

УДК 538.9

НОВЫЕ РАДИОПОГЛОЩАЮЩИЕ МЕТАЛЛОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ПИРОЛИЗОВАННОГО ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА С ВКЛЮЧЕНИЕМ АТОМОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ Ni И Co

© 2021 г. И. В. Запороцкова^{1, *}, Л. В. Кожитов², Н. П. Борознина¹,
О. А. Какорина¹, С. В. Борознин¹, Д. П. Радченко¹, М. Б. Белоненко¹

¹ Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
“Волгоградский государственный университет”, Волгоград, Россия

² Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
“Национальный исследовательский технологический университет “МИСиС”, Москва, Россия

*E-mail: irinazaporotskova@gmail.com

Поступила в редакцию 05.07.2021 г.

После доработки 26.07.2021 г.

Принята к публикации 27.08.2021 г.

Представлен способ синтеза металлоуглеродных наноконкомпозитов NiCo/C на основе полиакрилонитрила с использованием ИК-нагрева и экспериментально исследована его радиопоглощающая способность. Выполнено теоретическое описание полученных результатов на наиболее общем случае поглощения на электронной подсистеме образцов, связанном с наличием зон и межзонных переходов.

DOI: 10.31857/S0367676521120371

ВВЕДЕНИЕ

Эволюция наноэлектроники предусматривает принципиально новые методы получения устройств с размерами менее 0.1 мкм, для чего требуются технологии создания новых композитных наноматериалов, включая металлоуглеродные наноконкомпозиты (МУНК) и углеродный нанокристаллический материал (УНМ). Одним из таких прекурсоров для устройств микро- и наноэлектроники служат углеродсодержащие матрицы с диспергированными в них наночастицами (размером менее 100 нм) различных неорганических веществ, включая металлы [1–4]. Главным достоинством такого наноматериала является программируемое получение необходимых свойств за счет сочетания физико-химических характеристик органических и неорганических соединений.

В качестве базиса углеродсодержащей матрицы в данной работе предлагается использовать полиакрилонитрил (ПАН). Путем ИК-нагрева и пиролиза системы солей переходных металлов в него помещаются наночастицы никеля и NiCo [5–7]. Более подробно реакция может быть описана следующим образом. Под воздействием ИК-нагрева в ПАН происходит структурирование с выделением веществ H₂, CO, NH₃ и др., восстанавливающих соли металлов, и одновременное создание матрицы углеродного материала с ин-

теркалированными в него частицами металлических сплавов [8, 9]. Полученный наноматериал обладает магнитными свойствами и может быть использован для поглощения электромагнитного излучения. Это достигается путем увеличения комплексной и диэлектрической проницаемости в сопоставлении с отдельными составляющими, за счет чего происходят магнитные потери, обусловленные взаимодействием с магнитным слагаемым электромагнитных волн [10–14]. Представляет интерес всесторонне исследовать радиопоглощающие свойства углеродного нанокристаллического материала на основе пиролизованного полиакрилонитрила (ППАН) с включениями переходных металлов никеля и кобальта (NiCo/C) и сравнить экспериментальные результаты с теоретическими расчетами для установления механизма радиопоглощения в таком металлокомпозите.

МЕТОДИКА ПОЛУЧЕНИЯ ОБРАЗЦОВ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПИРОЛИЗОВАННОГО ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА

Для получения композитного наноматериала NiCo/C были использованы следующие материалы: полиакрилонитрил, хлорид никеля и хлорид кобальта. Равномерность распределения металла

по объему полимерной матрицы достигается способностью ПАН в процессе комплексообразования формировать совместные растворы при различной концентрации металлов в присутствии полярных растворителей. ПАН для проведения эксперимента был получен по методике, описанной в [15], путем окислительно-восстановительной реакции. На выходе он представлял собой аморфное вещество белого цвета. Его молекулярная масса составила $1.5 \cdot 10^4$ а. е. Главным критерием для эффективного получения равномерно распределенных наночастиц солей металла в объеме раствора является их высокая растворимость в полярных растворителях. Удовлетворяющими данным критериям материалами являются соли хлоридов никеля и кобальта $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ и $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ [10].

