

НАНОМАТЕРИАЛЫ И НАНОТЕХНОЛОГИИ

NANOMATERIALS AND NANOTECHNOLOGY

Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2020. Т. 23, № 4. С. 260—269.

DOI: 10.17073/1609-3577-2020-4-260-269

УДК 621.335

Синтез и электромагнитные свойства нанокompозитов FeCoNi/C на основе поливинилового спирта

© 2020 г. Д. Г. Муратов^{1,2}, Л. В. Кожитов^{2,§}, Т. М. Казарян^{2,§}, А. А. Васильев^{1,2},
А. В. Попкова³, Е. Ю. Коровин⁴

¹ *Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук,
Ленинский просп., д. 29, Москва, 119991, Россия*

² *Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,
Ленинский просп., д. 4, Москва, 119049, Россия*

³ *НИИ НПО «ЛУЧ», ул. Железнодорожная, д. 24, Подольск, Московская обл., 143103, Россия*

⁴ *Национальный исследовательский Томский государственный университет,
просп. Ленина д. 36, Томск, 634050, Россия*

Аннотация. Синтезированы тройные наночастицы FeCoNi, распределенные и стабилизированные в углеродной матрице металлоуглеродных нанокompозитов FeCoNi/C. Синтез нанокompозитов осуществляли методом контролируемого ИК–пиролиза прекурсоров типа «полимер — нитраты металлов», полученных совместным растворением компонентов с последующим удалением растворителя. Исследовано влияние температуры синтеза на структуру, состав и электромагнитные свойства нанокompозитов. Методом РФА было показано, что образование тройных наночастиц FeCoNi происходит за счет растворения Fe в наночастицах твердого раствора NiCo. С повышением температуры синтеза увеличивается размер наночастиц металлов, что определяется процессами их агломерации и коалесценции при перестройке матрицы. Также в зависимости от температуры синтеза могут образовываться наночастицы тройного сплава с различным составом, причем указанное в прекурсором соотношение металлов достигается при 700 °С. Методом Рамановской спектроскопии было показано, что с увеличением температуры синтеза степень кристалличности углеродной матрицы нанокompозитов возрастает, и могут образовываться графеновые структуры, состоящие из нескольких слоев. Исследованы частотные зависимости относительной комплексной диэлектрической и магнитной проницаемости нанокompозитов в диапазоне 3—13 ГГц. Показано, что повышение температуры синтеза приводит к значительному увеличению как диэлектрических, так и магнитных потерь (~2 раза). Первые связаны с формированием сложной наноструктуры углеродной матрицы нанокompозита, а вторые определяются увеличением размера наночастиц и сдвигом частоты ЕФМР в низкочастотную область. Расчеты потерь на отражение (РЛ) проводились по стандартной методике на основе экспериментальных данных частотных зависимостей комплексной магнитной и диэлектрической проницаемости. Показано, что регулирование частотного диапазона и величины поглощения электромагнитных волн (от 50 до 94 %) может осуществляться путем изменения температуры синтеза нанокompозитов.

Ключевые слова: металлоуглеродные нанокompозиты, комплексная диэлектрическая и магнитная проницаемость, наночастицы FeCoNi, Раман–спектроскопия, потери на отражение, тангенс потерь

Муратов Дмитрий Геннадьевич^{1,2} — канд. техн. наук, ведущий научный сотрудник (1), доцент (2), <https://orcid.org/0000-0002-4865-288X>, e-mail: muratov@ips.ac.ru; **Кожитов Лев Васильевич**^{2,§} — доктор техн. наук, профессор, <https://orcid.org/0000-0002-4973-1328>, e-mail: kozitov@misis.ru; **Казарян Тигран Месропович**^{2,§} — аспирант, e-mail: tigrankasaryn@mail.ru; **Васильев Андрей Александрович**^{1,2} — младший научный сотрудник (1), доцент (2), e-mail: vasilev@ips.ac.ru; **Попкова Алёна Васильевна**³ — канд. техн. наук, старший научный сотрудник, <https://orcid.org/0000-0003-4657-9305>, e-mail: popkova-alena@rambler.ru; **Коровин Евгений Юрьевич**⁴ — канд. физ.-мат. наук, кафедра радиоэлектроники радиофизического факультета, e-mail: korovin_ey@mail.tsu

§ Авторы для переписки

Введение

На сегодняшний день одну из ключевых ролей в быстроразвивающихся отраслях науки и производственных сферах играют наночастицы металлов и сплавов с магнитными свойствами в виду их перспективности использования для устройств магнитной записи. Среди сфер применения особо выделяют следующие направления: медицина — транспортирование лекарств, контрастный агент магнитно-резонансной томографии, гипертермия [1]; химия — катализ нефтехимических процессов [2, 3]; создание феррожидкостей [4—5] и в качестве компонентов материалов, обладающих эффективным радиопоглощением [6—11]. Особенности вещества в наноразмерном состоянии, структуры, химического состава, которые сказываются на электронном состоянии обуславливают уникальность физических и химических свойств наночастиц магнитных сплавов.

Одной из проблем использования магнитных наночастиц является их высокая химическая активность, приводящая к окислению на воздухе и агломерации, определяемая вкладом их высокой удельной поверхности по отношению к объему. Покрытие наночастиц углеродом уменьшает взаимодействие между наночастицами. Углеродная оболочка либо углеродный носитель-матрица наночастиц обеспечивает более высокую частоту собственного естественного ферромагнитного резонанса (**ЕФМР**) по сравнению с объемным материалом. Углеродное покрытие существенно улучшает поглощение электромагнитных волн наночастицами, что обусловлено действием двух механизмов: диэлектрических потерь и магнитных потерь [6—9]. Помимо этого взаимодействие «магнитная наночастица — матрица», зависящее от типа, структуры и состава матрицы, определяет величину дипольных взаимодействий между компонентами композита, что также влияет на радиопоглощающие характеристики материалов [10, 11].

Главным преимуществом использования наноструктурированных гибридных диэлектрико-магнитных материалов является увеличение относительной комплексной диэлектрической проницаемости по сравнению с чистыми порошками металлов. Механизмы, которые повышают комплексную проницаемость, включая подавление вихревых токов, влияют на величину коэффициента отражения и увеличение магнитокристаллической анизотропии, влияющей в свою очередь на частоту ЕФМР. Также различные механизмы, такие как поляризация между магнитными и диэлектрическими фазами и естественная электронная релаксация диэлектрической фазы, повышают комплексную диэлектрическую проницаемость [7—9, 11, 12, 14, 15].

Ввиду перспективности подобных материалов, разработка новых процессов синтеза наночастиц

магнитных материалов, позволяющих получить наночастицы и матрицу, защищающую их от окисления, одновременно в одном процессе без введения восстановителя является весьма актуальной задачей.

Нами разработана относительно простая методика синтеза металлоуглеродных нанокомпозитов на основе прекурсоров «соли металлов — полимер» путем их контролируемого пиролиза с использованием ИК-нагрева. Контроль элементного состава, структуры, размера и морфологии нанокомпозитов и многокомпонентных наночастиц, их кристаллической структуры, а также структуры углеродной матрицы, объединяющей наночастицы сплава, но препятствующей их агломерации, окислению и прямому обменно-магнитному взаимодействию, обеспечивают управление электромагнитными свойствами нанокомпозитов [16—18]. Это представляется перспективным направлением в создании эффективных радиопоглощающих покрытий (**РПП**) и материалов (**РПМ**).

