

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2023-89-1-35-45>

ИССЛЕДОВАНИЕ РАДИОПОГЛОЩЕНИЯ МЕТАЛЛ-УГЛЕРОДНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ (ОБЗОР)

© Дмитрий Геннадьевич Муратов^{1,2}, Лев Васильевич Кожитов^{1*},
Алёна Васильевна Попкова³, Евгений Юрьевич Коровин⁴,
Егор Владимирович Якушко⁵, Муслим Русланович Бакиров¹

¹ Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Россия, 119049, Москва, Ленинский просп., д. 4; *e-mail: kozitov@rambler.ru

² Институт нефтехимического синтеза имени А. В. Топчиева РАН, Россия, 119991, Москва, Ленинский просп., д. 29.

³ НИИ НПО «ЛУЧ», Россия, 142103, Московская обл., г. Подольск, Железнодорожная ул., д. 24.

⁴ Национальный исследовательский томский государственный университет, Россия, 634050, г. Томск, просп. Ленина, д. 36.

⁵ Московский политехнический университет, Россия, 107023, Москва, Большая Семеновская ул., д. 38.

*Статья поступила 19 мая 2022 г. Поступила после доработки 25 июня 2022 г.
Принята к публикации 26 сентября 2022 г.*

Развитие технологии синтеза магнитных наночастиц металлов и сплавов открыло возможность их применения в области радиопоглощающих материалов. В работе представлен обзор результатов исследований свойств нанокompозитов, приведена методика синтеза металл-углеродных нанокompозитов пиролизом с использованием инфракрасного нагрева, исследованы зависимости магнитных, электромагнитных и радиопоглощающих свойств полученных нанокompозитов от температуры синтеза и концентрации металла. Кроме того, проанализированы способы управления радиопоглощающими свойствами гибридных композитов и улучшения согласования электромагнитного импеданса, представлен сравнительный анализ эффективности поглощения электромагнитного излучения нанокompозитами FeCo/C, синтезированными различными методами. Показано, что выбранные металлы, сплавы (FeCo) и углеродный материал эффективны для изоляции магнитных наночастиц при создании гибридных радиопоглощающих композитов. Управление морфологией и свойствами металл-углеродных нанокompозитов возможно посредством применения тех или иных подходов к синтезу, варьирования составов прекурсоров и ориентацией наночастиц FeCo, синтезированных в виде чешуек в композите. Полученные результаты могут быть использованы для совершенствования методики применения нанокompозитов FeCo/C, полученных пиролизом металл-органических прекурсоров на основе полиакрилонитрила, в области радиопоглощающих материалов.

Ключевые слова: наночастицы FeCo; нанокompозиты FeCo/C; полиакрилонитрил; углеродная матрица; намагнитченность насыщения; тангенс потерь; согласование импеданса; потери на отражение.

STUDY OF THE RADAR ABSORPTION OF METAL-CARBON NANOCOMPOSITES (REVIEW)

© Dmitry G. Muratov^{1,2}, Lev V. Kozhitov^{1*}, Alena V. Popkova³, Evgeny Yu. Korovin⁴,
Egor V. Yakushko⁵, Muslim R. Bakirov¹

¹ National Research Technological University "MISIS", 4, Leninsky prosp., Moscow, 119049, Russia; *e-mail: kozitov@rambler.ru

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

³ NII NPO "LUCH", 24, Zheleznodorozhnaya ul., Podolsk, Moscow obl., 142103, Russia.

⁴ National Research Tomsk State University, 36, prosp. Lenina, Tomsk, 634050, Russia.

⁵ Moscow Polytechnic University, 38, Bolshaya Semyonovskaya ul., Moscow, 107023, Russia.

Received May 19, 2022. Revised June 25, 2022. Accepted September 26, 2022.

Development of the technology for the synthesis of magnetic nanoparticles of metals and alloys has opened up the possibility of their use in the field of radar-absorbing materials (RAM). The results of studying the properties of nanocomposites, method for the synthesis of metal-carbon nanocomposites by pyrolysis using infrared heating are reviewed. The magnetic, electromagnetic, and radar-absorbing properties of the obtained nanocomposites depending on the synthesis temperature and metal concentration were studied. It is shown that the chosen metals, alloys (FeCo) and carbon material are effective for isolating magnetic nanoparticles when developing hybrid radar-absorbing composites. Moreover, methods for control-

ling the radar-absorbing properties of hybrid composites and the prospects for improving the impedance matching are considered. An analysis of the efficiency of absorption of electromagnetic radiation by FeCo/C nanocomposites synthesized by different methods is presented. The possibility of controlling the morphology and properties of metal-carbon nanocomposites using certain approaches to synthesis, varying the compositions of precursors, and the orientation of FeCo nanoparticles synthesized in the form of flakes in the composite has been revealed. The results of the study can be used to improve the technique of using FeCo/C nanocomposites obtained by pyrolysis of organometallic precursors based on polyacrylonitrile in the field of radar-absorbing materials.

Keywords: FeCo nanoparticles; FeCo/C nanocomposites; polyacrylonitrile; carbon matrix; saturation magnetization; loss tangent; impedance matching; reflection loss.

Введение

Разработка новых радиопоглощающих материалов обусловлена ростом количества источников электромагнитных волн (ЭМВ) в СВЧ-диапазоне, создающих мощный электромагнитный фон в городской среде, жилых и промышленных помещениях, а также введением более строгих норм по снижению электромагнитного загрязнения и экранированием помех в области электронной связи. Вместе с тем такие материалы должны отвечать определенным требованиям (по удельному весу, широкополосности, коэффициенту поглощения при заданном коэффициенте отражения) [1].

Как правило, выбор материала, поглощающего электромагнитное излучение (ЭМИ), определяется его способностью к поглощению и возможностью согласования собственного импеданса материала поглотителя Z_{in} с импедансом в свободном пространстве Z_0 . Согласование импеданса важно для ослабления ЭМВ, так как когда $|Z_{in}/Z_0|$ близко к единице, ЭМВ могут проникать в радиопоглощающий материал практически без отражения. Если входной импеданс не согласован, то падающие ЭМВ будут отражаться от поверхности поглотителя, что приводит к низкой эффективности материала.

Отметим, что с точки зрения механизмов радиопоглощения современная тенденция создания эффективных поглотителей ЭМИ — комбинирование диэлектрических и магнитных материалов, чтобы диэлектрические и магнитные потери находились в пределах оптимального согласования импеданса [2, 3].

Наиболее предпочтительный вариант согласования — минимизация разницы в значениях диэлектрической и магнитной проницаемостей. Такой материал обеспечивает резкое снижение амплитуды отраженной ЭМВ при переходе из воздуха в поглотитель [4]. Комбинация диэлектрических и магнитных материалов будет способствовать согласованию импеданса, что в свою очередь может обеспечить сопоставимые значения комплексных диэлектрической и магнитной проницаемостей.

Магнитомягкие металлы и их сплавы часто выбирают в качестве основы радиопоглощающих

материалов вследствие высоких значений намагниченности насыщения и достаточно высокой магнитной проницаемости. Однако при использовании только металлов в диапазоне высоких частот эффект вихревых токов может препятствовать повышенной проницаемости. Кроме того, необходимо изолирование магнитных наночастиц металла с помощью диэлектрического немагнитного материала (например, оксида) [5]. Существуют и другие трудности. Так, наночастицы магнитных металлов и сплавов зачастую получают в углеродной матрице или углеродной оболочке, включая углеродные нанотрубки (УНТ) и нановолокна (УНВ), графен, активированный уголь, аморфный углерод. Это проводящие материалы, что с точки зрения вихревых токов неэффективно, но в то же время электропроводность, например, активированного угля относительно металла невысока.

