

Министерство образования и науки Российской Федерации  
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования «Национальный исследовательский  
технологический университет «МИСиС»

На правах рукописи

ЯКУШКО ЕГОР ВЛАДИМИРОВИЧ

**РАЗРАБОТКА ОСНОВ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ  
НАНОКОМПОЗИТОВ NiCo/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, 2016

## СОДЕРЖАНИЕ

<b>СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ</b> .....	5
<b>ВВЕДЕНИЕ</b> .....	7
<b>ГЛАВА 1 ОБЗОР МЕТОДОВ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОЧАСТИЦ Ni и NiCo</b> .....	13
1.1 Физические методы синтеза наночастиц Ni и NiCo.....	14
1.1.1 Метод лазерной абляции.....	14
1.1.2 Метод термического напыления.....	19
1.1.3 Метод дугового разряда.....	19
1.1.4 Магнетронное распыление.....	20
1.2 Химические методы синтеза наночастиц NiCo.....	22
1.2.1 Синтез наночастиц металлов и сплавов восстановлением солей металлов в растворах.....	23
1.2.2 Золь-гель метод.....	29
1.2.3 Электролитический метод.....	30
1.2.4 Синтез наночастиц в матрицах.....	33
1.3 Синтез нанокompозитов из прекурсоров соли металлов-полиакрилонитрил при ИК-нагреве.....	36
1.4 Диаграммы состояния Ni-C и Ni-Co.....	39
1.5 Заключение по главе 1.....	42
<b>ГЛАВА 2 ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СИСТЕМ NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O–CoCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O/ПАН Под Действием ИК-НАГРЕВА</b> .....	44
2.1 Выбор исходных компонентов для синтеза нанокompозита NiCo/C.....	44
2.2 Методика синтеза нанокompозитов Ni/C и NiCo/C.....	46
2.3 Термодинамический анализ реакций в системах NiCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O/ПАН и NiCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O-CoCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O/ПАН.....	50
2.4 УФ-спектроскопия прекурсоров нанокompозитов NiCo/C.....	58
2.5 Кинетика гетерогенных процессов в прекурсорах NiCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O–CoCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O/ПАН/ДМФА под действием ИК-нагрева.....	63
2.6 Квантово-механические расчеты строения и электронного состояния	78

нанокompозитов содержащих Ni и Co.....	
2.7 Заключение по главе.....	82
<b>ГЛАВА 3 РАЗРАБОТКА ОСНОВ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОКОМПОЗИТОВ NiCo/C.....</b>	<b>83</b>
3.1 Влияние условий процесса синтеза на структуру и фазовый состав нанокompозитов Ni/C и NiCo/C.....	83
3.2 Влияние температуры синтеза на структуру углеродной матрицы нанокompозитов методом комбинационного рассеяния света.....	96
3.3 Влияние условий синтеза на морфологию и химический состав нанокompозитов.....	99
Заключение по главе 3.....	113
<b>ГЛАВА 4 СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ МЕТАЛЛОУГЛЕРОДНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ NiCo/C .....</b>	<b>117</b>
4.1 Зависимость электрофизических свойств нанокompозитов NiCo/C от условий синтеза.....	117
4.1.1 Методики измерений.....	117
4.1.2 Зависимость удельной электропроводности нанокompозитов NiCo/C от температуры синтеза.....	118
4.1.3 Зависимость энергии активации проводимости нанокompозитов NiCo/C от температуры синтеза.....	119
4.2 Влияние условий синтеза на магнитные свойства нанокompозита NiCo/C.....	121
4.2.1 Методики измерения магнитных характеристик нанокompозитов.....	121
4.2.2 Влияние температуры синтеза на магнитные свойства нанокompозитов NiCo/C.....	122
4.2.3 Влияние концентрации металлов в прекурсор на магнитные свойства нанокompозитов NiCo/C.....	126
4.2.4 Влияние соотношения металлов в прекурсор на магнитные свойства нанокompозитов NiCo/C.....	128

4.2.5 Термомагнитный анализ нанокompозитов NiCo/C.....	130
4.3 Применение NiCo/C в качестве дисперсного компонента радиопоглощающих материалов для защиты от электромагнитного излучения.....	134
4.3.1 Влияние условий синтеза нанокompозитов Ni/C и NiCo/C на поглощение электромагнитного излучения.....	134
4.3.2 Применение синтезированных металлоуглеродных нанокompозитов в поглотителях энергии электромагнитных волн в СВЧ диапазоне.....	140
4.4 Использование нанокompозитов Ni/C и NiCo/C в качестве катализаторов роста углеродных нанотрубок.....	145
Заключение по главе 4.....	150
<b>Выводы по работе.....</b>	<b>151</b>
<b>СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ.....</b>	<b>154</b>
<b>СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....</b>	<b>158</b>
<b>Приложение А. Акт об использовании результатов диссертационной работы.....</b>	<b>169</b>

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность.** В последние годы значительно вырос интерес к наночастицам переходных металлов и их сплавов, покрытых углеродной оболочкой, которые являются актуальными объектами изучения из-за перспектив их практического применения.

Сплавы на основе Fe, Ni и Co привлекают внимание исследователей своими магнитными свойствами (высокая намагниченность насыщения среди бинарных магнитных сплавов, большая магнитная проницаемость, низкая коэрцитивная сила и высокая температура Кюри) и занимают привилегированное место в исследовании новых магнитомягких материалов. Благодаря уникальным магнитным свойствам сплавы переходных металлов используются для поглощения электромагнитного излучения, в биомедицине (магнитное разделение и доставка лекарств), катализе, медицине (магнитная терапия), фотонике, для создания магнитных сенсоров, магнитных записывающих устройств, магнитных жидкостей (магнитные чернила и краски), накопителей супервысокой плотности данных, изображения магнитного резонанса (контрастные агенты).

Наночастицы сплавов переходных металлов были синтезированы многими методами, включающими термическое испарение, магнетронное распыление, плазмохимический синтез, электропрядение нановолокон сплавов, электродуговой, механохимический синтез, лазерную абляцию, химическое восстановление, соосаждение, полиол – процесс, термическое разложение, химическое осаждение из пара, гидротермический и др. При анализе полученными этими методами наночастиц Ni и NiCo значительное внимание уделяется способам защиты синтезированных наночастиц защитными покрытиями (в том числе углеродом) и можно отметить трудность при создании равномерного покрытия наночастицы. Поэтому весьма актуальна разработка новых технологий синтеза наночастиц переходных металлов и сплавов с одновременным получением защитного покрытия наночастиц контролируемого состава.

Одним из перспективных методов синтеза наночастиц Ni и NiCo является выбор системы соли переходных металлов – полиакрилонитрил (ПАН) с использованием ИК-нагрева. При ИК-нагреве в ПАНе происходит структурирование с выделением восстановителей ( $H_2$ , CO,  $NH_3$  и др.), восстанавливающих соли металлов, и образованием углеродного материала, являющегося матрицей, в которой дисперсно распределены наночастицы сплава. Основными преимуществами использования таких гибридных углеродных магнитных наноматериалов при использовании их для поглощения электромагнитного излучения является обеспечение магнитных потерь за счет взаимодействия с магнитной составляющей ЭМ-волн и увеличении комплексной и диэлектрической проницаемости по сравнению с отдельными компонентами материала.

**Степень разработанности темы.** В настоящее время наиболее распространенными ферромагнитными материалами являются Fe, Ni, Co и сплавы на их основе. В литературе показана возможность синтеза металлоуглеродного нанокомпозита в процессе ИК-нагрева системы соль металла - полимер. За последние годы этим методом получены нанокомпозиты Cu/C, Ag/C, Fe/C, Co/C,  $FeNi_3/C$ ,  $FeCo/C$ . В настоящее время отсутствуют данные о получении нанокомпозитов (НК) NiCo/C, синтезированных путем ИК-нагрева прекурсоров  $NiCl_2 \cdot 6H_2O - CoCl_2 \cdot 6H_2O / ПАН$ , в связи с чем разработка основ технологии получения металлоуглеродных нанокомпозитов (МУНК) NiCo/C является весьма актуальной задачей.

**Основной целью** работы является разработка основ технологии получения нанокомпозитов NiCo/C из прекурсора  $NiCl_2 \cdot 6H_2O - CoCl_2 \cdot 6H_2O / ПАН$ , перспективного для создания эффективного радиопоглощающего материала.

**Основные задачи** исследования заключались в следующем:

- изучение кинетики и механизма химических превращений в прекурсорах  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} / \text{ПАН}$  в зависимости от температуры ИК-нагрева, соотношения и концентраций металлов методами термогравиметрического анализа (ТГА) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) с целью установления механизмов формирования наночастиц сплава  $\text{NiCo}$ ;
- изучение зависимости структуры, морфологии, химического и фазового состава, электрофизических и магнитных свойств нанокompозитов  $\text{NiCo}/\text{C}$  от температуры синтеза, соотношения металлов и их концентрации с целью контролируемого синтеза нанокompозитов  $\text{NiCo}/\text{C}$  и управления их свойствами;
- разработка основ технологии получения нанокompозитов  $\text{NiCo}/\text{C}$  с контролируемыми структурой, составом и свойствами;
- определить наиболее перспективные условия синтеза нанокompозитов  $\text{NiCo}/\text{C}$  для создания эффективного радиопоглощающего материала.

#### **Научная новизна работы:**

1. Теоретически и экспериментально обоснован способ синтеза нанокompозитов  $\text{NiCo}/\text{C}$  под действием ИК – нагрева.
2. Изучены особенности механизма синтеза нанокompозитов  $\text{Ni}/\text{C}$  и  $\text{NiCo}/\text{C}$  и определены кинетические параметры процессов превращений в прекурсорах  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} / \text{ПАН}$  и составляющих его веществах, в зависимости от температуры ИК-нагрева, концентрации и соотношения концентраций металлов  $\text{Ni}$  и  $\text{Co}$  между собой.
3. Установлены зависимости структуры нанокompозитов  $\text{Ni}/\text{C}$  и  $\text{NiCo}/\text{C}$ , состава и размеров наночастиц металлов в их составе, а также электрофизических и магнитных свойств нанокompозитов от температуры ИК-нагрева, концентрации и соотношения металлов, что позволило синтезировать нанокompозиты с контролируемыми свойствами.
4. Впервые изучены радиопоглощающие свойства нанокompозитов  $\text{Ni}/\text{C}$  и  $\text{NiCo}/\text{C}$ , синтезированных из прекурсоров  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} / \text{ПАН}$  при различных

температурах ИК-нагрева и установлена зависимость коэффициентов отражения и поглощения электромагнитного излучения (ЭМИ) от условий синтеза.

### **Практическая значимость работы:**

1. Разработаны основы технологии и впервые получены нанокompозиты NiCo/C с использованием ИК-нагрева из прекурсоров  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ /ПАН, представляющие собой дисперсию наночастиц Ni или Co и их сплавов в матрице нанокристаллического углеродного материала.
2. Показана эффективность использования нанокompозитов NiCo/C в качестве дисперсного компонента поглотителя электромагнитного излучения в СВЧ – диапазоне.

### **Методология и методы исследования**

В работах для решения поставленных задач использовались различные методы исследования, такие как термогравиметрический анализ, дифференциальная сканирующая калориметрия, Уф - спектроскопия, рентгенофазовый анализ, просвечивающая электронная микроскопия, сканирующая электронная микроскопия, энергодисперсионный анализ, метод комбинационного рассеяния света, четырехзондовый метод определения удельного электрического сопротивления, вибрационная магнитометрия, исследование электромагнитных характеристик материалов. Методика получения образцов для исследований в виде порошков и пленок описана в начале второй главы.

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

- результаты изучения кинетики химических превращений в прекурсоры  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ /ПАН и составляющих его веществах, а также механизма формирования наночастиц сплава в зависимости от температуры ИК-нагрева, соотношения и концентраций металлов;
- управление структурой, морфологией, фазовым и химическим составом нанокompозитов Ni/C и NiCo/C путем изменения условий синтеза;

- влияние условий процесса синтеза, структуры и состава нанокompозитов на электрофизические, магнитные и радиопоглощающие свойства в СВЧ диапазоне;
- основы технологии получения нанокompозитов NiCo/C из прекурсоров  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} / \text{ПАН}$  под действием ИК-нагрева.

### **Личный вклад автора:**

Е.В. Якушко принимал участие в постановке задач и выборе объектов исследования. Экспериментально-технологические результаты получены автором лично. При непосредственном участии Е.В. Якушко синтезированы нанокompозиты Ni/C и NiCo/C и проведены исследования физико-химических превращений в прекурсорах, структуры, морфологии, химического состава полученных материалов, а также магнитных, электрофизических и радиопоглощающих свойств нанокompозитов NiCo/C.

Автором дана интерпретация выявленных особенностей и закономерностей протекания процесса синтеза нанокompозита NiCo/C. Автор работы принимал непосредственное участие при обработке результатов для представления научных публикаций в печать. Квантово-химические расчеты структуры и электронно-энергетического строения металлоуглеродных нанокompозитов на основе ПАН выполнены автором совместно с сотрудниками Волгоградского государственного университета. 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 для создания радиопоглощающего материала, используемого в многолучевом клистроне СВЧ диапазона в рамках выполнения договоров между НИТУ «МИСиС» и ОАО «Алмаз», № 054/14к от 27.05.2014 г. и №001/15-503 от 28.01.2015г. Получен Акт об использовании результатов работы в НПЦ "Электронные системы" АО "НПП "АЛМАЗ".

### **Апробация работы**

Результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях и симпозиумах: XI международная научная конференция «Химия твердого тела: наноматериалы, нанотехнологии», г. Ставрополь, 2012г.; Международная научно-практическая конференция "Физика и технология наноматериалов и структур", г.Курск, 2013г.; XXV конференция "Современная химическая физика", г. Туапсе, 2013г.; Международный симпозиум «Физика кристаллов 2013», г. Москва, 2013г.; IX-XIII Международные конференции «Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов», 2012-2016гг.; 2-я Международная конференция "Физика и технология наноматериалов и структур", 24-26 ноября г. Курск, 2015г.; IX Международная конференция «Эффективное использование ресурсов и охрана окружающей среды – ключевые вопросы развития горно-металлургического комплекса», г. Усть-Каменогорск, Казахстан, 2015г.

Результаты работы использовались при выполнении договоров с ОАО "Алмаз" 054/14к от 27.05.2014 г. по теме: "Разработка основ технологии синтеза материалов на основе металлоуглеродных нанокомпозитов FeCo/C, Ni/C для СВЧ поглотителей энергии электровакуумных усилителей О-типа в диапазоне частот от 18 до 25 ГГц" и №001/15-503 от 28.01.2015г. по теме "Разработка основ технологии синтеза материалов на основе металлоуглеродных нанокомпозитов NiCo/C для СВЧ поглотителей энергии электровакуумных усилителей О-типа в диапазоне частот от 18 до 25 ГГц".

### **Публикации**

По материалам диссертации опубликовано 24 научные работы, в том числе 3 статьи в журналах, рекомендованных ВАК по специальности, 6 статей в журналах, входящих в базу Scopus, 15 статей в журналах, входящих в базу РИНЦ. Получен патент на изобретение «Способ синтеза нанокомпозита CoNi/C на основе

полиакрилонитрила» (№2558887 от 03.06.2015 г.) и зарегистрировано НОУ-ХАУ «Управление электрофизическими и магнитными свойствами нанокompозитов NiCo/C изменением технологических параметров процесса" (Зарегистрировано в Депозитарии ноу-хау НИТУ "МИСиС" №48-219-2014 ОИС от 05.12.2014г.).

### **Структура и объем работы**

Диссертация содержит введение, 4 главы, общие выводы, список публикаций по теме диссертации, список используемой литературы, список сокращений. Работа изложена на 170 страницах машинописного текста, содержит 17 таблиц, 85 рисунков. Список используемой литературы включает 102 наименования.

## ГЛАВА 1 ОБЗОР МЕТОДОВ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОЧАСТИЦ Ni И NiCo

За последние десятилетия переходные металлы, такие как Co и Ni благодаря своим уникальным оптическим [1], магнитным [2], электрическим [3] и каталитическим [4] свойствам привлекли большое внимание ученых и инженеров, а также нашли широкое технологическое применение [2, 5, 6]. В качестве одного из классов сплавов переходных металлов можно выделить сплав NiCo, обладающий высокой механической прочностью [7], хорошей износостойкостью [8], антикоррозионными свойствами [9], теплопроводностью [10], термостойкостью [11], электропроводностью, электрокаталитической активностью [12, 13], а также перспективными магнитными свойствами [14, 15].

Среди основных методов получения наночастиц (НЧ) металлов и сплавов можно выделить физические и химические методы.

Физические методы синтеза наночастиц магнитных материалов в газовой или твердой фазе используют высокоэнергетические воздействия на материал [16-30].

Химические методы синтеза наночастиц чаще всего реализуются в растворах с использованием восстановителей и других реагентов при умеренных температурах.

Выбор метода получения НЧ обусловлен следующими факторами: возможностью управления размерами и морфологией наночастиц, синтез НЧ с контролируемым химическим составом, воспроизводимостью результатов синтеза и др. Важным моментом является обеспечение защиты наночастиц от атмосферного воздействия при длительном хранении на воздухе и коалесценции, что реализуется или в процессе синтеза или после его проведения дополнительно.

Физические методы синтеза НЧ включают:

- вакуумное распыление мишеней, например ионное из автономных ионных источников, ионно-плазменное и магнетронное;
- метод механического диспергирования компактного материала в мельницах;

- методы конденсации из пересыщенных паров металлов, получаемых лазерной абляцией, термическим воздействием, дуговым разрядом в плазме;
- электроэрозия для диспергирования металлов и сплавов в диэлектрической жидкости, продукты разложения которой покрывают поверхность образующихся НЧ.

Химические методы синтеза НЧ используют в качестве исходных веществ металлосодержащие соединения (карбонилы металлов, металлоорганические соединения, соли карбоновых кислот и др.) в растворах.

К химическим методам относятся:

- термолиз (разложение при нагревании);
- восстановление металлосодержащих соединений восстановителями;
- синтез НЧ в наноразмерных реакторах (мицеллы);
- золь-гель метод;
- синтез НЧ путем одновременного термораспада двух металлосодержащих соединений разного состава с использованием  $H_2$ ;
- электролиз растворов металлов на Al катод, покрытого слоем пористого оксида Al с каналами диаметром 18-35 нм и глубиной до 500 нм.

## **1.1 Физические методы синтеза наночастиц Ni и NiCo**

### ***1.1.1 Метод лазерной абляции***

Одним из наиболее распространенных физических методов получения наночастиц Ni или NiCo является метод лазерной абляции [16-22]. В работе [16] получены нанокластеры переходных металлов на поверхности графита. Процесс проводили при комнатной температуре, в условиях высокого вакуума  $p \sim 1,3 \cdot 10^{-6}$  Па. Для испарения металлов использовался YAG: Nd<sup>3+</sup>- лазер ( $\lambda=1,06$  мкм), работающий в режиме модулированной добротности (длительности лазерного излучения  $\tau=15$  нс, частота повторения импульсов  $f=25$  Гц, энергия в импульсе 80-250 мДж, плотность мощности  $10^8$ - $10^9$  Вт·см<sup>-2</sup>). Изменение параметров работы лазера позволяет варьировать скорость осаждения в пределах  $j=10^{18}$ - $10^{21}$  см<sup>-2</sup>·с<sup>-1</sup>

при длительности излучения  $\tau=10^{-6}$  с [23]. В процессе синтеза *in-situ* методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) проводился контроль химического состава поверхности. Согласно полученным данным нанокластеры оставались в металлическом (не окисленном) состоянии, а концентрация адсорбированных атомов кислорода на поверхности подложки перед осаждением не превышала 0,5 а т. %. Увеличение числа импульсов от 20 до 20000 привело к увеличению среднего размера кластера металла от 1 до 7 нм. Методом сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) было показано, что при увеличении количества осажденного вещества размер нанокластеров увеличивается, а их поверхность меняется от шероховатой для кластеров малых размеров до гладкой для больших кластеров. Таким образом, показано, что методом лазерного испарения возможно получение наночастиц Ni и Co малых размеров (до 7 нм) на поверхности графитовой подложки. Однако для реализации данного метода требуется сложное технологическое оборудование, а также в работе не раскрыт механизм стабилизации наночастиц.

Методом лазерной абляции авторы работы [24] получали наночастицы и магнитные пленки Ni. В экспериментальной установке использовался сапфировый генератор, излучающий на длине волны 780 нм с максимальной энергией импульса равной 1 мДж, размер лазерного пятна составлял  $2 \cdot 10^{-4}$  см<sup>2</sup>, а луч направлялся на образец под углом в 45°. Мишенью являлась пластина Ni, расположенная на вращающемся держателе в вакуумной камере при давлении  $10^{-5}$  Па. Подложка, изготовленная из слюды, закреплялась параллельно мишени на расстоянии 30 мм от её поверхности. В зависимости от количества лазерных импульсов получали либо многослойные структуры ( $h=1$ мм), содержащие наночастицы никеля, либо однослойные.

Исследование полученных образцов методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) показали, что при малом количестве импульсов образуются наночастицы размером  $40 \pm 19$  нм, при длительном распылении образуются тонкие пленки с размером частиц  $5 \pm 1$  мкм. На рисунке 1.1 представлена петля гистерезиса полученных образцов.

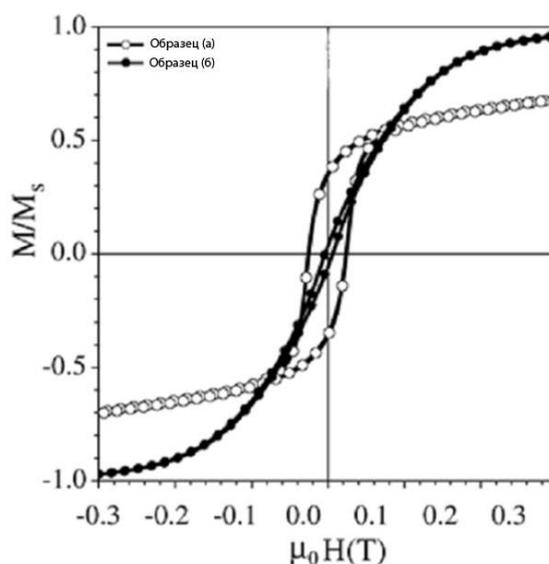


Рисунок 1.1 – Петли перемагничивания образцов: а – наночастицы Ni размером 40нм, б – частицы Ni размером 5мкм.

По результатам магнитных измерений (рисунок 1.1) определено, что коэрцитивная сила  $H_c$  образца (а) примерно в пять раз больше, чем у образца (б). Наблюдаемое увеличение  $H_c$  с уменьшением размера частиц хорошо коррелирует с тем, что средний размер частиц для образца (а) приближается к критической величине для одного домена. Таким образом, образец (а) состоит из частиц ведущих себя как отдельные домены, что приводит к высоким значениям  $H_c$ , в сравнении с многодоменной структурой. В случае образца (б) пленка слюды содержала частицы Ni с размерами до 5 мкм, показывая более низкое значение коэрцитивной силы из-за их многодоменности. Отношение остаточной намагниченности к намагниченности насыщения  $M_r/M_s$  также подтверждает предположение об одно- и многодоменности образцов никеля.

В соответствии с моделью Стоунера и Вольфарта, отношение  $M_r/M_s$  равно 0,5 возможно только при условии возникновения невзаимодействующих одноосных частиц [25], в то время как соотношение остаточной намагниченности менее 0,1 как правило наблюдается в случае образования нескольких доменов. В случае системы микрочастиц никеля со средним размером частиц 5 мкм, равномерно диспергированных внутри немагнитной матрицы,  $M_r/M_s$  меньше чем

0,1, что указывает на мульти-доменную структуру. Система наночастиц никеля со средним размером 40 нм характеризуется значением  $M_r/M_s = 0,38$ .

Авторы работы [26] получили методом лазерной абляции наночастицы Ni, Co и NiCo. Представленная на рисунке 1.2 дифрактограмма полученных образцов показывает, что данный метод позволяет получать наночастицы Ni, Co и NiCo.

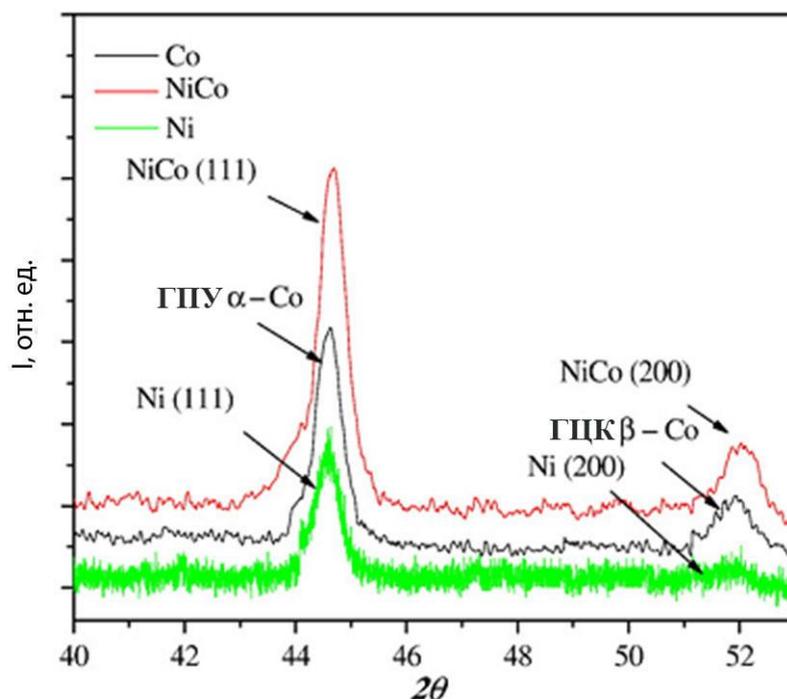


Рисунок 1.2 - Дифрактограмма наночастиц Co, Ni и Ni Co

Наночастицы Ni имеют ГЦК решетку, а наночастицы Co ГЦК ( $\beta$ -Co) и ГПУ ( $\alpha$ -Co) кристаллические решетки, причем ГПУ( $\alpha$ -Co) отличается по параметру от гексагональной решетки объемного кобальта. Рентгенограмма сплава NiCo установила наличие только ГЦК решетки [26].

Методом оптической спектроскопии рисунок 1.3 установлено, что коллоиды наночастиц Ni, Co и NiCo имеют цвет от желтого до красно-коричневого. Наночастицы металлов имеют различные цвета из-за когерентной осцилляции электронов зоны проводимости, это может быть вызвано поверхностным плазмонным резонансом [26].

На рисунке 1.3 показаны спектры поглощения наночастиц Ni, Co и NiCo стабилизированных поливинилпирролидоном (ПВП) в этиленгликоле. Как видно из рисунка 1.3 наночастицы Ni поглощают на длине волны 355 нм, а наночастицы Co - на длине волны 510нм, спектр для НЧ NiCo содержит слабые пики полос поглощения с центрами на длине волны 335нм и 500нм. Сдвиг пиков поглощения может быть связан с взаимодействиями между Ni и Co [26]. Это может свидетельствовать о том, что в процессе получения методом лазерной абляции наночастиц NiCo из исходного сплава  $Ni_{0,5}Co_{0,5}$  в процессе плавления происходит фазовое превращение [26].

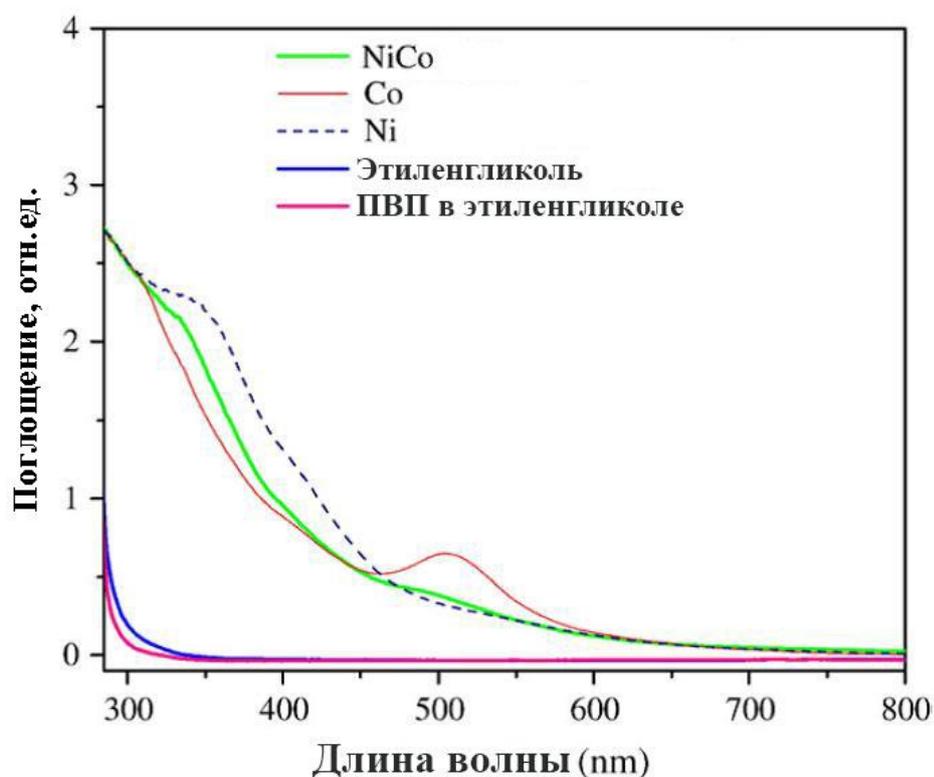


Рисунок 1.3 - УФ и видимые спектры наночастиц Ni, Co и NiCo стабилизированные при помощи ПВП в этиленгликоле.

Метод лазерной абляции для получения наночастиц Ni и NiCo требует относительно дорогого оборудования и обслуживания персоналом высокой квалификации. Метод обладает возможностями быстрой смены режимов процесса и применяется в исследовательских лабораториях.

### ***1.1.2 Метод термического напыления***

Классический вариант метода термического напыления предполагает наличие источника испаряемого вещества и зону конденсации (подложка). Атомы испаряемого металла соединяются в кластеры и конденсируются в виде нанодисперсного порошка на охлаждаемую подложку. В работе [27] наночастицы металлов испарялись электронным пучком и конденсировались на поверхность подложки. Осаждение проводили в модифицированной камере просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) в сверхвысоком вакууме  $10^{-6}$  Па. Распыляемый металл осаждался на специально подготовленную графитовую подложку, нагретую до 250-500°C, с последующим нагревом подложки до 800°C. Такая методика позволяет создавать на наночастицах металлов углеродные оболочки, что решает проблему защиты от воздействия атмосферы и агломерации наночастиц.

Метод термического испарения позволяет получать наночастицы металлов в достаточно чистых условиях высокого вакуума, однако получение наночастиц с узким диапазоном распределения по размерам затруднительно.

### ***1.1.3 Метод дугового разряда***

Метод дугового разряда использован для получения сферических наночастиц металлов подгруппы железа с размерами около 40 нм, покрытых слоем аморфного оксида, и нанокапсул с размером 22 нм, заключенных в графитовую оболочку [28]. Металлические порошки перемешивали, а затем прессовали в цилиндрической форме с диаметром 20 мм под давлением около 20 Мпа для изготовления мишени. В процессе дугового разряда компактированный порошок служил анодом, а катодом служила углеродная игла. Мишень помещалась в углеродный тигель с водяным охлаждением. Затем камера откачивалась до  $5,0 \cdot 10^{-3}$  Па, в которую вводили чистый Ar ( $1,6 \cdot 10^4$  Па) в качестве газа-реагента и  $H_2$  ( $0,4 \cdot 10^4$  Па) в качестве источника водородной плазмы. Ток дугового разряда поддерживался на уровне 80 А в течение 2 часов. Металлические наночастицы конденсировались в верхней части камеры с

водяным охлаждением. Затем проводилась пассивация полученных частиц в течение 8 часов. Для получения нанокapsул с графитовыми оболочками 40 мл  $C_2H_5OH$  в качестве источника углерода дополнительно вводилось в камеру в виде паров.

Осаждение атомов испаряемого вещества на охлаждаемую подложку позволяет получать на ней нанокластеры или сплошные наноразмерные частицы металлов. Варьируя скорость испарения, температуру подложки, давление газа и его состав можно контролировать размеры НЧ в интервале от 3 до 100 нм.

### *1.1.4 Магнетронное распыление*

Одним из простейших методов распылительного осаждения является катодное распыление. Обычно распыление мишени ведут в вакууме 0,13 Па. Между мишенью и подложкой создается разность потенциалов в несколько сотен вольт с целью возбуждения плазменного разряда. Мишень является катодом и ее материал распыляется положительными ионами плазмы и осаждается в зоне конденсации на подложку. Разряд в плазме поддерживается за счет ионизации атомов рабочего газа, подаваемого в рабочую камеру. Степень ионизации плазмы в катодном напылении около 1%. Для увеличения степени ионизации плазмы используют наложение внешнего магнитного поля (магнетронное распыление).

В работе [29] пленки гидрогенизированного углерода с наночастицами металлов (Co, Ni, Cr и Cu) 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 (аргон - водородная смесь), подаваемого в распылительную камеру, на подложку, нагретую до 200 °С. Скорость роста пленок составляла 12-20 нм/мин. Результаты исследования поглощения электромагнитного излучения (L) в СВЧ - диапазоне представлено на рисунке 1.4.

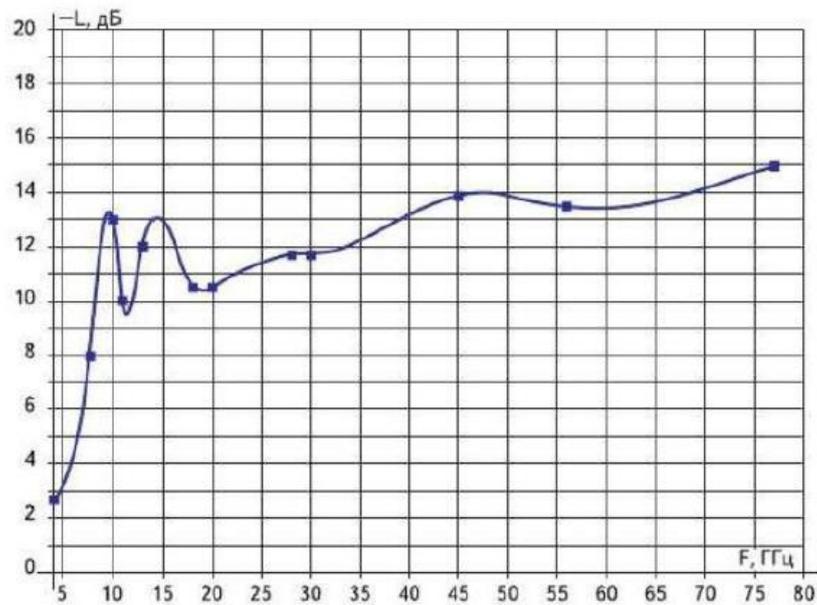


Рисунок 1.4 Частотная зависимость поглощения электромагнитного излучения наноразмерных структур Ni

Из результатов измерений представленных на рисунке 1.4 было установлено, что пленка Ni обеспечивает поглощение электромагнитного излучения на уровне -10дБ в диапазоне частот 8-80 ГГц. В работе не приводятся данных по условиям исследования образца.

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 частотном диапазоне от 3 до 80 ГГц.

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

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

Основными достоинствами физических методов синтеза наночастиц является вариативность (возможность создавать наноматериалы с различным составом и структурой), быстрое проведение процесса синтеза. В процессе осаждения имеется возможность создавать углеродную пленку на наночастицах, защищающую их от окисления и коалесценции. Эти методы обеспечивают воспроизводимость заданного состава наночастиц магнитных материалов и их размеры, а также получение сверхтонких пленок с малыми дефектами.

К недостаткам физических методов синтеза наночастиц магнитных материалов можно отнести сравнительно дорогое оборудование, сложность масштабирования производства, большие энергетические затраты, строгие требования к частоте исходных материалов.

## **1.2 Химические методы синтеза наночастиц NiCo**

Характеристики наночастиц, получаемых химическими методами сильно зависят от условий синтеза [31-55]. Скоростью и типом химической реакции можно управлять изменением температуры, pH среды, выбором исходных материалов и их концентраций, а также порядком их добавления. Скорость реакции может оказывать влияние на структуру и кристалличность получаемых частиц. На морфологию частиц влияют такие факторы, как коллоидная стабильность, скорость нуклеации и роста частицы, пересыщение раствора, рекристаллизация и период деградации раствора. Как правило, пересыщение раствора тем или иным соединением в большей степени влияет на морфологию образующихся частиц. При низких концентрациях прекурсоров металлов, образуются частицы меньших размеров, форма которых зависит от кристаллической структуры материала и его поверхностной энергии. При увеличении концентрации прекурсоров металлов в исходных растворах размер

получаемых металлических частиц возрастает, а также происходит их агрегация и уплотнение [31].

Возникновение сил Ван-дер-Ваальса между наночастицами и стремление системы к минимизации общей поверхностной или межфазной энергии приводит к образованию агрегатов. Для получения наночастиц защищенных от агрегации используют поверхностно-активные вещества (ПАВ) или стабилизирующие матрицы.

Наиболее распространенным методом химического синтеза наночастиц Ni и NiCo является восстановление соединений металлов в растворе.

### ***1.2.1 Синтез наночастиц металлов и сплавов восстановлением солей металлов в растворах***

Один из широко распространенных методов получения наночастиц Ni и NiCo, заключается в использовании полиолов (спиртов, содержащих несколько гидроксильных групп), действующих в качестве растворителя, восстанавливающего агента и поверхностно активного вещества (ПАВ) [37]. Данный метод позволяет получать сферические наночастицы с определенной формой. В данном методе в качестве прекурсоров используются оксиды, нитраты, ацетаты металлов и их растворы или суспензии в этиленгликоле или диэтиленгликоле. В процессе реакции прекурсоры растворяют в спиртах, с образованием промежуточных соединений, которые затем восстанавливают с образованием наночастиц металлов.

В работах [37-42] авторы описывают методы синтеза наночастиц с использованием полиолов.

Для приготовления раствора использовались ацетаты тетрагидрата никеля и кобальта (соотношение металлов 1:1), поливинилпирролидон (ПВП) и олеиновая кислота, растворенная в этиленгликоле. Полученный раствор выдерживали в течение 2 часов при температуре 140 °С в инертной среде. Далее раствор охлаждали до комнатной температуры и выпавшие в осадок частицы центрифугировали и промывали в ацетоне и этаноле, после чего сушили.

Полученные частицы диспергировали в воде. По той же методике были получены наночастицы NiCo, но без использования ПВП, в таком случае полученные частицы диспергировали в неполярных растворителях, таких как хлороформ или толуол. Рентгенофазовая дифракция частиц, полученных данным методом подтверждает образование твердого раствора NiCo с ГЦК решеткой. По результатам рентгенофазового анализа (РФА) авторы рассчитали средний размер частиц, равный в случае с ПВП 18-20 нм, а без ПВП 20-23 нм.

Полученные наночастицы NiCo имеют намагниченность насыщения на уровне суперпарамагнетика, которая изменяется с увеличением размера частиц от 87 до 100  $\text{A}\cdot\text{M}^2/\text{кг}$  [37].

На рисунке 1.5 приведены петли гистерезиса наночастиц, покрытых ПВП, в сравнении с наночастицами полученными тем же методом но без ПВП.

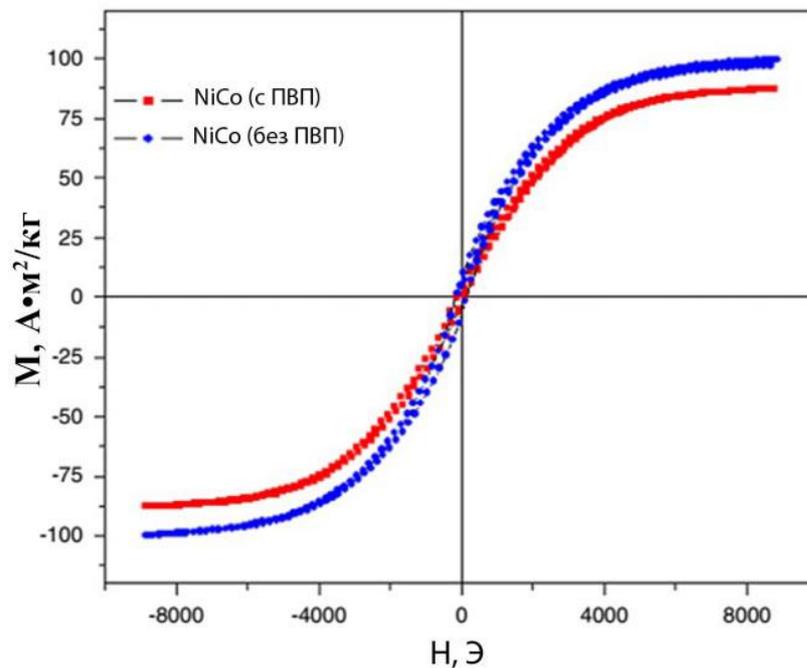


Рисунок 1.5 - Петля гистерезиса для наночастиц NiCo.

По результатам измерения магнитных характеристик (рисунок 1.5) была построена петля гистерезиса и установлено, что в присутствии ПВП коэрцитивная сила уменьшается, для наночастиц полученных без ПВП  $H_c=150$  Э, а для наночастиц покрытых ПВП  $H_c=90$  Э [37].

Исследование магнитных свойств данных частиц показало, что полученные частицы NiCo являются мягкими ферромагнетиками, обладают незначительной коэрцитивной силой от 90 до 150 Э, и значением намагниченности насыщения на уровне суперпарамагнетика, изменяющемся с увеличением размера частиц с 87 до 100 А·м<sup>2</sup>/кг.

В работе [41] исследованы свойства частиц Co, Ni и NiCo диаметром 100-600 нм, полученных с использованием полиолов и поливинилпирролидона в качестве стабилизирующей среды. Наночастицы получали кипячением раствора этиленгликоля, ацетатов или сульфатов металлов и ПВП с использованием обратного холодильника. Кипячение производили при температуре 198°C в течение 10 часов. Для получения частиц Ni в раствор для изменения параметра pH среды добавляли NaOH. Путем изменения концентрации металлов относительно этиленгликоля в исходном растворе возможно изменять диаметр частиц. Таким методом были получены частицы Ni с диаметром от 520 до 750 нм, частицы Co с диаметром от 410 до 550 нм. Изменение отношения концентрации металлов в исходном растворе относительно ПВП к изменению размеров частиц не привело. Методом просвечивающей электронной микроскопии было показано, что при использовании вместо ацетата никеля сульфата никеля можно получить наночастицы Ni диаметром около 10 нм. Для получения частиц сплава в работе [41] использовали водные ацетаты Ni и Co, смешанные с этиленгликолем. Также при добавлении в исходный раствор избытка воды или ацетона частицы могут выделиться в качестве отдельной фракции, которую можно отделить центрифугированием. Полученные таким методом частицы были преимущественно сферические, с незначительным разбросом по величине диаметра. По результатам РФА была установлена кристаллическая природа частиц Ni. Все частицы Ni, полученные данным методом, имеют ГЦК решетку и схожи с объемным Ni. Наночастицы Co имеют ГПУ решетку. Исследование сплава NiCo содержащего больший процент Co показало наличие у Co ГЦК и ГПУ решеток. При высокой концентрации Ni в сплаве проявляются только пики характерные для ГЦК структуры.

На рисунке 1.6 представлены петли перемагничивания частиц Ni, Co и NiCo полученные в работе [41], влияние размера частиц на магнитные характеристики представлено в таблице 1.1.

Таблица 1.1 Магнитные свойства частиц Ni и Co [27]

Образец	Диаметр, нм	$M_s$ , $A \cdot m^2/kg$	$H$ , кЭ
Co крист.	-	13.9	0,235
Co	410	14.5	0,312
Co	450	13.6	0,410
Co	550	13.5	0,512
Ni крист.	-	54.1	0,176
Ni	520	53.5	0,280
Ni	690	54.3	0,378
Ni	750	54	0,426

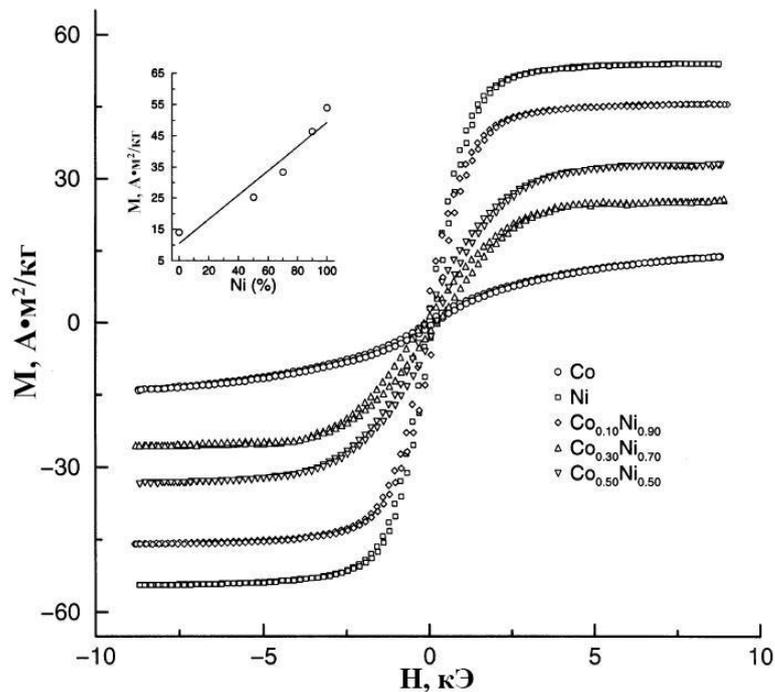


Рисунок 1.6 - Петли гистерезиса частиц Ni, Co и сплава NiCo в зависимости от соотношения металлов.

Из рисунка 1.6, на котором представлено сравнение петель гистерезиса для объемных Ni и Co, а также для частиц сплава NiCo с различным соотношением

металлов видно, что петли гистерезиса для различных соотношений металлов Ni:Co в сплаве расположены между петлями гистерезиса для объемных Ni и Co.

Магнитное насыщения в полях до 5 кЭ достигается в случае с большей концентрацией Ni, тогда как в случае с Co насыщения не наблюдается [41]. На рисунке 1.6 изображен также график зависимости магнитного момента от концентрации Ni в сплаве, из него видно, что значения магнитного момента постепенно увеличиваются и приближаются к значениям объемного Ni. Изменение намагниченности насыщения слабо зависит от концентрации и размера частиц. Однако происходит значительное изменение коэрцитивной силы, что можно объяснить изменением размера частиц. Из таблицы 1.1. видно, что для частицы Co размером 550 нм коэрцитивная сила составила 512 Э, что значительно превышает значения для объемного Co (235 Э). Коэрцитивная сила увеличивается с 176 Э до 426Э для частиц Ni диаметром 230 нм, в сравнении с объемным Ni. Наблюдаемое увеличение значения коэрцитивной силы с размером указывает, что частицы состоят из одного магнитного домена [41]. К преимуществам данной методики можно отнести небольшие рабочие температуры (198 °С), при которых возможно получение частиц Ni, Co и сплава NiCo. Размер полученных частиц, в случае использования ацетатов, составляет 400-700 нм. Исследования магнитных свойств образцов полученных данным методом показали, что максимальной коэрцитивной силой  $H_c=512$  Э обладают частицы Co диаметром 550 нм, что в два раза больше значения  $H_c=280$  Э для частиц Ni такого же диаметра. Значения коэрцитивной силы частиц Ni и Co превышают соответствующие значения для объемного Ni и Co.

Получение наночастиц сплава Ni-Co с использованием полиол рассмотрено в работе [42]. В качестве источников металлов были использованы нитраты никеля и кобальта, которые осаждались при комнатной температуре путем добавления раствора КОН. После тщательной промывки гидроксиды переводили в малонаты путем добавления малоновой кислоты. Затем раствор медленно выпаривали, получая смесь малонатов Co, Ni. После чего снова перемешивали с КОН для катализации процессов разложения прекурсоров металлов и растворяли

в этиленгликоле. Полученный раствор нагревали в атмосфере азота и кипятили в течение 2-6 часов, до получения твердого осадка. Полученный осадок представлял собой порошок, который тщательно промывали в воде, насыщенной азотом, а затем спиртом, после чего сушили. Для предотвращения агломерации, во время промывки в спирт добавляли додекан. Исследования показали, что в зависимости от соотношения Co и Ni данным методом получают частицы различного диаметра, минимальный размер частиц составляет 200 нм и достигается при соотношении Co:Ni = 1:1, а максимальный 590 нм – при соотношении Co:Ni=4:1. Исследование магнитных характеристик показало, что с увеличением концентрации Ni коэрцитивная сила  $H_c$  увеличивается с 40 до 120 Э. Намагниченность насыщения зависит от состава сплава и уменьшается от 149 до 54 А·м<sup>2</sup>/кг при увеличении концентрации Ni.

Результаты исследования магнитных характеристик для частиц NiCo полученные с использованием полиола [42] представлены в таблице 1.2.

Таблица 1.2 Зависимость магнитных характеристик наночастиц NiCo от состава и размера.

Концентрация Co, %	Диаметр, мкм	$M_s$ , А·м <sup>2</sup> /кг	$M_r$ , А·м <sup>2</sup> /кг	$M_r/M_s$	$H_c$ , Э
100	0,44	149	2,7	0,03	40
80	0,59	143	5,8	0,38	81
57	0,33	113	4,0	0,11	70
50	0,20	105	1,7	0,12	34
39	0,30	95	3,0	0,10	37
19	0,23	75	4,4	0,16	65
-	0,38	54	4,5	0,32	120

Из таблицы 1.2 видно, что на изменение значений  $M_s$  главным образом влияет состав сплава. Наибольшее значение  $H_c=81$  Э для NiCo, связано, по всей видимости, с тем, что в составе образовавшегося сплава две фазы кобальта с решетками ГЦК и ГПУ.

Данный метод наиболее распространен и позволяет оперативно получать наночастицы заданных металлов, но требует наличия дорогостоящих реактивов.

### ***1.2.2 Золь-гель метод***

Золь-Гель метод позволяет получать тонкие пленки или порошки содержащие наночастицы магнитных материалов. Традиционно золь-гель метод включает гидролиз и конденсацию алкоксидов металлов. После проведения гидролиза происходит конденсация золя (в некоторых случаях происходит полимеризация). На морфологию и свойства получаемых золь-гель методом наночастиц металла или сплава влияет тип используемого растворителя, температура, соединение - источник металла, наличие катализаторов в растворе, значение pH раствора, различные добавки и механическое перемешивание, все эти факторы могут повлиять на кинетику роста наночастиц [43]. Тип растворителя оказывает существенное влияние на кинетику разложения прекурсоров. Значение pH исходного раствора влияет на процесс гидролиза и конденсацию частиц металла или сплава, а также на стабильность получаемого геля, что в свою очередь воздействует на процесс агрегации и размер частиц. Таким образом, данный метод позволяет, изменяя параметры процесса, получать гель с заданными свойствами. Чаще всего данные реакции получения геля протекают при комнатной температуре и полученные частицы метастабильны, поэтому для получения наночастиц необходимо произвести последующую термическую обработку до 1000 °С, с учетом того, что.

В работе [44] показана возможность получения золь-гель методом наночастиц сплава NiCo размером до 10 нм. Для получения наночастиц использовали нитраты металлов, которые в стехиометрическом соотношении атомов (Ni:Co=1:1) растворяли в дистиллированной воде. Затем в раствор добавляли додецилсульфат натрия и лимонную кислоту с молярным соотношением лимонной кислоты к общему количеству металлических ионов равному 4:1. Полученный раствор перемешивали при температуре 80°C в течение 1ч, а затем сушили при температуре 110 °С в течение недели. Высушенный гель прокаливали при температуре 327-427 °С в течение различного периода времени в атмосфере азота. Авторы работы [44] подтвердили наличие сплава NiCo в образцах методом рентгенофазового анализа и энергодисперсионной

рентгеновской спектроскопией. Микроструктура полученных образцов исследовалась методом просвечивающей электронной микроскопии и было показано, что агрегации между наночастицами NiCo не происходит, а их средний размер составляет от 3,81 до 7,62 нм, в зависимости от условий получения. Полученные данным методом наночастицы NiCo представляют большой интерес, поскольку их размер не превышает 10 нм, однако данные частицы не имеют защитной оболочки и из-за высокого значения поверхностной активности велика вероятность их агломерации, а также адсорбции различных элементов из атмосферы.