Целью данной работы являлось выявление особенностей структуры и состава нанокомпозитов FeCoNi/C, полученных путем ИК-пиролиза при использовании в качестве органической основы поливинилового спирта и нитратов металлов как исходных компонентов для наночастиц. А также исследование электромагнитных свойств, полученных наноматериалов, в зависимости от условий синтеза.

Экспериментальная часть

Прекурсоры нанокомпозитов изготавливались из совместного раствора поливинилового спирта (**ПВС**), нитрата железа (III) нонагидрата (Acros Organics, 99 %), нитрата кобальта (II) и никеля (II) гексагидратов (Acros Organics, 99 %) в дистиллированной воде, путем сушки от растворителя при $T \leq 70$ °С (данный параметр является обязательным для обеспечения неизменности химического состава). Концентрация ПВС в дистиллированной воде составляла 5 % (мас.). В представленной работе для синтеза нанокомпозитов использовали промышленный ПВС марки 16/1 (х.ч.) с молекулярной массой $M_r = 55—70$ тыс. а. е. Отношение суммарной концентрации металлов в прекурсорах составляло 20 % (мас.) от массы полимера, а между собой в следующих пропорциях Fe : Co : Ni = 33 : 33 : 33. Контролируемый пиролиз прекурсоров обеспечивался использованием ИК-нагрева в атмосфере азота в диапазоне температур от 500 до 700 °С при шаге 100 °С.

Для наиболее корректного сравнения результатов режим ИК-пиролиза полностью соответствовал представленному в нашей предыдущей работе [16].

Структурные исследования нанокompозитов проводились при комнатной температуре на рентгеновском дифрактометре DIFRAY с излучением CrK_α . Данные эксперимента соотносились с эталонами из базы данных PDF-4 (International Centre for Diffraction Data).

Измерение спектров комбинационного рассеяния света (**КРС**) производилось с использованием спектрометра комбинационного рассеяния света inVia Raman Microscope, Renishaw plc при возбуждении лазером с длиной волны излучения 514 нм.

Исследования комплексных значений магнитной и диэлектрической проницаемостей проводились при использовании резонаторного метода на прямоугольном многомодовом резонаторе. Генератором СВЧ и индикатором являлся векторный анализатор цепей E 8363B (Agilent Technologies). Измерения были проведены при использовании систем и методик, аттестованных в ЦКП «Центр радиофизических измерений, диагностики и исследование параметров природных и искусственных материалов» ТГУ (<http://www.ckp.tsu.ru/about/directions/radiophysics>).

Для расчета потерь на отражение использованы следующие соотношения, с учетом того, что слой нанокompозита безграничный и плоский, расположен на металле, а плоская волна падает из свободного пространства:

$$R = \frac{Z_{\text{вх}} - 1}{Z_{\text{вх}} + 1}, \quad (1)$$

где $Z_{\text{вх}}$ — импеданс на входе границы раздела свободное пространство — образец.

$$Z_{\text{вх}} = -iZt\text{g}(kd), \quad (2)$$

где Z — волновое сопротивление плоского слоя при условии нахождения на металле; k — волновое число; d — толщина; R — коэффициент отражения

$$Z = \sqrt{\frac{\mu' + i\mu''}{\varepsilon' + i\varepsilon''}}, \quad (3)$$

$$k = \frac{2\pi f \sqrt{\varepsilon^* \mu^*}}{c}. \quad (4)$$

Результаты и их обсуждение

Ранее в нашей работе [16] продемонстрирована возможность синтеза трехкомпонентных наночастиц FeCoNi в составе металлоуглеродных нанокompозитов, синтез которых осуществлялся на основе нитратов металлов и полиакрилонитрила также с применением ИК-нагрева. В других работах [19—21] было показано, что замена полимера при незначительных изменениях методики синтеза способна обеспечить формирование металлоуглеродных

нанокompозитов, составом которых вполне можно управлять. При этом, такие полимера как поливиниловый спирт и хитозан являются более доступными по сравнению с ПАН, а также позволяют использовать менее токсичные растворители, в частности дистиллированную воду вместо диметилформамида и диметилсульфоксида, что, в целом, способно повысить экономическую целесообразность разработки и использования таких композитов.

В процессе карбонизации прекурсоров на основе ПВС может протекать ряд химических реакций в твердой фазе, причем последовательно-параллельных: дегидратация, дегидрирование и частичное окисление полимера с дальнейшей карбонизацией до углерода, многостадийное разложение нитратов за счет высокотемпературного гидролиза и т. п. Среди них особо важным процессом является интенсивное выделение газообразных продуктов (таких как H_2 , CO), которые являются восстановителями для металлов при формировании углеродной матрицы. Также, на восстановление могут влиять атомарный водород и различные активные радикалы, а так как сам процесс происходит при твердой фазе полимера, то с уверенностью можно утверждать, что восстановление металла происходит *in situ*.

Исследования фазового состава нанокompозитов с применением порошковой дифрактометрии позволило установить, что трехкомпонентный сплав формируется уже при 500 °С. Сопоставление экспериментальных и эталонных данных показывает, что в нанокompозитах FeCoNi/С на основе ПВС при температурах $T \geq 500$ °С присутствуют ярко выраженные рефлексы твердого раствора металлов с ГЦК типом кристаллической решетки. Также присутствует аморфное гало в области углов $2\theta = 45^\circ + 60^\circ$, которое характеризует оксидные фазы металлов с решеткой магнетита и очень малым (менее 5 нм) размером ОКР (рис. 1).

Поскольку температуры восстановления никеля и кобальта лежат вблизи 200 °С, тройные наночастицы формируются на основе ГЦК решетки твердого раствора CoNi по аналогии с результатами, полученными нами для нанокompозитов на основе полиакрилонитрила [16]. Однако, при сопоставлении положений рефлексов показало, что их максимумы лежат левее, что указывает на рост параметра решетки за счет растворения железа в наночастицах.

При увеличении температуры синтеза до 700 °С наблюдается полное исчезновение рефлексов фаз оксидов, что определяется более глубокой карбонизацией матрицы, что обеспечивает поступление восстанавливающих агентов. Также можно отметить, что максимум рефлексов металлической фазы смещается в сторону малых углов, что указывает на рост параметра кристаллической решетки. Т. е. за счет восстановления железа и растворения

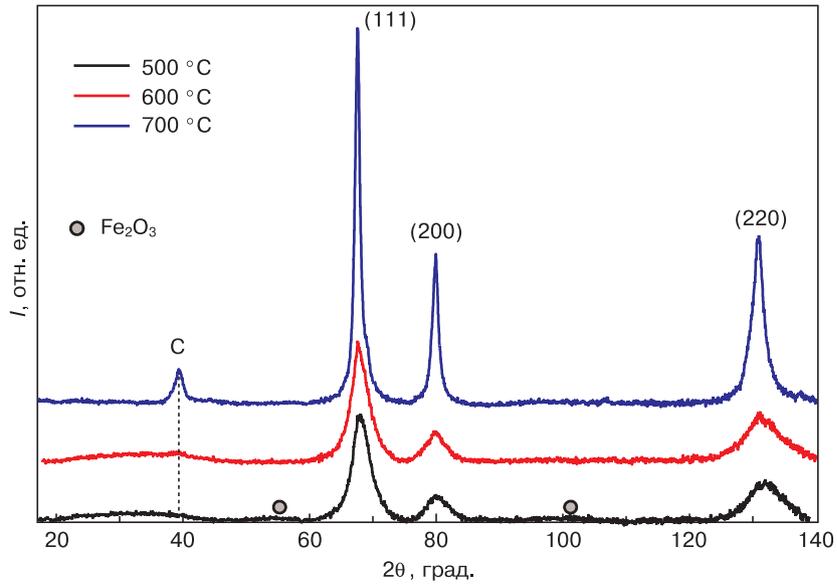


Рис. 1. Дифрактограммы нанокompозитов FeCoNi/C на основе ПВС, синтезированных при различных температурах
 Fig. 1. Diffraction patterns of FeCoNi/C nanocomposites based on PVA synthesized at different temperatures

его в наночастицах параметр решетки возрастает от 0,3541 до 0,3564 нм. В конечном итоге происходит формирование фазы тройного эквиатомного твердого раствора (сплава) FeCoNi (рис. 2).

