

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

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  
Физико-технологические основы получения материалов и элементов макро-, микро- и  
наноэлектроники

Автореферат диссертации  
на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель: д.т.н., проф. Кожитов Л.В.  
Консультант: к.т.н Муратов Д.Г.

Москва -2021

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность работы

Развитие радиоэлектроники, радиолокации, расширение функциональных и тактико-технических возможностей электронных средств спецтехники делают актуальным создание и применение новых материалов, которые эффективно поглощают сверхвысокочастотное электромагнитное излучение, т.н. радиопоглощающие материалы (РПМ). Наиболее перспективны в данной сфере материалы, которые содержат в себе ферромагнитные наночастицы, для использования в различных областях: информационные технологии, медицина, материаловедение, электроника, системы защиты от излучения и др.

В последнее время широкое распространение получил новый класс материалов – композиты, в которых размер отдельных компонентов достигает нанометрового масштаба. Эти материалы получили название "нанокompозиты". Особенности вещества в наноразмерном состоянии, структуры, химического состава, которые сказываются на электронном состоянии обуславливают уникальность физических и химических свойств наночастиц магнитных сплавов, помещённых в различные матрицы. Изменение характеристик в результате перехода к нанометровому диапазону позволяет расширить сферы применения материала. Здесь интересны металлоуглеродные нанокompозиты, поскольку обеспечивают химически устойчивую среду для наночастиц металлов и сплавов.

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

Контроль элементного состава, структуры, размера и морфологии нанокompозитов 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 нанокompозитов.

В данной работе представлена относительно простая методика синтеза металлоуглеродных нанокompозитов FeCoNi/C на основе прекурсоров «соли металлов - полимер» путем их контролируемого пиролиза с использованием двух различных полимеров и ИК-нагрева. В литературе информация по таким нанокompозитам не встречается.

### **Цель и задачи работы**

Цель работы – разработать основы технологии синтеза металлоуглеродных нанокомпозитов (МУНК) FeCoNi/C с наночастицами тройного сплава 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 в т. ч. и 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 нанокомпозиты при различных технологических условиях;
- установить влияние температуры синтеза и соотношения металлов в прекурсор на структуру и состав нанокомпозитов, размер наночастиц FeCoNi;
- определить влияние основных параметров процесса синтеза (температура ИК-пиролиза, соотношение металлов) на магнитные свойства нанокомпозитов;
- выявить взаимосвязь (корреляцию) условий процесса синтеза, вида выбранного полимера, структурных особенностей и состава нанокомпозитов на комплексную диэлектрическую и магнитную проницаемости, радиопоглощающие свойства полученных материалов;
- разработать рекомендации по использованию полученных нанокомпозитов FeCoNi/C в качестве дисперсных ферромагнитных материалов и наполнителя для создания материалов-поглотителей ЭМИ в СВЧ-диапазоне.

### **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 нанокомпозитов, а также механизм формирования наночастиц FeCoNi, а также предложить механизм формирования наночастиц FeCoNi.

2 Впервые получены методом ИК-пиролиза нанокомпозиты, 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 или поливинилового спирта, установлена зависимость коэффициента отражения и поглощения от условий синтеза. Установлена возможность управления свойствами МУНК.

### **Практическая значимость**

1 Разработаны основы технологии и впервые получен нанокompозит 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 нанокompозитов FeCoNi/C путем выбора полимера, температурного режима синтеза, соотношения металлов в прекурсор. 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).

### **Основные положения, выносимые на защиту**

1 Особенности протекания процесса пиролиза в прекурсорах Fe<sub>нитр.</sub>-Co<sub>нитр.</sub>-Ni<sub>нитр.</sub>/ПАН и Fe<sub>нитр.</sub>-Co<sub>нитр.</sub>-Ni<sub>нитр.</sub>/ПВС в зависимости от типа полимера. Выбор режима термообработки.

2 Механизм формирования нанокompозитов FeCoNi/C из прекурсоров Fe<sub>нитр.</sub>-Co<sub>нитр.</sub>-Ni<sub>нитр.</sub>/ПАН и Fe<sub>нитр.</sub>-Co<sub>нитр.</sub>-Ni<sub>нитр.</sub>/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.

### **Личный вклад автора**

Поиск и анализ литературных данных по теме исследования, синтез всех серий металлоуглеродных нанокompозитов, измерения свойств, определение структуры МУНК,

испытание МУНК в качестве дисперсионного наполнителя. Обработка и обобщение экспериментальных данных. Подготовка статей и диссертационной работы.

### **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 теме диссертации**

По результатам диссертации опубликовано 3 статьи в рецензируемых журналах, входящих в список ВАК по специальности, и одновременно, в виде переводных версий, в системе WoS и Scopus.

### **Достоверность полученных результатов**

Обоснованность и достоверность данных, полученных в ходе диссертационной работы, подтверждается практическим и воспроизводимым проведением экспериментов; использованием современного аналитического оборудования; использовании стандартных методов обработки данных и расчета результирующих параметров.

### **Структура и объем диссертации**

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

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

Во **введении** приведены актуальность диссертационной темы, краткое описание потенциальных свойств и областей применения нанокompозитов FeCoNi/C.

В **первой главе** представлен анализ литературных данных, посвященных теме диссертации, в частности проводится анализ методов синтеза наночастиц и нанокompозитов с многокомпонентными наночастицами металлов группы железа, влияние различных параметров процесса синтеза на состав, структуру наночастиц и нанокompозитов, а также магнитные и радиопоглощающие свойства. Приведено обоснование выбора исходных компонентов для синтеза нанокompозитов именно на основе ПАН и ПВС.

Во **второй главе** приведены описания исходных материалов, представлена методика синтеза нанокompозитов с учетом использования различных полимеров. Представлены результаты изучения особенностей физико-химических процессов, протекающих в прекурсорах нанокompозитов FeCoNi/C на основе полиакрилонитрила или поливинилового спирта и нитратов металлов при ИК-пиролизе, что позволило выявить наиболее оптимальный режим термообработки для того или иного полимера для достижения воспроизводимых результатов. Показано, что формирование МУНК протекает в несколько стадий.

Синтез металло-углеродных нанокomпозитов заключается в ИК-пиролизе прекурсоров, являющихся твердым остатком, образованном в результате сушки совместного раствора полимера и солей металлов. Исходные материалы: нонагидрат нитрата железа (III) ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ); гексагидрат нитрата кобальта ( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ); гексагидрат нитрата никеля ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ); полиакрилонитрил  $(-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CN})-)_n$  (ПАН); диметилформамид  $((\text{CH}_3)_2\text{NC}(\text{O})\text{H})$ , (ДМФА) в качестве растворителя для прекурсоров на основе ПАН; поливиниловый спирт  $(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_x$  (ПВС); дистиллированная вода, в качестве растворителя для прекурсоров на основе ПВС. Стадии синтеза представлены на рисунке 1.

Стадия создания совместного раствора необходима для равномерного распределения солей металлов относительно молекул полимера. В процессе удаления растворителя (ДМФА – для ПАН, дист.  $\text{H}_2\text{O}$  – для ПВС) за счет взаимодействия полярных групп полимеров и солей металлов равномерность распределения сохраняется. В процессе ИК-пиролиза начинается преобразование молекулярной структуры полимеров. Так ПАН переходит в циклизованную форму с развитой системой  $-\text{C}=\text{C}-$  и  $-\text{C}=\text{N}-$  сопряжения, а ПВС подвергается дегидратации за счет отрыва боковых групп  $-\text{OH}$ , и также образует систему  $-\text{C}=\text{C}-$  полисопряжения, но менее упорядоченную, чем ПАН, поскольку образуются множественные случайные сшивки между макромолекулами. Обычно данные процессы быстрее протекают на воздухе, т.к. кислород воздуха активизирует циклизацию в ПАН или дегидратацию в ПВС. Поэтому чаще всего в литературе упоминается т.н. предобработка в диапазоне температур  $250\text{--}280^\circ\text{C}$ . Выше этих температур начинается интенсивное окисление вплоть до горения, поэтому дальнейший пиролиз проводится обычно в инертной атмосфере.

