

Министерство образования и науки Российской Федерации

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

На правах рукописи

ПОПКОВА АЛЁНА ВАСИЛЬЕВНА

**РАЗРАБОТКА ОСНОВ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ
НАНОКОМПОЗИТОВ FeCo/C НА ОСНОВЕ СОЛЕЙ МЕТАЛЛОВ
И ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ИК-НАГРЕВА**

Специальность 05.27.06

«Технология и оборудование для производства полупроводников,
материалов и приборов электронной техники»

Диссертация

на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Научный руководитель:

доктор технических наук,

профессор

Кожитов Лев Васильевич

Москва, 2015

СОДЕРЖАНИЕ

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ	5
ВВЕДЕНИЕ	7
ГЛАВА 1 МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОЧАСТИЦ FeCo	11
1.1. Требования к методам получения наночастиц магнитных материалов.....	11
1.2 Физические методы получения наночастиц FeCo	12
1.2.1 Термическое напыление.....	12
1.2.2 Осаждение из плазмы.....	13
1.2.3 Магнетронное распыление.....	17
1.2.4 Электродуговой метод.....	19
1.2.5 Молекулярно- лучевая эпитаксия (МЛЭ).....	19
1.2.6 Метод пластической деформации сдвига материалов.....	20
1.2.7 Получение тонких лент аморфных металлических сплавов из расплава с последующей термической обработкой.....	21
1.2.8 Механохимический способ	22
1.2.9 Электрохимическое диспергирование металлического анода.....	24
1.2.10 Электропрядение нановолокон сплавов FeCo.....	25
1.3 Методы химического синтеза наночастиц FeCo	27
1.3.1 Синтез наночастиц металлов и сплавов восстановлением солей металлов в растворах.....	27
1.3.2 Золь–гель метод.....	37
1.3.3 Синтез в обратных мицеллах	37
1.3.4 Термолиз металлосодержащих соединений в органических растворителях в присутствии стабилизирующих веществ.....	38
1.4 Синтез металлуглеродных нанокомпозитов из прекурсора полимер – соединение металла при ИК-нагреве.....	41
1.5 Диаграмма состояния железо-кобальт и фазовые превращения в сплавах FeCo.....	45
1.6 Заключение по главе 1.....	47
 ГЛАВА 2 ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В ПРЕКУРСОРАХ Fe_{ф.} – Co_{ац.}/ПАН И Fe_{ац.ац.}–Co_{ац.}/ПАН ПОД ДЕЙСТВИЕМ ИК-НАГРЕВА	49
2.1 Выбор исходных компонентов для синтеза нанокомпозита FeCo/C.....	49
2.2 Методика приготовления прекурсоров Fe _{ац.ац.} –Co _{ац.} /ПАН и Fe _{ф.} – Co _{ац.} /ПАН.....	52

2.3 Исследование химических превращений в прекурсорах $\text{Fe}_{\text{ац.ац}}-\text{Co}_{\text{ац.}}/\text{ПАН}$ и $\text{Fe}_{\text{ф.}}-\text{Co}_{\text{ац.}}/\text{ПАН}$ методом УФ-спектроскопии.....	54
2.4 Термодинамический анализ реакций, происходящих в процессе получения нанокompозитов в прекурсорах $\text{Fe}_{\text{ац.ац}}-\text{Co}_{\text{ац.}}/\text{ПАН}$ и $\text{Fe}_{\text{ф.}}-\text{Co}_{\text{ац.}}/\text{ПАН}$ при ИК нагреве.....	57
2.5 Изучение кинетики гетерогенных химических реакций в прекурсорах $\text{Fe}_{\text{ф.}}-\text{Co}_{\text{ац.}}/\text{ПАН}$ и $\text{Fe}_{\text{ац.ац}}-\text{Co}_{\text{ац.}}/\text{ПАН}$ под действием ИК- нагрева.....	66
2.5.1 Термогравиметрический анализ и дифференциальная сканирующая колориметрия прекурсоров $\text{Fe}_{\text{ф.}}-\text{Co}_{\text{ац.}}/\text{ПАН}$ и $\text{Fe}_{\text{ац.ац}}-\text{Co}_{\text{ац.}}/\text{ПАН}$	66
2.5.2 Кинетика гетерогенных химических реакций в прекурсорах.....	75
2.6 Моделирование структуры металлоуглеродных нанокompозитов FeCo/C	79
2.6.1 Исследования монослоя углеродного материала на основе ПАН, содержащего некоторые атомы металлов.....	81
2.6.2 Теоретические исследования монослоя ПАН, содержащего парные соединения атомов металлов.....	85
2.7 Заключение по главе 2.....	90

ГЛАВА 3 КОНТРОЛИРУЕМЫЙ СИНТЕЗ НАНОКОМПОЗИТОВ FeCo/C ИЗ ПРЕКУРСОРОВ $\text{Fe}_{\text{ац.ац}}-\text{Co}_{\text{ац.}}/\text{ПАН}$ И $\text{Fe}_{\text{ф.}}-\text{Co}_{\text{ац.}}/\text{ПАН}$ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИК-НАГРЕВА

3.1 Термическое оборудование ИК-нагрева.....	93
3.2 Методика получения нанокompозитов FeCo/C при помощи ИК-нагрева.....	94
3.3 Исследование химических превращений в прекурсорах методом ИК-спектроскопии.....	95
3.4 Влияние условий процесса синтеза на фазовый состав нанокompозитов FeCo/C	99
3.5 Влияние условий синтеза на структуру, морфологию и химический состав нанокompозитов FeCo/C	116
3.5.1 Сканирующая электронная микроскопия и энергодисперсионный анализ нанокompозитов FeCo/C	116
3.5.2 Изучение морфологии и распределения металлических наночастиц в нанокompозитах FeCo/C методом просвечивающей электронной микроскопии.....	124
3.6 Исследование состава и структуры углеродной матрицы нанокompозитов FeCo/C методом комбинационного рассеяния света.....	131
3.7 Исследования микротвердости нанокompозита FeCo/C	137

3.8 Заключение по главе 3.....	139
ГЛАВА 4 СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ НАНОКОМПОЗИТОВ FeCo/C	142
4.1 Электрофизические свойства нанокмполитов FeCo/C.....	142
4.1.1 Методика измерения электропроводности.....	142
4.1.2 Зависимость электропроводности нанокмполитов FeCo/C от температуры ИК-нагрева.....	143
4.1.3 Зависимость удельной электропроводности нанокмполитов FeCo/C от исходных концентраций и соотношения металлов.....	147
4.1.4 Зависимость энергии активации проводимости нанокмполитов FeCo/C от температуры синтеза.....	150
4.1.5 Зависимость энергии активации электропроводности нанокмполитов FeCo/C от концентрации металла в прекуроре.....	154
4.2 Влияние условий синтеза на магнитные свойства нанокмполитов FeCo/C.....	158
4.2.1 Влияние температуры синтеза на магнитные свойства нанокмполитов FeCo/C.....	158
4.2.2 Влияние соотношения металлов в прекуроре на магнитные свойства нанокмполитов FeCo/C.....	162
4.2.3 Влияние концентрации металлов в прекуроре на магнитные свойства нанокмполитов FeCo/C.....	164
4.2.4 Магнито-фазовый анализ нанокмполитов FeCo/C.....	167
4.3 Радиопоглощающие свойства нанокмполитов FeCo/C.....	175
4.3.1 Влияние условий процесса синтеза и намагниченности нанокмполитов на величину диэлектрических и магнитных потерь.....	178
4.3.2 Влияние условий синтеза нанокмполитов FeCo/C на поглощение электромагнитного излучения.....	186
4.4 Применение нанокмполитов FeCo/C в локальных поглотителях электровакуумных СВЧ- усилителей мощности.....	194
4.5 Заключение по главе 4.....	198
Основные выводы по работе.....	203
СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ.....	205
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	209
Приложение А. Акт об использовании результатов диссертационной работы.....	222

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

ПАН – полиакрилонитрил;
ИК-нагрев – инфракрасный нагрев;
 $\text{Fe}_{\text{ац.ац.}}$ – ацетилацетонат железа;
 Fe_f – фероцен;
 $\text{Co}_{\text{ац.}}$ – ацетат кобальта
УМ – углеродный материал;
УНТ – углеродные нанотрубки;
ЭМ экраны – электромагнитные экраны;
ЭМИ – электромагнитное излучение;
РФА – рентгенофазовый анализ;
СЭМ – сканирующая электронная микроскопия;
РПМ – радиопоглощающие материалы;
КРС – комбинационное рассеяние света;
ЭДС – энергодисперсионная спектроскопия;
ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия;
ТГА – термогравиметрический анализ;
ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия;
ГЦК – гранецентрированная кубическая;
ОЦК – объемцентрированная кубическая;
ПАВ – поверхностно-активные вещества;
ДМФА – диметилформамид;
КСВн – коэффициент стоячей волны по напряжению;
ПАВ – поверхностно-активные вещества;
ПВА – поливинилацетат;
 μ – магнитная проницаемость;
 H_C – коэрцитивная сила;
 $\sigma_{\text{уд}}$ – удельная электропроводность;
 M – удельная намагниченность;
 M_s – удельная намагниченность насыщения;
 M_r – остаточная намагниченность;
 B_s – индукция насыщения;
 $\rho_{\text{уд}}$ – удельное электрическое сопротивление;
 T_C – температура Кюри;
 ε – диэлектрическая проницаемость;

R – коэффициент отражения;

S – коэффициент поглощения;

T – коэффициент передачи;

АО – атомные орбитали;

E_a – энергия активации;

E_g – ширина запрещенной зоны;

k_0 – предэкспоненциальный множитель;

H – твердость;

E_r – модуль упругости.

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность. Развитие устройств СВЧ радиоэлектроники, радиолокации и расширение функциональных и тактико-технических возможностей электронных средств спецтехники делают актуальным создание и применение новых материалов, эффективно поглощающих сверхвысокочастотные (СВЧ) электромагнитные излучения.

Наноккомпозиты, включающие в свой состав наночастицы ферромагнитных металлов, перспективны для использования в различных областях техники: магнитных системах записи [1], высокочастотных устройствах [2,3], магниторезонансной томографии [4], биомедицине [5], системах защиты от излучения [6], электронике и других.

Новым направлением в создании эффективных радиопоглощающих покрытий (РПП) является создание металлоуглеродных наноккомпозитов, получаемых в системе: «соединения металлов –полимер– растворитель» с использованием ИК-нагрева.

Весьма перспективным магнитомягким материалом является сплав FeCo и наноккомпозит FeCo/C, который является дисперсией наночастиц FeCo в нанокристаллическом материале, получаемом при ИК-нагреве полимера. Сплавы FeCo обладают наибольшим значением намагниченности насыщения и высокой температурой Кюри.

Достоинствами металлоуглеродных наноккомпозитов FeCo/C, получаемых в системах $Fe_{a.c.} - Co_{a.c.}/ПАН$ или $Fe_{f.} - Co_{a.c.}/ПАН$ с использованием ИК-нагрева, является возможность одновременного получения наноккомпозита FeCo и стабилизатора (матрицы) –пиролизованного полиакрилонитрила и управления свойствами металлоуглеродных наноккомпозитов посредством изменения структуры, поверхности, размеров и фазового состава наночастиц композита, а также электронной структурой и размерами кристаллитов углеродной фазы, формирующейся при пиролизе полиакрилонитрила.

Реализация этих возможностей позволяет получить новые материалы на основе наноккомпозитов FeCo/C, перспективных для защиты от электромагнитных излучений. Синтез наноккомпозитов FeCo/C с использованием ИК-нагрева основан на принципе самоорганизации системы и синергетического эффекта ИК-нагрева. В настоящее время в литературе нет сведений о разработанной технологии получения наноккомпозитов FeCo/C на основе полиакрилонитрила при ИК-нагреве, что делает данную работу весьма актуальной.

Основной целью работы является разработка основ технологии получения наноккомпозита FeCo/C из прекурсоров $Fe_{a.c.} - Co_{a.c.}/ПАН$ и $Fe_{f.} - Co_{a.c.}/ПАН$ под действием ИК-нагрева, перспективного для создания эффективного радиопоглощающего материала.

Конкретные задачи исследования заключались в следующем:

- изучение особенностей химических превращений в композитах $\text{Fe}_{\text{ац.ац}}/\text{ПАН}$, $\text{Fe}_{\text{ф.}}/\text{ПАН}$, $\text{Co}_{\text{ац.}}/\text{ПАН}$, $\text{Fe}_{\text{ац.ац.}}-\text{Co}_{\text{ац.}}/\text{ПАН}$ и $\text{Fe}_{\text{ф.}}-\text{Co}_{\text{ац.}}/\text{ПАН}$ в зависимости от температуры ИК-нагрева, типа соединения железа, соотношения и концентрации металлов методами ТГА и ДСК;
- изучить зависимости структуры, морфологии, химического и фазового состава, электропроводности и магнитных свойств нанокompозитов FeCo/C от температуры синтеза, химических свойств солей металлов, соотношения металлов и их концентрации с целью контролируемого синтеза нанокompозитов FeCo/C и управления свойствами нанокompозитов;
- на основании результатов изучения зависимостей структуры и свойств от технологических условий процесса синтеза, содержания металлов и типа соединения железа разработать основы технологии получения нанокompозитов FeCo/C с контролируемыми структурой, составом и свойствами;
- Выявить наиболее перспективные условия синтеза нанокompозитов FeCo/C для создания эффективного радиопоглощающего материала.

Научная новизна работы:

1. Теоретически и экспериментально обоснован способ синтеза нанокompозитов FeCo/C из прекурсоров $\text{Fe}_{\text{ац.ац.}}-\text{Co}_{\text{ац.}}/\text{ПАН}$ и $\text{Fe}_{\text{ф.}}-\text{Co}_{\text{ац.}}/\text{ПАН}$ под действием ИК-нагрева.
2. Изучены особенности механизма синтеза нанокompозитов FeCo/C и определены кинетические параметры процессов превращений в прекурсорах $\text{Fe}_{\text{ац.ац.}}/\text{ПАН}$, $\text{Fe}_{\text{ф.}}/\text{ПАН}$, $\text{Co}_{\text{ац.}}/\text{ПАН}$, $\text{Fe}_{\text{ац.ац.}}-\text{Co}_{\text{ац.}}/\text{ПАН}$ и $\text{Fe}_{\text{ф.}}-\text{Co}_{\text{ац.}}/\text{ПАН}$ в зависимости от температуры ИК-нагрева, типа соединения железа, концентрации и соотношения концентраций металлов Fe и Co.
3. Установлены зависимости структуры, состава и размеров наночастиц металлов в составе нанокompозитов, а также свойств нанокompозитов FeCo/C (удельной электропроводности, удельной намагниченности, коэрцитивной силы, микротвердости) от температуры ИК-нагрева, концентрации и соотношения металлов, что позволило синтезировать нанокompозиты, включающие наночастицы FeCo , с контролируемыми свойствами.
4. Впервые исследовано поглощение ЭМИ нанокompозитами FeCo/C и установлена зависимость коэффициентов отражения и поглощения от условий синтеза, что позволяет синтезировать материалы с различным коэффициентом поглощения.

Практическая значимость работы:

1. Разработаны основы технологии и впервые получены нанокompозиты FeCo/C с использованием ИК-нагрева из прекурсоров $\text{Fe}_{\text{ац.ац.}}-\text{Co}_{\text{ац.}}/\text{ПАН}$ и $\text{Fe}_{\text{ф.}}-\text{Co}_{\text{ац.}}/\text{ПАН}$, представляющие собой дисперсию наночастиц сплава в матрице нанокристаллического углеродного материала на автоматизированной установке MILA 5000.

2. Показана возможность использования нанокompозитов FeCo/C в качестве дисперсного компонента поглотителя электромагнитного излучения в СВЧ-диапазоне.

Основные положения, выносимые на защиту:

- результаты изучения кинетики и механизма химических превращений в прекурсорах $\text{Fe}_{\text{ац.ац}}-\text{Co}_{\text{ац.ац}}/\text{ПАН}$ и $\text{Fe}_{\text{ф.}}-\text{Co}_{\text{ац.ац}}/\text{ПАН}$ в зависимости от температуры ИК-нагрева, типа соединения железа, концентрации и соотношения концентраций металлов;
- результаты изучения структуры, морфологии, фазового состава, химического состава, механических, электрофизических и магнитных свойств синтезированных наноматериалов, включающих наночастицы сплава FeCo, методами рентгенофазового анализа, сканирующей и просвечивающей микроскопии, комбинационного рассеяния света, энергодисперсионной спектроскопии, ИК- и УФ-спектроскопии, четырехзондового метода определения удельного сопротивления, вибрационной магнитометрии;
- основы технологии получения нанокompозитов FeCo/C из прекурсоров $\text{Fe}_{\text{ац.ац}}-\text{Co}_{\text{ац.ац}}/\text{ПАН}$ и $\text{Fe}_{\text{ф.}}-\text{Co}_{\text{ац.ац}}/\text{ПАН}$ при помощи ИК-нагрева;
- результаты исследования радиопоглощающих свойств нанокompозита FeCo/C в СВЧ-диапазоне.

Личный вклад автора:

А.В. Попкова принимала участие в постановке задачи и выборе объектов исследования. Квантово-химические расчеты структуры и электронно-энергетического строения металлоуглеродных нанокompозитов на основе ПАН выполнены автором совместно с сотрудниками Волгоградского государственного университета и ИНХС РАН. Экспериментально-технологические результаты получены автором лично. При непосредственном участии А.В. Попковой синтезированы нанокompозиты FeCo/C и проведены исследования физико-химических превращений в прекурсорах, структуры, морфологии, химического состава полученных материалов, а также магнитных, электрофизических и радиопоглощающих свойств нанокompозитов FeCo/C.

Автором дана интерпретация выявленных особенностей и закономерностей протекания процесса синтеза нанокompозита FeCo/C. Автор работы принимала непосредственное участие при обработке результатов для представления научных публикаций в печать. Отдельные результаты работы опубликованы в соавторстве с сотрудниками НИТУ «МИСиС», ИНХС им. А.В. Топчиева РАН, Юго-Западного государственного университета, Северо-Кавказского федерального университета.

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 года, а также хозяйственного договора между НИТУ «МИСиС» и ОАО «Алмаз», № 054/14к от 27.05.2014 г. до 31.01.2015 г.

Апробация работы

Результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях и симпозиумах: X Юбилейная международная научная конференция «Химия твердого тела: наноматериалы, нанотехнологии», г. Ставрополь 2010; VIII - XII Международные конференции «Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов», 2011 - 2015 гг.; 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.; III-я Всероссийская молодежная конференция «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества». Москва. 28 мая-01 июня 2012 г.; Физика и технология наноматериалов и структур. Международная конференция г. Курск 21-22 ноября 2013 г.; Международный симпозиум «Физика кристаллов 2013»; V Международная конференция «Кристаллофизика 21-го века» и III московские чтения по проблемам прочности материалов. Москва 28 октября–2 ноября 2013 г.

Результаты работы использовались при выполнении грантов: «Создание научных основ новых multifunctional материалов на основе углеродного нанокристаллического материала и металлоуглеродных нанокомпозитов Co/C, Fe/C, Ni/C под действием ИК-излучения». 2009-2011; «Создание демонстрационных образцов материалов на основе новых нанокомпозитов Fe/C, Co/C, Ni/C для разработки эффективной электромагнитной маскировки наземных объектов в широком диапазоне частот». 2009-2010, договор с ОАО «Алмаз».

Публикации

По материалам диссертации опубликовано 33 научных работ, в том числе 4 статей в журналах, рекомендованных ВАК по специальности, 11 статей в журналах, входящих в базы Web of Science и Scopus, 18 статей в сборниках материалов и докладов международных конференций. По теме диссертации получено положительное решение о выдаче патента на изобретение «Способ синтеза нанокомпозита FeCo/C» (№494-04-238 от 13.02.2015 г.).

Структура и объем работы

Диссертация содержит введение, 4 главы, общие выводы, список публикаций по теме диссертации, список используемой литературы, список сокращений. Работа изложена на 224 страницах машинописного текста, содержит 24 таблицы, 133 рисунка. Список используемой литературы включает 148 наименований.

ГЛАВА 1 МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОЧАСТИЦ FeCo

1.1 Требования к методам получения наночастиц магнитных материалов

Нанотехнологии (НТ) это совокупность процессов, позволяющих создавать материалы, устройства и технические системы, функционирование которых определяется в первую очередь наноструктурой, т.е. фрагментами структуры размером от 1 до 100 нм. *Наноматериалы (НМ)* – продукты нанотехнологий, их следует характеризовать как материалы, функциональные свойства которых определяются наноуровнем их структуры [7].

Наноматериалы делятся на *компактные материалы и нанодисперсии*. К первым относятся так называемые «*наноструктурированные*» материалы, т.е. изотропные по макросоставу материалы, повторяющимися элементами структуры которых являются контактирующие между собой объекты нанометровых размеров. В отличие от наноструктурированных материалов, *нанодисперсии* состоят из однородной среды диспергирования (вакуум, газ, жидкость или твердое тело) и наноразмерных включений, распределенных в этой среде и изолированных друг от друга. Расстояние между нанообъектами в таких дисперсиях может изменяться в достаточно широких пределах от десятков нанометров до долей нанометра. В последнем случае мы имеем дело с нанопорошками, зерна которых разделены тонкими (часто моноатомными) слоями из легких атомов, препятствующими их агрегации [8].

В настоящее время для практической реализации продукции, представляющей собой наноструктурированные материалы, необходимо приводить ее к соответствующим стандартам, сертифицировать. При разработке новой технологии получения для успешной реализации потенциальных возможностей нанотехнологии в потребительских свойствах получаемого продукта разработчик должен решить следующие задачи [9]:

- определить верхний предел наноразмерного диапазона дисперсных частиц вещества;
- отработать технологию получения вещества в виде дисперсных частиц вещества;
- отработать технологию введения наночастиц в соответствующую матрицу, предохраняющую наночастицы от коалесценции и сохраняющую свойства наночастиц на воздухе.

При выборе метода синтеза наночастиц магнитных материалов необходимо реализовать [8]:

- получение наночастиц магнитных материалов заданного размера и формы;
- защиту наночастиц магнитных материалов от коалесценции с помощью размещения в матрице или создания защитного покрытия на наночастицах;
- получение наночастиц сложного состава с воспроизводимыми и стабильными во времени свойствами;

- проведение синтеза с минимальными затратами на оборудование и исходные вещества (минимизация себестоимости);
- минимальное количество технологических переделов и простота реализации синтеза наночастиц.

Предложена классификация методов синтеза наноматериалов. В зависимости от принципов, на которых основаны разработанные методы, наибольшее распространение получила классификация по двум основным группам: физические и химические методы.

Методы синтеза наночастиц магнитных материалов в газовой или твердой фазе с применением высокоэнергетических воздействий на материал принято называть *физическими*, тогда как синтез наночастиц, нередко проводимый в растворах при умеренных температурах, относят к *химическим методам*.

К первой группе методов получения магнитных наночастиц относятся: термическое напыление, лазерная абляция, механохимический способ и другие. Ко второй группе методов, относятся методы химического синтеза наночастиц, реализуемые подходы неорганического, металлоорганического и органического синтеза с процессами гетерогенного фазообразования в коллоидных или подобных им системах.[10].

1.2 Физические методы получения наночастиц FeCo

Для получения нанокompозитов на основе пленок гидрогенизированного углерода с наночастицами 3d используется любой из способов вакуумного распыления мишеней, например, лазерное, ионное из автономных ионных источников, ионно-плазменное, и магнетронное.

1.2.1 Термическое напыление

В методе термического напыления поток атомов металла создается сублимацией или испарением металла путем термического нагрева в вакууме, испарения под действием ускоренных электронов или лазера. Напыление возможно на полимер, находящийся при комнатной температуре в зоне конденсации испаряемого материала. Бомбардировка поверхности полимера атомами металла сопровождается деструкцией приповерхностных слоев полимера, а иногда глубокими процессами химического взаимодействия между атомами металла и функциональными группами полимера.

В работе [11] рассмотрен метод термического напыления компактных нанокристаллических материалов из одного или нескольких источников с конденсацией в атмосфере разреженного инертного газа и осаждением на холодную поверхность вращающегося цилиндра.

Методом испарения – конденсации получены наночастицы Ag, Bi, Cu и Te, а также частицы сплавов Ag/Me (Me–Co, Fe, Ni).

Метод испарения– конденсации позволяет получать чистые металлические частицы и в настоящее время не потерял своей привлекательности и используется для получения композиционных материалов и реже для получения наночастиц, что связано с широким распределением получаемых наночастиц по размерам и трудностью управления этими размерами [12].

1.2.2 Осаждение из плазмы

В плазме получают наночастицы Fe, Co и Fe – Co (20, 40, 60, 80 ат.%) размером 40 – 51 нм [19].

В работе [13] установлено, что наночастицы Fe–Co имеют строение, аналогичное строению соответствующей объемной фазы, и достигают максимальной намагниченности насыщения ($61 \text{ Гс} \cdot \text{см}^3/\text{г}$) при 40 ат.% Co и максимальной коэрцитивной силы (860 Э) при 80 ат.% Co. Непрерывность и толщину пленки, размеры кристаллитов в ней можно регулировать изменением давления газа и параметров разряда. В качестве источника металлических ионов при осаждении из плазмы используют металлические катоды, обеспечивающие высокую степень ионизации (от 30 до 100%); кинетическая энергия ионов составляет от 10 до 200 эВ, а скорость осаждения – до 3 мкм мин^{-1} [11].

В работе [14] нанокompозиты $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}@\text{C}$ были синтезированы с помощью индуктивно-связанной ВЧ плазмы, вызывающей термическое разложение смесей ферроцена / кобальтоцена. Установка состоит из кварцевой трубки (внутренний диаметр 3 см, общая длина 90 см), снабженной двумя отдельными зонами. Металлоцены вводятся в зону поля ВЧ плазмы (первая зона), где создается ВЧ-плазма, что приводит к сублимации и частичному разложению металлосоединений. Для завершения процесса разложения в токе аргона частично разложившиеся прекурсоры переносятся во вторую зону, которая является горячей зоной (температура 600°C). Из потока аргона полученный материал осаждается внутри короткой кварцевой трубки, размещенной на расстоянии 5 см от горячей зоны. Концентрация прекурсора в газовой фазе в процессах синтеза составляла $4,4 \times 10^{-6} \text{ г/см}^3$ для смесей ферроцен / кобальтоцен. Синтезированные наночастицы FeCo покрывались углеродной пленкой для защиты от окисления. Процесс нанесения покрытия проводился в горячей зоне при 600°C с помощью потока газа, состоящего из 80 % аргона и 20 % этилена в качестве источника углерода.

Синтезированные материалы состоят из субмикронных размеров сфер углерода внутри которых находятся случайно распределенные сферические магнитные наночастицы FeCo.

Метод синтеза гарантирует также магнитную изоляцию наночастиц, сохраняя минимальное расстояние, разделяющее их в матрице углерода.

На рисунке 1.1 а показана рентгенограмма нанокompозита FeCo/C [14]. ПЭМ изображения сфер FeCo/C (рисунок 1.1 б), HRTEM изображения при большом увеличении (рисунок 1.1 с) и гистограммы распределения наночастиц FeCo (рисунок 1.1е). Дифракционные пики FeCo@C-композита соответствуют типичным фазам сплавов ОЦК структуры FeCo, также зафиксирована графитовая оболочка углерода. Средние размеры d_{XRD} наночастиц FeCo в углеродных сферах равны $6,4 \pm 1$ нм. По результатам ПЭМ, материал состоит из отдельных сфер субмикронных размеров. Магнитные наночастицы, которые появляются в виде темных точек (рисунок 1.1 б) рассеяны случайно в углеродном коллоиде, который является строительным блоком сфер. Распределение размеров наночастиц в FeCo@C составляет от 3 до 8 нм, со средним значением $5,9 \pm 1$ нм, что согласуется с размерами наночастиц, определенными из рентгенограмм.

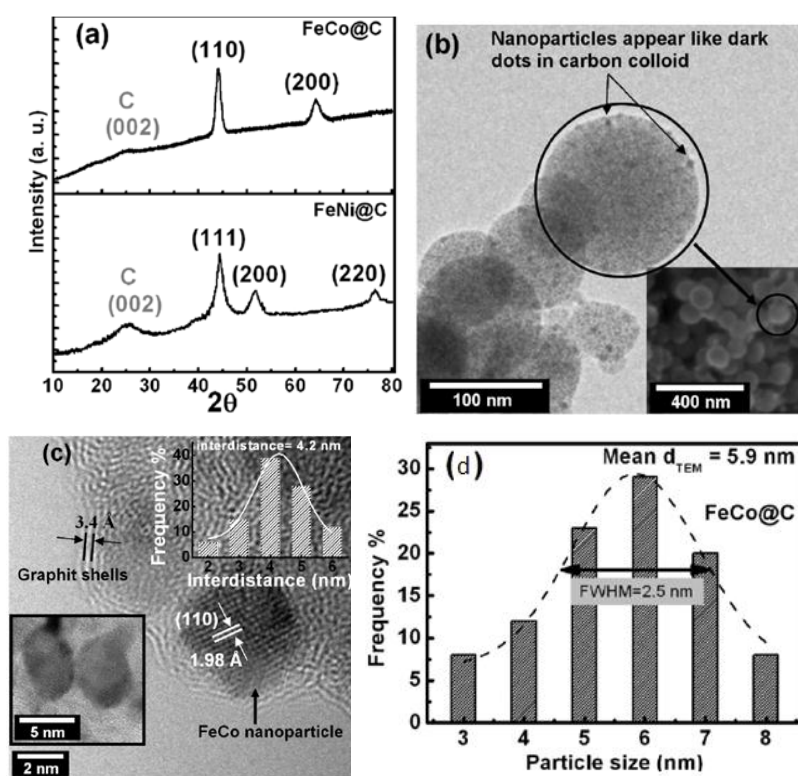


Рисунок 1.1– (а) Рентгенограмма синтезированного материала, содержащего наночастицы FeCo; (б) ПЭМ изображения сфер FeCo@C, (с) HRTEM изображения при большом увеличении, показывает морфологию одной сферы FeCo@C соответственно; (д) Гистограмма распределения наночастиц FeCo по размерам

Гистограмма на вставке показывает распределение расстояния между наночастицами в углеродных сферах соответствующих наноккомпозитов, в то время как вставка слева демонстрирует две наночастицы FeCo в непосредственном контакте.

Результаты исследования, представленные на рисунке 1.1, подтверждают, что наночастицы FeCo покрыты углеродом. Кристаллические плоскости ОЦК структуры (решетки) FeCo могут быть обозначены межплоскостным расстоянием $1,98 \text{ \AA}$ (110). Наночастицы FeCo в некоторых местах изображения окружены концентрическими углеродными оболочками, соответствующими графитовыми плоскостями (002), которые не являются единообразными и в большинстве случаев плохо кристаллизованы или находятся в аморфном состоянии. HRTEM изображения подтверждают композитный характер осажденных материалов, то есть в наноккомпозите FeCo/C наночастицы FeCo в сферах разделены углеродной оболочкой и контакт между наночастицами FeCo отсутствует. Среднее расстояние между наночастицами FeCo составляет в наноккомпозите FeCo/C $4,2 \pm 1$ нм. Уменьшение расстояния между наночастицами в композите FeCo/C можно объяснить высокой концентрацией прекурсора в газовой фазе в процессе синтеза.

Состав ядра наночастицы FeCo подтвержден EDX анализом и составляет $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$.

Температурные зависимости намагниченности, измеренные в диапазоне от 5 до 400 К в режимах области охлаждения (FC) и нулевом поле охлаждения (ZFC) при магнитном поле $H = 100 \text{ Э}$ для образцов FeCo@C приведены на рисунке 1.2. По данным намагниченности суперпарамагнитных систем авторы работы [14] отмечают парамагнитно-подобное поведение при высоких температурах (1) и скругление максимумов на кривых ZFC при температуре T_{max} (2). Для невзаимодействующих частиц, T_{max} прямо пропорциональна средней температуре блокировки T_B с константой пропорциональности $\beta = 1-2$, которая зависит от типа распределения по размерам. Таким образом, T_{max} связана с блокированием частиц со средним размером. Для полученных материалов, кривые $M_{\text{ZFC}}(T)$ демонстрируют широкий максимум для наноккомпозита FeCo@C (рисунок 1.2), предполагая, что существует распределение блокирующих температур, а не четко определенное значение для T_B . Это подразумевает широкое распределение размеров частиц и, следовательно, энергетических барьеров. По максимумам кривой намагничивания ZFC определена $T_B = 116 \text{ К}$ для FeCo@C.

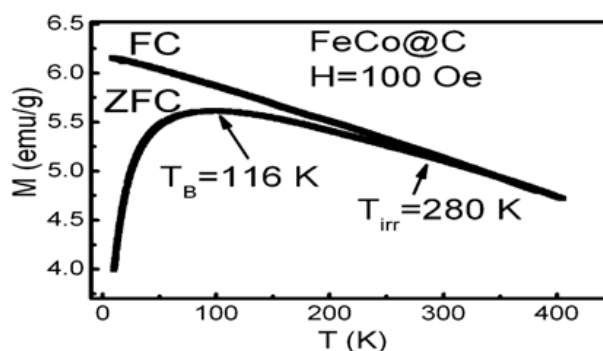


Рисунок 1.2– ZFC и FC кривые намагничивания, измеренные при магнитных полях 100 Э для наноккомпозитов FeCo@C

Авторы работы [14] оценивают постоянную магнитной анизотропии магнитных наночастиц FeCo, имеющих сферическую форму, по уравнению (1.1):

$$T_B = K_{\text{eff}} \langle V \rangle / 2,5 K_B \quad (1.1)$$

Где K_{eff} – постоянная эффективной магнитной анизотропии ;

V – средний объем наночастицы FeCo;

K_B – постоянная Больцмана;

T_B – средняя температура блокировки для наноккомпозита FeCo/C равная 116 К и зависящая от распределения наночастиц по размерам.

Используя экспериментальные значения T_B и средний диаметр наночастиц, определенный на ПЭМ, авторы работы [14] определяют значение константы магнитной анизотропии для наноккомпозита FeCo/C равным $3,8 \times 10^5$, что на два порядка выше значения константы магнитной анизотропии для объемного материала за счет поверхностной анизотропии наноматериала.

Рассмотренный метод синтеза наночастиц FeCo гарантирует магнитную изоляцию наночастиц FeCo, сохраняя минимальное расстояние, разделяющее их в матрице углерода.

В работе [15] получены наночастицы $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}$ ($x=0,50; 0,45; 0,40; 0,35; 0,30; 0,25$) с использованием плазменного факела. Единственным источником углерода был ацетилен, использованный как газ носитель. Структурные определения рентгеновской дифракцией показали простую неупорядоченную объемно центрированную решетку α -FeCo фазы с графитовым покрытием наночастиц для всех составов. Анализ по Шереру ширины пиков показал, что частицы имеют средний размер 50 нм. Петли магнитного гистерезиса показали коэрцитивную силу при комнатной температуре 200–400 Э. Большие значения коэрцитивной силы имеют наночастицы FeCo около монокристаллических размеров. Изменение намагниченности

как функции температуры показывает резкое снижение около температуры перехода насыщения ($\alpha \rightarrow \gamma$) подобное потерям намагниченности при температуре перехода $\alpha \rightarrow \gamma$ структурных фаз (Рисунок 1.3) сплава.

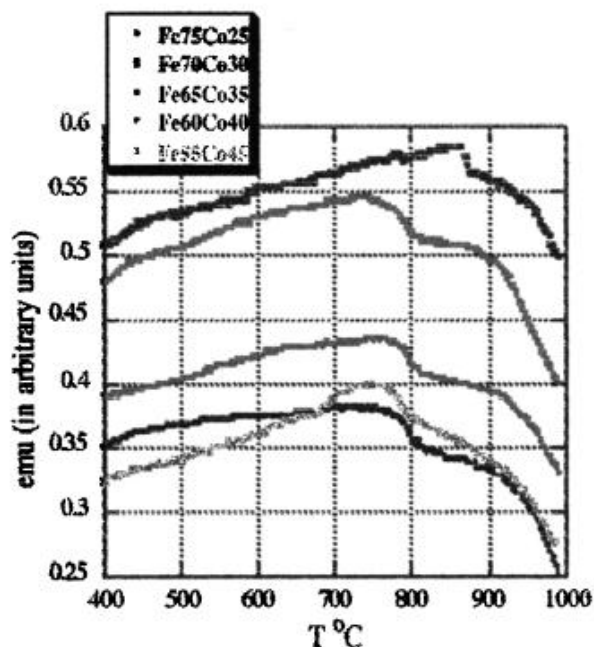


Рисунок 1.3 – Зависимость намагниченности от температуры при 500 Э и скорости нагрева 4 °C/мин. для различных составов $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}$

1.2.3 Магнетронное распыление

Магнетронное распыление характеризуется интенсивным распылением мишени и позволяет снижать температуру подложки на 100–200 К, что расширяет возможности получения аморфных и нанокристаллических пленок [12, 16].

В работе [17] пленки гидрогенизированного углерода с наночастицами металлов были получены методом магнетронного распыления в аргон - водородной среде на подложку из арамидной ткани.

Пленки гидрогенизированного углерода с наночастицами металлов (Co, Ni, Cr и Cu) [17] были получены при одновременном распылении мишеней графита и соответствующего металла. Полученные образцы пленок на подложке из арамидной ткани больших размеров (620x750 мм) представляли собой эластичные покрытия с хорошей адгезией к ткани.

Осаждение пленок производилось в потоке рабочего газа (аргоно - водородная смесь), подаваемого в распылительную камеру на подложку, нагретую до 200⁰С. Скорость роста пленок составляла 12-20 нм/мин. Для синтезированных пленок были исследованы химический состав, микроструктура и поглощение электромагнитного излучения (L) в СВЧ - диапазоне.

Для синтезированных нанокомпозитов были исследованы частотные зависимости поглощения электромагнитного излучения как на образцах-«свидетелях», так и на образцах из арамидной ткани двумя методами:

- с использованием незамкнутой микрополосковой линии с волновым сопротивлением 50 Ом в частотном диапазоне 2-14 ГГц. Ширина микрополосковой линии составляла 1 мм;
- рупорным методом в частотных диапазонах от 3 до 80 ГГц.

Как показали проведенные исследования, создание многослойной конструкции на основе поглощающих пленок гидрогенизированного углерода с ферромагнитными наночастицами позволяет увеличить коэффициент поглощения, исключить анизотропию поглощающих свойств и расширить частотный диапазон работы поглощающего материалов.

На рисунке 1.4 представлена частотная зависимость поглощения электромагнитного излучения пятислойного радиопоглощающего покрытия на основе напыленных пленок углерода с ферромагнитными наночастицами Ni.

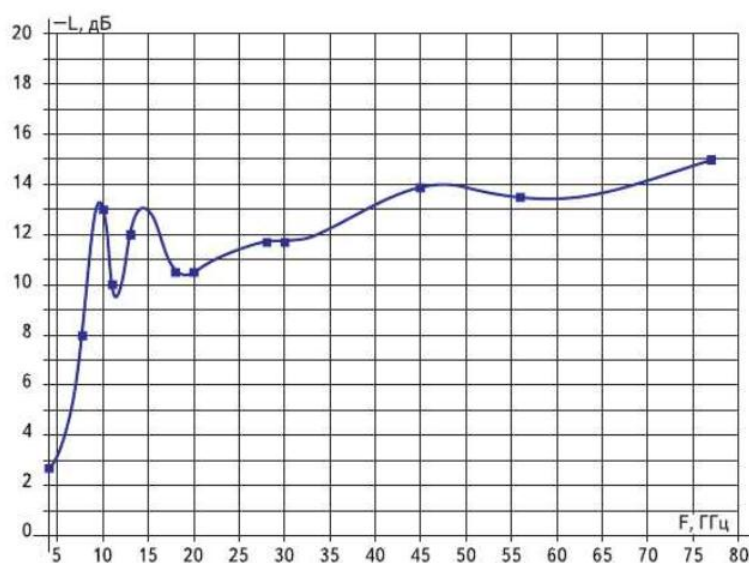


Рисунок 1.4 – Частотная зависимость поглощения электромагнитного излучения пятислойного радиопоглощающего покрытия на основе напыленных пленок углерода с ферромагнитными наночастицами Ni

С использованием этого принципа был создан ряд конструкций, обеспечивающий поглощение электромагнитного излучения более 10дБ в диапазоне частот 8-80 ГГц.

Тонкие пленки магнитомягкого сплава $(\text{Fe}_{0,65}\text{Co}_{0,35})_{99}\text{O}_1$ с высокой магнитной индукцией были получены в работе [18] магнитронным распылением. Магнитомягкие свойства сплава $(\text{Fe}_{0,65}\text{Co}_{0,35})_{99}\text{O}_1$ улучшаются отжигом при температурах выше 350 °С в вакууме с наложением магнитного поля. Минимальное значение коэрцитивной силы ($H_C=5$ Э) было получено при

температуре $T_a=480$ °С. Улучшение мягких магнитных свойств пленок $(\text{Fe}_{0,65}\text{Co}_{0,35})_{99}\text{O}_1$ после отжига объясняется образованием наночастиц CoFe_2O_4 в процессе отжига, сопровождаемое снижением остаточных напряжений. Пленки $(\text{Fe}_{0,65}\text{Co}_{0,35})_{99}\text{O}_1$ могут быть использованы для материалов головки при высокоплотной записи.

Метод вакуумного магнетронного распыления отличается высокой производительностью и обладает рядом достоинств:

- хорошая адгезия напыляемого материала на подложку;
- незначительное загрязнение посторонними газовыми включениями;
- низкая температура нагрева подложек;
- возможность распыления проводников и диэлектриков (мишени можно изготавливать из металлов, полупроводников и диэлектриков);
- получение сверхтонких пленок с малыми радиационными дефектами.

1.2.4 Электродуговой метод

Наночастицы FeCo , капсулированные углеродом, получены электродуговым методом [19]. Метод позволяет получать как наночастицы карбидов металлов, так и сплава FeCo .

Капсулированные наночастицы FeCo имели намагниченность насыщения $200 \text{ Гс} \cdot \text{см}^3/\text{г}$. Этим методом получены наночастицы Fe , Co и Ni (56, 47 и 37 нм соответственно), покрытые 3 – 4 слоями графитизированного углерода [20]. Авторы подчеркивают, что фазы карбидов металлов не обнаружены. Однако попытки получить капсулированные наночастицы жестких магнитных материалов NdFeB или SmCo_5 оказались неудачными – каждый из элементов давал собственные капсулированные частицы.

1.2.5 Молекулярно- лучевая эпитаксия (МЛЭ)

МЛЭ – один из наиболее используемых методов для получения сверхтонких (атомных) слоев различных материалов, позволяющий синтезировать и наноразмерные частицы [12].

Реагенты вводятся в сверхвысоковакуумную рабочую камеру в виде молекулярных или атомных потоков, которые формируются внутри замкнутой ячейки с очень малым выходным отверстием (ячейка Кнудсена). В рабочей камере кроме ячеек располагается подогреваемый подложкодержатель и система контроля процесса осаждения.

Получение сверхтонких слоев с контролируемой толщиной реализуется за счет точности управления потоками и относительно малых скоростей роста.

МЛЭ обеспечивает получение безлигандных кластеров (наночастиц), формирование сплошных наноразмерных пленок, квантовых шнуров и квантовых точек [21].

Метод может быть использован для установления собственных магнитных свойств наночастиц магнитных материалов, не искаженных влиянием внешней среды. Метод МЛЭ перспективен для получения материалов с улучшенными характеристиками поверхности, что позволяет существенно повысить выход годных гетероструктур по сравнению с другими методами.

К недостаткам метода следует отнести высокую стоимость и сложность оборудования.

К достоинствам МЛЭ следует отнести:

- получение монокристаллических слоев высокой чистоты, так как их рост осуществляется в сверхвысоком вакууме при высокой чистоте потоков веществ;
- высокую точность задания концентрации легирующих примесей и толщины эпитаксиальных слоев, которая может составлять несколько нанометров, что недостижимо другими методами;
- обеспечение воспроизводства предельно высокого качества слоев с заданным химическим составом, в том числе совершенство структуры и однородность толщины эпитаксиального слоя;
- возможности выращивания эпитаксиальных слоев элементарных полупроводников, полупроводниковых соединений, металлов и диэлектриков, гетероструктур с высоким качеством границ между слоями и использования различных способов маскирования;
- выращивание гетероструктур с сопряженными решетками и с постоянно изменяющимся периодом кристаллической решетки;
- возможность размещения в оборудовании для МЛЭ приборов, позволяющих анализировать параметры слоев непосредственно в процессе выращивания;
- компьютерная система управления параметрами процесса.

1.2.6 Метод пластической деформации сдвига материалов

Для получения компактных сверхмелкозернистых материалов со средним размером зерен ≤ 100 нм или субмикрокристаллических (СМК) материалов в настоящее время часто используется интенсивная пластическая деформация. В основе метода получения субмикрокристаллических материалов лежит формирование за счет больших деформаций сильно фрагментированной и разориентированной структуры, сохраняющей в себе остаточные признаки рекристаллизованного аморфного состояния. Для достижения больших деформаций материала используются различные приемы: кручение под квазигидростатическим давлением, равноканальное угловое прессование, прокатка, ковка. Использование интенсивной пластической деформации сдвига материалов позволяет наряду с уменьшением среднего размера зерен получить массивные образцы с практически беспористой структурой материала, чего не удастся достичь компактированием высокодисперсных порошков [11].

Метод интенсивной пластической деформации применяется для получения субмикроструктурной структуры таких металлов, как Fe и Co [22].

Для понимания структуры и свойств субмикроструктурных материалов весьма важен учет фазовых и структурных превращений, протекающих в этих материалах при нагреве и охлаждении, прежде всего таких, как рекристаллизация, растворение и выделение второй фазы и т.д. Порог температурной стабильности субмикроструктурной структуры зависит от состояния межзеренных границ, определяемых условиями получения структуры. Заметное влияние на структуру субмикроструктурных материалов и их рекристаллизацию оказывают состав сплава и тип кристаллической решетки.

Источниками напряжений в структуре субмикроструктурных материалов, полученных деформационными методами, являются неравновесные границы зерен.

Метод применим как к металлам, так и сплавам.

1.2.7 Получение тонких лент аморфных металлических сплавов из расплава с последующей термической обработкой

Технология производства нанокристаллических магнитомягких материалов включает получение из расплава быстрозакаленной ленты с аморфной структурой толщиной до 30 мкм и последующую нанокристаллизацию аморфного прекурсора в результате термической обработки.

Нанокристаллическая структура создается в аморфном сплаве путем его кристаллизации. Спиннингование, т.е. получение тонких лент аморфных металлических сплавов с помощью быстрого (со скоростью $\geq 10^6 \text{ K s}^{-1}$) охлаждения расплава на поверхности вращающегося диска или барабана. Далее аморфная лента отжигается при контролируемой температуре для кристаллизации. Для создания нанокристаллической структуры отжиг проводится так, чтобы возникало большое число центров кристаллизации, а скорость роста кристаллов была низкой. Первой стадией кристаллизации может быть выделение мелких кристаллов промежуточных метастабильных фаз.

Магнитные характеристики аморфных сплавов в значительной степени определяются уровнем внутренних упругих напряжений, его структурными особенностями и магнитной доменной структурой [23]. Для улучшения статических и динамических свойств аморфных сплавов применяется термомагнитная обработка. При термообработке в магнитном поле в аморфных сплавах возникает индуцированная магнитная одноосная анизотропия. Ось легкого намагничивания лежит в плоскости ленты и совпадает с направлением магнитного поля при термомагнитной обработке. Наличие индуцированной одноосной магнитной анизотропии

приводит к перестройке доменной структуры и изменению степени стабилизации доменных границ сплава и, как следствие, изменению магнитных свойств [24-26].

В работе [27] изучено влияние магнитной анизотропии, возникающей при различных условиях термомагнитных обработок, на магнитные потери и гистерезисные характеристики аморфных сплавов на основе Fe и Co.

В аморфных сплавах на основе Fe и Co, отличающихся величиной магнитострикции, обнаружено изменение магнитных свойств под действием термических и термомагнитных обработок, обусловленное соотношением индуцированной магнитной анизотропии и магнитоупругой анизотропии, а также структурными особенностями сплавов.

В работе [28] исследовались магнитные свойства нанокристаллических магнитомягких сплавов на основе Fe и Co, модифицированных добавками Hf, Mo, Zr. Исследуемые сплавы в виде лент толщиной 20 мкм, шириной 1 мм были получены в аморфном состоянии методом закалки из расплава на вращающийся барабан. Нанокристаллизация сплавов осуществлялась в процессе термических и термомеханических обработок на воздухе в диапазоне температур 520-620 °C. Термомеханическая обработка заключалась в нагреве, выдержке и охлаждении образцов сплавов в присутствии приложенных к ним растягивающих напряжений (σ) в процессе термомеханической обработки.

Магнитные свойства (B_r/B_m и H_c) сплавов, прошедших различного вида обработку, претерпевают ряд изменений. Так термическая обработка приводит к увеличению коэффициента прямоугольности петли гистерезиса за счет роста остаточной намагниченности (увеличение составило 20-30 %), при этом наблюдаются незначительные колебания H_c в диапазоне 18-34 А/м. Термомеханическая обработка показала отсутствие увеличения намагниченности насыщения, но существенное увеличение остаточной намагниченности (M_r/M_s составило 0,95) и увеличение значения H_c до величин 77 А/м. Термомеханическая обработка приводит к возникновению наноструктуры в сплавах, и росту магнитных свойств. Результаты хорошо согласуются с представлениями об увеличении коэрцитивной силы с уменьшением размеров магнитных областей (доменов).

В настоящее время получение нанокристаллических сплавов методом кристаллизации закаленного аморфного состояния развивается и быстро увеличивается число сплавов с нанокристаллической структурой, полученных этим методом.

1.2.8 Механохимический способ

Основа механохимического метода— механическая обработка твердых смесей, при которой происходит измельчение и пластическая деформация веществ, ускорение массопереноса, перемешивание компонентов смеси на атомарном уровне и активизация

химического взаимодействия компонентов. Для размола и механохимического синтеза применяют планетарные, шаровые и вибрационные мельницы и получают средний размер порошков от 200 до 5–10 нм [29-33].

Во время размола материал подвергается высокоскоростной деформации. Высокий уровень внутренних напряжений в материале создается из-за большой плотности внесенных во время деформации дислокаций, дисклинаций, вакансий и других дефектов кристаллической решетки.

Авторы работы [32] по результатам выполненных исследований отмечают следующие закономерности:

1. При обработке в высокоэнергетической мельнице в порошках $\text{FeO} + \text{Co}$ протекают *твердофазные реакции*, ведущие к образованию нанокристаллического сплава, содержащего фазы FeO и $\alpha\text{-Fe}$ (со средним размером кристаллитов 10 – 20 нм) и аморфную составляющую. Кобальт растворяется в образующихся фазах. Содержание фаз в измельченных порошках зависит от состава исходных образцов.

2. Порошки после измельчения имеют свойства, характерные для магнитотвердых материалов. Коэрцитивная сила H_c достигает 37 – 45 кА/м, что обусловлено формированием нанокристаллитов $\alpha\text{-Fe}$ с размером ниже критического для однодоменного состояния. Остаточная индукция измельченных порошков составляет 0,18 – 0,27 Тл в зависимости от содержания в них $\alpha\text{-Fe}$.

3. При отжиге измельченных порошков наблюдается распад фазы FeO и аморфной составляющей на две сильномагнитные фазы $\alpha\text{-Fe}$ и Fe_3O_4 , причем кобальт растворяется в этих фазах, а содержание магнетита составляет около 80% (об.). Кристаллиты фаз в отожженных порошках имеют размер 10 – 30 нм, что ниже критического размера однодоменных частиц этих фаз. В результате отжига остаточная намагниченность и коэрцитивная сила порошков увеличиваются, причем коэрцитивная сила имеет тенденцию роста с увеличением содержания в порошке фазы $(\text{Fe}, \text{Co})_3\text{O}_4$ и ее максимальное значение достигает 65 кА/м.

В работе [33] предложен способ получения металлоуглеродных нанокомпозитов и наноструктур при применении полимерной матрицы на основе поливинилового спирта (ПВС), который включает две основные стадии: механохимическое смешение смеси реагентов и термохимическую стадию. Образование металл/углеродных наноструктур и нанокомпозитов происходит за счет каталитических реакций дегидратации и дегидрирования, сопровождаемых одновременным восстановлением ионов металла до низших степеней окисления или до металла. В этих условиях при относительно низких температурах происходит восстановление

металла и образование на его кластерах защитных углеродных или углеродполимерных оболочек.

В работе [34] исследовано влияние добавления и размолки 6,5 мас% Si на структурные и магнитные свойства порошков $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$. С этой целью сначала порошки элементов Fe и Co измельчали в течение 10 ч с получением сплава $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$, затем добавляли Si и полученный новый сплав снова измельчали в течении различного времени. Микроструктурные и магнитные свойства были исследованы с помощью рентгеновской дифракции (XRD), сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) и вибрационного магнитометра (VSM). Результаты показывают, что минимальный размер кристаллита в измельченном порошке (~12 нм) был достигнут после введения Si и измельчения в течение 8 ч. (суммарное время измельчения 18 ч.). Получено значение намагниченности насыщения M_s равное 188 emu/g меньше чем для объемных сплавов FeCo, так как кремний является диамагнитным материалом и его добавление приводит к уменьшению M_s .

Метод механохимического сплавления является весьма перспективным из-за относительно недорогого оборудования и воспроизводимых параметров наноматериалов; возможности расширения масштабов производства в коммерческих количествах; возможности синтеза различных неравновесных материалов, таких как пересыщенный твердый раствор, метастабильные кристаллические квазифазы, наноструктуры и аморфные материалы [35].

Однако к недостаткам метода следует отнести то, что при механохимических методах диспергирования компактных материалов с целью получения порошков возможно нарушение их фазового состава, в частности, у ферритов не сохраняется кислородная стехиометрия.

В методе механохимического диспергирования компактного материала существует предел механического измельчения твердых тел, препятствующий получению наноразмерных частиц с узкой дисперсией. Высокие энергетические нагрузки на измельчаемый материал приводят к интенсивному взаимодействию образующихся наночастиц со средой диспергирования.

Данный метод является достаточно технологичным, но требует большой продолжительности процесса измельчения исходной смеси.

1.2.9 Электрохимическое диспергирование металлического анода

При диспергировании металлов и сплавов электроэрозией металла процесс диспергирования проводится внутри диэлектрической жидкости, продукты разложения которой покрывают поверхность образующихся наночастиц. В зависимости от условий проведения процесса, природы металла и среды диспергирования диаметр получаемых наночастиц металла обычно лежит в интервале 2,5-20 нм, но отдельные частицы могут иметь размеры до 100 нм. Полагают, что мелкие частицы образуются при закалке паров металла, а крупные – из

расплавленных капель. С помощью метода электроэрозии были получены наночастицы сплавов металлов со сложным составом. [8]. Однако и в этом случае наблюдается значительное взаимодействие образующихся наночастиц со средой диспергирования. Например, при использовании органических растворителей в качестве диэлектрической среды происходит науглероживание продукта, а при использовании расплавленной серы – образование сульфидов.

Для синтеза значительных количеств небольших по размерам (1-2 нм) наночастиц с узкой дисперсией применяют электрохимическое генерирование [36]. Так, для получения *частиц кобальта* использовали стандартную электрохимическую ячейку, содержащую раствор галогенида тетраалкиламмония в спирте. При пропускании тока происходило растворение кобальтового анода и образование наночастиц Co в приэлектродном слое катода (стеклоуглерод). На ряде примеров исследовано влияние параметров электролиза на магнитные характеристики образующихся наночастиц металлов.

Электрохимическим методом были получены наночастицы γ -Fe₂O₃ (3-8 нм), стабильные в органических растворителях за счет адсорбции катионных ПАВ [37]. В рассмотренных работах использование электрохимических методов получения наночастиц магнитных материалов требует значительных усилий по предотвращению агломерации наночастиц магнитных материалов и сохранению их в обычных условиях.

1.2.10 Электропрядение нановолокон сплавов FeCo

В работе [38] изучены магнитные, электрические и оптические свойства нановолокон FeCo, заключенных в графитовую оболочку, полученных электропрядением.

Раствор, содержащий ацетат железа, ацетат тетрагидрат кобальта и поливиниловый спирт был подвержен электропрядению при напряжении 20 кВ с использованием высокого напряжения источника питания постоянного тока. Водные растворы Fe_{ac} (массовая доля 25%) смешивались с ПВА раствором с образованием смеси, содержащей полимер с 80% массовой доли. Конечный раствор перемешивался при 50 °C в течение 5 часов. Были приготовлены два раствора, первый имеющий молярное отношение Co:Fe 2,7:1, а во втором был одинаковый молярный процент двух металлов. Сформированные матрицы нановолокон сначала сушили в течении 24 ч. при 80 °C в вакууме, а затем прокачивали при 750 °C в течении 5 ч в атмосфере аргона при скорости нагрева 2,3 °C/мин.

Равноатомный сплав FeCo при соотношении Fe:Co=1:1 имеет кристаллическую структуру ОЦК до температуры 983 °C и гранецентрированную кубическую структуру при более высоких температурах. Получение сильных и острых пиков дифракции при углах дифракции 44,8; 65,2 и 82,5 °, соответствующих кристаллическим плоскостям (110), (200), (211) подтвердило формирование ОЦК решетки сплава FeCo. Широкий пик на 2 θ ~26,3°, соответствующий

экспериментальному значению $d=3,37 \text{ \AA}$, указывает на присутствие графитоподобного углерола ($d(002)$, JCPDS 41–1487).

Магнитные свойства нановолокон FeCo в графитовой оболочке были оценены с использованием сверхпроводящего квантового интерференционного устройства (SQUID) магнитометра. Нановолокна взвешивали (5,75 и 15,19 мг для FeCo и FeCo_{2,7}, соответственно), а затем помещали в капсулы в среде инертного газа.

Магнитные параметры синтезированных инкапсулированных нановолокон FeCo по сравнению с нановолокнами инкапсулированного кобальта, чистого кобальта, чистого железа и объемных материалов Fe и Co при 5 и 300 К представлены в таблице 1.1.

Таблица 1.1 Магнитные параметры синтезированных инкапсулированных нановолокон FeCo, нановолокна инкапсулированного кобальта, чистого кобальта, чистого железа и объемных материалов Fe и Co при 5 и 300 К

Параметр	5 К					300 К					Объемный материал	
	Капсулированные в графитовую оболочку			Без оболочки		Капсулированные в графитовую оболочку			Без оболочки			
	FeCo	FeCo _{2,7}	Co ²¹	Fe ³⁸	Co ³⁸	FeCo	FeCo _{2,7}	Co ²¹	Fe ³⁸	Co ³⁸	Fe	Co
Коэрцитивность H_c (Oe)	336	648	392.7	702	907	206	220	261.3	427	651	1 ⁵⁹	10 ⁶⁰
Намагниченность насыщения M_s (emu/g)	108.2	72.45	78.45	124.53	81.97	107.4	70.14	77.52	91.74	69.22	221.7 ⁶²	162.5 ⁶²
Остаточная намагниченность M_r (emu/g)	8.25	16.31	9.26	45	50.4	6.26	7.56	7.97	44.9	51.05	—	—
Поле насыщения H_s (Oe)	9000	14 000	8500	10 000	10 000	6000	3000	8500	5000	2500	—	—

Синтезированные нановолокна FeCo обладают высокой коэрцитивной силой при комнатной температуре; в обоих составах полученная коэрцитивность значительно выше, чем величины объемных материалов. Средняя коэрцитивность при комнатной температуре составляет 206 и 220 Э для FeCo и FeCo_{2,7}, при этом 1 и 10 Э для объемных Fe и Co, соответственно. При 5 К коэрцитивная сила сильно менялась, особенно в нановолокнах с избыточным содержанием кобальта; она достигла 648 Э, в то время как значение для нановолокон FeCo составляет 336 Э. Изменение величины коэрцитивной силы в полученных составах может быть связано с разницей в химическом составе и/или магнитной анизотропии за счет взаимодействия между чистым кобальтом и FeCo в случае соединения с избыточным кобальтом. Нановолокна Fe и Co без оболочки имеют также высокую коэрцитивность при комнатной температуре, которая увеличивается при 5 К. Наибольшую коэрцитивность для форм нановолокон при низкой температуре можно объяснить снижением влияния тепловых колебаний на вращение магнитных диполей.

Намагниченность насыщения M_s капсулированных нановолокон FeCo и FeCo_{2,7}, при комнатной температуре составила 107,4 и 70,14 emu/g выше, чем соответствующие величины нановолокон Co и Fe без оболочки. Однако эти значения ниже, чем соответствующие значения

объемных металлов (162,55 и 221,7 emu/g Co и Fe, соответственно). Намагниченность насыщения наночастиц, ниже, чем у объемных материалов. Авторы работы [38] предлагают логическое объяснение: в случае нановолокон без оболочек большая площадь поверхности повышает окисление поверхности нановолокон, которое может создать магнитно мертвый слой, однако в случае графитовых инкапсулированных наноструктур π - оболочка атомов углерода защищает от окисления. Кроме того, большая удельная площадь и несовершенство кристаллической структуры на поверхности также может привести к значительному снижению намагниченности насыщения нановолокна. При 5 К, как показано в таблице 1.1, снижение температуры почти не влияет на намагниченность насыщения полученных нановолокон, однако существует наблюдаемая разница в случае нановолокон кобальта и железа без оболочек из-за встраивания оксидов металлов на поверхности.

Сравнение остаточной намагниченности (M_r) нановолокон без оболочки и с ней показывает что, оболочка графита приводит к заметному уменьшению остаточной намагниченности обоих нановолокон экранированного кобальта и кобальта без оболочки, поэтому оболочка графита способствует получению магнитно чистых нановолокон. Для поля насыщения температура имеет сильное влияние, снижение температуры приводит к увеличению поля насыщения.

Электронная конфигурация сплавов FeCo в основном зависит от состава. Нанопроволоки FeCo в графитовой оболочке были получены термолизом аэрозоля [39].

Физические методы получения наночастиц FeCo позволяют: получать чистые металлические частицы, имеющие хорошую адгезию напыляемого материала на подложку; в процессе осаждения наночастиц создавать углеродную пленку, защищающую их от окисления на воздухе; сверхтонкие пленки с малыми дефектами; обеспечить воспроизводимость заданного химического состава и размера наночастиц.

1.3 Методы химического синтеза наночастиц FeCo

1.3.1 Синтез наночастиц металлов и сплавов восстановлением солей металлов в растворах

Для получения наночастиц металлов и сплавов наиболее широко применяют метод химического восстановления солей металлов различными восстановителями в присутствии стабилизаторов (специальных лигандов, полимеров, ПАВ) что может вызвать наличие в материале дополнительных примесей. Под лигандом понимают молекулы или ионы в химических комплексных соединениях, которые непосредственно связаны с центральным комплексообразующим атомом.

Лиганд-стабилизацией называется присоединение неметаллических ионных групп к металлическим атомам или ионам [12].

Коллоидные растворы или золи представляют собой жидкие системы с частицами дисперсной фазы или мицеллами, перемещающимися свободно и независимо в процессе броуновского движения. Коллоидная суспензия состоит из сферических частиц диаметром 10–100 нм, взвешенных в жидкости.

Метод формирования упорядоченных наноструктур коллоидных растворах дает возможность в широких пределах варьировать размеры частиц, позволяет менять по желанию адсорбционную оболочку и электронные свойства частиц. [40].

Основопологающим принципом химического синтеза наночастиц является инициация химической реакции и последующий контроль над процессами нуклеации и роста образующегося продукта с целью получения монодисперсных наночастиц с желаемым составом и формой. В настоящее время активно развиваются методы синтеза магнитных наночастиц в водной или водно-органической среде при комнатной температуре или незначительном нагревании.

В процессе получения наночастиц необходимо выбрать способ их стабилизации, чтобы на выходе иметь продукт, постоянный по своим свойствам. Наночастицы размером 1 – 20 нм обладают высокой поверхностной энергией [41]. На поверхности каждой наночастицы всегда имеются продукты ее химической модификации, которые существенно влияют на свойства наноматериала. Это особенно важно в случае магнитных наночастиц, модифицированный поверхностный слой которых может иметь совсем иные магнитные характеристики, нежели ядро частицы, и взаимодействие внутренних атомов с внешними может приводить к серьезным изменениям в магнитном поведении наночастиц. В ходе химического синтеза наночастиц металла или сплава, поверхности наночастиц покрываются поверхностно-активными веществами или специальными лигандами. В этом случае сохраняется возможность получения монослоев частиц.

Для синтеза магнитных металлических наночастиц из солей соответствующих металлов применяют сильные восстановители: дисперсии щелочных металлов в эфирах или углеводородах, комплексы щелочных металлов с органическими акцепторами электронов (такими как нафталин), а также NaBH_4 и другие комплексные гидриды. При использовании NaBH_4 в водных растворах при комнатной температуре были получены как гомо- (Fe, Co, Ni), так и гетерометаллические (Fe-Co, Fe-Cu, Co-Cu) наночастицы в виде аморфных порошков, содержащих значительные количества бора (20 мас. % и более). Химическое восстановление NaBH_4 было использовано для приготовления наночастиц FeCo в работе [42]. Данные

рентгеновских исследований показывают, что отношение Co и Fe составляет около 30:70 в полученных наночастицах.

В работе [6] синтезированы нанопластины FeCo размерам 100 нм и толщиной 24 нм путем восстановления гидразином водных растворов Fe^{2+} и Co^{2+} . Исходные вещества $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ растворяли в воде в атмосфере аргона и добавляли смесь $\text{NH}_2 - \text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и NaOH . После выдержки в течение 0,5 часа при 66°C раствор подвергался центрифугированию. Осадок промывали водой и этанолом и высушивали в вакууме при комнатной температуре. Схема для изготовления нанопластин FeCo представлена на рисунке 1.5.

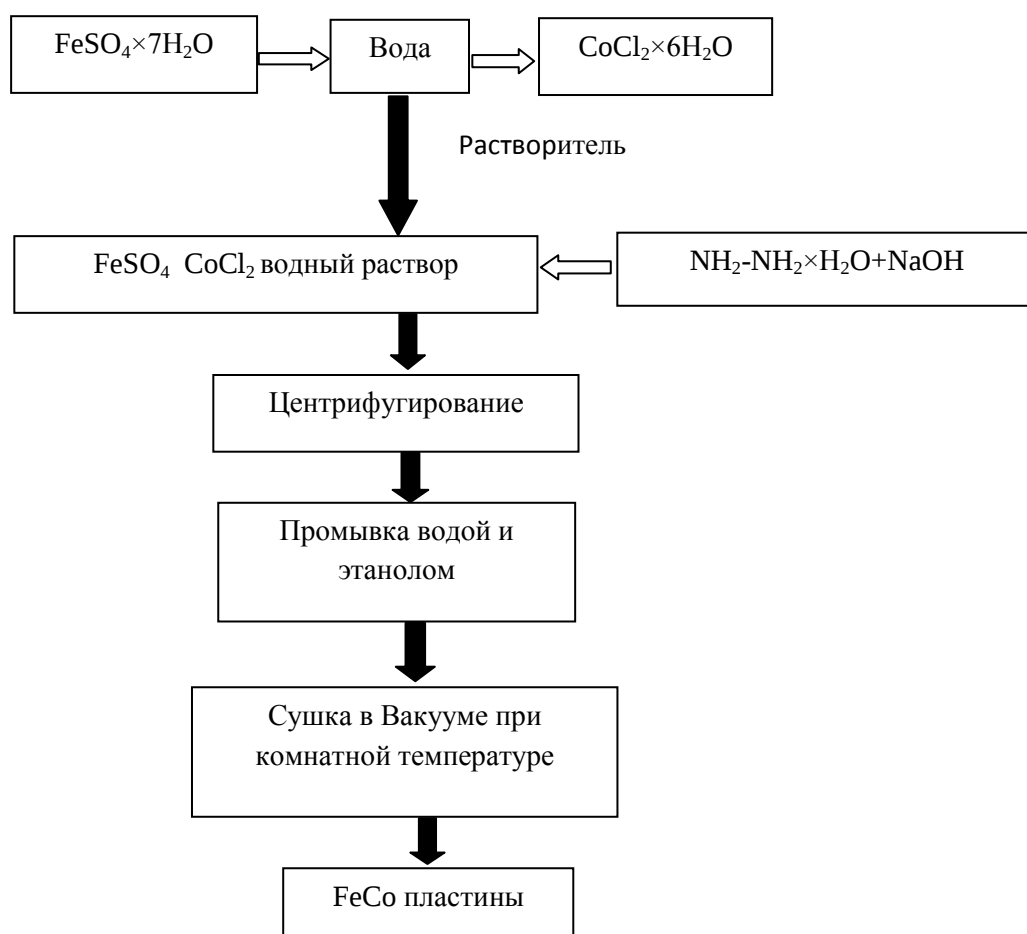


Рисунок 1.5 – Схема процесса для изготовления нанопластин FeCo.

Средний состав нанопластин FeCo составил 56,69 ат.% Fe и 43,31 ат.% Co, что соответствует использованному соотношению исходных для синтеза солей.

Образцы для измерения поглощения электромагнитного излучения были изготовлены прессованием нанопластин FeCo (30 об.%) с эпоксидной смолой и имели тороидальную форму ($D_{\text{внеш.}} : 7 \text{ мм}$, $D_{\text{внутр.}} : 3,04 \text{ мм}$).

На рисунке 1.6 а представлена микрофотография синтезированных нанопластин FeCo, а на рисунок 1.6 б микрофотография поперечного сечения тороидального нанокompозита FeCo/эпоксидная смола.

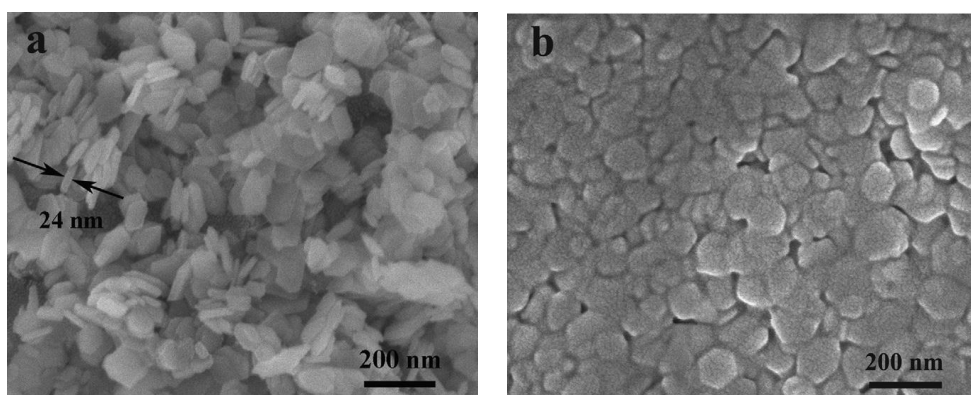


Рисунок 1.6 – Микрофотография поперечного сечения (а) синтезированных нанопластин FeCo и (б) тороидального смолистого композита

Коэрцитивная сила и намагниченность насыщения нанопластин FeCo имеет значение 76 Э и 115,9 ету/г соответственно. Коэрцитивная сила больше, а намагниченность насыщения FeCo меньше, чем у объемных сплавов FeCo.

На рисунке 1.7 представлена зависимость потерь отражения (RL) от частоты электромагнитного излучения для нанокompозита FeCo/эпоксидная смола различной толщины (1,5 – 3,5 мм).

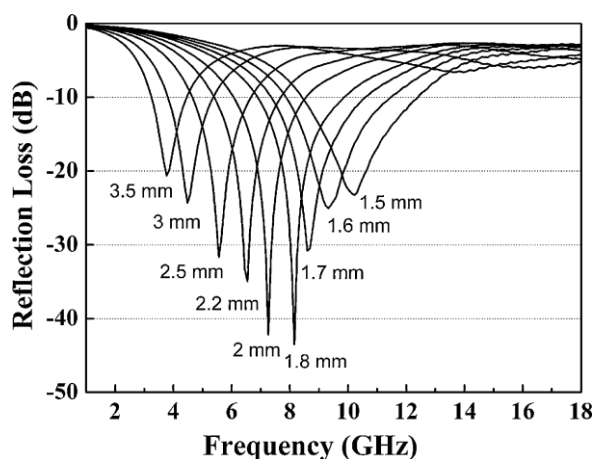


Рисунок 1.7 – Частотная зависимость потерь отражения (RL) в композите нанопластины FeCo/эпоксидная смола разной толщины

Максимальное значение $RL = -43$ дБ наблюдалось на частоте 8,1 ГГц с поглотителем толщиной 1,8 мм. Эффективное поглощение электромагнитного излучения ($RL < -20$ дБ)

достигается в интервале частот 3,7 – 10,5 ГГц при толщине нанокompозита FeCo/эпоксидная смола 1,5 – 3,5 мм. Нанопластины FeCo обладают улучшенными свойствами поглощения электромагнитного излучения в диапазоне частот 7-8 ГГц с уменьшением толщины нанокompозита на 18 – 48%. Авторы работы [6] объясняют преимущество нанокompозита FeCo/эпоксидная смола следующими причинами:

- пластинчатые ферромагнитные частицы FeCo с большой анизотропией формы имеют более высокую частоту резонанса в гигагерцовом диапазоне, чем сферические частицы;
- оксиды на поверхности пластин FeCo выполняют роль изолятора.

В работе [43] изучено замещение кобальта и влияние размерных эффектов на магнитные свойства наночастиц $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$, в частности, суперпарамагнитный переход и эффективную энергию магнитной анизотропии.

Наночастицы $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ были синтезированы совместным осаждением хлоридов катионов Fe^{3+} , Fe^{2+} и Co^{2+} в водном растворе с $\text{pH} \approx 7$. Гидроксид натрия NaOH был использован в качестве химического реагента. Для того, чтобы получить фазы шпинели феррита, содержащие кобальт, процесс осаждения был проведен при температуре 280 К. Частицы промывали несколько раз дистиллированной водой с последующей промывкой ацетоном и сушкой при комнатной температуре. Образцы (1, 2 и 3) были получены с входным соотношением двухвалентных катионов $[\text{Co}^{2+}]/[\text{Fe}^{2+}]$ равным 0, 0,2 и 0,4 соответственно.

Петли гистерезиса фиксированных образцов порошка измеряли от 100 К до комнатной температуры. При 100 К петли гистерезиса показывали коэрцитивность H_C (50 Э) и остаточную намагниченность M_r (55 emu/g). С повышением температуры H_C и M_r уменьшаются и исчезают, так как образцы переходят от ферри- к суперпарамагнитному состоянию. Характер петель гистерезиса, измеренных при 300 К для наночастиц $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$, свидетельствует о суперпарамагнитном характере образцов.

Значения константы анизотропии для наночастиц $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ в образцах 1, 2 и 3 составили 0,84; 1,07 и 0,67 (10^6 эрг/см³). Температура Кюри T_C и намагниченность насыщения M_S для наночастиц $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ниже, чем в наноматериале и уменьшается с увеличением содержания кобальта.

В работе [44] наноразмерные твердые растворы Fe-Co в форме наноструктурированных мелкодисперсных порошков получали методом восстановления из смесей водных растворов прекурсоров (солей, комплексов) при контролируемых условиях.

Синтез наноразмерных твердых растворов Fe-Co протекает через стадию образования промежуточных продуктов – смешанных гидроксидов металлов состава $[\text{Fe}, \text{Co}](\text{OH})_2$. При диссоциации смешанных гидроксидов металлов, ионы, находясь в растворе, взаимодействуют с гидразингидратом и восстанавливаются с образованием наноразмерных твердых растворов Fe-

Со.

Синтез наноразмерных порошков Fe-Co методом восстановления смесей водных растворов солей соответствующих металлов проводили в реакторе открытого типа [45]: в нагретый до температуры 80 °С объем смеси водных растворов солей железа и кобальта последовательно при интенсивном перемешивании вводились гидроксид натрия (для получения смешанных гидроксидов металлов) и восстановитель (гидразингидрат). В ходе синтеза контролировались все параметры процесса (температура реакционной смеси, время синтеза, соотношение реагентов, pH-среды).

Химический состав задавался соотношением солей металлов. Через 10 минут реакция принудительно останавливалась – к реакционной смеси добавлялось большое количество дистиллированной воды. Методом декантации продукт отделялся от рабочего раствора. Влажный осадок несколько раз тщательно промывался водой, а также изопропиловым спиртом, затем сушился в вакуумном шкафу. Полученные образцы представляли собой мелкодисперсный порошок черного цвета.

Перспективным направлением формирования упорядоченных композиционных материалов является использование трехмерных опаловых матриц (макро и мезопористого кремнезема).

В работе [46] изучены условия синтеза композитов на основе трехмерных опаловых матриц (ОМ) и наночастиц магнитных материалов на основе железа, никеля и кобальта в двойных и тройных системах восстановлением солей и оксидов Co, Ni и Fe спиртами в области сверхкритических (СК) состояний спиртов.

Восстановлением солей и оксидов спиртами в сверхкритическом состоянии при температурах не превышающих 270 °С и давлении до 10 МПа в паровом пространстве опаловых матриц синтезированы одно-, двух-, трехкомпонентные металлические наночастицы и твердые растворы фаз элементов подгруппы железа (Fe, Co, Ni), а также наноразмерные частицы ферритов со структурой шпинели, размер которых составляет от 10 до 60 нм. Показана возможность управления фазовым составом синтезированных материалов.

Синтезированную опаловую матрицу, состоящую из монодисперсных сферических частиц диоксида кремния размером 280 нм, пропитывали водноспиртовыми концентрированными (50%) растворами солей (нитратов и хлоридов) Co, Ni, Fe (III) [46, 47] и смешанными растворами солей металлов подгруппы железа в различных соотношениях для бинарных систем Co-Ni, Ni-Cu, Fe-Co, Fe-Ni [47], и в тройной системе Co-Ni-Fe (1:1:1). Полученные образцы высушивали при комнатной температуре, подвергали термической обработке по заданному режиму при 450 °С, после чего обрабатывали изопропанолом в области

сверхкритических параметров состояния спирта при температурах 250–300 °С и давлении порядка 10 МПа в стальных автоклавах емкостью 200 см³.

Метод получения наночастиц восстановлением из растворов является весьма распространенным и позволяет регулировать геометрию и размер наночастиц, а также состояние их поверхности. В качестве стабилизаторов наночастиц используются поверхностно-активные вещества.

В работе [48] двойной твердый оксалат FeCo (прекурсор) был приготовлен смешиванием растворов сульфатов Fe и Co. Наночастицы FeCo были получены термическим разложением двойных Fe–Co оксалатов в атмосфере водорода. Высокотемпературные рентгенофазные измерения использовались для изучения образования нанокристаллической фазы FeCo в области от комнатной температуры до 600 °С и шагом 20 °С в атмосфере водорода. Температурный интервал начала аморфизации и образования фазы FeCo находится в области 150–300 °С. Дифракционные пики твердого раствора FeCo появились при 290 °С.

Размер наночастиц FeCo увеличивается от ~30 нм при 290 °С до 90 нм при 600 °С. Образцы FeCo после высокотемпературных рентгеновских измерений и выдержки на воздухе показали только фазу FeCo без любых следов оксидов. Хорошую стойкость против окисления авторы объясняют высоким содержанием кобальта в наночастицах. EDX анализ на ПЭМ подтверждает химический состав соединения Fe:Co=50:50 с очень низким флуктуациями.

Термомагнитная кривая (рисунок 1.8) показывает быстрое увеличение магнитного момента за счет образования ферромагнитной фазы FeCo. Медленное уменьшение магнитного момента выше 400 °С возможно ассоциируется с ростом размеров наночастиц и образованием магнитокристаллической анизотропии.

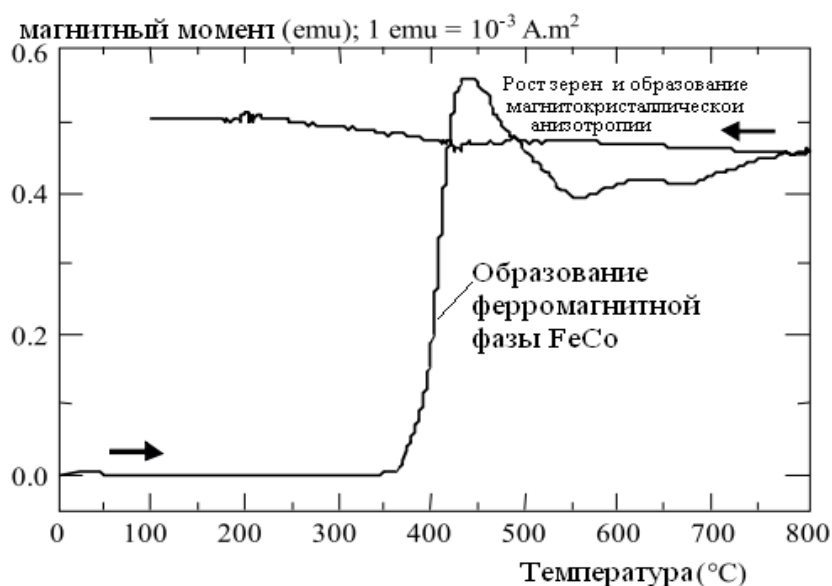


Рисунок 1.8 – Термомагнитная кривая FeCo-оксалата в атмосфере водорода

Параметры полученные из петель гистерезиса после различных горячих обработок представлены в таблице 1.2.

Таблица 1.2 Параметры петель гистерезиса образцов после восстановления водородом

Горячая обработка	$H_c(\text{кА/м})$	$J_s(\text{Т})$	$J_r(\text{Т})$
Термомагнитная кривая при 800 °С	1,52	2,45	0,046
Высокотемпературный РФА при 600 °С	14,24	2,32	0,395
Отжиг в печи при 560 °С	23,20	1,68	0,440

Коэрцитивная сила уменьшается с ростом максимальной температуры отжига, что аналогично росту размера наночастиц. Поляризация насыщения J_s возрастает и соответствует увеличению отношения атомов внутри и на поверхности наночастиц.

Мессбауэровский спектр образца, который подвергался термомагнитным измерениям подтверждает наличие наночастиц FeCo, атомов железа на поверхности наночастиц FeCo и суперпарамагнитных частиц FeCo.

Суперпарамагнитное состояние достигается для частиц FeCo размером менее 34 нм.

Проведенные исследования показали, что кинетика процесса синтеза наночастиц FeCo сильно влияет на их форму.

Температурный режим термомагнитных измерений наночастиц FeCo был 20→800→20 °С, причем до и после этих измерений измерялись петли гистерезиса. Когерентная длина наночастиц FeCo была рассчитана из РФА и увеличивалась от 30 нм при 290 °С до 90 нм при 600 °С. Из РФА исследований и измерений магнитных моментов установлено, что кинетика процесса сильно влияет на форму образца.

В работе [49] представлен искусственный метод приготовления монодисперсных устойчивых на воздухе наночастиц FeCo с преобладающими размерами 8, 12 и 20 нм. Наночастицы CoFe_2O_4 различных размеров были впервые синтезированы химическим методом из раствора. Синтезированные наночастицы CoFe_2O_4 были затем смешаны с порошком измельченного на мельнице NaCl и нагреты до 400–500 °С в формирующем газе ($\text{Ar } 92\% + \text{H}_2 7\%$). Порошок соли работал как разделяющая среда, которая мешает наночастицы CoFe_2O_4 объединяться в течение горячей обработке, в то время как формирующий газ уменьшает количество наночастиц CoFe_2O_4 переводя их в наночастицы FeCo. Монодисперсные наночастицы FeCo были обработаны водой для растворения NaCl и последовательно промыты этанолом и ацетоном. Анализы структуры подтвердили, что наночастицы FeCo остаются подобными размерам их оксидных прекурсоров. Размер наночастиц FeCo может быть

определен контролируемым размером наночастиц CoFe_2O_4 . Намагниченность насыщения наночастиц FeCo является зависимым от размера и увеличивается с размером наночастиц.

В работе [50] порошки наночастиц $\text{Fe}_{55}\text{Co}_{45}$ были синтезированы восстановлением полиолом. Высокочистые аналитического качества безводный ацетат кобальта, хлорид железа ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), диэтилен гликоль (DEG) и гидроокись натрия, были использованы в реакции синтеза.

Первым этапом синтеза наночастиц металла является процесс получения наночастиц шпинели CoFe_2O_4 гидролизом в среде полиола. Вторым этапом является восстановление их в аргоне при 873 °С. После синтеза в полиоле нанопорошок обертывался в фольгу тантала и подвергался отжигу в кварцевой трубке в вакууме 10^{-6} мм.рт.ст. при 873 К в течение 0,5, 1, 2 и 4 часов. Процесс образования сплава, развития микроструктуры и магнитные свойства были исследованы до и после отжига образцов. Рентгенофазовый анализ синтезированного продукта перед отжигом показал, что феррит кобальта имеет структуру шпинели с размером кристаллита около 10 нм. РФА образцов отожженных при 873 К с различным временем также показал, что сплав FeCo был получен восстановлением феррита кобальта. Намагниченность насыщения FeCo сплавов увеличивается со временем отжига, за счет возрастания гомогенности в составе и образования монофазы FeCo . Наибольшее значение намагниченности насыщения $235 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{кг}$ с низкой коэрцитивностью 7,5 мТ было получено для наночастиц $\text{Fe}_{55}\text{Co}_{45}$, отожженных в течение 4 часов. Константа анизотропии K увеличивалась со временем отжига.

