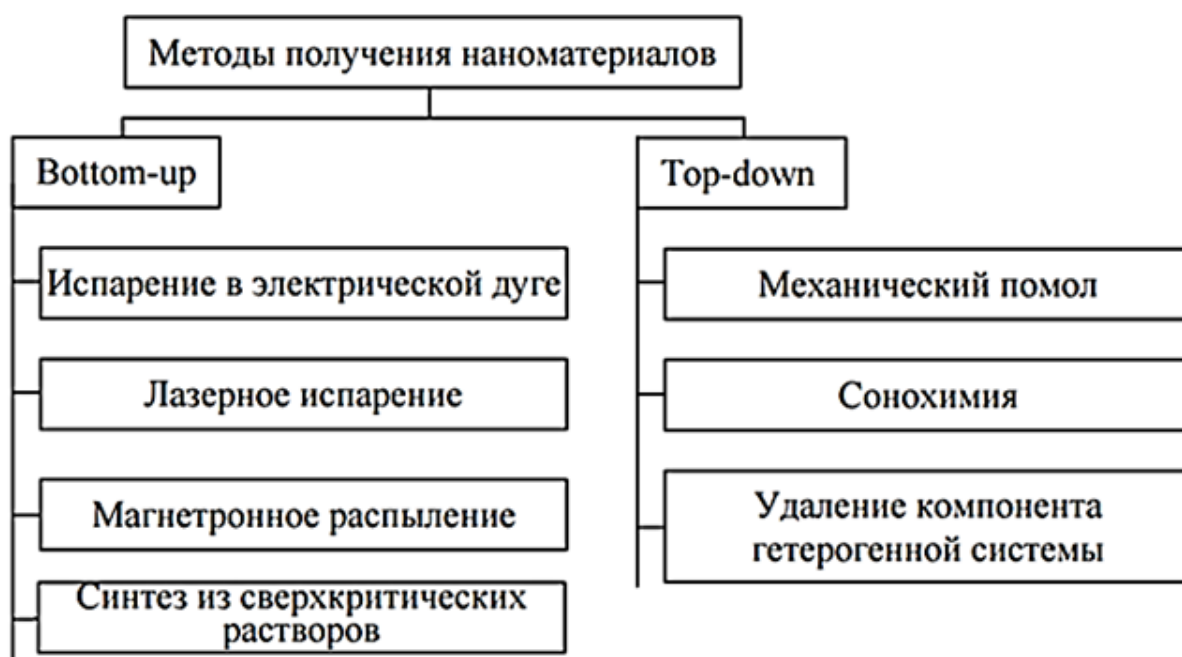


Рисунок 1 – Методы получения наноматериалов

Помимо общепринятых классификаций методик синтеза, возможно также расширение устоявшихся способов за счет совмещения с сторонними областями науки, например, компьютерного моделирования [6]. В работе рассматривается синтез металл/углеродных наночастиц на основе поливинилового спирта. Актуальность подхода заключается в прогнозировании поведения и влиянии металл/углеродных нанокомпозитов различных типов на полимерную матрицу при теоретическом и практическом исследованиях. Синтез применяется с использованием окислительно-восстановительных процессов. Компьютерное моделирование позволяет теоретически построить модель реакций, а также

определить наиболее оптимальные энергетические состояния. В результате возможно определить под действием каких соединений (в данном случае оксида металла) происходит влияние на размер, расположение и форму будущих металлических наночастиц. В работе [6] авторами отмечено, что формирование слоистой структуры поливинилового спирта обеспечено за счет водородных связей, и как результат реакций дегидратации и дегидрирования, которые приводят к структурированию цепей.

На протяжении многих лет ведется исследования по синтезу металлоуглеродных наночастиц с помощью детонационного синтеза (ДНА) [7]. В диссертации детально описана методика, основанная на высокоскоростном терморазложении металлосодержащих соединений в углеводородной среде, а также влияние и взаимодействие частиц металлов на полимерную матрицу. Автор подчеркивает, что в результате исследований возможно получение нанокompозитов с использованием в качестве основы матрицы полиэтилена высокого давления (ПЭВД) и ДНА для изменения характеристик конечного продукта. Полученные композиционные материалы, с наличием Fe, Co, Ni и локализованных в объеме ПЭВД, а также с микрогранулами наноалмаза (ДНА) на поверхности, являются перспективными метаматериалами для применения и решения ряда задач в радиопоглощении. Полученные данным способом нанокompозиты обладают высокой эффективностью, теоретические положения согласуются с результатами исследований. В работе получены материалы с содержанием размера ОКР 3-20 нм. При исследовании магнитных характеристик, автор делает акцент, на том, что материалы, содержащие кобальт, обладают высокими значениями коэрцитивной силы, намагниченности насыщения и магнитной анизотропии, со значениями 700Э, 1,05 $\mu\text{В/атом}$, $6 \cdot 10^5$ Дж/м³ соответственно. При исследовании характера поведения петель гистерезиса выявлено смещение относительно начала координат. Данное явление объясняется результатом присутствия обменных процессов, которые возникают из-за сложного состава магнитных наночастиц. В ходе исследования

выдвинута теория, что тип строения магнитных частиц металлоуглеродного нанокompозита носит многослойный характер [7].

Металлоуглеродные наночастицы могут быть получены с помощью синтеза в электрической дуге или электродуговом разряде постоянного тока в инертной среде при атмосферном давлении. В процессе синтеза полностью или частично разрушается анод, благодаря чему возможно образование атомных соединений с составом анода, способных при высоких температурах соединяться на атомарном уровне. Методика позволяет использовать металлы способных интенсивно испаряться в диапазоне температур, реализуемых в дуге (3000 – 5000 K). По данной технологии возможно использование почти всех металлов за исключениями тугоплавких, таких как вольфрам и молибден [8].

В работе [9] описаны свойства металлоуглеродных нанокompозитов Fe-C и Ni-C, полученных методом синтеза дугового разряда в жидкости с порошковым анодом в толуоле. Авторами определена кристаллическая структура и фазовый состав порошков. Диаметры частиц составляют от 1 до 270 нм в зависимости от образца и содержания исходных компонент. Исследования магнитных свойств показали, что коэрцитивная сила полученных образцов составляет от 6 до 50 Э, намагниченность – от 58 до 222 А·м²/кг при температурах от -196 и 20°С.

В работе [10] методом газозафазного синтеза в смешанной среде аргона и бутана получены наночастицы Fe и Ni инкапсулированные в углерод. При изучении свойств морфологии и структуры были использованы такие методы, как: мессбауэровская спектроскопия, высокоразрешающая просвечивающая электронная микроскопия, рентгеноструктурный анализ на дифрактометре ДРОН-6 и излучении CuK_α . Исследования структуры показали, что средний размер ядра варьируется в диапазоне от 5-20 нм, а толщина углеродной оболочки составляет около 2 нм. Кривые намагничивания нанокompозитов Fe/C, полученные при условиях 300K и 2K в полях до 5Т, показывают расхождение расчетной (2K) и экспериментальной составляющих (300K) – расчётная кривая проходит существенно выше. Авторы объясняют это явление физическими особенностями нанообъектов, которые связаны с изменением свойств при

уменьшении до наноразмерного масштаба, и магнитных взаимодействий, вроде неоднородного обмена, локальной анизотропии и др., которые сохраняются при 2К. Аналогичны исследования нанокомпозитов Ni/C – экспериментально не достигнуто значение теоретической модели.

Синтез наноматериалов с использованием электрической дуги получил развитие благодаря Кречмеру и его исследованиям [11]. Позднее метод синтеза стали использовать для получения углеродных нанотрубок [12]. Еще позже, стало возможным использование электрической дуги для синтеза металлоуглеродных наночастиц [13, 14].

В работе [15] с адаптацией плазменно-дуговой технологии синтезированы наночастицы оксидов и карбидов вольфрама и алюминия.

Существует также способ магнетронного распыления. Преимуществами данного метода являются скорость образования плёнки и точность воспроизведения состава исходных компонент. Применение подобной технологии позволяет получать покрытия почти из всех металлов, сплавов или полупроводниковых материалов с неизменным стехиометрическим составом. Прямую роль в процессе формирования играет атмосфера, при контроле которой возможен синтез различных плёнок, вроде оксидов, нитритов, карбидов, сульфитов и других материалов. Если говорить о скорости осаждения, то она связана с силой тока разряда или мощности, а также давлением рабочего газа. Принимая во внимание все эти факторы, требуются особые источники питания, обладающие системой гашения дуговых разрядов во избежание неустойчивости характеристик магнетронной распылительной системы. Силу тока разряда должна поддерживаться с высокой долей точности. Это позволяет обеспечить воспроизводимость и стабильность процесса. Общепринято, что в качестве среды применяются смеси инертных и реакционных газов, осуществляется подбор парциальных давлений компонентов газовой составляющей при постоянном общем давлении, которое поддерживается с высокой точностью. Достижение требуемого состава соединений предъявляют необходимость сложных систем откачки газов и высокочистые материалы для распыления. С

помощью данной технологии невозможно синтезировать оксидные плёнки при высокой скорости, т.к. происходит резкое окисления катода – мишени. При наличии данного явления используют высокочастотное магнетронное распыление, которое может напылить диэлектрические материалы в магнитном поле при сохранении стехиометрического состава при большей скорости испарения [16].

Одной из привлекательных сред для синтеза представляют собой флюиды или сверхкритические растворы. Уникальность методики с использованием подобных компонент заключается в возможности модификации формирования наночастиц как неорганических, так и органических материалов. Из-за этого возникает повышенный интерес получения наноструктурных частиц именно по данной технологии, т.к. это предоставляет широкие перспективы использования в катализе, фармацевтическом производстве, сенсорах и иных электронных устройствах. Данным методом получают наночастицы металлов Ag, Au, Pt, Pd, Rh, а также их композитов, соединения типа LiFePO_4 , полимерно-покрытые инкапсулированные неорганические наночастицы. Если рассматривать в разрезе слоистость архитектуры – то возможно получение как моно- так и полислоев, причем на различных поверхностях. Описываемый метод синтеза примечателен тем, что при синтезе полислоистых материалов, наночастицы не теряют своих свойств [17].

Так в работе [18] получены наночастицы полистирола методом сверхкритического флюидного антирастворителя. В результате синтезированы изометричные, слегка ограненные частицы, размер которых в пределах 50 – 100 нм.

Механический помол и механохимический синтез относятся к категории методики получения наночастиц «сверху вниз». Однако, данным методом в основном получают частицы с конечным размером больше в субмикронном диапазоне (100 – 1000 нм), чем в «нано» (1 – 100 нм). Привлекательность механического воздействия заключается в возможности получения новых соединений, которых сложно получить обычными химическими методами.

При проведении механического измельчения твердых веществ используют специальные приспособления. При достаточно крупном измельчении наиболее распространено использование щековых дробилок; в случае средних – валковых дробилок; тонкого – шаровые мельницы, а также дисковые истиратели и фрикционные столы. Достижение коллоидных размеров возможно с помощью коллоидных мельниц [19].

Сонохимический синтез является применением ультразвука для стимуляции или ускорения химических реакций и процессов. С помощью сонохимии синтезированы полые сферические наночастицы PbS с диаметром 80 – 250 нм в работе [20]. Характеристики наночастиц исследованы с помощью рентгенографии, ИК-Фурье спектроскопии, ПЭМ высокого разрешения и СЭМ.

Методика получения наноразмерных материалов, в основе которой заключается удаление одного из компонентов гетерогенной системы, в результате анодного растворения или химической реакции, позволяет получить высокопористые и мелкодисперсные системы или нанокompозиты. К недостаткам способа синтеза относят довольно широкое распределение частиц по размерам, неупорядоченное расположение атомов в структуре частиц, но зато имеется возможность получать анизотропные наноструктуры.

Литография – еще один пример категории метода «сверху вниз». Этот метод надежно закрепился, как технология синтеза материалов элементов памяти компьютеров, электронных схем. Среди достоинств можно выделить прецизионный контроль размеров и положения всех элементов, в том числе и создания из них больших массив [21].

Подходы метода «снизу-вверх» основываются на процессах самосборки, в результате которых возможно образование массивов из одинаковых элементов, с размерами элементов меньше, чем в литографии. Среди недостатков выделяют неизбежное наличие дефектов упаковки атомов химических элементов [22].

1.2 Синтез нанокompозитов с многокомпонентными наночастицами металлов группы железа

Для синтеза многокомпонентных наночастиц металлов группы железа, а также нанокомпозитов их содержащих применяются как методы, основанные на чисто физических процессах диспергации веществ с их последующим взаимодействием, так и не менее популярными, и перспективными являются методы, основанные на т.н. «мокрой химии». К последним относится и достаточно дешевый с точки зрения оборудования и относительно простой с точки зрения реализации метод гидротермального или сольвотермального синтеза [23].

Основу идеологии гидротермального метода составляет высокая растворимость при высоких температурах и давлении неорганических веществ с высокой концентрацией в воде, с последующей кристаллизацией растворенного материала из жидкой фазы. Метод синтеза является контролируемым, т.е. возможно установить необходимые условия, такие как давление паров, температуры и времени реакции, что позволяет создавать высококачественные частицы в нанометровом размере. Кроме этого, возможно варьирование этих параметров для достижения максимальной высокой скорости спонтанного зародышеобразования и наименьшего распределения наночастиц по размерам. По данной технологии происходил синтез наночастиц LiFePO_4 с размером ОКР 38,6 нм [23].

Пиролитические методы синтеза также не менее интересны с точки зрения масштабируемости, непрерывности и себестоимости. Помимо этого, методы данной группы позволяют синтезировать наночастицы типа «ядро-оболочка», в т.ч. и в составе нанокомпозитов. Нанокомпозиты типа «ядро-оболочка» обладают свойствами, которые могут варьироваться в широком диапазоне, из-за различных составов материалов ядра и оболочки, их размера и структуры.

Авторы работы [24] приводят данные о синтезе и свойствах МНК $\text{MgFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ для биомедицинских применений по принципу core (MgFe_2O_4) - shell (SiO_2). Создание МНЧ MgFe_2O_4 производилось методом пиролиза ультразвуковой аэрозоли; SiO_2 наносилось путем золь-гель технологии. В качестве исходных материалов гексагидратов и нонагидратов нитратов магния и

железа ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$). Соли металлов смешивались в дистиллированной воде в молярном соотношении $\text{Mg}:\text{Fe}$ 1:2 соответственно. При пиролизе прекурсор распылялся ультразвуковым вибратором при частоте 1.6 МГц. Полученные капли переносили поток газа в кварцевый реактор в виде трубки. Температура пиролиза составляла 700°C для достижения наилучшей кристалличности и морфологии. Заключительным этапом являлось нанесение оболочки SiO_2 с помощью зол-гель метода. Исследования структуры и морфологии проводились с помощью ПЭСЭМ и рентгеновского дифрактометра, благодаря чему подтверждено формирование нанокompозита ядро (MgFe_2O_4) – оболочка (SiO_2). Размеры агломерированных нанокристаллитов составляли $\sim 9,6$ нм и $\sim 11,5$ нм, а толщины оболочек ~ 30 нм и ~ 50 нм.

В работе [25] авторы приводят описание методики синтеза нанокатализаторов с ядром PtFe в оболочке PtRuFe ($\text{PtFe}/\text{PtRuFe}$). Промышленный катализатор Pt/C (20 мас.% Pt) добавляли в раствор из деионизированной воды (30 мл) и этанола (30 мл) для последующего перемешивания ультразвуком в течении 10 часов при комнатной температуре [26]. На следующем этапе был добавлен дофамин 20 мг, растворенный в 20 мл трис- HCl ($\text{pH}=8,5$, 50 мМ) и перемешивали в течении 12 часов. Методика сбора нанокompозита заключалась в центрифугировании и промывании в деионизированной воде, с последующей сушкой в течении 12 часов при 60°C . Затем RuCl_3 и FeCl_3 были добавлены в воде и перемешивались в течении 12 часов. Также был добавлен раствор тетраэтоксисилана и HCl ($\text{pH}=3$) в равном соотношении 2 мл и перемешиванием в течении 2 часов. Через сушку в пустой среде в чашках Петри получены композитные пленки $\text{Pt}/\text{C}@\text{PDA}-\text{Ru}^{3+}\text{Fe}^{3+}@\text{SiO}_2$ для последующего отжига в среде аргона (90 %) и водорода (10 %) при температуре 800°C в течении 4 часов [26]. После медленного охлаждения образцов до комнатной температуры, композиты протравливались HF , для удаления слоев диоксида кремния и избыточных частиц Fe . Полученные продукты промывали спиртом и деионизированной водой с окончательной сушкой в вакууме при 60°C в течении 24 часов. С помощью ПЭМВР

установлено образование наночастиц PtFe с малым диаметром 4-5 нм, средняя толщина оболочек составила ~2 нм.

Автор работы [26] описывает двухстадийные (получение прекурсора – термическая обработка) методы синтезов core/shell наночастиц сложных оксидов состава $\text{Li}_{1+a}\text{Ni}_b\text{Mn}_c\text{Co}_d\text{O}_{2-\delta}$ ($0 \leq a \leq 0,2$, $0 \leq b \leq 0,6$, $0 \leq c \leq 1,5$, $0 \leq d \leq 0,9$) инкапсулированных в углероде. Рассматриваются материалы полученные твердофазным и золь-гель методами, а также термодеструкцией в масле. В зависимости от состава и условий синтеза размеры ОКР ядра изменялись от 50-70 до 90-140 нм. Размеры оболочки, соответственно, достигали 1-5 нм.

В работе [27] авторы описывают методику синтеза высокочувствительного неферментного электрохимического датчика глюкозы по принципу «ядро-оболочка» на основе слоистого двойного гидроксида никель-кобальта (NiCo-LDH) и иерархической наноструктуры карбоната меди кобальта (CCCH) на Cu (NiCo-LDH/CCCH/CuF). Сначала CuF погружали в раствор HCl (1M) на 0.5ч для удаления оксидного слоя на поверхности. Впоследствии предварительно обработанный фторид меди (I) трижды промывали ацетоном, этанолом и деионизированной водой. После этого были смешаны 7.56г $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ и 2.4г $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в деионизированной воде с образованием гомогенного раствора (около 10 минут). CuF помещали в этот раствор и переносили в автоклав на 100 мл. Реакция была проведена при 90 °C в течении 12 часов. После очистки и сушки при 70 °C в течении 6 часов был получен розовый CCCH/CuF. Для получения электрода NiCo-LDH/CCCH/CuF сначала добавляли 0,42 mM $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0,28 mM $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 1 г СТАВ и 30 мл метанола в 6 мл деионизированной воде с последующим перемешиванием до получения гомогенного раствора. Затем полученный CCCH/CuF погружали в 100 мл тефлоновой автоклав, с дальнейшим нагревом до 180 °C для синтеза наноструктуры NiCo-LDH на поверхности наностержней CCCH. После этого можно получить NiCoLDH/CCCH/CuF промывкой и сушкой при 80°C в течении 12 часов. Авторы отмечают, что с увеличением мольного отношения Co толщина нанолистов уменьшается с ~100 нм до ~30 нм. С помощью ПЭМВР получены

данные о наличии интервала между полосами решеток 0,51, 0,23, 0,255 нм, которые соответствуют плоскостям (020), (231) и (040) фазы CСCH. Также, получены изображения элементарного картирования, которые демонстрируют распределение элементов Co и Ni на NiCo-LDH/CСCH.

1.3 Синтез металлоуглеродных нанокомпозитов с использованием ИК-пиролиза

В настоящее время магнитные капсулированные наночастицы применяются в таких сферах, как: носители информации, носители для биомедицинских применений, катализ и др. [23]. До сих пор магнитные диски не потеряли своей актуальности и проводятся дополнительные исследования по развитию «жесткой памяти». Развитие данной технологии возможно благодаря использованию сред с микронными размерами состава γ -Fe₂O₃, Co – γ – Fe₂O₃, Fe или Fe – Co [28]. Исследование данной области имеет наибольший вклад в развитие и увеличение плотности записи носителей информации.

Наночастицы сплавов на основе Fe, Co и Ni обладают полным или частичным окислением в обычных атмосферных условиях, что вызывает трудности для операций хранения, транспортировки и применения в целом. В процессе окисления образуется окисная пленка размера по толщине сопоставимым с размером самой частицы, что в результате, сказывается не в лучшую сторону для магнитных свойств. Данный фактор приводит к тому, что всё чаще подобные наночастицы изучаются в составе инкапсулированных металлоуглеродных нанокомпозитов [29].

ИК-нагрев широко применяется для синтеза полимерных нанокомпозитов. Он обеспечивает скоростное, направленное, равномерное нагревание, а также экономичное энергопотребление. Кроме этого, ИК-нагреватели обладают повышенной устойчивостью без каких-либо негативных последствий к попаданию влаги и других веществ.

Известно, что при воздействии ИК-излучения в полимерах происходят химические превращения, в результате которых, формируется надмолекулярная упорядоченная структура типа фуллеренов [30]. В подобной структуре возможно образование специфичных форм углерода, например, крупных (диаметром 2,5 мкм) и мелких (200 нм) сферолитов. При исследовании композитов синтезированных с использованием полимеров полиакрилонитрил, поливиниловый спирт, полистирол, целлюлоза, полиэтилентерефталат и солей металлов Al, Cu, Ag, Fe, Co, Ni при некогерентном ИК-излучении было обнаружено увеличение реакционной способности макромолекул в сравнении с аналогичными условиями при термическом отжиге [31]. Данное явление объясняется наличием воздействия ИК-облучения в результате которого происходит уменьшение энергии колебательного перехода сегментов макромолекул. При использовании ИК отжига процессы должны протекать еще быстрее за счет более высокой плотности мощности ИК-излучения. Кроме этого, ИК-нагрев обладает синэнергетическим эффектом, который заключается в увеличении кинетической энергии композита при поглощении ИК-излучения полимером [32].

В работе [33] представлена методика синтеза наночастиц Fe (ИКТ-ХТ/Fe) и Co (ИКТ-ХТ/Co) в матрице хитозана с помощью ИК-пиролиза. Прекурсоры получены из совместного раствора хитозана и солей металлов $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Диапазон ИК-нагрева 300-800 °С. Концентрация металлов в растворе – 20 мас.% от полимера, концентрация ХТ в 2 %-м растворе уксусной кислоты составляла 5 мас. %. С помощью ПЭМ подтверждено формирование МУНК, с равномерно распределенными наночастицами в матрице полимера. Вычисления средних размеров частиц предоставили результаты об изменении в зависимости от температуры синтеза 500:600:800 °С 16:23:37 нм для композитов ИКТ-ХТ/Fe и 7:8:28 нм при тех же температурах для ИКТ-ХТ/Co.

В работе [34] методом пиролиза прекурсоров полученных из гидратов хлорида никеля и ПАН синтезированы нанокомпозиты Ni/C. С помощью ПЭМ получено подтверждение о равномерном распределении наночастиц в объеме

углеродной матрицы. Размер частиц варьировался от 15 до 25 нм в диапазоне температур синтеза 150 – 700 °С.

Из анализа литературы (методик синтезов) следует, что сплав Fe – Co представляет из себя перспективный магнитомягкий материал. Среди сплавов и металлов группы железа, соединения Fe-Co обладают самыми высокими значениями намагниченности, намагниченности насыщения, температуры Кюри [35].

Соединения твердых растворов типа $\text{Fe}_{100-x}\text{Co}_x$ в обширной номенклатуре составов обладают структурой ОЦК-решетки. Показатели намагниченности насыщения достигают максимальных значений при 35 ат. % содержании Co. С помощью различных методик исследований установлено, что при легировании магнитные характеристики этих сплавов увеличиваются [36].

Однако, изучения структуры и морфологии сплавов железо-кобальт демонстрируют, что материалы обладают относительно высокой хрупкостью, и это осложняет их практическое применение. Наглядным примером выступает сплав FeCo, с содержанием 50 масс. % железа и 50 масс. % кобальта, при обладании такими характеристиками как: высокая индукция насыщения и хорошая магнитная проницаемость, тем не менее, он уязвим к холодным температурам. Причиной подобного недостатка выступает образование упорядоченной α -фазы при температуре меньше 730 °С при переходе «беспорядок – порядок» [37].

Методика синтеза МУНК Fe-Co на основе ПВС с использованием ИК-нагрева представлена в работе [38]. Из совместного раствора ПВС гидронитратов железа и кобальта в дистиллированной воде с последующим ИК-пиролизом при температурах 300, 400, 500, 600, 700°С получены нанокомпозиты Fe-Co с соотношением металлов 1:1. С помощью ПЭМ получены данные о среднем размере частиц для температур 600, 700°С (6,6 и 12 нм, соответственно).

По технологии получения прекурсора из растворов солей металлов получены металлоуглеродные нанокомпозиты NiCo/C в [39]. Исходный прекурсор был получен из совместного раствора ПАН и гексахлоридов

соответствующих металлов в ДМФА. Исследования РФА показали, что наночастицы обладают преимущественным размером 60 и 78 нм в интервале температур синтеза 700 и 800 °С [39].

Работа [40] посвящена разработке технологии синтеза нанокompозита FeNi_3/C с использованием ПАН и солей хлоридов металлов ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Результаты проведенных исследований морфологии показали, что возможно проведение контролируемого синтеза за счет изменения параметров процесса синтеза (температура, концентрация, режимы термообработки) и возможно получения наночастиц сплава с определенными требуемыми размерами и магнитными свойствами. Размер частиц FeNi_3 составил от 10 до 80 нм и зависел от температуры синтеза и концентрации металлов.

В статье [41] приводятся результаты исследования нанокompозитов Cu/C , синтезированных с помощью ИК-пиролиза (диапазон 300-700°C) прекурсоров на основе ПАН и ацетата меди (II). Исследования ПЭМ предоставили данные о наличии частиц меди 5-200 нм инкапсулированных в углероде.

1.4 Синтез наночастиц FeCoNi

При получении наночастиц с размерами 1 – 20 нм требуется решать вопрос о стабилизации, т.к. при таких размерах появляются эффекты высоких поверхностных энергий. Причиной возникновения является наличие на поверхности химических модификаций основного состава. В зависимости от образованных соединений возможны различные влияния на магнитные характеристики, в том числе и существенные изменения магнитных свойств материала в целом [42]. Чтобы сохранить возможность получения монослоев частиц, в ходе химического синтеза поверхности наночастиц металлов или сплавов покрываются специальными поверхностно-активными веществами (ПАВ) или лигандами, что в свою очередь позволяет сохранять возможность получения монослоев частиц [43].

На данный момент интенсивно исследуются физические свойства наночастиц, особенно с приобретаемыми поверхностными или квантово-размерными эффектами [44]. Повышенное внимание уделяется магнитным характеристикам наночастиц, в которых выявлены существенные отличия между нано и макро-размерами. На сегодняшний день проведено множество исследований, способных объяснить эти эффекты.

Одной из главных причин изменения характеристик объектов при их уменьшении является рост относительной доли поверхностных атомов [45]. Отсюда следует главная закономерность – чем меньше размер частицы, тем больший вклад на свойства вносит поверхностная энергия.

В числе первых работ, где были описаны магнитные свойства материала, состоявшего из изолированных друг от друга наночастиц размерами 3-10 нм в немагнитной твердой диэлектрической матрице, датируется 1980 г. [46]. С применением исследований методами рентгеновского малоуглового рассеяния и мессбауэровской спектроскопии доказан наноразмер частиц и их состав [47]. На сегодняшний день, совершенно точно установлены закономерности отличий физических параметров наночастиц и соответствующего компактного материала.

С изменением состава, размеров, форм, строения наночастиц, степени дефектности, взаимодействия частиц и окружающей их матрицы, а также соседними частицами [48], температуры и давления синтеза, возможно влияние на магнитные характеристики. Однако, далеко не всегда возможен контроль этих факторов при синтезе наночастиц, поэтому образуются отличия свойств однотипных наноматериалов.

В соединениях с нестехиометрическим составом, в которых находится один или больше ферромагнитный элемент, могут присутствовать флуктуации концентраций, в результате чего и формируются магнитные кластеры. При высоких температурах возникает ансамбль суперпарамагнитных частиц. При понижении температуры и наличии ферромагнитного взаимодействия образуется ферромагнитный переход. Уменьшение температуры, также

оказывается воздействие на отдельные магнитные моменты, которые находятся в том же положении, что и магнитные кластеры. Таким образом, можно сказать, что происходит «замерзание» этих моментов в беспорядочных ориентациях. Полученные материалы носят название микромагнетики или кластерные стекла [49].

При разработке одной из главных задач ставится достижение максимально возможных показателей коэрцитивности для затруднения изменчивости направления вектора намагниченности при тепловых флуктуациях [50].

Многие магнитные материалы при размерах частиц до десятков нанометров проявляют суперпарамагнитный характер. При воздействиях тепловой энергии отдельные моменты атомов сохраняют свое упорядоченное состояние по отношению друг к другу, а магнитный момент материала неустойчив. Данное явление способствует исчезновению гистерезиса и сохранения сигмоидальной формы $M(B) - H$ кривой намагниченности [51].

В настоящее время существует множество сплавов на основе металлов группы железа, обладающих магнитными свойствами. В состав сплавов могут входить не только металлы, но и неметаллы. В сплавах могут быть два и более компонентов. В ряде случаев для сплавов металлов характерно проявление свойств, отличающихся от свойств компонентов того или иного сплава. Такие отличия определяются особенностями структуры и взаимодействия компонентов сплава. В случае наноразмерных сплавов помимо этого наблюдается отличие структуры и свойств от макроскопического сплава.

Один из перспективных методов – электрохимический синтез наночастиц (в том числе и сложных составов) развивается в последние десятилетия. При пиролизе аэрозолей или паров металлоорганических соединений (в жидком состоянии) популярным и перспективным является метод синтеза моно- и биметаллических наночастиц. В работе [52] продемонстрирован контролируемый синтез наночастиц тройных сплавов Fe – Co – Ni при помощи реакции водородного восстановления металлоорганических соединений с различным временем осаждения – 30, 60, 90 минут. В ходе исследования

физических свойств, авторы сравнивают размеры ОКР Co и Co-Ni-Fe (30, 60, 90 мин.), которые составляют 44,3 и 25,6, 31,3, 32,5 нм соответственно. Также отдельно отмечается факт, что размер частиц для тех же материалов существенно больше и составляет 79,7, 40,19, 55,95, 96,95 нм (для Co, Co-Ni-Fe 30, 60, 90 мин). Исследования морфологии материалов показали существенные отличия нанокристаллического Co и композиционных материалов. В случае последних, наночастицы обладают полной и компактной структурой, с более плотной поверхностью, меньшим количеством пор, а также, присутствуют межфазные границы. Однако, тип структуры и морфологии нанокмпоЗИТОВ не зависит от времени осаждения. В зависимости от длительности осаждения изменяются такие показатели, как микротвердость, коррозионная стойкость, шероховатость поверхности, размер частиц. Самыми лучшими сочетаниями этих характеристик обладают образцы, синтезированные при 30 мин.

В работе [53] авторы описывают методику получения субмикронных порошков однородного сплава FeNiCo с применением механического измельчения и использовании высокоэнергетической планетарной шаровой мельницы в течение 25 часов. Структурные свойства порошков исследованы с использованием методов рентгенофазового анализа (РФА), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и ПЭМ. Авторами установлено, что после 25 часов измельчения, размер ОКР составляет 19,26 нм. РФА подтвердил растворение Co и Ni в решетке Fe и образование пересыщенного твердого раствора Fe (Co, Ni). Пиковый сдвиг РФА, соответствующий плоскости (110) основной фазы, подтверждает уменьшение параметра решетки от 0,288 до 0,286 нм после измельчения. Изначальная морфология порошка неоднородна, но с ростом продолжительности процесса измельчения, происходит резкое уменьшение размера упорядоченных структур. С помощью ПЭМ было доказано, что материал является наноструктурным. Магнитные характеристики, а именно, максимальная плотность магнитного потока насыщения B_s составила 10,75 кГс, что относительно больше, чем у обычных магнитомягких ферритов и большей части пермаллоев.

В работе [54] авторы описывают получение наночастиц тройного сплава FeCoNi методом пиролиза. Из совместного раствора дициандиамида, гекса и нонагидратов нитратов металлов ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) в деионизированной воде при 50 °С были получены прекурсоры для последующего нагрева до 800 °С при выдержке 2ч в среде N_2 . С помощью ПЭМ и РФА получены данные о морфологии и структуре для подтверждения синтеза наночастиц сплава FeCoNi инкапсулированных в углероде. Авторы отмечают, что большого скопления частиц размером ~20 нм не наблюдалось. Рентгенофазовый анализ подтверждает формирование тройного сплава пиками 44°, 51°, 75°, которые соответствуют плоскостям (111), (200) и (220). Также, присутствует пик около 26°, определяющий плоскость (002) графитового углерода. Дальнейший анализ происходит с помощью исследования спектров комбинационного рассеяния. На КРС спектрах отчетливо присутствуют пики 1340 и 1570 см^{-1} , которые ассоциируются с D (беспорядок) и G (графитовая) связями.

Авторы работы [55] методом дистилляции с использованием одинарной флегмы из совместного раствора ЭДТА гекса и нонагидратов нитратов железа, кобальта и никеля получены нанокомпозиты тройного сплава FeCoNi. Синтез происходил по стадиям с интервалом 1ч. Сначала ЭДТА (10 мМ) смешивали в бидистиллированной воде (100 мл). Далее, с последующим кипячением при обратном холодильнике и температуре 60-80 °С добавляли в течение часа 10 мМ $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Следующая стадия, заключалась в аналогичном добавлении 12 мМ $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Заключительный этап – добавка 15 мМ $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ при тех же условиях. Полученный раствор был высушен при 80 °С до образования осадка. Полученный порошок подвергался отжигу в течение 1ч при температуре 400 °С в среде аргона. Методом РФА установлено образование наночастиц тройного сплава FeCoNi. По формуле Шеррера установлены размеры ОКР 41,04 нм.

