

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

Автореферат диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Москва – 2016

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

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

Официальные оппоненты: Слепцов Владимир Владимирович,
доктор технических наук, профессор, зав. кафедрой
«Радиоэлектроника, телекоммуникации и нанотехнологии»,
ФГБОУ ВО «Московский авиационный институт (Национальный
исследовательский университет)»

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

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

Защита диссертации состоится «27» октября 2016 г. в 16.00 на заседании диссертационного
совета Д 212.132.06 в Национальном исследовательском технологическом университете
«МИСиС» по адресу: 119049, г. Москва, Крымский вал, д. 3, ауд. 212.

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

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке НИТУ «МИСиС» и на сайте <http://misis.ru/>
Автореферат разослан «__» _____ 2016 г.

Ученый секретарь диссертационного совета:
доктор физико-математических наук



В.Г. Костишин

Общая характеристика работы

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, включая термическое испарение, магнетронное распыление, плазмохимический синтез, электропрядение нановолокон сплавов, электродуговой, механохимический синтез, лазерная абляция, 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. В литературе отсутствуют данные об использовании нанокompозитов (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 нанокompозитов (МУНК) NiCo/C является весьма актуальной задачей.

Степень разработанности темы. В настоящее время в литературе уделяется значительное внимание разработке способов, методов синтеза наноструктурированных ферромагнитных материалов на основе Fe, Ni, Co и их сплавов, что определяется комплексом их свойств и областей применения. Одним из несложных в реализации методов получения наночастиц металлов и сплавов является их синтез в составе металлоуглеродных нанокompозитов под действием ИК-нагрева системы «соль металла – полимер». Этим методом были получены нанокompозиты Cu/C, Ag/C, Fe/C, Co/C, Cu-Zn/C, Pt-Re(Ru)/C, $FeNi_3$ /C, FeCo/C. В настоящее время в литературе представлено относительно немного публикаций по методам синтеза

наноструктурированных сплавов NiC и, в частности, отсутствуют данные о разработке методов синтеза нанокompозитов (НК) NiCo/C, под действием ИК-нагрева прекурсоров типа «NiCl₂·6H₂O-CoCl₂·6H₂O/ПАН», в связи с чем разработка основ технологии получения металлоуглеродных нанокompозитов (МУНК) NiCo/C является весьма актуальной задачей.

Основной целью работы является разработка основ технологии получения нанокompозитов NiCo/C из прекурсора NiCl₂·6H₂O-CoCl₂·6H₂O/ПАН, перспективного для создания эффективного радиопоглощающего материала.

Конкретные задачи исследования заключались в следующем:

- изучение кинетики и механизма химических превращений в прекурсорах NiCl₂·6H₂O-CoCl₂·6H₂O/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 NiCo;
- изучение зависимости структуры, морфологии, химического и фазового состава, электрофизических и магнитных свойств нанокompозитов NiCo/C от температуры синтеза, соотношения металлов и их концентрации с целью контролируемого синтеза нанокompозитов NiCo/C и управления их свойствами;
- разработка основ технологии получения нанокompозитов NiCo/C с контролируемыми структурой, составом и свойствами;
- определить наиболее перспективные условия синтеза нанокompозитов NiCo/C для создания эффективного радиопоглощающего материала.

Научная новизна работы:

1. Теоретически и экспериментально обоснован способ синтеза нанокompозитов NiCo/C под действием ИК – нагрева.
2. Изучены особенности механизма синтеза нанокompозитов Ni/C и NiCo/C и определены кинетические параметры процессов превращений в прекурсорах NiCl₂·6H₂O-CoCl₂·6H₂O/ПАН и составляющих его веществах, в зависимости от температуры ИК-нагрева, концентрации и соотношения концентраций металлов Ni и Co между собой.
3. Установлены зависимости структуры нанокompозитов Ni/C и NiCo/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 Ni/C и NiCo/C, синтезированных из прекурсоров NiCl₂·6H₂O-CoCl₂·6H₂O/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 NiCl₂·6H₂O-CoCl₂·6H₂O/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 работе для решения поставленных задач были использованы как предлагаемые в литературе подходы к контролируемому синтезу наночастиц сплавов металлов группы железа, так и комплекс различных методов исследования, адаптированных для изучения строения и свойств наноматериалов, таких как термогравиметрический анализ, дифференциальная сканирующая калориметрия, УФ-спектроскопия, порошковая дифрактометрия и рентгенофазовый анализ, просвечивающая электронная микроскопия, сканирующая электронная микроскопия, энергодисперсионный анализ, метод комбинационного рассеяния света, четырехзондовый метод определения удельного электрического сопротивления, вибрационная магнитометрия, резонаторный метод исследования электромагнитных характеристик материалов. Методика получения металлоуглеродных нанокомпозитов в виде порошков и пленок разрабатывалась на основе литературных данных и адаптировалась для синтеза наночастиц сплава NiCo в их составе. Адаптированная методика синтеза описана во второй главе, а в четвертой главе предложена технологическая схема контролируемого синтеза нанокомпозитов NiCo/C заданного состава.

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 нанокомпозитов Ni/C и NiCo/C путем изменения условий синтеза;
- влияние условий процесса синтеза, структуры и состава нанокомпозитов на электрофизические, магнитные и радиопоглощающие свойства в СВЧ диапазоне;
- основы технологии получения нанокомпозитов NiCo/C из прекурсоров $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ /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 нанокомпозиты 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 нанокомпозитов NiCo/C.

Автором дана интерпретация выявленных особенностей и закономерностей протекания процесса синтеза нанокомпозита 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 нанокомпозитов 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 нанокомпозитов 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 172 страницах машинописного текста, содержит 17 таблиц, 85 рисунков. Список используемой литературы включает 102 наименования.

Основное содержание работы

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

Первая глава диссертации представляет литературный обзор по физическим и химическим методам получения и защиты от коалесценции и окисления на воздухе наночастиц Ni и сплава NiCo, свойствам и применению наночастиц Ni и нанокомпозитов на их основе, эффективных для поглощения электромагнитного излучения. Приведен анализ различных методов получения наночастиц NiCo, их достоинств и недостатков и показана перспектива синтеза нанокомпозитов

Ni/C и NiCo/C на основе системы соли металлов - ПАН под действием ИК-нагрева, позволяющего одновременно в одном процессе получать равномерно распределенные наночастицы металла или сплава в углеродной матрице.

Вторая глава диссертации «Физико-химические исследования систем $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ /ПАН под действием ИК-нагрева» включает результаты изучения взаимодействия соединений никеля и кобальта с полимером в процессе ИК-нагрева методом УФ-спектроскопии, результаты термодинамического расчета химических реакций протекающих в прекурсорах $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ /ПАН в процессе синтеза нанокомпозитов методом минимизации свободной энергии Гиббса, изучение кинетики химических превращений, протекающих в выбранных прекурсорах методами термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии, а также моделирование структуры и расчета электронно-энергетических характеристик металлоуглеродного нанокомпозита NiCo/C на основе пиролизованного полиакрилонитрила в рамках теории функционала плотности DFT и использованием потенциала B3LYP.

