

УДК 621.315

Управление магнитными свойствами нанокompозитов NiCo/C

© 2019 г. Е. В. Якушко^{1,§}, Л. В. Кожитов¹, Д. Г. Муратов^{1,2},
Д. Ю. Карпенков³, А. В. Попкова⁴

¹ *Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,
Ленинский просп., д. 4, Москва, 119049, Россия*

² *Институт нефтехимического синтеза им. Н. А. Топчиева РАН,
Ленинский просп., д. 29, Москва, 119991, Россия*

³ *Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова,
Ленинские горы, д. 1, Москва, 119991, Россия*

⁴ *Тверской государственный университет,
ул. Желябова, д. 33, Тверь, 170100, Россия*

Аннотация. Разработка новых видов радиопоглощающих материалов актуальна в связи с интенсивным развитием устройств СВЧ–радиоэлектроники, увеличением их мощности и активным внедрением во все сферы жизнедеятельности. Радиопоглощающий материал на основе нанокompозита NiCo/C может быть использован для уменьшения помех и обеспечения электромагнитной совместимости. Синтезированы металлоуглеродные нанокompозиты NiCo/C на основе прекурсоров NiCl₂/CoCl₂/Полиакрилонитрил (ПАН) с использованием ИК–нагрева. Результаты исследований нанокompозитов NiCo/C методами рентгенофазового анализа, просвечивающей электронной микроскопии и вибрационной магнитометрии показали зависимость структуры и свойств нанокompозитов NiCo/C от температуры синтеза, концентрации и соотношения металлов в прекурсор. По результатам рентгенофазового анализа установлено, что в процессе ИК–пиролиза прекурсора происходит формирование металлических наночастиц NiCo, стабилизированных в углеродной матрице. Увеличение температуры синтеза от 350 до 800 °С приводит к росту среднего размера наночастиц NiCo от 10 до 80 нм. Установлено, что формирование сплава происходит за счет постепенного растворения кобальта в никеле с одновременным переходом кобальта из ГПУ–модификации в ГЦК. Методом просвечивающей электронной микроскопии исследована структура образцов нанокompозитов, синтезированных при 600 °С. Установлено, что с ростом концентрации металла в прекурсор от 10 до 40 % (мас.) происходит рост среднего размера наночастиц NiCo в составе нанокompозитов NiCo/C и увеличение концентрации наночастиц в углеродной матрице. Исследование магнитных свойств нанокompозитов показало, что с увеличением содержания металлов в прекурсор от 10 до 40 % (мас.) наблюдается практически линейный рост намагниченности насыщения от 5,94 до 25,7 А · м²/кг. Изменение соотношения металлов от Ni : Co = 4 : 1 до Ni : Co = 1 : 4 вызывает рост намагниченности от 11,46 до 23,3 А · м²/кг.

Ключевые слова: нанокompозиты, магнитные наночастицы, наноматериалы, NiCo, ИК–нагрев, полимерные наноматериалы

Введение

Среди основных методов получения наночастиц металлов и сплавов можно выделить физические и химические методы. Физические методы синтеза наночастиц магнитных материалов в газовой или твердой фазе используют высокоэнергетические воздействия на материал [1, 2]. Химические методы

синтеза наночастиц [3, 4] чаще всего реализуются в растворах с использованием восстановителей и других реагентов при умеренных температурах. Наноматериалы широко исследуются в качестве материалов для каталитических процессов [5], суперконденсаторов [6], в медицине [7] для применения в различных датчиках [8—10], в электронных устройствах и др. Создание новых метаматериалов — «умных» материалов — дает возможность эффективно изменять их свойства для обеспечения поглощения электромагнитного излучения. Это способствует решению задач получения и управления магнитными и радиопоглощающими свойствами новых материалов, эффективно поглощающих электромагнитное излучение в широком диапазоне

Якушко Егор Владимирович^{1,§} — канд. техн. наук, доцент, e-mail: yakushko@misis.ru; **Кожитов Лев Васильевич**¹ — доктор техн. наук, профессор, e-mail: kozitov@misis.ru; **Муратов Дмитрий Геннадиевич**^{1,2} — канд. техн. наук, доцент, e-mail: muratovdg@yandex.ru; **Карпенков Дмитрий Юрьевич**³ — канд. физ.–мат. наук, научный сотрудник; **Попкова Алена Васильевна**⁴ — канд. техн. наук, старший научный сотрудник

§ Автор для переписки

частот, — ферромагнитных металлоуглеродных нанокомпозитов. К таким системам можно отнести нанокомпозитные материалы, представляющие собой высокодисперсные системы «твердое в твердом», содержащие наноразмерные частицы сплавов NiCo [11—15]. Разработка новых видов радиопоглощающих материалов актуальна в связи с интенсивным развитием устройств СВЧ-радиоэлектроники, увеличением их мощности и активным внедрением во все сферы жизнедеятельности [16—18]. Радиопоглощающий материал (РПМ) на основе нанокомпозита NiCo/C может быть использован для уменьшения помех и обеспечения электромагнитной совместимости. Разработка новых типов эффективных в широком диапазоне РПМ и методов их получения является актуальной задачей. В металлоуглеродных нанокомпозитах поглощение электромагнитного излучения (ЭМИ) происходит за счет не только диэлектрических, но и магнитных потерь [19]. Нанокомпозиты NiCo/C сочетают преимущества графитовых РПМ, обеспечивающих диэлектрические потери и магнитных РПМ, обеспечивающих магнитные потери. Изменение соотношений металлов и их концентрации влияет на структуру и свойства нанокомпозитов NiCo/C [20, 21].

Ниже рассмотрены результаты исследования влияния концентрации металлов в прекурсор на структуру и свойства нанокомпозитов NiCo/C, синтезированных методом ИК-пиролиза прекурсора NiCl₂·6H₂O/CoCl₂·6H₂O/Полиакрилонитрил (ПАН).

Образцы и методы исследования

Прекурсоры нанокомпозитов готовили путем совместного растворения NiCl₂·6H₂O, CoCl₂·6H₂O и ПАН в диметилформамиде (ДМФА, Fluka, 99,5 %) с последующим удалением растворителя. Концентрация ПАН в растворе ДМФА составляла 5 % (мас.). Концентрацию металлов изменяли от 10 до 40 % (мас.), а также проведено исследование влияния Co на магнитные свойства нанокомпозитов. Для этого получали образцы с различным соотношением металлов. Синтез нанокомпозитов проводили под действием ИК-нагрева системы NiCl₂·6H₂O, CoCl₂·6H₂O/ПАН. ИК-отжиг осуществляли в двухстадийном режиме:

- предварительный отжиг, в течение которого происходит удаление растворителя и первоначальное структурирование ПАН;
- основной отжиг в вакууме.

Для получения образцов были выбраны хлориды металлов в связи с их низкой стоимостью, например, по сравнению с ацетатами. Исследовали структуру и свойства нанокомпозитов, синтезированных с различной концентрацией и соотношением металлов в прекурсор.

Для анализа структуры и состава нанокомпозитов использовали дифрактометр Rigaku Ultima IV (CuK_α-излучение, монохроматор — графит). Схема съемки — фокусировка по Бреггу—Брентано. Обработку спектров проводили в программе PDXL, период решетки определяли методом экстраполяции, параметры субструктуры находили методом аппроксимации.

Микрофотографии образцов получали на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) LEO912 AB OMEGA.

Магнитные свойства исследовали на вибрационном магнитометре PPMS-14 фирмы QuantumDesign.

Результаты и их обсуждение

Дифрактограммы нанокомпозитов NiCo/C с исходным соотношением металлов Ni : Co = 1 : 4 представлены на рис. 1, съемку проводили в CoK_α-излучении.

По результатам рентгенофазового анализа (РФА), представленным на рис. 1, установлено, что формирование металлических наночастиц возможно во всем представленном диапазоне температур синтеза. Для нанокомпозитов, синтезированных при 350 °С, на дифрактограмме присутствуют рефлексы при положении углов 2θ = 52°; 60,8°; 91° и 114°, отвечающие фазам металлов (Ni, ГЦК-Co или сплава NiCo) (см. рис. 1, кривая 1). Низкая интенсивность данных рефлексов и достаточно высокий уровень фона свидетельствуют о малом размере наночастиц (порядка 8—10 нм). Для всех кривых, представленных на рис. 1, в области углов 2θ от 20 до 40° наблюдается аморфное гало, отвечающее углеродной матрице нанокомпозита.

