

Попкова Алена 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

Автореферат диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Москва – 2015

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

Научный руководитель: Кожитов Лев Васильевич,
доктор технических наук, профессор-исследователь
(НИТУ МИСиС)

Официальные оппоненты: Слепцов Владимир Владимирович,
доктор технических наук, профессор, зав. кафедрой
«Радиоэлектроника, телекоммуникации и нанотехнологии»
Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего профессионального образования «МАТИ –
Российский государственный технологический университет имени
К.Э. Циолковского» (РГТУ «МАТИ»)

Петрухин Георгий Николаевич,
Кандидат технических наук,
ФГУП «Научно-исследовательский институт физических проблем
имени Ф. В. Лукина» (ФГУП «НИИФП им. Ф. В. Лукина»).

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт
общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН)

Защита диссертации состоится «15» октября 2015 г. в ____ на заседании диссертационного
совета Д 212.132.06 в Национальном исследовательском технологическом университете
«МИСиС» по адресу: 119049, г. Москва, Крымский вал, д. 3, ауд. 212.

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

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке НИТУ «МИСиС»

Автореферат разослан « ____ » _____ 2015 г.

Ученый секретарь диссертационного совета:

доктор физико-математических наук

В.Г. Костишин

Общая характеристика работы

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.

Нанокomпозиты, включающие в свой состав наночастицы ферромагнитных металлов, перспективны для использования в различных областях техники. При этом синтез металлоуглеродных нанокomпозитов, получаемых в системе: «соединения металлов –полимер–растворитель» с использованием ИК-нагрева является новым и перспективным направлением в создании эффективных радиопоглощающих покрытий (РПП) и материалов (РПМ).

С этой точки зрения перспективным магнитомягким материалом являются нанокomпозиты FeCo/C, который представляет собой дисперсию наночастиц FeCo в нанокристаллической углеродной матрице, получаемой при ИК-нагреве полимера. Сплавы FeCo обладают наибольшим значением намагниченности насыщения среди металлов группы железа и высокой температурой Кюри, что расширяет температурный диапазон эксплуатации радиопоглощающих материалов, содержащих наночастицы данного сплава.

Достоинствами металлоуглеродных нанокomпозитов FeCo/C, получаемых в системах Fe_{ац.ац.}–Co_{ац.}/ПАН или Fe_{ф.}–Co_{ац.}/ПАН с использованием ИК-нагрева, является возможность одновременного получения нанокomпозита FeCo и стабилизатора (матрицы) –пиролизованного полиакрилонитрила и управления свойствами металлоуглеродных нанокomпозитов 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 нанокomпозитов FeCo/C, перспективных для защиты от электромагнитных излучений. Синтез нанокomпозитов 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 нанокomпозитов FeCo/C на основе полиакрилонитрила при ИК-нагреве, что делает данную работу весьма актуальной.

Основной целью работы является разработка основ технологии получения нанокomпозита FeCo/C из прекурсоров Fe_{ац.ац.} – Co_{ац.} /ПАН и Fe_{ф.} – Co_{ац.} /ПАН под действием ИК-нагрева, перспективного для создания эффективного радиопоглощающего материала.

Конкретные задачи исследования заключались в следующем:

- изучение особенностей химических превращений в композитах Fe_{ац.ац.}/ПАН, Fe_{ф.}/ПАН, Co_{ац.}/ПАН, Fe_{ац.ац.}–Co_{ац.}/ПАН и Fe_{ф.}–Co_{ац.}/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, магнитных и радиопоглощающих свойств нанокomпозитов FeCo/C от температуры синтеза, химических свойств солей металлов, соотношения металлов и их концентрации с целью контролируемого синтеза нанокomпозитов FeCo/C и управления свойствами нанокomпозитов;
- на основании результатов изучения зависимостей структуры и свойств от технологических условий процесса синтеза, содержания металлов и типа соединения железа разработать основы технологии получения нанокomпозитов FeCo/C с контролируемой структурой, составом и свойствами;

- Определить 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 $Fe_{ac,ac}-Co_{ac}/ПАН$ и $Fe_{ф.}-Co_{ac}/ПАН$ под действием ИК-нагрева.
2. Изучены особенности механизма синтеза нанокompозитов FeCo/C и определены кинетические параметры процессов превращений в прекурсорах $Fe_{ac,ac}-Co_{ac}/ПАН$ и $Fe_{ф.}-Co_{ac}/ПАН$ в зависимости от температуры ИК-нагрева, типа соединения железа, концентрации и соотношения концентраций Fe и Co.
3. Установлены зависимости структуры, состава и размеров наночастиц металлов в составе нанокompозитов, а также свойств нанокompозитов FeCo/C (удельной электропроводности, намагниченности насыщения, коэрцитивной силы, диэлектрической и магнитной проницаемости) 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.

Практическая значимость работы:

1. Разработаны основы технологии и впервые получены нанокompозиты FeCo/C с использованием ИК-нагрева из прекурсоров $Fe_{ac,ac}-Co_{ac}/ПАН$ и $Fe_{ф.}-Co_{ac}/ПАН$, представляющие собой дисперсию наночастиц сплава в матрице нанокристаллического углеродного материала на автоматизированной установке MIRA 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 $Fe_{ac,ac}-Co_{ac}/ПАН$ и $Fe_{ф.}-Co_{ac}/ПАН$ в зависимости от температуры ИК-нагрева, типа соединения железа, концентрации и соотношения концентраций металлов;
- результаты изучения структуры, морфологии, фазового состава, химического состава, механических, электрофизических, магнитных и радиопоглощающих свойств синтезированных наноматериалов, включающих наночастицы сплава FeCo, методами рентгенофазового анализа, сканирующей и просвечивающей микроскопии, комбинационного рассеяния света, энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, ИК- и УФ-спектроскопии, мессбауэровской спектроскопии, четырехзондового метода определения удельного сопротивления, вибрационной магнитометрии;
- основы технологии получения нанокompозитов FeCo/C из прекурсоров $Fe_{ac,ac}-Co_{ac}/ПАН$ и $Fe_{ф.}-Co_{ac}/ПАН$ под действием 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. 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 договора между НИТУ «МИСиС» и АО «НПП «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 многофункциональных материалов на основе углеродного нанокристаллического материала и металлоуглеродных нанокompозитов Co/C, Fe/C, Ni/C под действием ИК-излучения». 2009-2011; договор с АО «НПП «Алмаз», 2014-2015 гг.

Публикации

По материалам диссертации опубликовано более 25 научных работ, в том числе 4 статьи в журналах, рекомендованных ВАК по специальности, 8 статей в зарубежных журналах, входящих в базы Web of Science и Scopus, 13 статей в сборниках материалов и докладов международных конференций. По теме диссертации получен 1 патент «Способ синтеза металлоуглеродного нанокompозита FeCo/C» (№255 24 54 Приоритет изобретения 08.10.2013 г).

Структура и объем работы

Диссертация содержит введение, 4 главы, общие выводы, список публикаций по теме диссертации, список используемой литературы, список сокращений, акт о применении. Работа изложена на 224 страницах машинописного текста, содержит 23 таблиц, 133 рисунка. Список используемой литературы включает 148 наименований.

Основное содержание работы

Во введении обоснована актуальность темы работы и проведенного исследования, сформулированы основная цель и конкретные задачи, научная новизна и практическая ценность, а также основные положения, выносимые на защиту.

Первая глава диссертации представляет собой литературный обзор по физическим и химическим методам получения наночастиц сплава FeCo, свойствам и применению материалов, включающих наночастицы FeCo, эффективных для поглощения электромагнитного излучения. Проведено сравнение различных методов получения наночастиц FeCo и показана перспектива способа синтеза нанокompозитов FeCo/C на основе полиакрилонитрила, включающих наночастицы сплава FeCo, с применением ИК-нагрева.

Вторая глава диссертации «Исследования химических процессов в прекурсорах $\text{Fe}_{\text{ац.ац}}\text{-Co}_{\text{ац.ац}}/\text{ПАН}$ и $\text{Fe}_{\text{ф.}}\text{-Co}_{\text{ац.ац}}/\text{ПАН}$, под действием ИК-нагрева», включает результаты термодинамического расчета химических реакций, протекающих 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 процессе синтеза нанокompозитов, методом минимизации свободной энергии Гиббса, изучение особенностей взаимодействия соединений железа и кобальта с полимером в процессе ИК-нагрева методом спектроскопии УФ- и видимого диапазона, а также изучение кинетики химических превращений, протекающих в прекурсорах $\text{Fe}_{\text{ац.ац}}\text{-Co}_{\text{ац.ац}}/\text{ПАН}$ и $\text{Fe}_{\text{ф.}}\text{-Co}_{\text{ац.ац}}/\text{ПАН}$ с использованием методов термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии. Также во второй главе предложена модель структуры кластера нанокompозита.

Методика приготовления прекурсоров нанокompозитов

Для приготовления нанокompозита FeCo/C использовали полиакрилонитрил (ПАН) ($M_n=150000$ а.е), полученный окислительно-восстановительной полимеризацией; ацетилацетонат железа $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{FeO}_6$, х.ч.; ферроцен $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, х.ч.; ацетат кобальта $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, х.ч.; диметилформамид, х.ч.. Выбор различных солей железа обусловлен разнообразием и различием их физико-химических свойств. Растворы прекурсоров $\text{Fe}_{\text{ац.ац}}\text{-Co}_{\text{ац.ац}}/\text{ПАН}$ и $\text{Fe}_{\text{ф.}}\text{-Co}_{\text{ац.ац}}/\text{ПАН}$ готовились растворением солей металлов и ПАН в диметилформамиде (ДМФА) при периодическом перемешивании при комнатной температуре в течение 8 часов, и, затем, подвергались сушке при $T \leq 70$ °C в сушильном шкафу для удаления растворителя.