Для большей равномерности распределения был изготовлен раствор всех компонентов в диметилформамиде (ДМФА). Совместный раствор готовился поэтапно. Первым в растворитель добавлялся полиакрилонитрил, а затем – соли металлов. Далее раствор нагревался до $50^\circ C$ и выдерживался при этой температуре 5 ч с периодическим перемешиванием. В результате соотношение масс металлов Ni : Co в растворе составило 1 : 1, 1 : 4, 4 : 1, а концентрация ПАН – 5 мас. %. Концентрация металлов составила 10–50 мас. % от массы ПАН. Для удаления ДМФА полученные растворы ПАН, $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ и $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ в ДМФ высушивались. Сушка выполнялась в течение двух часов при температуре не более $70^\circ C$ в термошкафу. Данный предел температуры был обусловлен тем, что при больших значениях начинают происходить химические превращения [15].

Далее происходило получение нанопленки композитного материала NiCo/C. Это достигалось путем центрифугирования раствора металлов и ПАН на кварцевой подложке при температуре не более $70^\circ C$ и частоте оборотов $\omega = 100$ об./мин в течение 1 ч. Затем твердый остаток нагревали с помощью ИК-нагрева. Данный процесс реализовывался в три стадии [10]:

1. Предварительный отжиг: пленка нагревается до $150^\circ C$, а затем в течение 15 мин выдерживается на воздухе;
2. Предварительный отжиг: пленка нагревается до $200^\circ C$ а затем в течение 15 мин выдерживается на воздухе;
- 3 Синтез: пленка нагревается до $300–800^\circ C$ со скоростью нагрева 50 град./мин, а затем выдерживается в течение 15 мин. Данная стадия проводится в атмосфере вакуума (1–0.1 Па).

Дифрактограммы нанокompозитов NiCo/C, полученных при температурах не менее $500^\circ C$, представлены на рис. 1. На них видны рефлексы твердого раствора NiCo ($2\theta = 43.5^\circ, 51.5^\circ, 76^\circ, 92^\circ$). Идентификация наночастиц сплава уста-

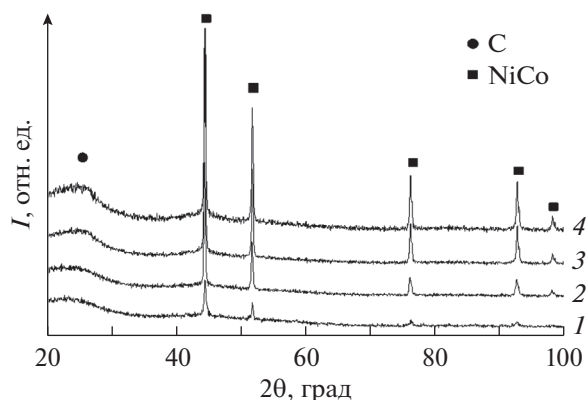


Рис. 1. Дифрактограммы нанокompозитов NiCo/C, полученных при различных температурах: 500 (1), 600 (2), 700 (3) и $800^\circ C$ (4).

навливалась по параметру решетки, составившему 0.3531 нм, поскольку линии Ni и Co находятся в близком диапазоне углов. Полученный параметр решетки соответствует структурной формуле $Ni_{0.5}Co_{0.5}$ (при $T = 800^\circ C$).

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ И ОСНОВНЫЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Для изучения магнитной и диэлектрической проницаемости был использован многомодовой резонатор. Измерения проводились резонаторным методом с применением векторного анализатора цепей E 8363 В фирмы Agilent Technologies. Измерения проводились в диапазоне частот от 3 до 12 ГГц.

Для изучения электромагнитных свойств были выбраны нанокompозиты, содержащие наночастицы сплава NiCo, синтезированные при $T \geq 700^\circ C$. Зависимость комплексной магнитной проницаемости от температуры синтеза и концентрации металлов приведена на рис. 2. На графиках виден резонансный тип колебаний системы при воздействии на нее вынуждающего электромагнитного излучения. Для данных типов взаимодействия характерна узкая ширина резонансной линии.