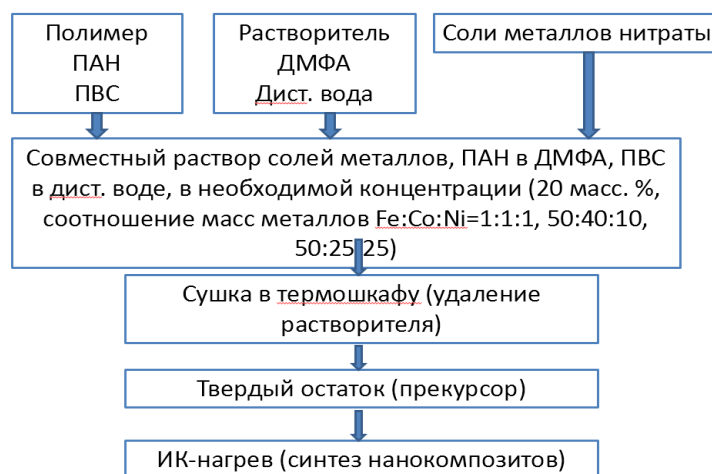


Рисунок 1 – Методика синтеза МУНК FeCoNi/C с использованием ИК-нагрева

Аналогично, в данной работе, высокотемпературный ИК-пиролиз прекурсоров нанокomпозитов был проведен в атмосфере азота, т.к. для данной системы растворение азота в прекурсорах не происходит, а для ПАН, наоборот, наблюдается удаление азота с ростом температуры ИК-пиролиза. В инертной среде происходит формирование углеродной матрицы и одновременное восстановление металлов с образованием наночастиц за счет агломерации и

коалесценции. Восстановление осуществляется за счет выделяющихся при пиролизе газообразных продуктов ( $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ), а при высоких температурах ( $\sim 800^\circ\text{C}$ ) в качестве восстанавливающего агента участвует углерод.

Синтез нанокompозита проводился на установке ИК – нагрева «MILA 5000». Точность измерения температуры и времени, составляет  $0,1^\circ\text{C}$  и 1 с, соответственно. Технические характеристики дают возможность с высокой точностью параметров контролировать процесс образования нанокompозитов и получать желаемые физические и химические свойства материала.

Для определения процессов пиролиза и химических превращений были проведены исследования методами ТГА и ДСК с использованием комплекта Discovery<sup>TM</sup> и calorimeter Q20.

Исследования прекурсоров на основе ПАН и ПВС показали, что основные химические преобразования происходят в диапазоне температур  $100\text{--}450^\circ\text{C}$  (рисунок 2).

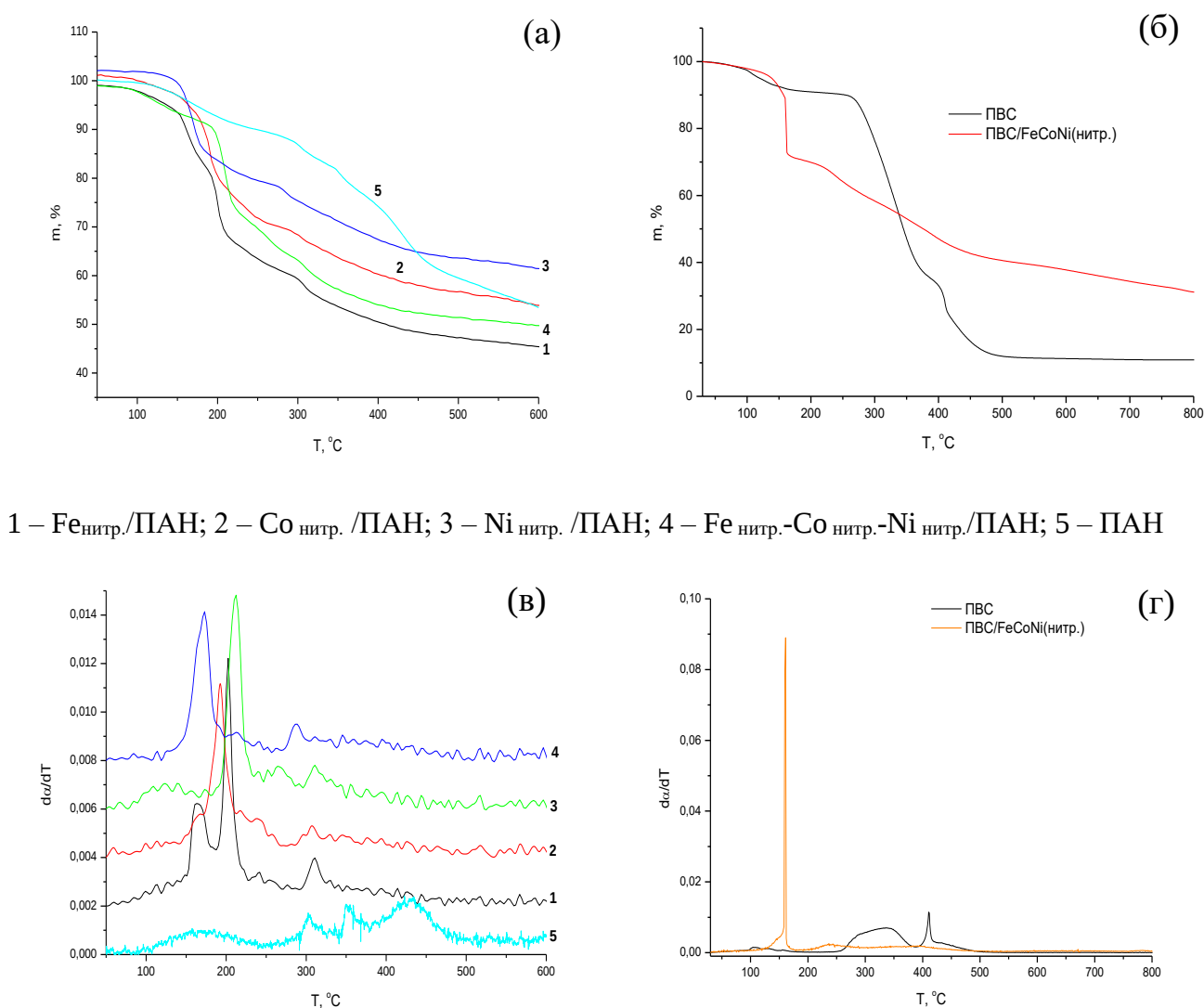


Рисунок 2 - Изменение массы с ростом температуры ИК нагрева и производные степени превращения для прекурсоров на основе ПАН (а, в) и ПВС (б, г)

Анализ графиков для прекурсоров на основе ПАН (рис. 2а, в) показал, что прекурсоры, содержащие соли металлов, обладают более высокими потерями (65 %) по сравнению с чистым ПАН (46 %). Оценка позволила установить, что большая часть потерь массы определяется разложением солей металлов до оксидных форм. Разница между расчетом и экспериментом составила ~3 %, что может указывать на воздействие солей металлов на процесс пиролиза полимера. Особое внимание стоит уделить тому факту, что при температурах выше 330 °С изменение массы для разных прекурсоров носит практически идентичный характер, что является свидетельством об окончательном разложении солей металлов и образовании либо оксидных, либо нульвалентных металлических форм, а все потери масс можно отнести к процессам деструкции ПАН. Стабилизация степени превращения для полимера без металлов наступает при более высокой температуре ( $T > 460$  °С), что также указывает на влияние продуктов пиролиза солей металлов на процесс формирования развитой системы полисопряжения. Помимо этого, оксиды металлов могут оказывать каталитическое действие на процесс дегидрирования либо дегидратации полимера. 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.

При температурах выше 450 °С наименьшие потери массы характерны для прекурсора, содержащего три соли металла сразу. Данный факт можно объяснить наличием нескольких сопутствующих моментов: 1) взаимодействие соединений металлов между собой образует более устойчивые соединения (ферриты никеля и кобальта); 2) в диапазоне температур выше 400 °С наличие металлов в углеродной матрице позволяет ее структурировать и снизить степень разупорядоченности, т.е. металлы выступают в качестве центров кристаллизации углерода.

Зависимости производной степени превращения 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-прекурсоре, соответствующие разложению нитратов Ni и Co, проявляются слабо, а также происходит увеличение скорости потери массы в области 140-190 °С, что определяется взаимодействием продуктов разложения нитратов металлов между собой. Возможно, на данном этапе присутствует формирование твердых растворов оксидов металлов с оксидом железа (III) и образованием ферритов никеля или кобальта.