За счет процессов комплексобразования между полимером и соединениями металлов достигается равномерное распределение металлов в ПАН. Для синтеза нанокompозита FeCo/C в виде пленки совместный раствор соединений металлов и ПАН в ДМФА наносили на поверхность кварцевой подложки с помощью центрифуги ($\omega=100$ об/мин.) с последующей сушкой. Полученный твердый остаток (прекурсор) $\text{Fe}_{\text{ац.ац}}\text{-Co}_{\text{ац.ац}}/\text{ПАН}$ или $\text{Fe}_{\text{ф.}}\text{-Co}_{\text{ац.ац}}/\text{ПАН}$ направляли на синтез нанокompозитов.

Кинетика гетерогенных химических реакций в прекурсорах нанокompозита FeCo/C под действием ИК-нагрева

Исследование пленок прекурсоров ($\text{Fe}_{\text{ац.ац}}\text{-Co}_{\text{ац.ац}}/\text{ПАН}$ и $\text{Fe}_{\text{ф.}}\text{-Co}_{\text{ац.ац}}/\text{ПАН}$) методом УФ-спектроскопии на спектрометре UV-1700 Pharma Speed Shimadzu показало, что в спектрах присутствуют области поглощения с $\lambda_{\text{max}}=270$ и 360 нм, связанные с электронным переходом n-d и π -d типов, характеризующим образование донорно-акцепторных комплексов исходных соединений металлов с нитрильными группами ПАН.

Смещение полосы 360 нм во всех образцах в длинноволновую область при нагреве до 200 °С свидетельствует о распаде комплексов с нитрильными группами ПАН и образовании комплексов с $-C=N$ системой сопряжения. Показано, что использование $Fe_{ac,ac}$ в прекурсоре способствует образованию более устойчивых комплексов с нитрильными группами по сравнению с Fe_{ph} , что обеспечивает равномерное распределение металла в прекурсоре, и позволяет снизить потери металла в процессе ИК-нагрева.

Методом минимизации свободной энергии Гиббса выполнены расчеты и проанализированы химические реакции, происходящие в прекурсорах $Fe_{ac,ac}-Co_{ac}/ПАН$ и $Fe_{ph}-Co_{ac}/ПАН$ при синтезе нанокompозита $FeCo/C$. Показано, что соли металлов подвергаются разложению до соответствующих оксидов, а формирование наночастиц $FeCo$ происходит посредством восстановления оксидов соответствующих металлов либо промежуточного соединения Fe_3O_4 ($CoFe_2O_4$) преимущественно водородом, выделяющимся при пиролизе ПАН в интервале температур 150–600 °С. Причем сначала происходит восстановление кобальта с образованием наночастиц, а затем восстановленное железо растворяется в них с образованием сплава.

Методами термогравиметрического анализа (ТГА) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на установках Discovery TGA (TA Instruments, США) и Q10 (TA Instruments, США) изучены особенности гетерогенных химических процессов, протекающих в прекурсорах $Fe_{ac,ac}-Co_{ac}/ПАН$ и $Fe_{ph}-Co_{ac}/ПАН$ под действием ИК-нагрева.

Установлено, что в интервале температур 50 – 400 °С для всех образцов наблюдается существенное уменьшение массы образцов. Для образцов, содержащих соли железа и кобальта отдельно, изменение массы составило 32 – 34 %, а для образца, содержащего обе соли металла одновременно более 40 %, что значительно больше, чем для ПАН– 23 % (рисунок 1). Дифференциальные кривые ТГА для выбранных прекурсоров представлены на рисунке 2. На всех зависимостях наблюдается ряд максимумов, отвечающих температурным интервалам изменения массы образцов. Для материалов, включающих два металла, наблюдается сдвиг 2-го и 3-го пика в область пониженных температур по сравнению с ПАН.

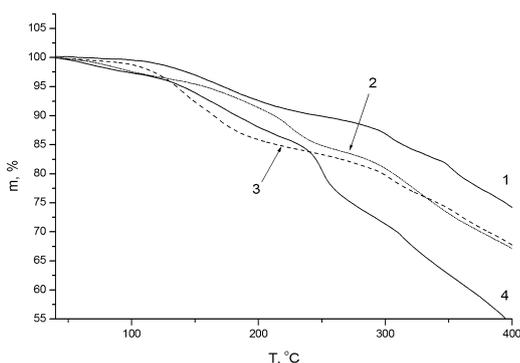


Рисунок 1– Изменение массы прекурсоров и ПАН с ростом температуры нагрева: 1– ПАН, 2– $Co_{ac}/ПАН$; 3– $Fe_{ac,ac}/ПАН$; 4– $Fe_{ac,ac}-Co_{ac}/ПАН$

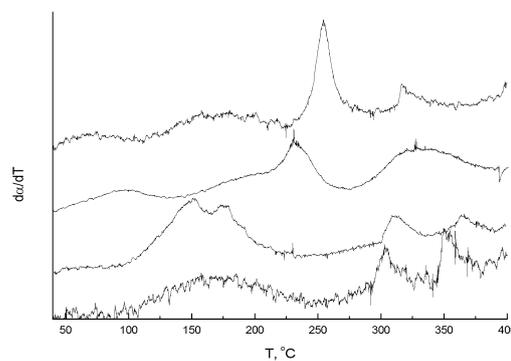


Рисунок 2– Зависимость da/dT от температуры ИК нагрева: 1 – ПАН, 2 – $Co_{ac}/ПАН$, 3 – $Fe_{ac,ac}/ПАН$, 4 – $Fe_{ac,ac}-Co_{ac}/ПАН$

Сопоставление результатов расчета термодинамики и ТГА показало, что потеря массы для металлосодержащих образцов определяется в первую очередь разложением солей металлов, что

сопровождается выделением газообразных продуктов. Также наблюдается сдвиг характерных пиков, отвечающих превращениям в полимере, в область пониженных температур (более 30 °С). Таким образом, присутствие металла способствует снижению температуры 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.

Для прекурсоров нанокompозитов FeCo/с зависимость da/dT от температуры имеет максимумы, характерные для прекурсоров, содержащих только один из металлов.

Зависимость da/dT от температуры нагрева позволила определить температурные интервалы и стадии процессов, протекающих при синтезе нанокompозитов FeCo/C (таблица 1).

Таблица 1– Кинетические параметры процессов превращения в прекурсорах Fe_{ф.}-Co_{ац.}/ПАН и Fe_{ац.ац.}-Co_{ац.}/ПАН под воздействием ИК-нагрева

№	Образец	Интервал температур для пика, °С	E _{акт.} , кДж/моль	K ₀ , мин ⁻¹
1	Fe _{ф.} -Co _{ац.} /ПАН (20% Me)	Пик1. 75-175 Пик2. 166-260 Пик3. 195-315	17,48 33,89 46,31	0,32*10 ² 7,35*10 ² 6,39*10 ³
2	Fe _{ац.ац.} -Co _{ац.} /ПАН (50% Me)	Пик1. 105-219 Пик2. 196-266 Пик3. 222-286	35,16 59,66 111,00	5,50* 10 ³ 4,10* 10 ⁵ 3,75* 10 ¹⁰
3	Fe _{ац.ац.} (10%)-Co _{ац.} (10%)/ПАН	Пик1. 79-123 Пик2. 166-219 Пик3. 220-245	20,81 48,02 73,63	1,35*10 ² 4,10* 10 ⁴ 6,82* 10 ⁶
4	Fe _{ац.ац.} (10%)-Co _{ац.} (30%)/ПАН	Пик1. 41-70 Пик2. 92-130 Пик3. 190-245	24,97 36,38 54,34	1,56*10 ³ 1,49*10 ⁴ 1,02*10 ⁵
5	Fe _{ац.ац.} (30%)-Co _{ац.} (10%)/ПАН	Пик1. 87-165 Пик2. 146-176 Пик3. 216-243	29,12 63,07 71,13	1,70*10 ² 6,50*10 ⁶ 4,09* 10 ⁶

Энергия активации процессов для всех прекурсоров составляет величину больше 20 кДж/моль, что свидетельствует о том, что процессы в прекурсорах лимитируются кинетической стадией, а не диффузией продуктов.

На рисунке 3 представлено сопоставление результатов ТГА и ДСК для прекурсоров Fe_{ац.ац.}-Co_{ац.}/ПАН. В области температур до 130 °С установлено, наличие эндотермических процессов, связанных с удалением оставшегося после сушки при 70 °С растворителя в полимере и началом дегидрирования полимера.

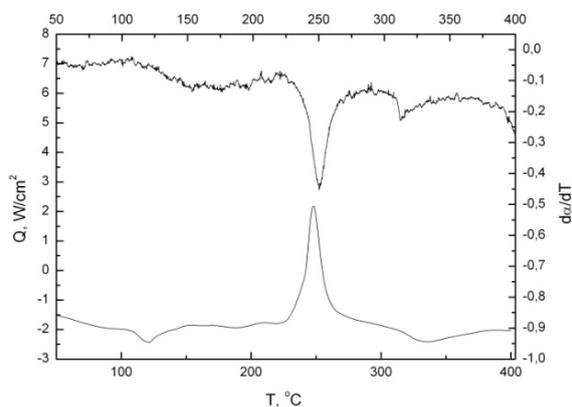


Рисунок 3 – Результаты ТГА (вверху) и ДСК (внизу) для прекурсора $Fe_{ac,ac}-Co_{ac}/PAN$

В области температур до 230 °С наблюдается протекание эндотермических процессов, что можно отнести к разложению солей железа и кобальта до оксидов (126 °С – ацетат кобальта, 178 °С – ацетилацетонат железа). В интервале температур 230–280 °С происходит резкое изменение массы образца, сопровождаемое интенсивным выделением тепла, что можно отнести как к формированию циклической структуры ПАН и к процессу восстановления оксида кобальта до металла, а оксида железа до более низких степеней окисления с образованием магнетита.