Сопоставление графиков магнитной проницаемости для образцов, полученных при 700 и $800^\circ C$, показал незначительный рост действительной ее составляющей с ростом температуры (рис. 3а и 3б). Схожее поведение может быть достигнуто при изменении концентрации металлов от 20 до 40 мас. %, величина μ' (от 1.6 до 2.4) в низкочастотной области (рис. 3в). Для образцов, синтезированных при $700^\circ C$, мнимая часть имеет более высокие значения (от 0.23 до 0.92), а для синтезированных при $800^\circ C$ – меньше 0.7. Эта часть магнитной проницаемости ответственна за магнитные потери. Исследование тангенса

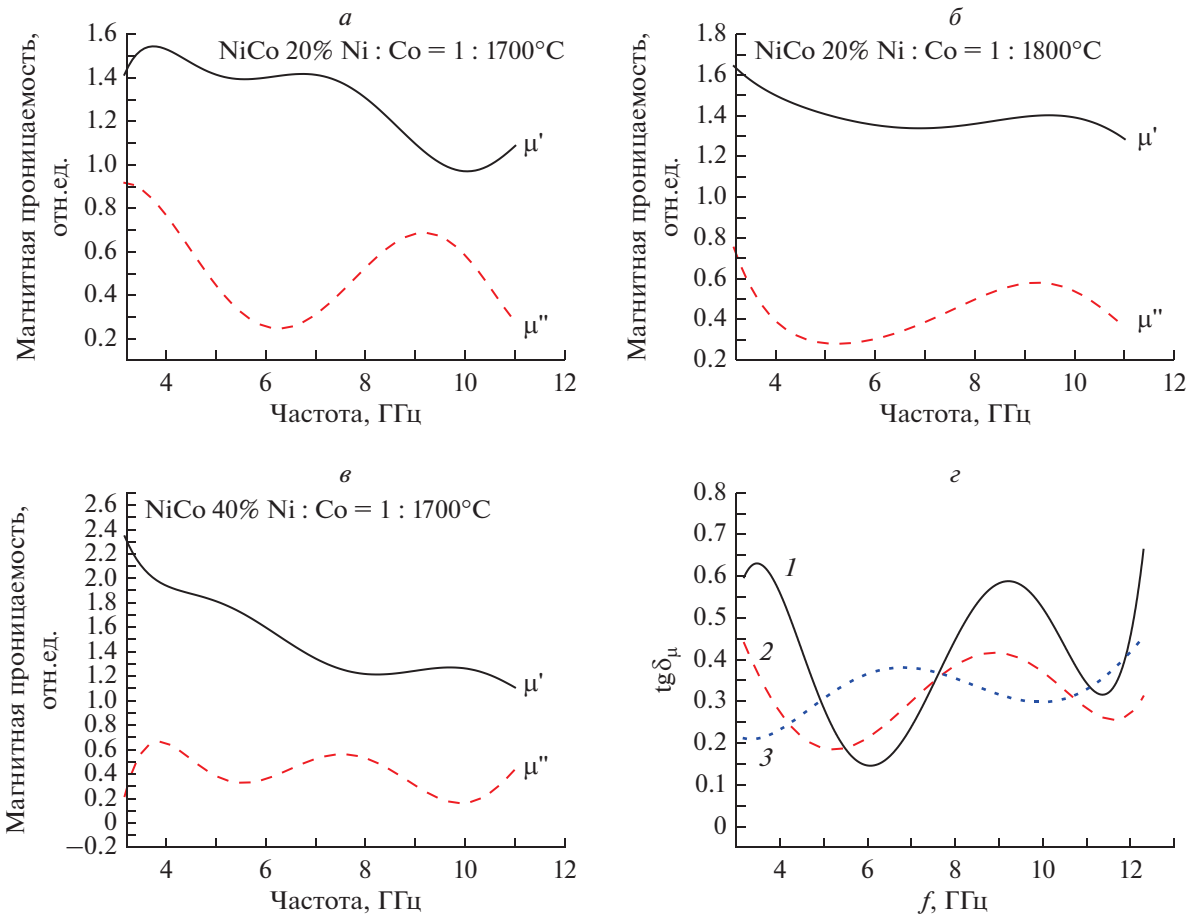


Рис. 2. Зависимость комплексной магнитной проницаемости (а–в) и тангенса магнитных потерь (г) от содержания металлов C_{Me} и температуры синтеза: $T = 700^\circ\text{C}$, $C_{Me} = 20$ мас. % (1); $T = 800^\circ\text{C}$, $C_{Me} = 20$ мас. % (2); $T = 700^\circ\text{C}$, $C_{Me} = 40$ мас. % (3).

магнитных потерь от частоты показало, что при росте температуры синтеза и концентрации металлов максимум перемещается в область низких частот. При увеличении содержания наночастиц металла наблюдается существенное смещение от 9.3 до 6.7 ГГц с одновременным снижением $\text{tg } \delta_\mu$ от 0.6 до 0.38 [16].

