

На правах рукописи



Попков Олег Владимирович

**Получение и свойства металлосодержащих
наночастиц (Fe, Co, Ni, Zn, Ce, Cd, Pd, Ag,
Mo), стабилизированных наноалмазом
детонационного синтеза и полиэтиленом
высокого давления**

02.00.01 – Неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва – 2013

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук

Научный руководитель: доктор технических наук, доцент
Юрков Глеб Юрьевич
ведущий научный сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук

Официальные оппоненты: доктор химических наук, доцент
Иванов Владимир Константинович
заместитель директора Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук

доктор химических наук, профессор
Горин Дмитрий Александрович
заместитель директора Образовательно-научного института наноструктур и биосистем при Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Саратовский государственный университет»

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Ивановский государственный университет»

Защита состоится «12» сентября 2013 года в ____ часов на заседании совета по защите докторских и кандидатских диссертаций Д.002.060.04 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук по адресу: 119991, г. Москва, Ленинский пр-кт, д. 49, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук и на сайте института <http://www.imet.ac.ru>.

Автореферат разослан «____» _____ 2013 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,

доктор технических наук

Комлев В.С.

Общая характеристика работы

Актуальность работы

Одной из основных задач современного материаловедения является исследование влияния матрицы на свойства металлсодержащих наночастиц, поскольку понимание механизма влияния матрицы на состав наночастиц позволяет синтезировать высокофункциональные материалы с заданными свойствами.

Среди известных материалов наибольшее распространение получили композиты на основе полимерных матриц, поскольку такие материалы обладают характеристиками матрицы и наполнителя. В связи с этим, представляемая работа была направлена на создание новых композиционных материалов на основе неорганических наночастиц, локализованных внутри полимерной матрицы (полиэтилена высокого давления) или на поверхности наноразмерного носителя (агрегатов наноалмаза детонационного синтеза), а также гибридных материалов, состоящих из полимерной матрицы, в объеме которой локализованы микрогранулы наноалмаза детонационного синтеза, декорированного металлсодержащими наночастицами. Уникальные свойства наноразмерных дисперсных систем обусловлены особенностями входящих в них отдельных наночастиц, взаимодействием частиц с окружающей средой (матрицей), а также межчастичными взаимодействиями, способными приводить к коллективным эффектам. В настоящее время физические свойства наночастиц, возникающие за счет поверхностных или квантоворазмерных эффектов, являются объектом интенсивных исследований. Особое место в этом ряду занимают магнитные характеристики наночастиц; здесь наиболее отчетливо выявлены различия между компактными магнитными материалами и соответствующими наночастицами, разработаны теоретические модели, способные объяснить многие из наблюдаемых эффектов. Стабилизация наночастиц осуществляет-

ся как в объеме полимерных матриц, так и на поверхности микроносителей. Последний метод становится весьма популярным, поскольку наночастицы остаются доступными для реагентов извне, сохраняя при этом основные физические характеристики. Последнее время значительное внимание уделяется использованию наноалмаза детонационного синтеза (ДНА), поскольку он обладает развитой системой кислородсодержащих функциональных групп, что позволяет использовать его в качестве матрицы для стабилизации на его поверхности белков, магнитоконтрастных веществ и наночастиц. Несмотря на то, что исследования в области создания композиционных материалов на основе ДНА и металлсодержащих наночастиц ведутся на протяжении ряда лет, детонационный наноалмаз в них зачастую используется не как носитель, а в виде отдельных алмазных частиц, локализованных на поверхности наночастиц металлов. В этой связи представляет интерес разработка эффективных методов синтеза нового класса композиций, в которых ДНА выступает в роли носителя металлсодержащих наночастиц. Кроме того, представляет интерес изучение влияния ДНА на свойства металлполимерных композиционных материалов на основе матрицы полиэтилена высокого давления (ПЭВД) с точки зрения возможности использования ДНА для улучшения характеристик последних. В этой связи представляет интерес создание ряда материалов, состоящих из металлсодержащих наночастиц, стабилизированных матрицей ПЭВД, как в качестве объектов сравнения, так и для расширения знания о свойствах материалов данного типа. Такие композиции могут рассматриваться, как перспективные материалы для задач электромагнитной совместимости, для создания магниточувствительных материалов фотоники и спинтроники.

