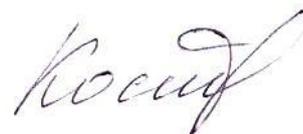


На правах рукописи



Костикова Анна Владимировна

**РАЗРАБОТКА ОСНОВ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОКОМПОЗИТА  
FeNi<sub>3</sub>/C НА ОСНОВЕ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА, FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O и NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O ПОД  
ДЕЙСТВИЕМ ИК НАГРЕВА**

Специальность 05.27.06:

технология и оборудование для производства полупроводников,  
материалов и приборов электронной техники

Автореферат диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Москва – 2013

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном  
учреждении высшего профессионального образования  
«Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»  
Кафедра технологии материалов электроники

Научный руководитель: доктор технических наук, с.н.с.  
Козлов Владимир Валентинович  
(ИНХС им. А.В. Топчиева РАН)

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор,  
главный научный сотрудник  
Иванов Юрий Михайлович  
(ИК им. А.В. Шубникова РАН)

кандидат технических наук,  
нач. отдела нанoeлектроники  
Петрухин Георгий Николаевич  
(ФГУП НИИ ФП им. Ф.В. Лукина)

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение  
науки «Институт общей и неорганической химии им.  
Н.С. Курнакова» РАН

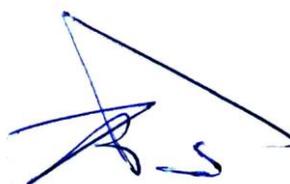
Защита диссертации состоится «16» мая 2013 г. в 14.30 на заседании  
диссертационного совета Д 212.132.06 в Национальном исследовательском  
технологическом университете «МИСиС» по адресу: 119049, г. Москва, Крымский  
вал, д. 3, ауд. 212.

Отзывы на автореферат и диссертацию отправлять по адресу: 119049, г. Москва,  
Ленинский проспект, д. 4, НИТУ «МИСиС», подразделение 219

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке НИТУ «МИСиС»

Автореферат разослан «21» марта 2013 г.

Ученый секретарь диссертационного совета:  
доктор физико-математических наук  
доцент



В.Г. Костишин

## Общая характеристика работы

**Актуальность.** Тенденции научно-технологического развития в XXI веке связаны с активным использованием наноматериалов и нанотехнологий. Влияние квантово-размерного эффекта наночастицы металла на свойства вещества, и открытие новых форм углерода (фуллеренов, нанотрубок, углеродной пены, графена) стимулировали интерес к синтезу нового нанокompозита  $\text{FeNi}_3/\text{C}$  на основе полиакрилонитрила (ПАН) при инфракрасном (ИК) нагреве.

Для развития электроники перспективен нанокompозит  $\text{FeNi}_3/\text{C}$ , который является дисперсией наночастиц пермаллоя ( $\text{FeNi}_3$ ) ( $d < 100$  нм) в углеродном материале. Нанокompозит  $\text{FeNi}_3/\text{C}$  сочетает выгодные свойства  $\text{FeNi}_3$  (магнитная проницаемость –  $50000 \div 3000000$  отн. ед.; коэрцитивная сила –  $0,1 \div 200$  Э; магнитострикция –  $0,003$  %; магниторезистивный эффект –  $\sim 4$  %) и углеродного материала (плотность –  $\sim 2$  г/см<sup>3</sup>; теплопроводность – до  $1700$  Вт/(м·К); термическая стабильность на воздухе до  $300$  °С; биосовместимость). Структурирование ПАН при ИК нагреве способствует образованию углеродного материала, содержащего различные углеродные формы (графено-, тубулено-, фуллерено- и кольцоподобные структуры), и обладающего перспективными физическими и химическими свойствами. Синтез наночастиц  $\text{FeNi}_3$  под действием ИК нагрева ПАН модифицирует свойства углеродного материала и создает возможность синтезировать нанокompозит  $\text{FeNi}_3/\text{C}$  с контролируемыми электрофизическими и магнитными свойствами.

Новые материалы на основе нанокompозита  $\text{FeNi}_3/\text{C}$  перспективны для изготовления эффективных электромагнитных (ЭМ) экранов, так как постоянное увеличение интенсивности техногенных ЭМ излучений приводит к повышению требований экологической защиты человека, ЭМ совместимости радиоэлектронных средств и обеспечения защиты информации.

Синтез нанокompозита  $\text{FeNi}_3/\text{C}$  с помощью ИК нагрева является экономически эффективным методом, так как он основан на принципе самоорганизации системы и характеризуется высокой скоростью химических превращений при низких температурах благодаря синергетическому эффекту ИК нагрева.

В настоящее время не разработаны основы технологии получения нанокompозита  $\text{FeNi}_3/\text{C}$  при ИК нагреве ПАН, что представляется актуальной задачей в технологии наноматериалов.

**Основной целью** работы является разработка основ технологии получения нанокompозита  $\text{FeNi}_3/\text{C}$  на основе ПАН,  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  под действием ИК нагрева для создания эффективных ЭМ экранов.

**Конкретные задачи** исследования заключались в следующем:

- изучить кинетику и механизм химических превращений в композите на основе ПАН,  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в зависимости от температуры, продолжительности ИК нагрева и концентрации солей  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ;

- рассчитать параметры углеродного материала на основе термообработанного ПАН (длины связи, валентные углы, локальные заряды, энергии связи) с помощью квантово-химического моделирования с использованием полуэмпирической схемы модифицированного пренебрежения двухатомным перекрыванием;
- установить возможность образования наночастиц  $\text{FeNi}_3$  в диапазоне температур  $400\div 700\text{ }^\circ\text{C}$  с помощью термодинамических расчетов и моделирования фазовых диаграмм в программном комплексе ThermoCalc;
- изучить зависимость свойств (структуры, морфологии, химического состава, электропроводности, намагниченности, фазового состава, микротвердости) нанокompозита  $\text{FeNi}_3/\text{C}$  от условий ИК нагрева (температуры и продолжительности ИК нагрева, концентрации солей  $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) с целью контролируемого синтеза нанокompозита  $\text{FeNi}_3/\text{C}$  с заданными свойствами;
- разработать основы технологии под действием ИК нагрева нанокompозита  $\text{FeNi}_3/\text{C}$  с контролируемыми свойствами в виде пленок и порошка на основе результатов исследования кинетики и механизма превращений в нанокompозите  $\text{FeNi}_3/\text{C}$ , структуры, физико-химических свойств, электрофизических и магнитных свойств нанокompозита  $\text{FeNi}_3/\text{C}$ ;
- разработать на основе нанокompозита  $\text{FeNi}_3/\text{C}$  эффективные ЭМ экраны.

#### **Научная новизна работы:**

1. Впервые теоретически и экспериментально обоснован способ синтеза наночастиц  $\text{FeNi}_3$  с размерами  $10\div 80$  нм в углеродном материале на основе ПАН с помощью физико-химических процессов в композите  $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{ПАН}$  под действием ИК нагрева на автоматизированных установках «Фотон» и «QHC-P610CP» (Патент №2455225).
2. Впервые изучены кинетика и механизм синтеза нанокompозита  $\text{FeNi}_3/\text{C}$  при помощи ИК нагрева. С помощью квантово-химического моделирования структуры углеродного материала на основе термообработанного ПАН с использованием полуэмпирической схемы модифицированного пренебрежения двухатомным перекрыванием (MNDO) установлена зависимость стабильности структуры от содержания N в углеродном материале.
3. Впервые изучены зависимости свойств нанокompозита  $\text{FeNi}_3/\text{C}$  (удельной электропроводности, удельной намагниченности, коэрцитивной силы, коэффициентов отражения и поглощения ЭМ излучения, микротвердости) от условий ИК нагрева (температуры ИК нагрева; концентрации  $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ; продолжительности предварительной термообработки при  $200\text{ }^\circ\text{C}$ ), что позволило предложить условия синтеза нанокompозита  $\text{FeNi}_3/\text{C}$  с контролируемыми свойствами.

### **Практическая значимость работы:**

1. Разработаны основы технологии и впервые получен нанокompозит  $\text{FeNi}_3/\text{C}$  на основе ПАН,  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  при ИК нагреве на автоматизированных установках «Фотон» и «QHC-P610CP».
2. Синтезированный при ИК нагреве нанокompозит  $\text{FeNi}_3/\text{C}$  способен катализировать рост углеродных нанотрубок методом осаждения из газовой фазы, содержащей  $\text{CH}_4$  и  $\text{H}_2$ .
3. Созданы демонстрационные образцы радиопоглощающих материалов с дисперсным компонентом на основе нанокompозита  $\text{FeNi}_3/\text{C}$  с коэффициентами поглощения электромагнитного излучения (ЭМИ) не менее, чем 81 % и 98 %, работающих в диапазоне частот от 8÷12 и 25÷37 ГГц, соответственно.

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

- результаты изучения свойств (структуры, морфологии, фазового состава, химического состава, механических, электрофизических и магнитных свойств) синтезированного нанокompозита  $\text{FeNi}_3/\text{C}$  с помощью методов рентгенофазового анализа; сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии; атомно-силовой микроскопии; комбинационного рассеяния света; энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии; ИК и УФ спектроскопии; термогравиметрического анализа; дифференциальной сканирующей калориметрии; атомно-абсорбционной спектроскопии; пиролизной хроматографии; четырехзондового метода определения удельного электросопротивления; вибрационной магнитометрии; наноиндентирования.
- результаты изучения кинетики и механизма химических превращений в композите  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{ПАН}$  под воздействием ИК нагрева в зависимости от температуры нагрева и исходных концентраций  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в растворе;
- результаты термодинамического расчета и моделирования фазовых диаграмм системы Fe-Ni и Fe-Ni-O в программном комплексе ThermoCalc;
- основы технологии получения нанокompозита  $\text{FeNi}_3/\text{C}$  на основе ПАН и  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  при помощи ИК нагрева;
- результаты испытаний демонстрационных образцов радиопоглощающих материалов с дисперсным компонентом на основе нанокompозита  $\text{FeNi}_3/\text{C}$  по определению поглощающих свойств на панорамном измерителе коэффициента стоячей волны по напряжению (КСВн) и результаты использования нанокompозита  $\text{FeNi}_3/\text{C}$  в качестве катализатора для роста углеродных нанотрубок методом осаждения из газовой фазы.