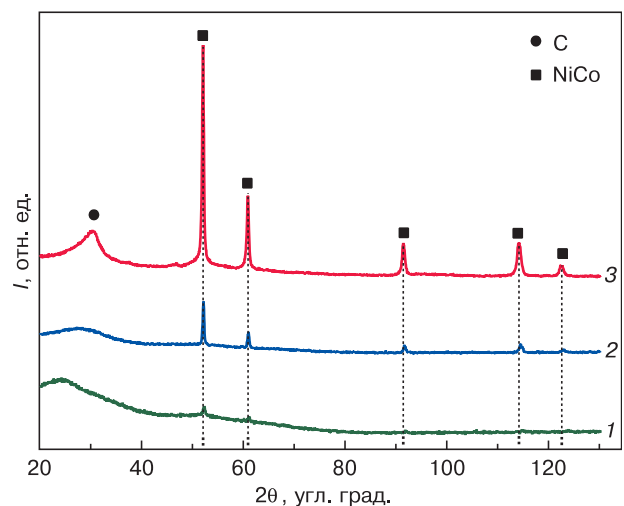


Рис. 1. Дифрактограммы нанокомпозитов NiCo/C (Ni : Co = 1 : 4), синтезированных при различных температурах T, °С: 1 — 350; 2 — 600; 3 — 800

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of NiCo/C nanocomposites (Ni : Co = 1 : 4) synthesized at various temperatures T, °C: (1) 350, (2) 600, (3) 800

Увеличение температуры синтеза приводит к росту размеров металлических наночастиц. Образцы, синтезированные при 600 и 800 °С, имеют четко выраженные рефлексы твердых растворов NiCo ($2\theta = 51^\circ, 60^\circ, 91^\circ, 114^\circ$) на дифрактограммах (см. рис. 1, кривые 2 и 3), что свидетельствует об увеличении среднего размера наночастиц металлов или их сплава. По результатам РФА установлено, что увеличение температуры синтеза приводит к росту размеров наночастиц сплава от 35 до 80 нм.

На рис. 2 представлен участок дифрактограммы ($50—64^\circ$), из анализа которого очевидно, что увеличение температуры синтеза от 600 до 800 °С приводит к сдвигу максимумов пиков в сторону меньших углов. Это свидетельствует об увеличении значения

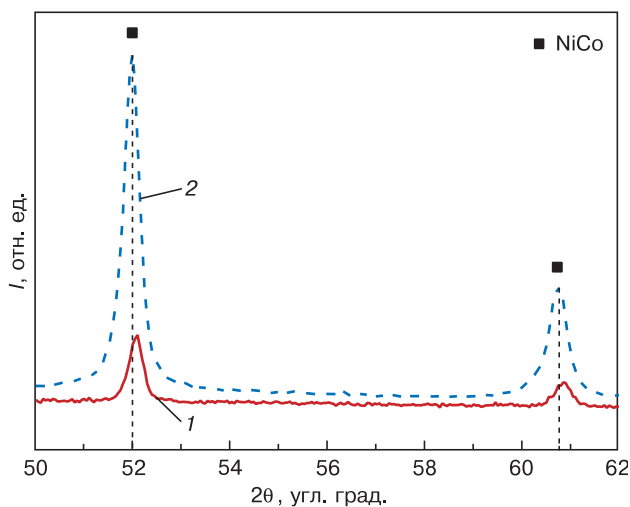


Рис. 2. Фрагмент дифрактограмм нанокomпозитов NiCo/C, синтезированных при 600 (1) и 800 (2) °С

Fig. 2. Fragment of diffraction patterns of NiCo/C nanocomposites synthesized at (1) 600 and (2) 800 °С

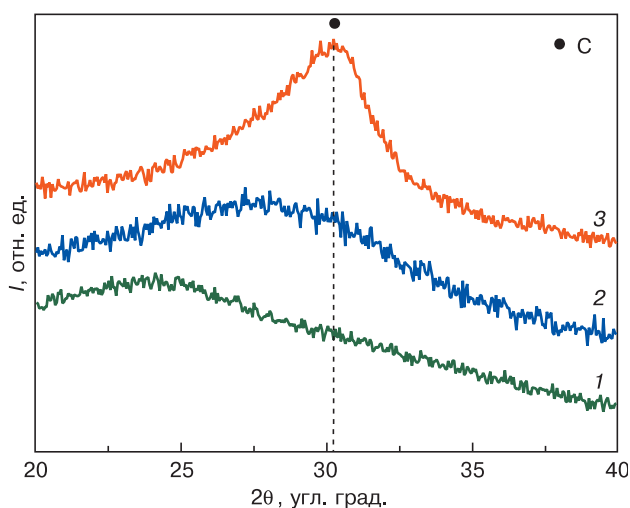


Рис. 3. Фрагмент дифрактограммы нанокomпозитов NiCo/C ($\text{CoK}\alpha$ -излучение), синтезированных при различных температурах T , °С: 1 — 350; 2 — 600; 3 — 800

Fig. 3. Fragment of the diffraction pattern of NiCo/C nanocomposites ($\text{CoK}\alpha$ radiation) synthesized at various temperatures T , °С: (1) 350, (2) 600, (3) 800

параметра решетки и, следовательно, о росте концентрации кобальта в твердом растворе [22].

Ввиду того, что рефлексы, отвечающие фазам Ni, ГЦК-Со и NiCo, лежат в близком друг к другу диапазоне углов, РФА наночастиц сплава осуществляли по значениям параметра решетки. Значение параметра решетки для образцов, синтезированных при 600 и 800 °С, составляет 0,3528 и 0,3541 нм соответственно, что свидетельствует об увеличении содержания кобальта в сплаве. Таким образом, формирование сплава происходит за счет постепенного растворения кобальта в никеле с одновременным переходом кобальта из ГПУ-модификации в ГЦК, что в дальнейшем также было подтверждено результатами исследований магнитных свойств.

На рис. 3 представлена часть дифрактограммы нанокomпозитов NiCo/C в области малых углов ($20—40^\circ$), характеризующая изменения структуры углеродной матрицы нанокomпозита.

Результаты рентгеновской дифрактометрии показали, что увеличение температуры синтеза нанокomпозитов приводит к увеличению среднего размера (области когерентного рассеяния — ОКР) кристаллитов сплава NiCo (табл. 1). Об этом свидетельствует значительное увеличение интенсивности рефлексов на дифрактограммах, отвечающих соответствующей фазе.

На рис. 4 представлены результаты, полученные методом просвечивающей электронной микроскопии для образцов нанокomпозитов NiCo/C, синтезированных при 600 °С с различным соотношением металлов в прекурсор.

Изменение соотношения металлов в прекурсор не приводит к существенным, наблюдаемым визуально, изменениям морфологии матрицы (см. рис. 4).

По результатам анализа ПЭМ-микрофотографий построены гистограммы распределения наночастиц по размерам.

Изменение концентрации металлов в прекурсор при одинаковой температуре синтеза существенно влияет на распределение наночастиц NiCo по размерам, при этом морфология углеродной матрицы и равномерность распределения наночастиц

Таблица 1

Рентгенографические характеристики нанокomпозитов NiCo/C, синтезированных при 600 и 800 °С [X-ray diffraction characteristics of NiCo/C nanocomposites synthesized at 600 and 800 °С]

№ п/п	Температура синтеза, °С	Параметры решетки, нм	Размер ОКР, нм	Состав сплава
1	600	0,3539	34	$\text{Ni}_{0,1}\text{Co}_{0,9}$
2	800	0,3541	76	$\text{Ni}_{0,05}\text{Co}_{0,95}$

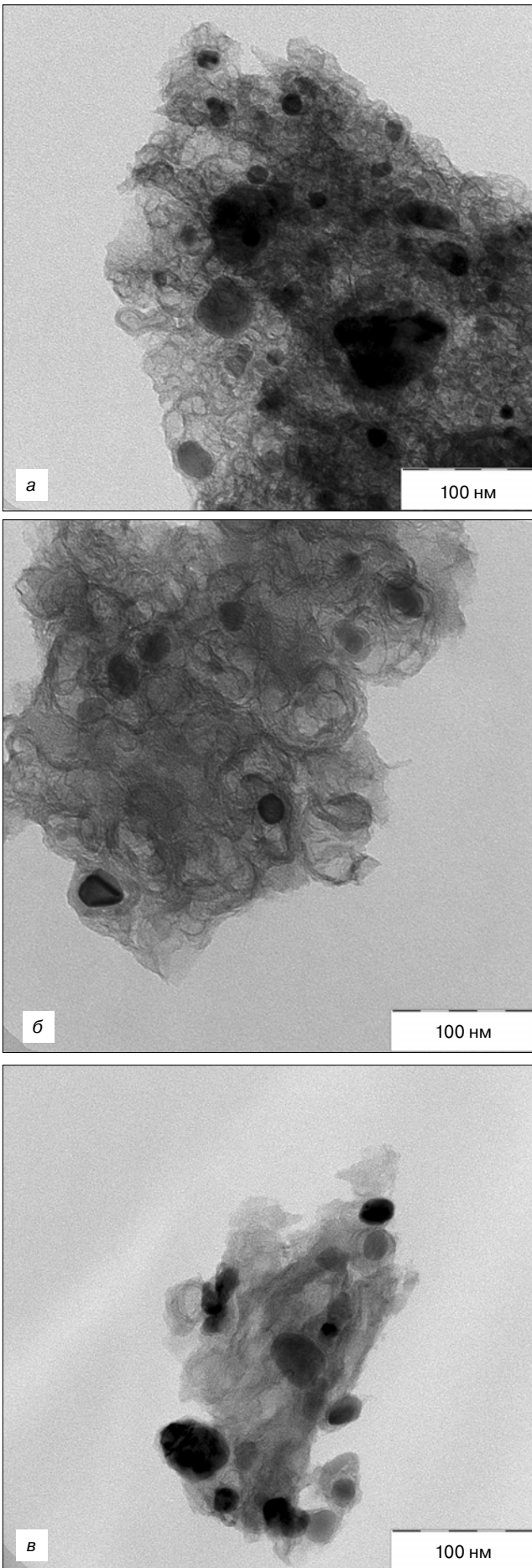


Рис. 4. ПЭМ–изображения нанокompозитов NiCo/C, синтезированных при 600 °C с различным соотношением металлов:
 а — Ni : Co = 1 : 1; б — Ni : Co = 1 : 4; в — Ni : Co = 4 : 1