Синтез наноразмерных многокомпонентных частиц Fe – Co – Ni методом пиролиза в среде водорода металлоорганических соединений путем

ультразвукового их распыления в одностадийном режиме представлен в работе [56]. Технология получения заключается в растворении нитратных солей $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в деионизированной воде и последующим распылением при 800 °С. Размер частиц и морфология были изучены с применением сканирующей и просвечивающих электронных микроскопий. В зависимости от концентрации прекурсоров получены следующие данные размерности кристаллитов – 35.7, 51.9, 59.8 (для концентраций 0.05, 0.2, 0.4 моль/л). Исследования магнитных свойств проводились с помощью вибромагнитометра в полях -20кЭ – 20кЭ. Намагниченность образцов варьировалась в диапазоне 101-136 ету/г, а коэрцитивное поле 15-29 Э. Увеличение коэрцитивности авторы объясняют увеличением размеров кристаллитов.

1.5 Фазовые равновесия в системе Fe-Co-Ni

Микроструктурный, термический, дилатометрический и микрорентгеноспектральный методы анализов позволили получить следующую зависимость (рисунок 3).

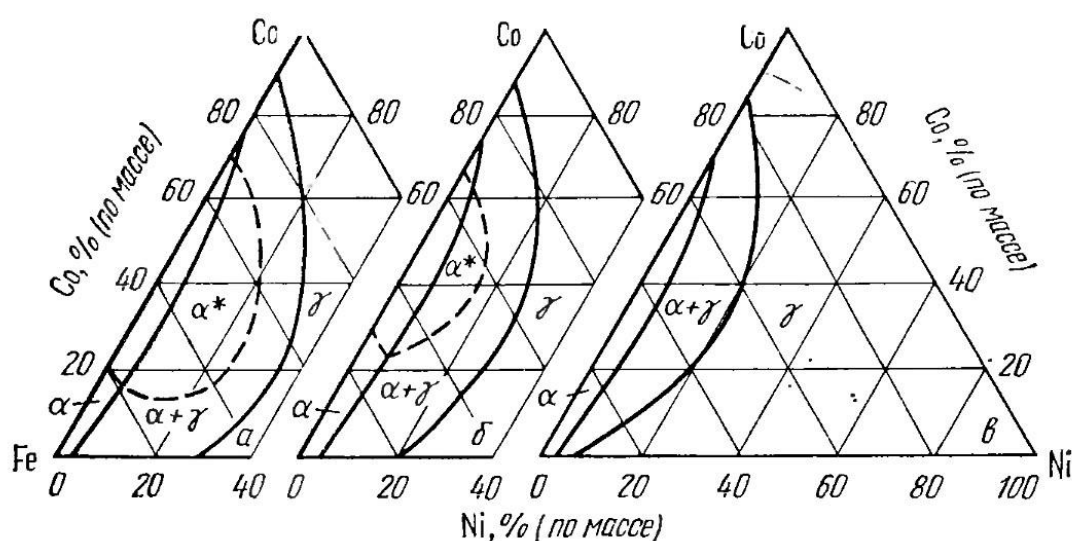


Рисунок 3 – Изотермические разрезы системы Fe-Co-Ni при 500 (а), 600 (б), 800°С (в)

С ростом температуры уменьшается область α -фазы, за счет снижения степени упорядочения выше критической температуры. В виду данного факта, при 800 °С α -фаза отсутствует полностью. Также при повышении температуры происходит сужение области $\alpha+\gamma$ [43].

1.6 Влияние Ni на магнитные свойства сплавов Fe-Co-Ni

Среди особых характеристик FeNi_3 (пермаллой) выделяют высокую магнитную проницаемость ($\mu \sim 100000$), значительный магниторезистивный эффект, малую коэрцитивную силу, и практически нулевую магнитострикцию [57]. Низкие значения магнитострикции открывают возможности применения сплава в качестве прецизионных магнитомеханических и иных типах устройств, где требуются стабильные размеры при непостоянном магнитном поле. Электрическое сопротивление пермаллоя изменяется обычно в пределах 5 %, зависимость которых определяется силой и направлением присутствующего магнитного поля [58]. FeNi_3 обладает ГЦК решёткой, кубической магнитной анизотропией с близкими к нулю коэффициентами.

При формировании сплавов железа с никелем в большинстве случаев образуются γ – твердые растворы. Сильное влияние на критических точек, фиксирующих превращение γ - в α -железо, оказывается содержание Ni в составе композита, кроме этого, с ростом концентрации никеля происходит смещение точек на диаграмме состояния, которые отображают превращение α - в γ -железо, вверх, а соответствующие точки превращения γ - в α -железо, перемещаются вниз. Переход $\gamma \rightarrow \alpha$ происходит при охлаждении, а $\alpha \rightarrow \gamma$ при нагреве никелевых и хромоникелевых сталей, а также проявляют большие петли гистерезиса [59].

Пермаллои обладают весьма интересным свойством, с уменьшением концентрации никеля увеличивается технологичный потенциал материалов. С помощью легирования возможно существенно улучшить полезные свойства

FeNi₃. Наглядным примером является добавление металлов хрома или молибдена, в результате чего происходит возрастание начальной проницаемости и электрического сопротивления. Кроме этого, подобная методика легирования способна значительно снизить индукцию насыщения сплава, уменьшить его чувствительность к различным механическим воздействиям. В случае добавления марганца или кремния к пермаллою – происходит увеличение удельного сопротивления сплава. Легирование медью позволяет улучшить магнитную проницаемость.

Практическое применение пермаллои находят в сердечниках малогабаритных трансформаторов, реле и магнитных экранов, т.е. в областях, где в значительной степени требуется большая максимальная и начальная магнитные проницаемости. FeNi₃ с низкими содержаниями Ni, синтезированные тонким прокатом, способны выдержать более высокий частотный диапазон [60].

Морфологические исследования демонстрируют рост равновесной концентрации никеля в α -твердом растворе на основе железа при понижении температуры и при 300 °C и получено значение ~7,5 ат. %. Происходит расширение двухфазной области $\alpha + \gamma$ при снижении температуры, при 300 °C положение границы $(\alpha + \gamma) / \gamma$ фиксировано при 56 ат. % Ni [61]. Диффузионные процессы в сплавах замедляются при температурах ниже 500 °C [62].

В длительно отожженных сплавах при температуре ниже 500 °C образуется интерметаллид FeNi₃ при 74 ат. % Ni. Наличие данного образования служит упорядочением γ -твердого раствора. Однако, согласно исследованиям, нет однозначной температуры упорядочения и фактически можно считать, что она находится в диапазоне от 493 до 503 °C. Кроме этого, отсутствуют экспериментальные данные, подтверждающие упорядочение твердого раствора при соотношении компонентов 1:1 [63].

Реакция эвтектики находится на 345 °C: $\gamma \leftrightarrow \alpha + \text{FeNi}_3$; точка эвтектики расположена при 52 ат. % Ni. На основе соединения FeNi₃ твердый раствор обладает широкой областью гомогенности: – 20 ат. % при 300 °C [64].

Т - Х диаграмма, которая описывает фазовые и структурные превращения в сплавах Fe – Ni представлена на рисунке 2.

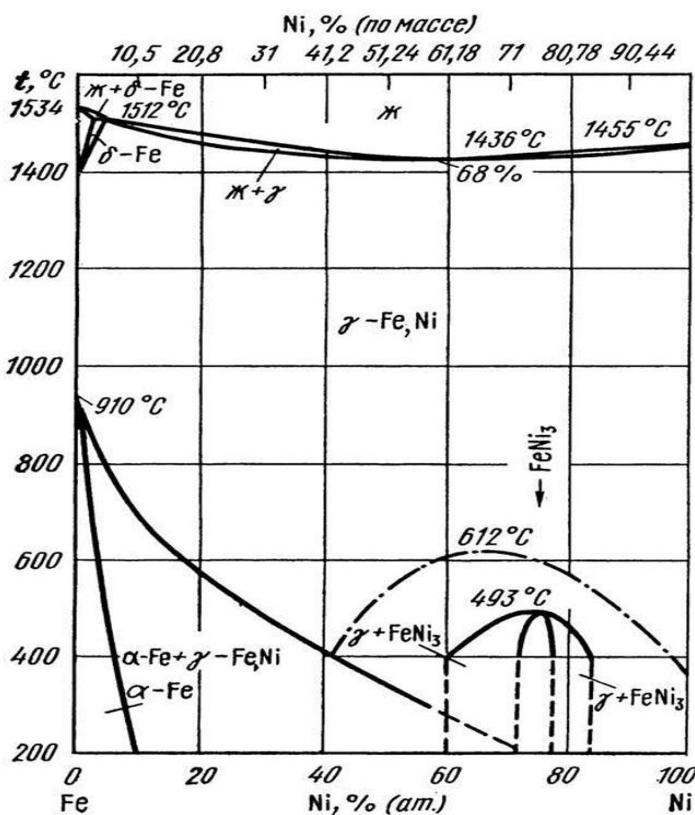


Рисунок 2 – Диаграмма состояния системы Fe – Ni

При производстве в условиях резкого понижения температуры не реализуется равновесное фазовое состояние сплавов, как представлено на диаграмме [62], из-за чего нет формирования упорядоченной формы γ -Fe – Ni в FeNi₃.

Композиты NiCo обладают свойствами магнитомягких материалов, высокой химической стойкостью, повышенной твердостью и сопротивлением износу, устойчивостью к коррозии [65]. Практическое применение данных сплавов относится к магнитной записи в виду их уникальных магнитных свойств [66].

Также, сплавы NiCo обладают достаточно высокими значениями коэрцитивной силы и остаточной индукции, и сохраняют высокий уровень этих свойств на протяжении длительного времени [66].

Выводы по главе 1

В настоящее время существует довольно обширное количество способов синтеза ферромагнитных частиц с субмикронными (нано-) размерами и различным распределением по размерам. Анализ методик синтеза, положительных и отрицательных сторон, а также достоинств и недостатков тех или иных способов получения нанокомпозитов показал, что синтез методом пиролиза прекурсора, состоящего из полимера и солей нитратов соответствующих металлов в заданных концентрациях с использованием ИК-нагрева в определенном интервале температур представляет перспективу и является альтернативой существующим методам, основанным на диспергационно-конденсационном подходе.

Используемые в работе полимеры ПАН и ПВС обладают наиболее подходящей структурой для взаимодействия с солями металлов за счет эффекта комплексообразования с боковыми группами полимеров, а также доступны в широкой номенклатуре на рынке. Выбрана тройная система Fe-Co-Ni в виду наличия ферромагнитных свойств и хорошим взаимодействием с углеродом, что благоприятно для создания металлоуглеродных нанокомпозитов. Также присутствует возможность варьирования магнитных характеристик за счет изменения относительного содержания всех трех компонентов (Ni, Co, Fe). Использование ИК-нагрева ускоряет полимерные превращения в области средних (150-350 °C) температур и снижает суммарное время термообработки прекурсоров. Кроме этого, за счет малой инерционности ИК-нагрева обеспечивается возможность более точного контроля режима термообработки и, соответственно, управления свойствами металлоуглеродных нанокомпозитов.

Глава 2. Термические исследования процесса пиролиза прекурсоров нанокompозитов

Поскольку одной из задач данной работы являлась разработка способа синтеза нанокompозитов на основе двух типов полимеров, разных по структуре, составу и свойствам, возникла необходимость изучить процессы термического превращения и карбонизации как самих полимеров, так и прекурсоров нанокompозитов на основе этих полимеров. С учетом специфики воздействия ИК-излучения на полимерную компоненту прекурсоров наибольший интерес для разработки методики и основ технологии синтеза нанокompозитов представляли термические превращения, протекающие в области температур от 150 до 400 С, т.е. там, где проявляется наиболее сильное влияние типа нагрева. Также исследования поведения прекурсоров в данном температурном диапазоне позволяют выявить механизм формирования наночастиц многокомпонентного твердого раствора FeCoNi, и влияние типа полимера на этот механизм.

Таким образом, изучение термических превращений в рассмотренных прекурсорах нанокompозитов весьма актуально, так как позволяет открыть и расширить знания о нанокompозитах, способах их синтеза, и влияния различных параметров синтеза на свойства конечного продукта, что в конечном итоге, позволит определить перспективы использования результатов в промышленном производстве.

2.1 Сравнительная характеристика используемых в работе полимеров

Обладание специфическими физическими (значительной электропроводностью, полупроводниковыми, каталитическими, высокой фотоэлектрической чувствительностью) и химическими (ограниченной растворимостью) свойствами – открывает широкие перспективы использования полимеров с системой сопряженных связей.

В настоящем исследовании использовались два полимера – ПАН и ПВС, которые в исходном виде не являются сопряженными полимерами, но термообработка при относительно невысоких температурах (200-250 °C) приводит к возникновению развитой системы полисопряжения.

При синтезе нанокомпозитов с высокодисперсными частицами металлов особое внимание уделяется выбору прекурсоров. В данном случае для получения прекурсора используются две компоненты: органическая (полимер) и неорганическая (соли металлов). Поскольку от структуры молекул полимера, наличия и типа функциональных групп существенно зависит механизм протекания процесса карбонизации, было проведено сравнение используемых в работе полимеров, как с физико-химической, так и с точки зрения технологичности.

Полиакрилонитрил (ПАН) – один из наиболее перспективных полимеров для синтеза материалов. На рисунке 4 представлено образование полисопряженной связи при термической обработке [66].

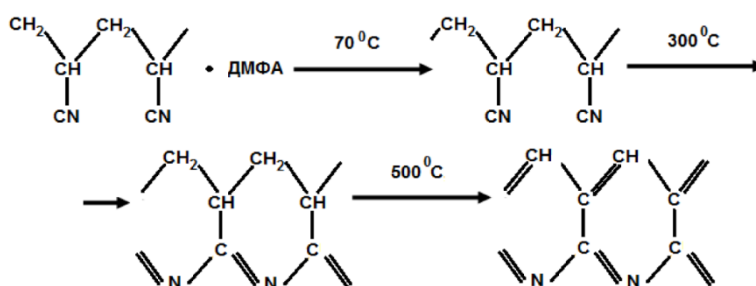


Рисунок 4 – Схема формирования системы полисопряжения ПАН

Полимерное строение полиакрилонитрила состоит из углеводородных цепочек с прилегающими сбоку нитрильными группами. Наличие последних, позволяет активно взаимодействовать на молекулярном уровне с различными соединениями металлов благодаря электронному строению азота, на внешнем уровне которого находятся 2 свободных электрона. Особенно активно происходит взаимодействие с солями переходных металлов, в частности, группы железа – Fe, Co, Ni.

Отличительным свойством полиакрилонитрила является отсутствие деполимеризации (разрыв цепи полимера на низкомолекулярные продукты), с присутствием внутримолекулярной поляризации. Именно за счет интрамолекулярных связей возможно образование сопряженных связей полимерных систем, в результате чего по достижению 250 °С боковые нитрильные группы не отсоединяются. Образование полиеновой структуры возможно при изменении химической структуры макромолекул [67].

Термические превращения в ПАН приводят к образованию углерода с графитоподобной структурой, в соответствии с рисунком 5.

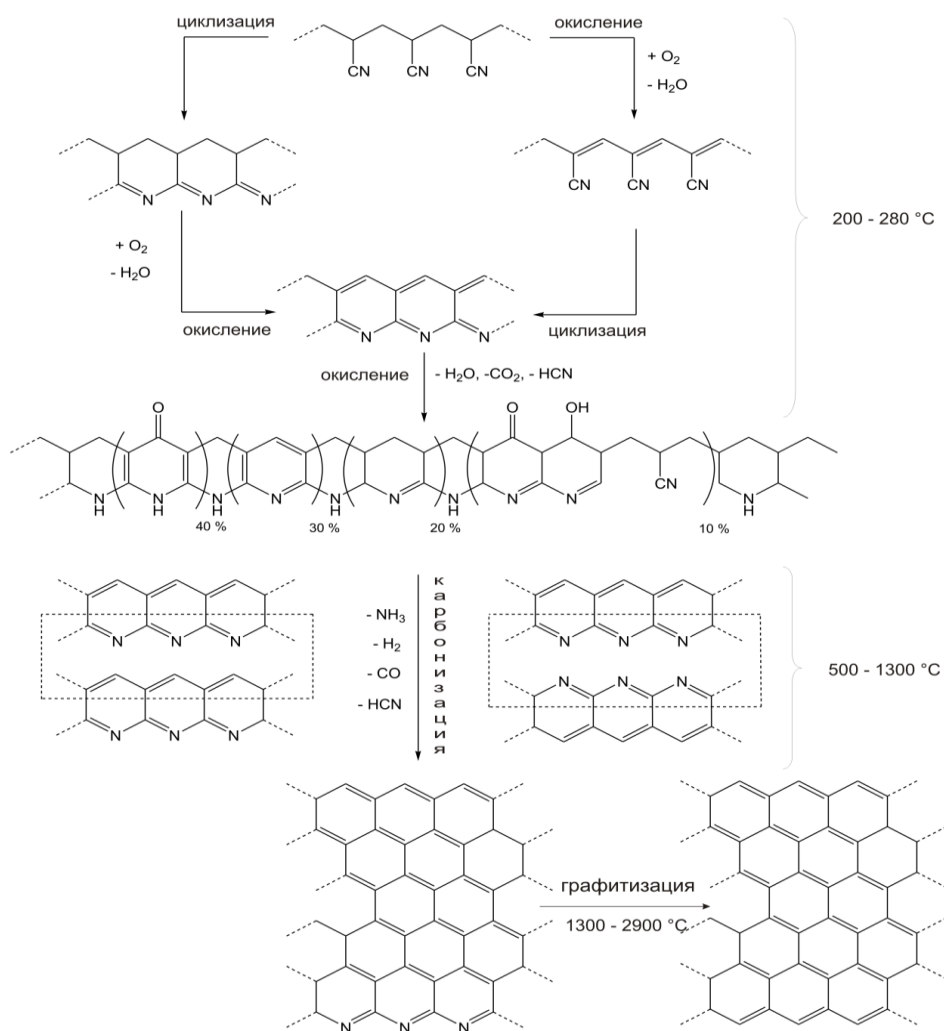


Рисунок 5 – Схема превращений в ПАН при термообработке

Среди наиболее важных характеристик для процессов синтеза, стоит отметить, что ПАН довольно непросто растворить, не реагирует со спиртами и

не растворяется в углеводородах, т.к. требует сильно полярных растворителей; не реагирует на атмосферу и солнечный свет [68].

ПАН как полимер довольно широко известен в области получения углеродного волокна и различного рода сополимеров и композитов, благодаря ряду особенностей:

- идеально подходит для синтеза углеродных волокон за счет своего молекулярного строения;
- доступен на рынке от отечественных производителей;
- в сочетании с полярными растворителями такими как: ДМФА, диметилсульфоксид, азотная кислота и др. образует совместные растворы с соединениями металлов различной концентрации. Более того, возможно равномерное распределение металла по объему полимеру, благодаря эффекту комплексообразования;
- в сравнении с аналогичными полимерами ПАН при пиролизе обладает наименьшими потерями массы, благодаря более высокой температуре плавления по отношению к температуре образования циклической структуры молекул [69].

Поливиниловый спирт (ПВС) – является полимером, прекрасно адсорбирующим влагу. Представляет из себя перспективный материал для синтеза нанокомпозитов, т.к. вступая в реакцию с водой приобретает эластичность, свойственную пластификаторам. Пластичная матрица способствует равномерному распределению наночастиц в процессах синтеза. Широко распространен на рынке, технология производства менее затратная по сравнению с ПАН.

Механизм карбонизации у ПВС отличается от механизма, характерного для ПАН. У ПВС происходит увеличение молекулярного веса при нагревании свыше 100 °С, а также уменьшается эластичность и растворимость, в соответствии с рисунком 6. Эти процессы протекают быстрее в присутствии щелочей или кислот (в особенности серной или соляной). Внутри и межмолекулярная реакции дегидратации являются следствием процессов химического превращения при нагреве [70].

Дегидратация ускоряется в присутствии кислот или щелочей, и одновременно протекает процесс альдольной конденсации. Образование циклических звеньев в отдельных макромолекулах вызывает внутримолекулярная дегидратация, в то время как, межмолекулярная связана с возникновением звеньев типа простых виниловых эфиров. Альдольная конденсация и межмолекулярная дегидратация приводят к постепенному увеличению молекулярного веса полимера и к потере растворимости [71].

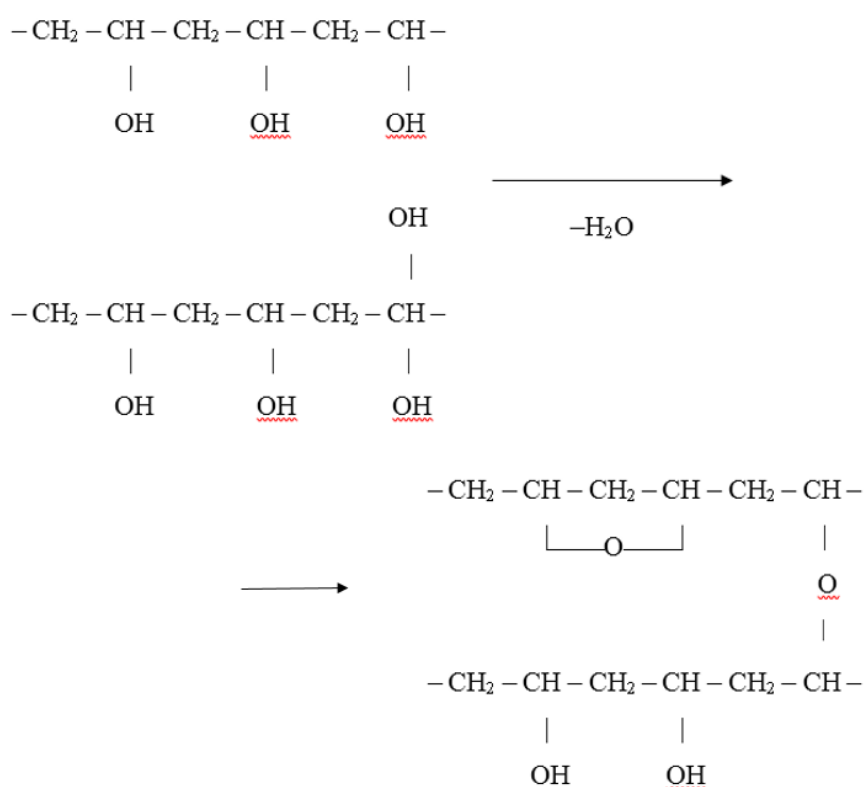


Рисунок 6 – Дегидратация ПВС

При температурах выше 250 °С на воздухе происходит необратимое разложение с выделением CO и CO₂, а также уксусной кислоты. Температура плавления находится в области 280 °С.

2.2 Методика синтеза прекурсоров «полимер-соли Me»

Основная идея представленной методики синтеза в том, что для равномерного распределения металлов (солей) в полимере, особенно когда металлов несколько, никакие механические методы не подходят. Поэтому прекурсоры получали путем совместного растворения полимера и солей металлов в одном и том же растворителе. Таким образом, обеспечивается и равномерное распределение ионов металлов относительно друг друга и полимерной молекулы. За счет взаимодействия солей металлов с боковыми группами полимерной цепи достигается стабильное и равномерное распределение даже после удаления растворителя.

В работе для синтеза нанокompозитов использованы полиакрилонитрил (ПАН) и поливиниловый спирт (ПВС), а также кристаллогидраты солей соответствующих металлов.

ПАН (молекулярный вес – 150-220 тыс. ат. ед.) был синтезирован по радикальному механизму с использованием окислительно-восстановительной системы согласно методике [72]. Используемые реагенты: дистиллированная вода, концентрированная серная кислота, акрилонитрил, пероксодисульфат аммония $((\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8)$, дитионит натрия $(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4)$.

Синтез ПАН:

- загрузка акрилонитрила (25 мл), серной кислоты (0,3 мл), воды (300 мл) а так же инициаторов – пероксодисульфата аммония (0,134 г) и дитионита натрия (0,0438 г) в колбу и помещение ее в термостат при температуре 60 °С;

- через 20 мин добавление 100 мл воды, 13 мл акрилонитрила и 0,1 мл серной кислоты, далее полимеризация в течение 8 ч;

- после полимеризации – фильтрация ПАН с последующим промыванием раствором поташа (нейтрализация кислотной среды) и дистиллированной водой до нейтральной реакции;

- сушка полимера до постоянного веса [73].

ПВС был использован марки 16/1, с молекулярной массой 322.196 г/моль.

В качестве растворителей для прекурсоров на основе ПАН выбран диметилформамид (ДМФА), на основе ПВС – дистиллированная вода.

Краткая характеристика используемых солей металлов:

- нонагидрат нитрата железа(III) ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$):

физико-химическая характеристика: гигроскопичные светло-фиолетовые кристаллы с моноклинной решёткой, обладают превосходной растворимостью в воде, температура плавления $50,1^\circ\text{C}$, в процессе которого происходит частичное разложением исходного продукта с выделением HNO_3 [74];

– - гексагидрат нитрата кобальта ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$):

физико – химическая характеристика: кристаллы красновато-фиолетового цвета, растворимы в воде, ацетоне, спирте и других растворителях, температура плавления находится в области $83,6^\circ\text{C}$ (с последующим разложением) [75];

– - гексагидрат нитрата никеля ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$):

физико – химическая характеристика: зеленые кристаллы триклинной сингонии, температура плавления 54°C , при нагревании сначала частично дегидратируются, выше 150°C разлагаются с образованием гидросолей переменного состава, конечный продукт разложения – NiO_x [76].

Синтез прекурсоров включал следующий ряд операций:

- растворение полимера в соответствующем растворителе;
- растворение солей металлов в растворе полимера в необходимой концентрации и соотношениях между собой (совместное растворение);
- выдержка совместного раствора в течение 8 ч для реализации однородности;
- выпаривание (сушка, удаление растворителя) в чашках Петри на воздухе в сушильном шкафу до образования твердого остатка;
- окончательная сушка до постоянного веса под вакуумом.

Концентрация полимеров в растворе составляла 5 масс.%. Содержание металлов рассчитывалось исходя из того, что растворитель будет удаляться. Поэтому концентрация металлов (суммарно) составляла 20 масс. % от массы полимера [77] в растворе. Оценка соотношения доли боковых групп в полимерах к общему молекулярному весу показала, что данная концентрация обеспечит

взаимодействие с большей их частью, т.е. не будет наблюдаться образования кластеров, кристаллизованных после удаления растворителя солей металлов.

Поскольку металл вводился в виде солей, составы и соотношения рассчитывались по металлу, а не по соли.

Несмотря на то, что последовательность операций при синтезе прекурсоров нанокompозитов для обоих типов полимеров идентична, условия проведения той или иной операции отличаются.

Растворение полимера. В случае ПАН растворение производится при температуре не выше 50 °C для исключения сшивки макромолекул в пространственную сетку в течение 4-6 ч до полного растворения полимера. После чего раствор охлаждался до комнатной температуры.

Для ПВС процесс растворения проводился при температуре 90 °C на водяной бане, т.к. при более низких температурах в большей степени происходит набухание, а не растворение. Также это позволило сократить продолжительность растворения до 1 ч. После чего раствор также охлаждался до комнатной температуры.

Растворение солей металлов проводилось идентично для обоих полимеров. Соли металлов смешивались и высыпались в раствор полимера. Растворялись 2 ч при $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ с периодическим перемешиванием, а затем выдерживались не менее 8 ч при комнатной температуре для получения однородного состава. Выдержка была добавлена в последовательность операций ввиду достаточно высокой вязкости полученных растворов.

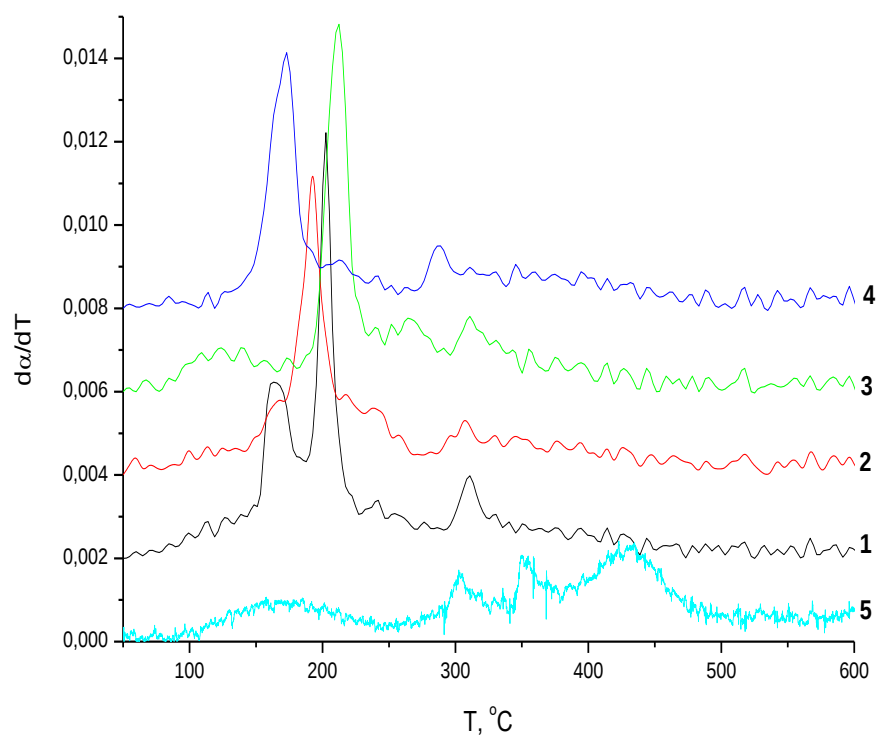
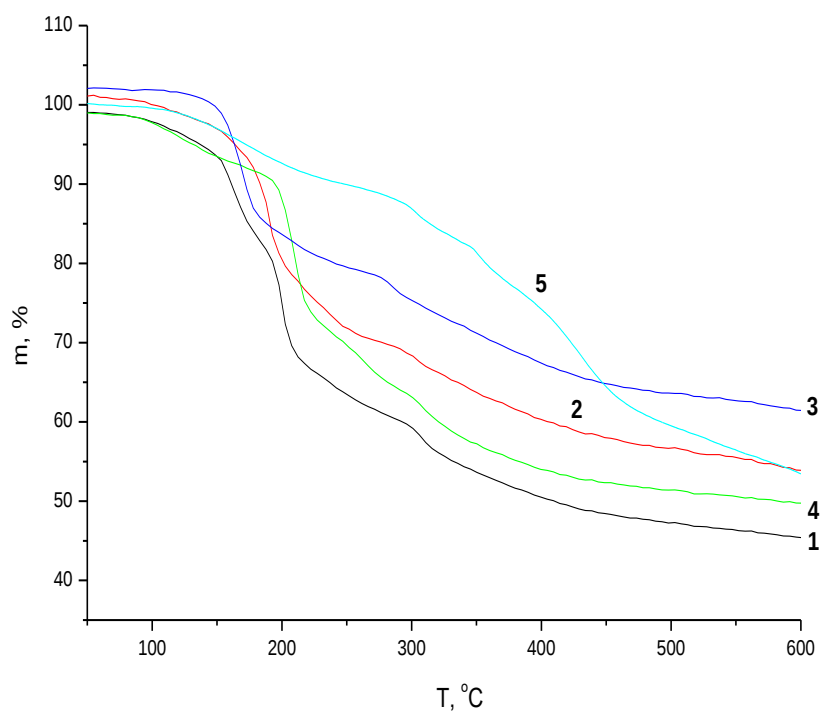
Удаление растворителя (сушка) (в т.ч. и финальная сушка под вакуумом) проводились при температуре не выше 70 °C для предотвращения начала разложения нитратов металлов. Продолжительность сушки варьировалась в зависимости от объема раствора в чашках Петри. Но, в целом, для прекурсоров на основе ПВС процесс сушки протекал быстрее, т.к. температура кипения воды ниже температуры кипения ДМФА (147 °C).

2.3 Исследования химических превращений при пиролизе прекурсоров нанокompозитов на основе ПАН и ПВС методами ТГ и ДСК. Выбор режима термообработки

Исследования производились с использованием ТГА-ДСК комплексов (Discovery TGA) компании TA Instruments и ДСК калориметра Q20. Для проведения ТГА выбраны условия нагрева в диапазоне температур 40-800 °С, в среде N₂, при скорости 10 °С в минуту. В аналогичных условиях проведены исследования ДСК.

На рисунке 6 представлены результаты ТГ-анализа для прекурсора FeCoNi на основе ПАН и соотношении концентраций Fe:Co:Ni = 33:33:33. В качестве сравнения приведены также данные по другим прекурсорам, а именно Fe/ПАН, Co/ПАН, Ni/ПАН, и образец пленки полимера, полученного также из раствора в ДМФА. Прекурсоры с монометаллами были синтезированы по вышеописанной методике.

Детальный анализ степеней превращения (рисунок 7) предоставляет сведения об основных протекающих реакциях химических превращений в интервале температур 100-450 °С. Однокомпонентные (Me/ПАН) прекурсоры демонстрируют высокие потери (~65%), в то время как показатель потерь прекурсора из чистого ПАН составляет 46%. Для прекурсоров с металлами изменение потерь масс по единой зависимости начинается от отметки температуры в 330 °С. Также это свидетельствует об окончательном разложении солей, а также образовании оксидных или нульвалентных форм металла.