В работе [45] рассмотрен процесс получения наночастиц NiCo золь-гель методом. Для получения наночастиц использовались нитраты  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , растворенные в дистиллированной воде и лимонной кислоте, полученный раствор перемешивался в течение 3-х часов. В процессе перемешивания в раствор добавляют аммиак, после чего полученный золь выдерживали в течение 24 часов при температуре 80 °С. Полученный гель измельчали и в течение 3-х часов выдерживали в печи при температуре 150 °С. Затем порошок прокаливали при температуре 500 °С в течение 3-х часов. По результатам исследования полученных порошков методом РФА подтверждено наличие частиц сплава NiCo, а методом ПЭМ показано, что средний размер наночастиц зависит от температуры получения и изменяется в пределах 18-65 нм.

Достоинством золь-гель метода является возможность получения разнообразных наночастиц металлов и сплавов.

К недостаткам золь-гель метода относятся многостадийность, длительный период времени, требуемый для процесса получения геля, наличие химически активной среды, затрудняющей получение наночастиц чистых материалов без содержания оксидов.

### ***1.2.3 Электролитический метод***

Для получения наночастиц металлов и сплавов в электролитическом методе в качестве электролита используют растворы, содержащие соединения металлов.

Под воздействием электрического тока, возникающего между анодом и катодом, на поверхности катода осаждаются атомы металлов или сплавов. Данный метод позволяет получать частицы Ni и NiCo в виде порошка, проволок или тонких пленок [46-51].

Электролитическим методом в работе [51] были получены кобальт-никелевые сплавы на различных подложках. В качестве электролита использовался раствор  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$  и  $\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_3\text{S}$ . В качестве подложки использовались монокристаллические кремниевые пластины (p/n<sup>+</sup> или p/p<sup>+</sup> типа) или силицид тантала с маской из оксида кремния и без неё. В качестве катода использовался Ag/AgCl, а в качестве анода Ni. Процесс проходил в атмосфере аргона при температуре 20-60°C. Методом СЭМ было показано, что при низких значениях тока -24 мА/см<sup>2</sup> получают сферические частицы никеля диаметром около 370 нм, а при увеличении значения тока до 130 мА/см<sup>2</sup> образуются вытянутые частицы никеля с длиной около 1 мкм и диаметром около 250 нм.

В работе [52] были получены нанопроволоки сплава NiCo диаметром от 4 нм. В качестве электролита был использован раствор солей  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{H}_3\text{BO}_3$ . Значение pH среды раствора равное 3 достигалось добавлением  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . На рисунке 1.7 представлены магнитные свойства образцов, полученных данным методом.

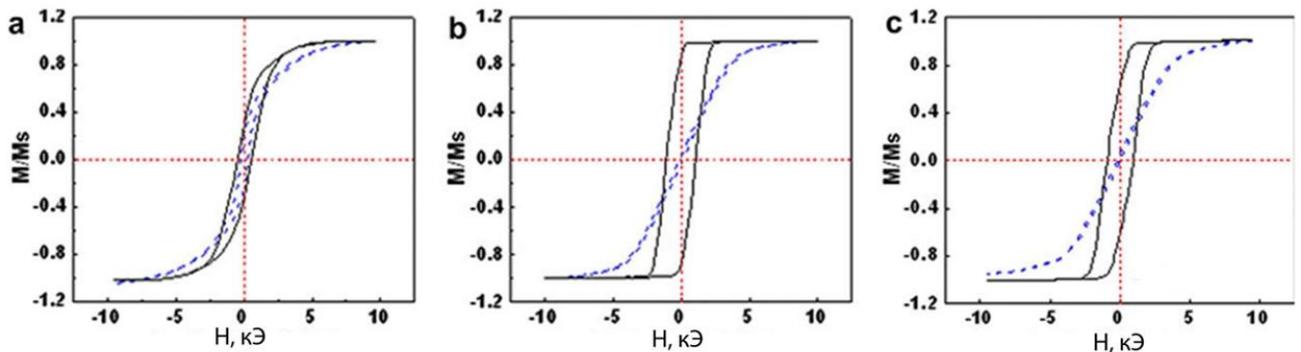


Рисунок 1.7 - Петли гистерезиса а – поликристаллические образцы, б – трубчатые структуры; в – одиночные кристаллы.

Осаждение происходило на специально подготовленную анодированную пластину в виде оксида алюминия нанесенного на поверхность тонкого слоя Au, в качестве анода использовался графит. Кристаллографическая структура нанопроволоки NiCo изменялась в зависимости от плотности тока (1,32-7,89 мА/см) с получением моно- и поликристаллов сплава NiCo.

В зависимости от условий процесса, электролитический метод [52] позволяет получать структуры различной формы, отличающиеся магнитными свойствами. Как видно из результатов магнитных измерений рисунок 1.7 коэрцитивная сила полученных нанопроволок варьировалась от 1 до 0,512 кЭ в зависимости от концентрации Co (0-50 at %), намагниченность насыщения в зависимости от концентрации Co менялась от 52,62 до 109,21 А·м<sup>2</sup>/кг.

В таблице 1.3 приведены значения коэрцитивной силы ( $H_c$ ), намагниченности насыщения ( $M_s$ ) и коэффициент прямоугольности  $M_r/M_s$  для образцов NiCo полученных в работе [52].

Таблица 1.3 Коэрцитивная сила ( $H_c$ ), намагниченность насыщения ( $M_s$ ) и коэффициент прямоугольности  $M_r/M_s$  для образцов NiCo различного состава.

Содержание Co, ат.%	$H_c$ , кЭ	Намагниченность насыщения, А·м <sup>2</sup> /кг (теоретическая)	Намагниченность насыщения, А·м <sup>2</sup> /кг (экспериментальная)	$M_r/M_s$
0	1	54	52,62	0,979
5	0,901	59,8	57,73	0,846
15	1,1	71,4	69,86	0,9
25	0,894	83	80,92	0,605
35	0,527	94,6	91,86	0,411
50	0,512	112	109,21	0,283

Магнитные характеристики наночастиц NiCo зависят от кристаллической структуры и соотношения Ni:Co. Увеличение доли кобальта от 5 до 50 ат.% приводит уменьшению отношения  $M_r/M_s$  от 0,846 до 0,28, при этом происходит рост намагниченности насыщения от 57,73 до 109,21 А·м<sup>2</sup>/кг, что совпадает с теоретическими расчетами намагниченности насыщения.

### ***1.2.4 Синтез наночастиц в матрицах***

Наноккомпозиты на основе упорядоченной опаловой матрицы (ОМ) и металлических наночастиц Ni и NiCo, полученных восстановлением солей и оксидов Ni и Co изопропанолом в сверхкритическом состоянии (СК), были синтезированы в работе [53]. Опаловая матрица представляла собой моодисперсные сферические частицы диоксида кремния размером 280 нм. Далее полученную матрицу пропитывали водно-спиртовым концентрированным раствором солей металлов (Ni,Co). Полученные образцы высушивали при комнатной температуре и подвергали термической обработке при температуре 450 °С, затем обрабатывали изопропанолом в сверхкритическом состоянии при температуре 250-300 °С под давлением 10 МПа. Результаты РФА подтвердили получение наночастиц Ni и сплава NiCo. В зависимости от исходной концентрации металлов в композите, содержащем наночастицы сплава NiCo, были зарегистрированы пики, отвечающие за присутствие в образце как сплава NiCo, так и Co с ГПУ решеткой. Методом растровой электронной микроскопии были исследованы структурные особенности и размеры наночастиц в ОМ, показавшие, что наночастицы металлического кобальта получали не только в виде изометричных кристаллов размером от 10 до 70 нм, но и в виде высокодисперсных волокон. Наночастицы никеля при тех же условиях получались меньше, их размер составлял 10-20 нм и располагались преимущественно в поровом пространстве ОМ. Наночастицы сплава NiCo имели диаметр от 10 до 60 нм. Преимуществом данного метода является относительно равномерное распределение наночастиц в ОМ, а также возможность получать таким методом различные наночастицы как одиночных металлов подгруппы железа, так и их сплавов (двойные и тройные). Технологическая схема получения наночастиц Ni и NiCo имеет много этапов, включая предварительную подготовку опаловой матрицы.

Перспективным с точки зрения простоты получения наночастиц металлов и сплавов и защиты от агломерации являются методы, в процессе которых параллельно с образованием наночастиц образуется и стабилизирующая матрица.

В работе [54] были получены мезопористые композиты Ni/C, Co/C и NiCo/C, синтезированные путем совместной самоорганизации блок-сополимера (Pluronic F127), фенольной смолы и нитратов металлов под воздействием кислотной среды. Наночастицы получали, смешивая флороглюцин, сополимер, растворенный в этаноле, и водный раствор хлороводорода, затем, после полного растворения при комнатной температуре добавляли глиоксаль. Полученную смесь перемешивали в течение 1 ч, а затем выдерживали в течение 72 часов для разделения фаз. После разделения фаз собирали плавающие на поверхности жидкой фазы частицы, которые растворяли в этаноле. В полученный гель добавляли соли никеля и кобальта. Далее производили удаление этанола и термоотверждение геля при 80 °C в течении 12 часов, с последующей обработкой при 600 °C в атмосфере аргона в течение 2ч. На рисунке 1.8 представлены дифрактограммы образцов снятые в медном излучении [54].

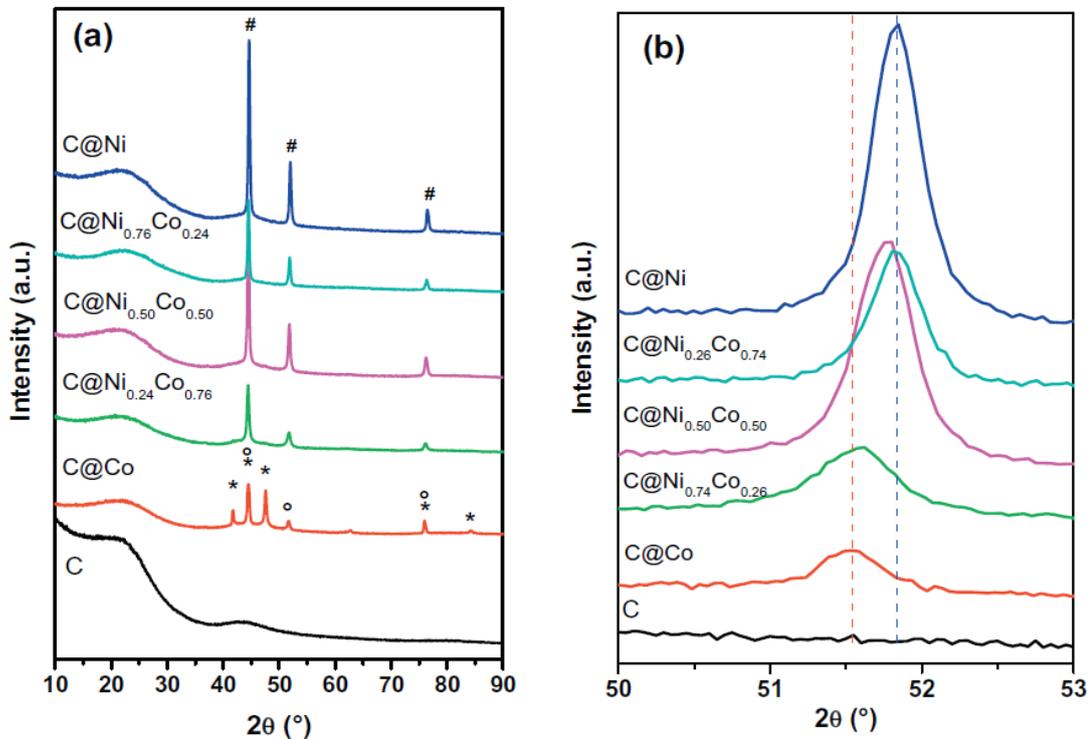


Рисунок 1.8 - Рентгенограммы образцов Ni<sub>x</sub>Co<sub>y</sub>/C, Ni/C, Co/C и C.

Методом РФА установлено, что образец Co/C содержит две аллотропные фазы: гексагональный бета кобальт и кубический кобальт. Образец Ni/C содержит

одну фазу Ni изотипичную с кубическим кобальтом [54]. Для образцов композитов  $Ni_xCo_y/C$  рентгенограммы характеризуются минимум тремя четко выраженными пиками (рисунок 1.8а).

Для более подробного изучения влияния соотношения металлов на рисунке 1.8б приведены дифрактограммы образцов в диапазоне  $2\theta$  от  $50^\circ$  до  $53^\circ$  (источник излучения  $CuK\alpha$ ). Установлено, что на дифрактограмме пики для образца  $Ni_xCo_y/C$  сдвинуты по сравнению с  $Co/C$  и  $Ni/C$ . Увеличение содержания Ni в сплаве постепенно сдвигает положение пика к аналогичному пику  $Ni/C$ . Это указывает на формирование твердых растворов Ni-Co в составе композита [54]. Твердый раствор образуется путем замещения атомов, так как атомные радиусы фазы Ni ( $a=3.5238 \text{ \AA}$ ) и Co ( $a=3.5447 \text{ \AA}$ ) очень близки. Значения параметров решетки сильно зависят от исходного соотношения металлов, чем больше содержание Ni в исходном растворе, тем параметр решетки твердого раствора становится ближе к параметру решетки чистого Ni. На дифрактограмме чистого углерода (рисунок 1.8а), наблюдается широкий пик около  $23^\circ$  соответствующий графитоподобному углероду, а также наблюдается пик около  $43^\circ$  соответствующий отражению неупорядоченного углерода. Для всех образцов, включающих металл, характерна рбтм симметрия показывающая на наличие 2-D гексагональной структуры [54]. Рассчитанные параметры решетки и средние размеры кристаллитов нанокompозитов представлены в таблице 1.4.

Таблица 1.4 Параметры решетки и размер кристаллов

Образец	Количество фаз	Размер кристаллитов, нм	Параметр решетки, $\text{\AA}$
Ni/C	1	25,5	3,5241
Co/C	2	Co <sub>гекс</sub> :24,3	a=2,5062, c=4,0741
		Co <sub>куб</sub> :22,9	3,5439
Ni <sub>0,24</sub> Co <sub>0,76</sub> /C	2	Co <sub>гекс</sub> :6,1	a=2,5054, c=4,0893
		NiCo:15,5	3,5382
Ni <sub>0,50</sub> Co <sub>0,50</sub> /C	1	21,5	3,5268
Ni <sub>0,76</sub> Co <sub>0,24</sub> /C	1	24,0	3,5265

Увеличение содержания Co в сплаве приводит к росту параметра решетки сплава, так для сплава  $Ni_{0,24}Co_{0,76}/C$  параметр решетки составил 3,5382 Å, при этом при избытке Co помимо сплава NiCo зафиксировано присутствие и гексагональной фазы кобальта.

Химические методы получения наночастиц металлов и сплавов позволяют формировать наночастицы в коллоидных растворах и менять оболочку наночастиц для защиты от окисления и их коалесценции, использовать для синтеза наночастиц многочисленные соединения металлов марки ХЧ, контролировать процессы зарождения и роста наночастиц магнитных металлов и сплавов для получения требуемого состава и формы наночастиц, использовать простое недорогое оборудование.

К недостаткам химических методов следует отнести сложность стабилизации наночастиц, использование дорогостоящих, в большинстве импортных, восстановителей и реактивов.

### **1.3 Синтез нанокompозитов из прекурсоров соли металлов-полиакрилонитрил при ИК-нагреве**

К наиболее перспективным химическим методам синтеза наночастиц металлов и сплавов, позволяющим получать наночастицы металлов одновременно с формированием стабилизирующей матрицы, является метод синтеза наночастиц металлов из их солей и полиакрилонитрила (ПАН) под действием ИК-нагрева

В литературе [55-62] показана возможность синтеза металлоуглеродного нанокомпозита в процессе ИК-нагрева системы соль металла - полимер. За последние годы этим методом получены нанокомпозиты Cu/C, Ag/C, Fe/C, Co/C, FeNi<sub>3</sub>/C, FeCo/C. Использование интенсивного ИК – облучения активизирует протекание процессов карбонизации и стимулирует образование развитой системы полисопряжения в полиакрилонитриле, происходит циклизация нитрильных групп и образование связей C=C и C=N. Методом масс-спектрометрии [38] было установлено, что в продуктах пиролиза ПАН

обнаружены газообразные продукты деструкции полимера:  $H_2(2)$ ,  $CH_4(16)$ ,  $NH_3(17)$ ,  $H_2O(18)$ ,  $HCN(27)$ ,  $CO(28)$ ,  $C_3H_6(42)$ ,  $C_2H_4=NH(43)$ ,  $CO_2(44)$ . Газообразные продукты  $H_2$ ,  $NH_3$ ,  $CO$  позволяют эффективно восстанавливать металлы из солей.

В процессе синтеза нанокompозитов данным методом металлы образуют различные комплексы с полимером [55-62]. В случае, когда в исходной системе содержится хлорид никеля или кобальта в процессе ИК-нагрева в полимере в первую очередь образуются связи  $-C=N-$ . Таким образом данный метод позволяет синтезировать наночастицы металлов группы железа одновременно с формированием углеродной матрицы, защищающей наночастицы металла от агломерации и адгезии газов из окружающей среды, позволяя тем самым сохранить электрофизические и магнитные свойства наночастиц. На рисунке 1.9 представлены результаты просвечивающей электронной микроскопии образцов нанокompозита Ni/C.

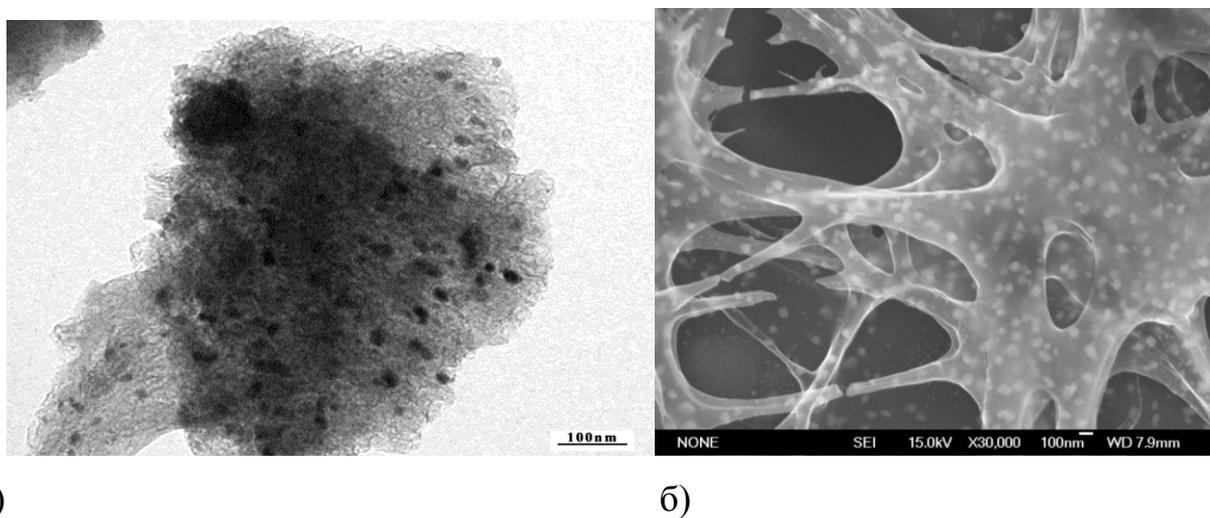


Рисунок 1.9 – Микрофотография нанокompозита Ni/C.

По результатам просвечивающей электронной микроскопии можно видеть, что наночастицы металлов располагаются в углеродной матрице равномерно. ИК-нагрев способствует каталитической графитизации аморфного углерода, образованию нанокompозитов Ni/C (рисунок 1.9а) и формированию в присутствии  $CH_4$  и  $C_3H_6$  углеродных волокон (рисунок 1.9б) [55].

В зависимости от параметров процесса получения нанокompозитов изменяются и их свойства [58], так удельное электрическое сопротивление уменьшается с ростом температуры ИК-нагрева (рисунок 1.10).

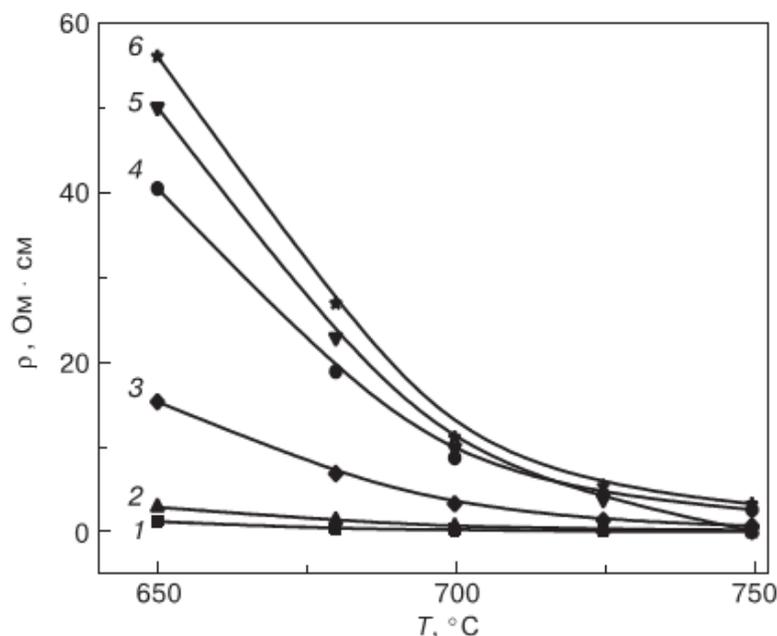


Рисунок 1.10 - Зависимости удельного сопротивления нанокompозитов Ag/C (1), Cu/C (2), Co/C (3), Fe/C (4), Ni/C (5) и УНМ (6) от температуры получения при  $C_{Me} = 10\%$  (мас.)

Механизм образования наночастиц металла, размер которых увеличивается при возрастании содержания металла в нанокompозите, лимитируется диффузией. Поэтому увеличение продолжительности и температуры ИК-нагрева приводят к возрастанию металлической фазы и понижению удельного сопротивления (рисунок 1.10). Кроме того, ИК-нагрев способствует ускорению процессов карбонизации и образованию развитой системы полисопряжения, степень упорядочения которой определяется продолжительностью и температурой ИК-нагрева [58].

Анализ литературных данных по синтезу металлоуглеродных нанокompозитов из прекурсоров соли металлов – ПАН свидетельствует о том, что выбор полиакрилонитрила позволяет обеспечить равномерное распределение металла в нанокompозите, эффективно использовать ИК-нагрев прекурсоров для

формирования углеродной матрицы и сокращения продолжительности синтеза, восстановление солей металлов происходит за счет выделения  $H_2$ ,  $CO$  и др. восстановителей при разложении полиакрилонитрила, используются недорогие реактивы по сравнению с органическими соединениями.

В настоящее время отсутствует технология получения нанокompозитов NiCo/C из прекурсоров соли металлов – полиакрилонитрил с использованием ИК-нагрева, что делает данную работу весьма актуальной.

#### 1.4 Диаграммы состояния Ni-C и Ni-Co

Возможность синтеза нанокompозита NiCo/C определяется наличием неограниченного ряда твердых растворов Ni-Co и возможностью взаимодействия отдельных металлов Ni и Co с углеродом.

Фазовая диаграмма Ni-C имеет вид простой эвтектики без промежуточных фаз. Фазовая диаграмма Ni-C представлена на рисунке 1.11. Эвтектика  $J = (Ni) + (C)$  наблюдается при содержании 10 %(ат.) C и температуре 1319 °C. Ni практически не растворяется в графите. Растворимость C в Ni при температуре 1319 °C составляет 2,7% (ат.), а при температуре 700 °C – 0,4 %(ат.). Параметры решетки Ni изменяются по закону  $a = 0,3524 + 0,0008(\%(\text{ат.})C)$ . Максимальное содержание C в метастабильном твердом растворе Ni достигает 7,4 %(ат.) при скорости охлаждения  $10^5 - 10^7$  °C/с. В этих же условиях, а также при повышенном давлении получена метастабильная фаза  $Ni_3C$  с гексагональной решеткой:  $a = 0,2632$  нм,  $c = 0,4323$  нм. При охлаждении при температуре 1053 °C и содержании 23,2 %(ат.) кристаллизуется метастабильная эвтектика  $(Ni) + Ni_3C$ . Температура конгруэнтного плавления метастабильного карбида  $Ni_3C$  равна 1057 °C. Давление порядка 5 Г Па повышает температуру плавления эвтектики  $(Ni) + (C)$  до 1385 °C, а эвтектики  $(Ni) + Ni_3C$  до 1297 °C [63].

Температура плавления Ni и Co составляет 1455 и 1495 °C, соответственно. Температуры ликвидуса и солидуса отличаются всего на несколько градусов, поэтому кривые ликвидуса и солидуса сливаются в одну линию.

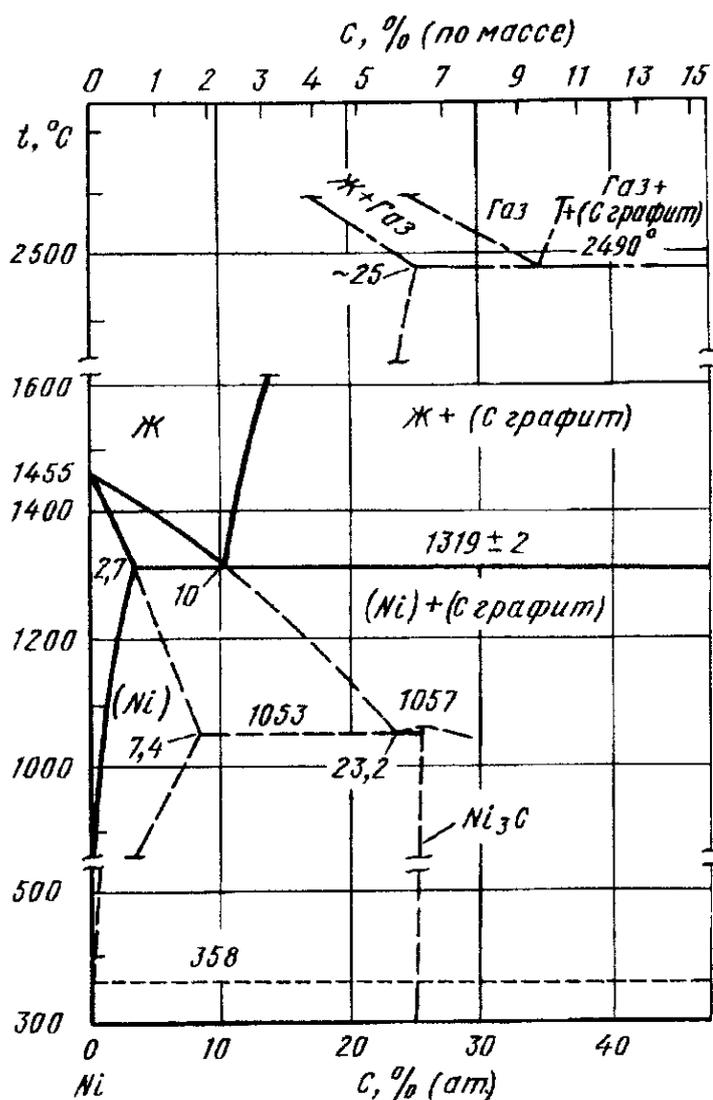


Рисунок 1.11 – Фазовая диаграмма Ni-C

Кобальт и никель неограниченно растворимы друг в друге, образуя непрерывный ряд твердых растворов рисунок 1.12. При исследовании влияния Ni на  $\alpha\text{Co}$  и  $\epsilon\text{Co}$  превращение было показано, что с увеличением содержания Ni возрастает гистерезис этого бездиффузионного превращения. Изменение параметра решетки в сплаве NiCo от концентрации Co имеет вид линейной прямой (рисунок 1.13) [64]. По результатам измерения плотности и магнитных свойств сплавов установлено, что сплавы содержащие 22-32%(ат.) Ni, двухфазны и состоят из  $(\alpha\text{Co})$  и  $(\epsilon\text{Co})$ . Концентрация Ni на границе перехода  $(\alpha\text{Co}) \rightarrow (\alpha\text{Co}) + (\epsilon\text{Co})$  при различных температурах (от 475 до 250  $^\circ\text{C}$ ) изменяется в

пределах от 0 до 50 % (ат.). Максимальная растворимость Ni ( $\epsilon$ Co) не превышает 5% (ат.) [63].

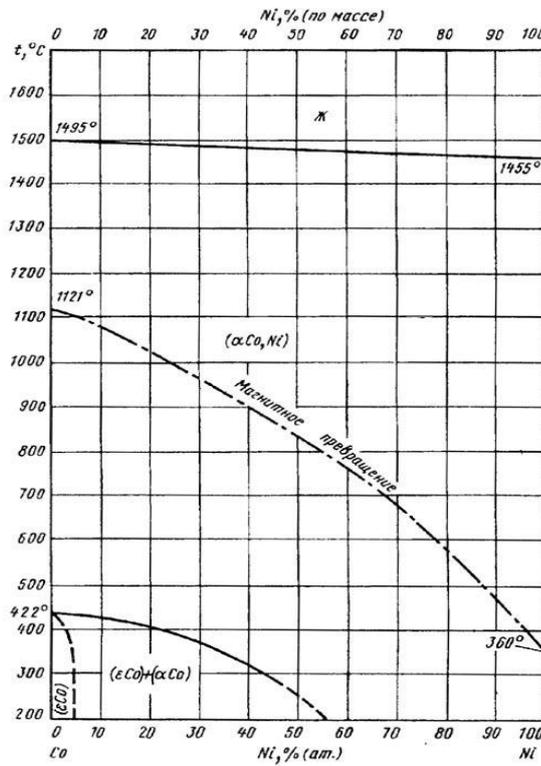


Рисунок 1.12 – Фазовая диаграмма Ni-Co

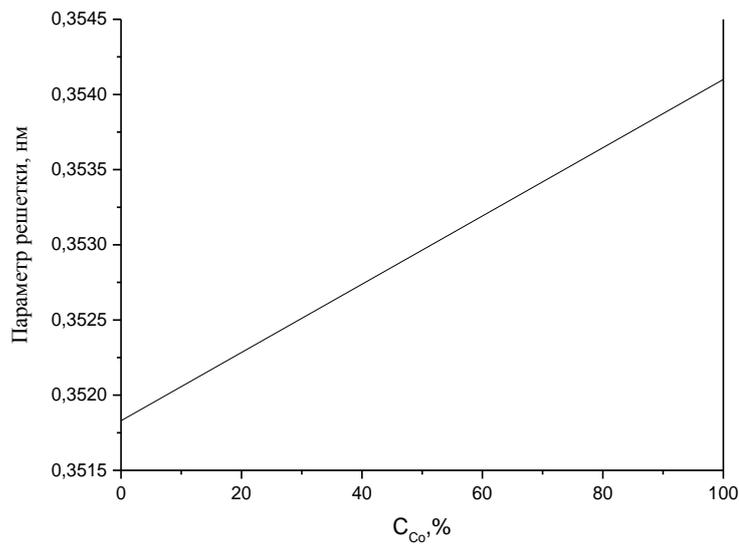


Рисунок 1.13 – Зависимость параметра решетки сплава NiCo от концентрации Co.

В работе [65] высказано предположение об образовании сверхструктуры  $\text{CoNi}_3$ , однако оно не имеет прямых экспериментальных подтверждений. По

мнению авторов работы [66] аномалии, связываемые со сверхструктурой, могут быть объяснены образованием ближнего упорядочения. Одномерно разупорядоченная структура, образующаяся при (мартенситном) превращении в богатых Co сплавах, метастабильна и контролируется наряду с электронной структурой диффузионной подвижностью компонентов [67].

### **1.5 Выводы по главе 1**

Анализ литературных данных представленных в первой главе свидетельствует о том, что за последние 15 лет уделяется большое внимание получению наночастиц Ni и NiCo разными методами, в том числе защищенных углеродной оболочкой.

Большое внимание уделяется методам получения наночастиц сплава NiCo. Перспективными являются методы, в которых наночастицы синтезируются в специально подготовленных матрицах, защищающих наночастицы от агломерации и взаимодействия с атмосферой. Интерес к нанокompозиту NiCo/C объясняется тем, что сплав NiCo является магнитомягким материалом, с намагниченностью насыщения порядка  $110 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{кг}$  [52,68].

Основными преимуществами физических методов получения наночастиц является возможность получения наночастиц с незначительным разбросом по размерам и химическому составу, а также воспроизводимостью результатов. Физические методы позволяют синтезировать наночастицы на различных поверхностях и за небольшие промежутки времени. Возможно получение как отдельных наночастиц, так и тонких пленок, обладающих хорошей адгезией к подложке. К недостаткам физических методов синтеза металлоуглеродных нанокompозитов можно отнести сложное оборудование, проведение большинства процессов в высоком вакууме, большие энергозатраты, а также предварительный синтез мишени.

Химические методы осаждения наночастиц металлов и сплавов дают возможность формировать наноструктуры непосредственно из наночастиц в

коллоидных растворах, в широких пределах варьировать размеры наночастиц и морфологию, менять оболочку синтезированных наночастиц защищающую от коалесценции частиц и окисления, 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. К недостаткам химических методов получения металлуглеродных нанокompозитов можно отнести применение методик органической и неорганической химии с использованием дорогостоящих реактивов, использование для синтеза материалов марки ХЧ и возможность включений примесей из используемых реагентов.

## ГЛАВА 2 ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СИСТЕМ $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} / \text{ПАН}$ Под Действием ИК-НАГРЕВА

### 2.1 Выбор исходных компонентов для синтеза нанокompозита NiCo/C

Для изготовления нанокompозита Ni/C и NiCo/C был выбран полиакрилонитрил, имеющий структуру длинных цепей макромолекул, способных легко образовывать сшитую пространственную структуру.

При термической обработке в ПАН образуется полисопряженная система связей. 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  $250^\circ\text{C}$  не приводит к отщеплению боковых нитрильных групп. Образование полиеновой структуры происходит вследствие изменения химической структуры макромолекулы, с участием нитрильных групп [69].

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 не растворяется и не набухает в спиртах и углеводородах; не изменяется при воздействии атмосферных условий и солнечного света.

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

- производится в промышленных масштабах на российских предприятиях;

- за счет комплексообразования способен образовывать совместные растворы с соединениями металлов различной концентрации и вязкости в полярных растворителях (диметилсульфоксид, азотная кислота, диметилформамид (ДМФА)), что позволяет осуществить равномерное распределение металла по объему полимера;
- в процессе пиролиза для ПАН характерны относительно невысокие потери массы по сравнению с поливиниловым спиртом, полистиролом, целлюлозой связанные с тем, что температура плавления значительно выше температуры образования циклической структуры молекул;
- традиционно применяется для синтеза углеродных волокон.

В работе использован полиакрилонитрил с молекулярной массой 100-250 тыс. ат. ед. (аморфное вещество белого цвета), полученный окислительно-восстановительной полимеризацией по методике изложенной в работе [70].

В качестве источника металлов в прекурсорах были выбраны шестиводные соли хлоридов никеля (II) и кобальта (II) ( $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) х.ч., основными преимуществами которых являются:

- низкая рыночная стоимость,
- производство российское,
- высокая растворимость в полярных растворителях, в частности, ДМФА,
- за счет идентичной химической структуры образуют равномерные устойчивые совместные растворы между собой в растворителе, что обеспечивает равномерное взаимное распределение солей металлов по объему раствора.

#### **Гексагидрат хлорида никеля ( $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )**

физико-химическая характеристика: Температура плавления  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$   $T_{\text{пл}}=140^\circ\text{C}$ , для  $\text{NiCl}_2$   $T_{\text{пл}}=1001^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{кип}}=1627^\circ\text{C}$ , плотность  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$   $\rho=1.92$  г/см<sup>3</sup>, для  $\text{NiCl}_2$   $\rho=3.55$  г/см<sup>3</sup>

#### **Гексагидрат хлорида кобальта ( $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )**

физико-химическая характеристика: Температура плавления  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$   $T_{\text{пл}}=86^\circ\text{C}$ . Хлорид кобальта  $\text{CoCl}_2$  представляет собой парамагнитные гигроскопичные, блестящие, голубые, гексагональные кристаллы, при

обезвоживании цвет которых становится синим. Молярная электропроводность при бесконечном разведении при 25 °С равна 260,7 См·см<sup>2</sup>/моль. СоCl<sub>2</sub> хорошо растворим в воде, метиловом и этиловом спиртах, ацетоне. Температура плавления СоCl<sub>2</sub> T<sub>пл</sub> = 735 °С, T<sub>кип</sub> = 1049 °С.

### **Диметилформамид ((СН<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NC(O)H), (DMFA):**

физико-химическая характеристика: бесцветная вязкая жидкость со слабым специфическим «рыбным» запахом из-за наличия продукта разложения — диметиламина. В Температура кипения +153 °С, температура плавления -61 °С, температура вспышки +59 °С, плотность 0,9445 г/см<sup>3</sup>.

DMFA выбран в качестве растворителя, т.к.:

- является полярным растворителем, в котором хорошо растворимы выбранные соединения металла и ПАН,
- не вносит дополнительные примеси химических элементов,
- по плотности сопоставим с водой, что позволяет вытеснять ее при попадании в раствор.

## **2.2 Методика синтеза нанокompозитов Ni/C и NiCo/C**

Металлоуглеродные нанокompозиты Ni/C, NiCo/C были синтезированы из прекурсоров содержащих полиакрилонитрил, хлорид никеля и хлорид кобальта. Для приготовления прекурсоров использовали полиакрилонитрил (ПАН) (Mn=150000 а.е.), полученный окислительно – восстановительной полимеризацией, гексагидрат хлорида никеля (NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O) - х.ч., гексагидрат хлорида кобальта (СоCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O) – х.ч., диметилформамид – х.ч.

С целью равномерного распределения металла в полимере приготавливался совместный раствор ПАН, солей никеля и кобальта в диметилформамиде. Сначала растворялся ПАН в DMFA, т.к. процесс более длительный (~ 3 ч), что определяется высокой молекулярной массой полимера. Затем добавлялись соли металлов и путем периодического перемешивания и подогрева раствора до температуры 50 °С в термошкафу и выдерживали в течение 5 ч получали совместный раствор. Концентрация ПАН в растворе составляла 5 масс.%,

концентрация металлов – 10-50 масс.% от массы ПАН, соотношение массы металлов Ni:Co составляло 1:1, 1:4, 4:1. Металл вводился в виде солей, поэтому расчет производился по металлу.

Готовые растворы ПАН,  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в ДМФА, подвергали сушке с целью удаления растворителя (диметилформамида). Сушка производилась при температурах  $T \leq 70^\circ\text{C}$  в термощкафу в течении 2 часов. Температура сушки в заданном диапазоне не приводит к началу процессов химических превращений в исходном растворе.

Для синтеза нанокompозита (НК) NiCo/C в виде пленки раствор прекурсора (соединений металлов и ПАН) наносили на кварцевую подложку с помощью центрифуги ( $\omega=100$  об/мин) и сушкой при  $T \leq 70^\circ\text{C}$  в течении 1 часа с последующим отжигом при заданной температуре в установке ИК- нагрева.

После сушки твердый остаток (прекурсор) подвергался ИК-нагреву. Синтез нанокompозитов Ni/C, NiCo/C проводился согласно схеме процесса представленной на рисунке 2.1.

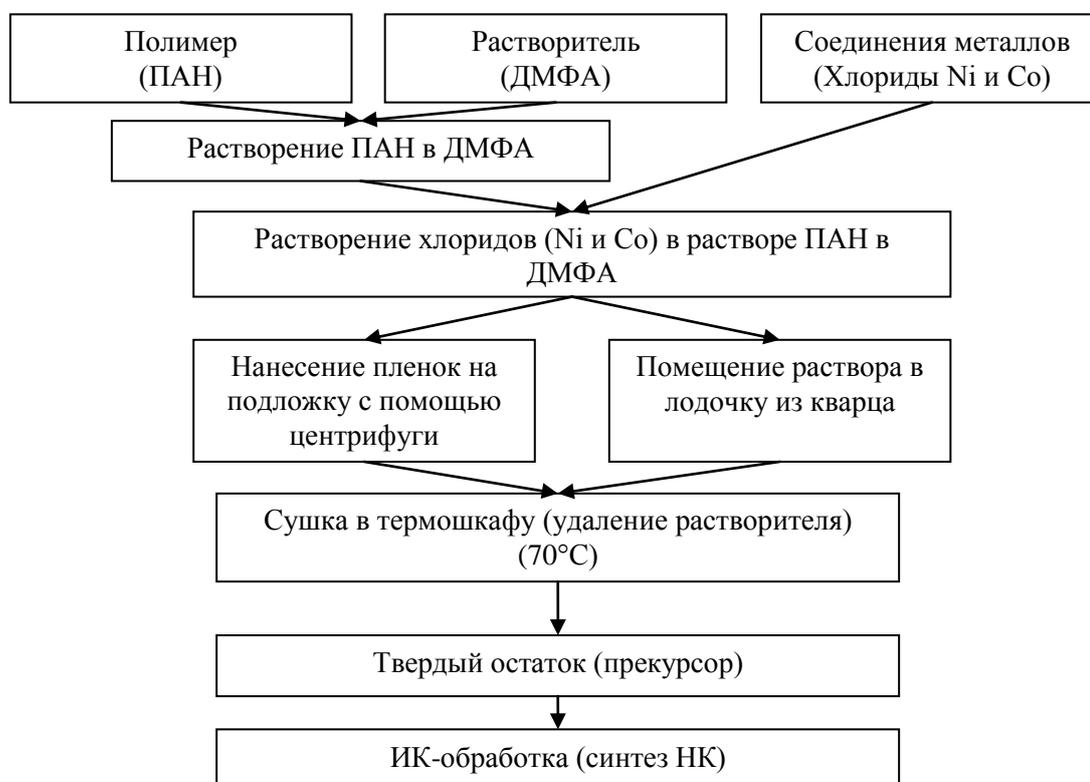


Рисунок 2.1 – Схема процесса синтеза металлоуглеродных нанокompозитов Ni/C и NiCo/C

Процесс ИК-нагрева проводился в 3 стадии:

1 стадия (предварительный отжиг): нагрев до 150 °С и выдержка 15 мин. на воздухе;

2 стадия (предварительный отжиг) нагрев до 200 °С и выдержка 15 мин. на воздухе;

3 стадия (синтез): нагрев до необходимой температуры 300-800 °С и выдержка 15 мин.

Синтез проводится в вакууме (1 – 0,1 Па), скорость нагрева составляла 50 °/мин.

Предварительный отжиг (1-й и 2-й стадии) 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.

Первые две стадии ИК-нагрева на воздухе позволяют ускорить процесс циклизации ПАН, что приводит к образованию термически более стабильной структуры молекул и меньшим потерям веса в процессе синтеза (3-й стадии) ИК-нагрева.

Синтез нанокompозитов NiCo/C и Ni/C проводился на установках ИК-нагрева фирмы «UlvacRiko» QHC-P610CP и MILA 5000.

Фото установки QHC-P610CP приведено на рисунке 2.2а. В установке горизонтально расположены шесть ИК ламп с максимальной интенсивностью излучения в диапазоне 0,8÷1,2 мкм. Кварцевая трубчатая камера разделяет реакционную зону с образцами и блок с ИК лампами. Фото установки Mila-5000 приведено на рисунке 2.2б, установка аналогична QHC-P610CP, способна нагревать со скоростью до 50 °С/с, имеет четыре ИК лампы с максимальной мощностью 1 кВт каждая. Схема установки ИК-нагрева MILA-5000 представлена на рисунке 2.3. Конструкции печей позволяют проводить процессы пиролиза как

в атмосфере активных газов (аммиак, водород, кислород, углекислый газ), так и в вакууме.

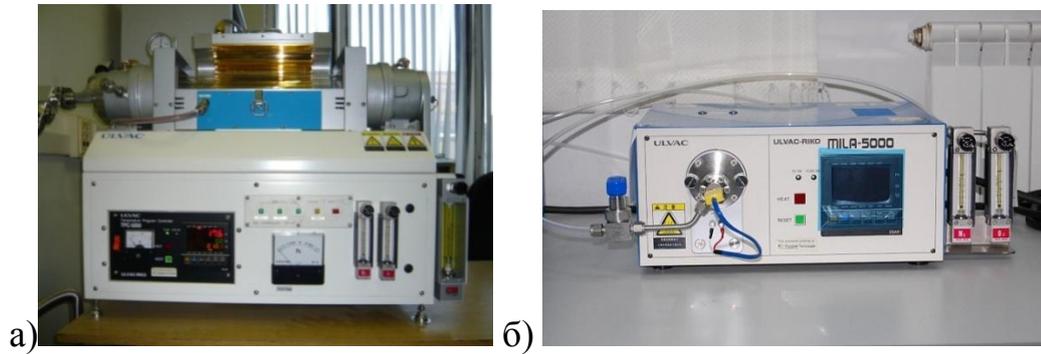
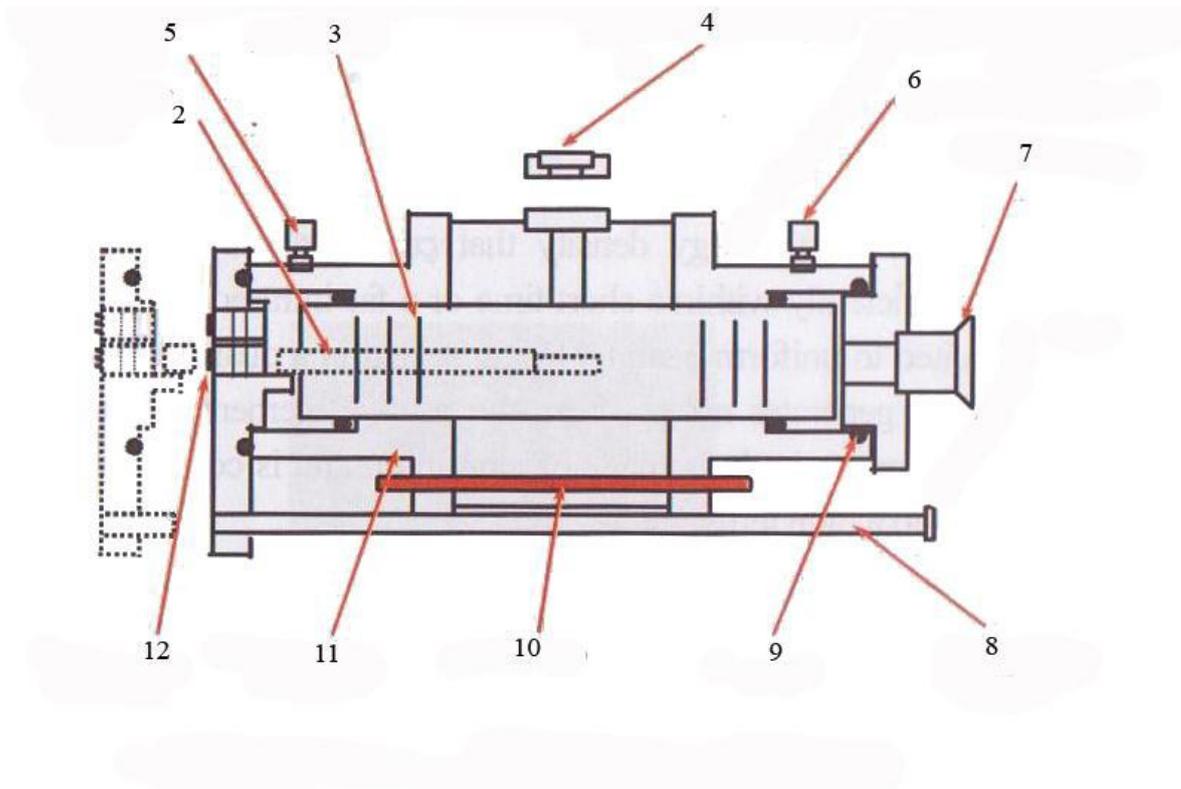


Рисунок 2.2 – Установки ИК-нагрева а) QHC-P610CP; б) Mila-5000



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 термодпары

Рисунок 2.3 – Схема установки ИК-нагрева MILA-5000

Температура нагрева регистрировалась в вакууме  $P=1$  Па при помощи термопары хромель-алюмель. Для обеспечения равномерного нагрева образца и уменьшения тепловых потерь отражатель покрыт слоем Au. Блок управления, соединенный с компьютером, осуществляет программируемый контроль технологического режима нагрева.

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  $\pm 1$  °С и  $\pm 1$  сек, соответственно. Управление установкой осуществляется с помощью ЭВМ. Образец помещается в кварцевый держатель. Технические характеристики установки дают возможность с высокой точностью параметров контролировать процесс синтеза нанокompозитов Ni/C, NiCo/C.

### 2.3 Термодинамический анализ реакций в системах $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{ПАН}$ и $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}-\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{ПАН}$

В процессе ИК-нагрева прекурсоров, представляющих собой системы,  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{ПАН}$  и  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}-\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{ПАН}$  могут протекать как реакции разложения исходных соединений металлов, так и восстановления их за счет газообразных продуктов деструкции ПАН, среди которых присутствуют  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{NH}_3$ , а при высоких температурах углерод (С), которые являются эффективными восстановителями для солей металлов.

Нами методом минимизации свободной энергии Гиббса (G-min) проведен термодинамический расчет наиболее вероятных реакций, протекающих при синтезе нанокompозита NiCo/C при ИК-нагреве в системе  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}-\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{ПАН}$ .

Расчет производился по следующей схеме:

Для реакции  $aA+bB \rightarrow cC+dD$  по закону Гесса [71]:

$$\Delta H_{\text{реакции}}^{\circ} = c \cdot \Delta H_{\text{обр}}^{\circ} (C) + d \cdot \Delta H_{\text{обр}}^{\circ} (D) - a \cdot \Delta H_{\text{обр}}^{\circ} (A) - b \cdot \Delta H_{\text{обр}}^{\circ} (B) \quad (2.1)$$

$$\Delta c_p = c \cdot c_p (C) + d \cdot c_p (D) - a \cdot c_p (A) - b \cdot c_p (B) \quad (2.2)$$

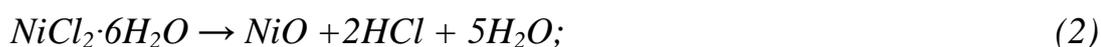
$$\Delta H_{реакции}^T = \Delta H_{реакции}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p dT \quad (2.3)$$

$$\Delta S_{реакции}^{\circ} = c \cdot \Delta S_{298}^{\circ} (C) + d \cdot \Delta S_{298}^{\circ} (D) - a \cdot \Delta S_{298}^{\circ} (A) - b \cdot \Delta S_{298}^{\circ} (B) \quad (2.4)$$

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{реакции}^0 - T \cdot \Delta S_{реакции}^0 \quad (2.5)$$

Анализ энергии Гиббса реакций позволил установить вероятность их протекания и оптимальные температурные интервалы проведения этих реакций. Значения стандартных теплот образования ( $\Delta H_{обр}$ ), теплоемкостей ( $c_p$ ) и стандартных абсолютных энтропий ( $\Delta S_{298}^0$ ) участвующих в реакции веществ взяты из справочника [72].

Известно, что температуры разложения хлоридов никеля и кобальта лежат в области высоких температур ( $T_{разл.NiCl_2}=987^{\circ}C$ ,  $T_{разл.CoCl_2}=724^{\circ}C$ ) [73]. Были рассмотрены возможные реакции разложения гексагидратов солей никеля и кобальта:



На рисунке 2.4 приведены графики зависимостей изменения энергии Гиббса ( $\Delta G$ ) реакций термического разложения  $NiCl_2 \cdot 6H_2O$  по реакциям (1) и (2).

Из зависимостей, очевидно, что наиболее вероятным в процессе 1-й и 2-й стадии ИК-нагрева будет протекание реакции 1 (возможна при  $T \geq 115^{\circ}C$ ), тогда как разложение до оксида никеля будет затруднено ( $T \geq 305^{\circ}C$ ). Для гексагидрата кобальта температура разложения до безводного хлорида еще ниже ( $T \geq 86^{\circ}C$ ). Данные по энергии Гиббса для компонентов реакций взяты из базы данных ASTD [74].