Высокая дисперсность таких материалов обеспечивает значительную протяженность границ раздела между частицами углерода и позволяет стабилизировать наночастицы металлов. В результате нанокompозиты типа Me/C можно рассматривать как эффективный магнитный компонент-наполнитель с наночастицами металлов для диэлектрической основы радиопоглощающего материала. Преимуществами в этом случае будут: малый удельный вес, химическая стойкость, т.е. совместимость с большинством диэлектрических основ радиопоглощающих материалов, стабильность магнитных свойств, более широкие возможности контроля диэлектрической проницаемости за счет минимум трех типов материалов в композите с разными электрофизическими свойствами. Такая комбинация может предоставлять более широкие возможности адаптации для конкретных задач. Помимо этого, углеродные материалы обладают достаточно высокой электро- и теплопроводностью, что определяет их использование при создании углерод-полимерных радиопоглощающих композитов, работающих за счет диэлектрических потерь [6].

Как типичный материал с диэлектрическими потерями, чистые углеродные материалы имеют неудовлетворительную характеристику согласования импеданса, вследствие их высокой диэлек-

трической и низкой магнитной проницаемостей, что обычно приводит к слабым характеристикам поглощения микроволн и узкой полосе поглощения. Это ограничивает их практическое применение для поглощения микроволнового излучения [7 – 9]. Совмещение положительных качеств углеродных и магнитных материалов в перспективе может повысить эффективность радиопоглощающих материалов [10 – 13].

Для синтеза магнитных металл-углеродных нанокомпозитов часто используют в качестве ядра нанокомпозита магнитомягкие металлы (Fe, Co, Ni) и их сплавы (FeCo, FeNi, NiCo, FeCoNi) с высокой намагниченностью насыщения, а также углеродные материалы различной структуры и полимеры [14]. Характеристики и величины коэффициентов поглощения микроволн таких материалов определяются комплексными магнитной и диэлектрической проницаемостями, согласованием импеданса и микроструктурой поглотителей.

С помощью проведенных исследований удалось создать нанокапсульные поглотители микроволн со структурой ядро – оболочка, в которых магнитные наночастицы металла (сплава) действуют как ядро, а диэлектрические материалы — как оболочки нанокапсульных поглотителей [15]. Известно, что при оптимальном сочетании свойств величины относительных комплексных диэлектрической и магнитной проницаемостей сопоставимы. В этом случае собственный импеданс материала приближается к импедансу в свободном пространстве, а отражение ЭМВ от поверхности материала становится очень низким [16, 17].

Цель работы — обзор современных тенденций управления свойствами нанокомпозитов FeCo/C.

Способы управления радиопоглощающими свойствами нанокомпозитов FeCo/C

Модификация морфологии наночастиц металлов и сплавов — эффективный способ управления радиопоглощающими свойствами гибридных композитов, в частности, потерями на отражение, которые связаны с эффектами многократного рассеяния. Выбирая метод синтеза, можно получать наночастицы FeCo той или иной морфологии (сфера, нанопровод, нановолокно, перекрывающиеся наноластины, кубы, чешуйки) [18 – 23].

Одна из проблем использования магнитных наночастиц — их высокая химическая активность, которая определяется вкладом удельной

поверхности по отношению к объему и приводит к окислению на воздухе и агломерации. Покрытие наночастиц углеродом снижает взаимодействие между ними, однако заметим, что невысокий уровень кристалличности и дефекты оболочек графита воздействуют отрицательно на эффект защиты и диамагнитный вклад наночастиц, особенно при их малом (<8 нм) размере [24, 25].

Синтезированные наночастицы металлов или сплавов группы железа, не защищенные оболочкой, на воздухе окисляются с образованием оксидной пленки, что ведет к значительной потере ферромагнитных свойств. Графитовая же оболочка наночастиц FeCo приводит только к уменьшению удельной намагниченности насыщения и более высокой частоте собственного естественно-го ферромагнитного резонанса (ЕФМР) по сравнению с объемным материалом. Графитовое покрытие существенно улучшает поглощение ЭМВ, что обусловлено действием таких механизмов, как диэлектрические и магнитные потери [26].

Управление электромагнитными свойствами наночастиц в нанокомпозитах или системах ядро – оболочка определяется также взаимодействием магнитная наночастица — матрица, при котором величина дипольных взаимодействий в значительной степени зависит от текстурных характеристик матрицы, в которой диспергированы наномангнитные частицы [27]. Для защиты ферромагнитных наночастиц сплавов в качестве оболочки применяют углерод в различных морфологиях: наностружки, нанотрубки и нановолокна. Это улучшает радиопоглощающие свойства [28 – 31].

Основное преимущество использования гибридных нанокомпозитов — увеличение относительных комплексных магнитной и диэлектрической проницаемостей. Механизмы, повышающие комплексную проницаемость, включая подавление вихревых токов, влияют на уменьшение обратного отражения и рост магнитной кристаллической анизотропии, влияющей на частоту резонанса. Повышению комплексной диэлектрической проницаемости способствуют поляризация между магнитными и диэлектрическими фазами, естественная электронная релаксация диэлектрической фазы [32].

Результаты сравнительного анализа эффективности поглощения ЭМИ нанокомпозитами FeCo/C, синтезированными различными методами, представлены в табл. 1.

Видно, что с помощью подбора метода синтеза и его параметров можно управлять электромагнитными свойствами нанокомпозитов FeCo/C.

Синтез металл-углеродных нанокомпозитов FeCo/C пиролизом прекурсоров (солей металлов и полиакрилонитрила) с использованием ИК-нагрева

Использование для получения и стабилизации наночастиц FeCo углеродных носителей с различной морфологией и структурой обеспечивает широкие возможности для управления диэлектрической и магнитной проницаемостями.

Применяя разработанную методику синтеза нанокомпозитов Me/C, можно получать одновременно без введения восстановителя в одном процессе наночастицы и углеродную матрицу, защищающую их от окисления. Преимущества данного подхода: одностадийный процесс пиролиза, отсутствие необходимости в использовании восстановительных газовых или жидких сред, возможность синтеза нанокомпозитов в неглубоком вакууме и в инертной атмосфере при атмосфер-

Таблица 1. Сравнительные характеристики различных материалов с наночастицами FeCo

Table 1. Comparative characteristics of different materials with FeCo nanoparticles