Получение монодисперсных наночастиц FeCo с контролируемой формой и размером (особенно ниже 20 нм) пока встречает трудности, обусловленные низкой химической стабильностью наночастиц FeCo . Возможным аспектом в применении наночастиц является их стабильность в обычных условиях. Большинство химически синтезированных наночастиц FeCo имеют неупорядоченную объемно центрированную кубическую решетку и не стабильны на воздухе. Горячая обработка повсеместно применяется, чтобы сделать эти частицы стабильными на воздухе. Однако, горячая обработка способствует изменению наночастиц, приводящему к нежелательному росту зерен, что разрушает нанорельеф и морфологию частиц, что создает проблемы для многих применений. Таким образом, имеется потребность в методах получения наночастиц, позволяющих контролировать их морфологию и размер.

В работе [51] сообщается о новом методе получения стабильных на воздухе наночастиц FeCo с размером 8, 12 и 20 нм.

Синтез наночастиц CoFe_2O_4 был выполнен в атмосфере аргона. Наночастицы CoFe_2O_4 были синтезированы химическим восстановлением ацетилацетоната железа (III) и ацетата кобальта (II) 1,2 гексатерсандиолом в высокотемпературном растворе. Синтезированные наночастицы CoFe_2O_4 затем смешивались с порошком NaCl , измельченным в мельнице в среде

гексана. Смесь распределялась в гексане и перемешивались с целью гомогенизации магнитной мешалкой, а затем отжигалась в атмосфере формирующего газа (93 % Ar+7 % H₂) в интервале температур 400– 500 °С в кварцевых лодочках. После отжига порошок соли подвергался первой промывке деионизованной водой и затем ацетоном и этанолом.

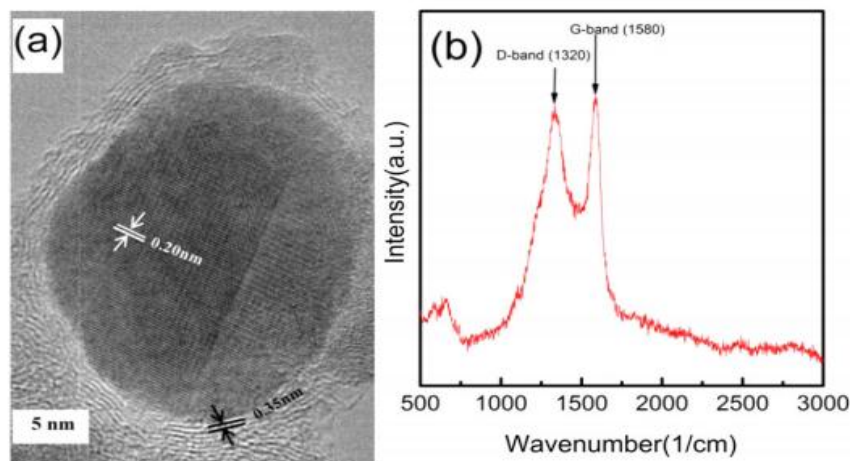


Рисунок 1.9 – (a) HRTEM изображение наночастицы FeCo, (b) Раман спектр

Авторы работы [51] методом РФА и ПЭМ подтвердили, что монодисперсные наночастицы FeCo контролируемых размеров могут успешно получаться восстанавливающим отжигом наночастиц CoFe₂O₄ в соляной матрице. Обнаружено, что наночастицы FeCo были стабильны в обычных условиях. Исследование наночастиц FeCo на просвечивающем электронном микроскопе показало, что вокруг поверхности наночастиц FeCo наблюдается слой углерода, который защищает их от окисления в окружающей среде. Межплоскостные атомные расстояния ядра и оболочки составляют 0,2 и 0,35 нм и соответствуют в FeCo плоскости (110) и в графите плоскости (002). Углеродная оболочка может действовать как диффузионный пограничный слой в течение отжига, таким образом затрудняя коалесценцию наночастиц FeCo. Оболочки углерода формируются вокруг наночастиц FeCo как результат пиролиза сурфактанта в течение отжига в солевой матрице при 450 °С (температура разложения сурфактанта 400 °С). Раман спектр нч FeCo доказывает, что они окружены слоем углерода, обязанным разложению сурфактанта рисунок 1.9(b). На Раман-спектре имеются два главных пика D-полоса (1320 см⁻¹) и G- полоса (1580 см⁻¹), которые относятся к аморфному углероду и графиту, соответственно [52, 53]. Появление двух пиков обеспечивает доказательство покрытия наночастицы углеродом.

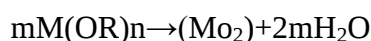
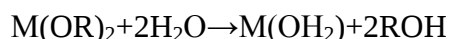
Наночастицы FeCo полученные после отжига в соляной матрице являются стабильными на воздухе благодаря образованию тонкой углеродной оболочки на поверхности наночастиц FeCo в течение горячей обработки. После выдержки образцов на

воздухе в течение четырех недель не наблюдалось изменения магнитных свойств, также не наблюдалось оксидных пиков на дифрактограммах. Присутствие углерода на поверхности наночастиц FeCo вносит коррективы в определение намагниченности насыщения. На поверхности наночастиц FeCo определено содержание углерода 30, 27 и 24 вес.% для наночастиц FeCo размером 8, 12 и 20 нм, соответственно. Намагниченность насыщения составила 135, 172 и 211 етu/g измерено для наночастиц FeCo размером 8, 12 и 20 нм.

1.3.2 Золь–гель метод

Золь-гель метод используется для получения металл-полимерных нанокомпозитов. В методе можно выделить: приготовление раствора, обычно содержит алкоксиды металлов $M(OR)_n$, образование геля, сушка и термообработка.

Гидролиз проводят в органических растворителях с последующей полимеризацией до формирования коллоидной суспензии [54]:



коллоидная суспензия подвергается дальнейшей обработке для получения различных форм материала.

Достоинством метода является возможность получать большой перечень металлов и полупроводников, а также материалы, содержащие биологически активные макромолекулы.

Золь-гель методом получают наночастицы металлов (Ti, Zr, V, Zn, Al, Sn, Mo, W), полупроводников (Ge, Si) и перовскита ($PbTiO_3$) размером от 5 до 30 нм, а также материалы, содержащие биологически активные макромолекулы [55, 40].

С помощью золь-гель метода с использованием тетраметилортосиликата и комплекса $Co_3[Fe(CN)_6]_2$ получены металлуглеродные нанокомпозиты, магнитные свойства которых можно изменять путем допирования или воздействия света [56].

К недостаткам золь-гель метода относятся многостадийность метода, наличие химически агрессивной среды, которая затрудняет получение наночастиц материалов без содержания оксидов.

1.3.3 Синтез в обратных мицеллах

Обратные мицеллы используются как микро- и нанореакторы для осуществления в них химических реакций, и в частности, приготовления высокодисперсных частиц. Обратные мицеллы возникают в результате самоорганизации бифункциональных молекул, классических ПАВ, содержащих в своем составе ионогенную гидрофильную ($-COONa$) и гидрофобную (углеводородный фрагмент, например, алкильный радикал) группы. При интенсивном

перемешивании с небольшим количеством воды и избытком неполярного растворителя (гексан, толуол) происходит самоорганизация молекул ПАВ в сферические образования, вокруг микро- или нанокapелек воды. В зависимости от соотношения вода/растворитель можно изменять размеры мицелл в диапазоне от 4 до 18 нм [57]. Наиболее используемыми веществами мицеллообразователями являются: содержащие одну углеводородную цепь – натриевая соль додецилсульфоновой кислоты, цетилтриметиламмоний бромид или хлорид, – (бис-2-этилгексил) сульфосукцинат натрия. В типичном эксперименте [58] по получению магнитных наночастиц в обратных мицеллах смесь водорастворимой соли металла с ПАВ добавляют в систему H_2O /углеводород, оставляют при интенсивном перемешивании до образования прозрачного или слегка опалесцирующего раствора и по каплям, медленно добавляют либо восстановитель (для получения металлсодержащих наночастиц), либо гидроксид натрия или аммония (оксиды и ферриты). После окончания реакции, полученные наночастицы обычно переводят в углеводородный растворитель добавлением жирных кислот (олеиновая, лауриновая) [59].

В мицеллах, образованных олеиновой кислотой в воде, при небольшом нагревании (70°C) из смеси хлорида железа (III) с хлоридами никеля (II), кобальта (II) или цинка (II) удалось получить наночастицы соответствующих ферритов (CoFe_2O_4 , ZnFe_2O_4 , NiFe_2O_4) вытянутой «иглообразной формы» со структурой шпинели и толщиной порядка 22 нм. [60].

1.3.4 Термолиз металлсодержащих соединений в органических растворителях в присутствии стабилизирующих веществ

Термолиз металлсодержащих соединений в высококипящих некоординирующих растворителях в присутствии стабилизирующих веществ используется для синтеза наночастиц металлов и сплавов, обладающих магнитными свойствами.

В настоящее время можно выделить три группы методов получения магнитных наночастиц металлов и сплавов в органических растворителях при температуре ($180\text{--}360^\circ\text{C}$): 1) метод впрыскивания раствора метало-органического соединения с низкой температурой разложения в нагретый раствор, содержащий смесь поверхностно-активных веществ [61], в результате «быстрого» термолиза приводящий к получению наночастиц; 2) восстановление металлсодержащих соединений (ацетатов, формиатов и ацетилацетонатов металлов) при помощи длинноцепных ($\text{C}_{14} - \text{C}_{18}$) многоатомных спиртов или аминов [62]; 3) терморазложение солей жирных кислот (олеатов, стеаратов, миристиатов) в высококипящих углеводородах (октадецен, тетракозан, эйкозан, гептадекан и т.д.) [63, 64].

Первым методом удобно пользоваться для приготовления монометаллических наночастиц, например никеля, железа и кобальта [65] различной кристаллической структуры и

формы, с размерами в пределах от 3 до 10 нм. Наночастицы кобальта получены методом впрыскивания раствора карбонила в нагретую смесь поверхностно-активных веществ [66, 67]. Для приготовления биметаллических наночастиц используется смесь металлоорганических соединений.

Во втором методе спектр получаемых материалов гораздо шире: от наночастиц металлов, оксидов – NiO, Fe₃O₄, CoO, MnO, до биметаллических – FePt, MnPt, FeCo [68] и триметаллических – Fe_xCo_yPt_{100-x-y} [69] наночастиц, ферритов – CoFe₂O₄, NiFe₂O₄ и core-shell наночастиц -FePt₂Fe₃O₄.

Разложение солей жирных кислот (третья группа методов) – относительно новый экспериментальный подход, привлёкший внимание исследователей возможностью прецизионно контролировать размер получаемых наночастиц.

В качестве исходных веществ для синтеза магнитных наночастиц используют разнообразные металлсодержащие соединения (МСС): карбонилы металла, металлоорганические соединения, соли карбоновых кислот и т.п. Чаще всего распад прекурсора происходит при нагревании или УФ-облучении, однако разработаны и другие способы воздействия на МСС, приводящие к получению наночастиц [8].

В работе [70] синтезированы наночастицы FeCo путем совместного разложения металлоорганических прекурсоров в атмосфере водорода. В работе [71] методом химического осаждения из паровой фазы получили нанокристаллы FeCo/ядро/оболочка (графит) и для применения в магнитно-резонансной томографии.

В работе [72] изучены структурные и магнитные изменения магнитных наночастиц FeCo, синтезированных металлографическим путем, во время мягкого контролируемого отжига.

Синтез наночастиц FeCo проводился следующим образом: 2 ммоль Fe(CO)₅ и 1 ммоль [Co(O³-C₈H₁₃)(O⁴-C₈H₁₂)] растворяют в метилбензоле в присутствии стабилизирующих веществ (как правило, смеси олеиновой кислоты и гексадециламина) и помещают в керамическую емкость, которую вводят в кварцевую трубку. Плотная закрытая кварцевая трубка переносится в печь для тепловой обработки. Процесс проводился в статической инертной атмосфере аргона при нагреве 150 °С в течении 48 часов. В конце процесса наночастицы были охлаждены естественным образом в трубке. Результаты исследования магнитных свойств согласуются с рентгеноструктурными исследованиями.

Намагниченность насыщения наночастиц FeCo $M_s=160 \text{ А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$ меньше по сравнению с объемным материалом, что может быть объяснено атомной неупорядоченной структурой поверхности наночастиц, а также наличием атомов углерода в структуре. При температурах отжига от 200 до 350 °С M_s снижается до $110 \text{ А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$. Что определяется более высокой концентрацией углерода в структуре наночастиц сплава. При 350 °С M_s минимальна, что

определяется бразованием карбида железа. После 400 °С происходит процесс кристаллизации FeCo с ОЦК решеткой и большинство атомов углерода покидают частицы сплава FeCo, что приводит к резкому скачку M_S , который достигает 90 % от объемной намагниченности (M_S Fe₆₀Co₄₀ = 235 A·м²/кг).

В работе [73] сообщается о способе синтеза биметаллических наночастиц FeCo на основе восстановительного разложения ацетилацетоната железа (III) и ацетилацетоната кобальта (II), в смеси поверхностно-активных веществ и 1,2-гексадекандиоле в смеси газа 93 % Ar+7 % H₂ при 300 °С.

Размер наночастиц контролируется путем изменения лигандов. Были получены наночастицы FeCo со средним размером 20 нм в смеси кислоты и олеиламина, где олеиламин использован в качестве поверхностно-активного вещества. Использование только олеиламина позволяет получать наночастицы FeCo, но форма частиц трудно контролируема и частицы склонны к коалесценции.

Полученные наночастицы являются монодисперсными. Рентгенограммы синтезированных образцов показывают типичную ОЦК структуру фазы сплава FeCo, подтверждая кристалличность наночастиц. Средний диаметр частиц FeCo, полученный по результатам рентгено-фазового анализа, составил 19 нм, что совпадает с размером наночастиц FeCo, определенном на просвечивающем электронном микроскопе (точность определения 7 %).

Для устранения окисления на воздухе наночастицы FeCo подвергали отжигу при 500 °С в течение 30 мин. в газовой смеси 93 % Ar+7% H₂ для формирования углеродной оболочки вокруг наночастиц FeCo и сохранения размеров и формы наночастиц.

Магнитные свойства наночастиц FeCo, зависят от размера наночастиц [73]. Намагниченность насыщения (M_S) составила 129 и 207 emu/g для 10 и 20 нм частиц FeCo соответственно. Измерения гистерезиса показывают, что, синтезированные наночастицы имеют ферромагнитный характер при комнатной температуре а величина коэрцитивной силы составляет 300 Э. Увеличение или уменьшение молярного соотношения Fe:Co приводило к снижению намагниченности.

Наблюдается резкое увеличение M_S отожженных наночастиц FeCo: $M_S=230$ emu/g, что очень близко к значению для объемного материала ($M_S=245$ emu/g).

Способ синтеза монодисперсных наночастиц FeCo посредством восстановительного разложения металлоорганических прекурсоров в присутствии поверхностно-активных веществ позволяет получать воспроизводимые результаты, но требует дополнительной стабилизации наночастиц посредством отжига. Желательно разработать метод получения наночастиц FeCo из металлоорганических прекурсоров одновременно с углеродной матрицей.

Химические методы осаждения наночастиц металлов и сплавов дают возможность: формировать наноструктуры непосредственно из наночастиц в коллоидных растворах, в широких пределах варьировать размеры наночастиц, менять адсорбционную оболочку синтезированных наночастиц для защиты от окисления, воздействовать на электронные свойства наночастиц, контролировать процессы нуклеации и роста наночастиц для получения желательного состава и формы наночастиц, использовать многочисленные соединения металлов и сплавов. Этот метод не требует сложного оборудования. В настоящее время в мире активно развиваются химические методы синтеза наночастиц FeCo в водной или водно-органической среде при комнатной температуре или незначительном нагреве.

1.4 Синтез металлоуглеродных нанокомпозитов из прекурсора полимер – соединение металла при ИК-нагреве

Синтез металлоуглеродных нанокомпозитов в системе полимер-соль металла-растворитель при использовании ИК-нагрева позволяет одновременно в одном процессе получить графитоподобную структуру матрицы за счет карбонизации полиакрилонитрила и наночастицы металла или сплава, равномерно распределенные в матрице, за счет восстановления металлов водородом, выделяющимся при нагреве полиакрилонитрила.

Анализ литературных данных о синтезе металлоуглеродных нанокомпозитов в системе полимер–соединение металла–растворитель при использовании ИК-нагрева свидетельствует о том, что свойства нанокомпозитов определяются структурой и особенностями полимера а также свойствами металла, морфологией и размером наночастиц металла, а также результатом взаимодействия наночастиц металла с пиролизованным полимером. Равномерному распределению НЧ способствует полимер, имеющий разветвленную структуру макромолекулы и полисопряженную структуру, например полиакрилонитрил. В процессе нагрева полимера выделяются газы (H , H_2 , CO , NH_3) восстанавливающие металлы. Наночастицы металлов окружены пиролизованным полимером, предотвращающим их агрегацию.

Экспериментально получены металлоуглеродные нанокомпозиты (МУНК) на основе полиакрилонитрила и соединений металлов (Me/C). В процессе ИК-пиролиза в прекурсор соединения металла-полиакрилонитрил происходят процессы циклизации нитрильных групп и образование $C=C$ и $C=N$ системы полисопряжения протекает в условиях сниженных температур. Металлы группы железа образуют различные комплексы с полимером [74, 75], за счет чего процесс циклизации. Так железо может координироваться как с нитрильными группами полимера, за счет чего преимущественно образуется $-C=C-$ система полисопряжения, так и с образовавшейся $-C=N-$ системой полисопряжения полиакрилонитрила. Кобальт, введенный в состав полимера в виде хлорида, образует комплексы в первую очередь с $-C=N-$

системой сопряжения. Аналогичная ситуация наблюдается и для композитов с хлоридом никеля. В композитах, содержащих железо, наблюдается более интенсивное комплексобразование, по сравнению с композитами, содержащими кобальт и никель.

По данным масс-спектрометрии [76] в продуктах пиролиза ПАН обнаружены ионы с массами: 1; 2; 16; 17; 18; 27; 28; 42; 43; 44. Эти массы соответствуют газообразным продуктам пиролиза $H_2(2)$, $CH_4(16)$, $NH_3(17)$, $H_2O(18)$, $HCN(27)$, $CO(28)$, $C_3H_6(42)$, $C_2H_4=NH(43)$, $CO_2(44)$.

Поэтому в условиях ИК-нагрева, наряду с формированием графитоподобной структуры матрицы, происходит эффективное восстановление соединения металла с участием водорода, выделяющегося при дегидрировании основной полимерной цепи ПАН [77- 80].

При разработке наноструктурированных композиционных материалов для создания дисперсных сред, поглощающих электромагнитное излучение, представляют интерес материалы, включающие наноразмерные частицы ферромагнитных металлов либо наноструктурированные ферромагнетики [81-84]. Перспективны системы, включающие биметаллические наночастицы [43, 85]. Ранее были синтезированы металлуглеродные нанокомпозиты, содержащие наночастицы сплавов $FeNi_3$, $CuZn$ [78, 86-88].

В результате ИК-нагрева композиций на основе полиакрилонитрила (ПАН) и соединений металлов группы железа при температурах 500 – 900 °С формируются нанокомпозиты (Fe/C , Co/C , Ni/C), в которых наночастицы металла, равномерно распределены в углеродной матрице. Размер наночастиц металла и распределение по размерам определяется условиями процесса получения нанокомпозитов, температурой ИК-нагрева и концентрацией металла в прекурсор, и лежат в диапазоне $5 < d < 25$ нм для Fe , $10 < d < 80$ нм для Co , $10 < d < 50$ нм для Ni в интервале температур синтеза $T=400-900$ °С при концентрации металла в прекурсор 10-30 вес. %. С ростом температуры синтеза средний (доминирующий) размер наночастиц металла увеличивается, при этом распределение смещается в сторону больших размеров наночастиц.

В работе [89] металлоуглеродный нанокомпозит Fe/C получен из прекурсора $Fe_{ph}/ПАН$.

По результатам рентгенофазового анализа степень аморфности нанокомпозита Fe/C уменьшается с увеличением интенсивности ИК-пиролиза. При увеличении температуры отжига до $T \geq 900^\circ C$ наблюдается появление фаз карбидов железа. В процессе ИК-пиролиза композитов при $1200^\circ C$ наряду с увеличением интенсивности отражений от фаз карбидов железа происходит сужение углеродного пика, характеризующее увеличение его кристалличности.

Исследование магнитных свойств нанокомпозитов показало, что полевая зависимость намагниченности для образцов, полученных при $T=700-1200$ °С, имеет ярко выраженный гистерезисный характер, указывающий на наличие ферромагнитной фазы. Увеличение

интенсивности ИК-пиролиза приводит к росту намагниченности насыщения (M_S) и увеличению остаточной намагниченности (M_R) образцов (см. таблицу 1.3).

В образцах нанокompозитов, полученных при интенсивности ИК-пиролиза ≥ 800 °С, насыщение достигается в полях около 4-6 кЭ. В то же время образцы, полученные при $T = 600$ °С и 700 °С, не насыщаются в полях до 9 кЭ, что указывает на существование в них суперпарамагнитной фазы. Обращает на себя внимание изменение коэрцитивной силы образцов при повышении температуры отжига. Максимум наблюдается при 900-1000 °С.

Таблица 1.3 Магнитные характеристики нанокompозита Fe/C

Температура ИК-пиролиза образца T , °С	Коэрцитивная сила H_C , Ое	Намагниченность насыщения M_S , G.cm ³ /g	Остаточная намагниченность M_R , G.cm ³ /g	M^R/M^S
600	128	0,53	0,069	0,13
700	92,5	0,68	0,12	0,16
800	532	1,6	0,50	0,31
1000	651	2,0	0,86	0,43
1100	475	2.8	1,5	0,55
1200	566	6,0	2,1	0,35

Таким образом, с увеличением температуры ИК-отжига увеличивается размер металлических кластеров, что приводит к росту коэрцитивной силы до тех пор, пока частицы сохраняют однодоменное состояние. Уменьшению H_C , скорее всего, соответствует разбиение наночастиц Fe на домены.

Увеличение намагниченности насыщения с ростом температуры ИК-отжига происходит параллельно с укрупнением металлических частиц и увеличением кристалличности фаз карбидов железа и углерода.

Магнитные характеристики образцов также существенно зависят от интенсивности ИК-пиролиза. Следует отметить, что для материалов, полученных при $T \geq 800$ °С, коэрцитивная сила превышает 0,5 кЭ, что свидетельствует о наличии большой магнитной анизотропии.

В работе [90] методами рентгеноструктурного анализа, мессбауэровской спектроскопии и магнитного фазового анализа установлено, что все исследованные образцы содержат фазы α -Fe и Fe₃C, причем температурный отжиг эффективно меняет соотношение фаз и размеры частиц с образованием оболочечных структур (предположительно типа Fe@Fe₃C), что позволяет управлять составом материала.

В работах [91-94, 78, 95-98] представлены результаты синтеза нанокompозитов Fe/C, Co/C, Ni/C, Cu/C, Ag/C, Si₃N₄/C, CdS/C, FeNi₃/C и др. на основе полиакрилонитрила, поливинилового спирта и полиэтилентерефталата.

В работе [95] были разработаны образцы радиопоглощающих материалов (РПМ), где дисперсный компонент на основе нанокompозита FeNi₃/C распределен в поливинилацетате с образованием слоя на диэлектрической основе (электротехнический картон марки «Б», ГОСТ 4194-88). В таблице 1.4 приведены параметры радиопоглощающих материалов на основе нанокompозита FeNi₃/C в зависимости от условий синтеза.

Таблица 1.4 Параметры радиопоглощающих материалов с нанокompозитом FeNi₃/C, полученным при различных условиях

№ обр.	Условия синтеза нанокompозита FeNi ₃ /C			$\rho_{\text{пов}}$ кг/м ²	$R_{\text{отр ср}}$		$S_{\text{ср}}, \%$	
					дБ	дБ		
	$C_{\text{Fe}}=C_{\text{Ni}}$ масс, %	$T_{\text{синтеза}}$ °C	Предварительный нагрев		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 °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

Проведены измерения поглощающих свойств образца, имеющего 4 слоя с дисперсным компонентом на основе нанокompозита FeNi₃/C. При $\rho_{\text{пов}}=1,2$ кг/м² поглощение ЭМИ составило 81 и 98 % в диапазонах частот 8÷12 и 25÷37 ГГц (таблица 1.4, образец 5) соответственно. Дальнейшее увеличение C_{Fe} и C_{Ni} до 30 масс. % приводит к снижению поглощению ЭМИ до 79 и 97 % в диапазонах частот 8÷12 и 25÷37 ГГц, соответственно, что связано с перколяционным эффектом металлических наночастиц.

Синтез нанокompозита FeNi₃/C реализуется в интервале 500–700 °C, что значительно меньше высокотемпературных методов получения FeNi₃, а также низкая стоимость полимеров и возможность формирования матрицы нанокompозита (нанокристаллический углеродный материал) из полимера, в которой образуются наночастицы металлов или сплавов делают данный метод экономически эффективным.

Из рассмотрения литературных данных по получению металлуглеродных нанокompозитов путем ИК-пиролиза прекурсоров соединения металлов-полиакрилонитрил можно сделать заключение, что выбор полиакрилонитрила позволяет получить прекурсор, обеспечивающий равномерное распределение металлов в нанокompозите, использовать ИК-нагрев прекурсора для формирования углеродной матрицы и сокращения продолжительности синтеза. Метод не требует водорода для восстановления материалов и дорогостоящих органических соединений. В настоящее время отсутствует технология получения нанокompозита FeCo/C с использованием ИК-нагрева прекурсора соединения металлов- полиакрилонитрил.

1.5 Диаграмма состояния железо-кобальт и фазовые превращения в сплавах FeCo

Co и Fe образуют твердые растворы ($\text{Co}_x\text{Fe}_{100-x}$) с объемно – центрированной кубической решеткой в широкой области составов. Сплавы Fe-Co являются магнитомягкими материалами. Намагниченность насыщения Fe-Co сплавов достигает максимума при содержании Co 35 ат. %, другие магнитные характеристики этих металлов также увеличиваются, когда они смешиваются.

Сплавы Fe-Co, близкие к эквиаtomному составу, имеют широкое технологическое применение, так как относятся к классу магнитомягких материалов, имеют высокую температуру Кюри и намагниченность насыщения максимальную среди металлов и сплавов группы железа.

Диаграмма состояния системы приведена на рисунке 1.10. В сплавах системы при 1499 °C протекает перитектическая реакция $\text{ж} \leftrightarrow \delta_{\text{Fe}} + \gamma_{\text{Fe}}$ в интервале составов 16,5...19,5 ат. % Co. В области 55...60 ат.% Co на кривой ликвидус имеется минимум при температуре около 1477 °C. Фаза δ -Fe образует замкнутую область, существующую до 1392 °C [99,100].

Кобальт повышает температуру полиморфного превращения железа от 911 до 985 °C при 45 ат.% Co. В богатых кобальтом сплавах область $\alpha + \gamma$ расширяется, и при 300 °C она располагается между 73,5 и 92,5 ат.% Co. В твердых растворах, богатых кобальтом, происходит бездиффузионное превращение $\gamma + \alpha \leftrightarrow \epsilon$. Температура превращения снижается до комнатной в сплавах с 91...93 ат.% Co.

В сплавах системы образуется одно или несколько промежуточных соединений, характер взаимодействия между которыми до сих пор точно не определен. Установлено существование упорядоченной структуры, базирующейся на составе соединения FeCo, содержащего 51,35 % (по массе) Co. По данным термического анализа, упорядочение начинается примерно при 730 °C, а термические эффекты наблюдаются в сплавах, содержащих 40,5...60,3 ат.% Co. Температура начала упорядочения 725...732 °C. При измерении электросопротивления,

твердости, магнитных и других свойств обнаружены аномалии в поведении соединения FeCo, скачкообразное изменение свойств при некоторых температурах.

Основываясь на результатах измерений некоторых физических свойств, высказано предположение о существовании сверхструктур, базирующихся на составах Fe_3Co и FeCo_3 , а при изучении рекристаллизации – предположение о существовании трех промежуточных фаз в системе. Для окончательного установления характера равновесий в данной системе ниже 730 °C нужны дополнительные исследования, поэтому на рис. соединения Co_3Fe , FeCo и Fe_3Co лишь обозначены.

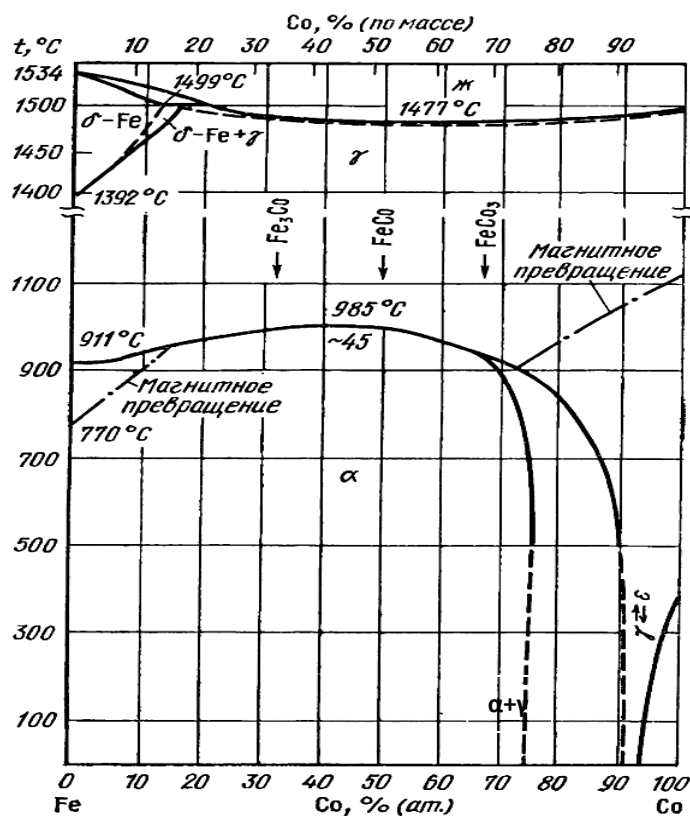


Рисунок 1.10 – Диаграмма состояния Fe-Co

В работе [101] представлена диаграмма состояния Fe-Co, в которой обозначен переход α – α' в сплавах FeCo при температуре 725 °C для состава $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$. Переход α – α' происходит с изменением структуры от фазы α (ОЦК) (A1) неупорядоченная фаза к структуре фазы α' – CsCl (B2) –упорядоченная фаза(рисунок 1.11). Этот порядок является важным и ответственным за механические свойства, но гистерезис этих сплавов и слабовлияющим на магнитные свойства.

В работе [101] методом углеродной дуги синтезированы наночастицы сплава $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}$ для систем ($x=0,0; 0,2; 0,4; 0,5; 0,6$ и $0,8$). В углубление в графитовом стержне помещалась смесь Fe и Co порошков, которые расплавлялись в индукционной печи до зажигания углеродной дуги.

Рисунок 1.12 (а) иллюстрирует намагничивание при 10 кЭ нанокompозита FeCo/C как функцию температуры нагрева – охлаждения ($T_{\max}=850\text{ }^{\circ}\text{C}$). Заметным в ветви нагрева является пик в $M(T)$ начинающийся при $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ и заканчивающийся при $750\text{ }^{\circ}\text{C}$, который соответствует на рисунке 1.11 переходу порядок (α) – неупорядок (α') при температуре $725\text{ }^{\circ}\text{C}$. Данные РФА подтверждают, что начальным состоянием нанокристаллов FeCo является неупорядоченность фазы (α) ОЦК структуры. Изменения в намагниченности при нагревании могут быть объяснены переходом неупоряд-порядок. Рисунок 1.12 (b) показывает температурные изменения коэрцитивности при нагревании и охлаждении нанокompозита FeCo/C.

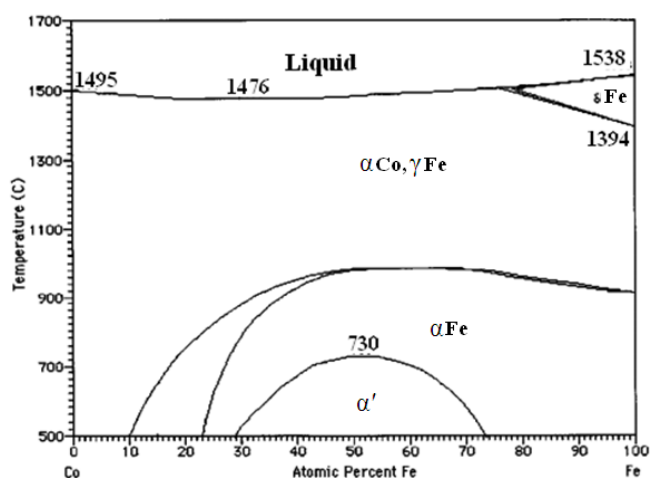


Рисунок 1.11 – Фазовая диаграмма Fe-Co показывающая поля фаз γ (fcc), α (ОЦК) и α' (CsCl)

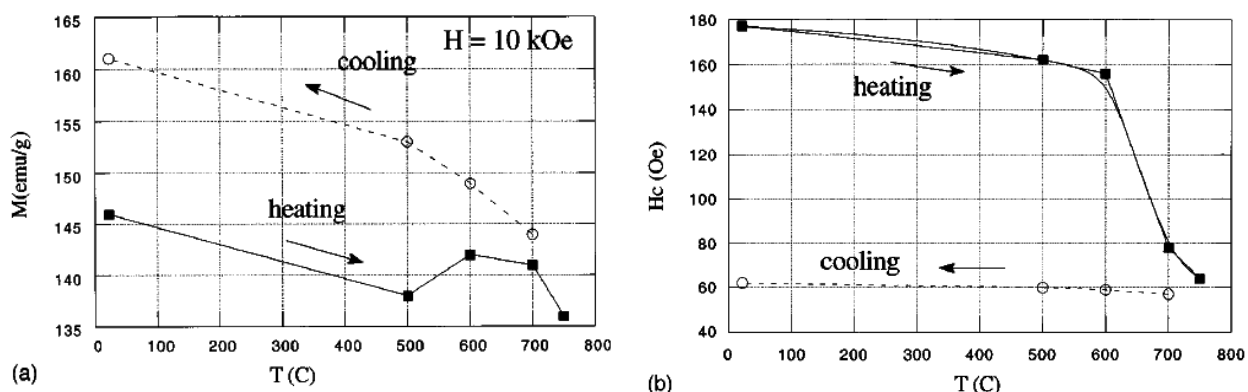


Рисунок 1.12 – (а)– Намагниченность насыщения при $H=10\text{ кЭ}$ как функция температуры нагрева и охлаждения ($T_{\max}=850\text{ }^{\circ}\text{C}$); (b)– Зависимость $M(T)$ для $H=500\text{ Э}$

Нагрев метастабильной разориентированной фазы приводит к значительному уменьшению коэрцитивности. При последующих циклах температуры метастабильная разориентированная фаза была много меньше распространена в термомагнитных откликах.

1.6 Заключение по главе 1

По результатам литературного обзора установлено что, литературе за последние 10 лет большое внимание уделяется получению наночастиц FeCo различными методами, в том числе защищенных графитовой оболочкой. Интерес к нанокompозиту FeCo/C объясняется тем, что сплав FeCo является магнитомягким материалом, показывающим наибольшую намагниченность насыщения, большую магнитную проницаемость при низких значениях коэрцитивной силы и высокую температуру Кюри ($\sim 900^\circ\text{C}$).

Физические методы синтеза наночастиц FeCo позволяют получать чистые металлические частицы; незначительное загрязнение газовыми включениями, хорошую адгезию напыляемого материала на подложку; возможность в процессе осаждения наночастиц получать углеродную пленку, защищающую их от окисления на воздухе; сверхтонкие пленки с малыми радиационными дефектами; воспроизводимость химического состава и размера наночастиц металлов и сплавов.

К недостаткам физических методов синтеза металлуглеродных нанокompозитов можно отнести сравнительно дорогое оборудование, необходимость предварительного синтеза исходного сплава FeCo и сложность масштабирования оборудования.

Химические методы осаждения наночастиц металлов и сплавов дают возможность формировать наночастицы в непосредственно коллоидных растворах, в широких пределах варьировать размеры наночастиц, менять адсорбционную оболочку синтезированных наночастиц для защиты от коалесценции частиц и окисления использовать для синтеза химических соединений марки ХЧ не очень высокую чистоту и степень совершенства структуры наночастиц. Контролировать процессы нуклеации и роста наночастиц для получения желаемого состава и формы наночастиц, использовать многочисленные соединения металлов для синтеза наночастиц металлов и сплавов. Этот метод не требует дорогостоящего оборудования. В настоящее время в мире активно развиваются химические методы синтеза наночастиц FeCo в водной или водно- органической среде при комнатной температуре или незначительном нагреве. К недостаткам химических методов получения наночастиц FeCo можно отнести необходимость термообработки в восстановительной среде для стабилизации наночастиц на воздухе, применение методик органической и неорганической химии с использованием дорогостоящих реактивов.

Проведенный анализ литературных данных выявил перспективу использования наночастиц FeCo как компонента, эффективно поглощающих сверхвысокочастотные (СВЧ) электромагнитные излучения материалов.

В работах посвященных синтезу наночастиц FeCo установлено, что FeCo является превосходным магнитомягким материалом, обладающим наибольшей намагниченностью насыщения и высокой температурой Кюри, эффективно поглощающим электромагнитное излучение. Поэтому весьма актуальной задачей является разработка основ технология получения нанокомпозитов FeCo/C из прекурсоров соединения металлов-полиакрилонитрил с использованием ИК-нагрева, которая и ставится в данной работе.

ГЛАВА 2 ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В ПРЕКУРСОРАХ $\text{Fe}_\text{ф.} - \text{Co}_\text{ац.}/\text{ПАН}$ И $\text{Fe}_\text{ац.ац.}-\text{Co}_\text{ац.}/\text{ПАН}$ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ИК-НАГРЕВА

2.1 Выбор исходных компонентов для синтеза нанокompозита FeCo/C

Полимеры с системой сопряженных связей обладают специфическими химическими (ограниченной растворимостью) и физическими (значительной электропроводностью, высокой фотоэлектрической чувствительностью, полупроводниковыми, каталитическими) свойствами. В подобных полимерах при значительной протяженности системы сопряжения связей возникает перекрытие π -орбиталей молекул углерода, приводящее к появлению делокализованных вдоль цепи молекул π -электронов. Образование системы сопряжения связей характерно для следующих полимеров: полиакрилонитрил, полиметалонитрил, полианилин, полиацетилен, полипиррол, полифенилен, полиантрацел, полистирол и др. Особенность полиакрилонитрила (ПАН) состоит в том, что не происходит разрыва цепи полимера на низкомолекулярные продукты (деполимеризация) и осуществляются интрамолекулярные превращения (внутримолекулярная поляризация), приводящие к возникновению в полимере системы сопряженных связей, т.е. деструкция ПАН при температурах до 250 °C не приводит к отщеплению боковых нитрильных групп. Образование полиеновой структуры происходит вследствие изменения химической структуры макромолекулы, в котором принимают участие нитрильные группы [74].

Для изготовления нанокompозита FeCo/C был выбран полиакрилонитрил, имеющий структуру длинных цепей макромолекул, переплетающихся между собой и способных легко образовывать сшитую пространственную структуру, а также химически взаимодействовать с соединениями металлов, образуя комплексы, позволяющие равномерно распределять металл в объеме полимера, а также затрудняющие диффузию и объединение атомов металлов.

При термической обработке в ПАН образуется полисопряженная система связей, обеспечивающая термическую устойчивость пиролизованной формы полимера до 300 °C. Полимерная цепь ПАН представляет собой углеводородную цепь с боковыми нитрильными группами, за счет которых могут осуществляться межмолекулярные сшивки и взаимодействие с соединениями металлов. За счет наличия у атома азота 5-ти электронов на внешней оболочке, из которых во взаимодействии с углеродом задействовано только 3, переходные металлы группы железа (Fe, Co, Ni) за счет высоких координационных чисел способны образовывать комплексы с нитрильными группами полимера.

ПАН имеет ряд преимуществ, оптимальных для синтеза металлоуглеродных нанокompозитов (МУНК):

- методика синтеза ПАН относительно несложная;

- производится в промышленных масштабах;
- способен образовывать совместные растворы различной концентрации и вязкости в полярных растворителях;
- в процессе пиролиза для ПАН характерны относительно невысокие потери массы, связанные с тем, что температура плавления значительно выше температуры образования циклической структуры молекул, характеризующейся развитой системой —C=C— и —C=N— полисопряженных связей;
- традиционно применяется для синтеза углеродных волокон.

Полиакрилонитрил производится с различной молекулярной массой от $30 \cdot 10^3$ до $250 \cdot 10^3$, плотность от $1,14 \text{ г·см}^{-3}$ до $1,17 \text{ г·см}^{-3}$, температура разложения 250°C , удельная электропроводность от 10^{-11} Ом·м до 10^{-12} Ом·м , кристаллизуется с трудом. Растворение в кислотах сопровождается гидролизом группы $\text{—C}\equiv\text{N}$. Растворяется в полярных растворителях, например в диметилформамиде, этилен- или пропиленкарбонате, 50 % – 70 % водных растворах LiBr, роданидов NH_4 , K или Na; перхлоратов Na, Ca или Ba; ZnCl_2 , HNO_3 и H_2SO_4 . ПАН не растворяется и не набухает в спиртах и углеводородах; не изменяется при воздействии атмосферных условий и солнечного света.

В работе использован полиакрилонитрил с молекулярной массой 100-250 тыс. ат. ед. являющийся линейным полимером акрилонитрила (аморфное вещество белого цвета). Структурная формула полиакрилонитрила представлена на рисунке 2.1.

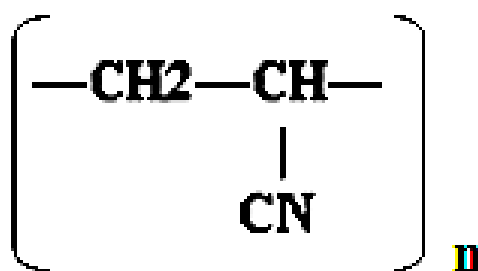


Рисунок 2.1 – Структурная формула ПАН

Химические превращения при нагреве полиакрилонитрила характеризуются двумя типами реакций. При низких температурах (от 150 до 200°C) в атмосфере воздуха протекают реакции с образованием метилениминной группировки >C=NH за счет отрыва водородного атома третичного углерода и его миграции к нитрильной группе соседней молекулы, что приводит к осуществлению интрамолекулярной реакции циклизации нитрильных групп, приводящей к разрыву тройных связей $\text{—C}\equiv\text{N—}$ нитрильных групп с последующим образованием системы сопряженных —C=N— связей (рисунок 2.2).

С ростом длительности термообработки при температурах 200 °С начинается дегидрирование основной цепи макромолекулы ПАН, сопровождающее образованием системы --C=C-- сопряженных связей [102].

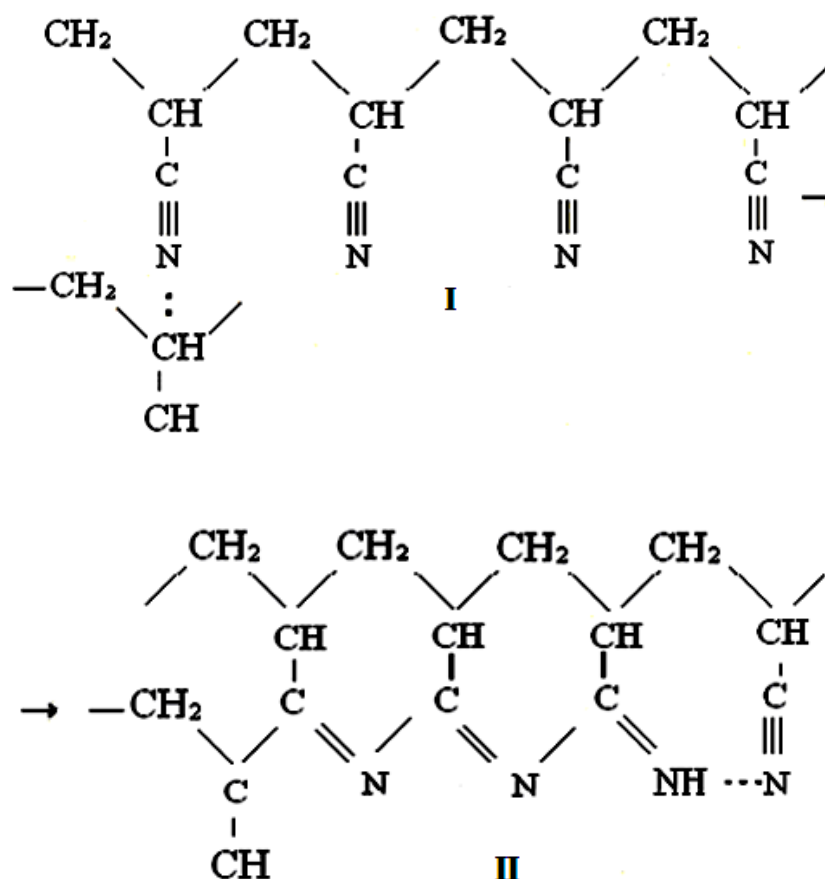


Рисунок 2.2 – Схема начальной стадии циклизации ПАН нитрильных групп при $T = 150 - 200\text{ }^{\circ}\text{C}$. I- исходный ПАН; II-циклизованная форма ПАН

В данной работе выбраны в качестве исходных два соединения железа различной валентности: ацетилацетонат железа (Fe^{+3}), ферроцен (Fe^{+2}), а также ацетат кобальта четырехводный и в качестве растворителя диметилформамид.

Ацетилацетонат железа (3) $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COCH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{O})_3$, ($\text{Fe}_{\text{ац.ац.}}$):

- физико-химическая характеристика: красновато-оранжевые кристаллы, $T_{\text{пл.}} = 179^{\circ}\text{C}$, растворим в ацетоне, бензоле, этаноле, хлороформе, но мало растворим в воде, устойчив в кислотах, разлагается при температуре выше 178°C , плотность $5,24\text{ г/см}^3$.

Ферроцен ($\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$), ($\text{Fe}_{\text{ф.}}$):

- физико-химическая характеристика: оранжевые кристаллы, температура плавления 173°C , растворим в органических растворителях, плотность $1,49\text{ г/см}^3$, разлагается при температуре выше 470°C , возгоняется на воздухе.

Ацетат кобальта четырёхводный ($\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), (Co_{ac}):

- физико-химическая характеристика: красновато-фиолетовые кристаллы, температура плавления 146 °С (с разложением), хорошо растворим в воде (33,7 % по массе при 25 °С), растворим в уксусной кислоте, изобутиловом и амиловом спиртах, амилацетате, плохо растворим в этаноле (0,29 % при 25 °С), плотность – 1,711 г/см³;

Диметилформамид ($(\text{CH}_3)_2\text{NC}(\text{O})\text{H}$), (ДМФА):

- физико-химическая характеристика: бесцветная вязкая жидкость со слабым специфическим «рыбным» запахом из-за наличия продукта разложения — диметиламина. В чистом виде практически без запаха, температура кипения +153 °С, температура плавления -61 °С, температура вспышки +59 °С, плотность 0,9445 г/см³.

ДМФА выбран в качестве растворителя, т.к. не вносит дополнительные химические примеси, является полярным растворителем, в котором хорошо растворимы выбранные соединения металла и ПАН. Свойства нанокompозита FeCo/C определяются чистотой исходных компонентов. В работе использовались исходные вещества марки «хч».

2.2 Методика приготовления прекурсоров $\text{Fe}_{\text{ac,ac}}\text{--Co}_{\text{ac}}/\text{ПАН}$ и $\text{Fe}_{\text{ф}}\text{--Co}_{\text{ac}}/\text{ПАН}$

Полиакрилонитрил (ПАН) синтезировали в присутствии окислительно-восстановительной каталитической системы по методике [79].

Прекурсоры нанокompозитов готовили путем растворения в ДМФА ПАН и соединений металлов: Co_{ac} , $\text{Fe}_{\text{ac,ac}}$ или $\text{Fe}_{\text{ф}}$. Пленки прекурсоров получали из совместного раствора в ДМФА (Fluka, 99.5 %) ПАН, ацетата кобальта (AcrosOrganics, 99 %) и ацетилацетоната железа (AcrosOrganics, 99 %) или ферроцена с последующим удалением растворителя при $T = 70$ °С в процессе сушки прекурсора в термошкафу в течении 8 часов.

Схема приготовления прекурсоров металлоуглеродных нанокompозитов FeCo на основе ПАН приведена на рисунке 2.3.

С целью равномерного распределения металла в полимере приготавливался совместный раствор ПАН, солей железа и кобальта в диметилформамиде. Сначала растворялся ПАН в ДМФА, т.к. процесс более длительный (~ 3 ч), что определяется высокой молекулярной массой полимера. Затем добавлялись соли металлов и путем периодического перемешивания вручную и подогрева раствора до температуры 50 °С в термошкафу в течение 2 ч получали совместный раствор. Концентрация ПАН в растворе составляла 5 масс.%, концентрация металлов – 10-50 масс.% от массы ПАН, соотношение массы металлов Fe:Co составляло 1:3, 1:1, 3:1. Выбор данных соотношений определяется наличием на фазовой диаграмме стабильного сплава FeCo и метастабильных фаз FeCo_3 , Fe_3Co . Металл вводился в виде солей, поэтому расчет производился по металлу.

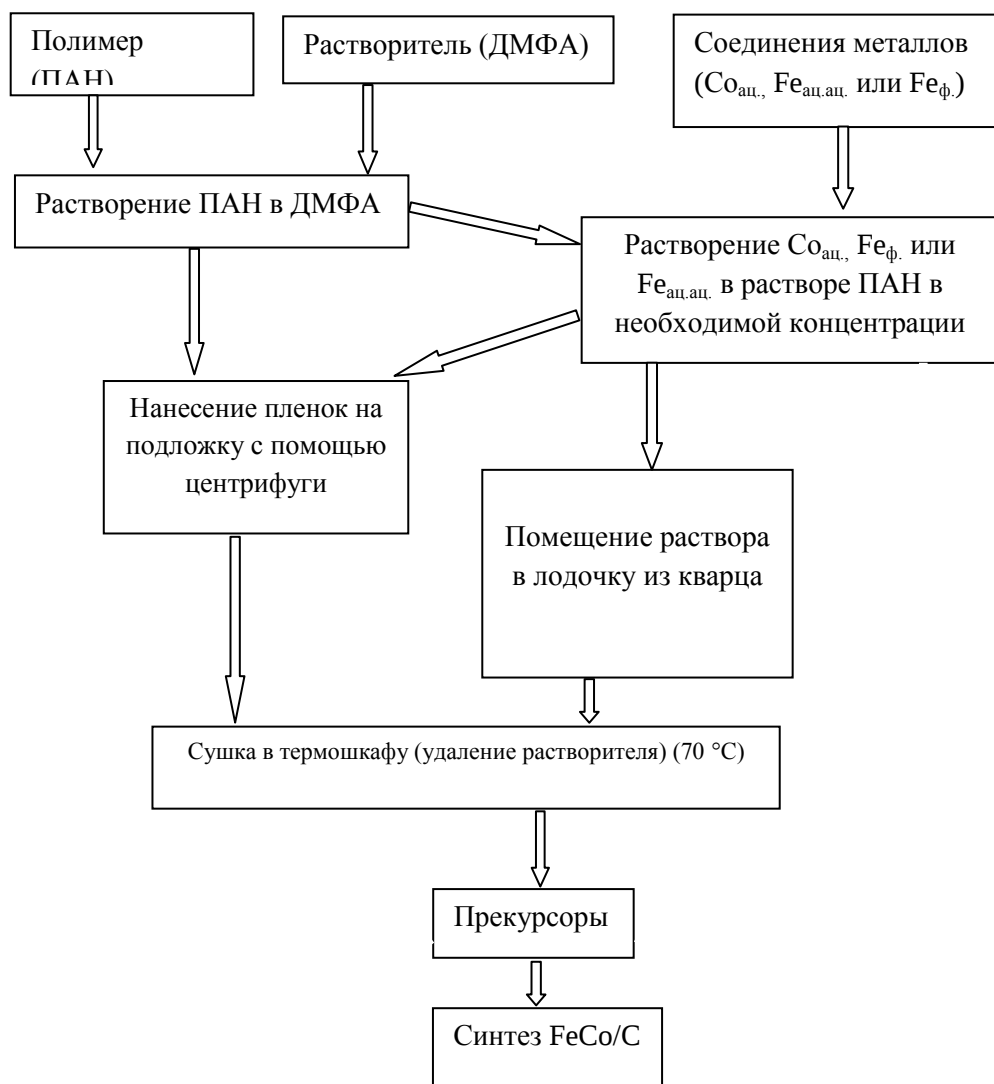


Рисунок 2.3 – Схема получения прекурсоров металлоуглеродных наноконпозитов FeCo/C на основе ПАН

Готовые растворы $\text{Fe}_{\text{ac.ac.}}\text{--Co}_{\text{ac.}}/\text{ПАН}/\text{ДМФА}$ или $\text{Fe}_{\text{ф.}}\text{--Co}_{\text{ac.}}/\text{ПАН}/\text{ДМФА}$, подвергали сушке с целью удаления растворителя (диметилформамида). Сушка производилась при температурах $T \leq 70^\circ\text{C}$ в термощкафу в течении 8 часов. Температура сушки в заданном диапазоне не приводит к началу процессов химических превращений в исходном растворе. Для получения пленок наноконпозитов раствор наносился на кварцевые подложки с помощью центрифуги с последующей сушкой в термощкафу при $T \leq 70^\circ\text{C}$ в течении 1 часа.

После сушки твердый остаток (прекурсор) $\text{Fe}_{\text{ac.ac.}}\text{--Co}_{\text{ac.}}/\text{ПАН}$ или $\text{Fe}_{\text{ф.}}\text{--Co}_{\text{ac.}}/\text{ПАН}$ использовался для исследования кинетики гетерогенных химических реакций, протекающих в прекурсорах под действием ИК-нагрева и приводящих к формированию металлоуглеродных наноконпозитов FeCo/C, методами термогравиметрического анализа и дифференциальной

сканирующей калориметрии, а также УФ-спектроскопии.

2.3 Исследование химических превращений в прекурсорах $\text{Fe}_{\text{ац.ац}}\text{--Co}_{\text{ац.ац}}/\text{ПАН}$ и $\text{Fe}_{\text{ф.}}\text{--Co}_{\text{ац.ац}}/\text{ПАН}$ методом УФ- спектроскопии

Исследование методом УФ-спектроскопии проводилось на спектрометре UV–1700 Pharma Speed Schimadzy. Образцы прекурсоров представляли собой тонкие пленки $\sim 2\text{--}3$ мкм на кварцевых подложках, что позволяет избежать поглощения излучения подложкой в коротковолновом диапазоне.

На рисунках 2.4 и 2.5 приведены УФ спектры ПАН и прекурсоров $\text{Fe}_{\text{ац.ац}}\text{--Co}_{\text{ац.ац}}/\text{ПАН}$, $\text{Fe}_{\text{ф.}}/\text{ПАН}$, $\text{Fe}_{\text{ац.ац.}}/\text{ПАН}$, $\text{Fe}_{\text{ф.}}/\text{ПАН}$ и $\text{Co}_{\text{ац.ац.}}/\text{ПАН}$.

Приведенные спектры позволяют оценить наличие взаимодействий между $\text{Fe}_{\text{ац.ац.}}$, $\text{Fe}_{\text{ф.}}$ и $\text{Co}_{\text{ац.ац.}}$ с ПАН и между собой на стадии сушки прекурсоров $\text{Fe}_{\text{ац.ац}}\text{--Co}_{\text{ац.ац}}/\text{ПАН}/\text{ДМФА}$ и $\text{Fe}_{\text{ф.}}\text{--Co}_{\text{ац.ац}}/\text{ПАН}/\text{ДМФА}$. В спектрах (рисунок 2.4) присутствуют области поглощения с $\lambda_{\text{max}}=270$ и 360 нм, связанные с электронным переходом $\pi\text{--d}$ типа, характеризующим образование донорно-акцепторных комплексов солей металлов ($\text{Fe}_{\text{ац.ац.}}$, $\text{Fe}_{\text{ф.}}$ и $\text{Co}_{\text{ац.ац.}}$) с кратными связями нитрильной группы, а также переходами $n\text{--d}$ типа с нитрильными группами ПАН, обусловленных взаимодействием d-орбиталей переходного металла с электронной парой атома азота в ПАН.

Для прекурсоров $\text{Fe}_{\text{ац.ац}}\text{--Co}_{\text{ац.ац}}/\text{ПАН}$ взаимодействие между соединениями металлов и ПАН проявляется в спектрах более сильно, чем в прекурсор $\text{Fe}_{\text{ф.}}\text{--Co}_{\text{ац.ац}}/\text{ПАН}$, а именно, наблюдаются четыре характерных для комплексного взаимодействия максимума: два в области $190\text{--}290$ нм ($n\text{--d}$ -переход) и два в области $320\text{--}500$ нм ($\pi\text{--d}$ переход).

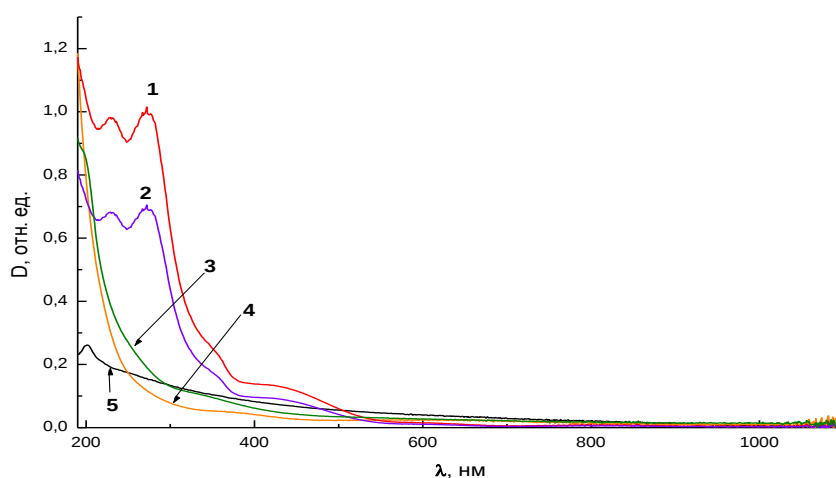


Рисунок 2.4 – УФ-спектры пленок прекурсоров после сушки в термощкафу при $T \leq 70$ °C: 1 - $\text{Fe}_{\text{ац.ац.}}/\text{ПАН}$; 2 – $\text{Fe}_{\text{ац.ац.}}\text{--Co}_{\text{ац.ац.}}/\text{ПАН}$ (1:1); 3 – $\text{Fe}_{\text{ф.}}\text{--Co}_{\text{ац.ац.}}/\text{ПАН}$ (1:1); 4 – $\text{Co}_{\text{ац.ац.}}/\text{ПАН}$; 5 – $\text{Fe}_{\text{ф.}}/\text{ПАН}$

Следует отметить, что пленки, содержащие ацетилацетонат железа обладают более сильным поглощением, что свидетельствует о более сильном взаимодействии металла с нитрильными группами ПАН и формировании более устойчивых комплексов.

С ростом температуры обработки пленок до 300 °С общая по всему спектру интенсивность поглощения пленок возрастает, при этом наблюдается сдвиг полосы края поглощения в длинноволновую область, что свидетельствует о формировании развитой системы $-C=C-$ и $-C=N-$ сопряжения. (рисунок 2.5, 2.6).

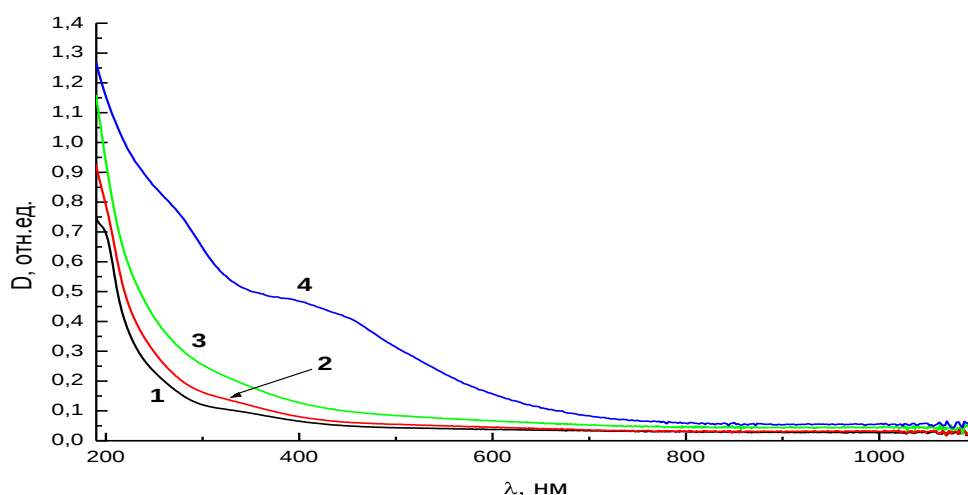


Рисунок 2.5 – УФ-спектры пленок прекурсоров $Fe_{ф.} - Co_{ац.}/ПАН$
1 – 70 °С; 2 – 130 °С; 3– 200 °С; 4– 300 °С

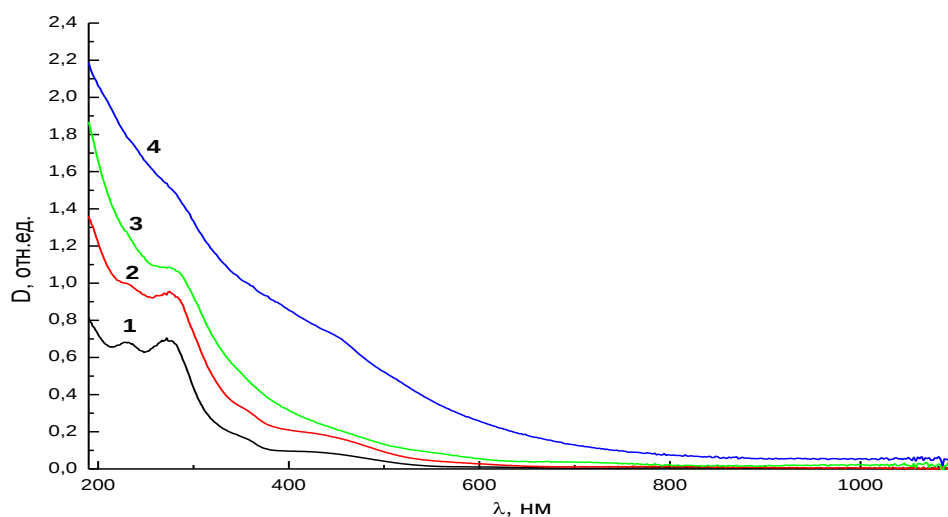


Рисунок 2.6 – УФ-спектры пленок прекурсоров $Fe_{ац.ац.} - Co_{ац.}/ПАН$
1 – 70 °С; 2 – 130 °С; 3– 200 °С; 4– 300 °С

Одновременно, снижается интенсивность полос поглощения в области 190–290 нм, отвечающих комплексам с нитрильными группами, что с учетом сдвига края полосы поглощения свидетельствует о перекомплексовании металлов и об образовании комплексов с двойными связями системы сопряжения ПАН.

Характер комплексобразования солей металлов с ПАН отличается для различных соединений железа. Так в случае использования ферроцена интенсивность полос с максимумом 290 и 360 нм существенно ниже, чем для ацетилацетоната железа (рисунок 2.4). Такая разница может определяться в первую очередь взаимодействием ферроцена как с ПАН за счет взаимодействия железа и нитрильных групп полимера, так и с возможностью формирования комплексов с растворителем (ДМФА) за счет взаимодействия пентадиенильных колец, что приводит к возникновению связанного растворителя, который удаляется только при нагреве выше 70 °С, что проявляется в виде полосы смещения полосы 360 нм в область длинных волн (до 390 нм) (рисунок 2.5). Сдвиг края области поглощения свидетельствует о формировании протяженной системы $-C=C-$ и $-C=N-$ полисопряжения.

Для прекурсора на основе ацетилацетоната железа относительная интенсивность полос в области 320–500 нм, напротив, снижается (рисунок 2.6), что может свидетельствовать о распаде соединения железа до оксида, а сдвиг края полосы поглощения – о формировании развитой системы $-C=C-$ и $-C=N-$ сопряжения. Также, как уже было отмечено выше, наблюдается смещение полосы 360 нм во всех образцах в длинноволновую область, что в данном случае свидетельствует о распаде комплексов с нитрильными группами ПАН и образовании комплексов с $-C=N-$ системой сопряжения.

Таким образом, использование ацетилацетоната железа в прекурсор способствует образованию более устойчивых комплексов с нитрильными группами, что обеспечивает с одной стороны более стабильное распределение металла в прекурсор, с другой стороны, позволяет снизить потери металла в процессе ИК-нагрева и контролировать содержание металла в нанокompозите. Кроме того, более сильное поглощение света таких прекурсоров по сравнению с прекурсорами на основе ферроцена, способствует более сильному поглощению ИК-излучения при термообработке, что приводит к интенсивному процессу формирования циклической структуры молекул ПАН и более развитой системы полисопряжения.

2.4 Термодинамический анализ реакций, происходящих в процессе получения нанокompозитов в прекурсорах $Fe_{ac,ac}-Co_{ac}/ПАН$ и $Fe_{ф.}-Co_{ac}/ПАН$ при ИК нагреве

Для разработки технологии получения нанокompозитов $FeCo/C$ проведен термодинамический расчет методом минимизации энергии Гиббса системы возможных химических реакций, протекающих в системах $Fe_{ac,ac}-Co_{ac}/ПАН$ и $Fe_{ф.}-Co_{ac}/ПАН$ и

приводящих к образованию соединения FeCo. Анализ энергии Гиббса реакций позволил установить вероятность их протекания и оптимальные температурные интервалы проведения этих реакций.

Расчет производился по следующей схеме:

Для реакции $aA + bB \rightarrow cC + dD$ согласно закону Гесса можно записать [103]:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{\text{реакции}}^0 - T \cdot \Delta S_{\text{реакции}}^0 \quad (2.1)$$

$$\text{где } \Delta H_{\text{реакции}}^0 = c \cdot \Delta H_{\text{обр}}^0 (C) + d \cdot \Delta H_{\text{обр}}^0 (D) - a \cdot \Delta H_{\text{обр}}^0 (A) - b \cdot \Delta H_{\text{обр}}^0 (B) \quad (2.2)$$

$$\Delta c_p = c \cdot c_p (C) + d \cdot c_p (D) - a \cdot c_p (A) - b \cdot c_p (B) \quad (2.3)$$

$$\Delta H_{\text{реакции}}^T = \Delta H_{\text{реакции}}^0 + \int_{298}^T \Delta c_p dT \quad (2.4)$$

$$\Delta S_{\text{реакции}}^0 = c \cdot \Delta S_{298}^0 (C) + d \cdot \Delta S_{298}^0 (D) - a \cdot \Delta S_{298}^0 (A) - b \cdot \Delta S_{298}^0 (B) \quad (2.5)$$

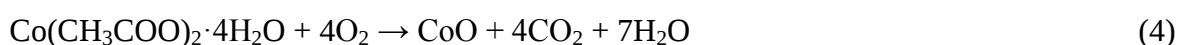
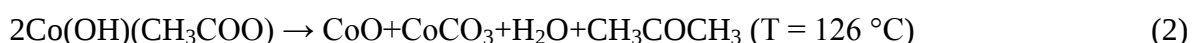
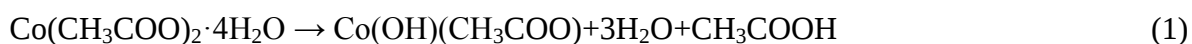
Значения стандартных теплот образования ($\Delta H_{\text{обр}}^0$), теплоемкостей (c_p) и стандартных абсолютных энтропий (ΔS_{298}^0) участвующих в реакции веществ взяты из справочников [104-106].

В литературе отсутствуют значения стандартных теплот образования ($\Delta H_{\text{обр}}^0$), теплоемкостей (c_p) и стандартных абсолютных энтропий (ΔS_{298}^0), для Fe_ф.

В процессе ИК-нагрева прекурсоров, представляющих собой системы Fe_{ац,ац}-Co_{ац}/ПАН и Fe_ф-Co_{ац}/ПАН могут протекать как реакции разложения исходных соединений металлов, так и восстановления их за счет газообразных продуктов деструкции ПАН, среди которых присутствуют H, H₂, CO которые являются эффективными восстановителями для солей металлов.

В системе полимер – соли металлов протекает ряд параллельных реакций с участием солей металлов, приводящих к формированию наночастиц сплава FeCo.

Рассмотрим возможные реакции разложения исходных соединений металлов и их окисления кислородом воздуха:



На рисунке 2.7 представлены зависимости ΔG от температуры для реакций (3) и (4).

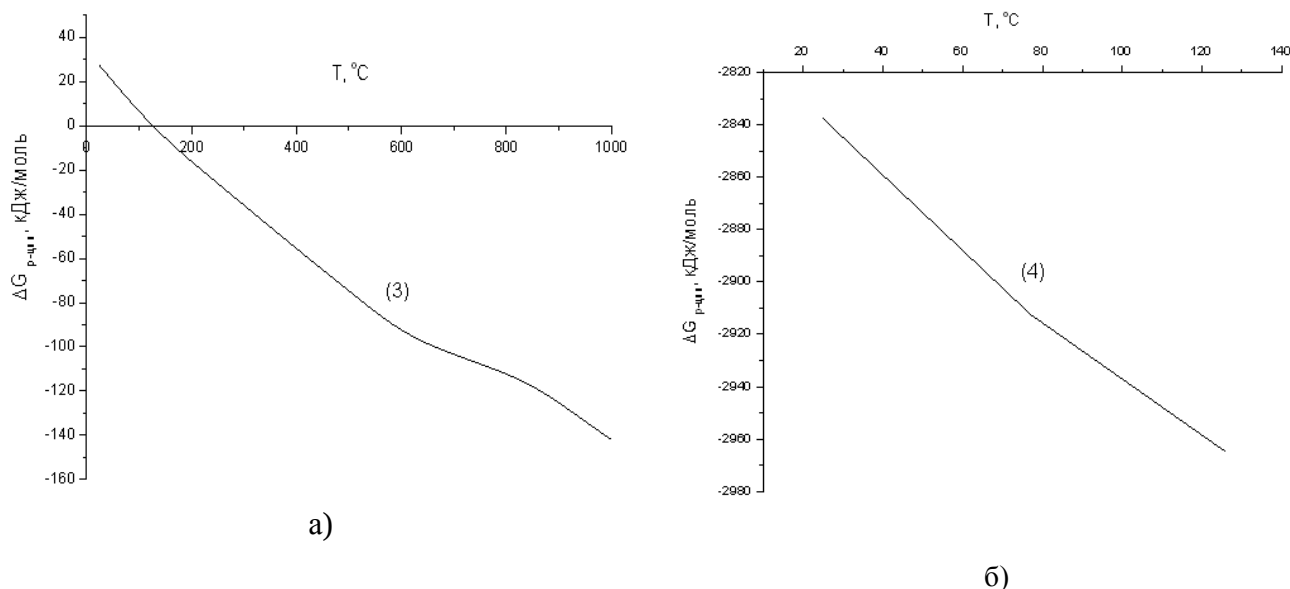
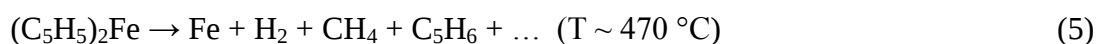
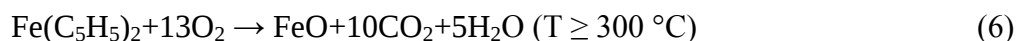


Рисунок 2.7 – Зависимости ΔG от температуры для реакций: а - (3) и б - (4)

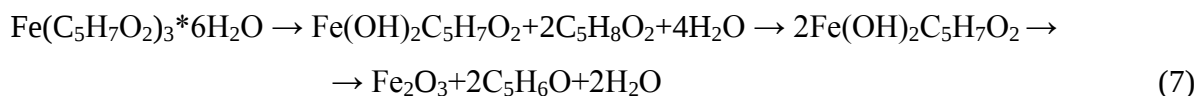
В работах [107-110] рассмотрена реакция разложения ферроцена:



С другой стороны, по данным работы [96] возможно протекание реакции окисления при $T \geq 300^\circ\text{C}$ [111]:

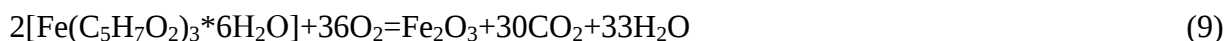
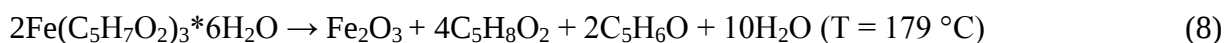


Процесс разложения ацетилацетоната железа также протекает без участия кислорода и по данным работы [112] схема протекания реакции разложения следующая:



Реакции в присутствии кислорода для ацетилацетоната железа рассмотрены в работе [113].

Таким образом, химические реакции, происходящие в ацетилацетонате железа в присутствии кислорода и в инертной атмосфере, можно представить в виде:



Зависимость ΔG от температуры для реакции (9) представлена на рисунке 2.8.

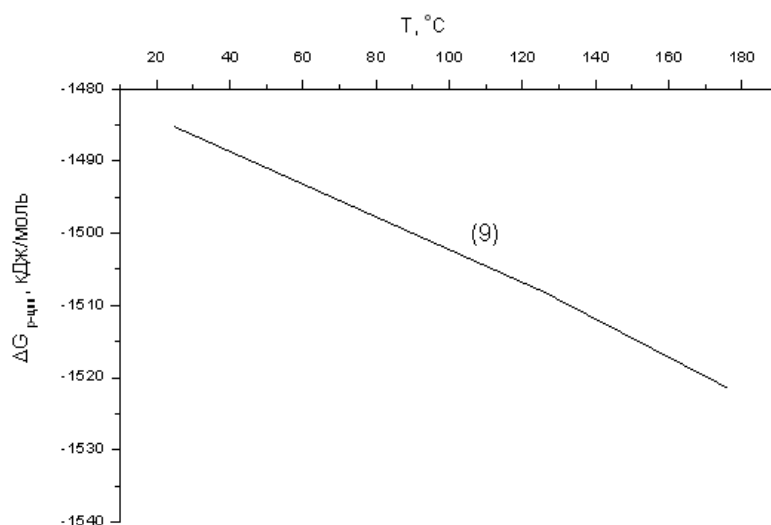


Рисунок 2.8 – Зависимости ΔG от температуры для реакции (9)

С учетом рассмотрения различных возможных механизмов разложения соединений металлов (кислородный и бескислородный) можно сделать вывод, что на практике мы имеем дело с комбинацией данных механизмов, т.к. в процессе деструкции ПАН при ИК-нагреве в области температур 150-200 °С происходит выделение водорода. С другой стороны, процесс проводится в вакууме (10^{-2} - 10^{-3} мм рт. ст.), что объясняет наличие кислорода и может приводить к формированию окисленных форм металла, в том числе вторично окисленным. Таким образом, дальнейшее восстановление металлов в процессе основной стадии ИК-нагрева, проводимой в вакууме, будет происходить из оксидов.

По данным масспектрометрии, приведенным в работе [102] при деструкции ПАН выделяются различные газообразные соединения, среди которых H_2 и CO. Поэтому для оксидов металлов восстановление возможно с использованием различных восстановителей. В системе «соединение металла-ПАН» в процессе ИК-нагрева могут участвовать в восстановлении металла, в первую очередь, молекулярный водород и атомарный водород (т.к. процесс восстановления металла протекает в твердой фазе и при деструкции ПАН происходит отрыв именно атомов водорода). Также возможны реакции с оксидом углерода (CO) и углеродом, т.к. ПАН является карбоцепным полимером, при карбонизации которого формируется углеродный материал.

Рассмотрены реакции восстановления металлов из оксидов. Возможные реакции восстановления кобальта из оксида:





Зависимость ΔG от температуры для реакции (10)-(13) представлена на рисунке 2.9.

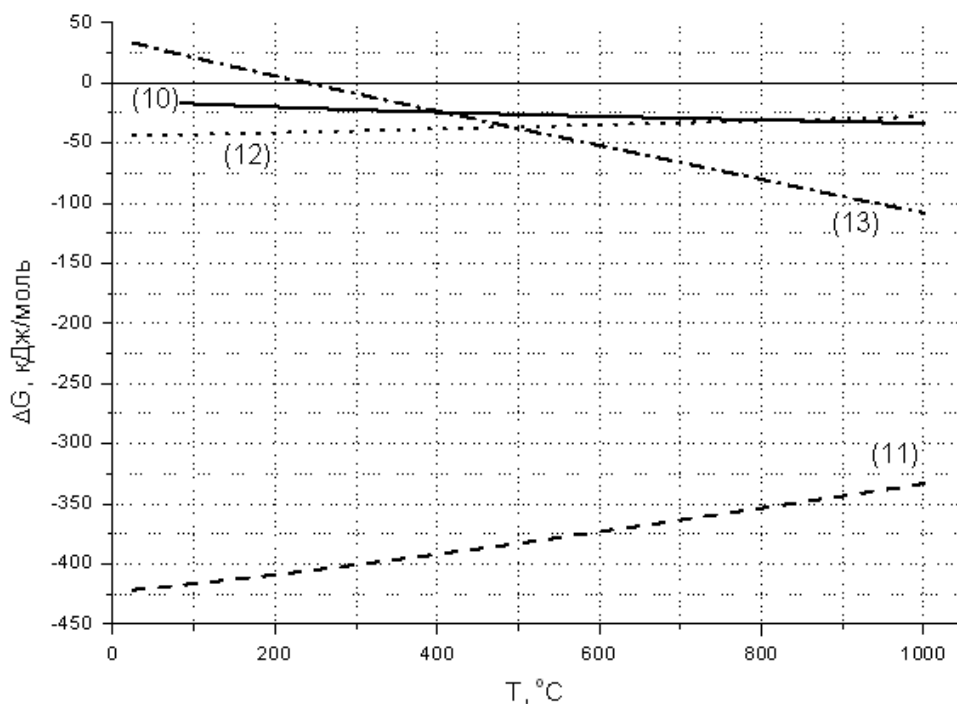


Рисунок 2.9 – Зависимости ΔG от температуры для реакций (10)-(13)

Следует отметить, что согласно расчетам, любой из вышеперечисленных компонентов может восстановить кобальт до нульвалентного состояния, при чем свыше 240 °C возможно восстановление кобальта даже углеродом. На практике, в системах «ПАН-Соединение кобальта» восстановление металла происходит при $T \geq 200$ °C, что соответствует области температур начала дегидрирования основной полимерной цепи ПАН, сопровождающемуся выделением водорода.

В случае соединений железа возможны три пути протекания процесса восстановления металла до нульвалентного состояния. Первый путь – « $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}$ ». Возможные реакции и результаты расчета реакций представлены ниже.





Зависимость ΔG от температуры для реакций (14)-(17) представлена на рисунке 2.10.

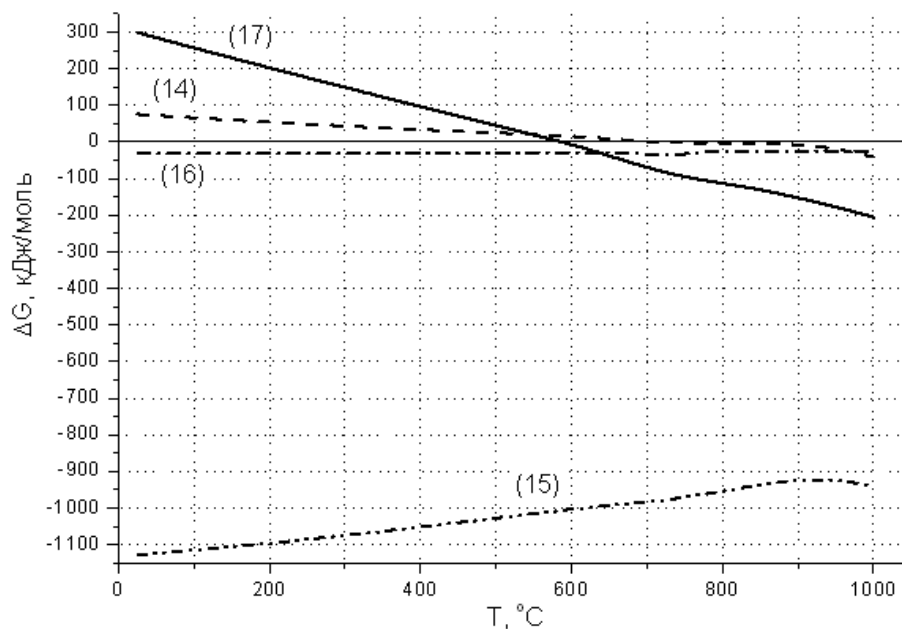


Рисунок 2.10 – Зависимости ΔG от температуры для реакций (14)-(17)

Согласно расчетам, восстановление до нульвалентного железа по реакциям (14), (17) возможно только в области высоких температур (более 500 °C), тогда как восстановление с помощью CO и атомарного водорода принципиально возможно во всем предложенном интервале. На практике, в процессе деструкции ПАН выделение CO начинается при температурах выше 350 °C.

Второй механизм восстановления железа возможен в случае недостатка восстановительного агента, что происходит в ходе реального процесса деструкции ПАН. Сначала железо из Fe^{3+} переходит в Fe^{2+} , а затем при наличии необходимого количества восстанавливающего агента восстанавливается до нульвалентного состояния. Реакции восстановления Fe^{3+} до Fe^{2+} можно записать следующим образом ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{FeO}$):



Зависимость ΔG от температуры для реакций (18)-(21) представлена на рисунке 2.11.

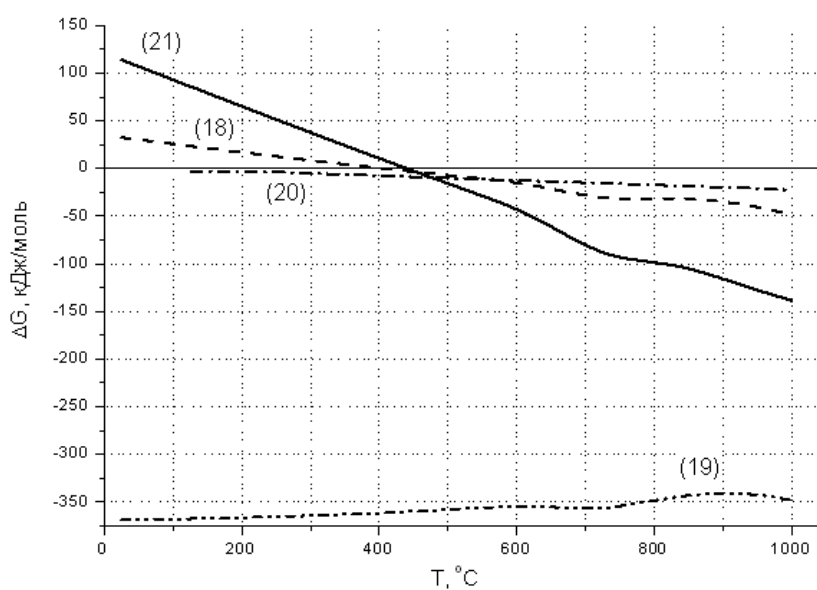


Рисунок 2.11 – Зависимости ΔG от температуры для реакций (18)-(21)

Реакции восстановления Fe^{2+} до Fe^0 можно записать ($\text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$):



Зависимость ΔG от температуры для реакций (22)-(25) представлена на рисунке 2.12.

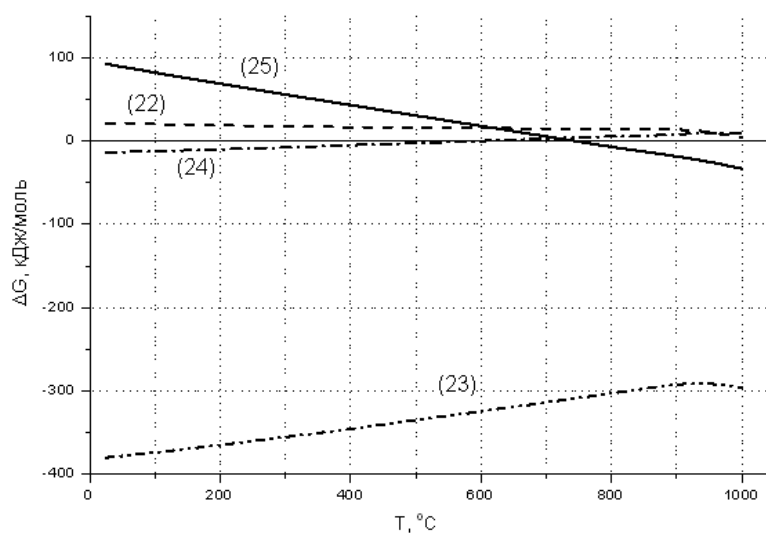


Рисунок 2.12 – Зависимости ΔG от температуры для реакций (22)-(25)

Согласно полученным результатам расчета реакций следует, что восстановление железа до нульвалентного состояния возможно посредством атомарного водорода, а в области высоких температур с помощью углерода и молекулярного водорода. Формирование FeO возможно любыми из перечисленных реагентов при температурах $T \geq 440$ °С. По результатам РФА и мёссбауэровской спектроскопии нами было зафиксировано наличие всех вариантов оксидов железа в образцах, синтезированных при $T = 300$ °С. При этом, по результатам РФА, кобальт присутствовал в нульвалентном состоянии. Также зафиксировано наличие фазы типа магнетита, который может являться продуктом взаимодействия оксидов двух- и трехвалентного металла.