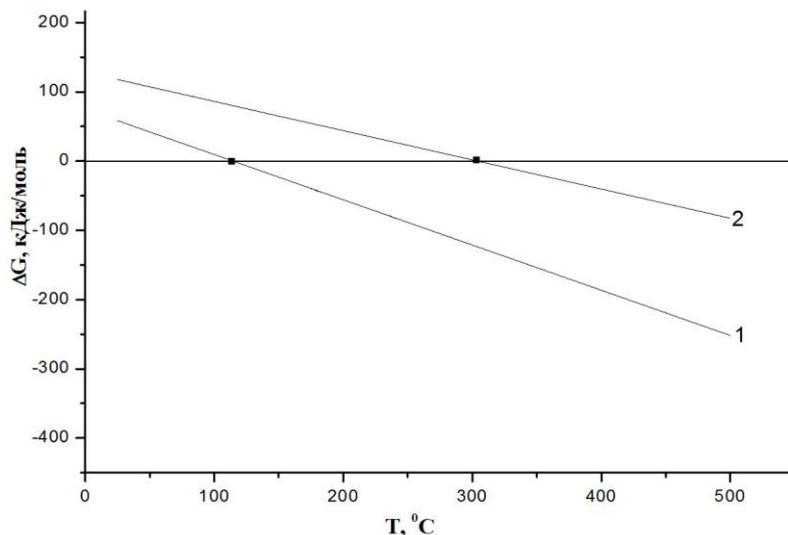
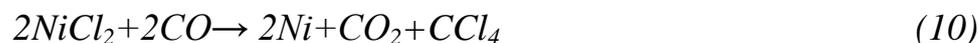
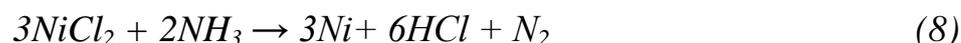
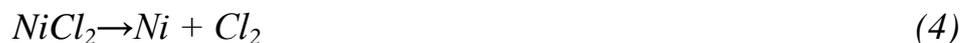


Рисунок 2.4 – Зависимости  $\Delta G$  реакций разложения  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (1-2) от температуры

Рассмотрим реакции восстановления хлорида никеля продуктами разложения ПАН:



На рисунках 2.5-2.8 представлены расчеты энергии Гиббса для реакций восстановления никеля и кобальта из хлоридов либо оксидов с учетом возможного взаимодействия продуктов пиролиза полимерной матрицы с соединением металла.

Как следует из результатов расчета рисунок 2.5, в области температур проведения процесса возможно восстановление никеля до нуль-валентного

состояния, восстановление может происходить по реакции (8) при температурах от 350 °С, по реакции (6) при температурах от 440°С, по реакции (5) при температурах от 710 °С, а также при любых температурах при условии наличия в системе атомарного водорода по реакции (7).

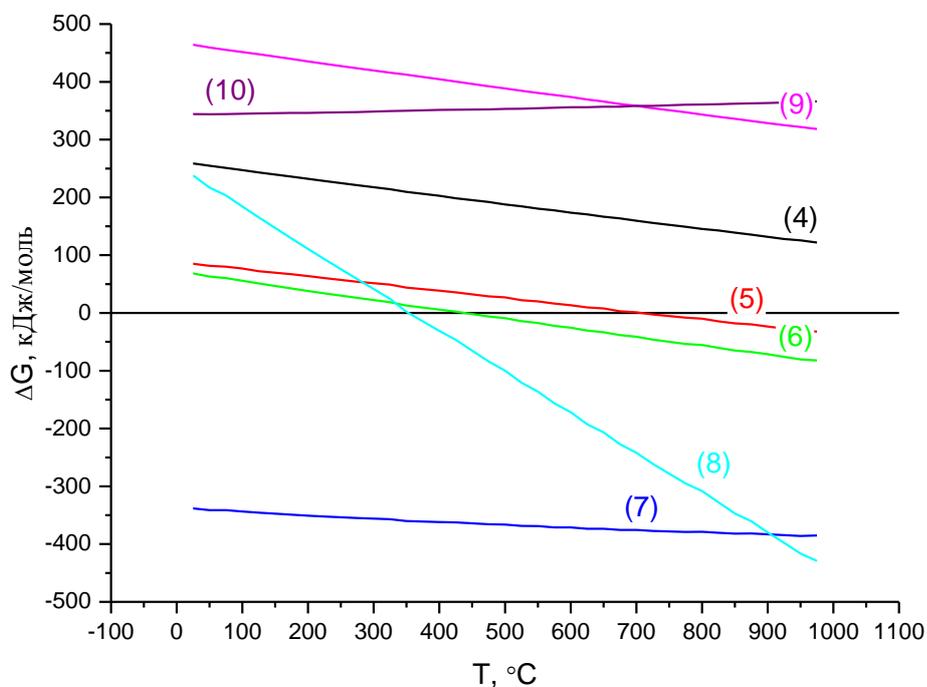


Рисунок 2.5 – Зависимости  $\Delta G$  возможных реакций с участием  $NiCl_2$  (для реакций 4-10) от температуры.

При деструкции ПАН в процессе 1-ой и 2-ой стадии ИК-нагрева может выделяться атомарный водород за счет отрыва третичного атома от углеводородной цепи ПАН, что может привести к восстановлению хлорида никеля до никеля и последующему окислению никеля до оксида.

Поэтому следует рассматривать возможность образования никеля из оксида в процессе 3-ей стадии ИК-нагрева в вакууме.

Восстановление может протекать по следующим химическим реакциям:



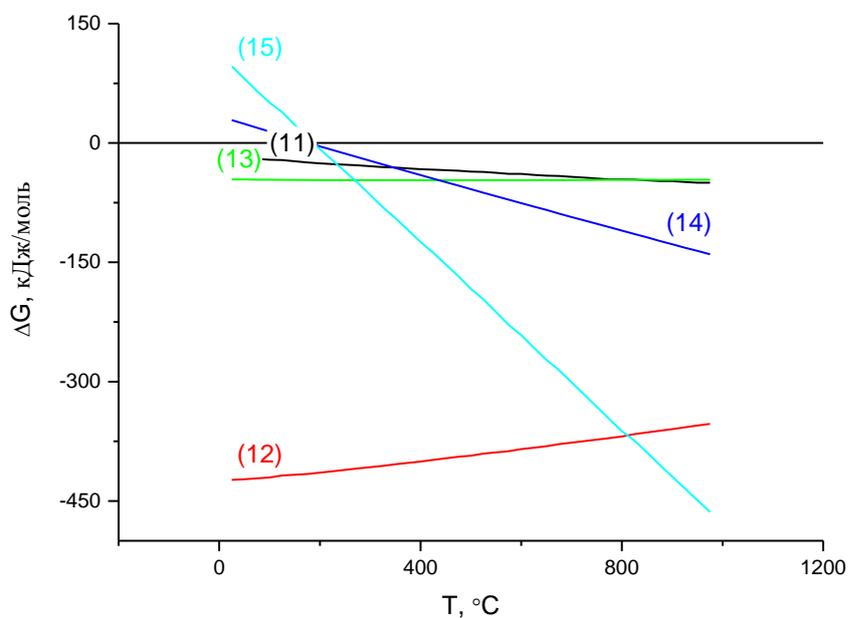
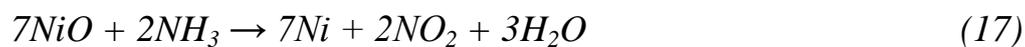
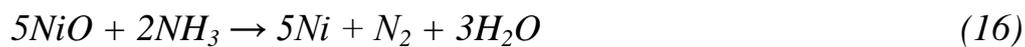


Рисунок 2.6 – Зависимости  $\Delta G$  возможных реакций с участием NiO (для реакций 11-15) от температуры.

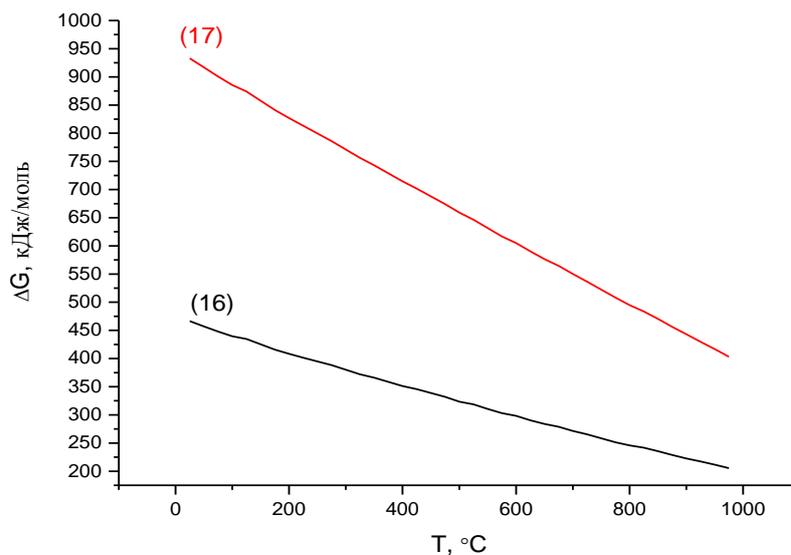


Рисунок 2.7 – Зависимости  $\Delta G$  возможных реакций с участием NiO (для реакций 16-17) от температуры.

По результатам расчета энергии Гиббса (рисунок 2.6 и 2.7) следует, что NiO может быть восстановлен до Ni по реакциям (11)-(15). При чем наиболее вероятно восстановление никеля H<sub>2</sub>, H и CO по реакциям (11)-(13).

Рассмотрим возможные реакции восстановления Co из его хлорида. Известно, что гексагидрат хлорида кобальта разлагается на CoCl<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O при температурах выше 86 °C [75]. Рассмотрим наиболее вероятные реакции которые происходят с CoCl<sub>2</sub> в процессе синтеза:

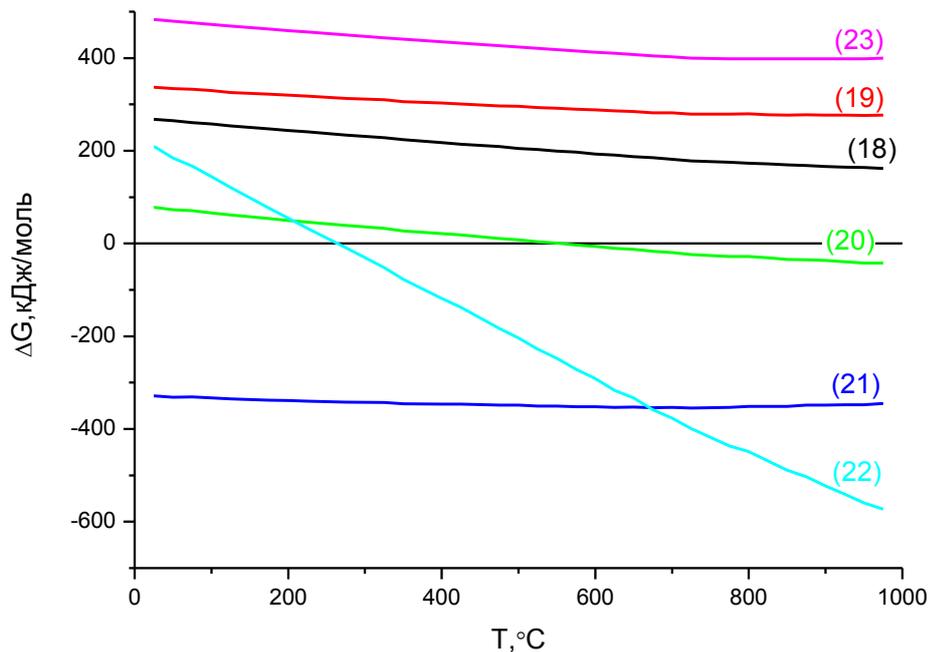
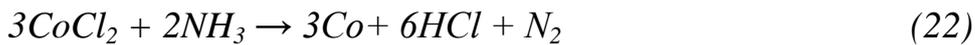


Рисунок 2.8 – Зависимости ΔG возможных реакций с участием CoCl<sub>2</sub> (18-23) от температуры

По результатам проведенных расчетов энергии Гиббса (рисунок 2.8) видно, что реакции (18), (19) и (23) при данных температурах проходить не будут,

восстановление возможно продуктами разложения ПАН, такими как  $\text{NH}_3(\text{r})$  при  $T > 262^\circ\text{C}$ , а также по реакции (20) возможно восстановление  $\text{H}_2$  при температуре  $T > 557^\circ\text{C}$ .

В процессе синтеза нанокompозита NiCo/C в прекурсорe возможно образования оксида кобальта, поэтому необходимо рассмотреть возможность восстановления CoO различными продуктами пиролиза ПАН в температурном диапазоне синтеза 3-ей стадии нанокompозитов:



Зависимость  $\Delta G$  от температуры для реакции (24)-(27) представлена на рисунке 2.9.

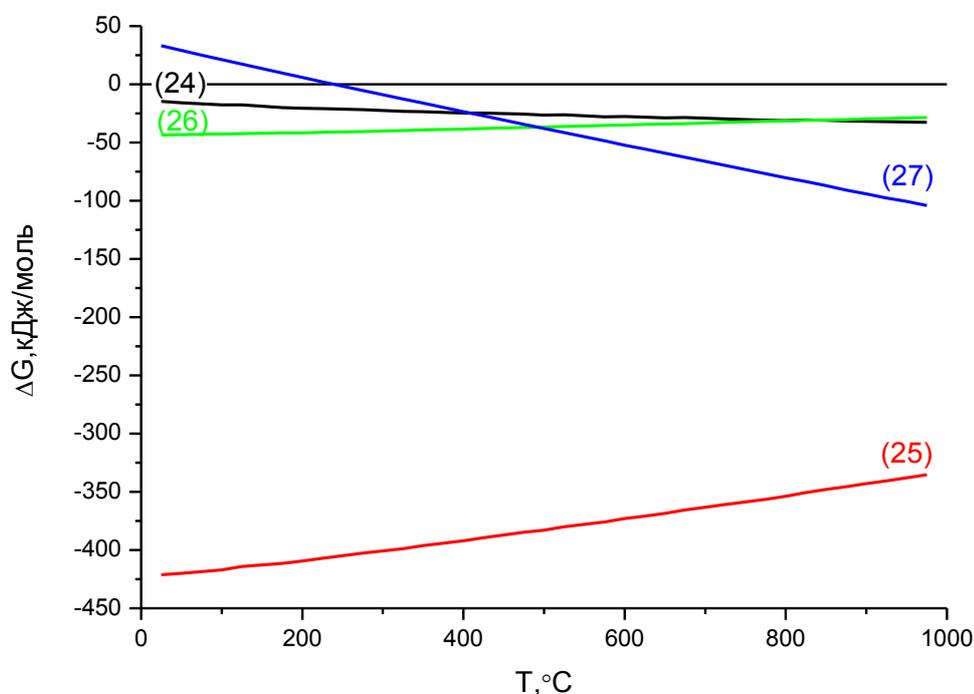


Рисунок 2.9 – Зависимости  $\Delta G$  возможных реакций с участием CoO (24-27) от температуры

Образование сплава NiCo возможно по следующим реакциям:



На рисунке 2.10 представлены расчеты энергии Гиббса для реакций образования сплава NiCo.

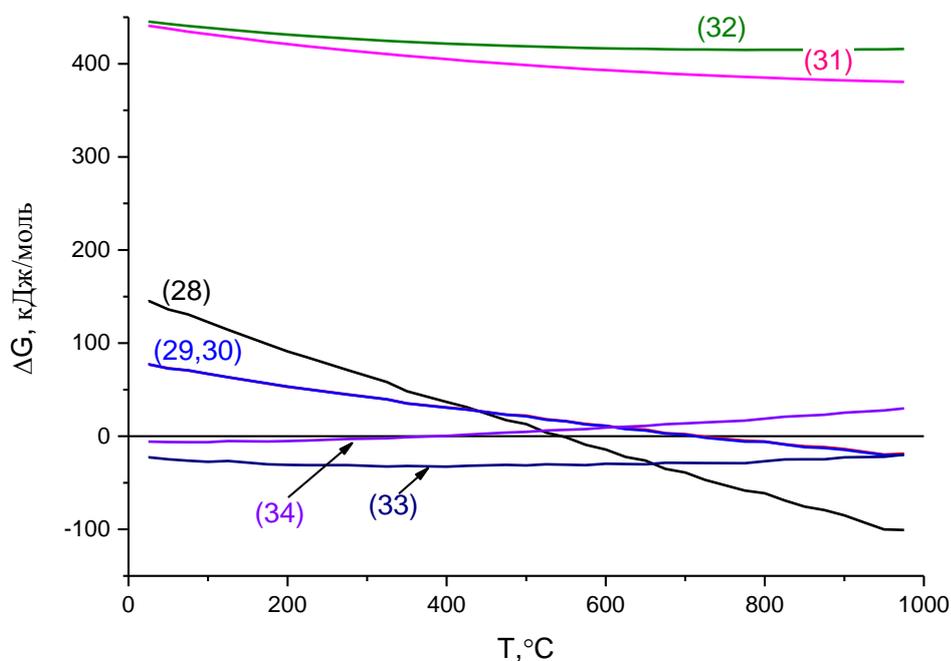


Рисунок 2.10 – Зависимости  $\Delta G$  возможных реакций образования сплава NiCo (28-34) от температуры

Согласно проведенным расчетам, в процессе синтеза нанокompозита NiCo/C оксид кобальта может быть восстановлен  $\text{H}_2$ , Н и СО, выделяющимися при деструкции полимера при температурах выше 200 °C, а также углеродом. Таким образом, в процессе ИК-нагрева в прекурсор нанокompозита NiCo/C возможно образование нульвалентных металлов (Ni и Co), а согласно диаграмме состояния

(рисунок 1.12) Ni и Co образуют непрерывный ряд твердых растворов во всем диапазоне концентраций. Поэтому следует предполагать возможность формирования наночастиц сплава в области относительно низких температур синтеза ( $\sim 300$  °C).

Результаты расчета энергии Гиббса образования сплава NiCo (рисунок 2.10), показали возможность протекания реакции (28) при температурах выше 545 °C и (29),(30) при температурах выше 715 °C, а также по реакции (33) температурах синтеза нанокomпозитов.

Таким образом, расчеты энергии Гиббса для реакций, протекающих в системе  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , ПАН, показали, что в результате 1-ой и 2-ой стадии ИК-нагрева наблюдается разложение гидратов солей никеля и кобальта до хлоридов, либо образование оксидов соответствующих металлов из-за вторичного окисления кислородом воздуха. Поэтому формирование наночастиц металлов может происходить как из их хлоридов, так и оксидов за счет восстановления продуктами пиролиза ПАН, в процессе синтеза.

#### **2.4 УФ-спектроскопия прекурсоров нанокomпозитов NiCo/C**

Для анализа химических превращений в прекурсорах использовался УФ спектрометр Thermo Scientific Evolution 300, регистрирующий спектры поглощения в диапазоне длин волн  $\lambda=190\div 1100\text{nm}$ . Образцы представляли собой растворы ПАН,  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{ПАН}$ ,  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{ПАН}$  и  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}-\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{ПАН}$ . На рисунках 2.11-2.14 представлены ультрафиолетовые (УФ) спектры поглощения образцов полученных при различных условиях и с различными исходными составами.

На рисунке 2.11 приведены спектры следующих растворов: 1 – ПАН/ДМФА; 2 –  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{ДМФА}$ ; 3 –  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{ПАН}/\text{ДМФА}$ ; 4 – ДМФА. Измерения проводились на длинах волн от 190 до 1100 нм, с интервалом в 1 нм, точность измерения составляла 0,3нм.

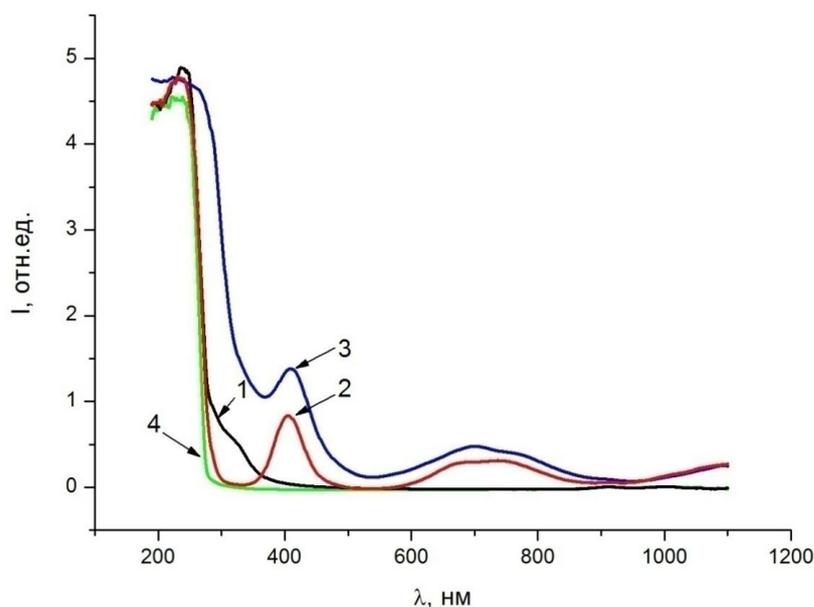


Рисунок 2.11 – УФ спектры растворов прекурсоров: 1 – ПАН/ДМФА; 2 –  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ /ДМФА; 3 –  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ /ПАН/ДМФА; 4 – ДМФА.

Исследования спектров поглощения показали сильное поглощение ДМФА (рисунок 2.11 кривая 4) в области дальнего и среднего ультрафиолета до  $\lambda=275$  нм, пропускание при на этой длине волны не регистрировалось установкой. В связи с этим рассмотрение спектров поглощения на длине волны меньше 275 нм для растворов, содержащих ДМФА, не рассматривалось. Спектры поглощения полиакрилонитрилом (рисунок 2.11 кривая 1) находятся на длинах волн от 256 до 380 нм и являются наложением двух пиков с центрами при  $\lambda=277$  нм и  $\lambda=318$  нм. Спектры поглощения хлорида никеля (рисунок 2.11 кривая 2) находятся в интервале от 343 до 465 нм с пиком на длине волны 404 нм, далее в области видимого света сдвоенный пик в области 530 – 890 нм с пиками на 662 и 701 нм. Исследование спектров совместного раствора  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и ПАН, растворенных в ДМФА, показали, что уже в процессе смешивания исходных компонентов прекурсоров происходит образование новых комплексов – это подтверждается сдвигом поглощения в сторону больших длин волн, так пик раствора  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ /ДМФА, максимум которого находился на границе ближнего УФ и видимого света на длине волн  $\lambda=404$  нм, сместился на 6 нм и для раствора  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ /ПАН/ДМФА (рисунок 2.11 кривая 3) находится на  $\lambda=410$  нм.

Установлено смещение и в областях среднего ультрафиолета, при этом кривая поглощения, характерная для ПАН изменила свой вид и сместалась на 12 нм.

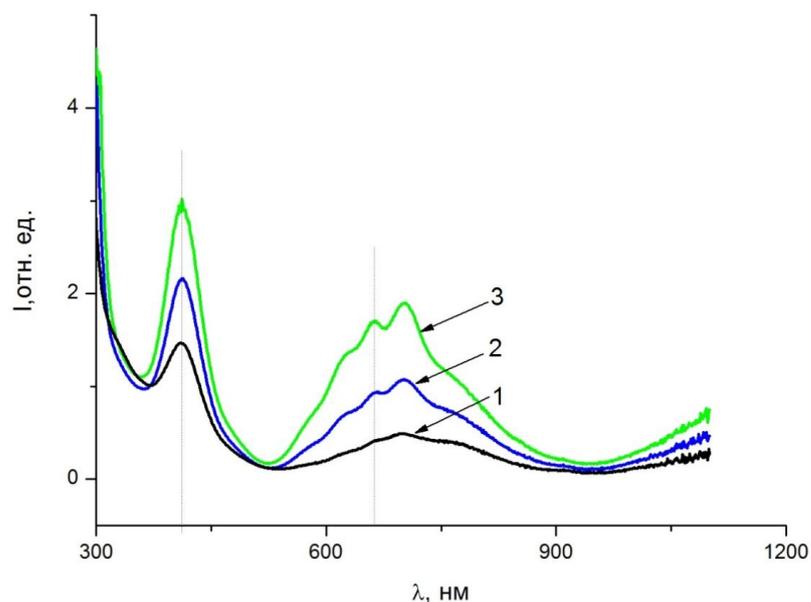


Рисунок 2.12. УФ спектры поглощения растворов прекурсоров  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ /ПАН/ДМФА с различной концентрацией Ni: 1 –  $C_{\text{Ni}}=10$  масс. % ; 2 –  $C_{\text{Ni}}=20$  масс. %; 3 –  $C_{\text{Ni}}=30$  масс. %.

На рисунке 2.12 представлены спектры поглощения растворов, приготовленных на основе ПАН, ДМФА и  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  с различной массовой долей Ni, из которых следует, что с увеличением концентрации металла увеличивается поглощение в области 530 – 890 нм, а также фиксируются два пика с максимумом при  $\lambda=662$  нм и  $\lambda=701$  нм.

При рассмотрении спектров поглощения раствора  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ /ПАН/ДМФА (рисунок 2.13 кривая 3) можно выделить резкое увеличение интенсивности поглощения с  $\lambda_{\text{max}}=674$  нм, связанное с поглощением  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , а также наличие хлорида кобальта привело к смещению спектров поглощения в сторону меньших длин волн.

С целью исследования спектров УФ поглощения в системе  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ /ПАН после термической обработки были нанесены тонкие пленки растворов на поверхность кварцевых подложек при помощи центрифуги.

Термическая обработка пленок проводилась при температурах 70 °С, 120 °С, 150 °С, 250 °С и 300 °С.

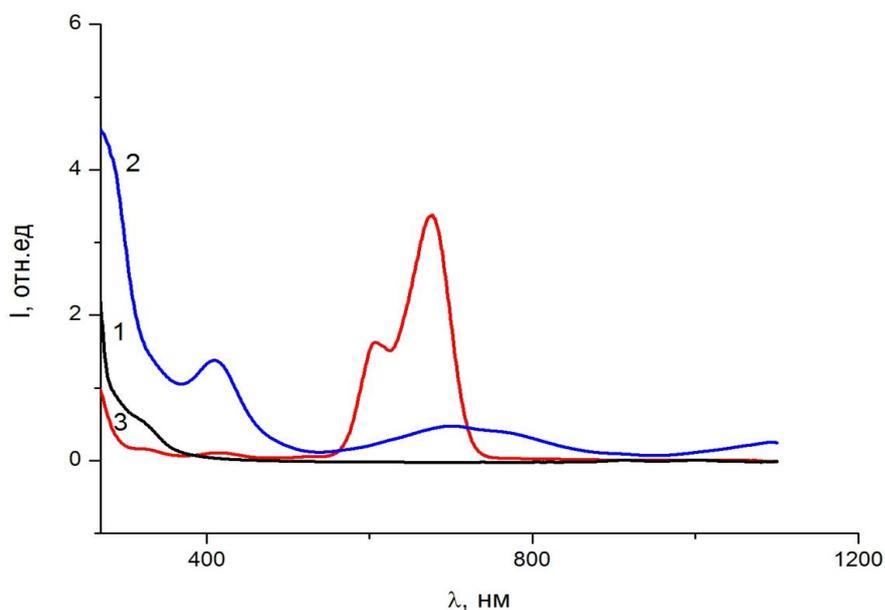


Рисунок 2.13. УФ спектры растворов: 1 – ПАН/ДМФА; 2 –  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ /ПАН/ДМФА; 3 –  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ /ПАН/ДМФА.

На рисунке 2.14 представлены УФ спектры поглощения тонкими пленками  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ /ПАН/ДМФА ( $C_{\text{Ni}}=C_{\text{Co}}=20\%$ ) после термообработки при различных температурах.

Анализ спектров поглощения прекурсором  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ /ПАН/ДМФА ( $C_{\text{Ni}}=C_{\text{Co}}=20\%$ ), представленных на рисунке 2.14, показал, что после выдержки при 70°С в пленке присутствуют остатки ДМФА это подтверждает пик поглощения с  $I=4$  отн.ед. при  $\lambda_{\text{max}}=195$  нм. Увеличение температуры термической обработки снижает интенсивность данного пика до  $I=1.2$  отн.ед., что свидетельствует об испарении остатка ДМФА. Увеличение  $T_{\text{обр}}$  со 120°С до 150°С приводит к увеличению интенсивности поглощения ПАН  $I_{\text{ПАН}}$  от 0,3 отн.ед. до 0,5 отн.ед. при  $\lambda_{\text{max}}=235$  нм.

При температурах обработки от 250°С происходит деструкция полимера, это приводит к увеличению интенсивности поглощения  $I_{\text{max}}=0,98$  отн.ед. в интервале длин волн 190-1100нм, а увеличение температуры до 300 °С приводит к

увеличению интенсивности поглощения до  $I_{\max}=1,22$  отн.ед., в связи с чем применение УФ спектрометрии для исследования пленок композитов NiCo/C, обработанных при больших температурах, не позволяет зафиксировать происходящие с прекурсорами изменения.

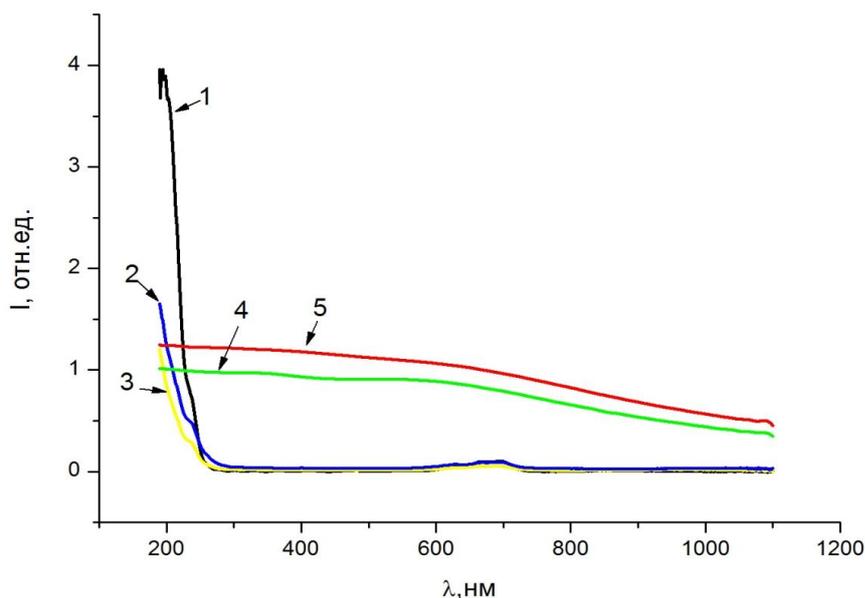


Рисунок 2.14. УФ спектры тонких пленок–  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} / \text{ПАН} / \text{ДМФА}$  ( $C_{\text{Ni}}=C_{\text{Co}}=20\%$ ) после термообработки при температурах: 1 –  $70^\circ\text{C}$ ; 2 –  $120^\circ\text{C}$ ; 3 –  $150^\circ\text{C}$ ; 4 –  $250^\circ\text{C}$ ; 5 –  $300^\circ\text{C}$ .

Спектр прекурсора на основе ПАН и хлоридов Ni и Co (рисунок 2.13, кривая 3) представляет собой сумму пиков, которые наблюдаются на спектрах для ПАН (рисунок 2.13, кривая 1), и содержащих только  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (рисунок 2.13, кривая 2).

По результатам УФ спектроскопии показано, что на стадии создания совместного раствора соли металлов за счет образования комплексов с нитрильными группами ПАН равномерно распределяются в объеме. После удаления растворителя распределение солей металлов сохраняется за счет комплексообразования между  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и ПАН и  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и ПАН, что позволяет получить прекурсоры с дисперсно распределенными  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в ПАН.

## 2.5 Кинетика гетерогенных процессов в прекурсорах $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ /ПАН/ДМФА под действием ИК-нагрева.

Исследование процессов, происходящих при формировании нанокompозитов NiCo/C, проводили на дифференциальном сканирующем калориметре (ДСК) Q20 (TAInstruments, США). Было проведено калориметрическое исследование прекурсоров с различной концентрацией исходных компонентов. Скорость нагрева в процессе исследования составляла 10 °С/мин, измерения проводились в потоке азота 50 мл/мин, высушенный при 80°С прекурсор помещали в герметичный платиновый тигель.

В процессе исследования с помощью термоэлементов проводилось измерение дифференциального теплового потока между образцом композита и образцом сравнения:

$$q = \Delta T/R, \quad (2.5)$$

где  $q$  – тепловой поток образца;  $\Delta T$  – разность температур прекурсора и образца сравнения;  $R$  – сопротивление термоэлектрического диска.

Калориметрическая точность -  $\pm 0,1$  %, чувствительность – 1 мкВт, калориметрическая воспроизводимость метода -  $\pm 1$  %.

Термогравиметрические исследования проводили с помощью термогравиметрического анализатора (ТГА) DiscoveryTG™ (TAInstruments, США) в температурном диапазоне 50-550 °С в потоке азота (50 мл/мин) и со скоростью нагрева 10 °С/мин. Печь прибора оснащена четырьмя нагревательными элементами, работающими в ИК диапазоне, прекурсор в виде порошка насыпали в платиновый тигель, который помещали в камеру из SiC. Воспроизводимость взвешивания в процессе измерения составляла -  $\pm 0,01$  %, точность взвешивания прибора составляет  $\pm 0,1$  %, Чувствительность весов -  $< 10^{-7}$  г. Точность измерения температуры -  $\pm 1$  °С.

Расчет кинетики и анализ механизма химических превращений,

происходящих в системе  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} / \text{ПАН} / \text{ДМФА}$ , при ИК-нагреве, проводился на основе экспериментальных кривых ТГА, исходя из которых рассчитывалась степень превращения вещества по формуле:

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

где  $\alpha$  – степень превращения, отн. ед.;

$\Delta m_i$  – текущее изменение массы (при каждом значении температуры), г;

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

Полученные путем дифференцирования степени превращения по температуре кривые позволили определить стадии термического процесса и их температурные интервалы. Дифференциальные кривые термообработки анализировались с помощью уравнений гетерогенной кинетики, позволяющих рассчитать энергию активации процесса ( $E_a$ ) и предэкспоненциальный множитель ( $k_0$ ).

Расчет  $E_a$  проводился по уравнению Аррениуса (рисунок 2.15) [78]:

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln k_0. \quad (2.7)$$

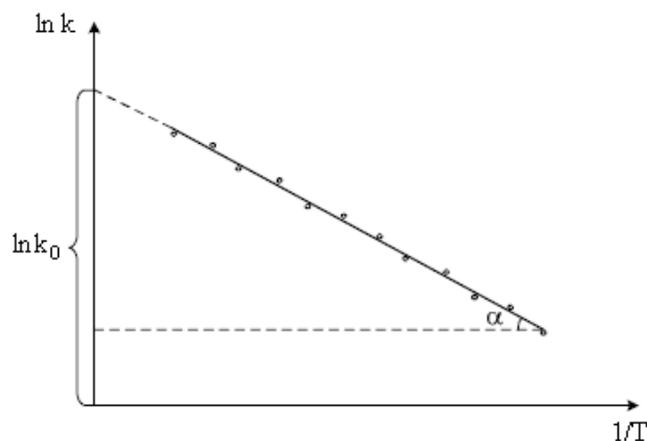


Рисунок 2.15 – Графическое определение энергии активации и предэкспоненциального множителя по уравнению Аррениуса

Из общей зависимости  $da/dT = f(T)$  были выделены отдельные пики [76, 77]. Моделирование производилось в среде MathCad. На основе экспериментальных данных была построена теоретическая кривая Гаусса.

На основе данной модели проводятся расчеты  $E_a$  и  $k_0$  для выбранного температурного интервала ИК-нагрева систем прекурсоров  $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ - $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ /ПАН/ДМФА. При  $E_a < 20$  кДж/моль лимитирующим фактором является диффузия реагентов. При  $E_a > 40$  кДж/моль лимитирующей стадией процесса является кинетическая стадия [79].

На рисунке 2.16 представлены результаты термогравиметрического измерения для различных прекурсоров. В интервале температур 30-350 °C изменения массы составили 27 % для систем  $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ - $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ /ПАН,  $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ /ПАН, а для системы  $NiCl_2 \cdot 6H_2O$  /ПАН изменения составило более 35%, при этом наиболее значительные изменения происходят в области температур от 50 до 140 °C, что связано с удалением остатков воды и растворителя, при более высоких температурах ( $T > 200^\circ C$ ) начинается деструкция полимера.

Из анализа зависимостей производной степени превращения от температуры (рисунок 2.17) можно отметить, что кривая для системы  $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ - $CoCl_2 \cdot 6H_2O$  /ПАН включает элементы кривых для остальных систем: пик 280-330 °C, характерный для ПАН, плечо в области 200-270 °C, характерное для системы включающей кобальт, пик в области 150-220 °C, характерный для системы включающей никель. На рисунке 2.17 представлена зависимость  $da/dT$  от температуры ИК-нагрева для различных систем.

Следует отметить, что для всех образцов, включающих соединения Ni и Co, химические превращения начинаются при низких температурах и по сравнению с превращениями в чистом ПАН разница составляет более 30 °C, что говорит о влиянии металла на характер химических превращений за счет интенсивного образования комплексов с нитрильными группами полимера, что способствует более интенсивной деструкции ПАН, сопровождающейся выделением водорода, который восстанавливает металл из соединения.

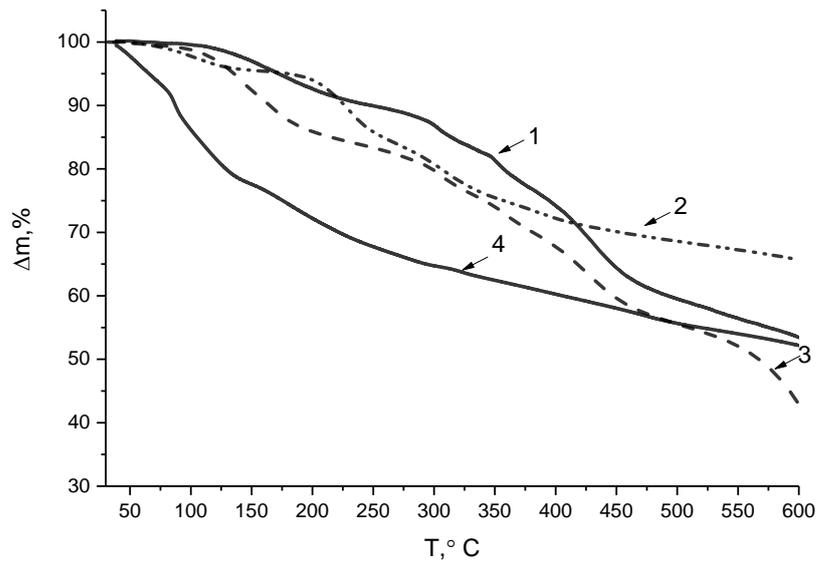


Рисунок 2.16. Изменение массы с ростом температуры нагрева образцов: 1 – ПАН, 2 –  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  /ПАН, 3 –  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  /ПАН, 4 –  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  /ПАН

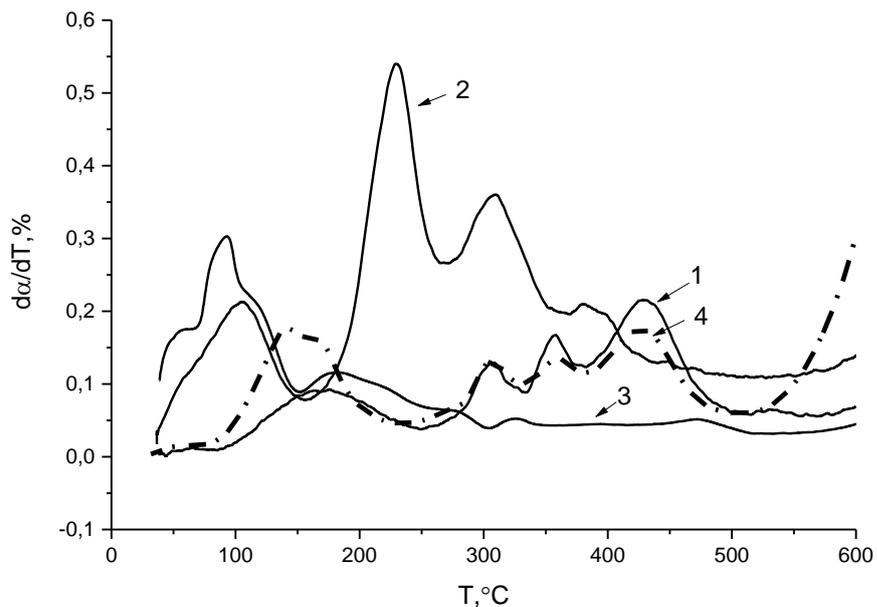


Рисунок 2.17 Зависимость  $d\alpha/dT$  от температуры ИК-нагрева: 1 – ПАН, 2 –  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  /ПАН, 3 –  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  /ПАН, 4 –  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  /ПАН

Дифференцирование степени превращения по температуре позволило определить стадии и температурные интервалы для термических процессов, протекающих при синтезе нанокompозита NiCo/C. Согласно [80] были рассчитаны  $E_a$  и  $k_0$  для каждой стадии (таблица 2.1).

На рисунке 2.18 приведены экспериментальная и теоретическая кинетические кривые для композита  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} / \text{ПАН}$ , которые практически повторяют друг друга в интервале температур 40-140°C, а также экспериментальные и теоретические кривые зависимости  $\ln(k)$  от  $1/T$  (рисунок 2.19).

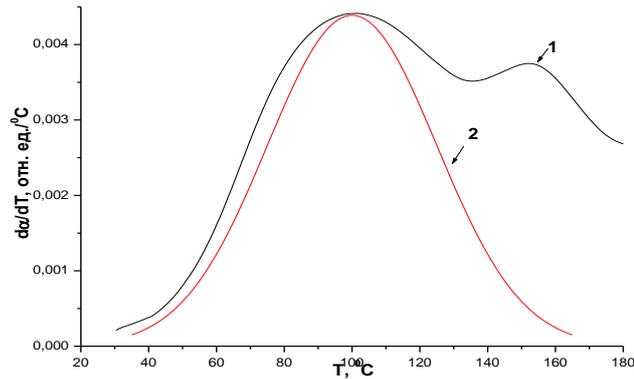


Рисунок 2.18 – Кинетические кривые ИК-нагрева композита  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} / \text{ПАН}$ : 1 – экспериментальная и 2 – теоретическая

Кинетические кривые, описывающие нагрев композитов до 160 °С удовлетворительно описываются уравнением первого порядка. С повышением температуры процессы описываются с помощью универсального эмпирического уравнения.

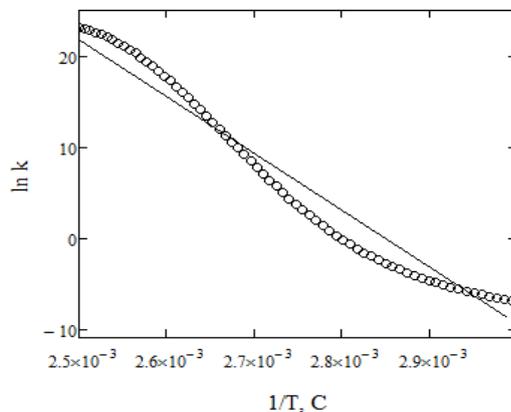


Рисунок 2.19 – Теоретическая кривая зависимости скорости реакции от температуры при ИК-нагреве композита  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} / \text{ПАН}$

Таблица 2.1 – Кинетические параметры процессов ИК пиролиза прекурсоров.

Состав образца	Температурный интервал пика, °С	$E_a$ , кДж/моль	$k_0$ , мин <sup>-1</sup>
NiCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O-CoCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O/ПАН с C <sub>Co</sub> =C <sub>Ni</sub> =10 масс. %	50-150	18,51	2,5·10 <sup>2</sup>
	185-260	28,66	9,9·10 <sup>2</sup>
	280-350	33,24	3,7·10 <sup>4</sup>
	370-420	51,45	1,0·10 <sup>4</sup>
NiCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O/ПАН с C <sub>Ni</sub> =10 масс. %	40-140	17,25	7,8·10 <sup>2</sup>
	150-250	29	6,7·10 <sup>3</sup>
	260-290	47,5	4,2·10 <sup>5</sup>
	310-350	57,9	3,2·10 <sup>6</sup>
ПАН	79-240	18,20	3,5·10 <sup>2</sup>
	260-325	30,16	9,9·10 <sup>2</sup>
	330-375	40,24	3,7·10 <sup>4</sup>
	386-470	61,1	1,0·10 <sup>4</sup>
CoCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O/ПАН с C <sub>Co</sub> =10 масс. %	87-220	19,2	1,7·10 <sup>2</sup>
	282-334	28,7	3,0·10 <sup>2</sup>
	340-382	48,47	5,21·10 <sup>3</sup>
	390-475	54,26	4,12·10 <sup>4</sup>

В процессе нагрева системы NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O-CoCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O/ПАН в температурном интервале 50-150°С происходит дегидратация солей металлов, удаление остатка растворителя. В температурном интервале 185-260 °С происходит формирование циклической структуры ПАН и восстановление хлоридов металлов. Далее в интервалах 280-350 °С происходит деструкция ПАН интенсификация процессов восстановления металлов. В интервале температур 370-420 °С происходит карбонизация полимера и формирование твердого раствора NiCo.

Пики на кинетических кривых нагрева прекурсоров до 300 °С зачастую характеризуются процессами деструкции исходных компонентов раствора. Различия в положении пиков могут зависеть как от особенностей протекающих химических процессов, так и от степени сушки композита. Кинетическая кривая нагрева до 300 °С композита NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O-CoCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O/ПАН включает в себя пики,

наблюдаемые на кинетической кривой нагрева композита  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{ПАН}$  - 100 и 160 °С, а также пики, наблюдаемые на кинетической кривой нагрева композита  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{ПАН}$ . Исходя из этого, пики при 160 °С были отнесены к процессам разложения кристаллогидратов  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

На рисунке 2.20 представлена Схема процесса формирования наночастиц сплава  $\text{NiCo}$  в составе нанокompозитов.

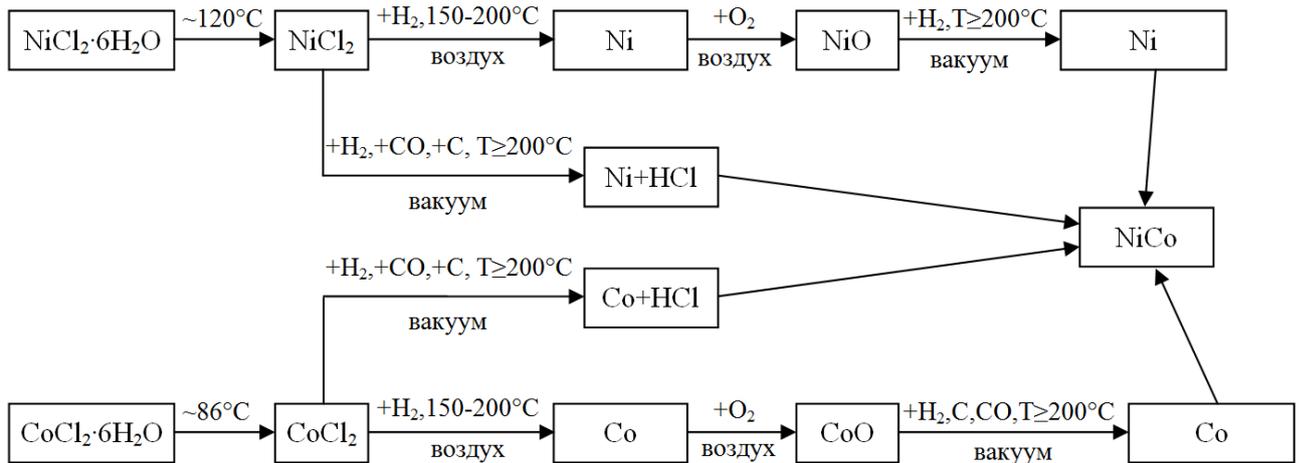


Рисунок 2.20 - Схема процесса формирования наночастиц сплава  $\text{NiCo}$  в составе нанокompозитов

Рассчитанные значения энергии активации для рассматриваемых процессов указывают на кинетическую стадию в качестве лимитирующей (таблица 2.1). Принадлежность обозначенных пиков к процессам разложения компонентов композита  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}-\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{ПАН}$  подтверждают результаты ДСК, где пики наиболее значимых изменений тепловых эффектов, соответствующих эндотермическим превращениям, совпадают с пиками на дифференциальных кривых ТГА (рисунок 2.22).

Пики, наблюдаемые при нагреве  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}-\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{ПАН}$  и  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{ПАН}$  при 100 °С, вероятно, появляются при испарении остаточного количества  $\text{H}_2\text{O}$ , которая активно адсорбируется полимером при хранении на воздухе [69]. Значения энергии активации для  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}-\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{ПАН}$  и  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{ПАН}$  при 100 °С составили 166,7 и 153,2 кДж/моль, соответственно

(таблица 2.1). На кинетических кривых ПАН и  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ /ПАН подобных пиков не наблюдается, что скорее всего связано с особенностями условий хранения образцов. То есть образцы, которые хранились на воздухе в течение продолжительного времени активней и в большем количестве испаряют  $\text{H}_2\text{O}$  при нагреве. Такой уровень  $E_a$  ( $E_a > 40$  кДж/моль) свидетельствует о лимитировании скорости химических превращений кинетической стадией процесса.

Сопоставление результатов ДСК прекурсоров (рисунок 2.21) показало, что в присутствии металлов в интервале температур 50-150 °С наблюдается протекание эндотермических процессов. Ввиду того, что в ПАН данные процессы отсутствуют, можно сделать вывод, что данные процессы характерны для солей металлов, а именно, происходит разложение кристаллогидратов солей кобальта и никеля. Также возможно частичное комплексообразование солей металлов с растворителем, за счет чего растворитель удаляется из прекурсоров при более высоких температурах, что также может проявляться в виде эндотермических процессов. Данные согласуются с результатами расчетов термодинамики процессов дегидратации солей металлов. Так для хлорида кобальта процесс начинается при  $T = 86$  °С, а для хлорида никеля процесс может протекать начиная со 120 °С. Соответственно, эндотермические эффекты следует отнести к удалению ДМФА из прекурсора.

Следует отметить, что для прекурсора, содержащего гидраты хлоридов никеля и кобальта экзотермический пик, отвечающий формированию циклической структуры ПАН (286 °С), сдвигается в область более низких температур, что определяется комплексообразованием между нитрильными группами ПАН и солями металлов, что приводит к формированию преимущественно системы  $-\text{C}=\text{C}-$  сопряжения, тогда как  $-\text{C}=\text{N}-$  сопряжение практически не образуется. В то же время для прекурсора, содержащего сразу две соли металлов, наблюдается небольшое смещение пика в область низких температур, что определяется взаимодействием металлов между собой с образованием сплава Ni-Co, что в дальнейшем подтвердили результаты РФА.

Также на кривых ДСК прекурсоров наблюдаются экзотермические пики в области 150-270 °С, которые можно отнести к процессам восстановления металлов.