Fig. 4. TEM images of NiCo/C nanocomposites synthesized at 600 °C with various metal ratios:
 (a) Ni : Co = 1 : 1, (б) Ni : Co = 1 : 4, (в) Ni : Co = 4 : 1

по ее объему остаются практически неизменными (см. рис. 4 и 5).

На рис. 6 представлены ПЭМ–изображения нанокompозитов с исходным суммарным содержанием металлов 10, 20, 30 и 40 % (мас.). С ростом concentra-

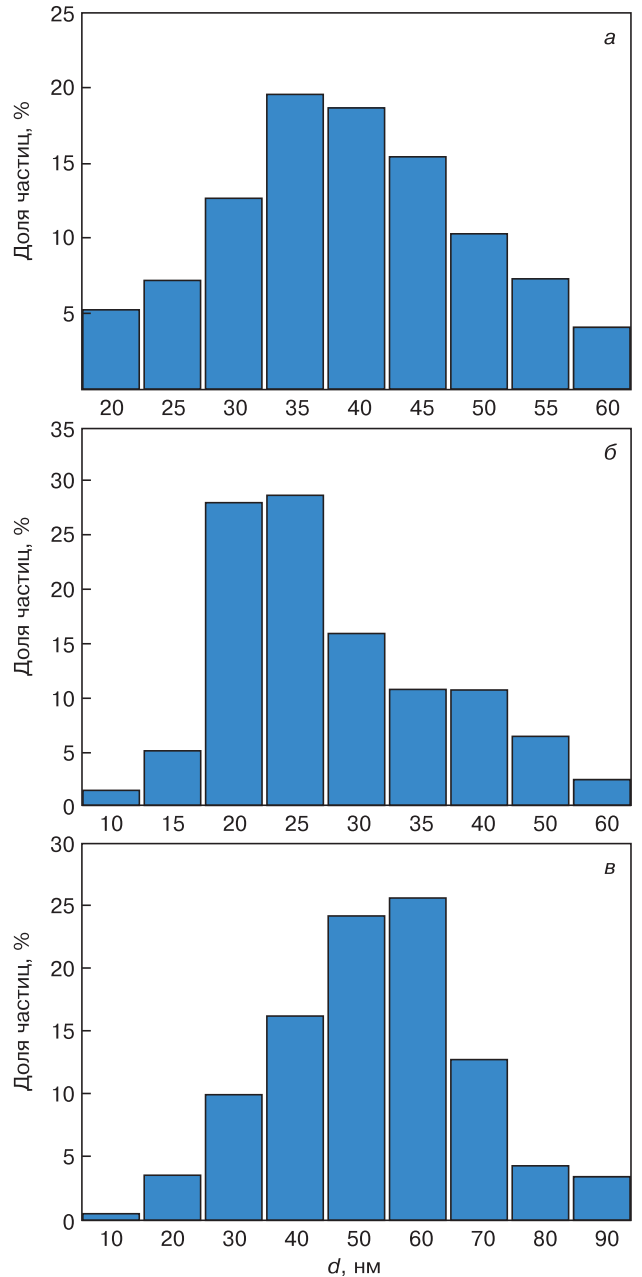


Рис. 5. Распределение наночастиц NiCo по размерам для нанокompозитов, синтезированных при 600 °C с различным соотношением металлов:
 а — Ni : Co = 1 : 1; б — Ni : Co = 1 : 4; в — Ni : Co = 4 : 1

Fig. 5. Size distribution of NiCo nanoparticles for nanocomposites synthesized at 600 °C with different metal ratios:
 (a) Ni : Co = 1 : 1, (б) Ni : Co = 1 : 4, (в) Ni : Co = 4 : 1

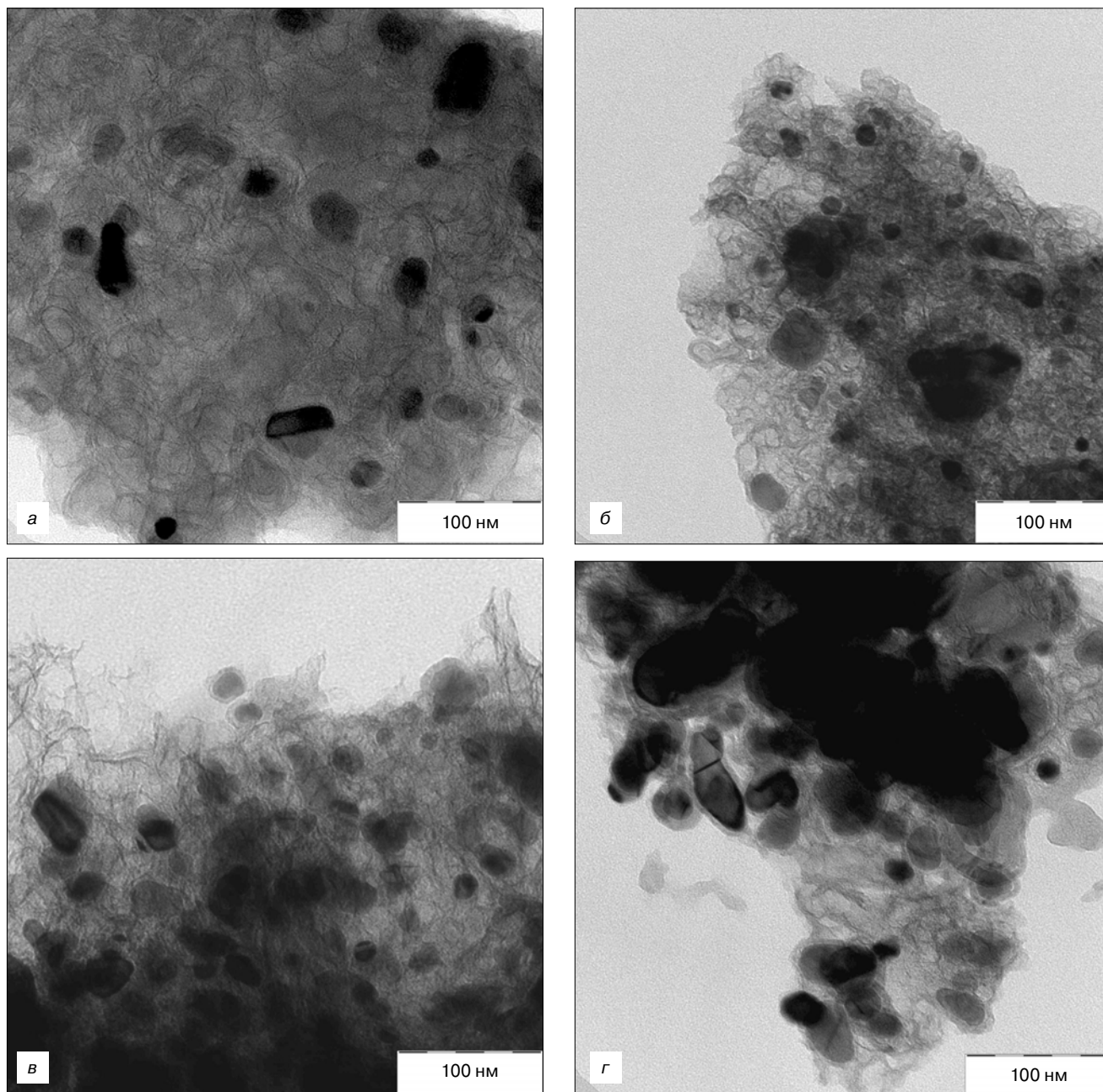


Рис. 6. ПЭМ–изображения нанокомпозитов NiCo/C ($T_{\text{синт.}} = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$, Ni : Co = 1 : 1) в зависимости от концентрации металлов в прекурсор, % (мас.): а — 10; б — 20; в — 30; г — 40

Fig. 6. TEM images of NiCo/C nanocomposites ($T_{\text{synth.}} = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$, Ni : Co = 1 : 1) depending on the concentration of metals in the precursor, wt.%: (a) 10, (б) 20, (в) 30, (г) 40

ции металлов наблюдается смещение доминирующего размера наночастиц в сторону больших величин. Так, при концентрации металлов 10 % (мас.) доминирующий размер лежит в диапазоне 15—18 нм, тогда как с увеличением концентрации до 40 % (мас.) наблюдается рост размеров до 20—30 нм.