Для прекурсора на основе ПВС (рисунок 2б, г) и нитратов солей металлов интенсивная потеря массы происходит в области 130-460 °С. Фактически, можно выделить два диапазона 130-170 и 200-460 °С. В первом интервале происходит разложение нитратов металлов. Существенное влияние на интенсивность протекания реакций оказывает кислород. Также кислород вызывает

окисление ПВС и его сшивку за счет образования цепочек соединений  $-C-O-C-$ . В диапазоне 200-460 °С происходят карбонизация сшитого ПВС и восстановление металлов из продуктов распада нитратов. По сравнению с чистым ПВС происходит потеря примерно 30% массы прекурсора на основе ПВС и нитратов металлов в диапазоне 200-460 °С, в то время как отдельный полимер теряет 37 % веса при 340 °С.

При повышении температуры до 800 °С, разница потерь масс в ПВС и прекурсор с нитратами составляет ~ 21 %, что соответствует доле введенных металлов. Исследования ДСК подтверждают присутствие сильного экзотермического эффекта в области 130-200 °С, который отвечает разложению металлов и окислению ПВС.

Анализ результатов ДСК прекурсоров на основе ПАН (рисунок 3а) показал наличие двух экзотермических максимумов в интервалах 130-200 °С и 270-300 °С.

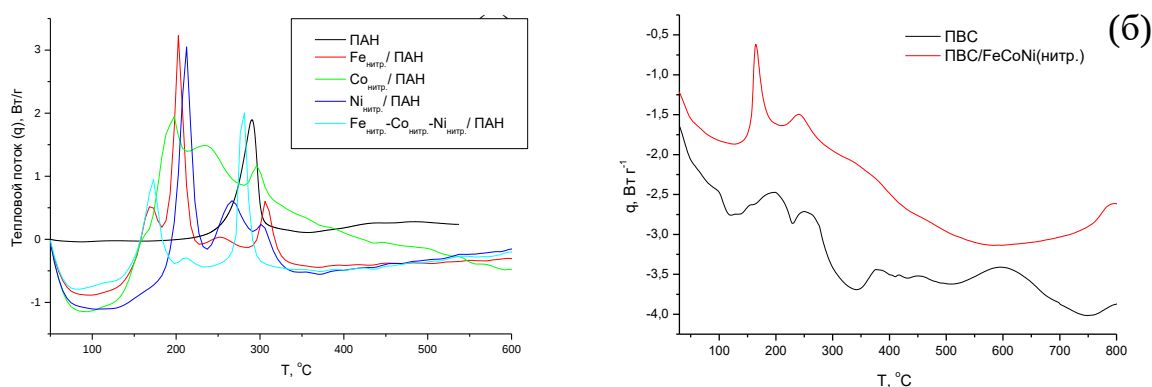


Рисунок 3 - Температурные зависимости теплового потока прекурсоров

Расчет кинетики химических превращений, происходящих в прекурсорах при ИК-нагреве, выполнялся по экспериментальным данным ТГА, на основе которых строилась теоретическая кривая и по зависимости  $\ln k = f(1/T)$  рассчитаны  $E_a$  и  $k_0$  для каждого выделенного характерного пика на кривой  $da/dT=f(T)$  при нагреве исследуемых прекурсоров. Анализ проводился по уравнению Авраами-Ерофеева. Расчет показал хорошую корреляцию результатов.

В низкотемпературной области (до 450 °С) 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.

Таким образом, исследования ТГА и ДСК и анализ литературных данных по механизму разложения нитратов металлов группы железа позволили предложить оптимальные режимы термообработки прекурсоров. Также с учетом РФА предложена схема процесса формирования наночастиц тройного сплава FeCoNi рисунок 4.

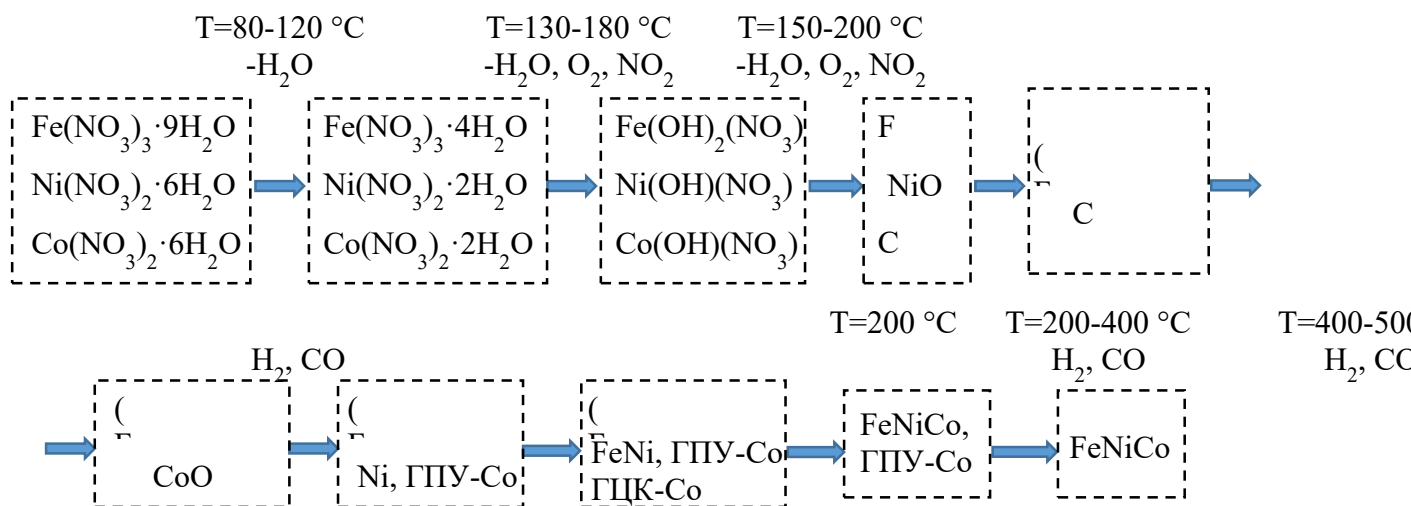


Рисунок 4 – Стадии формирования наночастиц FeCoNi при ИК-нагреве

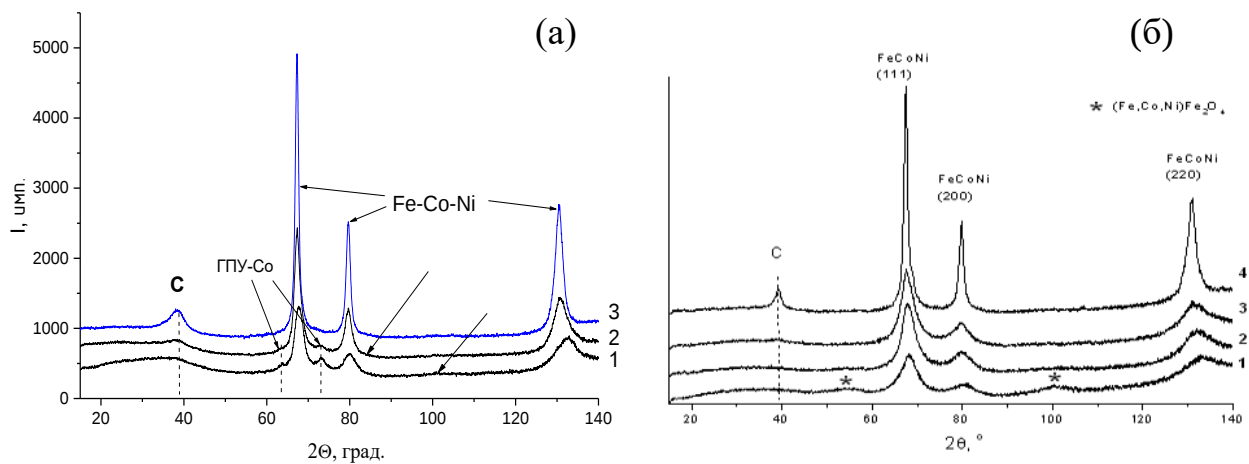
В **третьей главе** представлены исследования влияния условий процесса синтеза нанокompозитов на структуру и состав нанокompозитов, размер и состав наночастиц.