Нанокомпозит	Минимальные потери на отражение $RL_{\min}$, дБ	Толщина поглотителя d , мм	Диапазон частот при $RL < -10$ дБ, ГГц
FeCo/C [35]	-32,9	2,0	3,2 – 18,0
Прекурсор (ПР): берлинская лазурь, хлорид кобальта, железа хлорид гексагидрат, соляная кислота, гексацианоферрат калия, гексацианокобальтат кобальта. Метод синтеза (МС): пиролиз ($T_{\text{син}} = 700$ °C). Форма наночастиц (ФНЧ): кристаллики кубической формы (размер 50 – 200 нм). Свойства: намагниченность насыщения — $154,8 \text{ A} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$			
FeCo/C [40]	-73,8	3,0	4,0 – 18,0
ПР: резорцин, полиэтиленоксид, полипропиленоксид, этанол, соляная кислота, хлорид железа, хлорид кобальта. МС: пиролиз ($T_{\text{син}} = 700$ °C). ФНЧ: гексагональные частицы (средний размер — 15 нм). Свойства: намагниченность насыщения — $74,8 \text{ A} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$			
FeCo/C гибридные нановолокна (ГНВ) [33]	-47,5	3,0	7,2 – 18,0
ПР: полиакрилонитрил, ацетилацетонат железа, ацетилацетонат кобальта, диметилформамид. МС: электроспиннинг (напряжение — 15 кВ), стабилизация ($T = 250$ °C), карбонизация ($T = 1000$ °C). ГНВ, состоящее из нанотрубок (средний диаметр нанотрубок — 450 нм). Свойства: намагниченность насыщения — $57,7 \text{ A} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$			
FeCo/УНТ [20]	-59,0	2,0	10,1 – 16,1
ПР: нонагидрат нитрат железа, тетрагидрат ацетат кобальта, этанол, деионизированная вода, поливинилпирролидон. МС: электроспиннинг (напряжение — 16 кВ), обработка ($T = 500, 600$ °C). ФНЧ: кристаллы (средний размер — 14,9 нм). Свойства: намагниченность насыщения — $88,9 \text{ A} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$			
FeCo/C [41]	-38,9	2,0	4,0 – 18,0
ПР: железа хлорид тетрагидрат, кобальта хлорид гексагидрат, этанол, цитрат. МС: пиролиз ($T_{\text{син}} = 700$ °C). ФНЧ: кристаллы (максимальный размер — 200 нм). Свойства: максимальная намагниченность насыщения — $188,9 \text{ A} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$			
FeCo/C наночешуйки [23]	-48,2	2,1	2,5 – 12,0
ПР: сульфат железа, хлорид кобальта, гидроксид натрия, деионизированная вода, этанол, гидразин. МС: кальцинирование ($T = 450$ °C). ФНЧ: шестиугольные наночешуйки (средний размер — 100 нм). Свойства: максимальная намагниченность насыщения — $140 \text{ A} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$			
FeCo/C нанокapsулы [42]	-44,8	3,0	5,2 – 15,9
ПР: куски чистых 99,9 % Fe, Co, Al, вольфрам, газовая смесь аргона и водорода. МС: модифицированный метод дугового разряда (сила тока — 80 А) в течение 5 ч. ФНЧ: сферическая (средний размер — 30 нм). Свойства: намагниченность насыщения — $207 \text{ A} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$			
FeCo/C/ $m\text{SiO}_2$ [43]	-46,79	3,5	9,2 – 18,0
ПР: сульфат железа, хлорид кобальта, гидроксид натрия, гидразин, циклогексан. МС: кальцинирование ($T = 700$ °C), ФНЧ: кристаллической формы (средний размер — 400 нм). Свойства: намагниченность насыщения — $37,8 \text{ A} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$			
FeCo/C/CNGs композит [44]	-67,8	2,0	11,0 – 16,3
ПР: гексацианоферрат, нитрат кобальта, деионизированная вода, цитрат натрия, этанол. МС: пиролиз ($T_{\text{син}} = 700$ °C). ФНЧ: кубическая (средний размер — 100 нм). Свойства: максимальная намагниченность насыщения — $105,9 \text{ A} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$			
FeCo/C [34]	-53,6	2,5	10,4 – 16,4
ПР: хлорид железа, хлорид кобальта, диметилформамид бензолдикарбоновая кислота. МС: пиролиз ($T_{\text{син}} = 600, 700, 800$ °C). ФНЧ: круглая (средний диаметр — 500 нм). Свойства: максимальная намагниченность насыщения — $166,1 \text{ A} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$			

ном давлении. Воспроизводимость, в отличие от методов, основанных на пиролизе биомассы различного состава, обеспечивается использованием синтетических либо полусинтетических полимеров с известной структурой и свойствами.

Для синтеза нанокompозитов FeCo/C используют такие полимеры, как полиакрилонитрил (ПАН), поливиниловый спирт, хитозан [36 – 38]. В данном случае будем рассматривать материалы (нанокompозиты) на основе ПАН, поскольку электромагнитные и радиопоглощающие свойства исследовались именно для них.

ПАН традиционно используют для получения высококачественных углеродных волокон, поэтому процесс термических превращений и карбонизации достаточно хорошо изучен и описан [39]. В процессе термообработки ПАН претерпевает ряд химических превращений, и в результате карбонизации образуется углеродный материал, который можно отнести к нанокристаллическим углеродным материалам.

Полимерная цепь ПАН представляет собой углеводородную цепь с боковыми нитрильными группами, за счет которых могут осуществляться межмолекулярные сшивки и взаимодействие с соединениями металлов. Наличие у атома азота пяти электронов на внешней оболочке, из которых во взаимодействии с углеродом задействовано только три, способствует тому, что переходные металлы группы железа (Fe, Co, Ni) из-за высоких координационных чисел способны образовывать комплексы с нитрильными группами полимера. Это дает возможность равномерно распределять металл в объеме полимера, а также уменьшать диффузию и агломерацию металлов в процессе пиролиза. Кроме того, в присутствии металлов в ПАН при термообработке могут формироваться сложные углеродные структуры, существенным образом влияющие на свойства получаемых нанокompозитов.

Процесс синтеза нанокompозитов на основе ПАН состоит из двух основных этапов: подготовки и пиролиза ПР. Схема получения металл-углеродных нанокompозитов FeCo/C на основе ПАН приведена на рис. 1.

Для синтеза металлоорганических ПР использовали: ПАН ($M_n = 150 - 200$ тыс. ат. ед.), ацетилацетонат железа (III) ($C_{15}H_{21}FeO_6$)-Fe_{ac,ac}, ацетат кобальта (II) четырехводный ($Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$)-Co_{ac}. В качестве растворителя применяли диметилформамид.

Для получения нанокompозитов FeCo/C ПР подвергали ступенчатому ИК-нагреву (нагрев до 150 °C, выдержка — 15 мин; нагрев до 200 °C, выдержка — 15 мин; нагрев до необходимой температуры (500 – 900 °C), выдержка — 5 мин). Нагрев проводили в инертной атмосфере (Ar, скорость нагрева — 50 °C/мин).

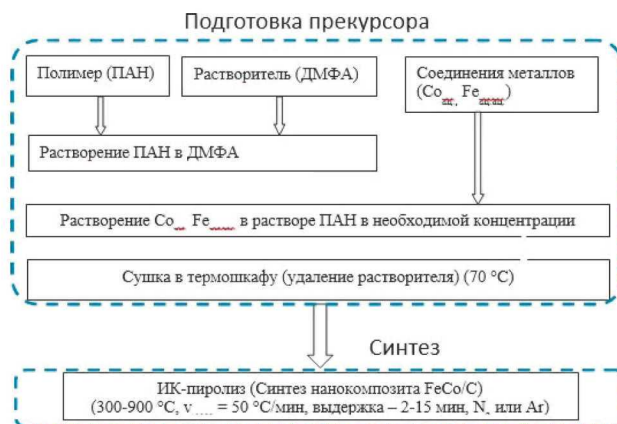


Рис. 1. Схема процесса получения нанокompозитов FeCo/C на основе ПАН

Fig. 1. Scheme of the process for obtaining FeCo/C nanocomposites based on PAN

В процессе ИК-пиролиза ПАН и формирования углеродной матрицы на его основе выделяется значительное количество газообразных продуктов (включая H_2 , NH_3 , CO) — восстановителей для соединений металлов. Поскольку выделение газообразных восстановителей происходит в твердой фазе по месту присутствия солей металлов, то их восстановление также осуществляется в твердой фазе полимера (*in situ*), причем в процессе восстановления могут участвовать атомарный водород и иные радикалы, образующиеся за счет деструкции основной полимерной цепи при ИК-нагреве.

Анализ результатов РФА (рис. 2) показал, что при температуре синтеза 600 – 800 °C во всех случаях наблюдаются четко выраженные рефлексы сплава FeCo ($2\theta = 45, 65,3, 82,7, 99,4, 117^\circ$).