Из представленных зависимостей очевидно, что из реакций восстановления оксидов Fe и Co имеют преимущество реакции восстановления атомарным и молекулярным водородом, выделяющимся при пиролизе ПАН. Также существенное влияние на процесс восстановления может вносить оксид углерода. Но для процессов с его участием необходимы более высокие температуры ИК-нагрева, что связано с образованием оксида углерода при температурах ИК-нагрева, превышающих 300 °С.

Представляет интерес, рассмотреть третий путь формирования металла через образование магнетита либо феррита кобальта. Образование магнетита возможно по реакции:



Для оценки возможности образования феррита кобальта CoFe_2O_4 произведен расчет следующей реакции:



Температурная зависимость ΔG реакций (26)-(27), представлена на рисунке 2.13.

Полученные значения ΔG реакции образования феррита кобальта и магнетита за счет взаимодействия соответствующих оксидов свидетельствуют о возможности протекания этой реакции в широком диапазоне температур. Участие атомарного и молекулярного водорода, по-видимому, состоит в восстановлении части железа Fe^{3+} до Fe^{2+} . Сравнение значений энергии Гиббса процесса формирования магнетита и феррита кобальта показало, что последний может образовываться несколько легче, чем магнетит. Следовательно, формирование феррита кобальта возможно при более низких температурах ИК-обработки прекурсоров, по сравнению с магнетитом.

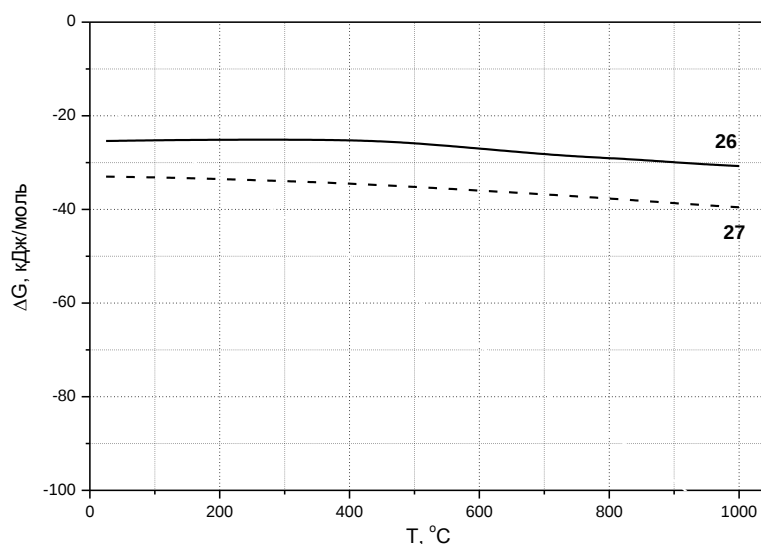


Рисунок 2.13 – Зависимость ΔG реакции образования магнетита и феррита кобальта от температуры по реакциям (26)-(27)

С учетом этого, мы рассмотрели возможность формирования металлов и сплава FeCo за счет восстановления CoFe_2O_4 . Ниже представлены возможные реакции образования Fe и Co из CoFe_2O_4 :

Зависимость ΔG реакций восстановления CoFe_2O_4 от температуры представлены на рисунке 2.14.



Как показали расчеты, восстановление феррита кобальта до отдельных металлов по реакциям (28)-(32) возможно, причем восстановление углеродом происходит при температурах $T \geq 630$ °C, тогда как молекулярный водород способен восстановить феррит кобальта только при температуре выше 940 °C. Протекание реакции (29), в которой участвует атомарный водород слабо реализуемо на практике, т.к. предыдущие расчеты показывают, что металлы восстановятся до нульвалентного состояния раньше, чем произойдет образование феррита кобальта. Поэтому данная реакция может способствовать синтезу наночастиц сплава при низких температурах получения нанокомпозитов.

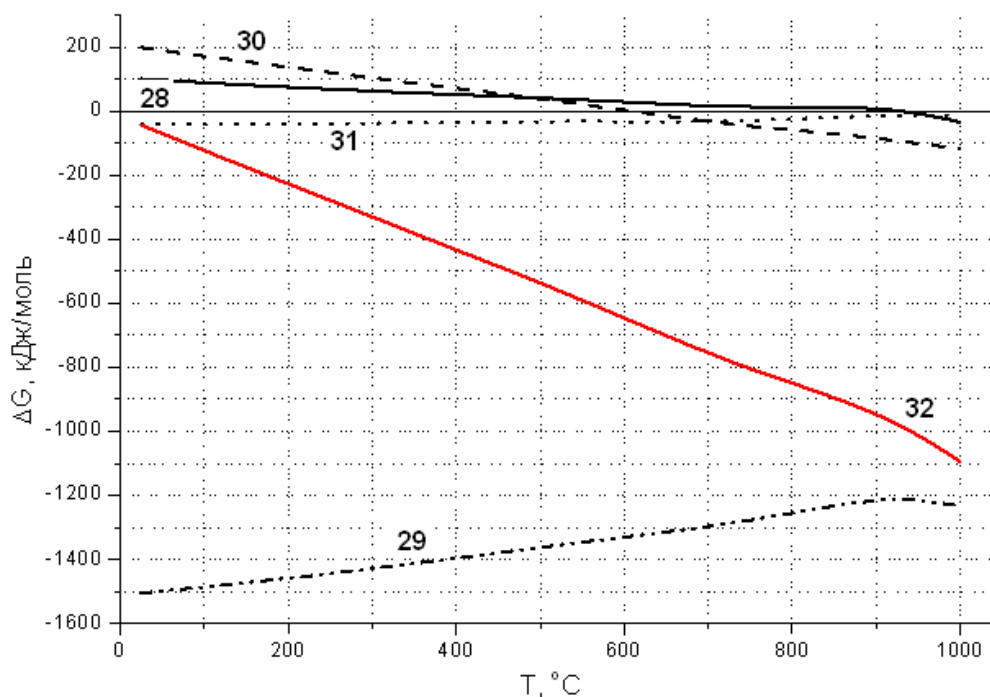


Рисунок 2.14 – Зависимости ΔG реакций восстановления CoFe_2O_4 (28)-(32) от температуры

Сравнение результатов расчета реакций (31)-(32) показало, что наиболее вероятный процесс образование сплава FeCo по реакции (32), а не восстановление металлов по отдельности с дальнейшей диффузией и формированием наночастиц FeCo . Данная реакция наиболее перспективна, т.к. позволяет синтезировать наночастицы сплава эквиатомного состава. Соответственно соотношение оксидных форм металлов будет определять фазовый состав нанокомпозитов.

Расчеты реакций образования нульвалентного металла либо сплава в составе нанокомпозитов на основе ПАН показали, что формирование наночастиц металла происходит из оксидных форм. Оксиды металлов образуются в результате разложения введенных в прекурсор соединений металлов. Это справедливо как для ацетата кобальта так и для ацетилацетоната железа. В случае использования ферроцена наблюдается повышенная устойчивость его к окислению, при этом матрица полимера удерживает его в комплексно связанном состоянии, за счет чего снижаются потери металла за счет испарения ферроцена. Термостойкость ферроцена приводит к тому, что наночастицы железа формируются прямым образом в результате разложения. Тогда как процесс окисления ферроцена менее вероятен, т.к. процесс синтеза нанокомпозитов при температурах свыше $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ проводится в условиях вакуума, т.е. возможно только частичное окисление за счет остаточного кислорода.

Таким образом, образование наночастиц сплава может протекать по нескольким путям:

прямое восстановление металлов из оксидов и их последующее растворение друг в друге, через образование феррита кобальта с последующим его восстановлением, путем разложения ферроцена до нульвалентного железа с последующим его растворением в кобальте. Так как кобальт восстанавливается при более низких температурах, чем разлагается ферроцен, то формирование наночастиц сплава в случае использования прекурсора $\text{Fe}_\text{ф.}-\text{Co}_\text{ац.}/\text{ПАН}$ происходит по третьему пути через растворение железа в восстановленном кобальте. Для прекурсора $\text{Fe}_\text{ац.ац.}-\text{Co}_\text{ац.}/\text{ПАН}$ возможны два пути: через образование феррита кобальта при взаимодействии оксидов с последующим его восстановлением либо восстановление оксидов до металлов с последующим растворением железа в кобальте. При этом восстановление железа может протекать как по прямой реакции восстановления Fe_2O_3 , так и через образование магнетита, за счет частичного восстановления Fe_2O_3 до FeO .

2.5 Изучение кинетики гетерогенных химических реакций в прекурсорах $\text{Fe}_\text{ф.}-\text{Co}_\text{ац.}/\text{ПАН}$ и $\text{Fe}_\text{ац.ац.}-\text{Co}_\text{ац.}/\text{ПАН}$ под действием ИК- нагрева

2.5.1 Термогравиметрический анализ и дифференциальная сканирующая колориметрия прекурсоров $\text{Fe}_\text{ф.}-\text{Co}_\text{ац.}/\text{ПАН}$ и $\text{Fe}_\text{ац.ац.}-\text{Co}_\text{ац.}/\text{ПАН}$

Термогравиметрический анализ (ТГА) проводился с использованием ТГ-комплекса Discovery Q фирмы TA Instruments. Печь прибора оснащена четырьмя нагревательными элементами, работающими в ИК-диапазоне, которые нагревают камеру из SiC , в которой находится образец в виде порошка, помещенный в платиновый тигль. Процесс проводился в атмосфере азота. Скорость нагрева – $10^\circ/\text{мин}$. Точность взвешивания прибора составляет $\pm 0,1\%$, воспроизводимость взвешивания $\pm 0,01\%$. Чувствительность весов $<10^{-7}$ г. Точность измерения температуры $\pm 1^\circ\text{C}$.

На рисунке 2.15 представлено изменение массы прекурсоров ($\text{Fe}_\text{ф.}-\text{Co}_\text{ац.}/\text{ПАН}$) с ростом температуры ИК-нагрева.

Из результатов ТГА очевидно, что в присутствии металлов начало химических превращений наблюдается при более низких температурах ($\Delta T \sim 20^\circ\text{C}$), так как данные соединения металлов за счет интенсивного комплексообразования взаимодействуют с нитрильными группами ПАН и способствуют процессам дегидрирования полимерной цепи за счет отрыва третичного атома водорода. В интервале температур $50 - 500^\circ\text{C}$ для всех образцов наблюдается ступенчатое изменение массы образца. Для прекурсоров с содержанием железа либо кобальта изменение массы составило 43-52 %, что значительно больше, чем для чистого ПАН (38 %), так как потери массы для металлосодержащих прекурсоров определяются в

первую очередь разложением соединений металлов, введенных в полимер, сопровождающимся выделением газообразных продуктов.

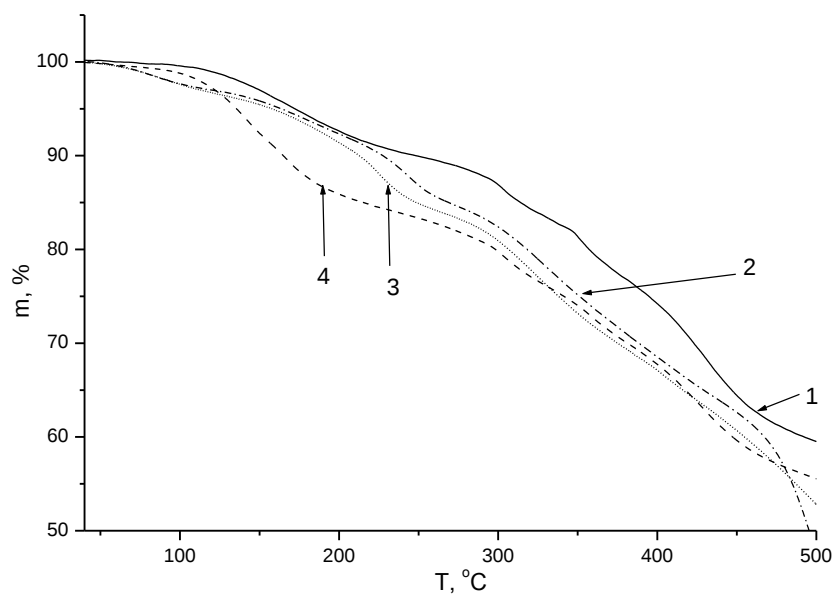


Рисунок 2.15 – Изменение массы прекурсоров с ростом температуры ИК нагрева для образцов:
1 – ПАН; 2 – $\text{Co}_{\text{ac}}/\text{ПАН}$; 3 – $\text{Fe}_{\phi}/\text{ПАН}$; 4 – $\text{Fe}_{\phi}\text{-Co}_{\text{ac}}/\text{ПАН}$

Результаты расчетов дифференциальной зависимости степени превращения от температуры для прекурсоров $\text{Fe}_{\phi}\text{-Co}_{\text{ac}}/\text{ПАН}$ представлены на рисунке 2.16.

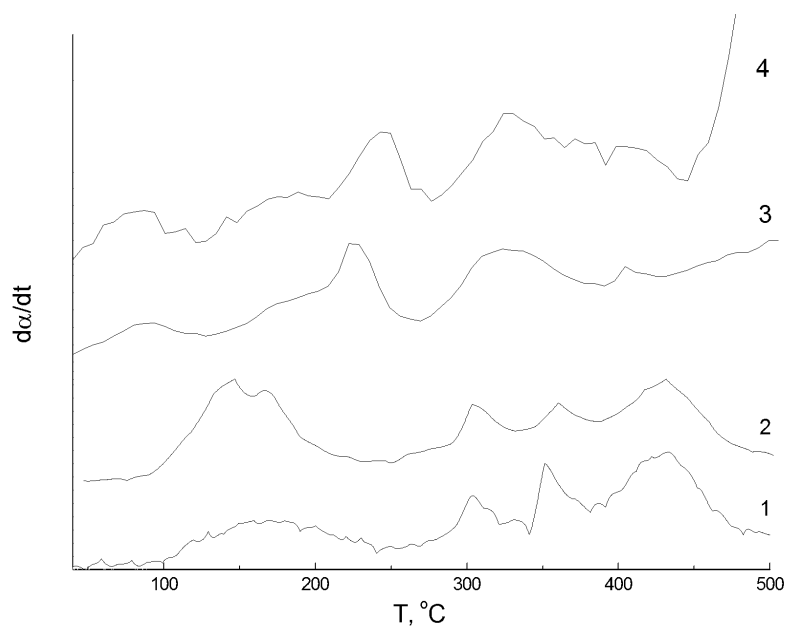


Рисунок 2.16 – Дифференциальные зависимости степени превращения от температуры для прекурсоров $\text{Fe}_{\phi}\text{-Co}_{\text{ac}}/\text{ПАН}$: 1 – ПАН; 2 – $\text{Co}_{\text{ac}}/\text{ПАН}$; 3 – $\text{Fe}_{\phi}/\text{ПАН}$; 4 – $\text{Fe}_{\phi}\text{-Co}_{\text{ac}}/\text{ПАН}$

Кривая 4 (рисунок 2.16), соответствующая прекурсору $\text{Fe}_{\text{ф.}}-\text{Co}_{\text{ац.}}/\text{ПАН}$, содержит ряд максимумов, отвечающих процессам, происходящим в монометаллических системах, а также в ПАН. Так пики с максимумом 80, 245 и 330 °С отвечают процессам, характерным для присутствия в системе ферроцена. Причем пик с максимумом 80 °С связан с возможностью комплексобразования между ферроценом и растворителем (ДМФА), за счет чего в процессе сушки не происходит полного удаления растворителя. В то же время прослеживаются изменения, характерные для системы, включающей ацетат кобальта: слабые пики с максимумами 143 и 170 °С. Изменения массы, характерные для ПАН также прослеживаются на кривой прекурсора $\text{Fe}_{\text{ф.}}-\text{Co}_{\text{ац.}}/\text{ПАН}$, причем данные превращения практически полностью перекрываются влиянием ферроцена. Интерес представляет кривая прекурсора, включающего только ацетат кобальта, т.к. отличия от кривой ПАН наблюдаются только в области до 250 °С. Так максимум химических превращений сдвинут в область более низких температур (~ на 20 °С), т.е. превращения наблюдаются уже при $T \sim 90$ °С, что может быть вызвано как процессом разложения ацетата кобальта, так и каталитическим действием кобальта на процесс химических превращений в ПАН, т.к. ацетат кобальта образует комплекс с нитрильными группами полимера, за счет чего возможна интенсификация процесса дегидрирования основной полимерной цепи ПАН. Следует отметить, что ряд пиков для системы, включающей два металла, имеют смещенный максимум (245 и 330 °С) по сравнению с системой $\text{Fe}_{\text{ф.}}/\text{ПАН}$ (220 °С и 320 °С), что определяется, по-видимому, присутствием в системе кобальта, который препятствует химическим превращениям за счет взаимодействия с железом в ферроцене либо конкурирующего процесса образования комплексов с формирующейся системой сопряжения ПАН.

На рисунке 2.17 представлена дифференциальная зависимость степени превращения от температуры для прекурсора $\text{Fe}_{\text{ф.}}-\text{Co}_{\text{ац.}}/\text{ПАН}$ с различными соотношениями Fe:Co. Изменение соотношения металлов Fe:Co в прекурсоре не приводит к существенным изменениям в характере химических превращений.

В случае избытка ацетата кобальта кривая 2 на рисунке 2.17 наблюдается практически полное отсутствие характерного пика (165 °С), отвечающего процессам взаимодействия ферроцена, ПАН и диметилформамида. Увеличение содержания ферроцена (кривая 3 на рисунке 2.12) приводит к снижению интенсивности пика в области 105 – 160 °С, который относится к процессам взаимодействия ацетата кобальта с полимером и кислородом (в атмосфере и в виде воды в соединениях), приводящим к формированию оксида кобальта.

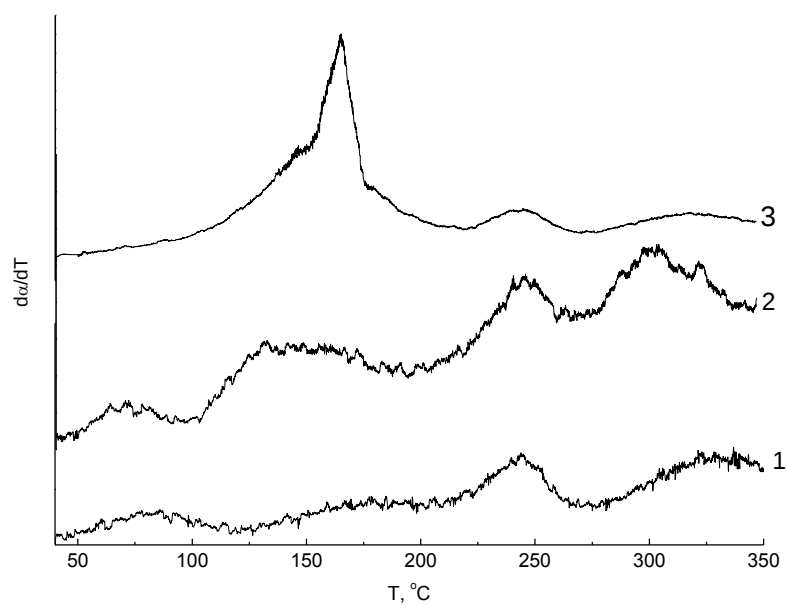


Рисунок 2.17 – Зависимость $d\alpha/dT$ от температуры ИК нагрева для прекурсора $\text{Fe}_{\text{ф.}}\text{-Co}_{\text{ац.}}/\text{ПАН}$ с различными соотношениями $\text{Fe}:\text{Co}$: 1 – (1:1); 2 – (1:3); 3 – (3:1).

На рисунке 2.18 представлено изменение массы ПАН, прекурсоров $\text{Co}_{\text{ац.}}/\text{ПАН}$, $\text{Fe}_{\text{ац.ац.}}/\text{ПАН}$ и $\text{Fe}_{\text{ац.ац.}}\text{-Co}_{\text{ац.}}/\text{ПАН}$ с ростом температуры ИК-нагрева.

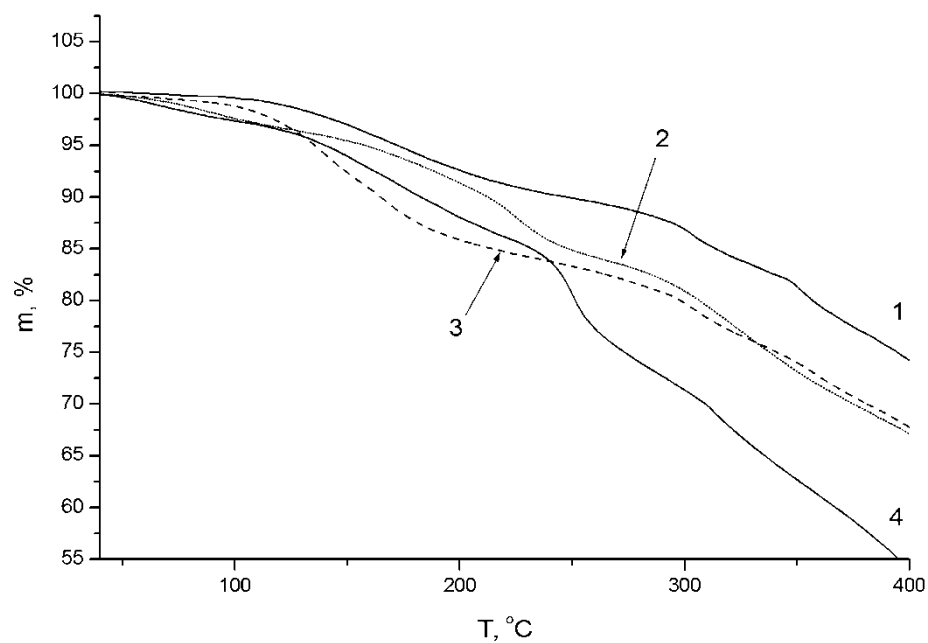


Рисунок 2.18 – Изменение массы прекурсоров с ростом температуры ИК-нагрева:

1 – ПАН, 2 – $\text{Co}_{\text{ац.}}/\text{ПАН}$, 3 – $\text{Fe}_{\text{ац.ац.}}/\text{ПАН}$, 4 – $\text{Fe}_{\text{ац.ац.}}\text{-Co}_{\text{ац.}}/\text{ПАН}$

Значительно более сильные потери массы для металлсодержащих образцов прекурсоров $\text{Fe}_{\text{ац.ац.}}/\text{ПАН}$, $\text{Fe}_{\text{ац.ац.}}-\text{Co}_{\text{ац.ац.}}/\text{ПАН}$ определяются в первую очередь разложением соединений металла, введенных в полимер, сопровождающимся выделением газообразных продуктов. При этом также наблюдается существенный сдвиг в область малых температур (более чем на 30 °С) первого интервала падения массы. Таким образом, присутствие металла способствует снижению температуры протекания процессов, т.к. данные соединения металлов за счет интенсивного комплексобразования взаимодействуют с нитрильными группами ПАН и способствуют процессам дегидрирования полимерной цепи за счет отрыва третичного атома водорода. Также наблюдаются изменения массы в интервале 150-280 °С, которые отсутствуют в ПАН, и которые связаны, по-видимому, с разложением соединений металлов, восстановлением металлов водородом, выделяющимся при нагреве ПАН и формированием наночастиц металла.

Дифференциальные зависимости степени превращения от температуры для прекурсоров $\text{Fe}_{\text{ац.ац.}}-\text{Co}_{\text{ац.ац.}}/\text{ПАН}$ кривые ТГА для данных образцов представлены на рисунке 2.19. На всех зависимостях наблюдается ряд максимумов, отвечающих температурным интервалам изменения массы образцов. Для материалов, включающих металлы, наблюдается сдвиг первого интервала в область пониженных температур.

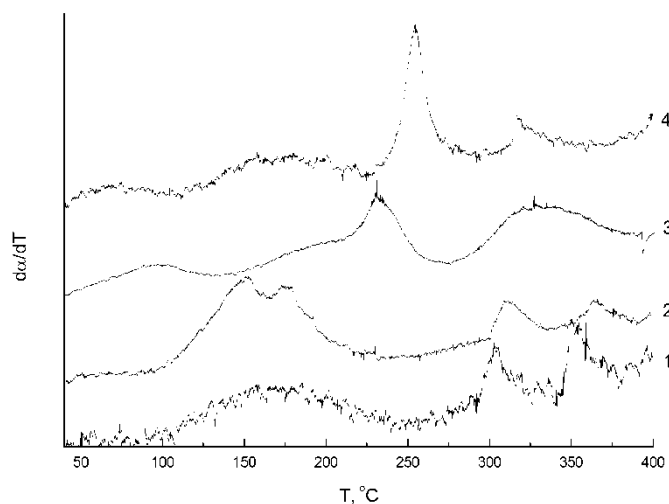


Рисунок 2.19 – Дифференциальные зависимости степени превращения от температуры для образцов: 1 – ПАН, 2 – $\text{Co}_{\text{ац.ац.}}/\text{ПАН}$, 3 – $\text{Fe}_{\text{ац.ац.}}/\text{ПАН}$, 4 – $\text{Fe}_{\text{ац.ац.}}-\text{Co}_{\text{ац.ац.}}/\text{ПАН}$

Прекурсор $\text{Fe}_{\text{ац.ац.}}-\text{Co}_{\text{ац.ац.}}/\text{ПАН}$ одновременно (кривая 4 рисунок 2.19) имеет максимумы характерные для прекурсоров $\text{Co}_{\text{ац.ац.}}/\text{ПАН}$, (кривая 2 рисунок 2.19) и $\text{Fe}_{\text{ац.ац.}}/\text{ПАН}$ (кривая 3 рисунок 2.14). Причем первые два пика на кривых 2 и 3 (рисунок 2.19) смещены в сторону низких температур, т.е. наблюдается комплексный эффект воздействия соединений металлов на

матрицу полимера, а третий пик, характерный для образцов, содержащих железо, смещен в высокотемпературную область, что косвенно подтверждает взаимодействие соединений железа и кобальта между собой.

Результаты ТГА для прекурсоров на основе различных соединений железа, представленные на рисунках 2.20, 2.21, показали, что для систем на основе ацетил-ацетоната железа наблюдаются более сильные потери массы, чем для прекурсора на основе ферроцена.

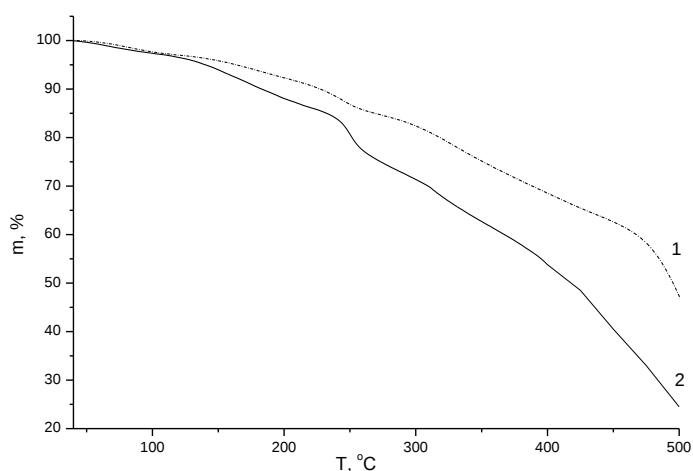


Рисунок 2.20 – Изменение массы с ростом температуры ИК нагрева для прекурсоров с различным типом соединения железа: 1 – $\text{Fe}_{\text{ф.}} - \text{Co}_{\text{ац.}}/\text{ПАН}$; 2 – $\text{Fe}_{\text{ац.ац.}} - \text{Co}_{\text{ац.}}/\text{ПАН}$

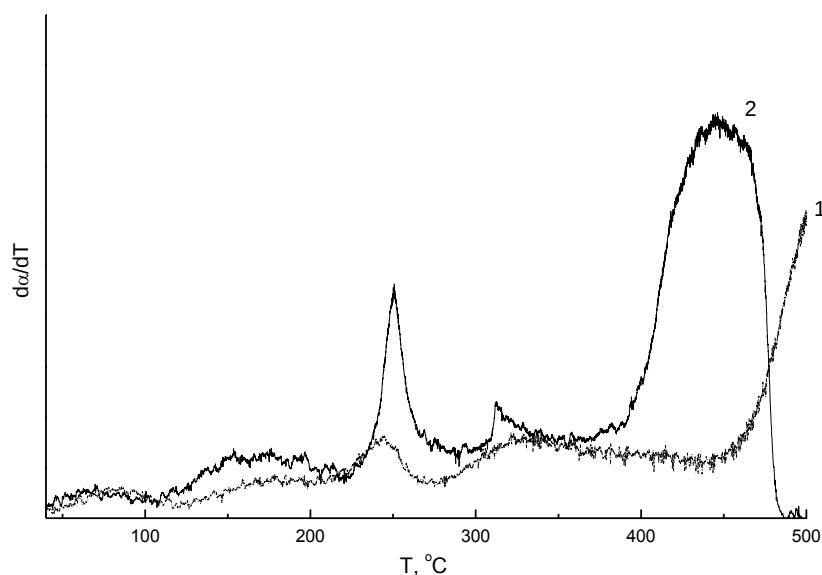


Рисунок 2.21 – Дифференциальные зависимости степени превращения от температуры для прекурсоров с различным типом соединения железа: 1 – $\text{Fe}_{\text{ф.}} - \text{Co}_{\text{ац.}}/\text{ПАН}$; 2 – $\text{Fe}_{\text{ац.ац.}} - \text{Co}_{\text{ац.}}/\text{ПАН}$

Отличия в поведении прекурсоров $\text{Fe}_{\text{ац.ац.}}\text{-Co}_{\text{ац.}}/\text{ПАН}$ и $\text{Fe}_{\text{ф.}}\text{-Co}_{\text{ац.}}/\text{ПАН}$ объясняются тем, что железо вводится в прекурсор в виде соединения, в котором содержание железа различно. Так для ферроцена содержание железа составляет 24 вес.%, тогда как для ацетилацетоната железа – 16,5 %. При этом ферроцен в процессе пиролиза может встраиваться в матрицу нанокompозита за счет пентадиенильных колец. Также на ранних стадиях ИК-пиролиза в инертной среде более сильные изменения массы прекурсора на основе ацетил-ацетоната железа связаны с более низкой температурой разложения ацетилацетоната железа (147°C , по сравнению с ферроценом – 470°C). Об этом свидетельствует рост интенсивности гало в области $100\text{--}220^\circ\text{C}$, который включает в себя как процессы разложения ацетата кобальта, так и процессы, протекающие в ацетилацетонате железа (отрыв кристаллогидратной воды и разложение соединения).

На рисунке 2.22 представлены дифференциальные зависимости степени превращения от температуры для прекурсоров на основе ацетилацетоната железа.

В отсутствие ПАН химические процессы в прекурсорах протекают при более низких температурах, чем при нахождении в матрице полимера, а также в присутствии ацетата кобальта, что также свидетельствует в пользу образования комплексов металлов с нитрильными группами полимера.

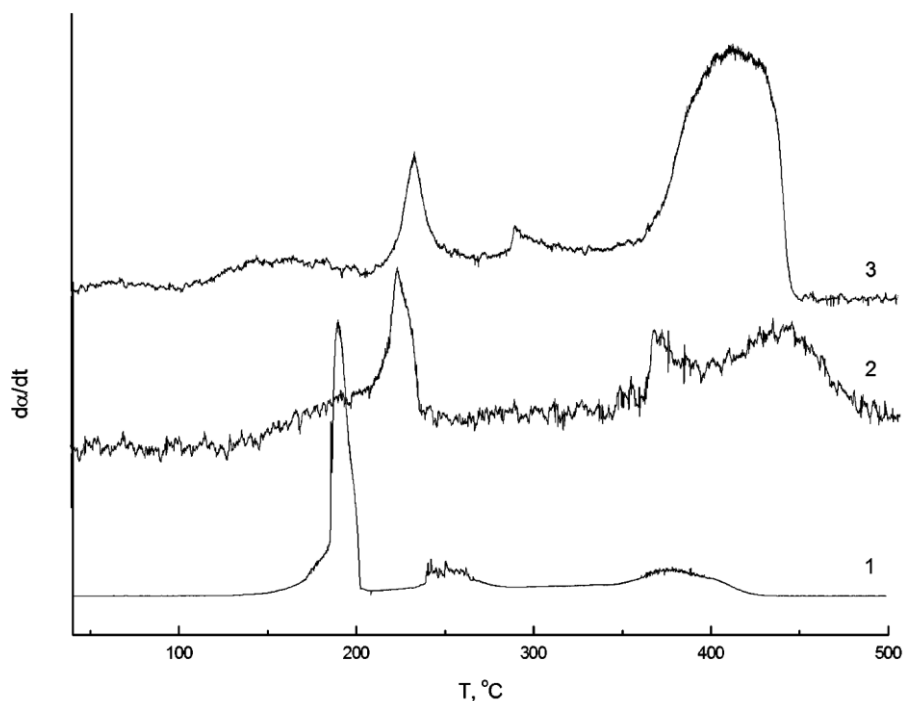


Рисунок 2.22 – Дифференциальные зависимости степени превращения от температуры для прекурсоров на основе ацетилацетоната железа: 1 – $\text{Fe}_{\text{ац.ац.}}$, 2 – $\text{Fe}_{\text{ац.ац.}}/\text{ПАН}$, 3 – $\text{Fe}_{\text{ац.ац.}}\text{Co}_{\text{ац.}}/\text{ПАН}$

Пик, отвечающий разложению ацетилацетоната железа (187 °С) в присутствии ПАН смещается в высокотемпературную область, что подтверждает комплексобразование между соединением металла и полимером, за счет чего затрудняется диффузия компонентов и повышаются температуры разложения соединения до оксидов. Таким образом, несмотря на большие потери веса использование ацетилацетоната железа представляется более перспективным за счет более низких температур протекания процессов разложения исходного соединения до оксидных форм, которые при дальнейшем нагреве восстанавливаются за счет продуктов деструкции ПАН и формируют сплав FeCo.

Результаты ТГА прекурсоров $\text{Fe}_{\text{ац.ац.}} - \text{Co}_{\text{ац.}}/\text{ПАН}$ с различным содержанием металлов представлены на рисунках 2.23, 2.24. Исследования показали, что при увеличении содержания металла происходят значительно более существенные потери веса, что можно связать с разложением металлосоединений и выделением при этом газообразных продуктов разложения. Также, высокая концентрация металла приводит к росту температуры начала процессов (сдвиг пиков на дифференциальной кривой).

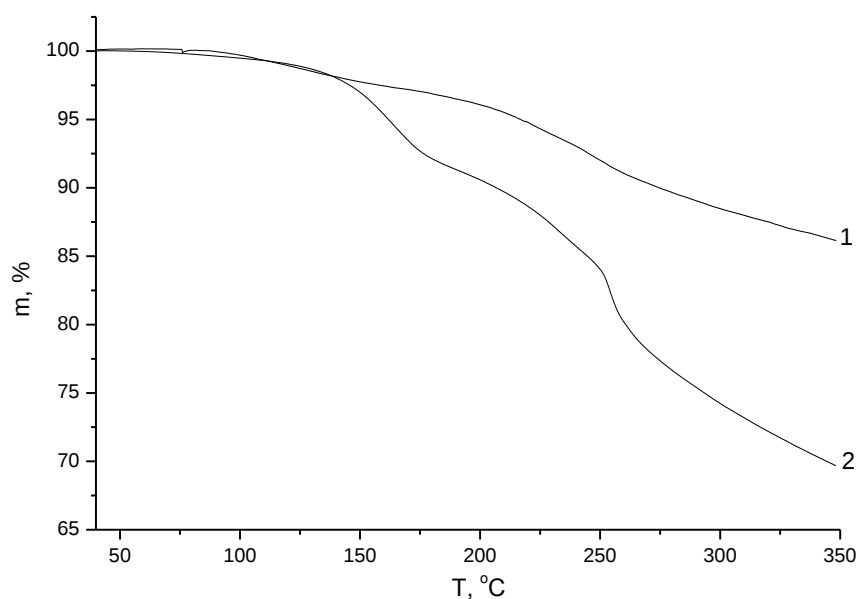


Рисунок 2.23 – Изменение массы с ростом температуры ИК нагрева для прекурсоров $\text{Fe}_{\text{ац.ац.}} - \text{Co}_{\text{ац.}}/\text{ПАН}$ с различным содержанием металла: 1 - 20 вес % Me (Co+Fe); 2 - 50 вес % Me (Co+Fe)

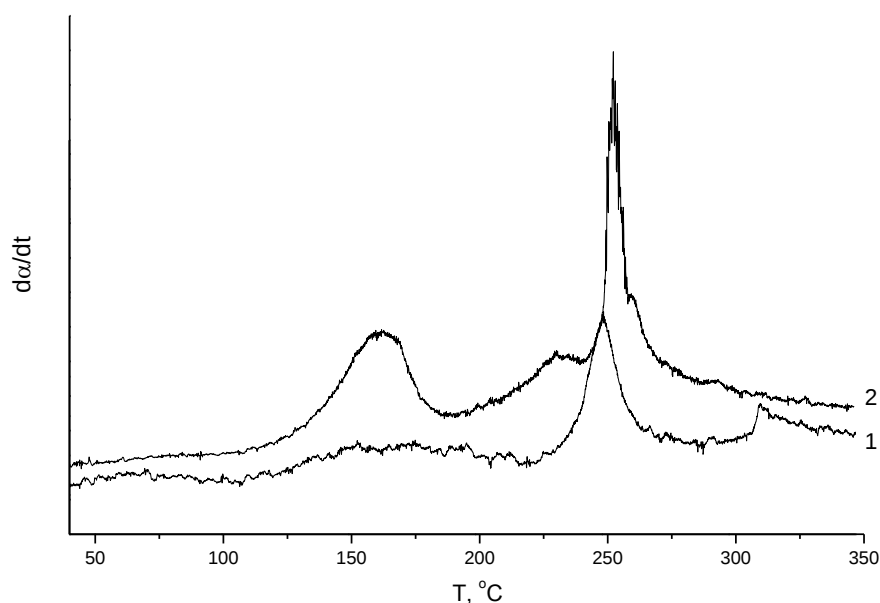


Рисунок 2.24 – Дифференциальные зависимости степени превращения прекурсоров

$\text{Fe}_{\text{acc,acc}} - \text{Co}_{\text{acc}}/\text{ПАН}$ с различным содержанием металла от температуры:

1 - 20 вес % Me (Co+Fe); 2 - 50 вес % Me (Co+Fe)

Наличие в прекурсорке двух солей металлов вызывает снижение температуры начала процессов химических превращений в прекурсорах, хотя при этом за счет взаимодействия металлов между собой и полимером превращения в области температур $T \geq 200$ °C могут протекать при более высоких температурах, чем в присутствии только одного из металлов. Увеличение концентрации солей металлов в прекурсорке приводит к существенному увеличению потерь массы за счет разложения металлосоединений, сопровождающегося выделением газообразных продуктов, при этом начало процессов смещается в высокотемпературную область.

Таким образом, по результатам ТГА и расчетов термодинамики, наиболее перспективным для использования является прекурсор $\text{Fe}_{\text{acc,acc}} - \text{Co}_{\text{acc}}/\text{ПАН}$, т.к. позволяет более контролируемо проводить процесс синтеза нанокмпозитов, при этом процессы могут протекать при более низких температурах по сравнению с прекурсором, $\text{Fe}_{\text{ф.}} - \text{Co}_{\text{acc}}/\text{ПАН}$.

2.5.2 Кинетика гетерогенных химических реакций в прекурсорах

Расчет кинетики химических превращений, происходящих в прекурсорах $\text{Fe}_{\text{ф.}} - \text{Co}_{\text{acc}}/\text{ПАН}$ и $\text{Fe}_{\text{acc,acc}} - \text{Co}_{\text{acc}}/\text{ПАН}$ при ИК нагреве, выполнялся на основе экспериментальных кривых ТГА. Степень превращения вещества рассчитывалась по формуле:

$$\alpha = \frac{\Delta m_i}{\Delta m_{\max}}, \quad (2.6)$$

где α – степень превращения, отн. ед.;

Δm_i – текущее изменение массы (при каждом значении температуры), г;

$\Delta m_{\max}$ – максимальное значение изменения массы за весь процесс, г.

Дифференцированием степени превращения прекурсоров по температуре определялись стадии термического процесса и их температурные интервалы. Дифференциальные кривые термообработки анализировались с помощью уравнений гетерогенной кинетики, которые позволяют рассчитать энергию активации процесса (E_a) и предэкспоненциальный множитель (k_0). Из общей кривой $da/dt = f(T)$ выделялись отдельные кривые с характерными пиками (с помощью применения Гауссовых закономерностей) [114]. Моделирование производилось в среде MathCad. На основе экспериментальных данных строилась теоретическая кривая Гаусса. Для расчета кинетических параметров термического разложения прекурсоров выполнялся анализ каждой кривой с максимумом для определения уравнений, описывающих экспериментальные данные процесса. Выбор уравнения осуществлялся по критерию Фишера [115]. Согласно полученным результатам, кинетические зависимости процессов химических превращений в прекурсорах нанокмполитов можно описать уравнением кинетики первого порядка [115]:

$$\ln \left[\frac{1}{1-\alpha} \cdot \frac{d\alpha}{dT} \right] = \ln \frac{k_0}{q} - \frac{E}{RT}, \quad (2.7)$$

где α – степень превращения, отн. ед.;

E_a – энергия активации, кДж/моль;

$q = dT/dt = \text{const}$ (т.к. осуществляется нагрев с постоянной скоростью).

Построенная кривая Гаусса представляет собой теоретическую кривую отдельного пика экспериментальной кривой $da/dT = f(T)$ (рисунок 2.25).

Расчет E_a проводился по формуле Аррениуса (рисунок 2.26):

$$\ln k = \frac{E_a}{RT} + \ln k_0, \quad (2.8)$$

На основе построенной зависимости $\ln k = f(1/T)$ (рисунок 2.26) проводятся расчеты E_a и k_0 для каждого выделенного характерного пика на кривой $da/dT=f(T)$ при нагреве исследуемых прекурсоров (ПАН; $\text{Co}_{\text{ац.ац.}}/\text{ПАН}$; $\text{Fe}_{\text{ац.ац.}}/\text{ПАН}$; $\text{Fe}_{\text{ф.}} - \text{Co}_{\text{ац.}}/\text{ПАН}$ (20 % Me); $\text{Fe}_{\text{ф.}} - \text{Co}_{\text{ац.}}/\text{ПАН}$ (50 %

Me); Fe_{ац.ац.} (10%)- Co_{ац.}(10 %)/ПАН; Fe_{ац.ац.} (10%)- Co_{ац.}(30 %)/ПАН; Fe_{ац.ац.}(30 %)- Co_{ац.}(10 %)/ПАН).

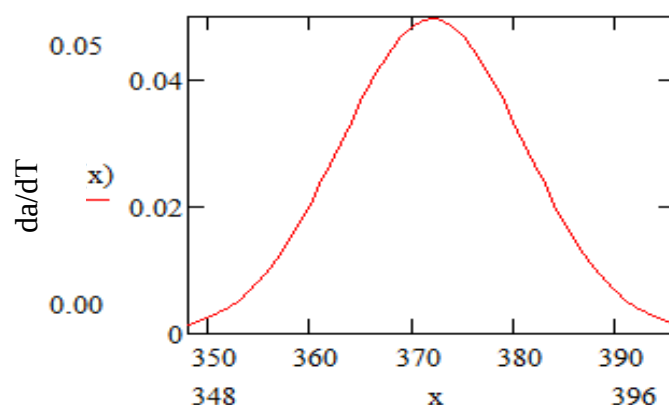


Рисунок 2.25 – Теоретическая кинетическая кривая ИК-нагрева прекурсора

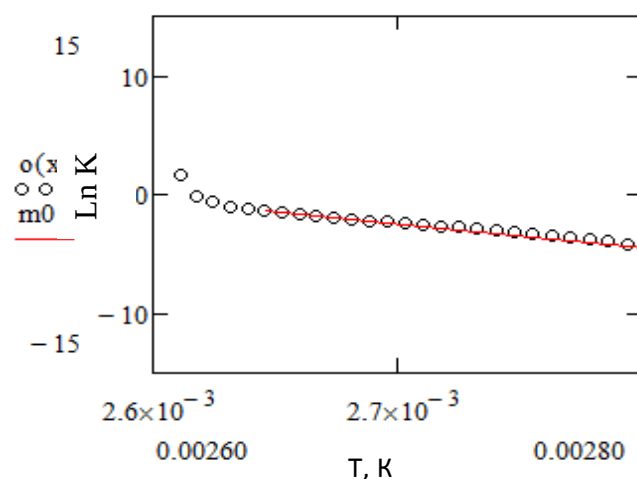


Рисунок 2.26 – Графическое определение энергии активации и предэкспоненциального множителя

В таблице 2.1 представлены результаты расчетов кинетических параметров процесса ИК-нагрева прекурсоров.

Показано, что энергия активации для всех материалов превышает >20 кДж/моль, что говорит о том, что процессы химических превращений лимитируются кинетической стадией, а не диффузией продуктов протекающих реакций.

Таблица 2.1 - Кинетические параметры процессов ИК-пиролиза прекурсоров.

№	Образец	Интервал температур для пика, °С	$E_{акт}$, кДж/моль	k_0 , мин ⁻¹
1	ПАН	Пик1. 80-256 Пик2. 258-346 Пик3. 338-362	29,12 41,37 63,15	$4,70 \cdot 10^2$ $9,60 \cdot 10^2$ $3,31 \cdot 10^4$
2	Со _{ац.} /ПАН	Пик1. 75-213 Пик2. 123-217 Пик3. 293-317	27,17 39,04 82,90	$4,24 \cdot 10^2$ $6,72 \cdot 10^3$ $5,22 \cdot 10^6$
3	Fe _{ац.ац.} /ПАН	Пик1. 35-147 Пик2. 129-267 Пик3. 184-266	23,90 39,00 57,30	$4,50 \cdot 10^2$ $3,54 \cdot 10^3$ $1,72 \cdot 10^5$
4	Fe _{ф.} -Со _{ац.} /ПАН (20% Me)	Пик1. 75-175 Пик2. 166-260 Пик3. 195-315	17,48 33,89 46,31	$0,32 \cdot 10^2$ $7,35 \cdot 10^2$ $6,39 \cdot 10^3$
5	Fe _{ф.} -Со _{ац.} /ПАН (50% Me)	Пик1. 105-219 Пик2. 196-266 Пик3. 222-286	35,16 59,66 111,00	$5,50 \cdot 10^3$ $4,10 \cdot 10^5$ $3,75 \cdot 10^{10}$
6	Fe _{ац.ац.} (10%)-Со _{ац.} (10%)/ПАН	Пик1. 79-123 Пик2. 166-219 Пик3. 220-245	20,81 48,02 73,63	$1,35 \cdot 10^2$ $4,10 \cdot 10^4$ $6,82 \cdot 10^6$
7	Fe _{ац.ац.} (10%)-Со _{ац.} (30%)/ПАН	Пик1. 41-70 Пик2. 92-130 Пик3. 190-245	24,97 36,38 54,34	$1,56 \cdot 10^3$ $1,49 \cdot 10^4$ $1,02 \cdot 10^5$
8	Fe _{ац.ац.} (30%)-Со _{ац.} (10%)/ПАН	Пик1. 87-165 Пик2. 146-176 Пик3. 216-243	29,12 63,07 71,13	$1,70 \cdot 10^2$ $6,50 \cdot 10^6$ $4,09 \cdot 10^6$

Калориметрические исследования проводились на дифференциальном сканирующем калориметре (ДСК) Q20 (TA Instruments, США) при скорости нагрева 10 °С/мин в диапазоне 50–350 °С. Измерения проводились в потоке азота 50 мл/мин. Образец в виде порошка помещался в герметичный платиновый тигель.

Измерение дифференциального теплового потока между образцом и образцом сравнения проводится с помощью термоэлементов. Калориметрическая воспроизводимость метода ± 1 %,

калориметрическая точность $\pm 0,1\%$, чувствительность 1 мкВт.

На рисунке 2.19 представлено сопоставление результатов ТГА и ДСК для прекурсоров $\text{Fe}_{\text{ац.ац.}}\text{-Co}_{\text{ац.ац.}}/\text{ПАН}$. В области температур до 230 °С наблюдается протекание эндотермических процессов, связанных с удалением оставшегося после сушки при 70 °С растворителя в полимере, разложением солей металлов и началом дегидрирования полимера.

Удаление остатков растворителя происходит в диапазоне температур $T = 50 - 110$ °С, что проявляется в слабом эндотермическом эффекте.

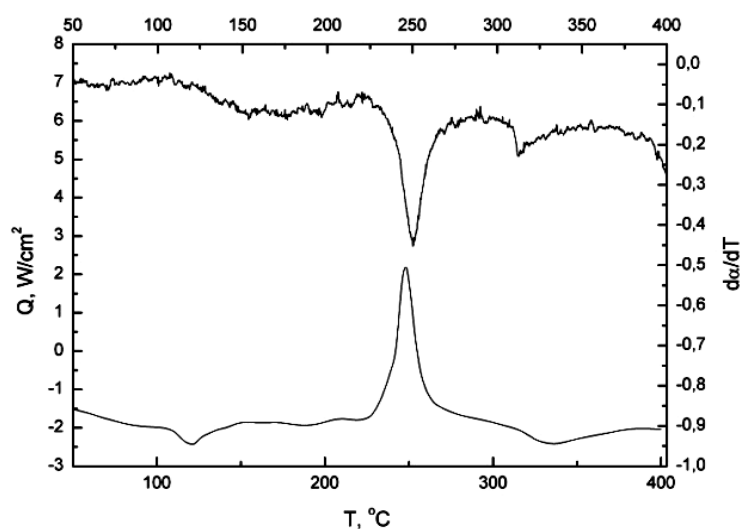


Рисунок 2.27 – Совмещенные результаты ТГА (вверху) и ДСК (внизу) прекурсора $\text{Fe}_{\text{ац.ац.}}\text{-Co}_{\text{ац.ац.}}/\text{C}$

Второй интервал изменения массы прекурсора, также протекающий с поглощением тепла в диапазоне температур $T = 115\text{-}135$ °С можно отнести к процессам разложения ацетата кобальта ($T_{\text{разл.}} = 126$ °С). Эндотермический эффект в диапазоне $T = 170 - 200$ °С соответствует разложению ацетилацетоната железа ($T_{\text{разл.}} = 178$ °С).

В интервале температур 230-280 °С происходит резкое изменение массы образца, сопровождаемое интенсивным выделением тепла, обусловленное перестройкой полимерных молекул, сопровождающейся формированием межмолекулярных сшивок, а также восстановлением оксидов металлов. Эндотермический эффект в диапазоне температур $T = 320 - 350$ °С соответствует началу процесса карбонизации ПАН, но в присутствии металлов процесс происходит при более низких температурах.

Сопоставление результатов расчета термодинамики химических реакций и исследований методами ТГА и ДСК позволили определить возможные пути формирования наночастиц сплава FeCo в составе металлоуглеродных нанокомпозитов. Установлено, что под действием ИК-

нагрева в системах $\text{Fe}_{\text{ф.}}\text{-Co}_{\text{ац.}}/\text{ПАН}$ и $\text{Fe}_{\text{ац.ац.}}\text{-Co}_{\text{ац.}}/\text{ПАН}$ соли металлов при нагреве подвергаются разложению с образованием оксидов. Исключение составляет ферроцен, температура разложения которого $T = 470^\circ\text{C}$. Восстановление кобальта до нульвалентного состояния возможно уже в интервале температур $230\text{-}280^\circ\text{C}$. Т.к. температура восстановления железа значительно выше, в данном температурном интервале возможно образование как магнетита, так и феррита кобальта. При дальнейшем нагреве железо восстанавливается до нульвалентного состояния и растворяется в кобальте с образованием сплава. При использовании ферроцена не образуется оксидов железа. Полученные результаты исследований были использованы при разработке основ технологии получения нанокompозита FeCo/C .

2.6 Моделирование структуры металлоуглеродных нанокompозитов FeCo/C

Существенный интерес к наноструктурированным материалам, включающим в свой состав наночастицы ферромагнитных металлов, вызван специфическими магнитными свойствами, проявляющимися в наноразмерном состоянии: высокая намагниченность, возможность управления значениями коэрцитивной силы путем изменения размеров наночастиц, высокой температуры Кюри, большой величины анизотропии и т.д.

В ряде работ показано, что при ИК-нагреве прекурсоров на основе ПАН и солей переходных металлов формируются металлоуглеродные нанокompозиты, в которых наночастицы металла равномерно распределены в углеродной матрице [75, 77, 78, 80, 116, 125,]. Несмотря на активное использование и многочисленные экспериментальные исследования нанокompозитов на основе полиакрилонитрила, до настоящего времени остается неизученным влияние металлов на структуру, морфологию и особенности электронно-энергетического строения металлоуглеродных нанокompозитов.

Особенности структуры углеродного материала на основе ПАН рассматривались в работах [117, 118] с использованием полуэмпирических методов MNDO, PM3 и метода функционала плотности (с функционалом B3LYP, PBE). Кроме того, теоретически было показано, что углеродный материал на основе ПАН активно вступает во взаимодействия с атомами газовой фазы [119, 120], что свидетельствует о его сильных сорбционных свойствах. В данной главе представлены результаты моделирования структуры кластера металлоуглеродных нанокompозитов на основе ПАН, включающего наночастицы железа и кобальта, а также парные соединения металлов (Fe-Co).

Для моделирования и изучения особенностей структуры и свойств пиролизованного полиакрилонитрила и некоторых композитов на его основе были использованы модели и расчетные методы квантовой химии.

На современном этапе развития вычислительной техники зонные расчеты остаются применимыми для ограниченного круга объектов – металлов, сплавов и соединений с симметричной кристаллической структурой. В рамках зонных методик не удастся достаточно полно описать также изменения электронной структуры и химической связи при малых искажениях кристаллической решетки в случае введения активирующих примесей, что часто используется в физике и химии твердого тела при синтезе новых материалов [121]. Поэтому разработаны альтернативные подходы к исследованию электронной структуры твердого тела, основанные на рассмотрении кристалла в реальном пространстве и использующие расчетные квантово-химические процедуры теории молекул для описания электронного строения в реальных кристаллах.

В этом случае обращаются к представлениям, связанным с реальным пространством, и оперируют не с фурье-преобразованиями волновых функций и потенциалов, а с характеристиками реальных атомов, их геометрическим расположением, рассмотрением химических связей между ними. Отказ от трансляционной симметрии не позволяет осуществить точное рассмотрение соответствующей задачи. Поэтому приходится ограничиваться рассмотрением не всей совокупности атомов кристалла, а его малой части – кластера, образованного небольшой группой атомов, выделяемой из кристаллической решетки твердого тела. Такой подход к расчету электронной структуры твердых тел получил название кластерного подхода.

При изучении строения и структуры твердых тел широко используются различные квазимолекулярные модели, с помощью которых можно получить основные характеристики электронно-энергетической структуры и распределение электронной плотности в протяженной системе, исходя из ее небольшого фрагмента – молекулярного кластера. Принципиальная возможность применения квазимолекулярных моделей для кристаллов обусловлена тем, что при расчете электронной структуры как молекул, так и твердых тел рассматривают систему электронов и ядер, взаимодействие которых между собой определяет ее свойства.

В рамках квазимолекулярных моделей удастся описать многие локальные свойства твердых тел такие, как перераспределение электронной плотности вокруг отдельного атома, характер его взаимодействия с ближайшими соседями. Эти свойства оказываются существенными для описания твердых тел с физически выделенным отдельным атомом или группой атомов (локальный центр, адсорбируемая молекула или атом и др.).

Для достаточно больших кластеров одноэлектронные уровни образуют группы, которые можно отнести к валентной зоне кристалла и зоне проводимости. Получающаяся энергетическая щель между этими группами уровней сопоставляется с шириной запрещенной зоны.

2.6.1 Исследования монослоя углеродного материала на основе ПАН, содержащего некоторые атомы металлов

Для исследования структуры и расчета электронно-энергетических характеристик металлоуглеродных нанокомпозитов на основе ПАН использовалась молекулярная модель монослоя углеродного материала, в котором присутствовал атом металла (молекулярный кластер МК). Этот атом встраивался в плоскость углеродного материала на основе ПАН (ППАН), фактически замещая четыре соседних атома углерода. На рисунке 2.28 представлена модель монослоя ППАН. Выполненные ранее [122] квантово-химические расчеты позволили определить основные геометрические параметры данной системы. Так, межатомные расстояния в монослое составляют 1,4 Å, валентные углы равны 120°, торсионные углы, отвечающие за пространственную конфигурацию системы, равны 0°.

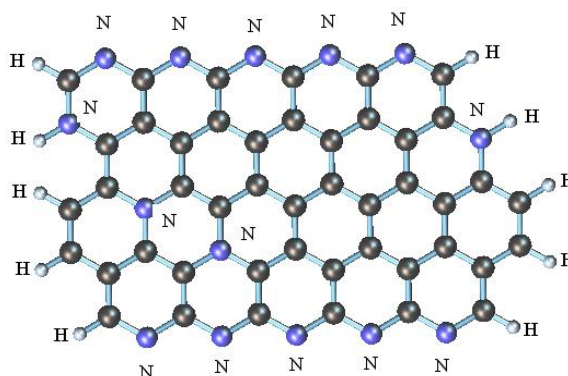


Рисунок 2.28 – Модель монослоя пиролизованного полиакрилонитрила

В качестве замещающих элементов использовались атомы железа и кобальта. Для выполнения расчетов нанокомпозита выбирался кластер, содержащий помимо атомов углерода 6,7% водорода, 8,71% азота и 0,67% замещающего элемента (металла). Следует отметить, что в данной модели количество атомов водорода превышает экспериментальное значение, полученное при 600-700 °С, и включает, помимо реальных атомов Н, псевдоатомы, замыкающие границы молекулярного кластера. Кроме того, выбиралась искусственно азотированная область ППАН для уточнения влияния атомов азота на процессы взаимодействия атомов металла с ППАН. Расчеты проводились в рамках теории функционала плотности DFT с использованием потенциала B3LYP [123]. Были исследованы четыре варианта расположения атома металла в плоскости монослоя ППАН, различающиеся атомарным окружением, а именно, наличием (или отсутствием) атома азота в ближайшем окружении. Положение внедренного металлического атома выбиралось примерно в середине кластера, чтобы исключить влияние краевых эффектов. Рассмотренные варианты представлены на рисунке 2.29 и отмечены цифрами 1, 2, 3 и 4. Варианты 1 и 4 предполагают наличие атома

азота в ближайшем окружении атома металла, на расстоянии до первого соседа, вариант 2 – наличие атома N на расстоянии второго соседа, для варианта 3 в окружении до третьего соседа атома азота нет.

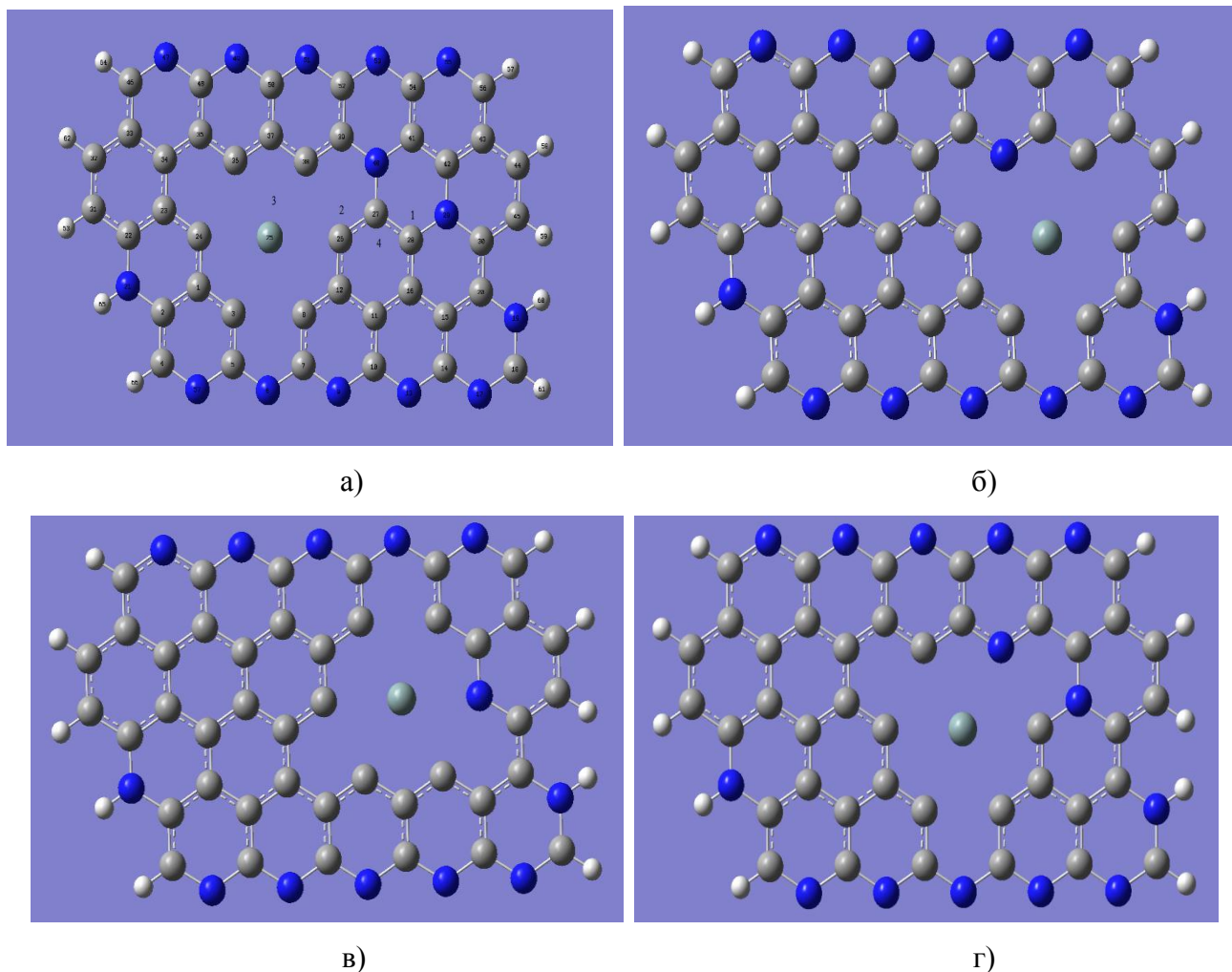
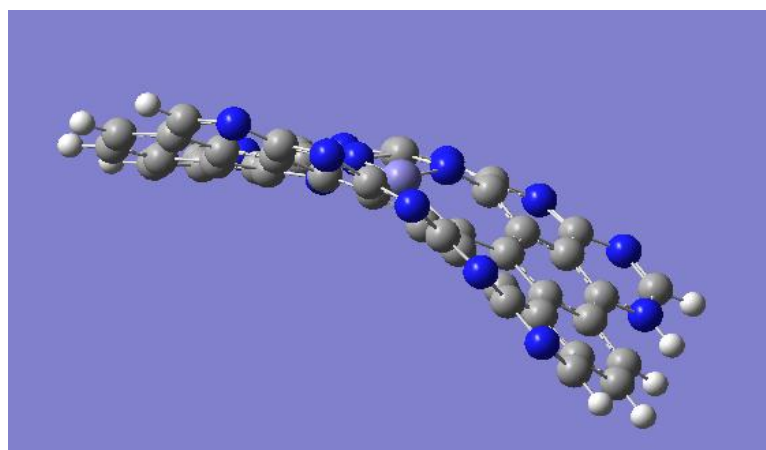


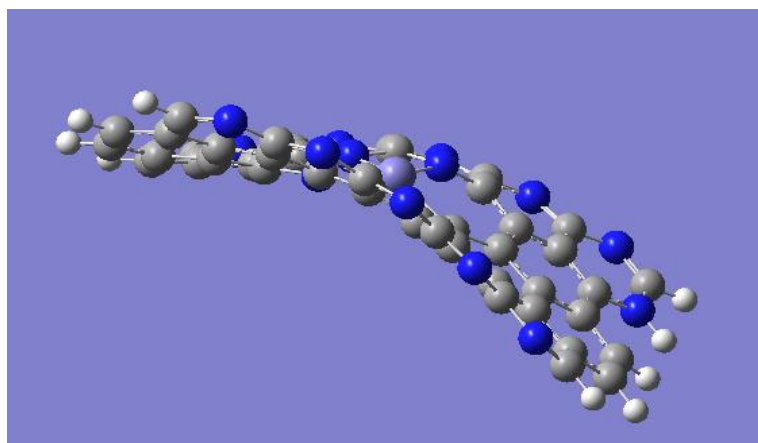
Рисунок 2.29 – Возможные варианты 1 - 4 расположения атомов металла в монослой ППАН: а) атом металла в положении 3, б) атом металла находится в положении 1, в) атом металла находится в положении 4, г) атом металла находится в положении 2

В результате расчетов, выполненных с полной оптимизацией геометрии металлоуглеродной системы, была получена пространственная конфигурация нанокompозита для каждого варианта расположения атома металла. Анализ результатов обнаружил, что для всех вариантов и всех рассмотренных атомов металлов происходит искривление плоскости монослоя нанокompозита, полученного из изначально планарного монослоя ППАН. На рисунке 2.30 представлены кластеры металлоуглеродного нанокompозита с атомом железа и кобальта. Анализ геометрии всех металлоуглеродных наносистем установил, что внедрение атома металла приводит к образованию свободной области (так называемой полости) в монослое, в

центре которой находится металлический атом, а также изменяются валентные и торсионные углы. Валентные углы в гексагонах, образующих полость, увеличиваются в среднем на 10 %, а торсионные углы в области искажения увеличиваются на 25 – 30 %, создавая искажение планарного монослоя.



а)



б)

Рисунок 2.30 – Пространственная конфигурация кластера ППАН с атомом металла: а) железа, б) кобальта

Анализ полученных результатов для всех вариантов расположения атомов металлов позволил определить энергии связи систем и ширину запрещенной зоны ΔE_g нанокompозита, представленные в таблице 1. Установлено, что введение атома металла в монослой ППАН приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны по сравнению с шириной ΔE_g чистого ППАН. Для всех выбранных атомов металла, помещенных в положение, соответствующее варианту 3 (атом азота находится на расстоянии, превышающем расстояние до третьего соседа по отношению к атому металла), ширина запрещенной зоны оказалась наименьшей по сравнению со всеми остальными вариантами расположения металлического атома в монослой.

Значения энергии связи металлокомпозитов ($E_{\text{св.}}$) уменьшаются по сравнению с $E_{\text{св}}$ чистого ППАН для всех рассмотренных внедренных атомов металлов и всех вариантов их расположения, за исключением варианта 2 для атома железа, когда на расстоянии второго соседа от атома Fe находится атом азота ППАН (см. таблицу 2.2). Это означает, что только этот вариант обладает такой же стабильностью, что и чистый ППАН. Остальные варианты расположения выбранных атомов металлов приводят к образованию менее устойчивого состояния металлоуглеродного композита, тем не менее, они также могут быть реализованы.

Расчеты выполнены для молекулярного кластера металлокомпозита методом DFT.

Анализ электронно-энергетического строения нанокompозита показывает, что уровни молекулярных орбиталей (МО) группируются в зоны. Состояниям валентной зоны отвечают МО, преимущественный вклад в которые вносят 2s- и 2p-атомные орбитали (АО) атомов углерода и азота. Дно зоны проводимости составлено из МО, основной вклад в которые дают энергетические уровни, соответствующие 2p-АО атомов C. Анализ электронно-энергетического строения нанокompозита с внедренными атомами Fe и Co показывает, что соответствующие им уровни дают вклад в дно зоны проводимости, что приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны по сравнению с ΔE_g чистого ППАН (таблица 2.2).

Таблица 2.2 Основные характеристики металлокомпозита на основе ППАН с атомами кобальта и железа для различных вариантов (1 – 4) их расположения в плоскости системы

	Кобальт		Железо	
	$E_{\text{св}}, \text{эВ}$	$\Delta E_g, \text{эВ}$	$E_{\text{св}}, \text{эВ}$	$\Delta E_g, \text{эВ}$
1	2,65	0,73	4,10	1,47
2	2,37	0,33	7,07	0,90
3	1,71	0,28	4,10	0,38
4	1,44	0,33	2,70	0,93
ППАН		$E_{\text{св}} = 7,69 \text{ эВ}$ $\Delta E_g = 3,4 \text{ эВ}$		

Анализ зарядового состояния системы обнаружил, что в результате перераспределения электронной плотности на атомах металла появляется положительный заряд, а атомы ближайшего окружения оказываются отрицательно заряженными (таблица 2.3) Данные расчеты согласуются с представлениями о процессах взаимодействия между металлами и системой сопряженных связей в ППАН с образованием комплексов, вызывающих смещение электронной

плотности металла на двойные связи --C=C-- с поляризацией области материала, состоящей из ближайших к металлу атомов.

Таблица 2.3 Значения зарядов на внедренных атомах металлов и ближайших к ним атомах в плоскости монослоя нанокompозита на основе ППАН для различных вариантов (1 - 4) расположения металлических атомов в плоскости системы

Варианты	Заряды	Кобальт	Железо
1	q_{Me}	1,12	0,89
	$q_{\text{ср.соседей}}$	-0,34	-0,27
2	q_{Me}	1,28	1,23
	$q_{\text{ср.соседей}}$	-0,20	-0,27
3	q_{Me}	0,98	1,05
	$q_{\text{ср.соседей}}$	-0,41	-0,25
4	q_{Me}	1,18	0,97
	$q_{\text{ср.соседей}}$	-0,35	-0,42

Итак, в результате выполненных теоретических исследований можно сделать следующие заключения. Изучены структура и электронно-энергетическое состояние металлоуглеродного нанокompозита на основе монослоя пиролизованного полиакрилонитрила с внедренными атомами металлов железа и кобальта, замещающими атомы матрицы ППАН. Установлено, что введение металлических атомов вызывает искривление изначально планарного монослоя ППАН, при этом структура сохраняет свою стабильность. Обнаружено, что наличие атомов металлов в структуре ППАН вызывает уменьшение ширины запрещенной зоны за счет появления уровней внедренных атомов у дна зоны проводимости (железо, кобальт), что приводит к изменению электрофизических свойств полученного нанокompозита.

Сопоставление экспериментальных результатов и теоретического расчета показало, что с помощью моделирования структуры в рамках теории функционала плотности DFT с использованием потенциала V3LYP возможно прогнозировать морфологию и электрофизические свойства нанокompозитов на основе ПАН и соединений различных металлов, полученных под действием ИК-нагрева.

2.6.2 Теоретические исследования монослоя ППАН, содержащего парные соединения атомов металлов

Для исследования структуры и расчета электронно-энергетических характеристик металлоуглеродных нанокompозитов на основе ППАН использовалась модель монослоя углеродного материала, в котором присутствовало 2 атома металла – атомы железа и кобальта, образующие так называемое парное соединения Fe - Co. Эти атомы встраивались в плоскость ППАН, замещая атомы монослоя в следующих вариантах: 1) замещая шесть соседних атомов углерода, 2) замещая 5 атомов углерода и 1 атом азота (рисунок 2.31). Для выполнения расчетов нанокompозита выбирался кластер азотированного ППАН, содержащий, помимо атомов углерода, 6,7% водорода (включая псевдоатомы на границе кластера), 8,71% азота и 1,34% замещающего элемента (атомы металлов). Расчеты проводились в рамках теории функционала плотности DFT с использованием потенциала V3LYP. Были исследованы два варианта расположения атомов металла в плоскости монослоя ППАН, различающиеся атомарным окружением, а именно, наличием (или отсутствием) атома азота в ближайшем окружении. Возможность иных случаев расположения атомов металла в плоскости монослоя ППАН будет исследована в дальнейшем при увеличении размеров молекулярного кластера. Положение внедренных атомов металла выбиралось примерно в середине кластера, чтобы исключить влияние краевых эффектов. Рассмотренные варианты представлены на рисунках 2.31 и 2.32. Вариант 2 предполагает наличие атома азота в ближайшем окружении атома металла, на расстоянии до первого соседа, вариант 1 – наличие атома N на расстоянии второго соседа.

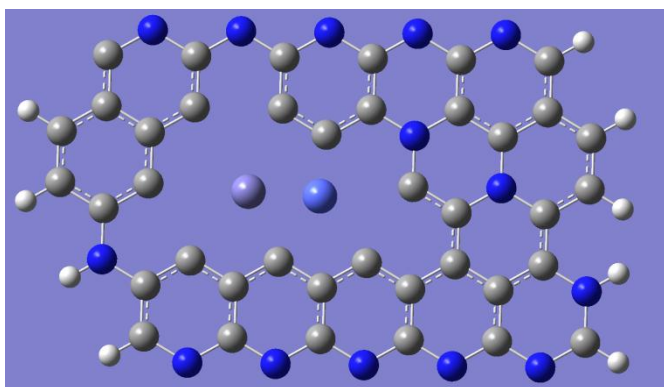


Рисунок 2.31 – Вариант 1 расположения атомов железа и кобальта в плоскости монослоя ППАН, атом N расположен на расстоянии второго соседа

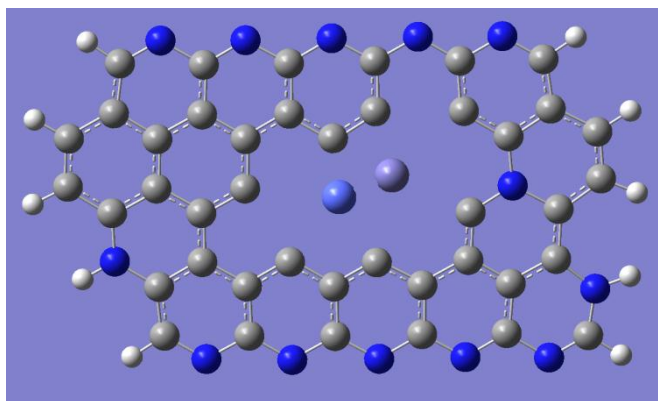
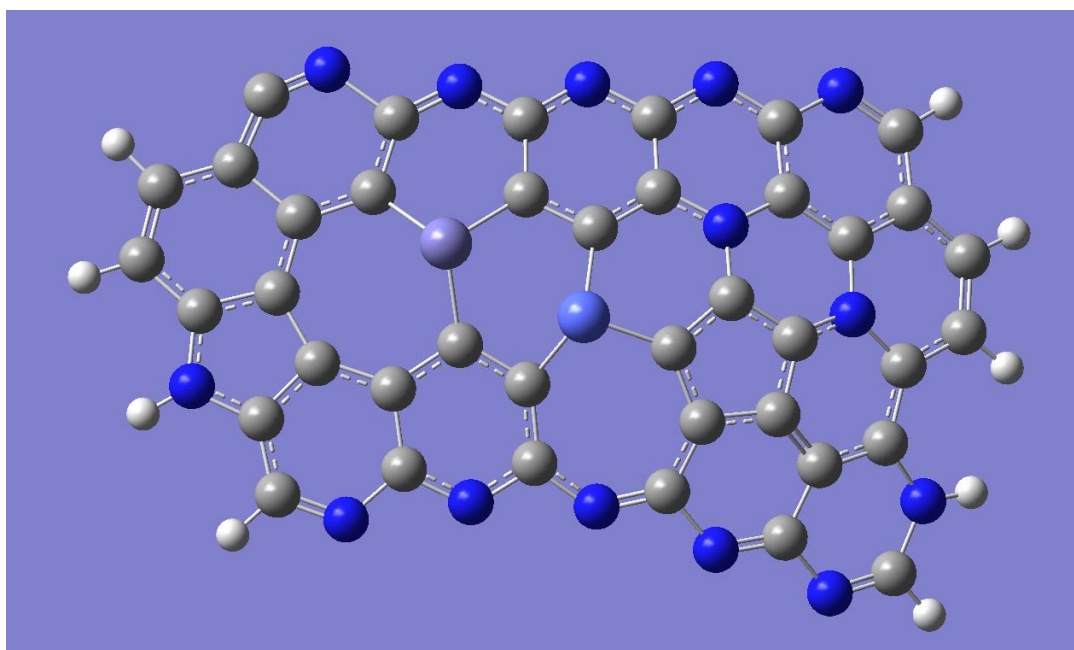


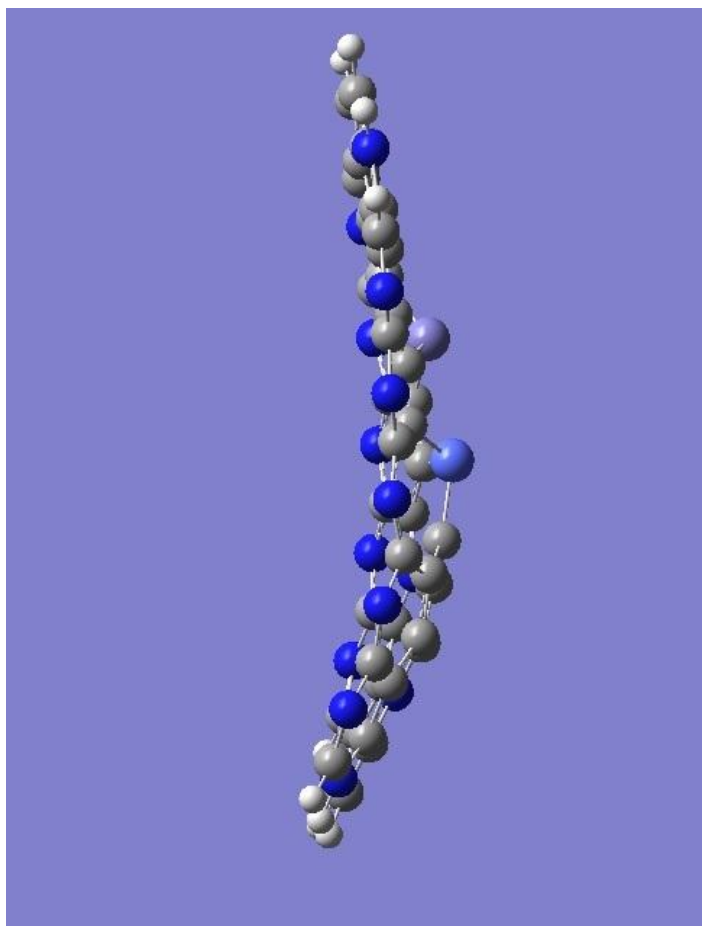
Рисунок 2.32 – Вариант 2 расположения атомов железа и кобальта, атом азота находится в ближайшем окружении

В результате расчетов, выполненных для молекулярного для молекулярного кластера металлокомпозита методом DFT с полной оптимизацией геометрии металлоуглеродной системы, была получена пространственная конфигурация нанокompозита для каждого варианта расположения атомов металла. Анализ результатов обнаружил, что для всех вариантов и всех рассмотренных атомов металлов происходит искривление плоскости монослоя нанокompозита, полученного из изначально планарного монослоя ППАН, кроме того, атомы монослоя и внедренные металлические атомы образуют новые гексагональные, пентагональные и гептагональные структуры. На рисунке 2.33 и 2.34 представлены кластеры металлоуглеродного нанокompозита для вариантов 1 и 2 расположения атомов металла в плоскости монослоя ППАН, полученные в результате оптимизации геометрии систем. Расстояние между атомами железа и кобальта для обоих вариантов составило $2,58 \text{ \AA}$, что соответствует межатомным расстояниям в кубической решетке [124]. Длины связей C-Fe и C-Co составили $1,56 \text{ \AA}$ для обоих рассмотренных вариантов. Для варианта 1 валентный угол C-Fe-C оказался равным 115° , валентный угол C-Co-C – 125° . Значения этого угла для варианта 2 расположения пары металлов составили 118° и 124° , соответственно. Искривление планарности монослоя иллюстрирует изменение торсионных углов в системах.

Следует отметить, то данная модель является первым приближением для дальнейшего изучения особенностей формирования металлических кластеров в структуре ППАН.

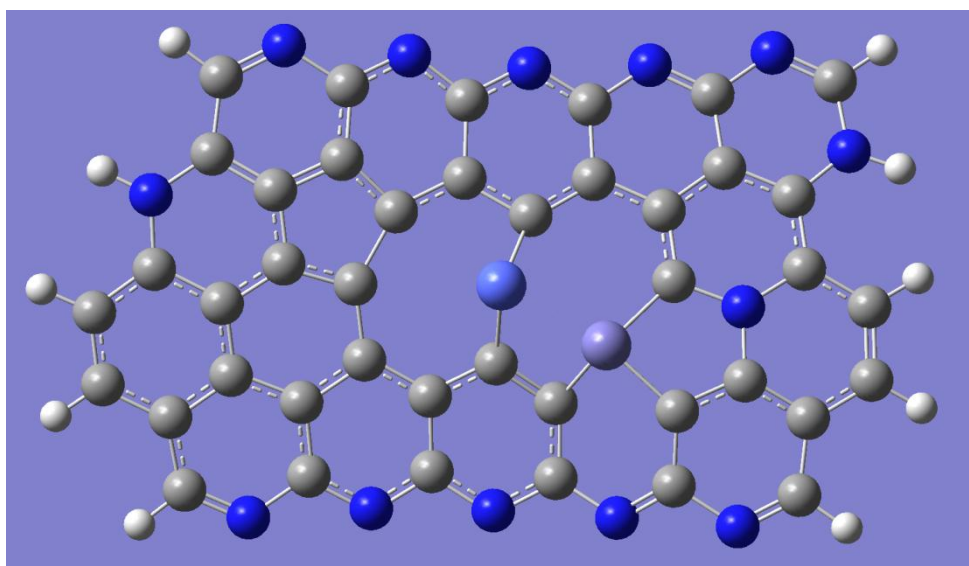


а)

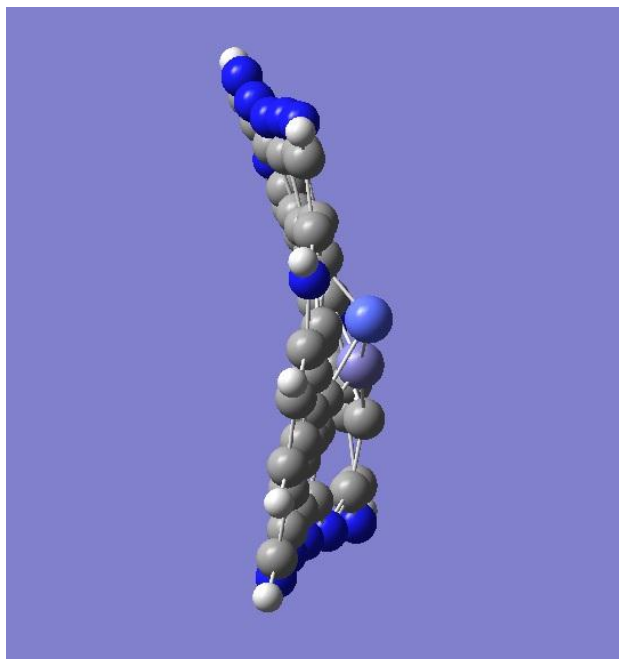


б)

Рисунок 2.33– Кластеры металлоуглеродного нанокompозита на основе ППАН для варианта 1 расположения атомов металла в плоскости монослоя: а) вид сверху, б) вид сбоку



а)



б)

Рисунок 2.34 – Кластеры металлоуглеродного нанокompозита на основе ППАН для варианта 2 расположения атомов металла в плоскости монослоя: а) вид сверху, б) вид сбоку.

Анализ полученных результатов для всех вариантов расположения атомов металла позволил определить энергии связи систем и ширину запрещенной зоны ΔE_g нанокompозита, представленные в таблице 2.4. Значения энергии связи, сравнимые со значениями энергии для чистого ППАН, доказывают, что полученные металлокомпозиты стабильны. Установлено, что введение атомов металла в монослой ППАН приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны по сравнению с шириной ΔE_g чистого ППАН. Для положения атомов металла, соответствующего варианту 1 (атом азота находится на расстоянии, превышающем расстояние

до второго соседа по отношению к атому металла), ширина запрещенной зоны оказалась меньше по сравнению со вторым вариантом расположения металлических атомов в монослой.