При температуре ~320 °С наблюдается интервал изменений на кривых ТГА и ДТА, характеризующийся эндотермическим эффектом, что можно отнести к процессам начала карбонизации ПАН, т.к. подобный пик наблюдается для полимера без примесей металлов, но при более высокой температуре (~340 °С), что свидетельствует о каталитическом воздействии металла на процессы формирования углеродной матрицы нанокompозита.

Результаты ТГА для прекурсоров на основе различных соединений железа, представленные на рисунках 4 и 5, показали, что для прекурсора $Fe_{ac,ac}-Co_{ac}/PAN$ наблюдаются более сильные потери массы, чем для прекурсора $Fe_{f.}-Co_{ac}/PAN$, обусловленные различным содержанием Fe в ферроцене (24 % Fe) и в ацетилацетонате железа (16,5 % Fe) и разницей в температурах разложения солей железа (для ацетилацетоната железа температура разложения 147 °С, а для ферроцена 470 °С).

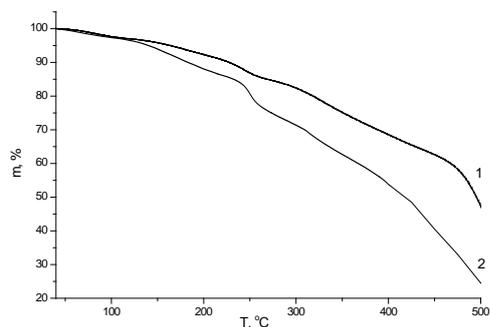


Рисунок 4 – Изменение массы прекурсоров $Fe_{f.}-Co_{ac}/PAN$ (1) и $Fe_{ac,ac}-Co_{ac}/PAN$ (2) с ростом температуры ИК нагрева

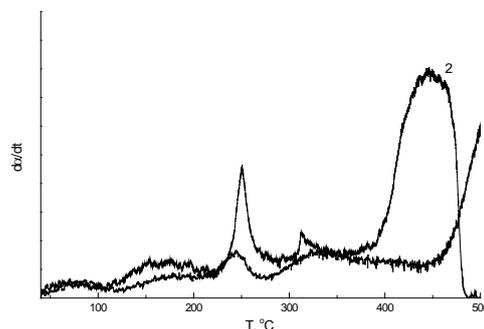


Рисунок 5 – Дифференциальные зависимости степени превращения прекурсоров от температуры: 1 – $Fe_{f.}-Co_{ac}/PAN$; 2 – $Fe_{ac,ac}-Co_{ac}/PAN$

При этом ферроцен может частично сублимироваться до достижения температуры разложения, что подтверждается пиком на дифференциальной кривой в диапазоне 200-270 °С.

Третья глава диссертации «Контролируемый синтез нанокompозитов FeCo/C из прекурсоров Fe_{ф.}-Co_{ац.}/ПАН и Fe_{ац.ац.}-Co_{ац.}/ПАН с использованием ИК-нагрева» посвящена разработке основ технологии контролируемого синтеза нанокompозита FeCo/C с необходимым фазовым составом. Синтез нанокompозитов FeCo/C проводился в печи ИК-нагрева MILA-5000 производства «Ulvac- Rico».

ИК-нагрев выгоден синергетическим эффектом, влияющим на превращения в полимере, который складывается из одновременного воздействия двух факторов – увеличения кинетической энергии композита за счет общего нагрева системы и селективного поглощения ИК-излучения органическими веществами (полимером).

Влияние условий синтеза на структуру и фазовый состав нанокompозитов FeCo/C

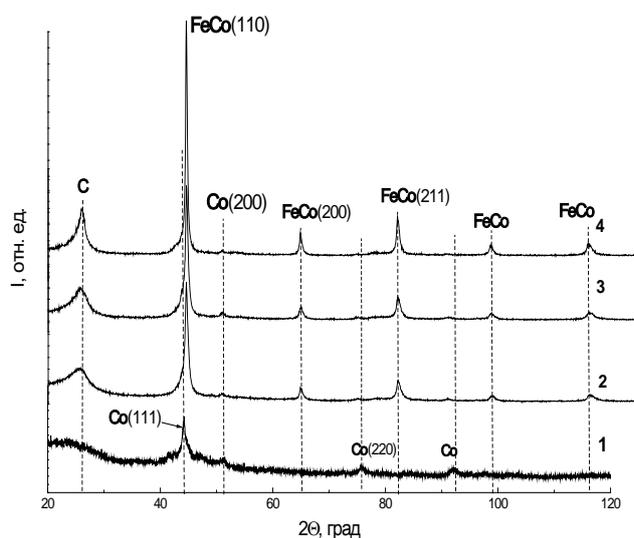
Анализ ИК-спектров в области $\nu=400-4000$ см⁻¹ для нанокompозитов FeCo/C, синтезированных из прекурсоров Fe_{ац.ац.}-Co_{ац.}/ПАН и Fe_{ф.}-Co_{ац.}/ПАН, подтверждает образование протяженной полисопряженной системы связей -C=C- и -C=N- при температуре синтеза $T \geq 200$ °С. Сдвиг пиков интенсивности полос в области 1600 см⁻¹ (-C=N-) и 1400 см⁻¹ (-C=C-) в сторону длинных волн свидетельствует о возрастании протяженности участков сопряжения и формировании графитоподобной структуры матрицы нанокompозита при температурах синтеза $T \geq 600$ °С.

Анализ результатов РФА металлоуглеродных нанокompозитов FeCo/C, синтезированных из прекурсоров Fe_{ац.ац.}-Co_{ац.}/ПАН (соотношение Fe_{ац.ац.}:Co_{ац.} =1:1) при температурах 500-800 °С (рисунок 7а), показал, что во всех случаях наблюдаются четко выраженные рефлекссы сплава FeCo ($2\theta = 45; 65; 82; 99$ °) с ОЦК-решеткой. Рефлекссы фазы ГЦК-кобальта в области больших углов ($2\theta = 51^\circ$) практически отсутствуют. Расчеты периода решетки показали, что состав наночастиц сплава FeCo соответствует интерметаллиду Fe_{0,5}Co_{0,5}. Также наблюдается рост интенсивности пика ($2\theta = 27^\circ$), отвечающего углеродной матрице нанокompозита, что связано с графитизацией и формированием нанокристаллической структуры матрицы, средний размер кристаллитов которой увеличивается с ростом температуры синтеза от ~2-3 до ~4-5 нм в исследованном интервале температур.

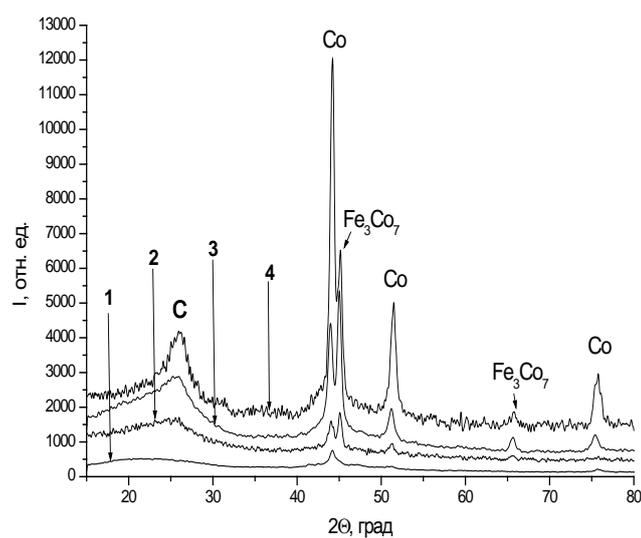
Для нанокompозитов, синтезированных из прекурсора Fe_{ф.} - Co_{ац.} /ПАН (соотношение Fe:Co=1:1) образуются наночастицы сплава с составом Fe₃Co₇, а также наночастицы фазы ГЦК-кобальта (рисунок 7 б). Присутствие двух металлических фаз определяется недостатком железа, образовавшимся за счет частичной сублимации ферроцена. Интенсивность рефлекссов в интервале $2\theta=25-30^\circ$, отвечающих углеродной матрице нанокompозита, также возрастает.

Из анализа дифрактограмм нанокompозитов FeCo/C, синтезированных в интервале температур 600–800 °С, очевидно, что рост интенсивности пиков с увеличением температуры синтеза, свидетельствует об увеличении размеров наночастиц сплава. Следует отметить, что формирование наночастиц сплава наблюдается при температурах, лежащих в интервале 500-600 °С, независимо от типа прекурсора.

Установлено, что изменение соотношения металлов в прекурсоре Fe_{ф.} - Co_{ац.} /ПАН до соотношения Fe:Co=3:1 приводит к формированию более однородного состава металлофазы. Расчет периода решетки наночастиц FeCo, полученных из прекурсора Fe_{ац.ац.}-Co_{ац.}/ПАН показал, что состав сплава соответствует Fe_{0,75}Co_{0,25}, тогда как для наночастиц FeCo, синтезированных из прекурсора Fe_{ф.} - Co_{ац.}/ПАН – Fe_{0,6}Co_{0,4}.