### Влияние температуры синтеза на структуру и состав нанокompозитов, размер и состав наночастиц

Показано, что низкотемпературная термообработка (200-250 °C) приводит к полному разложению солей металлов с образованием высокодисперсных оксидов, а также частичному их восстановлению. По результатам РФА установлено, что в образцах на основе ПАН, полученных при  $T = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$  наблюдается суперпозиция нескольких фаз оксидов железа, никеля и кобальта. Железо присутствует в виде магнетита, либо замещенного магнетита. Также присутствуют слабые рефлексы оксидов металлов FeO, CoO, и вероятно, присутствие рентгеноаморфного Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

С ростом температуры синтеза до 500 °C (рис. 5), происходит дальнейшее развитие процесса восстановления металлов из оксидов с образованием сплава трехкомпонентного FeCoNi на основе кристаллической решетки неупорядоченного твердого раствора  $\gamma$ -(Ni,Fe) и (или) высокотемпературной ГЦК (гранцентрированная кубическая) фазы кобальта, также присутствует низкотемпературная фаза ГПУ – кобальта.

Таким образом, **в нанокompозитах на основе ПАН** формирование наночастиц тройного сплава начинается при  $T \geq 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Сопоставление эталонов из базы данных с экспериментом показало, что в нанокompозитах, синтезированных при  $T \geq 500\text{ }^{\circ}\text{C}$  наблюдаются выраженные рефлексы твердого раствора на основе ГЦК – решетки  $\gamma$ -(Ni,Fe), при этом наблюдается сдвиг максимума пиков в область более коротких углов, что свидетельствует о росте значения межплоскостных расстояний и параметра решетки. Рост значения параметра решетки может свидетельствовать о растворении кобальта в сплаве FeNi путем замещения атомов Ni. Сформированные наночастицы представляют собой неупорядоченный твердый раствор трех металлов.



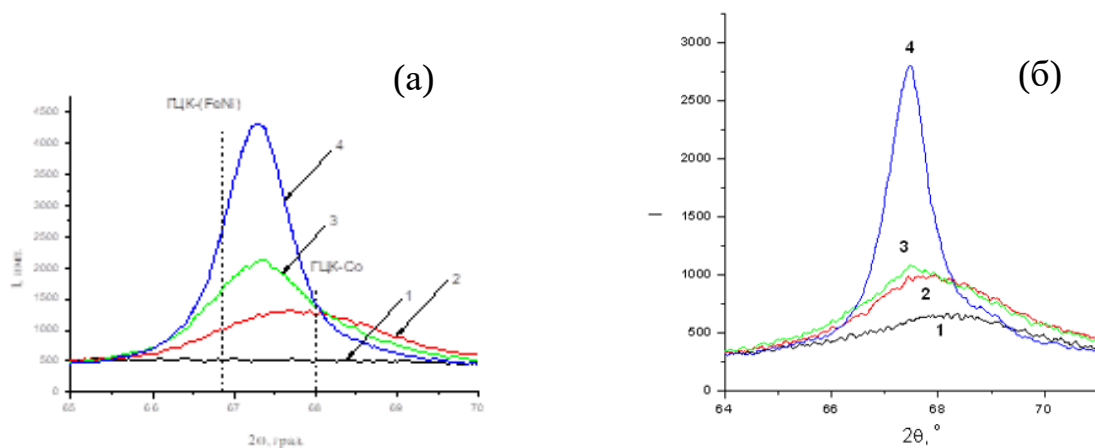
1 – 500 °C, 2 – 600 °C, 3 – 700 °C

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

Рисунок 5 – Дифрактограммы нанокompозитов на основе ПАН (а) и ПВХ (б), синтезированных при различных температурах

С ростом температуры синтеза от 500 до 700 °C кобальт полностью растворяется в наночастицах сплава FeNi, что приводит к формированию единой металлической фазы трехкомпонентного твердого раствора FeCoNi, положение максимумов которой соответствует промежуточным значениям между сплавом FeNi и ГЦК – Co (рис. 6).

Также с ростом температуры синтеза нанокompозитов возрастает интенсивность рефлексов металлической фазы, что говорит о росте размеров кристаллитов твердого раствора FeCoNi. По результатам расчетов, средний размер ОКР фазы трехкомпонентного твердого раствора увеличивается от 8 – 10 нм до 17 – 19 нм в интервале температур синтеза 500 – 700 °C.



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

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

Рисунок 6 – Дифрактограммы нанокompозитов на основе ПАН (а) и ПВХ (б), синтезированных при различных температурах (область углов 65° – 70°)

За рост размеров наночастиц отвечает несколько процессов: во-первых, агломерация наночастиц при формировании графитоподобной структуры матрицы нанокompозита из

полимера, 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.

Анализ фазового состава **нанокompозитов на основе ПВС** показал, что формирование трехкомпонентного сплава начинается при температуре 400-500 °С, что связано с интенсификацией процесса восстановления шпинельных фаз различного состава за счет роста температуры и количества  $H_2$  и  $CO$ , выделяющихся при пиролизе ПВС (рисунок 5б). Сопоставление экспериментальных результатов с эталонами из базы данных показало, что в нанокompозитах FeCoNi/C на основе ПВС, синтезированных при температуре  $T = 400$  °С присутствуют ярко выраженные рефлекссы твердого раствора на основе ГЦК решетки  $FeNi_3$  (Id: 380419,  $2\theta = 68,13^\circ; 80,49^\circ; 132,04^\circ$ ). При этом присутствуют рефлекссы 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.

С ростом температуры синтеза до 600 °С наблюдается смещение максимумов рефлекссов ГЦК-фазы, отвечающей наночастицам тройного твердого раствора, в область малых углов. Одновременно исчезают рефлекссы замещенного магнетита, что может указывать на растворение восстановленного железа в сплаве.

С ростом температуры синтеза от 600 до 700 °С происходит резкий рост интенсивности рефлекссов ГЦК-фазы твердого раствора, что указывает на существенный рост размеров ОКР наночастиц. Смещения положения максимумов рефлекссов твердого раствора не происходит, что свидетельствует о формировании наночастиц стабильного состава (рис. 6б). В диапазоне температур синтеза от 400 до 700 °С средний размер ОКР трехкомпонентных наночастиц FeCoNi увеличивается от 4 до 14 нм.

В области малых углов  $2\theta = 20^\circ-45^\circ$  на дифрактограммах фиксируется гало, отвечающее углеродной матрице нанокompозитов. В интервале температур синтеза 400-600 °С гало изменяется незначительно, а с ростом температуры до 700 °С появляется четкий пик ( $39^\circ$ ), отвечающий дефектному графиту с размером кристаллитов 5-7 нм. Асимметрия пика указывает на присутствие турбостратных графитоподобных структур.

Расчет состава наночастиц проводился по значениям параметра решетки наночастиц тройного сплава исходя из допущения, что параметр решетки сплава будет изменяться в соответствие с зависимостью для твердого раствора  $\gamma(Fe,Ni)$ . Также сделано допущение, что кобальт будет растворен по принципу замещения атомов никеля и железа в равных пропорциях, т.к. с ним образует ряд непрерывных растворов. Для нанокompозитов, синтезированных при 700 °С расчёт показал значение параметра решетки 0,3571 нм, что практически соответствует соотношению металлов, заданному в прекурсор Fe:Co:Ni = 33:33:33.

Следует отметить, что для нанокомпозитов на основе ПАН при прочих равных условиях размер частиц несколько больше – 18 нм (700 °C), что определяется различиями в процессе карбонизации ПВС и ПАН и формировании графитоподобной структуры на их основе.