Расчеты параметра решетки показали, что состав наночастиц сплава FeCo соответствует $Fe_{0,5}Co_{0,5}$ при $T_{\text{синт}} = 800$ °C. Кроме того, с ростом температуры синтеза наблюдается увеличение размеров области когерентного рассеяния (ОКР) кристаллитов наночастиц с 8 до 19 нм. Средние размеры наночастиц и ОКР практически совпадают (табл. 2).

С повышением $T_{\text{синт}}$ наблюдается также рост интенсивности пика ($2\theta = 29^\circ$), отвечающего углеродной матрице нанокompозита, что связано с графитизацией и формированием ее нанокристаллической структуры. Средний размер кристаллитов матрицы увеличивается с ростом $T_{\text{синт}}$ от ~2 – 3 до ~4 – 5 нм в исследуемом интервале температур. Это существенным образом сказывается на магнитных, электромагнитных и радиопоглощающих свойствах нанокompозитов.

Комплексные значения магнитной и диэлектрической проницаемостей определяли резонаторным методом на прямоугольном многомодовом

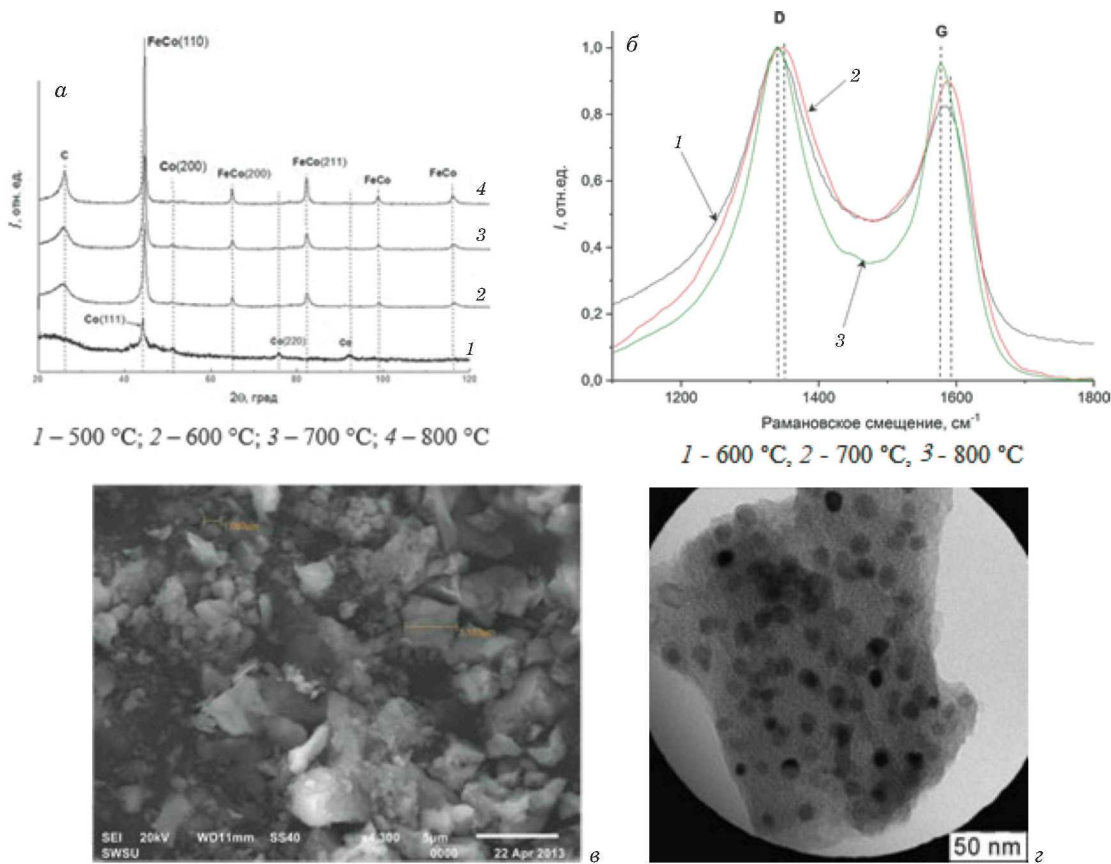


Рис. 2. Дифрактограммы (а) и приведенные КР-спектры (б) нанокompозитов FeCo/C (Fe:Co = 1:1, $C_{Me} = 20\%$ масс., CrKa), синтезированных при различных температурах, СЭМ (в) и ПЭМ (г) нанокompозита FeCo/C (Fe:Co = 1:1, $C_{Me} = 20\%$ масс., $T_{сint} = 700\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Fig. 2. X-ray diffraction patterns (a) and Raman spectra (b) of FeCo/C nanocomposites patterns (Fe:Co = 1:1, $C_{Me} = 20\%$ wt., CrKa) synthesized at different temperatures, SEM (c), and TEM (d) of the FeCo/C nanocomposite (Fe:Co = 1:1, $C_{Me} = 20\%$ wt., $T_{synt} = 700^{\circ}\text{C}$)

вом резонаторе. В качестве СВЧ-генератора и индикатора использовали векторный анализатор цепей E 8363 B (Agilent Technologies). Измерения проводили на уплотненных порошках нанокompозитов сопоставимого гранулометрического состава без использования пластификаторов.

На рис. 3 представлены результаты измерения комплексной проницаемости нанокompози-

тов в зависимости от содержания металлов и температуры синтеза [18]. Отметим, что спектры магнитной проницаемости отражают резонансный тип колебания магнитной системы под вынуждающим воздействием ЭМИ. Резонансный тип взаимодействия относится к добротным системам, поэтому имеет относительно небольшую ширину резонансной линии.

Таблица 2. Характеристики фазового и химического состава нанокompозитов FeCo/C

Table 2. Characteristics of the phase and chemical composition of FeCo/C

Температура синтеза, °C	Соотношение металлов, %		Содержание металлов, % масс.	Металлические фазы	Период решетки, нм	Средний размер наночастиц, нм	Средний размер ОКР, нм
	Fe	Co					
400	49	51	19,5	ГЦК-Co, ОЦК-Fe,	0,3613	8	7
500	48,5	51,5	19,3	ГЦК-Co, ОЦК-Fe	0,3549 0,2838	10	8 8
600	49,2	50,8	19,4	ОЦК-FeCo	0,2845	13	9
700	48,3	51,7	18,4	ОЦК-FeCo	0,2843	15	13
800	48,6	51,4	18,6	ОЦК-FeCo	0,2846	18	16
900	49,2	50,8	18,3	ОЦК-FeCo, γ-(Fe, C)	0,2848	21	19