Как показали результаты ПЭМ, с ростом концентрации металла в прекурсор происходит рост среднего размера наночастиц NiCo в составе нанокмозитов NiCo/C и увеличение концентрации наночастиц в углеродной матрице, что проявляется в росте намагниченности нанокмозитов NiCo/C.

В процессе ИК–пиролиза в системе «NiCl₂·6H₂O — CoCl₂·6H₂O — ПАН» происходит ряд химических превращений. При исследовании прекурсора нанокмозита NiCo/C [20] установлено, что процессы циклизации нитрильных групп и образование —C = C— и —C = N— системы полисопряжения происходят при меньших температурах. Металлы координируются с нитрильными группами полимера, за счет чего осуществляется равномерное распределение их по объему прекурсора и образование сопряженных —C = N— связей в ПАН затруднено. В результате обработки при температурах мень-

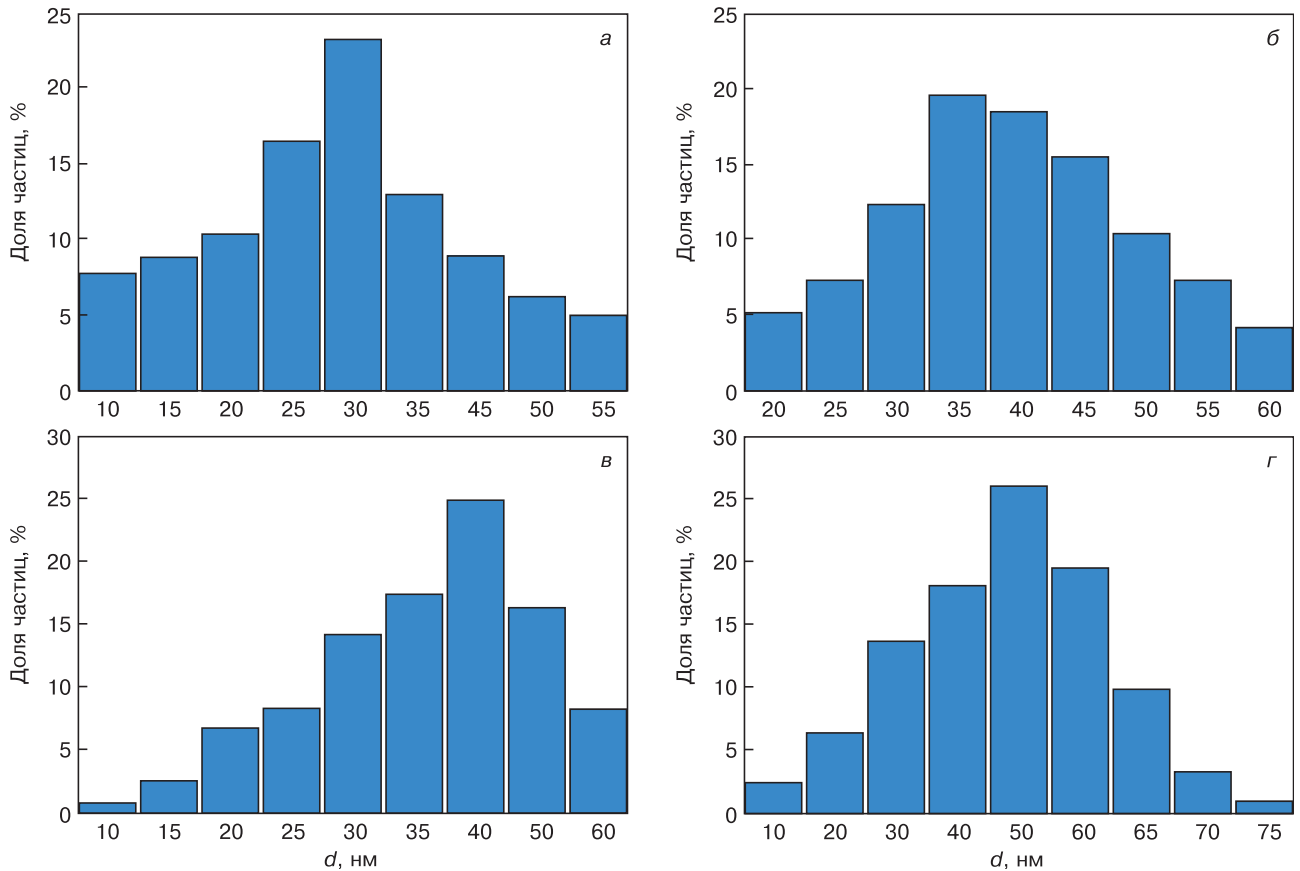


Рис. 7. Гистограммы распределения наночастиц NiCo по размерам в зависимости от концентрации металлов в прекурсоре, % (мас.): а — 10; б — 20; в — 30; г — 40. $T_{\text{синт.}} = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$, Ni : Co = 1 : 1

Fig. 7. Histograms of the size distribution of NiCo nanoparticles depending on the concentration of metals in the precursor, wt.%. (a) 10, (б) 20, (в) 30, (r) 40. $T_{\text{synth.}} = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$, Ni : Co = 1 : 1

ше $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, происходит перекомплексование. При этом металлы образуют различные комплексы с полимером, преимущественно с системой —C=N— сопряжения и остатками $\text{—C}\equiv\text{N}$ групп. При более высоких температурах ИК-нагрева происходит карбонизация ПАН с образованием углеродной матрицы нанокompозита, имеющей графитоподобную структуру, во многом аналогичную турбостратному графиту, т. е. графитовому материалу, имеющему различный размер кристаллитов и, следовательно, различное значение межплоскостных расстояний L_{002} в этих кристаллах. В процессе карбонизации ПАН происходит выделение различных газообразных продуктов: H_2 , CH_4 , NH_3 , H_2O , HCN , CO , C_3H_6 , $\text{C}_2\text{H}_4 = \text{NH}$, CO_2 [18].

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

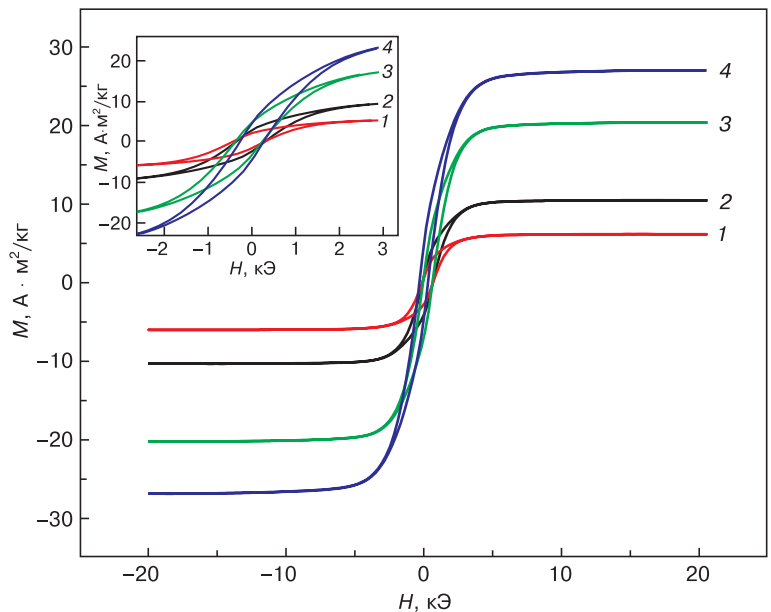


Рис. 8. Петли перемагничивания образцов нанокompозитов NiCo, синтезированных при $T_{\text{синт.}} = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$, с различной концентрацией металлов: 1 — $C_{\text{Ni}} = C_{\text{Co}} = 5\text{ }\%$; 2 — $C_{\text{Ni}} = C_{\text{Co}} = 10\text{ }\%$; 3 — $C_{\text{Ni}} = C_{\text{Co}} = 15\text{ }\%$; 4 — $C_{\text{Ni}} = C_{\text{Co}} = 20\text{ }\%$