### **Влияние процентного соотношения металлов в прекурсор на структуру и состав нанокомпозитов, размер и состав наночастиц**

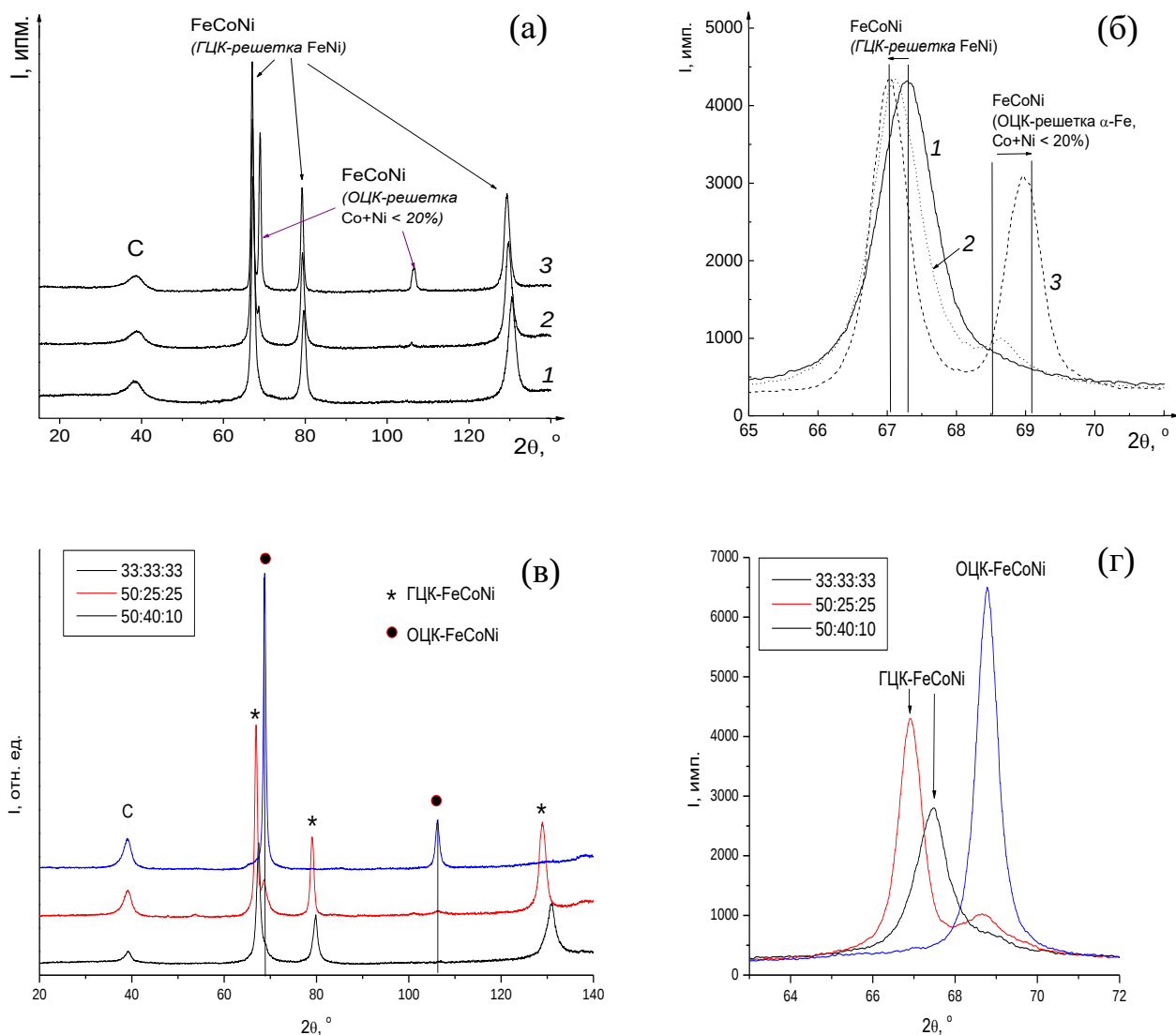
РФА нанокомпозитов показал, что при изменении процентного соотношения металлов в прекурсор при их постоянной суммарной концентрации относительно полимера, наблюдается изменение состава металлических фаз нанокомпозитов FeNiCo/C. Для сравнения приведены дифрактограммы образцов, синтезированных при  $T = 700\text{ °C}$  (рис. 7).

С ростом содержания железа в прекурсор на дифрактограммах **нанокомпозитов на основе ПАН** помимо ГЦК-фазы проявляются рефлексы, отвечающие ОЦК-решетке  $\alpha$ -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.

Таким образом, с ростом содержания железа, в нанокомпозите присутствуют наночастицы двух видов: на основе кристаллической решетки FeNi и на основе решетки  $\alpha$ -Fe. 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  $\alpha$ -Fe.

Для **нанокомпозитов на основе ПВС** наблюдается похожая ситуация (рисунок 7в, г). 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 средний размер ОКР наночастиц.

Расчет среднего размера ОКР для состава 50:40:10 показал значения 26 нм, что сопоставимо с результатами для нанокомпозитов на основе ПАН (15 и 22 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.



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

Рисунок 7 - Дифрактограммы нанокмпозитов на основе ПАН (а) и ПВС (в) и фрагмент дифрактограмм в области  $2\theta = 65^\circ \div 72^\circ$  (б, г) с различным массовым соотношением металлов Fe:Co:Ni

Было изучено **влияние условий процесса синтеза на структуру углеродной матрицы** нанокмпозитов. 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. Полученные результаты представлены на рисунке 8.

Выявлен ряд широких полос. Выделяются два интенсивных пика при  $1350 \text{ см}^{-1}$  и  $1580\text{-}1600 \text{ см}^{-1}$ . Это так называемые D и G-пики, которые отвечают за степень упорядоченности углерода. 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 нанокompозитов FeCoNi/C, с ростом температуры синтеза наблюдается перераспределение интенсивностей этих полос.

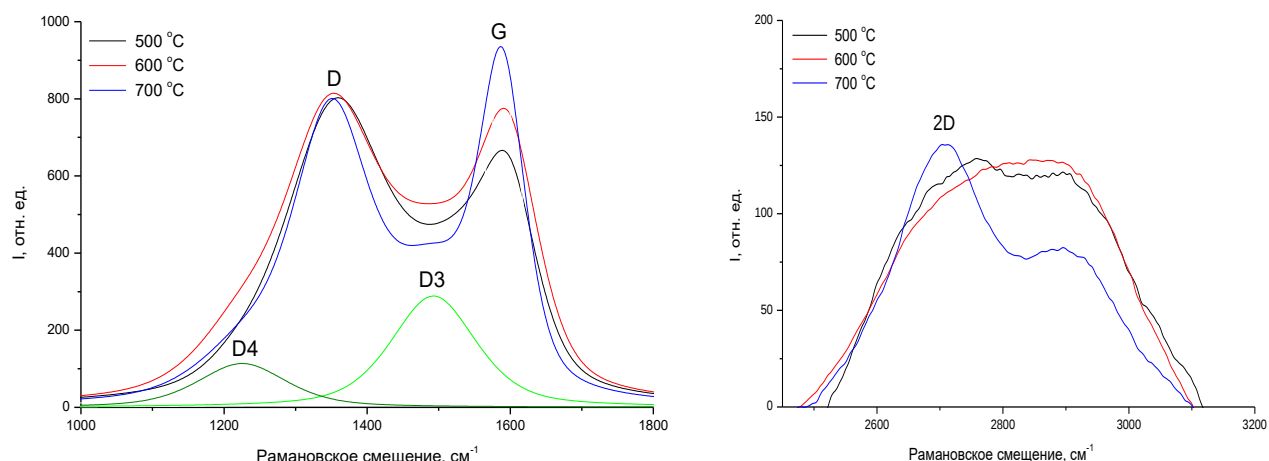


Рисунок 8 – КР-спектры нанокompозитов FeCoNi/C на основе ПАН, синтезированных при различных температурах

С ростом температуры синтеза от 500 до 700 °C соотношение  $I_D/I_G$  стремится к «1», т.е. интенсивности полос становятся сопоставимы. Разложение спектра на компоненты выявило также еще две полосы с максимумами при 1520 и 1214  $\text{см}^{-1}$  (D3 и D4), которые наблюдаются в аморфном углероде. Но в нем обычно отсутствуют четко выделенные полосы D и G. Наличие в нанокompозитах FeCoNi/C на основе ПАН всех 4-х полос указывает на смесь аморфного и частично упорядоченного углерода. Для нанокompозитов, полученных при 500 °C соотношение  $I_D/I_G$  составляет 1,6, что выше, чем у наногрфита (таблица 3).

Таблица 3 - Отношение интенсивностей полос нанокompозитов на основе ПАН, синтезированных в интервале температур 500 – 700 C

| Т <sub>синт.</sub> , °C | FeCoNi/C<br>(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         |

Достаточно высокое соотношение D3/G указывает на высокую степень аморфности углеродной матрицы, что определяется невысоким уровнем карбонизации полимерной части нанокompозитов. С ростом температуры синтеза нанокompозитов до 700 °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 нанокompозитов 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. Также в спектрах этих нанокмпозиов проявляется т.н. 2D-полоса ( $2650\text{ см}^{-1}$ ), которая в графене имеет интенсивность в 2 раза выше, чем полоса G. В нанокмпозитах FeCoNi/C 2D-полоса существенно ниже по интенсивности и раздваивается, что также указывает на формирование высокоупорядоченной структуры кристаллитов графита, но наличие пика вблизи частоты  $2650\text{ см}^{-1}$  также указывает на присутствие графеноподобных структур. По-видимому, это следует отнести к тонким углеродным оболочкам на наночастицах металлов.