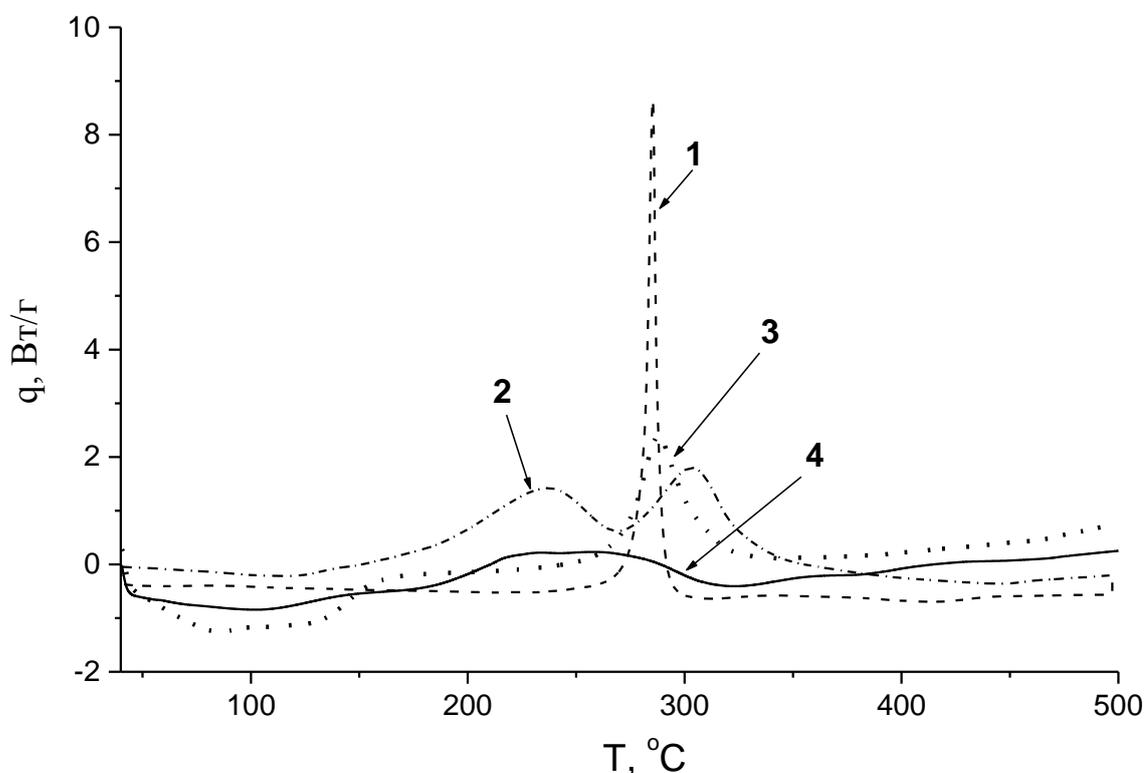


Рисунок 2.21 - Результаты ДСК для ПАН (1) и прекурсоров  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  /ПАН (2),  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  /ПАН (3),  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  /ПАН ( $C_{\text{Ni}}=C_{\text{Co}}=10$  масс.%) (4)

Сравнение полученных результатов показало, что пики на кинетических кривых нагрева композитов до 150 °С соответствуют процессам дегидратации солей металлов  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , и частично, удалению остатков ДМФА, находящегося в комплексном взаимодействии с солями металлов, что соответствует снижению массы образца на 4,4 %. При этом скорость изменения массы достигает максимальных значений при 110 °С, что соответствует значениям, полученным при анализе термодинамики разложения гидратов солей металлов. Сопоставление результатов ТГА и ДСК для прекурсора  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ /ПАН приведены на рисунке 2.22.

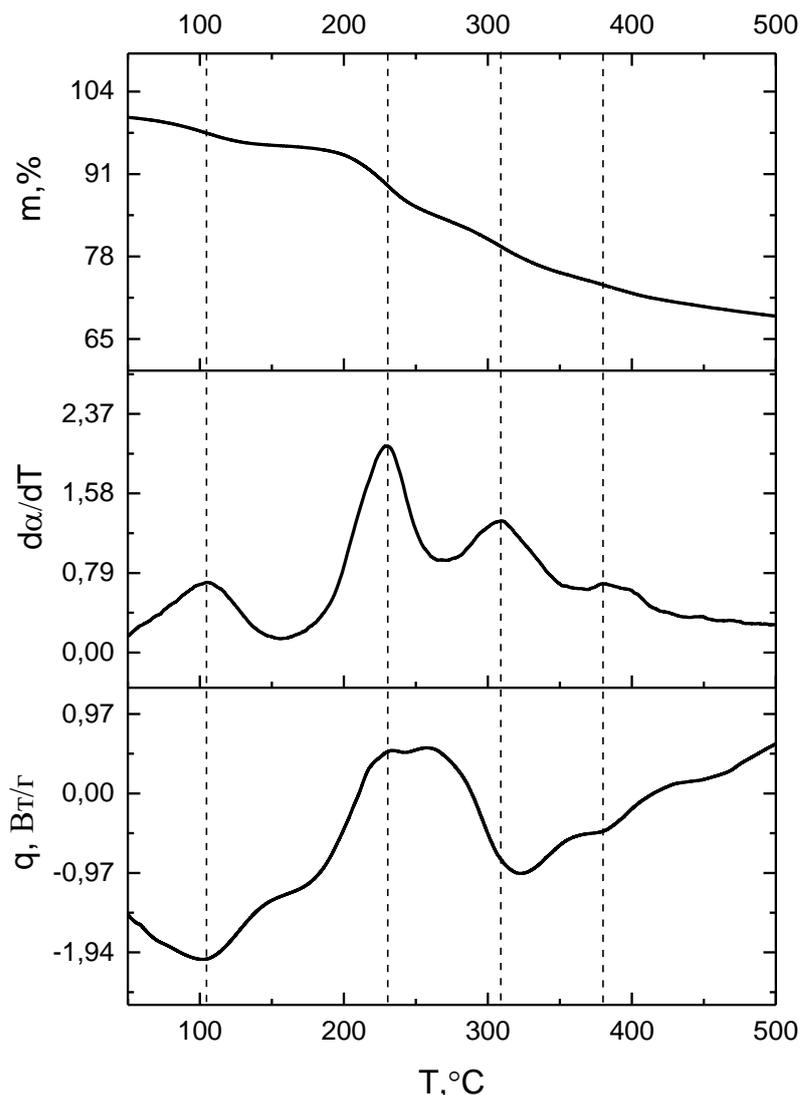


Рисунок 2.22 - Результаты ТГА (вверху) и ДСК (внизу) для  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} / \text{ПАН}$  ( $C_{\text{Ni}} = C_{\text{Co}} = 10$  масс.%)

При температуре 175 °С начинается потеря массы, характеризующаяся процессами деструкции ПАН с выделением водорода и восстановлением солей металлов. Эти процессы интенсивно протекают в интервале 185-260 °С и сопровождаются существенными потерями массы прекурсора (~ 7 %), что определяется выделением из образца газообразных продуктов реакции. К таким продуктам реакции можно отнести либо  $\text{HCl}$ , если восстановление происходит из хлорида металлов, либо  $\text{H}_2\text{O}$ , если восстановление металлов протекает из оксидов.

Процент потери массы приблизительно соответствует массе выделившихся продуктов реакции с учетом массовых соотношений металлов в солях и ПАН. Два максимума на пике проявляется ввиду экзотермического эффекта формирования системы сопряжения ПАН (второй максимум) и практически одновременным восстановлением металлов (первый максимум). Выделяющийся при деструкции ПАН водород восстанавливает металлы из хлоридов либо оксидов, поэтому формирование циклической структуры ПАН в данном прекурсор в отличие от полимера без металлов протекает практически без потери массы. Следует отметить, что для восстановления никеля из хлорида с помощью молекулярного водорода по расчетам термодинамики необходимы достаточно высокие температуры (более 300 °С). В реальности, по результатам РФА установлено наличие никеля при температуре синтеза 270 °С, что свидетельствует о протекании реакции восстановления с участием атомарного водорода, который появляется в твердой фазе прекурсора за счет отрыва от полимерной цепи ПАН.

Эндотермические эффекты в области 280-350 °С определяются началом карбонизации ПАН, но следует отметить, что данный процесс также протекает при более низких температурах ( $\Delta \sim 30$  °С), чем в отсутствие солей металлов.

При дальнейшем росте температуры потери массы прекурсоров связаны с процессами карбонизации ПАН и формировании сначала промежуточной аморфной структурой матрицы нанокмозитов, а затем графитоподобной структуры, степень аморфности и размер кристаллитов которой определяется температурой ИК-нагрева. (рисунок 2.23).

В процессе превращений в ПАН представленном на рисунке 2.23 в интервале температур 80-240°С происходит частичное дегидрирование, разрыв тройной  $-C\equiv N-$  связи и формирование циклической структуры полимера с системой  $-C=C-$  и  $-C=N-$  системой сопряжения. Из анализа таблицы 2.1 следует, что процессы превращений в ПАН при этом лимитируется диффузией продуктов химических превращений в ПАН. С другой стороны, поскольку энергия активации этих процессов  $E_a$  лежит в значениях приближенных к 20 кДж/моль, следует предполагать, что формирование системы сопряжения лимитируется

скоростью процесса, а диффузионная составляющая возникает за счет удаления остатков растворителя и сорбированной из воздуха воды.

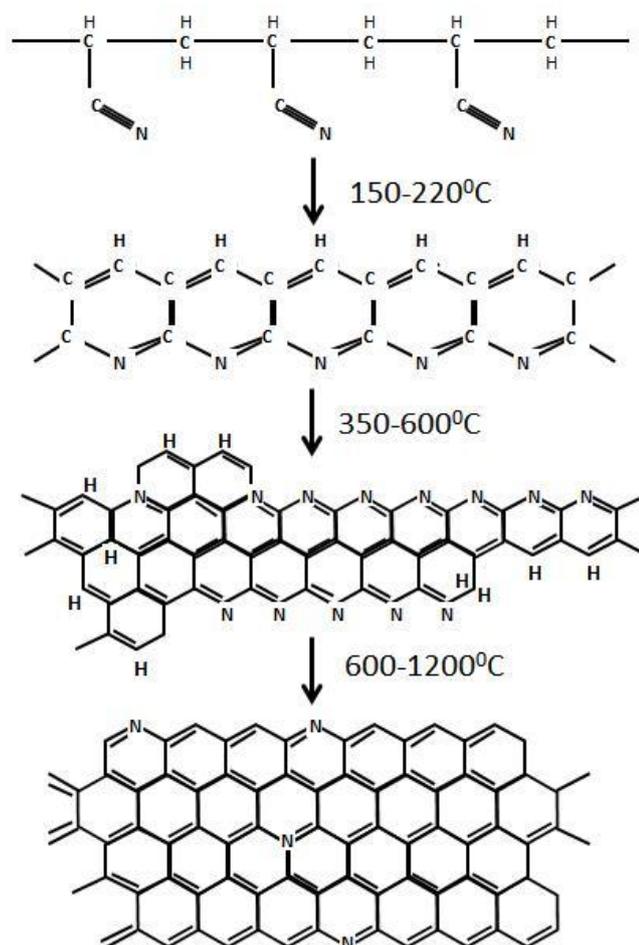


Рисунок 2.23 - Химические превращения в ПАН под воздействием ИК-нагрева

С ростом температуры до 330 °С начинается интенсивное дегидрирование основной полимерной цепи ПАН и сшивка молекул полимера между собой, что сопровождается слабым экзотермическим эффектом, а кинетическая составляющая процесса является лимитирующей, т.к. диффузия водорода протекает чрезвычайно быстро.

Далее при температурах 380-470 °С происходит карбонизация полимера с выделением газообразных продуктов ( $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{C}_3\text{H}_6$ ,  $\text{HCN}$  и др.). Образуется промежуточная аморфная углеродная фаза с термически стабильной системой сопряженных связей, которая характеризуется значительной

электрической проводимостью благодаря эффекту делокализации электронов. Данные процессы характеризуются эндотермическим эффектом и существенной потерей массы (более 16 %). Скорость химических превращений для ПАН достигает максимальной величины при 430 °С вследствие автокаталитического характера деструкции полимера. Выделение  $\text{H}_2$  и  $\text{CO}$  при ИК-нагреве приводит к восстановлению соединений  $\text{Ni}$  и  $\text{Co}$  до нульвалентного  $\text{Co}$  и  $\text{Ni}$ . Одновременно в полимере происходит частичное отщепление азота в виде  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CNH}$ , а также низкомолекулярных фракций  $\text{C}_n\text{H}_m$ . За счет межмолекулярных сшивок молекулы ПАН начинают объединяться между собой, в результате чего образуется аморфная углеродная структура.

При обработке ИК-нагревом при температурах выше 600 °С продолжают процессы карбонизации с дальнейшим отщеплением  $\text{N}$  и частично  $\text{C}$  в виде летучих соединений, за счет рекристаллизации формируется графитоподобная структура углеродного материала.

Влияние концентрации солей металлов на процессы химических превращений в прекурсорах, приводящих к образованию металлоуглеродных нанокompозитов изучалось на прекурсорах, содержащих только один металл.

Сравнение результатов термогравиметрического анализа рисунок 2.24 для образцов композита  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{ПАН}/\text{ДМФА}$  с различной концентрацией  $\text{Ni}$  ( $\text{C}_{\text{Ni}} = 10, 20$  и  $30$  масс. %) показало, что в интервале температур 30-350 °С происходит наибольшая убыль массы соответствующая 32, 38 и 44 масс.% для 2,3 и 4 образцов (рисунок 2.24). Соответственно, с ростом содержания хлорида никеля в прекурсорке возрастают потери массы в процессе ИК-нагрева, что определяется удалением газообразных продуктов реакции восстановления никеля. Более высокая термостабильность прекурсора в области низких температур (50-100 °С), содержащего 30 масс. % металла определяется меньшим количеством растворителя (ДМФА), оставшегося в материале после сушки в термошкафу.

Дальнейшее увеличение температуры приводит к равномерному уменьшению массы в интервале температур от 350 до 700 °С образцы 2,3 и 4 (рисунок 2.24) теряют 15, 19 и 18 масс. % соответственно.

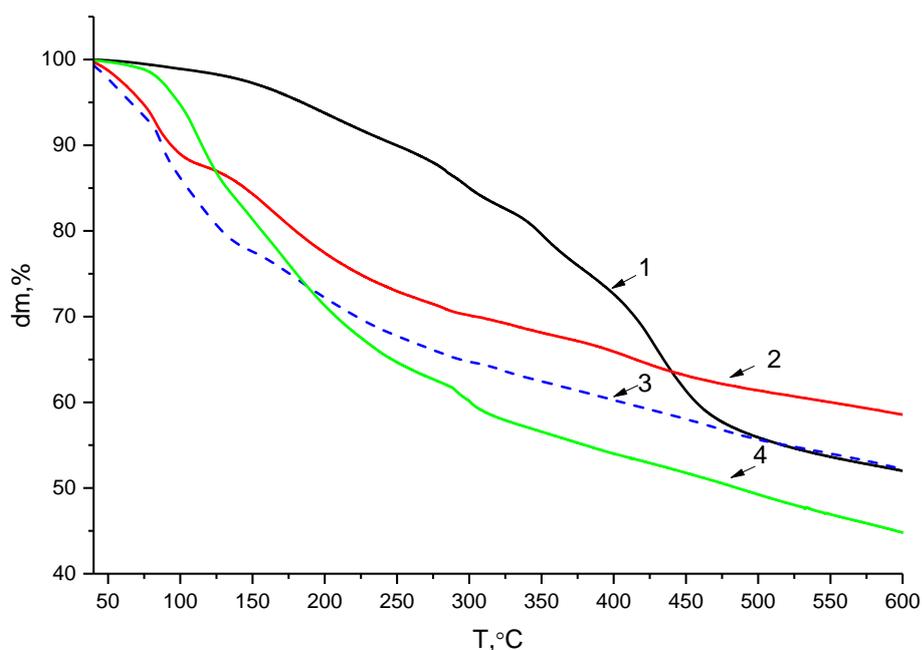


Рисунок 2.24 – Изменение массы с ростом температуры нагрева образцов: 1 – ПАН; 2– $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ /ПАН/ДМФА ( $C_{\text{Ni}}= 10$  масс.%); 3– $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ /ПАН/ДМФА ( $C_{\text{Ni}}= 20$  масс.%); 4– $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ /ПАН/ДМФА ( $C_{\text{Ni}}= 30$  масс.%).

Влияние концентрации металлов на скорость протекания процессов в прекурсорах показано на зависимостях производной степени превращения от температуры для образцов 1–  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  /ПАН ( $C_{\text{Ni}}= 10$  масс. %); 2 –  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  /ПАН ( $C_{\text{Ni}}= 20$  масс. %); 3 –  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  /ПАН ( $C_{\text{Ni}}= 30$  масс. %) (рисунок 2.25).

Из приведенных на рисунке 2.25 зависимостей  $d\alpha/dT$  от температуры видно, что увеличение концентрации Ni приводит к смещению протекающих реакций в сторону больших температур. Так максимум пика в области температур 50-120 °C, отвечающего за удаление диметилформамида и разложение гидрата хлорида никеля смещается с 70 °C для образца, содержащего 10 масс. % Ni (2) до 115 °C для образца с содержанием металла 30 масс. % (4). При этом возрастает интенсивность пиков на графиках, что показывает на рост скорости процесса разложения гидрата хлорида никеля, а рост температуры протекания процессов указывает на диффузионный характер их протекания.

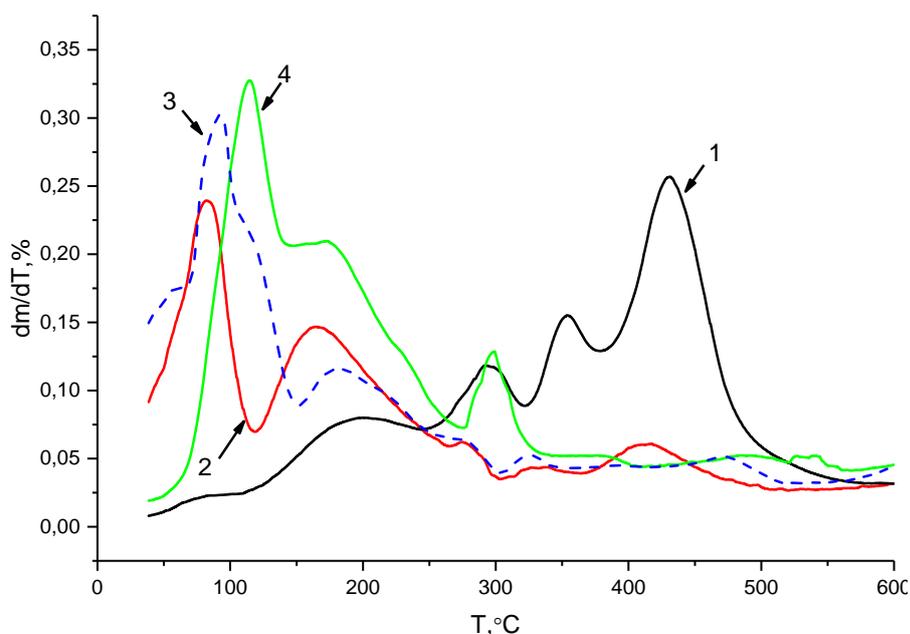


Рисунок 2.25 – Зависимость  $dm/dT$  от температуры ИК-нагрева: 1 – ПАН; 2–  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{ПАН}/\text{ДМФА}$  ( $C_{\text{Ni}}= 10$  масс.%); 3– $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{ПАН}/\text{ДМФА}$  ( $C_{\text{Ni}}= 20$  масс.%); 4– $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{ПАН}/\text{ДМФА}$  ( $C_{\text{Ni}}= 30$  масс.%).

Таким образом, анализ кинетики процессов ИК-нагрева прекурсоров показал, что в присутствии солей металлов происходит снижение температур начала протекания процессов деструкции ПАН и формирования углеродной матрицы нанокомпозитов. Установлено, что практически все процессы лимитируются кинетической стадией. Диффузия лимитирует только начальные стадии процесса в интервале температур до 140 °С, что определяется удалением комплексно-связанного с полимером растворителя (ДМФА), а также воды, образовавшейся в результате разложения кристаллогидратов солей металлов.

Восстановление металлов до нульвалентного состояния протекает в диапазоне 185-350 °С, что позволяет полностью восстановить никель и кобальт до нульвалентного состояния. В восстановлении может участвовать атомарный водород, т.к. процесс протекает в твердой фазе, водород присутствует в ней за счет дегидрирования полимерной цепи, а соли металлов распределены равномерно изначально. С ростом концентрации металлов повышается влияние диффузионной составляющей процесса, т.к. газообразные продукты восстановления металлов выделяются в большем объеме.

## 2.6 Квантово-механические расчеты строения и электронного состояния нанокompозитов содержащих Ni и Co

Особенности структуры углеродного материала на основе ПАН рассматривались в работах [57, 82] 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 [83, 84], что свидетельствует о его сильных сорбционных свойствах.

Для исследования структуры и расчета электронно-энергетических характеристик металлоуглеродных нанокompозитов NiCo/C на основе пиролизованного полиакрилонитрила (ППАН) использовалась модель монослоя углеродного материала, в котором присутствовал атом Ni или Co. Атом металла встраивался в плоскость структуры ППАН, фактически замещая четыре соседних атома углерода. В качестве замещающих элементов использовались атомы никеля и кобальта. Для выполнения расчетов нанокompозита выбирался кластер, содержащий углерод 6,7% водород, 8,71% азот и 0,67% замещающего элемента (металла). Расчеты проводились в рамках теории функционала плотности DFT с использованием потенциала B3LYP [85]. 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 2.26 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.

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.

Анализ полученных результатов для всех вариантов расположения атомов металлов позволил определить энергии связи систем и ширину запрещенной зоны  $\Delta E_g$  нанокompозита, представленных в таблице 2.2. Установлено, что введение атома металла в монослой ППАН приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны по сравнению с шириной  $\Delta E_g$  чистого ППАН.

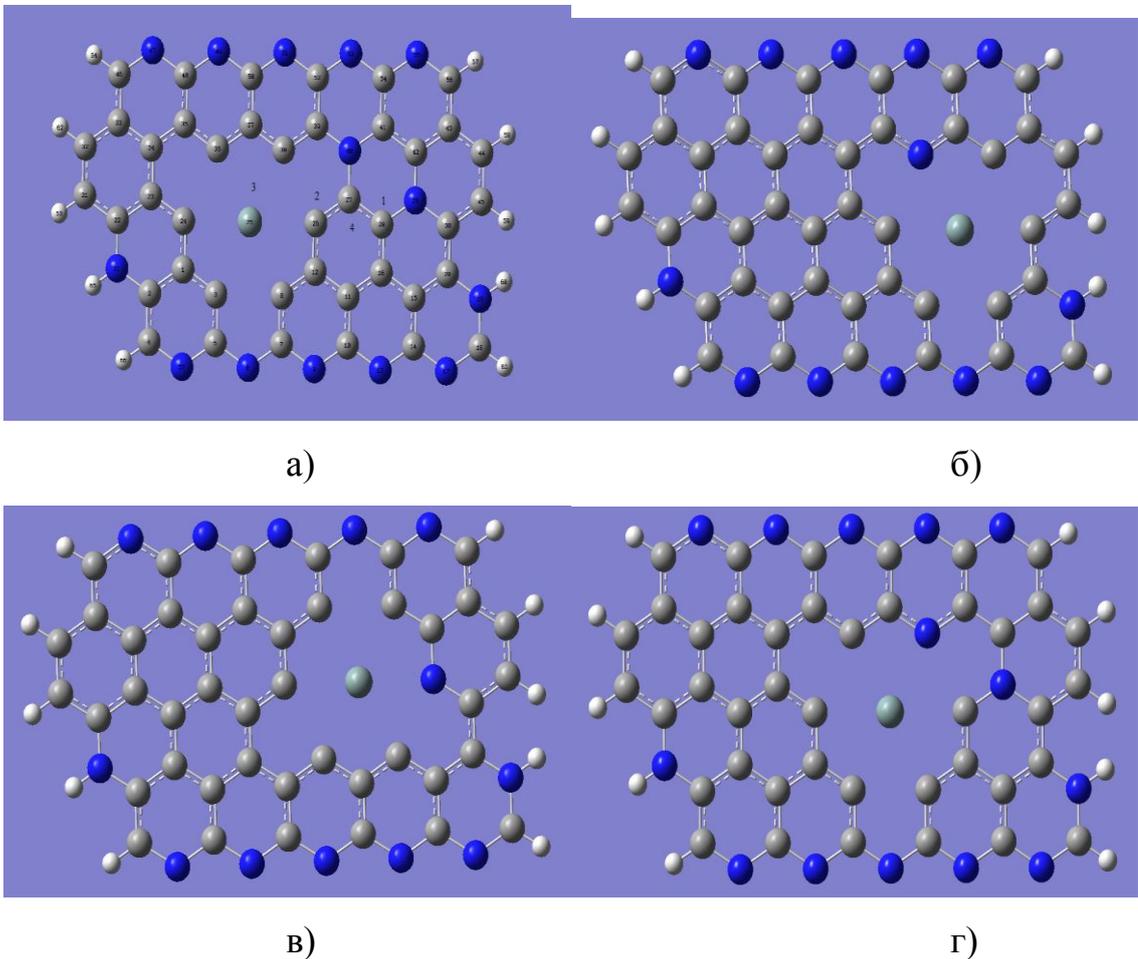


Рисунок 2.26 – Возможные варианты 1 - 4 расположения атомов металла в монослое ППАН: а) атом металла в положении 3, б) атом металла находится в положении 1, в) атом металла находится в положении 4, г) атом металла находится в положении 2.

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 монослое. 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 С. Анализ электронно-энергетического строения нанокompозита с внедренными атомами Со и Ni показывает, что соответствующие им уровни дают вклад в дно зоны проводимости, что также приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны по сравнению с  $\Delta E_g$  чистого ППАН.

Таблица 2.2 Основные характеристики нанокompозита на основе ППАН с атомами кобальта и никеля для различных вариантов (1 – 4) их расположения в плоскости системы:  $E_{св}$  - энергия связи,  $\Delta E_g$  - ширина запрещенной зоны.

	Кобальт		Никель	
	$E_{св}$ , эВ	$\Delta E_g$ , эВ	$E_{св}$ , эВ	$\Delta E_g$ , эВ
1	2,65	0,73	2,71	0,84
2	2,37	0,33	2,73	0,98
3	1,71	0,28	2,70	0,73
4	1,44	0,33	2,71	0,76
ППАН	$E_{св}= 7,69$ эВ		$\Delta E_g=3,4$ 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).

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	Никель
1	$q_{Me}$	1,12	1,05
	$q_{ср.соседей}$	-0,34	-0,73
2	$q_{Me}$	1,28	1,12
	$q_{ср.соседей}$	-0,20	-0,51
3	$q_{Me}$	0,98	0,91
	$q_{ср.соседей}$	-0,41	-0,31
4	$q_{Me}$	1,18	1,07
	$q_{ср.соседей}$	-0,35	-0,53

Результаты расчетов 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.

В рамках теории функционала плотности DFT с использованием потенциала V3LYP 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 Ni и Co в матрице нанокompозита показал соответствие межатомным расстояниям в кубической решетке соответствующего сплава. По результатам расчета электронно-энергетического состояния такой системы установлено, что внедрение атомов металла приводит к существенному уменьшению ширины запрещенной зоны композита по сравнению с ППАН, что позволяет управлять электрофизическими свойствами нанокompозитов.

## 2.7 Выводы по главе 2

По результатам УФ спектроскопии показано, что на стадии сушки происходит образование комплексной связи между  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и ПАН и  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и ПАН, что способствует образованию раствора с дисперсно распределенными  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в ПАН. На основании термодинамических расчетов химических процессов методом минимизации свободной энергии Гиббса, а также изучения кинетики гетерогенных химических реакций под действием ИК-нагрева в прекурсорах  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ /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 никеля, в которых растворяется восстановленный кобальт, что определяется различиями в температурах восстановления металлов. В качестве восстановителя выступают продукты пиролиза ПАН, в частности  $\text{H}_2$  и  $\text{CO}$ . Установлено, что энергии активации процессов для всех прекурсоров  $> 20$  кДж/моль, что свидетельствует о том, что процессы химических превращений лимитируются кинетической стадией, а не диффузией.

В рамках теории функционала плотности DFT с использованием потенциала V3LYP 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 Ni и Co в матрице нанокompозита показал соответствие межатомным расстояниям в кубической решетке соответствующего сплава. По результатам расчета 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.

## ГЛАВА 3 РАЗРАБОТКА ОСНОВ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОКОМПОЗИТОВ NiCo/C

### 3.1 Влияние условий процесса синтеза на структуру и фазовый состав нанокompозитов Ni/C и NiCo/C

Структура и фазовый состав нанокompозитов были изучены с помощью методов порошковой дифрактометрии. Исследования проводилась на дифрактометре Rigaku Ultima IV на монохроматизированном (монохроматор - графит)  $\text{CuK}\alpha$  и  $\text{CoK}\alpha$  -излучении. Схема съемки - фокусировка по Бреггу-Брентано. Спектры обрабатывали с использованием программного пакета PDXL, параметры субструктуры определялись методом аппроксимации, период решетки определялся методом экстраполяции.

Средний размер области когерентного рассеяния (ОКР) металлсодержащих наночастиц в составе нанокompозитов оценивался при помощи уравнения 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.;

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

$\theta$  – дифракционный угол, рад.

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

В процессе ИК-пиролиза в прекурсор  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} / \text{ПАН}$  происходит ряд химических превращений. Из результатов исследования прекурсора нанокompозита NiCo/C установлено, что процессы циклизации

нитрильных групп и образование  $-C=C-$  и  $-C=N-$  системы полисопряжения приходят при меньших температурах в присутствии металлов. Металлы координируются с нитрильными группами полимера, за счет чего осуществляется равномерное распределение их по объему прекурсора и образование сопряженных  $-C=N-$  связей в ПАН затруднено. Преимущественно протекает формирование  $-C=C-$  системы сопряжения. В результате обработки ПАН при температурах  $T \leq 200$  °С, происходит перекомплексование. При этом металлы группы железа образуют различные комплексы с полимером, преимущественно с системой  $-C=N-$  сопряжения и остатками  $-C\equiv N$  групп. При более высоких температурах ИК-нагрева происходит карбонизация ПАН с образованием углеродной матрицы нанокompозита, имеющей графитоподобную структуру, во многом аналогичную турбостратному графиту, т.е. графитовому материалу, имеющему различный размер кристаллитов и, соответственно, различное значение межплоскостных расстояний  $L_{002}$  в этих кристаллитах. В процессе карбонизации ПАН происходит выделение различных газообразных продуктов. По данным масс-спектрометрии [58] в продуктах пиролиза ПАН обнаружены ионы с массами: 1; 2; 16; 17; 18; 27; 28; 42; 43; 44. Эти массы соответствуют газообразным продуктам пиролиза  $H_2(2)$ ,  $CH_4(16)$ ,  $NH_3(17)$ ,  $H_2O(18)$ ,  $HCN(27)$ ,  $CO(28)$ ,  $C_3H_6(42)$ ,  $C_2H_4=NH(43)$ ,  $CO_2(44)$ .

В условиях ИК-нагрева прекурсоров, наряду с формированием графитоподобной структуры матрицы, происходит эффективное восстановление солей Ni и Co продуктами деструкции ПАН, в частности  $H_2$  и CO,  $NH_3$ .

По результатам РФА установлено, что нанокompозиты Ni/C и NiCo/C представляют собой углеродный нанокристаллический материал – матрицу, в которой присутствуют наночастицы Ni, Co или NiCo. На рисунке 3.1 представлены дифрактограммы нанокompозитов Ni/C ( $C_{Ni} = 20$  масс. %), полученных при различных температурах ( $Cu_{K\alpha}$ -излучение).

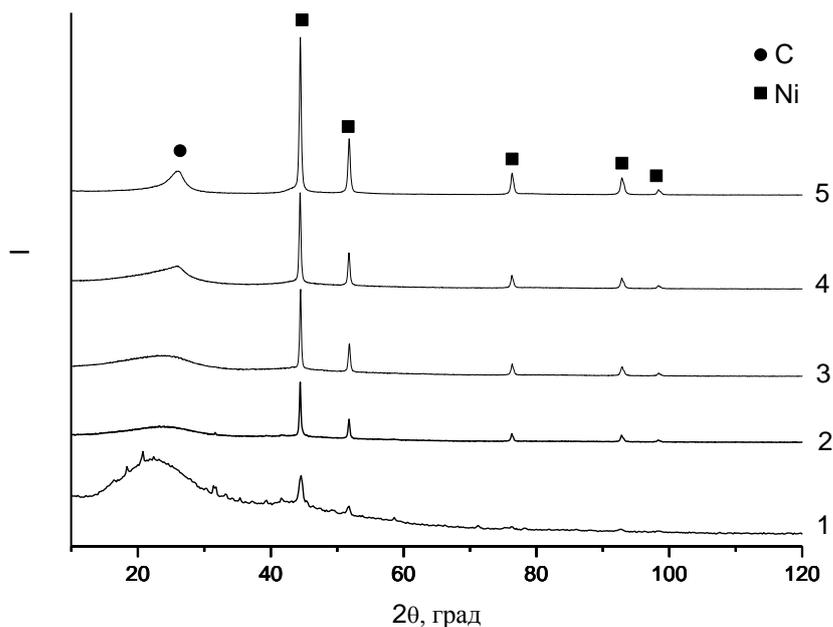


Рисунок 3.1 – Дифрактограммы нанокompозитов Ni/C, синтезированных при различных температурах: 1 – 400 °C; 2 – 500 °C; 3 – 600 °C; 4 – 700 °C; 5 – 800°C

На дифрактограммах образцов нанокompозитов Ni/C в области углов  $13^{\circ}$  –  $30^{\circ}$  фиксируется аморфное гало, характерное для слабоупорядоченных углеродных структур, что определяется малым размером (1-2 нм) областей когерентного рассеяния кристаллитов графитоподобной фазы и наличием аморфной углеродной составляющей. Наиболее четко это прослеживается в образцах, синтезированных в интервале температур 400-600 °C.

В интервале температур синтеза  $T \leq 600$  °C структура углеродной матрицы с точки зрения РФА аналогична структуре турбостратного графита. Аморфное гало на рентгенограммах связано с нерегулярным смещением графеновых плоскостей друг относительно друга и малым размером областей когерентного рассеяния кристаллитов графитоподобной фазы.

С ростом температуры синтеза в полиакрилонитриле развиваются процессы карбонизации, приводящие к формированию графитоподобной структуры, степень упорядочения которой зависит от температуры ИК-нагрева. Так при  $T = 700$  °C наблюдается выраженный максимум при  $2\theta = 26,3^{\circ}$ , характерный для

графита, при этом снижается относительное содержание аморфного углерода (рисунок 3.2).

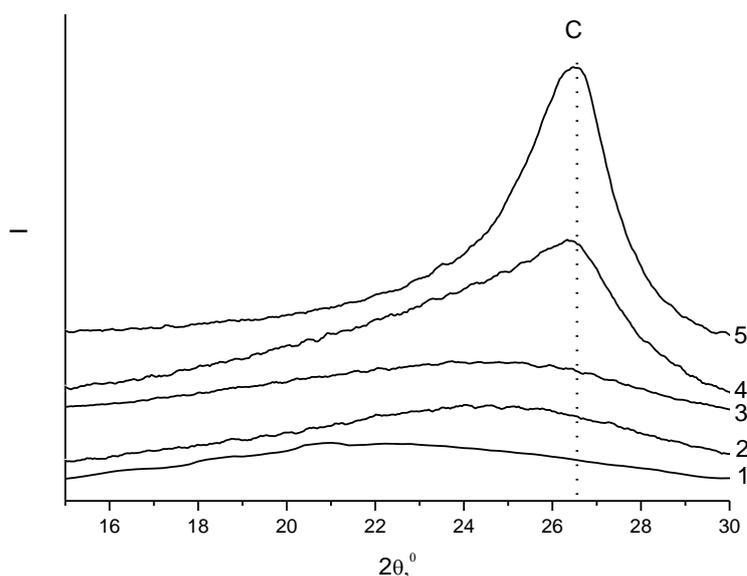


Рисунок 3.2 – Дифрактограммы нанокompозитов Ni/C, полученных при различных температурах (область углов  $2\theta = 15 \div 30^\circ$ ): 1 – 400 °C; 2 – 500 °C; 3 – 600 °C; 4 – 700 °C; 5 – 800 °C

В процессе ИК-нагрева в диапазоне 300-400 °C происходит восстановление никеля с формированием наночастиц. Восстановление происходит из оксида и хлорида никеля, о чем свидетельствуют слабые рефлексии соответствующих фаз на дифрактограмме образцов нанокompозитов, синтезированных при  $T = 400^\circ\text{C}$ , что подтверждает результаты расчета термодинамики и изучения кинетики химических превращений в прекурсорах. С ростом температуры синтеза до 800 °C возрастает интенсивность рефлексии фазы никеля ( $44,45^\circ$ ;  $51,8^\circ$ ;  $76,3^\circ$ ;  $92,9^\circ$ ;  $98,4^\circ$ ;  $122^\circ$ ) без изменения положения (рисунок 3.1), что свидетельствует об увеличении среднего размера ОКР.

По результатам РФА проведен расчет распределения наночастиц металла в нанокompозите по размерам. Средний размер наночастиц никеля составил 15-25 нм, в зависимости от температуры проведения процесса ИК-пиролиза прекурсора. Так в нанокompозитах, полученных при  $T = 600^\circ\text{C}$  средний размер наночастиц

составил 14-16 нм, а при  $T = 700$  °С преимущественно фиксируются наночастицы со средним размером 25-27 нм.

Введение в прекурсор второго металла - кобальта - приводит к формированию металлоуглеродных наноконкомпозитов, содержащих наночастицы твердого раствора Ni-Co различного состава.

На рисунке 3.3. представлены дифрактограммы наноконкомпозитов NiCo/C ( $C_{Ni} = C_{Co} = 10$  масс. %).

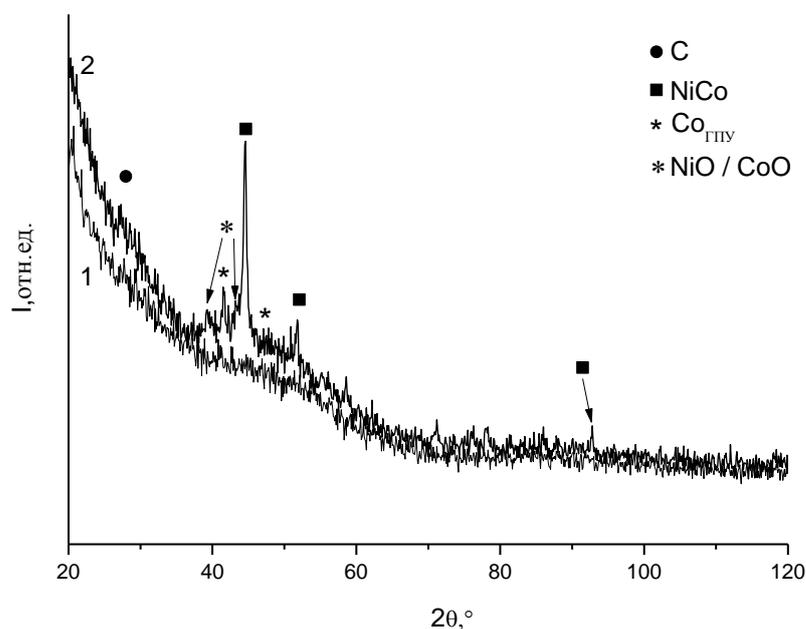


Рисунок 3.3 – Дифрактограммы наноконкомпозитов NiCo/C ( $C_{Ni} = C_{Co} = 10$  масс. %), полученных при различных температурах: 1 – 200 °С; 2 – 270 °С

На дифрактограммах образцов наноконкомпозитов NiCo/C, синтезированных при температуре 200 °С, в области углов  $2\theta = 35-60^\circ$  и  $75-100^\circ$  фиксируется аморфное гало, которое можно отнести к фазам хлоридов никеля и кобальта, а также очень мелким, рентгеноаморфным, наночастицам оксидов соответствующих металлов. Тогда как на дифрактограмме наноконкомпозитов, синтезированных при 270 °С, наблюдается фаза, имеющая ГЦК-решетку с углами дифракции  $44,5^\circ$  и  $51,7^\circ$ , которую можно отнести к твердому раствору Ni-Co. Также наблюдаются рефлексы, отвечающие оксидам металлов и гексагональной

модификации кобальта. Средний размер наночастиц металлической фазы составляет 8-10 нм. Следует отметить, что образование наночастиц металлов и твердого раствора Ni-Co происходит при достаточно низких температурах (270 °C), что свидетельствует о восстановлении металлов молекулярным либо атомарным водородом, выделяющимся при деструкции ПАН в процессе ИК-нагрева.

Из-за близкого расположения пиков отвечающих за присутствие фазы Ni и Co идентификация состава затруднена, однако согласно проведенным расчетам термодинамики при 270 °C возможно образование твердого раствора NiCo, это подтверждает также параметр решетки рассчитанный по результатам РФА и составляющий 0,3527 нм. Согласно зависимости 1.13 параметр решетки 0,3527 нм соответствует составу  $Ni_{0,6}Co_{0,4}$ . Оставшийся кобальт присутствует в виде низкотемпературной фазы имеющей ГПУ-решетку. Изменения в углеродной составляющей при температурах 200-270 °C практически не происходят.

С ростом температуры синтеза происходит увеличение интенсивностей пиков соответствующей металлической фазы рисунок 3.4.

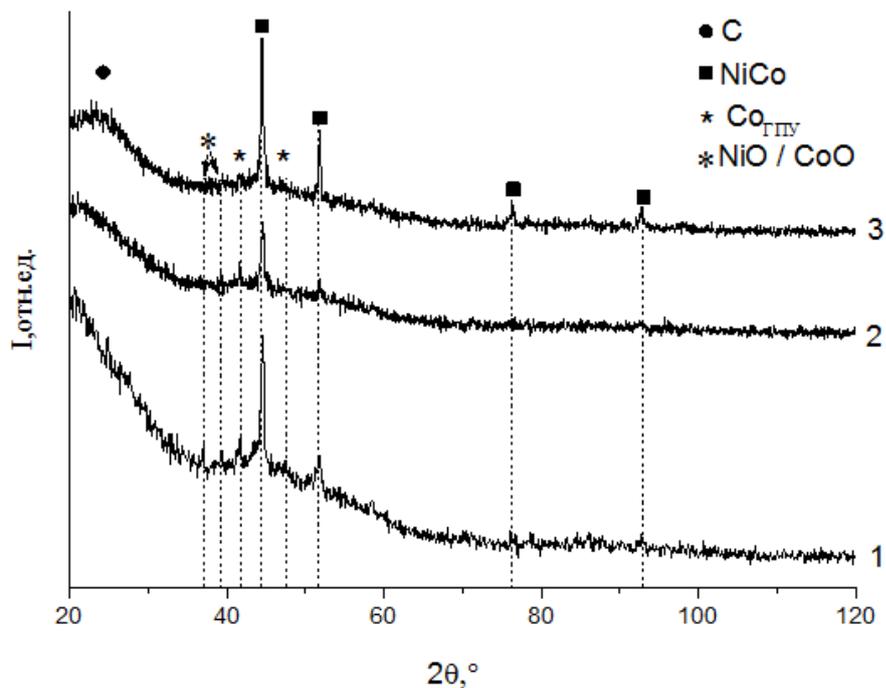


Рисунок 3.4 – Дифрактограммы нанокмозитов NiCo/C ( $C_{Ni}=C_{Co}=10$  масс. %), полученных при различных температурах: 1– 350 °C; 2 – 400 °C; 3 – 500 °C

При увеличении температуры синтеза с 350 до 500 °С происходит рост среднего размера кристаллитов металлической фазы – его значение возрастает с 10-12 до 22-24 нм (таблица 3.1). На дифрактограммах образцов синтезированных при температурах 350 °С, 400 °С и 500 °С присутствуют пики с максимумами на углах  $2\theta$  равных 44,5°; 51,7°, а также при температуре синтеза 500 °С наблюдаются рефлексы с максимумами на углах 76,4° и 92,8°, которые соответствуют именно сплаву NiCo. Т.е. происходит рост и упорядочивание структуры наночастиц сплава Ni-Co. При этом снижается относительная интенсивность рефлексов ГПУ-кобальта, увеличивается параметр решетки, что свидетельствует о формировании твердого раствора Ni-Co на основе никеля, имеющего ГЦК-решетку.

На рисунке 3.5 представлены дифрактограммы образцов нанокomпозитов NiCo/C синтезированных при температурах  $T \geq 500^\circ\text{C}$ .

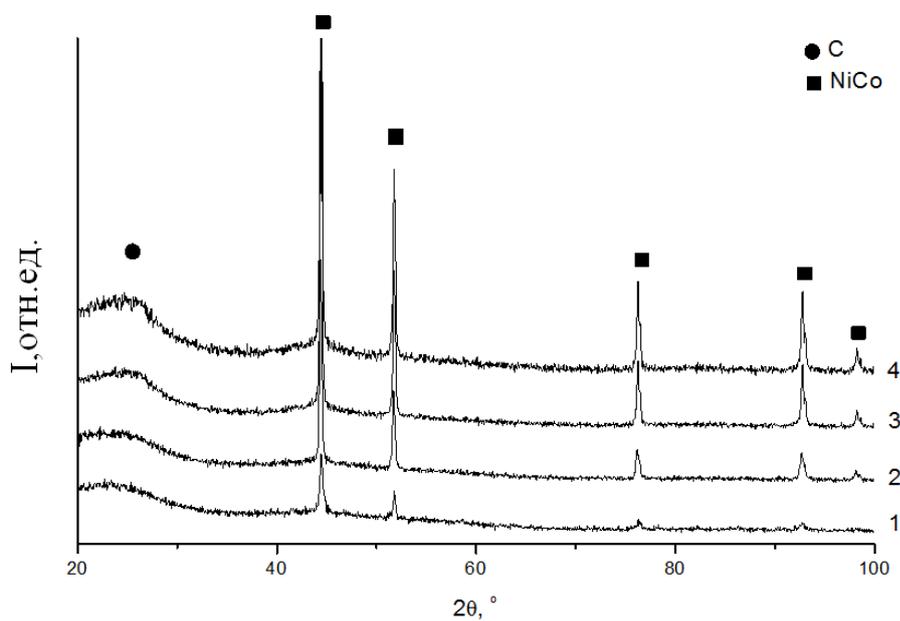


Рисунок 3.5 – Дифрактограммы нанокomпозитов NiCo/C ( $C_{\text{Ni}}=C_{\text{Co}}=10$  масс. %), полученных при различных температурах: 1 – 500 °С; 2 – 600 °С; 3 – 700 °С; 4 – 800 °С.

На дифрактограммах наблюдаются четко выраженные рефлексы твердого раствора NiCo ( $2\theta = 43,5^\circ; 51,5^\circ; 76^\circ; 92^\circ$ ). Ввиду того, что линии Ni и Co лежат

в очень близком диапазоне углов, идентификация наночастиц сплава осуществлялась по значениям параметра решетки, который составил 0,3531 нм, что соответствует составу  $\text{Ni}_{0,5}\text{Co}_{0,5}$  (при  $T=800\text{ }^\circ\text{C}$ ).

На рисунке 3.6 представлены фрагменты дифрактограмм нанокomпозитов NiCo/C в области больших углов дифракции, синтезированных при различных температурах.

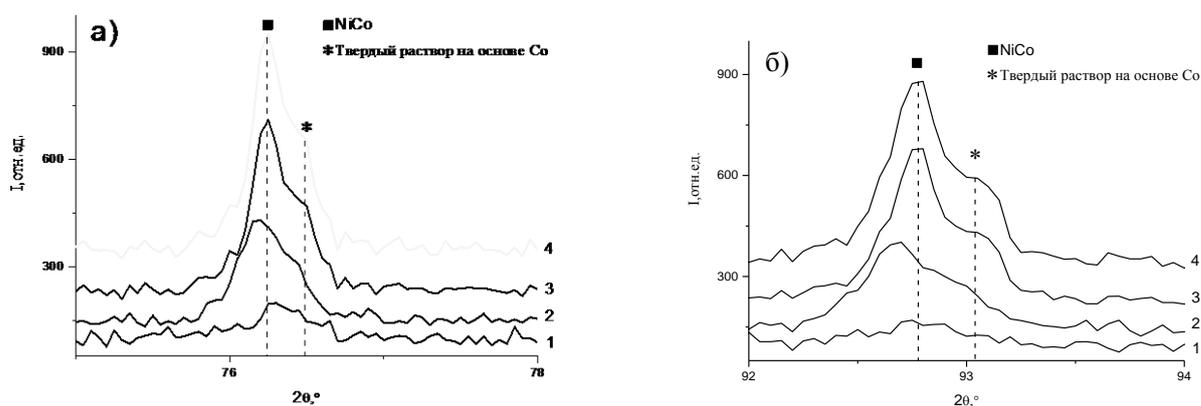


Рисунок 3.6 – Дифрактограммы нанокomпозитов NiCo/C ( $C_{\text{Ni}}=C_{\text{Co}}=10$  масс. %), полученных при различных температурах: 1–500 °C; 2–600 °C; 3–700 °C; 4–800 °C  
а) 75-80 °2θ; б) 92-94 °2θ

Из анализа данных зависимостей следует, что растворение металлов друг в друге происходит постепенно, с ростом температуры синтеза. Так в интервале температур синтеза 500-600 °C существенно возрастает интенсивность рефлексов, отвечающих сплаву по сравнению с рефлексами кобальта, т.к. наблюдается сдвиг максимума влево, что свидетельствует о росте периода кристаллической решетки.

По результатам РФА рассчитаны средние размеры ОКР металлических наночастиц. Результаты приведены на рисунок 3.7.

Также как и в случае нанокomпозитов Ni/C наблюдается рост интенсивности гало в области углов  $2\theta = 20 - 30\text{ }^\circ$ , которое отвечает углеродной графитоподобной матрице нанокomпозитов. Несимметричность гало определяется как нанокристаллической структурой углеродной матрицы, так и присутствием

значительной доли аморфной составляющей. С увеличением температуры синтеза от 500 до 800 °С максимум гало смещается в сторону больших углов, соответствующих фазе графита ( $2\theta = 27^\circ$  при  $\text{Cu}_{K\alpha}$  излучении), что свидетельствует об увеличении размеров областей когерентного рассеяния кристаллитов и уменьшении аморфной составляющей углеродной матрицы.

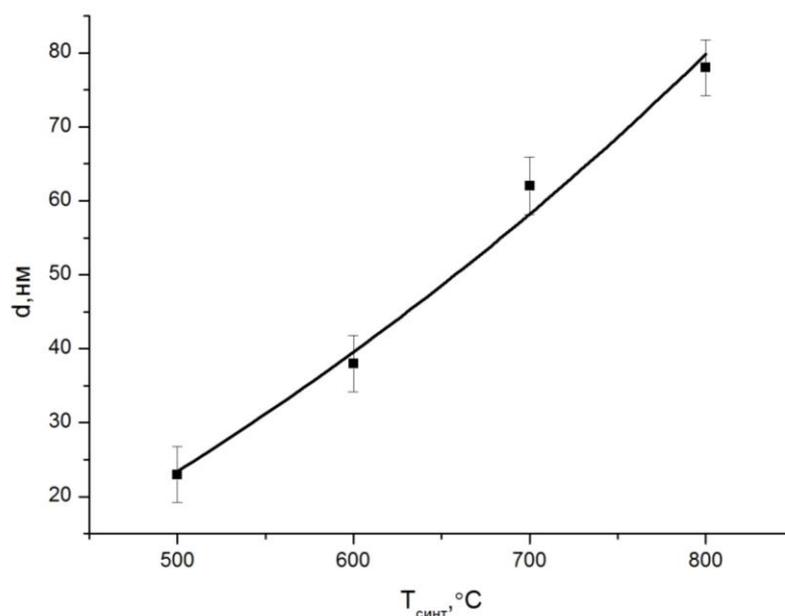


Рисунок 3.7 – Зависимость среднего размера кристаллитов (наночастиц) NiCo от температуры синтеза нанокompозитов

При анализе диаграммы состояния системы Ni-Co (рисунок 1.12) в области больших концентраций Co возможно образование  $\alpha$  и  $\epsilon$  кобальта, отличающихся типом кристаллической решетки. Также нами было установлено, что на практике в составе нанокompозитов также возможно одновременное формирование у наночастиц кобальта как ГЦК, так и ГПУ решетки. Поэтому проведены исследования возможности получения различных фаз кобальта в процессе синтеза нанокompозита NiCo/C путем варьирования соотношения никеля и кобальта. Для этого были синтезированы нанокompозиты с исходным соотношением металлов в прекурсор  $\text{Ni}:\text{Co} = 1:4$ . Для исследования методом РФА образцов NiCo/C с исходным соотношением металлов  $\text{Ni}:\text{Co}=1:4$  использовалось  $\text{Co}_{K\alpha}$  - излучение.