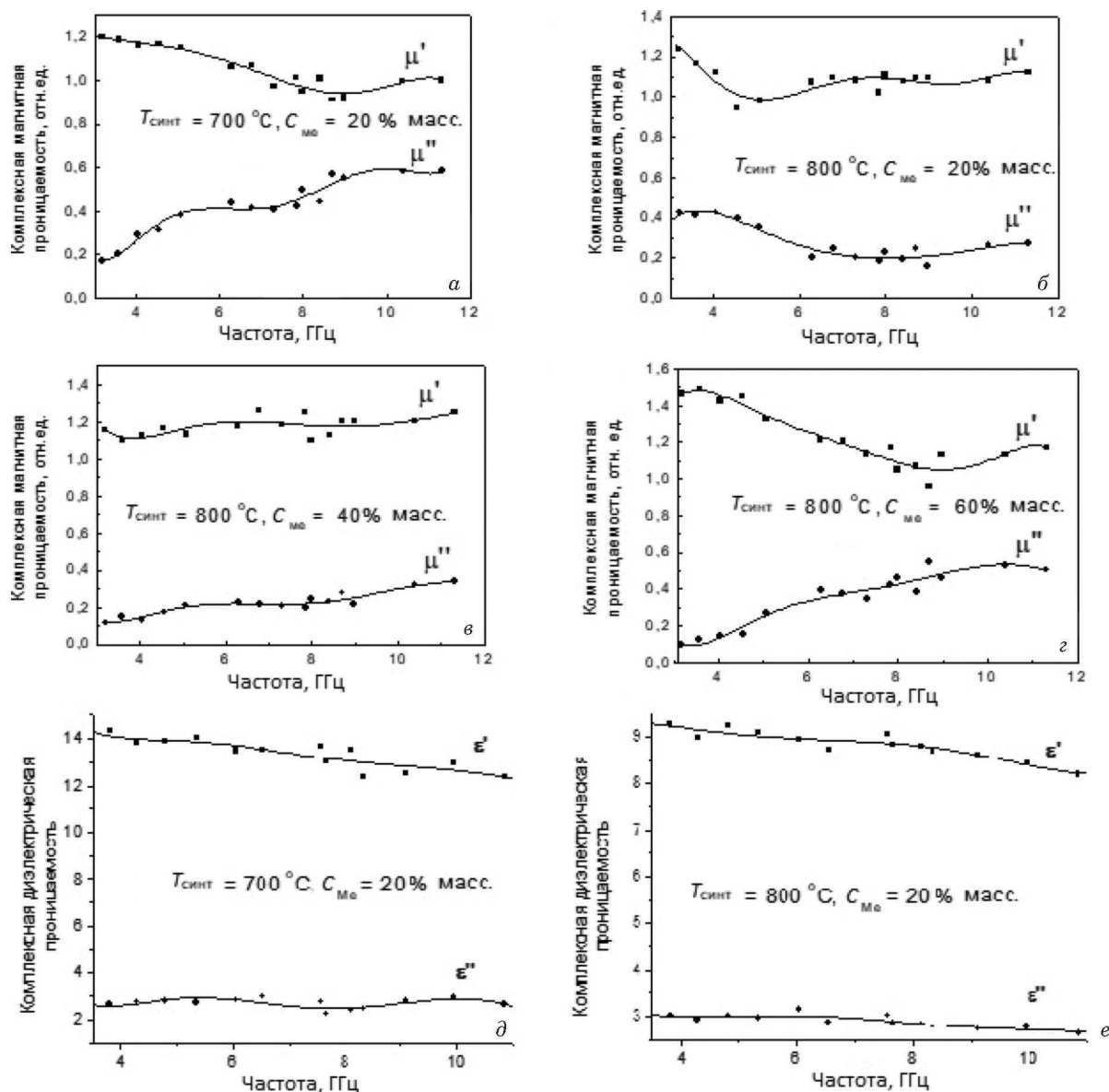


Рис. 3. Частотные зависимости комплексных магнитной μ (a – c) и диэлектрической ϵ проницаемостей (d, e) нанокмпо- зитов FeCo/C

Fig. 3. Frequency dependences of the complex magnetic μ (a – d) and dielectric ϵ permittivity (e, f) of FeCo/C nanocomposites

Полученные зависимости демонстрируют, что состав и оптимальное распределение по размерам с точки зрения ЕФМР для наночастиц FeCo достигаются при $T_{\text{синт}} = 700^\circ\text{C}$ и концентрации металлов в ПР 20 % масс. При этом магнитные потери сравнимы с нанокмполитом FeCo/C, полученным при 800°C и концентрации металла 60 % масс. Вместе с тем видно, что с повышением температуры синтеза и концентрации металлов происходит небольшой рост действительной части магнитной проницаемости.

С ростом $T_{\text{синт}}$ максимум магнитных потерь смещается в высокочастотную область, тогда как увеличение концентрации металлов приводит к

повышению значений магнитных потерь без изменения полосы частот. По-видимому, такая зависимость связана с размерами и составом наночастиц сплава, так как с увеличением температуры синтеза и концентрации металлов возрастает средний размер наночастиц и происходит уширение распределения наночастиц по размерам, что проявляется в повышении намагниченности и, соответственно, росте магнитных потерь, но приводит к смещению частоты ЕФМР.

Кроме того, исследования показали, что с ростом $T_{\text{синт}}$ наблюдается уменьшение действительной части диэлектрической проницаемости при росте тангенса диэлектрических потерь (рис. 4).

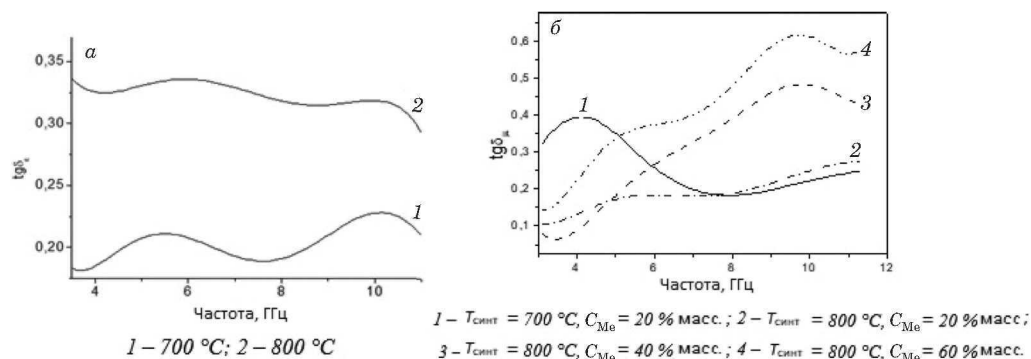


Рис. 4. Частотные зависимости тангенса диэлектрических (а) и магнитных (б) потерь нанокompозитов FeCo/C

Fig. 4. Frequency dependences of the dielectric (a) and magnetic (b) loss tangent of FeCo/C nanocomposites