Главным фактором, влияющим на подобное смещение, является сам процесс получения наночастиц. Увеличение температуры на третьей стадии (синтезе), а также большие концентрации металла приводят к формированию более крупных металлических наночастиц NiCo – от 38 нм до 78 нм в результате явлений агломерации. При этом наряду с ростом намагнитченности насыщения снижается коэрцитивная сила. В свете вышесказанного самой вероятной причиной уменьшения магнитных потерь является уменьшение потерь на гистерезис. Малые наночастицы также будут обладать большими значениями энергии анизотропии, что влечет за собой и большие маг-

нитные потери по сравнению с наноккомпозитами, полученными при $T = 700^\circ\text{C}$.

Следующим фактором, влияющим на однородность состава сплава и снижение магнитных потерь, является ускорение диффузионных процессов, обусловленное повышением температуры синтеза. То есть присутствует зависимость между размерами синтезированных наночастиц и естественным ферромагнитным резонансом.

Исследование зависимости коэффициента поглощения от частоты показало, что с увеличением толщины слоя наноккомпозита NiCo/C от 0.1 до 3 мм происходит и увеличение коэффициента поглощения (рис. 3). Но вид самой динамики изменений различен для каждого образца. Например, в области низких частот для образцов, полученных при температуре 700°C , наблюдается более сильное поглощение по сравнению с наноккомпозитами, полученными при $T = 800^\circ\text{C}$ (17 против 12%). При переходе к высоким частотам f для полученных при более высоких температурах образцов наблюдается достижение стационарных зна-