На рисунке 3.8 представлены дифрактограммы образцов нанокompозитов NiCo/C с исходным содержанием Ni и Co равным 4 и 16 масс.% соответственно, синтезированных при различных температурах.

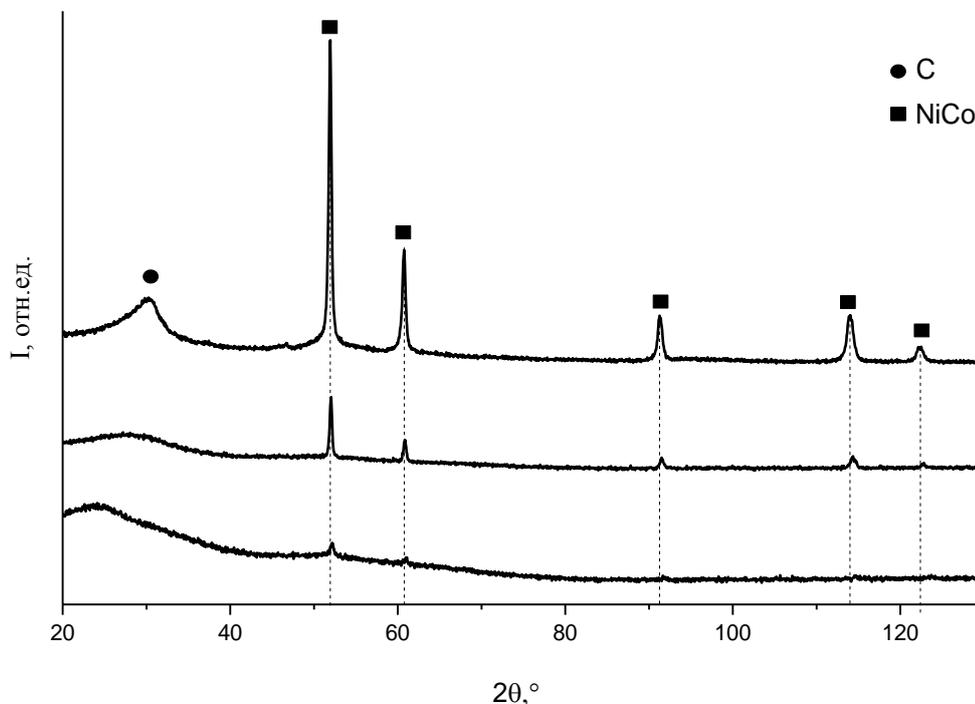


Рисунок 3.8 – Дифрактограммы нанокompозитов NiCo/C, синтезированных при различных температурах (Ni:Co=1:4): 1 - 350 °C. 2 - 600°C, 3 - 800 °C

По результатам РФА (рисунок 3.8) установлено, что формирование металлических наночастиц возможно во всем представленном диапазоне температур синтеза. На дифрактограмме нанокompозитов, синтезированных при 350 °C, присутствуют рефлексы с углами  $2\theta = 52^\circ$ ;  $60,8^\circ$ ;  $91^\circ$ ;  $114^\circ$ , отвечающие фазам металлов (Ni, ГЦК-Co или сплава NiCo) (рисунок 3.8). Низкая интенсивность данных рефлексов и достаточно высокий уровень фона свидетельствуют о малом размере наночастиц. Оценка среднего размера ОКР металлических наночастиц показала значения 8-10 нм. Также в области углов  $2\theta$  от 20 до  $40^\circ$  наблюдается аморфное гало, отвечающее углеродной матрице нанокompозита.

С ростом температуры синтеза происходит рост размеров металлических наночастиц. Для образцов, синтезированных при температуре 600 и 800 °С наблюдаются четко выраженные рефлексы твердых растворов NiCo ( $2\theta = 51^\circ, 60^\circ, 91^\circ, 114^\circ$ ).

Рост интенсивности рефлексов металлов с увеличением температуры синтеза свидетельствует об увеличении средних размеров наночастиц сплава. По результатам РФА рассчитан средний размер кристаллитов металлической фазы. Расчет показал, что с увеличением температуры синтеза происходит существенный рост среднего размера ОКР наночастиц сплава от 32-35 до 80 нм, т.е. более чем в 2 раза.

На рисунке 3.9 представлен участок дифрактограммы (50-64 °) из анализа которого очевидно, что увеличение температуры синтеза от 600 до 800 °С, приводит к сдвигу максимумов пиков в сторону меньших углов, что свидетельствует об увеличении значения параметра решетки и, соответственно, росте концентрации кобальта в твердом растворе [54].

Ввиду того, что рефлексы, отвечающие фазам Ni, ГЦК-Co и NiCo, лежат в очень близком диапазоне углов, фазовый анализ наночастиц сплава осуществлялся по значениям параметра решетки. Установлено, что постоянная решетки для образцов синтезированных при 600 °С и 800 °С, составляет соответственно 0,3528 и 0,3541 нм, что свидетельствует об увеличении содержания кобальта в сплаве. Т.е. формирование сплава происходит за счет постепенного растворения кобальта в никеле с одновременным переходом кобальта из ГПУ-модификации в ГЦК, что в дальнейшем также было подтверждено результатами исследований магнитных свойств.

На рисунке 3.10 представлена часть дифрактограммы нанокomпозитов NiCo/C в области малых углов (20-40 °), характеризующая изменения структуры углеродной матрицы нанокomпозита.

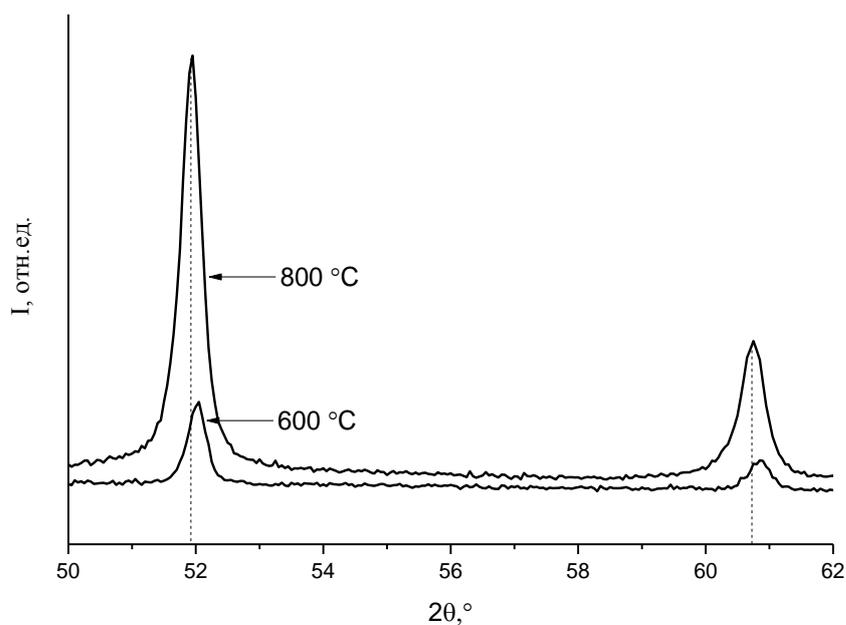


Рисунок 3.9 – Фрагмент дифрактограмм нанокomпозитов NiCo/C, синтезированных при температурах: а - 600 и б - 800 °C

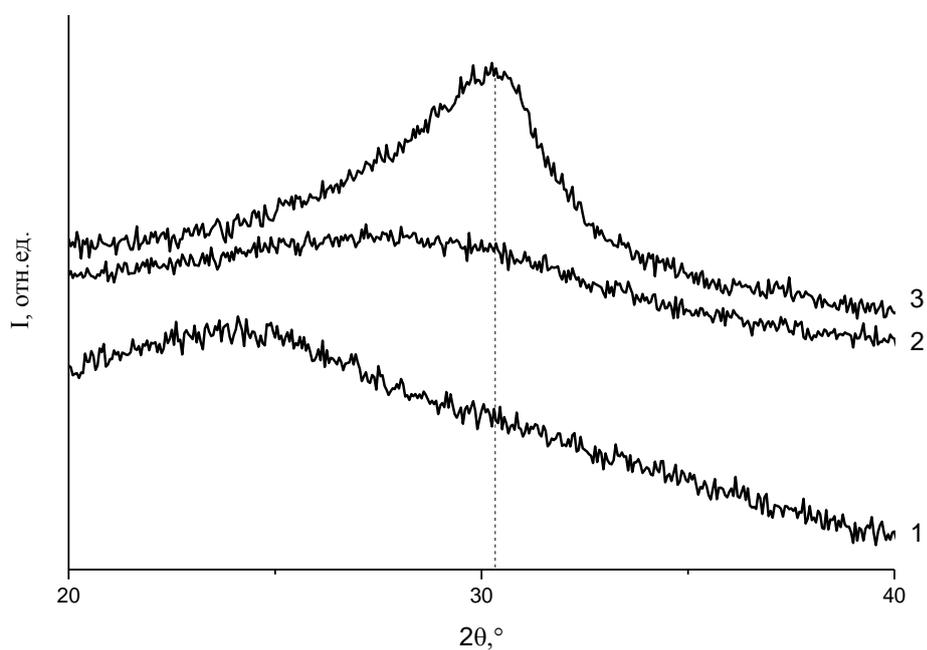


Рисунок 3.10 – Дифрактограммы нанокomпозитов NiCo/C (CoK $\alpha$ -излучение), синтезированных при различных температурах в области малых углов: 1 - 350 °C, 2 - 600 °C, 3 - 800 °C

Результаты дифрактометрии показали, что увеличение температуры синтеза нанокompозитов приводит к увеличению среднего размера кристаллитов сплава NiCo (таблица 3.1), на дифрактограммах это показано значительным увеличением интенсивности рефлексов, отвечающих соответствующей фазе.

Таблица 3.1 Рентгенографические характеристики нанокompозитов Ni/C и NiCo/C, синтезированных при различных условиях.

	Температура синтеза, °C	Массовая доля Me в прекурсоре, C <sub>Me</sub> масс. %		Парам. Решетки, нм.	Размер ОКР, нм	Состав сплава
		Ni	Co			
1.	400	100		0,3522	33	
2.	500	100		0,3523	37	
3.	600	100		0,3524	44	
4.	700	100		0,3525	52	
5.	800	100		0,3525	66	
6.	270	10	10	0,3526	10	Ni <sub>0,7</sub> Co <sub>0,3</sub>
7.	350	10	10	0,3526	12	Ni <sub>0,7</sub> Co <sub>0,3</sub>
8.	400	10	10	0,3527	16	Ni <sub>0,6</sub> Co <sub>0,4</sub>
9.	500	10	10	0,3527	23	Ni <sub>0,6</sub> Co <sub>0,4</sub>
10.	600	10	10	0,3530	38	Ni <sub>0,5</sub> Co <sub>0,5</sub>
11.	700	10	10	0,3530	62	Ni <sub>0,5</sub> Co <sub>0,5</sub>
12.	800	10	10	0,3531	78	Ni <sub>0,5</sub> Co <sub>0,5</sub>
13.	600	4	16	0,3539	34	Ni <sub>0,1</sub> Co <sub>0,9</sub>
14.	800	4	16	0,3541	76	Ni <sub>0,05</sub> Co <sub>0,95</sub>
15.	600	16	4	0,3527	53	Ni <sub>0,6</sub> Co <sub>0,4</sub>
16.	600	5	5	0,3529	32	Ni <sub>0,5</sub> Co <sub>0,5</sub>
17.	600	15	15	0,3530	47	Ni <sub>0,5</sub> Co <sub>0,5</sub>
18.	600	20	20	0,3530	54	Ni <sub>0,5</sub> Co <sub>0,5</sub>

При увеличении температуры ИК отжига от 270 до 800 °C средний размер ОКР увеличивается с 10 до 78 нм. При этом изменение соотношения металлов в прекурсоре приводит к изменению параметра решетки полученного сплава. Так для соотношения металлов 1:1 при T<sub>отж</sub>=800°C параметр решетки a=0,3531 нм, а при соотношении 1:4 a=0,3541нм.

Методом РФА показано, что формирование наночастиц сплава NiCo происходит в диапазоне температур 400-800 °C за счет восстановления хлоридов

и оксидов никеля и кобальта. С увеличением температуры синтеза происходит увеличение среднего размера наночастиц металлической фазы от 11 до 81 нм. Рост концентрации металла в прекурсоре от 10 до 40 масс. % приводит к росту среднего размера наночастиц NiCo от 32 до 54 нм. Изменение соотношения металлов не приводит к существенному изменению размеров металлических наночастиц, но оказывает влияние на стехиометрический состав наночастиц сплава.

### **3.2 Влияние температуры синтеза на структуру углеродной матрицы нанокompозитов методом комбинационного рассеяния света**

Структуру углеродной матрицы нанокompозитов NiCo/C исследовали методом комбинационного рассеяния света (КРС) на спектрометре комбинационного рассеяния Renishaw inVia Raman microscope, оснащённом Ar<sup>+</sup> – лазером с длиной волны 514,5 нм. В диапазоне 100 – 3000 см<sup>-1</sup>, спектрометр обеспечивает разрешение 1,5 см<sup>-1</sup>. Максимальная мощность лазера 5Вт. С целью получения спектра с наибольшим соотношением сигнал-шум мощность лазерного излучения изменяется путем подбора фильтров (0,001-100%). Дегradации образцов под воздействием лазерного излучения не обнаружено. Наилучшие результаты были получены при 100% мощности лазерного излучения. Для измерения готовились образцы в виде пленок нанокompозита NiCo/C на кварцевых подложках.

На рисунке 3.11 приведены спектры КРС. Для всех образцов в области 1340 – 1358 см<sup>-1</sup> помимо G-пика присутствует так называемый D-пик, который связывают с колебаниями деформированных С-С связей углерода с sp<sup>2</sup>-типом гибридизации.

По положению данных пиков и соотношению их интенсивностей можно сделать вывод об упорядочивании структуры матрицы нанокompозита с ростом температуры синтеза. Кроме того, в спектрах КРС присутствуют полосы в

диапазоне волновых чисел  $1430 - 1480 \text{ см}^{-1}$ , ответственные за присутствие аморфного углерода.

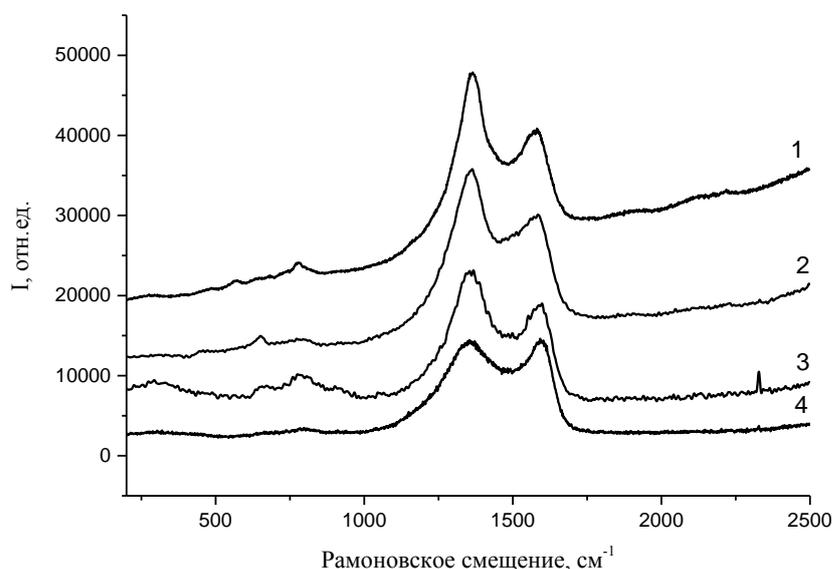


Рисунок 3.11 – Спектры комбинационного рассеяния света нанокompозитов NiCo/C синтезированных при различных температурах: 1-  $200^\circ\text{C}$ , 2-  $400^\circ\text{C}$ , 3-  $600^\circ\text{C}$ , 4-  $800^\circ\text{C}$ .

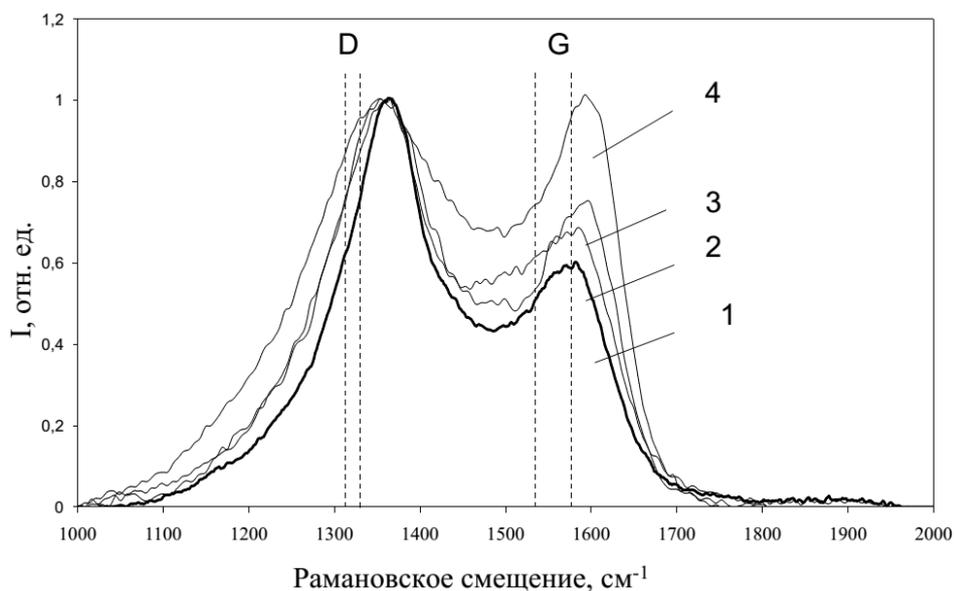


Рисунок 3.12 – Приведенные спектры комбинационного рассеяния света нанокompозитов NiCo/C синтезированных при различных температурах: 1-  $200^\circ\text{C}$ , 2-  $400^\circ\text{C}$ , 3-  $600^\circ\text{C}$ , 4-  $800^\circ\text{C}$ .

Представленные на рисунке 3.12 приведенные спектры КРС позволяют сделать предположение, что с увеличением температуры синтеза нанокomпозитов структура углеродной матрицы претерпевает ряд изменений, проявляющихся в процессах рекристаллизации аморфной части углерода в наноструктурированную, т.е. происходит переход от турбостратной графитоподобной структуры к нанокристаллической с меньшим диапазоном размеров ОКР графита. В образце, синтезированном при 200 °С, соотношение интенсивностей  $I_D/I_G=1,8$ , что соответствует нанокристаллической форме графита с включениями аморфной фазы [86]. Однако положение максимума интенсивности G-пика  $1575\text{ см}^{-1}$  и наличие сильной люминесценции свидетельствует в пользу того, что наблюдается все-таки структура циклизованной формы ПАН с развитой системой сопряженных  $-C=C-$  и  $-C=N-$  связей, содержащей большое количество водорода, поскольку люминесценция очень часто наблюдается для гидрогенизированного углерода [86].

С повышением температуры синтеза соотношение интенсивностей  $I_D/I_G$  стремится к единице, а структура углерода становится более упорядоченной: снижается аморфная компонента, возрастает интенсивность G-пика. Следует отметить, что подобное соотношение пиков наблюдается для стеклоуглерода и микрокристаллического графита (соотношение  $I_D/I_G=1$ ) [86]. Однако в стеклоуглероде спектры КРС имеют высокую интенсивность комбинационного рассеяния света в области  $1430 - 1480\text{ см}^{-1}$ , что свидетельствует о существенной доле аморфной фазы по сравнению с нанокomпозитами NiCo/C. В микрокристаллическом графите область  $1430 - 1480\text{ см}^{-1}$  существенно ниже по интенсивности, чем в нанокomпозитах NiCo/C, что позволяет говорить о присутствии в них небольшой доли аморфной компоненты. Данные хорошо согласуются с результатами рентгеновской дифрактометрии и анализа морфологии нанокomпозитов с применением просвечивающей электронной микроскопии.

В нанокomпозитах NiCo/C присутствуют различные углеродные формы. В области  $1340 - 1358\text{ см}^{-1}$  присутствует D-пик, который соответствует

поликристаллическому графиту. По мере уменьшения размеров кристаллитов положение максимума смещается в область меньших значений волновых чисел. На спектре КРС (рисунок 3.11) нанокompозита NiCo/C положение максимума D-пика соответствует значению  $\nu=1358 \text{ см}^{-1}$ , что указывает на присутствие микрокристаллов графитоподобной фазы. Увеличенная ширина полосы  $1358 \text{ см}^{-1}$  определяет наличие нанокристаллических образований графитоподобной фазы. Сравнение спектров, а также полученные ранее результаты рентгенофазового анализа (РФА) позволили сделать предположение, что структура углеродного материала нанокompозита представляет собой смесь аморфных, микро- и нанокристаллических графитоподобных, а также графеновых углеродных фаз.

### **3.3 Влияние условий синтеза на морфологию и химический состав нанокompозитов**

Применение электронной микроскопии позволило установить морфологию нанокompозитов Ni/C.

Исследования образцов методом просвечивающей электронной микроскопии проводили на просвечивающем электронном микроскопе LEO912 AB OMEGA, ускоряющее напряжение 60 - 120 кВ, увеличение 80x - 500000x. 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 металлов и сплавов производился расчет по серии микрофотографий и количеству частиц не менее 1000.

На рисунке 3.13 представлены результаты просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) нанокompозита Ni/C, синтезированного при температуре 700 °С.

Светло серым цветом показана полимерная подложка, используемая при анализе методом ПЭМ. Углеродная графитоподобная матрица нанокompозита

отображается темно-серым цветом и представляет собой слоистую разупорядоченную систему с размерами областей когерентного рассеяния кристаллитов  $L_c$  от 18 до 37 Å [87]. Совсем темные, черные сферические образования соответствуют наночастицам никеля. По результатам ПЭМ проведен расчет распределения наночастиц металла в нанокompозите по размерам (рисунок 3.14).

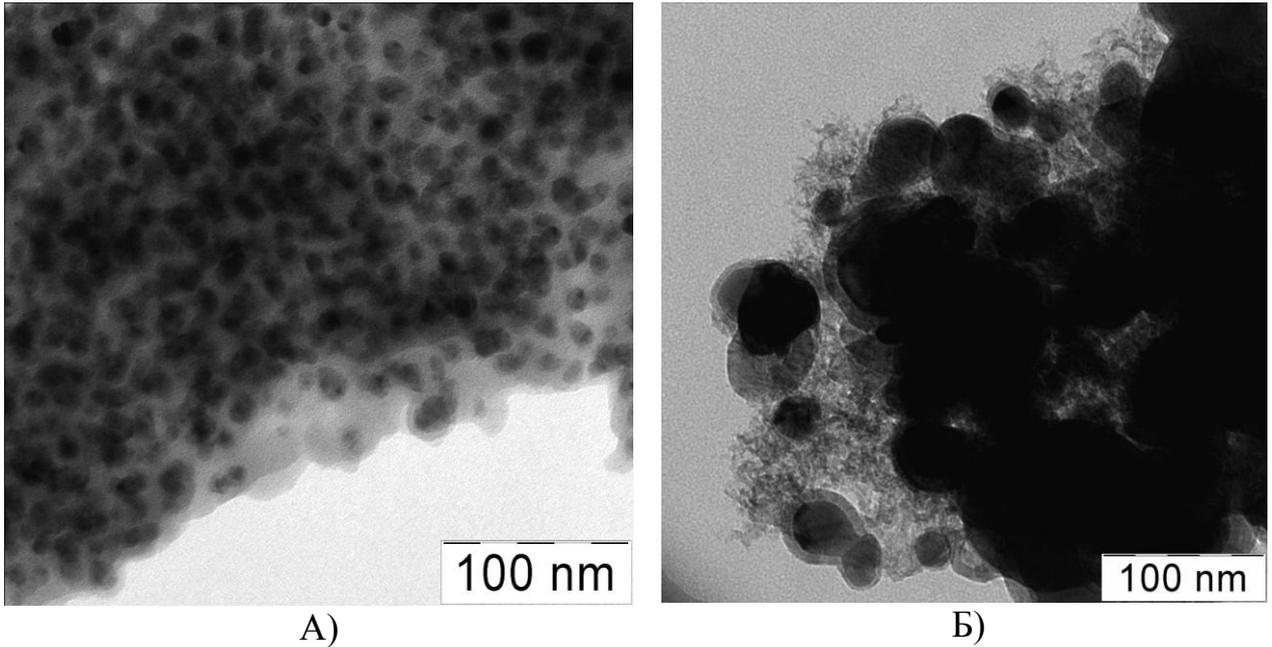


Рисунок 3.13 - ПЭМ нанокompозита Ni/C, синтезированного при различных температурах: а - 400°C, б - 700°C

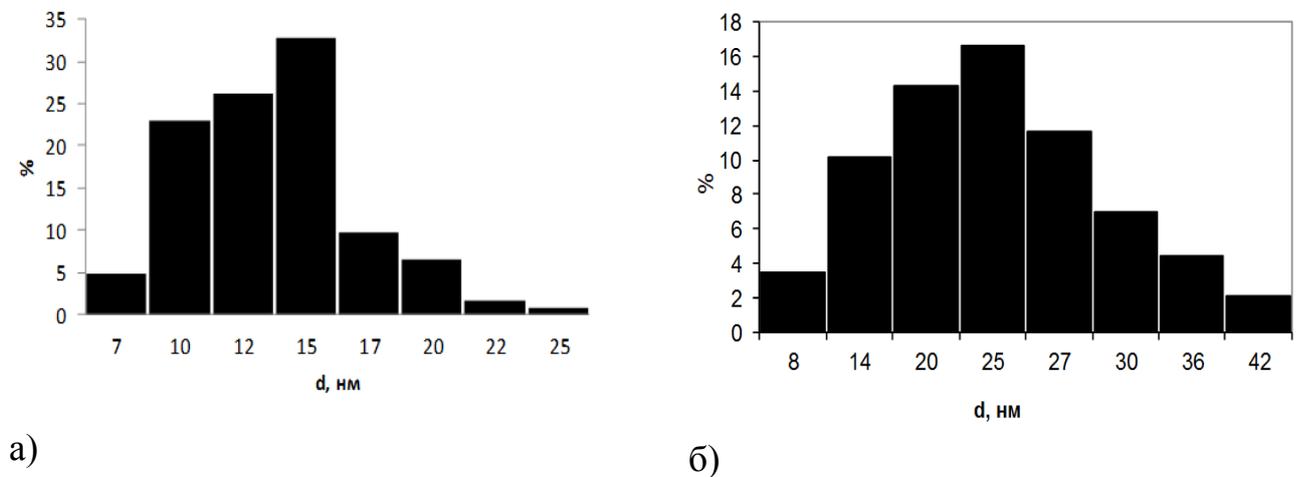


Рисунок 3.14 - Распределение наночастиц по размерам: (а) для образцов синтезированных при различных температурах: а - 400 °С, б - 700 °С

Средний размер наночастиц никеля в составе нанокompозита составил 18-64 нм в зависимости от температуры проведения процесса ИК-пиролиза прекурсора. Так в нанокompозитах, полученных при  $T = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$  средний размер наночастиц составил 18 нм, а при  $T = 700\text{ }^{\circ}\text{C}$  преимущественно фиксируются наночастицы со средним размером 52 нм. Результаты представлены на рисунках 3.14 и 3.15. Распределение носит характер куполообразной кривой с максимумом в области среднего размера наночастиц металла. При этом с ростом температуры получения нанокompозитов кривая размывается и смещается в область больших размеров частиц металла. Данные прямого измерения размеров наночастиц по микрофотографиям, полученным с помощью ПЭМ, практически совпадает с результатами расчета размеров наночастиц по дифрактограммам. Это может свидетельствовать о том, что наночастицы состоят из одного кристаллита. Подобная зависимость отмечалась в работе [88].

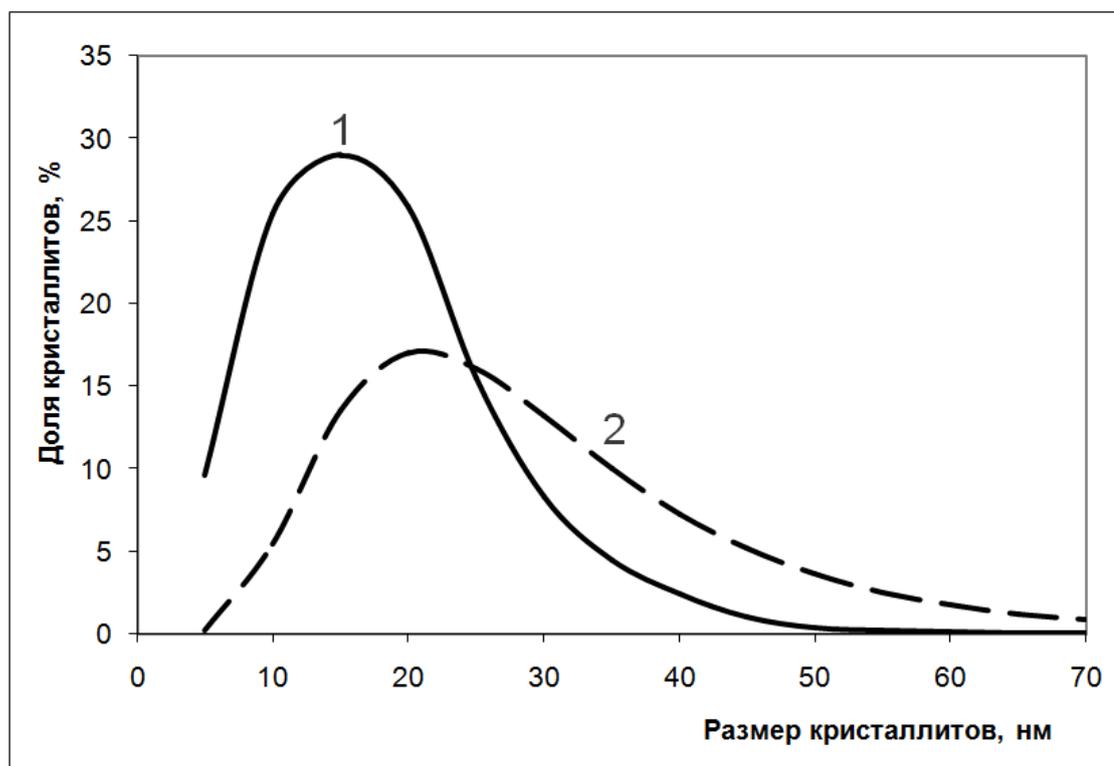


Рисунок 3.15 - Распределение наночастиц Ni по размерам, расчет по дифрактограммам по методике [89, 90]: (1) - нанокompозит Ni/C  $600^{\circ}\text{C}$ ; (2) - нанокompозит Ni/C  $700^{\circ}\text{C}$ .

Исследование морфологии и химического состава нанокompозитов NiCo/C проводилось на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Tescan Vega 3 ХМУ представлено на рисунках 3.16-3.19.

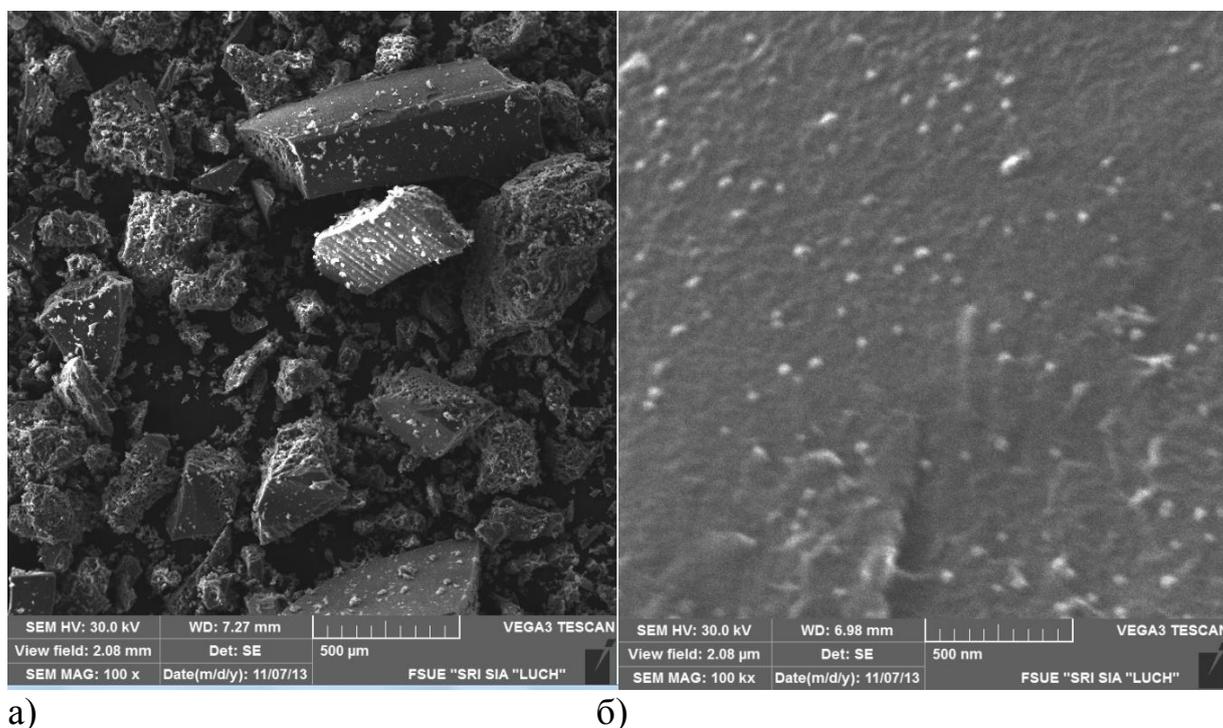


Рисунок 3.16 – Фотографии СЭМ для нанокompозита NiCo/C с исходной  $C_{Ni}=C_{Co}=10$  масс. %, полученного при температуре 400 °С.

Размер частиц порошка композита NiCo/C синтезированного при 400 °С имеет большой разброс и лежит в пределе до 550 мкм, средний же размер частиц составляет порядка 200 мкм (рисунок 3.16а). Рассмотрение порошка композита при увеличении 100 кх в режиме вторичных электронов (рисунок 3.16б) показало наличие наночастиц со средним размером 22 нм и незначительным разбросом по величинам.

Для образца нанокompозита NiCo/C полученного при температуре 500 и 700 °С рисунок 3.17а и 3.18а соответственно структура частиц порошка аналогична образцу полученному при 400 °С. При увеличении температуры синтеза морфология существенно изменяется, матрица становится пористой, что

определяется процессами формирования графитоподобной структуры, за счет рекристаллизации и снижения доли аморфного углерода.

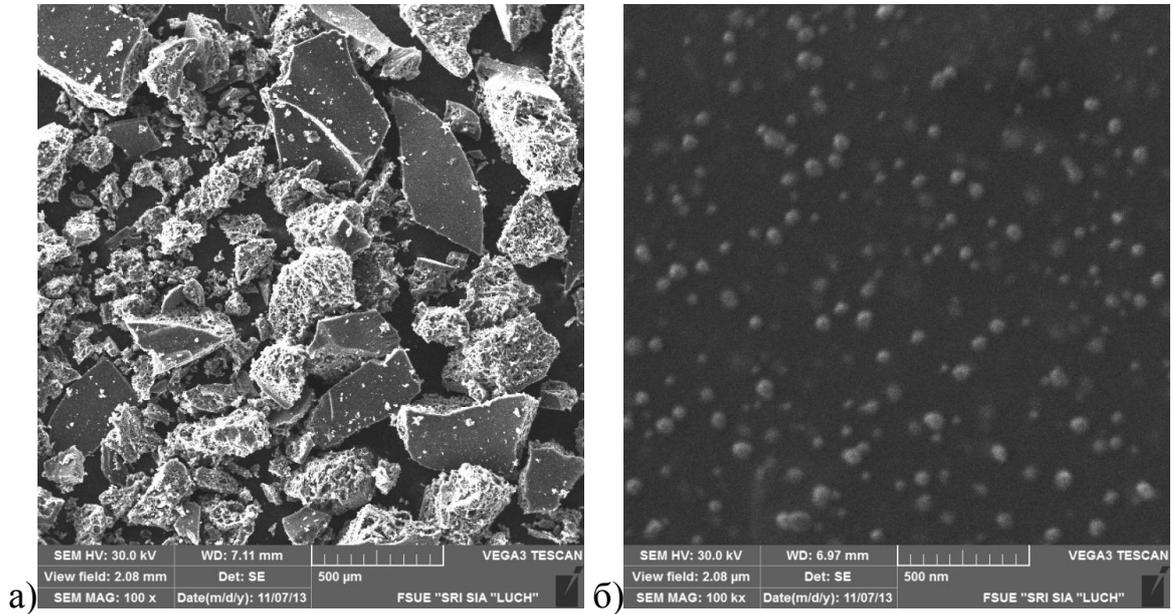


Рисунок 3.17 – Фотографии СЭМ для нанокompозита NiCo/C с исходной  $C_{Ni}=C_{Co}=10$  масс. %, полученного при температуре 500 °С.

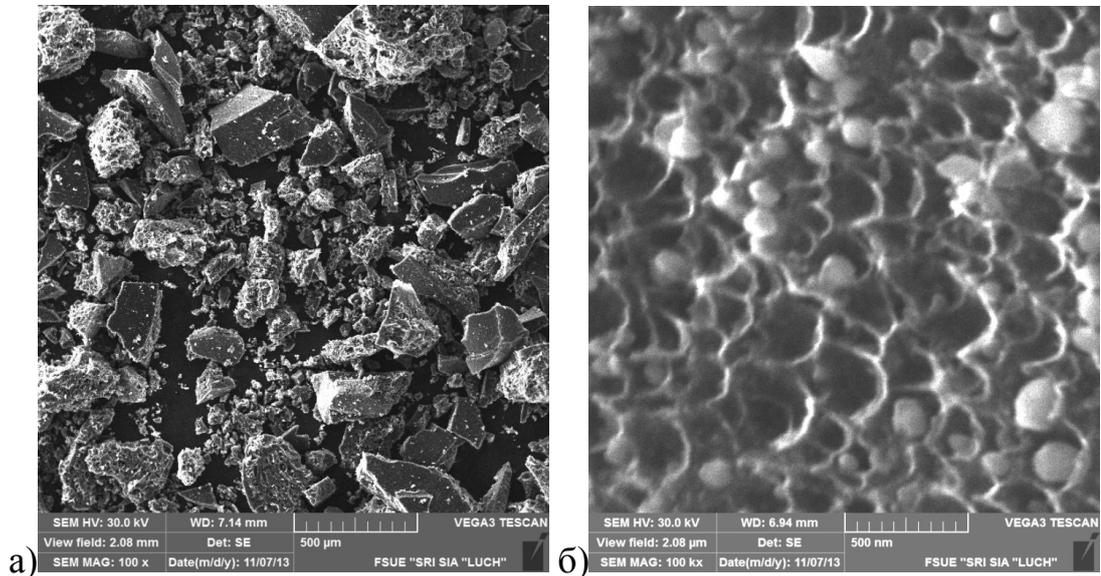


Рисунок 3.18 – Фотографии СЭМ для нанокompозита NiCo/C с исходной  $C_{Ni}=C_{Co}=10$  масс. %, полученного при температуре 700 °С.

Рассмотрение порошка композита при увеличении 100 kx в режиме вторичных электронов (рисунок 3.17б) показало наличие наночастиц со средним

размером 30 нм и незначительным разбросом по величинам, средний размер частиц для образца полученного при 700 °С соответствует 73нм.

Также был проведен локальный анализ химического состава нанокompозитов NiCo/C (таблица 3.2), показавший наличие атомов С, Ni, Со и Сl в различных концентрациях.

На рисунке 3.19 представлены фотографии СЭМ с отмеченными точками исследования химического анализа для нанокompозита NiCo/C.

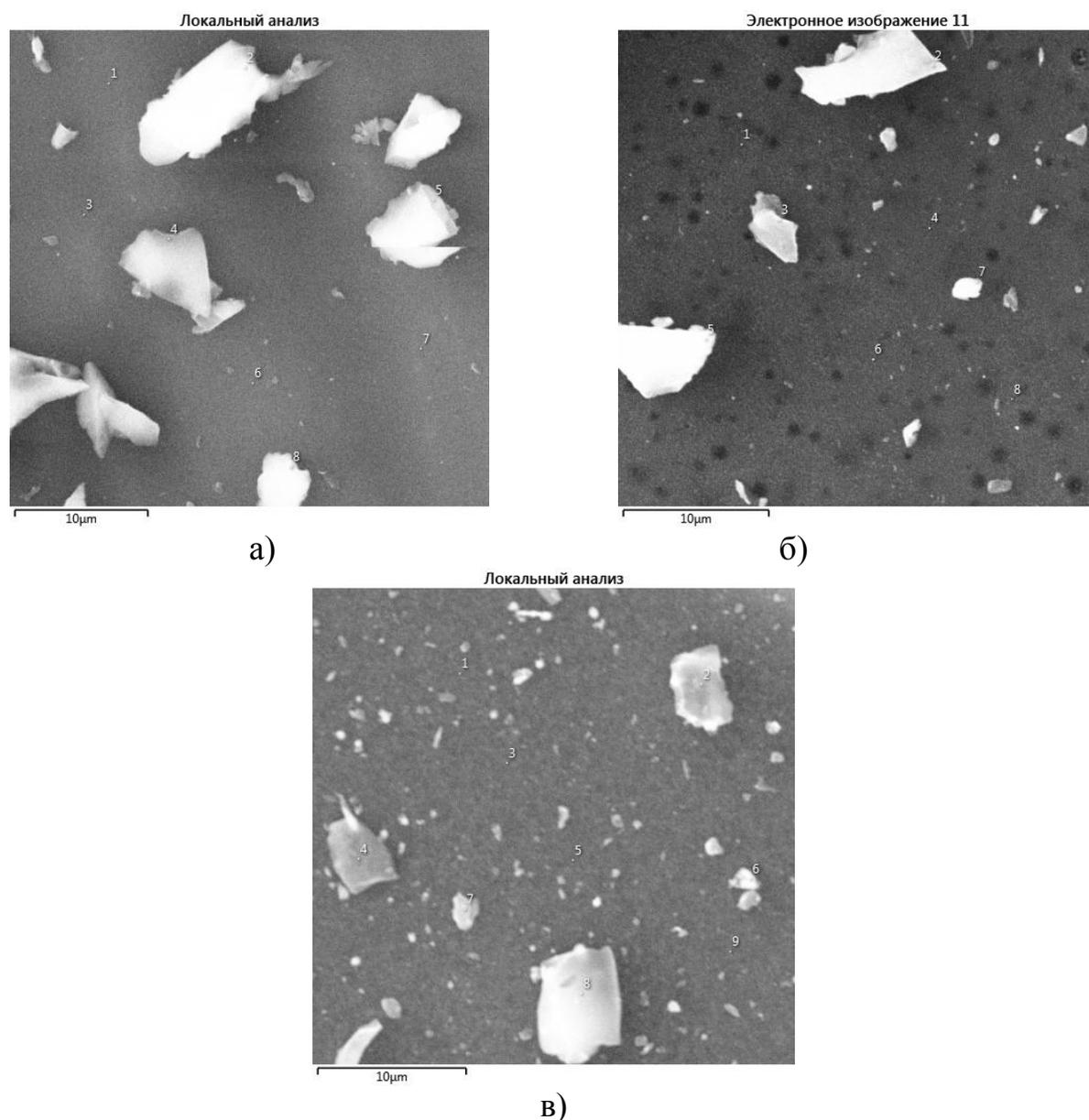


Рисунок 3.19 – Фотографии СЭМ с отмеченными точками исследования химического анализа для нанокompозитов NiCo/C с исходной  $C_{Ni}=C_{Co}=10$  масс. %, полученных при различных температурах: а) 400 °С; б) 500 °С; в) 700 °С.

Таблица 3.2 Концентрация металла в выбранной точке для образцов нанокompозита NiCo/C ( $C_{Ni}=C_{Co}=10$  масс. %) синтезированных при различных температурах.

Точка	400°C				500°C				700°C			
	C, масс.%				C, масс.%				C, масс.%			
	C	Cl	Co	Ni	C	Cl	Co	Ni	C	Cl	Co	Ni
1	70,89	7,08	10,85	11,18	77,92	3,64	9,43	9,01	81,48	1,92	8,14	8,46
2	74,43	6,5	9,18	9,89	78,96	3,89	8,81	8,34	81,03	1,48	9,19	8,3
3	69,47	7,38	11,13	12,02	78,86	3,3	8,72	9,12	81,2	1,78	8,69	8,33
4	75,06	7,35	8,35	9,24	78,5	3,8	8,64	9,06	81,51	1,43	8,38	8,68
5	74,18	6,84	9,02	9,96	78,45	3,55	8,82	9,18	80,1	1,93	8,79	9,18
6	70,61	7,15	11,06	11,18	79,1	3,74	8,86	8,3	80,85	2,08	8,7	8,37
7	69,92	8,06	10,97	11,05	78,04	3,87	9,65	8,44	80,33	2,07	8,73	8,87
8	70,61	6,59	11,31	11,49	78,05	3,56	9,48	8,91	80,22	2,09	8,77	8,92

По результатам просвечивающей электронной микроскопии установлено, что нанокompозит NiCo/C представляет собой углеродную наноструктурированную матрицу, в которую включены наноразмерные металлические частицы. На рисунке 3.20 представлены микрофотографии ПЭМ для композитов NiCo/C (Ni:Co = 1:1) синтезированных при температурах от 400 до 800 °C. На микрофотографиях видно, что исследуемый материал состоит из металлических включений (темные образования на фотографиях), достаточно равномерно распределенных в углеродной матрице (светло-серый цвет), при этом наблюдается граница раздела углеродной и металлической фазы.

Сравнительный анализ нанокompозитов, синтезированных при различных условиях, показал, что морфология матрицы в значительной степени определяется температурой синтеза, что наглядно подтверждает результаты рентгеноструктурного анализа и КР-спектроскопии. Наночастицы металла либо сплава равномерно распределены по всему объему нанокompозита.

На рисунке 3.21 представлены гистограммы распределения наночастиц по размерам для нанокompозитов NiCo/C (Ni:Co = 1:1) синтезированных при температурах от 400 до 800 °C.

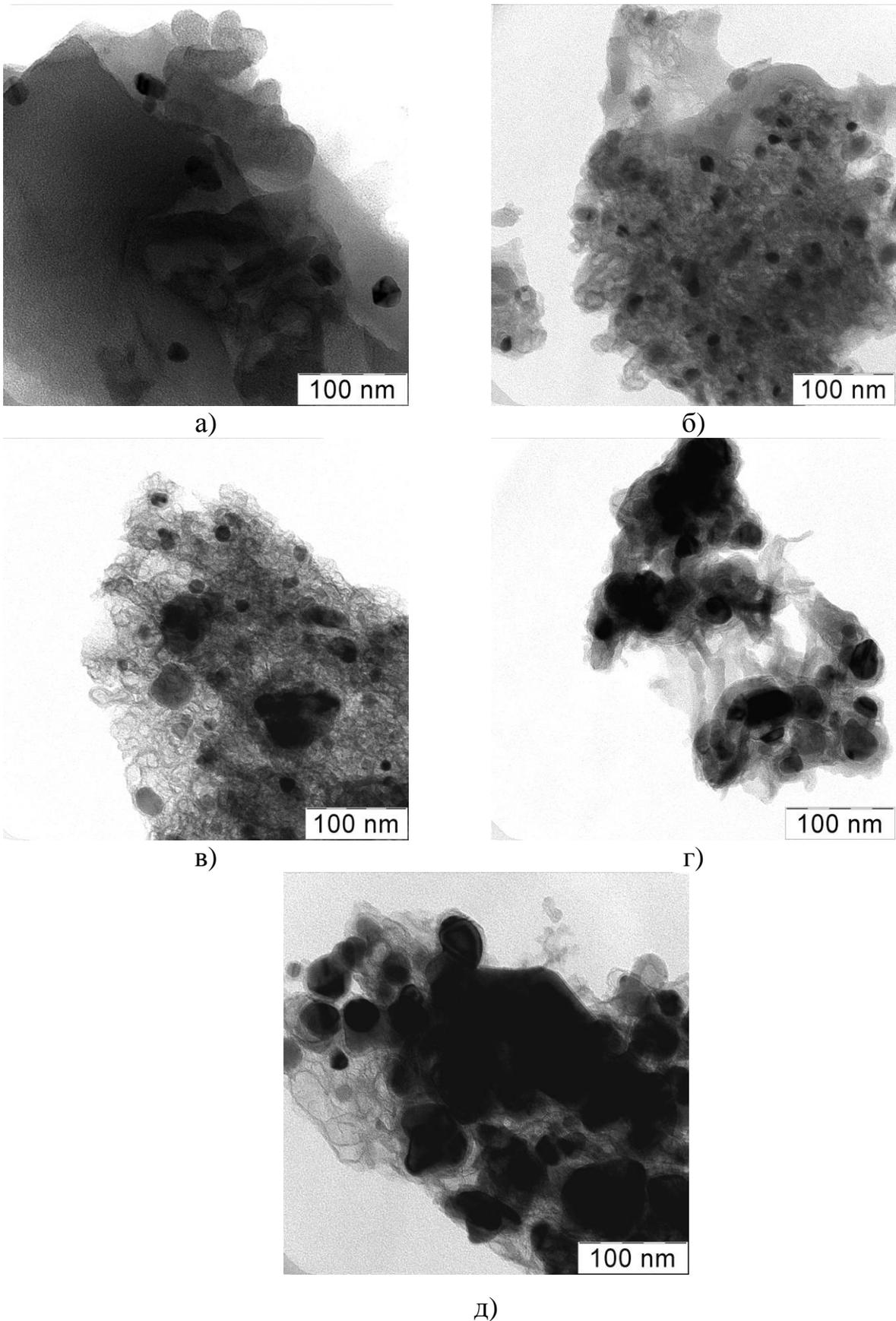


Рисунок 3.20 – Фотографии ПЭМ нанокompозитов NiCo/C, синтезированных при различных температурах (Ni:Co = 1:1):  
а – 400°C, б - 500°C, в – 600°C, г – 700°C, д – 800 °C

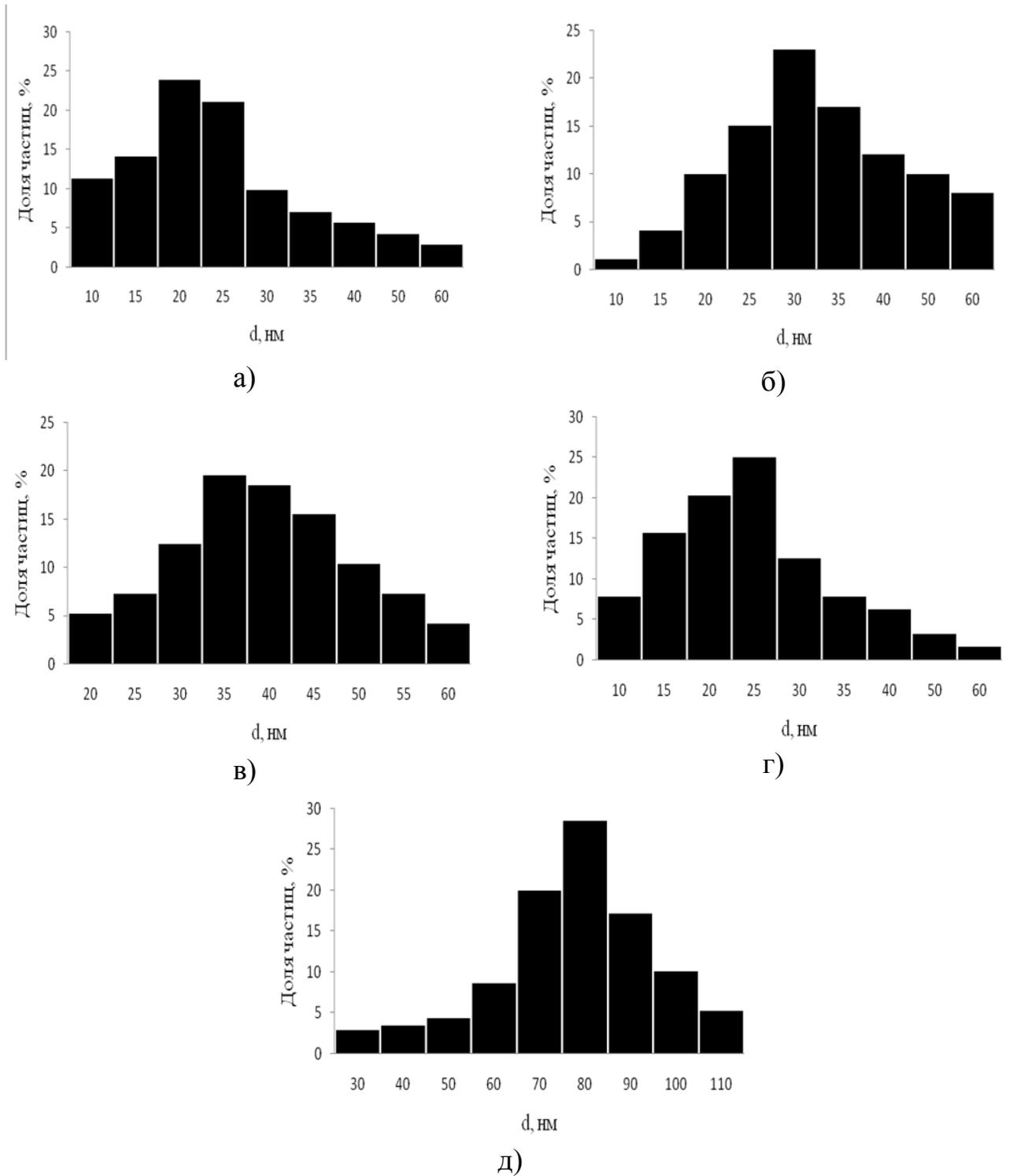


Рисунок 3.21 – Гистограммы распределения наночастиц по размерам в зависимости от температуры синтеза (Ni:Co = 1:1): а – 400°C, б - 500°C, в – 600°C, г – 700°C, д – 800°C

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.