### **Личный вклад автора:**

А.В. Костикова принимала участие в постановке задач и выборе объектов исследования. Все экспериментально-технологические результаты получены автором лично. При ее активном участии получены и обработаны результаты исследований физико-химических, магнитных, электрофизических и механических свойств

нанокompозита  $\text{FeNi}_3/\text{C}$ . Костиковой А.В. дана интерпретация выявленных особенностей и закономерностей протекания физико-химических процессов при синтезе нанокompозита  $\text{FeNi}_3/\text{C}$  из системы  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{ПАН}$ . Результаты моделирования процессов, происходящих в системе  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{ПАН}$  получены лично автором. Костикова А.В. принимала непосредственное участие при обработке результатов для представления научных публикаций в печать. Отдельные результаты работы получены и опубликованы в печати в соавторстве с сотрудниками НИТУ МИСиС, ИНХС им. А.В. Топчиева РАН, МГИУ, СКГТУ, СКГМИ, НИИГТУ, ТИСНУМ.

### **Внедрение результатов работы**

Научные подходы и результаты работы были использованы при выполнении гранта по госзаказу Министерства обороны РФ – открытый акт о применении от 26 февраля 2011 г.

### **Апробация работы**

Результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях: 65-е дни науки студентов МИСиС: международная, межвузовская и институтская научно-техническая конференция. Москва. 8-15 апреля 2010 г.; 17-ая Всероссийская межвузовская научно-техническая конференция студентов и аспирантов «Микроэлектроника и информатика – 2010». Зеленоград. 28-30 апреля 2010 г.; 18-ая Всероссийская межвузовская научно-техническая конференция студентов и аспирантов «Микроэлектроника и информатика – 2011». Зеленоград. 15-18 апреля 2011 г.; VIII Международная конференция «Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов». Алматы. 9-10 июня 2011 г.; II Международная научно-практическая конференция «Итоги и перспективы интегрированной системы образования в высшей школе России: образование – наука – инновационная деятельность». Москва. 26-28 октября 2011 г.; V Международная школа с элементами научной школы для молодежи «Физическое материаловедение». Тольятти. 26 сентября - 1 октября 2011 г.; XI Международная научная конференция «Химия твердого тела: наноматериалы, нанотехнологии». Ставрополь. 22-27 апреля 2012 г.; Международная научно-техническая конференция «Нанотехнологии-2012». Таганрог. 25-29 июня 2012 г.; IX Международная конференция «Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов». Астрахань. 26-27 июня 2012 г.; III-ья Всероссийская молодежная конференция «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества». Москва. 28 мая-01 июня 2012 г.

Исследовательская работа автора была отмечена стипендией Президента РФ молодым ученым и аспирантам, осуществляющим перспективные научные исследования и разработки по приоритетным направлениям модернизации российской экономики, 2012 г.; стипендией Президента РФ для аспирантов, проявивших выдающиеся

способности в учебной и научной деятельности, 2012-2013 г; стипендией Президента РФ для молодых ученых, осуществляющих перспективные научные исследования и разработки по приоритетным направлениям модернизации российской экономики, 2013 г.

Результаты работы использовались при выполнении грантов: «Создание научных основ новых многофункциональных материалов на основе углеродного нанокристаллического материала и металлоуглеродных нанокompозитов Co/C, Fe/C, Ni/C под действием ИК-излучения». 2009-2011; «Создание демонстрационных образцов материалов на основе новых нанокompозитов Fe/C, Co/C, Ni/C для разработки эффективной электромагнитной маскировки наземных объектов в широком диапазоне частот». 2009-2010; «Разработка основ технологии получения нанокompозита FeNi<sub>3</sub>/C под действием ИК-нагрева полимеров для создания эффективных электромагнитных экранов в широком диапазоне частот». 2012-2014; Договор с ОАО «Приокский завод цветных металлов» на выполнение научно-исследовательской работы «Разработка и внедрение технологии получения дисперсного поглотителя на основе наноматериалов для создания электромагнитных экранов, эффективно поглощающих неионизирующее электромагнитное излучение радиодиапазонов КВЧ, СВЧ и УВЧ ». 2013-2014.

### **Публикации**

По материалам диссертации опубликовано 22 научные работы, в том числе 3 статьи в журналах, рекомендованных ВАК по специальности, 3 статьи в журналах, рекомендованных ВАК по другим специальностям, 1 статья в зарубежном журнале, входящем в базы РИНЦ и WOS, 10 статей в сборниках материалов и докладов международных конференций, 5 трудов и тезисов в сборниках материалов и докладов всероссийских конференций. По теме диссертации получен 1 патент.

### **Структура и объем работы**

Диссертация содержит список сокращений, введение, 4 главы, общие выводы, список публикаций по теме диссертации, список используемой литературы. Работа изложена на 157 страницах машинописного текста, содержит 28 таблиц, 74 рисунка. Список используемой литературы включает 101 наименование.

### **Основное содержание работы**

**Во введении** обоснована актуальность проведенных исследований, сформулированы их основная цель и конкретные задачи, научная новизна и практическая ценность, а также основные положения, выносимые на защиту.

**Первая глава** диссертации «Современное состояние методов синтеза нанокompозита FeNi<sub>3</sub>/C. Особенности и перспективы развития» представляет литературный обзор по возможным методам получения наночастиц интерметаллического соединения FeNi<sub>3</sub> в различных композитах и их физико-

химическим свойствам; свойствам материалов, стабилизирующих наночастицы  $\text{FeNi}_3$ ; особенностям метода ИК нагрева для синтеза нанокompозитов  $\text{Me}/\text{C}$ ; применению нанокompозитов  $\text{FeNi}_3/\text{C}$  в качестве эффективных электромагнитных экранов.

**Вторая глава** диссертации «Контролируемый синтез нанокompозита  $\text{FeNi}_3/\text{C}$  с помощью ИК нагрева полиакрилонитрила,  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ » посвящена разработке технологии контролируемого синтеза и исследованию механизма получения нанокompозита  $\text{FeNi}_3/\text{C}$  на основе композита  $\text{FeCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и полиакрилонитрила (ПАН), подвергнутых ИК нагреву, а также изучению структуры и физико-химических свойств синтезированного нанокompозита  $\text{FeNi}_3/\text{C}$ .

#### **Методика получения нанокompозита $\text{FeNi}_3/\text{C}$ при помощи ИК нагрева композита $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{ПАН}$**

Для приготовления нанокompозита  $\text{FeNi}_3/\text{C}$  использовали ПАН, произведенный ОАО «Полимер», г. Новополоцк, Витебская обл. ( $M_n=80000$  а.е.); ПАН ( $M_n=150000$  а.е), полученный окислительно-восстановительной полимеризацией;  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , х.ч.;  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , х.ч.; диметилформамид, х.ч. На первой стадии синтеза готовился совместный раствор  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и ПАН в диметилформамиде (ДМФА) при  $70^\circ\text{C}$ . Полученный раствор помещали в сушильный шкаф при  $70^\circ\text{C}$  для удаления растворителя, или предварительно наносили на поверхность подложки с помощью центрифуги ( $\omega=100$  об/мин) для синтеза нанокompозита  $\text{FeNi}_3/\text{C}$  в виде пленки. Полученный твердый остаток  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{ПАН}$  подвергали ИК нагреву на установке «Фотон» и QHC-P610CH (Ulvac-Riko, Япония) при  $P=1$  Па. Были изготовлены композиты  $\text{FeNi}_3/\text{C}$  с  $C_{\text{Fe}}=C_{\text{Ni}}=5; 10; 15; 20; 25$  масс. %.

#### **Кинетика и механизм гетерогенных химических реакций под действием ИК нагрева в нанокompозите $\text{FeNi}_3/\text{C}$**

На основе расчетов методом минимизации свободной энергии Гиббса были проанализированы химические реакции, происходящие при синтезе нанокompозита  $\text{FeNi}_3/\text{C}$ . Образование  $\text{FeNi}_3$  происходит посредством восстановления промежуточного соединения  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  с помощью  $\text{H}_2$ , выделяющегося при ИК нагреве ПАН (таблица 1).

УФ спектр композита  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{ПАН}$ , записанный с помощью спектрометра UV-1700 Pharma Speed Shimadzu, характеризуется областью поглощения с  $\lambda_{\text{max}}=320$  нм, связанной с электронным переходом n-d-типа, характеризующим образование донорно-акцепторных комплексов Fe и Ni с нитрильными группами ПАН, что способствует однородному распределению Fe и Ni в нем. Эти комплексы обусловлены взаимодействием d-орбитали переходного металла с электронной парой атома N.

Таблица 1 – Термодинамические параметры химических реакций, происходящих при ИК нагреве  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{ПАН}$

№ п/п	Реакция	T, °C	$\Delta G$ , кДж/моль
1	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{FeCl}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$	150	-15,58
2	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NiCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	150	-18,85
3	$4\text{FeCl}_3 + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{Cl}_2$	250	-222,12
4	$3\text{NiCl}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow 3\text{NiO} + 2\text{FeCl}_3$	250	-217,61
5	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{NiO} \rightarrow \text{NiFe}_2\text{O}_4$	400	-22,2
6	$2\text{NiFe}_2\text{O}_4 + 10\text{NiO} + 18\text{H}_2 \rightarrow 4\text{FeNi}_3 + 18\text{H}_2\text{O}$	400	-381,88

Кинетические и термохимические зависимости были исследованы методами термогравиметрического анализа (ТГА) (рисунок 1, кривая 1) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) (рисунок 1, кривые 2, 3, 4) на установках Discovery TG<sup>TM</sup> (TA Instruments, США) и Q20 (TA Instruments, США), соответственно, со скоростью нагрева 10 °C/мин при потоке  $\text{N}_2$ , равном 50 мл/мин. Установлено, что при 100 °C в композите  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{ПАН}$  протекает эндотермический процесс (рисунок 1, кривая 2), связанный с дегидратацией композита, так как  $\text{H}_2\text{O}$  активно адсорбируется нитрильными группами ( $-\text{C}\equiv\text{N}$ ) полимера. Такой вывод подтверждают кривые ДСК для  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (рисунок 1, кривая 3) и  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (рисунок 1, кривая 4), на которых не наблюдается подобного пика.

При 150 °C на кривых ТГА и ДСК установлен пик (рисунок 1, кривая 1,2), связанный с эндотермическими реакциями разложения кристаллогидратов  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , подтверждением чего являются кривые ДСК для  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (рисунок 1, кривая 3,4), а также проведенные термодинамические расчеты (таблица 1, реакции 1, 2).