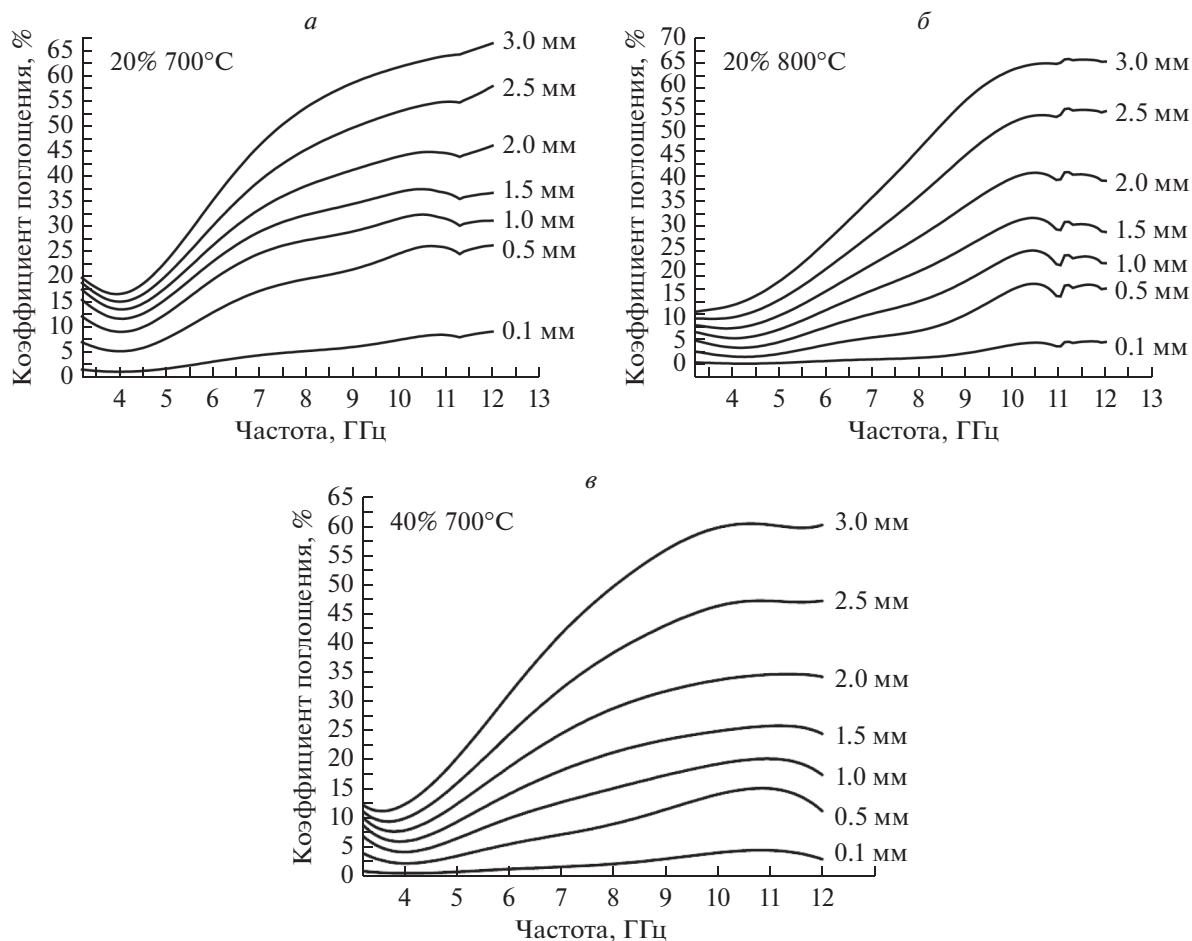


Рис. 3. Частотные зависимости коэффициента поглощения от толщины слоя образцов NiCo/C с различным содержанием металлов C_{Me} и различной температурой синтеза: $T = 700^\circ\text{C}$, $C_{Me} = 20$ мас. % (а); $T = 800^\circ\text{C}$, $C_{Me} = 20$ мас. % (б); $T = 700^\circ\text{C}$, $C_{Me} = 40$ мас. % (в).

чений (65% при $f = 10.3$ ГГц), а для нанокомпозитов, полученных при 700°C , происходит рост и для частот выше 12 ГГц. Выход на стационарные значения коэффициента поглощения также может быть достигнут за счет увеличения концентрации металлов в композитном наноматериале (65% при $f = 10.3$ ГГц) [16].

Анализируя взаимосвязь коэффициента поглощения и тангенсов углов диэлектрических и магнитных потерь, можно сделать вывод, что рост коэффициента обусловлен ростом диэлектрических потерь. Данная взаимосвязь нагляднее всего иллюстрируется в области низких частот. При увеличении частот возникает большое число магнитных потерь, обусловленное тем, что частота положений максимумов магнитных потерь образцов согласуется с частотами выхода на стационарные значения [16].

Результаты рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) показали, что с повышением температуры синтеза происходит рост размеров наночастиц, в

результате чего образуется упорядоченная кристаллическая структура. Данная особенность структур влияет на магнитные свойства нанокомпозитов. С увеличением температуры синтеза происходит повышение удельной намагниченности при снижении величины коэрцитивной силы, что увеличивает эффективность восприятия магнитной фазы нанокompозита электромагнитного излучения.