Таблица 2.4 Электронно-энергетические характеристики металлоуглеродных нанокompозитов на основе ППАН с внедренными парными атомами железа и кобальта

№ вар-та	$E_{св}$, эВ	ΔE_g , эВ
1	7,48	0,05
2	7,49	0,07
ППАН	$E_{св} = 7,69$ эВ	$\Delta E_g = 3,40$ эВ

Анализ электронно-энергетического строения нанокompозита показывает, что уровни молекулярных орбиталей (МО) группируются в зоны. Состояниям валентной зоны отвечают МО, преимущественный вклад в которые вносят 2s- и 2p-атомные орбитали (АО) атомов углерода и азота ППАН. Дно зоны проводимости составлено из АО, основной вклад в которые дают энергетические уровни, соответствующие 2p-АО атомов С. Для ППАН с внедренными атомами металла наряду с вкладами атомов С и N обнаружены орбитали, основной вклад в которые вносят 2s и 2p-АО атомов железа и кобальта, причем их уровни располагаются на границе зоны проводимости (дают вклад в дно зоны проводимости), что приводит к понижению дна зоны проводимости по сравнению с чистым ППАН и соответственному уменьшению ширины запрещенной зоны в обоих случаях расположения атомов металла в плоскости монослоя ППАН.

2.7 Заключение по главе 2

Исследования методом спектроскопии УФ- и видимого диапазона позволило установить, что в совместном растворе происходит образование донорно-акцепторных комплексов $Fe_{ф.}$, $Fe_{ац.ац.}$ и $Co_{ац.}$ с нитрильными группами ПАН за счет взаимодействия электронов на d-орбиталях переходного металла с электронными парами атомов азота в ПАН, устойчивых после удаления растворителя (ДМФА) из прекурсоров, что в свою очередь позволяет обеспечить равномерное распределение солей металлов в объеме ПАН. Также установлено, что использование ацетилацетоната железа в прекурсор способствует образованию более устойчивых комплексов с нитрильными группами после удаления растворителя, что обеспечивает с одной стороны более стабильное распределение металла в прекурсор, с другой стороны, позволяет снизить потери металла в процессе ИК-нагрева и контролировать содержание металла в нанокompозите. Кроме того, более интенсивное поглощение прекурсорами $Fe_{ац.ац.}$ - $Co_{ац.}$ /ПАН по сравнению с

прекурсорами $\text{Fe}_{\text{ф.}}\text{-Co}_{\text{ац.}}/\text{ПАН}$, способствует более сильному поглощению ИК-излучения при термообработке, что приводит к интенсивному процессу формирования циклической структуры молекул ПАН и более развитой системы полисопряжения.

Расчеты энергии Гиббса для возможных реакций, протекающих в системе «полимер-соединения металлов» показали, что формирование наночастиц металла происходит из оксидных форм металлов. Оксиды металла образуются в результате разложения введенных в прекурсор соединений металлов, что справедливо как для ацетата кобальта так и для ацетилацетоната железа. В случае использования ферроцена наблюдается повышенная устойчивость его к окислению, при этом матрица полимера удерживает его в комплексно связанном состоянии, за счет чего снижаются потери металла за счет испарения ферроцена. Термостойкость ферроцена приводит к тому, что наночастицы железа формируются прямым образом в результате разложения. Тогда как процесс окисления ферроцена менее вероятен, т.к. процесс синтеза нанокмпозитов при температурах свыше 200 °С проводится в условиях вакуума, т.е. возможно только частичное окисление за счет остаточного кислорода.

Образование наночастиц сплава может протекать по нескольким путям: прямое восстановление металлов из оксидов и их последующее растворение друг в друге, через образование феррита кобальта с последующим его восстановлением, путем разложения ферроцена до нульвалентного железа с последующим его растворением в кобальте. Так как кобальт восстанавливается при более низких температурах, чем разлагается ферроцен, то формирование наночастиц сплава в случае использования прекурсора $\text{Fe}_{\text{ф.}}\text{-Co}_{\text{ац.}}/\text{ПАН}$ происходит через растворение железа в восстановленном кобальте. Для прекурсора $\text{Fe}_{\text{ац.ац.}}\text{Co}_{\text{ац.}}/\text{ПАН}$ возможны два пути: через образование феррита кобальта при взаимодействии оксидов с последующим его восстановлением либо восстановление оксидов до металлов с последующим растворением железа в кобальте. При этом восстановление железа может протекать как по прямой реакции восстановления Fe_2O_3 , так и через образование магнетита, за счет частичного восстановления Fe_2O_3 до FeO .

Методом ТГА установлено, что в интервале температур 50–400 °С для всех образцов наблюдается ступенчатое изменение массы образца. Для образцов с содержанием железа или кобальта изменение массы составило 32–34 %, а для образца, содержащего два металла – более 40 %, что значительно больше, чем для ПАН– 23 %, что определяется в первую очередь разложением соединений металлов, сопровождающимся выделением газообразных продуктов. Также установлено, что наличие в прекурсоре двух солей металлов вызывает снижение температуры начала процессов химических превращений в прекурсорах, хотя при этом за счет взаимодействия металлов между собой и полимером превращения в области температур $T \geq 200$ °С могут протекать при более высоких температурах, чем в присутствии только одного из

металлов. Увеличение концентрации солей металлов в прекурсоре приводит к существенному увеличению потерь массы за счет разложения металлосоединений, сопровождающегося выделением газообразных продуктов, при этом начало процессов смещается в высокотемпературную область. Рассмотрение различных вариантов соотношения металлов и соединений металлов позволило установить, что наиболее перспективным соединением железа для синтеза нанокompозитов является ацетилацетонат железа т.к. позволяет более контролируемо проводить процесс синтеза нанокompозитов, при этом процессы могут протекать при более низких температурах по сравнению с прекурсорами, включающими ферроцен.

С использованием уравнений гетерогенной кинетики определены кинетические параметры процессов ИК-пиролиза прекурсоров нанокompозита FeCo/C в интервале температур 50–450 °C. Энергия активации процессов для всех прекурсоров в интервале температур 50–450 °C превышает 20 кДж/моль, что свидетельствует о том, что процессы химических превращений лимитируются кинетической стадией.

Сопоставление результатов ТГА и ДСК для прекурсора $\text{Fe}_{\text{ac,ac}}\text{-Co}_{\text{ac}}/\text{ПАН}$ позволило установить: при температурах $T \leq 230$ °C наблюдается протекание эндотермических процессов, связанных с удалением растворителя, разложения солей металлов и дегидрированием полимера; в интервале 230–280 °C происходит резкое изменение массы образца, сопровождаемое интенсивным выделением тепла, обусловленное восстановлением оксидов кобальта до металла и оксидов железа до меньших степеней окисления с образованием магнетита за счет водорода, выделяющегося при формировании циклической структуры молекул ПАН. Также в данном интервале температур начинается карбонизация ПАН, сопровождающаяся формированием циклической структуры макромолекул и образованием межмолекулярных сшивок. По сравнению с ПАН без металлов температура данных процессов снижена, что объясняется одновременным дегидрирующим действием пары Fe - Co.

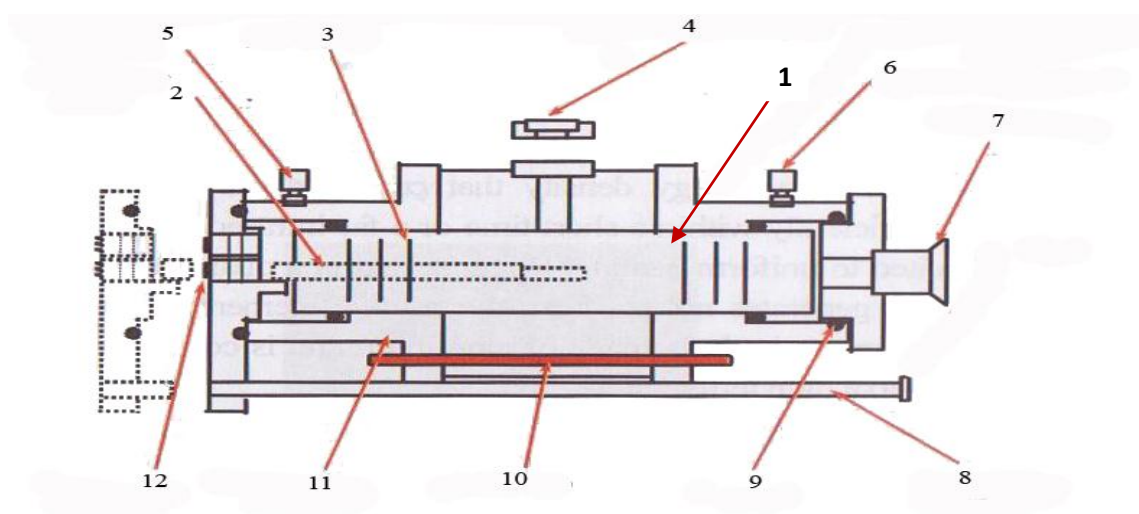
Проведено моделирование структуры и произведен расчет электронно-энергетического состояния металлоуглеродных нанокompозитов на основе пиролизованного полиакрилонитрила (ППАН) с внедренными атомами Fe и Co (Fe/C и Co/C). Установлено, что введение Fe и Co вызывает искривление изначально планарного монослоя, при этом структура сохраняет стабильность. Обнаружено, что наличие атомов Fe и Co в структуре ППАН вызывает уменьшение ширины запрещенной зоны за счет появления уровней внедрения атомов металлов у дна зоны проводимости. Установлено, что в присутствии двух металлов (Fe и Co) одновременно также происходит искривление монослоя матрицы нанокompозита, при этом расстояния между атомами Fe и Co соответствуют межатомным расстояниям в кубической решетке. Значения энергий связи Me-C сопоставимы со значениями этой величины для

углеродного материала без металлов, что доказывает стабильность подобных структур. Анализ электронно-энергетического состояния системы показал, что внедрение атомов металла приводит к существенному уменьшению ширины запрещенной зоны кластера нанокompозитов по сравнению с материалом без металла. Учитывая, что квантово-химические расчеты выполняются для идеализированного состояния при температуре 0 К, можно утверждать, что при комнатной температуре полученный в пределах кластера будет осуществляться металлическая проводимость. Таким образом, создавая металлоуглеродные системы на основе ППАН с внедренными атомами металлов можно прогнозированно изменять проводящие характеристики металлокомпозита. А это, в свою очередь, может оказать влияние и на магнитные свойства системы.

ГЛАВА 3 КОНТРОЛИРУЕМЫЙ СИНТЕЗ НАНОКОМПОЗИТОВ FeCo/C ИЗ ПРЕКУРСОРОВ $\text{Fe}_{\text{ac},\text{ac}}\text{-Co}_{\text{ac}}/\text{ПАН}$ И $\text{Fe}_{\text{f.}}\text{-Co}_{\text{ac}}/\text{ПАН}$ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИК-НАГРЕВА

3.1 Термическое оборудование ИК-нагрева

Синтез нанокomпозитов FeCo/C проводился на автоматизированной установке фирмы «Ulvac Riko» «MILA-5000». Установка «MILA-5000» оснащена галогеновыми ИК-лампами с суммарной мощностью 4 кВт и максимальной интенсивностью излучения в диапазоне $0,8\div 1,2$ мкм (рисунок 3.1). Лампы установлены снаружи кварцевого реактора по периметру. ИК лампы и система электрических контактов изолированы от реакционной зоны. Такая конструкция позволяет проводить процессы ИК-нагрева образцов как в вакууме, так и в атмосфере различных газов. Снаружи ИК лампы закрыты отражающим экраном из полированного алюминия для обеспечения равномерного нагрева образца и водоохлаждаемой рубашкой. Охлаждение установки комбинированное: воздушное и водяное. Кроме водяной рубашки электроконтакты ламп и торцы кварцевого реактора охлаждаются воздушными потоками, создаваемыми вентиляторами для предотвращения образования конденсата.



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

Рисунок 3.1 – Схема установки ИК нагрева MILA-5000

Установка позволяет работать в области температур от комнатной до 1000 °С с максимальной скоростью увеличения температуры 100 °С/мин. Точность контроля температуры и времени выдержки в реакционной камере составляет ± 1 °С и ± 1 сек, соответственно. Управление установкой осуществляется с помощью ЭВМ. Образец помещается в кварцевый держатель. Интенсивность ИК излучения регистрируется с помощью измерения температуры, используя термопару хромель-алюмель, размещенную непосредственно на образце. Технические характеристики установки дают возможность с высокой точностью параметров контролировать процесс синтеза нанокompозитов FeCo/C.

3.2 Методика получения нанокompозитов FeCo/C при помощи ИК-нагрева

Для синтеза нанокompозита FeCo/C был использован ИК нагрев прекурсоров $\text{Fe}_{\text{ac.ac.}}\text{-Co}_{\text{ac.}}$ /ПАН или $\text{Fe}_{\text{f.}}\text{-Co}_{\text{ac.}}$ /ПАН, приготовление которых подробно рассмотрено ранее в главе II.

Прекурсоры нанокompозитов $\text{Fe}_{\text{ac.ac.}}\text{-Co}_{\text{ac.}}$ /ПАН/ДМФА или $\text{Fe}_{\text{f.}}\text{-Co}_{\text{ac.}}$ /ПАН /ДМФА подвергали ступенчатому ИК-нагреву, состоящему из 3-х этапов:

- 1 этап (предварительный отжиг): нагрев до 150 °С и выдержка 15 мин.;
- 2 этап (предварительный отжиг) нагрев до 200 °С и выдержка 15 мин.;
- 3 этап (синтез): нагрев до необходимой температуры 500-800 °С и выдержка 10 мин.

Процесс проводится в вакууме (10^{-2} - 10^{-3} мм рт.ст.), скорость нагрева составляла 25÷50 °/мин.

Предварительный отжиг (1-й и 2-й этапы) проводится с целью создания жесткой циклической структуры полимерных молекул за счет частичного дегидрирования ПАН. В результате такой обработки формируется развитая система -C=N- и -C=C- полисопряжения, что приводит к потере растворимости полимера с одной стороны и закреплению соединений металла в данной структуре полимерной матрицы, что препятствует агломерации.

Синтез нанокompозитов FeCo/C (основной отжиг) проводился при фиксированных скорости нагрева и продолжительности обработки при финальной температуре. ИК-нагрев в вакууме позволяет проводить весь цикл синтеза нанокompозитов в едином процессе, в то же время обеспечивается незначительное, но достаточное содержание кислорода для ускорения процесса циклизации ПАН.

На рисунке 3.2 представлен типичный температурный режим процесса ИК-обработки при 700 °С.

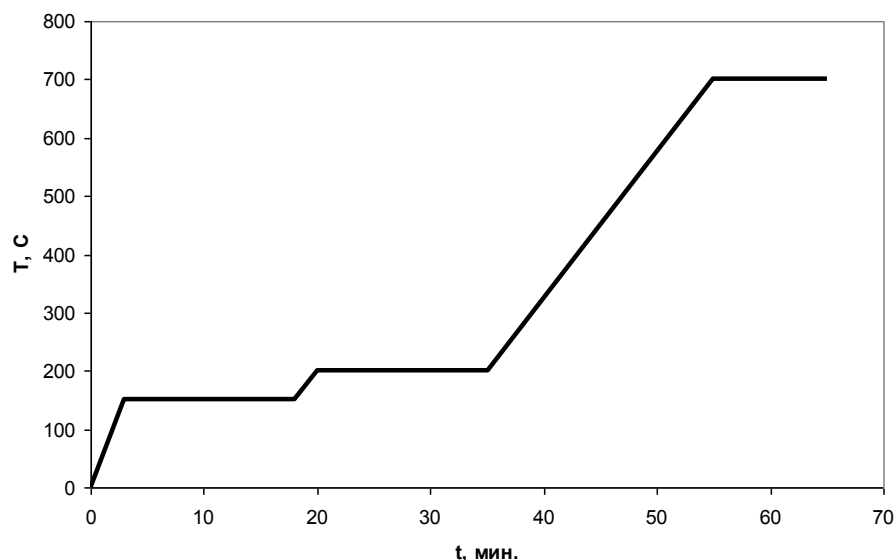


Рисунок 3.2 – Температурный режим основной стадии процесса ИК-нагрева при 700⁰С

Продолжительность ИК-обработки при финальной температуре определяется процессами, протекающими в матрице нанокompозита. По результатам предыдущих исследований было показано, что 10 минут выдержки достаточно для формирования стабильной графитоподобной структуры углеродной матрицы нанокompозита, устойчивой до температур, близких к температуре синтеза.

Для изучения зависимости структуры, морфологии поверхности, химического и фазового состава, электропроводности, намагниченности, поглощения СВЧ нанокompозитов FeCo/C в данной работе были выбраны следующие интервалы изменения технологических параметров процесса:

- концентрация металлов в прекурсор (5; 10; 20; 30 и 50%);
- соотношение металлов (Fe:Co=1:1; 3:1 и 1:3 вес.) в прекурсор;
- температура синтеза нанокompозита FeCo/C от 300 до 900 °C;
- продолжительность выдержки при финальной температуре составляла 10 мин.

Выбор соотношения металлов обоснован наличием фаз соответствующего состава на диаграмме состояния Fe-Co.

3.3 Исследование химических превращений в прекурсорах методом ИК-спектроскопии

ИК спектры регистрировались с помощью вакуумного ИК Фурье спектрометра IFS-66v/s Bruker. Регистрация ИК спектров проводилась в области $\nu=400-4000\text{ см}^{-1}$ с разрешением 2 см^{-1} в

режиме пропускания. Образец для регистрации спектров представлял собой тонкодисперсный порошок нанокompозита FeCo/C, прессованный в виде таблетки с KBr.

Спектрофотометр снабжен ЭВМ, которая производит первичную обработку спектров: накопление сигналов, отделение их от шумов, вычитание фона и спектра сравнения (спектра растворителя), изменение масштаба записи, вычисление экспериментальных параметров, сравнение спектров с заданными, дифференцирование спектров и др. Кюветы для ИК-спектрофотометров изготавливают из прозрачных в ИК- области материалов (кварцевое оптическое стекло).

В процессе ИК-нагрева до 200 °С в ПАН происходит циклизация нитрильных групп, в результате в спектре появляются полосы, отвечающие группе -C=N- (1671, см^{-1}). При этом происходит относительное уменьшение интенсивности полосы тройной связи $\text{-C}\equiv\text{N}$ (2245 см^{-1}) (рисунок 3.3).

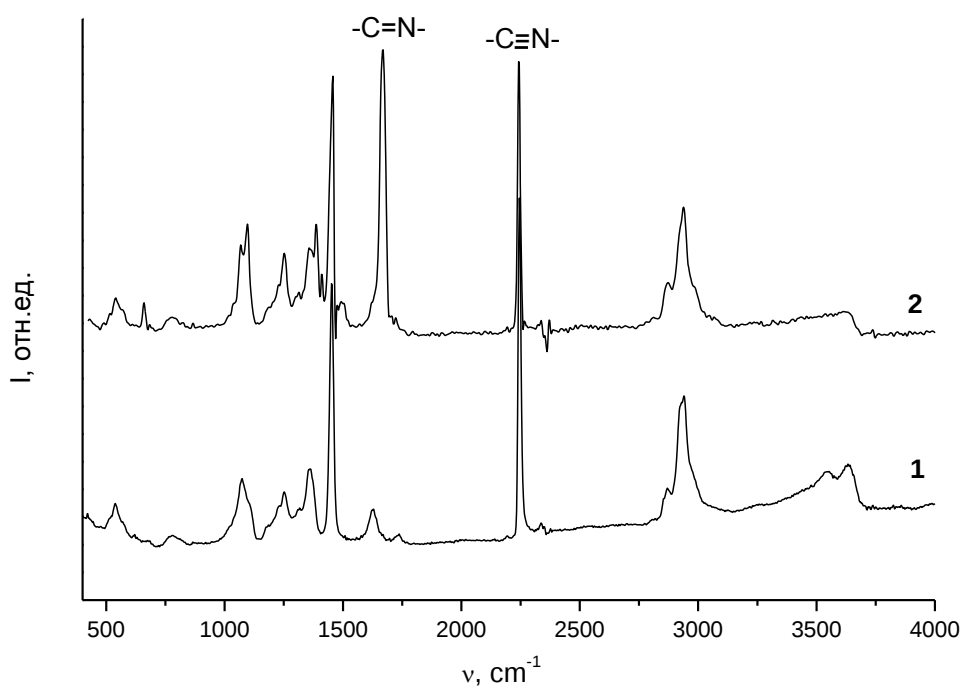


Рисунок 3.3 – ИК спектры пленок исходного ПАН (1) и после ИК-нагрева при 200 °С (2)

В присутствии солей металлов характер спектра меняется. С целью уточнения механизма взаимодействия ферроцена с ПАН, а также условий его разложения до железа, рассмотрены спектры соответствующих прекурсоров (рисунок 3.4).

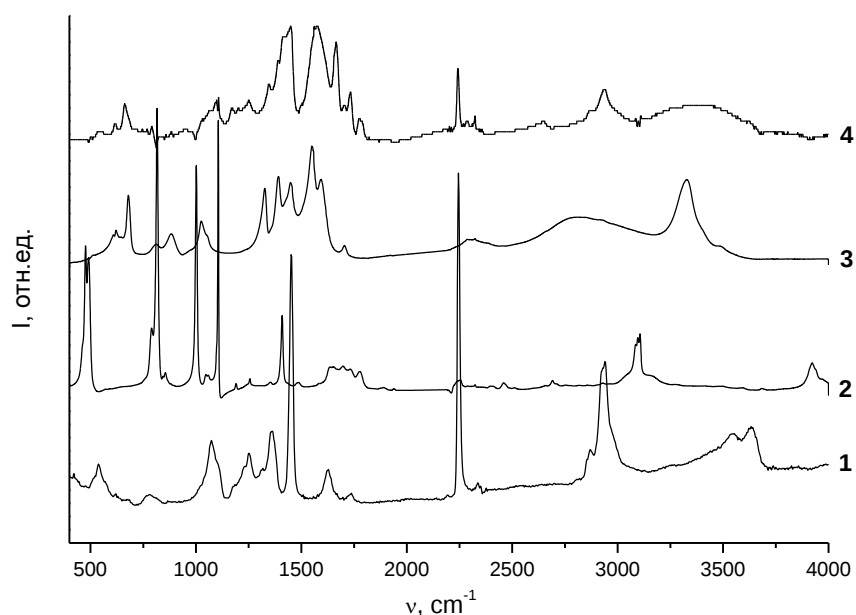


Рисунок 3.4 – ИК-спектры ПАН и прекурсоров после сушки (70 °С): 1 - ПАН, 2 – Fe_ф/ПАН; 3 – Co_{ац}/ПАН; 4 - Fe_ф- Co_{ац}/ПАН

Наиболее интенсивные полосы ферроцена проявляются на ИК-спектре (рисунке 3.4 спектр 2) в области 475, 495, 790, 817, 999, 1103, 1406 см⁻¹, относящиеся к колебаниям связей металл-углерод (475-495 см⁻¹) и колебаниям цикlopentadiенильных колец (в ферроцене) в спектре пленки ПАН, содержащей 20% ферроцена. При этом наблюдается небольшое смещение в длинноволновую область, из чего можно заключить, что молекулярный ферроцен координируется с ПАН, а также растворителем (ДМФА). Об этом же свидетельствует совпадение по положению полосы нитрильной группы 2245 см⁻¹ в спектрах исходного ПАН (рисунке 3.4) и прекурсора композита на основе ПАН, содержащего ферроцен. В результате взаимодействия с ДМФА и ПАН раствор ПАН–ферроцен–ацетат кобальта через сутки превращается в гель.

Сдвиг полос спектра в области 1200 - 1800 см⁻¹ в присутствии металлов можно отнести к взаимодействию ацетата кобальта с ПАН и ферроценом, т.к. происходит перераспределение интенсивности и смещение полос поглощения, характерных для спектра ацетата кобальта, при этом практически отсутствуют полосы, характерные для ферроцена, что говорит о более слабом комплексе ферроцена с ПАН по сравнению с ацетатом кобальта (рисунке 3.4 спектр 3, 4).

Следует отметить, что в присутствии металлов существенно снижается интенсивность полосы -C≡N (2245 см⁻¹), что свидетельствует о ее взаимодействии с солями металлов.

С увеличением температуры ИК-обработки интенсивность спектра поглощения существенно возрастает, что определяется ростом длины участков полисопряжения и формированием поперечных сшивок между молекулами полимера (рисунок 3.5)

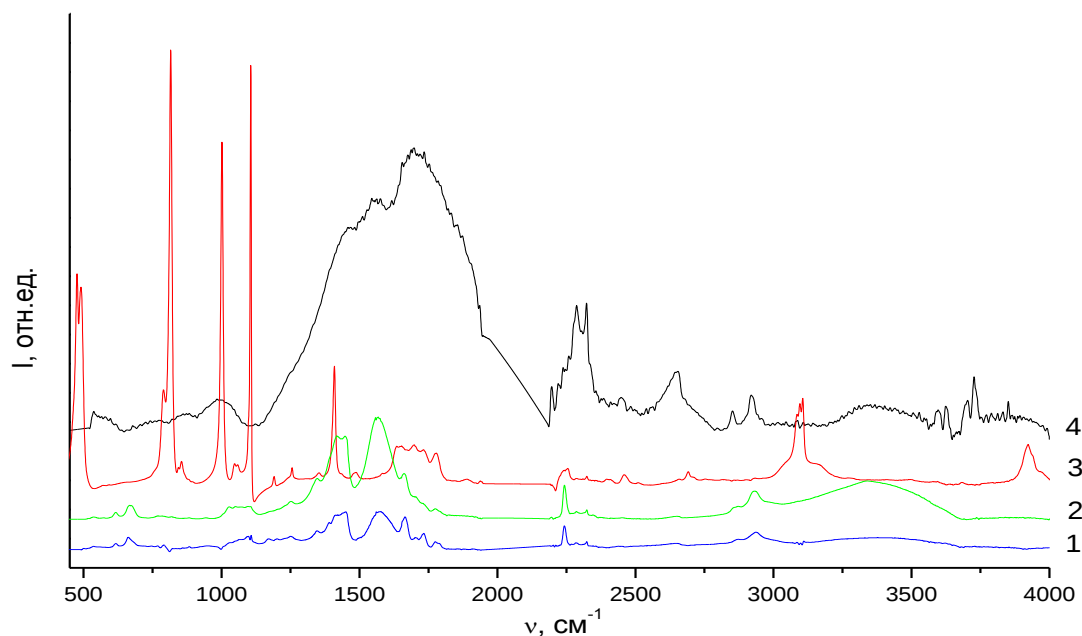


Рисунок 3.5 – ИК-спектры нанокompозитов FeCo/C, полученных из прекурсора Fe_{ф.}-Co_{ац}/ПАН при различных температурах для концентрации металлов 40%, соотношение Fe:Co=1:1: 1 – 70 °C, 2 – 200 °C, 3 – 500 °C, 4 – 700 °C

Также в образцах нанокompозита FeCo/C синтезированных при 500 °C, наблюдаются пики с максимумами в области 475, 495, 790, 817, 999, 1103, 1406 см⁻¹, относящиеся к колебаниям связей металл-углерод (475 - 495 см⁻¹) и колебаниям цикlopентадиенильных колец (в ферроцене), что говорит о присутствии молекулярного ферроцена в системе. Небольшое смещение полос и появление слабой широкой полосы 1600 - 1580 см⁻¹, может быть отнесено к двойной связи -C=N-, координированной к железу либо кобальту, восстановленным из ферроцена и ацетата кобальта. Восстановление ацетата кобальта до металла при температурах выше 500 °C подтверждается отсутствием характерных полос в области 1200-1800 см⁻¹, которые характеризуют наличие ацетатных групп, координированных к нитрильным группам ПАН. Также отсутствие высокоинтенсивных пиков ферроцена в материалах, синтезированных при температурах до 200 °C и низкая интенсивность полосы -C≡N (2245 см⁻¹) свидетельствует о формировании комплексов между ферроценом и нитрильными группами ПАН. При этом

формирующийся комплекс препятствует образованию --C=N-- сопряжения, что проявляется в низкой интенсивности полосы 1671 см^{-1} для образцов, обработанных при $T \geq 200\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Для нанокompозитов, синтезированных при $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ характер спектра полностью отличается как очень сильным поглощением, так и отсутствием полос, отвечающих ферроцену, что говорит о его полном разложении либо восстановлении до металла. Полоса в области 520 см^{-1} может характеризовать связи металл-углерод.

3.4 Влияние условий процесса синтеза на фазовый состав нанокompозитов FeCo/C

Фазовый состав нанокompозита FeCo/C изучали методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре Rigaku Ultima IV на монохроматизированном (монохроматор - графит) $\text{CuK}\alpha$ -излучении. Схема съемки - фокусировка по Бреггу-Брентано. Спектры обрабатывали в программном пакете PDXL, параметры субструктуры определялись методом аппроксимации, период решетки определялся методом экстраполяции.

По данным РФА проведены расчеты средних размеров синтезированных наночастиц сплава FeCo при помощи уравнений Дебая-Шерера:

$$L_C = k\lambda / B \cdot \cos\theta \quad (3.1)$$

Где L_C – размер когерентного рассеяния кристаллитов, Å;

$k=0,89$ – константа;

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

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

θ – дифракционный угол, рад.

Точность расчетов размеров частиц по формуле Дебая-Шерера составляет $\pm 5\%$.

В процессе ИК-пиролиза полимера и формирования углеродной матрицы на его основе происходит выделение значительного количества различных газообразных продуктов, в т.ч. H_2 , NH_3 , CO которые являются восстановителями для солей металлов [74]. Процесс восстановления солей металлов происходит в твердой фазе полимера, поэтому восстановление металла происходит *in situ*, причем в процессе восстановления может участвовать атомарный водород, который образуется за счет деструкции основной полимерной цепи в процессе ИК-нагрева.

Исследования структуры и фазового состава нанокompозитов FeCo/C, синтезированных из прекурсора $\text{Fe}_f\text{--Co}_{\text{ац}}$ /ПАН методами РФА показали, что в случае использования ферроцена формирование наночастиц FeCo происходит в интервале температур $500\text{--}600\text{ }^{\circ}\text{C}$ (рисунок 3.6).

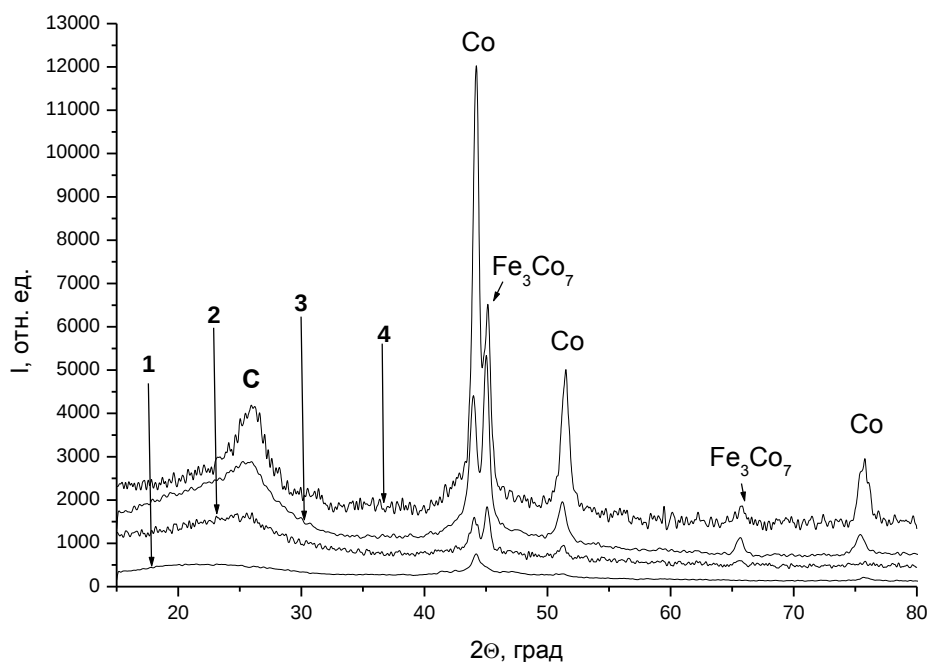


Рисунок 3.6 – Дифрактограммы наноконпозитов FeCo/C, полученных из прекурсора $\text{Fe}_\text{ф.} - \text{Co}_\text{ац.}$ /ПАН при соотношении Fe:Co = 1:1 и $\text{C}_\text{Ме} = 20\%$ при различных температурах:

1 - 500 °C, 2 - 600, 3 - 700, 4 - 800 °C

Для всех образцов наноконпозитов FeCo/C, синтезированных при температурах выше 500 °C, наблюдаются четко выраженные рефлексы сплава Fe_3Co_7 ($2\theta = 45; 65^\circ$), а также характерно формирование отдельной фазы кобальта либо твердого раствора на основе кобальта, имеющего ГЦК-решетку. Расчет параметра решетки наночастиц сплава показал, что, стехиометрический состав биметаллической фазы соответствует интерметаллиду Fe_3Co_7 .

На дифрактограммах образцов, синтезированных при пониженных температурах ИК-нагрева (500- 600 °C), в области углов $20^\circ - 30^\circ$ фиксируется гало, характерное для слабоупорядоченных углеродных структур, что определяется малым размером (1-2 нм) областей когерентного рассеяния кристаллитов графитоподобной фазы и наличием аморфной углеродной составляющей [125].

С ростом температуры синтеза до $T \geq 700^\circ\text{C}$ наблюдается рост интенсивности пика, отвечающего углеродной матрице наноконпозита, что связано с процессами графитизации и формированием нанокристаллической структуры матрицы (рисунок 3.7).

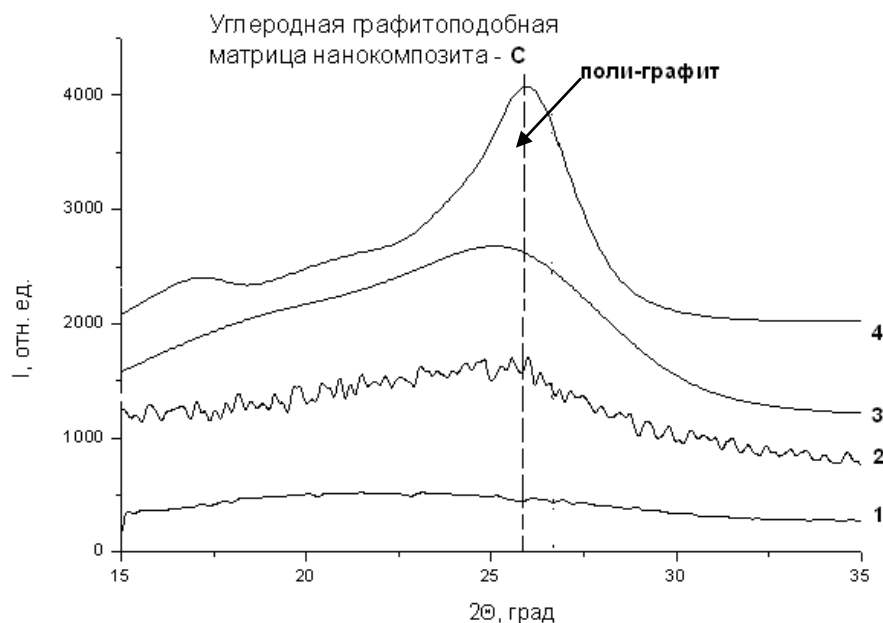


Рисунок 3.7 – Дифрактограммы нанокompозитов FeCo/C, полученных из прекурсора Fe_{ф.} - Co_{ац.} /ПАН при соотношении Fe:Co=1:1 и C_{Ме} =20 % для различных температур синтеза (область углов $2\theta = 20 \div 35^\circ$): 1 – 500 °C, 2 – 600 °C, 3 – 700 °C, 4 – 800 °C

С ростом температуры синтеза до 800 °C существенно возрастает интенсивность рефлексов фазы кобальта, что говорит о росте размеров наночастиц соответствующей фазы. При этом интенсивность рефлексов сплава Fe₃Co₇ существенно снижена (рисунок 3.8).

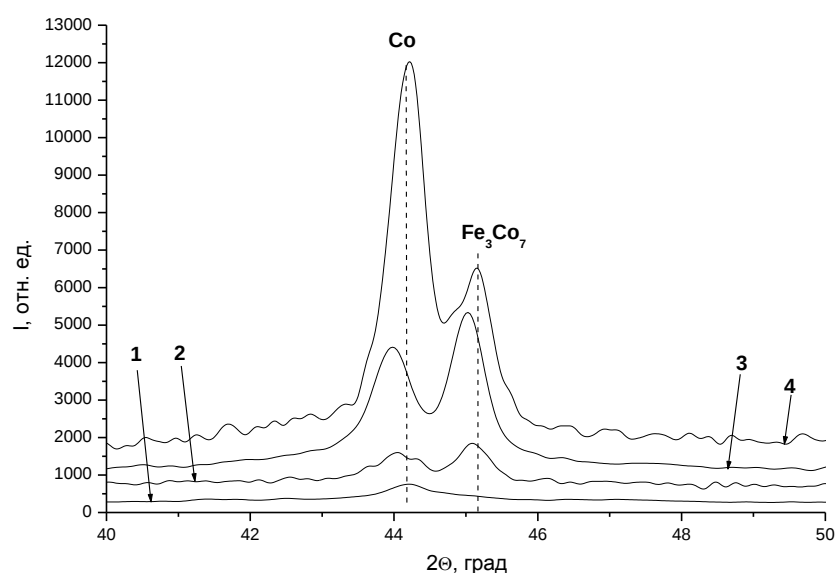


Рисунок 3.8 – Дифрактограммы нанокompозитов FeCo/C, полученных из прекурсора Fe_{ф.} - Co_{ац.} /ПАН при соотношении Fe:Co=1:1 и C_{Ме} =20 % для различных температур синтеза (область углов $2\theta = 40 \div 50^\circ$): 1 – 500 °C, 2 – 600 °C, 3 – 700 °C, 4 – 800 °C

По-видимому, при температурах синтеза $T < 700\text{ }^{\circ}\text{C}$ формируются наночастицы интерметаллида Fe_3Co_7 , которые оказываются изолированными в углеродной матрице нанокompозита и не взаимодействует с наночастицами кобальта либо диффузия затруднена. Наночастицы кобальта увеличиваются в размере за счет процессов агломерации кобальта из матрицы и происходит рост за счет мелких наночастиц фазы кобальта. Об этом свидетельствует практически неизменная интенсивность рефлексов фазы сплава для нанокompозитов, синтезированных при температурах 700 и 800 $^{\circ}\text{C}$, в области больших углов (рисунок 3.9).

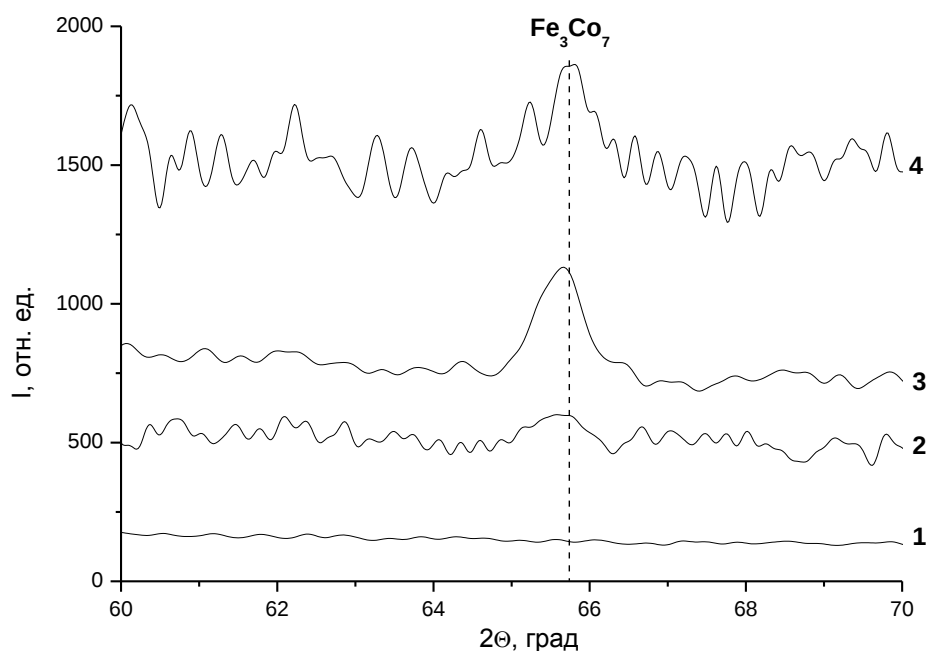


Рисунок 3.9 – Дифрактограммы нанокompозитов FeCo/C, полученных при различных температурах из прекурсора $\text{Fe}_{\text{ф.}} - \text{Co}_{\text{ац.}}/\text{ПАН}$ при соотношении $\text{Fe}:\text{Co}=1:1$ и $C_{\text{Ме}}=20\%$ (область углов $2\theta = 60\div 70^{\circ}$): 1 – 500 $^{\circ}\text{C}$, 2 – 600 $^{\circ}\text{C}$, 3 – 700 $^{\circ}\text{C}$, 4 – 800 $^{\circ}\text{C}$

Такой фазовый состав нанокompозитов на основе ферроцена возможно объяснить химическими процессами, происходящими при ИК-нагреве прекурсоров. Ацетилацетонат железа разлагается на воздухе до оксидных форм железа при $T > 180\text{ }^{\circ}\text{C}$, тогда как ферроцен до температуры разложения (470 $^{\circ}\text{C}$) может подвергаться сублимации, что понижает содержание железа в нанокompозите, что в итоге приводит к формированию интерметаллидов с низким содержанием железа.

Изменение соотношения металлов в сторону большего содержания железа в прекурсор с целью синтеза нанокompозитов с одной металлофазой позволило синтезировать нанокompозиты с более однородным составом (рисунок 3.10).

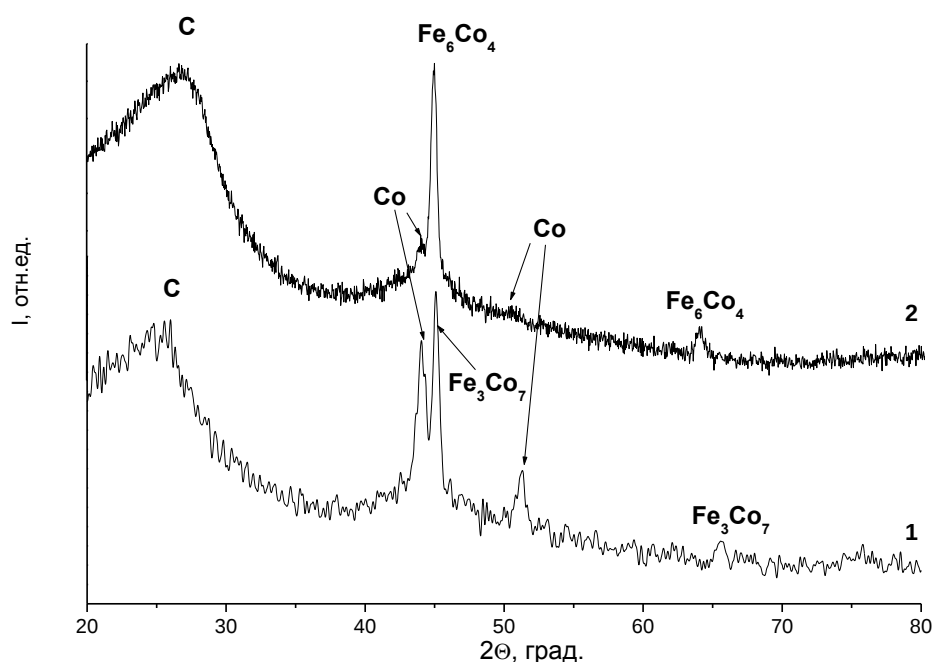


Рисунок 3.10 – Дифрактограммы нанокompозитов FeCo/C, полученных из прекурсоров $\text{Fe}_{\text{ф.}} - \text{Co}_{\text{ац.}}/\text{ПАН}$ ($C_{\text{Me}} = 20\%$) при температура ИК-нагрева $T = 700\text{ }^{\circ}\text{C}$ для различных соотношений металлов: 1 – соотношение Fe:Co=1:1, 2 - соотношение Fe:Co=3:1

При увеличении содержания железа в прекурсоре нанокompозита формируется фаза сплава FeCo и наблюдается небольшое количество фазы кобальта. Расчет параметра решетки показал, что состав сплава соответствует интерметаллиду Fe_6Co_4 . Таким образом, изначальный избыток железа приводит к более интенсивному процессу растворения в кобальте, за счет чего наблюдаются меньшие потери железа в процессе синтеза нанокompозитов, что согласуется с результатами изучения химического состава нанокompозитов методом СЭМ с приставкой энергодисперсионного анализа.

На рисунке 3.11 представлены дифрактограммы нанокompозитов, полученных в интервале температур $T=500 - 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Fe:Co = 1:1) с использованием прекурсора $\text{Fe}_{\text{ацц.}} - \text{Co}_{\text{ац.}}/\text{ПАН}$. Фазовый анализ показал, что нанокompозиты содержат наночастицы сплава FeCo, а также незначительное количество фазы кобальта. Во всех случаях наблюдаются четко выраженные рефлексы интерметаллида FeCo ($2\theta = 45; 65; 82; 99\text{ }^{\circ}$). В пользу образования интерметаллида FeCo с ОЦК-решеткой также свидетельствует тот факт, что рефлексы фазы ГЦК-кобальта в области больших углов ($2\theta = 60\text{--}80^{\circ}$) практически отсутствуют.

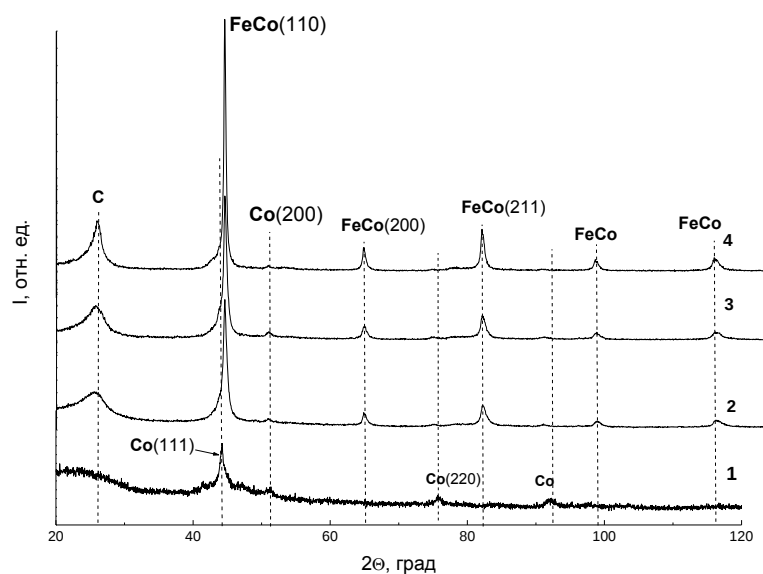


Рисунок 3.11 – Дифрактограммы нанокompозитов FeCo/C, полученных из прекурсора $\text{Fe}_{\text{ац.ац.}}\text{-Co}_{\text{ац.ац.}}/\text{ПАН}$ с соотношением $\text{Fe}:\text{Co}=1:1$ и $C_{\text{Me}}=20$ вес. % при различных температурах синтеза: 1 – 500 °C, 2 – 600 °C, 3 – 700 °C, 4 – 800 °C

С увеличением температуры синтеза наблюдается рост интенсивности рефлексов металлической фазы, что говорит об увеличении размеров наночастиц. При этом не происходит существенного изменения интенсивности рефлексов фазы ГЦК-кобальта. Данная тенденция проиллюстрирована дифрактограммами в области малых и больших углов (рисунки 3.12 и 3.13).

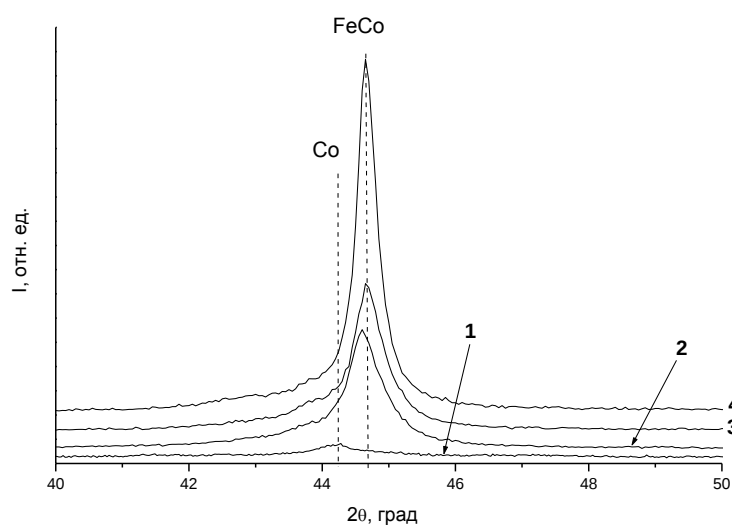


Рис. 3.12 – Дифрактограммы нанокompозитов FeCo/C, полученных при различных температурах из прекурсора $\text{Fe}_{\text{ац.ац.}}\text{-Co}_{\text{ац.ац.}}/\text{ПАН}$ при соотношении $\text{Fe}:\text{Co}=1:1$ и $C_{\text{Me}}=20$ % (малые углы): 1 – 500 °C, 2 – 600 °C, 3 – 700 °C, 4 – 800 °C

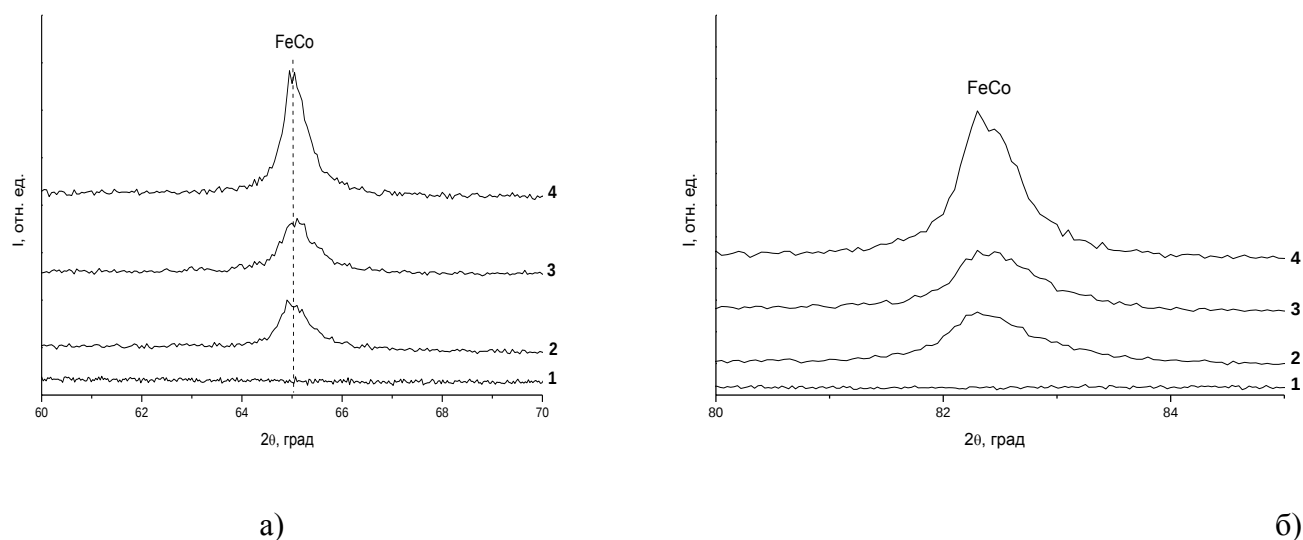


Рисунок 3.13 – Дифрактограммы нанокompозитов FeCo/C, полученных при различных температурах из прекурсора $\text{Fe}_{\text{ac.ac.}} - \text{Co}_{\text{ac.}}$ /ПАН при соотношении Fe:Co=1:1 и $C_{\text{Me}} = 20\%$ (а - $2\theta = 60 \div 70^\circ$; б - $2\theta = 80 \div 85^\circ$): 1 – 500 °C, 2 – 600 °C, 3 – 700 °C, 4 – 800 °C

Также наблюдается рост интенсивности пика, отвечающего углеродной матрице нанокompозита, что связано с процессами графитизации и формированием нанокристаллической структуры матрицы. С ростом температуры синтеза интенсивность пика возрастает, а максимум смещается в область отражений графита ($2\theta = 27^\circ$) (рисунок 3.14).

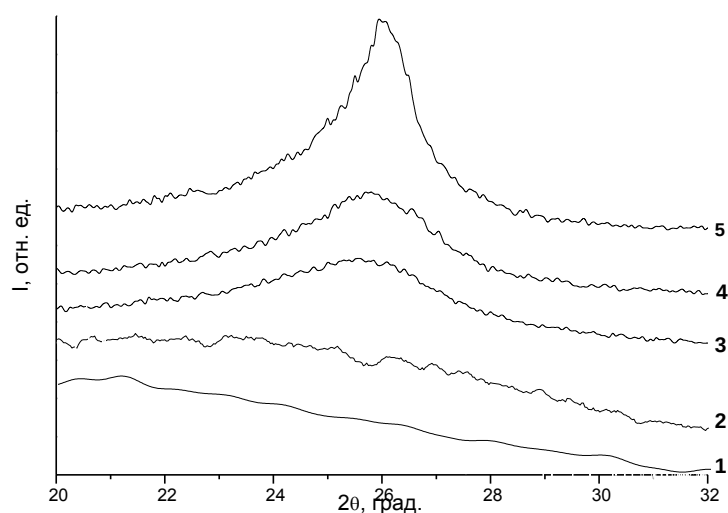


Рисунок 3.14 – Дифрактограммы нанокompозитов FeCo/C, полученных при различных температурах из прекурсора $\text{Fe}_{\text{ac.ac.}} - \text{Co}_{\text{ac.}}$ /ПАН при соотношении Fe:Co=1:1 и $C_{\text{Me}} = 20\%$ ($2\theta = 20 \div 32^\circ$): 1 – 300 °C, 2 – 500 °C, 3 – 600 °C, 4 – 700 °C, 5 – 800 °C

По результатам фазового анализа установлено, что для нанокompозитов FeCo/C при температуре синтеза $T=500\text{ }^{\circ}\text{C}$ наблюдаются рефлексы фазы кобальта, а также рефлексы очень низкой интенсивности (характерные для практически аморфной структуры), которые можно отнести к очень мелким наночастицам $\alpha\text{-Fe}$, либо наночастицам твердого раствора на основе железа (рисунок 3.12). Пик с максимумом $2\theta = 44^{\circ}$ имеет несимметричную форму (плечо справа), что может говорить о начале формирования твердого раствора железа в кобальте. При температуре синтеза $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ наблюдаются четко выраженные рефлексы интерметаллида FeCo. Состав интерметаллидов определялся по значениям параметра решетки, который составил $0,2845\text{ нм}$ [126].

Таким образом, процесс формирования наночастиц интерметаллида FeCo из прекурсора $\text{Fe}_{\text{ац.ац.}}\text{-Co}_{\text{ац.}}$ /ПАН проходит в несколько этапов: в процессе предварительного отжига происходит разложение соединений кобальта и железа до оксидов, во время стадии непосредственного синтеза осуществляется восстановление кобальта и формируются наночастицы ГЦК-фазы кобальта, затем происходит восстановление железа, которое взаимодействует с наночастицами кобальта с образованием твердого раствора FeCo с ОЦК-решеткой. Помимо этого, как показали расчеты термодинамики процесса, может происходить взаимодействие оксидов кобальта и железа, приводящее к формированию как магнетита, так и феррита кобальта, которые при ИК-нагреве в вакууме могут восстанавливаться до сплава. Об этом свидетельствует наличие рефлексов оксида железа Fe_3O_4 , зафиксированное на дифрактограммах образцов, синтезированных при $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ (рисунок 3.16) и небольшое плечо слева от рефлексов кобальта в образцах, синтезированных при $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ (рисунок 3.11). Рефлексы магнетита практически совпадают с рефлексами феррита кобальта, рассчитать параметр решетки данной фазы по дифрактограмме с высокой достоверностью не представляется возможным.

С другой стороны, ферроцен в инертной атмосфере или вакууме разлагается при более высоких температурах, поэтому на дифрактограмме соответствующего образца, синтезированного при $T=300\text{ }^{\circ}\text{C}$ наблюдаются только рефлексы фазы кобальта и отсутствуют явные рефлексы Fe_3O_4 (рисунок 3.15). Установлено, что в случае использования прекурсора $\text{Fe}_{\text{ац.ац.}}\text{-Co}_{\text{ац.}}$ /ПАН формирование сплава возможно через образование промежуточных фаз Fe_3O_4 .

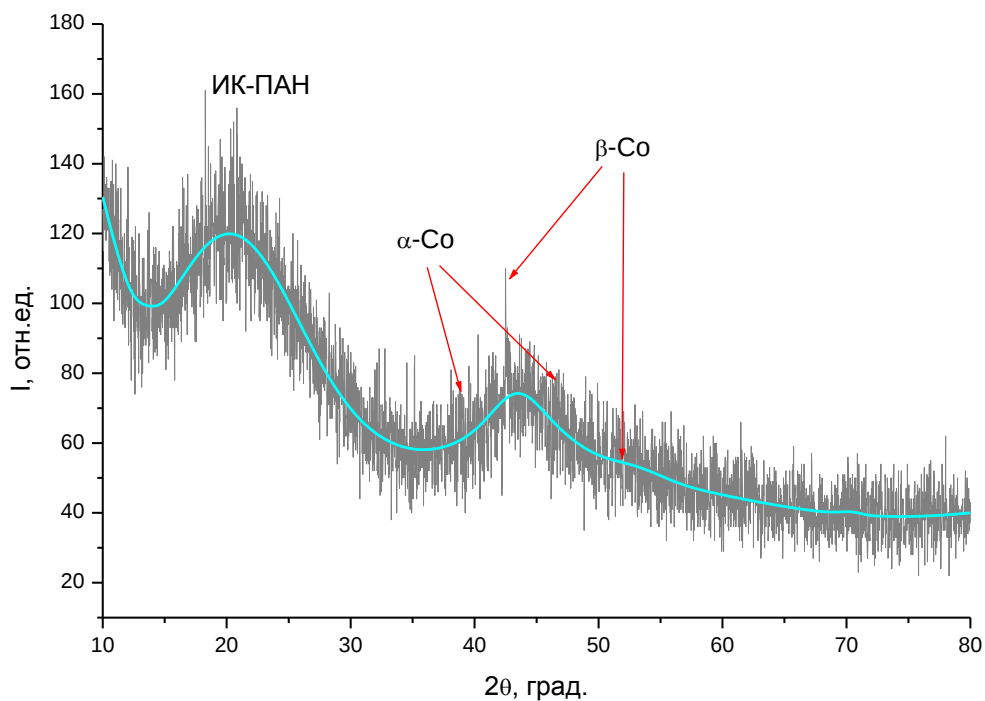


Рисунок 3.15 – Дифрактограмма нанокompозита FeCo/C полученного при 300 °C из прекурсора Fe_{ф.} - Co_{ац.} /ПАН при соотношении Fe:Co=1:1 и C_{Ме} =20 %

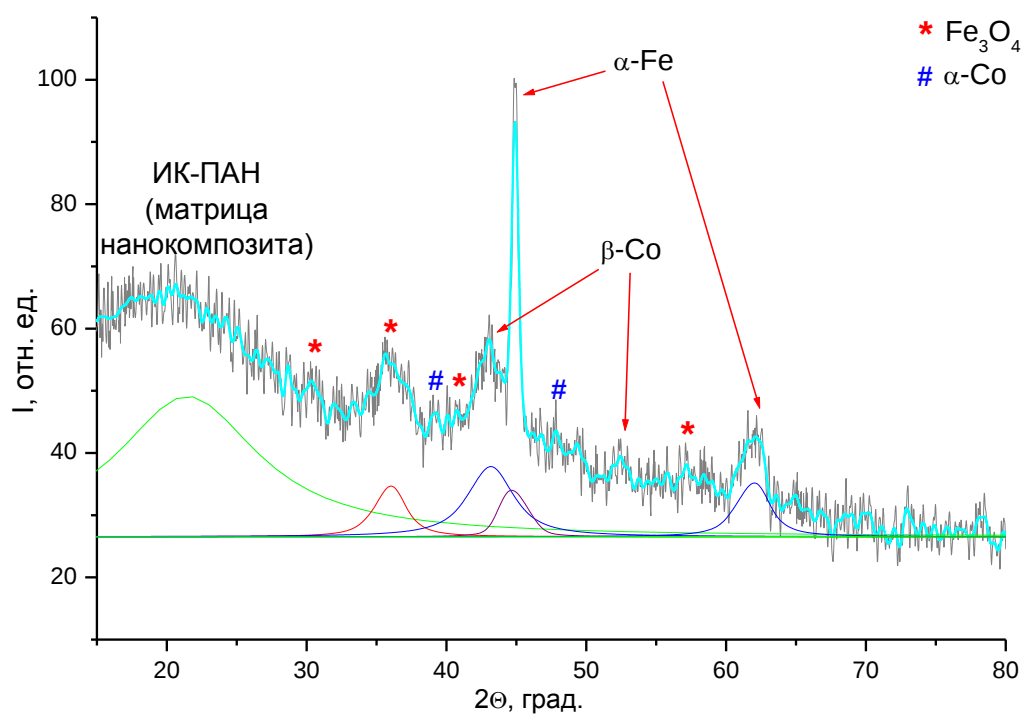


Рисунок 3.16 – Дифрактограмма нанокompозита FeCo/C, полученного при 300 °C из прекурсора Fe_{ац.ац.} - Co_{ац.} /ПАН при соотношении Fe:Co=1:1 и C_{Ме} =20 %

Нами показано, что в образцах нанокompозитов FeCo/C, синтезированных при температурах $T \geq 600$ °C помимо основной фазы интерметаллида FeCo, сохраняются отдельные наночастицы фазы ГЦК-Co либо твердого раствора Fe в Co, который имеет ГЦК-решетку при концентрации железа менее 16 ат.%. Расчет параметра кристаллической решетки показал, что формируются интерметаллиды состава $\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}$ (соотношение Fe:Co=1:1), что практически соответствует исходному соотношению металлов. Следует учитывать, что при расчете состава интерметаллида по значениям параметра решетки кристаллической фазы, возможна погрешность, связанная с малым размером кристаллитов и микронапряжениями в них.

Применение методов мессбауэровской спектроскопии позволило уточнить механизм образования наночастиц сплава FeCo в составе металлоуглеродных нанокompозитов. Мёсбауэровские спектры были получены на установке Ms 1104 Em в режиме постоянных ускорений с источником ^{57}Co в матрице хрома. Использовались порошковые пробы, полученные при температурах синтеза 300, 500, 600, 700 и 800 °C. Изомерный сдвиг рассчитывался относительно $\alpha\text{-Fe}$. Математическая обработка мёсбауэровских спектров проводилась по программе «Univem Ms» (ЮФУ, Ростов-на-Дону).

На рисунке 3.17 приведены мёсбауэровские спектры образцов, а в таблице 3.1 их параметры: изомерный сдвиг δ , квадрупольное расщепление Δ , магнитные поля на ядрах Fe^{57} H , ширина резонансных линий Γ , площади компонентов S .

Мёсбауэровский спектр продуктов разложения ацетата кобальта и ацетил-ацетоната железа, полученных при 300° C показан на рисунке 3.17а. Видно, что он состоит из 2 секстетов и 3 дублетов. Секстеты относятся к магнетиту и обусловлены тетра- и октаэдрическими ионами железа подрешеток. При этом соотношение площадей секстетов от значения 1:2 указывает на нарушение стехиометрии Fe_3O_4 . Значения квадрупольного расщепления и изомерного сдвига дублетов указывают на то, что они обусловлены ионами железа в окта- и тетраэдрической подрешетке суперпарамагнитных частиц Fe_3O_4 . Наличие дублетов D_1 , связанного с октаэдрическими ионами Fe^{2+} и D_3 - с октаэдрическими ионами Fe^{3+} указывает на нарушение электронного обмена между ними.

Из рисунка 3.17б видно, что в мёсбауэровском спектре продуктов, синтезированных при 500° C отсутствуют секстеты C_1 и C_2 , связанные с магнитоупорядоченными частицами Fe_3O_4 . Вместе с тем в спектре появляется секстет C_1 , для которого значение магнитного поля на ядрах Fe^{57} равно 344 кЭ, что характерно для сплава Fe–Co (таблица 3.1). Это позволяет предположить, что формирование наночастиц Fe–Co начинается при температурах близких к 500 °C.

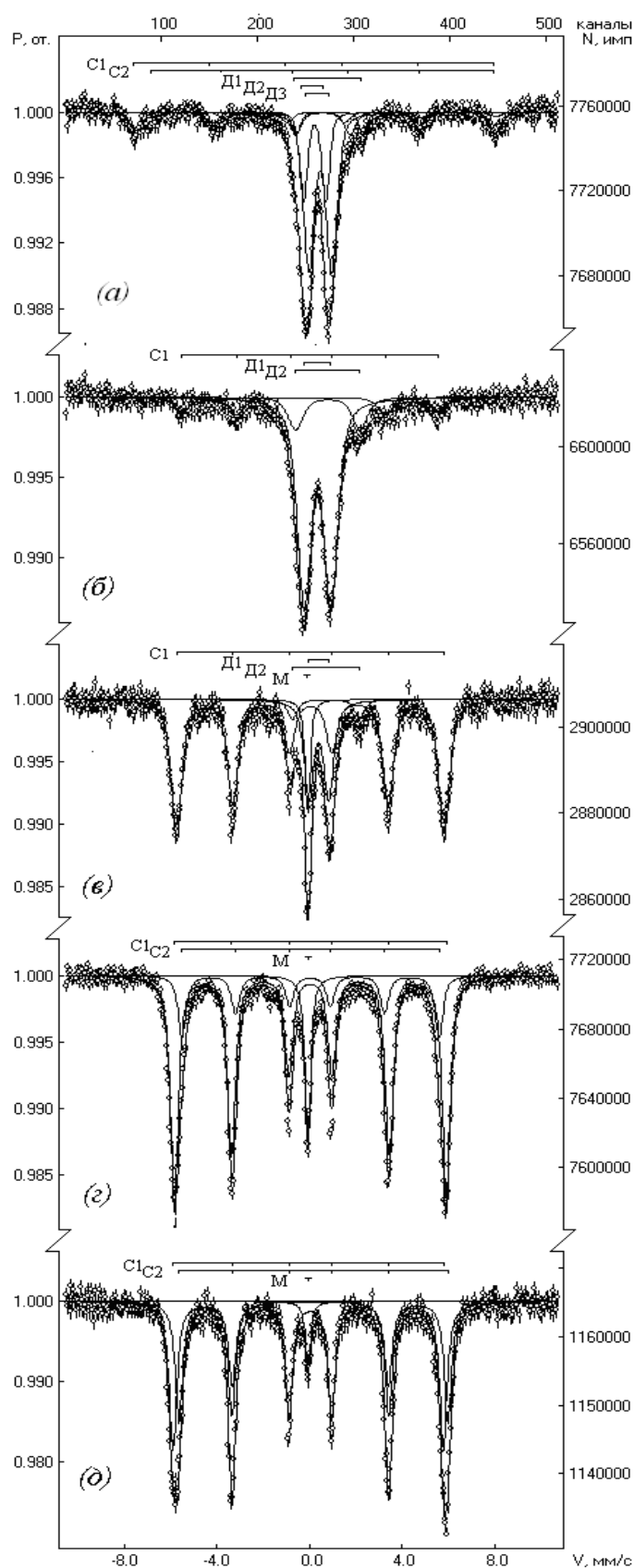


Рисунок 3.17 – Мессбауэровские спектры нанокompозитов FeCo/C, синтезированных из прекурсора $\text{Fe}_{\text{ад.ад.}} - \text{Co}_{\text{ад.}}/\text{ЛАН}$ при различных температурах, °C:

$a - 300$; $б - 500$; $в - 600$; $г - 700$; $д - 800$

При дальнейшем повышении температуры синтеза наблюдается рост содержания фазы сплава Fe–Co. Это отчетливо видно на мессбауэровском спектре нанокomпозитов, синтезированных при 600 °C (рисунок 3.17в). Увеличение содержания фазы сплава Fe–Co обеспечивается за счет уменьшения содержания суперпарамагнитных частиц магнетита. Более того, появление в центральной части мессбауэровского спектра моноклинии указывает на формирование на поверхности наночастиц сплава Fe–Co слоя атомов железа, координированных атомами углерода. Действительно, наличие такой моноклинии указывает на разрыв обменных связей с атомами, локализованными в ближайшем окружении атомов Fe. Величина изомерного сдвига моноклинии $\delta = -0,1$ мм/с свидетельствует о том, что в ближайшем окружении таких атомов Fe находятся атомы углерода.

С повышением температуры синтеза до 700 °C увеличивается интегральная интенсивность секстетов от фазы сплава Fe–Co (рисунок 3.17г). Присутствие в спектре двух секстетов указывает на наличие в структуре Fe–Co двух неэквивалентных положений для атомов Fe, имеющих различное количество атомов Co в ближайшем окружении. Одновременно с процессом формирования сплава наблюдается растворение суперпарамагнитных частиц Fe₃O₄ и увеличивается интенсивность моноклинии от поверхностных атомов железа, имеющих в ближайшем окружении углерод.

Температура синтеза 800 °C приводит к увеличению интенсивности секстета фазы сплава Fe–Co и уменьшению интенсивности моноклинии за счет постепенного растворения железа в наночастицах сплава (рисунок 3.17д). Сплав Fe–Co также характеризуется двумя секстетами, как и для образцов, синтезированных при 700 °C.

Таблица 3.1 Результаты мессбауэровских исследований образцов Fe–Co

№ Обр.	T, °C	Компоненты спектра	δ , мм/с	Δ , мм/с	H, кЭ	S, %	Γ , мм/с	Интерпретация
1	2	3	4	5	6	7	8	9
4	300	C1(Fe ³⁺) _{IV}	0,27	0,01	483	14,9	0,58	Нестехиометрический магнетит
		C2 (Fe ²⁺) _{VI}	0,62	0,10	459	10,9	0,58	
		D1(Fe ²⁺) _{VI}	0,86	2,91	0,00	5,5	0,42	Суперпарамагнитный магнетит
		D2(Fe ³⁺) _{IV}	0,22	0,97	0,00	19,4	0,40	
		D3(Fe ²⁺) _{VI}	0,46	0,98	0,00	49,3	0,58	
5	500	C1(Fe)	0,04	-0,04	344	12,3	0,77	Fe–Co
		D1(Fe ³⁺) _{VI}	0,34	1,16	0,00	74,9	0,73	Суперпарамагнитный магнетит
		D2(Fe ²⁺) _{VI}	0,79	2,78	0,00	12,7	0,77	

Продолжение таблицы 3.1

1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	600	C1(Fe)	0,03	-0,01	359	69,2	0,56	Fe-Co
		D1(Fe ³⁺) _{VI}	0,40	2,55	0,00	20,4	0,51	Суперпарамагнит- ный магнетит
		D2(Fe ²⁺) _{VI}	0,89	1,11	0,00	4,4	0,51	
		M (Fe)	-0,1	0,00	0,00	6,1	0,28	Поверхностные комплексы FeC ₆
2	700	C1(Fe)	0,03	-0,01	366	62,3	0,43	Fe-Co
		C2 (Fe ³⁺) _{VI}	0,59	0,02	349	29,0	0,43	
		M(Fe)	-0,08	0,00	0,00	8,7	0,33	Поверхностные комплексы FeC ₆
3	800	C1(Fe ³⁺) _{IV}	-0,03	-0,11	363	58,1	0,33	Fe-Co
		C2 (Fe ³⁺) _{VI}	0,09	0,13	361	39,2	0,55	
		M(Fe)	-0,08	0,00	0,00	3,7	0,28	Поверхностные комплексы FeC ₆

Динамика фазовых превращений при синтезе нанокмпозитов FeCo/C отражена на рисунке 3.18.

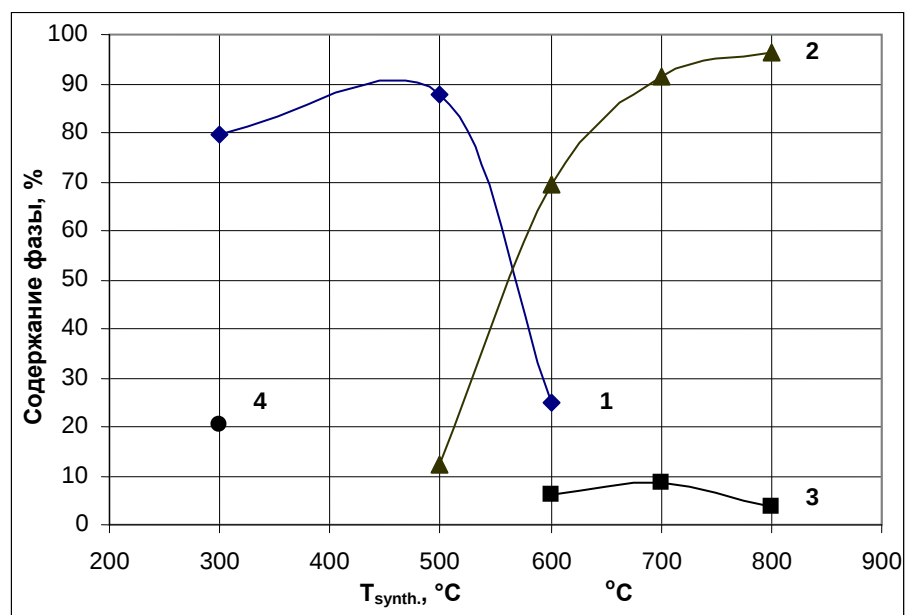


Рисунок 3.18 – Зависимость распределения железа по фазам от температуры синтеза нанокмпозитов: 1 – суперпарамагнитный магнетит; 2 – сплав Fe-Co; 3 - поверхностные комплексы FeC₆; 4 – магнитоупорядоченный магнетит

Из приведенных графиков видно, что интенсивное образование наночастиц Fe-Co происходит в интервале температур 500 – 600 °С, а восстановление аморфных оксидов железа начинается при 500 и полностью заканчивается при 600 °С. В диапазоне температур синтеза 600-800 °С происходит только рост размеров наночастиц сплава за счет агломерации и растворения восстановленного железа в наночастицах сплава. Это подтверждается снижением содержания Fe, координированного к углероду.

Наличие координированного к углероду железа, свидетельствует о расположении атомов железа на границе раздела наночастицы металла– углеродная матрица, т.е. на поверхности наночастиц сплава FeCo.

Таким образом, формирование наночастиц сплава происходит за счет растворения железа в наночастицах кобальта. Железо восстанавливается из оксидов через образование магнетита. В случае использования ферроцена стадия образования оксидов железа и магнетита исключается ввиду высокой температуры разложения.

Изменение соотношения металлов в прекурсор $\text{Fe}_{\text{ац.ац.}} - \text{Co}_{\text{ац.}}$ /ПАН может приводить к изменению фазового состава нанокомпозитов.

При соотношении металлов в прекурсор $\text{Fe}:\text{Co} = 1:3$ наблюдается формирование двух металлических фаз: твердый раствор на основе кобальта, твердый раствор на основе железа (рисунок 3.19).

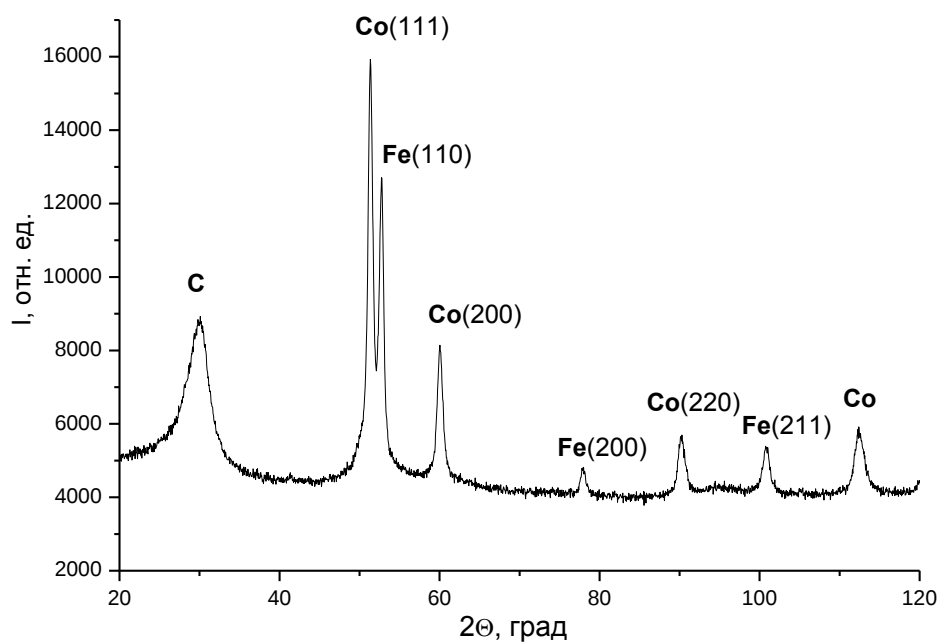


Рисунок 3.19 – Дифрактограммы нанокомпозита FeCo/C полученного при 700 °С из прекурсора $\text{Fe}_{\text{ац.ац.}} - \text{Co}_{\text{ац.}}$ /ПАН при соотношении $\text{Fe}:\text{Co}=1:3$ и $C_{\text{Ме}}=20\%$

Формирования единой металлической фазы не происходит в интервале температур синтеза $T = 500-800\text{ }^{\circ}\text{C}$. По-видимому, низкое содержание железа приводит к формированию более крупных наночастиц Co в области температур $400-500\text{ }^{\circ}\text{C}$, что затрудняет образование сплава, соответствующего исходному заданному соотношению металлов, и образуются только твердые растворы.

Изменение соотношения металлов в нанокompозите в сторону повышенного содержания железа приводит к отсутствию наночастиц твердого раствора на основе кобальта с ГЦК-решеткой. Так при соотношении металлов $\text{Fe}:\text{Co}=3:1$ получены нанокompозиты, в которых сформированы наночастицы сплава FeCo. По результатам РФА установлено, что в интервале температур синтеза $500-600\text{ }^{\circ}\text{C}$ происходит формирование наночастиц сплава FeCo. По сравнению с прекурсорами с составом $\text{Fe}:\text{Co}=1:1$, наблюдается отсутствие слабых рефлексов фазы кобальта (рисунок 3.20).

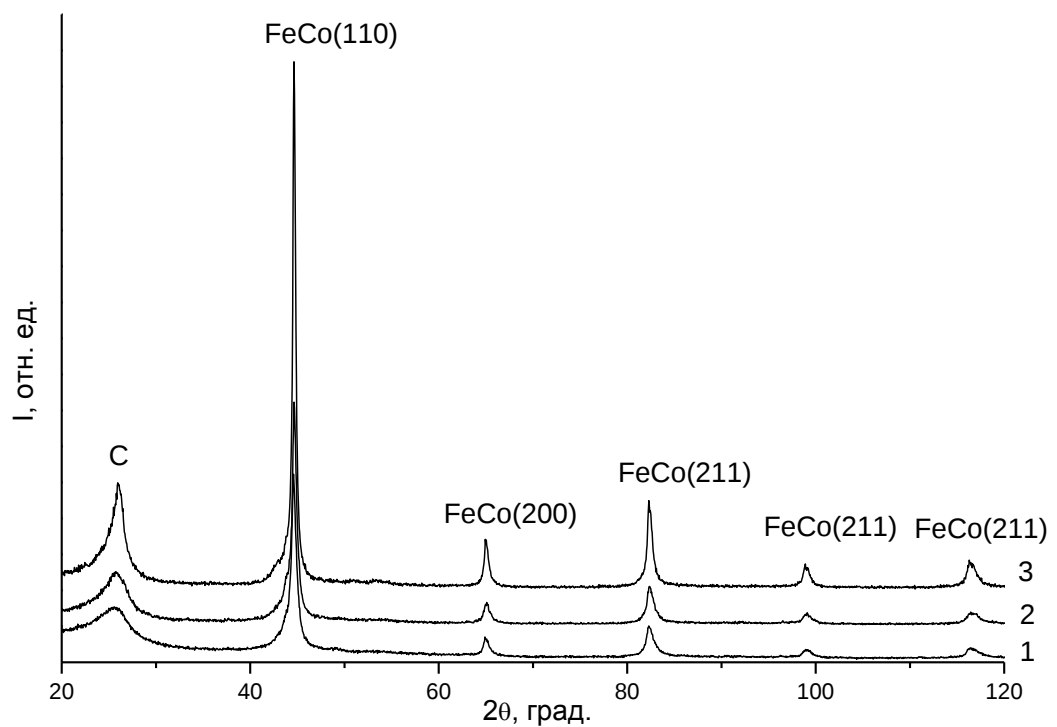


Рисунок 3.20 – Дифрактограммы нанокompозитов FeCo/C, полученных из прекурсора $\text{Fe}_{\text{ац.ац.}} - \text{Co}_{\text{ац.}}/\text{ЛАН}$ при соотношении $\text{Fe}:\text{Co}=3:1$ и $C_{\text{Me}} = 20\%$ при различных температурах: 1 – $600\text{ }^{\circ}\text{C}$, 2 – $700\text{ }^{\circ}\text{C}$, 3 – $800\text{ }^{\circ}\text{C}$

За счет высокого содержания железа формируются наночастицы твердого раствора с высокой концентрацией железа, что приводит к формированию ОЦК-решетки. Расчет параметра

решетки позволил установить состав сплава, который соответствует интерметаллиду Fe_7Co_3 .

По результатам РФА установлено, что изменение концентрации металлов в прекурсор не изменяет фазового состава нанокомпозитов, но приводит к увеличению среднего размера наночастиц сплава. Причем данная зависимость характерна как для нанокомпозитов на основе ферроцена, так и на основе ацетилацетоната железа (рисунок 3.21).

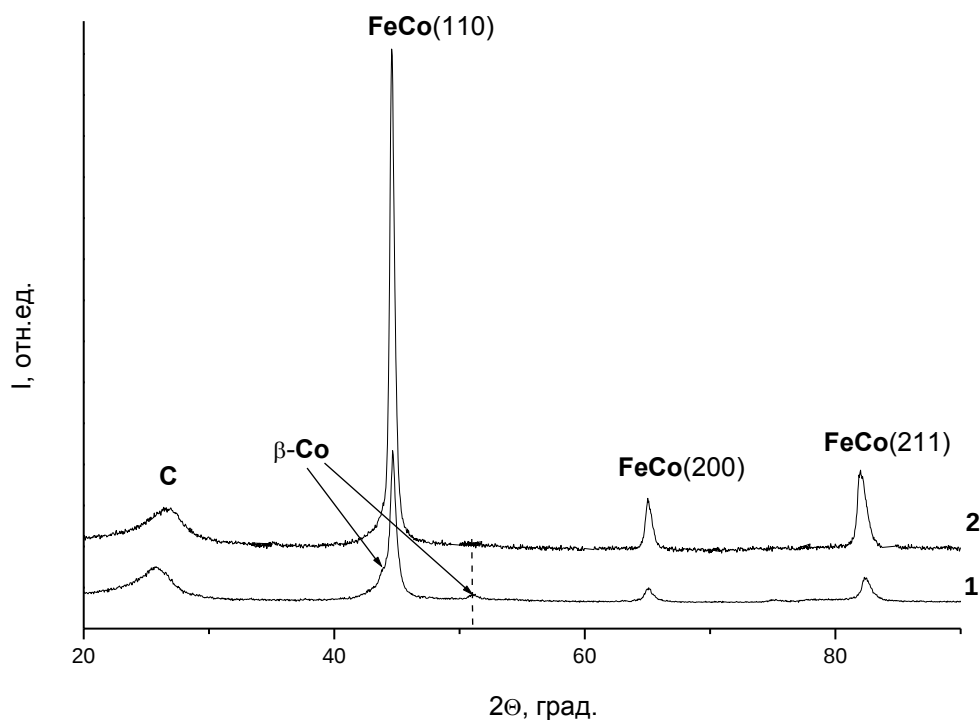


Рисунок 3.21 – Дифрактограммы нанокомпозитов FeCo/C , полученных при $T = 700^\circ\text{C}$ из прекурсора $\text{Fe}_{\text{acac}} - \text{Co}_{\text{acac}}/\text{ПАН}$ ($\text{Fe}:\text{Co}=1:1$) для разных концентраций металла:

1 – 20 вес. % металла, 2 – 50 вес. % металла

Следует отметить особенности фазового состава нанокомпозитов FeCo/C на основе ацетилацетоната железа, которые заключаются в том, что, практически не проявляется рефлекс кобальта в области углов $2\theta = 50 \div 55^\circ$ и неразлично плечо в области $2\theta = 40 \div 45^\circ$, что свидетельствует о чрезвычайно низком содержании либо полном отсутствии фазы кобальта.

Общие итоги анализа фазового состава и структуры металлоуглеродных нанокомпозитов приведены в таблице 3.2.