1 – Fe_{нитр.}/ПАН; 2 – Co_{нитр.}/ПАН; 3 – Ni_{нитр.}/ПАН; 4 – Fe_{нитр.}-Co_{нитр.}-Ni_{нитр.}/ПАН; 5 – ПАН

Рисунок 7 – Изменение массы с ростом температуры ИК нагрева (а) и производные степени превращения (б) для различных прекурсоров

В случае чистого ПАН фиксация степени превращения происходит при температуре свыше 460 °С. Данный факт объясняется отсутствием металлов, которые оказывают каталитические свойства на дегидрирование полимера, и таким образом, ускоряют образование системы полисопряженной связи. Для прекурсора FeCoNi потеря массы обладает наименьшим значением по сравнению с любой другой системой, в т.ч. ПАН. Возможно данный факт объясняется наличием нескольких сопутствующих моментов: 1) взаимодействие соединений металлов между собой образует более устойчивые к разложению и восстановлению соединения (ферриты никеля и кобальта), и также является частичной стабилизацией массы; 2) при температурах выше 400 °С центрами кристаллизации углерода выступают металлы. Наличие металлических частиц в углеродной матрице способствуют ее структуризации, а также, снижают степень разупорядоченности [78].

Кинетические параметры процесса получены дифференцированием степени превращения. Полученные данные демонстрируют ряд пиков в диапазоне 270-320°С, которые отвечают химическим превращениям в ПАН, отвечающих за формирование циклизованной структуры молекул и образование развитой системы $-C=C-$ и $-C=N-$. Для трехкомпонентного прекурсора данные превращения происходят при более низких температурах. Кроме этого, химические превращения в FeCoNi/C-прекурсор, соответствующие разложению нитратов Ni и Co, проявляются слабо, а также происходит увеличение скорости потери массы в области 140-190 °С, в результате разложения нитратов. Существует теория, что именно на данном этапе присутствует формирование твердых растворов оксидов металлов [79] с оксидом железа (III) и образованием ферритов никеля или кобальта.

Расчет кинетики химических превращений, происходящих в прекурсорах при ИК нагреве, выполнялся по экспериментальным данным ТГА, которые легли в основу теоретической кривой зависимости $\ln k = f(1/T)$, благодаря которой, удалось получить значения E_a и k_0 характерных пиков представленных на

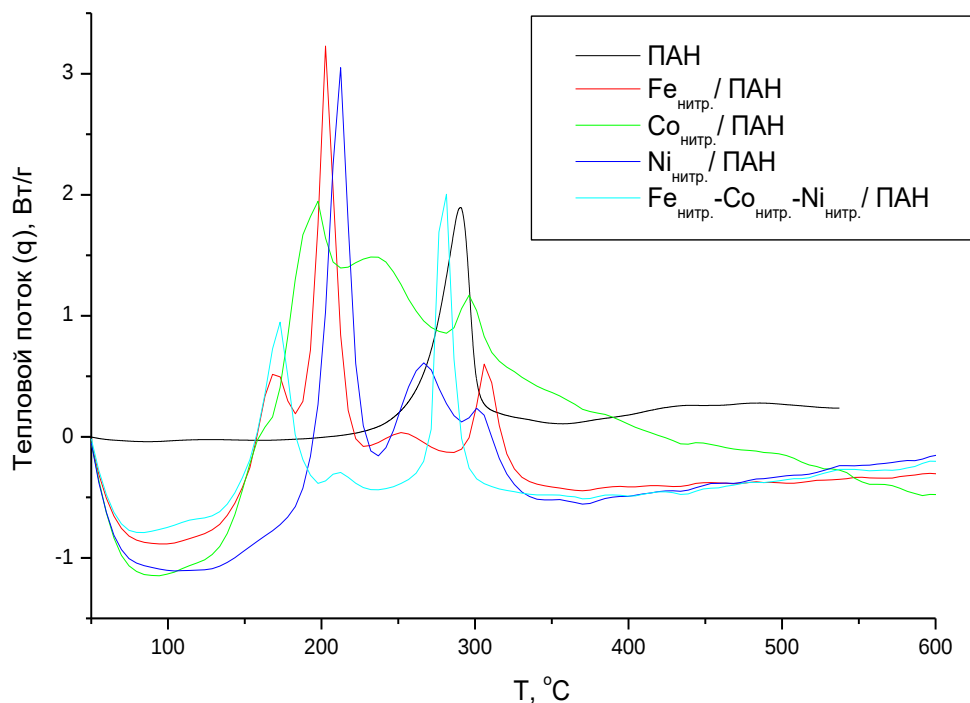
рисунке 6б. Анализ проводился по уравнению Авраами-Ерофеева. Расчет оказал хорошую корреляцию результатов, которые представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Кинетические параметры процессов ИК-пиролиза прекурсоров

№ п/п	Образец	$\Delta T, ^\circ C$	$E_{акт},$ кДж/моль	$k_0, мин^{-1}$
1	$Fe_{нитр.}/ПАН$	145-198	41,5	$4.1 \cdot 10^8$
		186-223	70,6	$1.1 \cdot 10^9$
		290-334	198	$1.2 \cdot 10^{12}$
		98-296	27	$2.3 \cdot 10^3$
2	$Co_{нитр.}/ПАН$	170-212	72	$3.4 \cdot 10^9$
		142-196	42	$3.86 \cdot 10^8$
		282-330	196	$1.3 \cdot 10^{12}$
		120-270	18	$5.1 \cdot 10^2$
3	$Ni_{нитр.}/ПАН$	78-198	16	$3.8 \cdot 10^2$
		185-234	77	$5.3 \cdot 10^9$
		232-312	82	$8.2 \cdot 10^9$
		282-358	202	$2.2 \cdot 10^{12}$
4	$Fe_{нитр.}-Co_{нитр.}-Ni_{нитр.}/ПАН$	145-197	82	$1.3 \cdot 10^{10}$
		190-270	36	$3.5 \cdot 10^7$
		270-312	194	$8.9 \cdot 10^{11}$
		120-265	21	$2.6 \cdot 10^3$
5	ПАН	80-256	29	$4,7 \cdot 10^3$
		258-346	41	$9,6 \cdot 10^5$
		338-362	63	$3,3 \cdot 10^6$
		370-490	234	$6.7 \cdot 10^{12}$

Поскольку в низкотемпературной области (до 450 °C) энергия активации соответствует кинетическому режиму протекания процесса ($E_{акт} > 20$ кДж/моль) можно говорить о том, что процесс пиролиза лимитируется скоростью разложения солей и формирования системы сопряжения полимера, а удаление продуктов пиролиза всех компонентов прекурсора происходит практически без помех.

Анализ результатов ДСК прекурсоров (рисунок 7), показал наличие двух экзотермических максимумов в интервалах 130-200 °С и 270-300 °С.



1 – Fe_{нитр.}/ПАН; 2 – Co_{нитр.}/ПАН; 3 – Ni_{нитр.}/ПАН; 4 – Fe_{нитр.}-Co_{нитр.}-Ni_{нитр.}/ПАН; 5 – ПАН

Рисунок 7 – Температурные зависимости теплового потока для различных прекурсоров

Первый максимум относится к разложению нитратов металлов и одновременному окислению полимера кислородом, который выделяется при разложении нитратов. Второй отвечает процессу циклизации полимера, но носит более интенсивный характер за счет повышенного локального содержания кислорода.

Таким образом, исследования ТГА и ДСК и анализ литературных данных по механизму разложения нитратов металлов группы железа позволили предложить оптимальные режимы термообработки прекурсоров.

Исходя из результатов ТГ и ДСК предложен вариант режима термообработки прекурсоров, учитывающий протекающие при низких температурах процессы разложения нитратов металлов и влияние продуктов их разложения на полимер, в соответствии с рисунком 8.

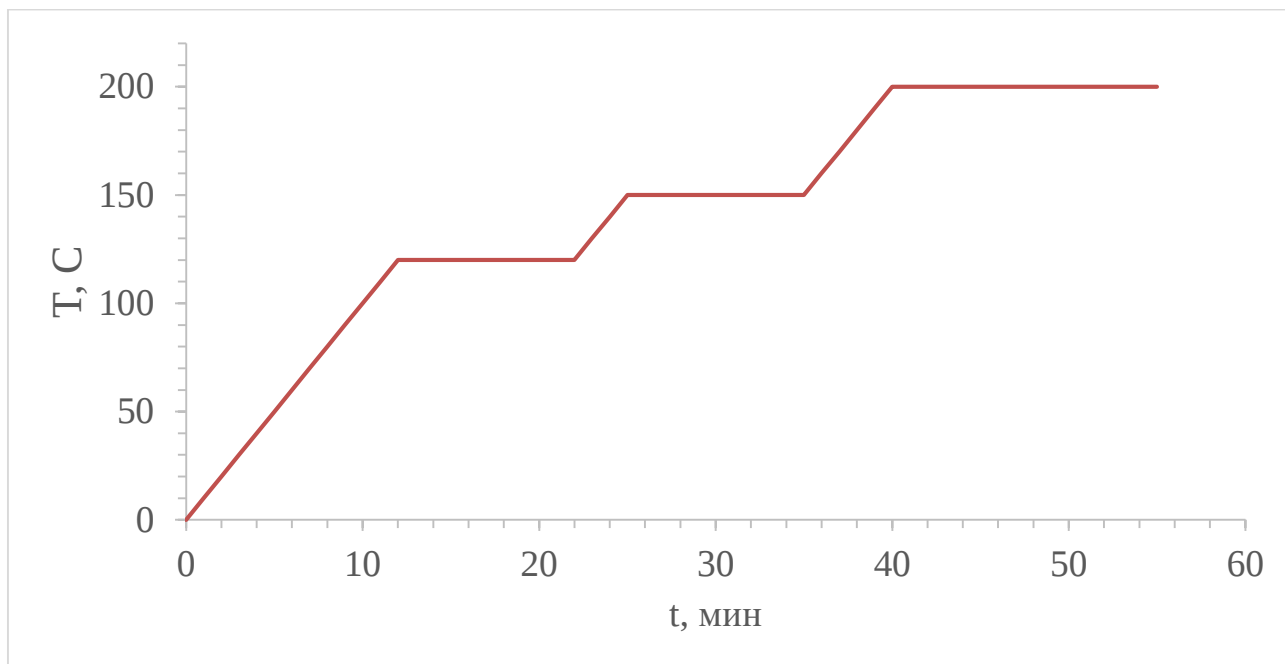


Рисунок 8 - Режим термообработки для прекурсоров на основе ПАН

Поскольку разложение нитратов протекает с выделением кислорода, окисляющего ПАН, процесс является экзотермическим. Следовательно, для минимизации автокаталитического ускорения процесса разложения нитратов необходима стадия выдержки при температуре, когда процесс только начинается. Поэтому вводится стадия выдержки при 120 °C. Поскольку процесс нагрева от 120 до 200 °C при исследовании методом ТГ занимает 8 мин, выдержка во время синтеза нанокомпозитов при температуре 120 °C была выбрана более длительная и составила 10 мин. Поскольку наиболее существенные потери массы наблюдаются в диапазоне 150-200 °C в режим термообработки также была добавлена выдержка при этих температурах. Также следует учесть, что при указанных температурах наблюдается формирование развитой системы полисопряжения ПАН, что обеспечивает более жесткую

структуру матрицы нанокомпозита и препятствует агломерации оксидов металлов в ней. Т.е. формирование наночастиц FeCoNi будет происходить уже в процессе основной стадии ИК-нагрева в инертной атмосфере за счет восстановления оксидов металлов. А поскольку размер частиц оксидов определяется на стадии термообработки на воздухе, чем меньше размер оксидов – тем меньше будет размер наночастиц FeCoNi.

Для прекурсоров на основе ПВС также были проведены исследования процесса пиролиза методами ТГА и ДСК. Результаты ТГА представлены на рисунке 9, ДСК – на рисунке 10.

Основные потери массы для ПВС происходят в области 260-485 С, что вполне согласуется с литературными данными о процессе карбонизации полимера. При 250-260 С начинается дегидрирование основной полимерной цепи и образование как сшивок между молекулами, так и сопряженных связей. При 340 С полимер теряет ~ 37 % веса, что соответствует доле групп ОН-относительно массы полимера. Затем с ростом температуры начинается карбонизация с выделением СО и СО₂. При температуре выше 500 С потери веса минимальны и связаны с реструктуризацией получившейся углеродной матрицы.

Если в ПВС присутствуют нитраты металлов, то процесс протекает иначе. Наиболее сильная потеря массы происходит в диапазоне 130-460 С. Процесс протекает в два выделенных этапа: 130-170 С и 200-460 С. Первый интервал соответствует разложению нитратов металлов. Поскольку при этом выделяется кислород, процесс носит частично автокаталитический характер, что приводит к высокой интенсивности протекания процесса. Выделяющийся кислород способствует окислению ПВС и его сшивке за счет образования -С-О-С-межмолекулярных сшивок, и частичному дегидрированию. В диапазоне 200-460 происходит процесс карбонизации сшитого ПВС. Одновременно восстанавливаются металлы из продуктов распада нитратов (оксиды). На этом этапе теряется ~ 30 % массы прекурсора. Далее происходит плавное снижение массы образца за счет восстановления металлов и выделения СО₂ и Н₂О.

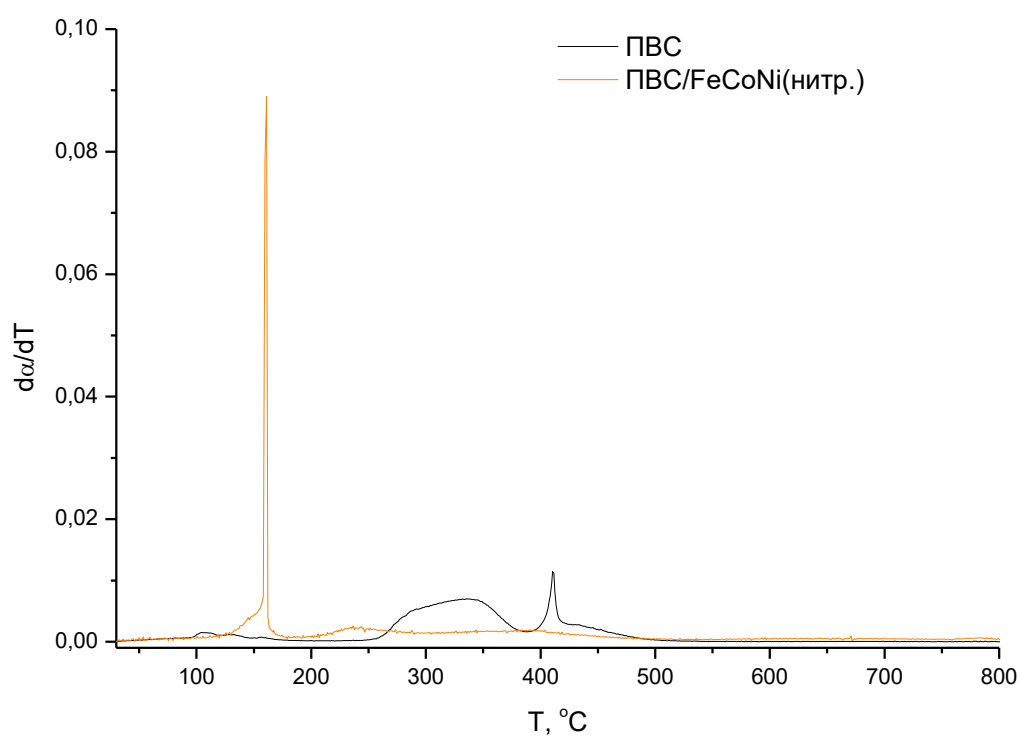
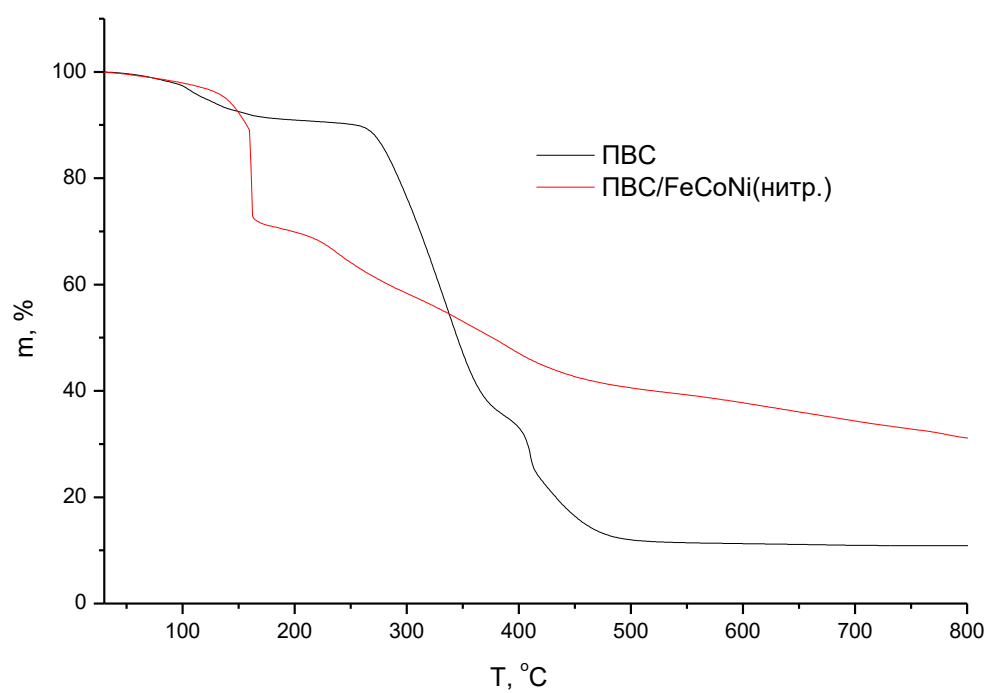


Рисунок 9 - Зависимости потерь массы и дифференциальные зависимости степени превращения ПВС и прекурсора нанокompозита

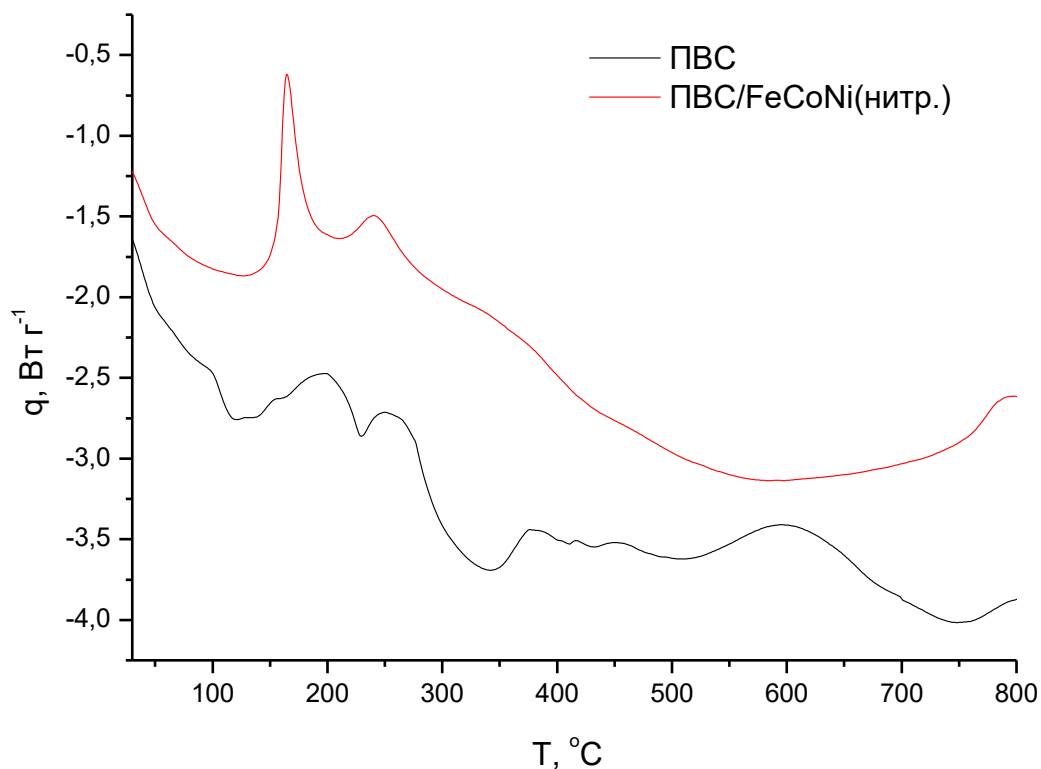


Рисунок 10 – Температурные зависимости теплового потока для ПВС и ПВС/FeCoNi(нитр.)

Анализ результатов ДСК также показал сильный экзотермический эффект в интервале 130-200 $^{\circ}\text{C}$, который отвечает разложению нитратов металлов и окислению ПВС. Остальные экзотермические пики относятся к превращениям в ПВС.

Сопоставление массы остатка образцов ПВС и прекурсора с нитратами после прогрева до 800 $^{\circ}\text{C}$ показало, что разница составляет $\sim 21\%$. Это соответствует суммарной массе введенных в прекурсор металлов (20 масс. %).

На основании полученных результатов предложен режим термообработки для прекурсоров нанокомпозитов на основе ПВС (рисунок 11).

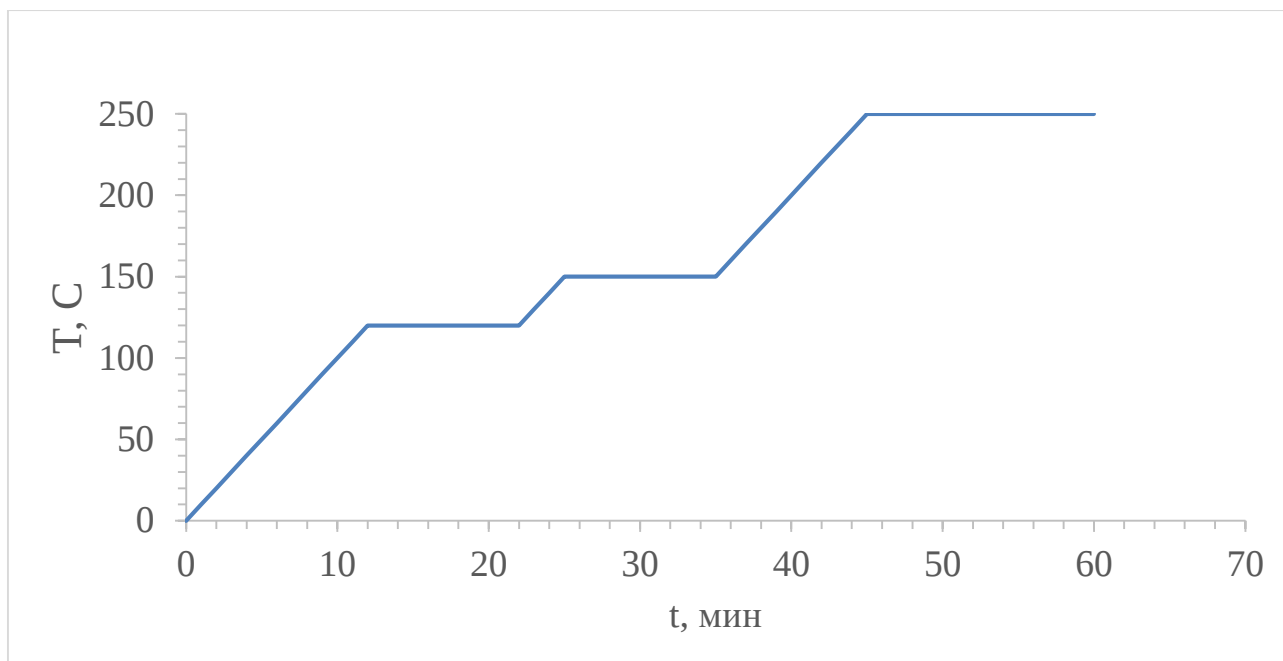


Рисунок 11 - Режим термообработки для прекурсоров на основе ПВС

Таким образом, исследования ТГА и ДСК и анализ литературных данных по механизму разложения нитратов металлов группы железа позволили предложить схему процесса химических превращений в прекурсорах нанокompозитов на низкотемпературной стадии предобработки на воздухе (до 250 °C) и предположить дальнейший механизм формирования наночастиц тройного сплава FeCoNi (рисунок 12).

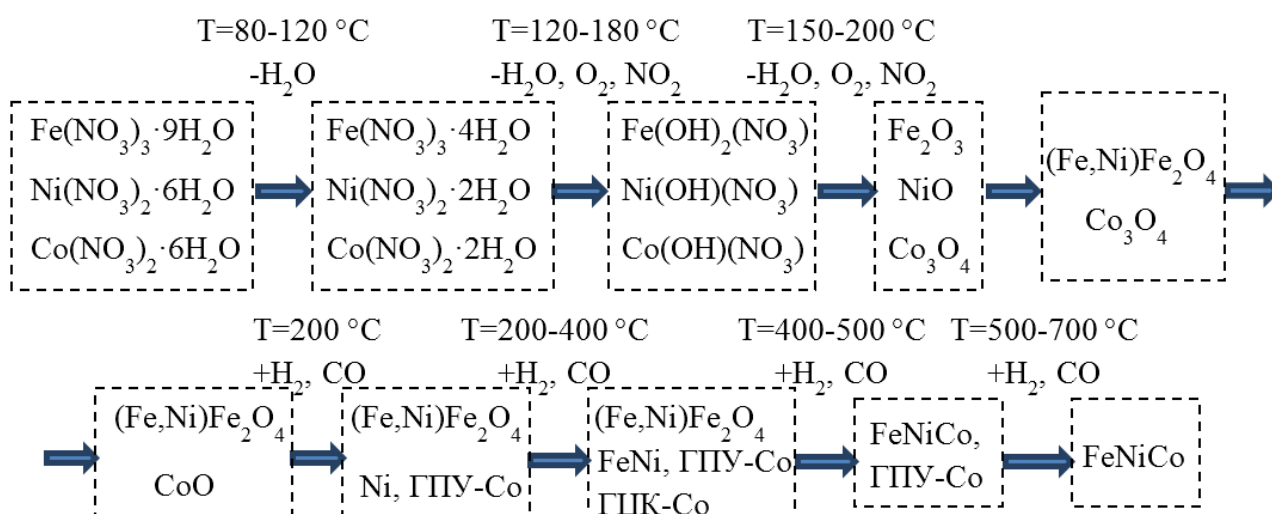


Рисунок 12 – Стадии формирования наночастиц FeCoNi при ИК-нагреве

Глава 3. Влияние условий синтеза на структуру и состав нанокompозитов FeCoNi/C на основе ПАН и ПВС

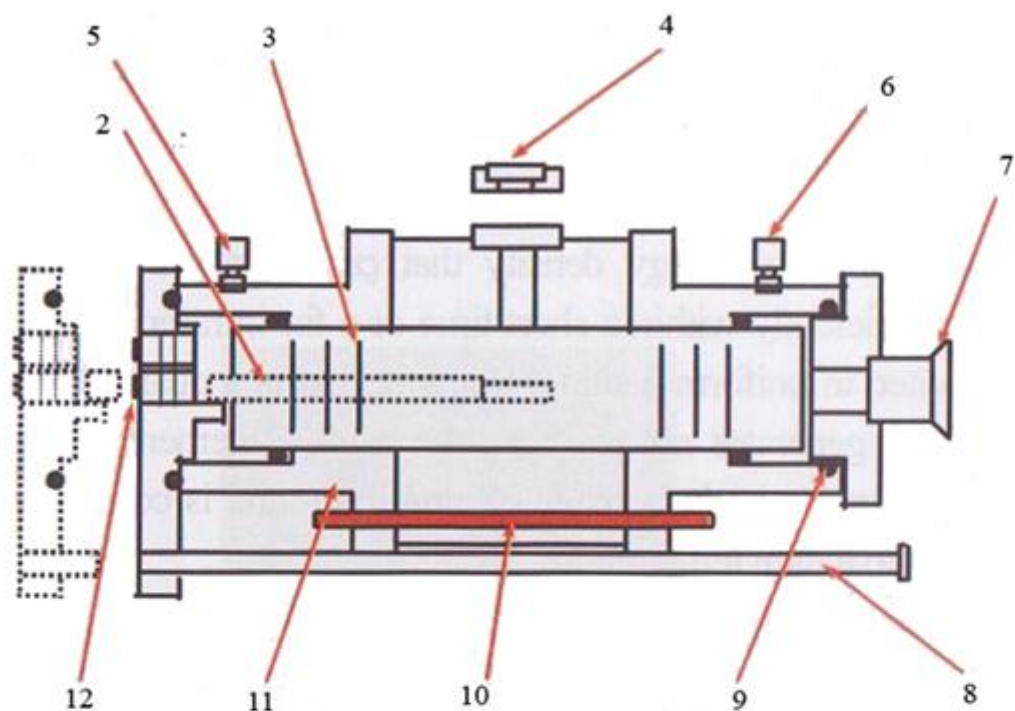
3.1 Методики синтеза металлоуглеродных нанокompозитов

Синтез нанокompозитов FeCoNi/C из прекурсоров (ИК-пиролиз) проводился в двустадийном режиме. Основа первого этапа состоит из постепенного нагрева прекурсора ($10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$) до температуры 120°C , с паузой 10 минут и с последующим нагревом до 200°C и выдержке аналогично 10 мин. Паузы необходимы для полноценного удаления остатков растворителя. Наличие предварительного этапа позволяет удалить значительное количество продуктов распада, способных загрязнить камеру ИК-установки, а также способствует стабилизации прекурсора для основного этапа. Основной отжиг выполнялся в вакууме при давлении $10^{-2} - 10^{-3}$ мм рт. ст. (либо инертной атмосфере N_2) и скорости нагрева $50^{\circ}/\text{мин}$ до температур $500 - 700^{\circ}\text{C}$.

Синтез композита проводился на установке ИК – нагрева «MILA 5000», которая использует в качестве теплового источника кварцево – галогенные лампы.

Установка «MILA 5000», представленная на рисунке 13, соединена с компьютером, с помощью которого осуществляется программное контролирование технологии ИК – нагрева с точностью измерения температуры 0.1°C , и времени 1 с, благодаря чему возможно управление условиями синтеза композитов и достигать требуемых физических и химических свойств материала.

В таблицах 2, 3 представлен перечень образцов, сгруппированных по составу, температурам синтеза, а также присвоенным условным обозначением.



1 – кварцевая камера (реактор), 2 – кварцевый держатель для образца, 3 – тепловой защитный экран, 4 – порт для подключения высокотемпературной камеры, 5 – входной штуцер системы охлаждения, 6 – выходной штуцер системы охлаждения, 7 – фланец для подключения вакуумного насоса, 8 – направляющая для фланца с образцом, 9 – уплотнительное кольцо, 10 – ИК-лампы, 11 – система нагрева образца (эллиптические отражатели с золотым напылением), 12 – вход термопары

Рисунок 13 – Схема ИК печи

Таблица 2 – Составы прекурсоров, условия термообработки и условное обозначение композитов на основе ПАН

Полимер/соль	Состав Fe:Co:Ni	T _{синт} , °C	Условное обозначение
ПАН/нитраты	80:10:10	500	PAN_NO ₃ _500_8:1:1
		600	PAN_NO ₃ _600_8:1:1
		700	PAN_NO ₃ _700_8:1:1
	50:40:10	500	PAN_NO ₃ _500_5:4:1
		600	PAN_NO ₃ _600_5:4:1
		700	PAN_NO ₃ _700_5:4:1

	50:25:25	500	PAN_NO ₃ _500_5:2:2
		600	PAN_NO ₃ _600_5:2:2
		700	PAN_NO ₃ _700_5:2:2
	50:10:40	500	PAN_NO ₃ _500_5:1:4
		600	PAN_NO ₃ _600_5:1:4
		700	PAN_NO ₃ _700_5:1:4
	33:33:33	500	PAN_NO ₃ _500_1:1:1
		600	PAN_NO ₃ _600_1:1:1
		700	PAN_NO ₃ _700_1:1:1
	25:37:37	500	PAN_NO ₃ _500_25:37:37
		600	PAN_NO ₃ _600_25:37:37
		700	PAN_NO ₃ _700_25:37:37

Таблица 3 – Составы композитов на основе ПВС, вариации температур синтеза и условное обозначение

Полимер	Состав Fe:Co:Ni	T _{синт} , °C	Условное обозначение
ПВС/нитраты	80:10:10	500	PVS_NO ₃ _500_8:1:1
		600	PVS_NO ₃ _600_8:1:1
		700	PVS_NO ₃ _700_8:1:1
	50:40:10	500	PVS_NO ₃ _500_5:4:1
		600	PVS_NO ₃ _600_5:4:1
		700	PVS_NO ₃ _700_5:4:1
	50:25:25	500	PVS_NO ₃ _500_5:2:2
		600	PVS_NO ₃ _600_5:2:2
		700	PVS_NO ₃ _700_5:2:2
	50:10:40	500	PVS_NO ₃ _500_5:1:4
		600	PVS_NO ₃ _600_5:1:4
		700	PVS_NO ₃ _700_5:1:4
	33:33:33	500	PVS_NO ₃ _500_1:1:1
		600	PVS_NO ₃ _600_1:1:1
		700	PVS_NO ₃ _700_1:1:1
	25:37:37	500	PVS_NO ₃ _500_25:37:37

		600	PVS_NO ₃ _600_25:37:37
		700	PVS_NO ₃ _700_25:37:37

3.2 Методики исследования структуры, состава и морфологии нанокompозитов

Данные о структуре нанокompозитов получены с применением рентгеновского дифрактометра DIFRAY и излучения $\text{Cr}_{K\alpha}$. Анализ полученных данных (фазовый анализ) проводился на основании сравнения с эталонами из базы данных PDF-4 (International Centre for Diffraction Data) [79]. Для определения средних размеров ОКР наночастиц сплава FeCoNi по результатам РФА было использовано уравнение Дебая-Шерера (рисунок 14). Учитывалось влияние приборного уширения и дисперсности наночастиц путем сопоставления с эталоном на основе РФА порошка кремния. Для расчета использовались пики металлических фаз, с максимальной интенсивностью в области углов $2\theta = 60^\circ\text{-}75^\circ$. Для повышения точности расчета пики аппроксимировались псевдо функцией Voigt. Точность проводимых расчетов составила $\pm 5\%$.