Следует отметить, что при повышении температуры синтеза нанокompозитов наблюдается увеличение относительной интенсивности и уменьшение полуширины рефлексов металлической фазы. Это указывает на увеличение среднего размера ОКР наночастиц сплава FeCoNi. Расчет среднего размера ОКР для наночастиц FeCoNi дает такие значения: 8÷10 нм (500 °C) с резким ростом до 18÷20 нм (700 °C). По сравнению с полученными нами ранее нанокompозитами FeCoNi/C на основе полиакрилонитрила (изменение размера ОКР от 10÷12 до 23÷25 нм), рост

размеров ОКР нанокompозитов на ПВС несколько менее интенсивный [16].

Для нанокompозитов, которые были получены при температуре 500 °C в области углов 2θ = 20°÷40° наблюдается присутствие широкого гало, такой вид рефлексов характерен для дефектных, сильно аморфных углеродных структур. С ростом температуры синтеза до 600 °C начинает выделяться максимум при 2θ = 39°, отвечающему d₀₀₂ графита, что указывает на сильную карбонизацию полимера, т. е. начинает формироваться графитоподобная структура у матрицы нанокompозитов. Для образцов, полученных при более высокой температуре синтеза (600 и 700 °C) наблюдается проявление пика и существенный рост его интенсивности, т. е. происходит

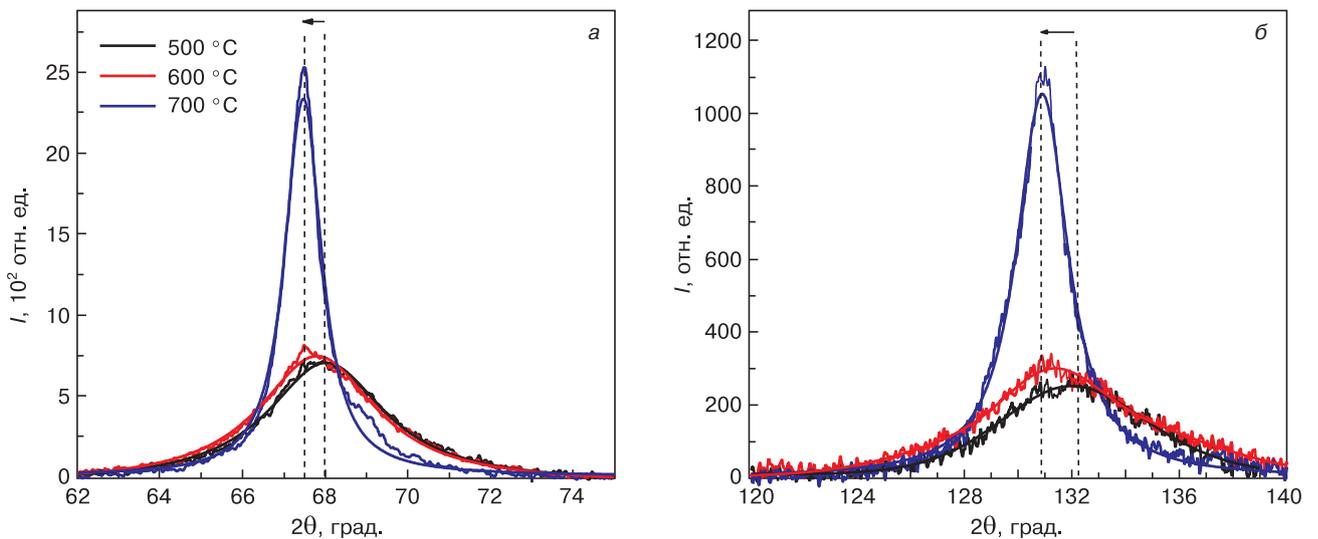


Рис. 2. Дифрактограммы нанокompозитов FeCoNi/C на основе ПВС в области углов 65°÷70° (а) и в области углов 120°÷140° (б), синтезированных при различных температурах
 Fig. 2. Diffraction patterns of FeCoNi/C nanocomposites based on PVA in the range 65°–70° (а) and in the range 120°–140° (б) synthesized at different temperatures

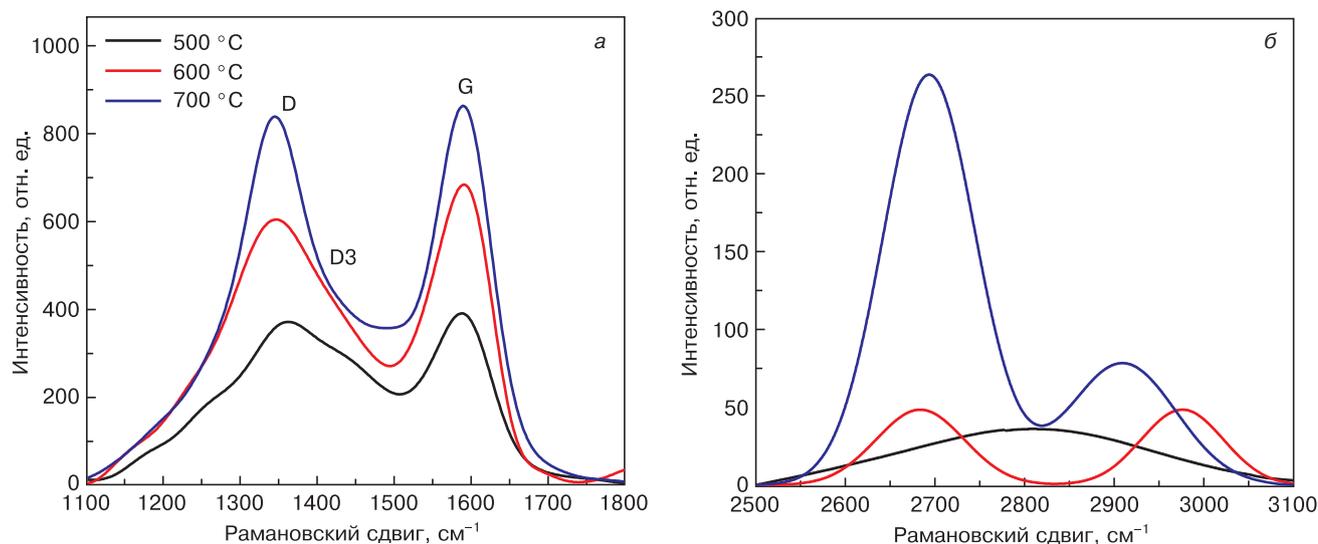


Рис. 3. КР-спектры нанокompозитов FeCoNi/C, синтезированных при различных температурах: область пиков D и G (а), область пиков 2D (б)

Fig. 3. Raman spectra of FeCoNi/C nanocomposites synthesized at different temperatures: region of D and G peaks (а), region of 2D peaks (б)

формирование нанокристаллической углеродной матрицы нанокompозита.