Таблица 3.2 Структурные характеристики и фазовый состав нанокompозита

Прекурсор	Соотношение Fe:Co в прекурсоре	Температура ИК-нагрева, °C	Фазы металла	Период решетки, нм ($\pm 0,0001$)	Средний размер ОКР, нм ($\pm 3\%$)
1	2	3	4	5	6
Fe _{ац.ац.} - Co _{ац.} /ПАН	1:1	300	ГПУ-Co	-	-
			ГЦК-Co	-	-
			ОЦК-Fe	-	-
			Fe ₃ O ₄	?	-
			ОЦК-FeCo	?	-
			Fe ₂ O ₃	-	-
			FeO	-	-
		500	ГЦК-Co	0,3549	8
			ОЦК-Fe	(0,2866)	5-8
		600	ОЦК-FeCo	0,2853	9
			ГЦК-Co	-	-
		700	ОЦК-FeCo	0,2852	14
			ГЦК-Co	-	-
		800	ОЦК-FeCo	0,2854	16
			ГЦК-Co	-	-
	3:1	600	ОЦК-FeCo	0,2864	9
			ГЦК-Co	-	-
		700	ОЦК-FeCo	0,2865	11
			ГЦК-Co	-	-
		800	ОЦК-FeCo	0,2865	18
			ГЦК-Co	-	-
	1:3	700	ГЦК-Co (Тв. p-p)	0,3568	14
			ОЦК-Fe (Тв. p-p)	0,2866	11
	1:1 (50 % Me)	700	ОЦК-FeCo	0,2854	26

Продолжение таблицы 3.2

1	2	3	4	5	6
Fe _{ф.} - Co _{ац.} /ПАН	1:1	300	ГЦК-Co	(0,2866)	5-7
		500	ГЦК-Co	0,3550	11
			ОЦК-Fe	(0,2866)	5-7
		600	ГЦК-Co	0,3561	11
			ОЦК-FeCo	0,2844	10
		700	ГЦК-Co	0,3556	12
			ОЦК-FeCo	0,2842	14
		800	ГЦК-Co	0,3558	24
			ОЦК-FeCo	0,2843	18
	3:1	700	ОЦК-FeCo	0,2861	15
			ГЦК-Co	(0,3549)	~5-7

Таким образом, можно утверждать, что использование прекурсоров Fe_{ац.ац.} - Co_{ац.} /ПАН более перспективно, т.к. позволяет более четко контролировать фазовый и химический состав металлоуглеродных наноконпозитов на основе полиакрилонитрила и обеспечивает меньшие потери металла в процессе синтеза.

3.5 Влияние условий синтеза на структуру, морфологию и химический состав наноконпозитов FeCo/C

3.5.1 Сканирующая электронная микроскопия и энергодисперсионный анализ наноконпозитов FeCo/C

Исследования морфологии наноконпозитов проводили на низковакуумном растровом электронном микроскопе TESCAN VEGA 3 XMU с ускоряющим напряжением от 200 В до 30 кВ и электронном микроскопе JSM-6610LV производства компании JEOL с ускоряющим напряжением от 200 В до 30 кВ. Образцы наноконпозита Fe_{ф.}Co/C в виде порошка, наносились на электропроводящий скотч для повышения электропроводности исследуемого объема материала и предотвращения выгорания.

Содержание химических элементов определялось с помощью системы энергодисперсионного микроанализа: ADVANCED AZTEC Energy на базе энергодисперсионного детектора X-MAN 80 (STANDART) либо Oxford Instruments X-Max Silicon Drift Detector с разрешающей способностью 0,1 мкм.

Исследования показали, что морфология частиц порошка нанокompозитов FeCo/C незначительно зависит от типа прекурсора и определяется, в основном, температурой синтеза.

На поверхности частицы порошка нанокompозитов можно наблюдать поры и каверны микронного и менее размера (рисунок 3.22).

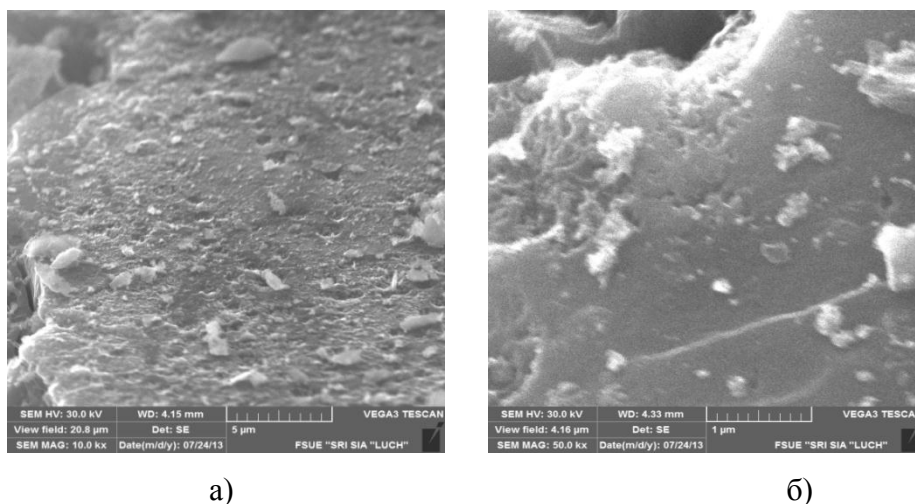


Рисунок 3.22 – Фотографии СЭМ для нанокompозита FeCo/C (1:1) синтезированного из прекурсора $\text{Fe}_{\text{ф.}}\text{-Co}_{\text{ац.}}/\text{ПАН}$ при $T = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$, (фрагменты порошка с различным увеличением: а – 10 000 X, б – 50 000 X)

Также встречается значительное количество частиц порошка нанокompозитов, обладающих очень развитой поверхностью, элементы которой имеют сферическую или незначительно ограниченную форму и размер от 50 до 200 нм (рисунок 3.23).

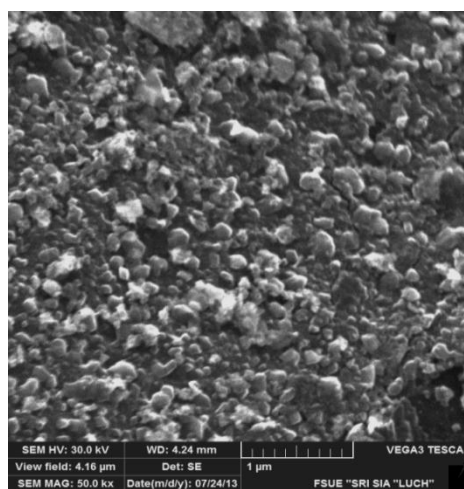


Рисунок 3.23 – Фотография СЭМ для нанокompозита FeCo/C (1:1) синтезированного из прекурсора $\text{Fe}_{\text{ф.}}\text{-Co}_{\text{ац.}}/\text{ПАН}$ при $T = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$

По-видимому, за счет выделения газообразных продуктов пиролиза ПАН процессе ИК-нагрева прекурсора нанокompозита способствует формированию каверн и пор, а за счет структурообразующего действия металла формируются сферические образования.

Еще более сильное увеличение фрагмента порошка нанокompозита показало, что образцы имеют высокую пористость (рисунок 3.24)

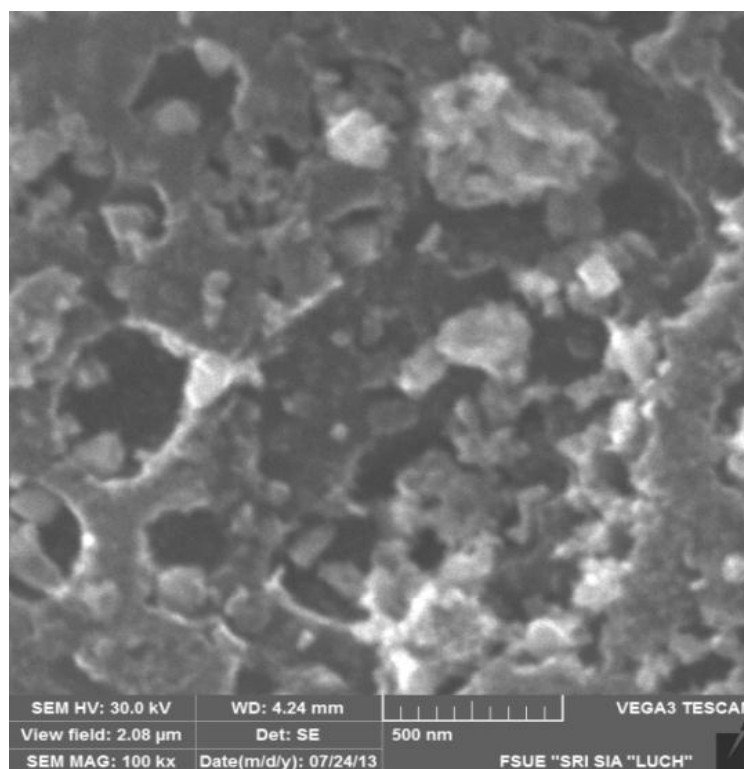


Рисунок 3.24 – Фотография СЭМ для нанокompозита FeCo/C (1:1) синтезированного из прекурсора $\text{Fe}_f\text{-Co}_{ac}/\text{ПАН}$ при $T = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$

В интервале температур синтеза $600\text{-}800\text{ }^{\circ}\text{C}$ по результатам РФА наблюдается гало с максимумом 2θ , которое отвечает графитоподобной структуре углеродной матрицы. Размер когерентного рассеяния кристаллитов матрицы с увеличением температуры синтеза увеличивается, и уменьшается доля аморфной составляющей. Следовательно, особенности морфологии частиц порошка нанокompозитов, синтезированных при более высоких температурах, должны проявляться более четко, что и наблюдается для образцов, синтезированных при $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ (рисунок 3.25).

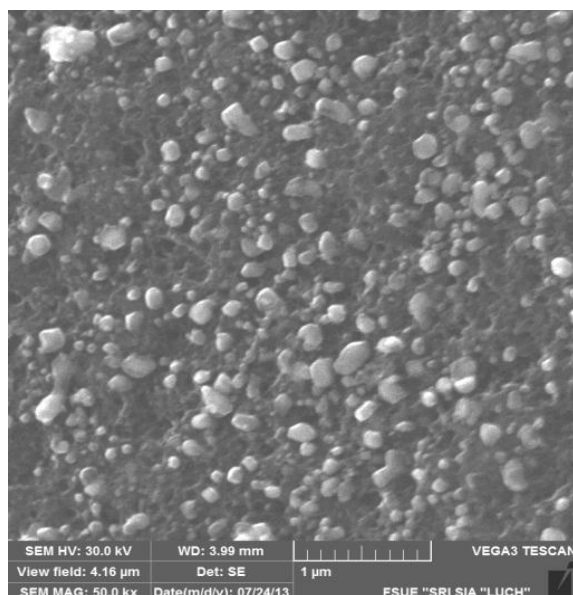


Рисунок 3.25 – Фотография СЭМ для нанокompозита FeCo/C (1:1) синтезированного из прекурсора $\text{Fe}_{\text{ф.}}\text{-Co}_{\text{ац.}}/\text{ПАН}$ при $T = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$

На рисунке 3.26 наблюдаются сферические образования менее 50 нм, которые располагаются в порах частиц порошка нанокompозита. По-видимому, такие образования могут являться наночастицами металла (сплава), сформированными на поверхности прекурсора в процессе ИК-нагрева и покрытыми углеродной оболочкой, образованной за счет выделяющихся из ПАН в процессе ИК-нагрева углеводородов.

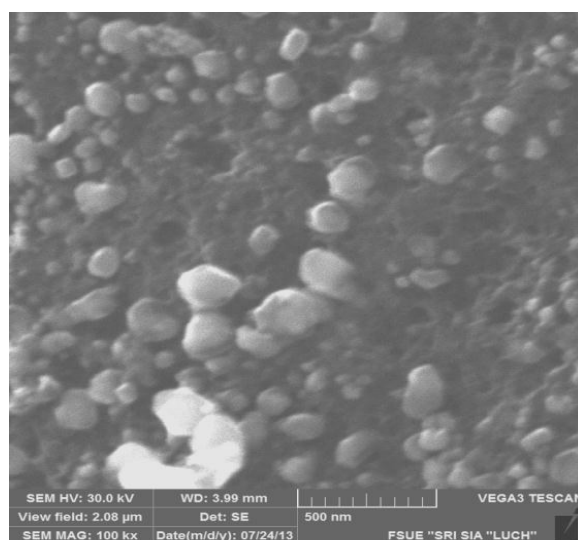


Рисунок 3.26 – Фотография СЭМ для нанокompозита FeCo/C (1:1) синтезированного из прекурсора $\text{Fe}_{\text{ац.ац.}}\text{-Co}_{\text{ац.}}/\text{ПАН}$ при $T = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$

Использование ацетилацетоната железа вместо ферроцена не приводит к существенному изменению морфологии нанокompозитов. На рисунках 3.27 и 3.28 представлены результаты СЭМ нанокompозита FeCo/C на основе ацетилацетоната железа, синтезированного при 800 °C.

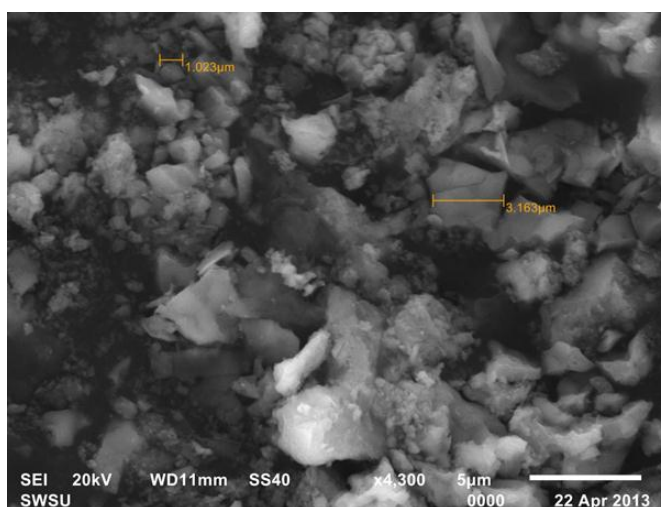


Рисунок 3.27 – Фотография СЭМ нанокompозита FeCo/C (1:1) синтезированного из прекурсора $\text{Fe}_{\text{ac.ac.}}\text{-Co}_{\text{ac.}}/\text{ПАН}$ при $T = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$

Также как и в предыдущем случае, наблюдается различный гранулометрический состав порошка, частицы которого (особенно крупные) имеют четкие грани, что определяется образованием сколов при измельчении. Также присутствуют сферические частички, обладающие развитой поверхностью. Размер таких сферических частичек сопоставим с предыдущими исследованиями и составляет 50 – 200 нм (рисунок 3.28).

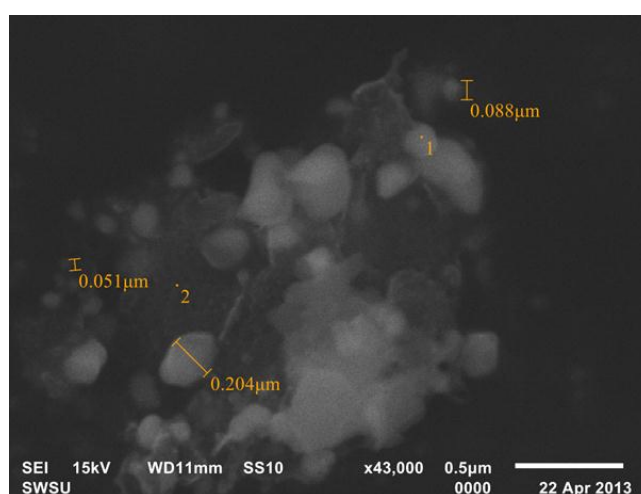


Рисунок 3.28 – Фотография СЭМ нанокompозита FeCo/C (1:1) синтезированного из прекурсора $\text{Fe}_{\text{ac.ac.}}\text{-Co}_{\text{ac.}}/\text{ПАН}$ при $T = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$

Изучение химического состава нанокompозитов FeCo/C с использованием приставки рентгенодисперсионного химического анализа свидетельствуют о том, что исходное соотношение металлов Fe:Co в процессе синтеза нанокompозитов может измениться за счет сублимации ферроцена.

Обобщенные результаты химического анализа состава нанокompозитов (усредненные результаты по образцу) (суммарная концентрация металлов в прекурсор 20 масс. %), полученных при использовании различных соединений железа, различных температурах и соотношениях металла представлены в таблице 3.3.

Таблица 3.3 Результаты энергодисперсионного микроанализа состава нанокompозитов FeCo/C, синтезированных из прекурсоров Fe_{ф.}-Co_{ац.}/ПАН и Fe_{ац.ац.}-Co_{ац.}/ПАН

Соотношение Fe : Co	Температура синтеза, °C	Состав, вес. %		
		C	Fe	Co
Прекурсор Fe _{ф.} -Co _{ац.} /ПАН (1:1)	600	84,3	3,4	12,3
	700	83,3	3,9	12,8
	800	80,8	4,7	14,6
Прекурсор Fe _{ф.} -Co _{ац.} /ПАН (1:3)	600	83,9	3,5	12,6
	800	80,9	4,3	14,8
Прекурсор Fe _{ф.} -Co _{ац.} /ПАН (3:1)	800	82,3	11,9	5,8
Прекурсор Fe _{ац.ац.} -Co _{ац.} /ПАН (1:1)	600	82,3	8,4	9,3
	700	82,8	7,9	9,3
	800	82,6	8,3	9,1
Прекурсор Fe _{ац.ац.} -Co _{ац.} /ПАН (1:3)	600	82,1	3,4	14,5
	800	80,9	3,7	15,4

Для образцов нанокompозитов, синтезированных из прекурсора Fe_{ац.ац.}-Co_{ац.}/ПАН получено соотношение металлов Fe:Co, незначительно отличающиеся от первоначального, а также установлено небольшое снижение общей концентрации металла по сравнению с исходной.

По-видимому, в процессе синтеза происходит образование летучих карбониллов железа и кобальта, которые выделяются в газовую фазу и откачиваются вакуумной системой установки ИК-нагрева. В результате формируется металлоуглеродный наноккомпозит, в котором содержание металлов на несколько процентов ниже первоначального. После формирования наночастиц металла либо сплава данный процесс оказывает незначительное влияние на химический состав полученного материала.

Так для образцов наноккомпозитов, синтезированных с использованием ферроцена наблюдается равномерное распределение металлов по образцу, содержание железа с ростом температуры синтеза существенно снижается, содержание кобальта – сохраняется практически неизменным, что в итоге приводит к образованию сплава, состав которого существенно отличается от заданного изначально в процессе синтеза прекурсора наноккомпозита. При этом содержание металлической фазы по отношению к углероду также не претерпевает существенных изменений.

В случае синтеза металлоуглеродных наноккомпозитов из прекурсоров $\text{Fe}_{\text{ф.}}\text{-Co}_{\text{ац.}}/\text{ПАН}$ при изменении соотношения металлов также происходит существенная потеря железа, причем для соотношения металлов $\text{Fe:Co} = 1:3$ потери железа минимальны и составляют 0,47% по отношению к кобальту, тогда как для состава $\text{Fe:Co} = 1:1$ потери составили 2 %, а для состава $\text{Fe:Co} = 3:1$ – 12 %. По-видимому, потеря железа определяется сублимацией ферроцена на начальных стадиях процесса ИК-нагрева прекурсоров до достижения условий, при которых возможно его разложение. Это подтверждается результатами ИК-спектроскопии, установившими в ИК-спектрах образцов, синтезированных при 500 °C характерные пики, соответствующие пентадинильным кольцам ферроцена, что объясняется неполным разложением ферроцена, препятствующим формированию сплава FeCo . В случае пониженного содержания ферроцена происходит более сильное его взаимодействие с молекулами ПАН, и образуются комплексы ферроцена с несколькими молекулами полимера, за счет чего ферроцен удерживается в матрице ПАН более сильно. В пользу этого свидетельствует тот факт, что при повышенном содержании ферроцена потери компенсируются его высокой начальной концентрацией.

При использовании прекурсора $\text{Fe}_{\text{ац.ац.}}\text{-Co}_{\text{ац.}}/\text{ПАН}$ наблюдается аналогичная картина. При этом содержание металла по отношению к углероду сохраняется практически неизменным.

На рисунках 3.29-3.31 представлены результаты исследования на СЭМ и энергодисперсионного анализа наноккомпозитов FeCo/C , полученных из прекурсора $\text{Fe}_{\text{ац.ац.}}\text{-Co}_{\text{ац.}}/\text{ПАН}$ с соотношением $\text{Fe:Co}=1:1$ при различных температурах синтеза.

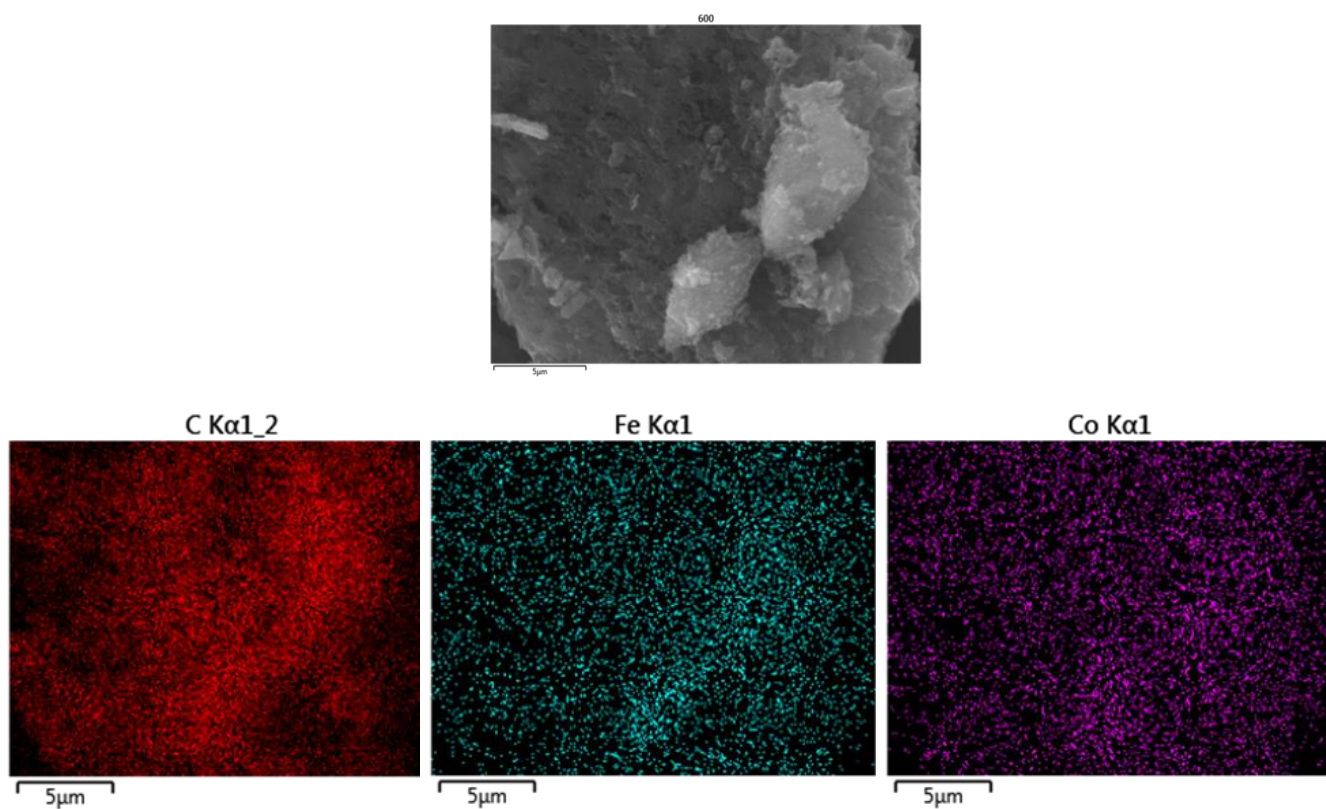


Рисунок 3.29 – СЭМ и энергодисперсионный анализ нанокompозита FeCo/C (1:1), синтезированного из прекурсора $\text{Fe}_{\text{ац.ац.}}\text{-Co}_{\text{ац.}}/\text{ПАН}$ при $T = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$

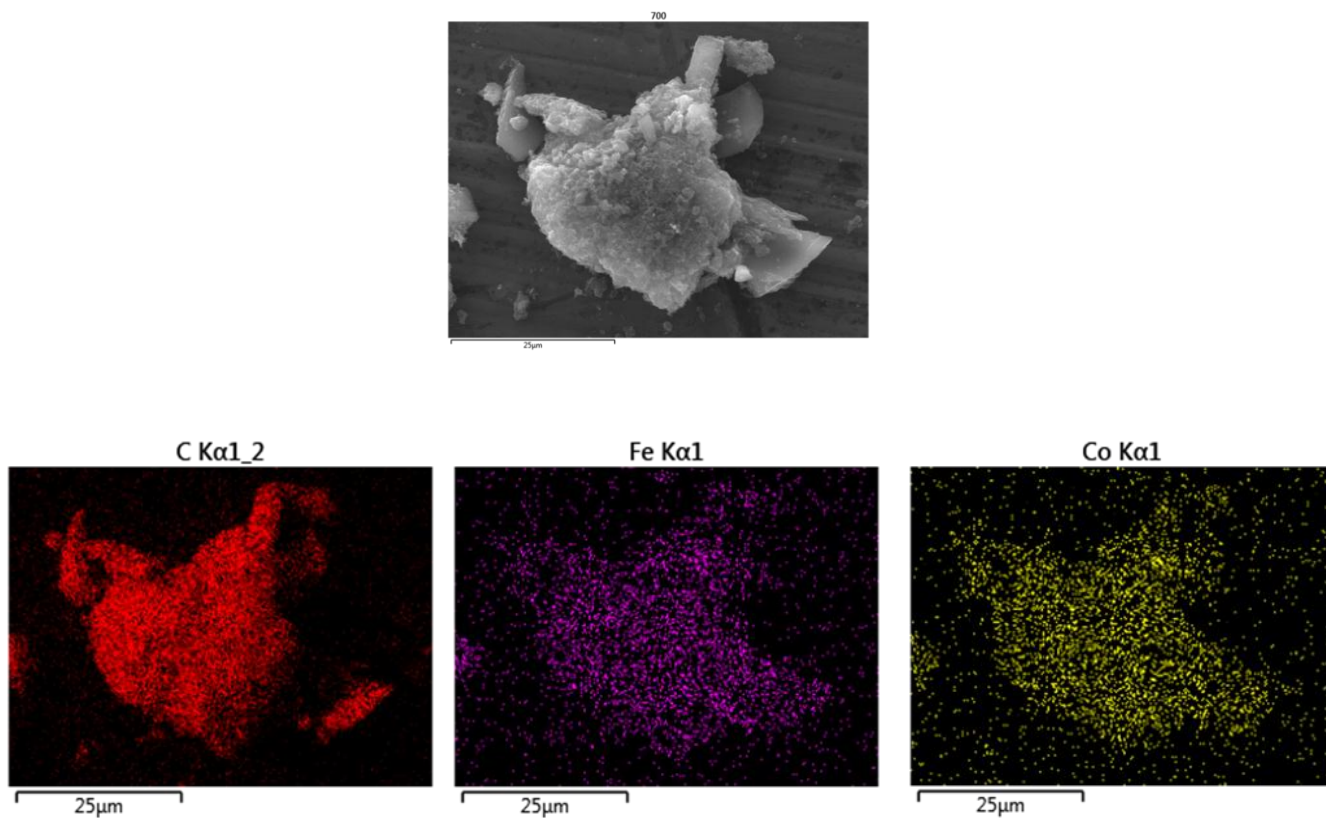


Рисунок 3.30 – СЭМ и энергодисперсионный анализ нанокompозита FeCo/C (1:1), синтезированного из прекурсора $\text{Fe}_{\text{ац.ац.}}\text{-Co}_{\text{ац.}}/\text{ПАН}$ при $T = 700\text{ }^{\circ}\text{C}$

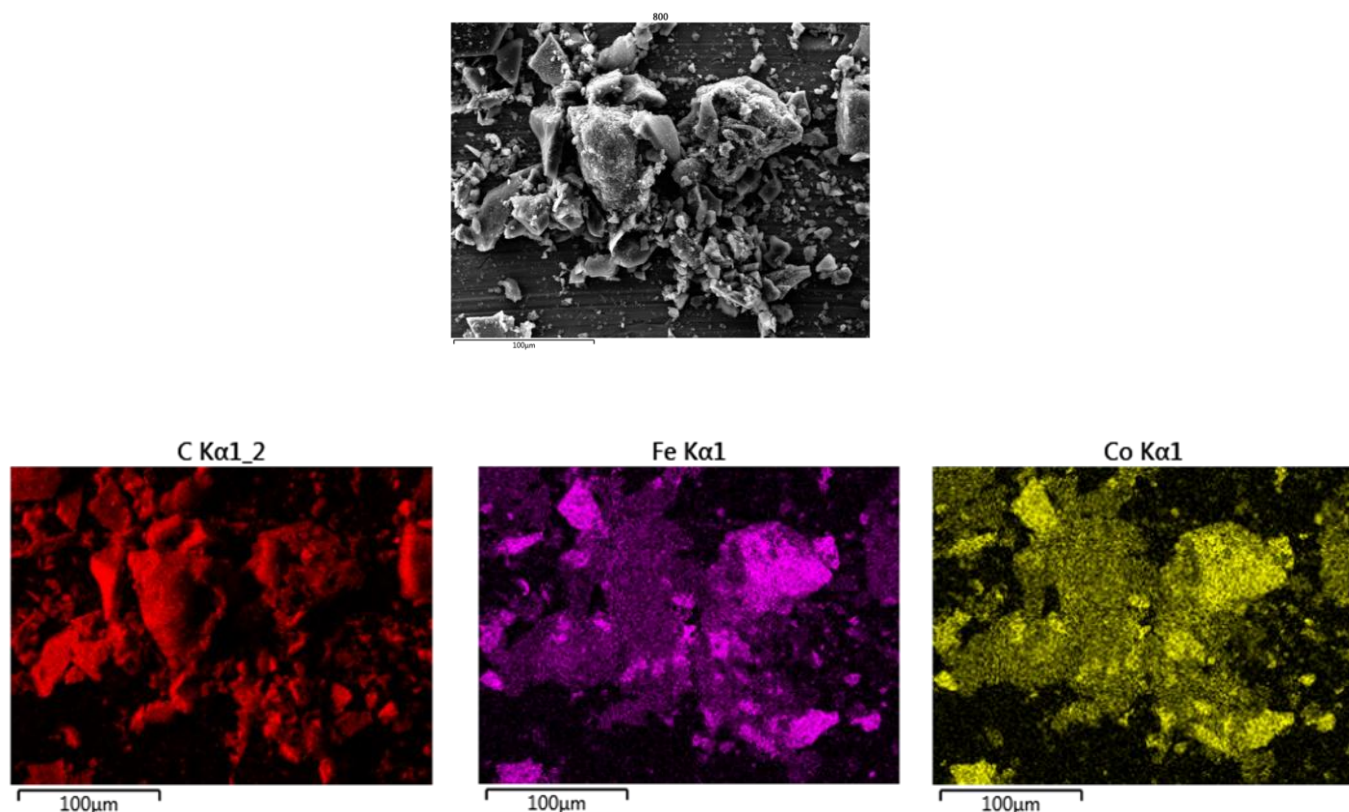


Рисунок 3.31 – СЭМ и энергодисперсионный анализ нанокompозита FeCo/C (1:1), синтезированного из прекурсора $\text{Fe}_{\text{ац.ац.}}\text{-Co}_{\text{ац.}}/\text{ПАН}$ при $T = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$

По результатам СЭМ и энергодисперсионного микроанализа состава нанокompозитов на основе ацетилацетоната железа показано, что существенных отличий в распределении металлов в матрице нанокompозита и содержании металлов при изменении их соотношения не наблюдается. Некоторое увеличение содержания металла по отношению к углероду с ростом температуры синтеза в интервале $600 - 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ можно объяснить частичным удалением аморфной углеродной составляющей в виде CO в процессе ИК-нагрева, сопровождающемся структурированием углеродной матрицы и формированием графитоподобной структуры.

3.5.2 Изучение морфологии и распределения металлических наночастиц в нанокompозитах FeCo/C методом просвечивающей электронной микроскопии

Исследования методом просвечивающей электронной микроскопии образцов проводили на просвечивающем электронном микроскопе LEO912 AB OMEGA, ускоряющее напряжение $60 - 120\text{ кВ}$, увеличение $80\times - 500000\times$. Образцы представляли собой тонкий порошок, частицы которого размещались на специальной электропроводящей сетке электронного микроскопа. Гистограммы распределения наночастиц по размерам строились на основе ПЭМ-фотографий с учетом масштабной шкалы. Для определения размеров наночастиц FeCo производился расчет

по нескольким микрофотографиям и количеству наночастиц не менее 1000.

По результатам просвечивающей электронной микроскопии установлено, что наноккомпозит Fe-Co/C представляет собой углеродную наноструктурированную матрицу, в которую включены наноразмерные металлические частицы. На рисунках 3.32 – 3.39 представлены микрофотографии ПЭМ для композитов FeCo/C и гистограммы распределения наночастиц FeCo по размерам. На всех рисунках видно, что исследуемый материал состоит из металлических включений (темные образования на фотографиях), достаточно равномерно распределенных в углеродной матрице (светло-серый цвет), при этом наблюдается четкая граница раздела углеродной и металлической фазы.

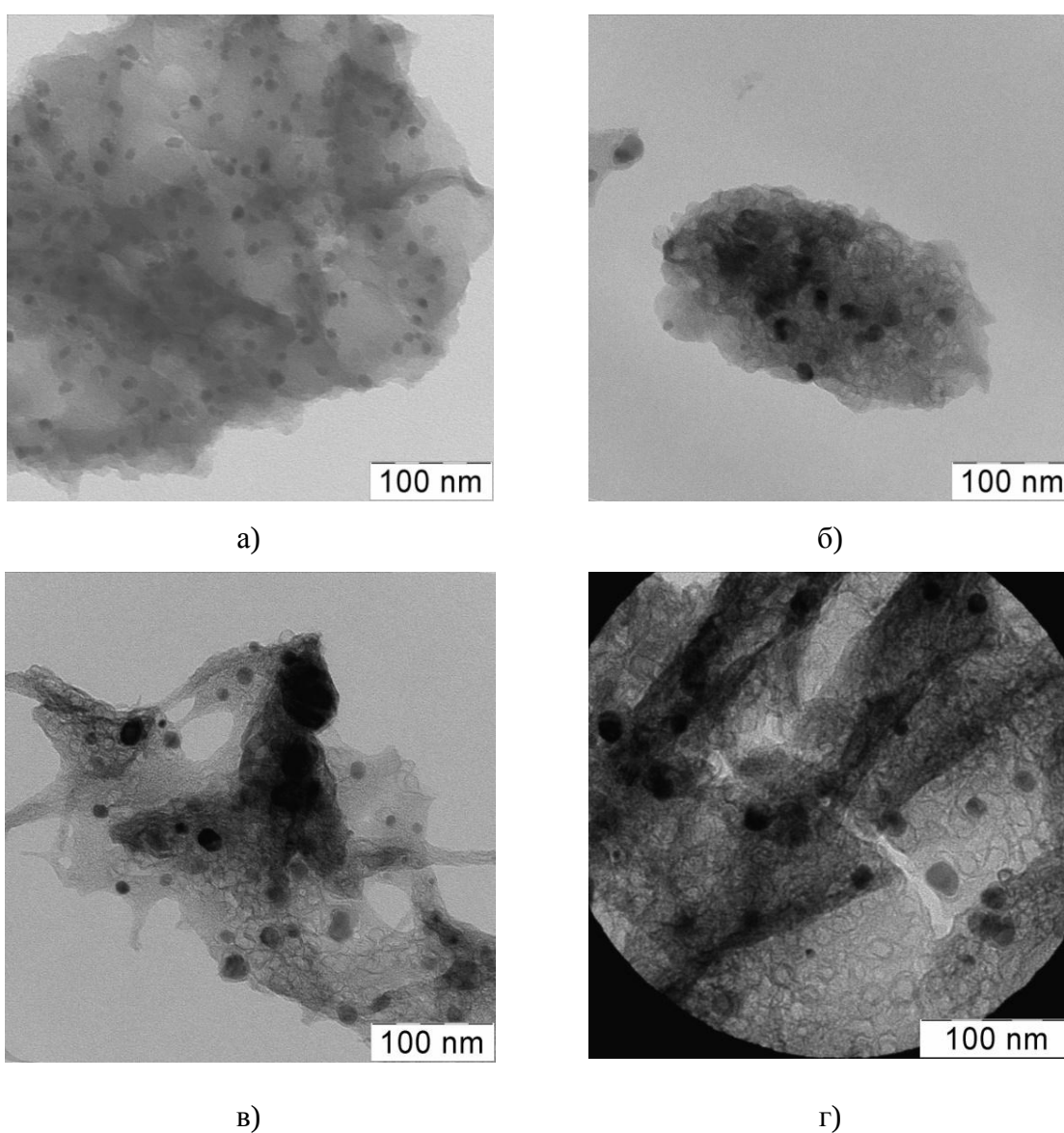


Рисунок 3.32 – Фотографии ПЭМ для композитов FeCo/C, синтезированных из прекурсора $\text{Fe}_{\text{ф.}}\text{-Co}_{\text{ац.}}/\text{ПАН}$ ($\text{Fe}:\text{Co}=1:1$) при различных температурах, °C: а – 500, б – 600, в – 700, г – 800

Сравнительный анализ нанокompозитов, синтезированных при различных условиях, показал, что морфология в незначительной степени определяется видом соединения железа. Установлено, что для нанокompозитов на основе ферроцена характерны более пористые структуры. Наночастицы металла либо сплава равномерно распределены по всему объему нанокompозита и имеют размеры не превышающие 50 нм.

Доминирующий размер наночастиц металла (сплава) с ростом температуры синтеза увеличивается, при этом на микрофотографиях можно наблюдать как мелкие наночастицы, так и крупные образования, вокруг которых возможно формирование углеродной оболочки. Помимо этого углеродная матрица приобретает сложную морфологию, что может определяться специфическим действием металла на процессы карбонизации ПАН в процессе ИК-пиролиза. Металлические наночастицы имеют форму, близкую к сферической.

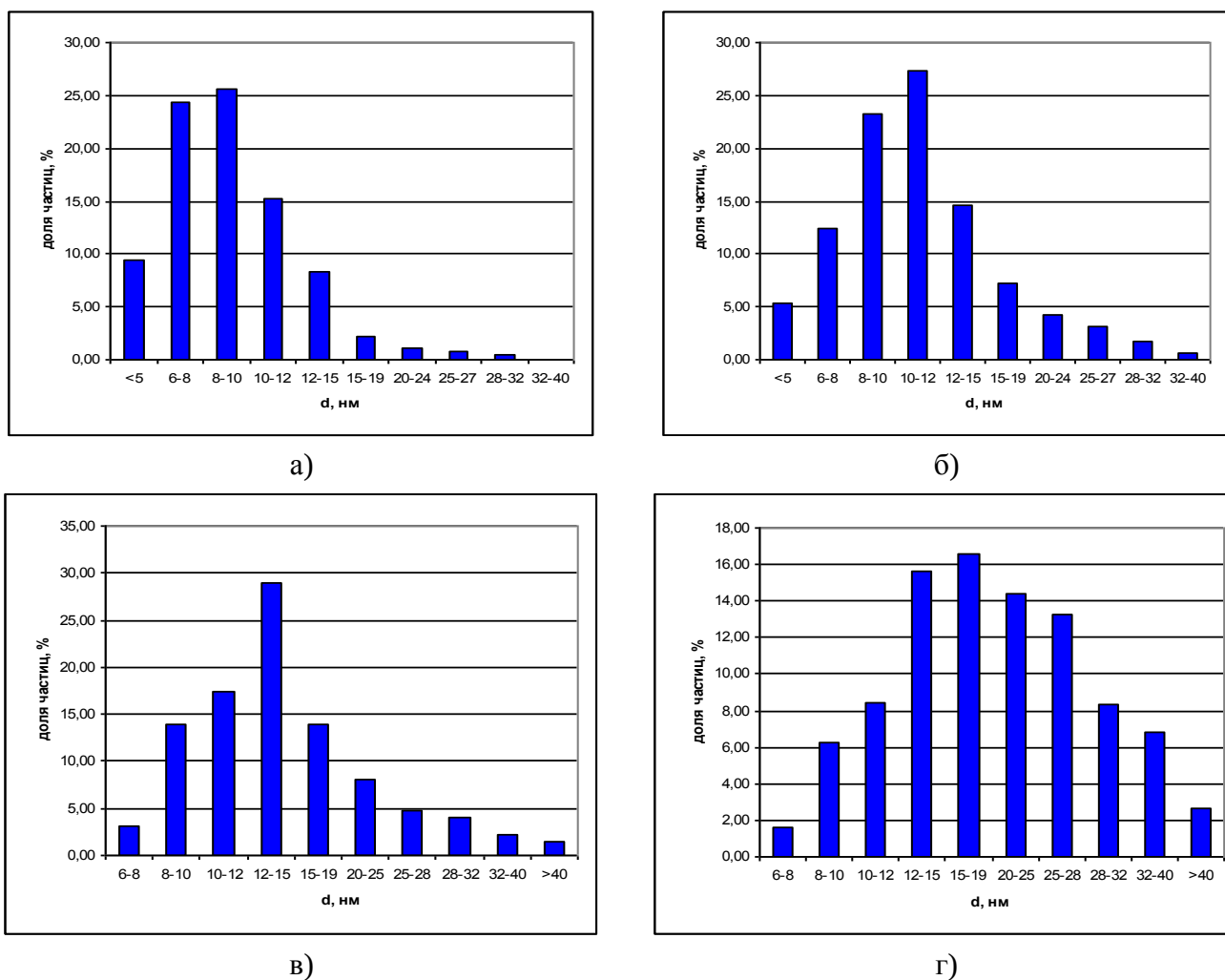
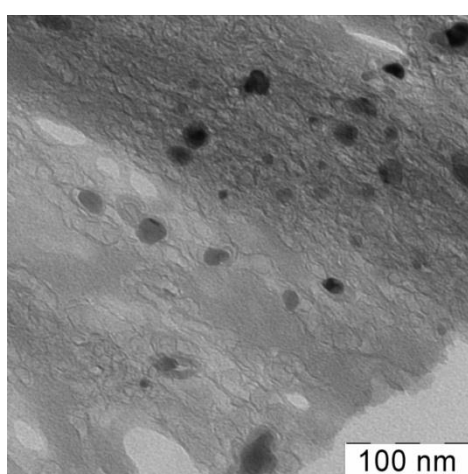


Рисунок 3.33 – Гистограммы распределения наночастиц по размерам для нанокompозитов на основе ферроцена (Fe:Co = 1:1) в зависимости от температуры синтеза:

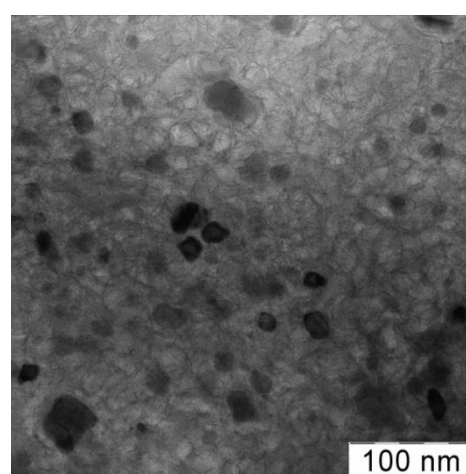
а – 500 °C, б – 600 °C, в – 700 °C, г – 800 °C.

По результатам анализа ПЭМ-микрофотографий построены гистограммы распределения наночастиц по размерам. Установлено, что с ростом температуры синтеза нанокompозитов распределение наночастиц размывается, т.е. формируется значительное количество наночастиц среднего размера при отсутствии четкого преобладания какого-либо одного размера. Максимум распределения при этом смещается вправо. Данная характерная особенность наблюдается для всех образцов без исключения.

Изменение соотношения металлов в прекурсор не приводит к существенным, наблюдаемым визуально изменениям морфологии наночастиц в матрице, что подтверждают данные СЭМ (рисунок 3.34).

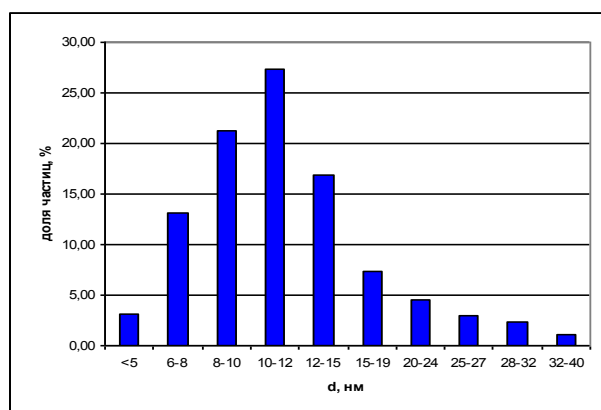


а)

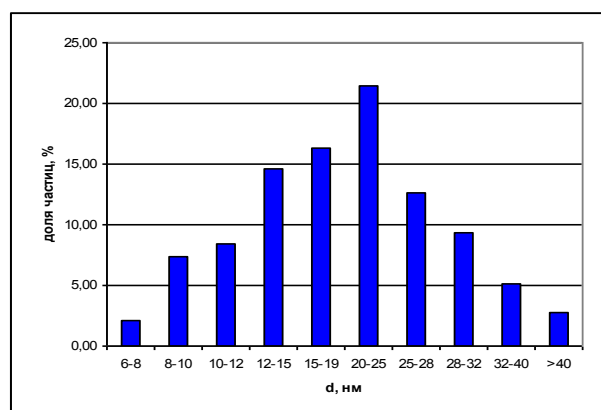


б)

Рисунок 3.34 – Фотографии ПЭМ для композитов FeCo/C, синтезированных из прекурсора $\text{Fe}_\text{ф.}-\text{Co}_\text{ац.}/\text{ПАН}$ (Fe:Co=3:1) при различных температурах: а – 600 °C, б – 800 °C



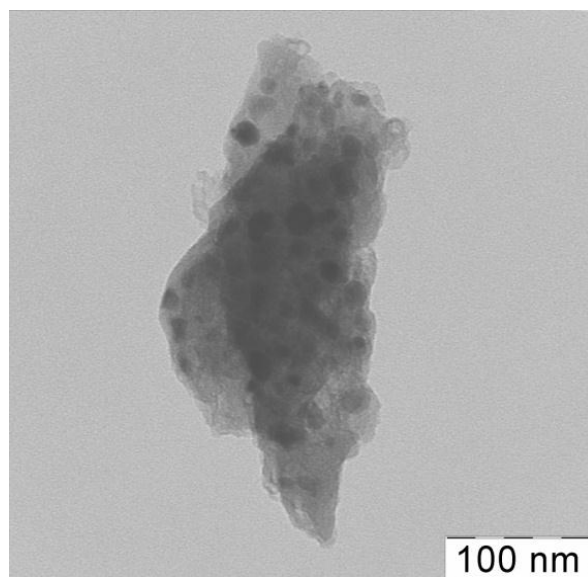
а)



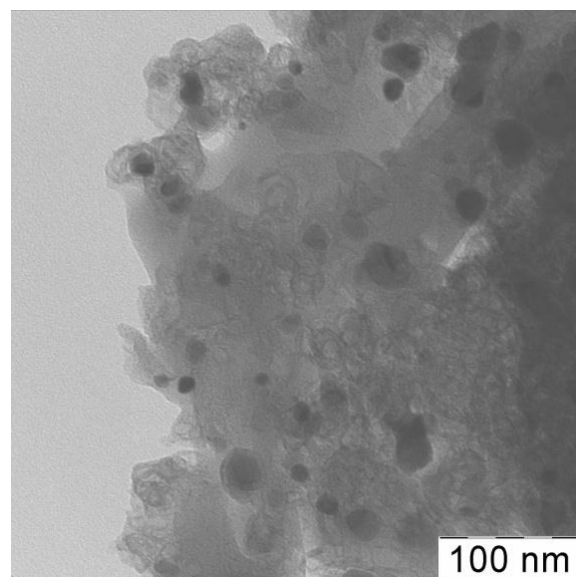
б)

Рисунок 3.35 – Гистограммы распределения наночастиц по размерам для нанокompозитов FeCo/C синтезированных из прекурсора $\text{Fe}_\text{ф.}-\text{Co}_\text{ац.}/\text{ПАН}$ (Fe:Co=3:1) при различных температурах: а – 600 °C, б – 800 °C

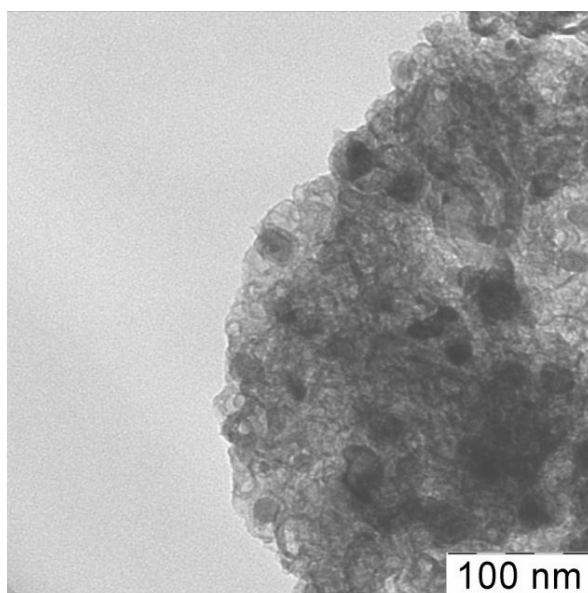
При использовании ацетилацетоната железа, также наблюдаются различные формы морфологии нанокompозитов, синтезированных при $T \geq 700$ °C. (риунок 3.36). Следует отметить, что изменения в соотношении металлов также не приводят к существенным изменениям морфологии частиц нанокompозитов (рисунок 3.39). Наночастицы металла равномерно распределены в углеродной матрице. Преимущественно наблюдается средний размер наночастиц, характерный для заданной температуры синтеза. С ростом температуры синтеза нанокompозитов размер наночастиц увеличивается.



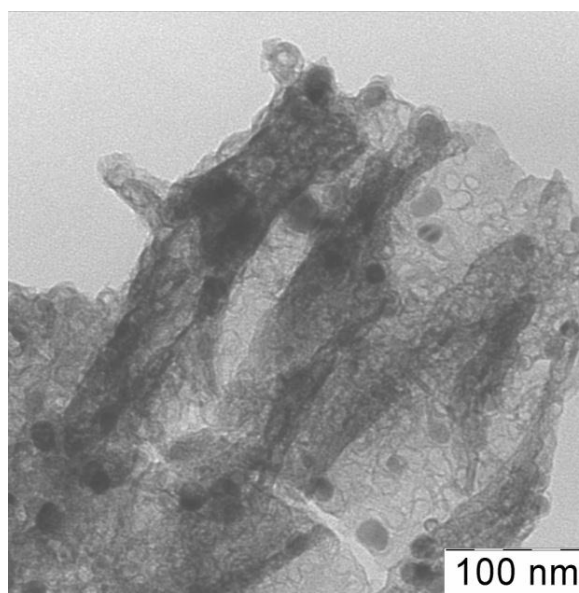
а)



б)



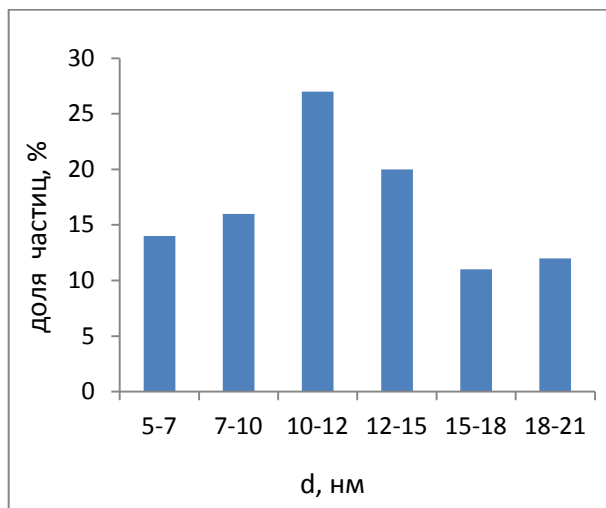
в)



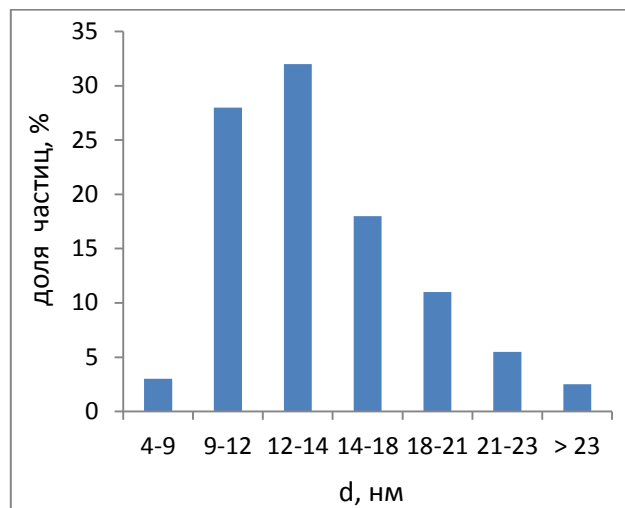
г)

Рисунок 3.36 – Фотографии ПЭМ для композитов FeCo/C, синтезированных из прекурсора $\text{Fe}_{\text{ац.ац.}}\text{-Co}_{\text{ац.ац.}}/\text{ПАН}$ (Fe:Co=1:1) при различных температурах:

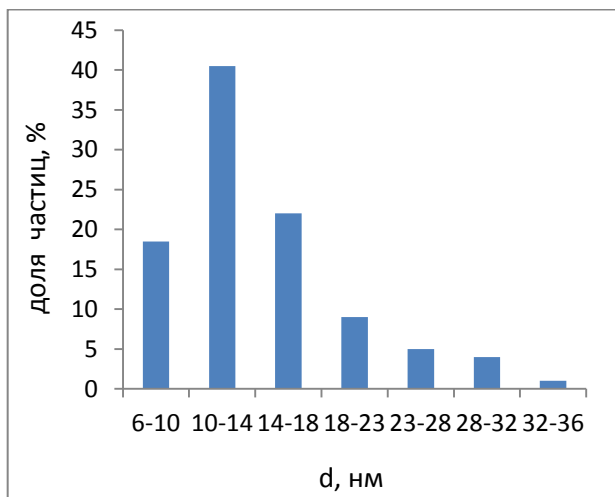
а – 500 °C, б – 600 °C, в – 700 °C, г – 800 °C



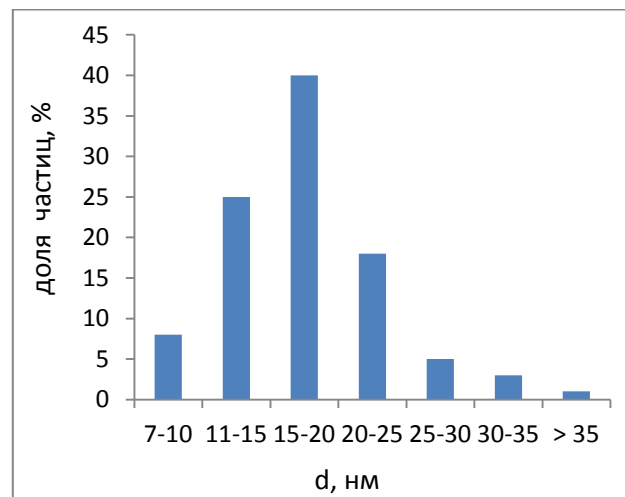
а)



б)



в)



г)

Рисунок 3.37 – Гистограммы распределения наночастиц по размерам для нанокомпозитов FeCo/C синтезированных из прекурсора $\text{Fe}_{\text{ац.ац.}}\text{-Co}_{\text{ац.}}$ /ПАН (Fe:Co=1:1) при различных температурах: а – 500 °С, б – 600 °С, в – 700 °С, г – 800 °С.

Изменение соотношения металлов не оказывает влияние на морфологию нанокомпозитов, средний размер наночастиц отличается для соотношения Fe:Co = 1:3 ввиду присутствия двух металлических фаз твердых растворов, размеры наночастиц которых сопоставимы, что препятствует их агломерации.

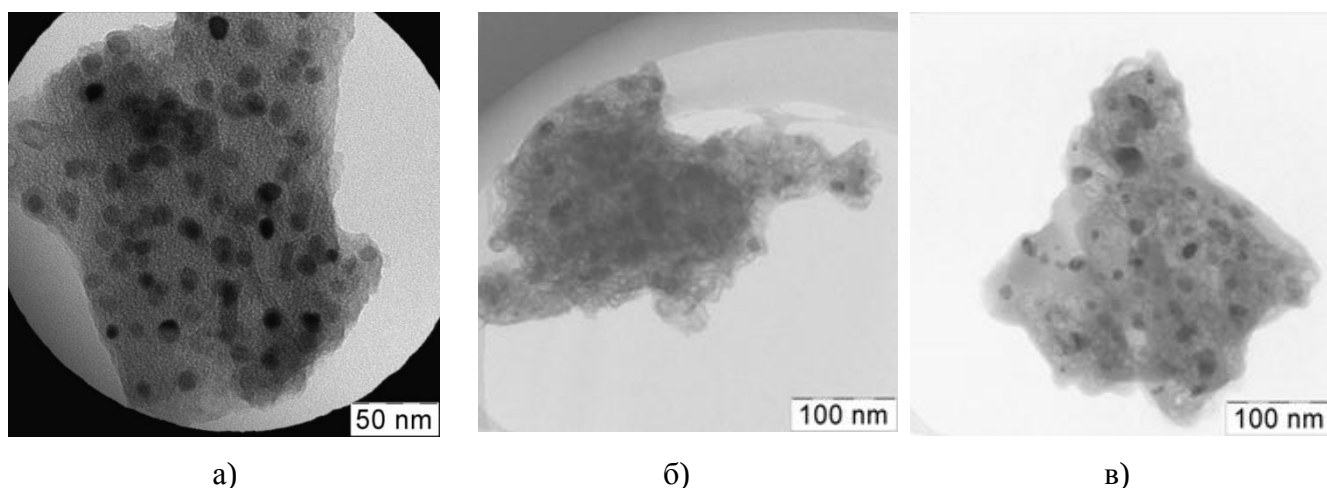


Рисунок 3.38 – Фотографии ПЭМ для композитов FeCo/C, синтезированных из прекурсора $\text{Fe}_{\text{ацц.}}\text{-Co}_{\text{ац.}}/\text{ПАН}$ ($\text{Fe:Co}=1:1$) при $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ с различным соотношением металлов: а - $\text{Fe:Co} = 1:1$, б – $\text{Fe:Co} = 1:3$, в – $\text{Fe:Co} = 3:1$

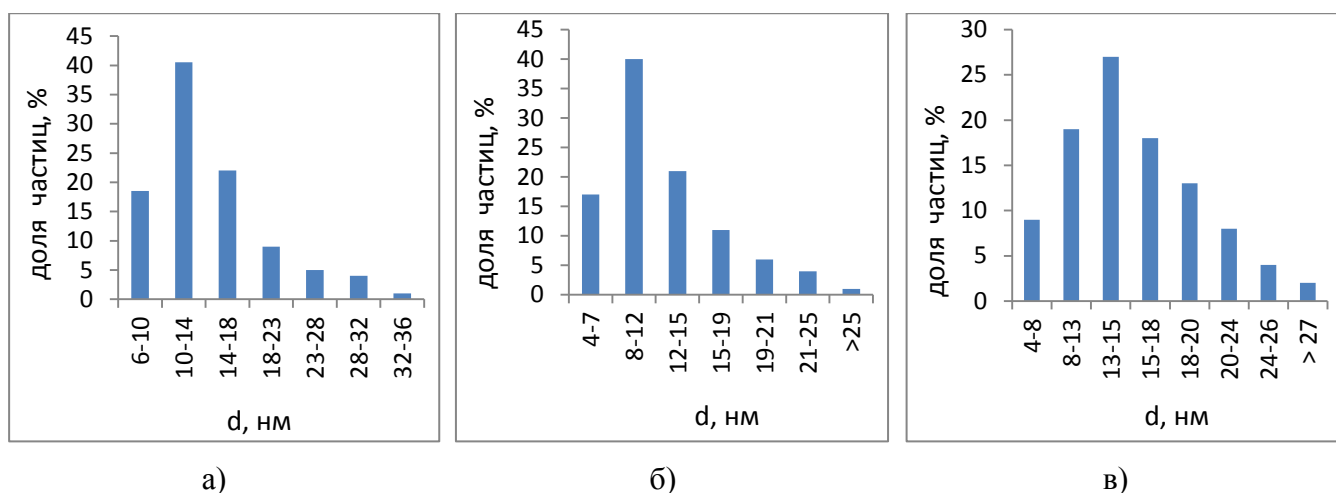


Рисунок 3.39 – Распределение наночастиц металлов и сплавов FeCo по размерам для композитов FeCo/C, синтезированных из прекурсора $\text{Fe}_{\text{ацц.}}\text{-Co}_{\text{ац.}}/\text{ПАН}$ ($\text{Fe:Co}=1:1$) при $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ с различным соотношением металлов: а - $\text{Fe:Co} = 1:1$, б – $\text{Fe:Co} = 1:3$, в – $\text{Fe:Co} = 3:1$

По результатам сопоставления данных полученных из РФА и определения среднего размера областей когерентного рассеяния кристаллитов с расчетами среднего размера наночастиц по микрофотографиям ПЭМ установлено, что большая часть наночастиц состоит из одного кристаллита (таблица 3.4).

Таблица 3.4 Средние размеры металлических наночастиц в нанокompозитах FeCo/C.

Прекурсор	Соотношение Fe : Co	Температура синтеза, °C	ПЭМ Средний размер частиц, нм	РФА Средний размер частиц, нм
Fe _{ац.ац.} -Co _{ац.} /ПАН	1:1	500	11	
		600	14	9
		700	14	10
		800	16	11
	1 : 3	600	9	-
		700	11	12
		800	11	-
	3 : 1	600	9	9
		700	11	11
		800	12	18
Fe _{ф.} -Co _{ац.} /ПАН	1:1	500	9	-
		600	11	10
		700	14	14
		800	26	24
	3:1	600	10	-
		700	14	15
		800	24	-

Установлено, что для нанокompозитов FeCo/C, синтезированных из прекурсора Fe_{ф.}-Co_{ац.}/ПАН, наблюдается более сильный рост среднего размера наночастиц FeCo, чем для иных составов.

При соотношении Fe:Co = 3:1 для нанокompозитов FeCo/C, синтезированных из прекурсора Fe_{ац.ац.}-Co_{ац.}/ПАН, по результатам СЭМ характерно формирование твердого раствора на основе железа, период решетки которого при таких концентрациях остается практически неизменным, т.е. замещение атомов железа кобальтом в кристаллической решетке железа не вызывает существенных деформаций, за счет чего сохраняется более равномерное распределение наночастиц по размерам. Тогда как при сильном избытке кобальта будет формироваться ГЦК – решетка, характерная для твердых растворов на основе кобальта, обладающая меньшим периодом, что позволяет уменьшить размер наночастиц сплава FeCo.

3.6 Исследование состава и структуры углеродной матрицы нанокompозитов FeCo/C методом комбинационного рассеяния света

Комбинационное рассеяние света (эффект Рамана)– неупругое рассеяние оптического излучения на молекулах вещества (твердого, жидкого или газообразного), сопровождающееся заметным изменением частоты излучения. В случае комбинационного рассеяния света в спектре рассеянного излучения появляются спектральные линии, которых нет в спектре

первичного (возбуждающего) света. Число и расположение появившихся линий определяется молекулярным строением вещества.

С целью изучения состава и строения углеродной матрицы нанокompозита FeCo/C проведены исследования с применением спектроскопии комбинационного рассеяния.

КР-спектроскопия проводилась с использованием спектрометра комбинационного рассеяния Renishaw inVia Raman microscope, оснащенного Ar^+ -лазером, который работает на длине волны 514,5 нм. В диапазоне 100–3000 см^{-1} спектрометр обеспечивает разрешение 1,5 см^{-1} . Максимальная мощность лазера 5 Вт. С целью получения спектра с наибольшим соотношением сигнал-шум мощность лазерного излучения изменяется путем подбора фильтров. Деградации образцов под воздействием лазерного излучения не обнаружено.

На рисунке 3.40 представлены спектры комбинационного рассеяния образцов нанокompозитов Fe-Co/C, синтезированных при различных температурах из прекурсора $\text{Fe}_\phi\text{-Co}_{\text{ад.}}/\text{ПАН}$. Во всех спектрах КРС четко видны полосы с максимумами в диапазоне волновых чисел 1350–1360 см^{-1} и в диапазоне 1560–1580 см^{-1} .

Полоса в области 1560–1580 см^{-1} – G-пик, который соответствует продольным колебаниям С-С связей углерода с sp^2 -типом гибридизации. Данный пик описывается гауссианом. При разупорядоченной кристаллической структуре графита происходит уширение этого пика [127], что наблюдается для образцов, синтезированных при $T = 500^\circ\text{C}$ в сравнении с высокотемпературными образцами. Для графеновых структур (нанокристаллического графита в частности) и углеродных нанотрубок положение G-пика обычно смещено в область 1600 см^{-1} .

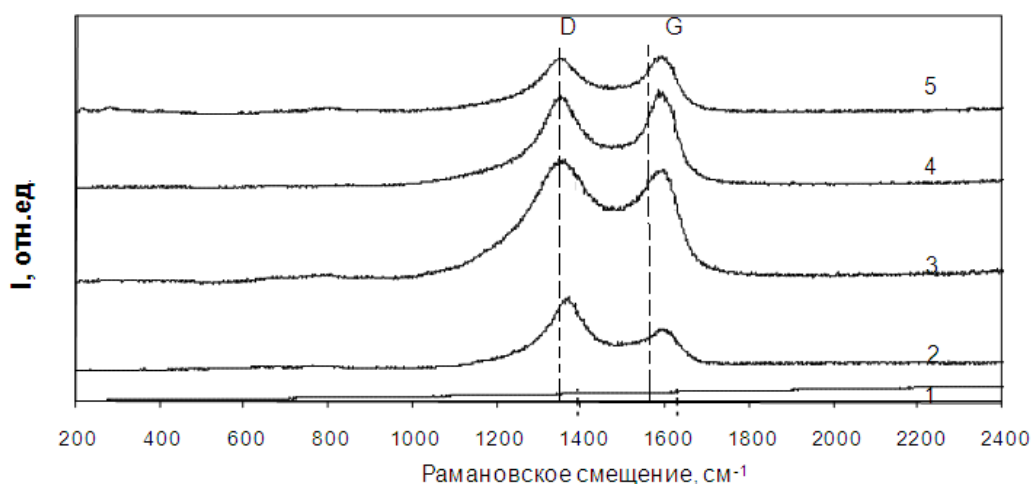


Рисунок 3.40 – Спектры комбинационного рассеяния света образцов FeCo/C из прекурсора $\text{Fe}_\phi\text{-Co}_{\text{ад.}}/\text{ПАН}$ синтезированных при различных температурах: 1 – 70 $^\circ\text{C}$ (прекурсор), 2 – 500 $^\circ\text{C}$, 3 – 700 $^\circ\text{C}$, 4 – 800 $^\circ\text{C}$, 5 – 900 $^\circ\text{C}$

В области $1340 - 1358 \text{ см}^{-1}$ – присутствует D-пик, который связывают с колебаниями деформированных C-C связей углерода с sp^2 -типом гибридизации, в общем случае соответствует поликристаллическому графиту. По мере увеличения размеров кристаллитов положение максимума смещается в область меньших значений длин волн [128]. При анализе смещения данной полосы в нанокompозитах FeCo/C, синтезированных в интервале температур $T = 500 - 900 \text{ }^{\circ}\text{C}$, было установлено, что с ростом температуры синтеза от 500 до 900 $^{\circ}\text{C}$ наблюдается смещение D-полосы от 1365 до 1344 см^{-1} , что доказывает увеличение размеров кристаллитов углеродной матрицы нанокompозита. Кроме того, в спектрах КРС образцов присутствуют полосы в диапазоне волновых чисел $1430 - 1480 \text{ см}^{-1}$ ответственные за присутствие аморфного углерода. Отсутствие полос в спектре образца, синтезированного при $70 \text{ }^{\circ}\text{C}$, объясняется тем, что в ПАН при данной температуре не произошло существенных химических превращений, приводящих к возникновению системы $-C=C-$ сопряженных связей, т.е. углеродной матрицы еще нет.

В работах [128] показано, что в нанокристаллическом графите положение максимума G-пика соответствует 1600 см^{-1} , при этом соотношение интенсивностей $I_D/I_G=2$, то есть за счет малых размеров областей когерентного рассеяния кристаллитов и искажений кристаллической решетки, нанокристаллический графит проявляется на КР-спектре как комплекс графеновых структур.

Представленные на рисунке 3.41 приведенные спектры КРС нанокompозитов FeCo/C на основании соотношения D и G пиков и смещение максимума G-пика к полосе 1600 см^{-1} в образце, синтезированном при $500 \text{ }^{\circ}\text{C}$, позволяют сделать предположение, что с увеличением температуры синтеза структура углеродной матрицы изменяется от нанокристаллической до структуры, промежуточной между нанокристаллическим и микрокристаллическим графитом (стеклоуглеродом). Т.е. формируется графитоподобная структура матрицы, размер областей когерентного рассеяния кристаллитов по результатам РФА и РСА увеличивается от 1-2 до 3-4 нм с ростом температуры синтеза, уменьшается аморфная составляющая. Несимметричность и значительная ширина пика, отвечающего графиту на дифрактограмме, может при этом объясняться нерегулярным смещением графеновых плоскостей друг относительно друга.

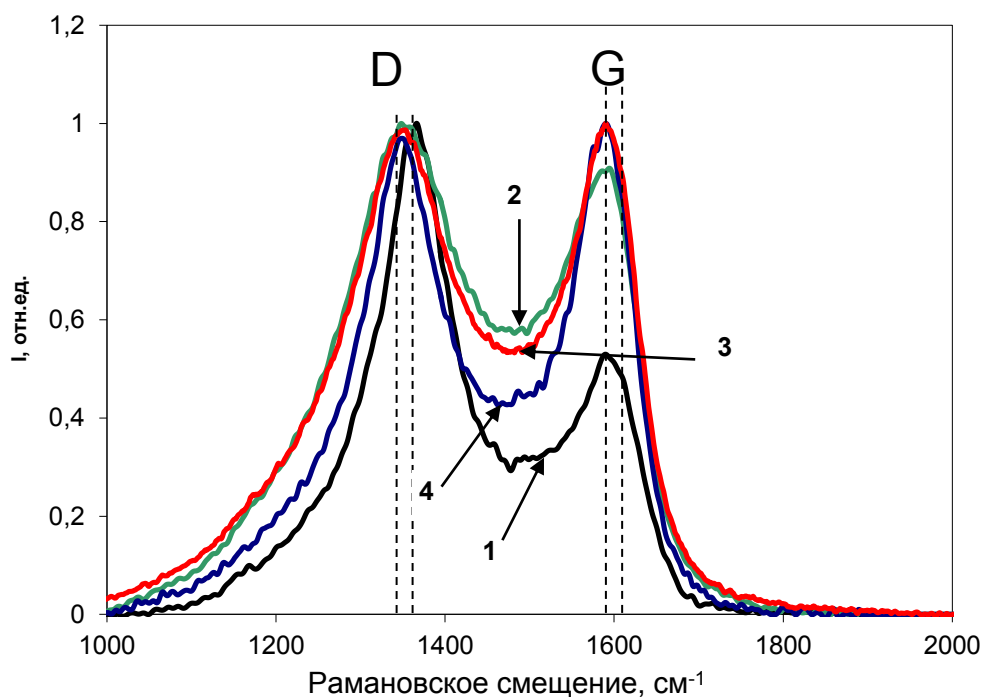


Рисунок 3.41 – Приведенные спектры комбинационного рассеяния света нанокмпозитов FeCo/C синтезированных из прекурсора Fe_ф-Co_{ац}/ПАН при различных температурах: (1) – 500 °C, (2) - 700 °C, (3) - 800 °C, (4) – 900 °C.

Расчеты показали, что с повышением температуры синтеза нанокмпозитов соотношение интенсивностей I_D/I_G стремится к единице.

По литературным данным соотношение $I_D/I_G=1$ характерно для стеклоглерода и микрокристаллического графита [128]. Однако в стеклоглероде повышена доля аморфной фазы, поэтому их спектры КРС имеют высокую интенсивность комбинационного рассеяния света в области $1430 - 1580 \text{ см}^{-1}$, что приводит к нарушению симметрии G-пика. Такое явление наблюдается в образцах нанокмпозитов, синтезированных при температурах 500-800 °C, причем рост температуры синтеза приводит к уменьшению левого плеча G-пика. Такая зависимость может свидетельствовать о формировании графитоподобной структуры углеродной матрицы, в которой наблюдается искажение и нерегулярное, относительно друг друга, смещение графеновых плоскостей. На рисунке 3.42. представлены положения максимумов G-пика для различных форм графита.

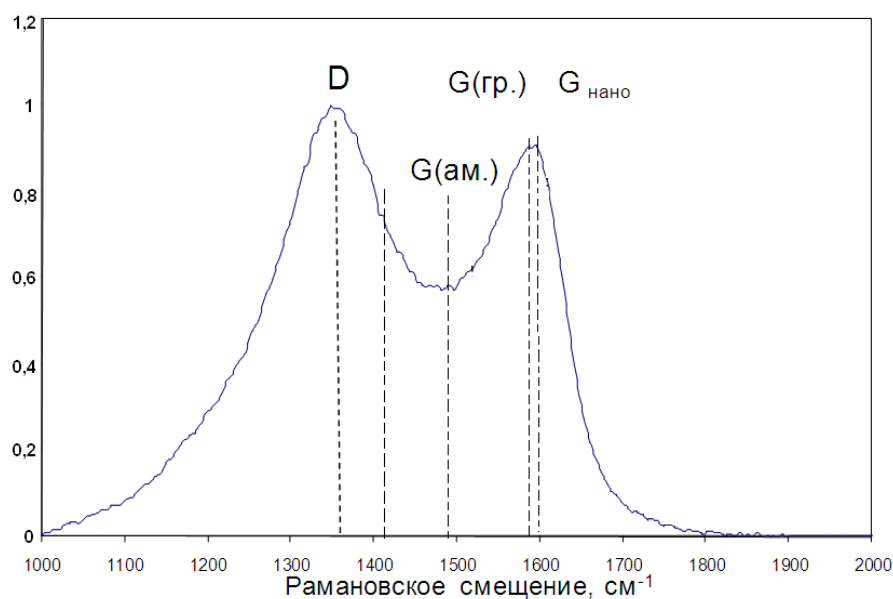


Рисунок 3.42 – Приведенный КР-спектр образца нанокompозита FeCo/C, синтезированного из прекурсора Fe_{ац.ац.}-Co_{ац.}/ПАН при 700 °C

Для образцов нанокompозитов FeCo/C, синтезированных из прекурсора Fe_{ац.ац.}-Co_{ац.}/ПАН наблюдается аналогичная тенденция к изменению соотношения интенсивностей D- и G-пигов (рисунок 3.43). С ростом температуры синтеза соотношение I_D/I_G стремится к единице, что подтверждает формирование графитоподобной структуры матрицы нанокompозитов.

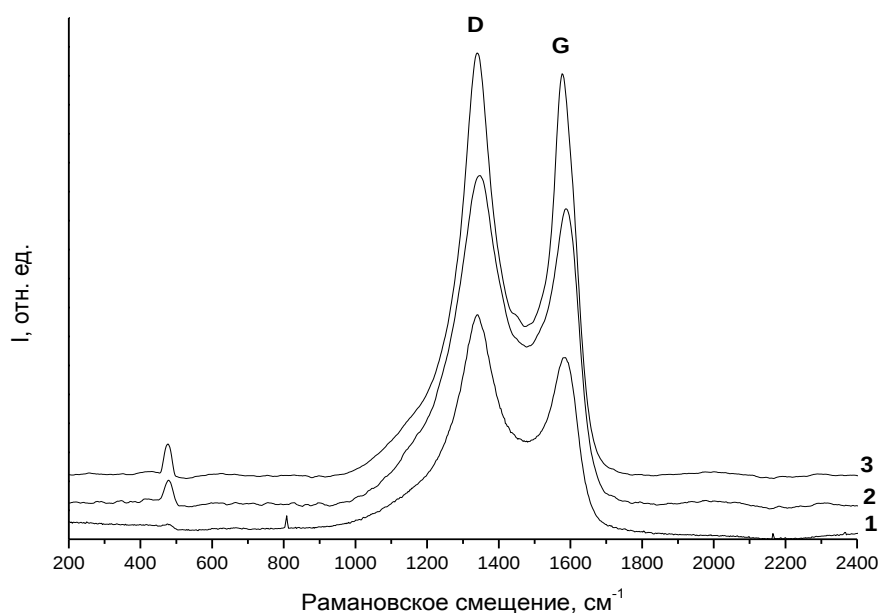


Рисунок 3.43 – Спектры комбинационного рассеяния света нанокompозитов FeCo/C, синтезированных из прекурсора Fe_{ац.ац.}-Co_{ац.}/ПАН при различных температурах: 1 – 600 °C, 2 – 700 °C, 3 – 800 °C

В качестве отличия следует отметить, что спектры имеют более гладкий вид, в т.ч. и в области $1430\text{--}1480\text{ см}^{-1}$, а G-пик более симметричный, что говорит о меньшем содержании аморфного углерода. С другой стороны, так же как и для нанокompозитов на основе ферроцена, в данном случае наблюдается смещение G-пики при $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ в область 1600 см^{-1} , что свидетельствует о наличии различных наноразмерных графеновых структур (рисунок 3.44).

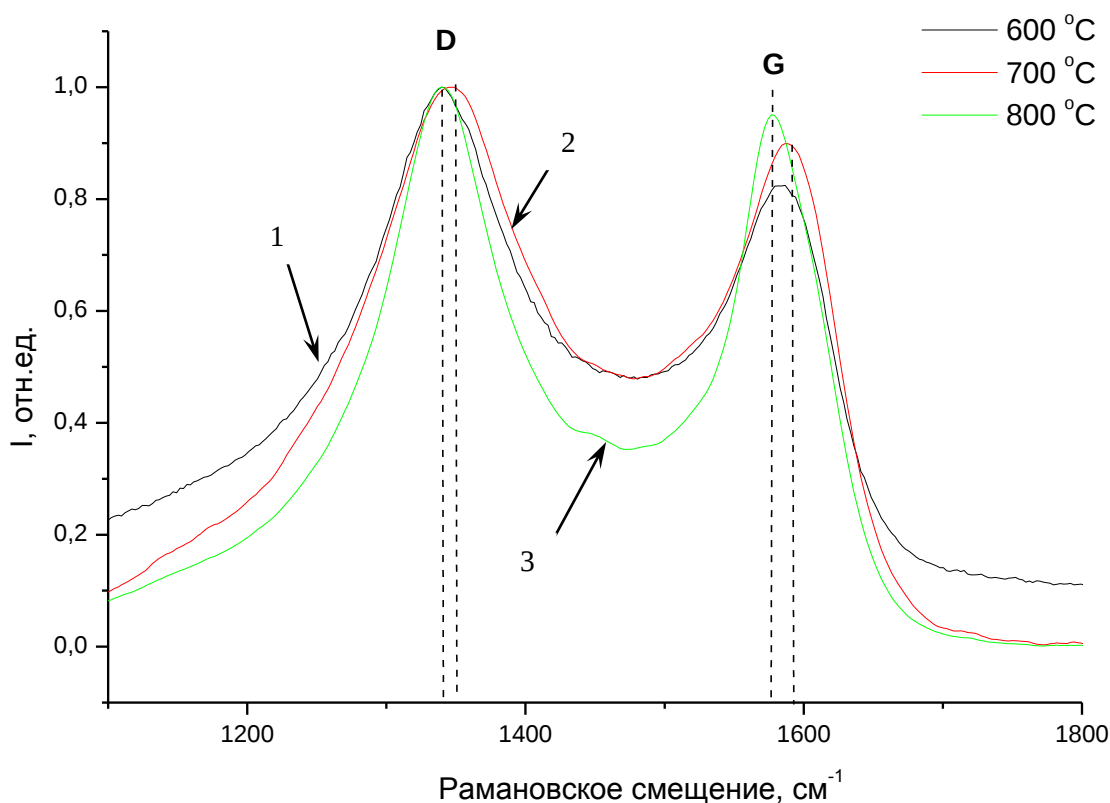


Рисунок 3.44 – Приведенные спектры КР нанокompозитов FeCo/C синтезированных из прекурсора $\text{Fe}_{\text{ац.ац.}}\text{-Co}_{\text{ац.ац.}}/\text{ПАН}$ при различных температурах:

1– $600\text{ }^{\circ}\text{C}$, 2– $700\text{ }^{\circ}\text{C}$, 3– $800\text{ }^{\circ}\text{C}$

Помимо этого с ростом температуры синтеза нанокompозитов наблюдается сужение как D- так и G-пики, что свидетельствует об упорядочивании структуры углеродной матрицы. Эти данные подтверждают результаты РФА, где демонстрируется рост интенсивности гало углеродной матрицы нанокompозита и смещение максимума к углу отражений графита $2\theta = 27^{\circ}$ (рисунок 3.7, 3.14).

Соотношение интенсивностей D- и G-пики для нанокompозитов, синтезированных с использованием различных соединений железа практически совпадают, что говорит о

существенном влиянии металлов на процесс формирования углеродной матрицы, при чем использование различного типа соединений железа практически не оказывает влияния на структуру матрицы. Соотношения интенсивностей D и G пиков для нанокompозитов FeCo/C представлены в таблице 3.5.

Таблица 3.5 Соотношение интенсивностей D- и G-пиков для нанокompозита FeCo/C

Прекурсор	Температура синтеза, °C	Положение максимума I _D , см ⁻¹	Положение максимума I _G , см ⁻¹	I _D /I _G
Fe _{ф.} -Co _{ац.} /ПАН	500	1365	1586	1,89
	700	1352	1592	1,11
	800	1348	1587	1
	900	1344	1587	0,98
Fe _{ац.ац.} -Co _{ац.} /ПАН	600	1340	1586	1,23
	700	1345	1588	1,11
	800	1340	1577	1,05

Изучение структуры матрицы методом КР-спектроскопии показало, что с увеличением температуры синтеза происходит перераспределение интенсивностей D- и G-пиков и их соотношение изменяется от 1,8 до 1, что соответствует снижению степени аморфности и увеличению размеров ОКР графитовой фазы, т.е. аморфная структура переходит в нанокристаллическую. Также КР-спектроскопия показала, что, несмотря на преобразование в структуре матрицы нанокompозитов всегда присутствует незначительное количество аморфной составляющей, содержание которой уменьшается с ростом температуры синтеза.

3.7 Исследования микротвердости нанокompозита FeCo/C

Микротвердость нанокompозитов измерялась на микротвердомере Tukon 2500, укомплектованного микроскопом Axio Imager M2m по стандартной методике [ГОСТ 9450-76] по методу восстановленного отпечатка. Величина нагрузки 200 г (0,2 Н).

Расчет производился для индентора в виде четырехгранной пирамиды с квадратным основанием, по формуле 3.2:

$$H_v = F/S = 0,189 F/d^2 \quad (3.2)$$

где F - нормальная нагрузка, приложенная к алмазному наконечнику, Н;

S - условная площадь боковой поверхности полученного отпечатка, мм²;

d - среднее арифметическое длин обеих диагоналей квадратного отпечатка, мм;

Фрагменты нанокompозитов после синтеза имеют (с размерами 5×2 мм), помещались в эпоксидную смолу с последующим изготовлением шлифа.

Расчет микротвердости нанокompозита FeCo/C производился по нескольким отпечаткам. На рисунке 3.45 представлены наиболее четкие отпечатки.