При равном коэффициенте передачи в нанокompозитах с большим содержанием металла происходит рост коэффициента отражения. Данное явление может быть обусловлено двумя факторами – это изменение размера наночастиц и увеличение самого содержания металла в композитном наноматериале, приводящее к увеличению его электропроводности. Комплексный анализ структуры нанокompозита, включающий в себя проведение исследований методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и РФА, установил, что при увеличении содержания металла в образце, сформированные им наночастицы до-

стигают большего размера, даже превышающего 100 нм. Это может иметь следствием тот факт, что крупные частицы металла более эффективно отражают электромагнитные волны. Увеличение концентрации металла, помимо этого, приводит к улучшению электропроводности за счет формирования упорядоченных графеноподобных наноструктур. А для нового материала, как и в случае графита, возможно улучшение отражения электромагнитных волн за счет большей электропроводности [17].

В силу всех перечисленных особенностей использование наноматериала с большой концентрацией металла нецелесообразно, поскольку это приводит к усилению отраженного сигнала.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Теоретический анализ полученных результатов был проведен на основе наиболее общего подхода, предложенного в [18]. Данный подход отличается тем, что рассматривается наиболее общий случай поглощения на электронной подсистеме образцов, связанный с наличием зон и межзонных переходов. Распределение электронов и дырок полагается из общих соображений распределением Ферми, а поглощение – связанным с межзонным и внутрizonным поглощением электронов и дырок. Переход к интегрированию по энергиям позволяет избежать при этом детализации зонной структуры. Основные формулы:

$$A(\omega, \mu_e, \mu_h, T) = A^{intra}(\omega, \mu_e, \mu_h, T) + A^{inter}(\omega, \mu_e, \mu_h, T), \quad (1)$$

$$A^{inter}(\omega, \mu_e, \mu_h, T) = \frac{4\pi \operatorname{Re}\sigma_{inter}^{(1)}(\omega, \mu_e, \mu_h, T)}{\left| \frac{n+1}{2} + \frac{2\pi}{c}\sigma^{(1)}(\omega, \mu_e, \mu_h, T) \right|^2}, \quad (2)$$

$$A^{intra}(\omega, \mu_e, \mu_h, T) = A_e^{intra}(\omega, \mu_e, T) + A_h^{intra}(\omega, \mu_h, T) = \frac{4\pi \operatorname{Re}\sigma_{intra}^{(1)}(\omega, \mu_e, \mu_h, T)}{\left| \frac{n+1}{2} + \frac{2\pi}{c}\sigma^{(1)}(\omega, \mu_e, \mu_h, T) \right|^2}, \quad (3)$$

$$\frac{\sigma_{intra}^{(1)}(\omega, \mu_e, \mu_h, T)}{e^2 g_s q_v} = \frac{4i}{\pi \hbar} \frac{T}{\omega + i\gamma_p} \times \left[F_0\left(\frac{\mu_e}{T}\right) + F_0\left(-\frac{\mu_h}{T}\right) \right] = \frac{4i}{\pi \hbar} \frac{T}{\omega + i\gamma_p} \times \ln \left[\left(1 + e^{\frac{\mu_e}{T}} \right) \left(1 + e^{\frac{\mu_h}{T}} \right) \right], \quad (4)$$

$$\hbar\gamma_{intra}(E) = \frac{|E|}{\frac{\zeta}{2} + \sqrt{1 + \frac{E^4}{E_i^4} - 1}}, \quad (5)$$

$$\frac{\sigma_{inter}^{(1)}(\omega, \mu_e, \mu_h, T)}{e^2 g_s q_v} = \frac{-i}{\pi} \int_0^\infty dE \times \left(\frac{1}{1 + \exp\left(\frac{-E - \mu_h}{T}\right)} - \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E - \mu_e}{T}\right)} \right) \times \frac{\hbar(\omega + i\gamma_{inter})}{E^2 - \left[\frac{\hbar(\omega + i\gamma_{inter})}{2} \right]^2}, \quad (6)$$

где ω – частота внешнего поля, T – температура, n – показатель преломления, e – заряд электрона, μ_e – химический потенциал электронов, μ_h – химический потенциал дырок, F_0 – функция распределения Ферми при $E = 0$, γ_p – феноменологическая константа затухания, не связанная с электронной подсистемой, γ_h – феноменологическая константа затухания, не связанная с дырочной подсистемой, E_i – параметр насыщения поглощения для случая сильных полей. Характерные зависимости, полученные при моделировании, представлены на рис. 4.