Работа выполнена в рамках проектов Российского Фонда Фундаментальных Исследований (гранты № 07-03-00885-а, 07-08-00523-а, 07-07-12054-офи_м, 08-08-90250-а_Узб, 11-08-00015-а).

Цель диссертационной работы состоит в создании новых композиционных материалов на основе неорганических металлосодержащих наночастиц, стабилизированных в матрицах полиэтилена высокого давления и микрогранул наноалмаза детонационного синтеза, исследовании их свойств и выявлении закономерностей влияния матрицы на свойства наночастиц.

Для достижения цели были поставлены следующие **задачи**:

- Осуществить синтез композиционных материалов на основе металлосодержащих наночастиц различного состава и массового содержания металла, стабилизированных матрицей ПЭВД и наноалмаза детонационного синтеза.
- Провести комплексные исследования состава и структуры полученных КМ методами просвечивающей электронной микроскопии, рентгенофазового анализа, EXAFS и мессбауэровской спектроскопии, электронного магнитного резонанса, ядерного магнитного резонанса и другими; осуществить анализ результатов этих исследований.
- Выполнить исследования электрических и магнитных свойств полученных нанокомпозитов и осуществить анализ результатов этих исследований.

Научная новизна Исследована возможность создания металлосодержащих наночастиц, состоящих из металлов различной природы (Fe, Co, Ni, Zn, Ce, Cd, Pd, Ag, Mo) либо их неорганических соединений, локализованных на поверхности ДНА. Созданы гибридные композиционные материалы, состоящие из матрицы ПЭВД, в объеме которой локализованы микрогранулы ДНА, декорированные наночастицами неорганических соединений. Определены основные параметры процессов синтеза, влияющие на размер и состав образующихся наночастиц. Охарактеризован широкий спектр композицион-

ных порошков, представляющих собой металлсодержащие наночастицы, локализованные в объеме матрицы ПЭВД и на поверхности агломератов наноалмаза детонационного синтеза. Показано, что выбранный в настоящей работе метод синтеза применим для получения Fe-, Co-, Ni-, Zn-, Ce-, Cd-, Pd-, Ag-, Mo-содержащих наночастиц с их фиксацией на поверхности агломератов наноалмаза детонационного синтеза *in situ*. Впервые была показана применимость гексанитроцерата тетраэтиламмония $(Et_4N)_2[Ce(NO_3)_6]$ в качестве исходного соединения для получения наночастиц состава CeO_2 , как в объеме полиэтиленовой матрицы, так и на поверхности агломератов наноалмаза. Исследованы магнитные (параметры петель гистерезиса, магнитная восприимчивость), электрические (удельное объемное сопротивление, диэлектрическая проницаемость, тангенс угла диэлектрических потерь) свойства полученных нанокомпозитов и проведен сравнительный анализ синтезированных композиций. Показано, что использование наноалмаза в составе композиционных металл-полимерных материалов в ряде случаев позволяет достичь заданных электродинамических характеристик при меньшей концентрации металлсодержащего наполнителя, что позволяет уменьшить удельную массу материалов. Показана перспективность применения синтезированных КМ в задачах электромагнитной совместимости.

Практическая значимость Синтезированы композиционные материалы на основе наночастиц неорганической природы (Fe-, Co-, Ni-, Zn-, Ce-, Cd-, Pd-, Ag-, Mo-содержащих), локализованных в объеме полиэтиленовой матрицы (ПЭВД) и на поверхности микрогранул наноалмаза детонационного синтеза (ДНА). Также синтезированы гибридные композиционные материалы, в которых в объеме полиэтиленовой матрицы локализованы микрогранулы ДНА, декорированные наночастицами неорганических соединений.

Полученные в работе композиционные наноразмерные материалы имеют большую перспективу применения в решении задач электромагнитной совме-

стимости, в частности, при создании многослойных радиопоглощающих материалов и покрытий, обладающих высокой эффективностью, что продемонстрировано в работе. Композиционные наноматериалы, полученные в данной работе, могут быть использованы в качестве модельных систем для изучения их взаимодействия с электромагнитным излучением и создания на их основе метаматериалов с использованием особенности физических свойств веществ в наноразмерном состоянии.