Fig. 8. Magnetization reversal loops of samples of NiCo nanocomposites synthesized at $T_{\text{synth.}} = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ with various metal concentrations: (1) $C_{\text{Ni}} = C_{\text{Co}} = 5\text{ }\%$, (2) $C_{\text{Ni}} = C_{\text{Co}} = 10\text{ }\%$, (3) $C_{\text{Ni}} = C_{\text{Co}} = 15\text{ }\%$, (4) $C_{\text{Ni}} = C_{\text{Co}} = 20\text{ }\%$

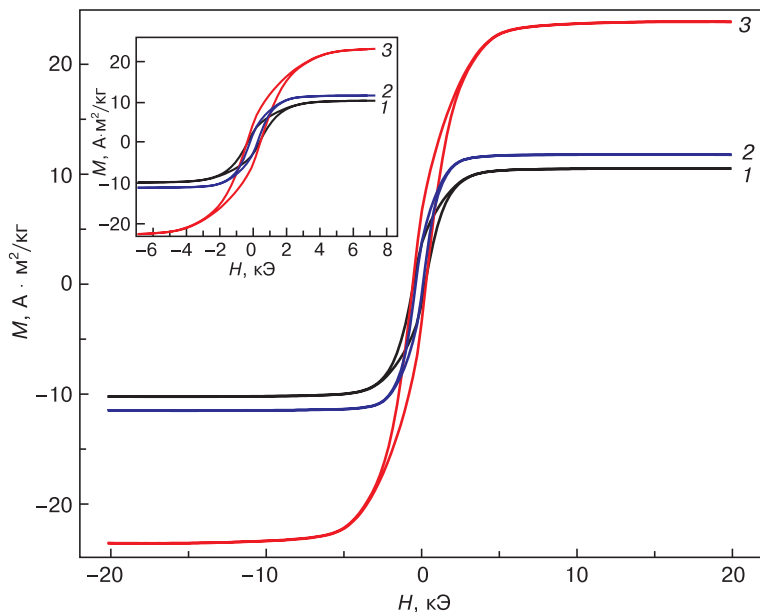


Рис. 9. Петли перемагничивания образцов нанокompозитов NiCo/C, синтезированных при $T_{\text{синт}} = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ с различным массовыми соотношениями металлов Ni : Co: 1 — 1 : 1; 2 — 4 : 1; 3 — 1 : 4

Fig. 9. Magnetization reversal loops of NiCo/C nanocomposites synthesized at $T_{\text{synth.}} = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ with different mass ratios of Ni : Co metals: (1) 1 : 1, (2) 4 : 1, (3) 1 : 4

На рис. 8 представлены результаты измерения магнитных свойств нанокompозитов NiCo/C, синтезированных с соотношением Ni : Co = 1 : 1 при температуре $T = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ для различных концентраций металлов в прекурсор, на вставке представлен фрагмент кривых.

Установлено, что при изменении концентрации металлов в прекурсор от 10 до 40 % (вес.) наблюдается рост намагниченности насыщения M_s нанокompозитов от 5,94 до 26,7 $\text{A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$ (более чем в 4 раза). В данном случае рост удельной намагниченности определяется двумя факторами: ростом относительного содержания наночастиц ферромагнитного сплава по отношению к объему матрицы, а также увеличением среднего размера наночастиц NiCo. При этом также наблюдается уменьшение значений коэрцитивной силы H_c для образцов нанокompозитов, содержащих большее количество металла, что

определяется ростом среднего размера наночастиц, т. е. размеры значительной части наночастиц превышают критический размер однодоменности, характерный для сплава NiCo. Для нанокompозитов NiCo/C с ростом концентрации металлов в прекурсор от 10 до 40 % (мас.) средний размер наночастиц увеличивается от 32 до 54 нм, что приводит к снижению значений H_c . Результаты магнитных измерений и исследования структуры приведены в табл. 2.

Таким образом, с увеличением содержания металлов наблюдается практически линейный рост намагниченности насыщения, что свидетельствует о прямой зависимости намагниченности от концентрации металла. Также рост намагниченности насыщения частично определяется увеличением размера наночастиц NiCo. Коэрцитивная сила полученных материалов определяется средним размером наночастиц, что приводит к ее снижению с ростом концентрации металлов за счет увеличения среднего размера наночастиц NiCo.

Установлено, что содержание Co в наночастицах сплава NiCo оказывает существенное влияние на магнитные характеристики нанокompозитов при соотношении Ni : Co = 1 : 1. Представляет интерес оценить влияние других соотношений металлов Ni : Co на магнитные характеристики сплава. С этой целью были синтезированы материалы с другими исходными массовыми соотношениями металлов Ni : Co = 1 : 4 и Ni : Co = 4 : 1 (рис. 9). Полученные образцы были синтезированы при идентичных условиях, т. е. выбраны одинаковые температуры синтеза, общие концентрации металлов и все промежуточные операции.

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

Таблица 2

Магнитные характеристики нанокompозитов, синтезированных из прекурсоров с различным содержанием металлов [Magnetic characteristics of nanocomposites synthesized from precursors with different metal contents]

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

Таблица 3

Магнитные характеристики нанокompозитов NiCo/C с различным соотношением металлов в прекурсор [Magnetic characteristics of NiCo/C nanocomposites with different metal ratios in the precursor]

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

Установлено, что изменение соотношения металлов от Ni : Co = 4 : 1 до Ni : Co = 1 : 4 вызывает рост намагниченности от 11,46 до 23,3 А · м²/кг. Такое изменение хорошо согласуется с результатами РФА, которые показали, что для нанокompозита NiCo/C, синтезированного с соотношением металлов Ni : Co = 1 : 4 наблюдается наличие фазы сплава, имеющего состав Ni_{0,1}Co_{0,9}, тогда как при избытке никеля (состав Ni : Co = 4 : 1), состав сплава соответствует Ni_{0,6}Co_{0,4}. Также полученные результаты согласу-

ются со справочными данными по разнице намагниченности никеля и кобальта [23]. Т. е. формирование сплава с преобладанием кобальта, обладающего большей намагниченностью насыщения, приводит к росту намагниченности. При этом, за счет образования сплава критический размер однодоменности наночастиц существенно выше, чем для наночастиц как никеля, так и кобальта, что приводит к сильному росту коэрцитивной силы от 237 до 422 Э. Небольшая разница между значениями намагниченности насы-