Изменение соотношения металлов в прекурсоре не приводит к существенным, наблюдаемым визуально, изменениям морфологии матрицы (рисунок 3.22).

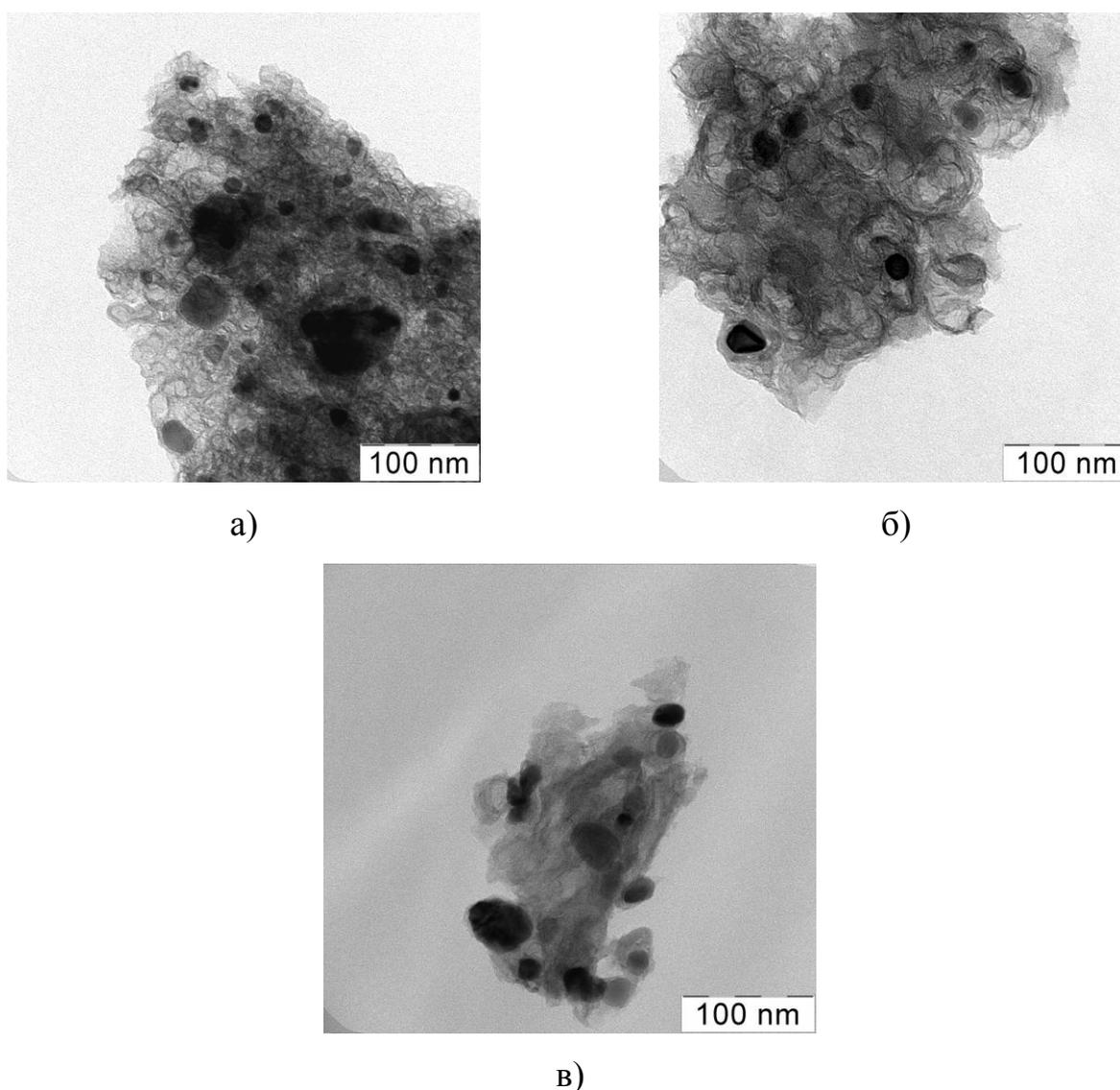


Рисунок 3.22 – Фотографии ПЭМ для нанокomпозитов NiCo/C, синтезированных при 600 °C с различным соотношением металлов:  
а – Ni:Co = 1:1, б – Ni:Co = 1:4, в – Ni:Co = 4:1

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 концентрации металлов в прекурсор при одинаковой температуре синтеза существенно влияет на распределение наночастиц NiCo по размерам, при этом морфология углеродной матрицы и равномерность распределения наночастиц по ее объему остаются практически неизменными (рисунок 3.24-3.25).

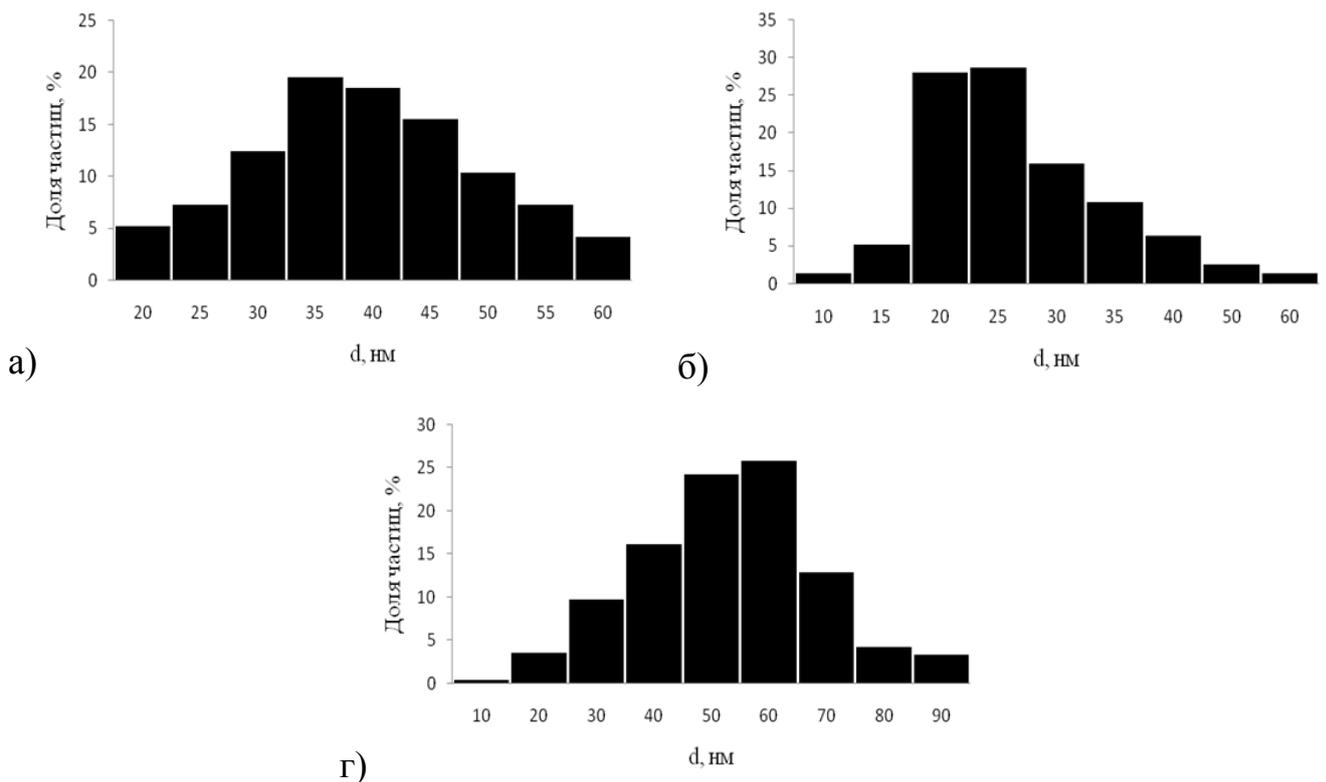


Рисунок 3.23 – Распределение наночастиц NiCo по размерам для нанокompозитов, синтезированных при 600 °C с различным соотношением металлов: а – Ni:Co = 1:1, б – Ni:Co = 1:4, в – Ni:Co = 4:1

С ростом концентрации металлов наблюдается смещение доминирующего размера наночастиц в сторону больших величин. Так при концентрации металлов 10 масс. % доминирующий размер лежит в диапазоне 15-18 нм, тогда как с увеличением концентрации до 40 масс. % наблюдается рост размеров до 20-30 нм.

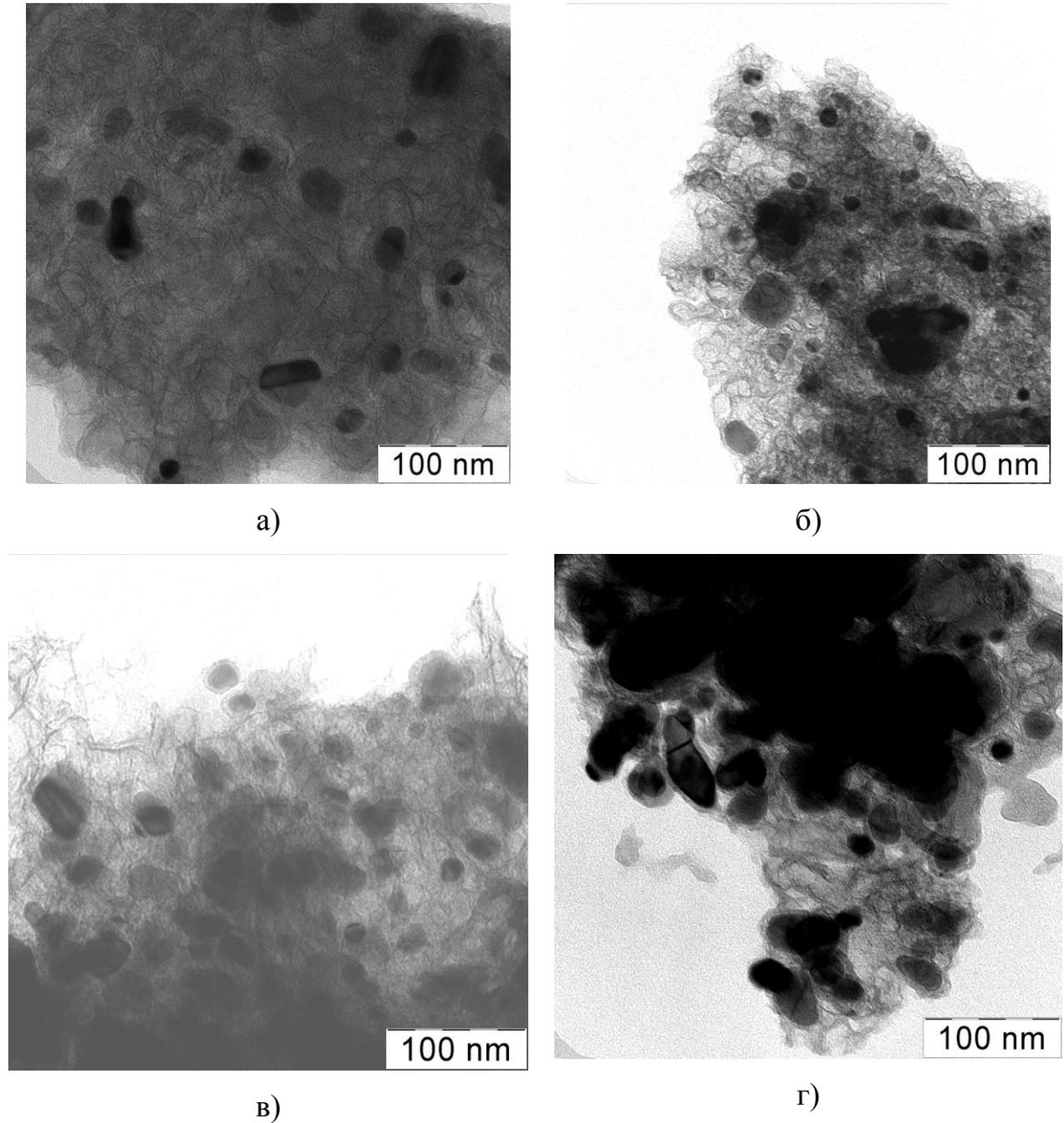


Рисунок 3.24 – Фотографии ПЭМ нанокompозитов NiCo/C в зависимости от концентрации металлов в прекурсоре, масс. % ( $T_{\text{синт.}} = 600 \text{ }^\circ\text{C}$ , Ni:Co = 1:1):

а – 10, б – 20, в – 30, г – 40

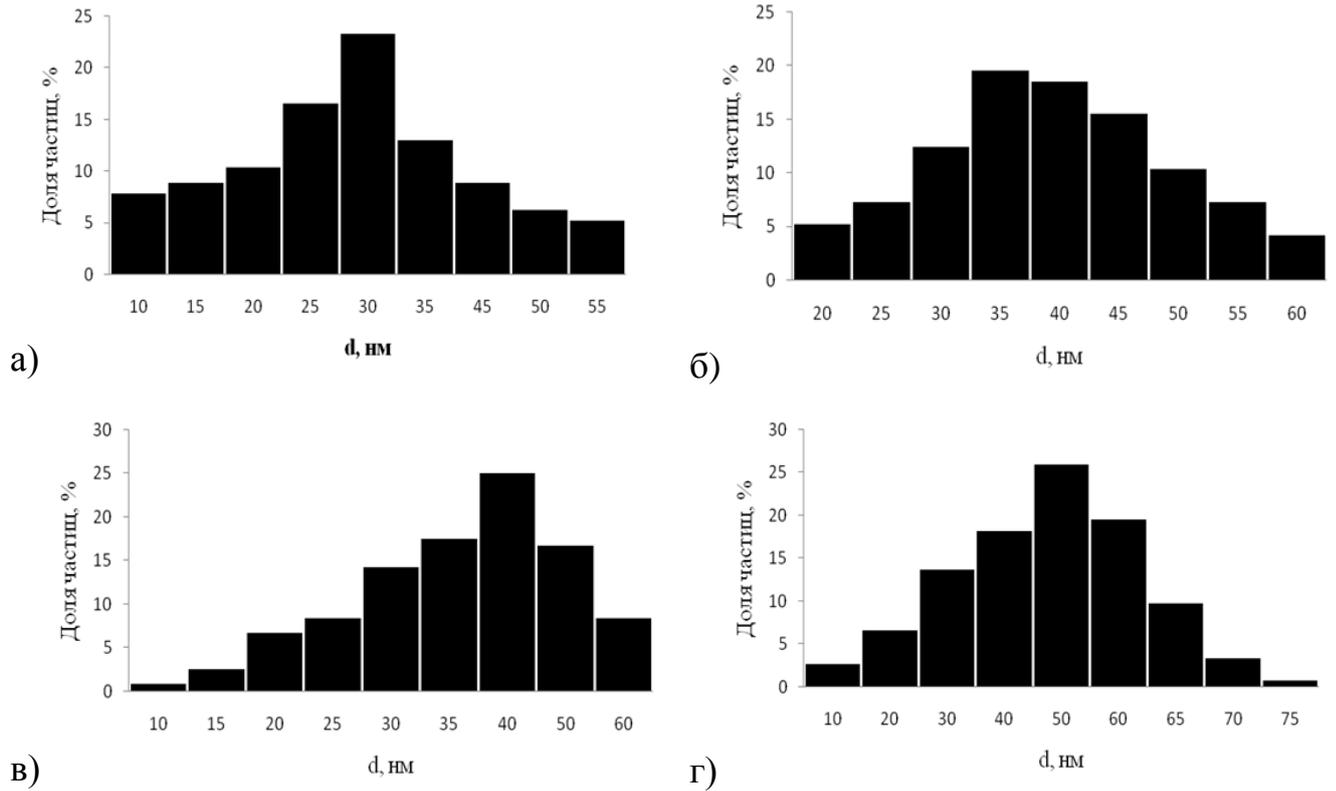


Рисунок 3.25 – Гистограммы распределения наночастиц по размерам в зависимости от концентрации металлов в прекурсоре, ( $T_{\text{синт.}} = 600 \text{ } ^\circ\text{C}$ , Ni:Co = 1:1): а – 10 масс. %, б – 20 масс. %, в – 30 масс. %, г – 40 масс. %

В таблице 3.3 приведено сопоставление размеров ОКР и наночастиц в нанокompозитах NiCo/C по результатам PСА и ПЭМ. По результатам сопоставления данных полученных из PФА 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.

Установлено, что с ростом температуры синтеза происходит существенный рост размеров наночастиц, что определяется диффузией металлов в матрице нанокompозита в процессе ИК-пиролиза и рекристаллизации. Так с увеличением температуры от 270 до 800  $^\circ\text{C}$  средний размер металлсодержащих частиц изменился от 10 до 78 нм. При этом наблюдается структурирование матрицы нанокompозитов. Так изначально аморфная матрица в процессе ИК-нагрева

переходит в нанокристаллическую, при этом упорядоченные углеродные структуры возникают на металле в виде оболочки, что может быть связано со структурообразующим действием металлов группы железа (рисунок 3.20 г).

Таблица 3.3 Сопоставление размеров ОКР и наночастиц в нанокompозитах NiCo/C по результатам PCA и ПЭМ

	Температура синтеза, °C	Массовая доля Me в прекурсорe, C <sub>Me</sub> масс. %		ПЭМ Средний размер частиц, нм	размер ОКР, нм
		Ni	Co		
19.	400	100		30	33
20.	500	100		38	37
21.	600	100		43	44
22.	700	100		56	52
23.	800	100		71	66
24.	270	10	10	10	10
25.	350	10	10	11	12
26.	400	10	10	17	16
27.	500	10	10	21	23
28.	600	10	10	35	38
29.	700	10	10	61	62
30.	800	10	10	81	78
31.	600	4	16	29	34
32.	800	4	16	79	76
33.	600	16	4	57	53
34.	600	5	5	28	32
35.	600	15	15	42	47
36.	600	20	20	48	54

Увеличение концентрации металлов в прекурсорe при одинаковой температуре синтеза также приводит к росту размеров наночастиц. Так при изменении суммарной концентрации металлов от 10 до 40 масс. % средний размер наночастиц вырос от 36 до 57 нм при температуре синтеза 600 °C, что также доказывает диффузионную природу формирования наночастиц, т.е. в процессе ИК-пиролиза органической части нанокompозитов формируются наночастицы малых размеров, которые за счет рекристаллизации матрицы могут взаимодействовать и образовывать наночастицы больших размеров.

Также установлено, что для нанокompозитов NiCo/C с увеличением содержания никеля в прекурсор (C<sub>Ni</sub>=16%; C<sub>Co</sub>=4%) наблюдается более сильный рост среднего размера наночастиц NiCo, чем для иных составов, что по-видимому, определяется природой никеля, т.к. в присутствии только никеля формируются более крупные наночастицы по сравнению с нанокompозитами, содержащими только Co.

### **Выводы по главе 3**

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

По результатам РФА и РСА установлено, что восстановление металлов происходит в диапазоне температур синтеза 200-270 °С. Восстановление осуществляется водородом, выделяющимся при пиролизе ПАН. Формируется фаза ГПУ-Co и фаза твердого раствора на основе никеля, имеющая ГЦК тип кристаллической решетки. С ростом температуры синтеза происходит переход низкотемпературной модификации ГПУ-кобальта в высокотемпературную ГЦК с одновременным растворением его в никеле, что приводит к росту содержания кобальта в твердом растворе.

При дальнейшем увеличении температуры синтеза до 800 °С наблюдается рост и смещение максимумов рефлексов фазы, отвечающей твердому раствору Ni-Co, в область малых углов, что определяется ростом размеров ОКР металлсодержащих наночастиц и увеличением содержания кобальта в твердом растворе Ni-Co. Таким образом, средний размер ОКР металлической фазы увеличивается от 10 до 78 нм в интервале температур синтеза 270-800 °С.

Увеличение содержания металлов в прекурсор без изменения соотношения масс металлов между собой приводит к росту среднего размера ОКР, что доказывает диффузионную природу формирования наночастиц, т.е. в процессе

ИК-пиролиза органической части нанокompозитов формируются наночастицы малых размеров, которые за счет рекристаллизации матрицы могут взаимодействовать и образовывать наночастицы больших размеров. Так при изменении суммарной концентрации металлов от 10 до 40 масс. % при соотношении Ni:Co = 1:1 средний размер наночастиц вырос от 36 до 57 нм при одинаковой температуре синтеза 600 °С.

Изменение соотношения масс металлов приводит к формированию наночастиц твердого раствора Ni-Co, соответствующего состава. При этом следует отметить, что для нанокompозитов NiCo/C с увеличением содержания никеля в прекурсор (C<sub>Ni</sub>=16%; C<sub>Co</sub>=4%) наблюдается более сильный рост среднего размера наночастиц NiCo, чем для иных составов, что по-видимому, определяется природой никеля.

На дифрактограммах нанокompозитов, синтезированных при температурах 500-600 °С, в области углов 20-30° фиксируется гало, характерное для слабоупорядоченных углеродных структур, которое объясняется малым размером (1-2 нм) областей когерентного рассеяния кристаллитов графитоподобной фазы и наличием аморфной углеродной составляющей. С ростом температуры синтеза (600-900 °С) наблюдается рост интенсивности пика, отвечающего углеродной матрице нанокompозитов NiCo/C, вследствие процессов графитизации и формирования нанокристаллической структуры матрицы.

СЭМ и энергодисперсионный анализ химического состава нанокompозитов показал, что наблюдается частичная потеря металлов в интервале температур синтеза 500-700 °С, что определяется возможностью образования газообразных соединений металлов (например, карбонилы). Также следует отметить присутствие хлора в нанокompозитах. По-видимому, на начальных стадиях ИК-нагрева происходит взаимодействие хлоридов металлов с ПАН, что приводит к частичному замещению водорода и образованию устойчивых связей >C-Cl. С ростом температуры синтеза до 800 °С содержание хлора снижается более чем в 3 раза.

Изучение структуры матрицы металлоуглеродных нанокompозитов NiCo/C методом КР-спектроскопии показало, что с увеличением температуры синтеза

структура углеродной матрицы претерпевает ряд изменений, проявляющихся в процессах рекристаллизации аморфной части углерода в наноструктурированную, т.е. происходит переход от турбостратной графитоподобной структуры к нанокристаллической с меньшим диапазоном размеров ОКР графита. Также КР-спектроскопия показала, что, несмотря на преобразование, в структуре матрицы нанокомпозитов всегда присутствует незначительное количество аморфной составляющей, содержание которой уменьшается с ростом температуры синтеза.

По результатам ПЭМ установлено, что наночастицы металлов либо сплава равномерно распределяются в углеродной матрице нанокомпозитов. Средний размер наночастиц определяется температурой синтеза, концентрацией металлов и соотношением масс металлов в прекурсор. С ростом температуры синтеза средний размер наночастиц NiCo возрастает, при этом для нанокомпозитов с избытком никеля наблюдается более сильный рост размеров наночастиц. С ростом концентрации металлов происходит увеличение среднего размера наночастиц независимо от соотношения масс металлов в прекурсор.

По микрофотографиям ПЭМ построено распределение наночастиц по размерам. Установлено, что с ростом температуры синтеза либо концентрации металлов происходит сдвиг максимума распределения в область больших размеров наночастиц, при этом интенсивность максимума снижается, т.е. нанокомпозиты, синтезированные при высоких температурах и концентрациях характеризуются более широким диапазоном размеров наночастиц. Сопоставление результатов рентгеноструктурного анализа 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 NiCo в составе металлоуглеродных нанокомпозитов NiCo/C, показало, что изменение условий процесса синтеза позволяет контролировать фазовый и химический состав как металлоуглеродных нанокомпозитов NiCo/C так и химический состав наночастиц сплава. Это является одним из необходимых

условий для разработки основ технологии синтеза металлоуглеродных нанокompозитов, включающих наночастицы сплава NiCo.

## ГЛАВА 4 СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ МЕТАЛЛОУГЛЕРОДНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ NiCo/C

### 4.1 Зависимость электрофизических свойств нанокomпозитов NiCo/C от условий синтеза

#### 4.1.1 Методики измерений

Удельное электрическое сопротивление ( $\rho_{\text{уд}}$ ) образцов измеряли четырехзондовым методом на установке ВИК УС-07. Установка ВИК УС-07 предназначена для измерения удельного сопротивления полупроводников четырехзондовым методом. ВИК УЭС-07 обеспечивает измерение удельного сопротивления от  $10^{-3}$  до  $4 \cdot 10^4$  Ом·см. Электронный блок установки обеспечивает автоматическую установку измерительного тока двух направлений от  $2,5 \cdot 10^{-7}$  до  $10^{-1}$  А. Через крайние контакты пропускается ток ( $I$ ), а между двумя другими контактами измеряется разность потенциалов ( $U$ ). По измеренным значениям напряжения и силы тока пропущенного через образец, прибор производит расчет  $\rho_{\text{уд}}$  в соответствии с формулой для расчета  $\rho_{\text{уд}}$  четырехзондовым методом с линейным расположением зондов для образца конечных размеров:

$$\rho = 2\pi s \frac{U}{I} \cdot K \quad (3.1)$$

где  $U$  – напряжение на средних потенциальных зондах, В;

$I$  – величина тока через образец, А;

$s$  – среднее межзондовое расстояние, см;

$K$  – поправочный множитель, являющийся функцией геометрических размеров (расстояния зондов до ближайшей границы образца, толщины образца, расстояния между зондами).

Удельная электропроводность рассчитывалась по формуле:

$$\sigma = \frac{1}{\rho_{\text{уд}}} \quad (3.2)$$

Для измерения удельного сопротивления в работе использовались пленки ПАН, Ni/C, Co/C, NiCo/C с толщиной около 5 мкм.

#### 4.1.2 Зависимость удельной электропроводности нанокomпозитов NiCo/C от температуры синтеза

Электрическая проводимость в нанокomпозите NiCo/C обеспечивается благодаря образованию графитоподобной структуры в УМ, а также зависит от размера и количества включенных частиц металлов [87, 91, 92]. Природа металлов по-разному влияет на электропроводность нанокomпозитов на основе полиакрилонитрила. На рисунке 4.1 представлен график зависимости удельной электропроводности нанокomпозитов и ПАН от температуры синтеза.

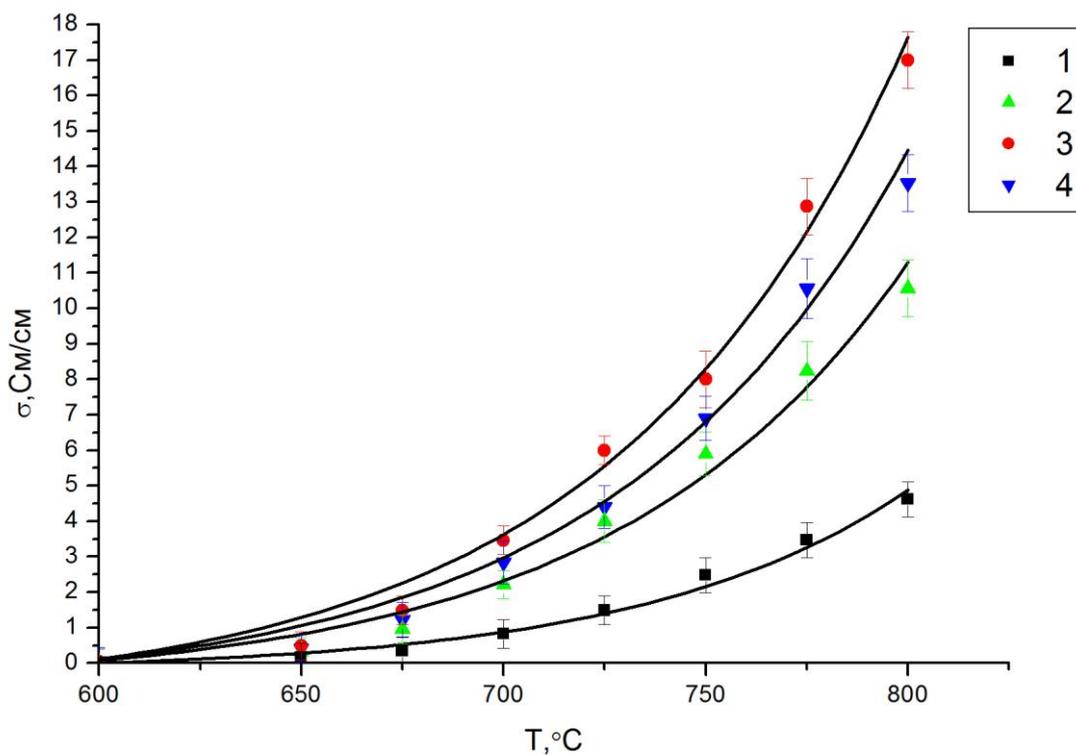


Рисунок 4.1 – Зависимости удельной электропроводности от температуры синтеза пленок: 1-ПАН, 2-Ni/C, 3-Co/C, 4- NiCo/C

Из представленных на рисунке 4.1 зависимостей установлено, что при температуре 800 °C удельная электропроводность углеродного материала (УМ) на основе полиакрилонитрила (ПАН) составляет 4,5 См/см, электропроводность

нанокomпозитов Ni/C и Co/C ( $C_{Me}=20$  масс. %), синтезированных при 800 °C соответствует значениям  $\sigma_{Ni/C} \approx 10$  См/см,  $\sigma_{Co/C} \approx 16,5$  См/см, а для NiCo/C ( $C_{Ni}=C_{Co}=10$  масс. %) синтезированного при 800 °C  $\sigma_{NiCo/C} \approx 13,5$  См/см. Таким образом удельная электропроводность УМ увеличивается при увеличении температуры ИК отжига, а также при добавлении металлов. При этом добавление Co приводит к большему увеличению удельной электропроводности, чем добавление Ni. Зависимость удельной электропроводности УМ от температуры ИК-нагрева свидетельствует о том, что при ИК-нагреве в ПАН происходят химические и структурные превращения, приводящие к образованию УМ. С ростом температуры ИК-нагрева и по мере удлинения полисопряженных связей C=C и C=N происходит образование графитоподобной фазы и рост проводимости. При этом термообработанный ПАН изменяет удельную электропроводность согласно ряду диэлектрик-полупроводник-полуметалл [93]. В результате изучения зависимостей удельной электропроводности нанокomпозитов NiCo/C от температуры установлено, что уровень удельной электропроводности определяется образованием и протяженностью системы сопряженных связей с делокализованными электронами, возникающей при формировании графитоподобной структуры при ИК-нагреве ПАН.

#### ***4.1.3 Зависимость энергии активации проводимости нанокomпозитов NiCo/C от температуры синтеза***

С целью определения характера проводимости (металлическая либо активационная) было изучено изменение электропроводности нанокomпозитов NiCo/C, синтезированных при различных температурах от 600 до 800 °C. В качестве объектов исследования выбраны пленки нанокomпозитов NiCo/C (Ni:Co=1:1) на кварцевой подложке. На рисунке 4.2 представлены температурные зависимости удельной электропроводности нанокomпозитов NiCo/C. На рисунок 4.3 представлена зависимость энергии активации проводимости нанокomпозитов NiCo/C (Ni:Co = 1:1, концентрация металла 20 %) от температуры синтеза.

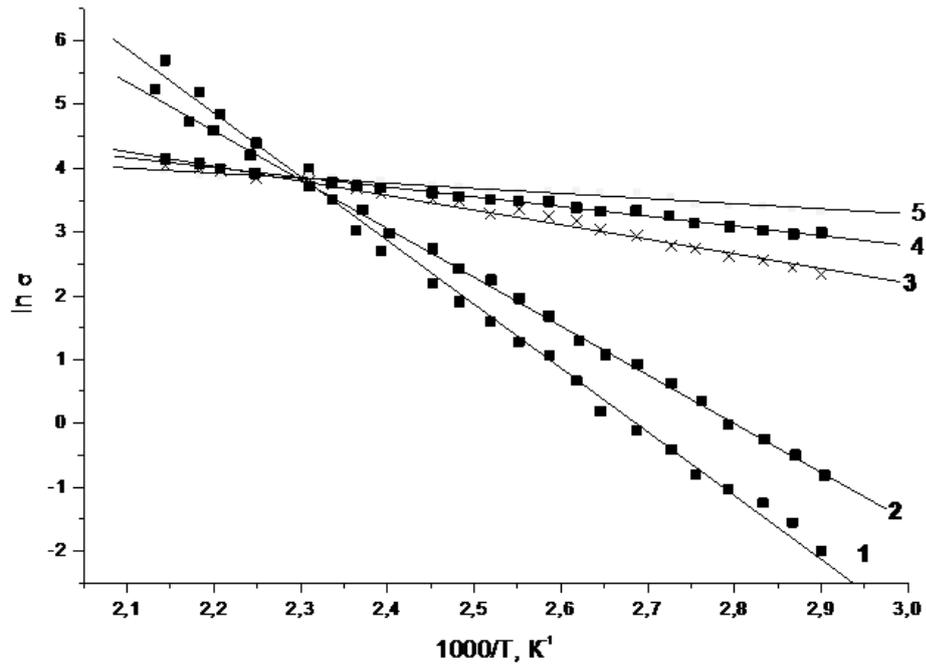


Рисунок 4.2 – Температурные зависимости электропроводности пленок нанокompозитов NiCo/C, синтезированных при различных температурах:

1 - 600 °C; 2 - 650 °C; 3 - 700 °C; 4 - 750 °C; 5 - 800 °C

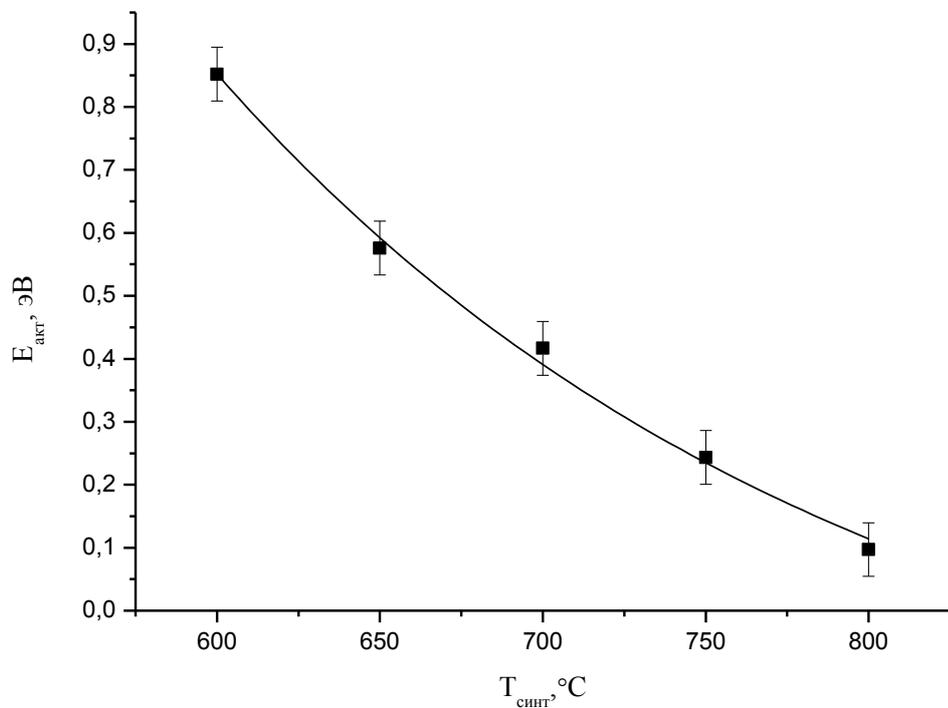


Рисунок 4.3 – Зависимость энергии активации проводимости нанокompозитов NiCo/C (Ni:Co = 1:1, концентрация металла 20 %) от температуры синтеза

Температурные зависимости электропроводности пленок (рисунок 4.2) нанокompозитов NiCo/C, синтезированных при различных температурах, в координатах « $\ln\sigma - 1000/T$ » представлены линейной функцией. С ростом температуры синтеза тангенс угла наклона уменьшается, что говорит об уменьшении значений энергии активации проводимости, представленной на рисунке 4.3.

В зависимости от температуры синтеза, в интервале 600 – 800 °С уменьшается энергия активации проводимости от 0,85 до 0,07 эВ, что связано с процессами структурирования углеродной матрицы нанокompозита, за счет чего снижается доля неупорядоченной углеродной аморфной фазы между кристаллитами углерода, что приводит к повышению степени перколяции и снижению порога протекания тока. Также снижение энергии активации проводимости может быть связано с увеличением размера наночастиц сплава NiCo и формирование на них упорядоченных графитоподобных структур, что также может увеличивать степень перколяции. Установлено, что электропроводность нанокompозитов носит активационный характер.

## **4.2 Влияние условий синтеза на магнитные свойства нанокompозита NiCo/C**

### ***4.2.1 Методики измерения магнитных характеристик нанокompозитов***

Измерения намагниченности проводились методом вибрационной магнитометрии на приборе PPMS-14 фирмы Quantum Design. В вибрационном магнитометре использован индукционно-непрерывный метод, основанный на взаимодействии переменного магнитного поля колеблющегося образца с системой неподвижных катушек. Точность измерения магнитного момента составляет  $10^{-6}$  А·м<sup>2</sup>.

Температурные измерения намагниченности проводились при помощи специально разработанного держателя-печи представленного на рисунке 4.4,

который давал возможность измерять намагниченность в интервале температур от комнатной до 1000К.



Рисунок 4.4 – Вид держателя образца со встроенной печкой

Термопара и терморезистор встроены в стержень. Образец заворачивали в медную фольгу, чтобы минимизировать утечки тепла от горячей области к окружающим измерительным катушкам.

#### ***4.2.2 Влияние температуры синтеза на магнитные свойства нанокompозитов NiCo/C***

Изучена зависимость намагниченности насыщения нанокompозита NiCo/C от температуры синтеза. Изучение магнитных свойств металлоуглеродных нанокompозитов NiCo/C показало, что полученные материалы проявляют ферромагнитные свойства. На рисунке (рисунок 4.5 и 4.6) представлены результаты магнитных исследований нанокompозитов NiCo/C, синтезированных при различных температурах, с исходной концентрацией металлов  $C_{Ni}=C_{Co}=10$  масс.%.

Нанокompозиты, синтезированные при  $T=270$  °C демонстрируют явный суперпарамагнитный характер кривой намагничивания, что определяется малым размером большей части наночастиц NiCo (< 8 нм).

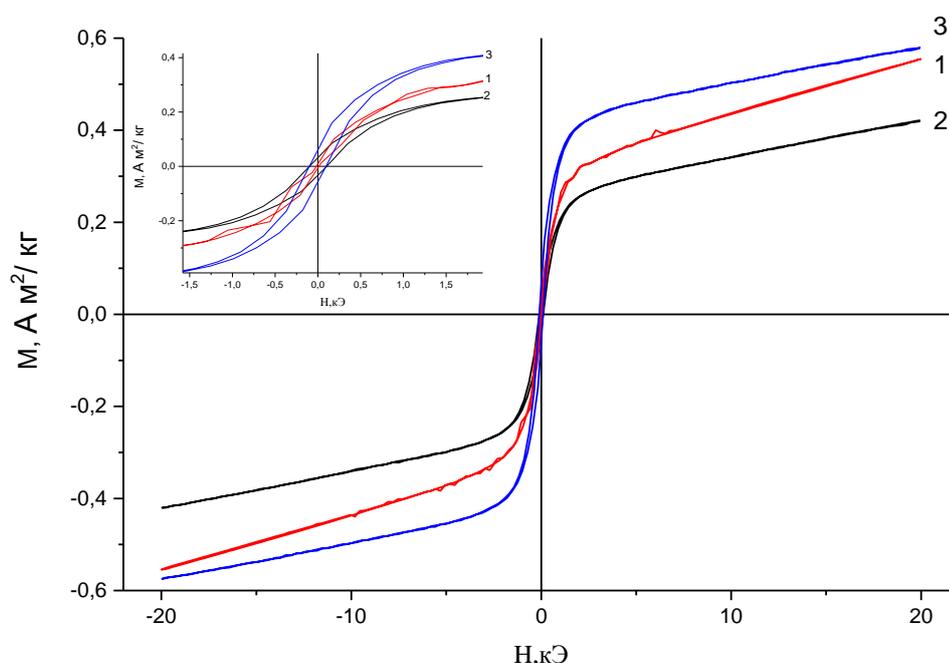


Рисунок 4.5 – Петли перемагничивания образцов нанокompозитов NiCo ( $C_{Ni}=C_{Co}=10\%$ ), синтезированных при различных температурах: 1) 270°C; 2) 350°C; 3) 500°C

С ростом температуры синтеза до 350 °C намагниченность насыщения также не достигается, что свидетельствует о присутствии значительного количества суперпарамагнитных частиц. Но при этом изменяется соотношение  $M_r/M_s$  до 0,1 и возрастает значение  $H_c$  до 102 Э, что показывает на формирование наночастиц большего размера, проявляющих слабые ферромагнитные свойства. Доля таких частиц относительно мала, за счет чего намагниченность не превышает значения 0,3 А·м<sup>2</sup>/кг. На рисунке 4.6 представлены петли перемагничивания образцов нанокompозитов NiCo ( $C_{Ni}=C_{Co}=10\%$ ), синтезированных при температурах 600-800°C. С ростом температуры синтеза до 500 °C наблюдается рост намагниченности до 0,4 А·м<sup>2</sup>/кг, что определяется как ростом размеров наночастиц, так и растворением кобальта в никеле. Отсутствие насыщения свидетельствует о присутствии значительного количества суперпарамагнитной фазы. По-видимому для сплава NiCo с увеличенным содержанием кобальта критический размер частиц, при котором наблюдается переход в ферромагнитное состояние больше, чем для наночастиц Ni и очень

разбавленного раствора Co в Ni.

Таким образом, рост намагниченности нанокompозитов NiCo/C определяется в первую очередь значительным увеличением среднего размера наночастиц сплава NiCo. Средний размер кристаллитов  $d_{\text{ср.}}$  металлической фазы при температуре синтеза  $T_{\text{син.}}=270$  °C составил 10 нм, тогда как при  $T_{\text{син.}}=500$  °C средний размер наночастиц составил  $d_{\text{ср.}}=24$  нм. При температуре синтеза до 350°C присутствует значительное количество суперпарамагнитных наночастиц металлов или сплавов с размерами  $d < 5\div 7$  нм, что определяет относительно невысокую намагниченность образца. При увеличении температуры синтеза происходит структурирование углеродной матрицы, и увеличение среднего размера наночастиц сплава.

Дальнейшее увеличение температуры синтеза до 800 °C приводит к значительному увеличению намагниченности и выходу ее на насыщение (рисунок 4.6), причем в интервале температур синтеза 500-600 °C наблюдается наиболее сильный рост намагниченности и коэрцитивной силы.

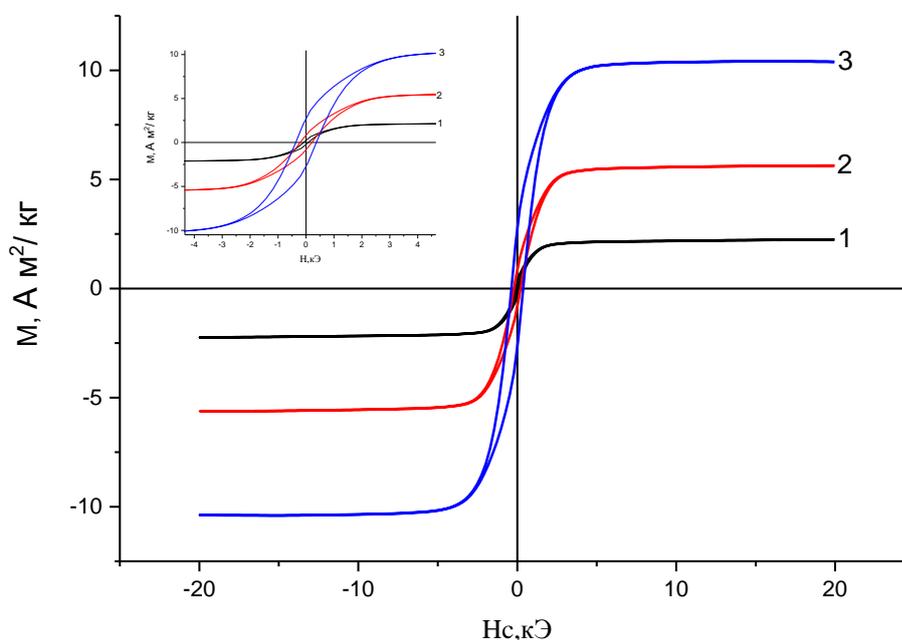


Рисунок 4.6 – Петли перемангничивания образцов нанокompозитов NiCo ( $C_{\text{Ni}}=C_{\text{Co}}=10\%$ ), синтезированных при различных температурах: 1) 600°C; 2) 700 °C; 3) 800 °C

Для образцов нанокompозита NiCo/C, синтезированных при 600 °C, коэрцитивная сила  $H_c$  составила - 81 Э, а для образца, полученного при температуре 800 °C  $H_c$  составила - 370 Э, что связано во-первых, с увеличением содержания Co в составе сплава, а во-вторых с ростом размера наночастиц NiCo, т.е. отсутствием суперпарамагнитной фазы. Можно утверждать, что с ростом температуры синтеза за счет рекристаллизации углеродной матрицы нанокompозитов и ускорения диффузионных процессов происходит коалесценция мелких наночастиц в более крупные, при этом за счет диффузионных процессов происходит более равномерное растворение кобальта в никеле, что проявляется в росте коэрцитивной силы. Поэтому, увеличение температуры синтеза от 600 до 800 °C приводит к увеличению намагниченности насыщения  $M_s$  в пять раз и при  $T_{\text{синт}}=800$  °C составляет  $M_s=10,28$  А·м<sup>2</sup>/кг, а остаточная намагниченность  $M_r$  увеличивается от 0,23 до 2,69 А·м<sup>2</sup>/кг. Результаты магнитных измерений для НК, синтезированных при различных температурах приведены в таблице 4.1.

Таблица 4.1 Результаты измерений магнитных характеристик НК, синтезированных при различных температурах.

Температура синтеза, °C	$M_r$ , А·м <sup>2</sup> /кг (± 0,5 %)	$M_s$ , А·м <sup>2</sup> /кг (± 0,5 %)	$H_c$ , Э (± 0,5 %)	$(M_r/M_s)$	$d_{\text{cp.}}$ , нм
270	0,009		13,2	0,03	9
350	0,03		102	0,11	11
500	0,06	0,45	95	0,13	23
600	0,23	2,09	81	0,11	42
700	0,81	5,53	206,7	0,15	68
800	2,69	10,28	370	0,26	78

Таким образом, рост намагниченности нанокompозитов NiCo/C определяется значительным увеличением среднего размера наночастиц сплава NiCo, снижением содержания суперпарамагнитной металлической фазы и формированием наночастиц сплава NiCo более однородного состава, тогда как коэрцитивная сила определяется в первую очередь содержанием кобальта в сплаве.

### 4.2.3 Влияние концентрации металлов в прекурсоре на магнитные свойства нанокomпозитов NiCo/C

Как показали результаты электронной микроскопии, с ростом концентрации металла в прекурсоре происходит рост среднего размера наночастиц NiCo в составе нанокomпозитов NiCo/C и увеличение концентрации наночастиц в углеродной матрице, что проявляется в росте намагниченности нанокomпозитов NiCo/C.

На рисунке 4.7 представлены результаты измерения магнитных свойств для нанокomпозитов NiCo/C, синтезированных с составом Ni:Co = 1:1 при температуре  $T = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$  для различных концентраций металлов в прекурсоре.

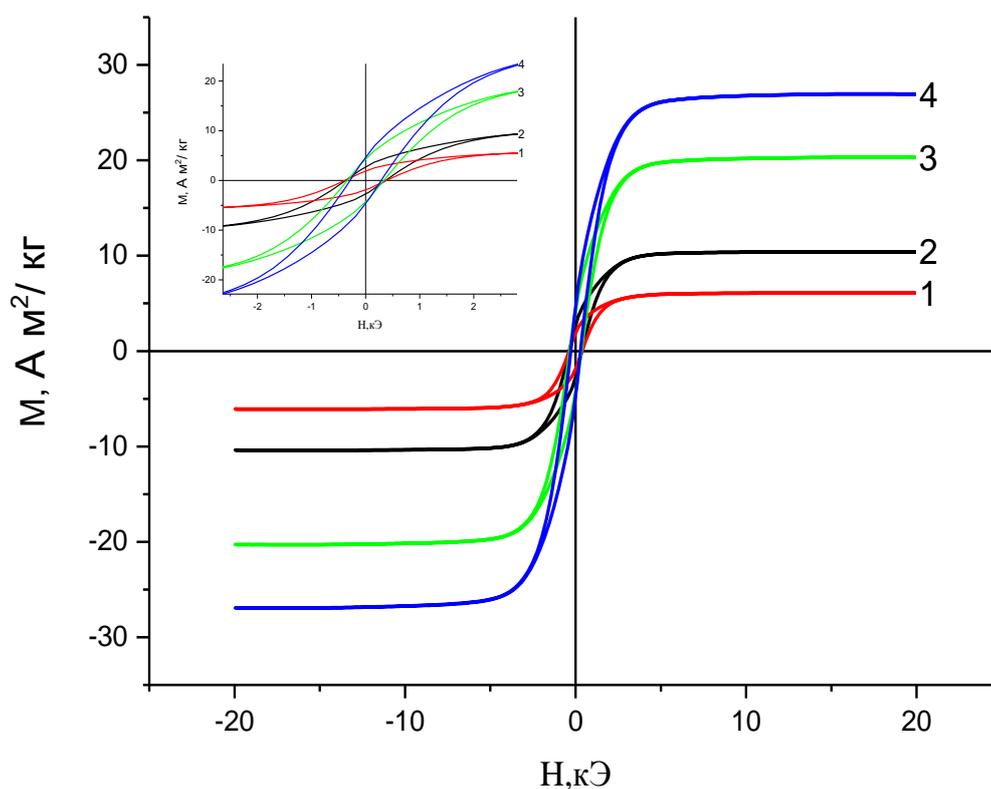


Рисунок 4.7 – Петли перемагничивания образцов нанокomпозитов NiCo, синтезированных при  $T_{\text{синт}}=800\text{ }^{\circ}\text{C}$ , с различной концентрацией металлов:

- 1)  $C_{\text{Ni}}=C_{\text{Co}}=5\%$ ; 2)  $C_{\text{Ni}}=C_{\text{Co}}=10\%$ ; 3)  $C_{\text{Ni}}=C_{\text{Co}}=15\%$ ; 4)  $C_{\text{Ni}}=C_{\text{Co}}=20\%$

Установлено, что при изменении концентрации металлов в прекурсор от 10 до 40 вес. % наблюдается рост намагниченности насыщения нанокompозитов от 5,94 до 26,7  $\text{A}\cdot\text{m}^2/\text{кг}$  (более чем в 4 раза). В данном случае рост удельной намагниченности определяется двумя факторами: ростом относительного содержания наночастиц ферромагнитного сплава по отношению к объему матрицы, а также увеличением среднего размера наночастиц NiCo. При этом также наблюдается уменьшение значений коэрцитивной силы для образцов нанокompозитов, содержащих большее количество металла, что определяется ростом среднего размера наночастиц, т.е. размеры значительной части наночастиц превышают критический размер однодоменности, характерный для сплава NiCo. Для нанокompозитов NiCo/C с ростом концентрации металлов в прекурсор от 10 до 40 масс.% средний размер наночастиц увеличивается от 32 до 54 нм, что приводит к снижению значений  $H_c$ . Результаты магнитных измерений и исследования структуры приведены в таблице 4.2.