Таким образом, пики на кинетической кривой композита  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{ПАН}$  при нагреве до 250 °C (рисунок 1, кривая 1) характеризуют процессы дегидратации исходных компонентов композита. Из рассчитанных значений энергии активации ( $E_a > 40$  кДж/моль) (таблица 2) дегидратация композита  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{ПАН}$  лимитируется кинетической стадией. Экзотермический пик при 275 °C для композита  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{ПАН}$  (рисунок 1, кривая 2) соответствует процессу образования полисопряженной системы термообработанного ПАН.

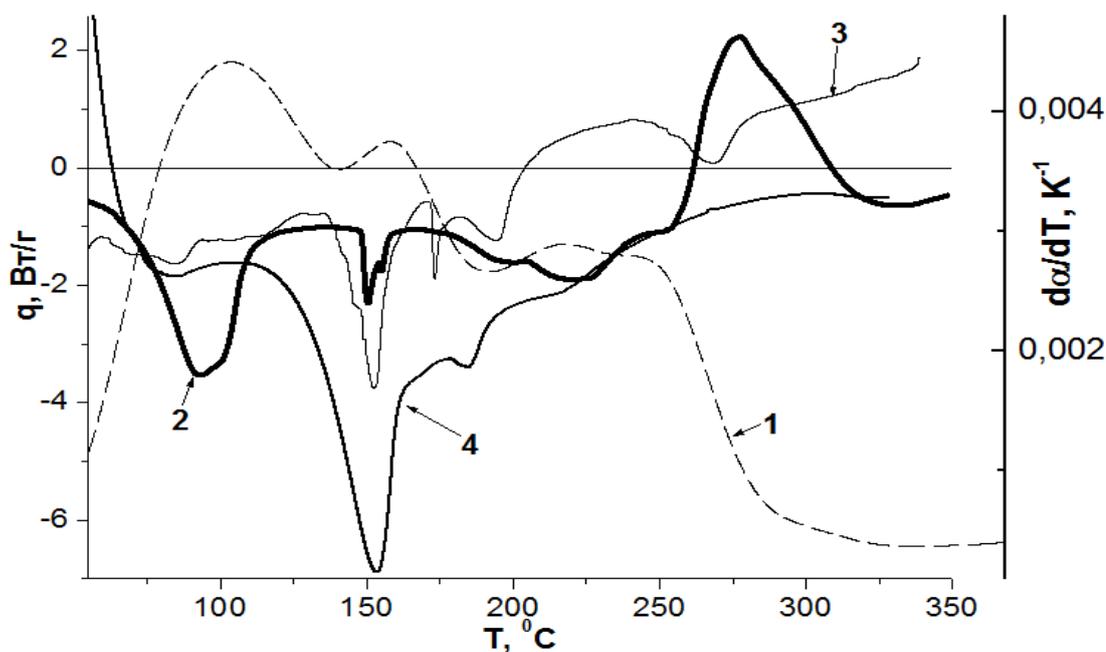


Рисунок 1 – Зависимости производной степени превращения по температуре  $d\alpha/dT(T)$  для композита  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{ПАН}$  (1) и теплоты реакции от температуры  $q(T)$  для композита  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{ПАН}$  (2),  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (3),  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (4)

Таблица 2 – Кинетические параметры процессов превращений в композитах  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{ПАН}$ ,  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{ПАН}$  и  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{ПАН}$  при ИК нагреве

№ п/п	Состав образца	$T_{\text{превращ.}}, ^\circ\text{C}$	$E_a,$ кДж/моль	$k_0, \text{мин}^{-1}$
1	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{ПАН},$ $C_{\text{Fe}}=C_{\text{Ni}}=20$ масс. %	100	166,7	$6,5 \cdot 10^{14}$
2		150	92,5	$6,0 \cdot 10^8$
3		225	90,8	$5,2 \cdot 10^8$
4	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{ПАН},$ $C_{\text{Ni}}=10$ масс. %	100	153,2	$1,4 \cdot 10^{14}$
5		160	126,0	$1,9 \cdot 10^9$
6	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{ПАН}, C_{\text{Fe}}=10$ масс. %	225	109,2	$1,7 \cdot 10^9$

С помощью моделирования и оптимизации структуры с использованием квантово-химической полуэмпирической схемы MNDO в программном пакете Gaussian 03 исследована стабильность структуры углеродной материала в зависимости от концентрации N ( $C_N$ ). Рассмотрены четыре варианта структуры монослоя углеродного материала -  $C_{46}N_{14}H_{10}$ ;  $C_{44}N_{16}H_{12}$ ;  $C_{44}N_{16}H_{22}$ ;  $C_{42}N_{18}H_{14}$ .

Установлено, что с ростом содержания N в углеродном материале происходит рост разности длин связи ( $\Delta l$ ), валентных углов ( $\Delta \theta$ ), локальных зарядов ( $\Delta q$ ) и снижение энергии связи ( $E_{\text{св}}$ ). Увеличение содержания N и H в углеродном материале от 14 и 12 до 18 и 22 атомов приводит к уменьшению  $E_{\text{св}}$  от 517,95 и 512,54 до 508,91 и 512,21 эВ, соответственно (таблица 3) и к понижению стабильности структуры углеродного материала.

Таблица 3–Зависимость параметров структуры углеродного материала от химического состава

№ п/п	Структура	$\Delta l = l_{\max} - l_{\min}, \text{ \AA}$	$\Delta \theta = \theta_{\max} - \theta_{\min}, ^\circ$	$\Delta q = q_{\max} - q_{\min},$ отн.ед.	$E_{\text{св}}, \text{ эВ}$
1	$C_{46}N_{14}H_{10}$	0,176	12,0	0,487	517,95
2	$C_{44}N_{16}H_{12}$	0,234	15,0	0,607	512,54
3	$C_{44}N_{16}H_{22}$	0,230	17,0	0,547	512,21
4	$C_{42}N_{18}H_{14}$	0,238	20,8	0,613	508,91

Результаты квантово-химического моделирования подтверждены с помощью данных элементного анализа методами атомно-абсорбционной спектроскопии и пиролизной хроматографии образцов углеродного материала и нанокompозита  $FeNi_3/C$ , полученных на спектрометре AAS-30 и на хроматографе «CarloErba», соответственно (рисунок 2). Рост температуры ИК нагрева от 30 до 500 °С способствует снижению  $C_N$  и  $C_H$  в углеродном материале и нанокompозите  $FeNi_3/C$  от 27 до 18 и 10 масс. % и от 6 до 1 и 0,5 масс. %, соответственно. Уменьшение  $C_N$  и  $C_H$  в нанокompозите  $FeNi_3/C$  происходит быстрее по сравнению с углеродным материалом, что связано с каталитическим воздействием Fe и Ni на превращения в ПАН.

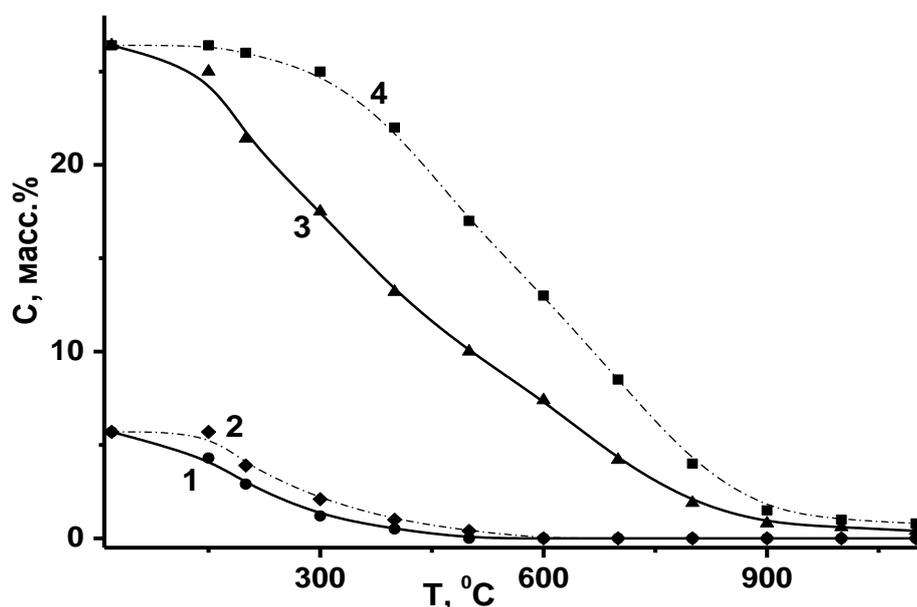


Рисунок 2 – Зависимость концентрации Н (1, 2) и N (3, 4) от температуры ИК нагрева в нанокompозите  $FeNi_3/C$  (1, 3) и углеродном материале (2, 4)

С помощью метода ИК спектроскопии на вакуумном ИК Фурье спектрометре IFS-66v/s Bruker установлено, что в нанокompозите  $FeNi_3/C$  происходит образование

более протяженной полисопряженной системы связей C=C и C=N с ростом температуры ИК нагрева от 300 до 500 °С (рисунок 3).