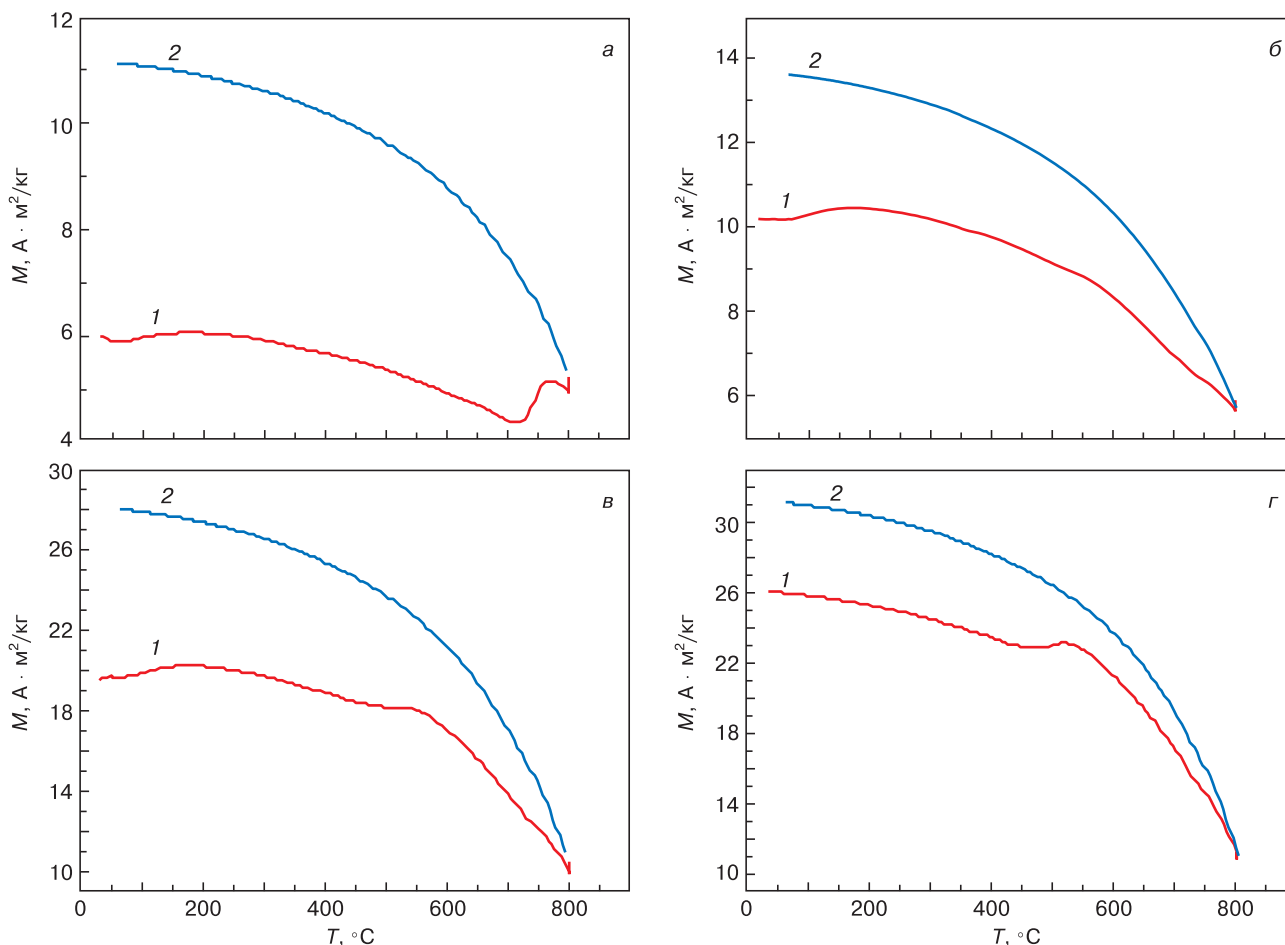


Рис. 10. Температурные зависимости намагниченности нанокompозитов NiCo/C, синтезированных при T = 800 °C, с различным суммарным содержанием металла ($C_{Ni} = C_{Co}$), % (мас.): а — 10; б — 20; в — 30; г — 40; 1 — нагрев; 2 — охлаждение

Fig. 10. Temperature dependences of the magnetization of NiCo/C nanocomposites synthesized at T = 800 °C, with different total metal content ($C_{Ni} = C_{Co}$), wt. %: (a) 10, (б) 20, (в) 30, (г) 40, (1) heating, (2) cooling

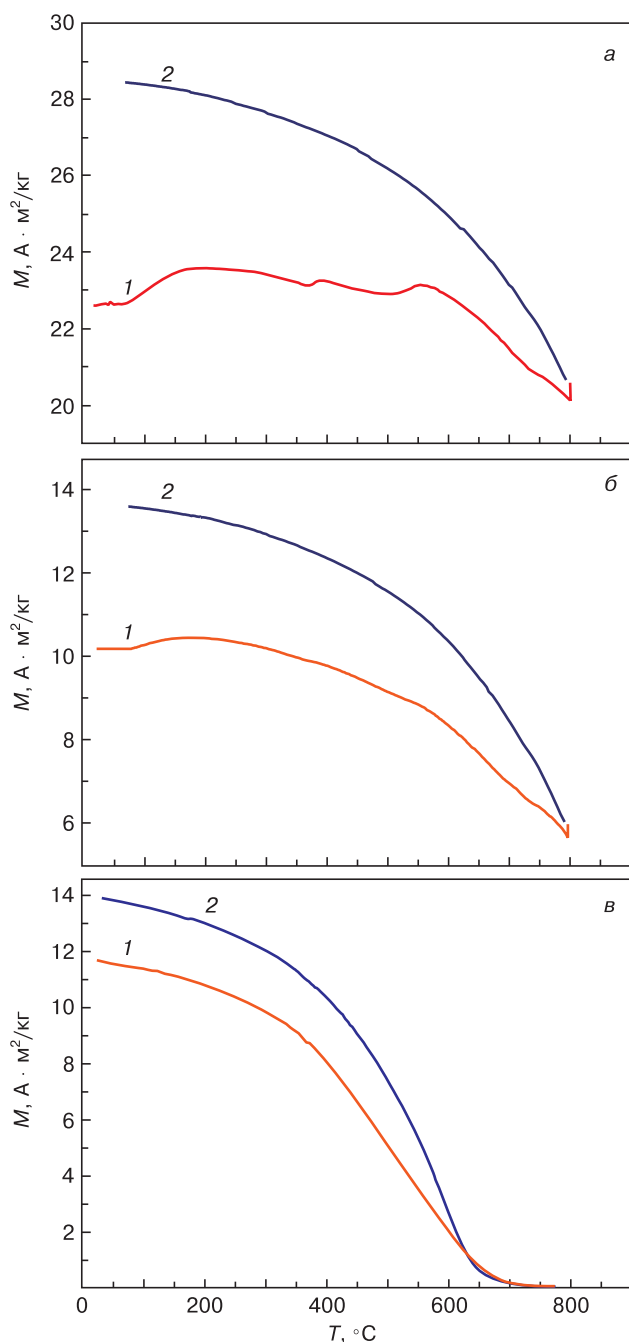


Рис. 11. Температурная зависимость намагниченности нанокompозитов NiCo/C, синтезированных при $T = 800^\circ\text{C}$, с различным соотношением металлов Ni : Co ($C_{Me} = 20\%$): а — 1 : 4; б — 1 : 1; в — 4 : 1; 1 — нагрев; 2 — охлаждение

Fig. 11. Temperature dependence of the magnetization of the NiCo/C nanocomposites synthesized at $T = 800^\circ\text{C}$, with a different ratio of Ni : Co metals ($C_{Me} = 20\%$): (a) 1 : 4, (б) 1 : 1, (в) 4 : 1, (1) heating, (2) cooling

щения нанокompозитов с соотношением металлов в прекурсор $\text{Ni} : \text{Co} = 4 : 1$ и $\text{Ni} : \text{Co} = 1 : 1$ свидетельствует о формировании твердого раствора NiCo на основе никеля, тогда как для состава $\text{Ni} : \text{Co} = 1 : 4$ формируются наночастицы твердого раствора на основе кобальта.

Результаты магнитных измерений нанокompозитов NiCo/C и исследования структуры и размеров наночастиц NiCo приведены в табл. 3.

Анализ влияния концентрации металлов в нанокompозитах на термомагнитную зависимость намагниченности показал незначительные отличия (рис. 10), что связано в первую очередь с однородным фазовым составом формирующегося композита.

На рис. 11 представлен анализ влияния соотношения металлов в нанокompозитах, синтезированных при $T_{\text{синт.}} = 800^\circ\text{C}$, на температурные зависимости намагниченности.

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

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

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

Заключение

Синтезированы металлоуглеродные нанокompозиты NiCo/C на основе полиакрилонитрила и гексагидратов хлорида никеля и кобальта под действием ИК-нагрева.

Установлено, что для нанокompозитов NiCo/C с соотношением металлов в прекурсор $\text{Ni} : \text{Co} = 1 : 4$ увеличение температуры синтеза от 350 до 800°C приводит к росту среднего размера кристаллитов от 34 до 76 нм, а также происходит увеличение параметра решетки от $0,3539$ до $0,3541$ нм, что свидетельствует о росте доли Co в сплаве.

Показано, что изменение соотношения металлов в прекурсор не приводит к существенным, наблюдаемым визуально, изменениям морфологии матрицы. Однако расчет распределения наночастиц металлов по размерам показал, что изменение концентрации металлов в прекурсор при одинаковой температуре синтеза существенно влияет на распределение наночастиц NiCo по размерам. Увеличение доли никеля в прекурсор от 20 до 80% при температуре синтеза 600°C приводит к смещению максимума пика распределения по размерам от 15 до 60 нм. С ростом концентрации металла в прекур-

соре происходит рост среднего размера наночастиц NiCo в составе нанокompозитов NiCo/C и увеличение концентрации наночастиц в углеродной матрице, что проявляется в росте намагниченности нанокompозитов NiCo/C.

Увеличение концентрации металлов в прекурсоры от 10 до 40 % (мас.) приводит к росту намагниченности насыщения от 5,94 до 26,7 А · м²/кг, а также уменьшению коэрцитивной силы с 386 до 287 Э. Увеличение доли Co от 20 до 80 % (мас.) приводит к росту намагниченности насыщения от 11,46 до 23,3 А · м²/кг.