Методика приготовления прекурсоров $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ /ПАН

Металлоуглеродные нанокомпозиты Ni/C, NiCo/C были синтезированы из прекурсоров содержащих полиакрилонитрил, хлорид никеля и хлорид кобальта. Для приготовления прекурсоров использовали полиакрилонитрил (ПАН) ($M_n=150000$ а.е.), полученный окислительно – восстановительной полимеризацией, гексагидрат хлорида никеля ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) - х.ч., гексагидрат хлорида кобальта ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) – х.ч., диметилформамид – х.ч. Растворы прекурсоров готовились растворением ПАН в диметилформамиде (ДМФА) с последующем добавлением солей металлов, растворение проходило при периодическом перемешивании и подогреве до температуры 50°C в термощкафу в течение 5 часов, после чего раствор подвергали сушке при $T \leq 70^\circ\text{C}$ в сушильном шкафу для удаления растворителя.

За счет процессов комплексообразования между полимером и соединениями металлов достигается равномерное распределение металлов в ПАН. Полученный твердый остаток (прекурсор) $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ /ПАН направляли на синтез нанокомпозитов. Для синтеза нанокомпозита NiCo/C в виде пленки совместный раствор соединений металлов и ПАН в ДМФА наносили на поверхность кварцевой подложки с помощью центрифуги ($\omega=100$ об/мин.) с последующей сушкой.

Изучение кинетики гетерогенных химических реакций в прекурсорах $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ /ПАН под действием ИК- нагрева

Исследование пленок прекурсоров ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ /ПАН) методом УФ-спектроскопии на спектрометре UV-1700 Pharma Speed Shimadzu показало, 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.

Методом минимизации свободной энергии Гиббса выполнены расчеты и проанализированы химические реакции, происходящие в прекурсорах $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ /ПАН при синтезе нанокомпозита NiCo/C. Результаты расчетов показали, что соли металлов подвергаются разложению до соответствующих оксидов, а формирование наночастиц NiCo происходит за счет восстановления хлоридов или оксидов соответствующих металлов газами, выделяющимися при разложении ПАН (H_2 , CO, NH_3). При этом, сначала происходит

образование наночастиц никеля, в которых затем растворяется восстановленный кобальт, что определяется различиями в температурах восстановления металлов.

Методами термогравиметрического анализа (ТГА) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на установках Discovery TGA (TA Instruments, США) и Q10 (TA Instruments, США) изучены особенности гетерогенных химических процессов, протекающих в прекурсорах $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ /ПАН под действием ИК-нагрева. На рисунках 1 и 2 представлены результаты термогравиметрического анализа.

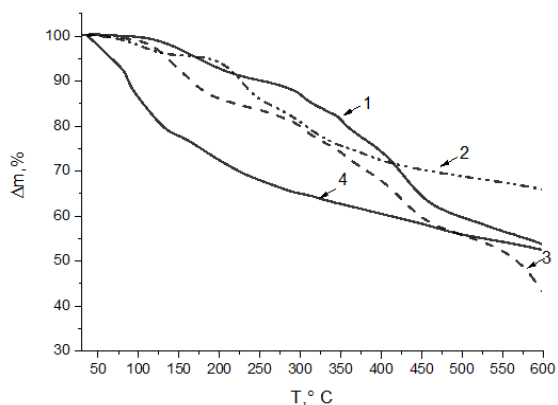


Рисунок 1— Зависимость убыли массы прекурсоров и ПАН от температуры нагрева: 1 – ПАН, 2 – $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ /ПАН, 3 – $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ /ПАН, 4 – $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ /ПАН

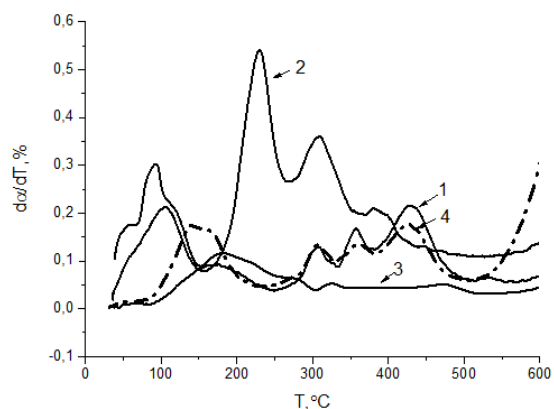


Рисунок 2— Зависимость $d\alpha/dT$ от температуры ИК-нагрева: 1 – ПАН, 2 – $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ /ПАН, 3 – $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ /ПАН, 4 – $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ /ПАН

Установлено, что в интервале температур 30-350 °С изменения массы составили 27 % для систем $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ /ПАН, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ /ПАН, а для системы $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ /ПАН изменения составило более 35% (рисунок 1). Зависимость $d\alpha/dT$ от температуры ИК-нагрева для выбранных прекурсоров представлены на рисунке 2. На всех зависимостях наблюдается ряд максимумов в определенных температурных интервалах. Для материалов, включающих два металла (рисунок 2, кривая 2), наблюдается сдвиг 2-го и 3-го пиков в область пониженных температур по сравнению с ПАН (рисунок 2, кривая 1). Установлено, что в температурном интервале 50-150 °С происходит дегидратация солей металлов, удаление остатка растворителя. В температурном интервале 185-260 °С имеет место формирование циклической структуры ПАН и восстановление хлоридов или оксидов металлов. Далее в интервалах 280-350 °С продолжается деструкция ПАН и происходит интенсификация процессов восстановления металлов. В интервале температур 370-420 °С происходит карбонизация полимера и формирование твердого раствора NiCo .

На рисунке 3 представлены результаты дифференциальной сканирующей калориметрии.

Сопоставление результатов ДСК прекурсоров (рисунок 3) 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 эти процессы характерны для солей металлов, а именно, происходит разложение кристаллогидратов солей кобальта и никеля. Также из-за частичного комплексообразования солей металлов с растворителем, последний 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 дегидратации начинается при $T = 86\text{ }^{\circ}\text{C}$, а для хлорида никеля начиная со $120\text{ }^{\circ}\text{C}$. Соответственно, эндотермические эффекты следует отнести к удалению ДМФА из прекурсора.

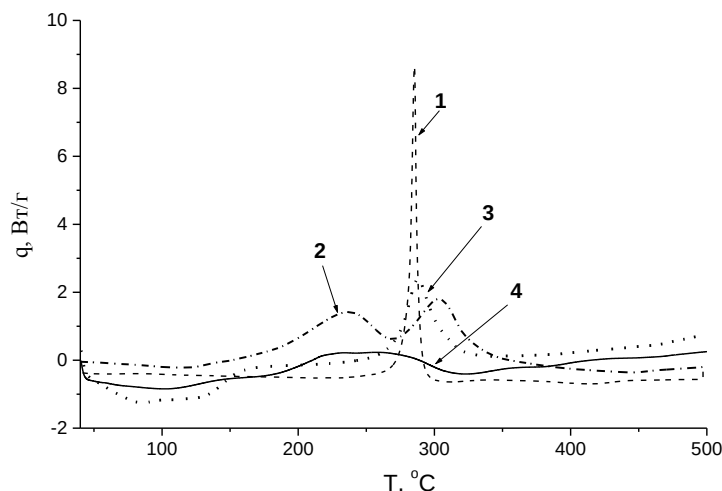


Рисунок 3 - Результаты ДСК для ПАН (1) и прекурсоров $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ /ПАН (2), $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ /ПАН (3), $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ /ПАН ($C_{\text{Ni}}=C_{\text{Co}}=10$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

Следует отметить, что для прекурсора, содержащего гидраты хлоридов никеля и кобальта экзотермический пик, отвечающий формированию циклической структуры ПАН ($286\text{ }^{\circ}\text{C}$), 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.

Зависимость $d\alpha/dT$ от температуры нагрева позволила определить энергию активации процессов (E_a), константа скорости реакции (k_0) температурные интервалы и стадии процессов, протекающих при синтезе нанокомпозитов NiCo/C (таблица 1).