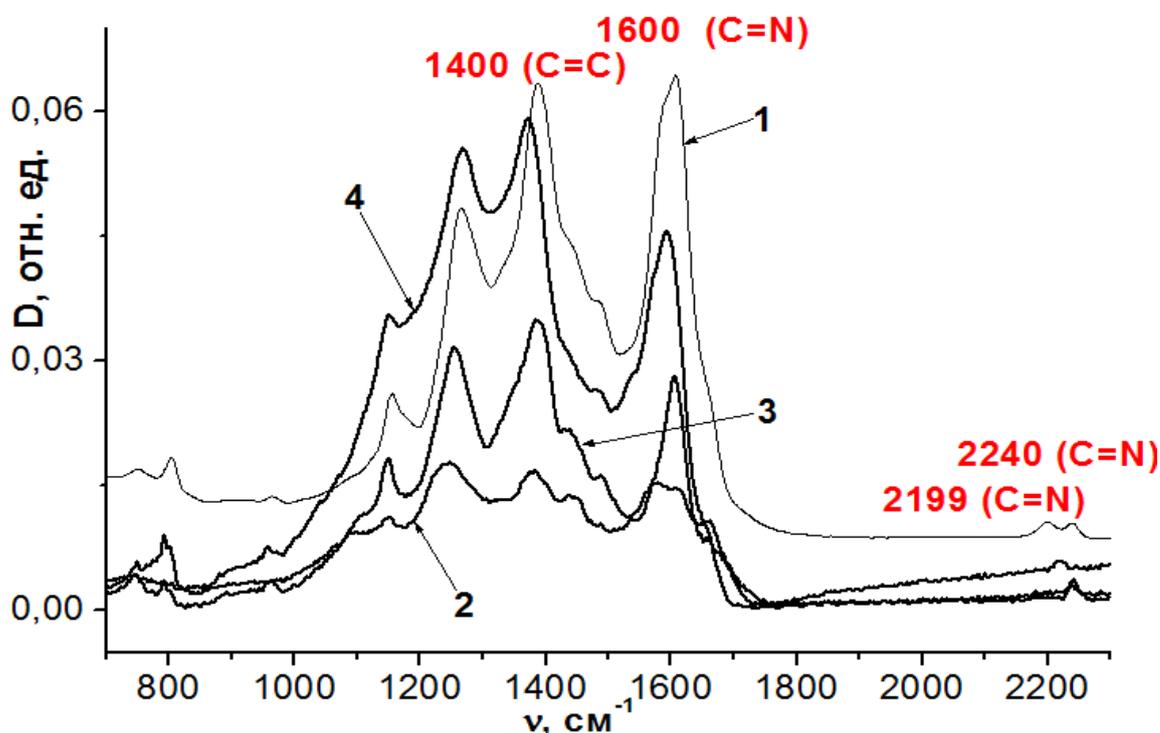


Рисунок 3 - ИК спектры углеродного материала после ИК нагрева при температуре, °С: 1 - 600; нанокompозита FeNi<sub>3</sub>/C после ИК нагрева при температуре, °С: 2 – 300; 3 – 400; 4 – 500

Сдвиг пиков интенсивности полос в области 1600 см<sup>-1</sup> (-C=N-) и 1400 см<sup>-1</sup> (C=C-) в сторону длинных волн свидетельствует о возрастании участков сопряжения и формировании графитоподобной структуры, что способствует увеличению электропроводности (рисунок 3, 4).

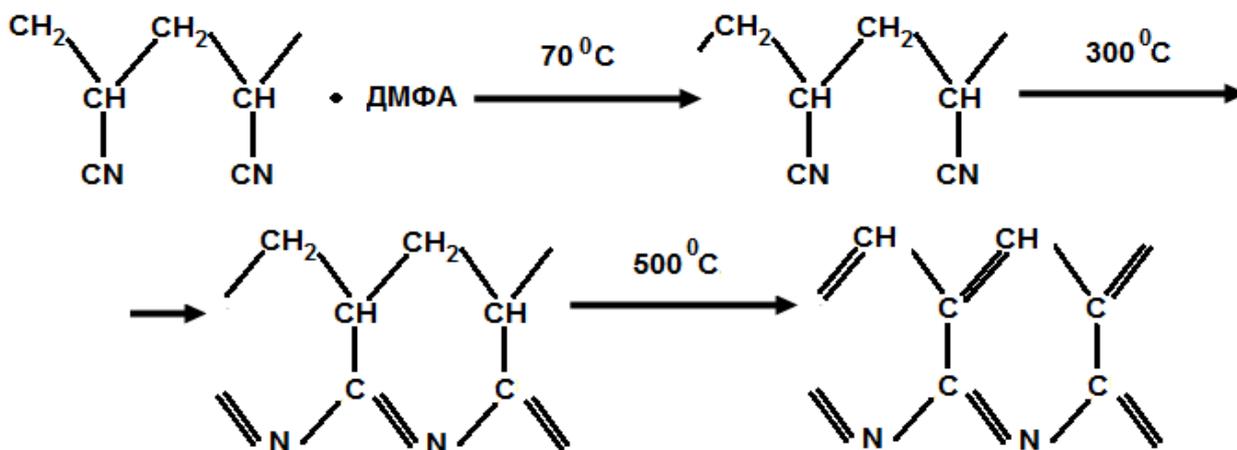


Рисунок 4 - Химические превращения в ПАН под воздействием ИК нагрева

При увеличении длины участков сопряжения и формировании графитоподобной структуры доля связей -C=N- в структуре ПАН уменьшается по сравнению с долей

связей  $-C=C-$ . Таким образом, с развитием полисопряженной системы снижается  $C_N$  и повышается термостабильность ПАН, что также подтверждается результатами квантово-химического моделирования и элементного анализа (таблица 3, рисунок 2). Сравнение спектров углеродного материала на основе ПАН, полученного при  $600\text{ }^\circ\text{C}$  (рисунок 3, кривая 1) и нанокompозита  $FeNi_3/C$ , полученного при  $500\text{ }^\circ\text{C}$  (рисунок 3, кривая 4) показывает, что присутствие солей  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  и  $NiCl_2 \cdot 6H_2O$  способствует ускорению превращений в ПАН и формированию более длинных участков сопряжения в нанокompозите  $FeNi_3/C$ . В спектре углеродного материала наблюдается полосы концевых нитрильных групп ( $\nu=2199, 2240\text{ см}^{-1}$ ) (рисунок 3, кривая 1). В спектрах образца  $FeNi_3/C$  наблюдается одна широкая полоса, сдвинутая в сторону длинных волн, что указывает на координационную связь нитрильной группы с Fe и Ni (рисунок 3, кривые 2, 3, 4).

Исследования структуры нанокompозита  $FeNi_3/C$  методом комбинационного рассеяния света (КРС) проводили на спектрометре Renishaw Invia Raman microscope, оснащенный  $Ar^+$  - лазером с длиной волны  $\lambda=514,4\text{ нм}$ . На спектре КРС полоса в области  $1560 \div 1580\text{ см}^{-1}$  (рисунок 5) получила название G-пик, который присутствует в монокристаллическом графите и соответствует продольным колебаниям C-C связей углерода с  $sp^2$ -типом гибридизации. Для графеновых структур положение этого пика смещено в область  $1600\text{ см}^{-1}$ . В исследуемых образцах этот пик расположен в области  $1596\text{ см}^{-1}$  (рисунок 5, кривая 1).

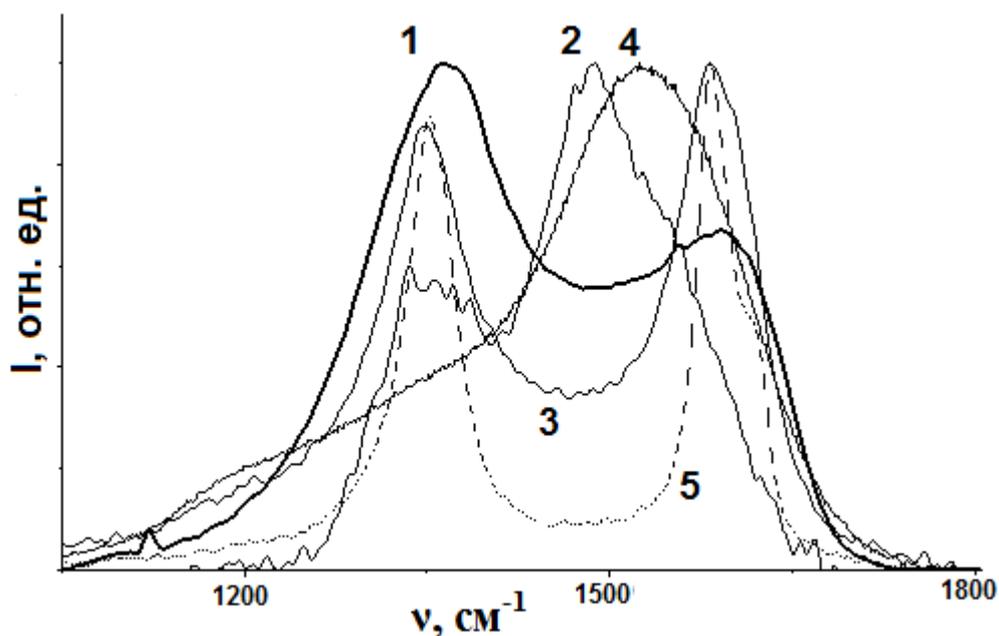


Рисунок 5 - Спектр КРС нанокompозита  $FeNi_3/C$  с  $C_{Fe}=C_{Ni}=10\text{ масс. \%}$ , полученного при  $600\text{ }^\circ\text{C}$  (кривая 1), в сравнении со спектрами различных углеродных форм: 2 - нанокристаллический алмаз; 3 - нанокристаллический графит; 4 – аморфный алмазоподобный углерод; 5- поликристаллический графит

Таким образом, в нанокompозите FeNi<sub>3</sub>/C присутствуют образования в виде графеновых структур, наблюдаемых также с помощью метода сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) (рисунок 6, б), используя низковакуумный растровый двухлучевой электронный микроскоп Quanta 3D FEG с ускоряющим напряжением от 200 до 30 кВ. В области 1340 – 1358 см<sup>-1</sup> присутствует D-пик, который соответствует поликристаллическому графиту (рисунок 5, кривая 5). По мере уменьшения размеров кристаллитов положение максимума смещается в область меньших значений волновых чисел. На спектре КРС (рисунок 5, кривая 1) нанокompозита FeNi<sub>3</sub>/C положение максимума D-пика соответствует значению  $\nu=1358\text{ см}^{-1}$ , что указывает на присутствие микрокристаллов графитоподобной фазы. Увеличенная ширина полосы 1358 см<sup>-1</sup> определяет наличие нанокристаллических образований графитоподобной фазы. Сравнение спектров, а также полученные ранее результаты рентгенофазового анализа (РФА) позволили сделать предположение, что структура углеродного материала нанокompозита представляет собой смесь аморфных, микро- и нанокристаллических графитоподобных, а также графеновых углеродных фаз.

Активная деструкция ПАН в процессе ИК нагрева в присутствии Fe и Ni сопровождается газовыделением H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>=NH, при этом образуется пористая структура углеродного материала с наночастицами FeNi<sub>3</sub> (рисунок 6, а, в).