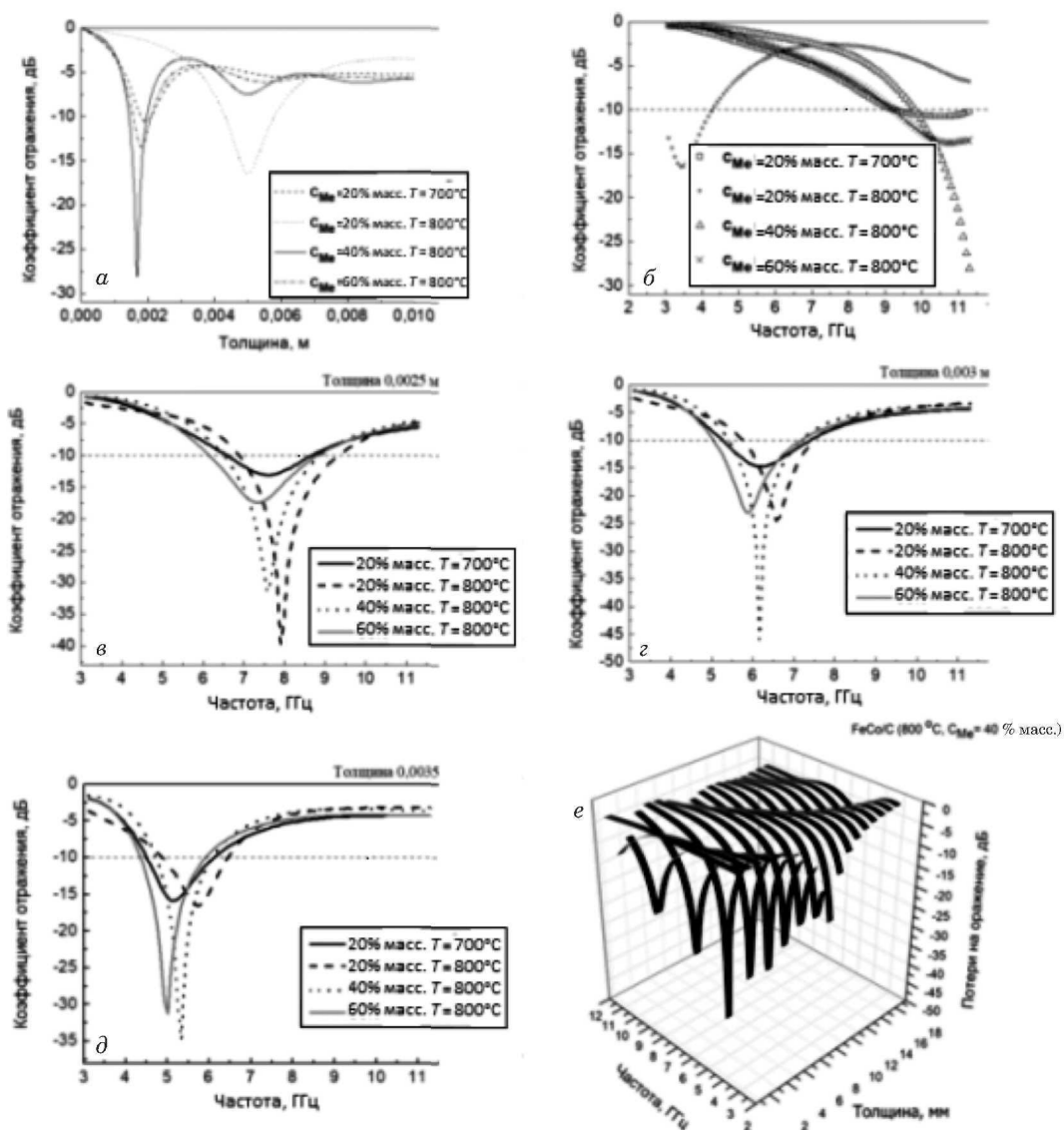


Рис. 5. Оптимальная толщина материала (а), частотные зависимости коэффициента отражения нанокompозитов в области ЕФМР (б) и для толщины слоя нанокompозита FeCo/C 2,5 (в), 3 (г) и 3,5 мм (д), влияние толщины слоя нанокompозита на частотные зависимости коэффициента отражения (е)

Fig. 5. The optimal thickness of the material (a), frequency dependences of the reflectance of nanocomposites in the EFMR region (b) and for thicknesses of the FeCo/C nanocomposite layer 2.5 (c), 3 (d), 3.5 mm (e) and influence of the layer thickness of the FeCo/C nanocomposite on the frequency dependences of reflection coefficient (f)

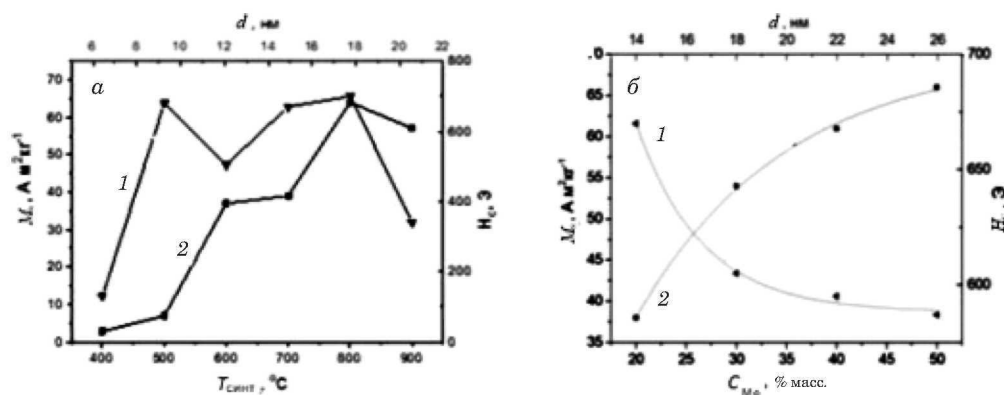


Рис. 6. Зависимости коэрцитивной силы H_c (1) и удельной намагниченности M_s (2) нанокмпозитов FeCo/C от температуры синтеза $T_{\text{синт}}$ (а) и концентрации металлов C_{Me} (б) при различном среднем размере частиц d

Fig. 6. Dependences of the coercive force H_c (1) and specific magnetization M_s (2) of FeCo/C nanocomposites on the synthesis temperature $T_{\text{синт}}$ (а) and metal concentration C_{Me} (б) for different average particle sizes d

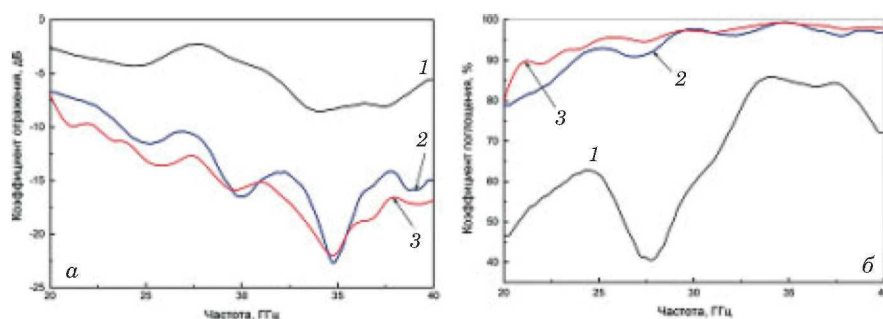


Рис. 7. Частотные зависимости коэффициента отражения при отражении (а) и поглощении (б) волны для нанокмпозитов FeCo/C: 1 — ПР $\text{Fe}_f - \text{Co}_{\text{ac}}$ /ПАН (700 °C, 40 % масс. Me); 2 — ПР $\text{Fe}_f - \text{Co}_{\text{ac}}$ /ПАН (800 °C, 20 % масс. Me); 3 — ПР $\text{Fe}_{\text{ac,ac}} - \text{Co}_{\text{ac}}$ /ПАН (800 °C, 20 % масс. Me)

Fig. 7. Frequency dependences of the reflection coefficient upon reflection (а) and absorption (б) of the wave for FeCo/C nanocomposites: 1 — $\text{Fe}_f - \text{Co}_{\text{ac}}$ /PAN precursor (700°C, 40 %wt. Me); 2 — $\text{Fe}_f - \text{Co}_{\text{ac}}$ /PAN precursor (800°C, 20 %wt. Me); 3 — $\text{Fe}_{\text{ac,ac}} - \text{Co}_{\text{ac}}$ /PAN precursor (800°C, 20 %wt. Me)

Это связано с интенсификацией процесса рекристаллизации матрицы, ее углубленной карбонизацией, с формированием более упорядоченной графитоподобной кристаллической фазы, а также анизотропных углеродных структур в матрице, включая графитовые оболочки на наночастицах FeCo.

Потери на отражение рассчитывали в области частот ЕФМР по результатам измерения комплексных магнитной и диэлектрической проницаемостей по стандартной методике [18]. Оптимальную толщину определяли при фиксированной частоте в области максимума мнимой составляющей магнитной проницаемости, т.е. в максимуме поглощения, реализованного за счет магнитных свойств нанокмпозитов FeCo/C. Выявили, что для нанокмпозитов, синтезированных при различных условиях, толщина различна.