Особенности структурных превращений в матрице нанокompозитов были изучены с помощью Raman-спектроскопии (рис. 3).

Степень упорядоченности углеродных материалов и их вид обычно устанавливают путем сопоставления интенсивностей нескольких характеристических полос на КР-спектрах (D, G, 2D, D3) [22].

Рост температуры синтеза нанокompозитов FeCoNi/C от 500 до 700 °C приводит к тому, что соотношение I_D/I_G стремится к «1», т. е. интенсивности полос становятся сопоставимы. Известно, что для нанокристаллического графита, в котором высока доля оборванных связей $I_D/I_G = 2$. Для нанокompозитов FeCoNi/C это соотношение меньше, что указывает на присутствие структурированного углерода.

Для нанокompозитов, синтезированных при 600 °C появляется слабая полоса 2D (2650 cm^{-1}). Такая полоса, как правило, присутствует в графене и в окисленном графене, а в высококачественном графите практически не проявляется [22, 23]. С ростом температуры синтеза нанокompозитов интенсивность полосы возрастает, что указывает на формирование графеноподобных структур в матрице. Сдвиг полосы по частоте объясняется взаимодействием между слоями, которое повышает частоту колебания, т. е. число слоев в таких структурах больше одного. Помимо сдвига в нанокompозитах FeCoNi/C 2D-полоса раздваивается, что также указывает на формирование высокоупорядоченной структуры кристаллитов графита. По-видимому, рост интенсивности полосы следует отнести к образующимся тонким углеродным оболочкам на наночастицах металлов.

Помимо этого присутствует широкая полоса в области 1420—1520 cm^{-1} (D3, «седло»), которая указывает на присутствие аморфного углерода. С ростом температуры синтеза нанокompозитов относительная интенсивность данной полосы снижается (I_{D3}/I_G изменяется от 0,67 до 0,49), а ширина пика D уменьшается, что указывает на снижение доли аморфного углерода в матрице нанокompозитов и подтверждает результаты РФА.

Принимая во внимание достаточно высокую интенсивность 2D-пика, достаточно высокий уровень «седла» между D- и G-пиками и соотношение $I_D/I_G \leq 1$, можно сделать вывод, что углеродная матрица нанокompозитов, и FeCoNi/C в частности, представляет собой графитоподобный материал, состоящий из двух основных компонент: кристаллической, обладающей упорядоченной структурой графита, но с дефектами сдвига слоев относительно друг друга, и аморфной, с высокой плотностью дефектов структуры.

Перестройка структуры матрицы и формирование наночастиц FeCoNi с ростом температуры синтеза вызывают изменения в магнитных и электрофизических свойствах нанокompозитов.

Результаты измерений электромагнитных характеристик нанокompозитов FeCoNi/C на основе ПВС в частотном диапазоне 3—13 ГГц в зависимости от температуры синтеза представлены на рис. 4.

Анализ результатов позволяет констатировать, что с ростом температуры синтеза возрастает диэлектрическая проницаемость материала, что связано с процессом формирования сложной внутренней наноструктуры матрицы. Данное предположение подтверждается результатами РФА и КР-спектроскопии. Также рост диэлектрической проницаемости может определяться

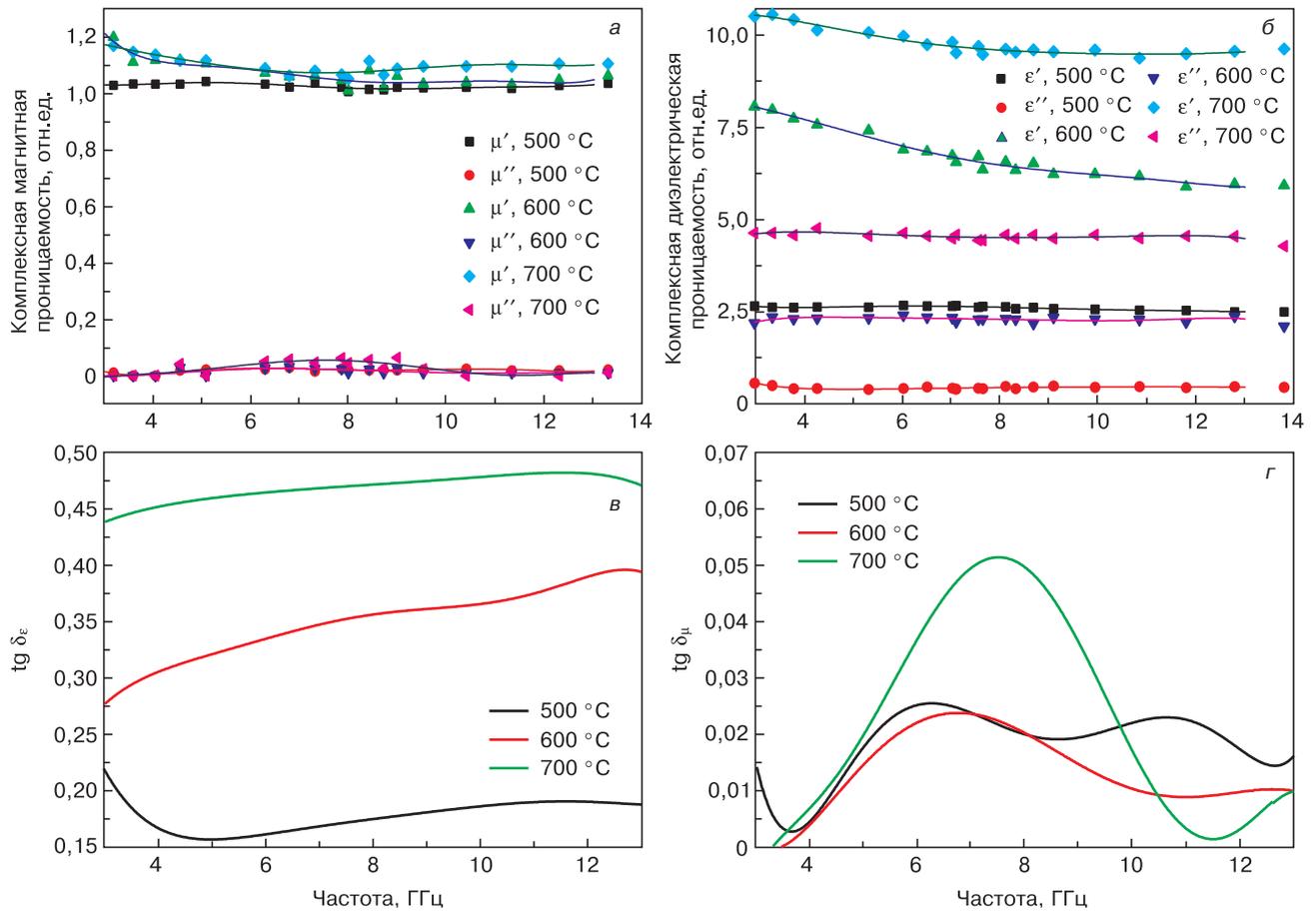


Рис. 4. Частотные зависимости комплексной магнитной (а), диэлектрической (б) проницаемостей и тангенса магнитных (в) и диэлектрических (г) потерь для нанокompозитов FeCoNi/C, синтезированных при различных температурах
 Fig. 4. Frequency dependences of the complex permeability (а) and (б) permittivity, and tangent of magnetic (в) and dielectric (г) losses for FeCoNi/C nanocomposites synthesized at different temperatures