Для **нанокмпозитов на основе ПВС** наблюдается аналогичная динамика, но есть различия в области больших волновых чисел (рис. 9)

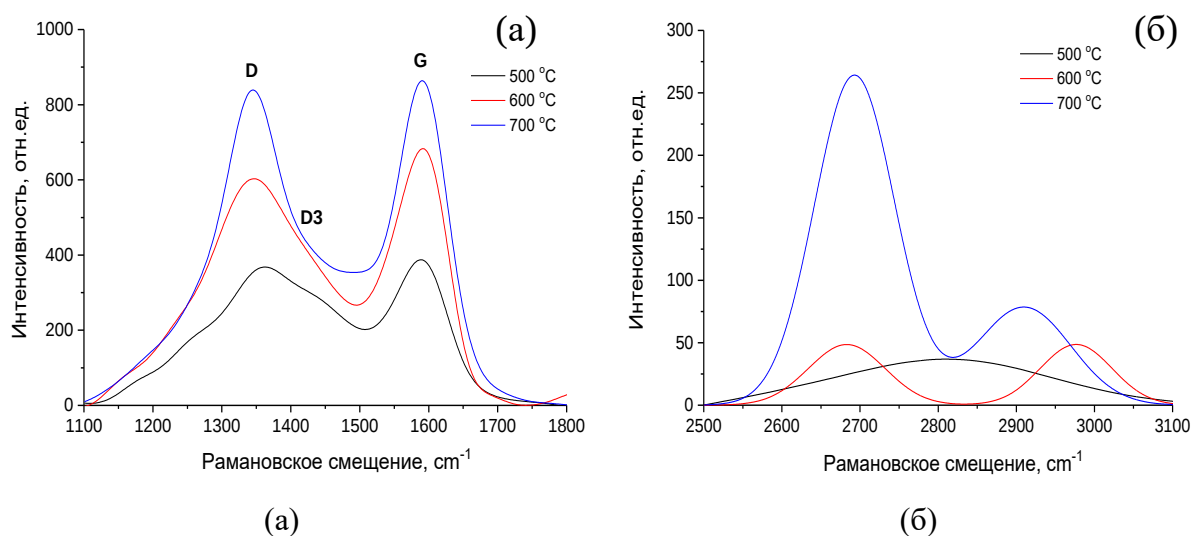


Рисунок 9 – КР-спектры нанокмпозитов FeCoNi/C на основе ПВС, синтезированных при различных температурах

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

С ростом температуры синтеза нанокмпозитов относительная интенсивность полосы  $1420\text{--}1520\text{ см}^{-1}$  (D3) снижается ( $I_{D3}/I_G$  изменяется от 0,67 до 0,49), а ширина пика D уменьшается, что указывает на снижение доли аморфного углерода в матрице нанокмпозитов и подтверждает результаты РФА. Снижение D3/G и относительный рост интенсивности G-полосы соответствуют пропорциональному снижению доли аморфного углерода в матрице нанокмпозитов. По сравнению с ПАН доля аморфного углерода ниже. Также для нанокмпозитов на основе ПВС

слабая полоса 2D в области  $2700\text{ см}^{-1}$  и ее раздвоение проявляется при температуре синтеза  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ , что указывает на более высокую степень карбонизации по сравнению с ПАН.

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

Перестройка структуры матрицы и формирование наночастиц FeCoNi с ростом температуры синтеза вызывают изменения в магнитных и электрофизических свойствах нанокомпозитов.

**Элементный анализ** состава нанокомпозитов, синтезированных при различных температурах показал, что массовое соотношение металлов, заданное в прекурсор, в целом, сохраняется (табл. 3).

Таблица 3 - Анализ элементного состава нанокомпозитов FeCoNi/C, полученных при различных условиях

| Состав прекурсора Fe:Co:Ni | Температура синтеза, $^{\circ}\text{C}$ | 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 нанокомпозитах наблюдается присутствие некоторого количества кислорода, что объясняется (по результатам РФА) наличием оксидной фазы металлов и частичным окислением матрицы нанокомпозита продуктами разложения нитратов солей металлов.

С ростом температуры синтеза до  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$  повышается относительное содержание металлов по сравнению с углеродом и снижается содержание кислорода, поэтому можно утверждать, что вторичного окисления наночастиц FeCoNi не происходит.

С помощью ПЭМ была изучена **морфология нанокомпозитов** (рис. 10).

По результатам просвечивающей электронной микроскопии установлено, что наночастицы металла либо сплава равномерно распределены в углеродной нанокристаллической матрице. Видна граница раздела частиц и матрицы.

Преимущественно наблюдается средний размер наночастиц, характерный для заданной температуры синтеза.

С ростом температуры синтеза нанокомпозитов размер наночастиц увеличивается, а также происходит структурирование углеродной матрицы. Присутствуют наночастицы, заключенные в углеродную оболочку.

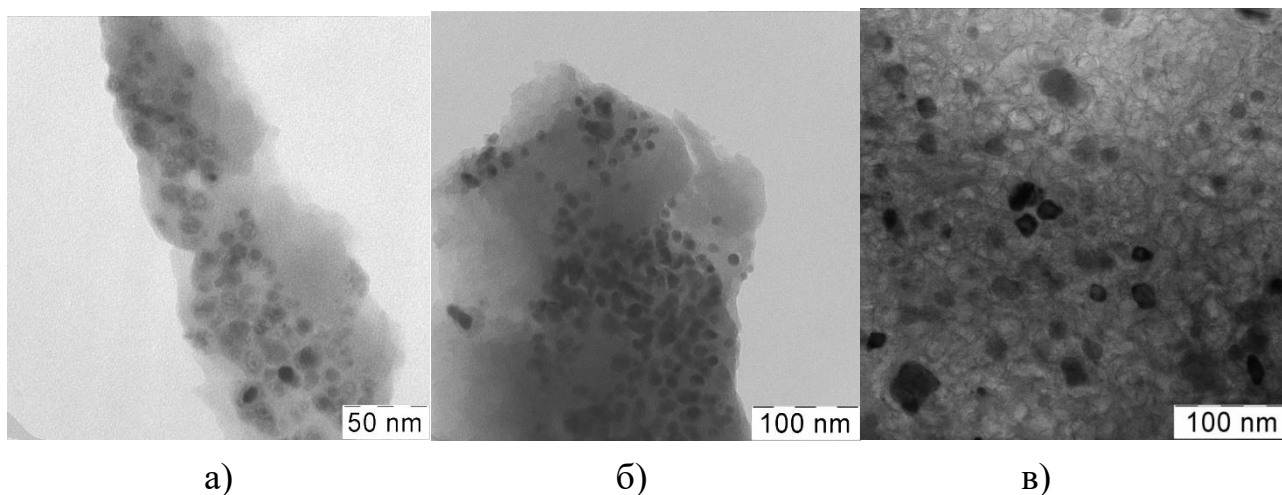


Рисунок 10 – ПЭМ нанокompозитов FeCoNi/C, синтезированных при температуре 500 °C (а), 600 °C (б), 700 °C (в)

В четвертой главе представлены результаты исследования влияния условий синтеза на магнитные свойства, комплексные диэлектрическую и магнитную проницаемости и радиопоглощающие свойства.

Магнитные характеристики для составов 1:1:1 (Fe:Co:Ni) на основе ПАН в зависимости от температуры синтеза приведены в таблице 4. Анализ значений намагниченности и отношения показал, что при температуре синтеза  $T = 200$  °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.

Таблица 4 – Магнитные характеристики нанокompозитов FeCoNi/C на основе ПАН и ПВС.

| Полимер | $T_{\text{синтеза}}, ^\circ\text{C}$ | $M_s, \text{A} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$ | $M_r, \text{A} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$ | $H_c, \text{Э}$ | $M_r/M_s$ |
|---------|--------------------------------------|--------------------------------------------|--------------------------------------------|-----------------|-----------|
| ПАН     | 500                                  | 25                                         | 5                                          | 123             | 0,2       |
|         | 700                                  | 58                                         | 18                                         | 330             | 0,31      |
| ПВС     | 500                                  | 15,3                                       | 0,08                                       | 10              | 0,005     |
|         | 700                                  | 17,8                                       | 2,4                                        | 90              | 0,13      |

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 °C происходят незначительные увеличения намагниченности насыщения, остаточной

намагниченности и коэффициента прямоугольности петли гистерезиса. Коэрцитивная сила возрастает и составляет от 10 до 90 Э, представленных в таблице 5.