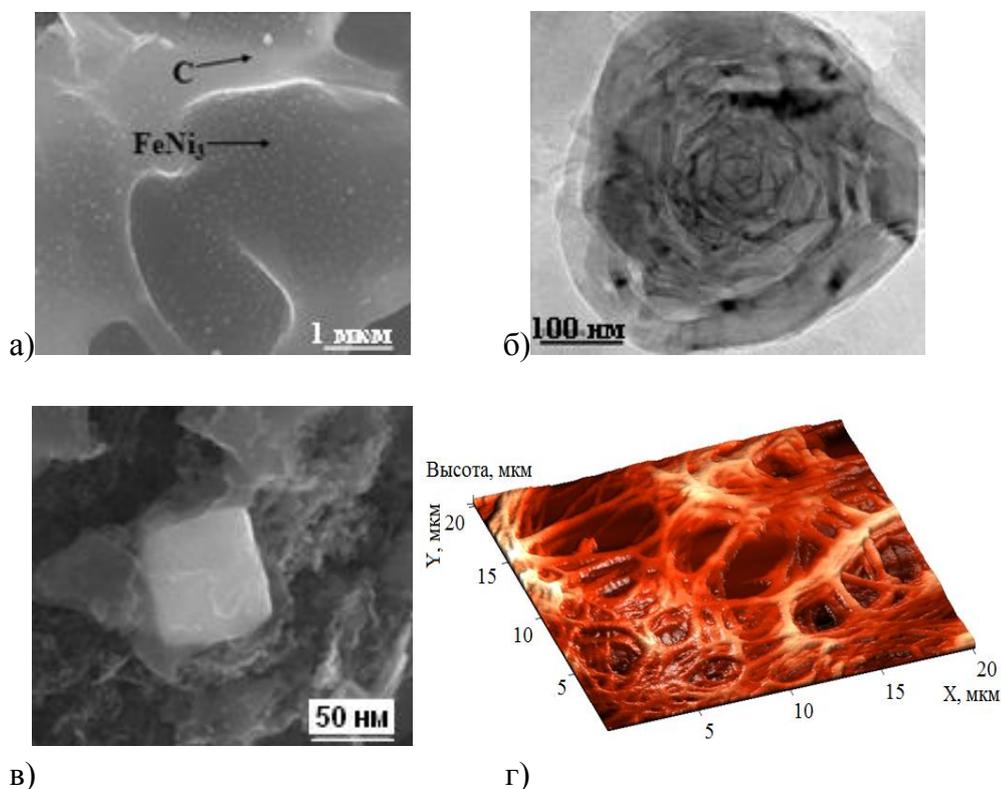


Рисунок 6 – Фотографии нанокompозита FeNi<sub>3</sub>/C, полученные с помощью методов а), б) СЭМ, C<sub>Fe</sub>=C<sub>Ni</sub>=10 масс. %, 600 °С; в) СЭМ, C<sub>Fe</sub>=C<sub>Ni</sub>=20 масс. %, 700 °С; г) АСМ, C<sub>Fe</sub>=C<sub>Ni</sub>=10 масс.%, 600 °С

Поверхность анализировали методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) на микроскопе «Solver Next» с кремниевым кантилевером марки NSG10. На снимке АСМ можно наблюдать, что углеродный материал имеет фибриллярную структуру (рисунок 6, г). Образование искривленных углеродных структур при ИК нагреве следует из результатов квантово-химического моделирования (таблица 3) и подтверждается фотографиями, полученными с помощью метода СЭМ (рисунок 6, б).

С помощью моделирования в программном комплексе Thermo-Calc была подтверждена возможность синтеза  $\text{FeNi}_3$  (рисунок 7, а). Построенный изотермический разрез фазовой диаграммы Fe-Ni-O демонстрирует одновременное существование фаз  $\text{FeNi}_3$  и  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  при 400 °С (рисунок 7, б).

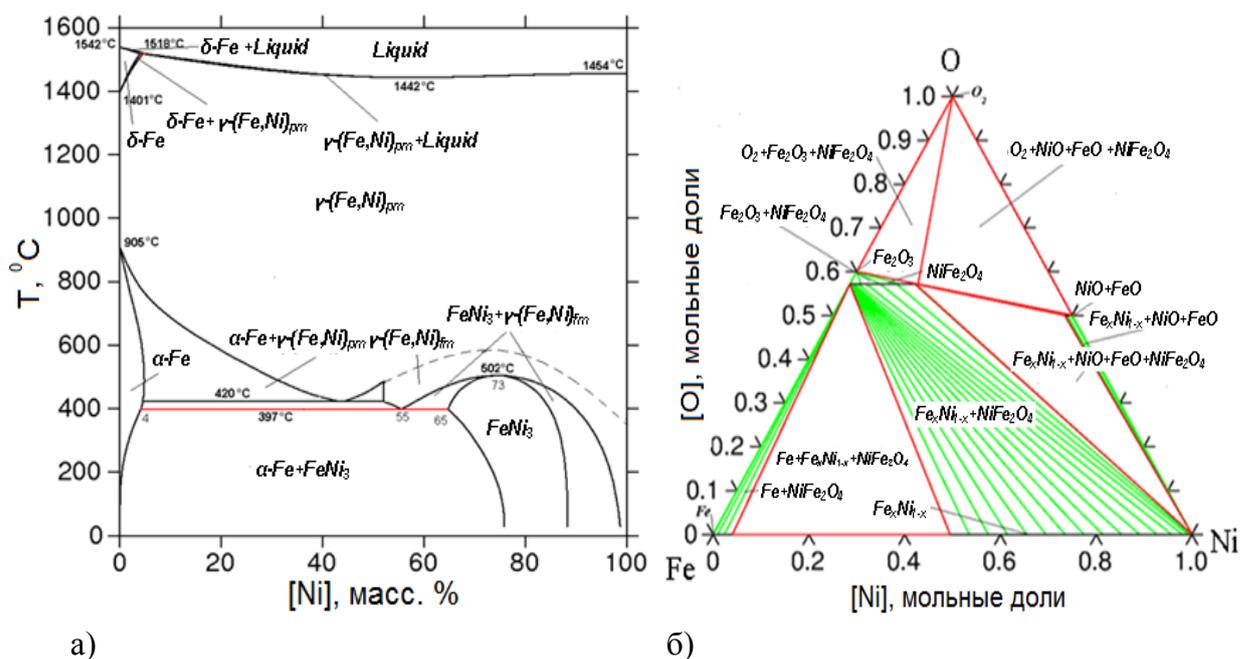


Рисунок 7 – Фазовая диаграмма Fe-Ni (а); изотермический разрез фазовой диаграммы Fe-Ni-O при 400 °С (б), рассчитанные в системе Thermo-Calc

Установлено с помощью метода РФА на рентгеновском дифрактометре ДРОН-1,5 ( $\text{CuK}_\alpha$ -излучения) с модернизированной коллимацией, что при 400 °С образуется фаза  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (рисунок 8). Кроме того, уже при этой температуре образуются наночастицы  $\text{FeNi}_3$ . При 500 °С происходит увеличение интенсивности рефлексов на спектрах РФА, соответствующих  $\text{FeNi}_3$ . При 600 °С исчезает  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  и наблюдается только фаза  $\text{FeNi}_3$  с размером частиц около 14 нм. При повышении температуры до 800 °С образуется твердый раствор  $\gamma\text{-(Fe,Ni)}$ .

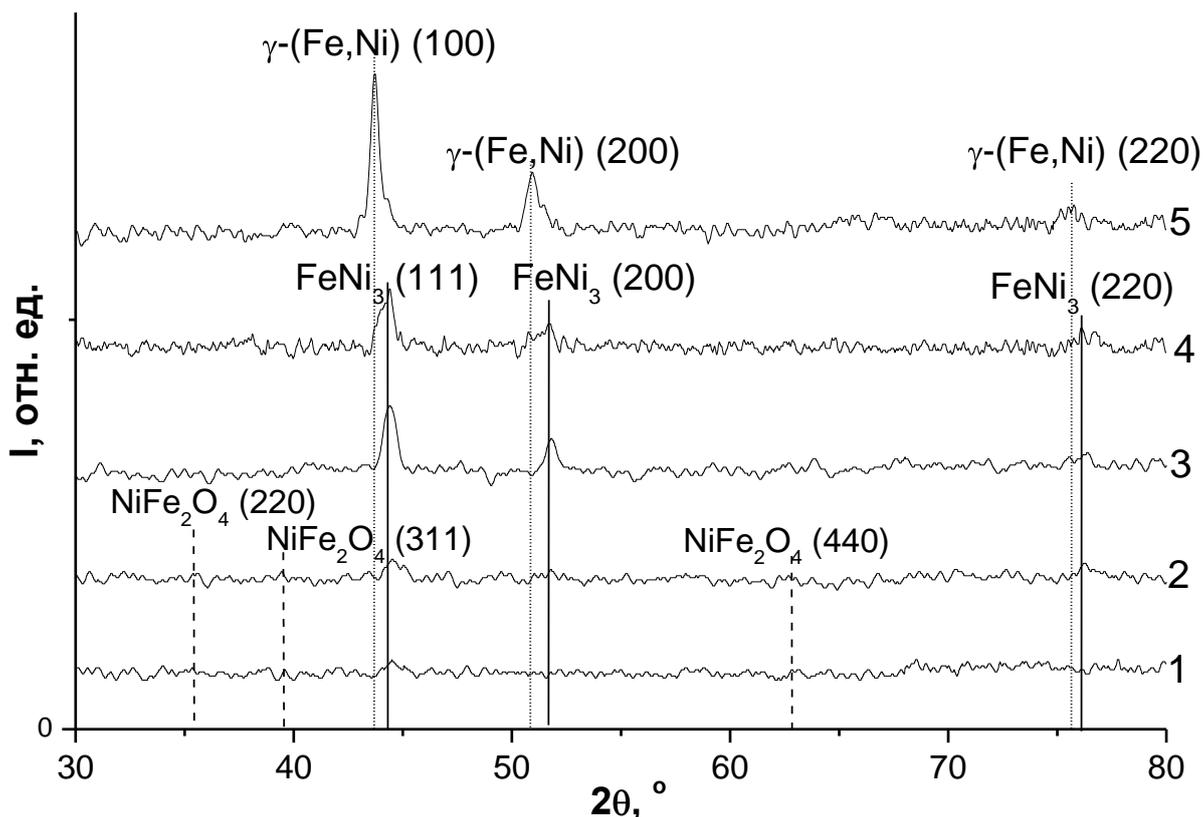
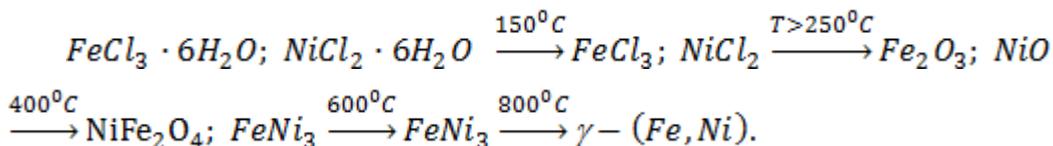


Рисунок 8 - Спектры РФА композита  $\text{FeNi}_3/\text{C}$  после ИК нагрева при температуре, °C: 1 – 400; 2 – 500; 3 – 600; 4 – 700; 5 – 800

На основе проведенных исследований предложен механизм образования нанокompозита  $\text{FeNi}_3/\text{C}$ . В соответствии с результатами проведенных исследований можно построить следующий ряд фазовых превращений  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в углеродном материале при ИК нагреве:



В результате были разработаны основы технологии синтеза нанокompозита  $\text{FeNi}_3/\text{C}$  при помощи ИК нагрева композита  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{ПАН}$  (Патент РФ №2455225) (рисунок 9).