Для анализа особенностей морфологии, а также прямого доказательства формирования наночастиц сплава FeCoNi в матрице нанокompозитов, их дисперсности и равномерности распределения в объеме полученных материалов использована просвечивающая электронная микроскопия. В качестве исследовательского оборудования был использован микроскоп LEO912 AB OMEGA. Данная модель обладает ускоряющим напряжением 60-120 кВ, а также возможностью увеличения 80-500000. Изучаемые образцы наносилась на сетку в виде тонких порошков из спиртовой суспензии. Получены ПЭМ-фотографии, на основе анализа которых построены гистограммы распределения наночастиц по размерам, с учетом масштабных шкал и условия, что число анализируемых наночастиц было свыше 1000 шт.

Определены геометрический средний и доминирующий размеры.

$$L_c = k\lambda/B \cdot \cos\theta$$

Где L_c – размер когерентного рассеяния кристаллитов, Å;

$k=0,89$ – константа;

B – полуширина дифракционного угла соответствующего дифракционного максимума, рад.;

$\lambda = 1,54056$ Å – длина волны рентгеновского $\text{CrK}\alpha$ –излучения;

θ – дифракционный угол, рад.

Рисунок 14 - Формула Дебая-Шерера с обозначением используемых величин

Исследования химических составов нанокмпозитов произведены с использованием низковакуумного электронного микроскопа JSM-6610LV компании JEOL (диапазон ускоряющего напряжения 0.2-30 кВ). Для определения химических элементов был использован комплекс компании AZtec, в основе которого энергодисперсионный детектор X-MAN 80 (STANDART) либо Oxford Instruments X-Max Silicon Drift Detector (при разрешающей способности 0,1 мкм) и программного компонента AZtecTEM.

Мессбауэровская спектроскопия была проведена на спектрометре Ms-1104 Em с источником Co^{57} в матрице Cr при комнатной температуре. Определение изомерных сдвигов производилось относительно $\alpha\text{-Fe}$. При обработке Мессбауэровский спектров использовалось программа Univem.

Магнитные свойства исследовались на вибрационном магнитометре PPMS-14 [80] фирмы QuantumDesign. Также часть результатов (гистерезисных петель) получены с использованием вибромагнитометра BM-07 в поле до 10000 Э с компьютерной фиксацией.

Измерение спектров комбинационного рассеяния света (КРС) производилось с использованием спектрометра комбинационного рассеяния света inVia Raman Microscope, Renishaw plc при возбуждении лазером с длиной волны излучения 514 нм.

Комплексные значения магнитной и диэлектрической проницаемостей были изучены с применением методик, разработанными в ТРЦКП, и векторным анализатором цепей Agilent E8363B, который выступал как генератор СВЧ и индикатор. Измерения проводились резонаторным методом на прямоугольном многомодовом резонаторе.

3.3 Влияние температуры синтеза на структуру и состав нанокompозитов на основе ПАН и ПВС, состав и размер наночастиц FeCoNi

Исследованиями ТГА и ДСК доказано, в режиме термообработки низких температур полностью разлагаются соли металлов, образуются высокодисперсные оксиды, в том числе и частично восстановленные. Проведены РФА исследования образцов на основе ПАН синтезированных при 200 °С и процентном соотношении 33:33:33, в соответствии с рисунком 15.

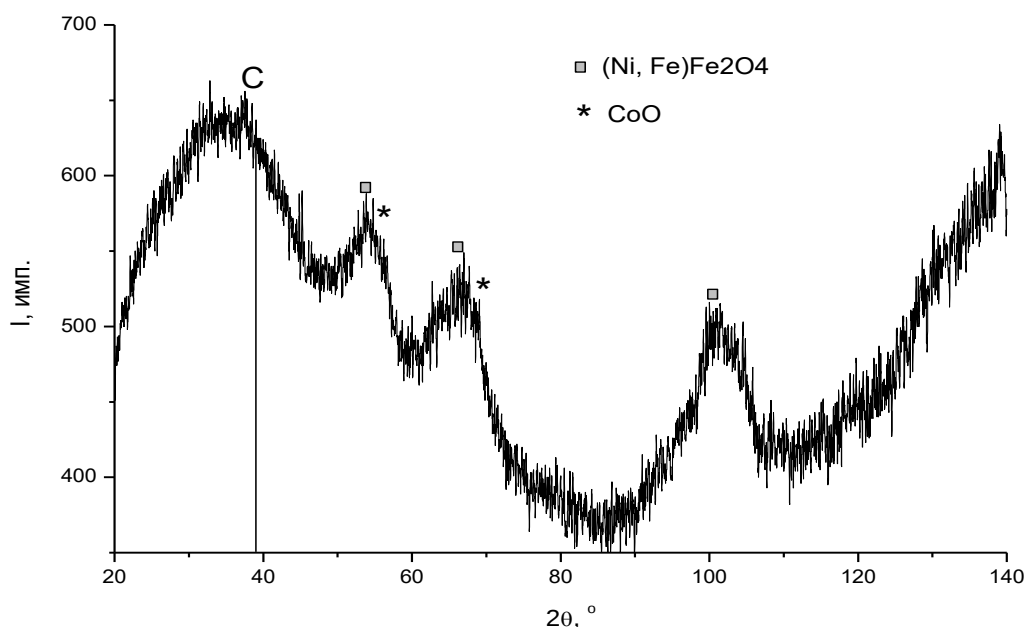


Рисунок 15 – Дифрактограмма нанокompозита FeCoNi/C 200 на основе ПАН

Установлено, что присутствуют несколько фаз оксидов железа, кобальта и никеля. Наиболее выраженные рефлексы соответствуют магнетиту, или

замещенному магнетиту, менее выраженные оксидам металлов (II) Fe и Co, а также рентгеноаморфному оксиду железа (III).

При анализе образцов синтезированных при 500 °С (рисунок 16), установлено развитие процесса восстановления металлов из оксидов с образованием наночастиц ГЦК (гранецентрированная кубическая) фазы кобальта и сплава FeCoNi на основе кристаллической решетки неупорядоченного твердого раствора γ -(Ni,Fe). Помимо тройного сплава есть слабые рефлексы низкотемпературной фазы ГПУ – кобальта.

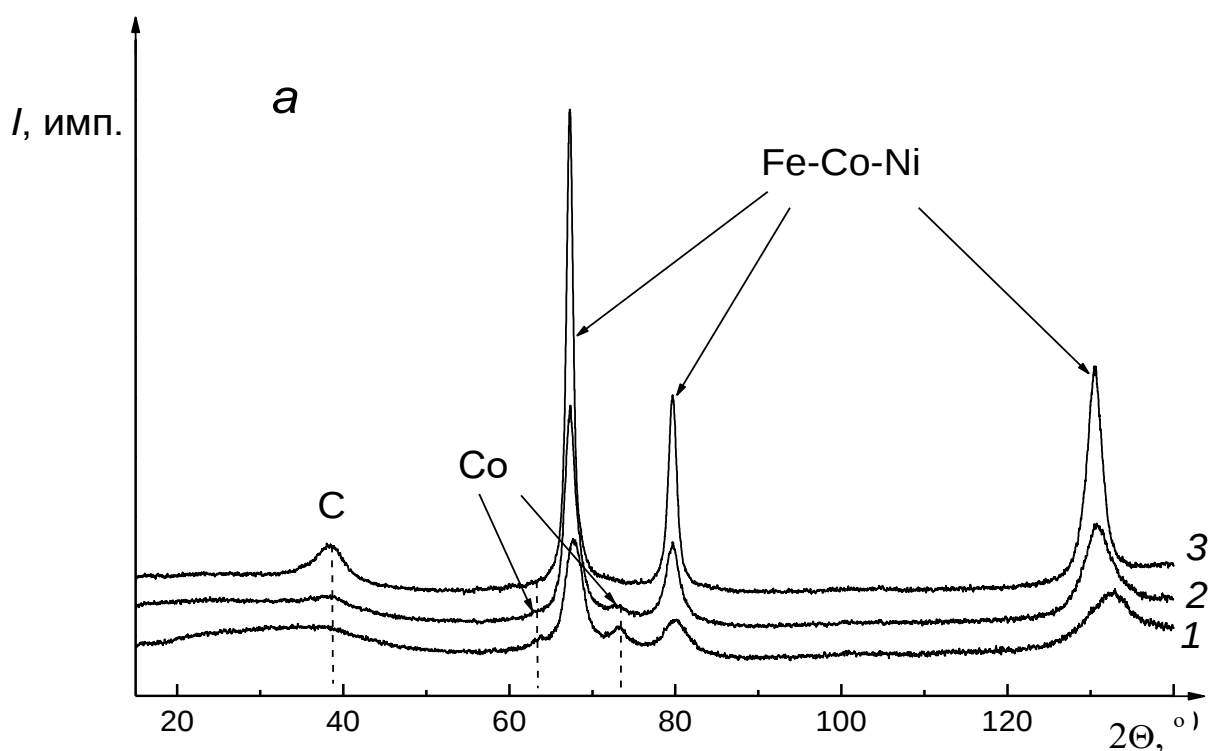
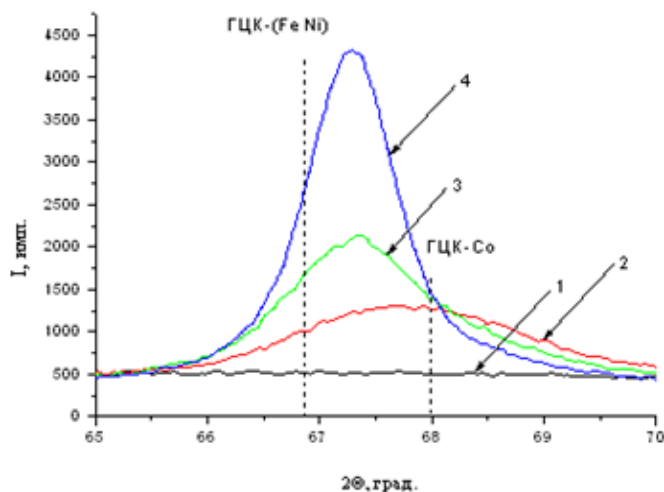


Рисунок 16 - Дифрактограмма нанокompозитов FeCoNi/C 500, 600, 700 на основе ПАН

При повышении температуры синтеза до 600 С интенсивность рефлексов тройного сплава возрастает, а твердого раствора на основе ГПУ-кобальта – снижается, что указывает на дальнейшее растворение кобальта в сплаве. Еще более сильно разница видна для нанокompозитов, полученных при 700 °С. Помимо роста интенсивности рефлексов тройного сплава также происходит

смещение максимумов их в область малых углов, что указывает на рост параметра решетки. Это может происходить при растворении кобальта (рисунок 17).



1 – 200 °C, 2 – 500 °C, 3 – 600 °C, 4 – 700 °C

Рисунок 17 – Диффрактограммы нанокompозитов, синтезированных при различных температурах (область углов $65^\circ - 70^\circ$)

Известно [80], что никель и кобальт способны образовывать непрерывные твердые растворы. За счет меньшего атомного радиуса Ni, при увеличении содержания никеля происходит уменьшение параметра решетки в подобных бинарных соединениях. И наоборот, чем больше кобальта, тем сильнее смещение рефлексов фазы твердого раствора в область малых углов (т.е. рост параметра решетки).

В исследуемых образцах происходит увеличение параметра решетки, что может быть вызвано растворением Co путем замещения Ni в сплаве. С другой стороны, кобальт может замещать атомы железа, с которым также образует твердые растворы. А это приведет к уменьшению параметра решетки, по сравнению с твердым раствором FeNi. Таким образом, рефлекс тройного сплава FeCoNi лежат в промежуточном положении между перечисленными фазами. Образованные наночастицы являются неупорядоченным твердым

раствором трех металлов. Исследования демонстрируют, что при росте температуре синтеза до 700 °С происходит полное растворение Со, в результате чего образуются единая металлическая фаза. Максимумы, представленные отдельно на рисунке 17, соответствуют промежуточным значениям FeNi и ГЦК-Со.

Анализ результатов исследований влияния условий синтеза на свойства металлоуглеродных нанокompозитов позволяет сделать вывод, что при увеличении температуры синтеза, происходит возрастание интенсивности рефлексов металлической фазы. Данный факт является следствием роста размеров кристаллитов твердого раствора FeCoNi. Расчёты демонстрируют изменение от 9 до 18 нм в диапазоне температур 500-700 °С.

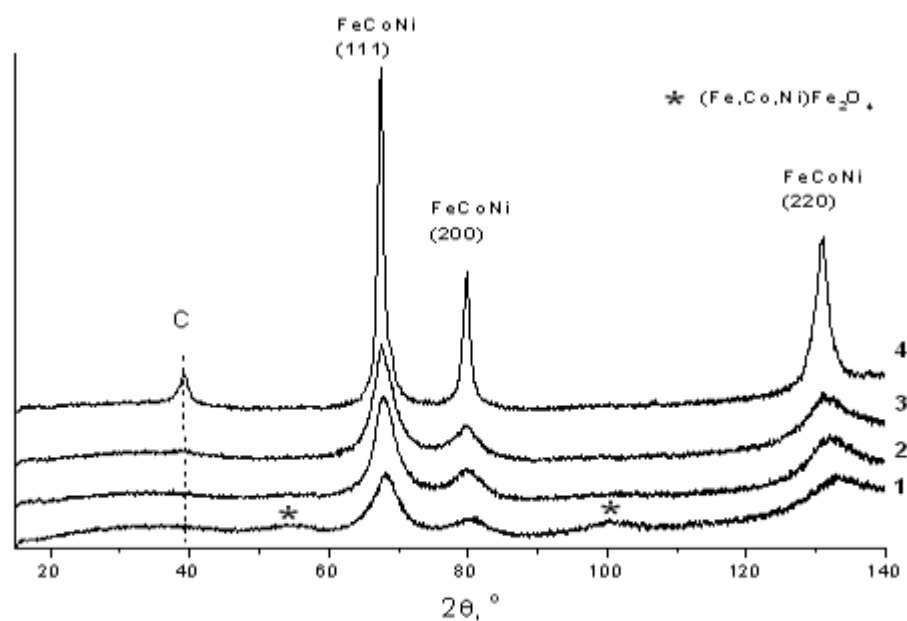
Увеличение размеров наночастиц возможно в результате следующих явлений – агломерации наночастиц при формировании графитоподобной структуры матрицы нанокompозита из полимера, и диффузия атомов (ионов) металлов и зародышей наночастиц металлов докритического размера (метастабильных кластеров) в твердой фазе матрицы нанокompозита, коалесценция атомов металлов либо кластеров с образованием стабильной наночастицы, коалесценция наночастиц. Последний процесс наиболее явно проявляется при высоких температурах, что определяется ростом скорости взаимной диффузии металлов.

По проведенным результатам исследований можно утверждать, что температура синтеза 700 °С при использовании полиакрилонитрила обеспечивает образование наночастиц однородного тройного твердого раствора (сплава).

Нанокompозиты на основе поливинилового спирта (ПВС).

Поскольку полимеры, рассматриваемые в работе, имеют различный состав и строение молекул, то и механизм термической деструкции в них протекает также по различным путям, что будет приводить к отличиям в составе нанокompозитов и различиям в структуре.

Метод порошковой дифрактометрии предоставил данные для исследования и анализа фазового состава наноккомпозитов на основе ПВС. Согласно полученным результатам установлено, что трехкомпонентный твердый раствор (сплав) начинает образовываться при температуре порядка 400 °С (рисунок 18).



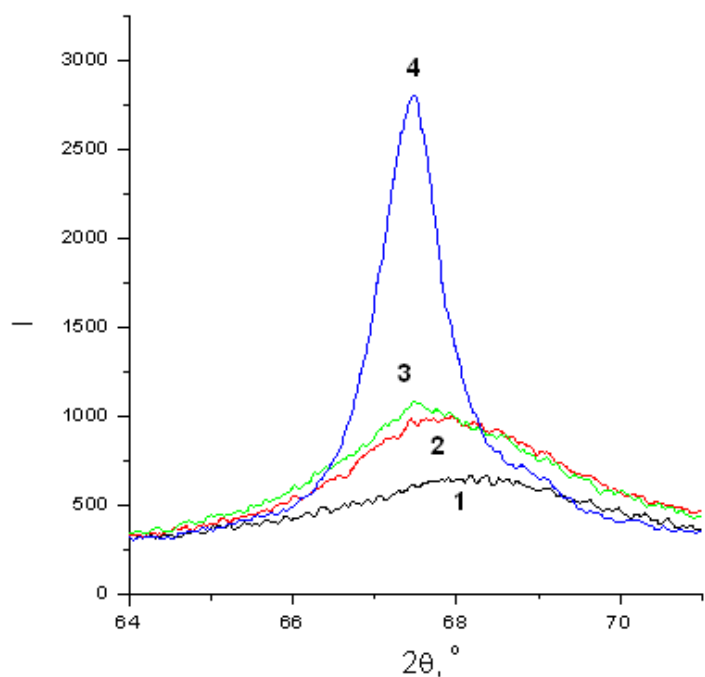
1 – 400 °С; 2 – 500 °С; 3 – 600 °С; 4 – 700 °С

Рисунок 18 – Дифрактограммы наноккомпозитов FeCoNi/C на основе ПВС, синтезированных при различных температурах

В наноккомпозитах FeCoNi/C на основе ПВС, синтезированных при температуре $T = 400\text{ °С}$, в процентном соотношении между металлами 33:33:33, присутствуют ярко выраженные рефлексы твердого раствора на основе ГЦК решетки FeNi₃ (Id: 380419, $2\theta = 68,13^\circ; 80,49^\circ; 132,04^\circ$), которые сопоставимы с эталонными значениями из баз данных. При этом присутствуют рефлексы смеси различных фаз с решеткой шпинели (по-видимому, замещенного магнетита), нет отдельной фазы кобальта, что может указывать на образование тройного твердого раствора с недостатком (относительно исходного соотношения металлов) железа. Также наличие оксидов железа указывает на то, что механизм формирования наночастиц FeCoNi может несколько отличаться от наноккомпозитов на основе ПАН. А именно, сначала образуется твердый раствор

NiCo. Затем, по мере восстановления железа из оксидов, оно растворяется в этом сплаве, что приводит к смещению рефлексов в область малых углов [81].

Смещение пиков ГЦК-фазы, соответствующих наночастицам твердого раствора трех металлов, происходит при увеличении температуры синтеза до 700 °С [82]. О полном восстановлении и растворении восстановленного железа в сплаве говорит отсутствие рефлексов замещенного магнетита. Однако, имеется и принципиальное отличие – в случае образцов с основой из ПВС в диапазоне температур синтеза 600-700 °С практически не наблюдается смещение пиков, что говорит о формировании наночастиц с стабильным составом уже при 600 °С (рисунок 19).



1 – 400 °С; 2 – 500 °С, 3 – 600 °С; 4 – 700 °С

Рисунок 19 – Дифрактограммы нанокompозитов FeCoNi/C на основе ПВС, синтезированных при различных температурах, °С (область углов $2\theta = 64^\circ\text{-}72^\circ$, рефлексы плоскости (111))

Последующий анализ графиков позволяет выявить схожую тенденцию с нанокompозитами на основе ПАН – при росте температуры синтеза происходит и значительное увеличение интенсивности пиков ГЦК-фазы твердого раствора, в виду роста размеров ОКР наночастиц. В диапазоне температур 400-700 °С

средний размер ОКР наночастиц FeCoNi для нанокомпозитов на основе ПВС изменяется от 4 до 14 нм, что меньше, чем в случае нанокомпозитов на основе ПАН.

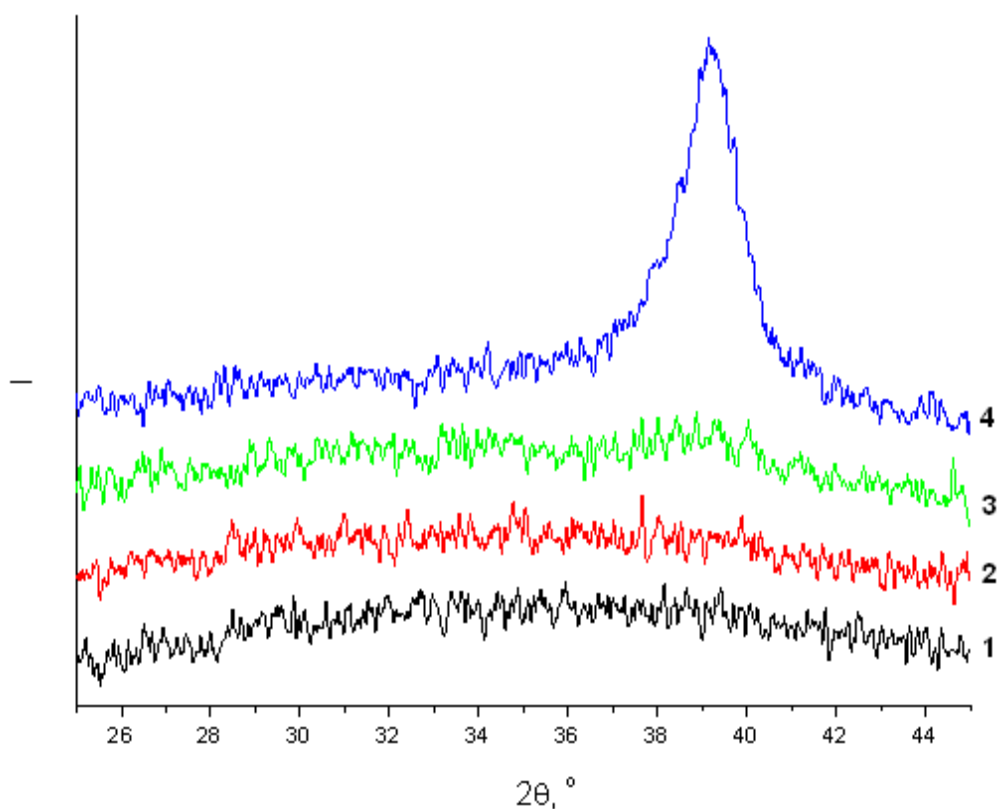
Расчет параметра решетки наночастиц тройного сплава производился исходя из допущения, что параметр решетки сплава будет изменяться в соответствии с зависимостью для твердого раствора $\gamma(\text{Fe,Ni})$. Также сделано допущение, что кобальт будет растворен по принципу замещения атомов никеля, т.к. с ним образует ряд непрерывных растворов. Для нанокомпозитов, синтезированных при 700 °С расчёт показал значение параметра решетки 0,3571 нм, что практически соответствует соотношению металлов, заданному в прекурсор. Структурные характеристики металлосодержащих частиц в полученных нанокомпозитах приведены в таблице 4.

Таблица 4 – Структурные характеристики и состав металлосодержащих наночастиц

Температура синтеза, С	Фазы (состав)	ОКР, нм	Тип решетки	a, нм
400	(Fe,Co,Ni)Fe ₂ O ₄	~ 3	куб	-
	FeCoNi	4-5	ГЦК (Fe,Ni)	0,3541
500	(Fe,Co,Ni)Fe ₂ O ₄	аморф.	-	-
	FeCoNi	6	ГЦК (Fe,Ni)	0,3553
600	FeCoNi	7	ГЦК (Fe,Ni)	0,3569
700	FeCoNi	14	ГЦК (Fe,Ni)	0,3571

В сравнении с нанокомпозитами на основе ПАН при равных условиях синтеза, размер частиц FeCoNi при использовании ПВС несколько меньше, что является следствием различий процесса карбонизации ПВС и ПАН и формировании графитоподобной структуры на их основе.

Область малых углов 20° - 45° (рисунок 20) характеризует углеродную матрицу нанокомпозитов.



1 – 400 °C; 2 – 500 °C, 3 – 600 °C; 4 – 700 °C

Рисунок 20 – Дифрактограммы нанокompозитов FeCoNi/C на основе ПВС, синтезированных при различных температурах, °C (область углов $2\theta = 20^\circ\text{--}45^\circ$)

При температуре от 400 до 600 °C в этой области фиксируется аморфное гало. Такая форма рефлексов характерна для слабоупорядоченного графита. Но при температуре 600 C начинает проявляться второй максимум, а при 700 C явно выделяется пик при $2\theta = 39^\circ$, который соответствует графиту. Учитывая, что гало сохраняется даже для образцов FeCoNi/C (700), углеродная матрица нанокompозита на основе ПВС включает две углеродные формы: кристаллиты с размером $\sim 4\text{--}5$ нм, объединенные аморфным углеродом. Причем с ростом температуры синтеза степень кристалличности растет. Форма пика достаточно асимметрична, что может указывать на присутствие турбостратных графитоподобных структур.

Процессы дегидрирования и сшивки полимерных молекул в ПВС начинаются при термической обработки выше 250 °C. Формирование частиц тройного сплава происходит при восстановлении металлов, для которых

продукты пиролиза, а именно, H_2 , CO , являются восстановителями. Сам процесс восстановления происходит по принципу *in situ*, поскольку присутствует возможность участия атомарного водорода в процессе. Нитраты металлов при высокотемпературном гидролизе в интервале 140-250 °С претерпевают преобразования в оксиды с формированием рентгеноаморфных частиц, равномерно распределенных в пиролизованном ПВС. С дальнейшим ростом температуры происходит рост размеров наночастиц оксидов, в результате слияния частиц при химических и структурных превращениях процессов карбонизации ПВС, с последующим восстановлением до металла. Присутствующие металлы в прекурсоре способны формировать в широком диапазоне концентраций твердые растворы. В процессе восстановления оксидов образуются наночастицы тройного твердого раствора $FeCoNi$.

Исследование составов нанокompозитов и элементный анализ предоставили сведения, что массовое соотношение металлов, заданное в прекурсоре, в целом, сохраняется и представлено в таблице 5.

Таблица 5 – Анализ элементного состава нанокompозитов $FeCoNi/C$, полученных при различных условиях

Состав прекурсора Fe:Co:Ni	Температура синтеза, °С	Элементный состав, масс. %				
		C	Fe	Co	Ni	O
50:40:10	400	64,8	12,6	10,8	2,9	8,9
	700	49,4	22,2	20,4	5,3	2,7
50:25:25	400	66,4	13,5	7,8	5,6	6,7
	700	44, 2	27,3	14,5	13,2	0,8

Независимо от условий синтеза в нанокompозитах наблюдается присутствие некоторого количества кислорода, что объясняется (по результатам РФА) наличием оксидной фазы металлов и частичным окислением матрицы нанокompозита продуктами разложения нитратов солей металлов.

С ростом температуры синтеза до 700 °С повышается относительное содержание металлов по сравнению с углеродом и снижается содержание кислорода. Это можно объяснить процессами образования CO , что приводит к

снижению относительного содержания кислорода. СО для металлов является восстановителем, поэтому окисления металлов не происходит, а на дифрактограммах отсутствуют рефлексы оксидной фазы.

С помощью ПЭМ была изучена морфология нанокомпозитов, которая представлена на рисунке 21.

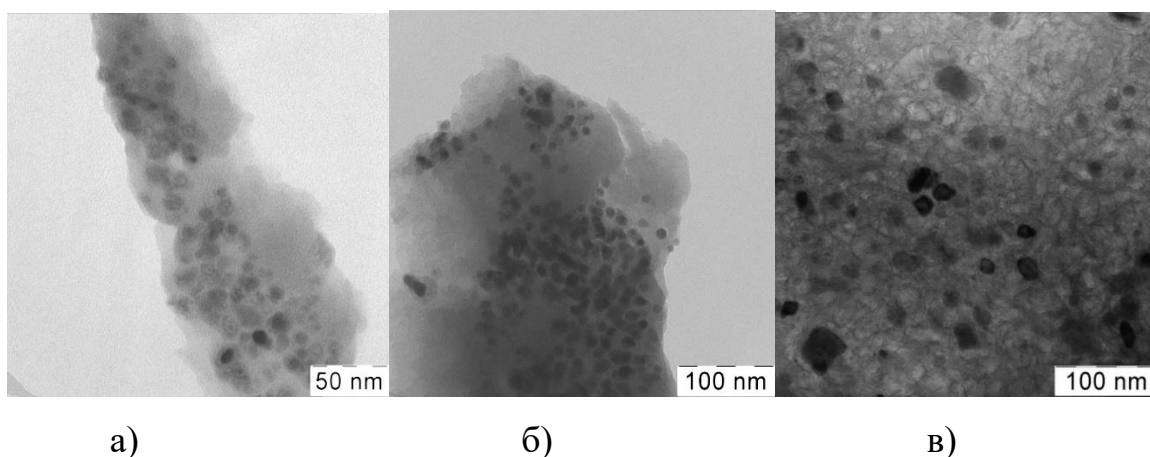


Рисунок 21 – ПЭМ нанокомпозитов FeCoNi/C, синтезированных при температуре 500 °С (а), 600 °С (б), 700 °С (в)

Установлено равномерное распределение наночастиц металла либо сплава в углеродной нанокристаллической матрице. Присутствует граница раздела частиц и матрицы и позволяет утверждать, что происходит именно образование нанокомпозитов FeCoNi/C.

Построены гистограммы распределения размеров наночастиц (рисунок 22).

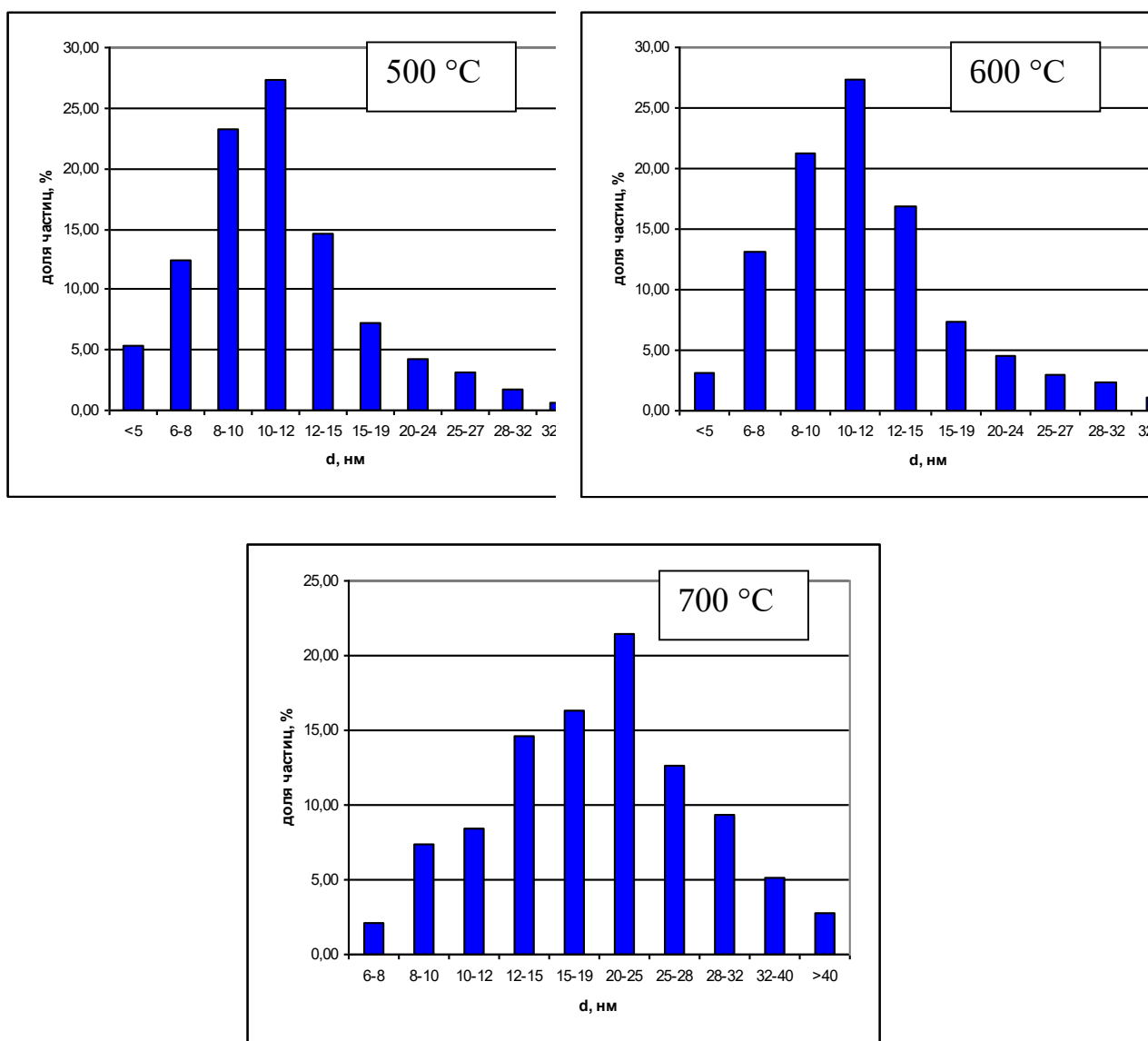


Рисунок 22 - Распределение наночастиц по размерам в зависимости от температуры синтеза нанокompозитов

Анализ исследований позволяет установить, что средний размер НЧ практически совпадает со средним размером их ОКР. Доминирует размер наночастиц, свойственный заданной температуре синтеза. При увеличении температуры синтеза нанокompозитов происходит и рост размера наночастиц, присутствуют наночастицы в углеродной оболочке, а также происходит структурирование углеродной матрицы.

3.4 Влияние процентного соотношения металлов на структуру и состав нанокompозитов на основе ПАН и ПВС

Известно (рисунок 3), что сплавы FeCoNi могут быть в виде твердого раствора на основе ГЦК либо ОЦК решетки. Было проведено исследование влияния исходного процентного соотношения металлов в прекурсорах на особенности фазового состава нанокompозитов и формирования наночастиц твердых растворов при пиролизе системы ПАН-соли металлов.