а)



б)

Рисунок 7 – Дифрактограммы нанокompозитов FeCo/C, полученных из (а) - прекурсора $Fe_{ac,ac}-Co_{ac}/PAN$, (б) - $Fe_{f,ac}-Co_{ac}/PAN$ с соотношением $Fe:Co=1:1$ и $C_{Me}=20$ масс. % при различных температурах: 1 – 500 °C, 2 – 600 °C, 3 – 700 °C, 4 – 800 °C

На основании результатов РФА и результатов расчетов термодинамики можно предположить, что процесс формирования наночастиц FeCo протекает следующим образом:

- для прекурсора $Fe_{ac,ac}-Co_{ac}/PAN$ через разложение соединений металлов до оксидов, образование системы «магнетит+оксид кобальта», с последующим их восстановлением и образованием сплава.

- для прекурсора $Fe_{f,ac}-Co_{ac}/PAN$ характерно формирование наночастиц кобальта за счет восстановления его оксидных форм, а затем, после разложения ферроцена, железо растворяется в кобальте, образуя сплав Fe_3Co_7 , при избытке железа в прекурсор – Fe_6Co_4 . Ввиду того, что ферроцен способен сублимироваться при температурах ниже температуры разложения (470 °C) содержание Fe в нанокompозитах на его основе ниже заданного изначально, что подтверждается результатами анализа состава нанокompозитов, которые показывают содержание железа ниже заданного на 32 %. Данный процесс приводит к обеднению нанокompозита железом, что приводит к формированию наночастиц сплава с более низким содержанием железа, чем задано в прекурсор. Это предположение подтверждается и результатами ИК-спектроскопии, т.к. в образцах нанокompозита FeCo/C, синтезированных при 500 °C, наблюдаются пики с максимумами в области, 790, 817, 999, 1103, 1406 cm^{-1} , относящиеся к колебаниям цикlopentadiенильных колец в ферроцене, т.е. в условиях ИК-нагрева до $T = 500$ °C может присутствовать неразложившийся ферроцен.

Изучение процесса формирования наночастиц сплава в составе нанокompозитов FeCo/C методом мессбауэровской спектроскопии позволило уточнить механизм образования сплава (рис. 8).

Установлено, что секстеты (рис. 8а) относятся к магнетиту и обусловлены тетра- и октаэдрическими ионами железа. При этом отклонение соотношения площадей секстетов от значения 1:2 указывает на нарушение стехиометрии Fe_3O_4 . В мессбауэровском спектре

нанокомпозитов, синтезированных при 500 °С, отсутствуют секстеты S_1 и S_2 , связанные с магнитоупорядоченными частицами Fe_3O_4 .

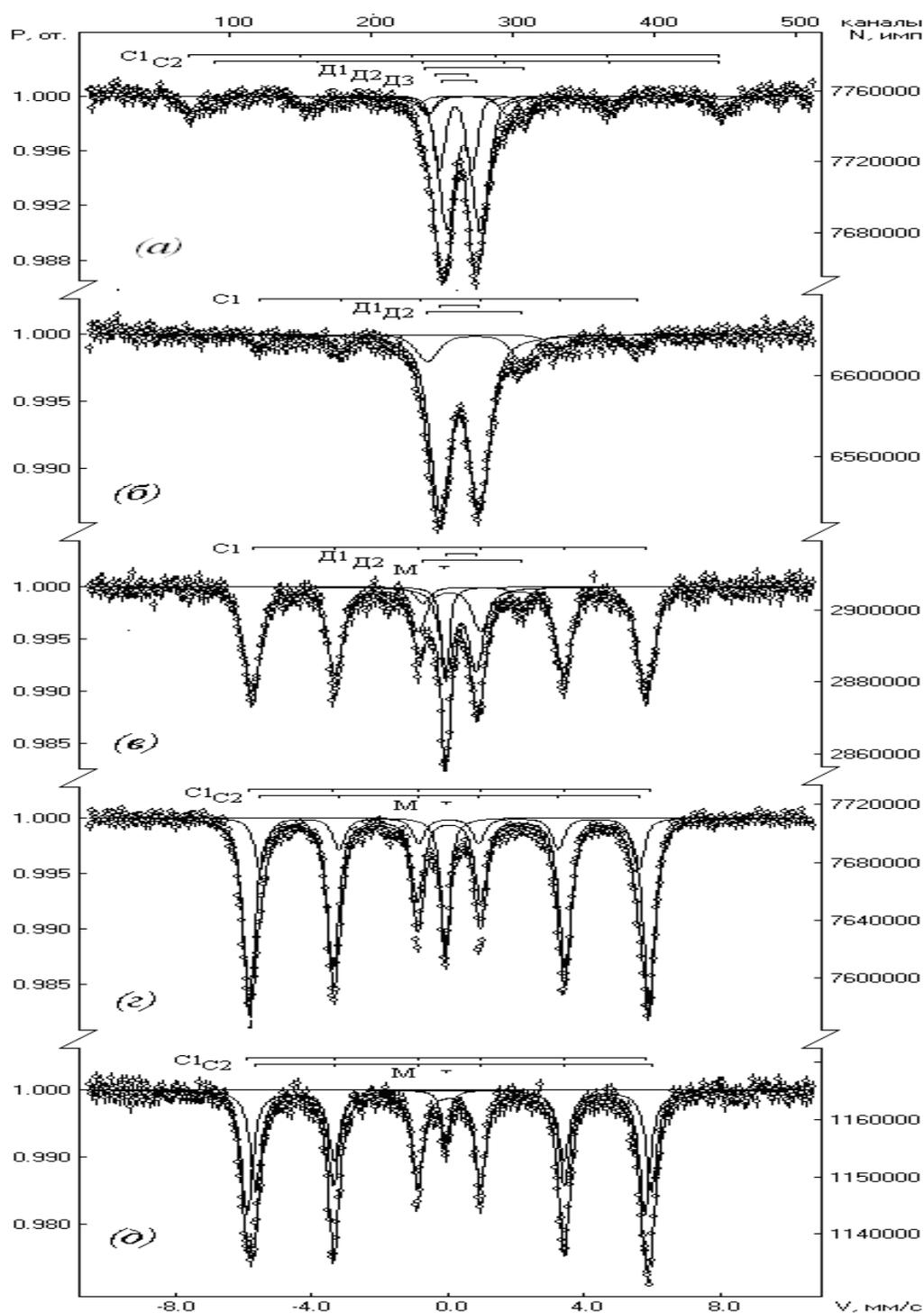


Рисунок 8– Мессбауэровские спектры нанокомпозитов FeCo/C, синтезированных при различных температурах, °С: *a* – 300; *б* – 500; *в* - 600; *г* - 700; *д* – 800

Вместе с тем в спектре появляется секстет S_1 , для которого значение магнитного поля на ядрах Fe^{57} равно 344 кЭ, что характерно для сплава FeCo (рис. 1б). Для образцов, синтезированных при $T = 600$ °С четко проявляется фаза сплава FeCo, исчезает дублет, отвечающий оксидам железа, а также появляется монолиния, которая отвечает железу, координированному к 6 атомам углерода. Интенсивность монолинии падает с ростом

температуры синтеза. По-видимому, данная линия соответствует атомам железа на поверхности наночастиц сплава FeCo, а падение ее интенсивности связано с процессом растворения железа в сплаве. Интегральная интенсивность секстета FeCo возрастает, что свидетельствует о росте размеров наночастиц сплава.

Для характеристики структуры углеродной матрицы нанокompозита FeCo/C проведен ряд исследований методом КР-спектроскопии (рисунок 9, 10).

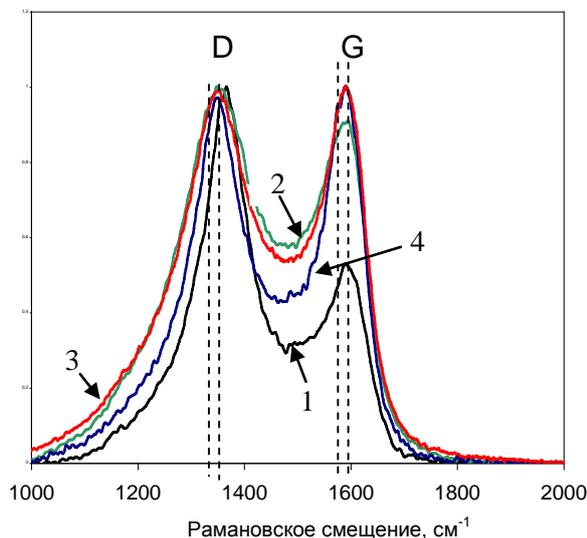


Рисунок 9 – Приведенные спектры комбинационного рассеяния света образцов нанокompозитов FeCo/C, синтезированных из прекурсора Fe_{ф.} - Co_{ац.}/ПАН (Fe:Co=1:1, концентрация металлов 20 масс. %) при различных температурах: 1 – 500 °C, 2 – 700 °C, 3 – 800 °C, 4 – 900 °C.