Таблица 1– Кинетические параметры процессов превращения в прекурсорах $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ /ПАН под воздействием ИК-нагрева

Состав образца	Температурный интервал пика, $^{\circ}\text{C}$	k_0 , мин^{-1}	E_a , кДж/моль	Процессы
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ /ПАН ($C_{\text{Co}}=C_{\text{Ni}}=10$ масс.%)	50-150	$2,5 \cdot 10^2$	18,51	Дегидратация солей металлов, удаление остатков растворителя.
	185-260	$9,9 \cdot 10^2$	28,66	Формирование циклической структуры ПАН. Восстановление соединений металлов
	280-350	$3,7 \cdot 10^4$	33,24	Деструкция ПАН, интенсификация процессов восстановления металлов
	370-420	$1,0 \cdot 10^4$	51,45	Карбонизация полимера и формирование твердого раствора NiCo

Энергия активации процессов происходящих в прекурсор $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} / \text{ПАН}$ при температурах выше 150°C составляет величину больше 20 кДж/моль , что свидетельствует о том, что процессы в прекурсорах лимитируются кинетической стадией, а не диффузией продуктов.

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. В таблице 2 представлен расчет энергии связи и ширины запрещенной зоны кластера нанокompозитах.

Таблица 2 Основные характеристики нанокompозита на основе пиролизованного ПАН (ППАН) с атомами кобальта и никеля для различных вариантов (1 – 4) их расположения в плоскости системы: $E_{\text{св}}$ - энергия связи, $\Delta E_{\text{г}}$ - ширина запрещенной зоны.

	Кобальт		Никель	
	$E_{\text{св}}, \text{эВ}$	$\Delta E_{\text{г}}, \text{эВ}$	$E_{\text{св}}, \text{эВ}$	$\Delta E_{\text{г}}, \text{эВ}$
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	$E_{\text{св}} = 7,69 \text{ эВ}$		$\Delta E_{\text{г}} = 3,4 \text{ эВ}$	

По результатам расчетов электронно-энергетического состояния (таблица 2) 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.

Третья глава диссертации «Разработка основ технологии получения нанокompозитов NiCo/C» посвящена разработке основ технологии контролируемого синтеза нанокompозитов Ni/C и NiCo/C на основе ИК-нагрева прекурсоров $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} / \text{ПАН}$ и $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} / \text{ПАН}$, а также изучению механизма получения наночастиц Ni или NiCo, структуры, морфологии и фазового состава нанокompозитов Ni/C и NiCo/C.

Влияние условий процесса синтеза на фазовый состав нанокompозитов NiCo/C

Синтез нанокompозитов проводился в печи ИК-нагрева MILA-5000 производства «Ulvac-Rico». Анализ результатов РФА металлоуглеродных нанокompозитов NiCo/C, синтезированных из прекурсоров $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} / \text{ПАН}$ (соотношение Ni:Co = 1:1) при температурах $350 - 500^\circ\text{C}$ (рисунок 4), показал, что во всех случаях наблюдаются рефлексы сплавов NiCo (2θ $44,5^\circ$ и $51,7^\circ$) с ГЦК решеткой, а также при температуре синтеза 500°C рефлексы сплава NiCo (2θ $76,4^\circ$ и $92,8^\circ$). 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 5 представлены дифрактограммы образцов нанокompозитов NiCo/C синтезированных при температурах $500 - 800^\circ\text{C}$.

Результаты дифрактометрии показали, что увеличение температуры синтеза нанокompозитов приводит к увеличению среднего размера кристаллитов сплава NiCo (таблица

3), на дифрактограммах это показано значительным увеличением интенсивности рефлексов, отвечающих соответствующей фазе.

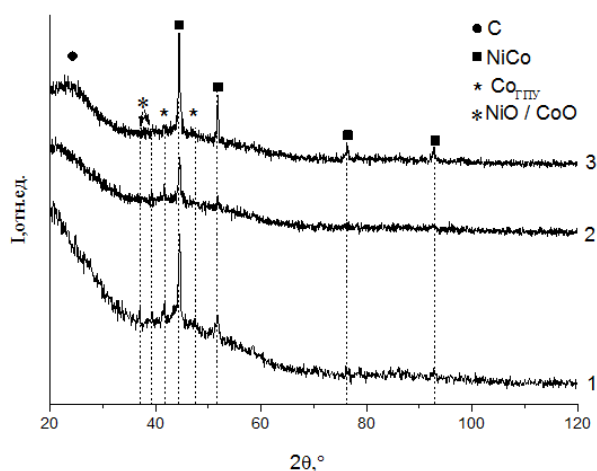


Рисунок 4 – Дифрактограммы нанокмпозитов NiCo/C ($C_{Ni}=C_{Co}=10$ масс. %), полученных при различных температурах: 1– 350 °C; 2 – 400 °C; 3 – 500 °C

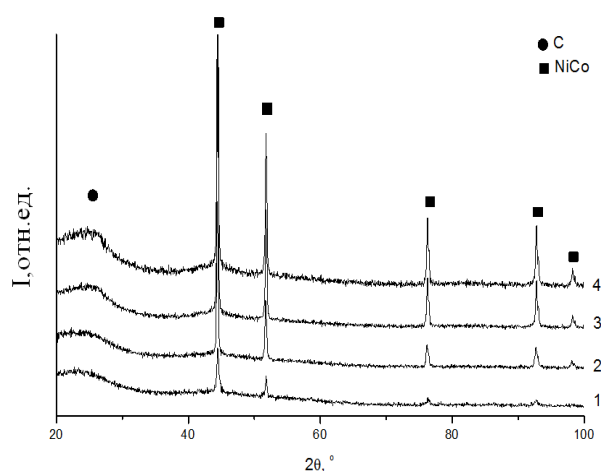


Рисунок 5 – Дифрактограммы нанокмпозитов NiCo/C ($C_{Ni}=C_{Co}=10$ масс. %), полученных при различных температурах 1 – 500 °C; 2 – 600 °C; 3 – 700 °C; 4 – 800 °C.

Таблица 3 Рентгенографические характеристики нанокмпозитов NiCo/C, синтезированных при различных условиях.

№	Температура синтеза, °C	Массовая доля Me в прекурсорe, C_{Me} масс.%		Парам. Решетки, нм.	Размер ОКР, нм	Состав сплава
		Ni	Co			
1.	270	10	10	0,3526	10	$Ni_{0,7}Co_{0,3}$
2.	350	10	10	0,3526	12	$Ni_{0,7}Co_{0,3}$
3.	400	10	10	0,3527	16	$Ni_{0,6}Co_{0,4}$
4.	500	10	10	0,3527	23	$Ni_{0,6}Co_{0,4}$
5.	600	10	10	0,3530	38	$Ni_{0,5}Co_{0,5}$
6.	700	10	10	0,3530	62	$Ni_{0,5}Co_{0,5}$
7.	800	10	10	0,3531	78	$Ni_{0,5}Co_{0,5}$
8.	600	4	16	0,3539	34	$Ni_{0,1}Co_{0,9}$
9.	800	4	16	0,3541	76	$Ni_{0,05}Co_{0,95}$
10.	600	16	4	0,3527	53	$Ni_{0,6}Co_{0,4}$
11.	600	5	5	0,3529	32	$Ni_{0,5}Co_{0,5}$
12.	600	15	15	0,3530	47	$Ni_{0,5}Co_{0,5}$
13.	600	20	20	0,3530	54	$Ni_{0,5}Co_{0,5}$

На дифрактограммах для нанокмпозитов NiCo/C синтезированных в интервале температур 500–800 °C (рисунок 5) наблюдаются четко выраженные рефлексы твердого раствора NiCo ($2\theta = 43,5^\circ$; $51,5^\circ$; 76° ; 92°). 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 $Ni_{0,5}Co_{0,5}$ (при $T=800^\circ\text{C}$). Также с ростом температуры синтеза наблюдается рост интенсивности гало в области углов $2\theta = 20 - 30^\circ$, который свидетельствует о формировании углеродной графитоподобной матрицы нанокмпозита. Несимметричность гало определяется наличием

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

При увеличении температуры ИК отжига от 270 до 800 °С средний размер ОКР увеличивается с 10 до 78 нм. При этом изменение соотношения металлов в прекурсор приводит к изменению параметра решетки полученного сплава. Так для соотношения металлов 1:1 при $T_{\text{отж}}=800^\circ\text{C}$ параметр решетки $a=0,3531$ нм, а при соотношении 1:4 $a=0,3541$ нм.