Таким образом, экспериментальные зависимости удастся объяснить, по меньшей мере, на качественном уровне, исходя из самых общих предположений о зонной структуре образцов. Отметим, что объяснение не претендует на количественное сравнение, поскольку не было учтено поглощение собственно матрицы и эффекты, связанные с возможным образованием примесных центров.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы радиопоглощающие свойства углеродного нанокристаллического материала на основе пиролизованного полиакрилонитрила с включениями переходных металлов никеля и кобальта, полученного экспериментально путем синтеза из прекурсоров, содержащих полиакрилонитрил, хлорид никеля и хлорид кобальта, при воздействии ИК-нагрева. Погрешность проведенных измерений составила не более 5%.

Измерены значения комплексных магнитной и диэлектрической проницаемости, выполнен анализ частотных зависимостей коэффициента поглощения электромагнитного излучения наноккомпозитами NiCo/C, синтезированными при различных условиях. Доказано, что рост коэффициента поглощения связан с ростом диэлектрических потерь, что наиболее сильно проявляется в

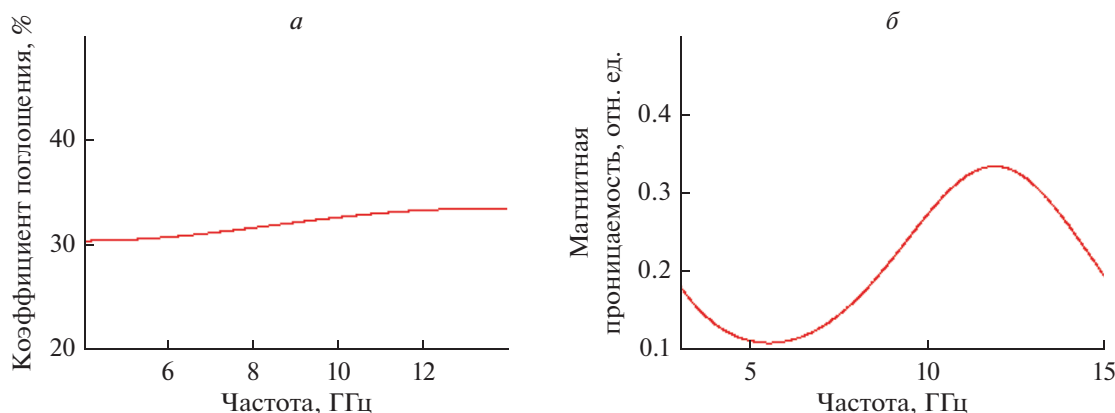


Рис. 4. Теоретически полученные зависимости коэффициента поглощения (а) (соответствует экспериментальной зависимости на рис. 3а) и мнимой части магнитной проницаемости (б) (соответствует экспериментальной зависимости на рис. 2а и 2б).

низкочастотной области. С ростом частоты появляется доминирующее влияние магнитных потерь. Увеличение температуры синтеза нанокomпозитов приводит к увеличению размеров наночастиц металла, однако использование нанокomпозитов с высоким содержанием металла нецелесообразно, так как приводит к усилению отраженного сигнала. Полученные экспериментальные результаты были подкреплены теоретическими расчетами, основанными на наиболее общем случае поглощения на электронной подсистеме образцов, связанном с наличием зон и межзонных переходов.