РФА нанокompозитов с различным процентным соотношением масс металлов Fe:Co:Ni показал, что при изменении состава прекурсоров, а именно изменении процентного соотношения масс металлов при их постоянной суммарной концентрации относительно полимера, наблюдается изменение состава металлических фаз в нанокompозитах FeNiCo/C. Для сравнения приведены дифрактограммы образцов, синтезированных при $T = 700\text{ }^{\circ}\text{C}$, т. к. было установлено для состава Fe:Co:Ni=33:33:33 однородный состав сплава формируется при этой температуре (рисунок 23).

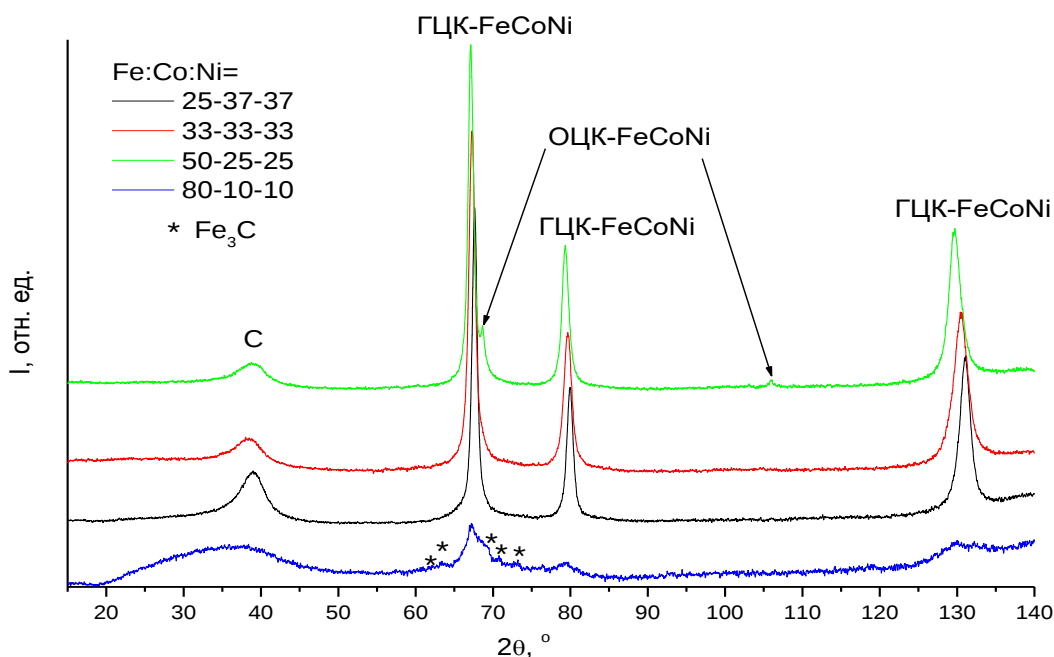


Рисунок 23 – Дифрактограммы нанокompозитов с различным массовым соотношением металлов Fe:Co:Ni на основе ПАН

С ростом относительного содержания железа в прекурсор от 25 до 50 % при равном количестве Co и Ni на дифрактограммах нанокompозитов помимо ГЦК-фазы проявляются рефлексы, отвечающие ОЦК-решетке твердого раствора на основе α -Fe. Смещение рефлексов в область бóльших углов относительно α -Fe указывает на уменьшение межплоскостных расстояний и параметра решетки, что свидетельствует об образовании твердого раствора на основе железа. Отсутствие рефлексов ГЦК-фаз никеля и кобальта, а также карбидов железа позволяет утверждать, что образуется твердый трехкомпонентный раствор FeCoNi с ОЦК типом решетки помимо ГЦК-FeCoNi. С ростом относительного содержания железа до 80 % помимо твердого раствора FeCoNi наблюдаются рефлексы фазы карбида Fe_3C . По-видимому, сильный избыток железа и фиксирующее действие матрицы приводит к невозможности растворения всего восстановленного железа в сплаве, поэтому часть железа карбидизируется. Таким образом, для отсутствия карбидов требуется относительное содержание железа в диапазоне до 50 %, а от 50 до 80 % вероятно образование дополнительной фазы карбидов железа. Расчет среднего размера ОКР тройного сплава FeCoNi показал значения 14 нм.

С ростом относительного содержания никеля при постоянном относительном содержании Fe (50 %) также наблюдается ряд отличий от эквиатомного состава (рисунок 24). Так при относительном содержании никеля 40 % формируются наночастицы тройного состава FeCoNi с ГЦК типом решетки, но помимо этого присутствует фаза твердого раствора на основе ГПУ-Co. Помимо этого средний размер наночастиц FeCoNi несколько ниже, чем для эквиатомного соотношения металлов (11 против 18 нм). И полностью подавляется образование ОЦК-фаз. Тогда как для нанокompозитов с соотношением металлов 50:40:10, т.е. с высоким относительным содержанием кобальта – происходит существенное возрастание интенсивности рефлексов именно ОЦК-фазы.

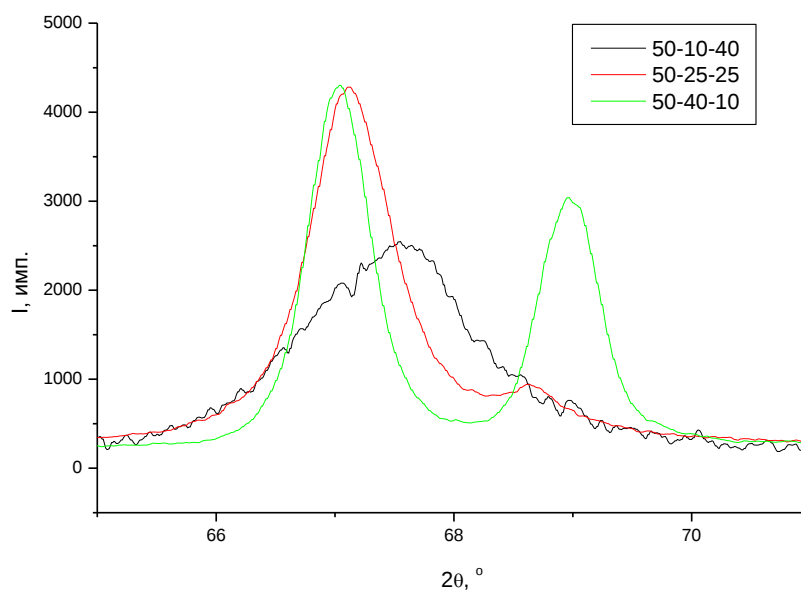
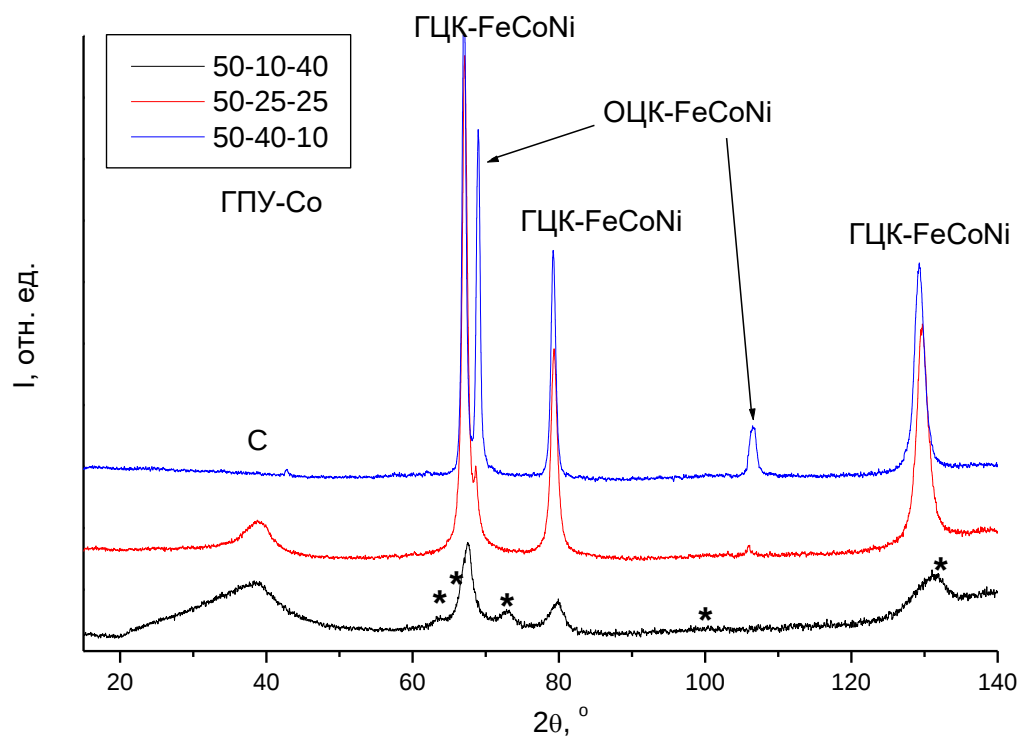


Рисунок 24 - Дифрактограммы нанокompозитов с различным массовым соотношением металлов Fe:Co:Ni на основе ПАН

Из предыдущих работ по нанокompозитам FeCo/C [33, 82] известно, что при соотношении Fe:Co от 50-50 до 75-25 могут формироваться наночастицы твердого раствора FeCo только с ОЦК-типом кристаллической решетки.

Поэтому можно сделать вывод, что замещение даже 10 отн.% кобальта никелем приводит к изменению механизма образования тройного твердого раствора, из-за чего и происходит распад на две фазы с различным типом кристаллической решетки.

Расчет структурных характеристик для полученных нанокомпозитов в зависимости от процентного соотношения металлов в прекурсорах приведены в таблице 6.

Таблица 6 – Структурные характеристики и состав металлосодержащих наночастиц в нанокомпозитах на основе ПАН

Процентное соотношение металлов	Фазы	ОКР, нм	Основа сплава	a, нм
80-10-10	ОЦК-FeCoNi	-	-	-
	ГЦК-FeCoNi	14	ГЦК (Fe,Ni)	0,3581
	Fe ₃ C	12	Ромбоэдрич.	-
50-25-25	ОЦК-FeCoNi	16	ОЦК-Fe	0,2866
	ГЦК-FeCoNi	19	ГЦК (Fe,Ni)	0,3584
50-40-10	ОЦК-FeCoNi	22	ОЦК-Fe	0,2857
	ГЦК-FeCoNi	15	ГЦК (Fe,Ni)	0,3588
50-10-40	ГЦК-FeCoNi	11	ГЦК (Fe,Ni)	0,3572
33-33-33	ГЦК FeCoNi	18	ГЦК (Fe,Ni)	0,3568
25-37-37	FeCoNi	14	ГЦК (Fe,Ni)	0,3561

Для нанокомпозитов на основе ПВС также наблюдается ряд отличий от эквивалентного состава прекурсора. На рисунке 25 представлены дифрактограммы соответствующих нанокомпозитов.

Анализ результатов РФА показал, что в отличие от нанокомпозитов на основе ПАН, при росте относительного содержания железа и одновременном снижении содержания никеля происходит формирование не двух, а одной фазы твердого раствора FeCoNi, но уже на основе ОЦК решетки FeCo. При этом возрастает размер наночастиц.

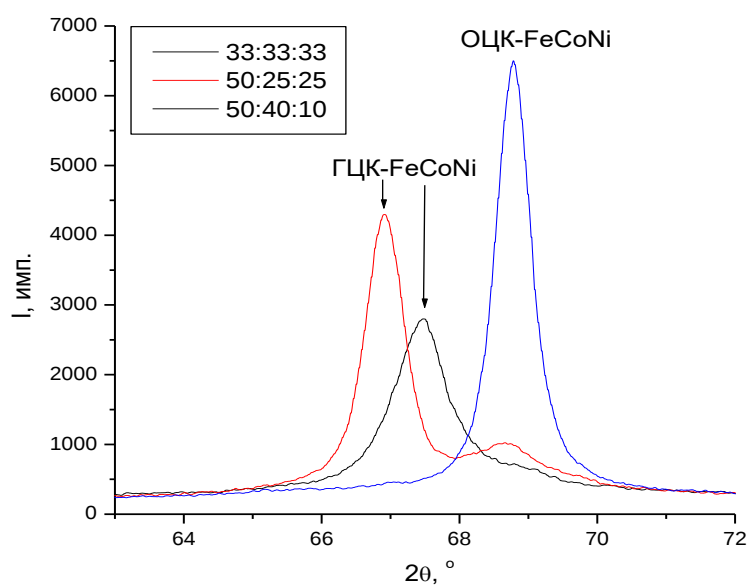
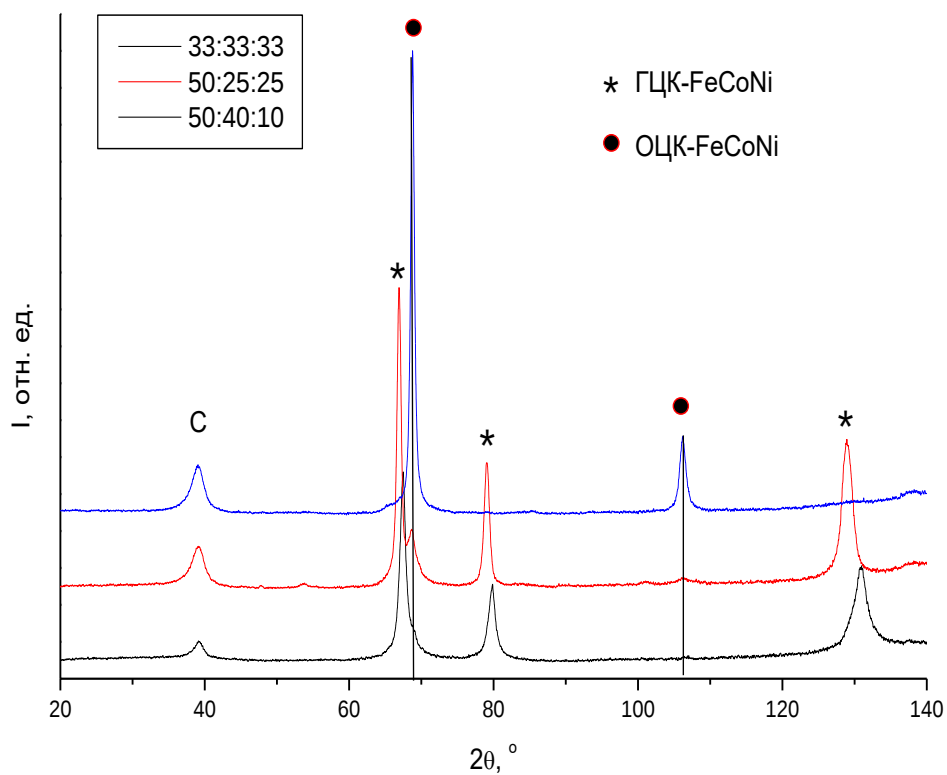


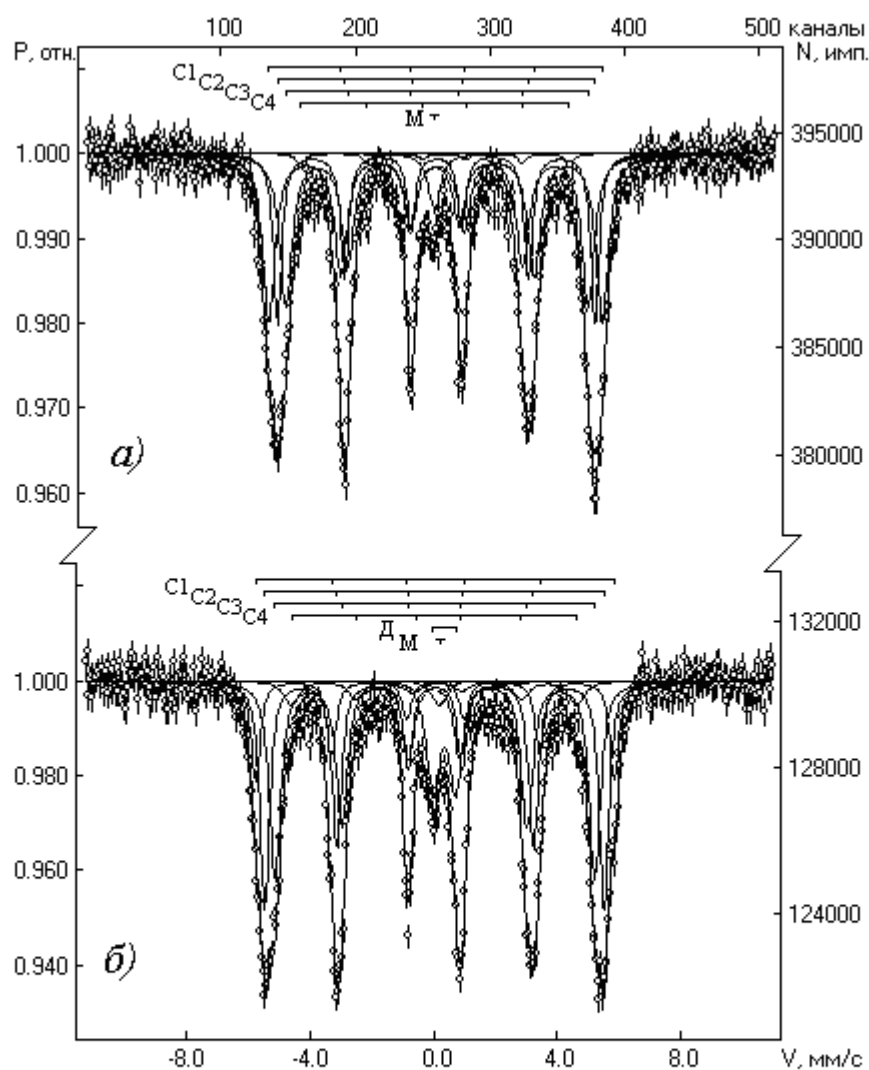
Рисунок 25 – Дифрактограммы нанокompозитов на основе ПВС (а) и фрагмент дифрактограмм в области $2\theta = 63^\circ \div 72^\circ$ (б) с различным массовым соотношением металлов Fe:Co:Ni

Расчет среднего размера ОКР для состава 50:40:10 показал значения 26 нм, что сопоставимо с результатами для нанокompозитов на основе ПАН (21 и 24 нм для ГЦК и ОЦК твёрдых растворов соответственно). Отсюда можно сделать вывод, что углеродная матрица на основе ПВС менее плотная, что увеличивает вероятность коалесценции наночастиц и приводит к формированию более однородных составов. Характеристики нанокompозитов приведены в таблице 7.

Таблица 7 – Структурные характеристики и состав металлсодержащих наночастиц в нанокompозитах на основе ПВС в зависимости от соотношения металлов в прекурсорах

Процентное соотношение металлов	Фазы	ОКР, нм	Тип решетки (основа сплава)	a, нм
80-10-10	ОЦК-FeCoNi	20	ОЦК-Fe	0,2867
	ГЦК-FeCoNi	23	ГЦК (Fe,Ni)	0,3582
50-25-25	ОЦК-FeCoNi	9	ОЦК-Fe	0,2869
	ГЦК-FeCoNi	19	ГЦК (Fe,Ni)	0,3595
50-40-10	ОЦК-FeCoNi	26	ОЦК-Fe	0,2867
33-33-33	ГЦК FeCoNi	14	ГЦК (Fe,Ni)	0,3568

Анализ точного состава металлических наночастиц проведен с использованием Мессбауэровской спектроскопии. На рисунке 26 приведены МС-спектры образцов на основе ПАН с процентным соотношением 33:33:33 и 50:40:10 при температурах синтеза 700 °С. Разложение секторов проводилось по наиболее оптимальному варианту с выделением 4 секстетов. Дополнительно для первого образца была выделена монолиния, а для второго еще и дублет. Анализ указывает на то что, в случае процентного соотношения концентраций 33:33:33 присутствует магнитоупорядоченная фаза с 97,4 отн. % железа, и 92 отн. % для случая 50:40:10.



а - 33:33:33; б - 50:40:10.

Рисунок 26 - Мессбауэровские спектры нанокompозитов FeCoNi/C различного состава

Присутствие железа в парамагнитном состоянии для исследуемых образцов составляет 2,6 и 8 отн.% соответственно. Наличие дополнительных секстетов – это следствие того, что в координационном окружении атомов Fe может содержаться различное количество атомов Ni и Co. Поэтому, в зависимости от кол-ва атомов в окружении с разной степенью интенсивности проявляется ослабление обменных связей между ферромагнитными атомами, что приводит к образованию неэквивалентных атомов Fe, у которых поля на ядрах Fe^{57} имеют меньшую величину. Следовательно, результаты мессбауэровской спектроскопии подтверждают данные из РФА о том, что образуются наночастицы

неупорядоченного твердого раствора со случайным расположением атомов вне зависимости от типа кристаллической решетки.

При анализе спектров для нанокмпозитов с процентным соотношением металлов 50:40:10 наблюдаются более высокие магнитные поля всех секстетов образца. Это вполне согласуется с более высоким фактическим содержанием Fe, у которого магнитный момент самый высокий и составляет $4\mu_B$. Ввиду того, что магнитные моменты Co и Ni существенно меньше ($3\mu_B$ и $2\mu_B$ соответственно) рост относительного содержания этих металлов в твердом растворе (сплаве) FeCoNi существенно снижает значения полей на ядрах железа. Параметры, полученные из расчета спектров представлены таблице 8.

Таблица 8 - Параметры мессбауэровских спектров нанокмпозитов FeCoNi/C с различным процентным соотношением металлов

Процентно е соотношен ие металлов в образце, (масс. %)	Компо- нента спектра	Изомер- ный сдвиг δ , мм/с	Квадру- польное расщепле- ние Δ , мм/с	Магнит- ные поля $H_{\text{эфф}}$, кЭ	Площади компо- нент S , %	Ширина линии Γ , мм/с	Угол Θ , °
№1 33:33:33	C1	0,02	-0,05	336	37,2	0,49	54,0
	C2	0,02	-0,01	319	24,4	0,31	
	C3	0,1	0,06	304	33,9	0,49	
	C4	0,12	-0,31	270	1,9	0,29	
	M	-0,05			2,6	0,44	
№2 50:40:10	C1	0,05	-0,01	361	12,4	0,346	53,1
	C2	0,03	-0,02	342	37,9	0,39	
	C3	0,02	0,032	322	36,3	0,45	
	C4	0,19	-0,14	297	5,2	0,58	
	Д	0,33	0,742		6,4	0,36	
	M	0,24	0		1,6	0,46	

Далее, поскольку образцы представляют собой изотропный порошок, свойства на макро уровне у объема такого материала будут также изотропны. Угол между вектором γ -излучения и магнитным моментом образца (θ) для образца с соотношением металлов 33:33:33 составляет 54° , тогда как для образца

с FeCoNi=50:40:10 данный угол только 53,1°. Это также указывает на разницу в значениях интеграла обменного взаимодействия образцов, а именно большее содержание железа во втором образце приводит к росту обменного взаимодействия между атомами железа и значению интеграла.

Соотнесение полученных результатов с РФА показало, что секстет C1 вероятнее всего описывает состояние наночастиц FeCoNi с ОЦК-решеткой, поскольку поле на ядрах в этом случае близко по значениям к неупорядоченному твердому раствору Fe-Co. Остальные три секстета вероятнее всего описывают некие промежуточные состояния железа в твердом растворе на основе ГЦК решетки FeNi но с присутствием атомов кобальта [84]. Слабую монолинию, которая проявляется в обоих образцах, по-видимому, стоит отнести к неупорядоченному твердому раствору FeNi с содержанием Ni ~23 ат.%, обладающему полностью парамагнитными свойствами, либо, как это отмечалось для нанокompозитов FeCo/C, монолиния может относиться к поверхностным комплексам Fe-C.

Поскольку присутствует дублет, значит, есть суперпарамагнитная фракция FeCoNi – наночастицы малого размера, либо на некоторых частицах присутствует парамагнитная оболочка из оксида, которая не регистрируется на РФА из-за малой толщины и относительно малого содержания.

При сопоставлении с данными РФА для нанокompозитов FeCoNi с соотношением металлов 50:40:10 получено подтверждения наличия двух металлических фаз твердых растворов – на основе решеток ГЦК-FeNi, и ОЦК-Fe.

3.5 Влияние полимера на структуру углеродной матрицы нанокompозитов FeCoNi/C

Выше было показано, что с ростом температуры синтеза нанокompозитов наблюдаются существенные изменения в структуре углеродной матрицы нанокompозитов. Поскольку результирующие свойства нанокompозитов

определяются свойствами матрицы, наполнителя и особенностями их взаимодействия, проведены исследования методом КР-спектроскопии структурных превращений в матрице нанокомпозитов в зависимости от температуры синтеза и типа используемого полимера. Полученные результаты для нанокомпозитов на основе полиакрилонитрила представлены на рисунке 27.

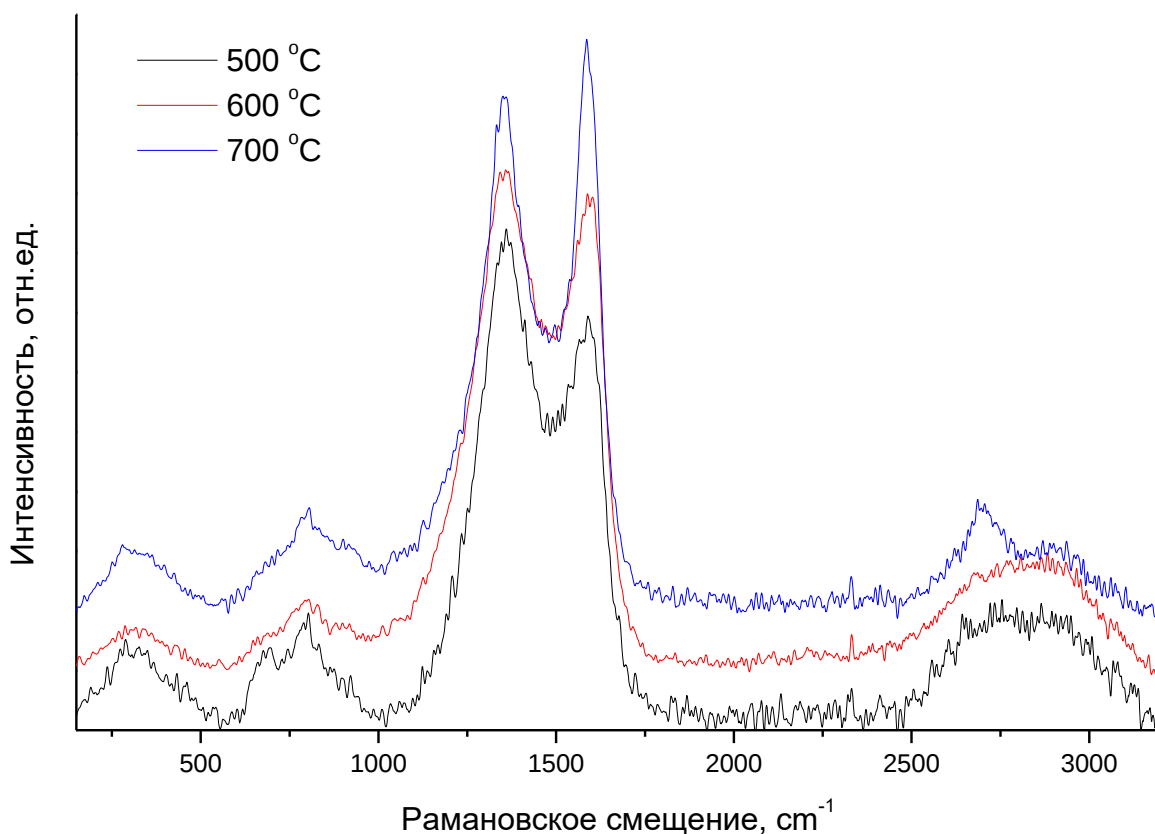


Рисунок 27 – КР-спектры нанокомпозитов FeCoNi/C с процентным соотношением 33:33:33 на основе ПАН в диапазоне температур синтеза 500-700 °C

На протяжении всего диапазона волновых чисел можно наблюдать ряд широких полос. Выделяются два интенсивных пика при 1350 см⁻¹ и 1580-1600 см⁻¹. Это так называемые D и G-пики, которые отвечают за степень упорядоченности углерода. Также присутствуют пики в области 2500 и 3100 см⁻¹

¹. Эти пики обычно относят ко второй гармонике вышеперечисленных, и часто используют для анализа материалов на основе графена. Полосы D и G, их соотношение интенсивности, площади или полуширины являются основными характеристиками для анализа особенностей структуры и степени упорядоченности углеродных материалов, в которых присутствуют атомы углерода с sp^2 -гибридизацией.

Как видно из спектров наноккомпозитов FeCoNi/C, с ростом температуры синтеза наблюдается перераспределение интенсивностей этих полос: при 500 °C более интенсивная – D-полоса, а при достижении 700 °C – начинает превалировать G-полоса. Также присутствуют полосы в коротковолновой области, которые можно отнести к особенностям взаимодействия наночастиц металлов с углеродной матрицей.

Разложение спектров КР проводилось в программе Fityk. Деконволюция проводилась с использованием функции PseudoVoigt (рисунок 28).

Деконволюция выявила 4-е основных пика: D, G, D2, D3. Последние две с максимумами при 1520 и 1214 $см^{-1}$ наблюдаются в аморфном углероде, в котором отсутствуют четко выделенные полосы D и G [85]. Наличие в наноккомпозитах FeCoNi/C всех 4-х полос указывает на смесь аморфного и частично упорядоченного углерода. Результаты расчета характеристик КР-спектров представлены в таблице 9.

Как это упоминается практически во всех публикациях, в наноккристаллическом графите интенсивность D полосы в два раза выше интенсивности G полосы, что определяется высокой долей оборванных связей. При этом в области 2500 и 3100 $см^{-1}$ наблюдается только одна широкая полоса [85].

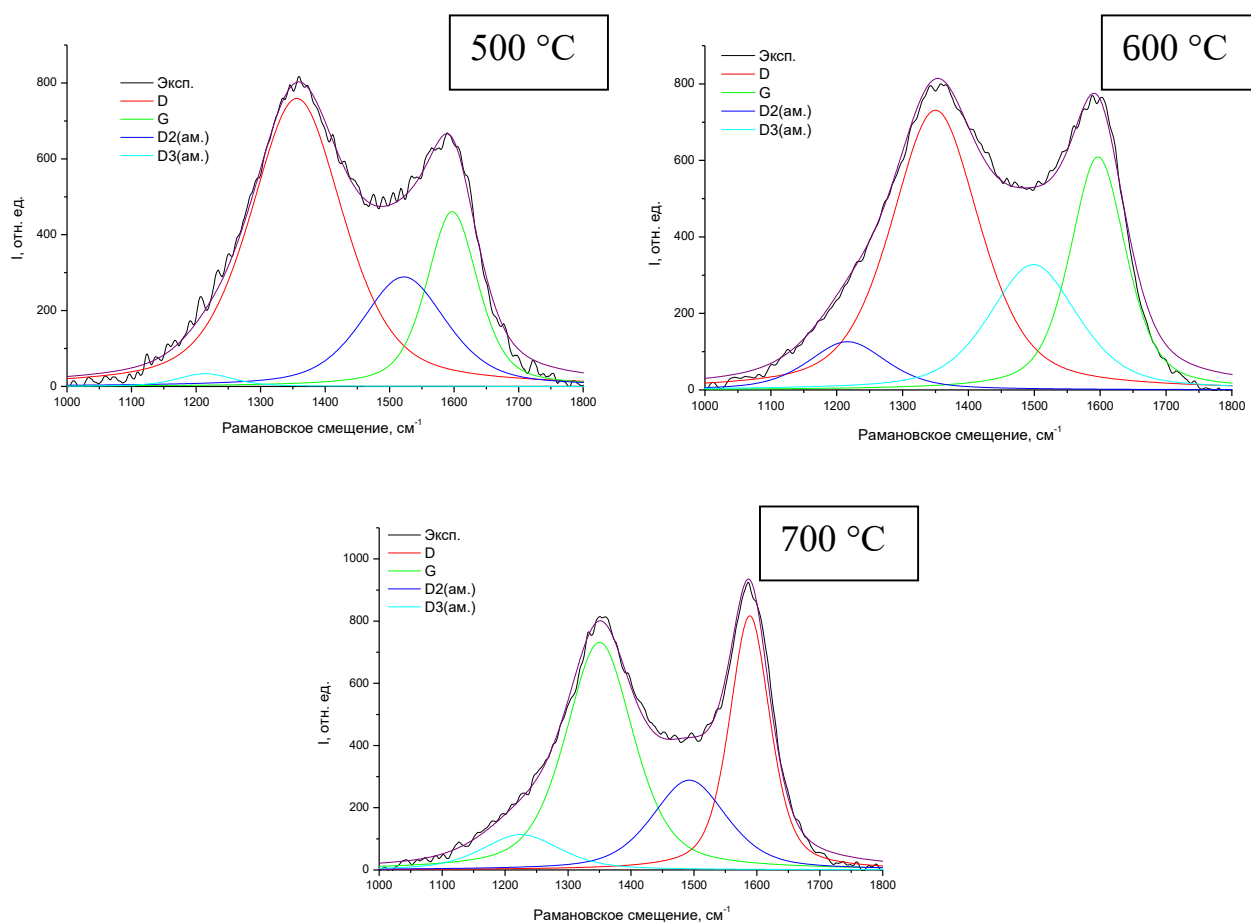


Рисунок 28 – Аппроксимация КР-спектров нанокмпозитов FeCoNi/C на основе ПАН, полученных при разных температурах

Таблица 9 – Влияние условий синтеза на положение и соотношение интенсивностей полос нанокмпозитов на основе ПАН, синтезированных в интервале температур 500 – 700 С

Т _{синт.} , °С	FeCoNi/C (33:33:33)		
	I _D /I _G	D3/G	I _{2D} /I _G
500	1,6	0,63	0,34
600	1,2	0,54	0,1
700	0,9	0,35	0,18

Для нанокмпозитов, полученных при 500 °С соотношение I_D/I_G составляет 1,6, а в длинноволновой области одно гало с максимумом 2810 см⁻¹, что является

подтверждением о наличии достаточно структурированного углерода по сравнению с нанокристаллическим графитом. Достаточно высокое соотношение $D3/G$ указывает на высокую степень аморфности углеродной матрицы, что определяется невысоким уровнем карбонизации полимерной части нанокомпозитов.