На рис. 5 представлен расчет коэффициента отражения с учетом толщины.

Видно, что наименьшим отражением при оптимальной толщине и концентрации металлов 40 % масс. обладает нанокмпозит, синтезированный при 800 °C. Отметим, что для материалов, полученных при такой температуре, эффективное функционирование ($RL < -10$ дБ) наблюдается в высокочастотной области, а максимум лежит вне области частот измерительной системы.

Магнитные свойства нанокмпозитов определяются размером и составом наночастиц, которые в свою очередь зависят от температуры синтеза и исходной концентрации металлов в ПР. На рис. 6 приведены зависимости магнитных характеристик нанокмпозитов FeCo/C от температуры синтеза $T_{\text{синт}}$, концентрации металлов C_{Me} и размера наночастиц d .

В данном случае рост удельной намагниченности определяется увеличением относительного содержания ферромагнитного сплава по отношению к матрице и среднего размера наночастиц

FeCo. При этом наблюдается также уменьшение значений коэрцитивной силы H_c для образцов нанокмпозитов, содержащих большее количество металла, что связано с ростом среднего размера наночастиц. Отметим, что максимум H_c для сплава FeCo достигается при размере частиц 12 – 15 нм. Для нанокмпозитов FeCo/C с ростом концентрации металлов в ПР от 20 до 50 % масс. средний размер наночастиц увеличивается с 14 до 26 нм, что приводит к снижению значений H_c .

На рис. 7 представлены результаты исследования радиопоглощающих свойств нанокмпозитов в высокочастотной области (измерения проводили в коаксиально-волновом переходе).

Установлено, что коэффициент отражения в диапазоне частот 25 – 40 ГГц не превышает –12 дБ, при этом поглощение составляет более 90 %.

Заключение

Проведенные исследования показали перспективность использования металл-углеродных нанокмпозитов FeCo/C на основе ПАН в качестве материалов для создания поглотителей СВЧ-излучения. Кроме того, анализ частотных зависимостей комплексных магнитной и диэлектрической проницаемостей нанокмпозитов FeCo/C от концентрации металлов в ПР и температуры синтеза выявил, что состав и оптимальное распределение наночастиц по размерам достигается при $T_{\text{синт}} = 700^\circ\text{C}$ и $C_{\text{мет}} = 20\%$ масс. Коэффициент отражения в диапазоне частот 25 – 40 ГГц не превышает –12 дБ. При этом поглощение составляет более 90 %.

ЛИТЕРАТУРА (REFERENCES)

1. Sun X., He J., Li G., et al. Laminated magnetic graphene with enhanced electromagnetic wave absorption properties / *Mater. Chem. C*. 2013. Vol. 1. P. 765 – 777. DOI: 10.1039/C2TC00159D
2. Zhao B., Fan B., Shao G., et al. Investigation on the electromagnetic wave absorption properties of Ni chains synthesized by a facile solvothermal method / *Appl. Surf. Sci.* 2014. Vol. 307. P. 293 – 300. DOI: 10.1016/j.apsusc.2014.04.029
3. Wang Y., Chen D., Yin X., et al. Hybrid of MoS₂ and Reduced Graphene Oxide: A Lightweight and Broadband Electromagnetic Wave Absorber / *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2015. Vol. 7. P. 26226 – 26234. DOI: 10.1021/acsami.5b08410
4. Yan L. G., Wang J. B., Han X. H., et al. Enhanced microwave absorption of Fe nanoflakes after coating with SiO₂ nanoshell / *Nanotechnology*. 2010. Vol. 21. P. 095708. DOI: 10.1088/0957-4484/21/9/095708
5. Zhang X., Dong X., Huang H., et al. Microwave absorption properties of the carbon-coated nickel nanocapsules / *Appl. Phys. Lett.* 2006. Vol. 89. P. 053115. DOI: 10.1063/1.2236965
6. Chen Y. H., Huang Z. H., Lu M. M., et al. 3D Fe₃O₄ nanocrystals decorating carbon nanotubes to tune electromagnetic properties and enhance microwave absorption capacity / *J. Mater. Chem. A*. 2015. Vol. 3. P. 12621 – 12625. DOI: 10.1039/C5TA02782A
7. Zhuo R., Feng H., Liang Q., et al. Morphology-controlled synthesis, growth mechanism, optical and microwave absorption properties of ZnO nanocombs / *Appl. Phys.* 2008. Vol. 41. P. 185405. DOI: 10.1088/0022-3727/41/18/185405
8. Zhao B., Fan B., Shao G., et al. Investigation on the electromagnetic wave absorption properties of Ni chains synthesized by a facile solvothermal method / *Appl. Surf. Sci.* 2014. Vol. 307. P. 293 – 300. DOI: 10.1016/j.apsusc.2014.04.029
9. Qiu X., Wang L., Zhu H., et al. Lightweight and efficient microwave absorbing materials based on walnut shell-derived nano-porous carbon / *Nanoscale*. 2017. Vol. 9. P. 7408 – 7418. DOI: 10.1039/C7NR02628E
10. Wang X., Gong R., Luo H., et al. Microwave properties of surface modified Fe – Co – Zr alloy flakes with mechanochemically synthesized polystyrene / *J. Alloys Compd.* 2009. Vol. 480. P. 761 – 764. DOI: 10.1016/j.jallcom.2009.02.037
11. Yan L., Wang J., Han X., et al. Enhanced microwave absorption of Fe nanoflakes after coating with SiO₂ nanoshell / *Nanotechnology*. 2010. Vol. 21. P. 095708. DOI: 10.1088/0957-4484/21/9/095708
12. Zhang X., Dong X., Huang H., et al. Microwave absorption properties of the carbon-coated nickel nanocapsules / *Appl. Phys. Lett.* 2006. Vol. 89. P. 053115. DOI: 10.1063/1.2236965
13. Liu X. G., Qu Z. Q., Geng D. Y., et al. Influence of a graphite shell on the thermal and electromagnetic characteristics of FeNi nanoparticles / *Carbon*. 2010. Vol. 48. P. 891 – 897. DOI: 10.1016/j.carbon.2009.11.011
14. Sun X., He J., Li G., et al. Laminated magnetic graphene with enhanced electromagnetic wave absorption properties / *Mater. Chem. C*. 2013. Vol. 1. P. 765 – 777. DOI: 10.1039/C2TC00159D
15. Zhang X., Dong X., Huang H., et al. Microwave absorption properties of the carbon-coated nickel nanocapsules / *Appl. Phys. Lett.* 2006. Vol. 89. P. 053115. DOI: 10.1063/1.2236965
16. Matsumoto M., Miyata Y. Thin electromagnetic wave absorber for quasi-microwave band containing aligned thin magnetic metal particles / *IEEE Trans. Magn.* 1997. Vol. 33. P. 4459. DOI: 10.1109/20.649882
17. Meng X., Wan Y., Li Q., et al. The electrochemical preparation and microwave absorption properties of magnetic carbon fibers coated with Fe₃O₄ films / *Appl. Surf. Sci.* 2011. Vol. 257. P. 10808 – 10814. DOI: 10.1016/j.apsusc.2011.07.108
18. Kozhitov L. V., Muratov D. G., Kostishin V. G., et al. Synthesis, magnetic and electromagnetic properties of FeCo/C nanocomposites / *Zh. Neorg. Khimii*. 2017. Vol. 62. N 11. P. 1507 – 1514 [in Russian]. DOI: 10.7868/S0044457X17110137
19. Yang J., Cui C., Yang W., et al. Electrochemical fabrication and magnetic properties of Fe₇Co₃ alloys nanowire array / *J. Mater. Sci.* 2011. Vol. 46. P. 2379 – 2383. DOI: 10.1007/s10853-010-5085-0
20. Wang Y., Sun Y., Zong Y., et al. Carbon nanofibers supported by FeCo nanocrystals as difunctional magnetic/dielectric composites with broadband microwave absorption performance / *J. Alloy. Compd.* 2020. Vol. 824. P. 153980. DOI: 10.1016/j.jallcom.2020.153980
21. Li D., Zhang B., Liu W., et al. Tailoring the input impedance of FeCo/C composites with efficient broadband absorption / *Dalton trans.* 2017. Vol. 46. P. 14926. DOI: 10.1039/C7DT02840G
22. Chokprasombat K., Harding P., Pinitsoontorn S., et al. Morphological alteration and exceptional magnetic properties of air-stable FeCo nanocubes prepared by chemical reduction method / *J. Magnetism Magnetic Mater.* 2014. Vol. 396. P. 228 – 233. DOI: 10.1016/j.jmmm.2014.06.042
23. Zhang Y., Wang P., Wang Y., et al. Synthesis and excellent electromagnetic wave absorption properties of parallel aligned FeCo/C core-shell nanoflake composites / *J. Mater. Chem. C*. 2015. Vol. 3. P. 10813. DOI: 10.1039/C5TC02146D
24. Nautiyal P., Seikh Md. M., Lebedev O., et al. Sol-gel synthesis of FeCo nanoparticles and magnetization study / *J. Magnetism Magnetic Mater.* 2015. Vol. 377. P. 402 – 405. DOI: 10.1016/j.jmmm.2014.10.157
25. Ang K., Alexandrou L., Mathur N., et al. The effect of carbon encapsulation on the magnetic properties of Ni nanopartic-