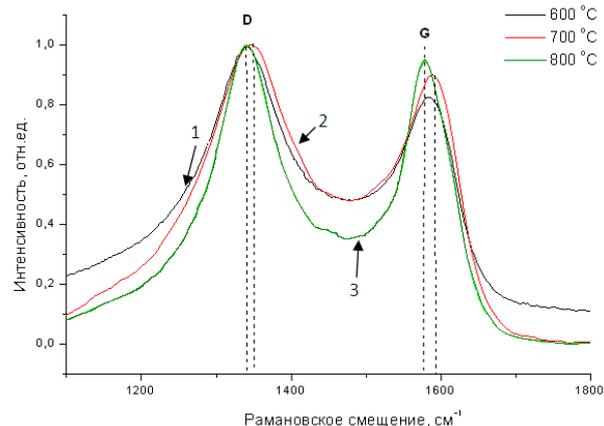


Рисунок 10 – Приведенные спектры комбинационного рассеяния света образцов нанокompозитов FeCo/C синтезированных из прекурсора Fe_{ац.ац.}-Co_{ац.}/ПАН (Fe:Co=1:1, концентрация металлов 20 масс. %) при различных температурах: 1 – 600 °C, 2 – 700 °C, 3 – 800 °C

На всех спектрах КРС четко видны полосы с максимумами в диапазоне волновых чисел 1350 - 1360 см⁻¹ и в диапазоне 1560-1580 см⁻¹. Полоса спектра в области 1560 – 1580 см⁻¹ - G-пик, соответствует продольным колебаниям С-С связей углерода с sp²-типом гибридизации. Для более разупорядоченной кристаллической структуры графита ширина данного пика больше, что наблюдается для образцов, синтезированных при T = 500 °C в сравнении с высокотемпературными образцами. Также для нанокompозитов, синтезированных из прекурсора Fe_{ф.} - Co_{ац.}/ПАН и Fe_{ац.ац.}-Co_{ац.}/ПАН (700 °C) наблюдается смещение положения G-пика в область 1600 см⁻¹, что характерно для графеновых структур.

Полоса спектра 1340 – 1358 см⁻¹ –D-пик, соответствует колебаниям деформированных С-С связей углерода с sp²-типом гибридизации. Такое положение данного пика, в общем случае соответствует поликристаллическому графиту, но следует учитывать, что по мере роста размеров кристаллитов углеродной фазы положение максимума пика смещается в область больших значений длин волн. В спектрах КРС образцов присутствуют слабые полосы в диапазоне волновых чисел 1430 – 1480 см⁻¹, ответственные за присутствие аморфного углерода

интенсивность которых падает с ростом температуры синтеза, что подтверждает результаты РФА.

Таким образом, на основании сопоставления спектров и соотношения интенсивности пиков D и G можно констатировать, что структура углеродной матрицы нанокompозита FeCo/C представляет собой смесь аморфных, микро- и нанокристаллических графитоподобных, а также графеновых углеродных фаз.

Влияние условий синтеза на морфологию, химический состав нанокompозита FeCo/C и распределение наночастиц по размерам

С помощью просвечивающей электронной микроскопии установлено, что металлические наночастицы равномерно распределены в углеродной наноструктурированной матрице. Преимущественно наблюдается средний размер наночастиц, характерный для заданной температуры синтеза. С ростом температуры синтеза нанокompозитов размер наночастиц в среднем увеличивается (рисунки 11, 12).

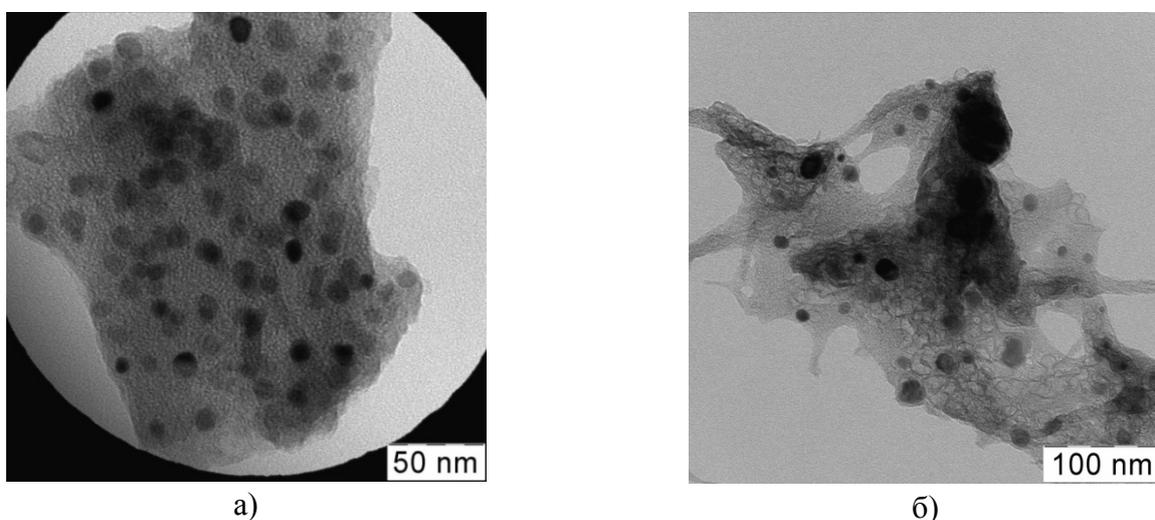


Рисунок 11 – Фотографии ПЭМ для композитов FeCo/C, синтезированных из прекурсора Fe_{ф.}-Co_{ац.}/ПАН (Fe:Co=1:1) при различных температурах: а – 500 °С, б – 700 °С

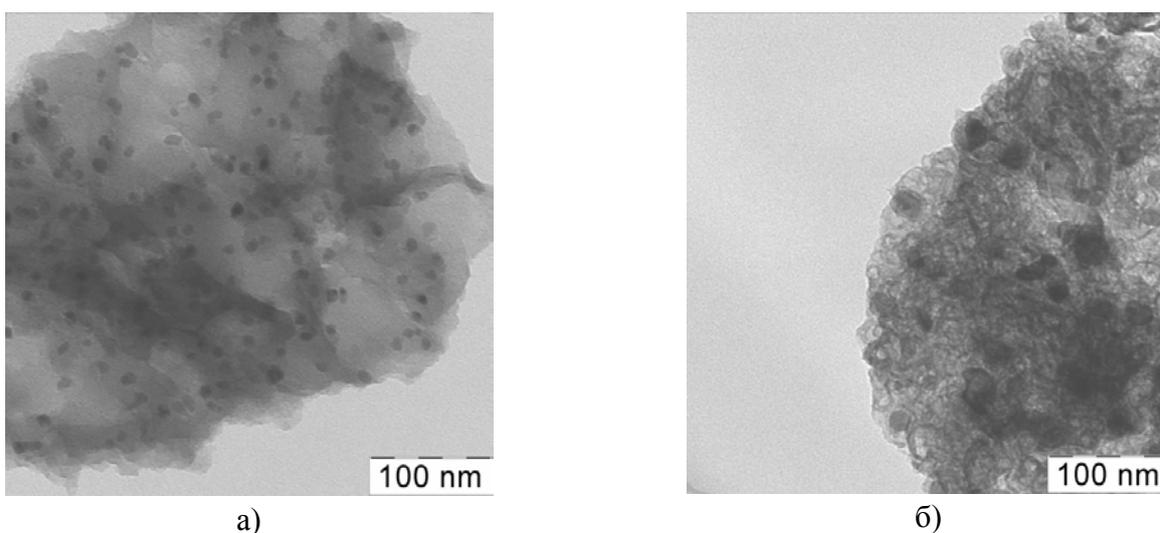


Рисунок 12 – Фотографии ПЭМ для композитов FeCo/C, синтезированных из прекурсора Fe_{ац.ац.}-Co_{ац.}/ПАН (Fe:Co=1:1) при различных температурах: а – 500 °С, б – 700 °С

Сравнительный анализ нанокompозитов, синтезированных при различных условиях, установил, что морфология в незначительной степени определяется используемым для синтеза соединением железа. Установлено, что для нанокompозитов на основе ферроцена характерны более пористые структуры. Изменение соотношения металлов в прекурсор не приводит к существенным изменениям морфологии. Результаты ПЭМ показали, что средний размер наночастиц металла (сплава) с ростом температуры синтеза увеличивается, и не превышает 50 нм. На микрофотографиях можно наблюдать как мелкие наночастицы, так и крупные образования, вокруг которых формируется углеродная матрица. Металлические наночастицы имеют форму, близкую к сферической.

Установлено, что с ростом температуры синтеза нанокompозитов распределение наночастиц по размерам размывается, и преобладают наночастицы среднего размера т.е. формируется значительное количество (> 75 %) наночастиц среднего размера (10-25 нм) при отсутствии четкого преобладания какого-либо размера. Максимум распределения при этом смещается вправо. Данная характерная особенность наблюдается для всех образцов без исключения (рисунок 13).

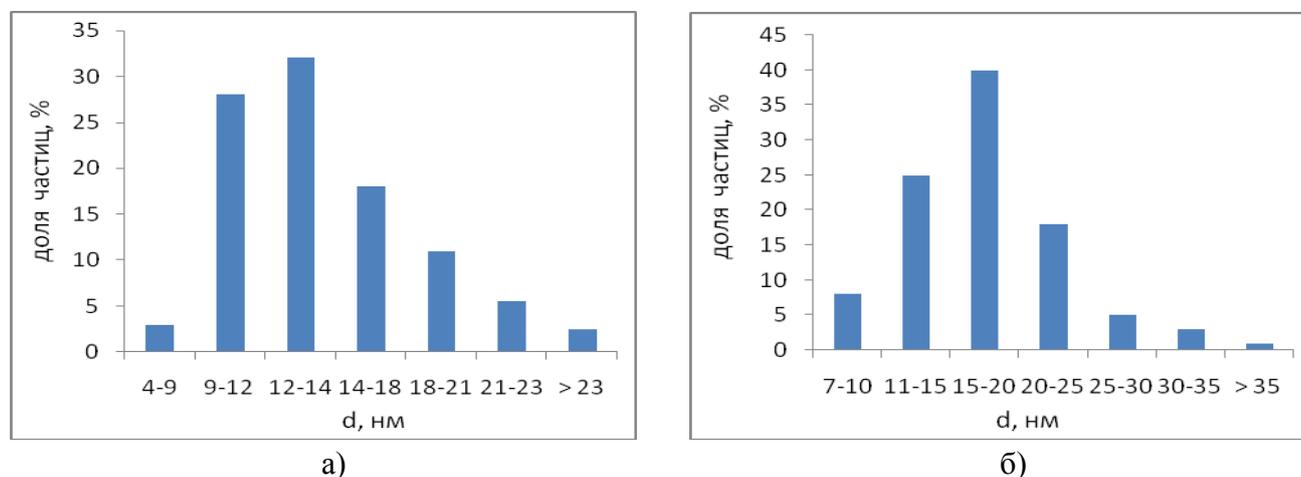


Рисунок 13 – Гистограммы распределения наночастиц по размерам для нанокompозитов FeCo/C, синтезированных из прекурсора Fe_{ац.ац.}-Co_{ац.}/ПАН (Fe:Co=1:1) при различных температурах: а – 600 °С, б – 800 °С

Для нанокompозита FeCo/C из прекурсора Fe_{ф.}-Co_{ац.}/ПАН наблюдается аналогичная зависимость распределения размеров наночастиц от температуры синтеза. Изменение соотношения металлов так же не приводит к существенным отличиям в распределении наночастиц по размерам.