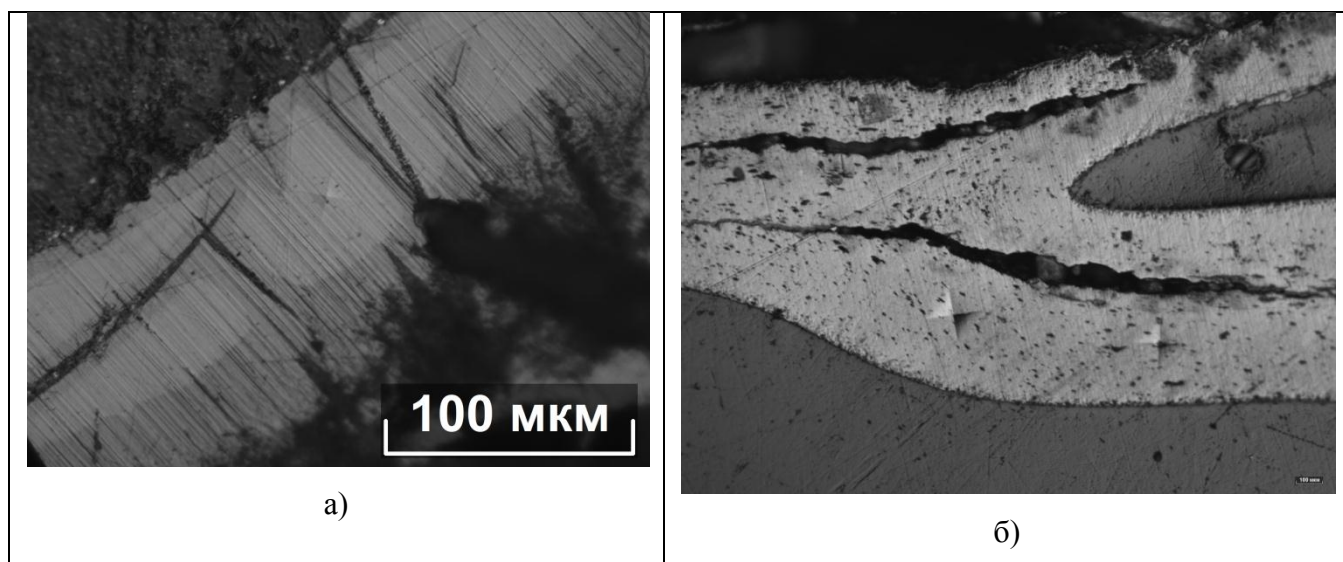


Рисунок 3.45 – Области исследования микротвердости нанокompозитов на основе различных прекурсоров: (а) - $\text{Fe}_{\text{ац.ац.}}\text{-Co}_{\text{ац.}}/\text{ПАН}$, (б) - $\text{Fe}_{\text{ф.}}\text{-Co}_{\text{ац.}}/\text{ПАН}$

Результаты расчетов представлены в таблице 3.7.

Таблица 3.7. Микротвердость различных углеродных материалов

№	Прекурсор	$T_{\text{синт.}}, ^\circ\text{C}$	$H_v, \text{ГПа}$
1	$\text{Fe}_{\text{ац.ац.}}\text{-Co}_{\text{ац.}}/\text{ПАН}$	700	$1,45 \pm 0,04$
2	$\text{Fe}_{\text{ф.}}\text{-Co}_{\text{ац.}}/\text{ПАН}$	700	$1,13 \pm 0,05$
3	ИК-ПАН [95]	600	0,53
4	Графит [129]	-	0,22

По результатам исследования установлено, что материалы на основе прекурсора $\text{Fe}_{\text{ац.ац.}}\text{-Co}_{\text{ац.}}/\text{ПАН}$ обладают несколько более высокой микротвердостью по сравнению с нанокompозитами на основе прекурсора $\text{Fe}_{\text{ф.}}\text{-Co}_{\text{ац.}}/\text{ПАН}$ и существенно превосходят значения, характерные для углеродного материала на основе ПАН без металлов. Это свидетельствует о влиянии металла на формирование структуры матрицы нанокompозита, сопровождающееся

формированием мелкодисперсных областей (кристаллитов), разделенных неупорядоченным углеродом, сложных углеродных структур и локальными микроискажениями графеновых плоскостей, что было показано при моделировании структуры монослоя нанокompозита и вполне согласуется с результатами, полученными в работе [129].

Более высокое значение микротвердости нанокompозитов на основе прекурсора $\text{Fe}_{\text{ац.ац.}} - \text{Co}_{\text{ац.}}/\text{ПАН}$, по-видимому, обусловлено более низкими температурами разложения ацетилацетоната железа ($179\text{ }^{\circ}\text{C}$) в сравнении с ферроценом ($470\text{ }^{\circ}\text{C}$), что приводит к более интенсивному газообразованию в процессе пиролиза прекурсора $\text{Fe}_{\text{ф.}} - \text{Co}_{\text{ац.}}/\text{ПАН}$ в области высоких температур ($\geq 350\text{ }^{\circ}\text{C}$) и, соответственно, образованию более пористой структуры матрицы нанокompозита. Также увеличение микротвердости может определяться большим фактическим содержанием металлов в нанокompозитах на основе прекурсора $\text{Fe}_{\text{ац.ац.}} - \text{Co}_{\text{ац.}}/\text{ПАН}$.

Ввиду того, что микротвердость полученных нанокompозитов существенно превосходит микротвердость графита, что повышает износостойкость, данные материалы перспективны для использования в качестве компонентов радиопоглощающих конструкций.

3.8 Заключение по главе 3

Таким образом, исследования структуры, химического состава и морфологии нанокompозитов позволили выявить ряд закономерностей, необходимых для разработки основ технологии синтеза металлоуглеродных нанокompозитов FeCo/C .

По результатам РФА и РСА установлено, что полученный из прекурсоров $\text{Fe}_{\text{ац.ац.}} - \text{Co}_{\text{ац.}}/\text{ПАН}$ и $\text{Fe}_{\text{ф.}} - \text{Co}_{\text{ац.}}/\text{ПАН}$ нанокompозит FeCo/C представляет собой композиционный наноматериал, в котором наночастицы сплава FeCo распределены в углеродной графитоподобной матрице ($2\theta=20\text{--}30\text{ }^{\circ}\text{C}$). На дифрактограммах нанокompозитов, синтезированных при температурах $500\text{--}600\text{ }^{\circ}$, в области углов $20\text{--}30\text{ }^{\circ}$ фиксируется гало, характерное для слабоупорядоченных углеродных структур, которое объясняется малым размером ($1\text{--}2\text{ нм}$) областей когерентного рассеяния кристаллитов графитоподобной фазы и наличием аморфной углеродной составляющей. С ростом температуры синтеза ($600\text{--}900\text{ }^{\circ}\text{C}$) наблюдается рост интенсивности пика, отвечающего углеродной матрице нанокompозита FeCo/C , вследствие процессов графитизации и формирования нанокристаллической структуры матрицы.

Фазовый анализ показал, что нанокompозит FeCo , синтезированный из прекурсора $\text{Fe}_{\text{ац.ац.}} - \text{Co}_{\text{ац.}}/\text{ПАН}$ в области температур ($600\text{--}800\text{ }^{\circ}\text{C}$), содержит наночастицы FeCo с ОЦК решеткой с четко выраженными рефлексами ($2\theta=45, 65, 82\text{ и }99\text{ }^{\circ}$) и незначительное количество фазы кобальта. Такой фазовый состав определяется процессами на ранних стадиях ИК-нагрева. Формирование наночастиц FeCo происходит в несколько этапов: в процессе отжига прекурсора на воздухе ($150\text{--}200\text{ }^{\circ}\text{C}$) происходит разложение $\text{Fe}_{\text{ац.ац.}}$ и $\text{Co}_{\text{ац.}}$ до оксидов, во время ИК-нагрева в

вакууме сначала происходит восстановление кобальта и образование наночастиц Co ГЦК-фазы, а затем восстановление железа, которое взаимодействует с наночастицами Co с образованием сплава FeCo с ОЦК решеткой.

Фазовый состав нанокompозитов, синтезированных из прекурсора $\text{Fe}_\text{ф.} - \text{Co}_\text{ац.}$ /ПАН с соотношением Fe:Co=1:1 и 3:1, показал наличие сплава иного состава: Fe_3Co_7 или Fe_6Co_4 , а также наличие ГЦК-фазы твердого раствора на основе кобальта, что объясняется более высокой температурой разложения $\text{Fe}_\text{ф.}$ (470 °C) и сублимацией ферроцена при нагреве прекурсора. Сплав FeCo также образуется в результате растворения железа в наночастицах кобальта. За счет потери железа в процессе сублимации ферроцена в основном образуются наночастицы твердого раствора железа в кобальте (до 20 масс. %), обладающие ГЦК- решеткой. При увеличении содержания ферроцена в прекурсор (Fe:Co=3:1) формируется фаза сплава Fe_6Co_4 , так как начальный избыток железа в прекурсор приводит к более интенсивному растворению его в Co с образованием ОЦК- фазы сплава, за счет чего снижаются потери железа.

Данные РФА подтверждаются результатами СЭМ и энергодисперсионного анализа нанокompозитов. Нанокompозиты FeCo/C, синтезированные из прекурсора $\text{Fe}_\text{ф.}-\text{Co}_\text{ац.}$ /ПАН показали существенные потери железа, тогда как при использовании прекурсора $\text{Fe}_\text{ац.ац.} - \text{Co}_\text{ац.}$ /ПАН наблюдается исходное соотношение металлов при незначительном снижении общей их концентрации по сравнению с прекурсором.

По результатам ПЭМ установлено, что наночастицы металлов либо сплава равномерно распределяются в углеродной матрице нанокompозитов. Средний размер наночастиц определяется температурой синтеза, концентрацией металлов в прекурсор и используемым соединением железа. С ростом температуры синтеза средний размер наночастиц FeCo возрастает, при этом для нанокompозитов на основе прекурсора $\text{Fe}_\text{ац.ац.} - \text{Co}_\text{ац.}$ /ПАН от (9 до 18) наблюдается меньший рост, чем для нанокompозитов на основе прекурсора $\text{Fe}_\text{ф.} - \text{Co}_\text{ац.}$ /ПАН (9 до 26) в интервале температур синтеза $T = 600 - 800$ C. С ростом концентрации металлов происходит увеличение среднего размера наночастиц независимо от типа прекурсора.

По микрофотографиям СЭМ построено распределение наночастиц по размерам. Установлено, что независимо от типа прекурсора с ростом температуры синтеза либо концентрации металлов происходит сдвиг максимума распределения в область больших размеров наночастиц, при этом интенсивность максимума снижается, т.е. нанокompозиты, синтезированные при высоких температурах и концентрациях характеризуются более широким диапазоном размеров наночастиц. Сопоставление результатов РФА и ПЭМ показало, что большая часть наночастиц состоит из одного кристаллита.

Сравнительный анализ результатов исследования фазового и химического состава, а также распределения наночастиц по размерам для наночастиц сплава FeCo в составе металлоуглеродных

нанокмползлов FeCo/C, синтезлованнх лз прекурслоров Fe_{ац.ац.} - Co_{ац.} /ПАН л Fe_{ф.} - Co_{ац.} /ПАН, ползалол, что лспользованле прекурслора Fe_{ац.ац.} - Co_{ац.} /ПАН полволет болле четко контролловать фазовый л химический состав как металлоуглеродных нанокомползлов FeCo/C так л химический состав наночастлц сплава, что обеспечлвает меньшле потерл металлов в процессе синтеза. Поэтому лспользованле прекурслора Fe_{ац.ац.} - Co_{ац.} /ПАН явлелся болле перспектлвным для точного контроля состава л воспроизводлмостл результатов, т.е. для разработкл основ технологлл синтеза металлоуглеродных нанокомползлов, включающлх наночастлцы сплава FeCo.

ГЛАВА 4 СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ НАНОКОМПОЗИТОВ FeCo/C

4.1 Электрофизические свойства нанокomпозитов FeCo/C

4.1.1 Методика измерения электропроводности

Электропроводность пленок металлоуглеродных нанокomпозитов измерялась четырехзондовым методом на установке ВИК УС 07, которая позволяет проводить измерения удельного электрического сопротивления в диапазоне от 10^{-3} Ом·см до $4 \cdot 10^4$ Ом·см.

Электронный блок установки обеспечивает автоматическую установку измерительного тока двух направлений от $2,5 \cdot 10^{-7}$ А до 10^{-1} А. Результатом измерения является напряжение и сила тока пропущенного через образец. Далее прибор автоматически высчитывает удельное сопротивление материала образца.

В работе использовалась установка для измерения температурных зависимостей проводимости тонких пленок УНМ, нанесенных на кварцевую диэлектрическую подложку, при нагреве до 200 °С в соответствии с рисунком 4.1. Энергия активации проводимости определялась из температурных зависимостей электропроводности.

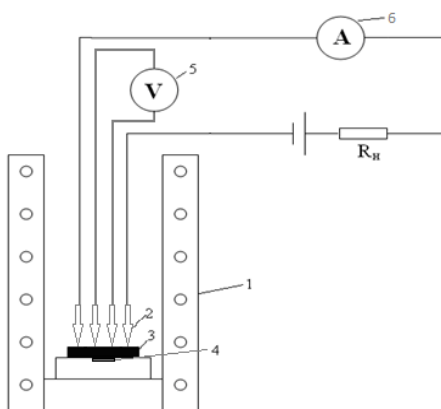


Рисунок 4.1 – Блок-схема установки для измерения температурной зависимости проводимости пленок нанокomпозитов FeCo/C: 1 – печь, 2 – зонды, 3 – исследуемый образец, 4 – термопара, 5 – вольтметр, 6 – амперметр

Исследуемый образец помещается в печь. На зонды подводится постоянное напряжение, которое фиксируется вольтметром. Ток, проходящий через образец, измеряется амперметром. Для измерения температуры в печи использовалась термопара хромель-алюмель, помещаемая на образец. Сопротивление нагрузки R_n выбиралось $\gg R_{обр.}$ для уменьшения погрешности, связанной с термоэлектрическими явлениями и измерением тока.

Для приготовления образцов растворы прекурсоров $Fe_{ac. ac.}-Co_{ac. ac.}/ПАН$ и $Fe_{ф.}-Co_{ac. ac.}/ПАН$ с

помощью центрифуги наносились на кварцевые подложки. Толщина пленок растворов прекурсоров варьировалась в зависимости от концентрации солей металлов и скорости вращения центрифуги и составляла 0,5–1,5 мкм. Синтез пленок нанокompозита FeCo/C проводился в соответствии с предложенной технологической схемой (рисунок 2.3)

Удельная электропроводность образца рассчитывалась по формуле:

$$\sigma = 1/\rho = I \times l / US \quad (4.1)$$

Где I– ток, протекающий через образец;

U– падение напряжения на потенциальных зондах;

l– расстояние между зондами;

S– площадь поперечного сечения ($S = a \cdot b$, где a и b – ширина и толщина образца).

Энергия активации проводимости рассчитывалась по формуле:

$$\Delta E = 2k \cdot \operatorname{tg} \varphi \quad (4.2)$$

где φ – угол наклона графика зависимости $\ln \sigma = f(1/T)$ к оси абсцисс;

k-постоянная Больцмана.

4.1.2 Зависимость электропроводности нанокompозитов FeCo/C от температуры ИК-нагрева

Изучение электропроводности углеродных наноматериалов, в т.ч. пиролизованного полиакрилонитрила и некоторых металлоуглеродных нанокompозитов, проводилось авторами работ [130-133, 125], в которых было показано, что значения электропроводности определяются в первую очередь химическими и структурными изменениями, происходящими в ПАН под действием ИК-нагрева, а также наночастицами металла, распределенными в углеродной матрице нанокompозита.

В работе [134] было показано, что наночастицы металлов по разному влияют на электропроводность (либо удельное сопротивление) нанокompозитов на основе полиакрилонитрила. Так для нанокompозитов с наночастицами кобальта достигнуты большие значения электропроводности, чем для нанокompозитов, содержащих железо, что связано с формированием карбидов железа в последнем. В связи с различными особенностями фазового состава металлоуглеродных нанокompозитов (МУНК) FeCo/C, был проведен ряд исследований зависимости удельной электропроводности от некоторых условий процесса синтеза.

Результаты исследования электропроводности для нанокompозитов FeCo/C, синтезированных из прекурсора $\text{Fe}_{\text{ac.ac.}}\text{-Co}_{\text{ac.ac.}}/\text{ПАН}$ при температурах в интервале 600–800 °С, в

сравнении с нанокompозитами, включающими только один из металлов, и пиролизированным полиакрилонитрилом представлены на рисунке 4.2.

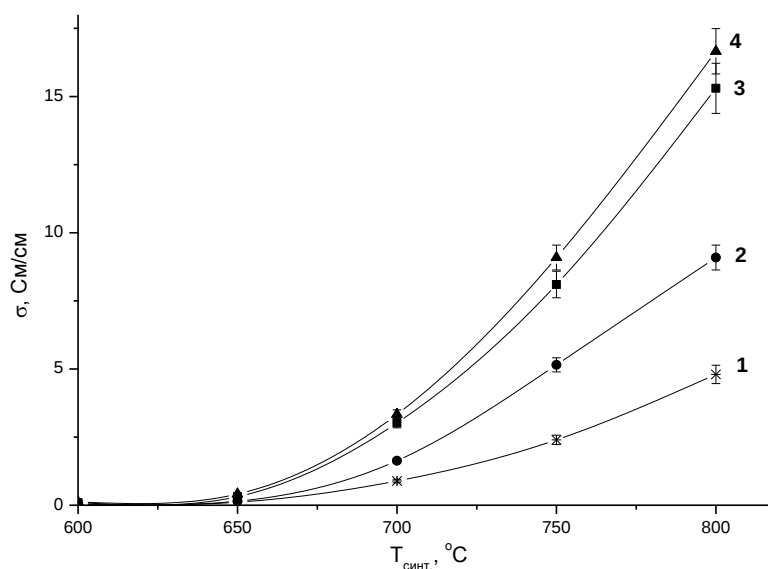


Рисунок 4.2 – Зависимость электропроводности нанокompозитов Me/C от температуры синтеза:

1 – углеродный наноматериал на основе ПАН; 2 - Fe/C; 3 - FeCo/C
(синтезирован из прекурсора $\text{Fe}_{\text{ац.ац.}}\text{-Co}_{\text{ац.ац.}}/\text{ПАН}$), 4 - Co/C)

Для нанокompозитов FeCo/C, синтезированных из прекурсора $\text{Fe}_{\text{ац.ац.}}\text{-Co}_{\text{ац.ац.}}/\text{ПАН}$, удельная электропроводность увеличилась от 0,09 См/см до 15 См/см при изменении температуры синтеза от 600 до 800 °C. Концентрация металлов в прекурсор составляла 20 вес.%. По сравнению с пиролизированным ПАН наблюдается увеличение электропроводности более чем в 3 раза. Подобное существенное увеличение электропроводности может быть связано как с присутствием наночастиц сплава, обладающих металлической электропроводностью, так и структурообразующим действием металлов подгруппы железа на процесс формирования углеродной матрицы нанокompозита.

Так по результатам ПЭМ для углеродного материала на основе ПАН характерно более аморфное состояние, чем в присутствии металлов группы железа, которые способствуют образованию графеновых структур при более низких температурах (рисунок 4.3).

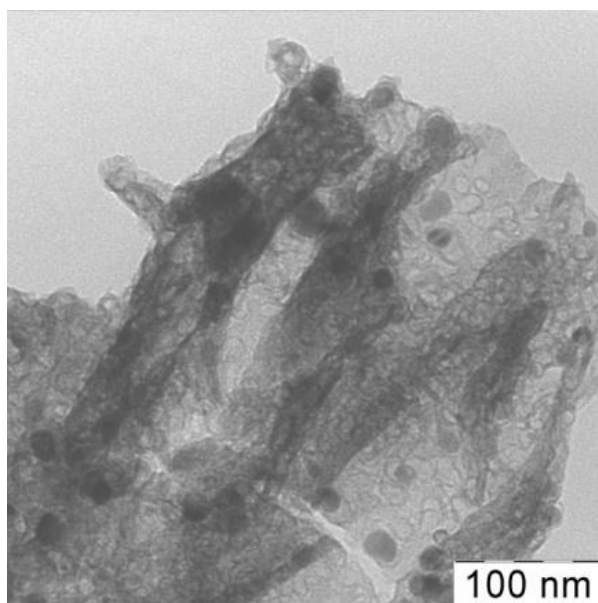


Рисунок 4.3 – Результаты ПЭМ нанокompозита FeCo/C, синтезированного при 800 °C

По сравнению с другими материалами, включающими только один из металлов, наблюдается практически полное совпадение с нанокompозитами Co/C, различия в электропроводности вполне укладываются в величину ошибки измерений, и превосходят значения для нанокompозитов Fe/C. Различия с нанокompозитом Fe/C определяются фазовым составом, т.к. для последнего характерно образование наночастиц карбида железа, что ухудшает электропроводность нанокompозита.

Динамика вышеописанных изменений электропроводности характерна и для нанокompозитов, синтезированных из прекурсоров $\text{Fe}_f\text{-Co}_{ac}/\text{ПАН}$. Результаты исследований электропроводности FeCo/C, синтезированных из прекурсоров $\text{Fe}_f\text{-Co}_{ac}/\text{ПАН}$ в области температур 600–800 °C, представлены на рисунке 4.4.

Удельная электропроводность нанокompозита FeCo/C, полученного из прекурсора $\text{Fe}_f\text{-Co}_{ac}/\text{ПАН}$, при изменении температуры синтеза от 600 до 800 °C увеличилась с 0,98 См/см до 7,3 См/см для концентрации металлов 20% и соотношения Fe:Co=1:1. В области до ~ 675 °C электропроводность нанокompозитов FeCo/C на основе ферроцена превосходит электропроводность всех остальных материалов. На результат повлияло несколько факторов: фазовый состав, фактическое содержание металла, влияние соединения металла на формирование структуры матрицы. Так в отличие от нанокompозитов Fe/C по результатам РФА в нанокompозитах FeCo/C установлено отсутствие фазы карбидов и наличие только металлической фазы, что повышает уровень электропроводности.

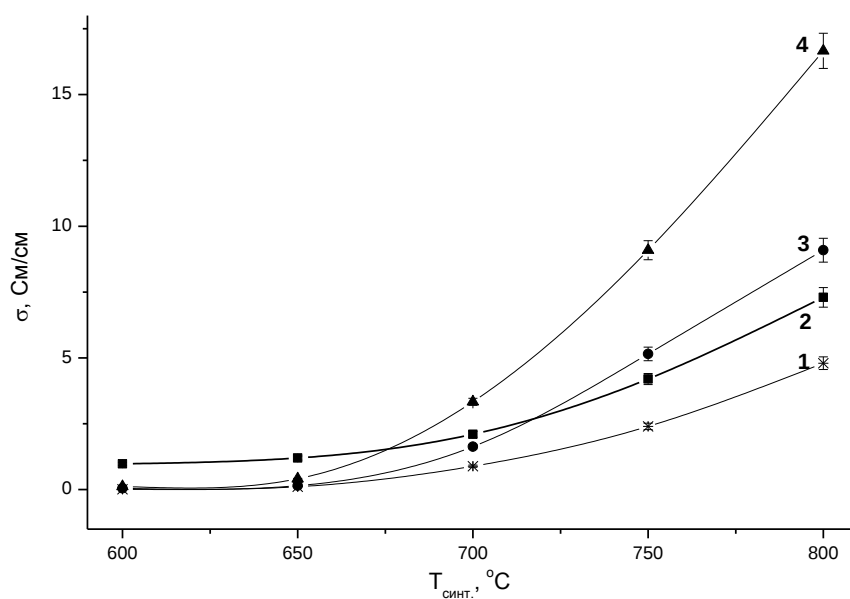


Рисунок 4.4 – Зависимость электропроводности пиролизованного ПАН, нанокompозитов Fe/C и Co/C, нанокompозитов FeCo/C, полученных из прекурсора $\text{Fe}_{\text{ф.}}\text{-Co}_{\text{ац.}}/\text{ПАН}$ от температуры синтеза: 1 – пиролизованный ПАН, 2 – FeCo/C; 3 – Fe/C; 4 – Co/C

Ферроцен, как циклическое металлоорганическое соединение, в значительной степени устойчивое к разложению, но при этом способное взаимодействовать с различными химическими соединениями посредством замены водорода пентадиенильных колец на радикалы вступающего в реакцию соединения, может встраиваться в углеродную матрицу либо формировать вокруг себя упорядоченные углеродные структуры, что также способствует росту электропроводности. С другой стороны, в результате разложения ферроцена формируется нульвалентное наноразмерное железо, которое также способствует формированию упорядоченных углеродных графитоподобных структур в окружении. Поэтому для образцов, синтезированных в интервале температур 600 – 675 °C наблюдается более высокий уровень электропроводности, по отношению к другим материалам. С другой стороны, в процессе ИК-нагрева, в нанокompозитах, полученных из прекурсоров $\text{Fe}_{\text{ф.}}\text{-Co}_{\text{ац.}}/\text{ПАН}$, по результатам СЭМ и микроанализа происходит существенная убыль железа, что вызывает отличия в фазовом составе и значениях электропроводности, т.к. содержание металла существенно снижается. Поэтому для образцов, синтезированных при температурах выше 700 °C наблюдаются значения электропроводности ниже, чем для остальных нанокompозитов, синтезированных из прекурсора $\text{Fe}_{\text{ац.ац.}}\text{-Co}_{\text{ац.}}/\text{ПАН}$ (рисунок 4.5).

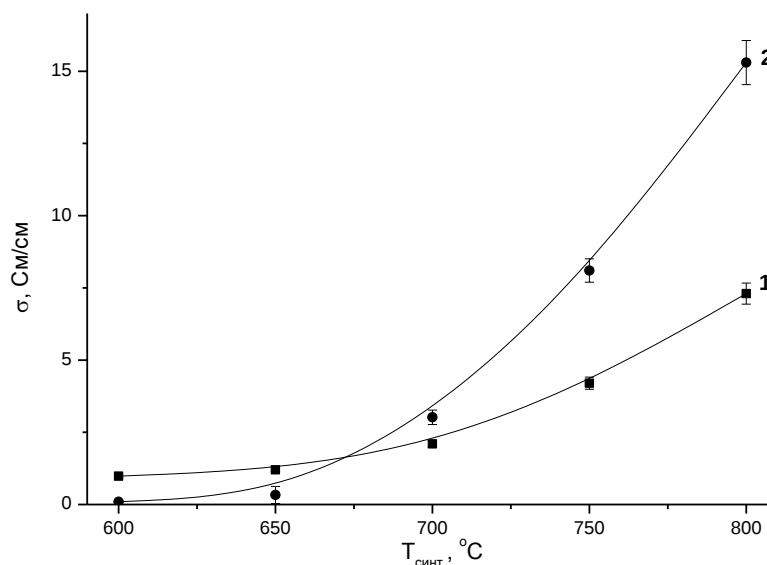


Рисунок 4.5 – Зависимость электропроводности наноконкомпозита FeCo/C от температуры синтеза и использованного для синтеза соединения железа: 1 – Fe_{ф.}-Co_{ац.}/ПАН; 2 – Fe_{ац.ац.}-Co_{ац.}/ПАН

Сравнение результатов измерения электропроводности наноконкомпозитов FeCo/C, синтезированных с использованием различных соединений железа, показало, что в области температур синтеза 600 – 675 °C большими значениями электропроводности обладают наноконкомпозиты FeCo/C, синтезированные из прекурсора Fe_{ф.}-Co_{ац.}/ПАН, тогда как при более высоких температурах синтеза более перспективными являются наноконкомпозиты FeCo/C, синтезированные из прекурсора Fe_{ац.ац.}-Co_{ац.}/ПАН. С учетом более точного контроля фазового состава наноконкомпозиты FeCo/C, синтезированные из прекурсора Fe_{ац.ац.}-Co_{ац.}/ПАН, представляют большую перспективу с точки зрения отработки технологии синтеза и для использования в качестве компонентов радиопоглощающих покрытий.

4.1.3 Зависимость удельной электропроводности наноконкомпозитов FeCo/C от исходных концентраций и соотношения металлов

Концентрация металла существенно влияет на электропроводность металлоуглеродных наноконкомпозитов, поэтому представляло интерес изучить зависимость электропроводности наноконкомпозитов FeCo/C, полученных из прекурсоров Fe_{ац.ац.}-Co_{ац.}/ПАН и Fe_{ф.}-Co_{ац.}/ПАН, от концентрации и соотношения металлов.

Зависимость электропроводности наноконкомпозитов FeCo/C, синтезированных из прекурсора Fe_{ац.ац.}-Co_{ац.}/ПАН, от температуры синтеза для различных концентраций металлов представлена на рисунке 4.6.

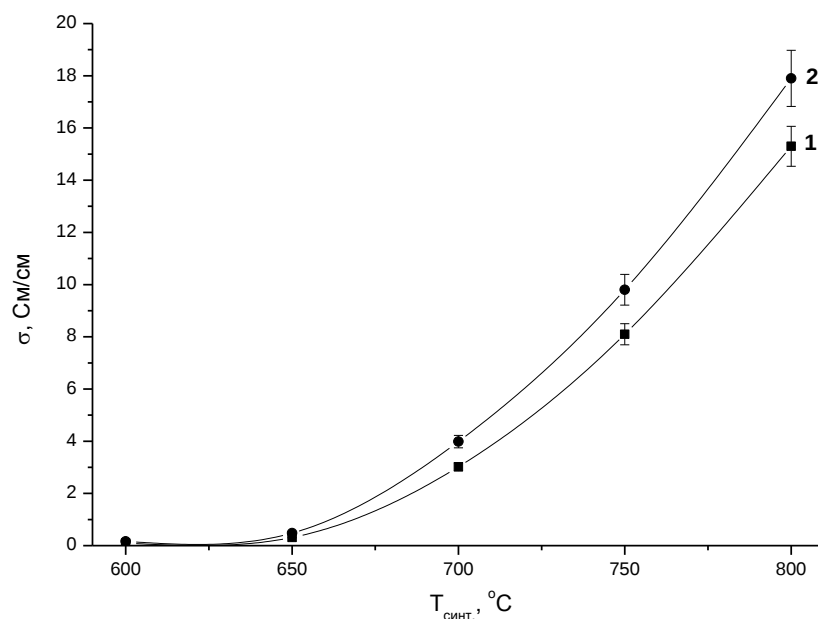


Рисунок 4.6 – Зависимость электропроводности нанокмпозитов FeCo/C, синтезированных из прекурсора Fe_{ац.ац.}-Co_{ац.}/ПАН (Fe:Co = 1:1), от температуры синтеза для различных концентраций металлов в прекурсор: 1 – 20 вес. %; 2 – 50 вес. %

Электропроводность нанокмпозитов FeCo/C, содержащих 50 вес. % металла, изменяется от 0,16 См/см до 18 См/см, тогда как для нанокмпозитов на основе прекурсоров, содержащих 20 вес. % металла от 0,09 См/см до 15 См/см в интервале температур синтеза 600 – 800 °C.

Изменение содержания металла более существенно влияет на электропроводность нанокмпозитов, синтезированных при низких температурах. Так для материалов, полученных при 600 °C изменения составили 60 %, тогда как для образцов, синтезированных при 800 °C – только 17 % (рисунок 4.8). Такая зависимость определяется влиянием металла на электропроводность нанокмпозита, так как в низкотемпературной области металл выступает как проводник между разориентированными кристаллитами слабо структурированной углеродной матрицы. Поэтому увеличение концентрации металлов в прекурсор приводит к существенному росту электропроводности, т.е. повышается степень перколяции в материале нанокмпозита. При высоких температурах синтеза (T=800 °C) упорядочивается структура углеродной матрицы, увеличивается размер кристаллитов, т.е. степень перколяции повышается уже за счет самой матрицы, что в результате приводит к меньшему влиянию металла.

На рисунке 4.7 представлена зависимость электропроводности нанокмпозитов FeCo/C, синтезированных из прекурсора Fe_{ац.ац.}-Co_{ац.}/ПАН при различных температурах, от концентрации металлов при соотношении Fe:Co=1:1.

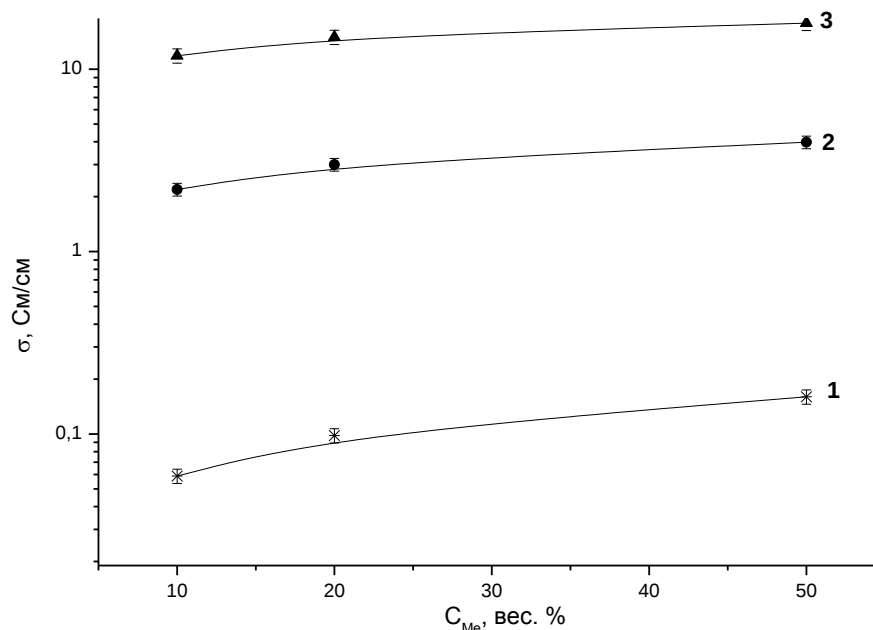


Рисунок 4.7 – Зависимость электропроводности нанокompозитов FeCo/C, синтезированных из прекурсора $Fe_{ac,ac}-Co_{ac}/ПАН$ при различных температурах синтеза от концентрации металлов:

1 – 600 °C; 2 – 700 °C; 3 – 800 °C

Следует отметить, что изменения в концентрации металла оказывают существенно меньшее влияние на электропроводность, нежели температура синтеза. Наночастицы металла, располагаясь между электропроводящими кристаллитами углеродной матрицы, характеризующимися высокой делокализацией π -электронов, понижают энергетические барьеры для перехода электронов (т.е. повышают степень перколяции), что и приводит к увеличению электропроводности с ростом концентрации металла в металлоуглеродном нанокompозите. Поэтому варьировать концентрацию металла с целью управления электропроводностью получаемых наноматериалов более оправданно для низких температур синтеза.

Аналогично ведут себя нанокompозиты FeCo/C, синтезированные из прекурсора $Fe_f-Co_{ac}/ПАН$ (рисунок 4.8).

Электропроводность нанокompозитов FeCo/C с увеличением содержания металлов в прекурсор (Fe_f-Co_{ac}/ПАН) возрастает, причем, как и в случае прекурсора Fe_{ac,ac}-Co_{ac}/ПАН, влияние концентрации более существенно в области более низких температур синтеза. Так для образцов, синтезированных при T=600 °C рост электропроводности составил 87%, тогда как для образцов, полученных при T=800 °C – только 20%, что определяется снижением степени аморфности углеродной матрицы и ее упорядочением. Следует отметить, что влияние

концентрации металла в прекурсор в случае использования ферроцена более существенно, чем для случая использования ацетилацетоната железа. Это может быть связано в первую очередь с потерей массы железа в процессе синтеза, которое для образцов, синтезированных из прекурсоров $\text{Fe}_{\text{ф.}}\text{-Co}_{\text{ац.}}/\text{ПАН}$ существенно выше, чем для прекурсоров с ацетилацетонатом железа.

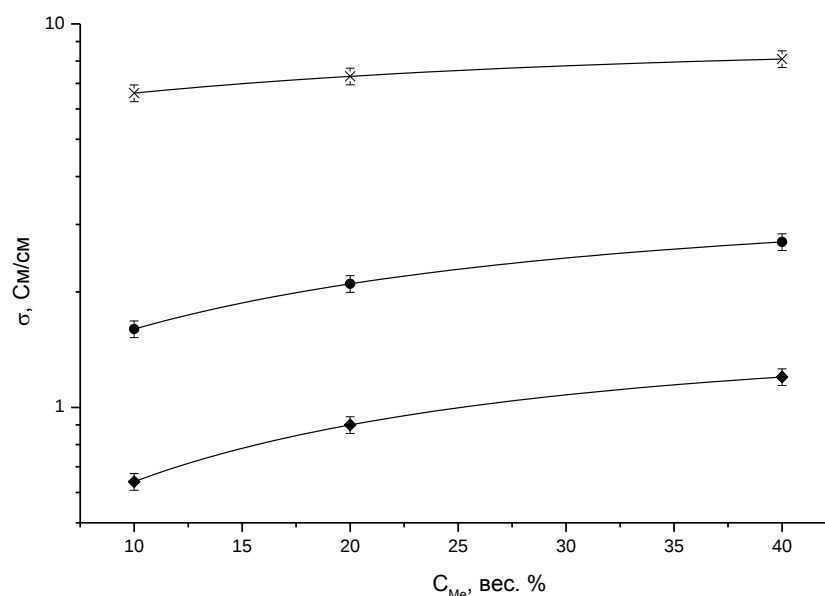


Рисунок 4.8 – Зависимость электропроводности нанокompозитов FeCo/C ($\text{Fe}:\text{Co}=1:1$) от концентрации металлов в прекурсор $\text{Fe}_{\text{ф.}}\text{-Co}_{\text{ац.}}/\text{ПАН}$ для различных температур синтеза:
1– 600 °C; 2–700 °C; 3–800 °C

Изучение влияния соотношения металлов $\text{Fe}:\text{Co}=1:1$; 1:3; 3:1 в прекурсор $\text{Fe}_{\text{ац.ац.}}\text{-Co}_{\text{ац.}}/\text{ПАН}$ на электропроводность нанокompозитов показало, что различия в значениях электропроводности нанокompозитов FeCo/C незначительны и составляют 5-8 %. Это объясняется как однородностью фазового состава, который практически неизменен в интервале температур синтеза 600-800 °C, так и контролируемым относительным содержанием железа и кобальта в составе нанокompозитов FeCo/C .

Также проведен ряд исследований по выявлению зависимости электропроводности нанокompозитов FeCo/C от первоначального соотношения металлов в прекурсор $\text{Fe}_{\text{ф.}}\text{-Co}_{\text{ац.}}/\text{ПАН}$ (рисунок 4.9).

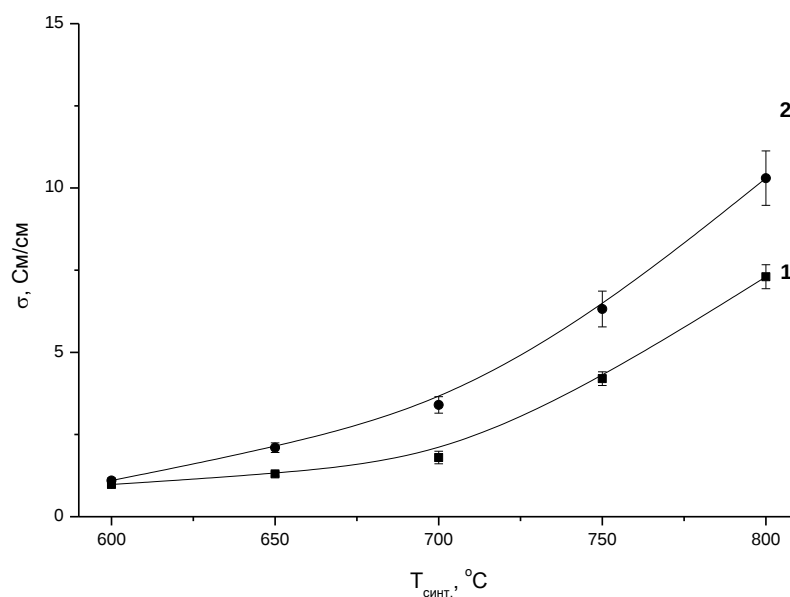


Рисунок 4.9 – Зависимость электропроводности нанокompозитов FeCo/C, синтезированных из прекурсора $\text{Fe}_{\text{ф.}}\text{-Co}_{\text{ац.}}/\text{ПАН}$, от температуры для различных соотношений металлов ($C_{\text{Ме}} = 20$ вес. %): 1 – Fe:Co = 1:1; 2 – Fe:Co = 3:1

Измерения электропроводности показали, что в нанокompозитах FeCo/C с ростом температуры синтеза электропроводность увеличилась с 0,98 См/см до 7,3 См/см для соотношения металлов Fe:Co = 1:1, а для соотношения Fe:Co = 3:1: с 1,1 См/см до 10 См/см. Данные согласуются с результатами химического анализа, который показал, что при избытке железа в прекурсор наблюдаются меньшие потери его, чем при использовании соотношения 1:1. Также различия в значениях электропроводности можно объяснить тем, что при соотношении Fe:Co = 3:1 в процессе синтеза формируются металлоуглеродные нанокompозиты, обладающие более однородным фазовым составом металлической фазы, а именно, происходит формирование одной фазы сплава, а не двух фаз твердого раствора. Также большее содержание железа, введенного в виде ферроцена, способно оказывать влияние на процесс формирования углеродной матрицы, что проявляется, как уже было показано выше, в области температур синтеза 600 – 700 °C.

4.1.4 Зависимость энергии активации проводимости нанокompозитов FeCo/C от температуры синтеза

С целью определения характера проводимости (металлическая либо активационная) было изучено изменение электропроводности нанокompозитов FeCo/C, синтезированных при различных условиях, от нагрева образцов. В качестве объектов исследования выбраны пленки

нанокмпозитов на кварцевой подложке, синтезированные с использованием прекурсоров $\text{Fe}_{\text{ац.ац.}}\text{-Co}_{\text{ац.}}/\text{ПАН}$ и $\text{Fe}_{\text{ф.}}\text{-Co}_{\text{ац.}}/\text{ПАН}$.

На рисунке 4.10 представлены температурные зависимости удельной электропроводности нанокмпозитов FeCo/C на основе прекурсора $\text{Fe}_{\text{ац.ац.}}\text{-Co}_{\text{ац.}}/\text{ПАН}$ и определена зависимость энергии активации проводимости нанокмпозитов FeCo от температуры синтеза (рисунок 4.11).

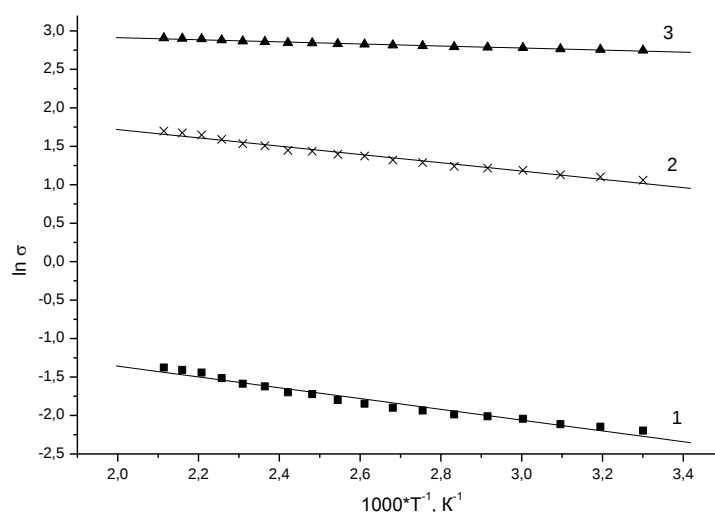


Рисунок 4.10 – Температурная зависимость электропроводности нанокмпозитов FeCo/C , синтезированных из прекурсора $\text{Fe}_{\text{ац.ац.}}\text{-Co}_{\text{ац.}}/\text{ПАН}$ при различных температурах (концентрация металлов 20 %, соотношение $\text{Fe}:\text{Co}=1:1$): 1 –600 °C; 2 –700 °C; 3 –800 °C

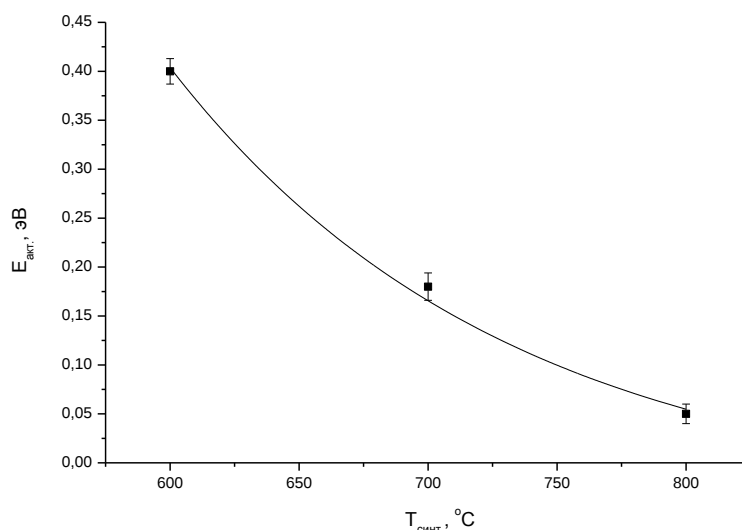


Рисунок 4.11 – Зависимость энергии активации проводимости нанокмпозитов FeCo/C ($\text{Fe}:\text{Co} = 1:1$, концентрация металла 20 %, прекурсор - $\text{Fe}_{\text{ац.ац.}}\text{-Co}_{\text{ац.}}/\text{ПАН}$) от температуры синтеза

Установлено, что в процессе нагрева электропроводность пленок нанокompозитов возрастает, т.е. электропроводность металлоуглеродных нанокompозитов на основе ПАН и 3d-металлов носит активационный характер. Такая зависимость характерна для полупроводниковых материалов, в т.ч. аморфных, и различных углеродных материалов, дефектной структурой. Следовательно, электропроводность определяется в первую очередь механизмом проводимости углеродной матрицы.

Металл в данном случае увеличивает степень перколяции кристаллитов углеродной матрицы. Также металл способствует формированию упорядоченных углеродных структур за счет локального преобразования энергетической структуры углеродной матрицы в рамках кластера, включающего металл.

Полученные значения $E_{\text{акт.}}$ хорошо согласуются с результатами моделирования монослоя нанокompозита и расчетов E_g , приведенных в главе 3 (таблица 4.1).

Таблица 4.1 Сопоставление результатов расчета $E_{\text{акт}}$ (эксперимент) и E_g (расчет) для нанокompозитов FeCo/C на основе ацетилацетоната железа.

Т синтеза, °C (эксперимент)	FeCo/C		Углеродный материал на основе ПАН	
	$E_{\text{акт.}}$, эВ эксперимент	E_g , эВ расчет	$E_{\text{акт.}}$, эВ эксперимент	E_g , эВ расчет
600	0,4	0,05 (0,07)	2,34	3,4
700	0,18		1,07	
800	0,05		0,66	

По результатам сопоставления результатов эксперимента и модельных расчетов следует, что в модели монослоя нанокompозита была использована структура слоя, соответствующего материалам, синтезированным при высоких температурах. При этом следует учитывать, что расчеты в главе 2 показали возможность влияния двух металлов (железа и кобальта) на энергетические характеристики прилегающего непосредственно кластера углеродной матрицы нанокompозита, что проявилось в снижении E_g по сравнению с углеродным материалом на основе ПАН (ППАН). С другой стороны, значительно более высокие значения E_g для ППАН (материал без металла) по сравнению с экспериментом, свидетельствуют о взаимодействии слоев углеродной матрицы между собой, т.е. подтверждается наличие кристаллитов углеродной матрицы нанокompозита.

Изучение зависимостей электропроводности нанокompозитов FeCo/C, синтезированных из прекурсоров $\text{Fe}_{\text{ф.}}\text{-Co}_{\text{ац.}}/\text{ПАН}$, от температуры (рисунок 4.13) показало, что электропроводность

также носит активационный характер. При этом, установлено, что энергия активации проводимости изменяется менее существенно (рисунок 4.13), что связано, как уже было выше сказано, с различным фазовым составом, фактическим содержанием металла и влиянием ферроцена на формирование структуры матрицы нанокompозита.

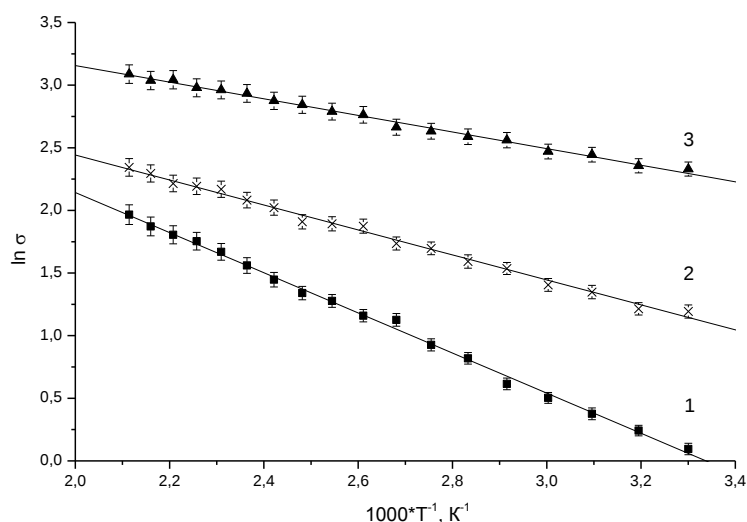


Рисунок 4.12 – Температурная зависимость электропроводности нанокompозитов FeCo/C, синтезированных из прекурсора $Fe_{ф.}-Co_{ац.}/ПАН$ (соотношение Fe:Co=3:1 концентрация металла 20 вес.%), температуры синтеза: 1 – 600 °C; 2 – 700 °C; 3 – 800 °C

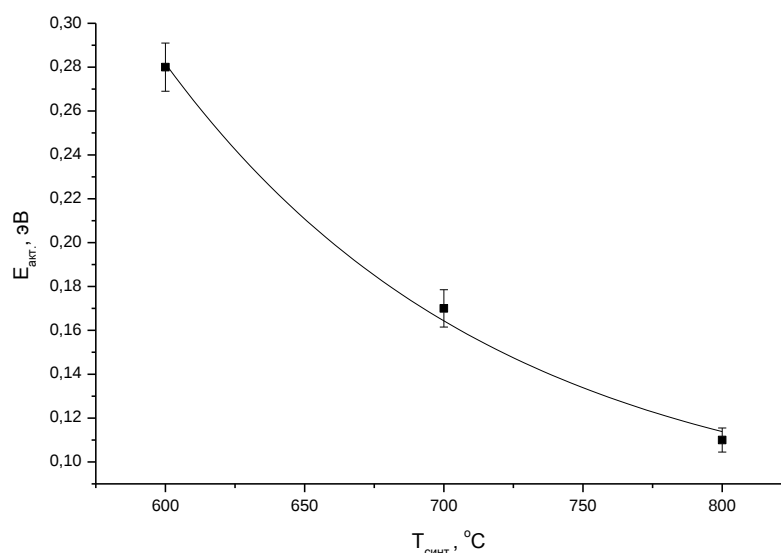


Рисунок 4.13 – Зависимость энергии активации проводимости нанокompозитов FeCo/C, полученных из прекурсора $Fe_{ф.}-Co_{ац.}/ПАН$ с соотношением Fe:Co=3:1 и концентрацией металлов металла 20 %, от температуры синтеза

Изучение температурной зависимости удельной электропроводности нанокompозитов FeCo/C, синтезированных из прекурсора $\text{Fe}_{\text{ф.}}\text{-Co}_{\text{ац.}}/\text{ПАН}$, показало, что электропроводность также имеет активационный характер. При этом, установлено, что энергия активации проводимости также уменьшается с ростом температуры синтеза. При этом значения отличаются от результатов измерений для нанокompозитов, синтезированных из прекурсоров $\text{Fe}_{\text{ац.ац.}}\text{-Co}_{\text{ац.}}/\text{ПАН}$, что связано с различиями в фазовом составе, фактическим содержанием металла и влиянием ферроцена на формирование структуры матрицы нанокompозита. Значения энергии активации проводимости нанокompозитов FeCo/C, синтезированных из прекурсора $\text{Fe}_{\text{ф.}}\text{-Co}_{\text{ац.}}/\text{ПАН}$ также согласуются с результатами моделирования структуры монослоя нанокompозита, при этом разница между расчетными и экспериментальными результатами выше, чем для нанокompозитов FeCo/C, синтезированных из прекурсора $\text{Fe}_{\text{ац.ац.}}\text{-Co}_{\text{ац.}}/\text{ПАН}$

4.1.5 Зависимость энергии активации электропроводности нанокompозитов FeCo/C от концентрации металла в прекурсор

Как уже было отмечено, электропроводность нанокompозитов FeCo/C зависит от концентрации металла в прекурсор и типа соединения железа. Изучение температурных зависимостей проводимости нанокompозитов FeCo/C от содержания металлов в прекурсор $\text{Fe}_{\text{ац.ац.}}\text{-Co}_{\text{ац.}}/\text{ПАН}$ (рисунок 4.14) и в прекурсор $\text{Fe}_{\text{ф.}}\text{-Co}_{\text{ац.}}/\text{ПАН}$ (рисунок 4.16), позволило рассчитать энергии активации проводимости соответствующих материалов (рисунки 4.15, 4.17)

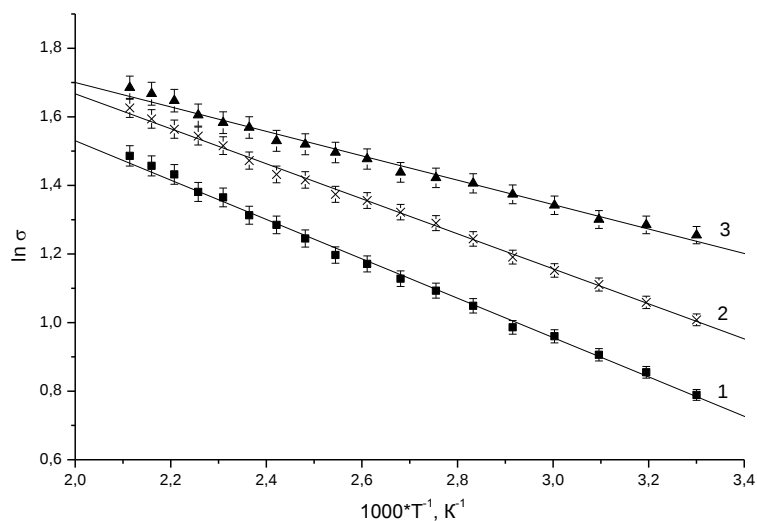


Рисунок 4.14 – Температурная зависимость проводимости нанокompозитов FeCo/C, синтезированных при температуре 700 °C из прекурсора $\text{Fe}_{\text{ац.ац.}}\text{-Co}_{\text{ац.}}/\text{ПАН}$ с соотношением Fe:Co = 1:1 и различным содержанием металлов: 1 – 10 масс.%; 2 – 20 масс.%; 3 – 50 масс.%

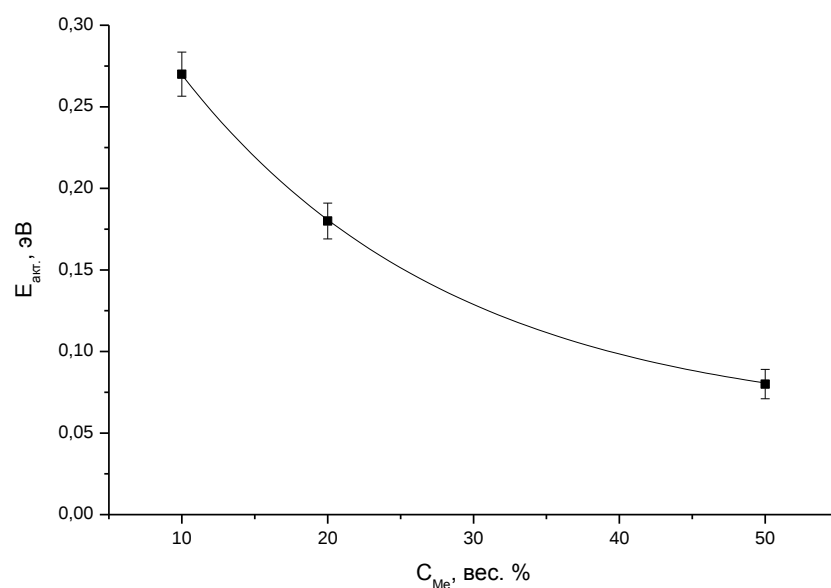


Рисунок 4.15 – Зависимость энергии активации проводимости наноккомпозитов FeCo/C, синтезированных при температуре 700°C из прекурсора Fe_{ац.ац.}-Co_{ац.ац.}/ПАН с соотношением Fe:Co = 1:1 от исходной концентрации металла

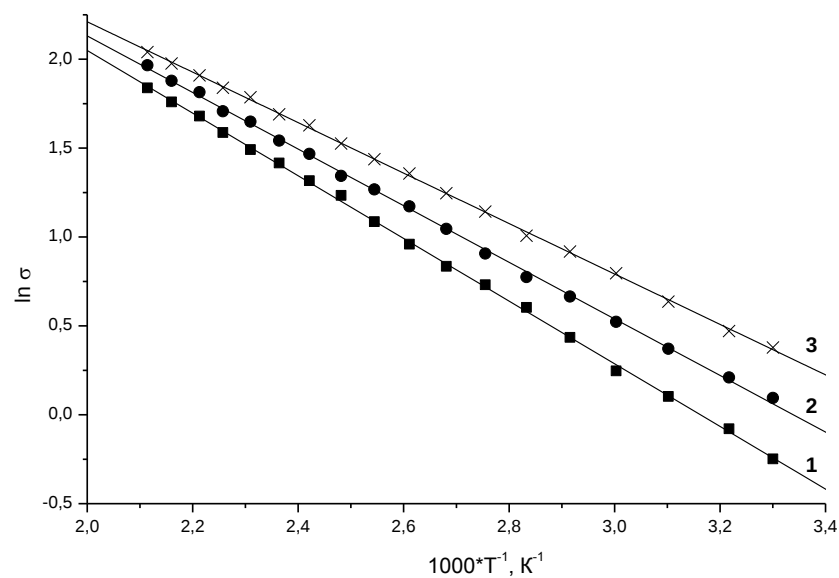


Рисунок 4.16 – Температурная зависимость проводимости наноккомпозитов FeCo/C, синтезированных при температуре 600 °C из прекурсора Fe_{ф.}-Co_{ац.}/ПАН (соотношение Fe:Co = 3:1) с различным содержанием металлов: 1 – 20 масс.%; 2 – 40 масс.% 600 °C

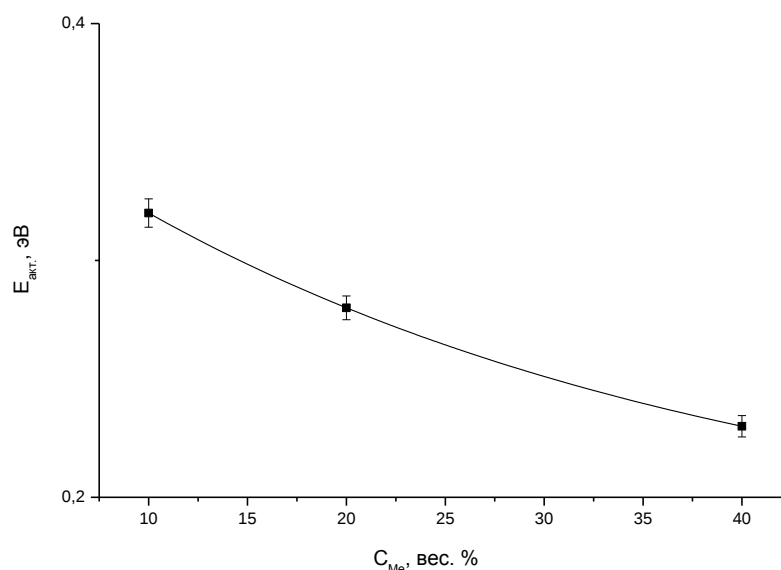


Рисунок 4.17 – Зависимость энергии активации проводимости наноконкомпозитов FeCo/C, синтезированных при температуре синтеза 600 °С и соотношении металлов Fe:Co=3:1 из прекурсора Fe_{ф.}-Co_{ац.}/ПАН, от исходной концентрации металла

Анализ полученных результатов показал, что изменение концентрации металла в прекурсор в меньшей степени оказывает влияние на величину энергии активации проводимости, чем изменение температуры синтеза наноконкомпозита. Также установлено, что в области синтеза наноконкомпозитов FeCo/C $T \leq 700$ °С изменение содержания металла в прекурсор в большей степени изменяет $E_{акт.}$, что связано с изменениями структуры наноконкомпозита и, в частности, углеродной матрицы в процессе синтеза. Так при 500 °С формируются мелкие наночастицы сплава FeCo, при этом матрица наноконкомпозита характеризуется малым размером кристаллитов (1-2 нм) и высоким содержанием аморфной углеродной фазы, которая объединяет систему кристаллитов углерода и наночастиц металла. С ростом температуры синтеза происходит совершенствование структуры матрицы (рост размеров кристаллитов, уменьшение доли аморфной составляющей) а также укрупнение наночастиц сплава. По результатам КР-спектроскопии в высокотемпературных образцах (800-900 °С) может наблюдаться структура матрицы, характерная для переходной формы графита из нанокристаллического в микрокристаллический, что существенным образом повышает электропроводность материала.

Таким образом, структурирование матрицы с увеличением температуры синтеза наноконкомпозита (рост размеров кристаллитов, уменьшение межплоскостных расстояний) и увеличение содержания металла, равномерно распределенного в наноконкомпозите, приводят к снижению энергии активации проводимости, увеличению электропроводности наноконкомпозита

FeCo/C. Полученные закономерности позволяют подтвердить, что для нанокompозитов на основе ПАН и соединений Fe и Co характерен прыжковый механизм электропроводности с переменной длиной прыжка. В объеме кристаллита углеродной матрицы нанокompозита электропроводность соответствует псевдометаллической, характерной для графита, а между кристаллитами осуществляется прыжковый механизм через разупорядоченную углеродную фазу. Металл, который формирует вокруг себя кластеры с повышенной электропроводностью за счет локального повышения электронной плотности и формирования упорядоченной структуры графита приводящей к снижению $E_{\text{акт.}}$ до значений 0,05 – 0,07 эВ, дополнительно повышает степень перколяции кристаллитов углеродной матрицы. Причем малые значения энергии активации проводимости позволяют говорить и о частичном туннелировании электронов через границы раздела кристаллитов. Т.е. металлы формируют области высокой проводимости, равномерно распределенные в нанокompозите, и повышают степень перколяции проводящих кластеров, что в целом приводит к снижению порога протекания тока.

Таким образом, по результатам изучения электрофизических характеристик нанокompозитов, можно выделить ряд особенностей, которые могут иметь существенное значение при использовании нанокompозитов FeCo/C в качестве дисперсного компонента радиопоглощающих сред. Так материалы, синтезированные при температурах 600 °С, характеризуются относительно невысокими значениями удельной электропроводности, при чем в случае использования прекурсора $\text{Fe}_{\text{ф.}}\text{-Co}_{\text{ац.}}/\text{ПАН}$ можно достичь более высоких значений. При этом по результатам РФА углеродная нанокристаллическая матрица таких нанокompозитов характеризуется достаточно высокой степенью аморфности, за счет чего влияние содержания металла на значения электропроводности в таких материалах максимально. С другой стороны нанокompозиты FeCo/C, синтезированные из прекурсора $\text{Fe}_{\text{ац.ац.}}\text{-Co}_{\text{ац.}}/\text{ПАН}$ при температурах $T \geq 700$ °С, характеризуются более высокими значениями удельной электропроводности, при этом рост содержания металла также увеличивает ее значения. Определяется данный эффект большим (фактически) содержанием железа в нанокompозите. Так как по сравнению с материалами на основе прекурсора $\text{Fe}_{\text{ф.}}\text{-Co}_{\text{ац.}}/\text{ПАН}$, в нанокompозитах на основе прекурсора $\text{Fe}_{\text{ац.ац.}}\text{-Co}_{\text{ац.}}/\text{ПАН}$ наблюдаются меньшие потери металлов в процессе синтеза, что и приводит к более существенному росту электропроводности.

Ввиду того, что для использования материалов в виде порошков в качестве дисперсного поглотителя ЭМ-волн необходимо использование какого-либо связующего (чаще всего полимерного), обладающего очень малой электропроводностью, сопоставимой с диэлектриком, необходимо использовать порошки нанокompозитов с высоким уровнем электропроводности для достижения достаточной степени перколяции. Поэтому наиболее перспективными являются нанокompозиты с высоким содержанием металлов, синтезированные при

температурах 700-800 °С. С другой стороны в случае использования ферроцена в процессе синтеза происходит сильная потеря железа, что делает наноккомпозиты на основе прекурсоров $\text{Fe}_{\text{ац.ац.}}\text{-Co}_{\text{ац.}}/\text{ПАН}$ наиболее перспективными с точки зрения электрофизических свойств, структуры и возможности более точного контроля фазового состава.

4.2 Влияние условий синтеза на магнитные свойства наноккомпозитов FeCo/C

4.2.1 Влияние температуры синтеза на магнитные свойства наноккомпозитов FeCo/C

Исследования температурных и полевых зависимостей удельной намагниченности (M) проводили на автоматизированном комплексе для измерения физических свойств - вибрационном магнитометре PPMS-14 фирмы QuantumDesign. При использовании компактной градиентометрической конфигурации измерительной катушки, относительно большой амплитуды колебаний (1-3 мм) и частоте 40 Гц, система способна разрешить изменения намагничивания меньше, чем 10^{-6} А м^2 со скоростью передачи данных 1 Гц.

Определение магнитного момента заключается в измерении коэффициента отклика синусоидального напряжения в измерительной катушке.

Также ряд исследований проводился с использованием автоматизированного комплекса для измерения физических свойств на вибрационном магнитометре PPMS-9 с опцией измерения АС и DC-намагниченности фирмы «Quantum Design». Абсолютная чувствительность при измерении DC-намагниченности - $\pm 2.5 \cdot 10^{-5} \text{ Гс} \cdot \text{см}^3$, при измерении АС-намагниченности - $\pm 2 \cdot 10^{-8} \text{ Гс} \cdot \text{см}^3$. Для измерения использовались порошкообразные образцы.

Изучена зависимость намагниченности насыщения наноккомпозита FeCo/C от температуры синтеза прекурсоров $\text{Fe}_{\text{ац.ац.}}\text{-Co}_{\text{ац.}}/\text{ПАН}$ и $\text{Fe}_{\text{ф.}}\text{-Co}_{\text{ац.}}/\text{ПАН}$. Изучение магнитных свойств металлоуглеродных наноккомпозитов FeCo/C показало, что полученные материалы проявляют ферромагнитные свойства. Рост температуры синтеза прекурсоров приводит к росту намагниченности наноккомпозитов FeCo/C.

На рисунке (рисунок 4.18) представлены результаты исследования намагниченности образцов наноккомпозитов FeCo/C, синтезированных из прекурсоров $\text{Fe}_{\text{ац.ац.}}\text{-Co}_{\text{ац.}}/\text{ПАН}$ при различных температурах.

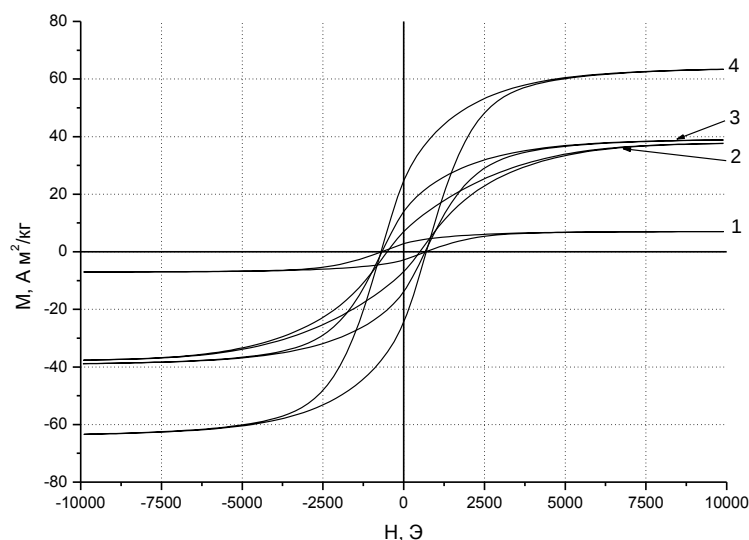


Рисунок 4.18 – Петли перемагничивания образцов нанокомпозитов FeCo/C (Fe:Co=1:1, $C_{Me}=20$ вес.%), синтезированных из прекурсора $Fe_{ac,ac}-Co_{ac}/ПАН$ при различных температурах:
1 – 500 °C; 2 – 600 °C; 3 – 700 °C; 4 – 800 °C

Рост намагниченности насыщения нанокомпозита FeCo/C определяется в первую очередь значительным увеличением среднего размера наночастиц сплава FeCo, полученного из прекурсора $Fe_{ac,ac}-Co_{ac}/ПАН$ в интервале температур синтеза 600–800 °C. Средний размер наночастиц FeCo составил 11 нм при температуре 600 °C, и 16-18 нм при 800 °C. При температуре синтеза 600 °C присутствует значительное количество суперпарамагнитных наночастиц FeCo с размерами $d < 5\div 7$ нм, что определяет относительно невысокую намагниченность образца. С ростом температуры синтеза происходит структурирование углеродной матрицы, и увеличение среднего размера наночастиц сплава. Также на намагниченность насыщения существенное влияние оказывает фазовый состав нанокомпозита. Т.к. сплавы FeCo обладают большей намагниченностью насыщения по сравнению с кобальтом [135] нанокомпозиты, синтезированные при $T \geq 600$ °, обладают большими значениями намагниченности. Следует учитывать, что суперпарамагнитное состояние для частиц FeCo достигается при размере частиц ниже 12 нм.

Следует учитывать, что максимальными значениями намагниченности обладают сплавы, имеющие состав $Fe_{0,45}Co_{0,55}$ [136]. Поэтому нанокомпозиты FeCo/C, полученные из прекурсора $Fe_{ac,ac}-Co_{ac}/ПАН$ обладают более высокими значениями намагниченности насыщения, чем нанокомпозиты на основе ферроцена. Для образцов нанокомпозита FeCo/C синтезированных при 600 - 700 °C из прекурсора $Fe_{ac,ac}-Co_{ac}/ПАН$, H_c составила - 500 Э, а для образца, полученного при 800 °C - 670 Э, что согласуется с увеличением среднего размера наночастиц

сплава FeCo, при этом для большей части наночастиц сплава достигаются размеры, при которых H_c максимальна (12-15 нм).

Результаты магнитных измерений и исследования структуры приведены в таблице 4.2.

Таблица 4.2 Результаты измерений магнитных характеристик, анализа фазового состава и расчетов среднего размера металлсодержащих наночастиц в составе нанокompозита, синтезированного из прекурсора $Fe_{a.c.}Co_{a.c.}/ПАН$

Температура синтеза, °C	M_s , $A \cdot m^2/kg$ ($\pm 0,5 \%$)	M_r , $A \cdot m^2/kg$ ($\pm 0,5 \%$)	H_c , Э ($\pm 0,5 \%$)	(M_r/M_s)	$d_{cp.}$, нм	Фаза
400	2,8	0,5	130	0,18	9	Co
500	7	3	680	0,42	11	Co
600	37	7	505	0,19	14	FeCo
700	39	14	670	0,36	14	FeCo
800	64	24	700	0,38	16	FeCo

Для нанокompозитов FeCo/C синтезированных из прекурсора $Fe_{ф.}Co_{a.c.}/ПАН$ с соотношением Fe:Co=1:1, $C_{Me}=20$ масс. % наблюдается аналогичная зависимость намагниченности и коэрцитивной силы от температуры синтеза, что определяется как фазовым составом, так и размером металлических наночастиц (рисунок 4.19).

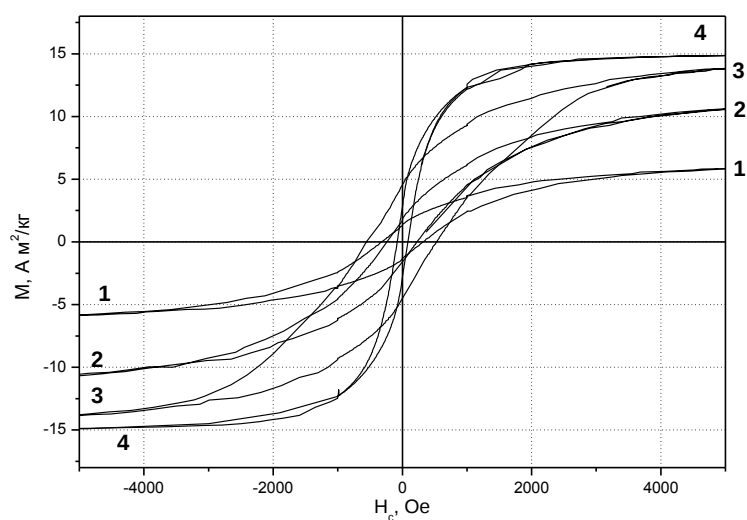


Рисунок 4.19 – Петли перемангничивания образцов нанокompозитов, синтезированных из прекурсора $Fe_{ф.}Co_{a.c.}/ПАН$ при различных температурах:

1 – 500 °C, 2 – 600 °C, 3 – 700 °C, 4 – 800 °C

Коэрцитивная сила H_c составила 245 Э для нанокompозита FeCo/C, полученных при 600 °С, 534 Э - для образцов, синтезированных при 700 °С, 80 Э для нанокompозита синтезированного при 800 °С, что свидетельствует в пользу сильного роста размеров наночастиц, приводящего к снижению H_c . По-видимому, для низкотемпературных образцов достигается размер металлических наночастиц, обладающих максимальной коэрцитивной силой, а с ростом температуры синтеза существенно увеличивается размер как наночастиц фазы кобальта, так и наночастиц сплава, что приводит к росту намагниченности и падению коэрцитивной силы. Также коэрцитивная сила может уменьшиться за счет снижения доли наночастиц твердого раствора на основе кобальта.

С ростом температуры синтеза от 600 до 800 °С намагниченность насыщения образцов нанокompозита FeCo/C (прекурсор $Fe_{ф.}-Co_{acc.}/ПАН$) изменяется от 12 до 15 А·м²/кг.

Для образцов, синтезированных при температурах 500 °С по результатам РФА фиксируется наличие только фазы кобальта, при этом средний размер наночастиц составляет 9 нм. Невысокая намагниченность в данном случае определяется наличием значительного количества мелких частиц кобальта. При температуре синтеза выше 600 °С, по результатам РФА, наблюдается образование фазы сплава $Fe_{0,3}Co_{0,7}$, т.е. помимо наночастиц кобальта формируется дополнительная фаза сплава, что увеличивает намагниченность. Для образцов, синтезированных при $T=800$ °С, наблюдается наибольшее значение намагниченности, при этом существенно уменьшается значение H_c , что свидетельствует, во-первых, о наличии достаточно крупных наночастиц (Co и сплава FeCo), во-вторых, об уменьшении относительного содержания фазы кобальта с одновременным увеличением среднего размера наночастиц, что приводит к снижению коэрцитивной силы. Т.е. происходит формирование нанокompозитов, в которых преобладают наночастицы сплава. Результаты магнитных измерений и исследования структуры нанокompозитов FeCo/C приведены в таблице 4.3.

Таблица 4.3 Результаты измерений магнитных характеристик, анализа фазового состава и расчетов среднего размера металлсодержащих наночастиц.

Температура синтеза, °С	M_s , А·м ² /кг (± 0,5 %)	M_r , А·м ² /кг (± 0,5 %)	H_c , Э (± 0,5 %)	(M_r/M_s)	$d_{ср.}$, нм (± 5 %)	Фаза
500	6	1,3	312	0,22	9	Co
600	12	1,7	245	0,14	11	Fe_3Co_7 , Co
700	13	4,5	534	0,35	14	Fe_3Co_7 , Co
800	15	2,75	80	0,18	26	Fe_3Co_7 , Co

4.2.2 Влияние соотношения металлов в прекурсор на магнитные свойства нанокompозитов FeCo/C

Изучение магнитных свойств металлоуглеродных нанокompозитов FeCo/C показало, что полученные материалы являются ферромагнетиками. Изменение соотношения металлов Fe:Co в прекурсор влияет на намагниченность нанокompозита FeCo/C. Намагниченность насыщения нанокompозитов FeCo/C из прекурсоров $\text{Fe}_{\text{ац.ац.}}\text{-Co}_{\text{ац.ац.}}/\text{ПАН}$ изменяется от $37 \text{ А}\cdot\text{м}^2/\text{кг}$ до $64 \text{ А}\cdot\text{м}^2/\text{кг}$ для соотношения металлов в прекурсор Fe:Co=1:1 и от $8 \text{ А}\cdot\text{м}^2/\text{кг}$ до $39 \text{ А}\cdot\text{м}^2/\text{кг}$ для соотношения Fe:Co=3:1 (рисунок 4.20).

Рост намагниченности насыщения определяется изменением среднего размера наночастиц сплава FeCo. Средний размер наночастиц FeCo находится в интервале (14-16) нм (Fe:Co=1:1) и (16-18) нм (Fe:Co=3:1).

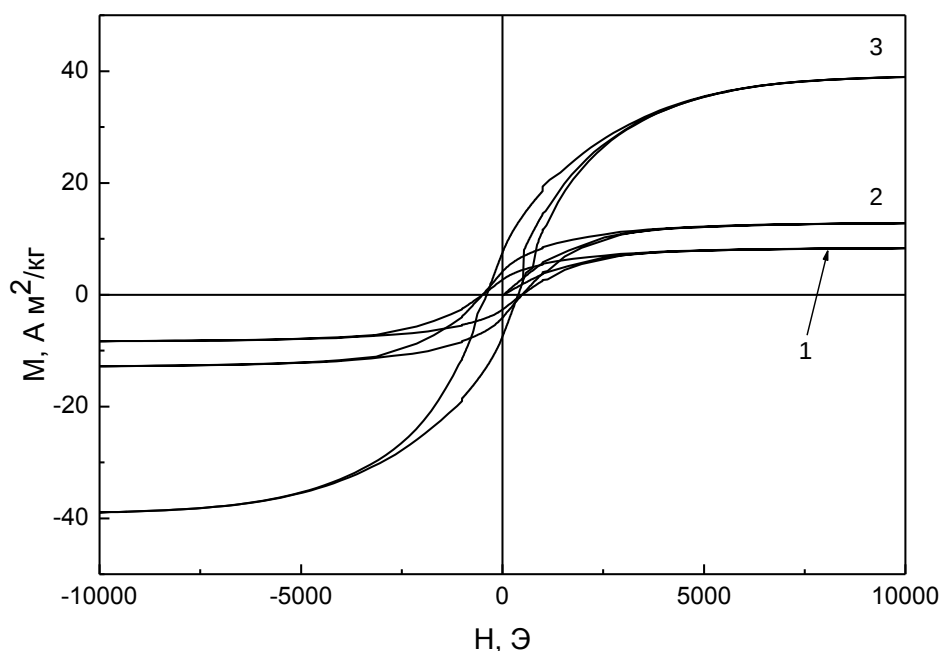


Рисунок 4.20 – Петли перемагничивания образцов нанокompозитов FeCo/C синтезированных при различных температурах: 1 – 600 °C; 2 – 700 °C; 3 – 800 °C из прекурсора $\text{Fe}_{\text{ац.ац.}}\text{-Co}_{\text{ац.ац.}}/\text{ПАН}$ с соотношением Fe:Co=3:1 и $C_{\text{Me}}=20$ вес. %

Нанокompозиты FeCo/C (Fe:Co=1:1) обладают более высокими значениями намагниченности насыщения и коэрцитивной силы, что определяется составом сплава, наиболее близко соответствующем составу $\text{Fe}_{0,45}\text{Co}_{0,55}$, обладающему максимальной намагниченностью.

Результаты магнитных измерений и исследования структуры приведены в таблице 4.4.

Таблица 4.4 Результаты измерений магнитных характеристик, нанокompозита FeCo/C, анализа фазового состава и расчетов среднего размера металлсодержащих наночастиц FeCo (уточнить прекурсор).

Температура синтеза, °C	M_s , А·м ² /кг (± 0,5 %)	M_r , А·м ² /кг (± 0,5 %)	H_c , Э (± 0,5 %)	(M_r/M_s)	$d_{ср.}$, нм (± 5 %)	Фаза
600	8,5	2,7	475	0,32	9	Co
700	13	4,2	480	0,32	12	FeCo
800	39	7,5	385	0,19	18	FeCo

На рисунке 4.21 представлены результаты измерений магнитных свойств нанокompозитов FeCo/C, синтезированных из прекурсора Fe_{ф.}-Co_{ац.}/ПАН с различным соотношением металлов.

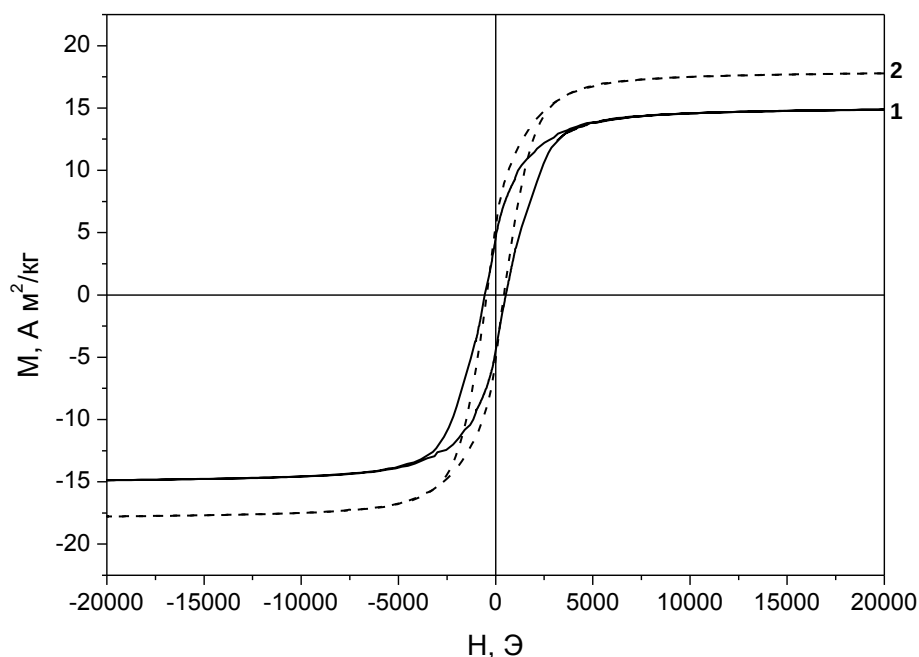


Рисунок 4.21 – Петли перемангничивания образцов нанокompозитов FeCo, синтезированных при $T=700$ °C из прекурсоров Fe_{ф.}-Co_{ац.}/ПАН с различным соотношением металлов:
1 – Fe:Co=1:1; 2 – Fe:Co=3:1

Результаты измерений показали, что изменение соотношения металлов от Fe:Co=1:1 до Fe:Co=3:1 вызывает рост намагниченности от 14 до 18 А·м²/кг. Такое изменение хорошо согласуется с результатами РФА, которые показали, что для нанокompозита FeCo/C,

синтезированного из прекурсора $\text{Fe}_{\text{ф.}}\text{-Co}_{\text{ац.}}/\text{ПАН}$ с соотношением металлов $\text{Fe:Co}=3:1$ наблюдается наличие фазы сплава Fe_6Co_4 , который обладает большими значениями намагниченности насыщения, чем сплав Fe_3Co_7 , характерный для состава $\text{Fe:Co}=1:1$. Также следует отметить, что для нанокompозита с соотношением $\text{Fe:Co}=3:1$ значения H_c имеют большие значения $H_c = 765 \text{ Э}$, что может быть связано с образованием наночастиц сплава, по размерам наиболее близким к однодоменным. В то же время намагниченность возрастает за счет большего фактического содержания металла в нанокompозите, т.к. образование сплава препятствует потерям железа. Также высокие значения коэрцитивной силы могут определяться большим содержанием кобальта в сплаве по сравнению с нанокompозитами FeCo/C , синтезированными из прекурсора $\text{Fe}_{\text{ац.ац.}}\text{-Co}_{\text{ац.}}/\text{ПАН}$.

Результаты магнитных измерений нанокompозитов FeCo/C и исследования структуры и размеров наночастиц FeCo приведены в таблице 4.5.

Таблица 4.5 Результаты измерений магнитных характеристик, анализа фазового состава и расчетов среднего размера металлсодержащих наночастиц

Соотношение металлов	$M_s, \text{А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$ ($\pm 0,5 \%$)	$M_r, \text{А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$ ($\pm 0,5 \%$)	$H_c, \text{Э}$ ($\pm 0,5 \%$)	(M_r/M_s)	$d_{\text{ср.}}, \text{нм}$ ($\pm 5 \%$)	Фаза
1:1	14	4,6	540	0,31	14	Co, FeCo
3:1	18	8,3	750	0,42	14	FeCo

4.2.3 Влияние концентрации металлов в прекурсор на магнитные свойства нанокompозитов FeCo/C

Как показали результаты РФА и электронной микроскопии, с ростом концентрации металла в прекурсор происходит рост среднего размера наночастиц FeCo в составе нанокompозитов FeCo/C и увеличение концентрации металла в углеродной матрице, что проявляется в магнитных свойствах нанокompозита FeCo/C .

На рисунке 4.22 представлены результаты измерения магнитных свойств в постоянном поле для нанокompозитов FeCo/C , синтезированных из прекурсора $\text{Fe}_{\text{ац.ац.}}\text{-Co}_{\text{ац.}}/\text{ПАН}$ составом $\text{Fe:Co} = 1:1$ при температуре $T = 700 \text{ }^\circ\text{C}$ для различных концентраций металлов в прекурсор.