Таблица 4.2 Результаты измерений магнитных характеристик НК, синтезированных из прекурсоров с различным содержанием металлов.

Концентрация металла в прекурсор, вес.%	$M_r$ , $\text{A}\cdot\text{m}^2/\text{кг}$ ( $\pm 0,5\%$ )	$M_s$ , $\text{A}\cdot\text{m}^2/\text{кг}$ ( $\pm 0,5\%$ )	$H_c$ , Э ( $\pm 0,5\%$ )	$(M_r/M_s)$	$d_{\text{cp.}}$ , нм
10	1,87	5,94	386,5	0,31	32
20	2,69	10,28	370	0,26	38
30	4,24	20,1	337,5	0,21	47
40	4,63	26,7	287	0,17	54

Таким образом, с увеличением содержания металлов наблюдается практически линейный рост намагниченности насыщения, что свидетельствует о прямой зависимости намагниченности от концентрации металла. Также рост намагниченности насыщения частично определяется увеличением доминирующего размера наночастиц NiCo. Коэрцитивная сила полученных материалов определяется доминирующим размером наночастиц, что приводит к

ее снижению с ростом концентрации металлов за счет увеличения доминирующего размера наночастиц NiCo.

#### ***4.2.4 Влияние соотношения металлов в прекурсоре на магнитные свойства нанокompозитов NiCo/C***

Нами установлено, что содержание Co в наночастицах сплава NiCo оказывает существенное влияние на магнитные характеристики нанокompозитов при соотношении Ni:Co=1:1. Представляет интерес оценить влияние других соотношений металлов Ni:Co на магнитные характеристики сплава. С этой целью были синтезированы материалы с другими исходными массовыми соотношениями металлов Ni:Co=1:4 и Ni:Co=4:1. Полученные образцы были синтезированы при идентичных условиях, т.е. выбраны одинаковые температуры синтеза, общие концентрации металлов и все промежуточные операции.

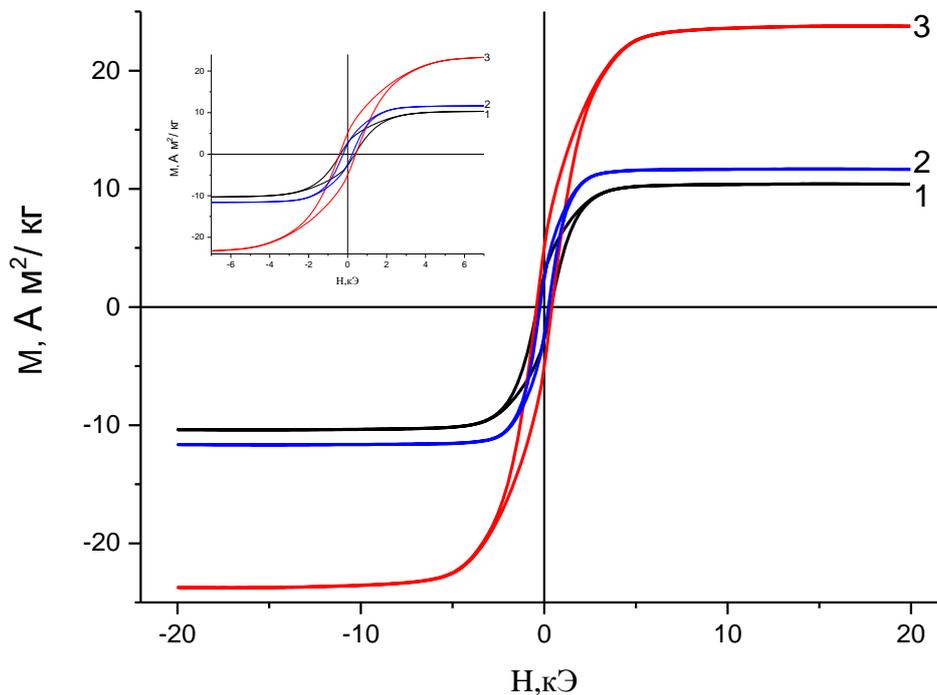


Рисунок 4.8 – Петли перемагничивания образцов нанокompозитов NiCo/C, синтезированных при  $T_{\text{синт}}=800\text{ }^{\circ}\text{C}$  с различным массовыми соотношениями металлов Ni:Co : 1) 1:1; 2) 4:1; 3) 1:4

По результатам исследований удалось установить, что увеличение доли Co в прекурсор нанокомпозита NiCo/C приводит к росту намагниченности насыщения, коэрцитивной силы и остаточной намагниченности.

Установлено, что изменение соотношения металлов от Ni:Co=4:1 до Ni:Co=1:4 вызывает рост намагниченности от 11,46 до 23,3 А·м<sup>2</sup>/кг. Такое изменение хорошо согласуется с результатами РФА, которые показали, что для нанокомпозита NiCo/C, синтезированного с соотношением металлов Ni:Co=1:4 наблюдается наличие фазы сплава, имеющего состав Ni<sub>0,1</sub>Co<sub>0,9</sub>, тогда как при избытке никеля (состав Ni:Co=4:1), состав сплава соответствует Ni<sub>0,6</sub>Co<sub>0,4</sub>. Также полученные результаты согласуются со справочными данными по разнице намагниченности никеля и кобальта [94]. Т.е. формирование сплава с преобладанием кобальта, обладающий большей намагниченностью насыщения, приводит к росту намагниченности. При этом, за счет образования сплава критический размер однодоменности наночастиц существенно выше, чем для наночастиц как никеля, так и кобальта, что приводит к сильному росту коэрцитивной силы от 237 до 422 Э. Небольшая разница между значениями намагниченности насыщения нанокомпозитов с соотношением металлов в прекурсор Ni:Co=4:1 и Ni:Co=1:1 свидетельствует о формировании твердого раствора NiCo на основе никеля, тогда как для состава Ni:Co=1:4 формируются наночастицы твердого раствора на основе кобальта.

Результаты магнитных измерений нанокомпозитов NiCo/C и исследования структуры и размеров наночастиц NiCo приведены в таблице 4.3.

Таблица 4.3 Результаты измерений магнитных характеристик нанокомпозитов NiCo/C с различным соотношением металлов в прекурсор.

Соотношение металлов (Ni:Co)	Доля Co, %	$M_r$ , А·м <sup>2</sup> /кг ( $\pm 0,5$ %)	$M_s$ , А·м <sup>2</sup> /кг ( $\pm 0,5$ %)	$H_c$ , Э ( $\pm 0,5$ %)	$(M_r/M_s)$	$d_{cp.}$ , нм
4:1	20%	2,33	11,46	237	0,20	53
1:1	50%	2,69	10,28	370	0,26	78
1:4	80%	5	23,3	422	0,50	76

#### 4.2.5 Термомагнитный анализ нанокompозитов NiCo/C

Изучение температурных зависимостей магнитных свойств нанокompозитов NiCo/C (магнитофазовый анализ) проводилось с целью определения температурных диапазонов эффективности материалов, т.е. температуры Кюри, а также для характеристики фазового состава полученных материалов.

Измерение температурных зависимостей намагниченности нанокompозитов показало, что после проведенных измерений, при охлаждении удельная намагниченность возрастает по сравнению с первоначальной (рисунок 4.9).

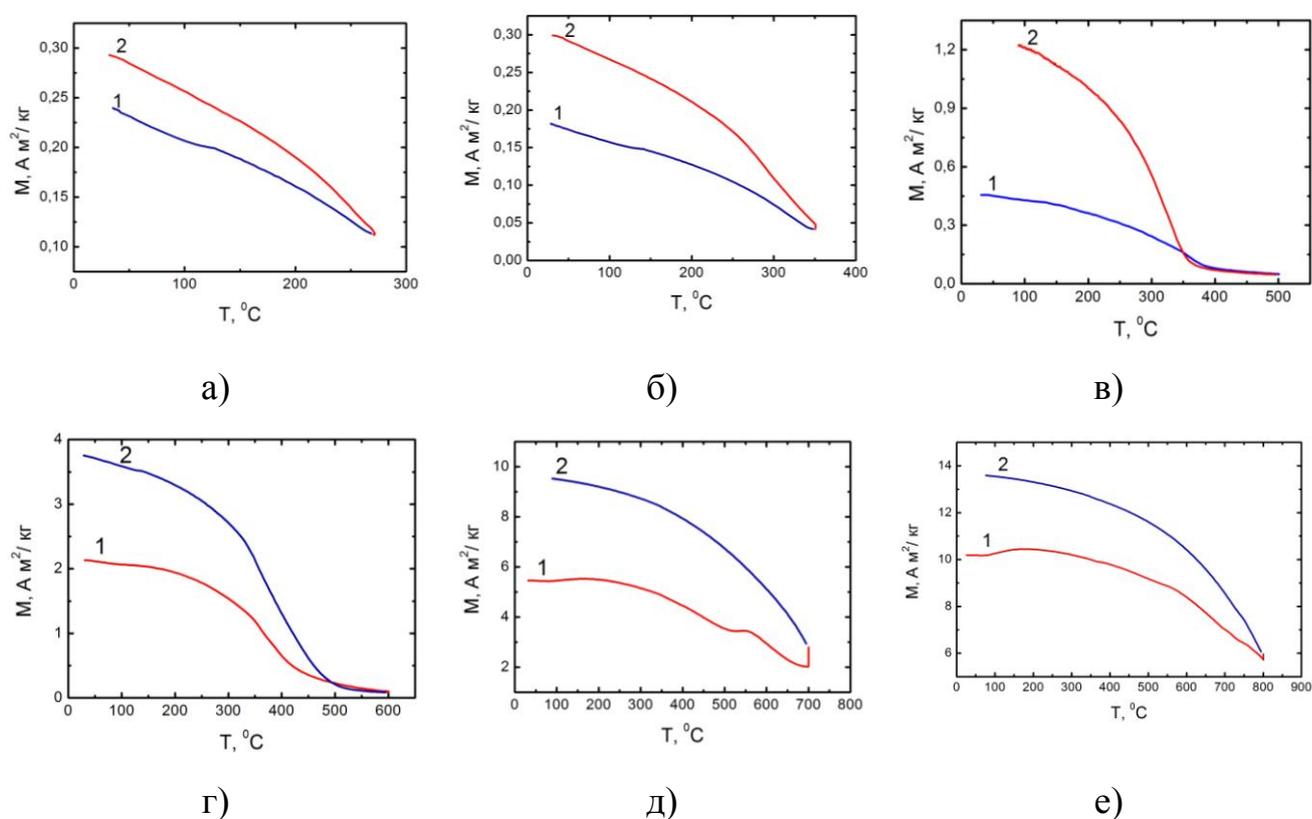


Рисунок 4.9 – Температурная зависимость намагниченности нанокompозитов NiCo/C ( $C_{Ni}=C_{Co}=10\%$ ), синтезированных при различных температурах (1 – нагрев, 2 - охлаждение): а) 270 °C; б) 350 °C; в) 500 °C, г) 600 °C, д) 700 °C, е) 800 °C.

Рост намагниченности в результате термоиспытаний объясняется несколькими факторами: увеличением размеров наночастиц сплава NiCo, процессами рекристаллизации матрицы, процессами деструкции матрицы,

изменением состава сплава. Действие перечисленных факторов подтверждается смещением точки Кюри в область более высоких температур. Ввиду того, что нанокompозиты подвергались термоиспытаниям при температуре, близкой к температуре синтеза, в матрице снова начинался процесс термодеструкции и рекристаллизации, аналогичный процессу синтеза, что приводило к потере массы. Т.к. при исследованиях рассчитывалась удельная намагниченность, то уменьшение массы приводило к возрастанию данной величины. Также на рост намагниченности оказал влияние рост среднего размера наночастиц за счет диффузионных процессов. Т.е. суперпарамагнитные наночастицы за счет длительного диффузионного процесса увеличивались в размере, что привело к росту намагниченности.

Стоит отметить, что при протоколе нагрева наблюдаются несколько аномалий - при температурах 120 °С, 558 °С, 700 °С и 800 °С. Аномалию при 120 °С можно объяснить процессами десорбции паров воды, сорбированной образцом нанокompозита при хранении, что приводит к изменению массы образца и незначительному росту намагниченности. Остальные аномалии можно отнести к процессам рекристаллизации углеродной матрицы, происходящим за счет нагрева до температур, близких к температуре синтеза нанокompозитов. Это приводит к уменьшению содержания суперпарамагнитных частиц сплава NiCo, что увеличивает намагниченность материалов.

Исследование показало, что для всех полученных нанокompозитов температура Кюри превышает температуру Кюри для никеля (358 °С) и меньше, чем для кобальта (1121°С). Данные исследования дают основание полагать, что в нанокompозитах отсутствуют наночастицы никеля или кобальта, а присутствуют наночастицы сплава NiCo, что подтверждает результаты РФА.

Анализ влияния концентрации металлов в нанокompозитах на термомагнитную зависимость намагниченности показал незначительные отличия рисунок 4.10, что связано в первую очередь с однородным фазовым составом формирующегося композита.

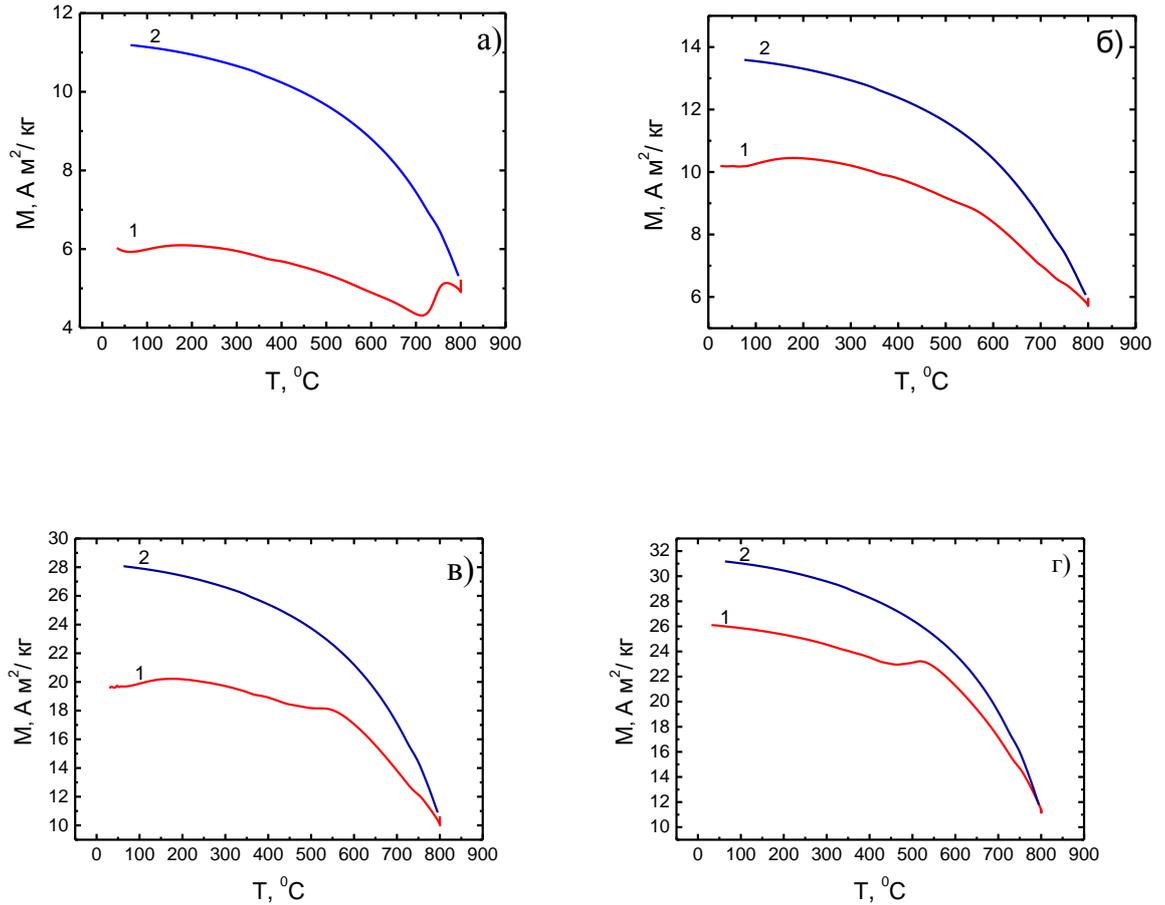


Рисунок 4.10 – Температурная зависимость намагниченности нанокompозитов NiCo/C, синтезированных при  $T=800^{\circ}C$  (1 – нагрев, 2 - охлаждение), с различным суммарным содержанием металла ( $C_{Ni}=C_{Co}$ ): а) 10 вес.%; б) 20 вес.%; в) 30 вес.%; г) 40 вес.%.

На рисунке 4.11 представлен анализ влияния соотношения металлов в нанокompозитах синтезированных при  $T_{\text{синт.}}=800^{\circ}C$  на температурные зависимости намагниченности.

Сопоставление результатов показало, что с ростом относительного содержания никеля в нанокompозитах происходит существенное снижение намагниченности. Для образцов с повышенным содержанием кобальта в магнитных кривых наблюдается несколько максимумов, характеризующихся ростом намагниченности.

Анализ температур, характерных для таких максимумов позволяет сделать вывод о различиях в фазовом составе нанокompозитов.

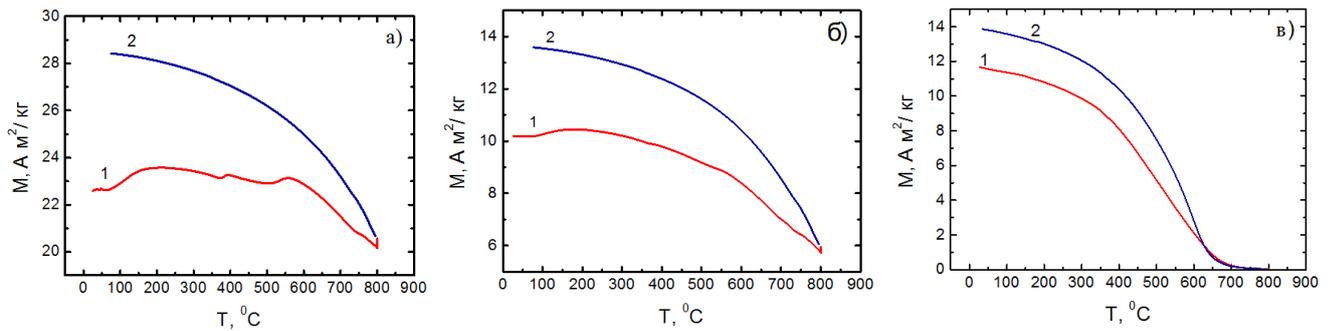


Рисунок 4.11 – Температурная зависимость намагниченности наноконпозитов NiCo/C, синтезированных при  $T=800^{\circ}\text{C}$  (1 – нагрев, 2 - охлаждение), с различным соотношением металлов Ni:Co ( $C_{\text{Me}}=20\%$ ): а) 1:4 ; б) 1:1; в) 4:1

Для наноконпозитов с избытком кобальта могут образовываться одновременно наночастицы кобальта и сплава NiCo ( $\sim 350^{\circ}\text{C}$ ). Затем за счет диффузионных процессов и коалесценции наночастиц происходит изменение состава твердого раствора ( $\sim 570^{\circ}\text{C}$ ). Такие аномалии имеют существенно более низкий уровень в наноконпозитах, содержащих равные количества металлов. Продолжительный прогрев образцов в процессе термоциклирования (более 12 часов) при температурах, близких к температуре синтеза, приводит к стабилизации состава наночастиц сплава и росту намагниченности.

Сопоставление результатов измерений кривых перемагничивания для образцов наноконпозитов, синтезированных при  $700^{\circ}\text{C}$  и  $800^{\circ}\text{C}$  (рисунок 4.12), 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 достаточно большого количества мелких наночастиц сплава NiCo, имеющих дефекты структуры либо находящихся вблизи критического размера перехода в ферромагнитное состояние.

Увеличение температуры синтеза от  $500$  до  $800^{\circ}\text{C}$  приводит к линейному увеличению коэрцитивной силы  $H_c$  с  $54$  до  $387$  Э. Такая зависимость определяется в первую очередь значительным увеличением среднего размера наночастиц сплава NiCo, так для образцов, полученных при температурах  $500-800^{\circ}\text{C}$  размер кристаллитов по результатам РФА составил  $23,7-78,5$  нм.

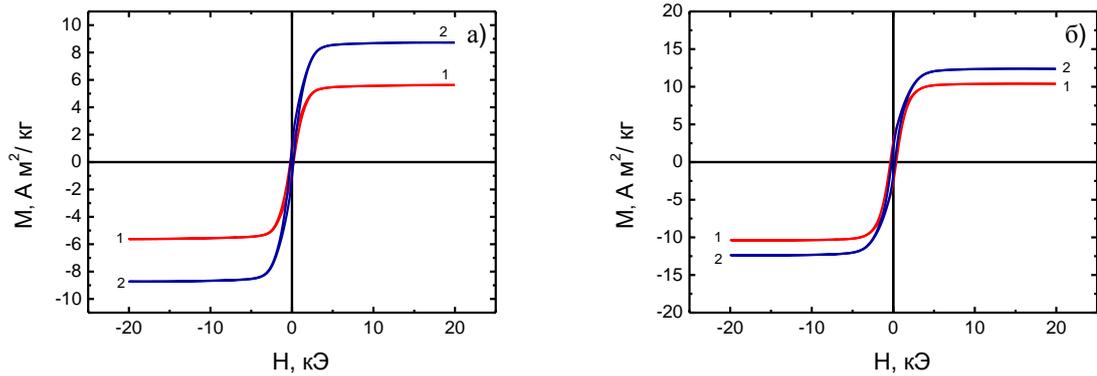


Рисунок 4.12 – Петли перемагничивания образцов нанокompозитов NiCo/C, синтезированных с соотношением металлов Ni:Co=1:1 при различной температуре: а) 700 °С; б) 800 °С (1 – до нагрева; 2 – после охлаждения).

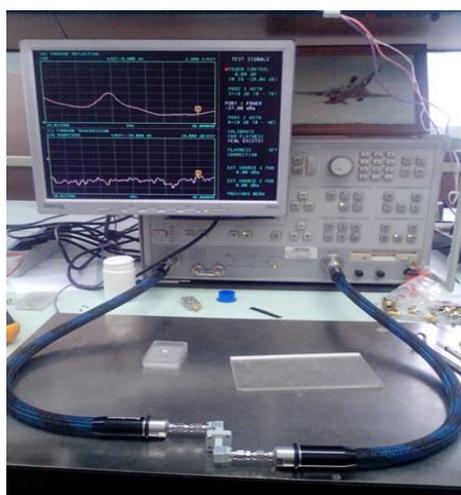
При температуре синтеза 500 °С присутствует значительное количество суперпарамагнитных наночастиц с размерами  $d \approx 23,7$  нм, при этом углеродная матрица нанокompозита характеризуется значительной долей аморфной составляющей, что затрудняет косвенное обменное взаимодействие и определяет невысокую намагниченность образца. С ростом температуры синтеза происходит структурирование углеродной матрицы, приводящее также к увеличению размеров наночастиц сплава.

### 4.3 Применение NiCo/C в качестве дисперсного компонента радиопоглощающих материалов для защиты от электромагнитного излучения

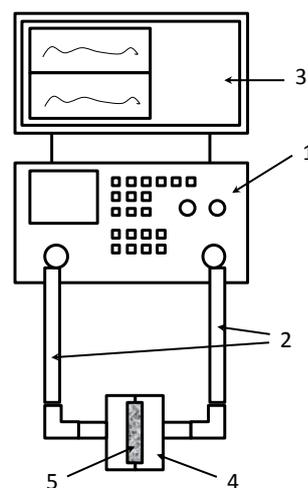
#### 4.3.1 Влияние условий синтеза нанокompозитов Ni/C и NiCo/C на поглощение электромагнитного излучения

Исследование радиопоглощающих свойств образцов порошка нанокompозитов Ni/C и NiCo/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.

Для проведения волноводных измерений порошок нанокompозита NiCo/C засыпали в полиэтиленовый контейнер толщиной 0,5 см помещенный в резонатор (коаксиально-волноводный переход). Пакетированные в полиэтилен порошки плотно заполняли резонатор. На рисунке 4.14 приведены внешний вид и схема установки для определения поглощающих свойств образцов нанокompозита NiCo/C в прямоугольной волноводной кювете. Схема измерения представлена на рисунке 4.15.



а)



б)

Рисунок 4.14 – Установка для исследования образцов нанокompозита NiCo/C в СВЧ диапазоне длин волн ЭМИ по волноводной методике: а – внешний вид установки, б – схема установки

1 – анализатор цепей AnritsuWiltron 37369A; 2 – коаксиальный волновод; 3 – индикатор КСВн и ослабления; 4 – резонатор (коаксиально-волноводный переход); 5 – радиопрозрачный контейнер с образцом

Коэффициент пропускания  $S_{21}$  и коэффициент отражения  $S_{11}$  для полученных образцов были измерены с помощью векторного анализатора цепей Anritsu Wiltron 37369A в объемном резонаторе (28WCAK, КСВН=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).

Параметрами, измеряемыми с помощью указанных установок, являлись отношения плотности потоков мощности ЭМИ, отраженного и прошедшего сквозь слой нанокompозита NiCo/C к плотности потока мощности падающей волны, то есть коэффициент отражения ( $R_{отр}$ ) и коэффициент передачи ( $T_{п}$ ), соответственно.

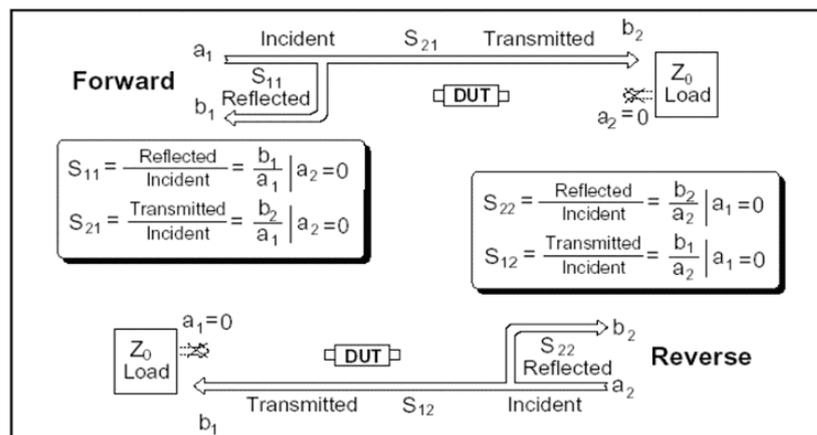


Рисунок 4.15 – Схема измерения коэффициента передачи и отражения

Для исследования были выбраны образцы нанокompозитов, синтезированных при различных температурах, содержащих металлы в различной концентрации. Выбор материалов определялся на основании результатов изучения структуры и фазового состава, электрофизических и магнитных свойств материалов. Результаты исследований образцов нанокompозитов NiCo/C приведены на рисунках 4.16-4.18, а максимальные параметры – в таблице 4.4.

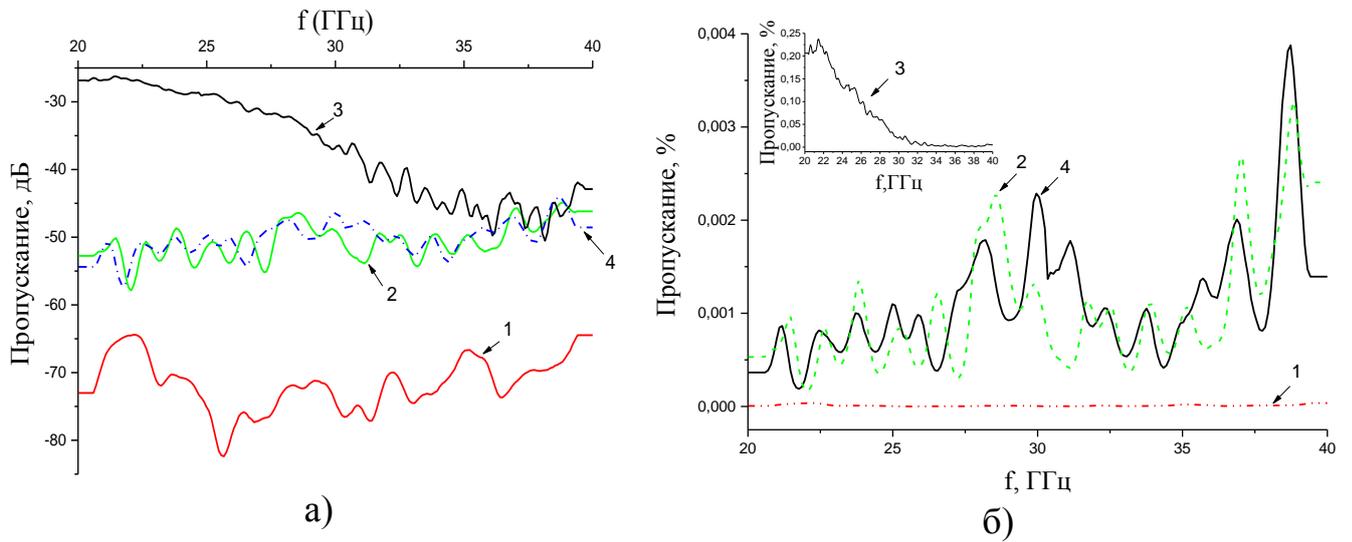


Рисунок 4.16 – Коэффициент передачи, выраженный (а) – в дБ, (б) – в %, для нанокompозитов: 1 - Ni/C  $T_{\text{синт.}}=600^{\circ}\text{C}$ ; 2 - Ni/C  $T_{\text{синт.}}=800^{\circ}\text{C}$ ; 3 - NiCo/C  $T_{\text{синт.}}=600^{\circ}\text{C}$ ; 4 - NiCo/C  $T_{\text{синт.}}=800^{\circ}\text{C}$ .

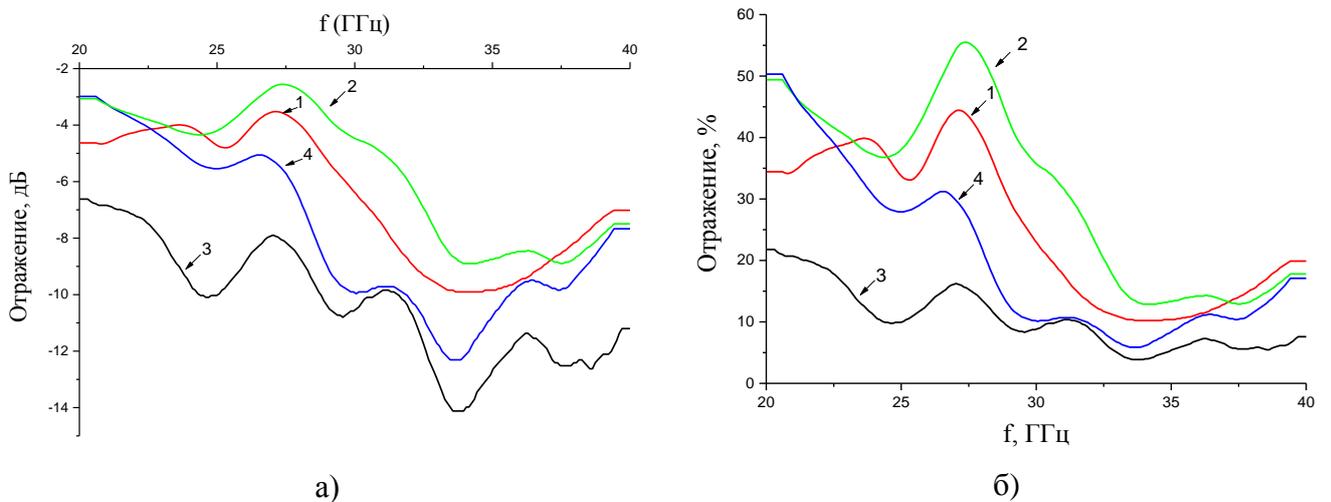


Рисунок 4.17 – Коэффициент отражения, выраженный (а) – в дБ, (б) – в %, для нанокompозитов: 1 - Ni/C  $T_{\text{синт.}}=600^{\circ}\text{C}$ ; 2 - Ni/C  $T_{\text{синт.}}=800^{\circ}\text{C}$ ; 3 - NiCo/C  $T_{\text{синт.}}=600^{\circ}\text{C}$ ; 4 - NiCo/C  $T_{\text{синт.}}=800^{\circ}\text{C}$ .

Как показали измерения, нанокompозиты способны поглощать электромагнитное излучение в широком диапазоне СВЧ 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 отражения. Данная тенденция характерна как для нанокомпозитов Ni/C, так и NiCo/C.

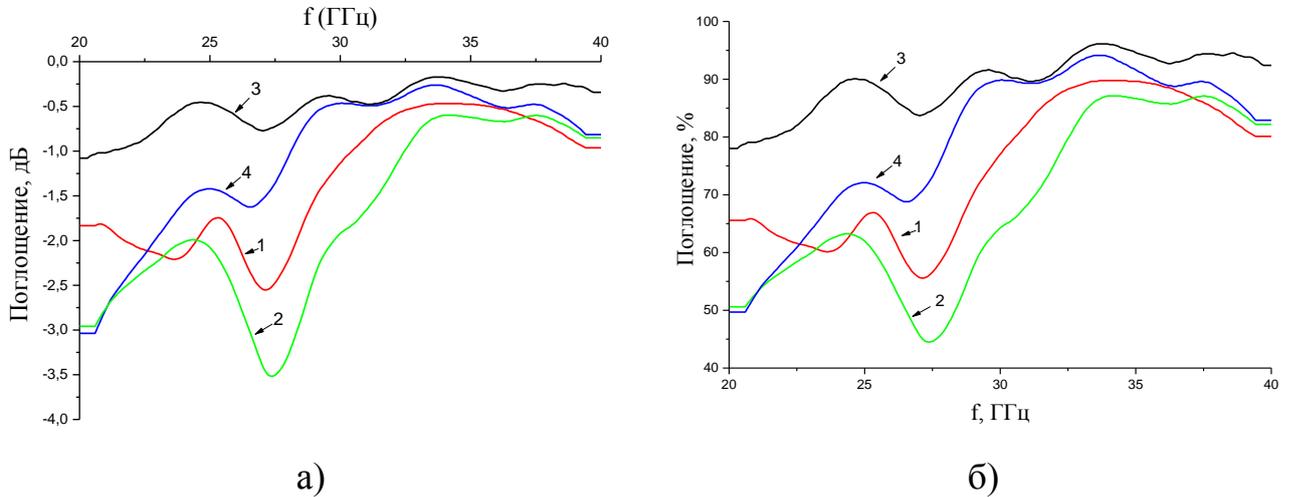


Рисунок 4.18 – Коэффициент поглощения, выраженный (а) – в дБ, (б) – в %, для нанокомпозитов: 1 - Ni/C  $T_{\text{синт.}}=600^{\circ}\text{C}$ ; 2 - Ni/C  $T_{\text{синт.}}=800^{\circ}\text{C}$ ; 3 - NiCo/C  $T_{\text{синт.}}=600^{\circ}\text{C}$ ; 4 - NiCo/C  $T_{\text{синт.}}=800^{\circ}\text{C}$ .

Таблица 4.4 – Радиопоглощающие свойства нанокомпозитов Ni/C и NiCo/C в СВЧ диапазоне ЭМИ 20÷40 ГГц

№ п/п	Состав, $T_{\text{синтеза}}$	T, %	S, %	R, дБ	f, ГГц
1	$C_{\text{Ni.}}=20$ масс. %, $600^{\circ}\text{C}$	0,0001	89,8	-9,89	34,1
2	$C_{\text{Ni.}}=20$ масс. %, $800^{\circ}\text{C}$	0,0005	87	-8,9	34,2
3	$C_{\text{Ni.}}=C_{\text{Co}}=10$ масс. %, $600^{\circ}\text{C}$	0,005	96,3	-14,2	33,8
4	$C_{\text{Ni.}}=C_{\text{Co}}=10$ масс. %, $800^{\circ}\text{C}$	0,001	94,1	-12,3	33,6

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 перекрытия  $\pi$ -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. 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 нанокомпозитах возможно присутствие различных графеновых структур, за счет чего возможно поглощение в области частот, совпадающей с резонансными частотами таких включений.

Увеличение температуры синтеза нанокомпозитов приводит к увеличению размеров наночастиц металла (сплава), что по результатам РФА способствует образованию более упорядоченной кристаллической решетки металлосодержащих частиц. Это находит отражение в магнитных свойствах нанокомпозитов. 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 нанокомпозита с электромагнитным излучением.

Увеличение содержания металла приводит к росту коэффициента отражения нанокомпозитов при сопоставимом коэффициенте передачи. По-видимому, в данном случае действуют два фактора: изменение размеров наночастиц металла и рост содержания металла в нанокомпозите, приводящий к повышению электропроводности материала. По результатам РФА и электронной

микроскопии установлено, что увеличение концентрации металлов в прекурсор приводит к формированию в составе нанокомпозитов 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  $\sim 100$  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 нанокомпозитов с высоким содержанием металла нецелесообразно, т.к. приводит к усилению отраженного сигнала.

#### ***4.3.2 Применение синтезированных металлоуглеродных нанокомпозитов в поглотителях энергии электромагнитных волн в СВЧ диапазоне.***

Порошки из металлоуглеродных нанокомпозитов применяются в качестве поглощающих наполнителей при изготовлении поглотителей СВЧ энергии. В зависимости от характеристик связующих материалов поглотители можно разделить на две группы: поглотители сохраняющие свои свойства при высоких температурах и поглотители сохраняющие свои свойства при температурах не выше  $200$  °С. В поглотителях, допускающих эксплуатацию при высоких температурах, связующим материалом обычно служит керамика.

При изготовлении поглощающей высокотемпературной керамики порошки из металлоуглеродных нанокомпозитов добавляют в керамические порошковые смеси, предназначенные для прессования и последующего спекания или в керамические шликеры для горячего литья. Полученная таким способом высокотемпературная поглощающая керамика используется для изготовления

локальных поглотителей электровакуумных усилителей мощности СВЧ диапазона - лампах бегущей волны (ЛБВ) и клистронов.

Локальные поглотители в виде отдельной детали применяются в ЛБВ с замедляющей системой (ЗС), образованной цепочкой связанных между собой по электромагнитному полю резонаторов. Связь осуществляется через щели в смежных стенках резонаторов. За счёт смещения щелей связи соседних резонаторов по азимуту движение электромагнитной волны вдоль оси ЗС замедляется.

При движении вдоль оси ЗС электронного потока от входа к выходу ЛБВ и электромагнитной волны (замедленной в ЗС до скорости близкой к скорости электронного потока) мощность электромагнитной волны увеличивается (усиливается). Усиление мощности в ЛБВ может достигать 50-70 дБ (в  $10^5$ - $10^7$  раз). Усиленная волна поступает на выход ЛБВ и далее в передающий СВЧ тракт.

От СВЧ входа и выхода ЛБВ электромагнитные волны частично отражаются. Часть мощности этих волн отражается также и от передающих линий на входе и выходе ЛБВ. Т.е. от входа и от выхода ЛБВ и от передающих линий всегда отражается часть электромагнитной волны. Отражённая от выхода ЛБВ волна несёт часть усиленной мощности ко входу ЛБВ, а при достижении входа снова часть волны отражается от входа ЛБВ и, при движении к выходу, усиливается также как и полезный сигнал, поступающий на вход из внешней передающей линии. Из-за такого усиления отражённых сигналов ЛБВ с коэффициентом усиления более 6 дБ начинают работать не как усилители, а как генераторы (т.е. прекращают выполнять функции усилителя). Этот режим работы усилителей называют самовозбуждением.

Локальный поглотитель, установленный в одном или небольшом количестве резонаторов на участке ЗС, где мощность электромагнитного поля ещё не велика (на расстоянии от входа примерно равном  $1/3$  длины ЗС), поглощает отражённые волны и этим нарушает условия самовозбуждения, обеспечивая стабильную работу усилителя. В ЛБВ с коэффициентом усиления 50-70 дБ

поглотителем должно обеспечиваться затухание проходящих электромагнитных волн на 90-120 дБ.

В локальном поглотителе затухают отражённые и прямые волны, но прямая волна за поглотителем снова возбуждается сгруппированным до поглотителя электронным потоком и процесс её усиления продолжается до выхода ЛБВ. Отражения от поглотителей за счёт плавного изменения их объёма в десятки тысяч раз меньше чем отражения от входа и выхода ЛБВ. Применение локальных поглотителей позволяет увеличить коэффициент усиления ЛБВ с 6 дБ (в 4 раза) до 50-70 дБ (в  $10^5$ - $10^7$  раз).

Воздействию высоких температур в этих приборах локальные поглотители подвергаются в процессе производства при выполнении технологических операций пайки высокотемпературными припоями (800-930 °С) и обезгаживания внутреннего объёма ЛБВ при температуре 500-600 °С на операции откачка. При работе ЛБВ локальные поглотители нагреваются за счёт поглощения мощности отражённых волн. При этом температура поглотителя может достигать 400-600 °С.

В клистронах усиление мощности электромагнитных волн происходит в результате взаимодействия электронного потока с электромагнитным полем в резонаторах. Но между резонаторами в клистроне нет щелей связи по полю и усиление волны в каждом резонаторе происходит на большую величину чем в резонаторе ЛБВ.

Наличие отражённых волн от входа и выхода клистрона и передающих линий также приводит к нежелательному результату – самовозбуждению клистрона. Решается эта проблема установкой поглотителя в одном из резонаторов, в котором поля ещё не велики. Но, в отличие от ЛБВ, из-за более слабой связи по полю между резонаторами (только через трубки дрейфа) для стабилизации работы клистрона может быть достаточно поглотителя в одном резонаторе.

В АО «НПП «Алмаз» выполнена модернизация резонаторного блока 19-ти лучевого шестирезонаторного клистрона сантиметрового диапазона с

применением локального поглотителя с содержанием 36 масс.% металлоуглеродного нанокompозита NiCo/C, синтезированного при 900 °С.

На рисунке 4.19 показана принципиальная схема 19-ти лучевого модернизированного усилительного клистрона сантиметрового диапазона длин волн, в третий резонатор которого установлен такой поглотитель для предотвращения самовозбуждения.

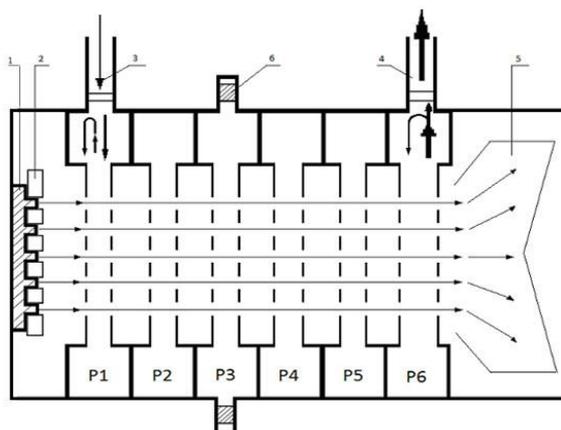


Рисунок 4.19 –Схема многолучевого клистрона с радиопоглощающими вставками из нанокompозита

1 – катод, 2 – модулирующая сетка, 3 – вход СВЧ-волны, 4 - выход СВЧ-волны, 5 – коллектор, 6 – локальный поглотитель на основе нанокompозита NiCo/C, P1- P6 – резонаторы

Проведены сравнительные исследования затухания прямых ( $S_{12}$ ) и обратных ( $S_{21}$ ) электромагнитных волн в резонаторном блоке без поглотителя, с поглотителем из поглощающей керамики КТ-30, содержащей 30 масс.% порошкового титана и 70 масс.% керамической массы  $Al_2O_3$ , с поглотителем из материала на основе металлоуглеродного нанокompозита FeCo/C синтезированного под действием ИК-нагрева при  $T = 800$  °С и с поглотителем из материала на основе металлоуглеродного нанокompозита NiCo/C синтезированного под действием ИК-нагрева при  $T = 900$  °С. В качестве связующего материала во всех поглотителях использовалась керамическая масса из  $Al_2O_3$ . Спекание заготовок поглотителя проводилось при температуре 800 °С (наполнитель FeCo/C) и 900 °С (наполнитель NiCo/C). Сравнительные измерения проводились на одном резонаторном блоке, в который устанавливалась вставка с

поглотителем. Вставка была изготовлена в виде металлического узла, в котором помещался один или другой тип поглотителя. Поглотители имели форму стержня с диаметром 3,2 мм и длиной 2,6 мм. Измерения проведены при комнатной температуре, при комнатной температуре после нагрева и выдержки поглотителей в течение 1 часа при температуре 800 °С, и при комнатной температуре после нагрева и выдержки поглотителей в течение 1 часа при температуре 900 °С. Результаты измерений приведены в таблицах 4.5 и 4.6.

Таблица 4.5 Затухание в резонаторном блоке до термоиспытаний

f, ГГц		18,35	18,36	18,37	18,38	18,39	18,40
Без локального поглотителя	S <sub>12</sub> , дБ	57,0	57,3	57,9	58,8	61,9	62,1
	S <sub>21</sub> , дБ	57,3	57,7	58,3	58,7	62,4	63,0
VK94 - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + титан (порошок)	S <sub>12</sub> , дБ	77,2	77,4	78,4	78,5	78,6	79,4
	S <sub>21</sub> , дБ	78,1	78,3	78,3	78,8	78,7	79,5
Поглотитель на основе нанокompозита FeCo/C	S <sub>12</sub> , дБ	77,0	77,3	77,3	78,1	79,6	78,6
	S <sub>21</sub> , дБ	81,5	81,3	82,3	82,1	83,2	83,3
Поглотитель на основе нанокompозита NiCo/C	S <sub>12</sub> , дБ	80,1	80,2	80,4	80,4	80,7	80,9
	S <sub>21</sub> , дБ	80,4	80,6	80,1	80,7	80,1	81,0

Таблица 4.6 – Затухание в резонаторном блоке после нагрева и выдержки поглотителей при T = 800 °С

f, ГГц		18,35	18,36	18,37	18,38	18,39	18,40
Без локального поглотителя	S <sub>12</sub> , дБ	57,0	57,3	57,9	58,8	61,9	62,1
	S <sub>21</sub> , дБ	57,3	57,7	58,3	58,7	62,4	63,0
VK94 - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + титан (порошок)	S <sub>12</sub> , дБ	77,4	77,6	77,4	77,5	78,3	78,4
	S <sub>21</sub> , дБ	78,1	78,1	77,7	77,8	78,1	78,6
Поглотитель на основе нанокompозита FeCo/C	S <sub>12</sub> , дБ	77,4	77,3	77,4	77,2	78,7	78,4
	S <sub>21</sub> , дБ	83,6	83,9	83,9	84,1	84,8	85,0
Поглотитель на основе нанокompозита NiCo/C	S <sub>12</sub> , дБ	82,9	83,4	83,2	83,7	84,7	84,4
	S <sub>21</sub> , дБ	81,8	82,9	83,7	83,7	83,8	84,3

Таблица 4.7 – Затухание в резонаторном блоке после нагрева и выдержки поглотителей при T = 900 °С

f, ГГц		18,35	18,36	18,37	18,38	18,39	18,40
Без локального поглотителя	S <sub>12</sub> , дБ	57,0	57,3	57,9	58,8	61,9	62,1
	S <sub>21</sub> , дБ	57,3	57,7	58,3	58,7	62,4	63,0
VK94 - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + титан (порошок)	S <sub>12</sub> , дБ	77,1	77,1	77,9	78,5	78,5	78,7
	S <sub>21</sub> , дБ	77,9	77,6	77,5	77,1	77,1	78,1
Поглотитель на основе нанокompозита FeCo/C	S <sub>12</sub> , дБ	76,2	77,0	77,0	77,0	77,5	76,6
	S <sub>21</sub> , дБ	76,8	78,0	78,1	78,0	77,9	77,9
Поглотитель на основе нанокompозита NiCo/C	S <sub>12</sub> , дБ	83,1	83,1	83,5	83,5	84,4	84,5
	S <sub>21</sub> , дБ	83,5	83,9	83,9	84,7	84,8	85,0

Следует отметить, что после нагрева и выдержки поглотителей при  $T = 900\text{ }^\circ\text{C}$  для нанокompозитов FeCo/C характерен переход железа в гамма-форму, что приводит к снижению намагниченности материала и, соответственно, снижению магнитных потерь. Тогда как для нанокompозитов NiCo/C может протекать рекристаллизация углеродной матрицы, что может привести к росту размеров наночастиц, что выражается в росте магнитных потерь и, соответственно, снижению коэффициента передачи ЭМ-волн.

Применение этого поглотителя в третьем резонаторе блока позволило увеличить затухание мощности электромагнитных волн в диапазоне 8 мм, распространяющихся в прямом и обратном направлениях на 27-29 дБ: без поглотителя  $S_{12} \approx S_{21} = 57 - 63$  дБ; с поглотителем  $S_{12} \approx S_{21} = 84 - 92$  дБ. Такое увеличение затухания позволило увеличить ток электронных потоков на 20 % без перехода в режим самовозбуждения и, за счёт увеличения тока, увеличить выходную мощность клистрона до 450 Вт и коэффициент усиления до 63 дБ.

Металлоуглеродные нанокompозиты NiCo/C на низкотемпературных связующих материалах могут использоваться в радиопередающих линиях в виде СВЧ нагрузок, в которые передаются радиоволны для поглощения и рассеяния их мощности в виде тепла. Такие же нагрузки на высокотемпературных поглотителях используются в мощных измерительных трактах СВЧ диапазона для утилизации измеряемой мощности.

#### **4.4 Использование нанокompозитов Ni/C и NiCo/C в качестве катализаторов роста углеродных нанотрубок**

Углеродные нанотрубки (УНТ) привлекают большой интерес ученых, с момента появления первых экспериментальных данных по их исследованию, опубликованных Ииджимой в 1991 году в журнале Nature [95]. УНТ обладают рядом уникальных свойств, обусловленных упорядоченной структурой их нанофрагментов: хорошая электропроводность и адсорбционные свойства, способность к холодной эмиссии электронов и аккумулярованию газов,

диамагнитные характеристики, химическая и термическая стабильность, большая прочность в сочетании с высокими значениями упругой деформации. Материалы, созданные на основе УНТ, могут успешно использоваться в качестве структурных модификаторов конструкционных материалов, аккумуляторов водорода, элементов радиоэлектроники, добавок в смазочные материалы, лаки и краски, высокоэффективных адсорбентов, газораспределительных слоев топливных элементов. Широко обсуждается использование углеродных нано - структур в тонком химическом синтезе, биологии и медицине [96]. В настоящее время существует целый ряд методов получения УНТ, которые условно можно разделить на высоко и низкотемпературные. К высокотемпературным относится метод роста углеродных нанотрубок из дугового разряда или лазерной абляции, при которых получают порошки, содержащие УНТ. К низкотемпературным методам можно отнести пиролиз или метод осаждения из газовой фазы, при которых получают пленки содержащие УНТ [97]. В зависимости от метода получения, возможен синтез УНТ с различной структурой и свойствами. Одним из наиболее эффективных и универсальных методов является метод химического осаждения из газовой фазы (CVD), позволяющий при низких температурах получать как одно-, двух- так и многостенные УНТ [98]. Использование плазмы в CVD методе (PE-CVD) приводит к самоориентации УНТ [99] и делает возможным рост УНТ при комнатной температуре [100, 101]. Метод PE-CVD перспективен для прямой интеграции УНТ в наноустройства [102].