Поскольку в интервале температур синтеза от 500 до 600 °С 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. Слабый рост намагниченности насыщения также определяется меньшим, по отношению к нанокompозитам на основе ПАН, размером наночастиц.

Существенные преобразования матрицы нанокompозитов, рост размеров и изменение состава магнитных наночастиц существенно влияют на **электромагнитные свойства нанокompозитов**. Результаты для нанокompозитов на основе ПАН представлены на рис. 11.

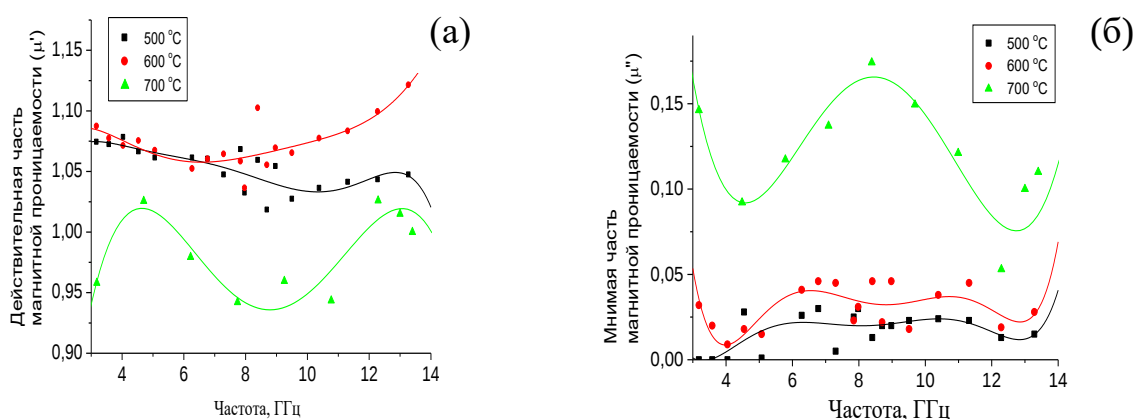


Рисунок 11 – Частотные зависимости комплексной магнитной проницаемости от температуры синтеза нанокompозитов FeCoNi/C на основе ПАН

Анализ результатов выявил существенный рост  $\mu''$ -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 за счет естественного ферромагнитного резонанса. При этом проявляется выделенный максимум при частоте ~8,5 ГГц, что по-видимому, связано с ростом размеров наночастиц сплава FeCoNi и, соответственно, ростом намагниченности нанокompозита.

С другой стороны, с ростом температуры синтеза возрастает комплексная диэлектрическая проницаемость. При этом возрастает как действительная часть с средним от 3 до 8 отн. ед., так и мнимая от 0,15 до 1,22 отн. ед., отвечающая за диэлектрические потери (рис. 12).

Оценка тангенса диэлектрических потерь показала, что с ростом температуры синтеза от 500 до 700 С доля диэлектрических потерь возрастает в среднем от 0,12 до 0,165 отн. ед. а в области высоких частот до 0,22 отн. ед.

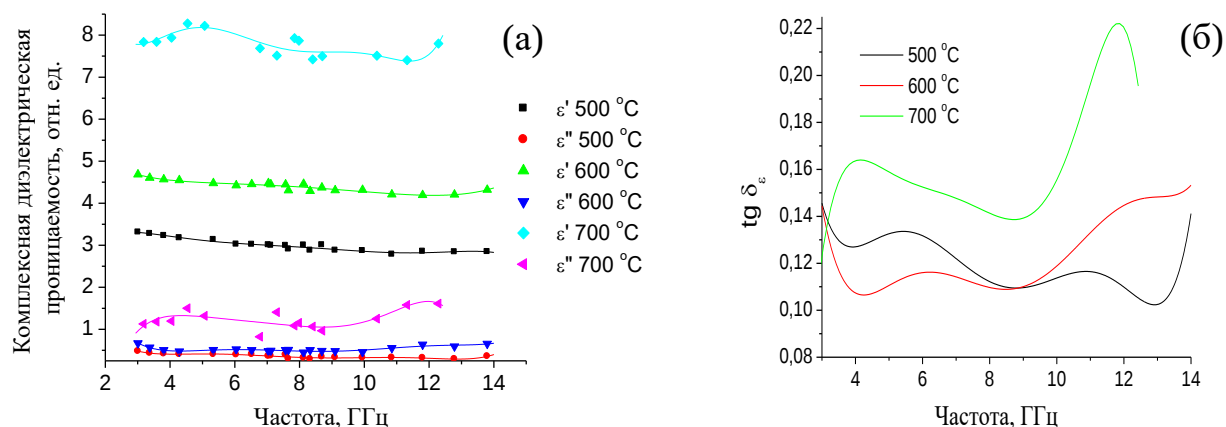


Рисунок 12 – Частотные зависимости комплексной диэлектрической проницаемости (а) и тангенса диэлектрических потерь (б) от температуры синтеза нанокompозитов FeCoNi/C

Такое изменение диэлектрической проницаемости связано с процессом структурирования углеродной матрицы нанокompозитов, как это показали результаты РФА и КРС. Формирование упорядоченных углеродных структур, объединенных аморфным углеродом вызывает с одной стороны рост электропроводности материала, с другой – 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.

Результаты измерений электромагнитных характеристик **нанокompозитов FeCoNi/C на основе ПВС** в частотном диапазоне 3-12 ГГц в зависимости от температуры синтеза представлены на рисунке 13.

Анализ результатов позволяет констатировать, что с ростом температуры синтеза возрастает диэлектрическая проницаемость материала, что связано с процессом формирования сложной внутренней наноструктуры матрицы. Помимо роста действительной части комплексной диэлектрической проницаемости увеличивается мнимая часть, что проявляется в росте диэлектрических потерь в нанокompозитах. Это, по-видимому, определяется изменением степени поляризации матрицы нанокompозитов.

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 °C, располагается вблизи частоты 8 ГГц, что определяется частотой ЕФМР наночастиц тройного сплава FeCoNi. Сдвиг частоты ЕФМР может быть вызван не только размером и составом наночастиц FeCoNi, но и формированием углеродных оболочек на наночастицах, что приводит к изменению механизма взаимодействия с углеродной матрицей.

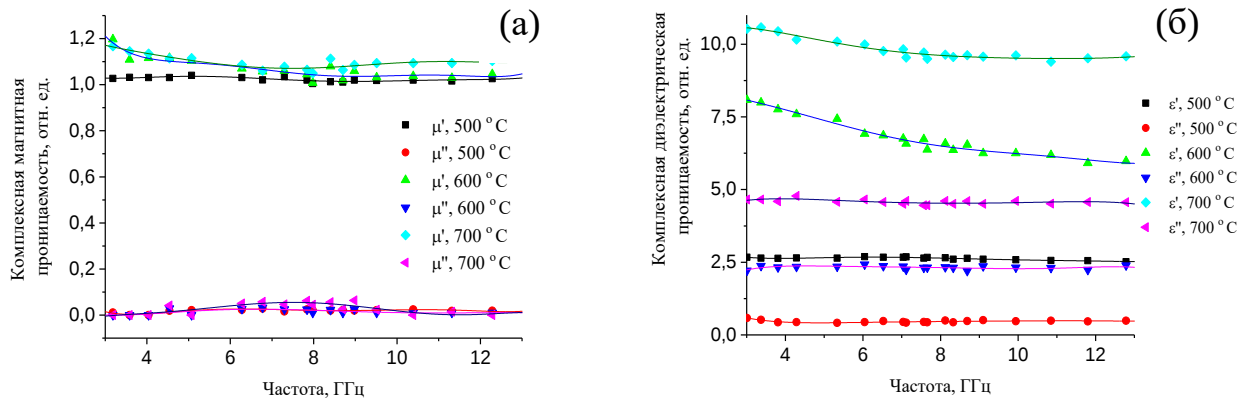


Рисунок 13 – Частотные зависимости комплексной магнитной (а), диэлектрической (б) проницаемостей для нанокомпозитов FeCoNi/C на основе ПВС, синтезированных при различных температурах

Сопоставление результатов для нанокомпозитов на основе двух рассматриваемых полимеров показало, что в материалах на основе ПАН сильнее проявлены магнитные потери, за счет более крупных частиц, тогда как для материалов на основе ПВС более существенную роль играют диэлектрические потери за счет более карбонизированной матрицы.