- les produced by arc discharge in de-ionized water / *Nanotechnology*. 2004. Vol. 15. P. 520. DOI: 10.1088/0957-4484/15/5/020
26. **Afghahi S. S., Shokuhfar A. S.** Two-step synthesis, electromagnetic and microwave absorbing properties of FeCo/C core-shell nanostructure / *J. Magnetism and Magnetic materials*. 2014. P. 37 – 44. DOI: 10.1016/j.jmmm.2014.06.040
 27. **Ibrahim E., Silke Hampel, Wolter A., et al.** Superparamagnetic FeCo and FeNi Nanocomposites Dispersed in Submicrometer-Sized C Spheres / *J. Physical Chemistry*. 2012. Vol. 116. P. 22509 – 22517. DOI: 10.1021/jp304236x
 28. **Liu Q., Cao B., Feng C., et al.** High permittivity and microwave absorption of porous graphitic carbons encapsulating Fe nanoparticles / *Compos. Sci. Technol.* 2012. P. 1632 – 1636. DOI: 10.1016/j.compscitech.2012.06.022
 29. **Yang Y., Qia S., Wang J.** Preparation and microwave absorbing properties of nicel-coated graphite nanosheet with pyrrole via *in situ* polymerization / *J. Alloys Comp.* 2012. P. 114 – 121. DOI: 10.1016/j.jallcom.2011.12.136
 30. **Zhao D., Zhang J., Li X., et al.** Electromagnetic and microwave absorbing properties of Co Filled carbon nanotubes / *J. Alloys Comp.* 2010. Vol. 505. P. 712 – 716. DOI: 10.1016/j.jallcom.2010.06.122
 31. **Zhang T., Huang D., Yang Y., et al.** Fe₃O₄/carbon composite nanofiber absorber with enhanced microwave absorption performance / *Mater. Sci. Eng. B*. 2013. Vol. 178. P. 1 – 9. DOI: 10.1016/j.mseb.2012.06.005
 32. **Wang B., Zhang J., Wang T., et al.** Synthesis and enhanced microwave absorption properties of Ni/Ni₂O₃ core-shell particles / *J. Alloys Comp.* 2013. Vol. 567. P. 21 – 25. DOI: 10.1016/j.jallcom.2013.03.028
 33. **Xiang J., Zhang X., Ye Q., et al.** Synthesis and characterization of FeCo/C hybrid nanofibers with high performance of microwave absorption / *Mater. Res. Bull.* 2014. P. 589 – 595. DOI: 10.1016/j.materresbull.2014.09.032
 34. **Li X., Huang C., Wang Z., et al.** Enhanced electromagnetic wave absorption of layered FeCo/carbon nanocomposites with a low filler loading / *J. Alloys Comp.* 2021. Vol. 879. P. 160465. DOI: 10.1016/j.jallcom.2021.160465
 35. **Liu D., Qiang R., Du Y., et al.** Prussian blue analogues derived magnetic FeCo alloy/carbon composites with tunable chemical composition and enhanced microwave absorption / *J. Colloid Interface Sci.* 2018. Vol. 514. P. 10 – 20. DOI: 10.1016/j.jcis.2017.12.013
 36. **Karpenkov D. Y., Muratov D. G., Kozitov L. V., et al.** Infra-red heating mediated synthesis and characterization of FeCo/C Nanocomposites / *J. Magnetism Magnetic Mater.* 2017. Vol. 429. P. 94 – 101. DOI: 10.1016/j.jmmm.2017.01.008
 37. **Vasilev A. A., Dzidziguri E. L., Muratov D. G., et al.** Fe – Co metal-carbon nanocomposite based on ir-pyrolized polyvinyl alcohol / *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2017. Vol. 91. N 5. P. 926 – 930. DOI: 10.1134/S0036024417050284
 38. **Vasilev A. A., Muratov D. G., Bondarenko G. N., et al.** Synthesis of iron and cobalt nanoparticles in an ir-pyrolyzed chitosan matrix / *Phys. Chem.* 2018. Vol. 92. N 10. P. 2009 – 2014. DOI: 10.1134/S0036024418100369
 39. **Rahaman M., Ismail A., Mustafa A.** A review of heat treatment on polyacrylonitrile fiber / *Polymer Degradation and Stability*. 2007. Vol. 92. P. 1421 – 1432. DOI: 10.1016/j.polyimdegstab.2007.03.023
 40. **Chu W., Wang Y., Du Y., et al.** FeCo alloy nanoparticles supported on ordered mesoporous carbon for enhanced microwave absorption / *J. Mater. Sci.* 2017. Vol. 52. P. 13636 – 13649. DOI: 10.1007/s10853-017-1439-1
 41. **Chu W., Tian C., Wang Y., et al.** Performance vs convenience of magnetic carbon-metal nanocomposites: a low-cost and facile citrate-derived strategy for FeCo alloy/carbon composites with high-performance microwave absorption / *Comments Inorg. Chem.* 2017. Vol. 37. P. 301 – 326. DOI: 10.1080/02603594.2017.1374257
 42. **Liu X., Geng D., Ma S., et al.** Electromagnetic-wave absorption properties of FeCo nanocapsules and coral-like aggregates self-assembled by the nanocapsules / *J. Appl. Phys.* 2008. Vol. 104. 064319 DOI: 10.1063/1.2982411
 43. **Ding L., Huang Y., Liu X., et al.** Broadband and multilayer core-shell FeCo/C/mSiO₂ nanoparticles for microwave absorption / *J. Alloy. Comp.* 2020. Vol. 812. P. 152168. DOI: 10.1016/j.jallcom.2019.152168
 44. **Wang C., Wang N., Han X., et al.** Core-shell FeCo/carbon nanoparticles encapsulated in polydopamine-derived carbon nanocages for efficient microwave absorption / *Carbon*. 2019. Vol. 145. P. 701 – 711. DOI: 10.1016/j.carbon.2019.01.082