В главе 4 «Свойства и применение нанокompозитов FeCo/C» рассмотрены результаты исследований электрофизических, магнитных и радиопоглощающих свойств нанокompозитов FeCo/C от условий синтеза.

Получены зависимости удельной электропроводности (σ) от температуры синтеза нанокompозита, концентрации металлов в прекурсор и от типа соединения железа.

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, тогда как для нанокompозитов на основе прекурсора Fe_{ф.}-Co_{ац.}/ПАН электропроводность возрастает от 0,38 до 7,5 См/см (рисунок 14). Рост концентрации металлов в прекурсор также приводит к росту электропроводности

нанокмполитов от 2,2 до 4 См/см ($\text{Fe}_{\text{ац.ац}}\text{-Co}_{\text{ац.ац}}/\text{ПАН}$, $T_{\text{синт.}} = 700\text{ }^\circ\text{C}$, $C_{(\text{Fe+Co})} = 10 - 50\text{ масс. \%}$) и от 1,6 до 2,7 См/см ($\text{Fe}_{\text{ф.}}\text{-Co}_{\text{ац.ац}}/\text{ПАН}$, $T_{\text{синт.}} = 700\text{ }^\circ\text{C}$, $C_{(\text{Fe+Co})} = 10 - 40\text{ масс. \%}$).

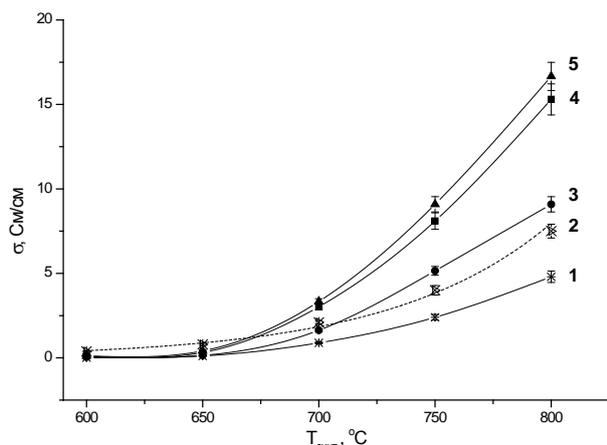


Рисунок 14 – Зависимость удельной электропроводности нанокмполитов Me/C ($C_{\text{Me}} = 20\text{ масс. \%}$) от температуры синтеза: 1 – углеродный наноматериал на основе ПАН, 2 - FeCo/C (прекурсор – $\text{Fe}_{\text{ф.}}\text{-Co}_{\text{ац.ац}}/\text{ПАН}$), 3 - Fe/C , 4 - FeCo/C (прекурсор - $\text{Fe}_{\text{ац.ац.}}\text{-Co}_{\text{ац.ац}}/\text{ПАН}$), 5 - Co/C

Рост электропроводности определяется как увеличением размеров наночастиц сплава, так и структурой матрицы, т.к. с ростом температуры синтеза увеличивается размер кристаллитов матрицы, что приводит к формированию более упорядоченной системы $-\text{C}=\text{C}-$ и $-\text{C}=\text{N}-$ сопряженных связей, что способствует большей делокализации π -электронов. Снижение степени аморфности матрицы приводит к уменьшению диэлектрических барьеров между кристаллитами, что сокращает длину прыжка электрона и приводит к снижению порога протекания тока.

Электропроводность металлоуглеродных нанокмполитов на основе ПАН и 3d-металлов носит активационный характер, что определяется механизмом проводимости углеродной матрицы. Энергия активации проводимости зависит от температуры получения материалов и концентрации металлов (рисунок 15, 16).

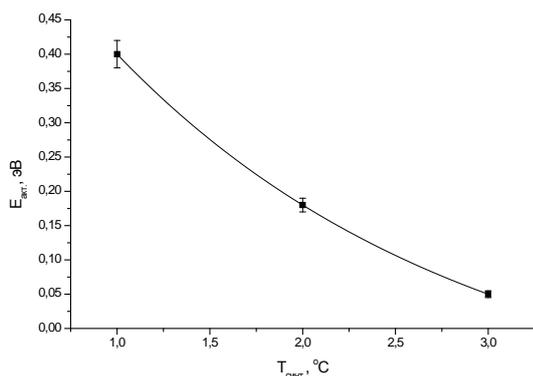


Рисунок 15 – Зависимость энергии активации проводимости нанокмполитов FeCo/C от температуры синтеза ($\text{Fe}:\text{Co} = 1:1$, концентрация металла 20 %, прекурсор - $\text{Fe}_{\text{ац.ац.}}\text{-Co}_{\text{ац.ац}}/\text{ПАН}$)

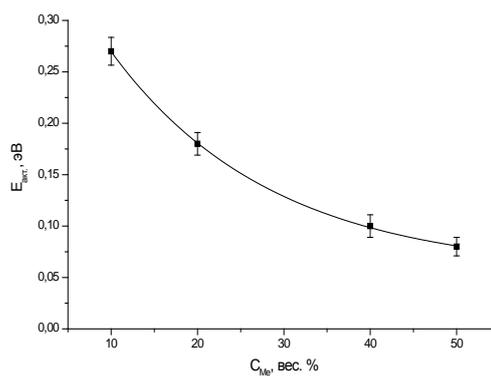


Рисунок 16 – Зависимость энергии активации проводимости нанокмполитов FeCo/C , от исходной концентрации металла ($T_{\text{синтеза}} = 700\text{ }^\circ\text{C}$)

Установлено, что структурирование матрицы с увеличением температуры получения нанокompозита (рост размеров кристаллитов, уменьшение межплоскостных расстояний) и увеличение содержания металла, равномерно распределенного в нанокompозите, приводят к снижению энергии активации проводимости, что, в свою очередь, увеличивает электропроводность образцов. Сопоставление результатов измерений и расчетов E_g , выполненных при моделировании структуры нанокompозитов, показало достаточно высокую степень совпадения значений. Поэтому можно утверждать, что смоделированная структура характерна для высокотемпературных нанокompозитов.

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 нанокompозиты на основе прекурсоров $Fe_{ac,ac}-Co_{ac}/ПАН$ наиболее перспективными с точки зрения электрофизических свойств, структуры и возможности более точного контроля фазового состава.

Изучение магнитных свойств нанокompозитов $FeCo/C$ показало, что полученные материалы являются ферромагнетиками. Показано, что с ростом температуры синтеза от 500 до 800 °С намагниченность насыщения образцов увеличивается. Так для нанокompозитов, синтезированных из прекурсоров $Fe_{ac,ac}-Co_{ac}/ПАН$ значения намагниченности изменяются от 8 до 64 $A \cdot m^2/kg$, тогда как для нанокompозита на основе $Fe_{ph}-Co_{ac}/ПАН$ от 2,4 до 35 $A \cdot m^2/kg$ (рисунок 17).

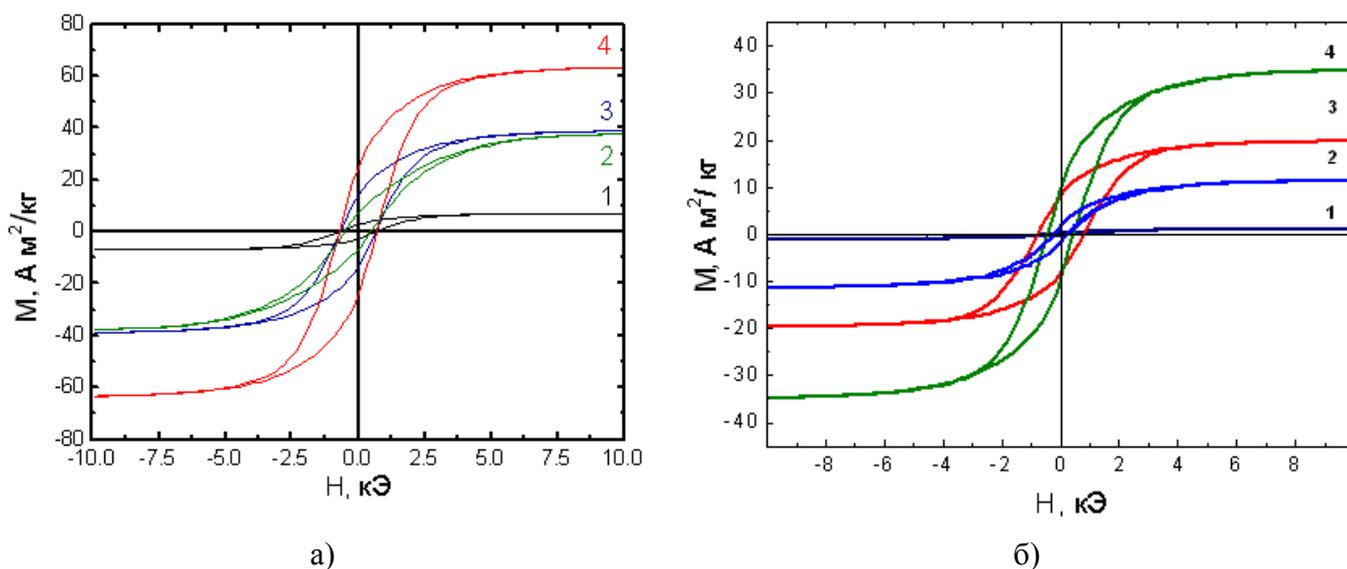


Рисунок 17 – Петли перемагничивания образцов нанокompозитов, синтезированных при различных температурах, °С: 1 – 500, 2 – 600, 3 – 700, 4 – 800.