Методом РФА показано, что формирование наночастиц сплава NiCo происходит в диапазоне температур 400-800 °С 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 прекурсор 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.

Для характеристики структуры углеродной матрицы нанокompозита NiCo/C проведен ряд исследований методом КР-спектроскопии (рисунок 6, 7). Для всех образцов в области 1340 – 1358 cm^{-1} помимо G-пика присутствует D-пик, который связывают с колебаниями деформированных С-С связей углерода с sp^2 -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 cm^{-1} , ответственные за присутствие аморфного углерода. Представленные на рисунке 7 приведенные спектры КРС позволяют сделать предположение, что с увеличением температуры синтеза нанокompозитов 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.

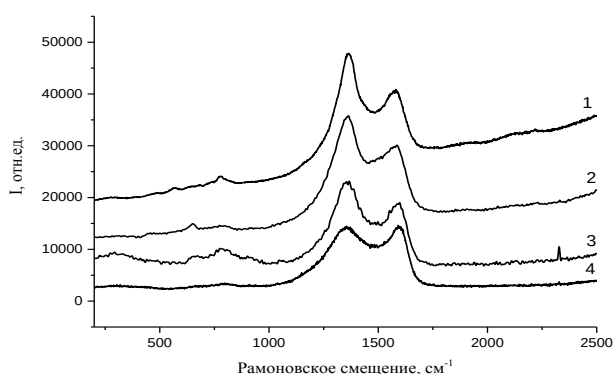


Рисунок 6 – Спектры комбинационного рассеяния света образцов нанокompозитов NiCo/C, синтезированных при различных температурах: 1- 200°С, 2- 400°С, 3- 600°С, 4- 800°С.

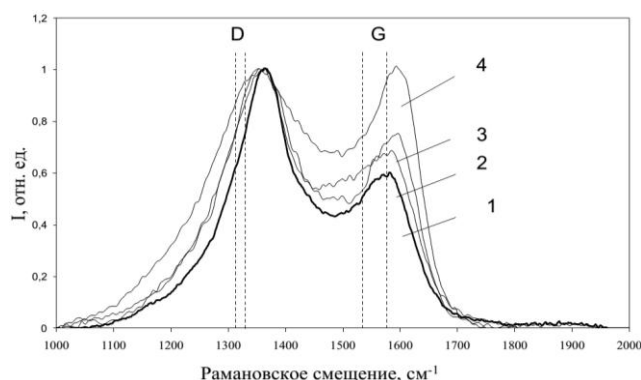


Рисунок 7 – Приведенные спектры комбинационного рассеяния света образцов нанокompозитов NiCo/C, синтезированных при различных температурах: 1- 200°С, 2- 400°С, 3- 600°С, 4- 800°С.

В образце, синтезированном при 200 °С, соотношение интенсивностей $I_D/I_G=1,8$, что соответствует нанокристаллической форме графита с включениями аморфной фазы. Однако

положение максимума интенсивности G-пика 1575 см^{-1} и наличие сильной люминесценции свидетельствуют 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.

С повышением температуры синтеза соотношение интенсивностей ID/IG стремится к единице, а структура углерода становится более упорядоченной: снижается аморфная компонента, возрастает интенсивность G-пика. Следует отметить, что подобное соотношение пиков наблюдается для стеклоглерода и микрокристаллического графита (соотношение ID/IG=1). Однако в стеклоглере спектры КРС имеют высокую интенсивность комбинационного рассеяния света в области $1430\text{—}1480\text{ см}^{-1}$, что свидетельствует о существенной доле аморфной фазы по сравнению с наноккомпозитами NiCo/C. В микрокристаллическом графите область $1430\text{—}1480\text{ см}^{-1}$ существенно ниже по интенсивности, чем в наноккомпозитах NiCo/C, что позволяет говорить о присутствии в них небольшой доли аморфной компоненты.

Влияние условий синтеза на структуру, морфологию и химический состав наноккомпозитов NiCo/C

По результатам просвечивающей электронной микроскопии установлено, что наноккомпозит NiCo/C представляет собой углеродную наноструктурированную матрицу, в которую включены наноразмерные металлические частицы. На рисунке 8 представлены микрофотографии ПЭМ для композитов NiCo/C.

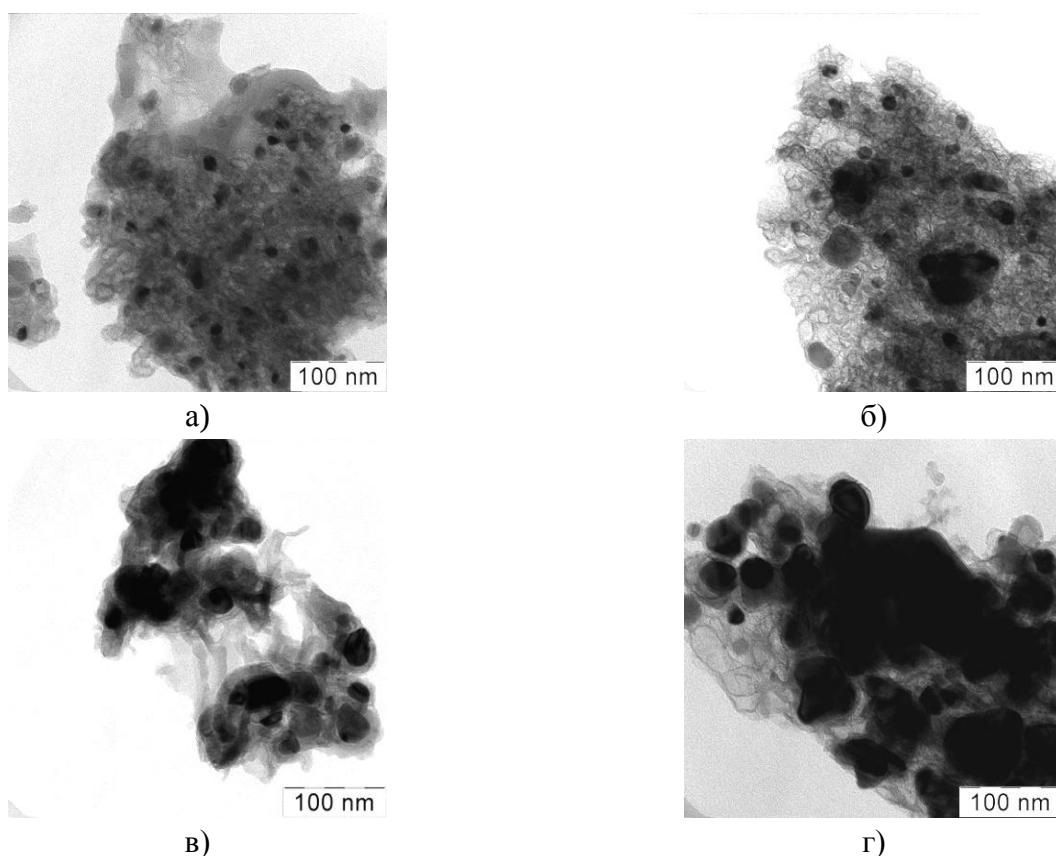


Рисунок 8 – Фотографии ПЭМ наноккомпозитов NiCo/C, синтезированных при различных температурах (Ni:Co = 1:1): а – 500°C , б - 600°C , в – 700°C , г – 800°C

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 нанокомпозитов, 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 нанокомпозита.