С ростом температуры синтеза нанокомпозитов до $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ соотношение интенсивностей I_D/I_G уменьшается и становится 0,9. При этом $D3/G$ также снижается от 0,63 до 0,35. Т.е. это показывает, что с ростом температуры синтеза нанокомпозитов с одной стороны повышается степень упорядоченности кристаллитов углеродной матрицы, а с другой происходит снижение степени аморфности практически в 2 раза. Эти результаты вполне подтверждают результаты РФА.

Отдельный интерес представляет область волновых чисел $2500 \div 3100\text{ см}^{-1}$. Для слабоструктурированных, гидрированных или окисленных углеродов в этой области фиксируется одна широкая полоса. Но для структурированного углерода есть некоторые отличия. Так в данной области обычно проявляется интенсивный пик графена при 2700 см^{-1} [85]. Но для графена интенсивность данного пика в 2 раза выше, чем полосы G.

Для нанокомпозитов FeCoNi/с на основе ПАН при температуре синтеза $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ также формируется структура, которая показывает четкую полосу при 2700 см^{-1} . Но в отличие от графена интенсивность этой полосы существенно ниже, чем для полосы G. Обычно резкое падение интенсивности наблюдается при росте числа слоев в графене, и уже при числе слоев более 6-ти двойная полоса вырождается в широкое гало [85]. Для нанокомпозитов FeCoNi/C на основе ПАН, полученных при $700\text{ }^{\circ}\text{C}$, прослеживается четкое разделение на две полосы. Соотношение интенсивностей составляет I_{2D}/I_G составило 0,18, что указывает на присутствие упорядоченных графеновых структур с числом слоев от 3 до 5. Сопоставление с результатами ПЭМ и РФА позволяет утверждать, что такое явление возможно за счет двух процессов: кристаллизация аморфного углерода

при росте температуры синтеза, что приводит к снижению его доли в нанокомпозите, и рост углеродных оболочек на металлических наночастицах.

Анализ интенсивностей полос 2D, D3, а также соотношений I_D/I_G , можно сделать заключение, что углеродная матрица нанокомпозитов состоит из двух компонент – кристаллической (упорядоченная структура графита, но с дефектами сдвигов слоев), и аморфной (для которой характерна высокая плотность структурных дефектов).

Описанные дефекты матрицы могут быть вызваны внедрением наночастиц металлов в графитоподобный материал. В результате образуются переходные слои соединений углерода с наночастицами. Подтверждением является наличие пиков в области малых волновых чисел. Кроме этого, возможно данные полосы описывают взаимодействие оксидных форм металла (имеется ввиду поверхность металлических наночастиц, которая еще не пассивирована углеродными оболочками). Данное утверждение является предположением, поскольку положение максимумов полос не удалось соотнести с эталонами из баз данных.

Для нанокомпозитов на основе ПВС наблюдается аналогичная динамика. Результаты КР-исследований приведены на рисунке 29.

Четко на спектрах выделяются 5 широких полос. Особенно бросаются в глаза два интенсивных пика при 1350 см^{-1} и $1580\text{-}1600\text{ см}^{-1}$. Это так называемые D и G-пики, которые отвечают за степень упорядоченности углерода. Также присутствуют пики в области 2500 и 3100 см^{-1} . Полосы до 1000 см^{-1} по-видимому следует отнести с различными формами взаимодействия металлов с углеродной матрицей, т.к. однозначно идентифицировать их не удалось. Приведенные КР-спектры показаны на рисунке 30.

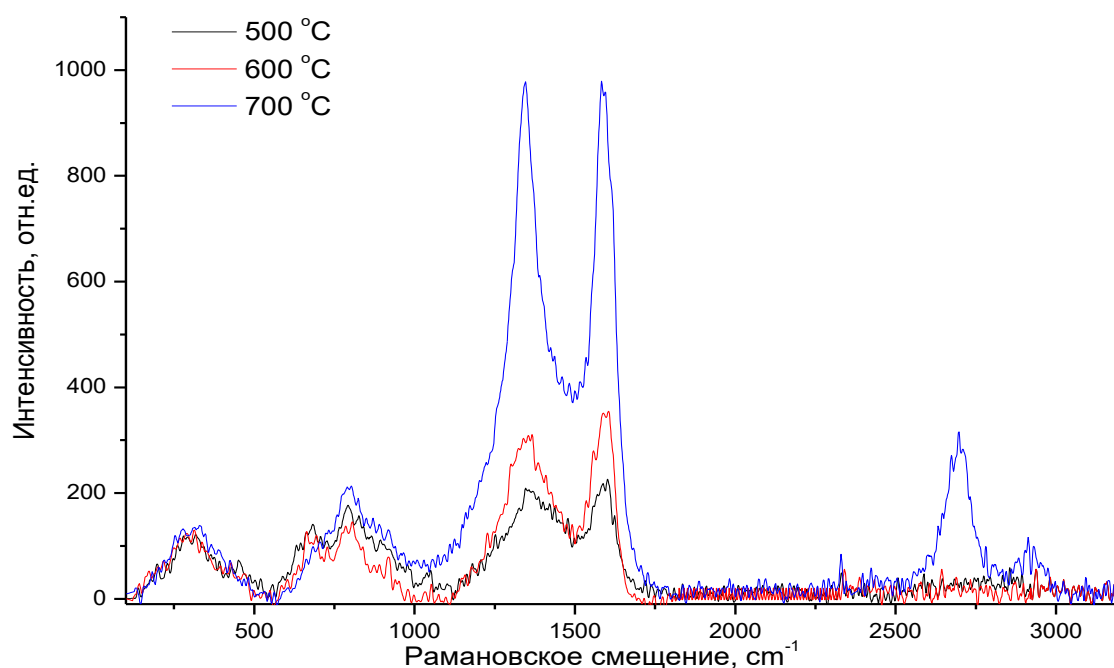
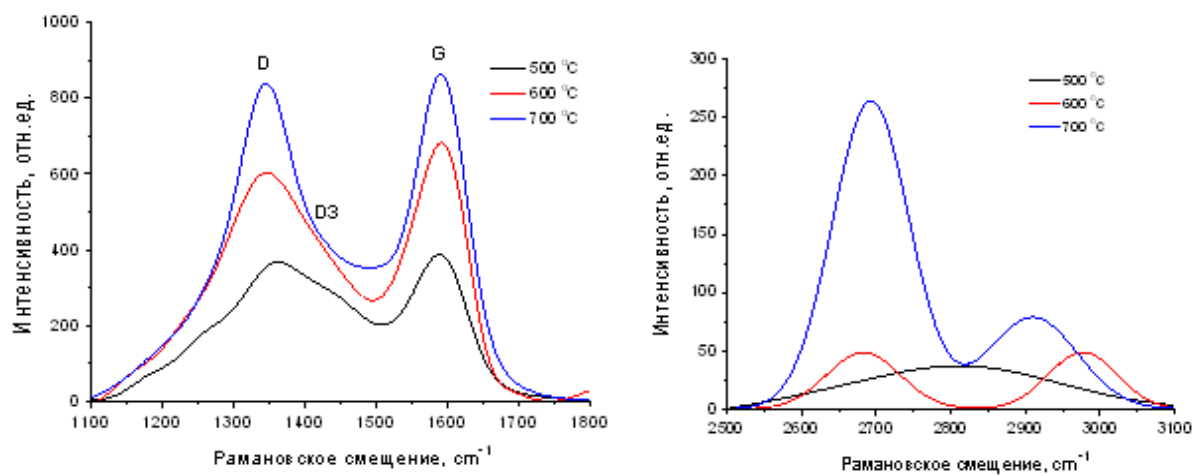


Рисунок 29 - КР-спектры нанокompозитов FeCoNi/C с процентным соотношением 33:33:33 на основе ПВС в диапазоне температур синтеза 500-700 °C



(а)

(б)

Рисунок 30 – КР-спектры нанокompозитов FeCoNi/C на основе ПВС, синтезированных при различных температурах: область пиков D и G (а), область пиков 2D (б)

С ростом температуры синтеза соотношение интенсивностей пиков D и G изменяется слабо, но тенденция относительного роста интенсивности пика G прослеживается однозначно, также как для случая ПАН. Это вполне согласуется с результатами РФА. Для нанокompозитов, синтезированных при 600 °C появляется слабая полоса 2D в области 2700 см⁻¹. В соответствии с описанием для нанокompозитов на основе ПАН – наличие такой полосы свидетельствует о присутствии мультислойного графена. С ростом температуры синтеза нанокompозитов интенсивность полосы возрастает, что указывает на формирование графеноподобных структур в матрице. С другой стороны, полоса 2D раздваивается, что является следствием образования высокоупорядоченной структуры кристаллитов графита. Следовательно, С ростом температуры синтеза от 500 до 700 °C за счет карбонизации полимера (ПВС) формируются мультислойные графеновые структуры, которые затем достраиваются до высокоупорядоченных кристаллитов графита. Следовательно, углеродная матрица нанокompозитов FeCoNi/C 700 приобретает нанокристаллическую структуру. Образование тонких углеродных оболочек на наночастицах металла при взаимодействии продуктов пиролиза полимера способствуют увеличению интенсивности полосы.

Приведенные КР-спектры в области 1000-1800 см⁻¹ были разложены также на четыре компонента: D, G, D2, D3 (рисунок 31), а результаты расчета приведены в таблице 10.

В отличие от нанокompозитов на основе ПАН, для нанокompозитов на основе ПВС соотношение I_D/I_G составляет меньше единицы уже при температуре синтеза 500 °C. С ростом температуры получения соотношение еще сильнее уменьшается от 0,91 до 0,87, а минимум достигается при 600 °C. Т.е. в отличие от ПАН для ПВС характерна более глубокая карбонизация при равных температурах. Также такой результат может быть обусловлен присутствием в углероде на основе ПАН атомов азота, что вызывает рост интенсивности пика D.

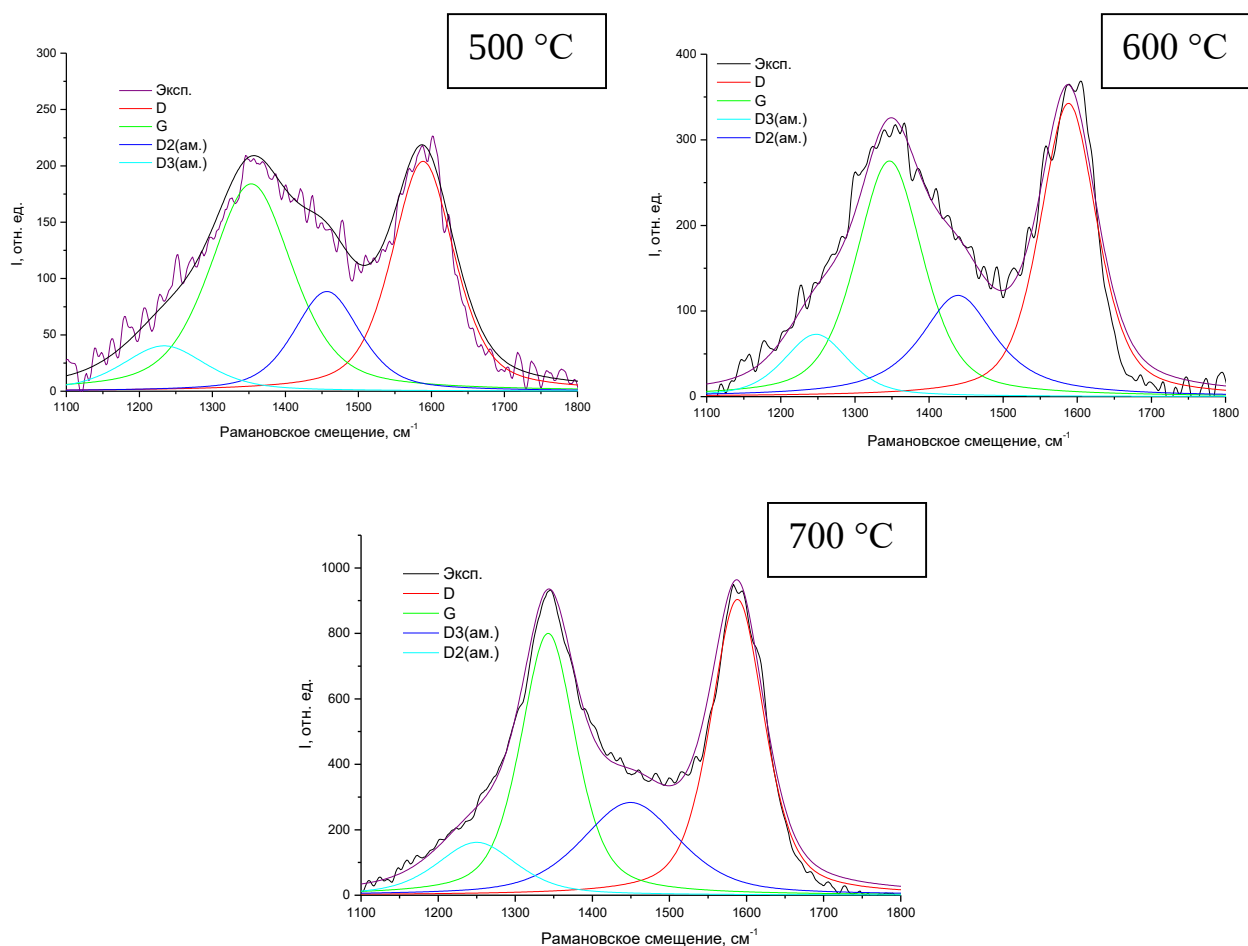


Рисунок 31 - Аппроксимация КР-спектров нанокompозитов FeCoNi/C на основе ПВС

Таблица 10 – Влияние условий синтеза на положение и соотношение интенсивностей полос нанокompозитов на основе ПВС, синтезированных в интервале температур 500 – 700 °C

Т _{синт.} , °C	FeCoNi/C на основе ПВС (33:33:33)		
	I _D /I _G	D3/G	I _{2D} /I _G
500	0,91	0,47	-
600	0,84	0,34	0,15
700	0,87	0,31	0,29

В области 1420–1520 см⁻¹ (D3) присутствует локальный минимум, который относят к аморфному углероду. При увеличении температуры синтеза

наноккомпозитов, происходит пропорциональное снижение интенсивности данной полосы. Максимум соотношения I_{D3}/I_G 0,47 относится к образцу, синтезированному при температуре 500 °С, в то время как минимум 0,31 – образцу, полученному при 700 °С. Снижение D3/G и относительный рост интенсивности G-полосы соответствуют пропорциональному снижению доли аморфного углерода в матрице наноккомпозитов. Данный факт подтверждается при сопоставлении с результатами РФА. По сравнению с ПАН доля аморфного углерода ниже.

Анализ пиков 2D, D, D3, G, и соотношений I_D/I_G , позволяет сделать вывод об двухкомпонентной углеродной матрице. Первый компонент представляет из себя кристаллическую упорядоченную структуру графита, с дефектами слоев в виде аперидического смещения графеновых плоскостей и присутствия функциональных групп. Второй компонент является аморфной составляющей, с высокой плотностью структурных дефектов.

Таким образом, с точки зрения формирования более упорядоченной структуры углеродной матрицы более перспективным является поливиниловый спирт, т.к. обеспечивает сопоставимый результат при меньших температурах.

Глава 4. Магнитные и электромагнитные свойства металлоуглеродных нанокompозитов FeCoNi/C

4.1 Методики исследования свойств

Гистерезисные петли получены с использованием вибромагнитометра ВМ-07 в поле до 10000 Э с компьютерной фиксацией.

Измерения, для исследования комплексных значений магнитной и диэлектрической проницаемостей, были проведены с использованием резонаторного метода на прямоугольном многомодовом резанаторе по методикам разработанными в ТРЦКП. Генератором СВЧ и индикатором выступал векторный анализатор цепей Agilent E8363B.

Для расчета потерь на отражение использованы соотношения (1)-(4). При исследовании было принято, что плоская волна падает из свободного пространства на безграничный и плоский слой нанокompозита, расположенный на металле:

$$R = \frac{Z_{ex} - 1}{Z_{ex} + 1} \quad (1)$$

где Z_{ex} – импеданс на входе границы раздела свободное пространство - образец.

$$Z_{ex} = -iZtg(kd) \quad (2)$$

где:

Z – волновое сопротивление плоского слоя при условии нахождения на металле,

k – волновое число,

d – толщина,

R - коэффициент отражения

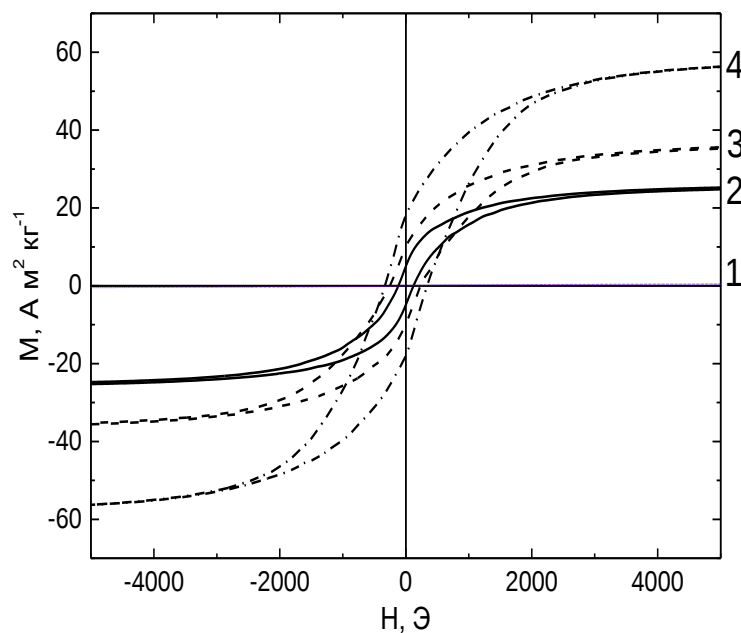
$$Z = \sqrt{\frac{\mu' + \mu''}{\varepsilon' + \varepsilon''}} \quad (3)$$

$$k = \frac{2\pi f \sqrt{\varepsilon^* \mu^*}}{c} \quad (4)$$

4.2 Магнитные свойства нанокompозитов FeCoNi/C

4.2.1 Влияние температуры синтеза на магнитные свойства нанокompозитов

В ходе работы были изучены магнитные свойства полученных композитов. Петли перемагничивания для образцов FeCoNi на основе ПАН представлены на рисунке 32, а численные значения – в таблице 11.



1 - 200 °C, 2 - 500 °C, 3 - 600 °C, 4 - 700 °C

Рисунок 32 – Зависимость намагниченности от напряженности магнитного поля для нанокompозитов на основе ПАН (соотношение металлов 1:1:1)

Таблица 11 – Магнитные характеристики нанокompозитов FeNiCo/C на основе ПАН

$T_{\text{синтеза}}, ^\circ\text{C}$	$M_s, \text{A}\cdot\text{m}^2/\text{кг}$	$M_r, \text{A}\cdot\text{m}^2/\text{кг}$	$H_c, \text{Э}$	M_r/M_s	$d, \text{нм}$
200	0,5	0,06	96	0,12	7-9
500	25	5	123	0,2	10-12
600	37	10	257	0,27	15-17
700	58	18	330	0,31	23-25

В интервале температур синтеза 200 – 500 °C происходит существенное увеличение намагниченности нанокompозитов, что связано с образованием сплава металлов из соответствующих оксидов и ростом размера наночастиц ($T = 500\text{ }^\circ\text{C}$ 26,7 $\text{A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{кг}^{-1}$; $T = 200\text{ }^\circ\text{C}$ 1,16 $\text{A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{кг}^{-1}$). В интервале температур синтеза 500 – 700 °C также наблюдается рост намагниченности, при этом возрастает значение коэрцитивной силы.

Анализ значений намагниченности и отношения показал, что при температуре синтеза $T = 200\text{ }^\circ\text{C}$ происходит преимущественно формирование суперпарамагнитных наночастиц, что отражается в малом значении M_r/M_s и насыщением в полях более 10 кЭ. Также низкий уровень намагниченности свидетельствует об отсутствии нульвалентного металла либо сплава. С ростом температуры синтеза от 500 до 700 °C наблюдается рост намагниченности насыщения от 0,8 до 58 $\text{A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{кг}^{-1}$, остаточной намагниченности от 0,06 до 17,6 $\text{A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{кг}^{-1}$ и коэффициента прямоугольности петли гистерезиса, что свидетельствует о росте размеров наночастиц. Также с ростом температуры синтеза существенно возрастает коэрцитивная сила от 120 до 330 Э, что связано с растворением кобальта в сплаве Fe-Ni.

Исследование магнитных свойств нанокompозитов FeCoNi/C на основе ПВС с процентным соотношением Fe:Co:Ni=33:33:33 показало, что в интервале

температур синтеза 500-700 °С происходят незначительные увеличения намагниченности насыщения, остаточной намагниченности и коэффициента прямоугольности петли гистерезиса. Коэрцитивная сила возрастает и составляет от 10 до 90 Э, что представлено на рисунке 33 и таблице 12.

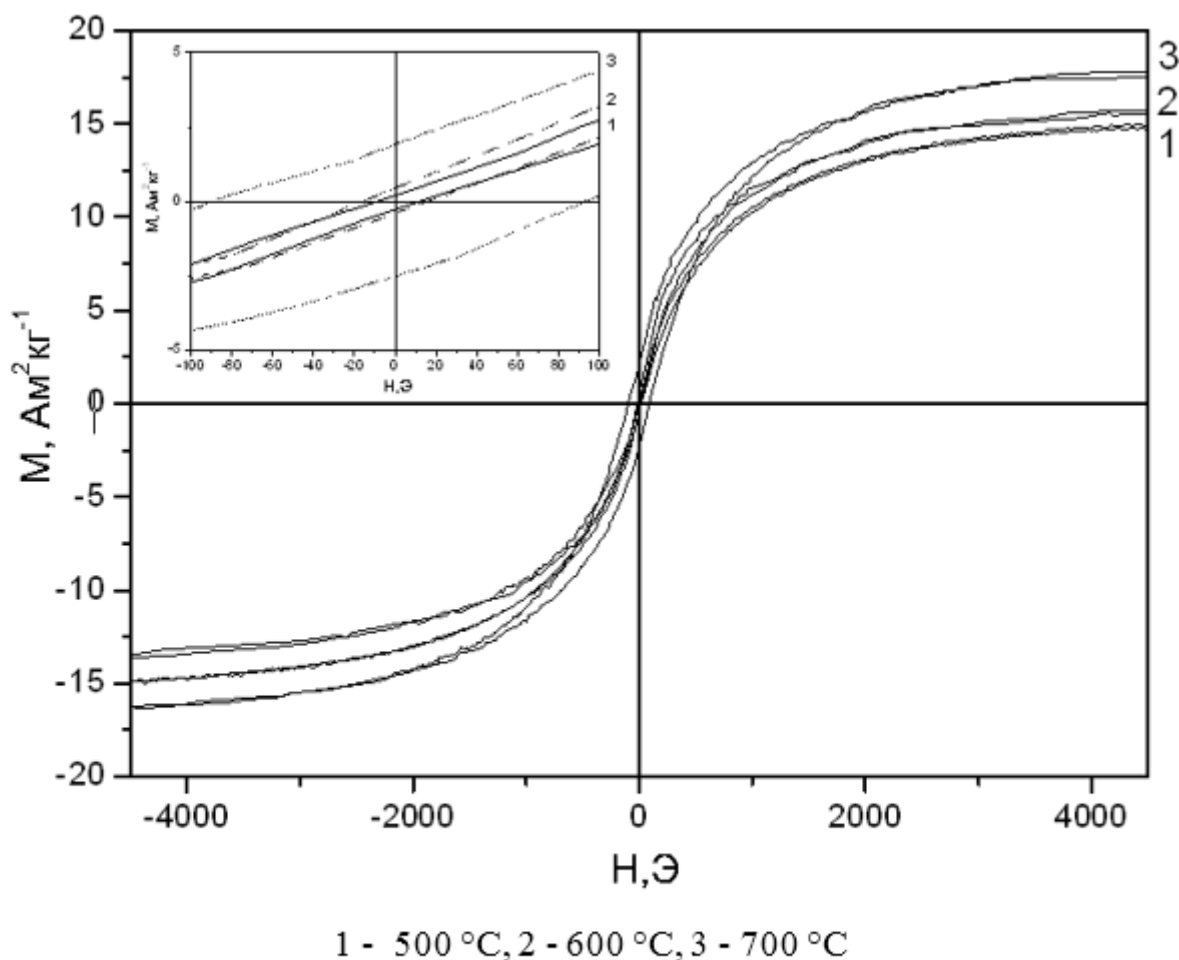


Рисунок 33 – Петли перемангничивания нанокompозитов FeCoNi/C 33:33:33 на основе ПВС, синтезированных при различных температурах

Рост намагниченности объясняется увеличением размеров наночастиц, а также формированием тройного сплава FeCoNi более однородного состава. Размер наночастиц зависит от суммарной диффузии металлов в матрице при процессе синтеза, т.к. матрица структурно изменяется и происходит перестройка химических связей, что может приводить к росту подвижности металлов. Рост коэрцитивной силы определяется отчасти растворением кобальта и железа в сплаве на основе твердого раствора (Fe,Ni). Но наиболее существенную роль

играет все-таки размерный фактор, т.к. для твердых растворов (сплавов) порог перехода в суперпарамагнитное состояние выше, чем для монометаллов.

Таблица 12 – Результаты магнитных измерений нанокompозитов FeCoNi/C

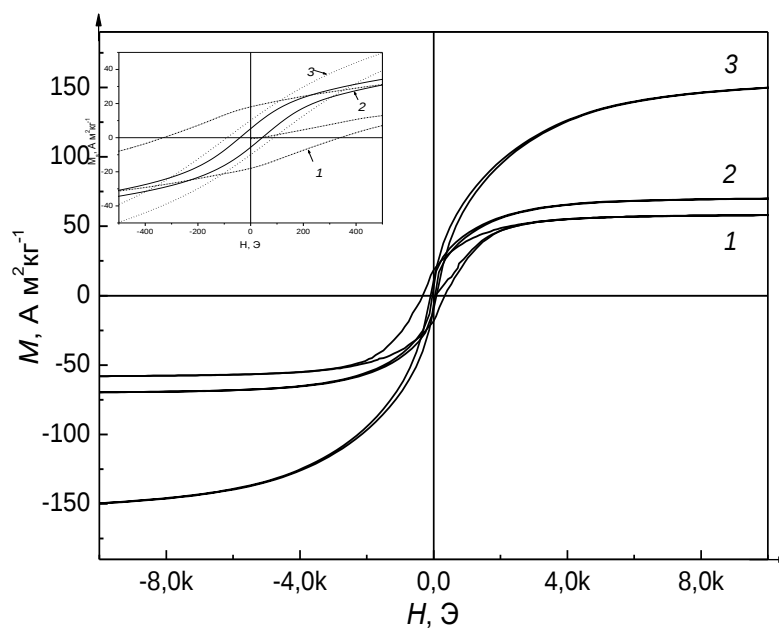
$T_{\text{синтеза}}, ^\circ\text{C}$	$M_s, \text{A} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$	$M_r, \text{A} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$	$H_c, \text{Э}$	M_r/M_s
500	15,3	0,08	10	0,005
600	16,2	0,4	15	0,025
700	17,8	2,4	90	0,13

Поскольку в интервале температур синтеза от 500 до 600 °C отношение M_r/M_s составляет очень малые значения, можно утверждать о присутствии в нанокompозитах значительной доли суперпарамагнитных частиц, что определяет невысокий уровень намагниченности насыщения.

4.2.2 Влияние соотношения металлов в прекурсор на магнитные свойства нанокompозитов

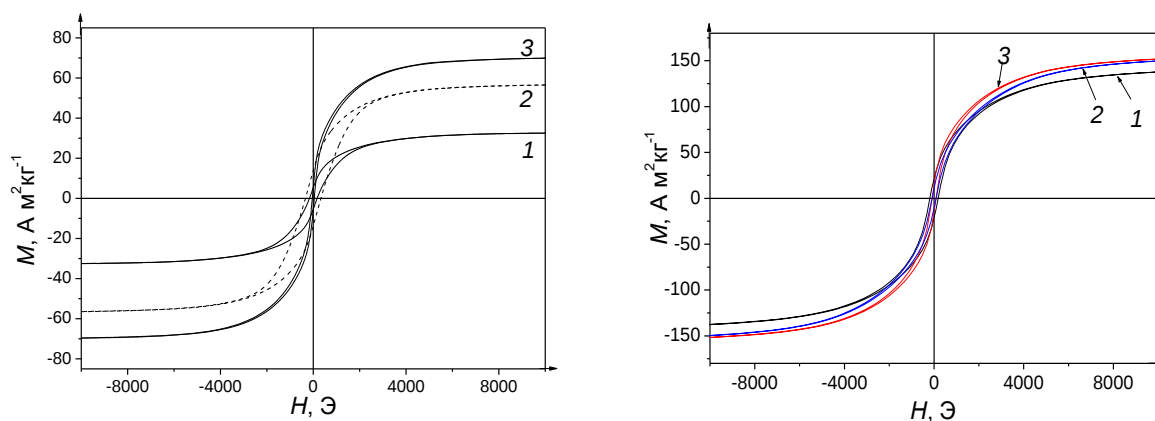
При изменении процентного соотношения масс металлов в прекурсор в сторону увеличения содержания железа в нанокompозите (Fe:Co:Ni = 50:25:25) наблюдается резкий рост намагниченности насыщения. При снижении содержания никеля в прекурсор до 10 % от общей массы металла, наблюдается еще более резкое изменение магнитных свойств. Существенно возрастает намагниченность насыщения нанокompозитов, изменяется коэрцитивная сила и коэффициент прямоугольности (рисунок 34).

С ростом температуры синтеза от 500 до 700 °C, в нанокompозитах состава Fe:Co:Ni = 50:25:25 и 50:40:10, возрастает намагниченность насыщения (рисунок 35). Сравнение результатов измерений магнитных свойств нанокompозитов различного состава представлены в таблице 12.



1- 33:33:33, 2 – 50:25:25, 3 – 50:40:10

Рисунок 34 - Петли перемагничивания нанокompозитов FeCoNi/C, с различным процентным соотношением масс металлов



1 - 500 °C, 2 – 600 °C, 3 – 700 °C

Рисунок 35 - Петли перемагничивания нанокompозитов (а) Fe:Co:Ni = 50:25:25, (б) Fe:Co:Ni = 50:40:10, синтезированных при различных температурах

РФА нанокompозитов с процентным соотношением масс металлов Fe:Co:Ni = 50:25:25 и 50:40:10 показал, что при изменении состава прекурсоров, а именно изменении процентного соотношения масс металлов при их постоянной

суммарной концентрации относительно полимера, наблюдается изменение состава металлических фаз нанокompозитов FeNiCo/C.

Таблица 12 - Результаты магнитных измерений нанокompозитов FeNiCo/C с процентным соотношением масс металлов Fe:Co:Ni

Состав Fe:Co:Ni	$T_{\text{синтеза}}, ^\circ\text{C}$	$M_s,$ $\text{A} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$	$M_r,$ $\text{A} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$	$H_c,$ Э	M_r/M_s	$d, \text{нм}$
33:33:33	500	26	4,9	120	0,19	10
	600	37	10	255	0,27	14
	700	58	17,6	330	0,31	25
50:25:25	500	33	5,2	162	0,16	11
	600	57	13,7	315	0,24	16 (ГЦК)
	700	72	6,1	43	0,08	19 (ГЦК)
						16 (ОЦК)
50:40:10	500	144	21,4	185	0,15	13
	600	152	10,1	90	0,07	15 (ГЦК)
						12 (ОЦК)
	700	157	17,6	86	0,12	15 (ГЦК)
						22 (ОЦК)

С ростом содержания железа в прекурсор на дифрактограммах нанокompозитов помимо ГЦК-фазы проявляются рефлексы, отвечающие ОЦК-решетке α -Fe. Смещение рефлексов в область больших углов указывает на уменьшение межплоскостных расстояний и параметра решетки, что свидетельствует об образовании твердого раствора на основе железа. Отсутствие рефлексов ГЦК-фаз никеля и кобальта позволяет утверждать, что образуется твердый трехкомпонентный раствор FeCoNi. Увеличение намагниченности насыщения и снижение коэрцитивной силы происходят в результате образования твердого раствора с основой в виде железа. Данный факт позволяет

утверждать, что в нанокompозите присутствует два типа наночастиц – с основной кристаллической решетки FeNi и на основе решетки α -Fe. Таким образом, определение магнитных характеристик происходит не только по общему содержанию железа, но и процентным соотношением наночастиц с ГЦК и ОЦК-решеткой.

С ростом содержания железа и снижением содержания никеля (Fe:Co:Ni: = 50:40:10) интенсивность рефлексов ОЦК-фазы существенно возрастает, т.к. наблюдается конкурентный процесс формирования наночастиц сплава на основе Fe-Ni и на основе α -Fe. Поэтому существенно возрастает намагниченность насыщения нанокompозитов с одновременным ростом коэрцитивной силы, т.к. сплавы на основе FeCo характеризуются более высокими ее значениями, чем сплавы на основе FeNi.