При получении раствора  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{ПАН}/\text{ДМФА}$  смесь исходных компонентов нагревали до 70 °C. Для получения нанокompозита  $\text{FeNi}_3/\text{C}$  в виде пленки раствор  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{ПАН}/\text{ДМФА}$  наносили на подложку методом центрифугирования ( $\omega=100$  об/мин;  $t=2$  мин). Растворитель удалялся при 70 °C на воздухе в термошкафу в течение 6 часов. В результате образуется композит  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{ПАН}$ . Проводилась предварительная стадия ИК нагрева на

воздухе при 200 °С в течение 30 минут для ускорения процессов карбонизации ПАН. Для получения нанокompозита FeNi<sub>3</sub>/C с размером частиц FeNi<sub>3</sub> приблизительно от 14 до 25 нм были использованы растворы ПАН в ДМФА с C<sub>ПАН</sub>=5 масс. % и C<sub>Fe</sub>=C<sub>Ni</sub>, составляющими от 10 до 20 масс. % в композите FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O/NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O/ПАН/ДМФА.

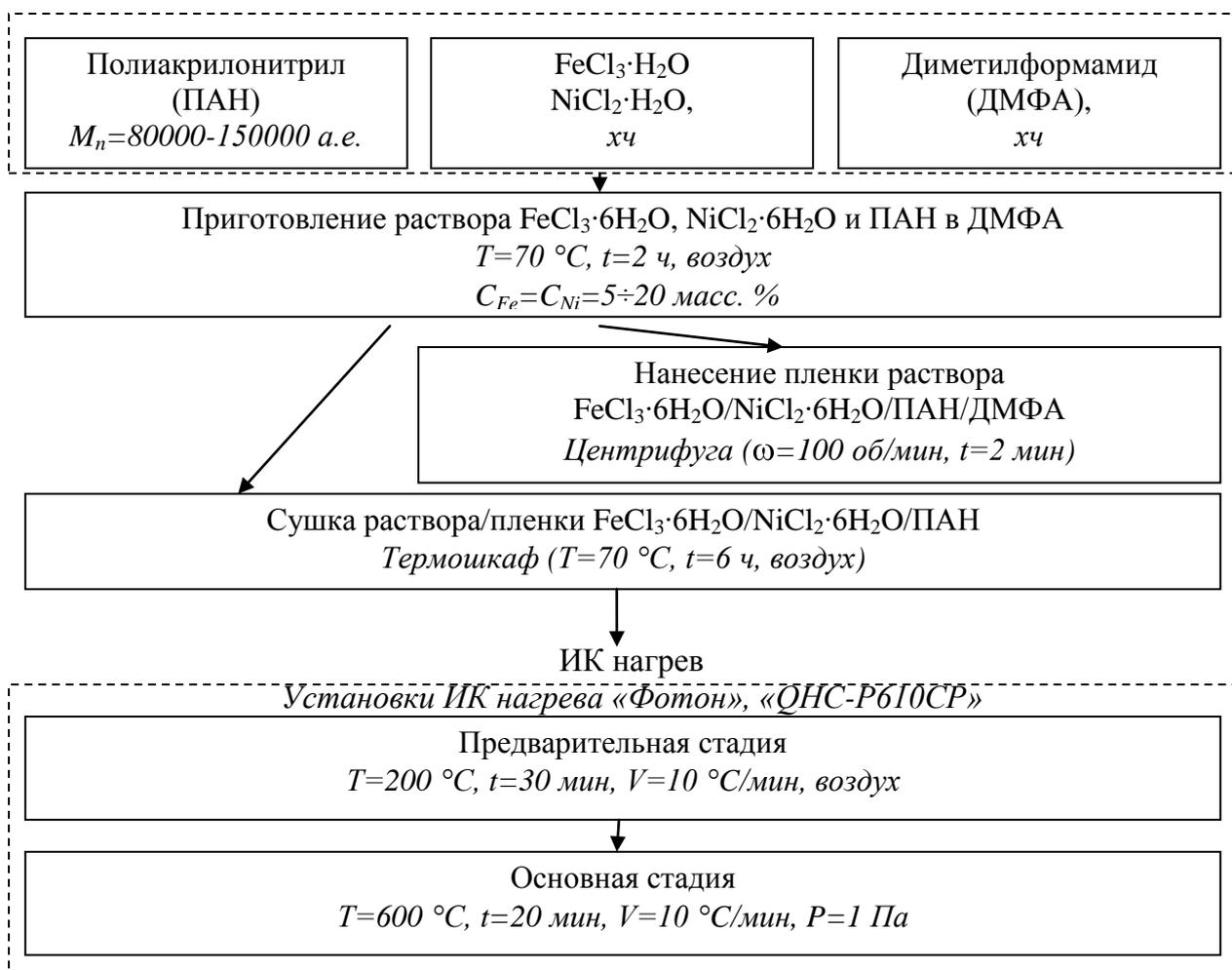


Рисунок 9 – Технологическая схема получения нанокompозита FeNi<sub>3</sub>/C при помощи ИК нагрева композита FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O/NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O/ПАН

**Третья глава «Свойства нанокompозита FeNi<sub>3</sub>/C, полученного при ИК нагреве композита полиакрилонитрила, FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O и NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O»** посвящена анализу электрофизических, магнитных и механических свойств нанокompозита FeNi<sub>3</sub>/C, полученного методом ИК нагрева, и изучению зависимостей этих свойств от условий синтеза.

Измерения удельной электропроводности ( $\sigma$ ) образцов проводили четырехзондовым методом на установке ВИК УЭС–07. Значение  $\sigma$  углеродного материала возрастает от 0,02 до 0,7 См/см с ростом температуры ИК нагрева от 600 до 800 °С из-за увеличения протяженности системы сопряженных  $\pi$ -связей с делокализованными электронами и возникновения графитоподобной структуры, что подтверждается результатами ИК спектроскопии (рисунок 3). С ростом C<sub>Fe</sub> и C<sub>Ni</sub> от 5 до 20 масс. %  $\sigma$  увеличивается от 1,2 до 3,5 См/см, так как наночастицы металла,

располагаясь между электропроводящими областями полисопряженных систем углеродного материала, содержащими делокализованные  $\pi$ -электроны, понижают энергетические барьеры для перехода электронов (рисунок 10).

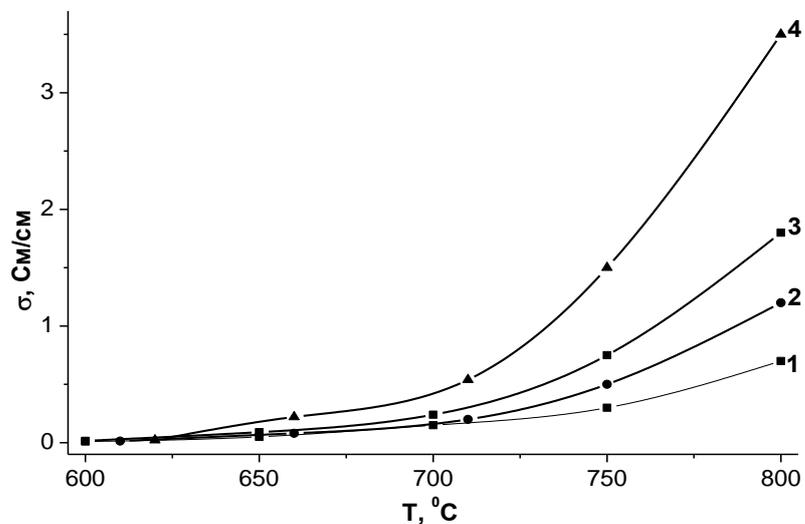


Рисунок 10 – Зависимость удельной электропроводности ( $\sigma$ ) от температуры ИК нагрева для: 1 – углеродного материала;  $\text{FeNi}_3/\text{C}$  с  $C_{\text{Fe}}=C_{\text{Ni}}$ , масс. %: 2 – 5; 10; 20

По мере образования наночастиц  $\text{FeNi}_3$  с ростом температуры ИК нагрева нанокompозита  $\text{FeNi}_3/\text{C}$  от 500 до 700 °C наблюдается рост удельной намагниченности насыщения ( $M_s$ ) от 3,5 до 13,5 Гс·см<sup>3</sup>/г и снижение коэрцитивной силы ( $H_C$ ) от 75 до 12 Э (рисунок 11, а, таблица 4).