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.

По результатам анализа ПЭМ-микрофотографий построены гистограммы распределения наночастиц по размерам (рисунок 9). Установлено, что с ростом температуры синтеза нанокомпозитов 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.

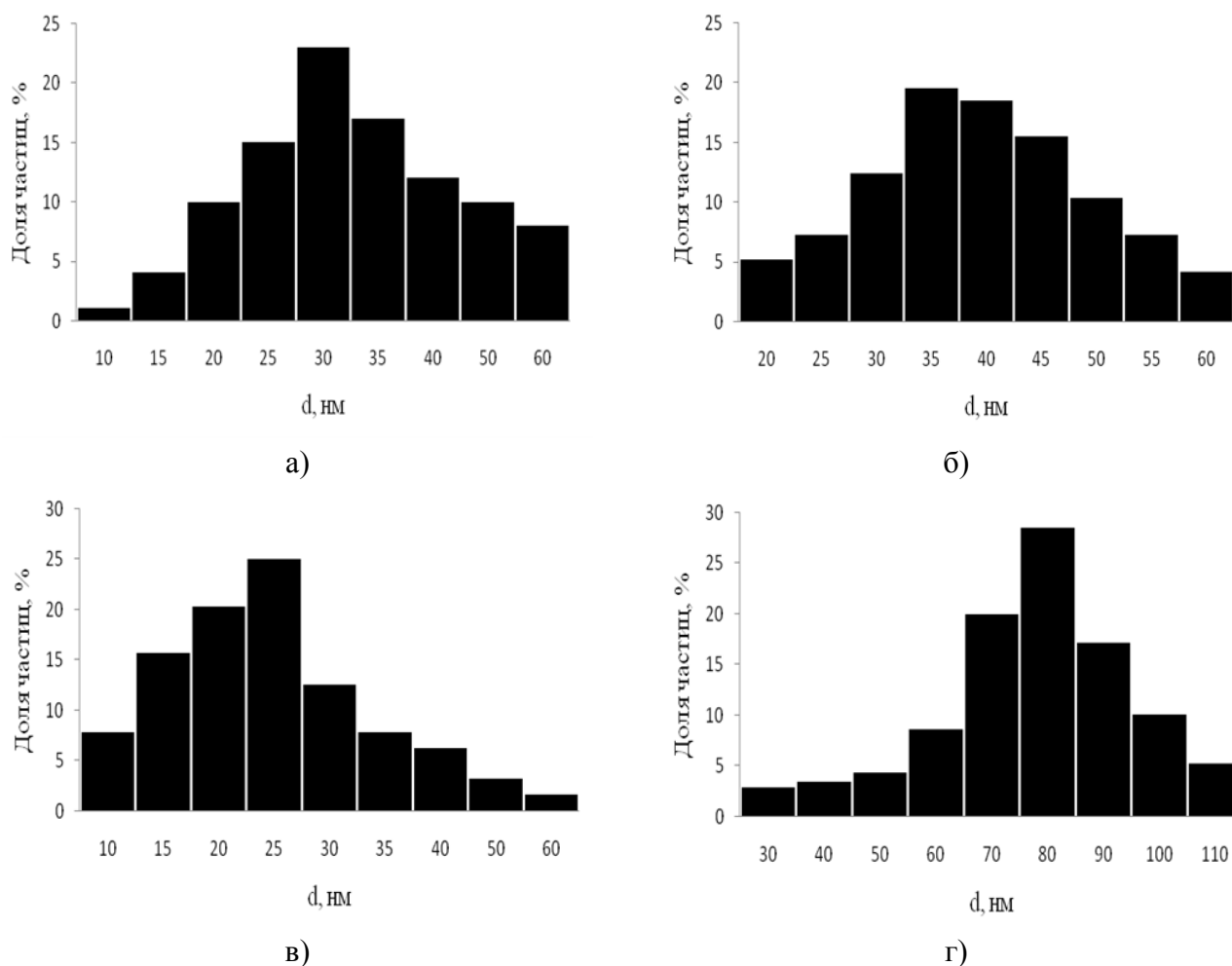


Рисунок 9 – Гистограммы распределения наночастиц по размерам в зависимости от температуры синтеза (Ni:Co = 1:1): а – 500°C, б – 600°C, в – 700°C, г – 800°C

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 металлоуглеродных нанокомпозитов NiCo/C и химический состав наночастиц сплава. Это является одним из необходимых условий для разработки основ технологии синтеза металлоуглеродных нанокомпозитов, включающих наночастицы сплава NiCo.

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 нанокомпозитов, включающих наночастицы сплава NiCo.

В главе 4 «Свойства и применение металлоуглеродных нанокомпозитов NiCo/C» посвящена изучению и анализу электрофизических, магнитных и радиопоглощающих свойств нанокомпозитов Ni/C и NiCo/C, полученных под действием ИК-нагрева, и изучению зависимостей этих свойств от условий синтеза, а также применению нанокомпозитов NiCo/C в качестве дисперсного компонента радиопоглощающих материалов в СВЧ- электронике.

Исследована зависимость удельной электропроводности (σ) нанокомпозитов от температуры синтеза представленная на рисунке 10.

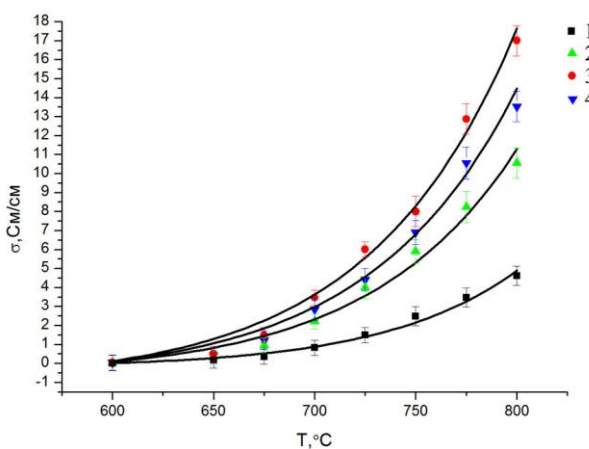


Рисунок 10 – Зависимость удельной электропроводности от температуры синтеза пленок: 1- ПАН, 2- Ni/C, 3- Co/C, 4- NiCo/C

Из представленных на рисунке 10 зависимостей установлено, что при температуре 800 °C удельная электропроводность углеродного материала (УМ) на основе полиакрилонитрила (ПАН) составляет 4,5 См/см, электропроводность нанокомпозитов 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. В результате изучения зависимостей удельной электропроводности нанокомпозитов 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.