Достоверность результатов и выводов диссертации обеспечена использованием современных методов исследования. Интерпретация результатов исследований базируется на современных представлениях о структуре и физико-химических свойствах наноматериалов. Теоретические положения согласуются с экспериментальными данными, а также с результатами исследований других авторов.

На защиту выносятся следующие основные результаты и положения:

1. Способ создания композиционных порошков, состоящих из агрегатов наноалмаза детонационного синтеза с закрепленными на их поверхности металлсодержащими наночастицами различной природы.
2. Результаты исследования строения, магнитных и электрофизических свойств полученных композиций на основе ДНА и их сравнение со свойствами композиционных материалов на основе ПЭВД и наночастиц с близкими характеристиками, а также с гибридными композициями, состоящими из матрицы ПЭВД, в объеме которой распределены микрогранулы ДНА, декорированные неорганическими наночастицами.

Апробация работы Результаты диссертационной работы были доложены и обсуждены на следующих конференциях: European Materials Research Society Fall Meeting Conference (6–10 сентября, 2004, Варшава, Польша);

IV Международная научная конференция «Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии» (19–24 сентября, 2004, Кисловодск, Россия); 4th Singapore International Chemical Conference «SICC-4» (8–10 декабря, 2005, Сингапур, Сингапур); 17th European Conference on Diamond, Diamond-Like Materials, Carbon Nanotubes, and Nitrides (3–8 сентября, 2006, Эшторил, Португалия); Euronanoforum 2007 (ENF-2007) (19–21 июня, 2007, Дюссельдорф, Германия); International Conference on Nanoscience and Technology (ICN+T 2007) (2–6 июля, 2007, Стокгольм, Швеция); 17-я Международная Крымская конференция «СВЧ-техника и телекоммуникационные технологии» (КрыМиКо 2007) (10–14 сентября, 2007, Севастополь, Украина); Международная конференция «Наноразмерные системы: строение–свойства–технологии» НАНСИС-2007 (21–23 ноября, 2007, Киев, Украина); XIV Международная научно-техническая конференция «Радиолокация, навигация, связь» (15–17 апреля, 2008, Воронеж, Россия); Первая международная научная конференция «Наноструктурные материалы—2008» (22–25 апреля, 2008, Минск, Белоруссия); 13th International conference “Properties, Processing, Modification, Application of Polymeric Materials” (24–26 сентября, 2008, Халле/Саале, Германия); Третья Всероссийская конференция по наноматериалам «НАНО–2009» (20–24 апреля, 2009, Екатеринбург, Россия); International conference «Nanomeeting 2009» (26–29 мая, 2009, Минск, Белоруссия); VI Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов (17–19 ноября, 2009, Москва, Россия); Conference on Magnetism, Crystal Growth, Photonics (7 октября, 2010, Тель-Авив, Израиль); II Международная научная конференция «Наноструктурные материалы–2010» (19–22 октября, 2010, Киев, Украина); VII Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технологии неорганических материалов» (8–11 ноября, 2010, Москва, Россия); V Международная научная конференция «Актуальные проблемы физики твердого тела» (18–21 ок-

тября, 2011, Минск, Беларусь); Fundamental and applied nanoelectromagnetics (22–25 мая, 2012, Минск, Белоруссия); International conference “Polymeric Materials 2012” (12–14 сентября, 2012, Халле/Саале, Германия); European Materials Research Society Fall Meeting (E-MRS 2012) (17–21 сентября, 2012, Варшава, Польша).

Личный вклад автора Представленные в диссертации результаты получены автором самостоятельно (включая синтез всех композиций на основе ДНА) или совместно с соавторами опубликованных работ. Интерпретация основных научных результатов осуществлялась совместно с соавторами публикаций.

Часть результатов получена при совместных исследованиях: данные EXAFS и рентгеноэмиссионной спектроскопии — с к.ф.-м.н. Козинкиным А. В. (НИИФ ЮФУ), мессбауэровские спектры — с к.х.н. Панкратовым Д. А. и д.ф.-м.н. Русаковым В. С. (МГУ), исследования магнитных свойств — с к.ф.-м.н. Кокшаровым Ю. А., к.ф.-м.н. Овченковым Е. А. и к.т.н. Лейтус Г. (МГУ), исследования электрофизических и оптических свойств — с к.т.н. Фионовым А. С. и к.ф.-м.н. Колесовым В. В. (ИРЭ РАН). Автор работы выражает благодарность д.х.н. Губину С.П. за консультации на начальном этапе работы и к.х.н. Таратанову Н.А. за помощь в проведении экспериментов с получением композитов на основе ПЭВД. Обсуждение стратегии научного поиска и полученных результатов проведено совместно с к.ф.-м.н. Кокшаровым Ю. А. и д.т.н. Юрковым Г. Ю.