Таким образом, предложенные металлокомпози́ты на основе ППАН являются перспективными для использования в качестве материалов для поглощающих покрытий, в том числе в сфере защиты информации и защиты от излучения бытовых устройств, что особенно важно в свете национальных программ, связанных со здоровьем граждан РФ.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Совета по грантам Президента РФ (стипендия Президента РФ № 798.2019.1 и грант Президента РФ № МК-1758.2020.8).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Muratov D.G., Kozhitov L.V., Emelyanov S.G. et al. // J. Nano-Electron. Phys. 2016. № 3. V. 8. Art. No. 03037.
2. Yakushko E.V., Kozhitov L.V., Muratov D.G., Kostishin V.G. // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. V. 61. No. 12. P. 1591.
3. Kozhitov L.V., Bulatov M.F., Muratov D.G. et al. // J. Nanoelectron. Optoelectron. 2015. V. 9. No. 6. P. 823.
4. Karpenkov D.Yu., Muratov D.G., Kozhitov L.V. et al. // J. Magn. Magn. Mater. 2017. V. 429. P. 94.
5. Kakorina O.A., Zaporotskova I.V., Kakorin I.A. et al. // Proc. MWENT-2020. (Moscow, 2020). Art. No. 9067360.

6. Кожитов Л.В., Запороцкова И.В., Муратов Д.Г. и др. Синтез, свойства и моделирование металлоуглеродных нанокomпозитов. Волгоград: Изд-во ВолГУ, 2019.
7. Козлов В.В., Карпачева Г.П., Петров В.С., Лазовская Е.В. // ВМС. А. 2001. Т. 43. С. 20.
8. Zaporotskova I.V., Kakorina O.A., Kozhitov L.V. et al. // Russ. Phys. J. 2021. V. 63. No. 11. P. 1909.
9. Zaporotskova I.V., Radchenko D.P., Kozhitov L.V. et al. // Lett. Mater. 2021. V. 11. No. 2(42). P. 146.
10. Якушко Е.В. Разработка основ технологии получения нанокomпозитов NiCo/C на основе солей металлов и полиакрилонитрила под действием ИК-нагрева. Дис. ... канд. техн. наук. М.: МИСИС, 2016. 173 с.
11. Juan Xiong, Zhen Xiang, Jing Zhao et al. // Carbon. 2019. V. 154. P. 391.
12. Cuiping Li, Jing Sui, Ziqiu Zhang et al. // Chem. Eng. J. 2019. V. 375. Art. No. 122017.
13. Saichun Hu, Yuming Zhou, Man He et al. // Mater. Lett. 2018. V. 231. P. 171.
14. Weichun Ye, Jiajia Fu, Qin Wang et al. // J. Magn. Magn. Mater. 2015. V. 395. P. 147.
15. Zemtsov L.M., Karpacheva G.P., Efimov M.N. et al. // Polymer Sci. A. 2006. V. 48. P. 633.
16. Якушко Е.В., Кожитов Л.В., Муратов Д.Г. и др. // Изв. вузов. Физ. 2020. Т. 63. № 12. С. 158.
17. Попкова А.В. Разработка основ технологии получения нанокomпозитов FeCo/C на основе солей металлов и полиакрилонитрила под действием ИК-нагрева. Дис. ... канд. техн. наук. М.: МИСИС, 2015. 224 с.
18. Mikhailov S.A. // Phys. Rev. B. 2019. V. 100. Art. No. 115416.

**New radio-absorbing metal composites based on pyrolyzed polyacrylonitrile
with the inclusion of transition metal atoms of Ni and Co**

**I. V. Zaporotskova^{a, *}, L. V. Kozhitov^b, N. P. Boroznina^a, O. A. Kakorina^a,
S. V. Boroznin^a, D. P. Radchenko^a, M. B. Belonenko^a**

^a Volgograd State University, Volgograd, 400062 Russia

^b National Research Technological University "MISiS", Moscow, 119991 Russia

**e-mail: irinazaporotskova@gmail.com*

We present a method for the synthesis of metal-carbon nanocomposites NiCo/C based on polyacrylonitrile using IR heating, presents the results of an experimental study of its radio-absorbing ability and a theoretical justification for the most general case of absorption on the electronic subsystem of samples associated with the presence of bands and interband transitions.