При выборе метода получения УНТ рассматриваются следующие критерии:

- параметры и свойства катализатора;
- однородность рассматриваемых свойств синтезируемой пленки по всей ее поверхности;
- повторяемость результатов;
- гибкость по отношению к изменению и контролю экспериментальных параметров;
- относительно низкая стоимость производства.

Всем этим критериям удовлетворяют PE-CVD метод, основанный на осаждении пленок из углеродосодержащей плазмы. Свойства УНТ во многом определяются процессами, протекающими в плазме. Плазмохимические методы осаждения позволяют получить синтетические поли- и монокристаллические (эпитаксиально выращенные) алмазоподобные пленки.

Для выращивания углеродных нанотрубок методом осаждения из газовой фазы посредством плазмы использовалась установка фирмы Ulvac CCVD-2P. Схема установки представлена на рисунке 4.20 СВЧ генератор(5), работающий на частоте 2,45 ГГц, расположен сверху и соединен с кварцевым реактором ( $d=50$  мм) с помощью волновода.

Газы метан и водород поступают сверху камеры. Плазма создается при воздействии СВЧ волн на водород. Соотношение потоков газа может варьироваться от 0 до 100 %.

Плазма распространяется вниз по течению газа и расширяется в камере. Металлическая сетка (1) (заземленная, либо с потенциалом) располагается в верхней части ростовой камеры, над подложкой (3), ниже уровня кварцевого реактора, что позволяет контролировать состояние плазмы (процесс осаждения контролируется потенциалом сетки за счет изменения скорости ионов плазмы (потенциал на сетке) либо сток заряда на сетку (в частном случае - заземлена)).

Под сеткой находится подложка (диаметр до 100 мм), располагающаяся на пьедестале-столике (2) (оксид алюминия). Нагрев и контроль температуры подложки осуществляется галогеновой кольцевой нагревательной лампой (4), расположенной под пьедесталом. Температура варьируется в пределах 25-700 °С, устанавливается вручную, контролируется автоматически.

Для роста УНТ методом PE-CVD в установке UlvacCCVD-2P необходимо наличие каталитических центров, в качестве которых использовали тонкие пленки или наночастицы Ni/C или NiCo/C. Параметры и свойства катализатора имеют большое значение при росте УНТ, и влияют на их аспектное отношение и хиральность, а как следствие и на их физико-химические свойства.

Температура процесса роста УНТ находится в диапазоне от 200 до 800 °С. Источником углерода является метан. Соотношение потоков газов водород/метан может составлять от 1 до 99 %, задается на начальном этапе процесса и в дальнейшем контролируется автоматически. Давление в ростовой камере варьируется от атмосферного, до  $10^{-3}$  мм.рт.ст. (контроль ручной). Управление элементами установки осуществляется с сенсорного экрана.

В установке предусмотрен нагрев подложки в интервале температур от комнатной до 700 °С с точностью  $\pm 5$  °С, что обеспечивает более точный контроль процесса роста УНТ и позволяет при необходимости снизить температуры роста.

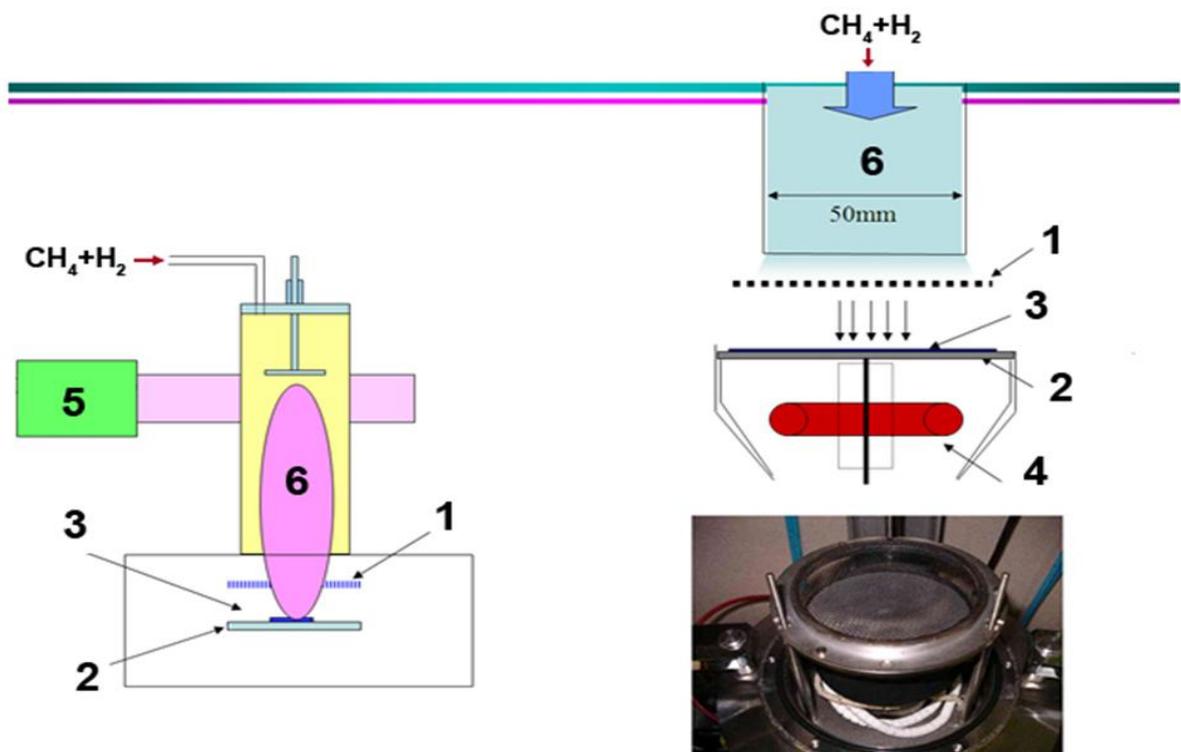


Рисунок 4.20 – Схема установки CCVD-2P фирмы Ulvac

1 – сетка, 2 – подложка держатель, 3 – подложка (d=100мм), 4 – лампа, 5 – СВЧ генератор, 6 – плазма.

Управляемый рост УНТ обеспечивается присутствием катализатора, в качестве которого чаще всего используют металлы группы железа и их сплавы [102]. Для создания упорядоченных массивов углеродных нанотрубок

необходимо равномерное расположение частиц металла с одинаковым диаметром на подложке. Существует два подхода: осаждение на подложку металла в виде наноразмерных частиц либо создание сплошного слоя металла предельно малой толщины ( $\sim 5-10$  нм). В первом случае возможно достижение малых диаметров УНТ, т.к. он определяется размером наночастицы катализатора. Второй подход позволяет получать в основном многостенные углеродные нанотрубки, и процесс осаждения металла в виде сплошного слоя произвести значительно проще.

Для получения катализатора роста УНТ приготавливалась подложка из молибдена, на которой синтезировали тонкую пленку нанокompозита Ni/C или NiCo/C.

Далее данная подложка использовалась при росте УНТ методом PE-CVD. Процесс синтеза проводился при давлении 266 Па, соотношение потоков газов составило 20:80 ( $\text{CH}_4:\text{H}_2$ ) и время процесса соответствовало 20 минутам. Были получены вертикально ориентированные одностенные и многостенные углеродные нанотрубки (ОУНТ, МУНТ). Морфология нанотрубок исследовалась методом сканирующей электронной микроскопии рисунок 4.21. Нами впервые были выращены углеродные нанотрубки с использованием металлоуглеродных нанокompозитов NiCo/C и Ni/C.

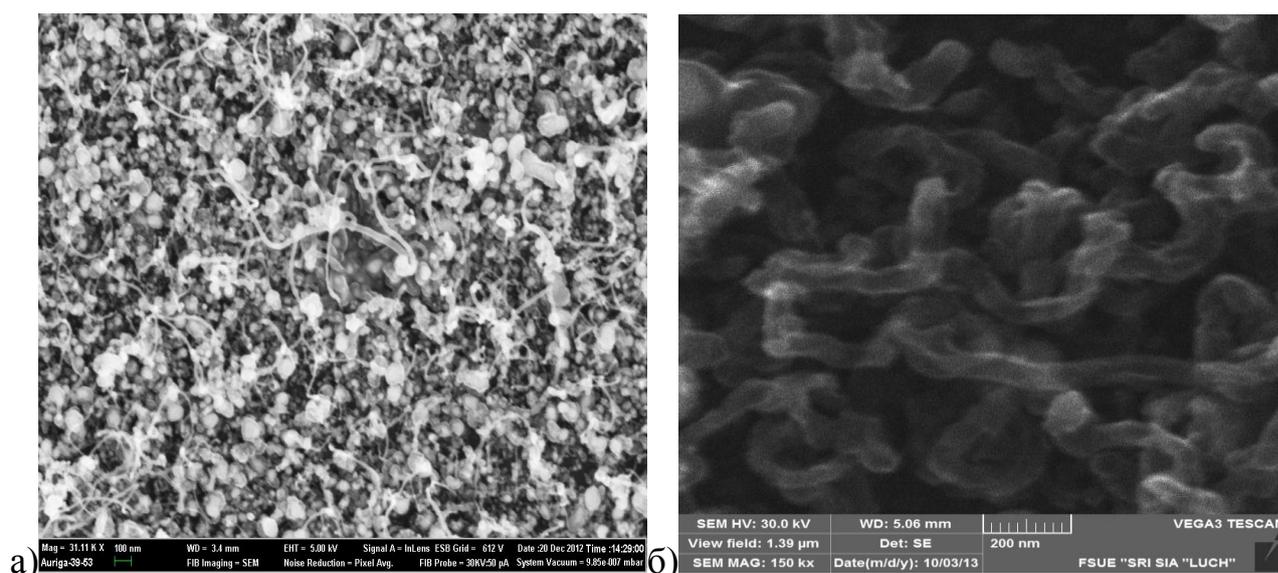


Рисунок 4.21 – СЭМ образца УНТ с катализатором на основе нанокompозитов: а) Ni/C, б) NiCo/C

Наблюдается образование МУНТ на неравномерно расположенных каталитических центрах (светлая область). Получены УНТ диаметром от 10-80 нм и длиной до ~1 мкм. Данный процесс определяется значительным расстоянием между центрами роста, находящимися на поверхности нанокompозита в результате нагрева и обработке плазмой в процессе роста УНТ и неоднородностью углеродной матрицы нанокompозита.

Таким образом, впервые для роста УНТ использованы металлоуглеродные нанокompозиты Ni/C и NiCo/C. Показано, что тонкие пленки нанокompозитов возможно применять в качестве катализаторов роста УНТ.

#### **Выводы по главе 4**

Установлено, что с ростом температуры ИК-нагрева от 600 до 800 °С удельная электропроводность нанокompозитов NiCo/C увеличивается от 0,07 до 13,5 См/см за счет увеличения размера наночастиц NiCo и структурирования углеродной матрицы, в результате которого уменьшается доля аморфной составляющей и увеличивается размер кристаллитов углеродной матрицы, что повышает степень перкаляции и определяет активационный механизм электропроводности.

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 нанокompозитов и, частично, с ростом среднего размера наночастиц сплава.

Установлено, что нанокompозиты Ni/C и NiCo/C могут найти применение в качестве радиопоглощающего материала. Показано, что нанокompозиты NiCo/C синтезированные при 600°С обеспечивают поглощение до 96,3% при коэффициенте отражения менее -10дБ в диапазоне частот от 20 до 40 ГГц.

## Заключение по работе

В ходе выполнения работы решена задача разработки основ технологии получения нанокompозитов NiCo/C из прекурсора  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} / \text{ПАН}$ , перспективного для создания эффективного радиопоглощающего материала и получены следующие основные результаты:

1. Разработаны основы технологии получения нанокompозитов NiCo/C на основе полиакрилонитрила, гексагидратов хлоридов кобальта и никеля с использованием ИК-нагрева. По разработанной технологической схеме получены нанокompозиты NiCo/C с контролируемыми электрофизическими и магнитными параметрами.

2. По результатам УФ спектроскопии показано, что соли металлов за счет образования комплексов с нитрильными группами ПАН равномерно распределяются в объеме, а после удаления растворителя распределение солей металлов сохраняется, что позволяет получить прекурсоры с дисперсно распределенными  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в ПАН. На основании термодинамических расчетов химических процессов методом минимизации свободной энергии Гиббса, а также изучения кинетики гетерогенных химических реакций под действием ИК-нагрева в прекурсорах  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} / \text{ПАН}$  методами ТГА и ДСК, установлено, что формирование наночастиц сплава происходит за счет восстановления оксидов соответствующих металлов, образующихся при разложении солей. При этом, сначала происходит образование наночастиц никеля, в которых затем растворяется восстановленный кобальт, что определяется различиями в температурах восстановления металлов. В качестве восстановителя выступают продукты пиролиза ПАН, в частности  $\text{H}_2$  и  $\text{CO}$ . Установлено, что энергии активации процессов для всех прекурсоров превышает 20 кДж/моль, что свидетельствует о том, что процессы химических превращений лимитируются кинетикой, а не диффузией.

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 Ni и Co в матрице нанокompозита показал соответствие межатомным расстояниям в кубической решетке соответствующего сплава. По результатам расчета 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. По результатам РФА установлено наличие наночастиц сплава NiCo формирование которых происходит в диапазоне температур 400-800 °С. С увеличением температуры синтеза происходит увеличение среднего размера ОКР наночастиц сплава от 11 до 81 нм. Рост концентрации металла в прекурсор от 10 до 40 масс. % приводит к росту среднего размера ОКР сплава NiCo от 32 до 54 нм. Изменение соотношения металлов не приводит к существенному изменению размеров ОКР наночастиц, но оказывает влияние на состав сплава.

5. Методами РФА и КР-спектроскопии показано, что структура матрицы изменяется от аморфной до нанокристаллической в интервале температур синтеза 400-800 °С, при этом рост температуры синтеза приводит к росту размеров кристаллитов углеродной фазы от 1,2 до 4,5 нм.

6. С использованием ПЭМ установлено, что металлуглеродные нанокompозиты, синтезированные в диапазоне температур 400-800 °С, представляют собой материалы, в которых наночастицы сплава NiCo равномерно распределены в нанокристаллической углеродной матрице. Установлено, что максимум распределения наночастиц по размерам соответствует среднему размеру ОКР наночастиц. С ростом температуры синтеза и концентрации металлов в прекурсор максимум распределения смещается в область больших размеров, а диапазон распределения наночастиц по размерам растет.

7. Установлено, что с ростом температуры ИК-нагрева от 600 до 800 °С удельная электропроводность нанокompозитов NiCo/C увеличивается от 0,07 до 13,5 См/см за счет увеличения размера наночастиц NiCo и структурирования углеродной матрицы, в результате которого уменьшается доля аморфной составляющей и увеличивается размер кристаллитов углеродной матрицы, что повышает степень перколяции и определяет активационный механизм электропроводности.

8. Полученные нанокompозиты проявляют ферромагнитные свойства. С ростом температуры синтеза от 270 до 800 °С намагниченность насыщения нанокompозитов возрастает от 0,327 до 10,28 А·м<sup>2</sup>/кг, что связано с формированием наночастиц большего размера и уменьшением доли суперпарамагнитных частиц. Увеличение концентрации металла от 10 до 40 масс.% в прекурсор приводит к практически линейному росту намагниченности насыщения от 5,94 до 26,7 А·м<sup>2</sup>/кг, что связано с увеличением содержания ферромагнитной составляющей нанокompозитов и, частично, с ростом среднего размера наночастиц сплава. Изменение соотношения металлов в прекурсор Ni:Co от 1:4 до 4:1 приводит к росту намагниченности насыщения от 11,46 до 23,3 А·м<sup>2</sup>/кг, что связано с увеличением доли Co в сплаве.

9. Показана эффективность применения нанокompозитов Ni/C и NiCo/C в качестве радиопоглощающего материала в СВЧ - электронике. Установлено, что нанокompозиты NiCo/C синтезированные при 600°С при толщине слоя 0,5 см образуют полубесконечный поглощающий слой с коэффициентом отражения не превышающим -10дБ в диапазоне частот от 20 до 40 ГГц.

10. Применение нанокompозитов NiCo/C в многолучевом клистроне позволило увеличить затухание мощности электромагнитных волн в диапазоне 8 мм, распространяющихся в прямом и обратном направлениях на 27-29 дБ (без поглотителя  $S_{12} \approx S_{21} = 57 — 63$  дБ; с поглотителем  $S_{12} \approx S_{21} = 84 — 92$  дБ). Такое увеличение затухания позволило увеличить ток электронных потоков на 20 % без перехода в режим самовозбуждения и, за счёт увеличения тока, увеличить выходную мощность клистрона до 450 Вт и коэффициент усиления до 63 дБ.

Полученные результаты показали перспективность использования нанокompозитов NiCo/C на основе ПАН в качестве эффективных материалов для создания поглотителей СВЧ-излучения.

**СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ**

- ПАН – полиакрилонитрил;
- ИК-нагрев – инфракрасный нагрев;
- НК – нанокомпозитов
- МУНК – металлоуглеродныенанокомпозиты
- ПВП – поливинилпирролидон
- УМ – углеродный материал;
- УНТ – углеродныенанотрубки;
- ЭМ экраны – электромагнитные экраны;
- ЭМИ – электромагнитное излучение;
- РФА – рентгенофазовый анализ;
- СЭМ – сканирующая электронная микроскопия;
- РПМ – радиопоглощающие материалы;
- КРС – комбинационное рассеяние света;
- 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;
- $\mu$  – магнитная проницаемость;
- $H_C$  – коэрцитивная сила;
- $M$  – удельная намагниченность;
- $M_s$ – удельная намагниченность насыщения;
- $M_r$ – остаточная намагниченность;
- $\rho_{уд}$  – удельное электрическое сопротивление;

$T_C$  – температура Кюри;

$R$  – коэффициент отражения;

$S$  – коэффициент поглощения;

$T$  – коэффициент передачи;

$E_a$  – энергия активации;

$k_0$  – предэкспоненциальный множитель;

**СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ**

1. Запороцкова И.В., Кожитов Л.В., Аникеев Н.А., Давлетова О.А., Муратов Д.Г., Попкова А.В., Якушко Е.В. Металлоуглеродные нанокomпозиты на основе пиролизованного полиакрилонитрила // Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. - 2014. - Т. 17. - N 2 (66). - С.134-142.
2. Кожитов Л.В., Муратов Д.Г., Киселев Б.Г., Якушко Е.В. Исследование влияния каталитического слоя металла на морфологию углеродных нанотрубок, полученных методом PE-CVD // Цветные металлы. 2014. № 11 (863). С. 78-82.
3. Муратов Д.Г., Якушко Е.В., Кожитов Л.В., Попкова А.В., Пушкарев М.А. Формирование нанокomпозитов Ni/C на основе полиакрилонитрила под действием ИК-излучения. // Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2013. № 1 (61). С. 61-65.
4. Кожитов Л.В., Муратов Д.Г., Родионов В.В., Кузьменко А.П., Попкова А.В., Якушко Е.В. Микроволновые свойства металлоуглеродных нанокomпозитов с ферромагнитными металлическими включениями // Научные ведомости Белгородского государственного университета. Серия: Математика. Физика. 2014. Т. 37. № 25. С. 151-160.
5. Muratov D.G., Kozhitov L.V., Yakushko E.V., Emelyanov S.G., Bulatov M.F. The Influence of Synthesis Temperature on the Structure, Composition and Magnetic Properties of Nanocomposites NiCo/C // Journal of Nano- and Electronic Physics. - 2015. - Vol. 7. - N 4. - P.04071(4).
6. Kozhitov L.V., Kuzmenko A.P., Muratov D.G., Rodionov V.V., Dobromyslov M.B. Influence of structural features and physico-chemical properties of metal-carbon nanocomposites with ferromagnetic metal inclusions on microwave radiation // Journal of Nano- and Electronic Physics. 2014. Т. 6. № 3. С. 03024-1-03024-5.

7. Kozhitov L.V., Muratov D.G., Kostishin V.G., Savchenko A.G., Schetinin I.V., Popkova A.V., Yakushko E.V., Chervyakov L.M. Features of formation of the nanoparticles of alloys in metal-carbon nanocomposites FeCo/C and NiCo/C on based polyacrylonitrile // Journal of Nano- and Electronic Physics. 2014. T. 6. № 3. С. 03038-1-03038-4.
8. Kozhitov L.V., Muratov D.G., Emelyanov S.G., Kostishin V.G., Yakushko E.V., Savchenko A.G., Schetinin I.V., Mosyakina E.P. The structure and magnetic properties metal-carbon nanocomposites NiCo/C on based of polyacrylonitrile // Journal of Nano- and Electronic Physics. 2014. T. 6. № 3. С. 03040-1-03040-3.
9. Kozhitov L.V., Muratov D.G., Yakushko E.V., Kozhitov S.L., Savchenko A.G., Shchetinin I.V., Emelyanov S.G., Chervjakov L.M. The synthesis of metalcarbon nanocomposite Ni/C on the basis of polyacrylonitrile // Journal of Nano- and Electronic Physics. 2013. T. 5. № 4. С. 04007-1-04007-4.
10. Кожитов Л.В., Муратов Д.Г., Е.В. Якушко, Л. М. Червяков. Магнитные и электромагнитные свойства наночастиц Ni в углеродной матрице // Труды XIII международной конференции "Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов". - 2016. - С.189-198.
11. Kiselev B.G., Kozitov L.V., Muratov D.G., Yakushko E.V., Gavrilenko O.D., Zyuzin A.C. Analysis markets of nanocomposites // Materials of XII International science conference «Advanced technologies, equipment and analytical systems for materials and nano-materials», Ust-Kamenogorsk, Kazakhstan, 2015. P.222-230.
12. Kozitov L.V., Muratov D.G., Yakushko E.V. Magnetic properties of nanocomposites NiCo/C // Materials of XII International science conference «Advanced technologies, equipment and analytical systems for materials and nano-materials», Ust-Kamenogorsk, Kazakhstan, 2015. pp. 231-236.
13. Kozitov L.V., Muratov D.G., Yakushko E.V. Structural, magnetic and electromagnetic properties of the Ni/C nanocomposites // Materials of XII International science conference «Advanced technologies, equipment and

- analytical systems for materials and nano-materials», Ust-Kamenogorsk, Kazakhstan, 2015. pp. 237-243.
14. Муратов Д.Г., Кожитов Л.В., Емельянов С.Г., Якушко Е.В., Булатов М.Ф. Влияние температуры синтеза на структуру, состав и магнитные свойства нанокompозитов NiCo/C // Сборник научных статей 2-й Международной научно-практической конференции "Физика и технология наноматериалов и структур". - 2015. - С. 175-182.
  15. Кожитов Л.В., Кузьменко А.П., Муратов Д.Г., Родионов В.В., Попкова А.В., Якушко Е.В. структура и электромагнитные свойства наночастиц на основе ИК-пиролизованного полиакрилонитрата И Fe, Ni, Co в Ka-диапазоне // Труды XI Международной конференции "Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов" . - 2014. - С.100-104.
  16. Кожитов Л.В., Муратов Д.Г., Костишин В.Г., Тарала В.А., Савченко А.Г., Щетинин И.В., Попкова А.В., Якушко Е.В. 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". - 2014. - С.171-181.
  17. Кожитов Л.В., Муратов Д.Г., В.Г. Костишин, А.Г. Савченко, И.В. Щетинин, Якушко Е.В., Попкова А.В. 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". - 2014. - С.182-193.
  18. Кожитов Л.В., Муратов Д.Г., Костишин В.Г., Якушко Е.В., Савченко А.Г., Щетинин И.В. Синтез и структура металлоуглеродных нанокompозитов NiCo/C на основе полиакрилонитрила // Труды XI Международной конференции "Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов". - 2014. - С.316-322.

19. Кожитов Л.В., Муратов Д.Г., Якушко Е.В., Кожитов С.Л., Савченко А.Г., Щетинин И.В., Емельянов С.Г., Червяков Л.М. Формирование наночастиц никеля в углеродной матрице на основе пан в условиях ИК-пиролиза. Материалы Международной научно-практической конференции "Физика и технология наноматериалов и структур". Юго-Западный государственный университет. 2013. С. 11-12.
20. Муратов Д.Г., Кожитов Л.В., Якушко Е.В. Металлоуглеродные нанокompозиты на основе полиакрилонитрила и хлорида никеля // Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов. г. Алматы, КазНУ им. Аль-Фараби, том.1 стр.260-266
21. Вилькеева Д.Э., Запороцкова И.В, Поликарпова Н.П., Якушко Е.В. Сенсорная активность углеродных нанотрубок, модифицированных карбоксильной группой: теоретические исследования // Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов. г. Алматы, КазНУ им. Аль-Фараби, том.1 стр.313-321
22. Муратов Д.Г., Кожитов Л.В., Якушко Е.В. Исследование процесса формирования наночастиц никеля в составе нанокompозита Ni/C // Тезисы конференции "Современная химическая физика XXV". Туапсе. - 2013. - С.325-326.
23. Муратов Д.Г., Кожитов Л.В., Якушко Е.В. Формирование наночастиц никеля в углеродной матрице на основе ПАН в условиях ИК- пиролиза // Международный симпозиум «Физика кристаллов». - 2013. С.260.
24. Кожитов Л.В., Муратов Д.Г., Якушко Е.В. Особенности морфологии пленок вертикально ориентированных УНТ, полученных методом МР-CVD // IX Международная научная конференция "Химия твердого тела: наноматериалы и нанотехнологии". г.Ставрополь. - 2012. С.144-146.

**СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ**

1. Link, S. Optical properties and ultra fast dynamics of metallic nanocrystals. Annu/ S.Link, M.A.El-Sayed // Rev. Phys. Chem.- 2003. - N 54. - P.331-366.
2. Lu, A.H. Magnetic nanoparticles: Synthesis, protection, functionalization, and application / A.H.Lu, E.L.Salabas, F.Schüth // Angew. Chem. Int. Ed. - 2007. - N 46. - P.1222-1244.
3. Braun, E. DNA-templated assembly and electrode attachment of a conducting silver wire / E.Braun, Y.Eichen, U.Sivan, G.Ben-Yoseph // Nature. - 1998. - N 391. - P.775-778.
4. Narayanan, R. Catalysis with transition metal nanoparticles in colloidal solution: Nanoparticle shape dependence and stability / Narayanan, R.; El-Sayed, M. A. // J. Phys. Chem. B. - 2005. - N 109. - P.12663-12676.
5. Toshima, N. Bimetallic nanoparticles novel materials for chemical and physical applications / N.Toshima, Y.Yonezawa // New J. Chem. - 1998. - N 22. - P.1179-1201.
6. Luo, X. L. Application of nanoparticles in electrochemical sensors and biosensors / X.L.Luo, A.Morrin, A.J.Killard, M.R.Smyth // Electroanalysis. - 2006. -N 18. - P.319-326.
7. Gu, C. High strength nanocrystalline NiCo alloy with enhanced tensile ductility / C.Gu, J.Lian, Z.Jiang // Adv. Eng. Mater. - 2006. -N 8. P.252-256.
8. Wang, L. Microstructure and tribological properties of electrodeposited Ni Co alloy deposits / L.Wang, Y.Gao, Q.Xue, H.Liu, T.Xu // Appl. Surf. Sci. - 2005. - N 242. - P.326-332.
9. Kritzer, P. Review of the corrosion of nickel-based alloys and stainless steels in strongly oxidizing pressurized high-temperature solutions at subcritical and supercritical temperatures / P.Kritzer, N.Boukis, E.Dinjus // Corrosion. - 2000. - N 56. - P.1093-1104.
10. Singh, V. B. Electrodeposition of nickelcobalt alloys from acetate bath / V.B.Singh, V.N.Singh // Plat. Surf. Finish. - 1976. - N 63. - P.34-36.

11. Hibbard, G.D. Thermal stability of electrodeposited nanocrystalline Ni Co alloys / G.D.Hibbard, K.T.Aust, U.Erb // *Mat. Sci. Eng. A.* - 2006. - N 433. - P.195-202.
12. Domínguez-Crespo, M.A. Kinetic study of hydrogen evolution reaction on Ni<sub>30</sub>Mo<sub>70</sub>, Co<sub>30</sub>Mo<sub>70</sub>, Co<sub>30</sub>Ni<sub>70</sub> and Co<sub>10</sub>Ni<sub>20</sub>Mo<sub>70</sub> alloy electrodes / M.A.Domínguez-Crespo, M.Plata-Torres, A.M.Torres-Huerta, E.M.Arce-Estrada, J.M.Hallen-López // *Mater. Charact.* - 2005. - N 55. - P.83-91.
13. Chi, B. Deposition of Ni Co by cyclic voltammetry method and its electrocatalytic properties for oxygen evolution reaction / B. Chi, J.Li, X.Yang, Y.Gong, N.Wang // *Int. J. Hydrogen. Energ.* - 2005. - N 30. - P.29-34.
14. Mercier, D. Magnetic resonance in spherical Co Ni and FeCoNi particles / D.Mercier, J.Lévy, G.Viau // *Phys. Rev. B* - 2000. - N 62. - P.532-544.
15. Masoeroa, A. Magnetic properties of NiCo thick-film magnetoresistors / A.Masoeroa, B.Mortenb, G.L.Olcese, M.Prudenziatib, F.Tangod, F.Vinai // *Thin Solid Films* - 1999. - N 350. - P.214-218.
16. Борман, В.Д. Исследование эволюции электронных свойств нанокластеров переходных металлов на поверхности графита / В. Д. Борман, М. А. Пушкин В. Н. Тронин, В. И. Троян // *ЖЭТФ.* - 2010. Том 137, Вып. 6, С.1151-1174.
17. Gondal, M.A. Synthesis of nickel oxide nanoparticles using pulsed laser ablation in liquids and their optical characterization / M.A.Gondal, T.A.Saleh, Q.A.Drmosh // *Applied Surface Science.* - 2012. - N 258. - P.6982-6986.
18. Aslania, A. Sonochemical synthesis, size controlling and gas sensing properties of NiO nanoparticles / A.Aslania, V.Oroojpour, M.Fallahi // *Applied Surface Science.* - 2011. - N 257. - P. 4056-4061.
19. Harraz, F.A. Composition and phasecontrol of Ni/NiO nanoparticles for photocatalytic degradation of EDTA / F.A.Harraz, R.M.Mohamed, A.Shawky, I.A.Ibrahim // *Journal of Alloys and Compounds.* - 2010. - N 508. - P.133–140.
20. Mardis, M. Nickel nanoparticles generated by pulsed laser ablation in liquid CO<sub>2</sub> / M.Mardis, N.Takada, S.Machmudah, H.Kanda, M.Goto // *Research on Chemical Intermediates.* - 2016. - N 5. - P.4581-4590.

21. Mahfouz, R. Synthesis and physico-Chemical characteristics of nanosized particles produced by laser ablation of a nickel target in water / R. Mahfouz, F.J. Cadete Santos Aires, A. Brenier, B. Jacquier, J.C. Bertolini// *Applied Surface Science*. - 2008. - N 16. -P. 5181-5190.
22. Dolgaev, S.I. Nanoparticles produced by laser ablation of solids in liquid environment / S.I. Dolgaev, A.V. Simakin, V.V. Voronov, G.A. Shafeev, F. Bozon-Verduraz // *Applied Surface Science*. - 2002. - N 1. - P. 546-551.
23. Борман, В.Д. Формирование ансамбля нанокластеров при быстром осаждении атомов на поверхность / В.Д. Борман, А.В. Зенкевич, В.Н. Неволин, М.А. Пушкин, В.Н. Тронин, В.И. Троян // *ЖЭТФ*. - 2006. Том 130. Вып. 6 (12). С.984-1005.
24. Amoruso, S. Synthesis of nickel nanoparticles and nanoparticles magnetic films by femtosecond laser ablation in vacuum / S.Amoruso, G.Ausanio, C.de Lisio, V.Iannotti, M.Vitiello, X. Wang, L. Lanotte// *Applied Surface Science*. -2005. - N 247. - P.71–75.
25. Stoner, E.C. A Mechanism of Magnetic Hysteresis in Heterogeneous Alloys / E.C. Stoner, E.P. Wohlfarth // *Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A*. — 1948. — Т. 240, № 826. — С. 599-642.
26. Zhang, J. Nickel and cobalt nanoparticles produced by laser ablation of solids in organic solution / J.Zhang, C.Q. Lan // *Materials Letters*. - 2008. - N 62. - P.1521–1524.
27. Anton R. In situ TEM investigations of reactions of Ni, Fe and Fe-Ni alloy particles and their oxides with amorphous carbon / R.Anton // *Carbon*. - 2009. - N 47. - P.856-865.
28. Liu X.G. Enhanced natural resonance and attenuation properties in superparamagnetic graphite-Coated FeNi<sub>3</sub> nanocapsules / Liu X.G. // *Journal of Physics D:Applied Physics*. - 2009. - N 42. - P.1-5.
29. Петров В. Исследование радиопоглощающих свойств материалов на основе наноструктур/ В.Петров, Г.Николайчук, С.Яковлев, Л.Луцев // «Компоненты и технологии». – 2008. – N 2. – С.69-74

30. Branda, F. Magnetic properties and phase stability in Co-Ni base alloy thin films / F. Branda, G. Luciani, M. Leoni, A. Costantini, B. Silvestri, P. Scardi // Applied Physics A. - 2008. - N 4. - P. 695-699.
31. Lagally, M.G. An Atomic-Level View of Kinetic and Thermodynamic Influences in the Growth of Thin Films / M.G.Lagally // Jpn. J. Appl. Phys. - 1993. - N 32. P.1493.
32. Ming, J. H. Magnetic Field-Induced Solvothermal Synthesis of One-Dimensional Assemblies of Ni Co Alloy Microstructures/ J.H.Ming, L.Bin, H. Shu // Nano Research. -2008. - N 1. - C.303-313.
33. Dietrich, D. Ultrasound technique as a tool for high-rate incorporation of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in NiCo layers / D.Dietrich, I.Scharf, D.Nickel, L.Shi, T.Grund, T.Lampke // Journal of Solid State Electrochemistry. - 2011, - N.15. - P.1041-1048.
34. Jana, S. Incorporation of cobalt and nickel metal nano-particles in nano-grain zirconia film matrix by solution route / S. Jana, P.K. Biswas // Bull. Mater. Sci. - 2000. - N 4. - P. 263–266
35. Sudhakar, P. Synthesis of nanocrystalline Co–Ni alloys by precursor approach and studies on their magnetic properties / P.Sudhakar, B.Daniel, P.Jeevanandam // J Magn Magn Mater. - 2011. - N 17. -P.2271–2280
36. Jing, Z. Shape-Controlled synthesis of novel precursor for fibrous Ni-Co alloy powders / Z.Jing, Z.Di-fei, Z.Chuan-fu // Trans. Nonferrous Met. Soc. - 2011. - N 21.-C.544–551.
37. Jayakumar, O.D. Synthesis and characterization of stoichiometric NiCo nanoparticles dispersible in both aqueous and non aqueous media / O.D.Jayakumar, H.G.Salunke, A.K.Tyagi // Solid State Communications. - 2009. - N 149. - P.1769-1771.
38. Akman, O. Magnetic metal nanoparticles coated polyacrylonitrile textiles as microwave absorber / H.Kavas, A.Baykal, M.S.Toprak, A.Coruh, B.Aktas // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. - 2013. - N 327. P.151-158.
39. Wang, H. Optimal electromagnetic-wave absorption by enhanced dipole polarization in Ni/C nanocapsules / H.Wang, H.Guo, Y.Dai, D.Geng, Z.Han,

- D.Li, T.Yang, S.Ma, W.Liu, Z.Zhang // Applied Physics Letters. - 2012. - N 101. - P.083116
40. Chen, B. Preparation and microwave absorption properties of Ni–Co nanoferrites / B.Chen, D.Chen, Z.Kang, Y.Zhang // Journal of Alloys and Compounds. - 2015. - N 618. - P.225-226.
41. P. Saravanan, “Submicron particles of Co, Ni and Co–Ni alloys”, Bull. Mater. Sci., Vol. 24, No. 5, October 2001, pp. 515–521.
42. Elumalai, P., «Kinetics of hydrogen evolution on submicron size Co, Ni, Pd and Co–Ni alloy powder electrodes by d.c. polarization and a.c. impedance studies / P. Saravanan, T.A.Jose, P.J. Thomas, G.U.Kulkarni, H.N.Vasan, N.Munichandraiah, S.A.Shivashankar // Journal of Applied Electrochemistry. - 2002. - N 32. - P.1005–1010.
43. Brinker, C.J. Sol-gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-gel Processing / C.J. Brinker, G.W. Scherrer // Academic Press. -1990. Ch. 1,2.
44. Li, P.Y. Sol–gel preparation and characterization of NiCo and Ni<sub>3</sub>Fe nanoalloys / P.Y.Li, J.A. Syed, X.K. Meng // Journal of Alloys and Compounds. - 2012. - N 512. - P.47– 51.
45. Shobana, M.K. Preparation and characterisation of NiCo ferrite nanoparticles / M.K.Shobana, V. Rajendran, K. Jeyasubramanian, N. Suresh Kumar // Materials Letters. - 2007. - N 61. P.2616–2619.
46. Carac, G. Effect of nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles and of the Co concentration on the corrosion behavior of electrodeposited Ni–Co alloys / G. Carac, A. Ispas // J Solid State Electrochem. - 2012. - N 16. - P.3457–3465.
47. Qin, L. Enhanced ductility of high-strength electrodeposited nanocrystalline Ni–Co alloy with fine grain size / L.Qin, J.Lian, Q.Jiang // - 2010. - N 1. - P.439-442.
48. Zhang, J. Spark plasma sintering of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Ni nanocomposites using Ni nanoparticles produced by rotary chemical vapour deposition / J. Zhang, R.Tu, T.Goto // Journal of the European Ceramic Society. - 2014. - N 2. - P.435–441.
49. Tanase, S.I. Magnetic Field Effects on Surface Morphology and Magnetic Properties of Co–Ni–N Thin Films Prepared by Electrodeposition / S.I. Tanase,

- D. Tanase, A.V. Sandu, V. Georgescu // *J. Supercond. Nov. Magn.* - 2012. - N 25. P.2053–2057
50. Chung, P. Effect of pulse frequency and current density on anomalous composition and nanomechanical property of electrodeposited Ni–Co films / P.Chung, W. Chang // *Thin Solid Films.* - 2009. - N 17. - P.4800-4804.
51. Gomez, E. Electrodeposition of Co + Ni alloys on modified silicon substrates / E. Gomez, E. Valles // *Journal of Applied Electrochemistry.* - 1999. - N 29. P.805-812.
52. Thongmee, S. Unique nanostructures in NiCo alloy nanowires / S.Thongmee, H.L.Pang, J.B.Yi, J.Ding, J.Y.Lin, L.H.Van // *Acta Materialia.* - 2009. - N 57. - P.2482–2487.
53. Ивичева, С.Н. «Нанокompозиты на основе опаловых матриц и металлических наночастиц подгруппы железа / С.Н.Ивичева, Ю.Ф.Каргин, А.А.Ашмарин, Л.И.Шворнева, В.К.Иванов // *Журнал неорганической химии.* - 2012. - Том 57, - N 11. С.1508–1517.
54. Ghimbeu, C.M. Controlled synthesis of NiCo nanoalloys embedded in ordered porous carbon by a novel soft-template strategy / C.M. Ghimbeu, J.M.Le Meins, C.Zlotea, L.Vidal, G.Schrodj, M.Latroche, C.Vix-Guterl // *Carbon.* - 2014. - N 67. - P.260–272.
55. Кожитов, Л.В. Новые металлоуглеродные нанокompозиты и углеродный нанокристаллический материал с перспективными свойствами для развития электроники / Л.В.Кожитов, В.В.Козлов, А.В.Костикова, А.В.Попкова// *Известия Вузов. Материалы электронной техники.* -2012. - N 3. С.59-67.
56. Муратов Д.Г. Металлоуглеродные нанокompозиты 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".* Курск. - 2011. - С.304-318.

57. Кожитов Л. В. Моделирование структуры углеродного материала на основе полиакрилонитрила, полученного под действием ИК-нагрева / Л.В. Кожитов, Н.Х.Вьет, А.В.Костикова, И.В.Запороцкова, В.В.Козлов // *Материалы электронной техники.* –2013.– N 3.– С.39-42.
58. Козлов В.В. О химических превращениях полиакрилонитрила при термической обработке в вакууме и атмосфере аммиака / В.В.Козлов, Г.П.Карпачева, В.С.Петров, Е.В.Лазовская, С.А.Павлов. // *Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники.* - 2004. - N 4. С.45-49.
59. 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.
60. 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. - N 4.-С.43-46.
61. Kozitov L.V. The FeNi<sub>3</sub>/C Nanocomposite Formation from the Composite of Fe and Ni Salts and Polyacrylonitrile under IR-Heating / L.V.Kozitov, A.V.Kostikova, V.V.Kozlov, M.Bulatov // *Journal of nanoelectronics and optoelectronics.* - 2012. - N 7. - P.419-422.
62. 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, N.S.Perov // *Polymer Science, A.* - 2009. - V. 51. - N 11-12. - P.1297-1302.
63. Лякишев Н.П. Диаграммы состояния двойных металлических систем / Н.П.Лякишев // *Машиностроение.* - 1997. - Т.1.-С.992.
64. Барабаш, О.М. Структура и свойства металлов и сплавов / О.М.Барабаш, Ю.Н.Коваль // *Наукова думка.* - 1986.-С.598.
65. Taylor, A. Lattice Parameter of Binary Nickel-Cobalt Alloys / A.Taylor // *J. Inst. Met.* - 1950. - V.77. - P.585-594.

66. Gupta, K.P. Evidence of Order in Ni<sub>3</sub>Co Alloy / K.P.Gupta // *Scr. Metal.* -1971. - V.5. - N.4. - P.329-332.
67. Устинов, А.И. Механизмы образования одномерно разупорядоченных структур с большой длиной корреляции / А.И.Устинов, А.Ю.Гаевский, А.Д.Рудь, В.С.Скородзиевский, К.В.Чуистов // *Металлофизика.* - 1986. - Т.8. - N 4. - С.112-114.
68. Meng, X. Preparation of FeCo-, FeNi- and NiCo-alloy coated cenosphere composites by heterogeneous precipitation / X.Meng, X.Shen // *Particuology.* - 2012. - N10. - P.334–338.
69. 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.
70. Zemtsov, L.M. Carbon nanostructured based on IR-pyrolyzed polyacrylonitrile / L.M.Zemtsov, G.P.Karpacheva, M.N.Efimov, D.G.Muratov, K.A.Bagdasarova // *Polymer Sci. A.* - 2006. - V. 48. P.633.
71. Белов, Г.В. Термодинамическое моделирование: методы, алгоритмы, программы / Белов Г.В. // М.: Научный мир. - 2002.-С.184.
72. Ефимов, А.И. Свойства неорганических соединений / А.И.Ефимов // *Химия.* - 1983.-С.392.
73. Фурман, А.А. Неорганические хлориды (химия и технология) / Фурман А.А. // *Химия.* - 1980. - С.409.
74. Белов, Г.В. Электронный справочник по термодинамическим, термохимическим и теплофизическим свойствам индивидуальных веществ / Г.В.Белов, Б.Г. Трусов – ASTD – 1990-1993.
75. Химическая энциклопедия, том 2 (из 5-ти), изд. «Советская энциклопедия», М. - 1990.
76. Корн, Г. Справочник по математике / Г. Корн, А. Гранино. Пер.с англ., // М.: Наука. - 1983.-С.831.

77. Дельмон, Б. Кинетика гетерогенных реакций: Перевод с франц./ Б.Дельмон. // М.: Мир. - 1972.– С.552.
78. Розовский, А.Я. Гетерогенные химические реакции / А.Я.Розовский // М.: Наука. - 1980.-С.384.
79. Левич, В.Г. Физико-химическая гидродинамика / В.Г.Левич // М.: Физматгиз. - 1959.-С.354.
80. Браун, М. Реакции твердых тел / М.Браун, Д.Доллимор, А.Галвей // М.: Мир. - 1983. С.331.
81. Якушкин, М.И. Справочник нефтехимика / М.И.Якушкин, В.И.Котов // - Л. - 1978. - Т. 2. - С.295-297.
82. Запороцкова, И.В. Протонная проводимость углеродных наноструктур на основе пиролизованного полиакрилонитрила и ее практическое применение / И.В.Запороцкова, О.А.Давлетова, В.В.Козлов, Л.В.Кожитов, В.В.Крапухин, Д.Г.Муратов // Материалы электронной техники. - 2008. - N 1.-С.59-65.
83. 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. - N 3.-С.34-38.
84. 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. - N 3. - С.8-16.
85. Dreizler, R.M. Density Functional Theory / R.M. Dreizler, E.K.U.Gross // Springer – Verlag Berlin Heidelberg. - 1990. - P.303.
86. Ramamurti, R. Raman spectroscopy study of the influence of processing conditions on the structure of polycrystalline diamond films / R.Ramamurti, V.Shanov, R.N.Singh, S.Mamedov, P.Booldchand // Journal of Vacuum Science &

- Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films. - 2009. - V. 24. - Issue 2. - P.179-189.
87. Муратов, Д.Г. Исследование электропроводности и полупроводниковых свойств нового углеродного материала на основе ИК-пиролизованного полиакрилонитрила ((C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>N)<sub>n</sub>) / Д.Г.Муратов, В.В.Козлов, В.В.Крапухин, Л.В.Кожитов, Л.М.Земцов, Г.П.Карпачева // Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. - 2007. - N 3. - С.26-31.
88. Muratov, D.G. Formation of bimetal nanoparticles in the structure of C-Cu-Zn metal-Carbon nanocomposite / D.G.Muratov, L.M.Zemtsov, G.P.Karpacheva, E.L.Dzidziguri, E.N.Sidorova // Nanotechnologies in Russia. - 2012. - V.7. - N 1. - P.62-66.
89. Селиванов, В.Н. Экспрессные методы рентгеновского анализа распределений кристаллитов и дислокационной структуры деформированных поликристаллов / В.Н.Селиванов, В.Ф.Смыслов // Материаловедение. - 1998. - N 4. - С.2-7.
90. Рыжонков, Д.И. Наноматериалы: учебное пособие / Д.И.Рыжонков, В.В.Лёвина, Э.Л.Дзидзигури // М.: БИНОМ Лаборатория знаний. - 2008.
91. Kuilla, T. Recent advances in graphene based polymer composites / T.Kuilla, S.Bhadra, D.Yao, N.H.Kim, S.Bose, J.H.Lee // Progress in Polymer Science. - 2010. - V.35. - P.1350-1375.
92. 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 наноэлектроники», МИСиС-ULVAC Inc.- АГУ. Астрахань. - 2006. - С.331-336.
93. Тарасевич, Ю. Перколяция: теория, приложения, алгоритмы / Ю.Тарасевич // М.: Либроком. - 2012.-С.116.
94. Majteych, S.–JIN, Y.Magnetization Directions of Individual Nanoparticles /Majteych, S.–Jin,Y. //Science. - 1999. - V. 284. P.470.

95. Iijima, S. Helical microtubules of graphitic carbon / S.Iijima // Nature. - 1991. - N 354. - P. 56-58.
96. Мищенко, С.В. Углеродные наноматериалы. производство, свойства, применение / С.В.Мищенко, А.Г.Ткачев // – М.: Машиностроение. - 2008. - С.320.
97. Dresselhaus, M.S. Carbon Nanotubes: Synthesis, Structure, Properties and Applications / M.S.Dresselhaus, G.Dresselhaus, P.Avouris // Springer, Berlin, - 2001. - P.461.
98. Endo, M. Nanotechnology: ‘Buckypaper’ from coaxial nanotubes / M. Endo, H. Muramatsu, T. Hayashi, Y.A. Kim, M. Terrones, M.S. Dresselhaus // Nature. - 2005. - N 433. - P. 476.
99. Bower, C. Plasma-induced alignment of carbon nanotubes / C.Bower, W.Zhu, S.Jin, O.Zhou // Appl. Phys. Lett. - 2000. - N 77. - P.830.
100. Minea, T.M. Room temperature synthesis of carbon nanofibers containing nitrogen by plasma-enhanced chemical vapor deposition / T.M. Minea, S.Point, A.Granier, M.Touzeau // Appl. Phys. Lett. - 2004. - N 85. - P.1244-1246.
101. Boskovic , B. O. Branched carbon nanofiber network synthesis at room temperature using radio frequency supported microwave plasmas / B. O. Boskovic, V. Stolojan, D.A. Zeze, R. D. Forrest, S.Ravi, P. Silva, S.Haq // J. Appl. Phys. - 2004. - N 96. - P. 3443.
102. Tseng, Y.C. Monolithic Integration of Carbon Nanotube Devices with Silicon MOS Technology / Y.C.Tseng, P.Xuan, A.Javey, R.Malloy, Q.Wang, J.Bokor, H.Dai // Nano Lett. - 2004. - N 4. - P.123.

## Приложение А

УТВЕРЖДАЮ

Заместитель директора  
НПЦ «Электронные системы»  
АО «НПП «Алмаз»  
по научной работе, д.т.н.



В.П. Кудряшов

2016 г.

Акт

об использовании результатов диссертационной работы  
Якушко Егора Владимировича, выполненной в НИТУ «МИСиС» на  
тему «Разработка основ технологии получения нанокompозитов NiCo/C на  
основе солей металлов и полиакрилонитрила под действием ИК-нагрева»,  
представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук по  
специальности 05.27.06 – Технология и оборудование для производства  
полупроводников, материалов и приборов электронной техники

Полученные в диссертационной работе Якушко Е.В. металлоуглеродные нанокompозиты NiCo/C на основе полиакрилонитрила и гексагидратов солей никеля и кобальта, синтезированные под действием ИК-нагрева были использованы в НПЦ «Электронные системы» АО «НПП «Алмаз» при изготовления радиопоглощающих материалов для электровакуумных усилителей мощности (усилительных клистронов и ламп бегущей волны) и нагрузок радиопередающих трактов сантиметрового и миллиметрового диапазонов длин волн.

В НПЦ «Электронные системы» АО «НПП «Алмаз» выполнена модернизация резонаторного блока 19-ти лучевого шести резонаторного клистрона сантиметрового диапазона с применением локального поглотителя с содержанием 36 масс.% металлоуглеродного нанокompозита NiCo/C. В качестве связующего материала во всех поглотителях использовалась керамическая масса из Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Поглотитель имел форму стержня с диаметром 3,2 мм и длиной 2,6 мм. Применение этого поглотителя в третьем резонаторе блока позволило увеличить затухание мощности электромагнитных волн в диапазоне 17 мм, распространяющихся в прямом и обратном направлениях на 27-29 дБ. Такое увеличение затухания позволило увеличить ток электронных потоков на 20 % без перехода в режим самовозбуждения и, за счёт увеличения тока, увеличить выходную мощность клистрона 360 до 450 Вт и коэффициент усиления с 50 дБ до 63 дБ.

Металлоуглеродные нанокompозиты NiCo/C на высокотемпературных (керамические массы) и низкотемпературных связующих материалах (резины, полимеры, смолы) могут использоваться в радиопередающих

линиях в виде СВЧ нагрузок, в которые передаются радиоволны для поглощения и рассеяния их мощности в виде тепла.

Изготовленная в НПЦ «Электронные системы» АО «НПП «Алмаз» СВЧ нагрузка волноводного типа, с сечением волновода 11x5,5 мм, содержащая поглощающую вставку из материала на основе нанокompозитов NiCo/C сечением 11x5,5 мм, с клинообразным согласующим участком длиной 21 мм и общей длиной вставки 45 мм, имеет КСВН не более 1,16 в рабочем диапазоне частот 18-35 ГГц и обеспечивает в этом диапазоне затухание проходящих радиоволн до уровня минус 67-73 дБ. Допустимая рабочая температура нагрузки минус 60 °С — плюс 250 °С.

Синтезированные металлоуглеродные нанокompозиты NiCo/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. Шалаев