формированием достаточно крупных наночастиц, т. е. формируется структура последовательно-параллельных конденсаторов, где аморфный углерод выполняет роль диэлектрика. Помимо роста действительной части комплексной диэлектрической проницаемости увеличивается мнимая часть,

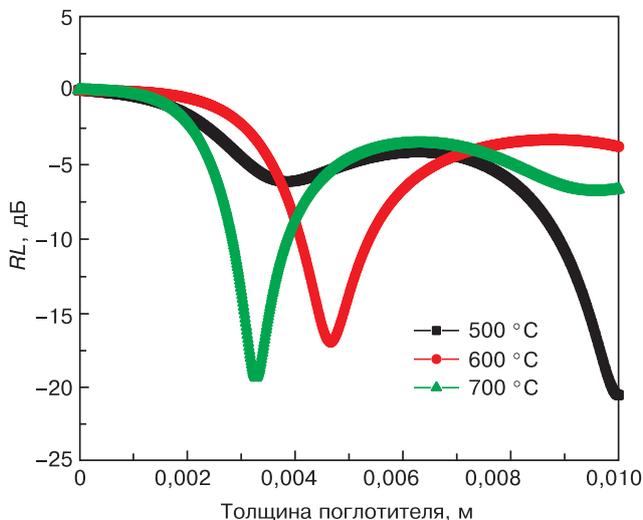


Рис. 5. Оптимальная толщина слоя поглотителя FeCoNi/C
 Fig. 5. Optimum thickness of the FeCoNi/C absorber layer

что проявляется в росте диэлектрических потерь в нанокompозитах. Это, по-видимому, определяется изменением механизмов поляризации в матрице нанокompозитов.

Максимум тангенса магнитных потерь с ростом температуры синтеза смещается в область более высоких частот, что связано с изменением состава наночастиц за счет растворения железа, и для образцов, полученных при 700 °C, располагается вблизи частоты 8 ГГц, что определяется частотой ЕФМР наночастиц тройного сплава FeCoNi. Также сдвиг частоты ЕФМР может быть вызван формированием углеродных оболочек на наночастицах, что приводит к изменению механизма взаимодействия с углеродной матрицей.

Оптимальная толщина слоя нанокompозита определялась (рис. 5) при фиксированной частоте, отвечающей максимуму магнитной проницаемости (мнимой составляющей), т. е. в максимуме поглощения за счет ЕФМР.

Анализ показал, что с ростом температуры синтеза нанокompозитов оптимальная толщина слоя поглощающего материала снижается от 9,8 до 3,3 мм, что определяется в первую очередь ростом диэлектрических потерь.

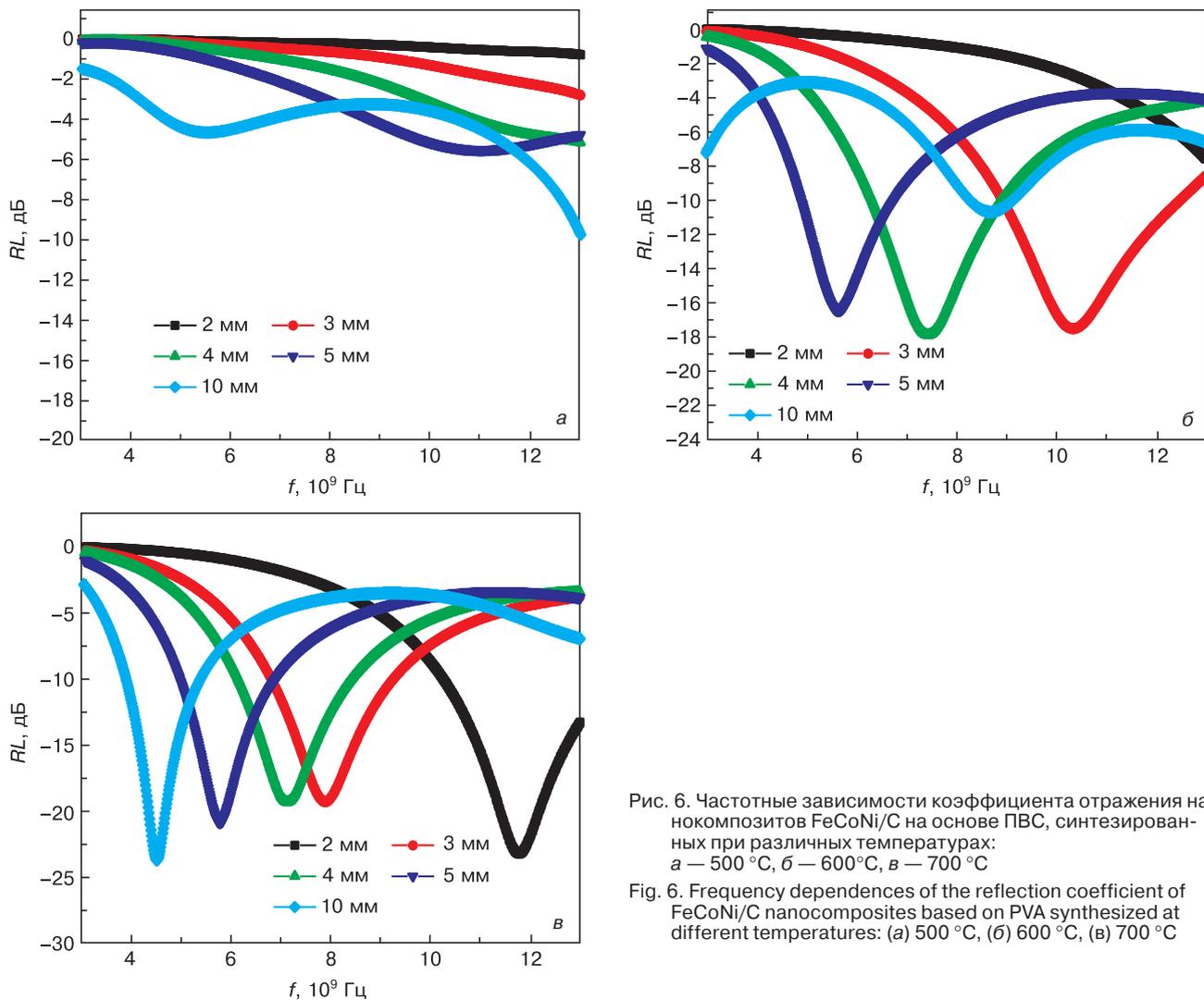


Рис. 6. Частотные зависимости коэффициента отражения нанокompозитов FeCoNi/C на основе ПВС, синтезированных при различных температурах: а — 500 °С, б — 600 °С, в — 700 °С

Fig. 6. Frequency dependences of the reflection coefficient of FeCoNi/C nanocomposites based on PVA synthesized at different temperatures: (a) 500 °C, (б) 600 °C, (в) 700 °C

Расчеты потерь на отражение при приближении нахождения нанокompозита на металле показали следующие результаты (рис. 6).