Публикации. Материалы диссертации опубликованы в 33 печатных работах, из них 7 статей — в изданиях, рекомендованных ВАК и 5 публикации в других рецензируемых изданиях, включая главу в книге.

Структура и объем диссертации Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения и библиографии. Общий объем диссертации — 261 страница, включая 117 рисунков и 34 таблицы. Библиография включает 303 на-

именования.

Содержание работы

Во Введении обоснована актуальность диссертационной работы, сформулирована цель и аргументирована научная новизна исследований, показана практическая значимость полученных результатов, представлены выносимые на защиту научные положения.

В первой главе приведен обзор публикаций, затрагивающих тематику настоящей работы. Рассмотрены методы получения металлсодержащих наночастиц и их фиксации внутри полимерных матриц либо на поверхности микроносителей. Описана природа наноалмазов детонационного синтеза (ДНА), способы их получения и очистки, примеры использования в составе композиций.

Во второй главе описаны материалы, оборудование и методы, использованные в рамках настоящей работы для синтеза и исследования композиционных материалов, в которых металлсодержащие наночастицы локализованы на поверхности агрегатов ДНА либо в объеме матрицы полиэтилена высокого давления (ПЭВД).

Металлсодержащие наночастицы получали методом высокоскоростного терморазложения металлсодержащих соединений (МСС) в углеводородной среде (Fe-, Co-, Ni-, Ce-, Zn-, Mo-, Cd-, Pd-, Ag-содержащие наночастицы) либо осаждением из водного раствора (Ni-, Cd-, Ag-содержащие наночастицы).

Высокотемпературный метод основан на образовании частиц металлсодержащих соединений при быстром испарении растворителя, которые затем претерпевают химические изменения без подвода металлсодержащих соединений извне, что позволяет с приемлимой воспроизводимостью управлять размером получаемых наночастиц, меняя концентрацию раствора МСС либо

температуру реакционной массы.

Ni-содержащие наночастицы, локализованные на поверхности ДНА, получали взаимодействием хлорида никеля NiCl_2 и борогидрида натрия NaBH_4 в обращенных мицеллах. Метод основан на ограничении объемов реагирующих растворов, что позволяет контролировать количество вещества в образующейся частице. Были получены композиционные порошки с расчетным массовым содержанием никеля от 15% до 45%. Этим же методом получали композиционные порошки состава $\text{CdS}/\text{ДНА}$, используя в качестве реагентов хлорид кадмия CdCl_2 и сульфид натрия Na_2S .

Наночастицы серебра, локализованные на поверхности ДНА, получали нагревом до 60°C суспензии ДНА в водном растворе нитрата серебра AgNO_3 , содержащем небольшое количество гидрохинона.

Состав и строение полученных композитов исследовали методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), растровой электронной микроскопии (РЭМ), рентгенофазового анализа (РФА), мессбауэровской спектроскопии, спектроскопии тонкой структуры спектров рентгеновского поглощения (EXAFS), электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Были также изучены электрофизические, оптические и магнитные свойства полученных композитов.

Третья глава содержит обсуждение химического состава и строения полученных композитов на основании собранных экспериментальных данных.

Определение морфологии и оценку размеров металлсодержащих наночастиц осуществляли на основе визуального анализа микрофотографий ПЭМ. Погрешность данного метода составляет более 1 нм, а также он не всегда позволяет достоверно классифицировать частицы по составу (в частности, в рамках настоящей работы возникали проблемы с выделением металлсодержащих наночастиц на фоне агрегатов ДНА). С целью уточнения нижней границы размеров частиц проводили оценку размеров областей когерентного

рассеяния (ОКР). Для определения фазового состава композитов и оценки размеров ОКР в металлсодержащих наночастицах использовали метод рентгеновской порошковой дифракции (РФА).