Библиографический список

- Gondal M. A., Saleh T. A., Drmish Q. A. Synthesis of nickel oxide nanoparticles using pulsed laser ablation in liquids and their optical characterization // Appl. Sur. Sci. 2012. V. 258, Iss. 18. P. 6982—6986. DOI: 10.1016/j.apsusc.2012.03.147
- Lizunova A. A., Efimov A. A., Arsenov P. V., Ivanov V. V. Influence of the sintering temperature on morphology and particle size of silver synthesized by spark discharge // IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 2018. V. 307. P. 012081. DOI: 10.1088/1757-899X/307/1/012081
- Ming J. H., Bin L., Shu H. Magnetic field-induced solvothermal synthesis of one-dimensional assemblies of Ni Co alloy microstructures // Nano Research. 2008. V. 1. P. 303—313. DOI: 10.1007/s12274-008-8031-6
- Sudhakar P., Daniel B. S. S., Jeevanandam P. Synthesis of nanocrystalline Co-Ni alloys by precursor approach and studies on their magnetic properties // J. Magn. Magn. Mater. 2011. V. 323, Iss. 17. P. 2271—2280. DOI: 10.1016/j.jmmm.2011.04.006
- Shuaiwei Wen, Tao Yang, Naiqin Zhao, Liying Ma, Enzuo Liu. Ni-Co-Mo-O nanosheets decorated with NiCo nanoparticles as advanced electrocatalysts for highly efficient hydrogen evolution // Appl. Catalysis B: Environmental. 2019. V. 258. P. 117953. DOI: 10.1016/j.apcatb.2019.117953
- Yirong Zhu, Zhibin Wu, Mingjun Jing, Xuming Yang, Weixin Song, Xiaobo Ji. Mesoporous NiCo₂S₄ nanoparticles as high-performance electrode materials for supercapacitors // J. Power Sources. 2015. V. 273. P. 584—590. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.09.144
- Zhang L., Gu F. X., Chan J. M., Wang A. Z., Langer R. S., Farokhzad O. C. Nanoparticles in medicine: Therapeutic applications and developments // Clinical Pharmacology & Therapeutics. 2008. V. 83, Iss. 5. P. 761—769. DOI: 10.1038/sj.clpt.6100400
- Arsenov P. V., Vlasov I. S., Efimov A. A., Minkov K. N., Ivanov V. V. Aerosol jet printing of platinum microheaters for the application in gas sensors // IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 2019. V. 473. P. 012042. DOI: 10.1088/1757-899X/473/1/012042
- Efimov A. A., Arsenov P. V., Protas N. V., Minkov K. N., Urazov M. N., Ivanov V. V. Dry aerosol jet printing of conductive silver lines on a heated silicon substrate // IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 2018. V. 307. P. 012082. DOI: 10.1088/1757-899X/307/1/012082
- Arsenov P. V., Efimov A. A., Protas N. V., Ivanov V. V. Influence of the operating parameters of the needle-plate electrostatic precipitator on the size distribution of aerosol particles // IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 2018. V. 324. P. 012016. DOI: 10.1088/1757-899X/324/1/012016
- Danfeng Zhang, Fangxing Xu, Jin Lin, Zhenda Yang, Min Zhang. Electromagnetic characteristics and microwave absorption properties of carbon-encapsulated cobalt nanoparticles in 2–18-GHz frequency range // Carbon. 2014. V. 80. P. 103—111. DOI: 10.1016/j.carbon.2014.08.044
- Juan Xiong, Zhen Xiang, Jing Zhao, Lunzhou Yu, Erbiao Cui, Bowen Deng, Zhicheng Liu, Rui Liu, Wei Lu. Layered NiCo alloy nanoparticles/nanoporous carbon composites derived from bimetallic MOFs with enhanced electromagnetic wave absorption performance // Carbon. 2019. V. 154. P. 391—401. DOI: 10.1016/j.carbon.2019.07.096
- Cuiping Li, Jing Sui, Ziqiu Zhang, Xiaohui Jiang, Zhiming Zhang, Liangmin Yu. Microwave-assisted synthesis of tremella-like NiCo/C composites for efficient broadband electromagnetic wave absorption at 2–40-GHz // Chem. Eng. J. 2019. V. 375. P. 122017. DOI: 10.1016/j.cej.2019.122017
- Saichun Hu, Yuming Zhou, Man He, Qiang Liao, Haiyong Yang, Haifang Li, Ran Xu, Qinghua Ding. Hollow Ni-Co layered double hydroxides-derived NiCo-alloy@g-C₃N₄ microtubule with high-performance microwave absorption // Mater. Lett. 2018. V. 231. P. 171—174. DOI: 10.1016/j.matlet.2018.08.048
- Weichun Ye, Jiajia Fu, Qin Wang, Chunming Wang, Dsheng Xue. Electromagnetic wave absorption properties of NiCoP alloy nanoparticles decorated on reduced graphene oxide nanosheets // J. Magn. Mater. 2015. V. 395. P. 147—151. DOI: 10.1016/j.jmmm.2015.07.087
- Kozhitov L. V., Kuzmenko A. P., Kozhitov S. L., Muratov D. G., Harseev V. A., Rodionov V. V., Popkova A. V., Matveev K. E., Yakushko E. V. Influence of the ratio of metal composed nanocomposites Fe-Co/C on phase composition // J. Nano-Electron. Phys. 2013. V. 5, N 4. P. 04008.
- Kozhitov L. V., Muratov D. G., Yakushko E. V., Kozhitov S. L., Savchenko A. G., Shchetin I. V., Emelyanov S. G., Chervjakov L. M. The synthesis of metalcarbon nanocomposite Ni/C on the basis of polyacrylonitrile // J. Nano-Electron. Phys. 2013. V. 5, N 4. P. 04007.
- Kozhitov L. V., Bulatov M. F., Korovushkin V. V., Kostishin V. G., Muratov D. G., Shipko M. N., Emelyanov S. G., Yakushko E. V. The formation and study of the FeCo nanoparticles alloy in structure of metal-carbon nanocomposites FeCo/C // J. Nano-Electron. Phys. 2015. V. 7, N 4. P. 04103.
- Kozhitov L., Kuzmenko A., Muratov D., Rodionov V., Popkova A., Yakushko E., Dobromyslov M. Influence of structural features and physico-chemical properties of metal-carbon nanocomposites with ferromagnetic metal inclusions on microwave radiation // J. Nano-Electron. Phys. 2014. V. 6, N 3. P. 03024.
- Muratov D. G., Kozhitov L. V., Emelyanov S. G., Yakushko E. V., Bulatov M. F. The influence of synthesis temperature on the structure, composition and magnetic properties of nanocomposites NiCo/C // J. Nano-Electron. Phys. 2015. V. 7, N 4. P. 04071
- Yakushko E. V., Kozhitov L. V., Muratov D. G., Kostishin V. G. NiCo/C nanocomposites: Synthesis and magnetic properties // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. V. 61, N 12. P. 1591—1595. DOI: 10.1134/S0036023616120202
- Ghimbeu C. M., Le Meins J.-M., Zlotea C., Vidal L., Schroedj G., Latroche M., Vix-Guterl C. Controlled synthesis of NiCo nanoalloys embedded in ordered porous carbon by a novel soft-template strategy // Carbon. 2014. V. 67. P. 260—272. DOI: 10.1016/j.carbon.2013.09.089
- Тарасевич Ю. Ю. Перколяция: теория, приложения, алгоритмы. М.: Либроком, 2011. 116 с.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-00403, а также при финансовой поддержке стипендии Президента Российской Федерации для молодых ученых и аспирантов № СП-691.2019.1 и Гранта Президента № МК-2483.2019.3.

Статья поступила в редакцию 18 октября 2019 г.

Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering. 2019, vol. 22, no. 2, pp. 92—103.
DOI: 10.17073/1609-3577-2019-2-92-103

The controllable magnetic properties of NiCo/C nanocomposites

E. V. Yakushko^{1,§}, L. V. Kozhitov¹, D. G. Muratov^{1,2}, D. Yu. Karpenkov³, A. V. Popkova⁴

¹ *National University of Science and Technology MISiS,
4 Leninsky Prospekt, Moscow 119049, Russia*

² *A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, RAS,
29 Leninsky Prospekt, Moscow 119991, Russia*

³ *Lomonosov Moscow State University, 1 Leninskie Gory, Moscow 119991, Russia*

⁴ *Tver State University, 33 Zhelyabova Str., Tver 170100, Russia*

Annotation. The NiCo/C metal–carbon nanocomposites based on the NiCl₂/CoCl₂/Polyacrylonitrile (PAN) precursors were synthesized using IR heating. The results of studies of NiCo/C nanocomposites by X–ray phase analysis, transmission electron microscopy, and vibration magnetometry showed the dependence of the structure and properties of NiCo/C nanocomposites on the synthesis temperature, concentration, and metal ratio in the precursor. According to the results of the X–ray phase analysis, it was found that during the IR pyrolysis of the precursor, NiCo metal nanoparticles are stabilized in the carbon matrix, an increase in the synthesis temperature from 350 to 800 °C leads to an increase in the average size of nio nanoparticles from 10 to 80 nm, it is established that the formation of the alloy occurs due to the gradual dissolution of cobalt in nickel with the simultaneous transition of cobalt from the hcp modification to FCC. The structure of nanocomposites was shown by transmission electron microscopy of samples synthesized at 600 °C. It was found that with an increase in the metal concentration in the precursor from 10 to 40 wt.%, the average size of NiCo nanoparticles increases and the concentration of nanoparticles in the carbon matrix increases. The study of the magnetic properties of nanocomposites showed that with an increase in the content of metals in the precursor from 10 to 40 wt.%, an almost linear increase in the saturation magnetization from 5.94 to 25.7 A · m²/kg is observed. A change in the ratio of metals from Ni : Co = 4 : 1 to Ni : Co = 1 : 4 causes an increase in magnetization from 11.46 to 23.3 A · m²/kg.