4.3 Электромагнитные свойства нанокompозитов FeCoNi/C

4.3.1 Влияние температуры синтеза на электромагнитные свойства нанокompозитов FeCoNi/C

Анализ исследований электромагнитных свойств нанокompозитов FeCoNi/C позволяет утверждать, что материалы перспективны для применения в роли дисперсных компонент радиопоглощающих материалов. Рисунки 33, 34 отображают электромагнитные характеристики нанокompозитов с различной температурой синтеза.

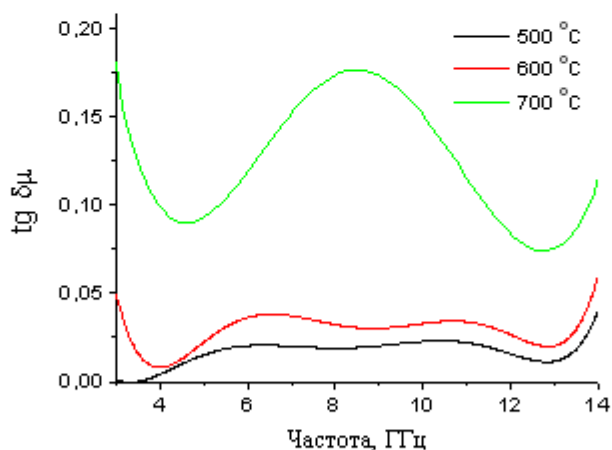
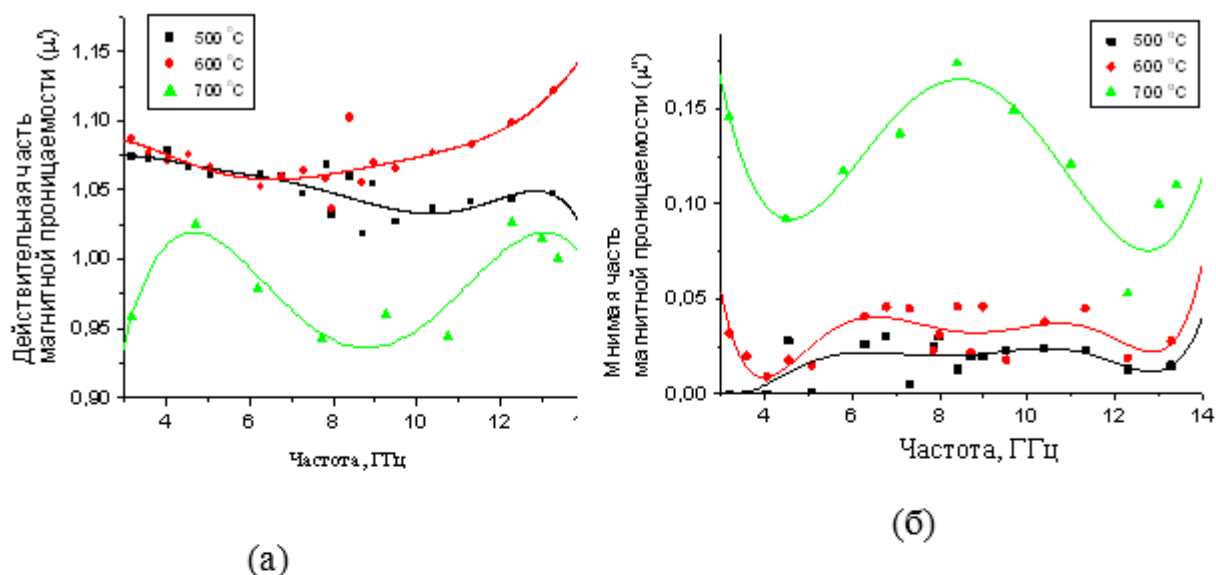


Рисунок 36 – Частотные зависимости комплексной магнитной проницаемости (а, б) и тангенса магнитных потерь (в) от температуры синтеза нанокompозита FeCoNi/C на основе ПАН

Анализ рисунка 36 выявил существенный рост μ'' - компоненты комплексной диэлектрической проницаемости. Учитывая то, что данная компонента отвечает за долю поглощенного излучения, рост данного параметра от 0,02 до 0,18 вызывает рост магнитных потерь. При этом проявляется выделенный максимум при частоте $\sim 8,5$ ГГц, что по-видимому, связано с ростом размеров наночастиц сплава FeCoNi и, соответственно, ростом намагниченности нанокompозита. При этом действительная часть комплексной магнитной

проницаемости с ростом температуры синтеза нанокomпозитов уменьшается, и проявляется минимум при той же частоте. Это в сумме с изменениями мнимой части приводит к аналогичному росту тангенса магнитных потерь в рассматриваемом частотном диапазоне.

Практическое применение радиопоглощающих покрытий предъявляет требование к массе используемых материалов. Исследуемые образцы обладают достаточно малыми массогабаритными характеристиками, и проявляют наибольшую эффективность в области частот естественного ферромагнитного резонанса. Подтверждением выступает тангенс магнитных потерь, обладающий наибольшими значениями в данном сегменте частот.

С другой стороны, происходит увеличение комплексной диэлектрической проницаемости с увеличением температуры синтеза нанокomпозитов. Изменениям подвержена как действительная часть, так и мнимая, отвечающая за диэлектрические потери, в соответствии с рисунком 37. Значения действительной части меняются в диапазоне 3-8 отн. ед., а мнимой 0,15-1,22 отн. ед., пропорционально диапазону температур 500-700 °С.

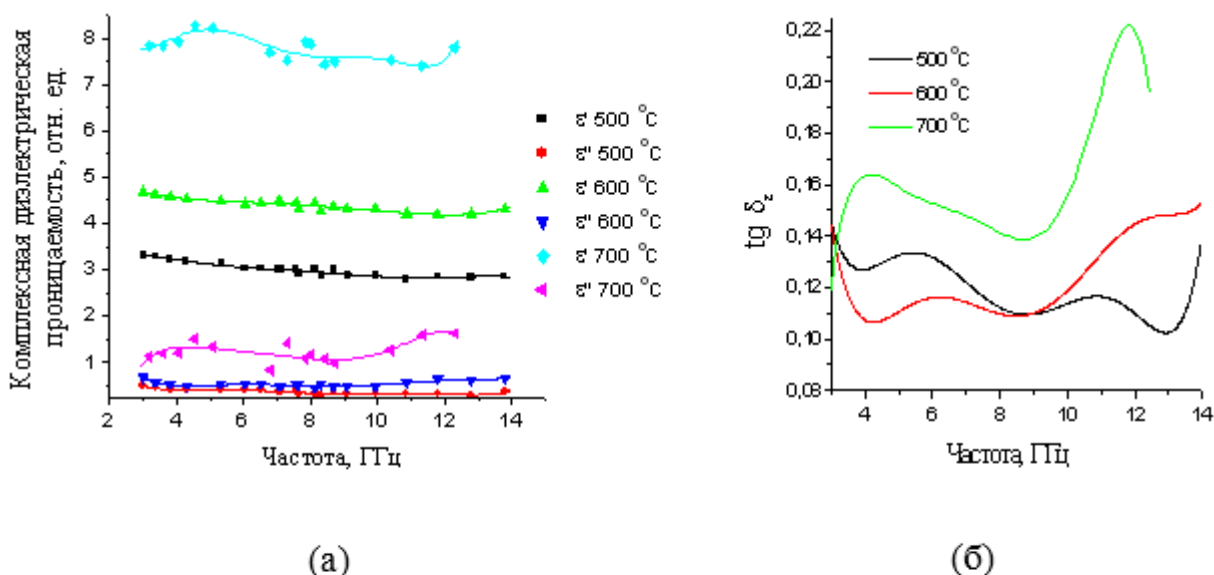


Рисунок 37 – Частотные зависимости комплексной диэлектрической проницаемости (а) и тангенса диэлектрических потерь (б) от температуры синтеза нанокomпозитов FeCoNi/C

Оценка тангенса диэлектрических потерь подтвердила рост диэлектрических потерь в интервале 0,12-0,165 отн. ед., и 0,22 отн. ед. в диапазоне высоких частот, при увеличении температуры синтеза с 500 до 700 °С соответственно.

Подобное явление можно объяснить влиянием процесса структурирования углеродной матрицы нанокompозитов, что также является сопоставимым с РФА и КРС результатами. Образование упорядоченной углеродной структуры приводит к росту электропроводности. Неоднородность структуры приводит к более глубокому проникновению поля в материал без отражения. При этом за счет периодической неоднородности структуры матрицы достигается повышенная диссипация энергии электромагнитной волны. В результате за счет механизмов поляризации такой неоднородной структуры происходит рост потерь.

Существенный рост магнитных и диэлектрических потерь с ростом температуры синтеза приводит к росту коэффициента поглощения нанокompозитов и снижению отражения.

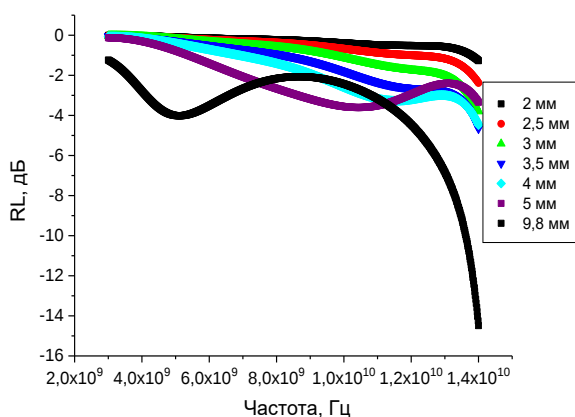
Определение оптимальной толщины поглощающего слоя нанокompозита производилось при максимуме поглощения и фиксированной частоте.

При увеличении температуры синтеза происходит уменьшение оптимальной толщины поглощения с 9,8 до 2,3 мм. Данное явление вызвано ростом магнитных и диэлектрических потерь материала.

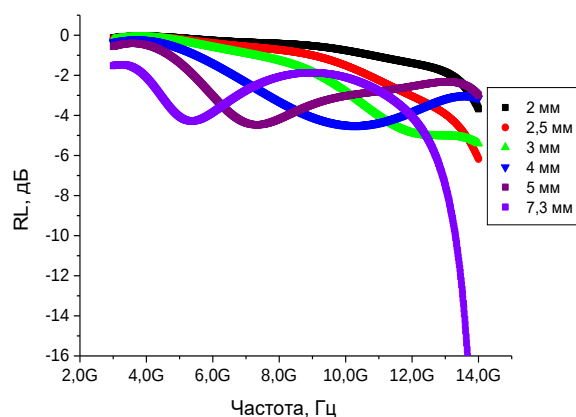
Расчет потерь на отражение (коэффициента отражения при расположении исследуемого материала на металле) (RL) для исследуемых нанокompозитов представлен на рисунке 38.

Анализ полученных результатов показал, что с ростом температуры синтеза от 500 до 700 °С потери на отражение изменяются от -4 до -16 дБ в диапазоне частот 3-13 ГГц, что указывает на сильный рост поглощения нанокompозитов (от 37 до 85,1 %). При этом следует отметить, что помимо роста поглощения наблюдается смещение частотного диапазона максимума поглощения в область низких частот с максимумом (минимумом RL) в области

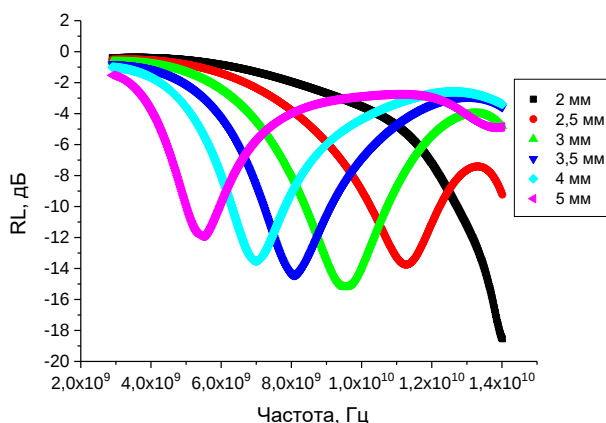
9-10 ГГц при толщине слоя нанокompозита 3-3,5 мм. Также следует отметить, что в области частот 13+ ГГц наблюдается сильное снижение RL, что указывает на большую эффективность функционирования материалов в области более высоких частот.



(a)



(б)



(в)

Рисунок 38 – Частотные зависимости потерь на отражение (RL) для нанокompозитов FeCoNi/C, синтезированных при температурах 500 °C (а), 600 °C (б), 700 °C (в)

Но также следует отметить, что для нанокompозитов, синтезированных при 700 °C максимальный уровень поглощения в диапазоне 3-13 ГГц достигается при меньшей толщине слоя материала.

Графики измерений электромагнитных характеристик нанокompозитов FeCoNi/C на основе ПВС в частотном диапазоне 3-13 ГГц в зависимости от температуры синтеза представлены на рисунке 39.

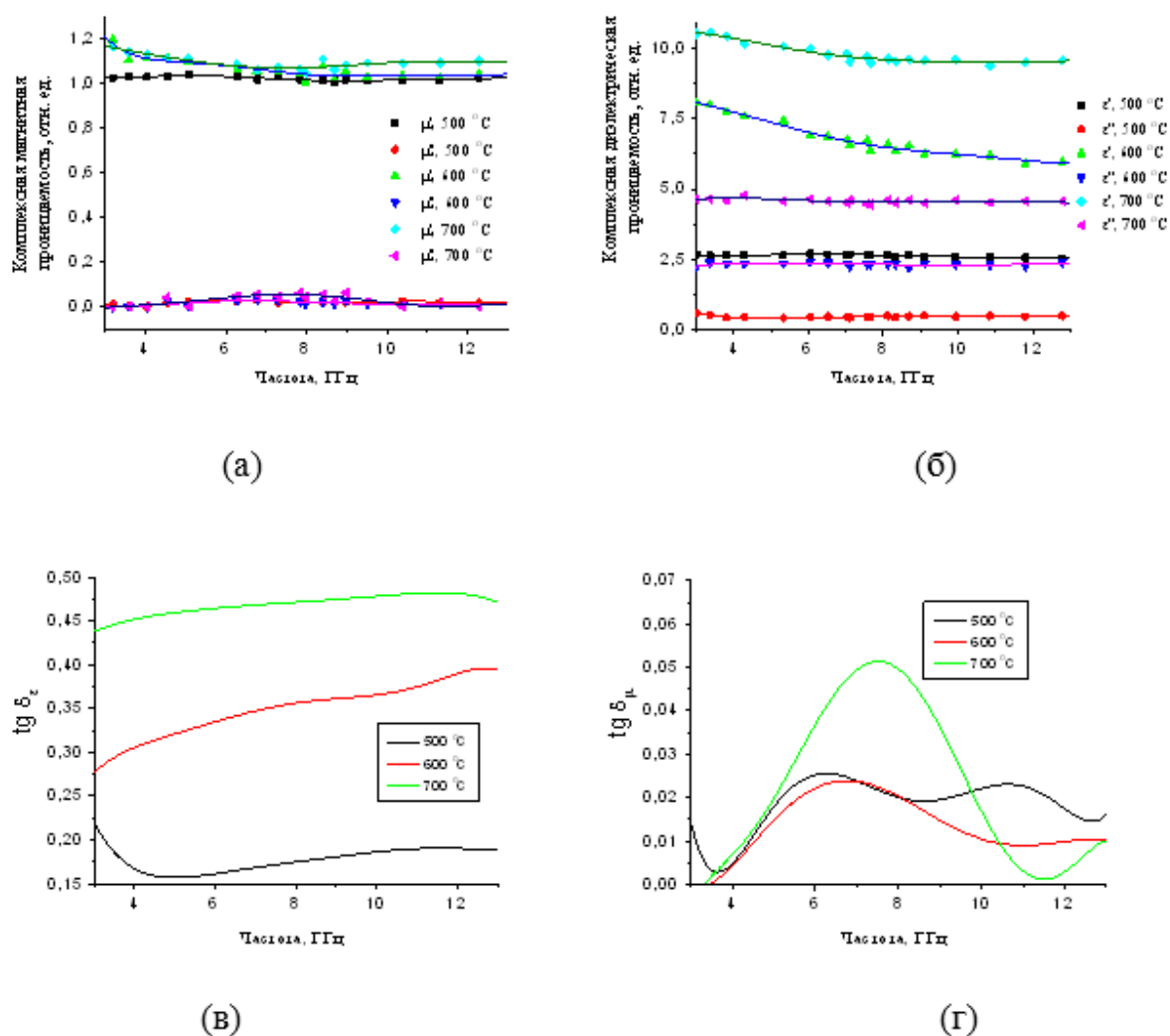


Рисунок 39 – Частотные зависимости комплексной магнитной (а), диэлектрической (б) проницаемостей и тангенса магнитных (в) и диэлектрических (г) потерь для нанокompозитов FeCoNi/C на основе ПВС, синтезированных при различных температурах

Процесс формирования сложной внутренней наноструктуры матрицы, при различных температурах синтеза оказывает влияние на диэлектрическую проницаемость материала. Данное предположение подтверждается результатами РФА и КР-спектроскопии. Возможно влияние на значения

диэлектрической проницаемости может оказывать образование крупных наночастиц, в результате которого происходит увеличение диэлектрической проницаемости. В подобных процессах, формирующаяся углеродная структура образует соединения последовательно-параллельных конденсаторов, в случае которых роль диэлектрика выполняет именно аморфный углерод. Кроме увеличения значений действительной части комплексной диэлектрической проницаемости, увеличивается и мнимая часть, что проявляется в росте диэлектрических потерь в наноккомпозитах. Это, по-видимому, определяется изменением механизмов поляризации в матрице наноккомпозитов.

Максимум тангенса магнитных потерь с ростом температуры синтеза смещается в область более высоких частот, что связано с изменением состава наночастиц за счет растворения железа, и для образцов, полученных при 700 °С, располагается вблизи частоты 8 ГГц, что определяется частотой ЕФМР наночастиц тройного сплава FeCoNi. Также сдвиг частоты ЕФМР может быть вызван формированием углеродных оболочек на наночастицах, что приводит к изменению механизма взаимодействия с углеродной матрицей.

Расчеты потерь на отражение при приближении нахождения наноккомпозита на металле показали следующие результаты, представленные на рисунке 40.

Анализ показал, что с ростом температуры синтеза наноккомпозитов оптимальная толщина слоя поглощающего материала снижается от 9,8 до 3,3 мм, что определяется в первую очередь ростом диэлектрических потерь. Значения несколько хуже, чем для наноккомпозитов на основе ПАН (2,2 мм), что определяется меньшим размером наночастиц и менее структурированной матрицей.

Установлено, что с ростом температуры синтеза от 500 до 700 °С величина потерь на отражение (RL) изменяется от -6 до -24,5 дБ, что соответствует росту коэффициента поглощения от 0,5 до 0,94 (или от 50 до 94 %). При этом следует отметить, что присутствует два минимума: при 4,4 ГГц и при 11,8 ГГц.

Стоит также отметить, что показанный уровень поглощения достигается за счет и диэлектрических и магнитных потерь ($\text{tg } \delta_\epsilon$ изменяется от 0,44 до 0,47 отн. ед., а $\text{tg } \delta_\mu$ варьируется от 0,02 до 0,055 отн. ед.).

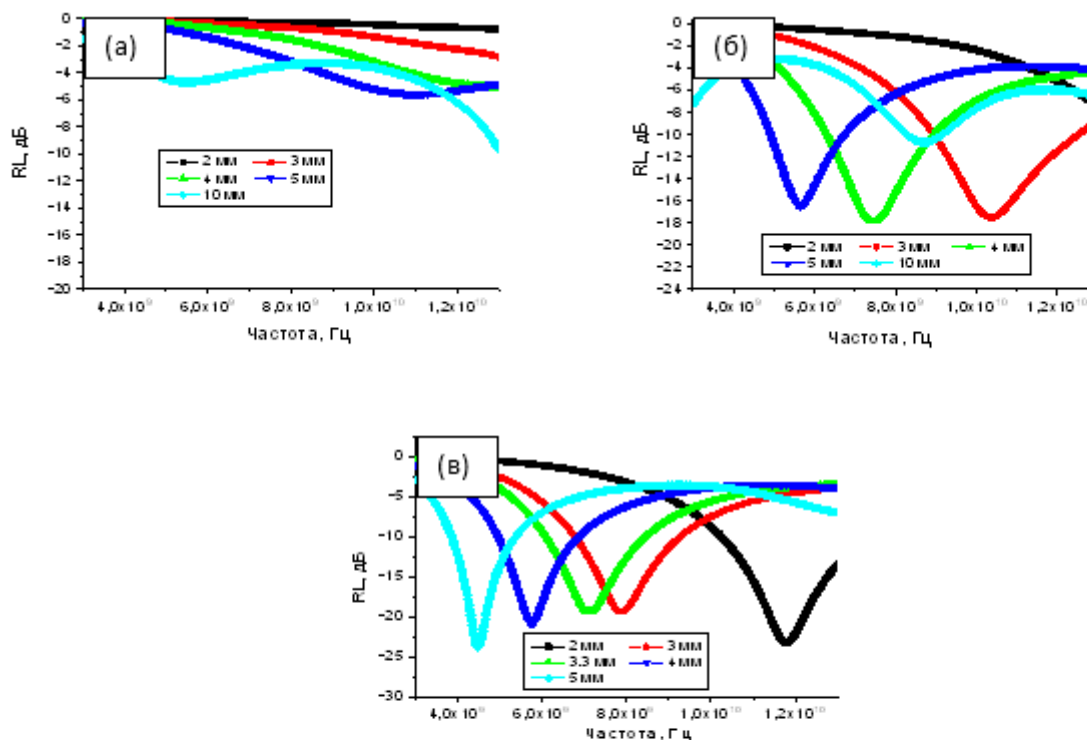
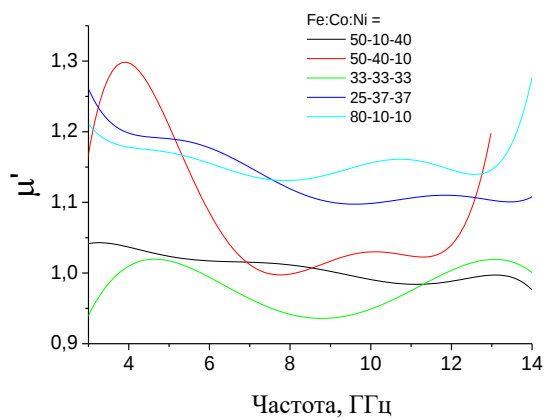


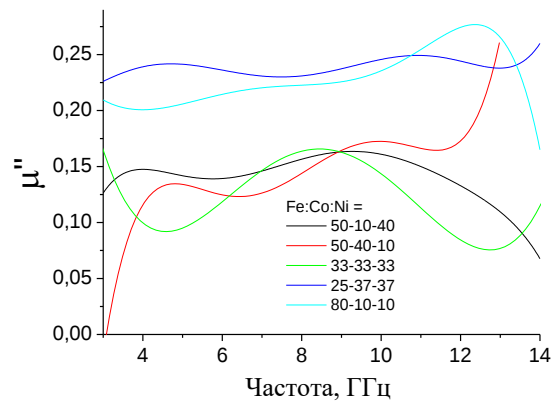
Рисунок 40 – Частотные зависимости коэффициента отражения нанокompозитов FeCoNi/C на основе ПВХ, синтезированных при различных температурах: а – 500 °С, б - 600°С, в – 700 °С

4.3.2 Влияние соотношения металлов в прекурсоре на электромагнитные свойства нанокompозитов FeCoNi/C

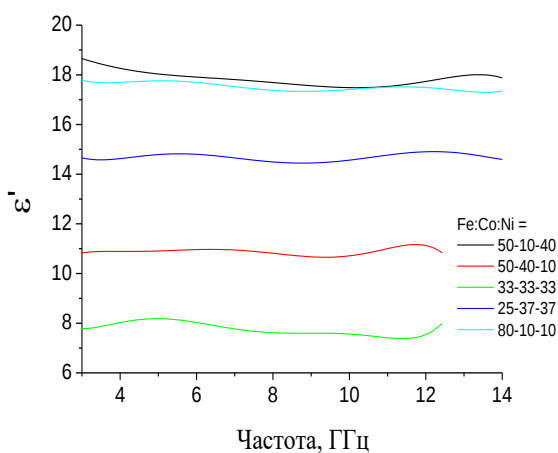
Рассмотрено также влияние процентного соотношения металлов в прекурсоре на электромагнитные и радиопоглощающие свойства нанокompозитов FeCoNi/C. Результаты исследования электромагнитных свойств представлены на рисунке 41.



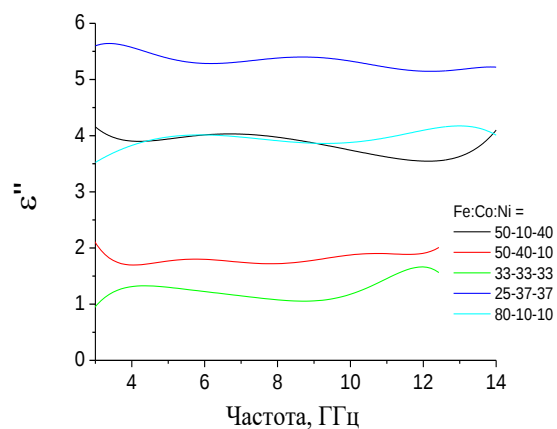
(а)



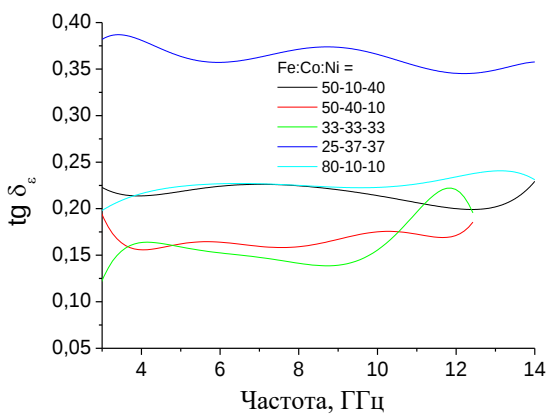
(б)



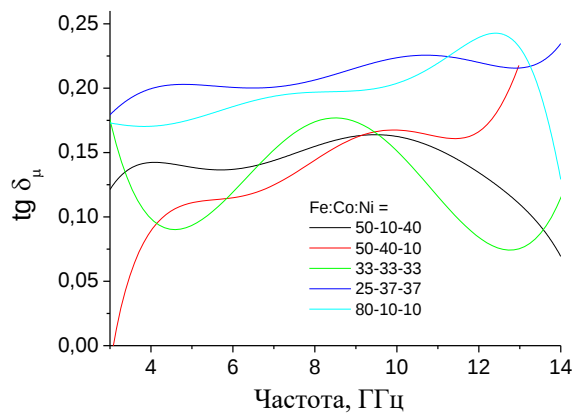
(в)



(г)



(д)



(е)

Рисунок 41 – Частотные зависимости комплексной магнитной (а, б), диэлектрической (в, г) проницаемостей и тангенса магнитных (д) и

диэлектрических (ϵ) потерь от процентного соотношения металлов в прекурсор

Исследование показало, что с ростом относительного содержания железа при одновременном снижении содержания Co и Ni в целом возрастает комплексная диэлектрическая проницаемость, что определяется, вероятнее всего формированием неоднородной структуры углеродной матрицы за счет кристаллизации и роста углеродных оболочек на наночастицах, т.к. железо катализирует этот процесс. Для образца с соотношением металлов 80-10-10 также возможен рост за счет присутствия карбидов железа.

Частотные зависимости магнитной проницаемости для нанокомпозитов разного состава не выявили четкой закономерности. Но если оценивать с точки зрения структуры и фазового состава нанокомпозитов, то наиболее сложная кривая, отвечающая соотношению металлов 50:40:10 определяется одновременным присутствием наночастиц с двумя разными типами кристаллической решетки, при том их размер сопоставим. Тогда как для других составов характерна однофазность, т.е. либо ОЦК-решетка твердого раствора на основе железа, либо ГЦК-решетка на основе твердого раствора FeNi.

Анализ тангенсов диэлектрических и магнитных потерь показал, что наибольшие потери соответствуют составу 25:37:37. По-видимому, за счет наибольшего размера наночастиц.

Расчеты потерь на отражение при нахождении нанокомпозита на металле показали следующие результаты. Установлено, что для нанокомпозита с эквиатомным соотношением металлов максимальное поглощение лежит в диапазоне частот выше 12 ГГц, тогда как в диапазоне 3-13 ГГц RL лежит в диапазоне от -11 до -19 дБ, что соответствует коэффициенту поглощения от 71 до 88 %.

Для нанокомпозита с соотношением металлов Fe:Co:Ni = 50:40:10 в диапазоне 3-13 ГГц наблюдается минимум потерь на отражение (-20 дБ) при частоте 5,9 ГГц и толщине поглотителя 3,7 мм, что соответствует коэффициенту

поглощения 90 %. Как и в случае состава 33:33:33 характерен минимум при $f > 12$ ГГц и толщине поглотителя $h < 2$ мм (поглощение 92 %), что согласуется с данными исследования состава нанокompозитов и выводом о формировании двух металлических фаз (рисунок 42).

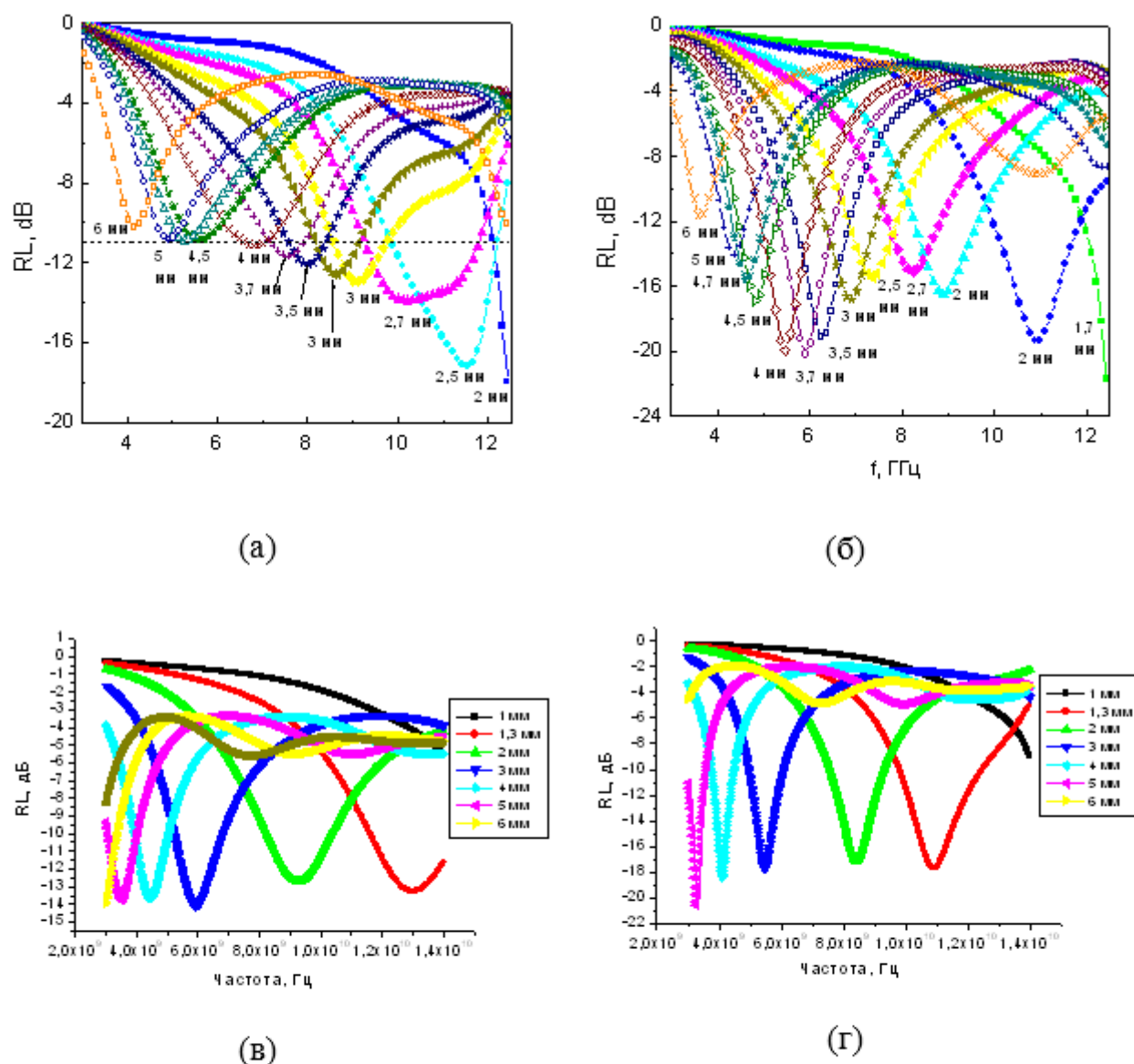


Рисунок 42 - Частотные зависимости потерь на отражение нанокompозитов с различным соотношением металлов в прекурсоре Fe:Co:Ni: а – 33:33:33, б – 50:40:10, в – 25:37:37, г – 80:10:10

Дальнейший рост относительного содержания железа приводит к еще более сильному смещению минимума значения RL (-21 дБ) в область низких

частот с минимумом при 3,3 ГГц, что соответствует коэффициенту поглощения 0,92 (92 %). Но следует учитывать, что толщина слоя поглотителя при этом составляет 5 мм, что почти в два раза превосходит значение для нанокompозита с соотношением металлов 50:40:10. В то же время при толщине поглотителя от 1,3 до 4 мм потери на отражение лежат в диапазоне от -17 до -19 дБ, что несколько ниже, чем для других составов.