Существенный рост магнитных и диэлектрических потерь с ростом температуры синтеза приводит к росту коэффициента поглощения нанокомпозитов и снижению отражения. Расчет потерь на отражение (коэффициента отражения при расположении исследуемого материала на металле) (RL) для исследуемых нанокомпозитов представлен на рисунке 14.

Анализ полученных результатов показал, что с ростом температуры синтеза от 500 до 700 °C потери на отражение изменяются от -4 до -16 дБ в диапазоне частот 3-12 ГГц, что указывает на сильный рост поглощения нанокомпозитов (от 37 до 85,1 %). При этом следует отметить, что помимо роста поглощения наблюдается смещения частотного диапазона максимума поглощения в область низких частот с максимумом (минимумом RL) в области 9-10 ГГц при толщине слоя нанокомпозита 3-3,5 мм.

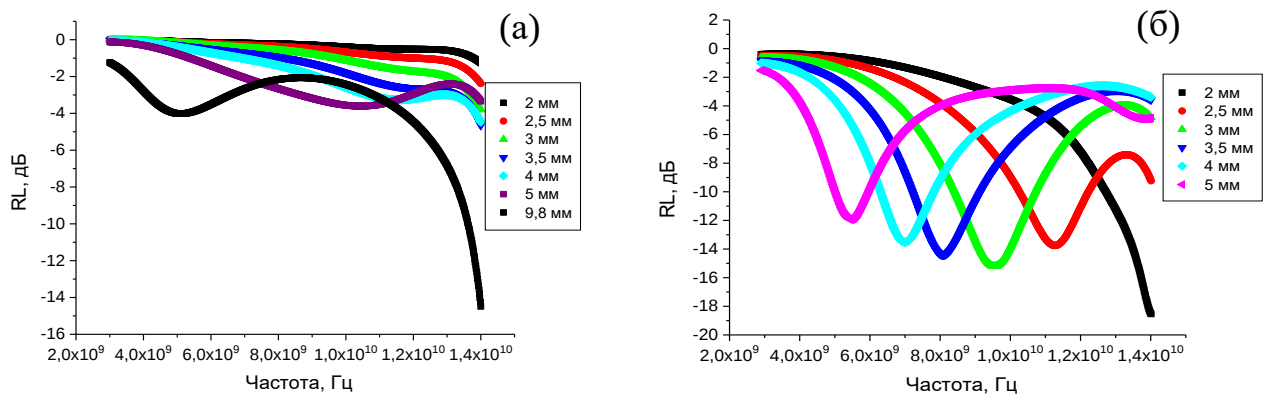


Рисунок 14 – Частотные зависимости потерь на отражение (RL) для нанокомпозитов FeCoNi/C, синтезированных при температурах 500 °C (а), 700 °C (б)

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.

Но также следует отметить, что для нанокompозитов, синтезированных при 700 °C максимальный уровень поглощения в диапазоне 3-12 ГГц достигается при меньшей толщине слоя материала. Оптимальная толщина слоя поглощающего материала снижается от 9,8 до 2,3 мм (при 700 C), что определяется ростом как магнитных, так и диэлектрических потерь материала.

Для **нанокompозитов на основе ПВС** расчеты потерь на отражение при приближении нахождения нанокompозита на металле показали следующие результаты, представленные на рисунке 15.

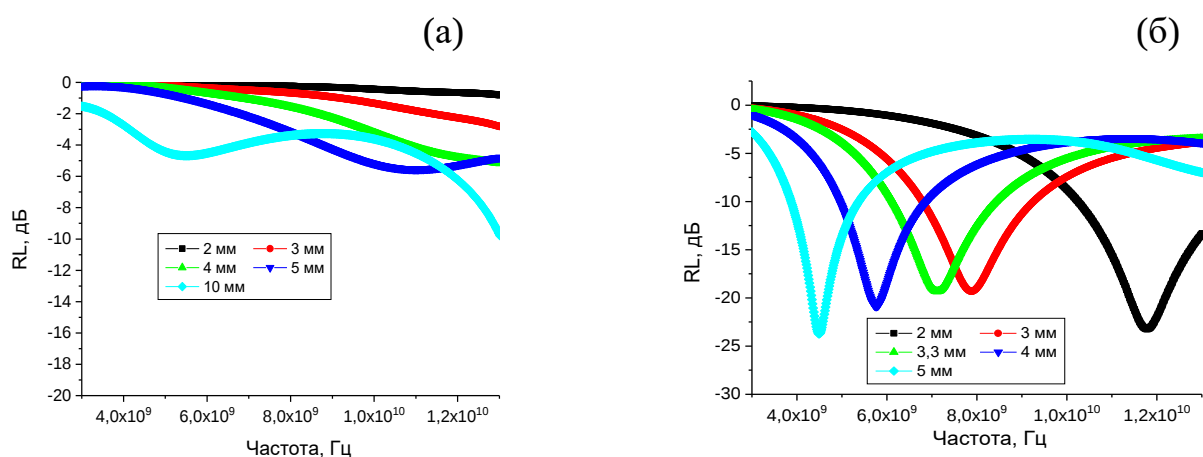


Рисунок 16 – Частотные зависимости коэффициента отражения нанокompозитов FeCoNi/C на основе ПВС, синтезированных при различных температурах: а – 500 °C, б – 700 °C

Установлено, что с ростом температуры синтеза от 500 до 700 °C 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 ( $\text{tg } \delta_e$  изменяется от 0,44 до 0,47 отн. ед., а  $\text{tg } \delta_m$  варьируется от 0,02 до 0,055 отн. ед.). С ростом температуры синтеза нанокompозитов 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 нанокompозитов на основе ПАН (2,2 мм), что определяется меньшим размером наночастиц.

## ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ

Разработаны основы технологии синтеза нанокompозитов FeCoNi/C из прекурсоров с различным содержанием солей нитратов соответствующих металлов на основе разных полимеров (ПАН или ПВХ). 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 ПВХ. 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 ПВХ 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 (нанокompозиты на основе ПАН) и с ОЦК-решеткой (нанокompозиты на основе ПВХ).

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

6. Варьирование соотношения металлов (Fe:Co:Ni) в прекурсор позволяет получать материалы с намагниченностью насыщения до 157 А·м<sup>2</sup>/кг (НК на основе ПАН) и 102 А·м<sup>2</sup>/кг (НК на основе ПВХ) при коэрцитивной силе 86 Э (НК на основе ПАН), 395 Э (НК на основе ПВХ), что определяется типом кристаллической решетки, составом и размером наночастиц

FeCoNi. Таким образом, показана возможность управления магнитными свойствами нанокompозитов 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 нанокompозитов на основе разных полимеров.

7. Показано влияние условий синтеза на радиопоглощающие свойства нанокompозитов. 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 нанокompозитов на основе ПАН может достигать значения от 84 до 92 % при соотношении металлов FeCoNi=50:40:10, тогда как для нанокompозитов на основе ПВС коэффициент поглощения варьируется от 85 до 94 % при сопоставимой толщине поглотителя.

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

## СПИСОК НАУЧНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ РАБОТЫ

1. 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 нанокompозитов Fe-Co-Ni/C // Изв. ВУЗов: Физика. - 2017. - Т. 60, № 11. - С. 67-73.

Synthesis and magnetic properties of feconi/c nanocomposites / D. G. Muratov, L. V. Kozhitov, D. Y. Karpenkov et al. // *Russian Physics Journal*. — 2018. — Vol. 60, no. 11. — P. 1924–1930.

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. – Т. 23, №4. – С. DOI: 10.17073/1609-3577-2020-4-

3. Л. В. Кожитов, Б. Г. Киселев, В. Г. Бебенин, В. Г. Косушкин, А. В. Попкова, Е. В. Якушко, Муратов Д.Г., Казарян Т.М. Техничко-экономическое обоснование и расчет рыночной стоимости технологии производства металлоуглеродных нанокompозитов // Инновации. – 2021. – 3 (269). – 29 с.

4. Казарян Т.М., Кожитов Л.В., Муратов Д.Г. Синтез и магнитные свойства нанокompозитов FeCoNi/C на основе ПВС // сборник научных трудов XV-ой Международной научно-практической конференции. Современные инструментальные системы,

информационные технологии и инновации. Юго-Западный государственный университет. Курс.  
– 2020. – С. 129-136.