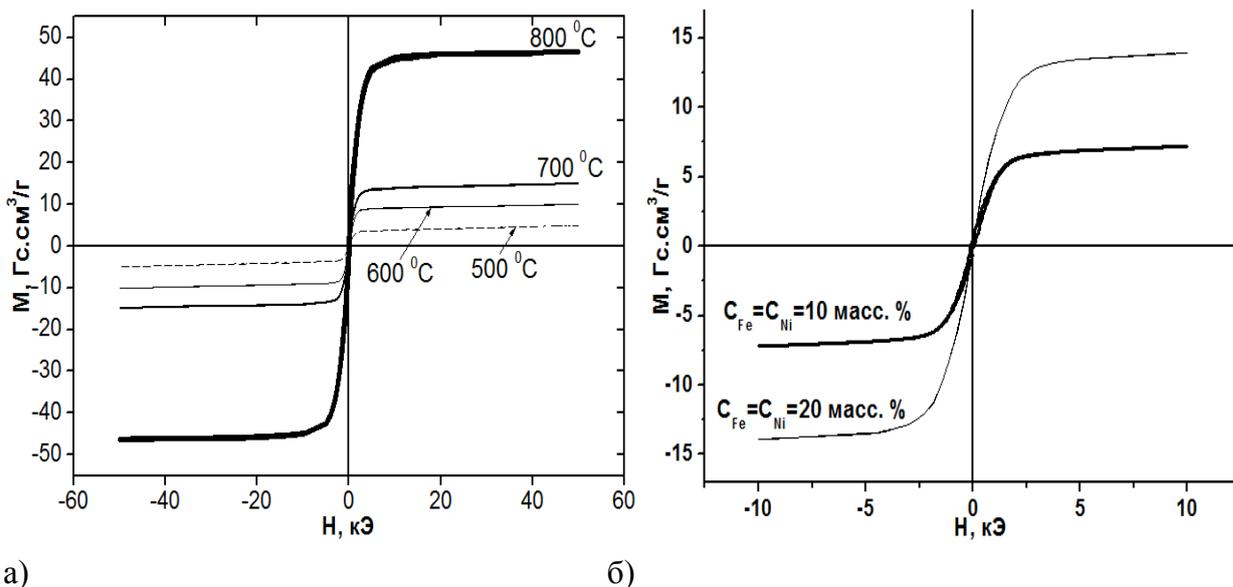


Рисунок 11 – Зависимости удельной намагниченности ( $M$ ) от напряженности магнитного поля ( $H$ ), измеренные при 300 К для нанокompозита  $\text{FeNi}_3/\text{C}$  а) с  $C_{\text{Fe}}=C_{\text{Ni}}=20$  масс. %, полученного при разных температурах ИК нагрева; б) полученного при 700 °C с разными  $C_{\text{Fe}}=C_{\text{Ni}}$

С ростом температуры снижается содержание фазы  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  в композите, таким образом, вклад магнитомягких свойств  $\text{FeNi}_3$  возрастает, что приводит к снижению  $H_C$ . С ростом  $C_{\text{Fe}}$  и  $C_{\text{Ni}}$  в композите от 10 до 20 масс. % наблюдается рост  $M_s$  от 7,5 до 13,5  $\text{Гс}\cdot\text{см}^3/\text{Г}$  (рисунок 11, б).

Таблица 4 – Магнитные свойства нанокompозита  $\text{FeNi}_3/\text{C}$  в зависимости от температуры ИК нагрева

№ пп	T, ° C	Состав частиц	d, нм	$M_s$ , $\text{Гс}\cdot\text{см}^3/\text{Г}$	$M_R$ , $\text{Гс}\cdot\text{см}^3/\text{Г}$	$k_n (M_R/M_s)$	$H_C$ , Э
1	500	$\text{NiFe}_2\text{O}_4, \text{FeNi}_3$	12	3,5	0,27	0,08	75
2	600	$\text{FeNi}_3$	14	9,3	0,4	0,04	60
3	700	$\text{FeNi}_3$	15	13,5	0,13	0,01	12
4	800	$\gamma\text{-(Fe,Ni)}$	40	45,1	2,4	0,05	75

Исследованы механические свойства нанокompозита  $\text{FeNi}_3/\text{C}$  методом наноиндентирования с помощью сканирующего нанотвердомера «НаноСкан». Установлено, что микротвердость нанокompозита  $\text{FeNi}_3/\text{C}$  ( $H=1,31$  ГПа) выше, чем углеродного материала ( $H=0,53$  ГПа) из-за упрочняющего эффекта наночастиц  $\text{FeNi}_3$ .

**Четвертая глава** диссертации «Применение нанокompозита  $\text{FeNi}_3/\text{C}$  на основе полиакрилонитрила,  $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , полученного под действием ИК нагрева» посвящена практическому использованию нанокompозита  $\text{FeNi}_3/\text{C}$  в качестве дисперсного компонента электромагнитного (ЭМ) экрана и катализатора для роста углеродных нанотрубок.

Были разработаны образцы радиопоглощающих материалов (РПМ), где дисперсный компонент на основе нанокompозита  $\text{FeNi}_3/\text{C}$  распределен в поливинилацетате с образованием слоя на диэлектрической основе из электротехнического картона марки «Б» (ГОСТ 4194-88).

Для определения поглощающих характеристик изготовленных образцов РПМ с дисперсным компонентом на основе нанокompозита  $\text{FeNi}_3/\text{C}$ , измеряли коэффициенты отражения ( $R_{\text{отр}}$ ) образцов РПМ. Исследования проводили на панорамном измерителе коэффициента стоячей волны по напряжению (КСВн). Были проведены измерения  $R_{\text{отр}}$  при нормальном падении ЭМ волны на образец в СВЧ диапазоне от 8 до 37 ГГц в присутствии короткозамыкателя в виде алюминиевой пластины, замыкающей пространство образца и антенны панорамного измерителя (таблица 5).

В соответствии с полученными результатами, в диапазоне частот ( $\nu$ ) 8÷12 и 25÷37 ГГц с увеличением количества слоев поглотителя снижается  $R_{\text{отр}}$  и растет коэффициент поглощения (S) ЭМ излучения. При  $C_{\text{Fe}}=C_{\text{Ni}}=10$  масс. % и поверхностной плотности РПМ  $\rho_{\text{пов}}=0,8$   $\text{кг}/\text{м}^2$  S составил 42 и 94 %, соответственно.

Карбонизация полимерной матрицы в процессе ИК нагрева происходит быстрее в присутствии  $O_2$ , поэтому предварительный нагрев композита  $FeCl_3 \cdot 6H_2O/NiCl_2 \cdot H_2O/ПАН$  производили при  $200\text{ }^\circ\text{C}$  на воздухе. В этом случае установлено, что ИК нагрев до  $700\text{ }^\circ\text{C}$  приводит к увеличению  $S$  до 53 и 97 % в диапазонах  $8 \div 12$  и  $25 \div 37$  ГГц, соответственно.

Таблица 5 – Параметры радиопоглощающих материалов с нанокompозитом  $FeNi_3/C$ , полученным при различных условиях

№ обр.	Условия синтеза нанокompозита $FeNi_3/C$			$\rho_{пов}$ , кг/м <sup>2</sup>	$R_{отр.ср}$		$S_{ср}$ , %	
	$C_{Fe}=C_{Ni}$ , масс, %	$T_{синтеза}$ , °C	Предварительный нагрев		дБ	дБ	8-12 ГГц	25-37 ГГц
					8-12 ГГц	25-37 ГГц		
1	10	700	-	0,3	-0,6	-1,0	13	21
2	10	700	-	0,6	-1,1	-9,9	22	90
3	10	700	-	0,8	-2,4	-12,5	42	94
4	10	700	$200\text{ }^\circ\text{C}$ ; воздух; 30 мин	0,8	-3,3	-15,2	53	97
5	20	700	-	1,2	-7,2	-16,6	81	98
6	30	700	-	1,2	-6,7	-15,8	79	97

На основе данных, полученных методом РФА (рисунок 8, кривая 4) нанокompозит  $FeNi_3/C$  был синтезирован при  $700\text{ }^\circ\text{C}$ . Проведены измерения поглощающих свойств образца, имеющего 4 слоя с дисперсным компонентом на основе нанокompозита  $FeNi_3/C$ . При  $\rho_{пов}=1,2\text{ кг/м}^2$   $S$  составил 81 и 98 % энергии ЭМ излучения в диапазонах  $\nu$ , равных  $8 \div 12$  и  $25 \div 37$  ГГц, соответственно. Дальнейшее увеличение  $C_{Fe}$  и  $C_{Ni}$  до 30 масс. % приводит к снижению  $S$  до 79 и 97 % в диапазонах  $\nu$ , равных  $8 \div 12$  и  $25 \div 37$  ГГц, соответственно, что связано с перколяционным эффектом металлических наночастиц.

На основе результатов методов АСМ и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) установлено, что наночастицы  $FeNi_3$  равномерно распределены в углеродном материале. На пленке нанокompозита  $FeNi_3/C$  при  $600\text{ }^\circ\text{C}$  с использованием установки ССVD-2Р методом осаждения из газовой фазы, содержащей  $CH_4$  и  $H_2$ , были выращены образцы углеродных нанотрубок, образующие полое волокно с диаметром около 3 мкм.

### **Основные результаты и выводы**

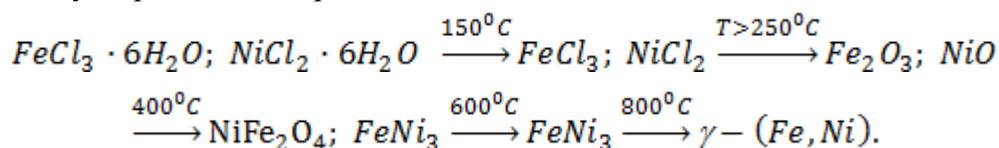
1. Разработаны основы технологии получения нанокompозита  $FeNi_3/C$  на основе полиакрилонитрила,  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  и  $NiCl_2 \cdot 6H_2O$  при помощи ИК нагрева, заключающиеся в следующем: выбор исходных реактивов, их смешивание, растворение, нанесение на подложку, сушка пленок, двухстадийная обработка в реакционной камере установки ИК нагрева, контроль электрофизических и магнитных параметров.

2. Впервые под действием ИК нагрева при 400÷700 °С получен наноккомпозит FeNi<sub>3</sub>/C на основе полиакрилонитрила, FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O и NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O с размером частиц FeNi<sub>3</sub> от 10 до 80 нм, равномерно распределенных в углеродном материале.

3. С помощью термодинамического расчета, основанного на минимизации энергии Гиббса, и моделирования фазовых диаграмм в программном комплексе Thermo-Calc, подтверждены основы технологии синтеза наноккомпозита FeNi<sub>3</sub>/C при T≥400 °С восстановлением ионов Fe и Ni с помощью H<sub>2</sub>, выделяющегося в процессе карбонизации полиакрилонитрила при ИК нагреве.

4. С помощью квантово-химического моделирования структуры углеродного материала на основе термообработанного полиакрилонитрила с использованием полуэмпирической схемы модифицированного пренебрежения двухатомным перекрытием установлено, что увеличение C<sub>N</sub> в углеродном материале уменьшает его термостабильность. Расчеты подтверждены с помощью методов атомно-абсорбционной спектроскопии и пиролизной хроматографии. Увеличение интенсивности ИК нагрева от 30 до 500 °С способствует снижению C<sub>N</sub> и C<sub>H</sub> в углеродном материале и наноккомпозите FeNi<sub>3</sub>/C от 27 до 18 и 10 масс. % и от 6 до 1 и 0,5 масс. %, соответственно.