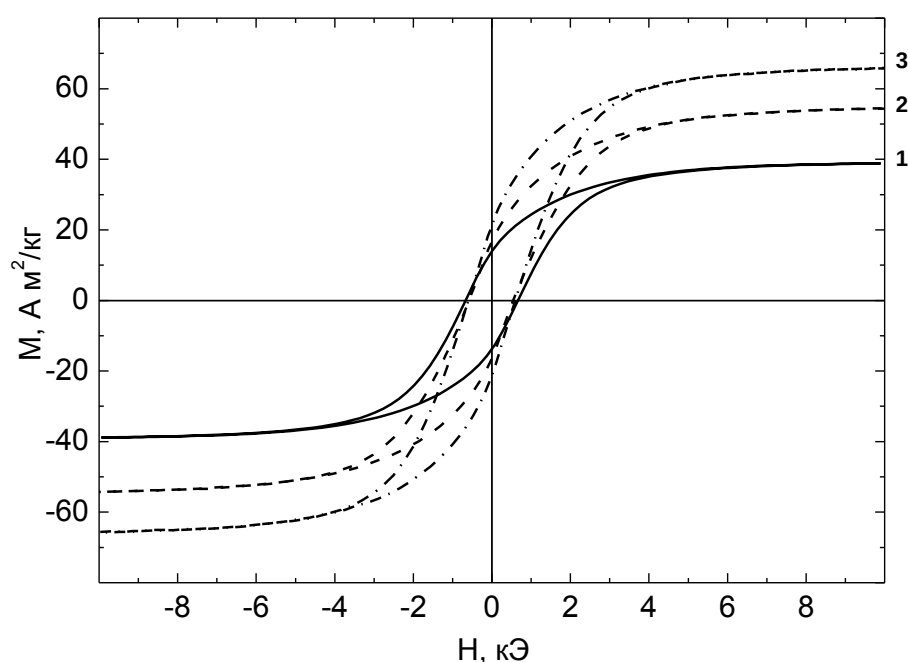


Рисунок 4.22 – Петли перемагничивания образцов нанокompозитов FeCo/C, синтезированных из прекурсоров $\text{Fe}_{\text{ac.ac.}}\text{-Co}_{\text{ac.}}/\text{ПАН}$ с соотношением Fe:Co=1:1 при температуре 700 °C и различных концентрациях металлов: 1 – 20 вес.%; 2 – 30 вес.%; 3 – 50 вес.%

Установлено, что при изменении концентрации металлов в прекурсорe от 20 до 50 вес. % наблюдается рост намагниченности насыщения нанокompозитов, синтезированных при $T = 700$ °C от 38 до 68 $\text{A}\cdot\text{m}^2/\text{кг}$. В данном случае рост удельной намагниченности определяется двумя факторами: ростом относительного содержания ферромагнитного сплава по отношению к матрице, а также увеличением среднего размера наночастиц FeCo. При этом также наблюдается уменьшение значений коэрцитивной силы для образцов нанокompозитов, содержащих большее количество металла, что определяется ростом среднего размера наночастиц. Так авторами работы [137] отмечено, что максимум коэрцитивной силы для сплава FeCo достигается при размере частиц 12-15 нм. Для нанокompозитов FeCo/C с ростом концентрации металлов в прекурсорe от 20 до 50 масс.% средний размер наночастиц увеличивается от 14 до 26 нм, что приводит к снижению значений H_c . Результаты магнитных измерений и исследования структуры приведены в таблице 4.6.

Таблица 4.6 Результаты измерений магнитных характеристик, анализа фазового состава и расчетов среднего размера металлсодержащих наночастиц

Концентрация металла в прекурсор, вес. %	M_s , $A \cdot m^2/kg$ ($\pm 0,5 \%$)	M_r , $A \cdot m^2/kg$ ($\pm 0,5 \%$)	H_c , Э ($\pm 0,5 \%$)	(M_r/M_s)	d_{cp} , нм ($\pm 5 \%$)	Фаза
20	38	13,5	670	0,36	14	FeCo
30	54	17	565	0,32	16	FeCo
50	66	22	600	0,33	26	FeCo

Аналогичная зависимость наблюдается для образцов нанокомпозитов FeCo/C, синтезированных из прекурсора $Fe_{ф.}-Co_{acc.}/ПАН$ (рисунок 4.23).

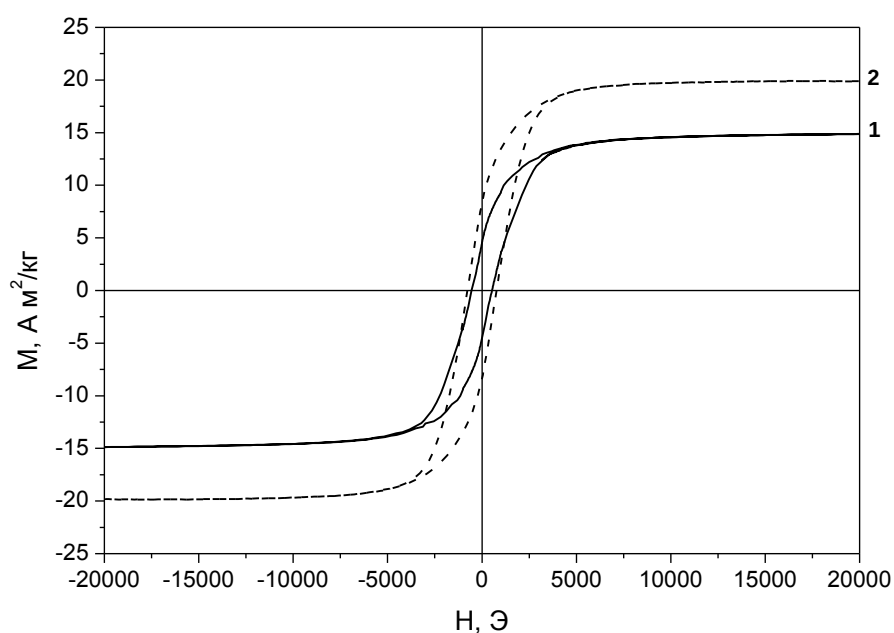


Рисунок 4.23 – Петли перемагничивания образцов нанокомпозитов FeCo, синтезированных из прекурсоров $Fe_{ф.}-Co_{acc.}/ПАН$ (Fe:Co=1:1, $T=700 \text{ }^{\circ}C$) с различным содержанием металлов: 1 – 20 вес.%; 2 – 40 вес. %

С увеличением концентрации металлов в прекурсор от 20 до 40 вес. % происходит рост намагниченности нанокомпозита FeCo/C от 14 до 18 $A \cdot m^2/kg$. В данном случае рост намагниченности определяется в первую очередь увеличением фактической концентрации металлов. При этом в отличие от нанокомпозитов, синтезированных из прекурсора $Fe_{acc.}-$

Co_{ац.}/ПАН, наблюдается увеличение коэрцитивной силы. Объясняется это, по-видимому, особенностями фазового состава нанокompозитов, а именно, соотношением ферромагнитных фаз сплава FeCo (ОЦК-решетка) и твердого раствора на основе кобальта, в котором содержание железа не превышает 16 ат. % (ГЦК-решетка). Т.е. возрастает относительное содержание наночастиц ГЦК-фазы твердого раствора на основе кобальта, коэрцитивная сила которых выше за счет большего содержания кобальта, чем для сплава FeCo с ОЦК-решеткой.

Результаты магнитных измерений нанокompозитов FeCo/C, анализа фазового состава и расчетов среднего размера наночастиц FeCo представлены в таблице 4.7.

Таблица 4.7 Результаты измерений магнитных характеристик нанокompозита FeCo/C, анализа фазового состава и расчетов среднего размера металлсодержащих наночастиц FeCo.

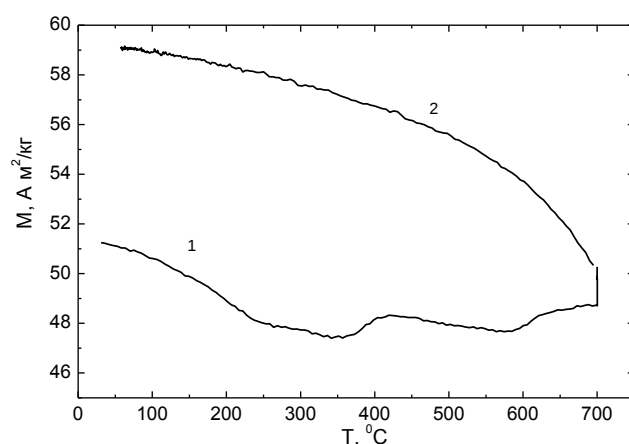
Концентрация металла в прекурсор, вес.%	$M_s, A \cdot m^2/kg$ ($\pm 0,5 \%$)	$M_r, A \cdot m^2/kg$ ($\pm 0,5 \%$)	$H_c, Э$ ($\pm 0,5 \%$)	(M_r/M_s)	d_{cp}, nm ($\pm 5 \%$)	Фаза
20	14	4,6	540	0,31	14	Co, FeCo
40	28	8,4	780	0,42	19	Co, FeCo

4.2.4 Магнито-фазовый анализ нанокompозитов FeCo/C

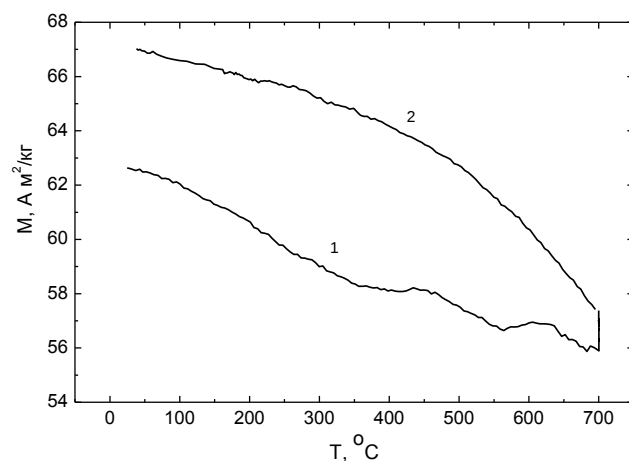
Изучение температурных зависимостей магнитных свойств образцов нанокompозитов FeCo/C (магнитофазовый анализ) показало, что для всех полученных нанокompозитов характерна температура Кюри ($\sim 900^\circ C$), которая существенно превышает температуру Кюри для железа и меньше, чем для кобальта ($1121^\circ C$). Данные исследования дают основание полагать, что в нанокompозитах отсутствуют наночастицы железа или кобальта, а присутствуют наночастицы сплава FeCo или твердых растворов на основе кобальта.

Измерение температурных зависимостей намагниченности нанокompозитов показало, что после проведенных измерений и охлаждения удельная намагниченность возрастает по сравнению с первоначальной (рисунок 4.24). При этом на температурной зависимости (нагрев) наблюдается ряд аномалий при температурах $430^\circ C$, $550^\circ C$ и $\sim 700^\circ C$.

Анализ влияния концентрации металлов в нанокompозитах, синтезированных из прекурсоров Fe_{ац.ац.}-Co_{ац.}/ПАН, на величины этих аномалий показал незначительные отличия (рисунок 4.24), что связано в первую очередь с однородным фазовым составом формирующегося композита.



а)



б)

Рисунок 4.24 – Температурная зависимость намагниченности нанокмпозитов FeCo/C, синтезированных из прекурсора $\text{Fe}_{\text{ац.ац.}}\text{-Co}_{\text{ац.}}/\text{ПАН}$ при $T=700^\circ\text{C}$ (1 – нагрев, 2 - охлаждение), с различным содержанием металла: а – 30 вес.%; б – 50 вес.%

Сопоставление эксперимента с литературными данными показало, что природа первых двух аномалий объясняется образованием сверхструктур состава Co_3Fe и Fe_3Co соответственно [137]. Эти аномалии наблюдали также при отжиге сплава с исходным содержанием компонент 1:1 [138]. Т.е. в структуре макроскопического образца сплава FeCo могут присутствовать области с повышенным содержанием дефектов, что приводит к возникновению метастабильных фаз состава Co_3Fe и Fe_3Co . Такие метастабильные фазы исчезают при продолжительной термообработке, за счет релаксации структуры кристаллита и образования однородной фазы FeCo. С другой стороны, наличие аномалий хорошо согласуется с исследованиями,

проведенными в работе [101], в которых для состава $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$ показана явная аномалия при 550 °С, в то время как для образца с составом Fe_3Co наблюдается незначительная аномалия при температуре 550 °С. Т.е. аномалии при 430 °С, 550 °С объясняются распадом метастабильных фаз Co_3Fe и Fe_3Co и формированием более стабильной фазы FeCo .

Для нанокompозитов FeCo/C данные аномалии температурной зависимости намагниченности, сопровождающиеся возрастанием намагниченности, по-видимому, также определяются наличием метастабильных фаз сверхструктур состава Co_3Fe и Fe_3Co , которые в процессе исследования распадаются до сплава FeCo , т.к. продолжительность исследований составляет ~ 12 часов. Образование более совершенной структуры наночастиц также подтверждается отсутствием вышеперечисленных аномалий намагниченности на кривой охлаждения. Стоит отметить, что при изменении температуры синтеза и изменении содержания металлов в нанокompозитах FeCo/C наблюдается различная величина этих аномалий. Так в образце, синтезированном при 900 °С, достигается максимальная интенсивность аномалии 550 °С, что свидетельствует о формировании в процессе синтеза нанокompозита фазы сплава FeCo , в котором основное количество наночастиц сплава имели состав близкий к $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$ (рисунок 4.25).

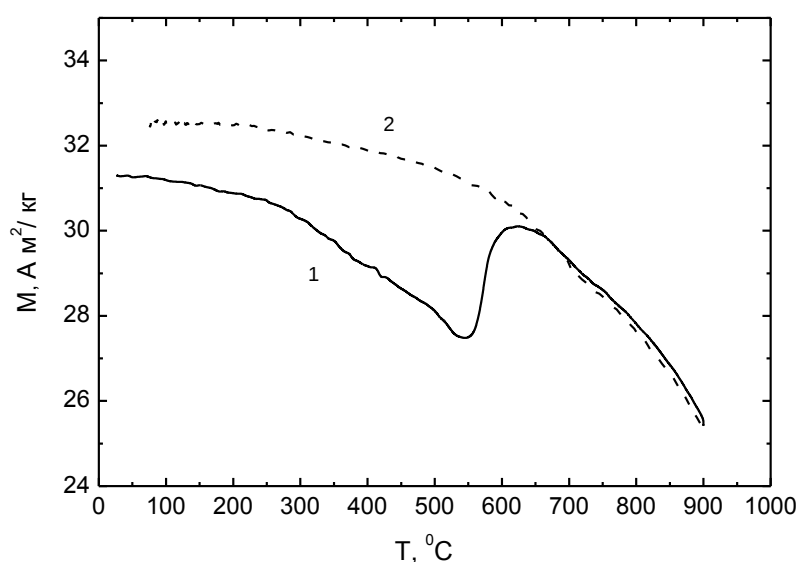


Рисунок 4.25 – Температурная зависимость намагниченности нанокompозита FeCo/C , синтезированных из прекурсора $\text{Fe}_{\text{ац.ац.}}-\text{Co}_{\text{ац.ац.}}/\text{ПАН}$ с содержанием металла 20 вес.% при $T=900$ °С: 1 – нагрев; 2 – охлаждение

Сопоставление результатов измерений кривых перемагничивания для образцов нанокомпозитов, синтезированных при 700 °С и 900 °С, показало, что для материалов, синтезированных при пониженных температурах изменение намагниченности до и после термомагнитных измерений значительно более существенно, что может свидетельствовать о наличии в них наночастиц сплава, имеющих дефекты структуры, поэтому результаты РФА, согласно которым формируется интерметаллид $\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}$ и результаты магнитофазового анализа несколько отличаются.

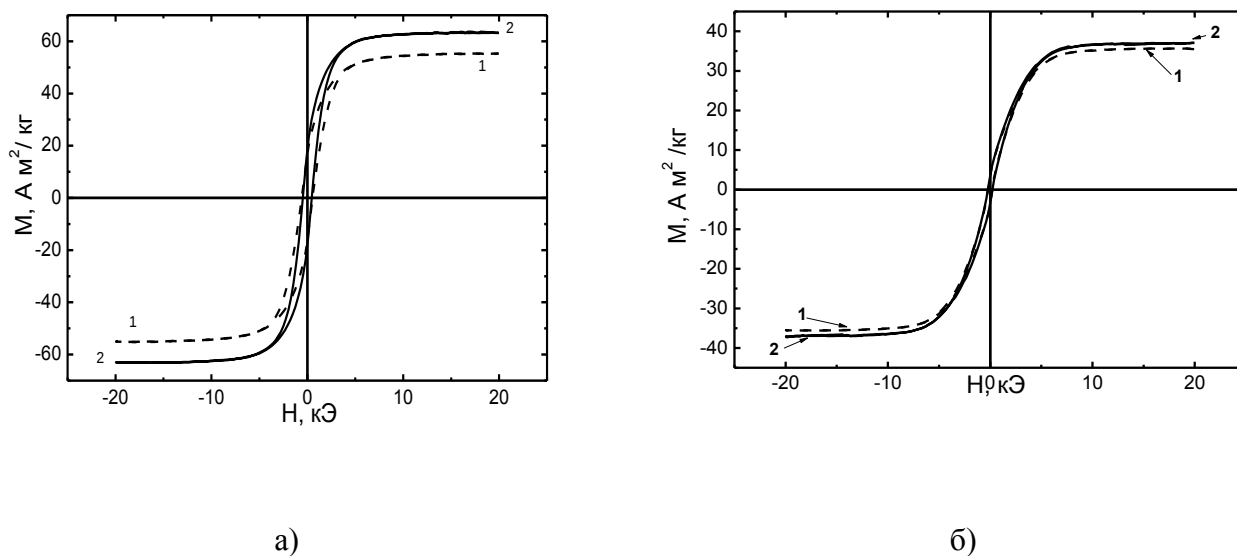


Рисунок 4.26 – Петли перемагничивания образцов нанокомпозитов FeCo/C, синтезированных из прекурсора $\text{Fe}_{\text{ац.ац.}}\text{-Co}_{\text{ац.ац.}}/\text{ПАН}$, с соотношением металлов Fe:Co=1:1 при различной температуре: а - 700 °С; б – 900 °С (1 – до нагрева; 2 – после охлаждения)

Аномалия температурной зависимости намагниченности при 730 °С объясняется упорядочением структуры $\alpha\text{-FeCo}$ в $\alpha'\text{-FeCo}$. Данное упорядочение фиксировалось многими авторами при измерении электросопротивления, твердости, магнитных и других свойств. Считается, что превращение при 730 °С является переходом второго рода.

Аномальный рост намагниченности при $T \sim 700$ °С объясняется ростом размеров наночастиц сплава, что связано с рекристаллизацией углеродной матрицы. Данное предположение подтверждается результатами ТГА-ДСК анализа (рисунок 4.27-4.28).

Из зависимостей видно, что для образца, синтезированном при 700 °С, наблюдается резкое уменьшение массы при температуре нагрева $T = 640$ °С, сопровождающееся экзотермической реакцией. При данной температуре происходит дальнейшая графитизация углеродной матрицы нанокомпозита с частичной потерей массы, связанная с

рекристаллизацией. Для образцов, полученных при температуре 900 °С не наблюдается данная аномалия, что свидетельствует о более стабильной структуре матрицы нанокompозита. Аномалия при 120 °С связана с десорбцией влаги и различных атмосферных газов из нанокompозита, которые были сорбированы в процессе хранения, что подтверждается эндотермическим пиком на ДСК. Т.к. структура углеродной матрицы нанокompозитов, синтезированных при 700 °С более дефектная, размер кристаллитов меньше, а также содержится большее количество азота, величина данной аномалии выше.

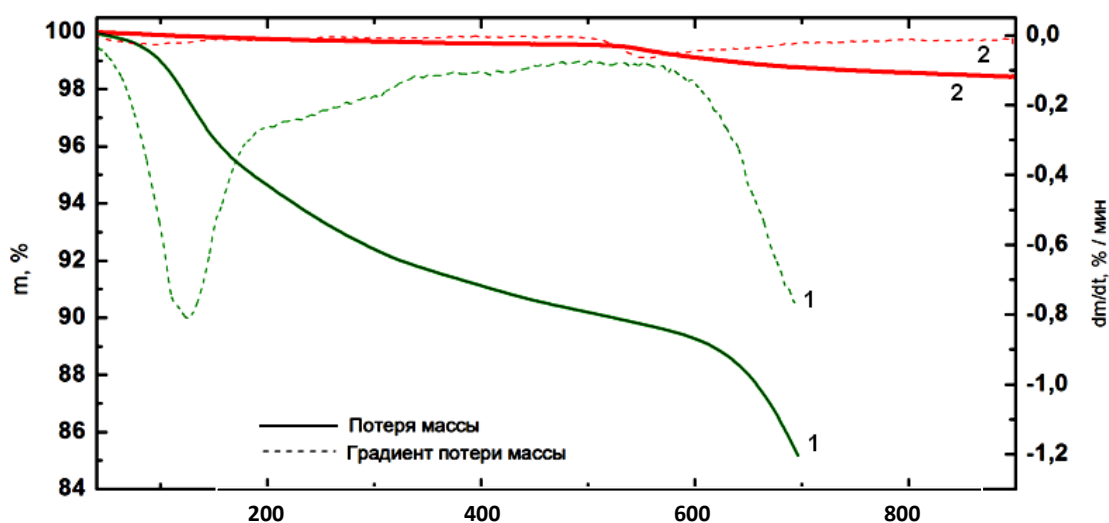


Рисунок 4.27 – Результаты ТГА нанокompозитов FeCo/C, синтезированных при различных температурах: 1– 700 °С; 2–900 °С

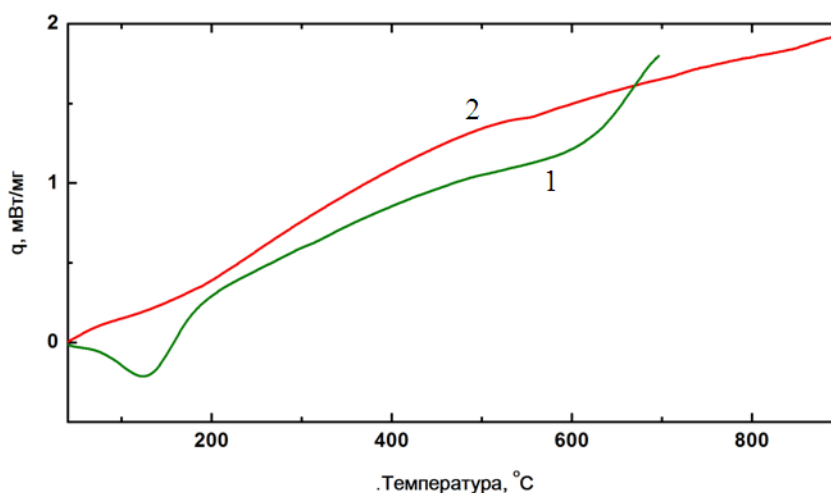


Рисунок 4.28 – Результаты ДСК нанокompозитов FeCo/C, синтезированных при различных температурах: 1–700 °С; 2– 900 °С

При увеличении температуры синтеза от 700 до 900 °С, происходит более равномерное растворение железа в кобальте, что приводит к формированию более однородной структуры наночастиц, и росту намагниченности. Кроме того происходит агломерация наиболее мелких наночастиц сплава между собой, т.к. при температуре, близкой к температуре синтеза, матрица нанокомпозита подвергается дальнейшей рекристаллизации и частичной деструкции, что способствует диффузии металла.

Мы предполагаем, что начальное состояние для наночастиц FeCo -слабоупорядоченная ОЦК-структура. При нагреве нанокомпозита структура приобретает более упорядоченное строение, что проявляется в росте намагниченности.

На рисунке 4.29 представлены результаты измерений температурной зависимости намагниченности для нанокомпозита FeCo/C ($C_{Fe}=C_{Co}=10$ мас %), синтезированного при 700 °С из прекурсора $Fe_{ф.}-Co_{ац.}/ПАН$.

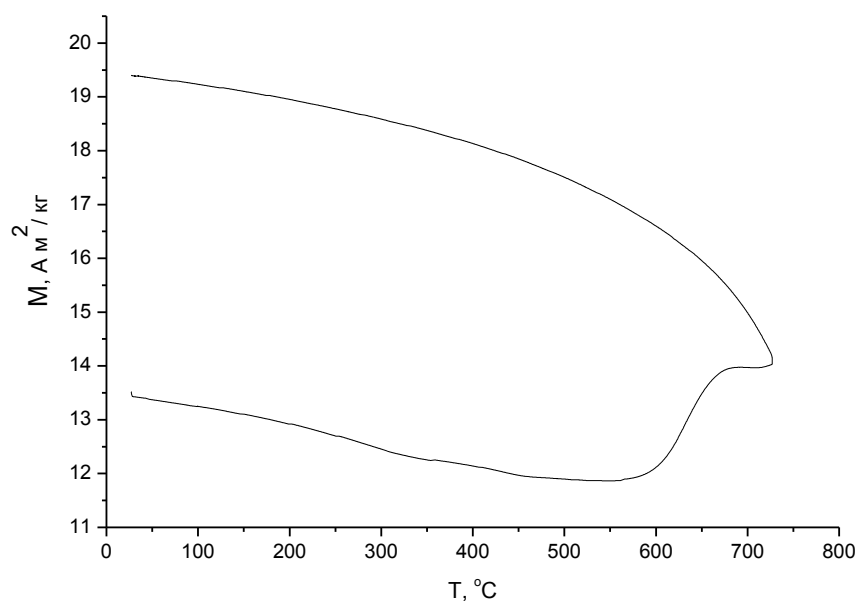


Рисунок 4.29 – Температурная зависимость намагниченности нанокомпозита FeCo/C, синтезированного при 700 °С

При нагреве нанокомпозита на кривой температурной зависимости намагниченности можно также отметить три аномалии 430 °С, 580 и 730 °С. При охлаждении образца нанокомпозита FeCo/C от 700 °С до комнатной температуры намагниченность увеличивается от 14 до 19,5 А·м²/кг. При этом не наблюдается резкого роста намагниченности при $T \geq 700$ °С, как это характерно для нанокомпозитов на основе прекурсоров $Fe_{ац.ац.}-Co_{ац.}/ПАН$. По-видимому, за счет пониженного содержания железа в нанокомпозите, вызванного удалением

части его в процессе синтеза, и формирование двух металлических фаз твердых растворов (на основе решетки кобальта и на основе решетки железа) не происходит образования существенных изменений и формирования сверхструктур типа α -FeCo, соответственно переход α -FeCo в α' -FeCo, который и вызывает аномальный рост кривой температурной зависимости намагниченности при 730 °C проявлен в меньшей степени. Т.е. недостаток железа препятствует формированию сверхструктур типа $\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}$.

В то же время для нанокompозита, синтезированного из прекурсора $\text{Fe}_{\text{ф.}}\text{-Co}_{\text{ац.}}/\text{ПАН}$, при соотношении металлов в прекурсор $\text{Fe}:\text{Co}=3:1$, также характерны аномалии 430 °C, 580 °C и резкий рост при $T \geq 700$ °C (рисунок 4.30а). Также следует отметить, что наблюдается существенное увеличение намагниченности нанокompозита после охлаждения. При чем рост составил 59 %, тогда как для нанокompозитов с исходным соотношением металлов $\text{Fe}:\text{Co} = 1:1$ это изменение составило только 39 % (рисунок 4.31а). Такие результаты подтверждают предположение о влиянии содержания железа в нанокompозите на вероятность образования сверхструктур типа $\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}$.

Увеличение температуры синтеза нанокompозитов до 800 °C приводит к образованию наночастиц сплава, структура которого наиболее близко соответствует составу $\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}$, что вызывает уменьшение эффектов, связанных с переходом α -FeCo в α' -FeCo при температуре исследования, превышающей 700 °C (рисунок 4.30 б). Как следствие, сопоставление значений намагниченности до и после исследования составило только 10 % (рисунок 4.31 б).

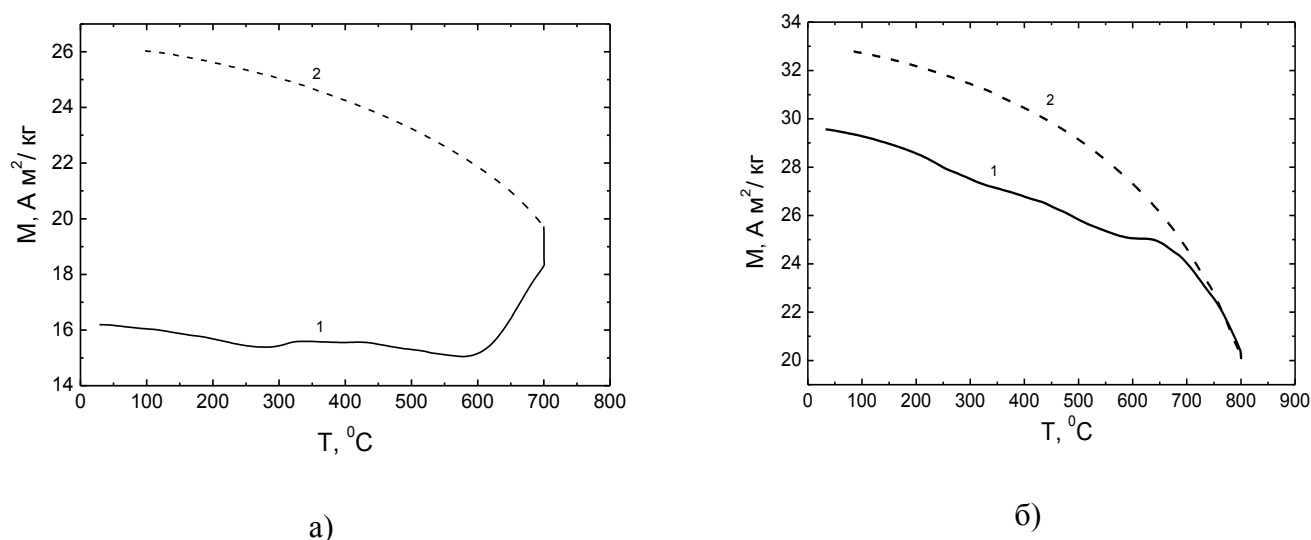


Рисунок 4.30 – Температурная зависимость намагниченности нанокompозитов FeCo/C, синтезированных из прекурсора $\text{Fe}_{\text{ф.}}\text{-Co}_{\text{ац.}}/\text{ПАН}$: а – 700 °C; б – 800 °C

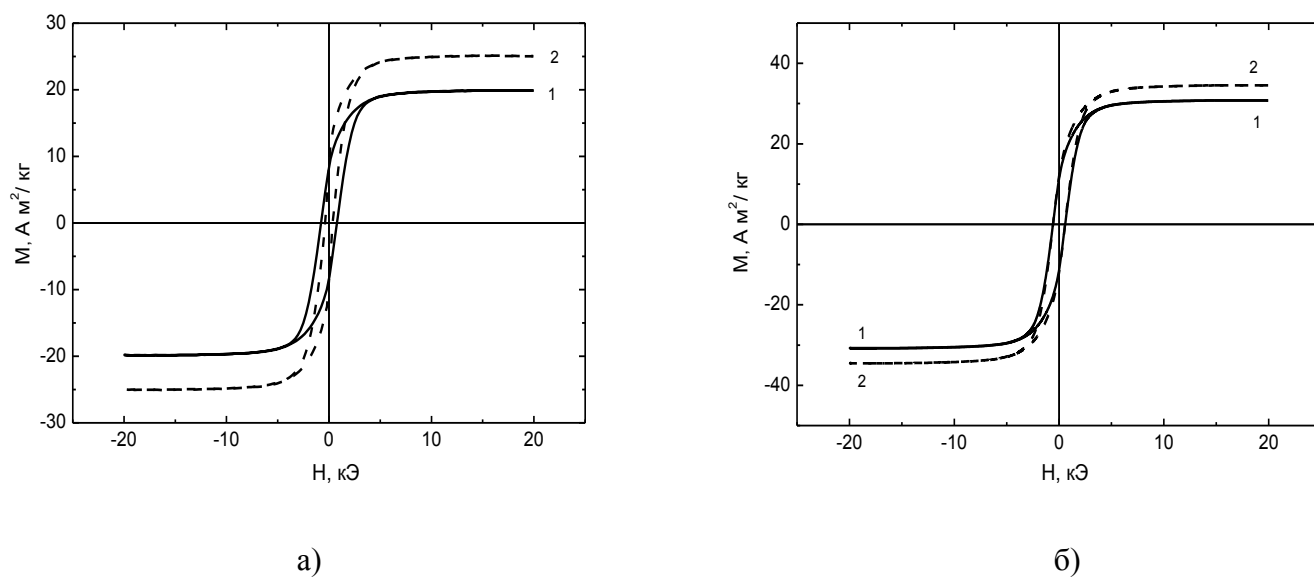


Рисунок 4.31– Петли перемагничивания образцов до и после исследования для нанокмпозитов FeCo/C на основе прекурсора $\text{Fe}_{\text{ф.}}\text{-Co}_{\text{ац.}}/\text{ПАН}$, синтезированных при различных температурах: а – 700 °С; б – 800 °С

Температурные зависимости намагниченности показали наличие ряда аномальных эффектов в процессе нагрева образцов. Данные эффекты определяются различными неравновесными структурными преобразованиями наночастиц фазы сплава. Для нанокмпозитов на основе ацетилацетоната железа данный эффект проявляется максимально, ввиду формирования наночастиц интрметаллида $\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}$, структура которого при температурах $T \geq 730^\circ\text{C}$ подвергается процессу упорядочения, что и вызывает рост намагниченности. Аналогичный эффект достигается и для нанокмпозитов на основе прекурсора $\text{Fe}_{\text{ф.}}\text{-Co}_{\text{ац.}}/\text{ПАН}$ с исходным осотношением металлов 3:1, что определяется составом наночастиц сплава, соответствующим составу Fe_6Co_4 , что создает вероятность формирования интерметаллидов $\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}$ в процессе термомагнитных измерений.

Таким образом, на основе результатов изучения магнитных свойств нанокмпозитов стоит отметить, что для использования данных материалов в качестве компонента радиопоглощающих сред наиболее перспективными являются материалы на основе прекурсора $\text{Fe}_{\text{ац.ац.}}\text{-Co}_{\text{ац.}}/\text{ПАН}$, т.к. они обладают большими значениями намагниченности. А с учетом возможности более точного контроля фазового состава нанокмпозитов являются более функциональными с точки зрения вышеназванной области применения.

4.3 Радиопоглощающие свойства нанокompозитов FeCo/C

В настоящее время быстро растет количество разнообразных источников электромагнитного излучения (ЭМИ) (информационные системы, навигация, система связи др.) и расширяется используемый частотный диапазон, что определяет актуальность защиты от воздействия электромагнитных сигналов в широкой полосе частот.

Существует три основных типа защиты от электромагнитного излучения, в соответствии с которыми производится выбор материалов:

- а) Отражающие
- б) Рассеивающие
- в) Радиопоглощающие

Отражающие материалы, как правило, металлы, позволяют отразить большую часть излучения обратно.

Принцип работы поглощающих материалов основан на диссипации энергии падающих ЭМ-волн и переводе ее во внутреннюю энергию, например, в тепло.

Помимо отражения и поглощения, иным механизмом защиты является многократное отражение, реализуемое за счет отражений от различных поверхностей и соединений в защитном слое. Данный механизм требует наличия больших поверхностей или больших зон соприкосновения компонентов защитного слоя. Примером защиты с большой зоной соприкосновения является композитный материал, содержащий наполнитель с большой площадью поверхности.

В России проводятся работы по разработке радиопоглощающих материалов (РПМ) и поглотителей электромагнитных волн (ПЭВ) на основе современных наноматериалов в следующих сферах:

- маскировка военной техники от радиолокационного обнаружения;
- защита информации, т.е. предупреждение от несанкционированного съема по электромагнитному каналу;
- решение проблем медико-биологической электромагнитной безопасности (защита от вредного воздействия побочных излучений электронных приборов);
- применение радиопоглощающих материалов в электровакуумных приборах и радиопередающих трактах сантиметрового и миллиметрового диапазона;

Эффективность поглощения ЭМИ определяется структурой и составом радиопоглощающего материала. РПМ должен обеспечить поглощение электромагнитного излучения в определенном частотном диапазоне при минимальном отражении за счет взаимодействия электромагнитной волны с радиопоглощающим материалом и преобразования ЭМИ в другие виды энергии. Взаимодействие электромагнитной волны и РПМ определяется

процессами поглощения, рассеяния (из-за структурной и геометрической анизотропии материала) и интерференции волн.

Условно радиопоглощающие материалы можно классифицировать по составу и принципу действия.

В современных разработках РПМ для поглощения энергии электромагнитных волн используются в основном традиционные электропроводящие дисперсные (сажи, графит, металлические частицы), волокнистые (углеродные, металлические, металлизированные полимерные) и магнитные (спечённые ферритовые пластины, порошки ферритов, карбонильное железо и др.) наполнители, применяемые как по отдельности, так и совместно, образуя сложные композиционные структуры. В частности, показана перспектива использования металлоуглеродных нанокомпозитов $\text{Ni}_3\text{Fe}/\text{C}$ в качестве радиопоглощающих материалов в частотном диапазоне 8-40 ГГц [95] [139] Радиопоглощающие материалы, изготовленные в виде лаков, красок, герметиков, полимеров, тканей, плиток, пеномасс, наполненных резин, строительных плит, сыпучих смесей и в других вариантах различных композиций, являются основными компонентами при создании поглотителей электромагнитных волн, которые используются для оборудования безэховых камер.

По принципу действия выделяют несколько больших групп радиопоглощающих материалов [140]:

- а) резонансные;
- б) нерезонансные;
 - нерезонансные магнитные;
 - нерезонансные объёмные;

Резонансными РПМ обеспечивается частичная нейтрализация отраженного от поверхности поглотителя излучения, часть которого прошла по толщине материала. Эффект нейтрализации значителен при толщине поглотителя, равной одной четверти длины волны излучения. В этом случае, отраженные поверхностью поглотителя волны находятся в противофазе. Резонансные материалы наносятся на отражающие поверхности объекта маскировки. Толщина РПМ соответствует четверти длины волны электромагнитного излучения. Падающая энергия высокочастотного излучения отражается от внешней и внутренней поверхностей РПМ с образованием интерференционной картины нейтрализации исходной волны. В результате происходит подавление падающего излучения. Отклонение ожидаемой частоты излучения от расчётной приводит к ухудшению характеристик поглощения, что делает этот материал узкополосным. Поэтому данный тип РПМ эффективен при маскировке от излучения РЛС, работающей на стандартной, неизменяемой моночастоте.

Нерезонансные РПМ можно условно разделить на объемные и магнитные. Первые характеризуются высокой толщиной, а вторые чаще всего используются в виде покрытий.

Нерезонансные объемные РПМ - обычно используются в виде относительно толстых слоев, поглощающих большую часть подводимой энергии до подхода и возможного отражения волны от металлической задней пластины. Принцип работы основан на использовании как диэлектрических, так и магнитных потерь, последнее - за счет добавления ферромагнитных включений. В подобных материалах очень часто используется введение различных форм углерода (коллоидного графита, углеродных нанотрубок, сажа и т.п.) в полимерную (чаще пенополиуретановую или пенополистирольную) матрицу. Этот тип РПМ не только технологически сложен в изготовлении, но и занимает большие объёмы. Неоспоримыми преимуществами такого материала являются высокая поглощающая способность и широкополосность поглощения [140].

Нерезонансные магнитные РПМ содержат частицы ферромагнетиков (чаще всего различных ферритов), распределенные в связующем материале. Эффективность подобных материалов определяется не только диэлектрическими потерями, но и магнитными.

Преимуществом РПМ с ферромагнитными частицами является их малая толщина (несколько миллиметров) и высокая гибкость связующего материала (различные полимеры и резины). Недостатком же являются низкая технологичность изготовления и нагрев, возникающий в результате рассеивания энергии высокочастотного излучения по большой поверхности за счет низкой теплопроводности связующего компонента.

На практике чаще всего используются комбинированные материалы. Так в объемные нерезонансные материалы можно ввести ферромагнитные частицы, за счет чего существенно возрастет поглощение, что позволит уменьшить толщину слоя. С другой стороны введение различных углеродных и металлических добавок позволяет управлять диэлектрической проницаемостью материала.

Альтернативой металлическим включениям в поглотителях СВЧ-излучения могут служить углерод-ферромагнитные системы, которые достаточно дешевые, обладают, с одной стороны, высокой электропроводностью и намагниченностью насыщения, а с другой – слабой зависимостью от частоты комплексной проницаемости вследствие потерь на вихревые токи, индуцируемые электромагнитной волной [141]. С этой точки зрения перспективным компонентом РПМ являются металлоуглеродные нанокомпозиты, синтезированные из прекурсоров «полиакрилонитрил – соединения металлов» с помощью ИК-нагрева. Синтезированные металлоуглеродные нанокомпозиты FeCo/C представляют собой дисперсию магнитных наночастиц сплава FeCo в углеродном нанокристаллическом материале. Высокие пороги намагниченности насыщения и магнитной проницаемости металлических магнитных

включений позволяют конструировать перспективные материалы для создания электромагнитных поглотителей. С точки зрения приведенной выше классификации наноккомпозиты на основе ПАН можно отнести к нерезонансным магнитным РПМ. При этом за счет углеродной наноструктурированной матрицы можно достичь как необходимой диэлектрической проницаемости, так и эффекта многократного внутреннего отражения, что приведет к эффективной диссипации энергии электромагнитных волн. При этом за счет углеродной матрицы можно достичь достаточно высокой теплопроводности, что позволит избежать чрезмерного нагрева РПМ на основе наноккомпозитов.

Магнитный материал (наноккомпозит FeCo/C) при взаимодействии с электромагнитным излучением подвергается воздействию быстро меняющегося магнитного поля за счет чего происходит перемагничивание, сопровождающееся преобразованием энергии ЭМ-волн в тепло. Нагрев является следствием внутреннего трения, возникающего при непрерывной переориентации магнитных доменов. Величина потерь энергии в каждом цикле, выделяющейся в виде тепла, пропорционально площади, органичиваемой петлей гистерезиса [12].

Наночастицы сплава FeCo в составе наноккомпозитов обладают с одной стороны высокой электропроводностью и намагниченностью насыщения, а с другой – слабой зависимостью от частоты комплексной диэлектрической проницаемости [141].

В подобных материалах диэлектрическая проницаемость определяется свойствами матрицы наноккомпозита, а магнитная проницаемость существенным образом определяется как частотой ЭМ-волны, так и морфологией наночастиц FeCo, что существенно влияет на РП-свойства материалов, их содержащих.

По результатам исследования процессов, протекающих в прекурсорах при ИК-обработке, которые приводят к формированию наноккомпозитов, установлено влияние условий протекания процесса синтеза на физико-химические, электрофизические, структурные и механические характеристики наноккомпозитов FeCo/C, в частности, на состав, структуру и свойства наночастиц сплава, что определяет способность материалов в различной степени рассеивать и поглощать энергию ЭМИ [142,143].

4.3.1 Влияние условий процесса синтеза и намагниченности наноккомпозитов на величину диэлектрических и магнитных потерь.

Комплексность диэлектрической и магнитной проницаемости среды: $\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon''$ и $\mu^* = \mu' - i\mu''$ определяет как эффективность СВЧ-поглощения по величине мнимых составляющих ϵ'' и μ'' , так и передачи электромагнитной энергии по действительным – ϵ' и μ' . В режиме согласованного импеданса: свободное пространство Z_0 (вакуум, воздух) и внешний слой поглотителя $Z_{\text{пог}}$ имеет место слабое отражение электромагнитных волн от поверхности

материала, соответственно, диэлектрическая и магнитная проницаемости совпадают $\epsilon^* = \mu^*$ и по величине приближаются к единице. Таким условиям вполне могут удовлетворять пористые или композитные материалы, к которым относятся наноккомпозиты FeCo/C. [144]

Диэлектрические потери P , для подобных материалов будут обусловлены дипольной поляризацией диэлектрической компоненты наноккомпозита за счет того, что скорость поляризации P заведомо отстает от скорости изменения электрического поля E излучения.

Величина потерь характеризуется работой, затрачиваемой переменным электрическим полем на поляризацию единицы объема диэлектрика, которая будет определяться размером частицы диэлектрика.

Оценка потерь производится в приближении двух компонентов наноккомпозита: кристаллитов матрицы и наночастиц сплава. Величина потерь для отдельных атомов металлов мала. Например, для одного атома Ni потери составляют 1.11×10^{-30} Кл $\times$ м [145]. Однако ситуация изменяется, при переходе к кластерам и наночастицам. Помимо этого существенную роль будет играть размер частиц порошка наноккомпозита. С учетом реально наблюдаемых размеров частиц порошка наноккомпозитов – до нескольких мкм, величина P на несколько порядков возрастает. Существенной в СВЧ-диапазоне также становится ферромагнитная природа используемых частиц металлов (Fe, Ni и Co), которым помимо ферромагнитных свойств характерно возбуждение вихревых поверхностных токов Фуко и проявление скин-эффекта.

Глубина проникновения СВЧ-излучения определяется как электропроводностью материала, так и магнитной проницаемостью. Оценка толщины скин-слоя производилась согласно формуле (4.7).

$$\delta = (\pi f \xi \sigma)^{-1/2} \quad (4.4)$$

, где f – частота СВЧ-излучения,

$$\xi = \mu_0 \mu^*$$

Величина электропроводности частиц наноккомпозита FeCo/C, может быть рассчитана в приближении капсулированных в углеродной оболочке ферромагнитных наночастиц [146]. В наноккомпозитах FeCo/C по данным просвечивающей электронной микроскопии размер наночастиц составляет $\sim 8-26$ нм (в зависимости от условий синтеза). Также следует учитывать объемное содержание наночастиц сплава в наноккомпозите.

Исходя из данных предпосылок, глубина скин-слоя δ была оценена по значениям магнитной проницаемости μ^* для углеродной оболочки равной ~ 1 , а электропроводность для углерода и частиц металлов (сплава) приняты 1 и 10^7 См/м.

В исследованном диапазоне частот $f = 0,2 \div 6 \times 10^9$ Гц глубина проникновения ЭМ-излучения δ для углеродной матрицы нанокompозита составляет ~ 1 см, а для металлических включений (наночастиц, которые являются своего рода ядром) ~ 65 нм. Таким образом, рассеивание микроволновой энергии носит объемный характер. А порошки нанокompозитов FeCo/C можно отнести к нерезонансным объёмным РПМ, поглощающим большую часть подводимой энергии ЭМ-волны до подхода и возможного отражения волны от металлической поверхности защищаемого объекта. Для нанокompозитов FeCo/C магнитные потери достигаются за счет присутствия наночастиц ферромагнитной фазы сплава FeCo.

Частотные зависимости комплексных магнитной и диэлектрической проницаемости нанокompозитов FeCo/C в диапазоне длин волн 0,2-6 ГГц осуществляли через определение интегральных характеристик с помощью методики, основанной на измерении прошедшей и рассеянной (отраженной) образцом энергии ЭМ волны в волноводном пространстве.

Результаты исследования показали, что величина комплексной диэлектрической проницаемости определяется температурой синтеза нанокompозитов. На рисунке 4.32 представлены действительная и мнимая компоненты диэлектрической проницаемости для нанокompозитов FeCo/C, синтезированных из прекурсора $\text{Fe}_{\text{ac. ac.}}\text{-Co}_{\text{ac.}}/\text{ПАН}$.

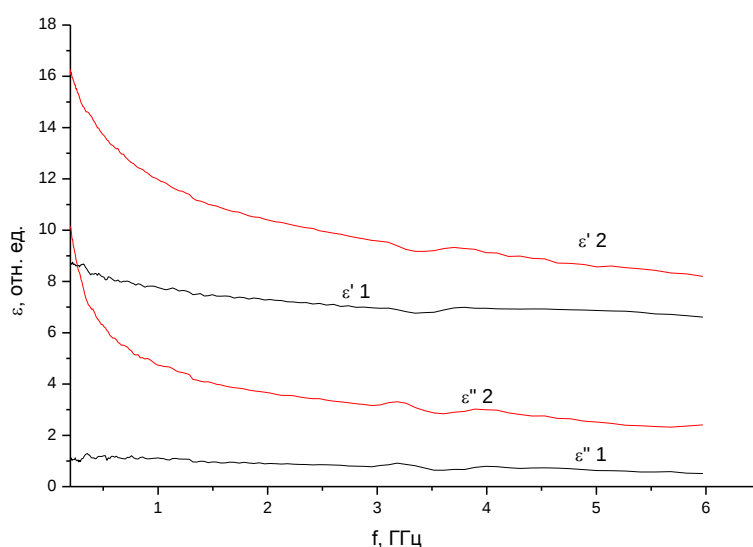


Рисунок 4.32 – Частотная зависимость комплексной диэлектрической проницаемости нанокompозитов от температуры синтеза: 1- FeCo/C 500 °С, 2 - FeCo/C 800 °С

Увеличение значений как действительной, так и мнимой части комплексной диэлектрической проницаемости вызвано, по-видимому, ростом электропроводности нанокompозитов за счет структурирования углеродной матрицы и ростом размеров наночастиц сплава. Формирование нанокристаллической структуры матрицы и наночастиц сплава приводят к образованию большого числа границ раздела «проводник-диэлектрик», что способствует диссипации ЭМ-волн в объеме материала. Следует отметить, что с ростом частоты происходит снижение значений диэлектрической проницаемости, что подтверждает данное предположение.

Сопоставление результатов измерения диэлектрической проницаемости нанокompозитов, синтезированных из различных прекурсоров при температуре 800 °С, представлена на рисунке 4.33.

В диапазоне 0,2-5 ГГц величина действительной части диэлектрической проницаемости ϵ' для нанокompозитов на основе прекурсора $\text{Fe}_{\text{ац.ац.}}\text{-Co}_{\text{ац.}}/\text{ПАН}$ ниже, чем для нанокompозитов на основе прекурсора $\text{Fe}_{\text{ф.}}\text{-Co}_{\text{ац.}}/\text{ПАН}$, тогда как мнимая часть ϵ'' , отвечающая за потери, превосходит значения, характерные для последнего, что определяет большие значения тангенса диэлектрических потерь.

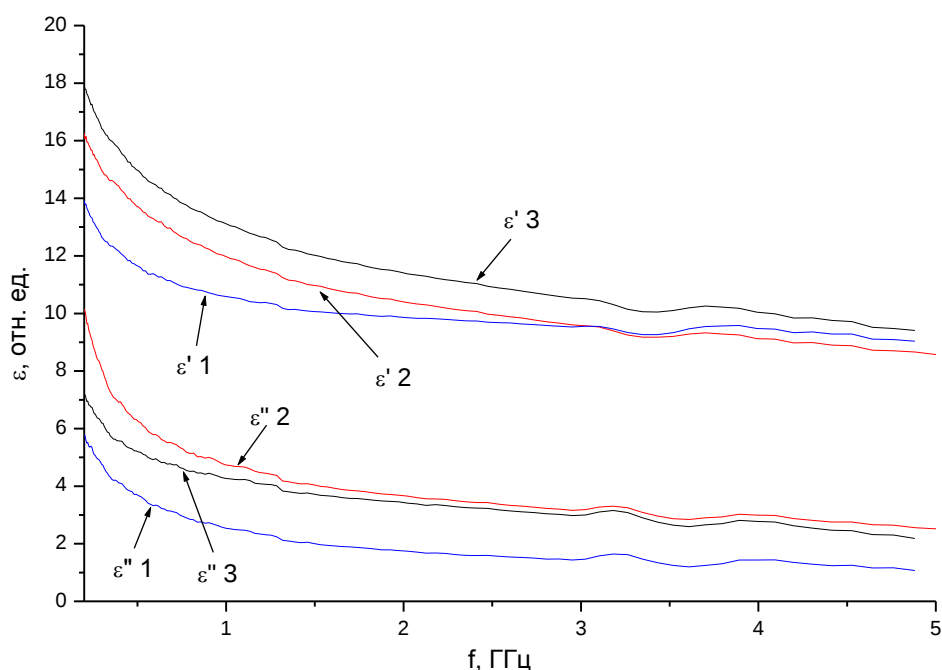


Рисунок 4.33 – Частотная зависимость комплексной диэлектрической проницаемости наноматериалов, синтезированных при $T = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$: 1 - ИК-ПАН, 2 - FeCo/C (из прекурсора $\text{Fe}_{\text{ац.ац.}}\text{-Co}_{\text{ац.}}/\text{ПАН}$), 3 - FeCo/C (из прекурсора $\text{Fe}_{\text{ф.}}\text{-Co}_{\text{ац.}}/\text{ПАН}$)

Сравнение значений комплексной диэлектрической проницаемости для нанокомпозитов и углеродного материала без металлов (ИК-ПАН) показало увеличение значений как действительной, так и мнимой части в присутствии наночастиц сплава.

Исследования показали, что для всех образцов нанокомпозитов наблюдается снижение диэлектрической проницаемости с ростом частоты.

Расчеты тангенса диэлектрических потерь показали, что его значения определяются температурой синтеза нанокомпозитов и присутствием металлов (рисунок 4.34). Увеличение температуры синтеза нанокомпозитов приводит к росту электропроводности материалов с одной стороны, и формированию множественных границ раздела «проводник-диэлектрик» с другой, что и вызывает рост диэлектрических потерь за счет поляризации диэлектрика. С ростом частоты ЭМ-волн диэлектрические потери снижаются.

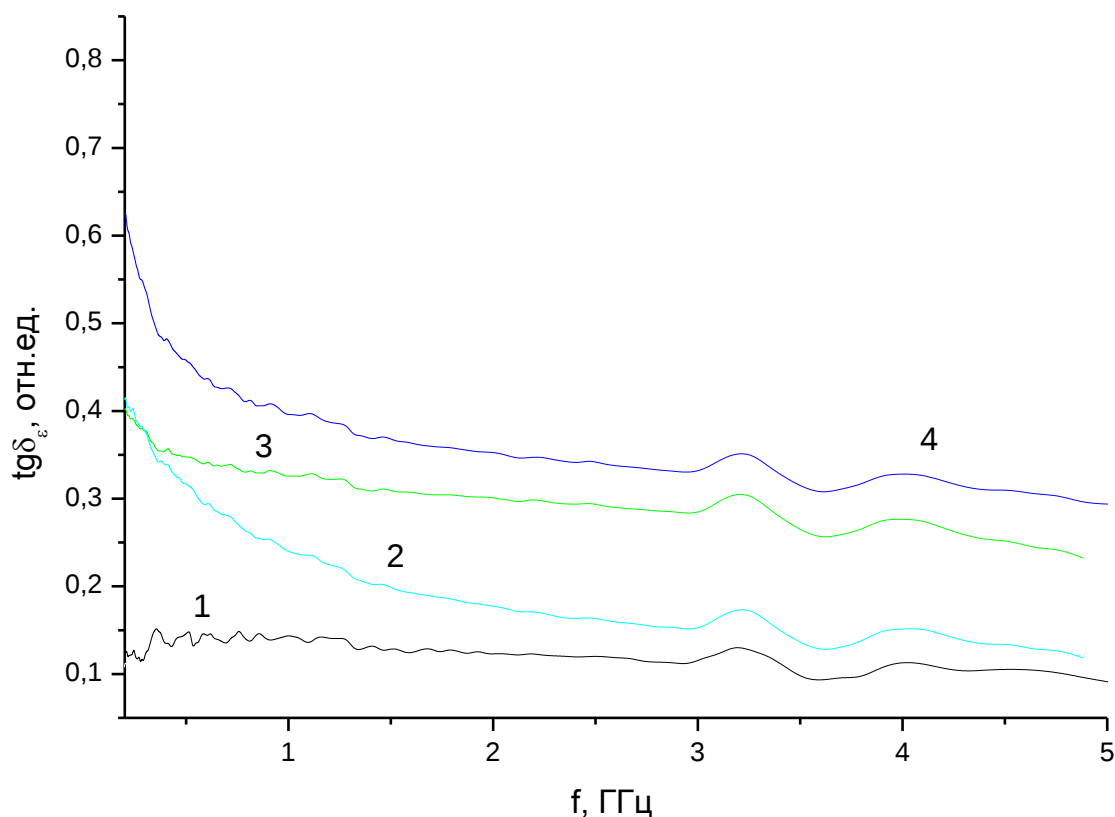


Рисунок 4.34 – Частотная зависимость тангенса диэлектрических потерь наноматериалов:
 1- FeCo/C (500 °C, из прекурсора Fe_{ac,ac}-Co_{ac}/ПАН), , 2 – ИК-ПАН (800 °C) –, 3 – FeCo/C (800 °C, из прекурсора Fe_{ac,ac}-Co_{ac}/ПАН), 4 - FeCo/C (800 °C, из прекурсора Fe_{ac,ac}-Co_{ac}/ПАН)

Измерение магнитной проницаемости показало, что наблюдается рост значений мнимой части с ростом частоты ЭМ-излучения. При этом действительная часть возрастает незначительно для всех нанокompозитов и показывает значения ~ 1 (рисунок 4.35).

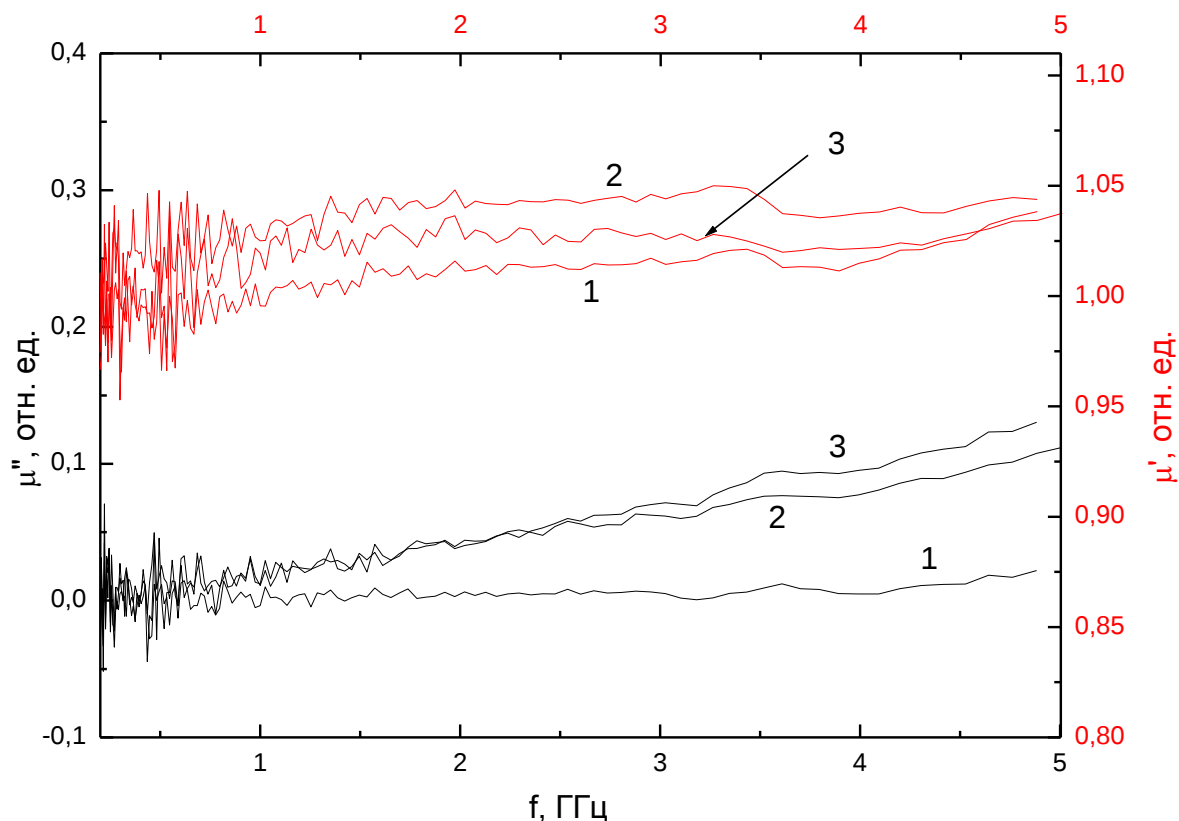


Рисунок 4.35 – Частотная зависимость комплексной магнитной проницаемости наноматериалов, синтезированных при $T = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$: 1 - ИК-ПАН, 2 - FeCo/C (из прекурсора $\text{Fe}_{\phi}\text{-Co}_{\text{ац.}}/\text{ПАН}$), 3 - FeCo/C (из прекурсора $\text{Fe}_{\text{ац.ац.}}\text{-Co}_{\text{ац.}}/\text{ПАН}$)

Сопоставление результатов измерения магнитных свойств нанокompозитов и магнитной проницаемости позволяет сделать вывод, что рост магнитной проницаемости определяется увеличением удельной намагниченности нанокompозита. Так с ростом температуры синтеза и концентрации металла происходит существенное возрастание намагниченности насыщения нанокompозитов независимо от типа прекурсора.

Расчет тангенса магнитных потерь показал, что с ростом температуры синтеза потери возрастают (рисунок 4.36).

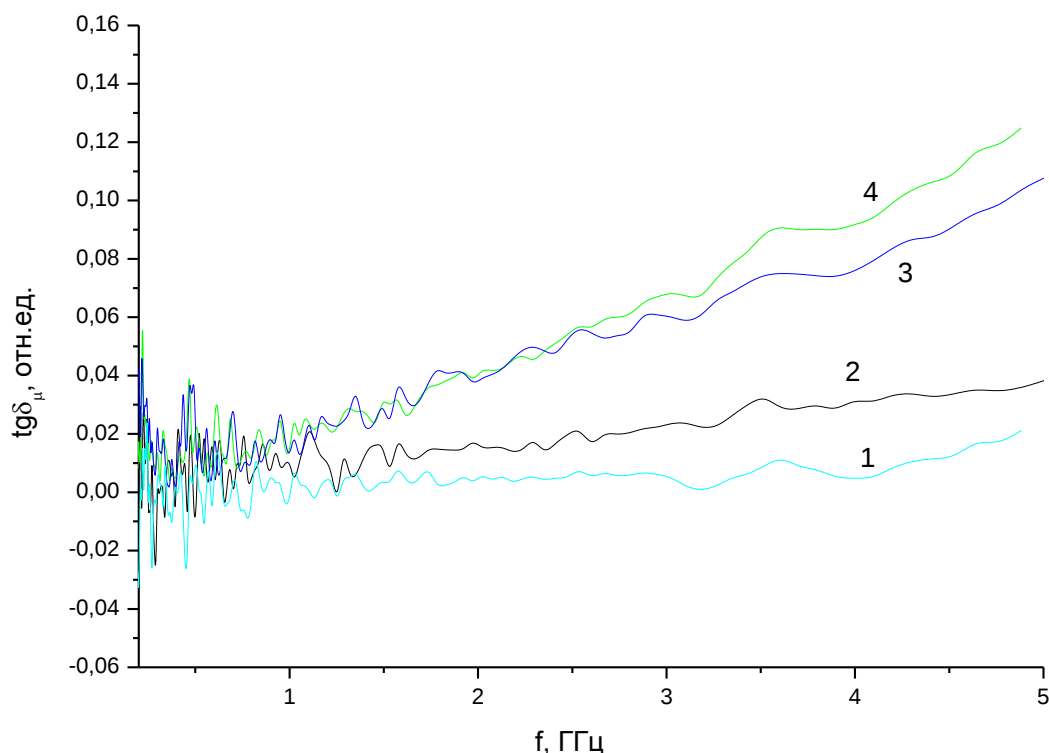


Рисунок 4.36 – Частотная зависимость тангенса магнитных потерь наноматериалов:
 1- ИК-ПАН (800 °С), 2 - FeCo/C (500 °С, из прекурсора Fe_{ац.ац.}-Co_{ац.}/ПАН), 3 – FeCo/C (800 °С, из прекурсора Fe_{ф.}-Co_{ац.}/ПАН), 4 - FeCo/C (800 °С, из прекурсора Fe_{ац.ац.}-Co_{ац.}/ПАН)

Объясняется это рядом факторов, влияющих на структуры и магнитные свойства нанокомпозитов FeCo/C. Так рост температуры синтеза приводит к увеличению среднего размера наночастиц металлической фазы. Также в интервале 500-600 °С происходит формирование сплава FeCo, который обладает большей намагниченностью по сравнению с твердыми растворами на основе кобальта. Таким образом, возрастают потери на перемагничивание. С другой стороны, наблюдается рост тангенса потерь с ростом частоты ЭМ-излучения. По-видимому, при больших частотах наблюдается более интенсивное взаимодействие наночастиц с ЭМ-излучением, что определяется их размерами.

Сопоставление эксперимента с литературными данными показало корреляцию результатов. Так в работе [6], исследованы свойства СВЧ-поглощения композита на основе нанопластин FeCo диаметром - 100 нм и толщиной - 24 нм в эпоксидной смоле. Основными характеристиками материала в данных исследованиях были относительная диэлектрическая проницаемость ($\epsilon_r = \epsilon' - j'\epsilon''$) и магнитная проницаемость ($\mu_r = \mu' - j'\mu''$). Их зависимость от частоты ЭМ-волны определяет динамические диэлектрические и магнитные свойства материалов. Вещественные части (ϵ' и μ') и мнимые части (ϵ'' и μ'') определяют возможность

накопления и потерь электрической и магнитной энергии, соответственно. Комплексная компонента диэлектрической проницаемости ϵ'' снижается с 18 до 16, а затем остается постоянной с увеличением частоты в диапазоне 1-18 ГГц и составляет 2,2 в указанном диапазоне частот. При этом изучение частотной зависимости комплексной магнитной проницаемости показало постепенное снижение значений μ' с 2,2 до 1,1 с увеличением частоты. При этом, кривая μ'' имеет два резонансных пика на уровне 4,8 и 10,9 ГГц.

Авторы полагают, что диэлектрические потери композита в СВЧ диапазоне частот происходят в основном за счет поляризации эпоксидной смолы и межфазной поляризации в системе «эпоксидная смола-нанопластины» [147]. Для композиционных материалов, состоящих из металлического ядра и изолирующей оболочки, дополнительные границы раздела фаз приводят к межфазной поляризации. Магнитные потери возникают за счет ряда факторов: обменного резонанса, естественного резонанса и потерях на вихревые токи, при чем последние существенно ниже, чем потери на естественный резонанс. Расчет тангенса потерь показал, что значения $\tan \delta_\epsilon$ и $\tan \delta_\mu$ находятся в диапазонах 0,16-0,08 и 0,15-0,38, соответственно.

Следует отметить, что значения тангенса магнитных потерь в нанокompозитах FeCo/C в диапазоне частот 0,2 – 6 ГГц практически совпадают с магнитными потерями для нанопластин сплава FeCo из работы [6]. Т.е. полученные под действием ИК-нагрева металлоуглеродные нанокompозиты FeCo/C имеют магнитную проницаемость, характерную для наноразмерных частиц сплава FeCo. Таким образом, наиболее перспективными для радиопоглощения являются нанокompозиты, синтезированные при температуре 800 °С, при этом максимальные диэлектрические и магнитные потери наблюдаются у нанокompозитов FeCo/C, синтезированных из прекурсора $\text{Fe}_{\text{ацц}}\text{Co}_{\text{ацц}}/\text{ПАН}$, что определяется как более высокими значениями намагниченности, так и более высокой электропроводностью, определяемой степенью кристалличности углеродной матрицы.

4.3.2 Влияние условий синтеза нанокompозитов FeCo/C на поглощение электромагнитного излучения

Исследование радиопоглощающих свойств образцов порошка нанокompозитов FeCo/C в СВЧ диапазоне длин волн 20-40 ГГц осуществляли через определение интегральных характеристик с помощью методики, основанной на измерении прошедшей и рассеянной (отраженной) образцом энергии ЭМ волны в волноводном пространстве.

Коэффициент пропускания S_{21} и коэффициент отражения S_{11} для полученных образцов были измерены с помощью векторного анализатора цепей AnritsuWiltron 37369A в объемном резонаторе (28WCAK, KCBH=1.30), который обеспечивал выделение и детектирование уровней падающей и отраженной волн электромагнитного излучения, прошедших и отраженных от

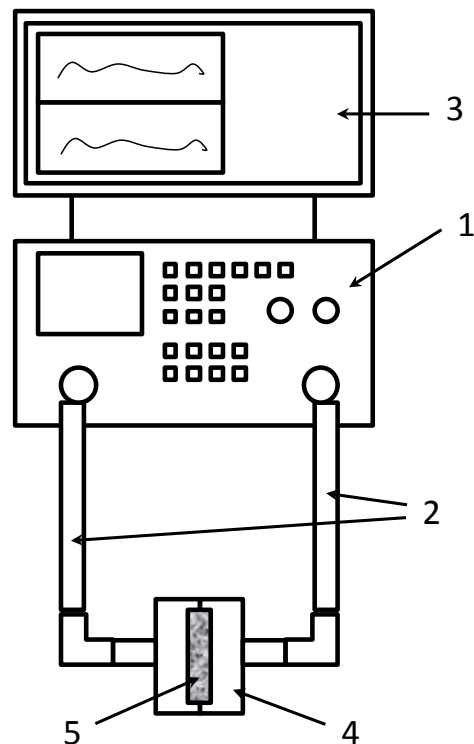
образца. Перед началом измерений экранирующих характеристик производилась калибровка AnritsuWiltron 37369A по стандартной методике. Величина напряжения на излучателе 3,2мВ (-37 dBm)

В диапазоне частот 20 – 40 ГГц были получены абсолютные величины частотных зависимостей S_{21} – коэффициента (коэффициента пропускания) ослабления электромагнитного излучения (RL) и S_{11} – коэффициент отражения стоячей волны по напряжению (КСВН).

Волноводные измерения проводили на насыпанном в полиэтиленовый контейнер порошке нанокompозита FeCo/C, помещенного в резонатор (коаксиально-волноводный переход). Исследуемые пакетированные в полиэтилен порошки плотно заполняли резонатор. На рисунке 4.37 приведены внешний вид и схема установки для определения поглощающих свойств образцов нанокompозита FeCo/C в прямоугольной волноводной кювете. Схема измерения представлена на рисунке 4.38.



а)



б)

1 – анализатор цепей AnritsuWiltron 37369A; 2 – коаксиальный волновод; 3 –индикатор КСВн и ослабления; 4 – резонатор (коаксиально-волноводный переход); 5 – радиопрозрачный контейнер с образцом

Рисунок 4.37 – Установка для исследования образцов нанокompозита FeCo/C в СВЧ диапазоне длин волн ЭМИ по волноводной методике: а – внешний вид установки, б – схема установки

Параметрами, измеряемыми с помощью указанных установок, являлись отношения плотности потоков мощности ЭМИ, отраженного и прошедшего сквозь слой нанокompозита FeCo/C к плотности потока мощности падающей волны, то есть коэффициент отражения ($R_{отр}$) и коэффициент передачи ($T_{п}$), соответственно.

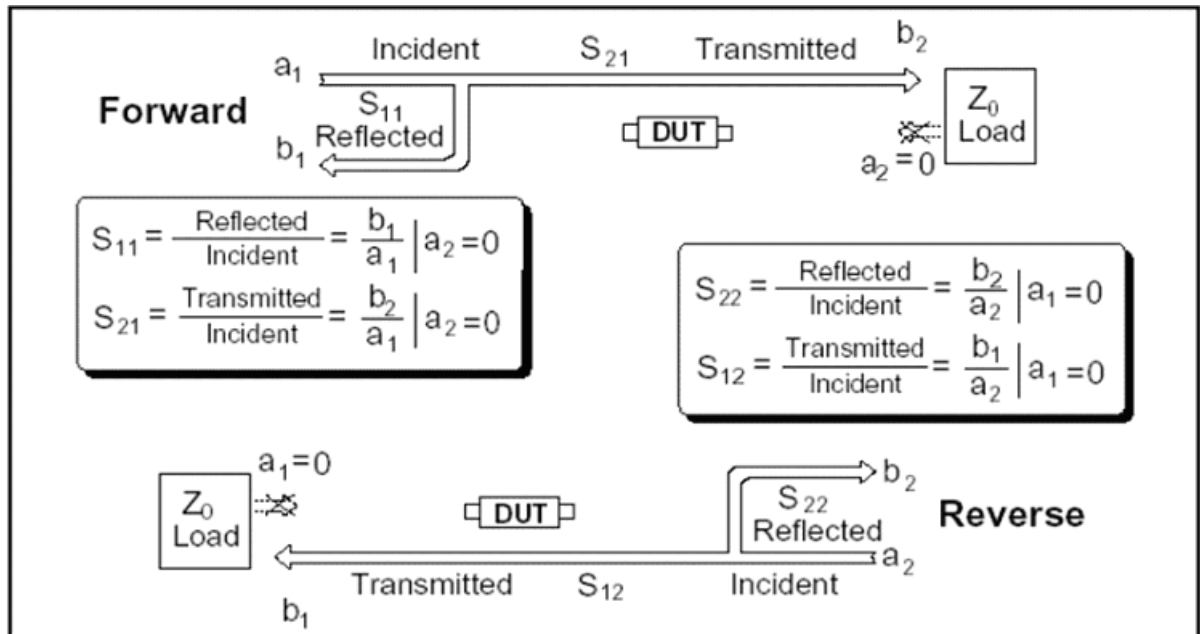
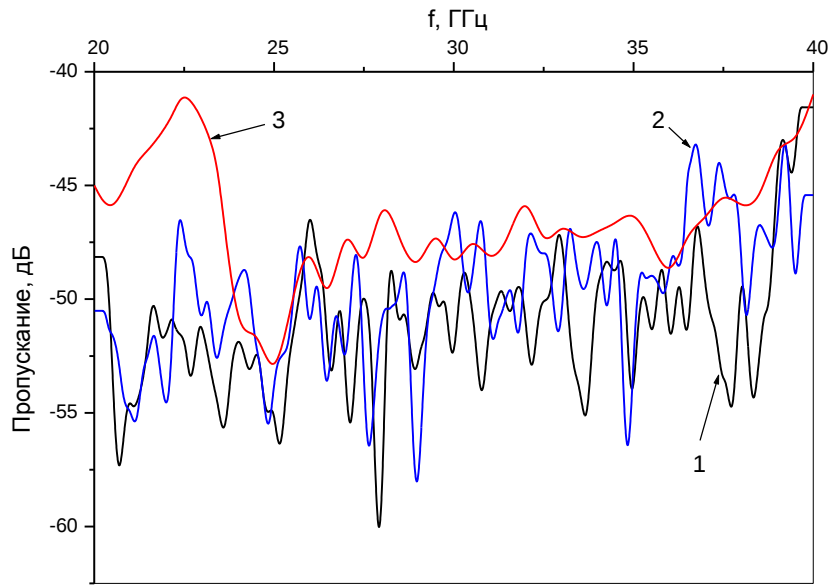
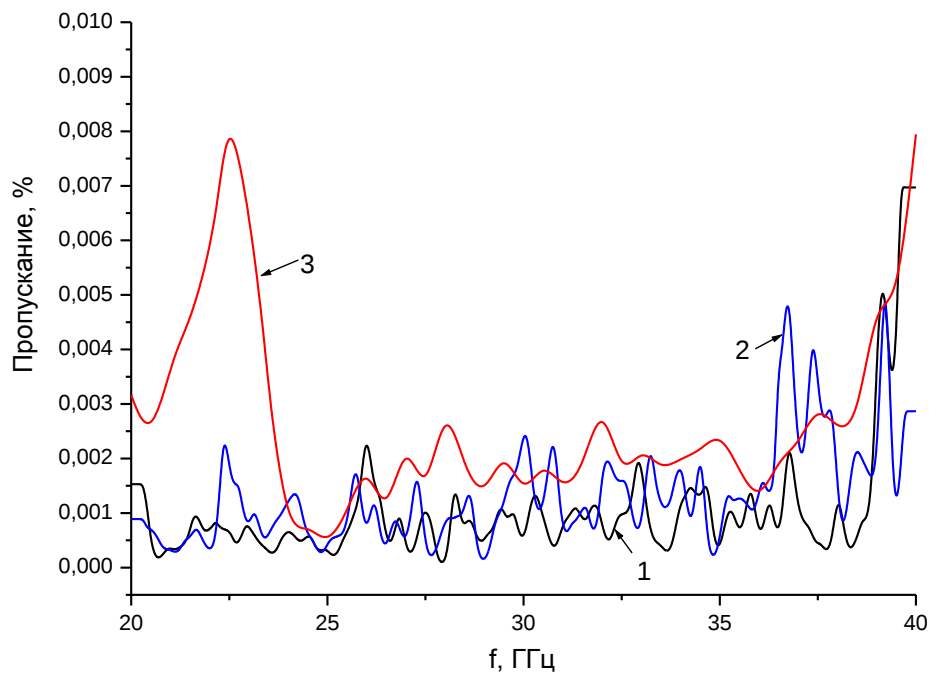


Рисунок 4.38 – Схема измерения коэффициента передачи и отражения

Для исследования были выбраны образцы нанокompозитов, синтезированных при различных температурах, содержащих металлы в различной концентрации, синтезированных с использованием различных соединений железа. Выбор материалов определялся на основании результатов изучения структуры и фазового состава, электрофизических и магнитных свойств материалов. Результаты исследований образцов нанокompозитов FeCo/C приведены на рисунках 4.39-4.41, а максимальные параметры – в таблице 4.8.

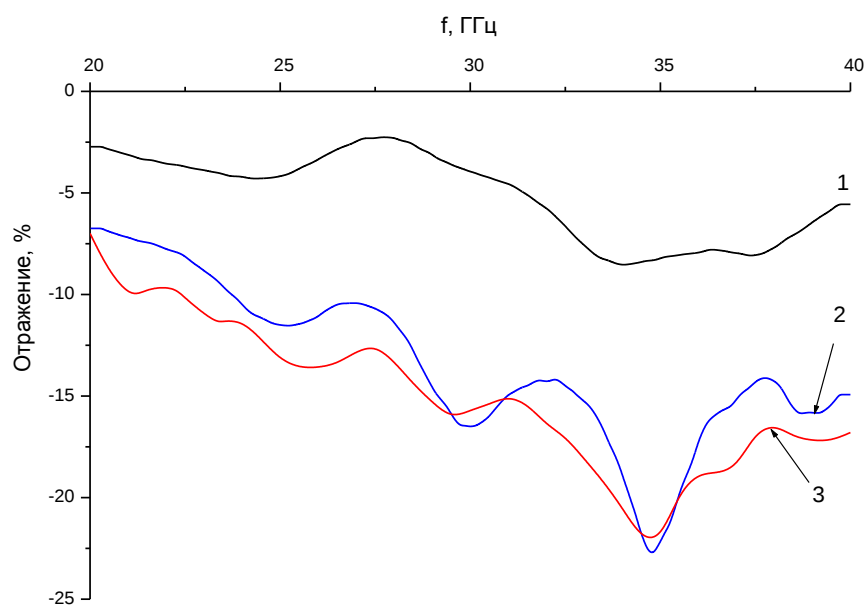


а)

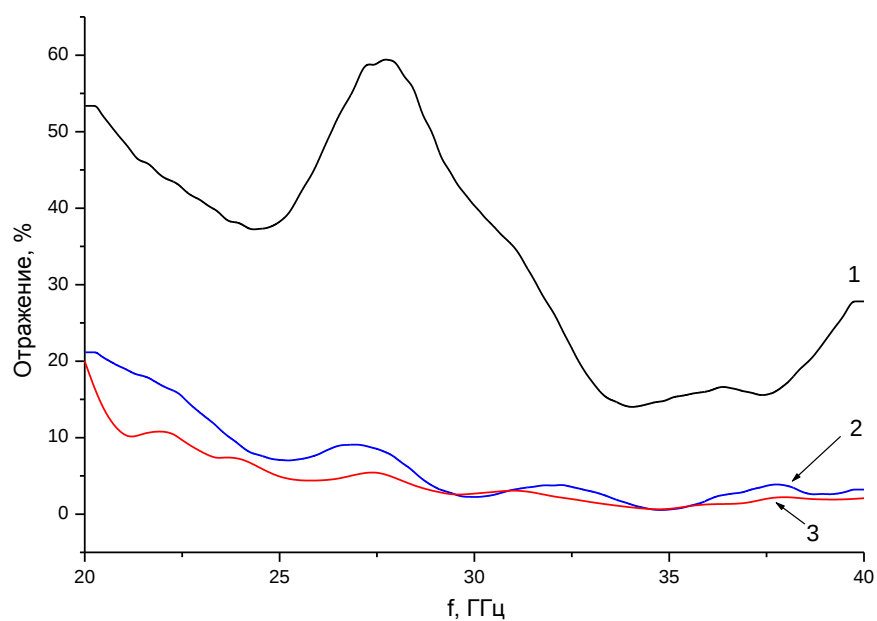


б)

Рисунок 4.39 – Коэффициент передачи, выраженный (а) – в дБ, (б) – в %, для нанокompозитов FeCo/C, синтезированных из прекурсора $\text{Fe}_\text{ф.}-\text{Co}_\text{acc.}/\text{ПАН}$ с содержанием металлов 40 вес.% при температуре 700 °С (1); из прекурсора $\text{Fe}_\text{ф.}-\text{Co}_\text{acc.}/\text{ПАН}$ с содержанием металлов 20 вес.% при температуре 800 °С (2); из прекурсора $\text{Fe}_\text{acc. acc.}-\text{Co}_\text{acc.}/\text{ПАН}$ с содержанием металлов 20 вес. % и температуре 800 °С (3)

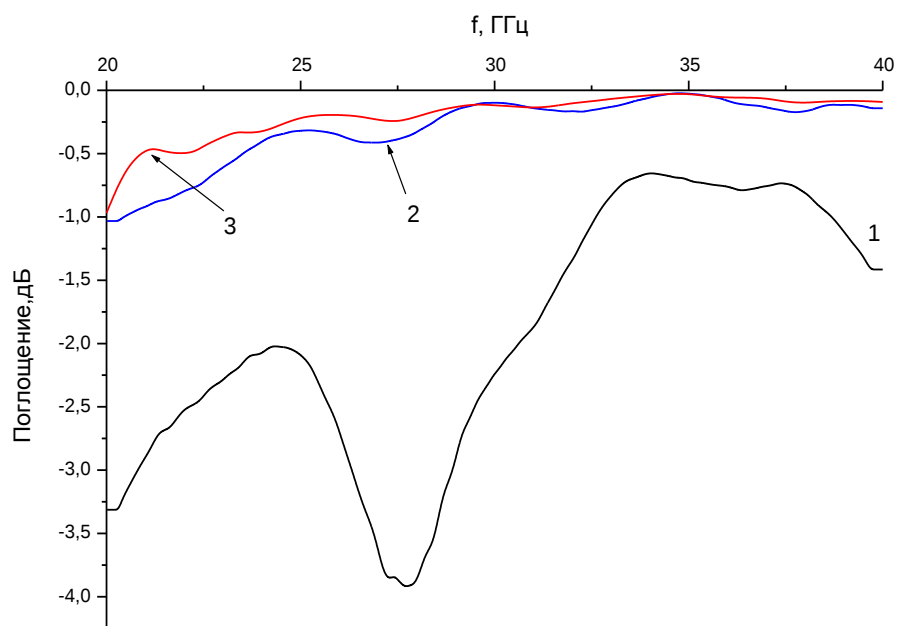


а)

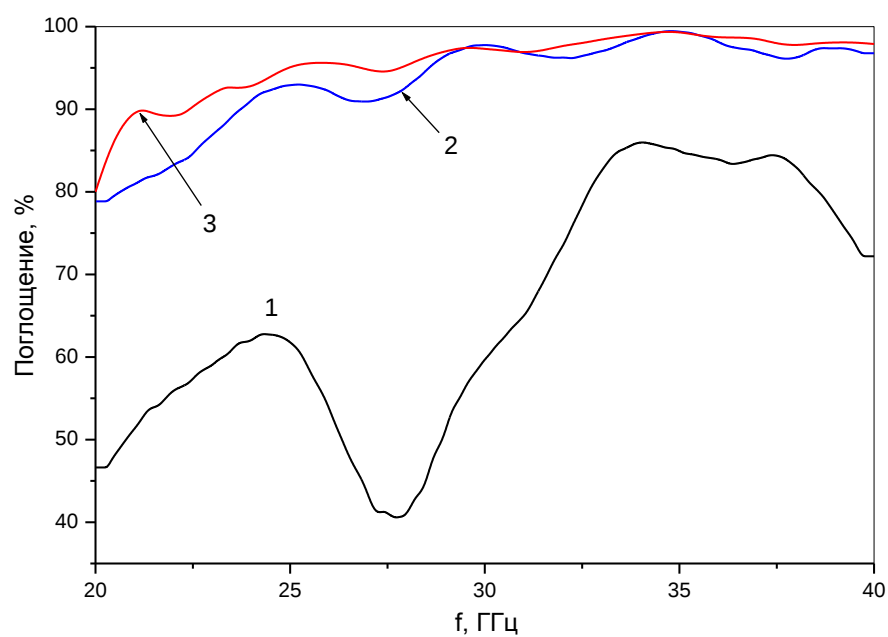


б)

Рисунок 4.40 – Коэффициент отражения, выраженный (а) – в дБ, (б) – в %, для нанокмпозитов FeCo/C, синтезированных при различных условиях: 1– прекурсор $\text{Fe}_\text{ф.}-\text{Co}_\text{ац.}/\text{ПАН}$ (700 °C, 40 вес. % Me); 2– прекурсор $\text{Fe}_\text{ф.}-\text{Co}_\text{ац.}/\text{ПАН}$ (800 °C, 20 вес.% Me); 3– прекурсор $\text{Fe}_\text{ац.ац.}-\text{Co}_\text{ац.}/\text{ПАН}$ (800 °C, 20 вес.% Me)



а)



б)

Рисунок 4.41 – Коэффициент поглощения, выраженный (а) – в дБ, (б) – в %, для нанокмпозитов FeCo/C, синтезированных при различных условиях: 1 – прекурсор Fe_ф-Co_{ац}/ПАН (700 °С, 40 вес.% Me), 2 – прекурсор Fe_ф-Co_{ац}/ПАН (800 °С, 20 вес.% Me), 3 – прекурсор Fe_{ац.ац}-Co_{ац}/ПАН (800 °С, 20 вес.% Me)

Таблица 4.8 Максимальные значения коэффициента поглощения ЭМИ порошком нанокompозита FeCo/C в СВЧ диапазоне ЭМИ 20÷40 ГГц

№ п/п	Состав, T _{синтеза}	T, %	S ₀ , %	R, дБ	f, ГГц
1	C _{Feф.} =C _{Co} =20 масс. %, 700 °C	1,2*10 ⁻⁴	86	-8,4	34,1
2	C _{Feф.} =C _{Co} =10 масс. %, 800 °C	3,2*10 ⁻⁴	99,5	-22,7	34,7
3	C _{Feас.} =C _{Co} =10 масс. %, 800 °C	2,1*10 ⁻⁴	99,4	-22,1	34,5

Как показали измерения, нанокompозиты способны поглощать электромагнитное излучение в широком диапазоне частот, при этом для всех материалов максимальное поглощение наблюдается в диапазоне частот 33 – 35 ГГц. Следует отметить, что увеличение температуры синтеза материалов приводит к росту коэффициента поглощения. Данная тенденция характерна как для нанокompозитов на основе прекурсоров Fe_{ф.}-Co_{ац.}/ПАН, так и для нанокompозитов на основе прекурсоров Fe_{ац.ац.}-Co_{ац.}/ПАН.