Keywords: nanocomposites, magnetic nanoparticles, nanomaterials, NiCo, IR heating, polymer nanomaterials

References

- Gondal M. A., Saleh T. A., Drmosh Q. A. Synthesis of nickel oxide nanoparticles using pulsed laser ablation in liquids and their optical characterization. *Appl. Sur. Sci.*, 2012, vol. 258, no. 18, pp. 6982—6986. DOI: 10.1016/j.apsusc.2012.03.147
- Lizunova A. A., Efimov A. A., Arsenov P. V., Ivanov V. V. Influence of the sintering temperature on morphology and particle size of silver synthesized by spark discharge. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, 2018, vol. 307, p. 012081. DOI: 10.1088/1757-899X/307/1/012081
- Ming J. H., Bin L., Shu H. Magnetic field–induced solvothermal synthesis of one–dimensional assemblies of Ni Co alloy microstructures. *Nano Research*, 2008, vol. 1, pp. 303—313. DOI: 10.1007/s12274-008-8031-6
- Sudhakar P., Daniel B. S. S., Jeevanandam P. Synthesis of nanocrystalline Co–Ni alloys by precursor approach and studies on their magnetic properties. *J. Magn. Magn. Mater.*, 2011, vol. 323, no. 17, pp. 2271—2280. DOI: 10.1016/j.jmmm.2011.04.006
- Shuaiwei Wen, Tao Yang, Naiqin Zhao, Liying Ma, Enzuo Liu. Ni–Co–Mo–O nanosheets decorated with NiCo nanoparticles as advanced electrocatalysts for highly efficient hydrogen evolution. *Appl. Catalysis B: Environmental*, 2019, vol. 258, p. 117953. DOI: 10.1016/j.apcatb.2019.117953
- Yirong Zhu, Zhibin Wu, Mingjun Jing, Xuming Yang, Weixin Song, Xiaobo Ji. Mesoporous NiCo₂S₄ nanoparticles as high–performance electrode materials for supercapacitors. *J. Power Sources*, 2015, vol. 273, pp. 584—590. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.09.144

Information about authors:

Egor V. Yakushko^{1,§}: Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor (yakushko@misis.ru); **Lev V. Kozhitov¹**: Dr. Sci. (Eng.), Professor (kozhitov@misis.ru); **Dmitry G. Muratov^{1,2}**: Cand. Sci. (Eng.) (muratovdg@yandex.ru); **Dmitry Yu. Karpenkov³**: Cand. Sci. (Phys.–Math.), Researcher; **Alena V. Popkova⁴**: Cand. Sci. (Eng.), Senior Researcher

§ Corresponding author

- Zhang L., Gu F. X., Chan J. M., Wang A. Z., Langer R. S., Farokhzad O. C. Nanoparticles in medicine: Therapeutic applications and developments. *Clinical Pharmacology & Therapeutics*, 2008, vol. 83, no. 5, pp. 761—769. DOI: 10.1038/sj.clpt.6100400
- Arsenov P. V., Vlasov I. S., Efimov A. A., Minkov K. N., Ivanov V. V. Aerosol jet printing of platinum microheaters for the application in gas sensors. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, 2019, vol. 473, p. 012042. DOI: 10.1088/1757-899X/473/1/012042
- Efimov A. A., Arsenov P. V., Protas N. V., Minkov K. N., Urazov M. N., Ivanov V. V. Dry aerosol jet printing of conductive silver lines on a heated silicon substrate. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, 2018, vol. 307, p. 012082. DOI: 10.1088/1757-899X/307/1/012082
- Arsenov P. V., Efimov A. A., Protas N. V., Ivanov V. V. Influence of the operating parameters of the needle–plate electrostatic precipitator on the size distribution of aerosol particles. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, 2018, vol. 324, p. 012016. DOI: 10.1088/1757-899X/324/1/012016
- Danfeng Zhang, Fangxing Xu, Jin Lin, Zhenda Yang, Min Zhang. Electromagnetic characteristics and microwave absorption properties of carbon–encapsulated cobalt nanoparticles in 2–18–GHz frequency range. *Carbon*, 2014, vol. 80, pp. 103—111. DOI: 10.1016/j.carbon.2014.08.044
- Juan Xiong, Zhen Xiang, Jing Zhao, Lunzhou Yu, Erbiao Cui, Bowen Deng, Zhicheng Liu, Rui Liu, Wei Lu. Layered NiCo alloy nanoparticles/nanoporous carbon composites derived from bimetallic MOFs with enhanced electromagnetic wave absorption performance. *Carbon*, 2019, vol. 154, pp. 391—401. DOI: 10.1016/j.carbon.2019.07.096
- Cuiping Li, Jing Sui, Ziqiu Zhang, Xiaohui Jiang, Zhiming Zhang, Liangmin Yu. Microwave–assisted synthesis of tremella–like NiCo/C composites for efficient broadband electromagnetic wave absorption at 2–40 GHz. *Chem. Eng. J.*, 2019, vol. 375, p. 122017. DOI: 10.1016/j.cej.2019.122017
- Saichun Hu, Yuming Zhou, Man He, Qiang Liao, Haiyong Yang, Haifang Li, Ran Xu, Qinghua Ding. Hollow Ni–Co layered double hydroxides–derived NiCo–alloy@g–C₃N₄ microtubule with high–performance microwave absorption. *Mater. Lett.*, 2018, vol. 231, pp. 171—174. DOI: 10.1016/j.matlet.2018.08.048

15. Weichun Ye, Jiajia Fu, Qin Wang, Chunming Wang, Desheng Xue. Electromagnetic wave absorption properties of NiCoP alloy nanoparticles decorated on reduced graphene oxide nanosheets. *J. Magn. Magn. Mater.*, 2015, vol. 395, pp. 147—151. DOI: 10.1016/j.jmmm.2015.07.087
16. Kozhitov L. V., Kuzmenko A. P., Kozhitov S. L., Muratov D. G., Harseev V. A., Rodionov V. V., Popkova A. V., Matveev K. E., Yakushko E. V. Influence of the ratio of metal composed nanocomposites Fe–Co/C on phase composition. *J. Nano–Electron. Phys.*, 2013, vol. 5, no. 4, p. 04008.
17. Kozhitov L. V., Muratov D. G., Yakushko E. V., Kozhitov S. L., Savchenko A. G., Shchetinin I. V., Emelyanov S. G., Chervjakov L. M. The synthesis of metalcarbon nanocomposite Ni/C on the basis of polyacrylonitrile. *J. Nano–Electron. Phys.*, 2013, vol. 5, no. 4, p. 04007.
18. Kozhitov L. V., Bulatov M. F., Korovushkin V. V., Kostishin V. G., Muratov D. G., Shipko M. N., Emelyanov S. G., Yakushko E. V. The formation and study of the FeCo nanoparticles alloy in structure of metal–carbon nanocomposites FeCo/C. *J. Nano–Electron. Phys.*, 2015, vol. 7, no. 4, p. 04103.
19. Kozhitov L., Kuzmenko A., Muratov D., Rodionov V., Popkova A., Yakushko E., Dobromyslov M. Influence of structural features and physico–chemical properties of metal–carbon nanocomposites with ferromagnetic metal inclusions on microwave radiation. *J. Nano–Electron. Phys.*, 2014, vol. 6, no. 3, p. 03024.
20. Muratov D. G., Kozhitov L. V., Emelyanov S. G., Yakushko E. V., Bulatov M. F. The influence of synthesis temperature on the structure, composition and magnetic properties of nanocomposites NiCo/C. *J. Nano–Electron. Phys.*, 2015, vol. 7, no. 4, p. 04071
21. Yakushko E. V., Kozhitov L. V., Muratov D. G., Kostishin V. G. NiCo/C nanocomposites: Synthesis and magnetic properties. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2016, vol. 61, no. 12, pp. 1591—1595. DOI: 10.1134/S0036023616120202
22. Ghimbeu C. M., Le Meins J.–M., Zlotea C., Vidal L., Schroddj G., Latroche M., Vix–Guterl C. Controlled synthesis of NiCo nanoalloys embedded in ordered porous carbon by a novel soft–template strategy. *Carbon*, 2014, vol. 67, pp. 260—272. DOI: 10.1016/j.carbon.2013.09.089
23. Tarasevich Yu. Yu. *Perkolyatsiya: teoriya, prilozheniya, algoritmy* [Percolation: theory, applications, algorithms]. Moscow: Librocom, 2011, 116 p. (In Russ.)

Acknowledgments.

The study was carried out with the financial support of the Russian Foundation for Basic Research in the framework of the scientific project No. 18–33–00403, as well as with the financial support of the scholarship of the President of the Russian Federation for young scientists and graduate students No. SP–691.2019.1 and President’s Grant No. MK–2483.2019.3.

Received October 18, 2019