С целью определения характера проводимости (металлическая либо активационная) было изучено изменение электропроводности нанокомпозитов NiCo/C, синтезированных при различных температурах от 600 до 800 °С. Температурные зависимости электропроводности пленок (рисунок 11) нанокомпозитов 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 12.

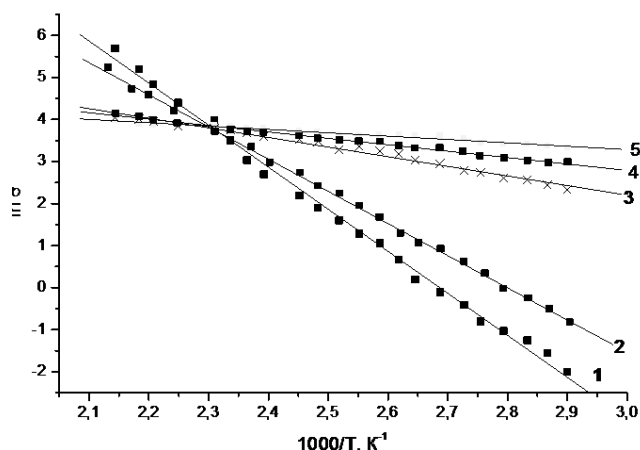


Рисунок 11 – Температурные зависимости электропроводности пленок нанокомпозитов NiCo/C, синтезированных при различных температурах: 1 - 600 °С; 2 - 650 °С; 3 - 700 °С; 4 - 750 °С; 5 - 800 °С

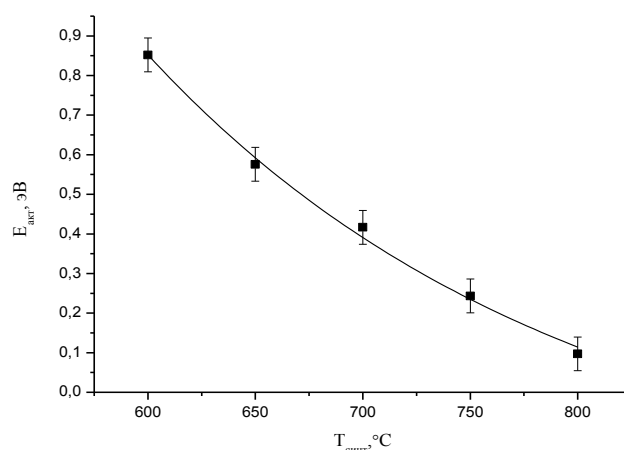


Рисунок 12 – Зависимость энергии активации проводимости нанокомпозитов NiCo/C (Ni:Co = 1:1, концентрация металла 20 %) от температуры синтеза

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 нанокомпозита, 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, что также может увеличивать степень перколяции. Установлено, что электропроводность нанокомпозитов носит активационный характер.

Изучена зависимость намагниченности насыщения нанокомпозита NiCo/C от температуры синтеза. Изучение магнитных свойств металлоуглеродных нанокомпозитов NiCo/C показало, что полученные материалы проявляют ферромагнитные свойства. На рисунке 13 представлены результаты магнитных измерений нанокомпозитов NiCo/C,

синтезированных при различных температурах, с исходной концентрацией металлов $C_{Ni}=C_{Co}=10$ масс. %.

Наноккомпозиты, синтезированные при $T=270$ °С демонстрируют явный суперпарамагнитный характер кривой намагничивания, что определяется малым размером большей части наночастиц NiCo (< 8 нм). С ростом температуры синтеза до 350 °С намагниченность насыщения также не достигается, что свидетельствует о присутствии значительного количества суперпарамагнитных частиц, но при этом изменяется соотношение M_r/M_s изменяется 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 $0,3 \text{ А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$. На рисунке 13 представлены петли перемагничивания образцов наноккомпозитов NiCo ($C_{Ni}=C_{Co}=10\%$), синтезированных при температурах 600-800°С. С ростом температуры синтеза до 500 °С наблюдается рост намагниченности до $0,4 \text{ А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$, 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.

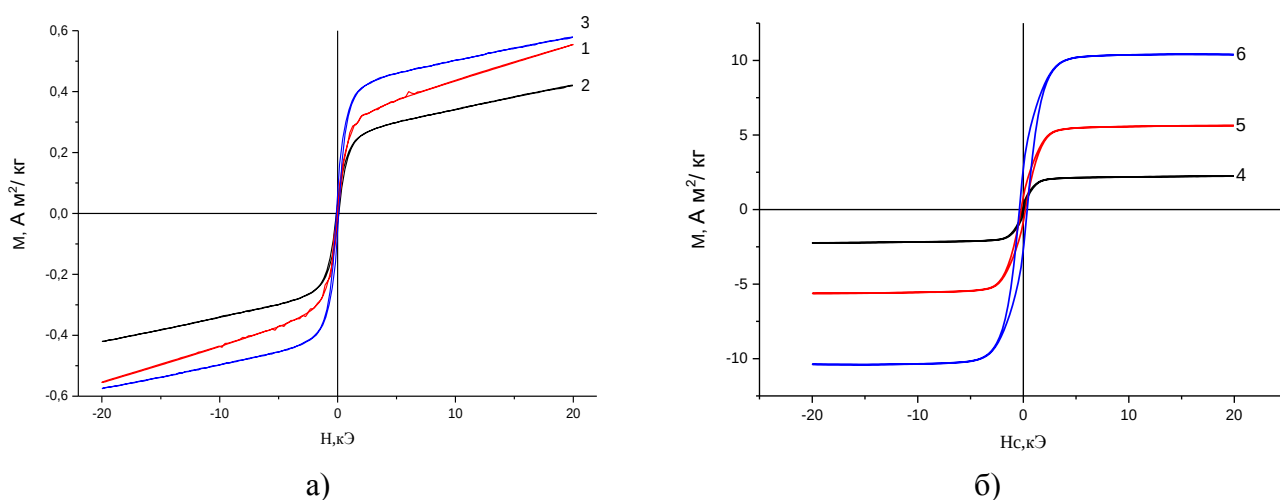


Рисунок 13 – Петли перемагничивания образцов наноккомпозитов NiCo ($C_{Ni}=C_{Co}=10\%$), синтезированных при различных температурах: 1 – 270°С; 2 – 350°С; 3 – 500°С; 5 – 600°С; 6 – 700°С; 7 – 800°С

Для образцов наноккомпозита NiCo/C, синтезированных при 600 °С, коэрцитивная сила H_c составила - 81 Э, а для образца, полученного при температуре 800 °С 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 наноккомпозитов 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°С приводит к увеличению намагниченности насыщения M_s в пять раз и при $T_{\text{синт}}=800$ °С составляет $M_s=10,28 \text{ А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$, а остаточная намагниченность M_r увеличивается от 0,23 до $2,69 \text{ А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$. Результаты магнитных измерений для НК, синтезированных при различных температурах приведены в таблице 4.

Таблица 4 Результаты измерений магнитных характеристик НК, синтезированных при различных температурах.

Температура синтеза, °C	$M_r, A \cdot m^2/kg$ ($\pm 0,5 \%$)	$M_s, A \cdot m^2/kg$ ($\pm 0,5 \%$)	$H_c, Э$ ($\pm 0,5 \%$)	(M_r/M_s)	d_{cp}, nm
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.

Термомагнитный анализ нанокompозитов NiCo/C

Изучение температурных зависимостей магнитных свойств нанокompозитов NiCo/C (рисунок 14) проводилось с целью определения температурных диапазонов эффективности использования разработанных материалов, т.е. температуры Кюри, а также для характеристики фазового состава полученных материалов.