Различия в результатах исследования образцов, синтезированных при различных температурах, можно объяснить двумя факторами: изменениями в структуре углеродной матрицы нанокompозита и изменением размеров и фазовым составом наночастиц ферромагнитного сплава. Так по результатам РФА и КР-спектроскопии было установлено, что с ростом температуры синтеза нанокompозитов наблюдается рост кристаллитов углеродной графитоподобной матрицы, при этом снижается степень аморфности матрицы, т.е. рост кристаллитов происходит за счет аморфной фазы углерода. Структурирование углеродной матрицы, уменьшение аморфной составляющей, рост размеров кристаллитов за счет разделения слоев, сопровождающегося сокращением областей перекрывания π -орбиталей соседних кристаллитов, приводит к снижению проводимости кристаллитов графитоподобной фазы вдоль оси «с», что в свою очередь приводит к возрастанию величины безотражательного проникновения волны в материал. Это приводит к снижению коэффициента отражения. С другой стороны, рост размеров кристаллитов углеродной матрицы и их сильная разориентация в объеме материала приводит к более эффективной диссипации энергии электромагнитной волны за счет электрон-фононного взаимодействия, то есть рассеяния на тепловых колебаниях электростатических полей кристаллической решетки кристаллитов углеродной матрицы, а также за счет рассеяния на дефектах кристаллической структуры, в том числе, границе раздела кристаллитов матрицы. Также по результатам КР-спектроскопии установлено, что в нанокompозитах возможно присутствие различных графеновых структур, за счет чего возможно поглощение в области частот, совпадающей с резонансными частотами таких включений.

Увеличение температуры синтеза нанокompозитов приводит к увеличению размеров наночастиц металла (сплава), что по результатам РФА способствует образованию более упорядоченной кристаллической решетки металлсодержащих частиц. Это находит отражение в магнитных свойствах нанокompозитов. Так при увеличении температуры синтеза от 700 до 800 °С происходит существенный рост удельной намагниченности, при этом возможно уменьшение коэрцитивной силы, что способствует более эффективному взаимодействию магнитной фазы нанокompозита с электромагнитным излучением.

Увеличение содержания металла приводит к росту коэффициента отражения нанокompозитов при сопоставимом коэффициенте передачи. По-видимому, в данном случае действуют два фактора: изменение размеров наночастиц металла и рост содержания металла в нанокompозите, приводящий к повышению электропроводности материала. По результатам РФА и электронной микроскопии установлено, что увеличение концентрации металлов в прекурсор приводит к формированию в составе нанокompозитов наночастиц больших размеров, в.т.ч. по результатам ПЭМ установлено присутствие отдельных частиц, имеющих размеры > 100 нм. С учетом того, что глубина скин-слоя для металлов соответствует значениям ~ 100 нм, крупные металлические частицы могут способствовать усилению отражения ЭМ-волны. Также значительное содержание металла способствует формированию упорядоченных графеновых структур углеродной матрицы, что повышает плотность материала и увеличивает электропроводность. В то же время рост электропроводности материала может приводить к более сильному отражению ЭМ-волн, как это наблюдается для графита.

Таким образом, использование нанокompозитов с высоким содержанием металла нецелесообразно, т.к. приводит к усилению отраженного сигнала. Преимущественно лучшие характеристики достигнуты для образцов, синтезированных при высоких температурах.

4.4 Применение нанокompозитов FeCo/C в локальных поглотителях электровакуумных СВЧ-усилителей мощности

К усилителям электромагнитных волн сверхвысокочастотного СВЧ диапазона, в которых могут быть использованы поглощающие электромагнитное излучение материалы на основе нанокompозитов FeCo/C, относятся клистроны с резонаторными системами из нескольких следующих один за другим и не связанных по электромагнитному полю резонаторов и лампы бегущей волны (ЛБВ) с замедляющими системами (ЗС) в виде цепочки связанных резонаторов.

Коэффициент усиления мощности электромагнитных волн в этих приборах достигает 40-60 дБ (усиление в 10^4 - 10^6 раз). При таких значениях усиления чувствительность этих приборов к сигналам на их СВЧ входе очень велика. В таких приборах в области взаимодействия

электронных пучков и электромагнитных волн, то есть в резонаторной системе клистрона, где происходит процесс усиления мощности электромагнитных волн, волны могут распространяться как в прямом так и в обратном направлениях. На входе и выходе резонаторной системы клистрона всегда имеются отражённые волны, которые возникают на участках перехода от резонаторной системы к усилителю и от усилителя.

Отражённая от СВЧ выхода клистрона или ЛБВ волна несёт часть усиленной мощности к их СВЧ входу. При достижении входа, часть этой волны отражается уже от СВЧ входа и, совершая синхронное с электронным потоком движение к СВЧ выходу, усиливается также как и полезный сигнал, поступающий на СВЧ вход из внешней передающей линии. Из-за такого усиления отражённых сигналов в клистронах с коэффициентом усиления более 5-7 дБ возникает самопроизвольная генерация электромагнитных волн, что недопустимо для СВЧ-усилителей мощности.

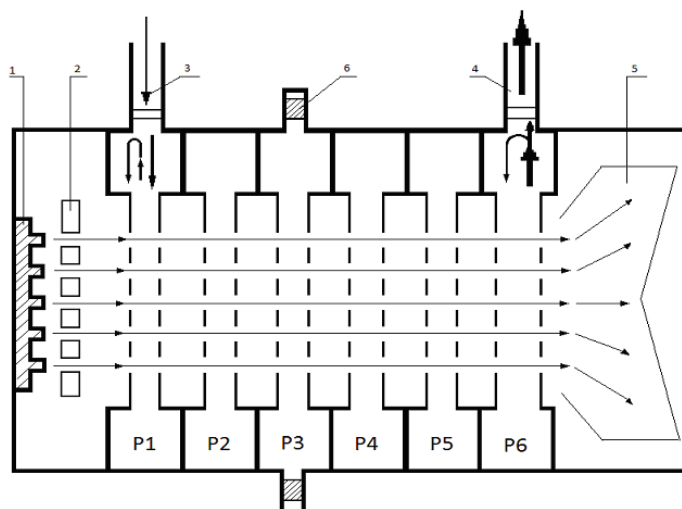
Для того, чтобы исключить попадание на вход клистрона волны, отражённой от выхода, в одном из резонаторов устанавливают локальный поглотитель электромагнитных волн. На этом локальном участке поглощаются отражённые и прямые волны, но прямая волна снова возбуждается сгруппированным электронным потоком после поглотителя и процесс её усиления продолжается до СВЧ выхода. Применение локальных поглотителей позволяет устранить условия возникновения самопроизвольной генерации и повысить коэффициент усиления ЛБВ до 40-60 дБ [148].

На практике в клистронах применяются локальные поглотители, обеспечивающие затухание электромагнитных волн, распространяющихся в направлении от СВЧ выхода к СВЧ входу, на 20-25 дБ (в 100 – 300 раз) больше, чем усиление электромагнитных волн в направлении от СВЧ входа к СВЧ выходу. В клистронах усиление мощности электромагнитных волн происходит в резонансных системах в результате модуляции электронного потока по плотности и торможения электронов в резонаторах, в которых этот электронный поток возбуждает электромагнитное поле. В клистронах с большим коэффициентом усиления (50—60 дБ) для устранения отражённой от СВЧ выхода волны также используется локальный поглотитель, который может быть размещён в одном из резонаторов клистрона.

Локальные поглотители на основе разработанных нанокompозитов могут изготавливаться в виде отдельных деталей заданной формы, полученных в результате добавления в керамические массы с последующими прессованием, спеканием и механической доработкой.

На рисунке 4.42 показана принципиальная схема 19-ти лучевого шестирезонаторного усилительного клистрона сантиметрового диапазона длин волн, в котором используется разработанный поглощающий электромагнитное излучение материал, на основе

металлоуглеродного нанокompозита FeCo/C , синтезированного под действием ИК-нагрева при $T = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ из прекурсора $\text{Fe}_{\text{ac. ac.}}\text{-Co}_{\text{ac.}}/\text{ПАН}$.



1 – катод, 2 – модулирующая сетка, 3 – вход СВЧ-волны, 4 – выход СВЧ-волны, 5 – коллектор, 6 – локальный поглотитель на основе нанокompозита FeCo/C , P1-P6 – резонаторы

Рисунок 4.42 – Схема многолучевого клистрона с радиопоглощающими вставками из нанокompозита FeCo/C

Опытный образец указанного клистрона разработан, изготовлен и испытан в АО «НПП «Алмаз». Локальный поглотитель устанавливался в 3-ем резонаторе. На изготовленном опытном образце проведены измерения потерь (затухания) электромагнитных волн при распространении их в прямом (от СВЧ входа к СВЧ выходу клистрона) – S_{12} и в обратном (от СВЧ выхода к СВЧ входу клистрона) S_{21} направлениях при выключенном электронном пучке. Измерения проведены в частотном диапазоне от частоты $f = 17,85\text{ ГГц}$ до частоты $f = 17,92\text{ ГГц}$. В первом эксперименте поглотитель не устанавливался, во втором – устанавливался поглотитель из материала КТ-30 на основе алюмооксидной керамики ВК94 – Al_2O_3 , спечённой с добавлением порошкового титана. Результаты измерений приведены в таблице 4.9.

Как видно в таблице, размещение в третьем резонаторе 19-лучевого клистрона вставки, изготовленной из материала на основе металлоуглеродного нанокompозита FeCo/C позволило увеличить затухание СВЧ волн, отражённых от СВЧ выхода клистрона, на 27 дБ по сравнению с образцом без поглотителя и на 5 дБ по сравнению с образцом с поглотителем из материала КТ-30. При этом, в образце с поглотителем из металлоуглеродного нанокompозита FeCo/C , работающего в постоянном магнитном поле клистрона, потери в прямом направлении увеличиваются только на 9 дБ. Такое изменение потерь в прямом и обратном направлениях характерно для ферромагнетиков в магнитном поле. То есть радиопоглощающий материал на

основе металлоуглеродного нанокompозита FeCo/C позволяет изготавливать поглотители с вентильными свойствами, что даёт возможность увеличить коэффициент усиления и КПД клистрона без увеличения его габаритных размеров.

Таблица 4.9 Потери электромагнитных волн в 19-ти лучевом шестирезонаторном усилительном клистроне.

f, ГГц		17,85	17,86	17,87	17,88	17,89	17,90	17,91	17,92
Без локального поглотителя	S ₁₂ , дБ	56,3	56,3	55,9	55,8	56,0	56,1	56,1	56,2
	S ₂₁ , дБ	56,2	56,2	56,0	56,1	56,0	56,2	56,3	56,3
ВК94 - Al ₂ O ₃ + титан (порошок)	S ₁₂ , дБ	78,5	78,4	78,4	78,6	78,6	78,4	78,3	78,4
	S ₂₁ , дБ	78,4	78,4	78,5	78,8	78,6	78,5	78,5	78,5
Поглотитель на основе нанокompозита FeCo/C	S ₁₂ , дБ	64,9	65,3	65,3	65,1	64,8	65,4	65,4	65,4
	S ₂₁ , дБ	83,5	83,3	83,3	84,1	83,7	83,9	83,9	83,7

Таким образом, материалы на основе металлоуглеродных нанокompозитов FeCo/C, обладающие выраженными ферромагнитными свойствами могут быть использованы также при разработке ферромагнитных СВЧ вентилей и циркуляторов.

Разработанный поглотитель из металлоуглеродного нанокompозита FeCo/C позволяет выполнять технологические операции при изготовлении узлов клистрона с температурным режимом до 800 °С (в атмосфере, не содержащей кислород и иные окислители). Технологические операции пайки в среде водорода резонаторного блока, содержащего вставку локального поглотителя, изготовленную из материала на основе металлоуглеродного нанокompозита FeCo/C, были выполнены при температуре 780⁺³⁰ °С.

Применение поглотителя из металлоуглеродного нанокompозита FeCo/C обеспечило стабильную, без самовозбуждения, работу клистрона с выходной мощностью 430 — 860 Вт и коэффициентом усиления 50-64 дБ в диапазоне частот 17,85-17,92 ГГц.

Металлоуглеродные нанокompозиты FeCo/C на других связующих материалах могут использоваться в радиочастотных трактах в виде СВЧ-нагрузок для поглощения радиоволн, отражённых от СВЧ-фильтров, переключателей и других элементов трактов. Такие элементы используются в мощных измерительных трактах СВЧ диапазона.

В АО «НПП «Алмаз» изготовлена СВЧ нагрузка волноводного типа, с сечением волновода 11x5,5 мм, содержащая поглощающую вставку из материала на основе металлоуглеродных нанокompозитов FeCo/C сечением 11x5,5 мм, с клинообразным согласующим участком длиной 21 мм и общей длиной вставки 60 мм. Измеренные значения КСВН в рабочем диапазоне частот 18-26 ГГц не превышают 1,15 и обеспечивает в этом диапазоне затухание проходящих радиоволн до уровня минус 55-60 дБ. Допустимая рабочая температура нагрузки минус 60 °С — плюс 250 °С.

На основе выполненных работ в АО «НПП «Алмаз» по изготовлению и испытанию опытного образца 19-ти лучевого шестирезонаторного усилительного клистрона сантиметрового диапазона длин волн, в котором используется разработанный поглощающий электромагнитное излучение термостойкий материал (металлоуглеродный нанокompозит FeCo/C на основе полиакрилонитрила и солей железа и кобальта, синтезированный под действием ИК-нагрева) и СВЧ нагрузки волноводного типа миллиметрового диапазона длин волн можно сделать вывод, что синтезированные металлоуглеродные нанокompозиты FeCo/C показали эффективность при использовании в электровакуумных усилителях мощности и радиопередающих трактах сантиметрового и миллиметрового диапазонов длин волн и перспективны для внедрения. Подтверждено актом использования.

4.5 Заключение по главе 4

Изучение электрофизических свойств нанокompозитов FeCo/C показало, что электропроводность определяется температурой синтеза, концентрацией металла, типом соединения железа. Так измерения электропроводности показали, что удельная электропроводность нанокompозита FeCo/C, полученного из прекурсора Fe_{ф.}-Co_{ац.}/ПАН, при изменении температуры синтеза от 600 до 800 °С увеличилась с 0,98 См/см до 7,3 См/см. Тогда как для нанокompозитов FeCo/C, синтезированных из прекурсора Fe_{ац.ац.}-Co_{ац.}/ПАН, удельная электропроводность увеличилась от 0,09 См/см до 15 См/см при изменении температуры синтеза от 600 до 800 °С.

С другой стороны, проведенные исследования показали, что увеличение концентрации металлов в прекурсор также существенно увеличивает электропроводность металлоуглеродных нанокompозитов FeCo/C. Электропроводность нанокompозитов FeCo/C синтезированных из прекурсора Fe_{ац.ац.}-Co_{ац.}/ПАН, содержащих 50 масс. % металла, изменяется с 0,16 См/см до 18 См/см, тогда как для нанокompозитов на основе прекурсоров, содержащих 20 вес. % металла - от 0,09 См/см до 15 См/см в интервале температур синтеза 600 – 800 °С. Причем, изменение содержания металла более существенно влияет на электропроводность нанокompозитов, синтезированных при низких температурах. Электропроводность

нанокмползтов FeCo/C с увеличением содержания металлов в прекурсорe (Fe_{ф.}-Co_{ац.}/ПАН) также возрастает, при этом для образцов, синтезированных при $T = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ рост электропроводности составил 87 %, тогда как для образцов, полученных при $T = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ – только 20 %, что определяется снижением степени аморфности углеродной матрицы и ее упорядочением.

Установлено, что в процессе нагрева электропроводность пленок нанокмползтов возрастает, т.е. электропроводность металлоуглеродных нанокмползтов на основе ПАН и 3d-металлов носит активационный характер. Электропроводность нанокмползтов возрастает при нагреве образца и может быть описана как законом Мотта, так и зонной моделью. Энергия активации проводимости снижается с увеличением температуры синтеза (от 0,4 до 0,05 в интервале температур синтеза $T = 600 - 800\text{ }^{\circ}\text{C}$) и концентрации металла (от 0,27 до 0,08 в интервале концентраций 20 - 50 масс. %, $T_{\text{синтеза}} = 700\text{ }^{\circ}\text{C}$), и коррелирует с результатами теоретического расчета E_g в рамках модели.

Таким образом, структурирование матрицы с увеличением температуры синтеза нанокмползита (рост размеров кристаллитов, уменьшение межплоскостных расстояний) и увеличение содержания металла, равномерно распределенного в нанокмползите, приводят к снижению энергии активации проводимости, увеличению электропроводности нанокмползита FeCo/C. Полученные закономерности позволяют подтвердить, что для нанокмползтов на основе ПАН и соединений Fe и Co характерен прыжковый механизм электропроводности с переменной длиной прыжка. Т.е. в объеме кристаллита углеродной матрицы нанокмползита электропроводность соответствует псевдометаллической, характерной для графита, а между кристаллитами осуществляется прыжковый механизм через разупорядоченную углеродную фазу. Металл, который формирует вокруг себя кластеры с повышенной электропроводностью за счет локального повышения электронной плотности и формирования упорядоченной структуры графита приводящей к снижению $E_{\text{акт.}}$ до значений 0,05 – 0,07 эВ, дополнительно повышает степень перколяции кристаллитов углеродной матрицы. Причем малые значения энергии активации проводимости позволяют говорить и о частичном туннелировании электронов через границы раздела кристаллитов. Т.е. металлы формируют области высокой проводимости, равномерно распределенные в нанокмползите, и повышают степень перколяции проводящих кластеров, что в целом приводит к снижению порога протекания тока.

Ввиду того, что для использования материалов в виде порошков в качестве дисперсного поглотителя ЭМ-волн необходимо использование какого-либо связующего (чаще всего полимерного), обладающего очень малой электропроводностью, сопоставимой с диэлектриком, необходимо использовать порошки нанокмползтов с высоким уровнем электропроводности для достижения достаточной степени перколяции. Поэтому наиболее перспективными

являются нанокompозиты с высоким содержанием металлов, синтезированные при температурах 700-800 °C. С другой стороны в случае использования ферроцена в процессе синтеза происходит сильная потеря железа, что делает нанокompозиты на основе прекурсоров $\text{Fe}_{\text{ац.ац.}}\text{-Co}_{\text{ац.ац.}}/\text{ПАН}$ наиболее перспективными с точки зрения электрофизических свойств, структуры и возможности более точного контроля фазового состава.

Нанокompозиты FeCo/C являются ферромагнетиками, при этом магнитные свойства металлоуглеродных нанокompозитов FeCo/C определяются температурой синтеза, исходной концентрацией металла в прекурсор, типом используемого соединения железа. С ростом температуры синтеза намагниченность нанокompозитов возрастает, что связано с формированием наночастиц большего размера и уменьшением доли суперпарамагнитных частиц. Увеличение концентрации металла в прекурсор также приводит к росту намагниченности, что связано как с увеличением массы ферромагнитной составляющей нанокompозита, так и с ростом среднего размера наночастиц сплава. Данная зависимость характерна для всех нанокompозитов, рассмотренных в работе.

В то же время для нанокompозитов синтезированных при температурах 500-700 °C независимо от типа исходных соединений железа характерен рост коэрцитивной силы, что определяется уменьшением доли суперпарамагнитных частиц, т.е. увеличением среднего размера наночастиц сплава и формированием наночастиц, обладающих максимальной коэрцитивностью. С увеличением температуры синтеза до $T \geq 800$ °C происходит сильный рост намагниченности и при этом существенное уменьшение H_c , что также связано с увеличением среднего размера наночастиц $d \geq 12 \div 15$ нм, характеризующийся максимальными значениями H_c .

Намагниченность нанокompозитов, синтезированных из прекурсора $\text{Fe}_{\text{ац.ац.}}\text{-Co}_{\text{ац.ац.}}/\text{ПАН}$, показала более высокие значения, что связано с меньшими потерями железа в процессе синтеза и формированием более однородного фазового состава, в отличие от нанокompозитов, синтезированных из прекурсора $\text{Fe}_{\text{ф.}}\text{-Co}_{\text{ац.ац.}}/\text{ПАН}$, в которых помимо фазы сплава FeCo присутствует фаза твердого раствора на основе кобальта, обладающая меньшей намагниченностью.

Из сопоставления результатов РФА и магнитофазового анализа установлено, что в интервале температур 500-700 °C происходит преимущественно формирование дефектных структур интерметаллидов, в результате чего дополнительная термообработка в процессе исследований приводит к уменьшению дефектности и росту намагниченности. Для образцов материалов, синтезированных при $T \geq 800$ °C характерно формирование структуры интерметаллидов с более низкой дефектностью и с составом, наиболее приближенным к $\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}$, что проявляется в виде уменьшения аномалии при $T = 730$ °C, характеризующей

фазовый переход α -FeCo в α' -FeCo. Данная зависимость характерна для нанокompозитов, синтезированных на основе прекурсоров $\text{Fe}_{\text{ац.ац.}}\text{-Co}_{\text{ац.}}/\text{ПАН}$ (Fe:Co=1:1) и $\text{Fe}_{\text{ф.}}\text{-Co}_{\text{ац.}}/\text{ПАН}$ (Fe:Co=3:1).

На основании результатов изучения магнитных свойств нанокompозитов стоит отметить, что для использования данных материалов в качестве компонента радиопоглощающих сред наиболее перспективными являются материалы на основе прекурсора $\text{Fe}_{\text{ац.ац.}}\text{-Co}_{\text{ац.}}/\text{ПАН}$, т.к. они обладают большими значениями намагниченности. А с учетом возможности более точного контроля фазового состава нанокompозитов являются более функциональными с точки зрения вышеназванной области применения.

Изучение радиопоглощающих свойств нанокompозитов FeCo/C на основе ПАН показало, что на свойства полученных материалов оказывают влияние несколько факторов: температура синтеза, концентрация металла, электрофизические и магнитные свойства, определяемые особенностями структуры нанокompозитов.

Измерение диэлектрической и магнитной проницаемости показало, что с ростом температуры синтеза возрастает диэлектрическая проницаемость, что выражается в росте тангенса диэлектрических потерь. С ростом частоты ЭМ-излучения тангенс диэлектрических потерь снижается. Измерение магнитных потерь показало, что с ростом удельной намагниченности нанокompозитов возрастает мнимая компонента комплексной магнитной проницаемости, что приводит к росту тангенса магнитных потерь. С ростом частоты ЭМ-волн тангенс магнитных потерь возрастает, что определяется средним размером наночастиц сплава и их взаимодействием с электромагнитными волнами.

Установлено, что с ростом температуры синтеза нанокompозитов существенно снижается коэффициент передачи ЭМ-волны во всем исследованном диапазоне частот. Это определяется химическими и структурными превращениями, протекающими в матрице в процессе ИК-нагрева, а именно, за счет карбонизации ПАН формируется углеродная матрица нанокompозита, структура и электрофизические свойства которой определяются температурой синтеза НК. Так для образцов, синтезированных при температурах 500 °C коэффициент передачи существенно выше, чем для материалов, синтезированных при $T=800$ °C. Следует отметить, что в данном температурном диапазоне матрица нанокompозита из аморфной превращается в нанокристаллическую, при этом с ростом температуры синтеза наблюдается увеличение размеров кристаллитов и снижение степени аморфности, что приводит с одной стороны к росту электропроводности, а с другой, способствует формированию структуры, способной к многократному внутреннему отражению ЭМ-волн, приводящему к диссипации их энергии.

Показано, что коэффициент поглощения нанокompозитов существенно зависит от намагниченности насыщения и концентрации металла. Так материалы, синтезированные при

$T=800\text{ }^{\circ}\text{C}$, обладающие большей намагниченностью насыщения, характеризуются более сильным поглощением. При этом увеличение содержания металла приводит к росту намагниченности, но при этом увеличивается коэффициент отражения ЭМ-волн, что, по-видимому, связано с формированием достаточно больших частиц сплава FeCo и их большим содержанием в нанокompозите.

Диэлектрические потери в нанокompозитах FeCo/C определяются поляризацией матрицы, поэтому с ростом температуры синтеза данный вид потерь уменьшает вклад в поглощение ЭМ-волн, т.к. происходит рост электропроводности матрицы. С другой стороны, формирование упорядоченной графитоподобной нанокристаллической структуры углеродной матрицы, сопровождающееся ростом размеров кристаллитов и снижением степени аморфности приводит к образованию структуры типа «электродинамическое болото», позволяющей рассеивать энергию ЭМ-волны за счет многократного внутреннего отражения.

Магнитные потери нанокompозита определяются обменным резонансом и потерях на вихревые токи Фуко, т.к. оценка глубины скин-слоя показала, что в нанокompозитах для наночастиц сплава он составляет большие значения, чем диаметр наночастиц. Т.е. достигается максимально-эффективное взаимодействие ЭМ-волны с ферромагнитными наночастицами. Поэтому существенное увеличение концентрации металла, приводящее к росту среднего размера наночастиц сплава (в т.ч. больше глубины скин-слоя), вызывает рост коэффициента отражения.

Основные выводы по работе

1. Разработаны основы технологии получения нанокompозитов FeCo/C из прекурсоров $\text{Fe}_{\text{ац.ац.}}\text{-Co}_{\text{ац.}}/\text{ПАН}$ и $\text{Fe}_{\text{ф.}}\text{-Co}_{\text{ац.}}/\text{ПАН}$ с использованием ИК-нагрева. По разработанной технологической схеме получены нанокompозиты FeCo/C с контролируемыми электрофизическими и магнитными параметрами.

2. На основании термодинамических расчетов химических реакций методом минимизации свободной энергии Гиббса, а также изучения кинетика гетерогенных химических реакций под действием ИК-нагрева в прекурсорах $\text{Fe}_{\text{ац.ац.}}\text{-Co}_{\text{ац.}}/\text{ПАН}$ и $\text{Fe}_{\text{ф.}}\text{-Co}_{\text{ац.}}/\text{ПАН}$ методами ТГА и ДСК, установлено, что формирование наночастиц сплава происходит за счет восстановления оксидов соответствующих металлов, образующихся за счет разложения солей. При этом, сначала происходит образование наночастиц кобальта, в которых растворяется восстановленное железо, что определяется различиями в температурах восстановления металлов. Железо может восстанавливаться как из аморфных оксидов Fe_2O_3 , так и из магнетита. В качестве восстановителя выступают продукты пиролиза ПАН, в частности H_2 и CO (при $T \geq 300^\circ\text{C}$). Установлено, что значения энергий активации процессов для всех прекурсоров > 20 кДж/моль, что свидетельствует о том, что процессы химических превращений лимитируются кинетической стадией, а не диффузией продуктов.

3. В рамках теории функционала плотности DFT с использованием потенциала B3LYP предложена модель структуры монослоя кластера нанокompозита. Показано, что присутствие металлов может приводить к искривлению слоев углеродной матрицы нанокompозита, при этом атомы металлов образуют устойчивые химические связи с матрицей. Расчет межатомных расстояний для атомов Fe и Co в матрице нанокompозита показал соответствие межатомным расстояниям в кубической решетке соответствующего сплава. Анализ электронно-энергетического состояния такой системы показал, что внедрение атомов металла приводит к существенному уменьшению ширины запрещенной зоны композита по сравнению с углеродной матрицей, что позволяет управлять электрофизическими свойствами нанокompозитов.

4. Методом РФА, СЭМ и ПЭМ установлено, что металлоуглеродные нанокompозиты, синтезированные в диапазоне температур $600\text{--}800^\circ\text{C}$, представляют собой дисперсию равномерно распределенных наночастиц интерметаллидов FeCo различного стехиометрического состава в нанокристаллической углеродной матрице. Методами РФА и КР-спектроскопии показано, что структура матрицы изменяется от аморфной до нанокристаллической в интервале температур синтеза $500\text{--}900^\circ\text{C}$, при этом рост температуры синтеза приводит к росту размеров кристаллитов.

5. Методами РФА и спектроскопии Мёссбауэра показано, что формирование наночастиц сплава FeCo происходит в диапазоне температур синтеза 500-600 °С за счет восстановления аморфных оксидов железа и магнетита, а в диапазоне 600-800 °С происходит только рост размеров наночастиц за счет растворения железа в частицах сплава. При этом использование прекурсора $\text{Fe}_{\text{ац.ац.}}\text{-Co}_{\text{ац.ац.}}/\text{ПАН}$ приводит к формированию более однородного состава металлической фазы, ввиду отсутствия потерь железа в процессе синтеза нанокompозита. С ростом температуры синтеза от 600 до 800 °С происходит увеличение среднего размера наночастиц сплава FeCo от 8-10 до 16-18 нм вне зависимости от типа прекурсора. Рост концентрации металлов в прекурсор от 20 до 50 масс. % также приводит к росту среднего размера наночастиц от 16-18 до 26-28 нм при прочих равных условиях. Изменение соотношения металлов и типа прекурсора не приводит к существенным изменениям размеров металлических наночастиц, но оказывает влияние на состав наночастиц сплава.

6. Установлено, что с ростом температуры ИК-нагрева от 600 до 800 °С удельная электропроводность нанокompозитов FeCo/C увеличивается от 0,09 до 15 См/см за счет увеличения размера наночастиц FeCo и структурирования углеродной матрицы, в результате которого уменьшается доля аморфной составляющей и увеличивается размер кристаллитов углеродной матрицы. Наибольшие значения электропроводности достигаются для нанокompозитов, синтезированных из прекурсоров $\text{Fe}_{\text{ац.ац.}}\text{-Co}_{\text{ац.ац.}}/\text{ПАН}$, ввиду наименьших потерь металла в процессе синтеза. Рост концентрации металлов также приводит к росту электропроводности, причем наибольший эффект наблюдается для низкотемпературных образцов, что определяется перколяционным влиянием металла.

7. Электропроводность нанокompозитов возрастает при нагреве образца и может быть описана как законом Мотта, так и механизмами прыжковой проводимости для высоких температур. Энергия активации проводимости снижается с увеличением температуры синтеза и концентрации металла, и коррелирует с результатами теоретического расчета E_g в рамках модели.

8. Полученные нанокompозиты проявляют ферромагнитные свойства. С ростом температуры синтеза намагниченность нанокompозитов возрастает, что связано с формированием наночастиц большего размера и уменьшением доли суперпарамагнитных частиц. Увеличение концентрации металла в прекурсор приводит к практически линейному росту намагниченности, что связано с увеличением содержания ферромагнитной составляющей нанокompозита и, частично, с ростом среднего размера наночастиц сплава. Такая зависимость характерна для всех нанокompозитов, рассмотренных в работе. Наибольшие значения намагниченности $64 \text{ А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$ получены в нанокompозитах на основе прекурсора $\text{Fe}_{\text{ац.ац.}}\text{-Co}_{\text{ац.ац.}}/\text{ПАН}$, синтезированного при 800 °С (Fe:Co=1:1, $C_{\text{Me}} = 20$ масс.%).

9. Изучение радиопоглощающих свойств нанокompозитов FeCo/C показало, что с ростом температуры синтеза нанокompозитов существенно снижается коэффициент передачи ЭМ-волны в диапазоне частот 20 – 40 ГГц, что определяется формированием более упорядоченной структуры углеродной матрицы, что приводит с одной стороны к росту электропроводности, а с другой, способствует формированию структуры, способной к многократному внутреннему отражению ЭМ-волн, что вызывает рост тангенса диэлектрических потерь и приводит к диссипации энергии. Увеличение температуры синтеза приводит к росту намагниченности нанокompозитов за счет увеличения размеров металлических наночастиц, что также приводит к росту коэффициента поглощения, за счет роста значений тангенса магнитных потерь. Коэффициент отражения в диапазоне частот 25-40 ГГц не превышает -12 дБ при этом поглощение оставляет более 90 %. Полученные результаты показали перспективность использования металлоуглеродных нанокompозитов FeCo/C на основе ПАН в качестве эффективных материалов для создания поглотителей СВЧ-излучения.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Кожитов Л.В., Козлов В.В., Костикова А.В., Попкова А.В. Новые металлоуглеродные наноккомпозиты и углеродный нанокристаллический материал с перспективными свойствами для развития электроники // Известия Вузов. Материалы электронной техники. 2012. №3. С. 59-67.
2. Е. В. Якушко, Д. Г. Муратов, Л. В. Кожитов, А. В. Попкова, М. А. Пушкарев Формирование наноккомпозитов Ni/C на основе полиакрилонитрила под действием ИК–излучения // Изв. ВУЗов: Материалы электронной техники, 2013, №1, С. 61-65.
3. Запороцкова И.В., Аникеев Н.А., Кожитов Л.В., Попкова А.В. Исследование процесса гидрогенизации однослойного и двухслойного пиролизованного полиакрилонитрила // Материалы электронной техники. 2013 № 3 С. 34-38.
4. И.В. Запороцкова, Н.А. Аникеев, А.В. Попкова, Л.В. Кожитов. Квантово-химические расчеты процессов адсорбции простых газофазных молекул на поверхности пиролизованного полиакрилонитрила. // Известия Юго- Западного государственного университета. 2013 № 1. С. 8-16.
5. L.V. Kozhitov, V.V. Kozlov, A.V. Kostikova, and A.V. Popkova. Novel Metal Carbon Nanocomposites and Carbon Nanocrystalline Material with Promising Properties for the Development of Electronics// Russian Microelectronics, 2013, Vol. 42, № 8, pp. 498-507.
6. M.F. Bulatov, L.V. Kozitov, D.G. Muratov, G.P. Karpacheva, and A.V. Popkova. The Magnetic Properties of Nanocomposites Fe-Co/C Based on Polyacrylonitrile // J. Nanoelectron. Optoelectron . 2014, V.9, P. 828-833.
7. L.V. Kozitov, M.F. Bulatov, D.G. Muratov, A.P. Kuzmenko, and A.V. Popkova. The Formation of Nanocomposites Fe-Co/C of Different Phase Composition Based on Polyacrylonitrile // J. Nanoelectron. Optoelectron . 2014. V.9, P. 823-827.
8. Kozhitov L., Kuzmenko A., Muratov D., Rodionov V., Popkova A., Yakushko E., Dobromyslov M. Influence of Structural Features and Physico-chemical Properties of Metal-carbon Nanocomposites with Ferromagnetic Metal Inclusions on Microwave Radiation // J. of nano- and electronic physics. 2014. V.6, P. 303025(5).
9. Zaporotskova I.V., Anikeev N.A., Kojitov L.V., Davletova O.A., Popkova A.V. Theoretical Studies of the Structure of the Metal-carbon Composites on the Base of Acrylonitrile Nanopolimer // J. of nano- and electronic physics. 2014. V.6, № 3. P.03036(3).
10. Kozhitov L.V., Muratov D.G., Kostishin V.G., Savchenko A.G., Schetinin I.V., Popkova A.V., Yakushko E.V., Chervjakov L.M. Features of Formation of the Nanoparticles of Alloys in Metal-

- carbon Nanocomposites FeCo /C and NiCo/C on Based Polyacrylonitrile // J. of nano and electronic physics. 2014.V.6, № 3. P. 03039(4).
11. Kozhitov L.V., Muratov D.G., Kostishin V.G., Savchenko A.G., Schetinin I.V., Tarala V.A., Popkova A.V., Chervjakov L.M., The Structure and Magnetic Properties Metal-carbon Nanocomposites FeCo/C on Based of Polyacrylonitrile. // J. of nano and electronic physics. 2014. V.6, № 3, P. 03040(4).
 12. Киселев Б.Г., Козлов В.В., Попкова А.В., Костикова А.В., Добрякова Е.И.. Технико-экономическое обоснование технологии производства графена и определение ее рыночной стоимости // Цветные металлы. 2012. №12. С. 7-10.
 13. Киселев Б.Г., Козлов В.В., Добрякова Е.И., Костикова А.В., Попкова А.В. Области применения и анализ рынка потребления графена // Цветные металлы. 2012. №12. С. 7-10.
 14. Киселев Б.Г., Костикова А.В., Попкова А.В., Козлов В.В., Садыкова А.Р. Технико-экономическое обоснование и определение рыночной стоимости технологии производства металлоуглеродного нанокompозита FeNi₃/C // Цветные металлы. 2013. №3. С. 6-10.
 15. Б.Г. Киселев, Л.В. Кожитов, Д.Г. Муратов, А.В. Савкина, А.В. Попкова. «Технико-экономическое обоснование производства нанокompозита FeCo/C и оценка рыночной стоимости технологии». Цветные металлы. № 3, 2014 С.6–9.
 16. Кожитов Л.В., Козлов В.В., Костишин В.Г., Попкова А.В. Получение и свойства углеродных нанокристаллических материалов и многофункциональных металлополимерных нанокompозитов // X Юбилейная Международная научная конференция «Химия твердого тела: наноматериалы, нанотехнологии», г. Ставрополь. 2010. С.71-98.
 17. Кожитов Л.В., Козлов В.В., Попкова А.В. Гинезис углеродных наноматериалов 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.419-431.
 18. Кожитов Л.В., Козлов В.В., Попкова А.В. Синтез и свойства многофункциональных металлополимерных нанокompозитов и углеродного нанокристаллического материала // Труды VIII Международной конференции «Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов», г. Алматы – ЮЗГУ; НИТУ «МИСиС». 2011. С.116-133.
 19. 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.

20. 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.
21. Соклаков В.Д., Козлов В.В., Ковалевский Н.Д., Попкова А.В., Якушко Е.В. Тонкопленочные материалы и тенденции их применения в производстве фотоэлектрических преобразователей // Труды международной молодежной конференции «Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов», г. Астрахань. 2012. С.218-225.
22. Попкова А.В., Кожитов Л.В., Козлов В.В. «Синтез и свойства кобальтуглеродных нанокompозитов при ИК-нагреве». XI Международная научная конференция «Химия твердого тела: наноматериалы, нанотехнологии» 22-27 апреля 2012 г. Ставрополь. С. 224-226.
23. Муратов Д.Г., Кожитов Л.В., Попкова А.В., Матвеев К.Е. «Металлоуглеродные нанокompозиты на основе полиакрилонитрила и соединений железа и кобальта» Труды X международной научной конференции «Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов» г. Алматы 5-7 июня, 2013. С. 279-284.
24. Л.В. Кожитов, А.П. Кузьменко, Д.Г. Муратов, В.А. Харсеев, В.В. Родионов, А.В. Попкова, К.Е. Матвеев. Влияние соотношения металлосодержащих компонентов на фазовый состав нанокompозитов Fe-Co/C// Физика и технология наноматериалов и структур. Сборник научных статей Международной конференции. 2013. С.18-19.
25. Л.В. Кожитов, А.П. Кузьменко, Д.Г. Муратов, В.А. Хурсеев, В.В. Родионов, А.В. Попкова, К.Е. Матвеев. «Влияние соотношения металлосодержащих компонентов на фазовый состав нанокompозитов Fe-Co/C». Физика и технология наноматериалов и структур. Сборник научных статей международной конференции 21-22 ноября 2013 г. «Юго-Западный государственный университет». С.18-20.
26. Л.В. Кожитов, А.П. Кузьменко, Д.Г. Муратов, В.В. Родионов, А.В. Попкова, Е.В. Якушко. Структура и электромагнитные свойства наночастиц на основе ИК-пиролизованного полиакрилонитрата и Fe, Ni, Co в K_a-диапазоне// Труды XI международной конференции «Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов», Курск. 2014. С.100–104.
27. Л.В. Кожитов, Д.Г. Муратов, В.Г. Костишин, В.А. Тарала, А.Г. Савченко, И.В. Щетинин, А.В. Попкова, Е.В. Якушко. Структура и магнитные свойства металлоуглеродных

- нанокмползтов FeCo/C на основе полиакрилонитрила// Труды XI международной конференции «Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов», Курск. 2014. С.147–155.
28. Л.В. Кожитов, Д.Г. Муратов, В.Г. Костишин, В.А. Тарала, А.Г. Савченко, И.В. Щетинин, А.В. Попкова, Е.В. Якушко. Структура матрицы металлоуглеродных нанокмползтов FeCo/C (NiCo/C) на основе полиакрилонитрила// Труды XI международной конференции «Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов», Курск. 2014. С.171–181.
 29. Л.В. Кожитов, Д.Г. Муратов, В.Г. Костишин, В.А. Тарала, А.Г. Савченко, И.В. Щетинин, Е.В. Якушко, А.В. Попкова. Особенности формирования наночастиц сплава в металлоуглеродных нанокмползтах FeCo/C и NiCo/C на основе полиакрилонитрила// Труды XI международной конференции «Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов», Курск. 2014. С.182–193.
 30. Морченко А.Т., Костишин В.Г., Кожитов Л.В., Пилипосян Р.Д., Подгорная С.В., Костикова А.В., Попкова А.В. «Поглощение электромагнитного излучения в композитах на основе магнитных материалов» V Международная конференция «Кристаллофизика 21-го века» и III московские чтения по проблемам прочности материалов. Москва. 2013. С. 155.
 31. Муратов Д.Г., Кожитов Л.В., Попкова А.В., Матвеев К.Е. «Влияние соединения железа на фазовый состав нанокмползтов Fe-Co/C» V Международная конференция «Кристаллофизика 21-го века» и III московские чтения по проблемам прочности материалов. Москва. 2013. С. 157.
 32. L.V. Kozitov, D.G. Muratov, A.V. Popkova, G.P.Karpacheva, A. Y. Karpenkov. Magnetic properties of nanocomposites FeCo/C. IX Международная конференция «Эффективное использование ресурсов и охраны окружающей среды– ключевые вопросы развития горно-металлургического комплекса» и XII Международная научная конференция «Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов» С.242-251.
 33. Korovushkin V.V., Kostishin V.G., Kozitov L.V., Muratov D.G., Shipko M.N., Popkova A.V.. The Study of the synthesis of nanoparticles of FeCo/C alloys in composed metal carbon nanocomposites FeCo/C by messbauer. IX Международная конференция «Эффективное использование ресурсов и охраны окружающей среды– ключевые вопросы развития горно-металлургического комплекса» и XII Международная научная конференция «Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов» С.258-263.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Hisada D. Hata Structure and magnetic properties of FeCo nanoparticles encapsulated in carbon nanotubes grown by microwave plasma enhanced chemical vapor deposition / D. Hisada, Y. Fujiwara, H. Sato, M. Jimbo, T. Kobayashi, K. // J. Magn. Magn. Mater. –2011.– V.323. – 3184.
2. Hasegawa D. Challenge of ultra high frequency limit of permeability for magnetic nanoparticle assembly with organic olymer. Application of superparamagnetism / D. Hasegawa, H. Yang, T. Ogawa, M. Takahashi. // J. Magn. Magn. Mater, – 2009. V. 321, 746.
3. Yang H.T. Achieving a noninteracting magnetic nanoparticle system through direct control of interparticle spacing / H.T. Yang, D. Hasegawa, M. Takahashi, T. Ogawa //Appl. Phys. Lett. – 2009 V. 94, 013103.
4. Choi J. Self-Confirming “AND” Logic Nanoparticles for Fault-Free MRI / J. Choi, J. H. Lee, T. H. Shin, T. H. Song, E. Y. Kim, J. Cheon // J. Am. Chem. Soc. –2010.– V. 132.– 11015.
5. Timothy L. Biocompatible high-moment FeCo-Au magnetic nanoparticles for magnetic hyperthermia treatment optimization / Timothy L. Kline, Yun-Hao Xu, Ying Jing, Jian-Ping Wang //J. Magn. Magn. Mater.– 2009. – V. 321.– 1525 .
6. Yang Yong Suthesisand microwave absorption properties Fe-Co nanoplates / Yong Yang, Caing Xu, Xogxin Xia, Tao Wang, Fashen Li // Journal of Alloys and Compounds.–2010 V. 493 – P.549-552
7. Ю.Д. Третьяков Основные направления фундаментальных и ориентированных исследований в области наноматериалов / Ю.Д. Третьяков, Е.А. Гудилин. // Успехи химии. –2009. – № 78(9). –С.867-888.
8. С.П.Губин Магнитные наночастицы: методы получения, строение и свойства / С.П.Губин, Ю.А. Кокшаров, Г.Б. Хомутов, Г.Ю. Юрков // «Успехи химии» – 2005. –№ 74 (6). – С.539-574.
9. Г.М. Волков. О критических параметрах нанотехнологии. // Г.М. Волков / «Нанотехника» – 2006. – № 1. – С.3-9.
10. Д.А.Баранов Магнитные наночастицы: достижения и проблемы химического синтеза / Д.А.Баранов, С.П. Губин // Наносистемы –2009. –Т.1. –№ 1-2. – С.129-147.
11. А.И. Гусев. Эффекты нанокристаллического состояния в компактных металлах и соединениях / А.И. Гусев // Успехи физических наук –1998 . – Т. 168, – № 1. С. 55-83.
12. Старостин В.В. Материалы и методы нанотехнологии / Старостин В.В. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний. 2008. – 431 с.

13. Li X.G. Thermal stability, oxidation behavior and magnetic properties of Fe–Co ultrafine particles prepared by hydrogen plasma–metal reaction / X.G.Li, T.Murai, T.Saito, S.Takahashi.// J. Magn. Mater.– 1998. –№ 190 P.277-288.
14. Ibrahim E. M. M., Superparamagnetic FeCo and FeNi Nanocomposites Dispersed in Submicrometer-Sized C Spheres. / E. M. M. Ibrahim, Silke Hampel, A. U. B. Wolter, M. Kath, A. A. El-Gendy, R. Klingeler, Christine Taschner, Vyacheslav O. Khavrus, Thomas Gemming, Albrecht Leonhardt и Bernd Buchner. // J. Phys.Chem. – 2012, V.116, P.22509.22517.
15. Turgut Z., Magnetic properties and ordering in C-coated $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}$ alloy nanocrystals. / Z.Turgut, J.H. Scott, M.Q. Huang, S.A. Majetich, M.E. McHenry // J.Appl.Phys. –1998. –V.83.– №11. –P. 6468–6470.
16. Петров В. Многоцелевые радиопоглощающие материалы на основе магнитных наноструктур: получение, свойства и применение/ В. Петров, Г. Николайчук, С. Яковлев, Л. Луцев. // «Компоненты и технологии». –2008. –№10.– с. 69-74.
17. Петров В. Исследование радиопоглощающих свойств материалов на основе наноструктур/ В.Петров, Г.Николайчук, С.Яковлев, Л.Луцев // «Компоненты и технологии».– 2008. – № 2.– С.69-74.
18. Ohnuma S. Annealing effect on the soft magnetic properties of high moment FeCo–O thin films. S.Ohnuma et al. / S. Ohnuma, N.Kobayaschi, H. Fujimori, T.Mosumoto, X.Y.Xiong, K.Hono// Scripta Materialia.– 2003. – V.48. – P. 903–908.
19. McHenry M.E. In Fullerenes. / M.E.McHenry, S.Subramoney. // Chemistry, Physics and Technology. // Wiley-Interscience. – 2000. № 6, P. 839.
20. J.Jiao, S.Separhin, X. Wang, J.C. Withers. // J. Appl. Phys.– 1996.– V.80.–103p.
21. Борисенко В.Е. Нанoeлектроника. / В.Е. Борисенко, А.И. Воробьева, Е.А. Уткина.– М.: БИНОМ. Лаборатория знаний– 2009.–223 с.
22. Валиев Р.З. Структура и механическое поведение ультрамелкозернистых металлов и сплавов, подвергнутых интенсивной пластической деформации / Валиев Р.З., Исламгалиев Р.К. // ФММ.– 1998. –Т.85. –№3. – С.161-177.
23. Шулика В.В. Аморфные и нанокристаллические сплавы со специальными магнитными свойствами / Шулика В.В., Носкова Н.И., Потапов А.П. // Нанотехника. – 2010. – № 1 (21) .– С.74-77.
24. Драгошанский Ю.Н. Усиление магнитной текстуры и функциональные характеристики магнитомягких сплавов на основе железа/ Драгошанский Ю.Н., Шулика В.В., Потапов А.П., Денисов О.Ф. //ФММ– 2006. – т. 101.– №6.– С.570-574.

25. Шулика В.В. Магнитные свойства, температурно-временная стабильность свойств аморфных и нанокристаллических сплавов на основе железа и кобальта / Шулика В.В., Потапов А.П., Носкова Н.И. //ФММ.– 2007.– т.104.– №3.– с.241-244.
26. Filippov B.N. Magnetic properties of modified amorphous and nanocrystalline alloys based on Fe and Co / Filippov B.N., Potapov A.P. Shulika V.V. // Functional Materials.– 2012.– V.19, No.1.– P.27-31.
27. Шулика В.В. Влияние индуцированной магнитной анизотропии на магнитные потери аморфных сплавов на основе Fe и Co/ Шулика В.В., Потапов А.П. // «Нанотехника». – 2012.– №4.– с. 66-69.
28. Дмитриева Н.В. Нанокристаллические магнитомягкие сплавы на основе Fe и Co, модифицированные добавками Hf, Mo и Zr: магнитные свойства, их термическая стабильность и структура. Сплавы (Fe_{0,6}Co_{0,4})₈₆ Hf₇B₆Cu₁ и (Fe_{0,7} Co_{0,3})₈₈ Hf₇B₄Cu₁/ Н.В. Дмитриева, В.А. Лукшина, Е.Г. Волкова, А.П. Потапов, В.С. Гавико, Б.Н. Филиппов // Физика металлов и металловедение.– 2013.– т. 114.– №2.– С. 144–152.
29. Колобов Ю.Р. Зернограничная диффузия и свойства наноструктурных материалов: учебное пособие / Ю.Р. Колобов и др.– Новосибирск. Наука. 2001.– 232 с.
30. Ягодкин Ю.Д. Структура и свойства сплавов, содержащих оксиды/ Ягодкин Ю.Д., Любина Ю.В. // Магнитотвердые Наноматериалы Ч.2. МиТОМ.– 2009.– № 2. –С.3-9.
31. Ягодкин Ю.Д. Магнитотвердые нанокристаллические сплавы системы железо-кислород/ Ягодкин Ю.Д., Лилеев А.С., Салимон А.И. и др. // Перспективные материалы.– 2002. –№ 4. –С.70-73.
32. Шандровская Е.С. Структура и магнитные свойства нанокристаллических сплавов на основе (Fe, Co)₃O₄ / Е.С. Шандровская, Ю.Д. Ягодкин // Металловедение и термическая обработка металлов.–2011.– № 5.– С. 3-6.
33. Тринеева В.В. Разработка и исследование механохимического способа получения углеродных металлосодержащих наноструктур: дисс. канд. техн. наук: 05.16.06 / Тринеева Вера Владимировна – Пермь, 2009. – 149 с.
34. Khajepour M. Structural and magnetic properties of nanostructured Fe₅₀(Co₅₀)–6,5 wt% Si powder prepared by high energy ball milling / M.Khajepour, S.Sharafi // Alloys and Compounds .– 2011.– 509.–№29.– с.7729-7737.
35. R.Koohkan, S.Sharafi, H.Shokrollahi, K. Janghorban, //J.Magn. Mater.– 320.–2008. P. 1089–1094.
36. J.A.Becker, W.R. Schoser, J.R. Festag, J.H. Wendersff, F. Hensel, // Surf. Rev. Lett.–1996.– №3.– V.1121.

37. Pascal C. Electrochemical Synthesis for the Control of γ -Fe₂O₃ Nanoparticle Size. Morphology, Microstructure, and Magnetic Behavior./ C. Pascal, J.L. Pascal. F. Favier, M.L. E. Moubtassim, C. Payen. // Chem. Mater.– 1999.–V. 11 (1).– P. 141–147.
38. Nasser A.M. Al-Deyab, Woo-il Back and Hak Yong Kim. Synthesis and film formation of iron – cobalt nanofibers encapsulated in graphite shell: magnetic, electric and optical properties study/ Nasser A.M. Barakat, M.F. Abadir, Ki Tack Nam, Ammar M., Hamza, Salem S. // J. of Materials Chemistry.– 2011.– V.21.– 10957p.
39. M. Yamada, S Okumura u K.Takahashi. // J. Phys.Chem. Lett.– 2010/–V. 1–P. 2042-2045.
40. Щука А.А. Нанoeлектроника: учебное пособие / Щука А.А.– 2-е изд. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний.– 2012. – 342с.
41. Губин С.П. Что такое наночастица? Тенденции развития нанохимии и нанотехнологии / Губин С.П. // Росс. Хим. Журнал.– 2000.– LIV.– 6.– С.23-31.
42. N. Seesod, P.Nopparat, A. Hedrum, A. Holder, S.Theithong, M. Uhlen, J.Lundeberg // J Tropical Med Hygiene.– 1997.– V. 56.– 322p.
43. Nguyen Thi Lan. Influences of cobalt substitution and size effects on magnetic properties of coprecipitated Co-Fe ferrite nanoparticles / Nguyen Thi Lan, Nguyen Phuc Duong, Than Duc Hien. // J Alloys and Compounds.– 2011. –509.– V.19. –P.5919-5925.
44. Bao N. A Facile Thermolysis Route to Monodisperse Ferrite Nanocrystals / Bao N., Shen L., Wang Y., Padhan P., Gupta A. // J. Am. Chem. Soc.– 2007.– 129.– № 41.– P. 12374-12375.
45. Захаров, Ю. А. Фазовый состав наноразмерных порошков системы железо-кобальт / Ю. А. Захаров, А. Н. Попова, В. М. Пугачев // Ползуновский вестник. – 2009. – № 3. – С. 60 – 63
46. Ивичева С.Н. Свойства 3-D композитов на основе опаловых матриц и магнитных наночастиц / С.Н. Ивичева, Ю.Ф. Каргин, Е.А. Овченков, Ю.А. Кокшаров, Г.Ю. Юрков.// ФТТ. – 2011. – Т.53.– С.1053.
47. С.Н. Ивичева, Ю.Ф. Каргин, Л.И. Шворнева, С.В. Куцев, Г.Ю. Юрков/ Неорганические материалы. –2012. – Т. 48.– С. 346.
48. Karel Zabransky– Oldrich Schneeweiss Properties of FeCo nanopowder prepared by chemical synthesis / Karel Zabransky– Oldrich Schneeweiss // Journal of Electrical Engineering.– 2010.– vol. 61.– № 5.– p. 299-301.
49. Narayan Poudyal Synthesis of monodisperse FeCo nanoparticles by reductive salt- matrix annealing / Narayan Poudyal, Girija S Chaubey, Chuan-Bing Rong, Jun Cui, J Ping Liu // Nanotechnology.– 2013.– V.24.–345605.– p. 1-6.
50. Zehani K. High Magnetic Moment of FeCo Nanoparticles Produced in Polyol Medium / K. Zehani, R. Bez, J.Moscovici, F. Mazaleyrat, N. Miki, L. Bessaus // IEEE Transactions on magnetic.– 2014.– V. 50.– № 4.– 5p.

51. Poudyal N. Synthesis of monodisperse FeCo nanoparticles by reductive salt-matrix annealing / N. Poudyal, G.S. Chaubey, C.-B. Rong, J.Cui and J P.Liu // *Nanotechnology*. – 2013.– V.24.– 345605.
52. Rong C B, Poudyal N, Chaubey G S, Nandwana V, Liu Y,Wu Y Q, Kramer M J, Kozlov M E, Baughman R H and Liu J P.– 2008 *J. Appl. Phys.* –103.– 07E131
53. Kufazvinei C, Leahy R W, Lipson S M, Blau W J, Dillon F C, Spalding T R, Morris M A, Holmes J D, Allan G and Patterson J .–2005.– *Proc. SPIE.*– 5824.– P. 149.
54. Ханнинка Р. Наноструктурные материалы: учебное пособие / Р. Ханнинка, А. Хилл. М.: Техносфера. 2009.– 488 с.
55. Walt D. Nanomaterials Top-to bottom functional design / Walt D. // *Nature Materials*.– 2002. V.1. – sept. P. 17-18.
56. Stiegman A.E.// *Angew. Chem. Int.Ed.*– 2003. V.115.–p. 2847
57. He Y. Laser-driven synthesis and magnetic properties of iron nanoparticles / He Y., Sahoo Y., Wang S., Luo H., Prasad P.N., Swihart M.T. // *Journal of Nanoparticle Research*.– 2006.– V.8. P. 335-342.
58. Garnweitner G. Nonaqueous and Surfactant-free Synthesis Routes to Metal Oxide Nanoparticles / Garnweitner G., Neiderberger M. // *J. Am. Ceram. Soc.*– 2006.– V.89.– № 6 –P.1801-1808.
59. Neiderberger M. Nonaqueous Sol-Gel Routes to Metal Oxide Nanoparticles / Neiderberger M. // *Acc. Chem. Res.*– 2007.– V.40. – P.793-800.
60. Neiderberger M. Organic Reaction Pathways in the Nonaqueous Synthesis of Metal Oxide Nanoparticles / Neiderberger M., Garnweitner G.// *Chem. Eur. J.*– 2006.– V.12.– P. 7282-7302.
61. Mello Donega C. Physicochemical Evaluation of the Hot-Injection Method, a Synthesis Route for Monodisperse Nanocrystals / Mello Donega C., Liljeroth P., Vanmaekelbergh D. // *Small*.– 2005.– V.1.– № 12.– P.1152-1162.
62. Couto G.G. Nickel nanoparticles obtained by a modified polyol process: synthesis, characterization, and magnetic properties / Couto G.G., Klein J.J., Schreiner W.H., Mosca D.H., Oliveira A.J.A., Zabin A.J.G. // *Journal of Colloid and Interface Science*.– 2007.– V.311. – P.461-468.
63. Park J. Ultra-large-scale syntheses of monodisperse nanocrystals / Park J, An K, Hwang YN.-M., Hyeon T. // *Nature Materials*.– 2004.– V.3.– P.891-895.
64. Yu W.W. Synthesis of monodisperse iron oxide nanocrystals by thermal decomposition of iron carboxylate salts / Yu W.W., Falkner J.C., Yavuz C.T., Colvin V.L. // *Chem. Commun.*– 2004.– P. 2306-2307.

65. Murray C.B. Colloidal synthesis of nanocrystals and nanocrystal superlattices / Murray C.B., Sun S., Gaschler W., Doyle H., Betley T.A., Kagan C.R. // IBM J. Res. & Dev.– 2001.– V.45.– №1.– P.47-56.
66. Dinega D.P. Chemical Approach to a New Crystal Structure of Cobalt / Dinega D.P., Bawendi M.G. A Solution-Phase // Angew. Chem. Int. Ed.– 1999.– V. 38. №12. – P.1788-1791.
67. Sun S. Synthesis of monodisperse cobalt nanocrystals and their assembly into magnetic superlattices / Sun S., Murray C.B. // J. Appl. Phys.– 1999.– V. 85.– P. 4325-4330.
68. Chen K. Improving surfactant grafting in magnetic colloids / Chen K., Bakuzis A.F., Luo W. // Appl. Surf. Sci.– 2006.– V. 252. – P. 6379-6382.
69. Chen M. Self-Assembly, and Magnetic Properties of Fe_xCo_yPt_{100-x-y} Nanoparticles / Chen M., Nikles D.E. Synthesis // Nanoletters.– 2002.–V. 2. № 3.– P.211-214.
70. Desvaux C. Multimillimetre-large superlattices of air-stable iron-cobalt nanoparticles / Desvaux C., Amiens C., Fejes P., Renaud P., Respaud M., Lecante P., Snoeck E., Chaudret B. // Nat. Mater. –2005.– V.4.– P. 750–753.
71. Seo W. S. FeCo/graphitic-shell nanocrystals as advanced magnetic-resonance-imaging and near-infrared agents / Seo W. S., Lee J. H., Sun Z., Suzuki Y., Mann D., Liu Z., Terashima M., Yang P., McConnell M. V., Nishimura D. G., Dai, H. // Nat. Mater. –2006.– V. 5.– P. 971-976.
72. Desvaux C. Structural and magnetic study of the annealing of Fe-Co nanoparticles / C. Desvaux, P. Lecante, M. Respaud and B. Chaudret // J. of Materials Chemistry.– 2010.– V.20.– P.103-109.
73. Girija S. Synthesis and Stabilization of FeCo Nanoparticles / Girija S. Chaubey, C. Barcena, N. Poudyal, C. Rong, J. Gao, S. Sun, and J. Ping. Liu. // J. Am. CHEM. SOC. –2007.– V.129.– P.7214-7215.
74. Козлов В.В. Особенности образования системы полисопряженных связей полиакрилонитрила в условиях вакуума при термической обработке / В.В. Козлов, Г.П. Карпачева, В.С. Петров, Е.В. Лазовская // ВМС. А.– 2001.– Т.43. – С.20.
75. Кожитов Л.В. Получение и свойства углеродных нанокристаллических материалов и многофункциональных металлополимерных нанокомпозитов / Л.В. Кожитов, В.В. Козлов, В.Г. Костишин, А.Т. Морченко, Д.Г. Муратов, А.В. Нуриев, Е.В. Якушко // Материалы 2-й Всероссийской научно-технической конференции "Нанотехнологии и наноматериалы: современное состояние и перспективы развития в условиях Волгоградской области". – 2009 г. 3 с.
76. Козлов В.В. О химических превращениях полиакрилонитрила при термической обработке в вакууме и атмосфере аммиака / В.В.Козлов, Г.П.Карпачева, В.С.Петров, Е.В.Лазовская,

- С.А.Павлов. // Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники.– 2004. –№4. С.45-49.
77. Козлов В.В. Перспективные свойства нанокompозита Cu/C, полученного с помощью технологии ИК-отжига / В.В.Козлов, Л.В.Кожитов, В.В.Крапухин, Г.П.Карпачева, Е.А.Скрылева // Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. – 2006. №4. –С.43-46.
 78. Kozitov L.V. The FeNi₃/C Nanocomposite Formation from the Composite of Fe and Ni Salts and Polyacrylonitrile under IR-Heating / Kozitov L.V., Kostikova A.V., Kozlov V.V., Bulatov M. // Journal of nanoelectronics and optoelectronics.– №7.– 2012.– P.419-422.
 79. Karpacheva G. P. Co–Carbon Nanocomposites Based on IR-Pyrolyzed Polyacrylonitrile / G. P. Karpacheva, K. A. Bagdasarova, G. N. Bondarenko, L. M. Zemtsov, D. G. Muratov, and N. S. Perov // Polymer Science, A.– 2009.– V. 51.– № 11-12.– P. 1297-1302.
 80. Якушко Е. В. Формирование нанокompозитов Ni/C на основе полиакрилонитрила под действием ИК–излучения / Е. В. Якушко, Д. Г. Муратов, Л. В. Кожитов, А. В. Попкова, М. А. Пушкарев // Изв. ВУЗов: Материалы электронной техники.– 2013.– №1.– С. 61-65.
 81. Lutsev L.V. Microwave Properties of Granular Amorphous Carbon Films with Cobalt Nanoparticles / Lutsev L.V., Yakovlev S.V., Zvonareva T.K., Alexeyev A.G., Starostin A.P., Kozyrev S.V. // Journal of Applied Physics.– 2005.– V. 97.– № 104327.
 82. Петров В. Исследование радиопоглощающих свойств материалов на основе наноструктур / Петров В., Николайчук Г., Яковлев С., Лунцев Л. // Компоненты и технологии. – 2008.– № 12.– С.141-146.
 83. Лыньков Л.М. Радиопоглощающие свойства никель содержащего порошкообразного шунгита / Лыньков Л.М., Бобботько Т.В., Криштопова Е.А. // Письма в ЖТФ. – 2009. –Т. 35.– С.44-48.
 84. Jianhua Z. Desing of mesostrucured γ -Fe₂O₃/carbon nfnocomposites for electromagnetic wave absorption applications / Zhou Jianhua, He Jiaping, Wang fao, Li Guoxian, Guo Iunxm, Zhao Jianging, Ma Yiou. //J. Alloys and Compounds. –2011.– V. 509. –P.8211-8214.
 85. Gurmen S. Bernd Friedrich Synthesis of nano-crystalline spherical cobalt–iron (Co–Fe) alloy particles by ultrasonic spray pyrolysis and hydrogen reduction / S. Gurmen, A. Guven, B. Ebin, S. Stopic, // J. of Alloys and Compounds. –2009.– V.481.– P.600-604.
 86. Muratov D.G. Fornation of bimetal nanoparticles / Muratov D.G., Zemtsov L.M., Karpacheva G.P., Dzidziguri E.L., Sidorova E.N. // Nanotechnology in Russia.– 2012.– V.7.– № 1.– P. 62-66.
 87. Муратов Д.Г. Изучение процессов формирования и структуры металлуглеродных нанокompозитов на основе полиакрилонитрила и ацетатов цинка и меди / Муратов Д.Г,

- Кожитов Л.В., Карпачева Г.П., Земцов Л.М., Дзидзигури Э.Л. // Материалы IX Международной конференции «Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов», Астрахань, АГУ. – 2012. – С.222-227.
88. Костикова А.В. Использование ИК-нагрева для получения нанокompозита FeNi₃/C / А.В. Костикова, В.В. Козлов, Д.Г. Муратов. // Сборник материалов V Международной школы с элементами научной школы для молодежи «Физическое материаловедение».– 2011. – С.113-115.
 89. Багдасарова К.А. Структура и магнитные свойства металл - углеродных нанокompозитов на основе ИК-пиролизованного полиакрилонитрила и Fe / К.А. Багдасарова, Л.М.Земцов, Г.П.Карпачева, Н.С. Перов, А.В. Максимочкина, Э.Л.Дзидзигури, Е.Н.Сидорова. // Физика твердого тела.– 2008. –Т.50.– вып. 4.– с.718-722.
 90. Костишин В.Г. Использование магнитного фазового анализа для исследования и контроля состава и свойств нанокompозитов Fe/C / В.Г.Костишин, Л.В.Кожитов, А.В.Нуриев, А.Т.Морченко, К.В.Похолок, Д.Н. Читанов. // Российские нанотехнологии.– 2012. –Т.7. – №8. –С.32-35.
 91. Кожитов Л.В. Синтез нанокompозита FeNi₃/C из системы FeCl₃/6H₂O/NiCl₂.6H₂O/ полиакрилонитрил при помощи нагрева инфракрасным излучением / Кожитов Л.В., Костикова А.В., Козлов В.В., Хурса В.И. // Известия Вузов. Материалы электронной техники.– 2011. –№ 3.– С.48-52.
 92. Кожитов Л.В. Структурные особенности нанокompозита FeNi₃/C, полученного при ИК-нагреве / Кожитов Л.В., Костикова А.В., Козлов В.В., Тарала В.А. // Известия Вузов. Материалы электронной техники.– 2012.– № 2.– С.61-64.
 93. Кожитов Л.В. Новые металлуглеродные нанокompозиты и углеродный нанокристаллический материал с перспективными свойствами для развития электроники / Кожитов Л.В., Козлов В.В., Костикова А.В., Попкова А.В. // Известия Вузов. Материалы электронной техники.– 2012.– № 3.– С.60-68.
 94. Кожитов Л.В. Способ получения нанокompозита FeNi₃/пиролизированный полиакрилонитрил / Кожитов Л.В., Костикова А.В., Козлов В.В.// –№ 2455225 от 10.07.2012
 95. Костикова А.В. Разработка основ технологии получения нанокompозита FeNi₃/C на основе полиакрилонитрила, FeCl₃.6H₂O и NiCl₂.6H₂O под действием ИК-нагрева: дис. канд. тех. наук: 05.27.06 / Анна Владимировна Костикова.– М. 2013.– 157 с.

96. Козлов. В.В. Разработка основ технологии новых металлуглеродных нанокompозитов и углеродного нанокристаллического материала под действием ИК-нагрева полимеров: дис. д-ра тех. наук.: 05.27.06 / Козлов Владимир Владимирович.– М., 2009.– 308 с.
97. Муратов Д.Г.. Разработка основ технологии получения углеродного нанокристаллического материала и металлуглеродных нанокompозитов на основе полиакрилонитрила и солей металлов (Cu, Fe, Co): дис. канд. тех. наук: 05.27.06 / Муратов Дмитрий Геннадиевич.– М.– 2008.– 163 с.
98. Морченко А.Т. Радиопоглощающие свойства ферритов и магнитодиэлектрических композитов на их основе: дис. канд. физ.-мат. наук: 01.04.10 / Морченко Александр Тимофеевич. М., 2014.– 160 с.
99. Банных О.А. Диаграмма состояния двойных и многокомпонентных систем на основе железа / Банных О.А., Будберг П.Б., Алисова С.П. // М.: Металлургия. –1986.– 440 с.
100. Лякишев Н.П. Диаграммы состояния двойных металлических систем. / Ред. Лякишев Н.П. Машиностроение.– 1966-2000 –Т.1.– Т.2 .– Т.3
101. Z.Turgut Magnetic evidence for structural-phase transformations in Fe-Co alloy nanocrystals produced by a carbon arc / Z.Turgut, M.-Q.Huang, K. Gallagher, M.E. McHenry, S.A. Majetich. // J.Appl.Phys. V.81 (8)–1997.– p. 4039-4041.
102. Земцов Л.М. Химические превращения полиакрилонитрила под действием некогерентного инфракрасного излучения: учебное пособие / Л.М. Земцов, Г.П. Карпачева. – ВМС. А.– 1994 . – 919с.
103. Белов Г.В. Термодинамическое моделирование: методы, алгоритмы, программы: учебное пособие / Белов Г.В. –М.: Научный мир. –2002. –184 с.
104. Ефимов А.И. Свойства неорганических соединений: учебное пособие / Ефимов А.И.– Л.: Химия.– 1983. –392 с.
105. Мищенко К.П. Краткий справочник физико-химических величин / К.П. Мищенко и А.А. Равделя – ASTD Л.: Химия.– 1974 – 200 с.
106. Белов Г.В. Электронный справочник по термодинамическим, термохимическим и теплофизическим свойствам индивидуальных веществ / Г.В.Белов, Б.Г. Трусков – ASTD – 1990-1993.
107. Bhattacharjee Аю Thermal Decomposition Study of Ferrocene [(C₅H₅)₂Fe] / Ashis Bhattacharjee, Amlan Roj, Debasis Roy, andMadhusudan Roy. // Journal of Experimental Physics – V. 2014.– 8 p.
108. <http://dx.doi.org/10.1155/2014/513268>

109. Leonhardt A. Synthesis, properties, and applications of ferromagnetic-filled carbon nanotubes / A. Leonhardt, S.Hampel, C.Müller et al., // Chemical Vapor Deposition.—2006.— V. 12.— № 6.— P. 380–38.
110. Dyagileva L. M. Reactivity of the first transition row metallocenes in thermal decomposition reaction / L. M. Dyagileva, V. P. Mar'in, E. I. Tsyganova, and G. A. Razuvaev, // Journal of Organometallic Chemistry.—1979. —V. 175.— №. 1.— P. 63–72.
111. Мальцев В. М. Основные характеристики горения: учебное пособие / В. М. Мальцев, М. И. Мальцев, Л. Я. Кашпоров . — Москва: Химия. 1977 . — 320 с.
112. Bykov A.F. Mass Spectrometric Study of Thermolysis Mechanism of Metal Acetylacetonates Vapour / A.F. Bykov, A.E. Turgambaeva, I.K. Igumenov and P.P. Sernyanniko // Journal de physique IV.—1995.— V. 5.— P. 191-197.
113. Гончарова Е.А. Использование железосодержащих углеродных конденсатов в синтезе полигидроксильированных фуллеренов / Гончарова Е.А., Жарикова Н.В. // Молодежь и наука: сборник материалов IX Всероссийской научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых с международным участием, посвященной 385-летию со дня основания г. Красноярск[Электронный ресурс]. — Красноярск: Сибирский федеральный ун-т.— 2013. — Режим доступа: <http://conf.sfu-kras.ru/sites/mn2013/section041.html>
114. Корн Г. Справочник по математике / Г. Корн, А. Гранино. Пер.с англ., М.: Наука. 1983.— 831 с.
115. Дельмон Б. Кинетика гетерогенных реакций: Перевод с франц./ Б.Дельмон. М.: Мир. 1972.— 552 с.
116. Kozlov V.V. The effective method based IR annealing for manufacturing novel carbon nanocrystalline material and multifunctional metal-polymer nanocomposites / V.V. Kozlov, L.V. Kozhitov // Перспективные материалы. Специальный выпуск. —2007. —Т.1. —С.377-384.
117. Запороцкова И.В. Протонная проводимость углеродных наноструктур на основе пиролизованного полиакрилонитрила и ее практическое применение / Запороцкова И.В., Давлетова О.А. Козлов В.В., Кожитов Л.В., Крапухин В.В., Муратов Д.Г. // Материалы электронной техники.— 2008.— № 1.— С. 59 – 65.
118. Кожитов Л. В. Моделирование структуры углеродного материала на основе полиакрилонитрила, полученного под действием ИК-нагрева / Л. В. Кожитов, Нгуен Хонг Вьет, А. В. Костинова, И.В. Запороцкова, В. В. Козлов. // Материалы электронной техники. —2013.— № 3.— С.39-42.

119. Запороцкова И.В. Исследование процесса гидрогенизации однослойного и двухслойного пиролизованного полиакрилонитрила / И.В. Запороцкова., Н. А. Аникеев, Л. В. Кожитов, А. В. Попкова. // Материалы электронной техники.– 2013.– № 3.– С. 34-38.
120. Запороцкова И.В. Квантово – химические расчеты процессов адсорбции простых газофазных молекул на поверхности пиролизованного полиакрилонитрила / И.В. Запороцкова., Н.А. Аникеев, Л.В. Кожитов, А.В. Попкова. // Известия Юго-Западного государственного университета. – 2013.– №3. –С. 8-16.
121. Губанов В.А. Квантовая химия твердого тела: учебное пособие / Губанов В.А., Курмаев Э.З., Ивановский А.Л. – Москва: Наука. – 1984. – 304 С.
122. Игнатов С. К. Квантово-химическое моделирование молекулярной структуры, физико-химических свойств и реакционной способности: Учеб.-метод. Пособие / Игнатов С. К. – ч. 1. Обзор современных методов электронной структуры и теории функционала плотности / С. К. Игнатов. – Нижний Новгород: Изд-во НГУ, 2006. – 82 с.
123. Литинский, А. О. Особенности образования водородных связей молекул типа RОН и RSH с протоноакцепторными центрами поверхности γ -оксида алюминия / А. О. Литинский, А. В. Красненок, И. В. Запороцкова // Вестник ВолГУ. Сер. 1, Математика. Физика. – 1999. – Вып. 4. – С. 95–101.
124. Слэтер, Дж. Методы самосогласованного поля для молекул и твердых тел : пер. с англ. Учебное пособие / Дж. Слэтер. – Москва: Мир. 1978. – 664 с.
125. Муратов Д.Г. Исследование электропроводности и полупроводниковых свойств нового углеродного материала на основе ИК-пиролизованного полиакрилонитрила ((C₃H₃N)_n) / Муратов Д.Г., Козлов В.В., Крапухин В.В., Кожитов Л.В., Земцов Л.М., Карпачева Г.П. // Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. –2007. –№3. С. 26-31.
126. Кожитов Л.В. Особенности формирования наночастиц сплава в металлоуглеродных нанокompозитах FeCo/C и NiCo/C на основе полиакрилонитрила / Л.В. Кожитов, Д.Г. Муратов, В.Г. Костишин, В.А. Тарала, А.Г. Савченко, И.В. Щетинин, Е.В. Якушко, А.В. Попкова // Труды XI международной конференции «Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов», Курск.– 2014.– С.182–193.
127. May P. W. Microcrystalline, nanocrystalline, and ultrananocrystalline diamond CVD: experiment and modeling of the factors controlling growth rate, nucleation, and crystal size / P. W. May, M. N. R. Ashfold // Journal of applied physics 101.– 2007. – № 053115.
128. Ramamurti R. Raman spectroscopy study of the influence of processing conditions on the structure of polycrystalline diamond films / Ramamurti, R.; Shanov, V.; Singh, R. N.;

- Mamedov, S.; Boolchand, P.// *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films.* – 2009. V. 24.– Issue 2. P. 179 – 189.
129. Золотухин И.В. Фрактальная структура и некоторые физические свойства углеродного депозита, полученного распылением графита в электрической дуге / И.В. Золотухин, Ю.В. Соколов. // *Письма в ЖТФ.*– 1997.–Т.23.– №13.– С. 71-75.
 130. Тарасевич Ю. Перколяция: теория, приложения, алгоритмы: учебное пособие / Ю. Тарасевич. – Москва: Либроком. 2012. –116 с.
 131. KuillaT. Recent advances in graphene based polymer composites / KuillaT., BhadraS., YaoD., KimN.H., BoseS., LeeJ.H.// *Progress in Polymer Science.* –2010. –V.35. –P.1350-1375.
 132. Муратов Д.Г. Исследование электрических свойств ИК-пиролизованного полиакрилонитрила / Д.Г. Муратов, К.А. Багдасарова, Г.П. Карпачева, Л.М. Земцов, В.В. Крапухин. // *Труды IV Российско-японского семинара «перспективные технологии и оборудование для материаловедения, микро- и нанoeлектроники», МИСиС-ULVACInc.-АГУ. Астрахань.*– 2006.– С. 331-336.
 133. Муратов Д.Г. Получение металлоуглеродных нанокомпозиов на основе ИК-пиролизованного полиакрилонитрила. Исследование электропроводности и полупроводниковых свойств / Муратов Д.Г., Козлов В.В., Крапухин В.В., Кожитов Л.В., Земцов Л.М., Карпачева Г.П. // *Труды V Российско-японского семинара «Оборудование, технологии и аналитические системы для материаловедения, микро- и нанoeлектроники», МИСиС-InteractiveCorp.-СГУ, Саратов.*– 2007.– С. 427-434.
 134. Муратов Д.Г. Металлоуглеродные нанокомпозиы на основе полиакрилонитрила и металлов группы железа: получение, свойства, стабильность / Д.Г. Муратов, Л.В. Кожитов, В.В. Козлов, А.В. Костикова, Н.А. Валиахметова // *Труды VIII Международной конференции "Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов", ЮЗГУ, НИТУ "МИСиС" и др., Курск.*– 2011.– С. 304-318.
 135. Majtech, S.-JIN, V.: *Science*, 284, –1999.– p. 470.
 136. Paul F. A bench top magnetic separator for malarial parasite concentration / F.Paul, D.Melville, S. Roaih, D.Warhurst. // *IEEE Trans Magn.*– 1981.– № 17.– 2822p.
 137. MAJTEJCH, S.–JIN, Y. Magnetization Directions of Individual Nanoparticles / MAJTEJCH, S.–JIN, Y. // *Science.* –1999.– V. 284. 470 p.
 138. Pokorná A. A contribution to the study OP “550°C anomaly” in Fe-Co alloys / A. Pokorná, J. Velíšek // *Czech. J. Phys. B.*– 1973.– V. 23.– 250 p.
 139. 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 / Костикова А.В. // Тезисы докладов: Микроэлектроника и информатика – 2011. 18-я Всероссийская межвузовская научно-техническая конференция студентов и аспирантов. г. Москва. – МИЭТ.– 2011.– С.38.
140. Богуш В.А. Электромагнитные излучения. Методы и средства защиты: учебное пособие / Богуш В.А., Борботько Т.В., Гусинский А.В. – Мн.: –Бестпринт. 2003.– 173.
 141. Edon V. Effects of Caddition in Fe65Co35 and Fe 0.9Co90.5 soft magnetic films/ V. Edon, S. Duborg, B.Warot-Fonrose [et al.]// J. jfAppliedPhusics. – 2010. –V. 107. –P. 09A 321-1-09 A 321-3.
 142. Дворяшин Б.В. Радиотехнические измерения: учебное пособие / Дворяшин Б.В., Кузнецов Л.И.– Москва: Советское радио, 1978. –360 с.
 143. Бычков И.В. Исследование прохождения и отражения СВЧ-излучения в многослойных композитных материалах $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -графит / Бычков И.В., Зотов И.С., Федий А.А. // Письма в ЖТФ. –2011. –Т.37. –№14. С.90-94.
 144. Kim, U.J. Infrared–Active Vibrational Modes of Single–Walled Carbon Nanotubes / U.J. Kim, X.M. Liu, C.A. Furtado et al. // PRL. – 2005. – V. 95. – 157402–1–157402–4.
 145. Han, Z. Broadbandelectromagnetic – waveabsorption by FeCo/Cnanocapsules / Z. Han, D. Li, H. Wangetal.// Appliedphysicsletters. – 2009. – V. 95. – P. 023114–1 – 023114–3.
 146. Dong, X.L. Carbon – coated Fe –Co/C nanocapsule sprepared byarcdischargeinmethane / X.L. Dong, Z.D. Zhang, S.P. Jin, B.K. Kim // JournalofAppliedPhysics. – 1999. – V.86. – P. 6701–6706.
 147. X.Tang, K. Hu /Mater. Sci. Eng. B 139.–2007.– P.119-123.
 148. Цейтлин М.Б. Лампа с бегущей волной / Цейтлин М.Б., Кац А.М. // М. Сов. радио. 1964. 311 с.

Приложение А

УТВЕРЖДАЮ



Исполнитель
заместитель
генерального директора,
технический инженер
АО «НПП «Алмаз», к.т.н.

М.П. Аппа

2015 г.

Акт

об использовании результатов диссертационной работы
Потковой Алены Васильевны, выполненной в НИТУ «МИСиС» на тему
«Разработка основ технологии получения нанокompозитов FeCo/C на основе солей
металлов и полиакрилонитрила под действием ИК-нагрева», представленной на соискание
ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.27.06 – Технологии и
оборудование для производства полупроводников,
материалов и приборов электронной техники

Полученные в диссертационной работе Потковой А.В. термоустойчивые материалы (металлоуглеродные нанокompозиты на основе полиакрилонитрила и солей железа и кобальта, синтезированные под действием ИК-нагрева) и рекомендации по методам (способам) их применения в электровакуумных усилителях мощности и радиопередающих трактах сантиметрового и миллиметрового диапазонов длин волн использованы в АО «НПП «Алмаз» при разработке опытного образца 19-лучевого шестирезонаторного усилительного кластера сантиметрового диапазона и СВЧ нагрузки для мощных циркуляторов и измерительных трактов миллиметрового диапазона.

Размещение в третьем резонаторе 19-лучевого кластера, изготовленной из материала на основе металлоуглеродных нанокompозитов FeCo/C позволило увеличить затухание СВЧ волн, отраженных от СВЧ выхода кластера, на 27 дБ и обеспечило стабильную, без самовозбуждения, работу кластера с выходной мощностью 430 – 860 Вт и коэффициентом усиления 50-64 дБ в диапазоне частот 17,85-17,92 ГГц. Технологические операции пайки в среде водорода резонаторного блока, содержащего вставку изготовленную из материала на основе металлоуглеродного нанокompозита FeCo/C, выполнены при температуре 780 °С.

СВЧ нагрузка волноводного типа, с сечением волновода 11х5,5 мм, содержащая поглощающую вставку из материала на основе металлоуглеродных нанокompозитов FeCo/C сечением 11х5,5 мм, с клинообразным согласующим участком длиной 21 мм и общей длиной вставки 60 мм, имеет КСВН не более 1,15 в рабочем диапазоне частот 18-26 ГГц и обеспечивает в этом диапазоне затухание проходящих радиоволн до уровня минус 55-60 дБ. Допустимая рабочая температура нагрузки минус 60 °С – плюс 250 °С.

Синтезированные металлоуглеродные нанокompозиты FeCo/C показали эффективность при использовании в электровакуумных усилителях мощности и радиопередающих трактах сантиметрового и миллиметрового диапазонов длин волн и перспективны для внедрения.

Начальник отдела 112 АО «НПП «Алмаз», к.т.н.

П.Д. Шалов