а - ($Fe_{ac,ac}-Co_{ac}/ПАН$, $Fe:Co=1:1$, $C_{(Fe+Co)} = 20$ масс. %)

б - ($Fe_{ph}-Co_{ac}/ПАН$, $Fe:Co=1:1$, $C_{(Fe+Co)} = 20$ масс. %)

Рост намагниченности насыщения определяется в первую очередь значительным увеличением среднего размера наночастиц сплава $FeCo$, так средний размер составил 9–11 нм, для образцов, синтезированных при $T = 600$ °С, а при $T = 800$ °С средний размер наночастиц

лежит в интервале 14–16 нм ($\text{Fe}_{\text{ац.ац}}\text{-Co}_{\text{ац}}/\text{ПАН}$) и 24 - 26 нм ($\text{Fe}_{\text{ф.}}\text{-Co}_{\text{ац}}/\text{ПАН}$). Т.е. при температуре синтеза 600 °С присутствует значительное количество суперпарамагнитных наночастиц с размерами $d < (5\div 7)$ нм. С ростом температуры синтеза происходит структурирование углеродной матрицы и увеличивается размер наночастиц сплава за счет агломерации. При $T_{\text{синтеза}} = 600$ °С происходит существенный рост намагниченности, связанный с формированием наночастиц сплава.

Более низкие значения намагниченности для нанокомпозитов на основе прекурсора $\text{Fe}_{\text{ф.}}\text{-Co}_{\text{ац}}/\text{ПАН}$ определяются потерей железа и составом сплава $\text{Fe}_{0,3}\text{Co}_{0,7}$, имеющего более низкую намагниченность по сравнению с $\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}$. Следует отметить, что намагниченность насыщения нанокомпозитов на основе прекурсора $\text{Fe}_{\text{ф.}}\text{-Co}_{\text{ац}}/\text{ПАН}$ ($T_{\text{синт.}} = 700$ °С) возрастает от 14 до 18 $\text{А}\cdot\text{м}^2/\text{кг}$ при увеличении относительного содержания железа от 1:1 до 3:1, что определяется более однородным фазовым составом нанокомпозита и более высокими значениями намагниченности, характерными для сплава $\text{Fe}_{0,6}\text{Co}_{0,4}$ по сравнению с $\text{Fe}_{0,3}\text{Co}_{0,7}$.

Таблица 3 – Результаты измерений магнитных характеристик, анализа фазового состава и расчетов среднего размера наночастиц Fe-Co, полученных из прекурсоров $\text{Fe}_{\text{ац.ац.}}\text{-Co}_{\text{ац}}/\text{ПАН}$ при соотношении Fe:Co= 1:1

Температура синтеза, °С	M_s , $\text{А}\cdot\text{м}^2/\text{кг}$	M_r , $\text{А}\cdot\text{м}^2/\text{кг}$	H_c , А/м	(M_r/M_s)	$d_{\text{ср.}}$, 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

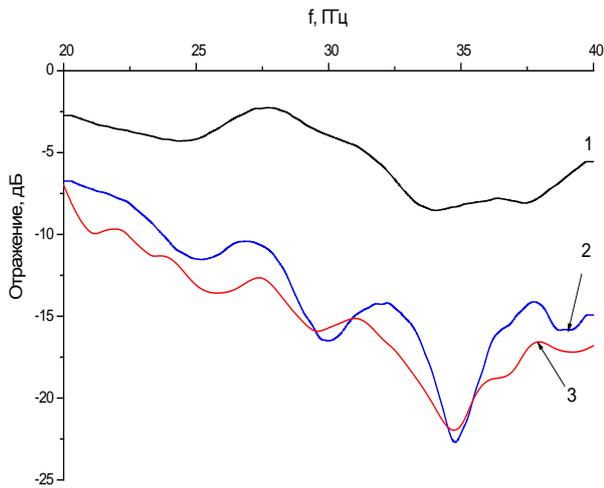
Проведенные исследования показали, что максимальной намагниченностью обладают нанокомпозиты на основе прекурсора $\text{Fe}_{\text{ац.ац}}\text{-Co}_{\text{ац}}/\text{ПАН}$. С учетом возможности более точного контроля фазового состава, данные нанокомпозиты наиболее перспективны для создания радиопоглощающих материалов.

Радиопоглощающие свойства нанокомпозитов FeCo/C

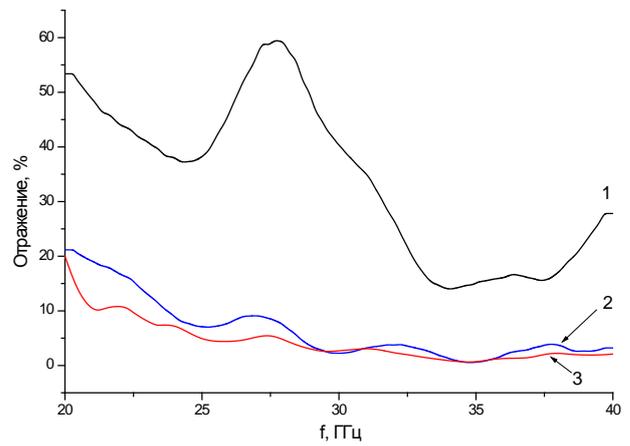
Измерение поглощательной способности нанокомпозитов FeCo/C, синтезированных в интервале температур 500–800 °С, проводилось с помощью векторного анализатора цепей Anritsu Weltron 37369 A в объемном резонаторе в диапазоне частот 20–40 ГГц.

Результаты измерений показали, что наиболее эффективными поглотителями являются нанокомпозиты, синтезированные при высоких температурах (800 °С) (рисунок 19-20). При этом, коэффициент отражения определяется содержанием металла в нанокомпозите.

Как показал анализ результатов измерений, нанокомпозиты способны поглощать электромагнитное излучение заданном 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 нанокомпозитов на основе прекурсоров $\text{Fe}_{\text{ф.}}\text{-Co}_{\text{ац}}/\text{ПАН}$, так и для нанокомпозитов на основе прекурсоров $\text{Fe}_{\text{ац.ац.}}\text{-Co}_{\text{ац}}/\text{ПАН}$.

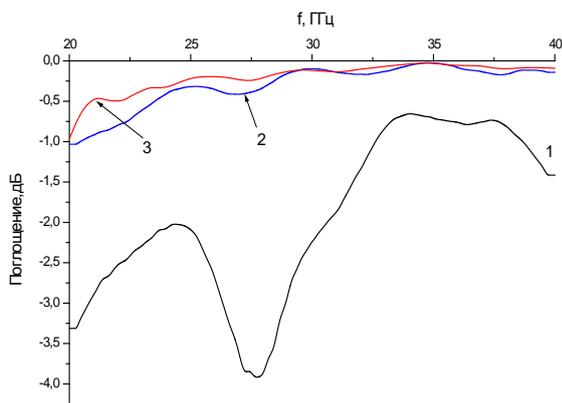


а)

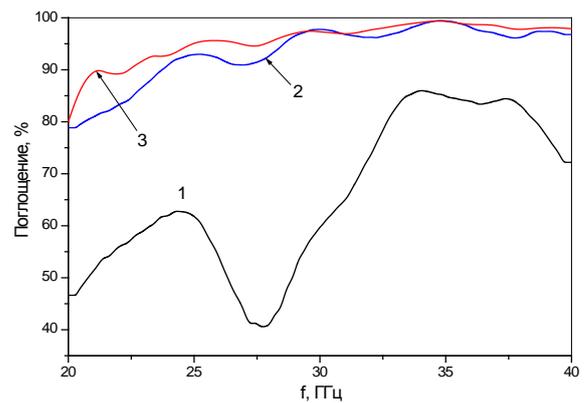


б)

Рисунок 19 – Коэффициент отражения, выраженный (а) – в дБ, (б) – в %, для нанокompозитов FeCo/C, синтезированных при различных условиях: 1– прекурсор Fe_{ф.}-Co_{ац.}/ПАН (700 °С, 40 масс. % Me); 2– прекурсор Fe_{ф.}-Co_{ац.}/ПАН (800 °С, 20 масс.% Me); 3– прекурсор Fe_{ац.ац.}-Co_{ац.}/ПАН (800 °С, 20 масс.% Me)



а)



б)

Рисунок 20 – Коэффициент поглощения, выраженный (а) – в дБ, (б) – в %, для нанокompозитов FeCo/C,: 1 – прекурсор Fe_{ф.}-Co_{ац.}/ПАН (700 °С, 40 масс. % Me), 2 – прекурсор Fe_{ф.}-Co_{ац.}/ПАН (800 °С, 20 масс.% Me), 3 – прекурсор Fe_{ац.ац.}-Co_{ац.}/ПАН (800 °С, 20 масс.% Me)

Таблица 4 – Максимальные значения коэффициента поглощения ЭМИ порошком нанокompозита FeCo/C в СВЧ диапазоне 20÷40 ГГц

№ п/п	Состав, T _{синтеза} нанокompозита FeCo/C	S ₀ , %	S ₀ , дБ	f, ГГц
1	C _{Feф.} =C _{Co} =20 масс. %, 700 °С	89	-0,655	34,1
2	C _{Feф.} =C _{Co} =10 масс. %, 800 °С	99,5	-0,234	34,7
3	C _{Feац.ац.} =C _{Co} =10 масс. %, 800 °С	99,5	-0,027	34,5

Структурирование углеродной матрицы, приводящее к уменьшению аморфной составляющей и росту размеров кристаллитов, способствует возрастанию величины

безотражательного проникновения волны в материал, т.е. к снижению коэффициента отражения. С другой стороны, за счет разориентации кристаллитов углеродной матрицы в объеме материала достигается более эффективная диссипация энергии электромагнитной волны. Также рост поглощения может определяться рассеянием на дефектах кристаллической структуры матрицы, в том числе, границе раздела «углерод-наночастица FeCo».