5. Впервые изучены кинетика и механизм образования при ИК нагреве наночастиц FeNi<sub>3</sub> в полиакрилонитриле, содержащем FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O и NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O. Экспериментально обосновано, что процессы нагрева композита FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O/NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O/ПАН до 250 °С характеризуются процессами дегидратации исходных компонентов композита с лимитирующей кинетической стадией (E<sub>a</sub>>40 кДж/моль). Установлено, что Fe и Ni образуют комплексную химическую связь с нитрильными группами полиакрилонитрила. При ИК нагреве при 600 и 700 °С образуются аморфные, микро- и нанокристаллическая графитоподобные углеродные фазы, графеновые структуры, и происходят следующие превращения FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O и NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O в углеродном материале:



При анализе кинетики и механизма гетерогенных процессов превращений при ИК нагреве впервые определены технологические параметры синтеза наноккомпозита FeNi<sub>3</sub>/C (400÷700 °С, P=1 Па, V=10 °С/мин, t=20 мин) с размером частиц FeNi<sub>3</sub>, равным 10÷80 нм.

6. Установлено, что с ростом температуры ИК нагрева от 600 до 750 °С удельная электропроводность наноккомпозита FeNi<sub>3</sub>/C увеличивается от 2·10<sup>-2</sup> до 3,5 См/см из-за увеличения содержания графитоподобной фазы. С ростом температуры ИК нагрева от 500 до 700 °С происходит увеличение удельной намагниченности насыщения от 3,5 до 13,5 Гс·см<sup>3</sup>/г и снижение H<sub>C</sub> от 75 до 12 Э. Из-за упрочняющего эффекта наночастиц FeNi<sub>3</sub> микротвердость наноккомпозита FeNi<sub>3</sub>/C

( $H=1,31$  ГПа) выше, чем углеродного материала ( $H=0,53$  ГПа).

7. В результате разработанного метода получен дисперсный компонент на основе нанокompозита  $FeNi_3/C$  для изготовления радиопоглощающих материалов. Установлено, что с ростом  $\rho_{пов}$  от 0,3 до 0,8 кг/м<sup>2</sup> коэффициент поглощения электромагнитного излучения растет от 13 до 42 % и от 21 до 94 % в диапазонах 8÷12 ГГц и 25÷37 ГГц, соответственно. Для дисперсного компонента на основе нанокompозита  $FeNi_3/C$  с  $C_{Fe}=C_{Ni}=20$  масс. % и  $\rho_{пов}=1,2$  г/см<sup>2</sup> получены значения коэффициента поглощения, равные 81 и 98 % в диапазонах 8÷12 и 25÷37 ГГц, соответственно. На основе методов АСМ и СЭМ установлено, что наночастицы  $FeNi_3$  равномерно распределены в углеродном материале и способны катализировать рост углеродных нанотрубок на установке CCVD-2P методом осаждения из газовой фазы, содержащей  $CH_4$  и  $H_2$ .

#### **Результаты диссертации опубликованы в следующих работах:**

1. Кожитов Л.В., Костикова А.В., Козлов В.В., Хурса В.И. Синтез нанокompозита  $FeNi_3/C$  из системы  $FeCl_3 \cdot 6H_2O/NiCl_2 \cdot 6H_2O$ /полиакрилонитрил при помощи нагрева инфракрасным излучением // Известия Вузов. Материалы электронной техники. 2011. № 3. С.48-52.
2. Кожитов Л.В., Костикова А.В., Козлов В.В., Тарала В.А. Структурные особенности нанокompозита  $FeNi_3/C$ , полученного при ИК-нагреве // Известия Вузов. Материалы электронной техники. 2012. № 2. С.61-64.
3. Кожитов Л.В., Козлов В.В., Костикова А.В., Попкова А.В. Новые металлоуглеродные нанокompозиты и углеродный нанокристаллический материал с перспективными свойствами для развития электроники // Известия Вузов. Материалы электронной техники. 2012. №3. С. 60-68.
4. Кожитов Л.В., Костикова А.В., Козлов В.В. Способ получения нанокompозита  $FeNi_3$ /пиролизованый полиакрилонитрил // №2455225 от 10.07.2012.
5. Kozhitov L.V., Kostikova A.V., Kozlov V.V., Bulatov M.Ph. The  $FeNi_3/C$  Nanocomposite Formation from the Composite of Fe and Ni Salts and Polyacrylonitrile under IR-Heating // Journal of nanoelectronics and optoelectronics. 2012. № 7. P.419-422.
6. Киселев Б.Г., Кожитов Л.В., Козлов В.В., Ельцина И.В., Костикова А.В. Рынок нанопродукции: перспективы и ограничения // Известия Вузов. Цветные металлы. 2011. № 10. С.6-9.
7. Киселев Б.Г., Козлов В.В., Добрякова Е.И., Костикова А.В., Попкова А.В. Области применения и анализ рынка потребления графена // Известия Вузов. Цветные металлы. 2012. №12. С. 7-10.
8. Киселев Б.Г., Якушко Е.В., Попкова А.В., Костикова А.В., Рахленко А.В. Рынок нанокремния // Известия Вузов. Цветные металлы. 2012. № 11, С. 7-11.
9. Кожитов Л.В., Костикова А.В., Козлов В.В., Хурса В.И. Получение нанокompозита  $Fe/Ni/C$  в системе  $FeCl_3 \cdot 6H_2O/NiCl_2 \cdot 6H_2O$ /ПАН/ДМФА при использовании ИК-нагрева // Труды VIII Международной конференции «Перспективные технологии,

оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов», г. Алматы. – Курск. 2011.С.134-145.

10. Муратов Д.Г., Кожитов Л.В., Козлов В.В., Костикова А.В., Валиахметова Н.А.Metalлоуглеродные нанокompозиты на основе полиакрилонитрила и металлов группы железа: получение, свойства, стабильность // Труды VIII Международной конференции «Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов», г. Алматы. – Курск. 2011.С.304-318.

11. Кожитов Л.В., Козлов В.В., Костикова А.В., Попкова А.В. Синтез металлоуглеродных нанокompозитов при ИК-нагреве полимеров // Труды II Международной научно-практической конференции «Итоги и перспективы интегрированной системы образования в высшей школе России: образование – наука – инновационная деятельность», г. Москва – МГИУ. 2011. С.432-443.

12. Костикова А.В., Козлов В.В., Муратов Д.Г.. Использование ИК-нагрева для получения нанокompозита FeNi<sub>3</sub>/C // Сборник материалов V Международной школы с элементами научной школы для молодежи «Физическое материаловедение», г. Тольятти – 26 сентября – 1 октября 2011 г. С.113-115.

13. Кожитов Л.В., Костикова А.В., Козлов В.В.. Синтез нанокompозита из системы FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O/NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O/полиакрилонитрил при помощи ИК-нагрева // Сборник трудов XI Международной научной конференции «Химия твердого тела: наноматериалы, нанотехнологии», г. Ставрополь – 22 – 27 апреля 2012 г. С.222-224.

14. Кожитов Л.В., Костикова А.В., Козлов В.В.. Перспективные металлоуглеродные нанокompозиты и углеродный нанокристаллический материал, полученные при ИК нагреве полимеров // Сборник трудов XI Международной научной конференции «Химия твердого тела: наноматериалы, нанотехнологии», г. Ставрополь – 22 – 27 апреля 2012 г. С.31-48.

15. Костикова А.В., Козлов В.В. Исследование структурных особенностей углеродной матрицы в нанокompозите FeNi<sub>3</sub>/C методом комбинационного рассеяния света // Сборник трудов Международной научно-технической конференции «Нанотехнологии-2012», г. Таганрог – 25 – 29 июня 2012 г.С. 52-54.

16. Кожитов Л.В., Костикова А.В., Козлов В.В., Тарала В.А., Коротков П.К., Манукянц А.Р. Структурные изменения в нанокompозите Fe-Ni/C в процессе его синтеза под воздействием ИК нагрева // Сборник трудов IX-ей Международной конференции «Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов», г. Астрахань – АГУ. «Астраханский университет», 26 – 27 июня 2012 г. С.227-235.

17. Кожитов Л.В., Костикова А.В., Козлов В.В., Иванов Н.А., Колесников С.С. Исследование структуры нанокompозита FeNi<sub>3</sub>/C и механизма синтеза наночастиц FeNi<sub>3</sub> в углеродной матрице при ИК нагреве // Сборник трудов IX-ой Международной конференции «Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы

для материаловедения и наноматериалов», г. Астрахань – АГУ, «Астраханский университет», 26 – 27 июня 2012 г. С.247-254.

18. Киселев Б.Г., Козлов В.В., Добрякова Е.И., Костикова А.В., Попкова А.В. Области применения и анализ рынка потребления графена // Сборник трудов IX-ой Международной конференции «Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов», г. Астрахань – АГУ, «Астраханский университет», 26 – 27 июня 2012 г. С.215-221.

19. Костикова А.В. Анализ структуры и свойств нанокompозита Fe/полиакрилонитрил, синтезированного под воздействием ИК нагрева // Тезисы докладов: 65-е дни науки студентов МИСиС: международные, межвузовские и институтские научно-технические конференции, г. Москва – 2010 г. С.416.

20. Костикова А.В. Фазовый состав и оптические свойства нанокompозита Fe/полиакрилонитрил, полученного при ИК нагреве // Тезисы докладов: Микроэлектроника и информатика – 2010. 17-я Всероссийская межвузовская научно-техническая конференция студентов и аспирантов, г. Москва – МИЭТ, 2010 г. С.43.

21. Костикова А.В. Разработка способа получения пленки на основе углеродного композита с наночастицами пермаллоя FeNi при помощи ИК-нагрева для применения в эффективных электромагнитных экранах // Тезисы докладов: Микроэлектроника и информатика – 2011. 18-я Всероссийская межвузовская научно-техническая конференция студентов и аспирантов. г. Москва. – МИЭТ. 2011 г.С.38.

22. Костикова А.В., Козлов В.В. Изучение нанокompозита Fe-Ni/C методом комбинационного рассеяния света // Сборник трудов III-ей Всероссийской молодежной конференции с элементами научной школы «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества», г. Москва – ИМЭТ РАН, 28 мая – 01 июня 2012 г. С.343-344.