Установлено, что с ростом температуры синтеза от 500 до 700 °С величина потерь на отражение (RL) изменяется от -6 до -24,5 дБ, что соответствует росту коэффициента поглощения от 0,5 до 0,94 (или от 50 до 94 %). При этом следует отметить, что присутствует два минимума: при 4,4 ГГц и при 11,8 ГГц. Стоит также отметить, что показанный уровень поглощения достигается за счет и диэлектрических и магнитных потерь ($\text{tg } \delta_\epsilon$ изменяется от 0,44 до 0,47 отн. ед., а $\text{tg } \delta_\mu$ варьируется от 0,02 до 0,055 отн. ед.).

Заключение

Таким образом, установлено, что в нанокompозитах FeCoNi/C на основе ПВС могут быть сформированы тройные наночастицы твердого раствора FeCoNi. Процесс их формирования начинается 500 °С за счет восстановления железа с последующим его растворением в наночастицах на основе твердого раство-

ра CoNi. При повышении температуры синтеза от 500 до 700 °С железо полностью восстанавливается и растворяется в сплаве, что приводит как к росту параметра решетки, так и к росту размеров наночастиц тройного FeCoNi от 8÷10 до 18÷20 нм. Также с ростом температуры синтеза за счет более глубокой карбонизации и рекристаллизации формируется наноструктурированная углеродная матрица нанокompозитов, что приводит к росту комплексной диэлектрической проницаемости и росту диэлектрических потерь на межфазную поляризацию.

Повышение температуры синтеза образцов нанокompозитов с 500 до 700 °С величина RL снижается от -6 до -24,5 дБ, что соответствует росту коэффициента поглощения от 0,5 до 0,94 (или от 50 до 94 %). Наибольший интерес представляют нанокompозиты, синтезированные при 700 °С, т. к. обеспечивают максимальное поглощение при минимальной толщине.

Библиографический список

1. Xu Y. H., Bai J., Wang J. P. High-magnetic-moment multifunctional nanoparticles for nanomedicine applications // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2007. V. 311, Iss. 1. P. 131—134. DOI: 10.1016/j.jmmm.2006.11.174

2. Khadzhev S. N., Kulikova M. V., Ivantsov M. I., Zemtsov L. M., Karpacheva G. P., Muratov D. G., Bondarenko G. N., Oknina N. V. Fischer–Tropsch synthesis in the presence of nanosized iron–polymer catalysts in a fixed–bed reactor // *Petroleum Chemistry*. 2016. V. 56. P. 522–528. DOI: 10.1134/S0965544116060049
3. Efimov M. N., Mironova E. Yu., Pavlov A. A., Vasilev A. A., Muratov D. G., Dzidziguri E. L., Yaroslavtsev A. B., Karpacheva G. P. Novel polyacrylonitrile–based C/Co–Ru metal–carbon nanocomposites as effective catalysts for ethanol steam reforming // *International Journal of Nanoscience*. 2020. V. 19, N 04, P. 1950031. DOI: 10.1142/S0219581X19500315
4. Gubin S. P., Spichkin Y. I., Yurkov G. Yu., Tishin A. M. Nanomaterial for high–density magnetic data storage // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2002. V. 47. P. S32–S67.
5. Lu An–H., Salabas E. L., Schüth F. Magnetic nanoparticles: synthesis, protection, functionalization, and application // *Angewandte Chemie International Edition*. 2007. V. 46, N 8. P. 1222–1244. DOI: 10.1002/anie.200602866
6. Afghahi S. S., Shokuhfar. A. S. Two step synthesis, electro-magnetic and microwave absorbing properties of FeCo@C core–shell nanostructure // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2014. V. 370. P. 37–44. DOI: 10.1016/J.JMMM.2014.06.040
7. Liu X. G., Ou Z. Q., Geng D. Y., Han Z., Jiang J. J., Liu W., Zhang Z. D. Influence of a graphite shell on the thermal and electromagnetic characteristics of FeNi nanoparticles // *Carbon*. 2010. V. 48, Iss. 3. P. 891–897. DOI: 10.1016/j.carbon.2009.11.011
8. Liu Q., Cao B., Feng C., Zhang W., Zhu S., Zhang D. High permittivity and microwave absorption of porous graphitic carbons encapsulating Fe nanoparticles // *Composites Science and Technology*. 2012. V. 72, Iss. 13. P. 1632–1636. DOI: 10.1016/J.COMPOSITECH.2012.06.022
9. Xie Z., Geng D., Liu X., Ma S., Zhang Z. Magnetic and microwave–absorption properties of graphite–coated (Fe,Ni) nanocapsules // *Journal of Materials Science and Technology*. 2011. V. 27, Iss. 7. P. 607–614. DOI: 10.1016/S1005-0302(11)60115-1
10. Ibrahim E. M. M., Hampel S., Wolter A. U. B., Kath M., El–Gendy A. A., Klingeler R., Täschner C., Khavrus V. O., Gemming T., Leonhardt A., Büchner B. Superparamagnetic FeCo and FeNi nanocomposites dispersed in submicrometer–sized C spheres // *The Journal of Physical Chemistry C*. 2012. V. 116, N 42. P. 22509–22517. DOI: 10.1021/JP304236X
11. Yang Y., Qi S., Wang J. Preparation and microwave absorbing properties of nickel–coated graphite nanosheet with pyrrole via in situ polymerization // *Journal of Alloys and Compound*. 2012. V. 520. P. 114–121. DOI: 10.1016/j.jallcom.2011.12.136
12. Lu B., Dong X. L., Huang H., Zhang X. F., Zhu X. G., Lei J. P., Sun J. P. Microwave absorption properties of the core/shell–type iron and nickel nanoparticles // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2008. V. 320, Iss. 6. P. 1106–1111. DOI: 10.1016/J.JMMM.2007.10.030
13. Wang B., Zhang J., Wang T., Qiao L., Li F. Synthesis and enhanced microwave absorption properties of Ni@Ni₂O₃ core–shell particles // *Journal of Alloys and Compounds*. 2013. V. 567. P. 21–25. DOI: 10.1016/J.JALLCOM.2013.03.028
14. Fan Y., Yang H., Liu X., Zhu H., Zou G. Preparation and study on radar absorbing materials of nickel–coated carbon fiber and flake graphite // *Journal of Alloys and Compounds*. 2008. V. 461, Iss. 1–2. P. 490–494. DOI: 10.1016/J.JALLCOM.2007.07.034
15. Zhang T., Huang D., Yang Y., Kang F., Gu J. Fe₃O₄/carbon composite nanofiber absorber with enhanced microwave absorption performance // *Journal of Materials Science and Engineering: B*. 2013. V. 178, Iss. 1. P. 1–9. DOI: 10.1016/j.mseb.2012.06.005
16. Муратов Д. Г., Кожитов Л. В., Коровушкин В. В., Коровин Е. Ю., Попкова А. В., Новоторцев В. М. Синтез, структура и электромагнитные свойства нанокompозитов с трехкомпонентными наночастицами Fe, Co, Ni // *Известия вузов. Физика*. 2018. Т. 61, № 10. С. 40–49.
17. Муратов Д. Г., Кожитов Л. В., Карпенков Д. Ю., Якушко Е. В., Коровин Е. Ю., Васильев А. В., Попкова А. В., Казарян Т. М., Шадрин А. В. Синтез и магнитные свойства нанокompозитов Fe–Co–Ni/C // *Известия вузов. Физика*. 2017. Т. 60, № 11. С. 67–73.
18. Кожитов Л. В., Муратов Д. Г., Костишин В. Г., Сусяев В. И., Коровин Е. Ю., Попкова А. В. Синтез, магнитные и электромагнитные свойства нанокompозитов FeCo/C // *Журнал неорганической химии*. 2017. Т. 62, № 11. С. 1507–1514. DOI: 10.7868/S0044457X17110137
19. Vasilev A. A., Efimov M. N., Bondarenko G. N., Muratov D. G., Dzidziguri E. L., Ivantsov M. I., Kulikova M. V., Karpacheva G. P. Fe–Co alloy nanoparticles supported on IR pyrolyzed chitosan as catalyst for Fischer–Tropsch synthesis // *Chemical Physics Letters*. 2019. V. 730. P. 8–13. DOI: 10.1016/j.cplett.2019.05.034
20. Муратов Д. Г., Васильев А. А., Ефимов М. Н., Карпачева Г. П., Дзидзигури Э. Л., Чернавский П. А. Металл–углеродные нанокompозиты FeNi/C: получение, фазовый состав, магнитные свойства // *Физика и химия обработки материалов*. 2018. № 6. С. 26–34. DOI: 10.30791/0015-3214-2018-6-26-34
21. Vasilev A. A., Dzidziguri E. L., Muratov D. G., Zhilyaeva N. A., Efimov M. N., Karpacheva G. P. Morphology and dispersion of FeCo alloy nanoparticles dispersed in a matrix of IR pyrolyzed polyvinyl alcohol // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2018. V. 347. P. 012011. DOI: 10.1088/1757-899X/347/1/012011
22. Ferrari A. C. Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron–phonon coupling, doping and nonadiabatic effects // *Solid State Communications*. 2007. V. 143, N 1–2. P. 47–57. DOI: 10.1016/j.ssc.2007.03.052
23. Ferrari A. C., Robertson J. Resonant Raman spectroscopy of disordered, amorphous, and diamondlike carbon // *Physical Review B*. 2001. V. 64, N 7. P. 0754141–07541413. DOI: 10.1103/PhysRevB.64.075414