Магнитные потери, приводящие к росту коэффициента поглощения, могут возникать за счет ряда факторов: потерь на перемагничивание, различных резонансных явлений, в т.ч. естественного резонанса, потерях на вихревые токи. Сопоставление результатов измерения магнитных свойств нанокompозитов и коэффициента поглощения показало рост поглощения с увеличением намагниченности нанокompозитов. При этом существенную роль играет размер наночастиц сплава. Так при высокой намагниченности и малом размере (14-16 нм) наночастиц достигается меньший коэффициент отражения за счет того, что глубина скин-слоя превышает размер наночастиц.

Таким образом, полученные нанокompозиты FeCo/C представляют собой комплекс углеродные структуры–ферромагнитные наночастицы FeCo, способные эффективно экранировать СВЧ-излучение. Использование нанокompозитов с высоким содержанием металла нецелесообразно, т.к. приводит к усилению отраженного сигнала. Преимущественно лучшие характеристики достигнуты для образцов, синтезированных при высоких температурах. С учетом вышеперечисленного, наиболее перспективными являются нанокompозиты на основе прекурсора $\text{Fe}_{\text{a.c.}}\text{-Co}_{\text{a.c.}}/\text{ПАН}$ при соотношении $\text{Fe}:\text{Co} = 1:1$, синтезированные в диапазоне температур 800-900 °C с концентрацией металла не более 20 масс. %, что позволяет контролировать фазовый состав и получать нанокompозиты, характеризующиеся более высокими значениями поглощения СВЧ-излучения.

Основные результаты и выводы

1. Разработаны основы технологии получения нанокompозитов FeCo/C из прекурсоров $\text{Fe}_{\text{a.c.}}\text{-Co}_{\text{a.c.}}/\text{ПАН}$ и $\text{Fe}_{\text{ф.}}\text{-Co}_{\text{a.c.}}/\text{ПАН}$ с использованием ИК-нагрева. По разработанной технологической схеме синтезированы нанокompозиты FeCo/C с контролируемыми электрофизическими и магнитными параметрами.

2. На основании термодинамических расчетов химических реакций методом минимизации свободной энергии Гиббса, а также изучения кинетики гетерогенных химических реакций под действием ИК-нагрева в прекурсорах $\text{Fe}_{\text{a.c.}}\text{-Co}_{\text{a.c.}}/\text{ПАН}$ и $\text{Fe}_{\text{ф.}}\text{-Co}_{\text{a.c.}}/\text{ПАН}$ 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 $T \geq 300$ °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. По результатам анализа электронно-энергетического состояния такой системы установлено, 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 600-800 °С, представляют собой дисперсию равномерно распределенных наночастиц сплава 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 500–900 °С, при этом рост температуры синтеза приводит к росту размеров кристаллитов углеродной фазы.

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. При этом использование прекурсора $Fe_{\text{ац.ац.}}-Co_{\text{ац.ац.}}/ПАН$ 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 14–16 нм ($Fe_{\text{ац.ац.}}-Co_{\text{ац.ац.}}/ПАН$) и 24 - 26 нм ($Fe_{\text{ф.}}-Co_{\text{ац.ац.}}/ПАН$). Рост концентрации металлов в прекурсоры от 20 до 50 масс. % приводит к росту среднего размера наночастиц FeCo от 16-18 до 26-28 нм ($Fe_{\text{ац.ац.}}-Co_{\text{ац.ац.}}/ПАН$). Изменение соотношения металлов и типа прекурсора не приводит к существенным изменениям размеров металлических наночастиц, но оказывает влияние на стехиометрический 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 $Fe_{\text{ац.ац.}}-Co_{\text{ац.ац.}}/ПАН$, 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. Энергия активации проводимости снижается с увеличением температуры синтеза и концентрации металла, и коррелирует с результатами теоретического расчета E_g в рамках модели.

7. Установлено, что 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 прекурсоры приводит к росту намагниченности, что связано с увеличением содержания ферромагнитной составляющей нанокompозита и, частично, с ростом среднего размера наночастиц сплава. Наибольшие значения намагниченности $64 \text{ А}\cdot\text{м}^2/\text{кг}$ получены в нанокompозитах на основе прекурсора $Fe_{\text{ац.ац.}}-Co_{\text{ац.ац.}}/ПАН$, синтезированного при 800 °С (Fe:Co=1:1, $C_{Me} = 20$ масс.%).

8. 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.

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:

1. Кожитов Л.В., Козлов В.В., Костикова А.В., Попкова А.В. Новые металлоуглеродные нанокompозиты и углеродный нанокристаллический материал с перспективными свойствами для развития электроники // Известия Вузов. Материалы электронной техники. 2012. №3. С. 59-67.
2. 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
3. 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.
4. Муратов Д.Г., Якушко Е.В., Кожитов Л.В., Попкова А.В., Пушкарев М.А. «Формирование нанокompозитов Ni/C на основе полиакрилонитрила под действием ИК-излучения». Известия Вузов. Материалы электронной техники. № 1, 2013. С.61-65
5. M.F. Bulatov, L.V. Kozitov, D.G. Muratov, G.P.Karpacheva, A.V. Popkova. The Magnetic Properties of Nanocomposites Fe-Co/C Based on Polyacrylonitrile. J Nanoelectron. Optoelectron. 2014, Vol.9, 1-6, 2014
6. L.V. Kozitov, D.G. Muratov, A.V. Popkova, G.P.Karpacheva, A. Y. Karpenkov. Magnetic properties of nanocomposites FeCo/C. J. Nanoelectronics and Optoelectronics (в печати).
7. 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» 03025(5), J. of nano and electronic physics. V.6, № 32014
8. 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 Acryle-nitrile Nanopolimer 03036(3), J. of nano and electronic physics. V.6, № 32014
9. Kozhitov L.V., Muratov D.G., Kostishin V.G., Savchenko A.G., Schetinina 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 03039(4), J. of nano and electronic physics. V.6, № 3 2014
10. Kozhitov L.V., Muratov D.G., Kostishin V.G., Savchenko A.G., Schetinina 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. 03040(4), J. of nano and electronic physics. V.6, № 32014

11. Кожитов Л.В., Козлов В.В., Костишин В.Г., Попкова А.В. Получение и свойства углеродных нанокристаллических материалов и многофункциональных металлополимерных нанокомпозитов // X Юбилейная Международная научная конференция «Химия твердого тела: наноматериалы, нанотехнологии», г. Ставрополь. 2010. С.71-98.
12. 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», Москва – МГИУ. 2011. С.419-431.
13. Кожитов Л.В., Козлов В.В., Попкова А.В. Синтез и свойства многофункциональных металлополимерных нанокомпозитов и углеродного нанокристаллического материала // Труды VIII Международной конференции «Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов», Алматы – ЮЗГУ; НИТУ «МИСиС». 2011. С.116-133.
14. Кожитов Л.В., Козлов В.В., Костикова А.В., Попкова А.В. Синтез металлоуглеродных нанокомпозитов при ИК-нагреве полимеров // Труды II Международной научно-практической конференции «Итоги и перспективы интегрированной системы образования в высшей школе России: образование – наука – инновационная деятельность», Москва – МГИУ. 2011. С.432-443.
15. 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», Астрахань - АГУ, 2012, С.215-221.
16. 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», Астрахань - АГУ, 2012, С.218-225.
17. Попкова А.В., Кожитов Л.В., Козлов В.В. «Синтез и свойства кобальтуглеродных нанокомпозитов при ИК-нагреве». XI Международная научная конференция «Химия твердого тела: наноматериалы, нанотехнологии», Ставрополь, 2012, С. 224-226.
18. Муратов Д.Г., Кожитов Л.В., Попкова А.В., Матвеев К.Е. «Металлоуглеродные нанокомпозиты 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.
19. 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 нанокомпозита $FeNi_3/C$ // Цветные металлы. 2013. №3. С. 6-10.
20. 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 нанокомпозитов Fe-Co/C // Физика и технология наноматериалов и структур. Сборник научных статей Международной конференции 21-22 ноября 2013 г. С.18-19
21. 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 нанокомпозитов 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.

22. 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.

23. 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 нанокompозитов FeCo/C на основе полиакрилонитрила// Труды XI международной конференции «Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов», Курск, 2014, С.147–155.

24. 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 нанокompозитов 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.

25. 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 нанокompозитах 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.