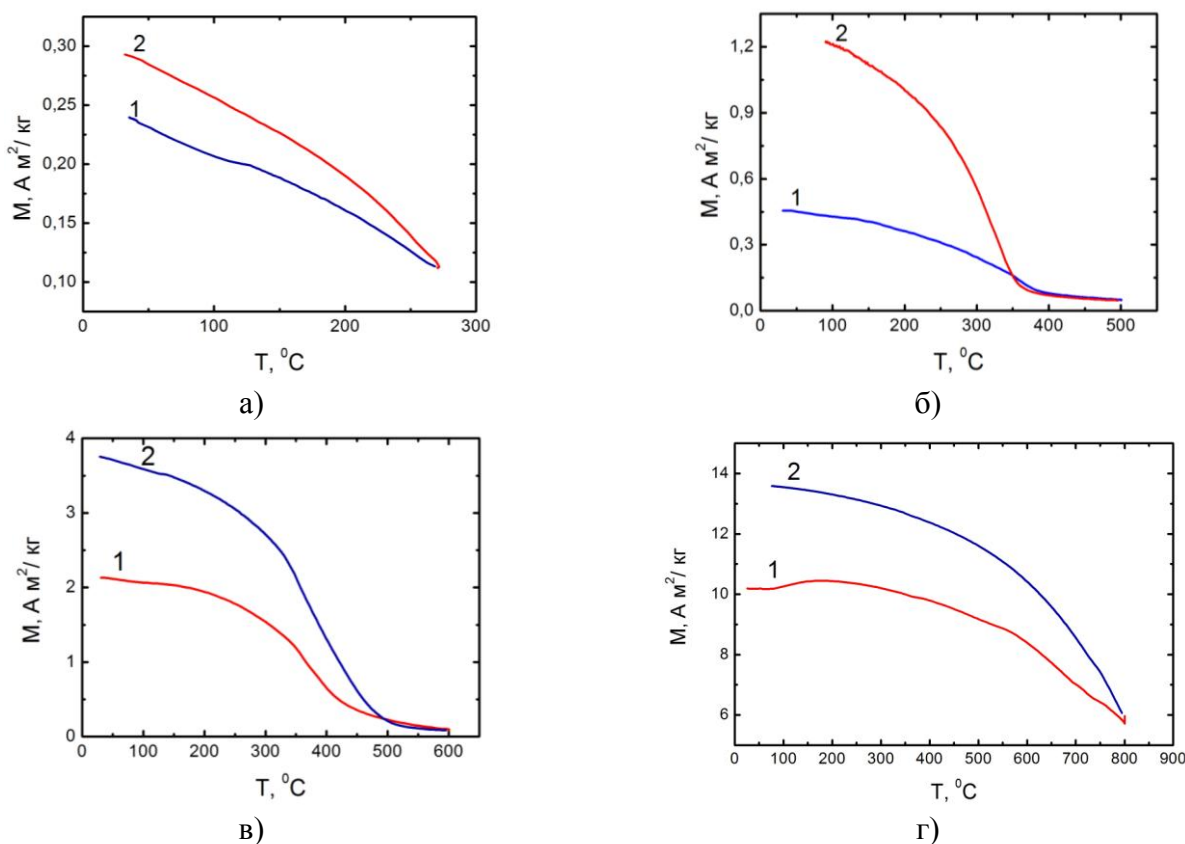


Рисунок 14 – Температурная зависимость намагниченности нанокompозитов NiCo/C ($C_{Ni}=C_{Co}=10\%$), синтезированных при различных температурах (1 – нагрев, 2 - охлаждение): а - 270°C; б - 500°C, в - 600 °C, г - 800 °C.

Температурные зависимости намагниченности нанокompозитов показали, что после нагрева, при охлаждении удельная намагниченность возрастает по сравнению с первоначальной. Рост намагниченности в результате термоиспытаний объясняется несколькими факторами: увеличением размеров наночастиц сплава NiCo, процессами рекристаллизации матрицы, процессами карбонизации матрицы, изменением состава сплава. Действие перечисленных факторов подтверждается смещением точки Кюри в область более высоких температур. Ввиду того, что нанокompозиты подвергались термоиспытаниям при температурах, близких к температурам синтеза, в матрице снова начинался процесс карбонизации 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. Анализ температур, характерных для таких максимумов позволяет сделать вывод о различиях в фазовом составе нанокompозитов. Так для нанокompозитов с избытком кобальта могут образовываться одновременно наночастицы кобальта и сплава NiCo (~350 °C). Затем за счет диффузионных процессов и коалесценции наночастиц происходит изменение состава твердого раствора (~570 °C). Такие аномалии имеют существенно более низкий уровень в нанокompозитах, 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.

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

Температурные зависимости намагниченности нанокompозитов показали, что после нагрева, при охлаждении удельная намагниченность возрастает по сравнению с первоначальной.

Радиопоглощающие свойства нанокompозитов NiCo/C

Исследование поглощательной способности нанокompозитов Ni/C и NiCo/C, синтезированных в интервале температур 600–800 °C, проводилось с помощью векторного анализатора цепей Anritsu Weltron 37369 A в объемном резонаторе в диапазоне частот 20–40 ГГц.

Результаты измерений коэффициентов отражения нанокompозитов показали, что наиболее эффективными поглотителями являются нанокompозиты NiCo/C, синтезированные температуре 600°C (рисунок 15-16). При этом коэффициент отражения определяется в основном содержанием металла в нанокompозите.

Радиопоглощающие свойства порошков нанокompозитов Ni/C и NiCo/C в СВЧ диапазоне электромагнитного излучения (ЭМИ) 20÷40 ГГц представлены в таблице 5.

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 нанокompозитов Ni/C, так и NiCo/C.

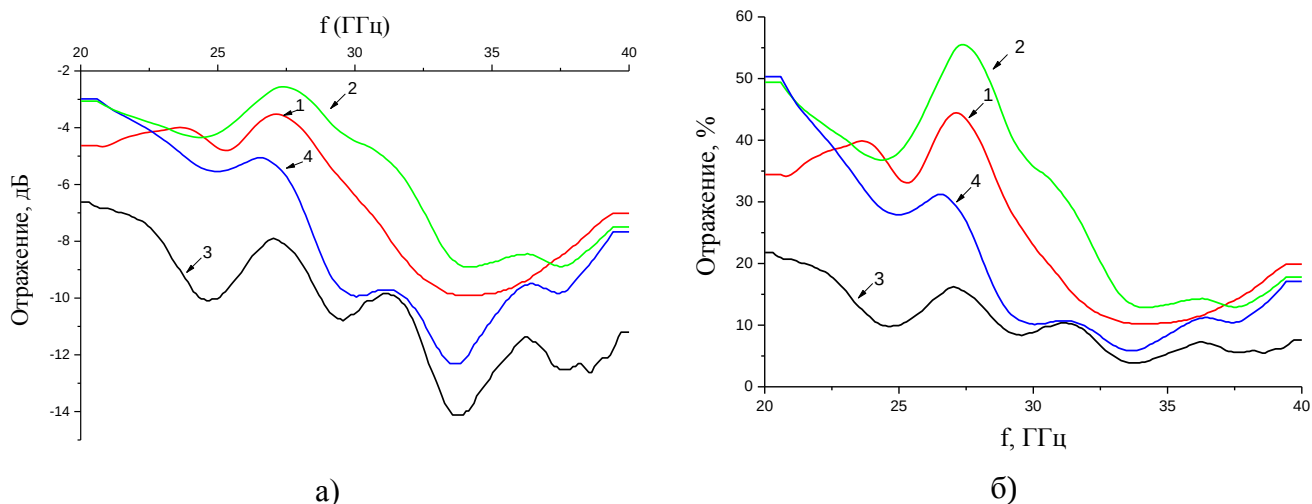


Рисунок 15 – Коэффициент отражения, выраженный (а) – в дБ, (б) – в %, для нанокompозитов: 1 - Ni/C $T_{\text{синт.}}=600^{\circ}\text{C}$; 2 - Ni/C $T_{\text{синт.}}=800^{\circ}\text{C}$; 3 - NiCo/C $T_{\text{синт.}}=600^{\circ}\text{C}$; 4 - NiCo/C $T_{\text{синт.}}=800^{\circ}\text{C}$