В части синтеза нанокompозитов работа выполнена в рамках Государственного задания Института нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева.

Статья поступила в редакцию 1 февраля 2021 г.

Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering. 2020, vol. 23, no. 4, pp. 260—269.
DOI: 10.17073/1609-3577-2020-4-260-269

Nanocomposites FeCoNi/C based on polyvinyl alcohol: synthesis and electromagnetic properties

D. G. Muratov^{1,2}, L. V. Kozhitov^{2,§}, T. M. Kazaryan^{2,§}, A. A. Vasil'ev^{1,2},
A. V. Popkova³, E. Yu. Korovin⁴

¹ *Topchiev Institute for Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences,
29 Leninsky Prospekt, Moscow 119991, Russia*

² *National University of Science and Technology MISiS,
4 Leninsky Prospekt, Moscow 119049, Russia*

³ *LUCH Research and Production Association,
24 Zheleznodorozhnaya Str., Podolsk, Moscow Region 142103, Russia*

⁴ *National Research Tomsk State University,
36 Prospekt Lenina, Tomsk 634050, Russia*

Abstract. Triple FeCoNi nanoparticles distributed and stabilized in the carbon matrix of FeCoNi/C metal–carbon nanocomposites were synthesized. The synthesis of nanocomposites was carried out by controlled IR pyrolysis of precursors of the “polymer–metal nitrates” type, obtained by joint dissolution of the components with subsequent removal of the solvent. The effect of the synthesis temperature on the structure, composition, and electromagnetic properties of nanocomposites has been studied. It was shown by XRD that the formation of ternary FeCoNi nanoparticles occurs through the dissolution of Fe in the nanoparticles of the NiCo solid solution. With an increase in the synthesis temperature, the size of metal nanoparticles increases, which is determined by the processes of their agglomeration and coalescence during matrix rearrangement. Also, depending on the synthesis temperature, nanoparticles of a ternary alloy with different compositions can be formed, and the ratio of metals specified in the precursor is achieved at 700 °C. By Raman spectroscopy was shown that, with an increase in the synthesis temperature, the degree of crystallinity of the carbon matrix of nanocomposites increases, and graphene structures consisting of several layers can be formed. The frequency dependences of the relative complex dielectric and magnetic permeabilities of nanocomposites in the range of 3–13 GHz were studied. It is shown that an increase in the synthesis temperature causes a significant increase in both dielectric and magnetic losses (~ 2 times). The former are associated with the formation of a complex nanostructure of the carbon matrix of the nanocomposite, while the latter are determined by an increase in the size of nanoparticles and a shift of the EFMR frequency to the low–frequency region. Reflection loss (RL) calculations were performed according to the standard procedure based on experimental data of the frequency dependences of the complex magnetic and dielectric permittivity. It was shown that control of the frequency range and absorption value of electromagnetic waves (from 50 to 94%) can be carried out by changing the temperature of synthesis of nanocomposites.

Keywords: FeCoNi nanoparticles, metal–carbon nanocomposites, complex permittivity and permeability, loss tangent, reflection loss, Raman spectroscopy

References

1. Xu Y. H., Bai J., Wang J. P. High–magnetic–moment multifunctional nanoparticles for nanomedicine applications. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.* 2007, vol. 311, iss. 1, pp. 131—134. DOI: 10.1016/j.jmmm.2006.11.174

2. Khadzhiev S. N., Kulikova M. V., Ivantsov M. I., Zemtsov L. M., Karpacheva G. P., Muratov D. G., Bondarenko G. N., Oknina N. V. Fischer–Tropsch synthesis in the presence of nanosized

Information about authors:

Dmitry G. Muratov^{1,2} — Cand. Sci. (Eng.), Leading Researcher (1), Assistant Professor (2), <https://orcid.org/0000-0002-4865-288X>, e-mail: muratov@ips.ac.ru; **Lev V. Kozhitov**^{2,§} — Dr. Sci. (Eng.), Professor, <https://orcid.org/0000-0002-4973-1328>, e-mail: kozhitov@misis.ru; **Tigran M. Kazaryan**^{2,§} — Postgraduate Student, e-mail: tigrankasaryn@mail.ru; **Andrey A. Vasil'ev**^{1,2} — Junior Researcher (1), Assistant Professor (2), e-mail: vasilev@ips.ac.ru; **Alena V. Popkova**³ — Cand. Sci. (Eng.), Senior Researcher, <https://orcid.org/0000-0003-4657-9305>, e-mail: popkova-alena@rambler.ru; **Evgeniy Yu. Korovin**⁴ — Cand. Sci. (Phys.–Math.), Department of Radioelectronics, Faculty of Radiophysics, e-mail: korovin_ey@mail.tsu

§ Corresponding authors

iron–polymer catalysts in a fixed–bed reactor. *Petroleum Chemistry.* 2016. vol. 56, pp. 522—528. DOI: 10.1134/S0965544116060049

3. Efimov M. N., Mironova E. Yu., Pavlov A. A., Vasilev A. A., Muratov D. G., Dzidziguri E. L., Yaroslavl'tsev A. B., Karpacheva G. P. Novel polyacrylonitrile–based C/Co–Ru metal–carbon nanocomposites as effective catalysts for ethanol steam reforming. *International Journal of Nanoscience.* 2020, vol. 19, no. 04, p. 1950031. DOI: 10.1142/S0219581X19500315

4. Gubin S. P., Spichkin Y. I., Yurkov G. Yu., Tishin A. M. Nanomaterial for high–density magnetic data storage. *Russian Journal of Inorganic Chemistry.* 2002, vol. 47, pp. S32—S67.