Несмотря на более высокий уровень тангенсов магнитных и диэлектрических потерь для состава 25:37:37 характерны меньшие значения RL (от -12,5 до -14,5 дБ) при аналогичной толщине слоя нанокompозита (1,3-6 мм), что соответствует коэффициенту поглощения от 0,76 до 0,81. Определяется это несовпадением частот максимумов того или иного типа потерь.

Представленные исследования радиопоглощающих материалов позволяют утверждать, что наиболее перспективным представляется нанокompозит FeCoNi/C с соотношением металлов FeCoNi=50:40:10. Данный наноматериал обеспечивает самый низкий коэффициент отражения в диапазоне 3-12 ГГц. Перспективным также является и нанокompозит с соотношением металлов FeCoNi=80:10:10, но для эффективного его функционирования необходима более существенная толщина.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработаны основы технологии синтеза нанокompозитов FeCoNi/C из прекурсоров с различным содержанием солей нитратов соответствующих металлов на основе разных полимеров (ПАН или ПВС). Было изучено влияние различных условий процесса синтеза на структуру, состав, магнитные и радиопоглощающие свойства. Исследования продемонстрировали, что на структуру и свойства нанокompозитов оказывает влияние выбор: полимера, солей металлов, исходного процентного соотношения солей металлов, температуры синтеза.

На основании проведенных исследований и полученных результатов можно сделать следующие выводы:

1. Изучены особенности протекания процесса пиролиза прекурсоров на основе полиакрилонитрила или поливинилового спирта и нитратов металлов при ИК-нагреве, позволившие установить температурные режимы процесса получения нанокompозитов, а также предложить механизм формирования наночастиц FeCoNi.

2. Впервые осуществлен синтез наночастиц тройных твёрдых растворов FeCoNi в составе нанокompозитов как на основе ПАН, так и ПВС. Установлено, что возможен воспроизводимый синтез металл-углеродных нанокompозитов с заданными составами и размерами наночастиц в диапазоне 6-25 нм, за счет варьирования температурного режима процесса ИК-пиролиза, исходного содержания солей металлов в прекурсорах и полимера.

3. Доказано, что наночастицы FeCoNi имеют близкую к сферической форму, равномерно распределены в ИК-пиролизированных матрицах ПВС и ПАН. Размеры частиц увеличиваются с ростом температуры синтеза, а состав наночастиц определяется типом полимера и соотношением металлов в прекурсор.

4. Установлены условия формирования наночастиц однородной фазы твердого раствора с ГЦК-решеткой (нанокомпозиты на основе ПАН) и с ОЦК-решеткой (нанокомпозиты на основе ПВС).

5. Установлено влияние температуры синтеза, соотношения металлов в прекурсорах и типа полимера на магнитные свойства наноккомпозитов FeCoNi/C. Показано, что намагниченность насыщения возрастает с ростом температуры и относительного содержания железа от 25 до 58 $\text{А}\cdot\text{м}^2/\text{кг}$ (НК на основе ПАН) и от 15,3 до 17,8 $\text{А}\cdot\text{м}^2/\text{кг}$ (НК на основе ПВС), а коэрцитивная сила варьируется в диапазоне 96-330 Э (НК на основе ПАН), 10-90 Э (НК на основе ПВС) для наноккомпозитов с эквивалентным соотношением металлов.

6. Варьирование соотношения металлов (Fe:Co:Ni) в прекурсор позволяет получать материалы с намагниченностью насыщения до 157 $\text{А}\cdot\text{м}^2/\text{кг}$ (НК на основе ПАН) и 102 $\text{А}\cdot\text{м}^2/\text{кг}$ (НК на основе ПВС) при коэрцитивной силе 86 Э (НК на основе ПАН), 395 Э (НК на основе ПВС), что определяется типом кристаллической решетки, составом и размером наночастиц FeCoNi. Таким образом, показана возможность управления магнитными свойствами наноккомпозитов в широком диапазоне значений.

6. Установлено влияние температуры синтеза, соотношения металлов в прекурсорах и типа полимера на диэлектрическую и магнитную проницаемости в диапазоне частот 3-12 ГГц. Показано, что тангенс диэлектрических потерь варьируется от 0,12 до 0,165 (НК на основе ПАН) и от 0,44 до 0,47 (НК на основе ПВС), что зависит от особенностей структуры углеродной матрицы наноккомпозитов на основе разных полимеров.

7. Показано влияние условий синтеза на радиопоглощающие свойства наноккомпозитов. Установлено, что в диапазоне частот 3-12 ГГц RL возрастает с ростом температуры синтеза вне зависимости от типа полимера. Коэффициент поглощения в диапазоне частот для наноккомпозитов на основе ПАН может достигать значения от 84 до 92 % при соотношении металлов FeCoNi=50:40:10, тогда как для наноккомпозитов на основе ПВС коэффициент поглощения варьируется от 85 до 94 % при сопоставимой толщине поглотителя.

8. Наноккомпозит FeCoNi/C на основе ПВС, синтезированный при $T = 700\text{ C}$ и соотношении металлов 50:40:10 испытан в качестве радиопоглощающего материала в усилителе мощности (клистроне) на частоте $\sim 19\text{ ГГц}$. Показана эффективность применения данного материала, подтвержденная актом использования.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1 «СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ, СПЛАВОВ И КОМПОЗИЦИОННЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ». Монография / Муратов Д.Г., Кожитов Л.В., Запороцкова И.В., Сонькин В.С., Борознина Н.П., Подкова А.В., Шадрин А.В., Борознин С.В. – Волгоград: Изд-во ВолГУ, 2017. - 710 с

2 Синтез, свойства и моделирование металлоуглеродных нанокompозитов : монография / Л. В. Кожитов, И. В. Запороцкова, Д. Г. Муратов [и др.] ; Министерство науки и высшего образования Российской Федерации, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Волгоградский государственный университет", Национальный исследовательский технологический университет "МИСиС". - Волгоград : Волгоградский гос. ун-т, 2019. - 534 с

3 Пат. РФ 2337062 Способ получения углеродных наноструктур из органического соединения и металлосодержащих веществ / В.И. Кодолов, В.В. Кодолова, Н.В. Семакина и др. – 2008.

4 Krapukhin, V.V., Kosushkin, V.G., Kozhitov, L.V., Muratov, D.G., Popkova, A.V. Evolution of Models and Algorithms for Calculating the Parameters of Technological Processes to Obtain Materials for Micro- and Nanoelectronics // Russian Microelectronics. – 2017. – V. 46, No.8. - P. 571-579.

5 И.В. Колесник, А.А. Елисеев Химические методы синтеза наноматериалов. МГУ, М. – 2011. – С.15.

6 Тринеева В.В. Разработка и исследование механохимического способа получения углеродных металлосодержащих наноструктур: дис./канд. тех. наук. Пермский государственный технологический университет, Ижевск, 2009.

7 Попков О.В. Получение и свойства металлосодержащих наночастиц (Fe, Co, Ni, Zn, Ce, Cd, Pd, Ag, Mo), стабилизированных наноалмазом детонационного синтеза и полиэтиленом высокого давления: автореф. дис. канд. хим. наук Москва, ИМЕТ РАН им. А.А. Байкова, 2013.

- 8 Ж. Нерушев О.А., Баранов Е.А., Серебрякова М.А., Костогруд И.А., Калюжный Н.А. Совместный плазменно-дуговой синтез наночастиц алюминия и палладия // Современные проблемы науки и образования. – 2013. – №5. – С.43.
- 9 Золотаренко Ан.Д., Золотаренко Ал.Д., Перекос А.Е., и др. Свойства металлоуглеродных нанокомпозитов железа и никеля, синтезированных с использованием дугового разряда в жидкости. В кн: Proc. of 11th International Conference “Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials”, Ялта, Крым, Украина, Август 25-31 2009, С. 775-777.
- 10 В.А. Цурин, А.Е. Ермаков, М.А. Уймин и др. Синтез, структура и магнитные свойства наночастиц железа и никеля, капсулированных в углерод // Физика твердого тела. – 2014. –Т.56. –В.2. –С.287-300.
- 11 Kratschmer W., Lamb Ld., Fostiropoulos K. e. a. Solid C-60 – A New Form of Carbon // Nature. – 1990. – V. 347. – P. 354–358.
- 12 Iijima S. Helical Microtubes of Graphitic Carbon // Nature. – 1991. – V. 354. – P. 56–58.
- 13 Scott J. H. J., Majetich S. A. Morphology, Structure, and Growth of Nanoparticles Produced in a Carbon Arc // Phys. Rew. – 1995. – V. – 52. – №17. – P. 125–126.
- 14 Мальцев В. А., Новопашин С. А., Нерушев О. А., и др. Синтез металлических наночастиц на углеродной матрице // Российские нанотехнологии. – 2007. – Т. 2. – В. – 5-6. – С. 85–89.
- 15 А.В. Зайковский, А.В. Федосеев, С.З. Сахапов, и др. Плазменно-дуговой синтез наночастиц оксидов и карбидов вольфрама и алюминия / Физика твердого тела, полупроводников, наноструктур/ Вестник НГУ. – 2013 В. – 2. – 148 с.
- 16 Шубина Е.В. Адсорбционные и каталитические свойства композитов содержащих наночастицы Ni, Cu, Pd: дисс. канд. техн.наук. – Самара, 2016. – 125 с.

- 17 Аникеев В.И., Ермакова А. Термодинамика формирования наночастиц из сверхкритического растворителя // Физическая химия. – Т. – 81. – №12. – М. – 2007. – С.2245.
- 18 Хайрутдинов В.Ф., Габитов Ф.Р., Гумеров Ф.М. Получение наночастиц полистирола с использованием метода сверхкритического флюидного антирастворителя // Журнал Казанского технологического университета. – 2009. – 144 с.
- 19 Химический портал URL:http://www.himikatus.ru/art/tecnik_lab/0347.php (дата обращения 10.10.19)
- 20 Wang Shu Fen, Gu Feng, Lu Meng Kai Sonochemical synthesis of hollow PbS nanospheres / Langmuir. – №1. – 2006. – Т.22. – P.398–401.
- 21 Елисеев А.А. Функциональные наноматериалы / Елисеев А.А., Лукашин А.В. – Москва.
- 22 Лукашин А.В., Елисеев А.А., Физические методы синтеза наноматериалов. – М. – 2007. – ФИЗМАТЛИТ. – 2010. – 456 с.
- 23 Жан Л., Лиан Х. Быстрый синтез наночастиц LiFePO_4 гидротермальным методом с применением СВЧ-Облучения / Электрохимия. – 2013. Т. – 49. – №5. – С.555-558.
- 24 А.С. Камзин, Н. Das, N. Wakiya, А.А. Валиуллин Магнитные нанокompозиты $\text{MgFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ типа ядро/оболочка // Физика твердого тела, 2018, том 60, вып. 9. – С.1707-1716.
- 25 Qingmei Wang, Siguo Chen, Pan Li, e.a. Surface Ru enriched structurally ordered intermetallic PtFe@PtRuFe core-shell nanostructure boosts methanol oxidation reaction catalysis // Applied Catalysis B: Environmental 252 (2019) 120-127
- 26 Воронов В.А. Наночастицы сложных оксидов $\text{Li}_{1+z}(\text{Ni}_x\text{Mn}_b\text{Co}_c)\text{O}_{2-\delta}$; получение, строение и свойства: автореф. дис. канд. хим. наук Москва, ИОНХ РАН им. Н.С. Курнакова, 2017.
- 27 Zhenting Zhao, Yongjiao Sun, Jinxiang Song Highly sensitive nonezymatic glucose sensing based on multicomponent hierarchical NiCo-

LDH/CCCH/CuF nanostructures // Sensors & Actuators: B. Chemical 326 (2021) 128811

28 Металл-углеродный наноккомпозит Fe-Co на основе ИК-пиролизованного поливинилового спирта / А. А. Васильев, Э. Л. Дзидзигури, Д. Г. Муратов, Г. П. Карпачева // Журнал физической химии. — 2017. — Т. 91, № 5. — С. 892–896.

29 С.В. Комогордцев, О.А. Гончарова, Р.С. Исхаков, и др. Особенности магнетизма наночастиц Fe-Ni, капсулированных в углеродных нанотрубках / Известия РАН, серия физическая. – 2013. – Т 77. – №10. – 137 с.

30 Д.Г. Муратов, Л.В. Кожитов, В.В. Коровушкин, Е.Ю. Коровин, А.В. Попкова, В.М. Новоторцев. Синтез, структура и электромагнитные свойства наноккомпозитов с трехкомпонентными наночастицами FeCoNi // Изв. ВУЗов:Физика. - 2018. - Т.61., №10. - С.40-4

31 Попович А.А., Мутылина И.Н., Попович Т.А., и др. Современные проблемы нанотехнологии. –М. – 2003. – С.65-66.

32 Л.М. Земцов, Г.П. Карпачева. Химические превращения полиакрилонитрила под действием некогерентного инфракрасного излучения. ВМС.А. 1994. №36. С.919.

33 А. А. Васильев, Д. Г. Муратов, Г. Н. Бондаренко Формирование наночастиц Fe и Co в матрице ИК-пиролизованного хитозана // Журнал Физической Химии, 2018, том 92, № 10, с. 1605–1611

34 Муратов Д.Г., Якушко Е.В., Кожитов Л.В., Формирование наноккомпозитов Ni/C на основе полиакрилонитрила под действием ИК – излучения. – М. – 2013. – 87 с.

35 Л. В. Кожитов, Д. Г. Муратов, В. Г. Костишин, В. И. Суслев, Е. Ю. Коровин, А. В. Попкова. Синтез, магнитные и электромагнитные свойства наноккомпозитов FeCo/C // Журнал Неорганической химии, 2017, Т.62, № 11, С. 1507–1514.

- 36 Kadyrzhanov K.K., Rusakov V.S., Kozlovskiy A.L. Structural and Magnetic Studies of $\text{Fe}_{100-x}\text{Co}_x$ Nanotubes Obtained by Template Method // Progress in Electromagnetics Research C. – 2018. – V.82. – P.77-88
- 37 J.A.Becker, W.R. Schoser, J.R. Festag, J.H. Wondorsff, F. Hensel, // Surf. Rev. Lett.–1996. – №3. – V.1121.
- 38 А. А. Васильев, Э. Л. Дзидзигури, Д. Г. Муратов, Металл-углеродный наноккомпозит Fe-Co на основе ИК-пиролизованного поливинилового спирта // Журнал Физической Химии, 2017, том 91, № 5, с. 892–896
- 39 72-е Дни науки студентов НИТУ «МИСиС» Влияние температуры синтеза и концентрации металлов на коэффициент поглощения наноккомпозитов NiCo/C в диапазоне 8-12 ГГц
- 40 А.В. Костикова, Л.В. Кожитов, В.Г. Костишин О синтезе наноккомпозита FeNi₃/C под действием ИК нагрева и возможности его применения для высокоплотной магнитной записи информации
- 41 E. L. Dzidziguri, D. G. Muratov, L. M. Zemtsov Formation of Bimetal Nanoparticles in the Structure of C-Cu-Zn Metal–Carbon Nanocomposite
- 42 Д.Г. Муратов, Л.В. Кожитов, Д.Ю. Карпенков, Коровин Е.Ю., Васильев А.В., А.В. Попкова, Т.М. Казарян, А.В. Шадрин. Влияние соотношения металлов на магнитные свойства наноккомпозитов Fe-Co-Ni/C // Изв. ВУЗов: Физика. - 2017. - Т. 60, № 11. - С. 67-73.
- 43 Губин С.П. Что такое наночастица? Тенденции развития нанохимии и нанотехнологии / Губин С.П. // Росс. Хим. Журнал. – 2000. – С.23–31.
- 44 Черных В.В. Сравнительный анализ методов синтеза наночастиц для лекарственных препаратов / Международный студенческий научный вестник. – 2014. – №2. – С. 15-17.
- 45 Губин С.П. Магнитные наночастицы: методы получения, строение и свойства / Успехи Химии / Троицк, 2005 Т. 61
- 46 В.П.Пискорский, Г.А.Петраковский, С.П.Губин, И.Д.Кособудский / Физика твердого тела. – 2005. – 1980. – 276 с.
- 47 С.П.Губин, И.Д.Кособудский Успехи химии. В. – 52. – 1983. – 350 с.

- 48 Иванцов, М.И. Синтез Фишера-Тропша в присутствии дисперсных катализаторов на основе ИК-пиролизированных металл-полимерных систем
- 49 Ю.В.Ракитин, В.Т.Калинников Современная магнетохимия. С.-П. – 1994. – 182 с
- 50 Preparation and catalytic study of novel highly porous metal-carbon nanocomposites based on bimetallic co-ru nanoparticles / M. N. Efimov, E. Y. Mironova, A. A. Vasilev et al. // Journal of Physics: Conference Series. — 2018. — Vol. 1134. — P. 012012.
- 51 Баранов Д.А. Магнитные наночастицы: проблемы и достижения химического синтеза. – лаб. Химии наноматериалов, ИОНХ РАН. – 2009
- 52 Azrina Resali, Koay Mei Hyie, M. N. Berhan, Cobalt-Nickel-Iron Nanoparticles Coated on Stainless Steel Substrate / The Malaysian International Tribology Conference. – 2013. – P.32.
- 53 N. Kr. Prasad, V. Kumar, Microstructure and magnetic properties of equiatomic FeNiCo alloy synthesized by mechanical alloying, / J. Mater. Sci: Mater. Electron. 26 (2015) 10109–10118.
- 54 Zhao Li, Liang Cai, Ming Song, e.a Ternary FeCoNi alloy nanoparticles embedded in N-doped carbon nanotubes for efficient oxygen evolution reaction electrocatalysis // Electrochimica Acta 339 (2020) 135886.
- 55 Sweta Singh, Ashish Bhatnagar, Vivek Shukla, e.a Ternary transition metal alloy FeCoNi nanoparticles on graphene as new catalyst for hydrogen sorption in MgH₂ // International Journal of Hydrogen Energy
- 56 Cigdem Toparli, Burcak Ebin, Sebahattin Gürmen, Synthesis, structural and magnetic characterization of soft magnetic nanocrystalline ternay FeNiCo particles / Magnetism and Magnetic Materials. – 2013. – P.27.
- 57 Металл-углеродные нанокомпозиты feni/c: получение, фазовый состав, магнитные свойства / Д. Г. Муратов, А. А. Васильев, М. Н. Ефимов и др. // Физика и химия обработки материалов. — 2018. — № 6. — С. 26–34.
- 58 Щука А.А. Нанoeлектроника: учебное пособие / Щука А.А. – 2-е изд. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний. – 2012. – 342 с.

59 Попкова А.В., Разработка основ технологии получения нанокompозитов FeCo/C на основе солей металлов и полиакрилонитрила под действием ИК – нагрева: дисс... канд.техн.наук. – М.,2015. – 221 с.

60 Физика и применение магнитных материалов – URL: http://ftemk.mpei.ac.ru/foetm/files/foetm_book04/foetm_text425.htm (дата обращения 01.12.20)

61 Будберг О. А., Алисова П.Б., Диаграммы состояния двойных и многокомпонентных систем на основе железа. Банных / Металлургия. – М. – 1986. – 1125 с.

62 Пономарчук Ю.В. Наноструктурированные взаимные системы переходных металлов: исследование фазового состава, состава фаз и структурных характеристик методами рентгенографии: дисс.... хим. наук – 02.00.04 – Кемерово, 2015

63 Гальванические покрытия в машиностроении: Справочник в 2-ух томах / Под ред. Шлугера М.А. – 1985. – 248 с.

64 Патент на изобретение №2455225 Способ получения нанокompозита FeNi₃/пиролизированный полиакрилонитрил / Кожитов Л.В., Костикова А.В., Козлов В.В. 2012.

65 Якушко, Е.В. Разработка основ технологии получения нанокompозитов NiCo/C на основе солей металлов и полиакрилонитриал под действием ИК-нагрева: дисс.... канд. техн. наук: 05.27.06 – Москва, 2016

66 Якушко Е.В., Кожитов Л.В., Муратов Д.Г., Костишин В.Г. Синтез и магнитные свойства нанокompозитов NiCo/C // Журнал неорганической химии. – 2016. - Т. 61, № 12. - С. 1653–165.

67 Каданцева А.И., Тверской В.А. Углеродные волокна: Учебное пособие М. МИТХТ им.М.В.Ломоносова, 2008. Утверждено Библиотечно-издательской комиссией МИТХТ им. М.В. Ломоносова в качестве учебного пособия. Поз. №/2008.

68 Кожитов Л.В., Козлов В.В., Костишин В.Г., и др. Получение и свойства углеродных нанокристаллических материалов и

многофункциональных металлополимерных нанокомпозитов // X Юбилейная Международная научная конференция «Химия твердого тела: наноматериалы, нанотехнологии». – Ставрополь. – 2010. – С.71-98.

69 K. Yusupov, V. Khovaylo, D. Muratov, L. Kozhitov, D. Arkhipov. Thermoelectric Properties of Polyacrylonitrile-Based Nanocomposite // J. Electronic Materials. – 2016. - V. 45, № 7. - P. 3440-3444

70 M.N. Efimov, N.A. Zhilyaeva, A.A. Vasilyev, D.G. Muratov, L.M. Zemtsov, G.P. Karpacheva. Metal-carbon nanocomposites based on activated IR pyrolyzed polyacrylonitrile // AIP Conf. Proc. 2016. V.1736. 020054.

71 Сенкевич С.И., Дружинина Т.В., Харченко И.М., Кряжев Ю.Г. Термопревращения поливинолового спирта – сырья для получения углеродных материалов // Химия твердого топлива. – 2007. – №1. – С.51-58

72 Козлов В.В. Особенности образования системы полисопряженных связей полиакрилонитрила в условиях вакуума при термической обработке / В.В. Козлов, Г.П. Карпачева, В.С. Петров, Е.В. Лазовская / ВМС. А. – 2001. – Т.43. – С.20.

73 L. M. Zemtsov G. P. Karpacheva M. N. Efimov e. a. Carbon nanostructures based on IR-pyrolyzed polyacrylonitrile // Polymer Science. Series A. – 2006. – V.48. – P. 633–637.

74 Багдасарова К.А., Металл-углеродные магнитные нанокомпозиты на основе ИК-пиролизованного полиакрилонитрила: дисс.... Канд. физ-мат. наук: 01.04.07 – Москва, 2008

75 Рабинович В.А., Хавин З.Я. "Краткий химический справочник" Л.: Химия, 1977 стр. 63

76 Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. - Л.: Химия, 1977. - С. 73

77 Справочник химика / Редкол.: Никольский Б. П. и др.. — 3-е изд., испр. — Л.: Химия, 1971. — Т. 2. — 1168 с

78 Запороцкова И.В. Металлоуглеродные нанокомпозиты на основе пиролизованного полиакрилонитрила / Запороцкова И.В., Кожитов Л.В.,

Аникеев Н.А., Давлетова О.А., Муратов Д.Г., Попкова А.В., Якушко Е.В. // Известия Высших Учебных Заведений. Материалы электронной техники – 2014. – Т.17 - № 2. – С. 1.

79 Муратов Д.Г. Синтез, структура и электромагнитные свойства нанокмполитов с трехкомпонентными наночастицами Fe, Co, Ni / Муратов Д.Г., Кожитов Л.В., Коровушкин В.В., Коровин Е.Ю., Попкова А.В., Новоторцев В.М. // Известия Высших Учебных Заведений. Физика – 2018. – Т.61 - №10. – С.40-49

80 Тринеева, В. В. Прогнозирование процессов формирования углеродных металлсодержащих наноструктур при использовании метода атомно-силовой микроскопии / В. В. Тринеева, А. М. Ляхович, В. И. Кодолов // Нанотехника. – 2009. – № 4(20). – С. 87-89.

81 Якушко Е.В., Кожитов Л.В., Костишин В.Г. и др. Синтез и магнитные свойства нанокмполитов NiCo/C / Журнал неорганической химии. – 2016. – Т. 61. – № 12. – С. 1653–1657

82 Муратов Д.Г., Кожитов Л.В., Казарян Т.М. Синтез и электромагнитные свойства нанокмполитов FeCoNi/C на основе поливинилового спирта // Известия ВУЗов: Материалы электронной техники. – 2020. - №1. – С.

83 D.G. Muratov, L.V. Kozhitov, S.G. Emelyanov, A.V. Vasilyev, A.V. Popkova. The syntesis of nanoparticles of ternary alloys Fe-Co-Ni encapsulated in the carbon matrix of nanocomposites Fe-Co-Ni/C // Journal of Nano- and Electronic Physics. – 2016. - V. 8., No.3. - P. 03037-1 - 03037-3.

84 Infrared heating mediated synthesis and characterization of feco/c nanocomposites / D. Y. Karpenkov, D. G. Muratov, L. V. Kozitov et al. // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. — 2017. — Vol. 429. — P. 94–101.

85 И.П. Лосев, Е.Б. Тростянская Химия синтетических полимеров 3-е изд. - Москва, Химия, 1971, С. 347

86 Дельмон Б. Кинетика гетерогенных реакций: Перевод с франц. М.: Мир. 1972. 552 с.

- 87 Варшавский В. Я. Углеродные волокна / В. Я. Варшавский // М.: Варшавский. - 2007. - 500 с. - С. 94 - 98.
- 88 Конкин А.А. Углеродные и другие жаростойкие волокнистые материалы. Москва, Химия, 1974. - 376 с.
- 89 Jeremy D. Moskowitz, Jeffrey S. Wiggins*Thermo-oxidative stabilization of polyacrylonitrile and its copolymers: Effect of molecular weight, dispersity, and polymerization pathway // Polymer Degradation and Stability 125 (2016) 76-86
- 90 Г. Н. Бондаренко, М. Н. Ефимов, Л. М. Земцов, Г. П. Карпачева. Комплексообразование в системе полиакрилонитрил-амидный растворитель- $PtCl_4$ // Высокомолекулярные соединения, Серия А. – 2009. – Т. 51, № 8. - С. 1427–1432
- 91 A.W.Morawski, M.Ueda, M.Inagaki. Preparation of transition metal-carbon material from polyacrylonitrile incorporated with inorganic salts // Journal of Materials Science. 1997. V.32. P.789.
- 92 Zhu, Z. Formation of N_2 during carbonization of polyacrylonitrile using iron catalyst / Z. Zhu, Z. Liu, Y. Gu // Fuel. – Vol .76. - №2. - P. 155.
- 93 Tse-Hao Ko, Chien-Yyuan Chen. Raman Spectroscopic Study of the Microstructure of Carbon Films Developed from Cobalt Chloride Modified Polyacrylonitrile // Journal of Applied Polymer Science, Vol. 71, 2219–2225 (1999)
- 94 G. P. Karpacheva, K. A. Bagdasarova, G. N. Bondarenko, L. M. Zemtsov, D. G. Muratov, and N. S. Perov. Co–Carbon Nanocomposites Based on IR_Pyrolyzed Polyacrylonitrile // Polymer Science, Ser. A. – 2009. - V. 51., No. 11–12. P. 1297–1302.
- 95 Козлов В.В. О химических превращениях полиакрилонитрила при термической обработке в вакууме и атмосфере аммиака / В.В.Козлов, Г.П.Карпачева, В.С.Петров, Е.В.Лазовская, С.А.Павлов. // Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. - 2004. - N 4. С.45-49
- 96 A. Yedra, L. Fernandez Barquin , J.C. Gomez Sal, Alloys prepared by sodium borohydride reduction of aqueous Fe–Cu and Co–Cu solutions // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2003. – P. 14–16

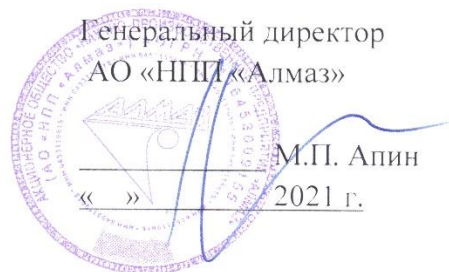
- 97 С.А. Новопашин, М.А. Серебрякова, С.Я. Хмель Методы синтеза магнитных жидкостей // Теплофизика и аэромеханика. –2015. –Т.22. –№ 4. – С.411-427.
- 98 Шимановский Н.Л., В.Ю.Науменко Н.Л., А.Г.Акопджанов Н.Л., Получение устойчивого коллоидного раствора на основе наночастиц сложного оксида железа для создания магнитно-резонансного контрастного средства / Вестник РГМУ. – 2011. – №2. – с. 62–67.
- 99 Wang,Z.L. Transmission electron microscopy of shape-controlled nanocrystals and their assemblies // J. Phys. Chem.B. – V.104. – 2000. – P. 1153–1175.
- 100 Дзидзигури Э.А. Научно-методические основы исследования кристаллической структуры и свойств нанопорошков переходных металлов автореф. дис. док. тех. наук Москва, НИТУ «МИСиС», 2017.
- 101 Шуленина А.В. Исследования структурных особенностей стабилизации систем биосовместимых наночастиц магнетита методами рассеяния рентгеновского излучения дисс. канд. физ.-хим. наук. –Москва, 2019. – 157 с.
- 102 Пат. 2408428 Рос. Федерация. Способ получения фотокатализатора на основе нанокристаллического диоксида титана / Владимиров А.А № 2009127549/04; заявл. 20.07.2009; опубл. 10.01.2011 Бюл. № 1. 8 с.
- 103 Большакова К.В. Радиопоглощающие материалы СВЧ диапазона на основе металлоуглеродных нанокомпозитов NiCo/C
- 104 Костикова А.В., Кожитов Л.В., Костишин В.Г., и др. О синтезе нанокомпозита FeNi₃/C под действием ИК-нагрева и возможности его применения для высокоплотной магнитной записи информации. М. – 2010. – 84 с.
- 105 Цурин В.А., Ермаков А.Е., Уймин М.А., и др. Синтез, структура и магнитные свойства наночастиц железа и никеля, капсулированных в углерод / Физика твердого тела. – М. – 2014. Т. 56. – В.2. – 278 с.

106 Янь Х. – Х., Чжао Т. – Дж, Ли С. – Газовый детонационный синтез наночастиц железа в углеродной оболочке / Физика горения и взрыва Издательство Сибирского отделения РАН. – 2015. – с.109-115.

107 Пат. 2527218 Рос. Федерация Тонкодисперсная органическая суспензия металл/углеродного нанокompозита и способ ее изготовления / Кодолов В.И., Тринеева В.В. Вахрушина М.А и др . №2013100350/05; заявл. 09.01.2013; опубл. 27.11.2014 Бюл.№33 8с.

Приложение А

УТВЕРЖДАЮ



АКТ

об использовании на предприятии результатов диссертационной работы Казаряна Тиграна Месроповича, выполненной в НИТУ «МИСиС» на тему «Синтез и свойства нанокompозитов FeCoNi/C на основе полимеров», представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.27.06 – Технология и оборудование для производства полупроводников, материалов и приборов электронной техники

Полученные в диссертационной работе Казаряна Т.М. металлоуглеродные нанокompозиты FeCoNi/C на основе поливинилового спирта и гидратов нитратов солей соответствующих металлов, синтезированные методом ИК-пиролиза, рассматриваются как перспективные радиопоглощающие материалы. Нанокompозиты с массовым соотношением металлов Fe:Co:Ni = 50:40:10, с суммарной концентрацией металла 20 масс.% были апробированы в качестве компонента для изготовления радиопоглощающих материалов, используемых в электровакуумных усилителях СВЧ мощности и радиопередающих трактах сантиметрового и миллиметрового диапазонов, разработка и производство которых осуществляется АО «НПП «Алмаз».

В АО «НПП «Алмаз» выполнена разработка локального поглотителя СВЧ-мощности на основе нанокompозитов с массовым соотношением металлов Fe:Co:Ni = 50:40:10, с суммарной концентрацией металла 20 масс.%, для десяти резонаторного блока многолучевого малогабаритного клистрона сантиметрового диапазона дли волн. Разработанный поглотитель обеспечил в одном из резонаторов дополнительное затухание величиной 30-32 дБ мощности электромагнитных волн, распространяющихся в прямом и обратном направлениях резонаторного блока. Это позволило устранить возбуждение клистрона на отражённых волнах при высоком коэффициенте усиления (60–65 дБ) рабочих сигналов в клистроне.

Материалы, содержащие нанокompозиты, применялись также для изготовления экспериментальных образцов и отработки параметров СВЧ-поглотителя. Применение нанокompозитов как в порошковом состоянии, так и в составе с пластичными связующими материалами позволило более чем в 2 раза сократить производственные затраты на изготовление экспериментальных образцов поглотителей и уменьшить время, необходимое для проведения экспериментальных работ.

Металлоуглеродные нанокompозиты FeCoNi/C, введенные в различные низкотемпературные связующие материалы (полимеры, смолы, пасты) использовались при выполнении опытно конструкторских работ по разработке ЛБВ и усилителей мощности на их основе сантиметрового и миллиметрового диапазонов длин волн в АО «НПП «Алмаз» в виде радиогерметизирующих фланцевых вставок в радиопередающих линиях и радиопоглощающих покрытий в конструкциях узлов радиоаппаратуры с импульсными переменными токами, для обеспечения электромагнитной совместимости работающей аппаратуры и безопасности обслуживающего персонала.

Использование металлоуглеродных нанокompозитов FeCoNi/C позволяет создавать широкий спектр радиопоглощающих устройств различного назначения, работающих в сантиметровом и миллиметровом диапазонах длин волн и обеспечивающих затухание электромагнитных волн от 1-го до 60 дБ в зависимости от решаемых задач и выбранных конструктивных исполнений.

Главный научный сотрудник отдела 112

АО «НПП «Алмаз», к.т.н.



П.Д. Шалашев