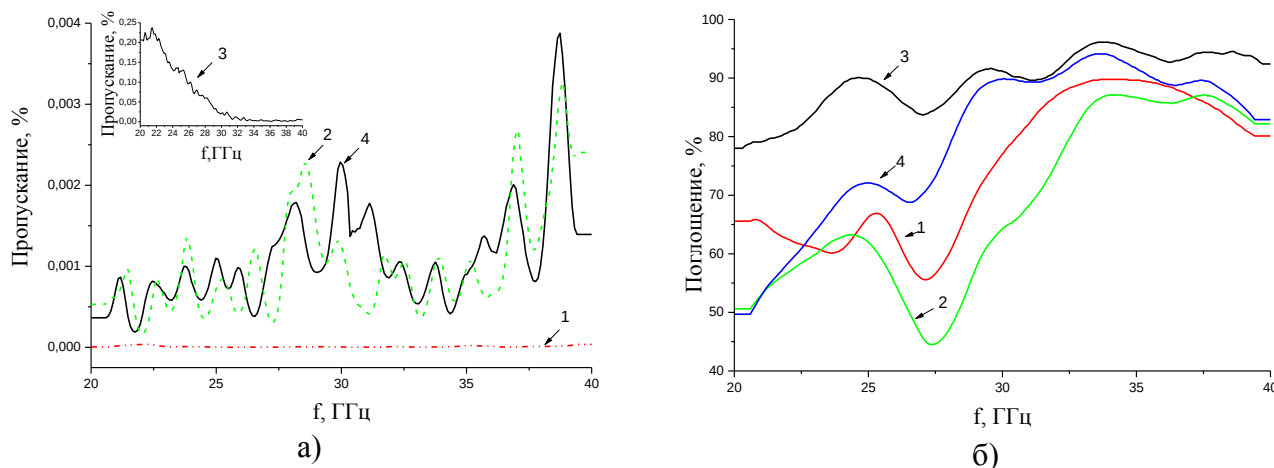


Рисунок 16 – Коэффициент передачи (а) и поглощения (б) для нанокompозитов: 1 - Ni/C $T_{\text{синт.}}=600^{\circ}\text{C}$; 2 - Ni/C $T_{\text{синт.}}=800^{\circ}\text{C}$; 3 - NiCo/C $T_{\text{синт.}}=600^{\circ}\text{C}$; 4 - NiCo/C $T_{\text{синт.}}=800^{\circ}\text{C}$.

Таблица 5 – Радиопоглощающие свойства нанокompозитов Ni/C и NiCo/C в СВЧ диапазоне ЭМИ 20÷40 ГГц

№ п/п	Состав, $T_{\text{синтеза}}$	T, %	S_0 , %	R, дБ	f , ГГц
1	$C_{\text{Ni}}=20$ масс. %, 600°C	0,0001	89,8	-9,89	34,1
2	$C_{\text{Ni}}=20$ масс. %, 800°C	0,0005	87	-8,9	34,2
3	$C_{\text{Ni}}=C_{\text{Co}}=10$ масс. %, 600°C	0,005	96,3	-14,2	33,8

Различия в результатах исследования радиопоглощающих свойств 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 π -орбиталей соседних кристаллитов, приводит к снижению проводимости

кристаллитов графитоподобной фазы вдоль оси «с», что в свою очередь приводит к возрастанию величины безотражательного проникновения волны в материал. С другой стороны, рост размеров кристаллитов углеродной матрицы и их сильная разориентация в объеме материала приводит к более эффективной диссипации энергии электромагнитной волны за счет электрон-фононного взаимодействия, то есть рассеяния на тепловых колебаниях электростатических полей кристаллической решетки кристаллитов углеродной матрицы, а также за счет рассеяния на дефектах кристаллической структуры, в том числе, границе раздела кристаллитов матрицы. Также по результатам КР-спектроскопии установлено, что в нанокompозитах возможно присутствие различных графеновых структур, за счет чего возможно поглощение в области частот, совпадающей с резонансными частотами таких включений.

При увеличении температуры синтеза от 700 до 800 °С происходит существенный рост удельной намагниченности, при этом возможно уменьшение коэрцитивной силы, что способствует более эффективному взаимодействию магнитной фазы нанокompозита с электромагнитным излучением.

Увеличение содержания металла приводит к росту коэффициента отражения нанокompозитов при сопоставимом коэффициенте передачи. По-видимому, в данном случае действуют два фактора: изменение размеров наночастиц металла и рост содержания металла в нанокompозите, приводящий к повышению электропроводности материала. Установлено, что увеличение концентрации металлов в прекурсор приводит к формированию в составе нанокompозитов наночастиц больших размеров. С учетом того, что глубина скин-слоя для металлов соответствует значениям ~ 100 нм, крупные металлические частицы могут способствовать усилению отражения ЭМ-волны. Также значительное содержание металла способствует формированию упорядоченных графеновых структур углеродной матрицы, что повышает плотность материала и увеличивает электропроводность. В то же время рост электропроводности материала может приводить к более сильному отражению ЭМ-волн, как это наблюдается для графита.

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.

Основные результаты и выводы

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 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ /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 H_2 и CO . Установлено, что энергии активации процессов для всех прекурсоров более 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 анализа электронно-энергетического состояния такой системы установлено, что внедрение атомов металла приводит к существенному уменьшению ширины запрещенной зоны композита по сравнению с углеродной матрицей, что позволяет управлять электрофизическими свойствами нанокompозитов.

4. 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·м²/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·м²/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·м²/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°C 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 качестве радиопоглощающего материала в многолучевом клистроне с рабочим диапазоном длин волн ~8 мм позволило увеличить затухание мощности электромагнитных волн на 27-29 дБ, что позволяет достигнуть коэффициента усиления ~ 63 дБ (4 дБ без поглотителя) без перехода в режим самовозбуждения и увеличить выходную мощность клистрона до 450 Вт. Полученные результаты показали перспективность использования нанокompозитов NiCo/C на основе ПАН в качестве эффективных материалов для создания поглотителей СВЧ- излучения.

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:

1. Запороцкова И.В., Кожитов Л.В., Аникеев Н.А., Давлетова О.А., Муратов Д.Г., Попкова А.В., Якушко Е.В. Металлоуглеродные нанокompозиты 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 нанокompозитов 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 нанокompозитов 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. T. 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., Chervyakov L.M. The synthesis of metalcarbon nanocomposite Ni/C on the

basis of polyacrylonitrile // Journal of Nano- and Electronic Physics. 2013. Т. 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 нанокомпозитов 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 нанокомпозитов 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 нанокомпозитах 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 нанокомпозитов 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.