5. Lu An–H., Salabas E. L., Schüth F. Magnetic nanoparticles: synthesis, protection, functionalization, and application. *Angewandte Chemie International Edition.* 2007, vol. 46, no. 8, pp. 1222—1244. DOI: 10.1002/anie.200602866

6. Afghahi S. S., Shokuhfar. A. S. Two step synthesis, electro-magnetic and microwave absorbing properties of FeCo@C core–shell nanostructure. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.* 2014, vol. 370, pp. 37—44. DOI: 10.1016/J.JMMM.2014.06.040

7. Liu X. G., Ou Z. Q., Geng D. Y., Han Z., Jiang J. J., Liu W., Zhang Z. D. Influence of a graphite shell on the thermal and electromagnetic characteristics of FeNi nanoparticles. *Carbon.* 2010, vol. 48, iss. 3, pp. 891—897. DOI: 10.1016/j.carbon.2009.11.011

8. Liu Q., Cao B., Feng C., Zhang W., Zhu S., Zhang D. High permittivity and microwave absorption of porous graphitic carbons encapsulating Fe nanoparticles. *Composites Science and Technology*. 2012, vol. 72, iss. 13, pp. 1632—1636. DOI: 10.1016/J.COMPSCITECH.2012.06.022
9. Xie Z., Geng D., Liu X., Ma S., Zhang Z. Magnetic and microwave-absorption properties of graphite-coated (Fe,Ni) nanocapsules. *Journal of Materials Science and Technology*. 2011, vol. 27, iss. 7, pp. 607—614. DOI: 10.1016/S1005-0302(11)60115-1
10. Ibrahim E. M. M., Hampel S., Wolter A. U. B., Kath M., El-Gendy A. A., Klingeler R., Täschner C., Khavrus V. O., Gemming T., Leonhardt A., Büchner B. Superparamagnetic FeCo and FeNi nanocomposites dispersed in submicrometer-sized C spheres. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2012, vol. 116, no. 42, pp. 22509—22517. DOI: 10.1021/JP304236X
11. Yang Y., Qi S., Wang J. Preparation and microwave absorbing properties of nickel-coated graphite nanosheet with pyrrole via in situ polymerization. *Journal of Alloys and Compound*. 2012, vol. 520, pp. 114—121. DOI: 10.1016/j.jallcom.2011.12.136
12. Lu B., Dong X. L., Huang H., Zhang X. F., Zhu X. G., Lei J. P., Sun J. P. Microwave absorption properties of the core/shell-type iron and nickel nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2008, vol. 320, iss. 6, pp. 1106—1111. DOI: 10.1016/J.JMMM.2007.10.030
13. Wang B., Zhang J., Wang T., Qiao L., Li F. Synthesis and enhanced microwave absorption properties of Ni@Ni₂O₃ core-shell particles. *Journal of Alloys and Compounds*. 2013, vol. 567, pp. 21—25. DOI: 10.1016/J.JALLCOM.2013.03.028
14. Fan Y., Yang H., Liu X., Zhu H., Zou G. Preparation and study on radar absorbing materials of nickel-coated carbon fiber and flake graphite. *Journal of Alloys and Compounds*. 2008, vol. 461, iss. 1–2, pp. 490—494. DOI: 10.1016/J.JALLCOM.2007.07.034
15. Zhang T., Huang D., Yang Y., Kang F., Gu J. Fe₃O₄/carbon composite nanofiber absorber with enhanced microwave absorption performance. *Journal of Materials Science and Engineering: B*. 2013, vol. 178, iss. 1, pp. 1—9. DOI: 10.1016/j.jmse.2012.06.005
16. Muratov D. G., Kozhitov L. V., Korovushkin V. V., Korovin E. Y., Popkova A. V., Novotortsev V. M. Synthesis, structure and electromagnetic properties of nanocomposites with three-component FeCoNi nanoparticles. *Russian Physics Journal*. 2019, vol. 61, no. 10, pp. 1788—1797. DOI: 10.1007/s11182-019-01602-5
17. Muratov D. G., Kozhitov L. V., Karpenkov D. Yu., Yakushko E. V., Korovin E. Yu., Vasil'ev A. V., Popkova A. V., Kazaryan T. M., Shadrinov A. V. Synthesis and magnetic properties of Fe-Co-Ni/C nanocomposites. *Russian Physics Journal*. 2018, vol. 60, no. 11, pp. 1924—1930. DOI: 10.1007/s11182-018-1304-y
18. Kozhitov L. V., Muratov D. G., Kostishin V. G., Suslyayev V. I., Korovin E. Yu., Popkova A. V. FeCo/C nanocomposites: synthesis, magnetic and electromagnetic properties. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2017, vol. 62, no. 11, pp. 1499—1507. DOI: 10.1134/S0036023617110110
19. Vasilev A. A., Efimov M. N., Bondarenko G. N., Muratov D. G., Dzidziguri E. L., Ivantsov M. I., Kulikova M. V., Karpacheva G. P. Fe—Co alloy nanoparticles supported on IR pyrolyzed chitosan as catalyst for Fischer-Tropsch synthesis. *Chemical Physics Letters*. 2019, vol. 730, pp. 8—13. DOI: 10.1016/j.cplett.2019.05.034
20. Muratov D. G., Vasilev A. A., Efimov M. N., Karpacheva G. P., Dzidziguri E. L., Chernavskiy P. A. Metal-carbon nanocomposites FeNi/C: production, phase composition, magnetic properties. *Inorganic Materials: Applied Research*. 2019, vol. 10, no. 3, pp. 666—672. DOI: 10.1134/S2075113319030298
21. Vasilev A. A., Dzidziguri E. L., Muratov D. G., Zhilyayeva N. A., Efimov M. N., Karpacheva G. P. Morphology and dispersion of FeCo alloy nanoparticles dispersed in a matrix of IR pyrolyzed polyvinyl alcohol. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2018, vol. 347, pp. 012011. DOI: 10.1088/1757-899X/347/1/012011
22. Ferrari A. C. Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. *Solid State Communications*. 2007, vol. 143, no. 1–2, pp. 47—57. DOI: 10.1016/j.ssc.2007.03.052
23. Ferrari A. C., Robertson J. Resonant Raman spectroscopy of disordered, amorphous, and diamondlike carbon. *Physical Review B*. 2001, vol. 64, no. 7, pp. 0754141—07541413. DOI: 10.1103/PhysRevB.64.075414

Acknowledgments

The synthesis of nanocomposites in this study was carried out as part of a State Program of Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences.

Received February 1, 2021

* * *