В таблицах 1 и 2 приведены приблизительные средние размеры металлсодержащих наночастиц и нижняя оценка размеров ОКР в преобладающей металлсодержащей фазе для образцов, включающих в свой состав, соответственно, ПЭВД либо ДНА.

Таблица 1. Диапазоны средних размеров металлсодержащих наночастиц и областей когерентного рассеяния (ОКР) в преобладающих фазах в композитах на основе ПЭВД. \bar{d} — средний размер металлсодержащих частиц, $d_{\text{ОКР}}$ — оценка размера ОКР.

Серия	\bar{d} , нм	Фаза	$d_{\text{ОКР}}$, нм
(Fe)/ПЭВД	3	Fe ₃ O ₄	7
(Co)/ПЭВД	3 ÷ 5	—	—
(Ni)/ПЭВД	2 ÷ 8	NiO	8
ZnO/ПЭВД	2 ÷ 6	ZnO	10
CeO ₂ /ПЭВД	3 ÷ 5	CeO ₂	6
CdS/ПЭВД из CdCl ₂ + H ₂ S	2 ÷ 3	CdS	3
CdS/ПЭВД из тиокарбамата Cd	4 ÷ 20	CdS	5
MoO ₂ /ПЭВД	3 ÷ 5	MoO ₂	6
Pd/ПЭВД	7	Pd	7

Для уточнения состава металлсодержащих наночастиц также использовали Мессбауэровскую спектроскопию, спектроскопию EXAFS и XANES, ЭПР.

Наночастицы в образцах на основе ПЭВД, полученных высокотемпературным методом, равномерно распределены по объему матрицы (рис. 1 (А)). В случае использования в качестве носителя агрегатов ДНА металлсодер-

Таблица 2. Диапазоны средних размеров металлсодержащих наночастиц и областей когерентного рассеяния (ОКР) в преобладающих фазах в композиционных порошках на основе ДНА. \bar{d} — средний размер металлсодержащих частиц, $d_{\text{ОКР}}$ — оценка размера ОКР.

Серия	\bar{d} , нм	Фаза	$d_{\text{ОКР}}$, нм
(Fe)/ДНА	12÷14	α -Fe	12
(Co)/ДНА	7÷10	CoO	6 ÷ 8
(Ni)/ДНА (термолиз)	14	Ni ₃ S ₂	10
(Ni)/ДНА (из мицелл)	3	NiO	3
Pd/ДНА	10÷20	Pd	5 ÷ 6
ZnO/ДНА	15÷20	ZnO	10 ÷ 20
CeO ₂ /ДНА	20÷50	CeO ₂	5 ÷ 7
Ag/ДНА	–	Ag	15

жащие наночастицы оказываются локализованы на их поверхности в виде индивидуальных частиц (рис. 1 (В, С)).

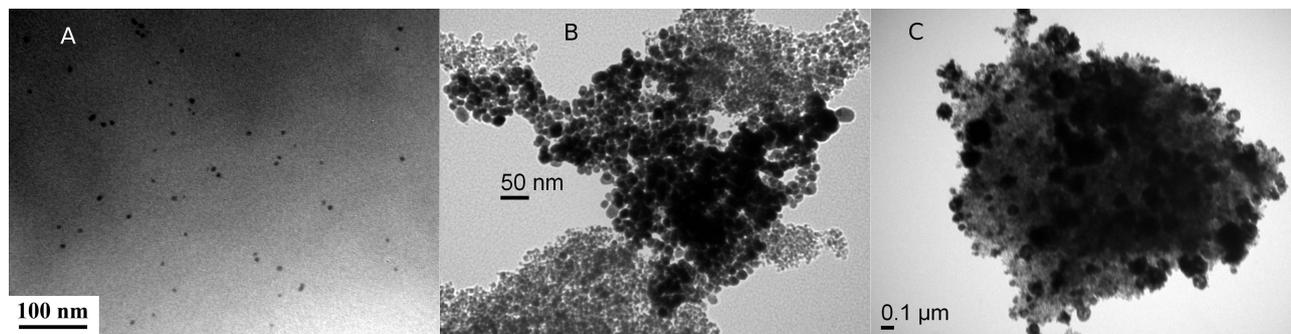


Рис. 1. Микрофотографии ПЭМ композитов на основе наночастиц палладия, локализованных в объеме матрицы ПЭВД (А) и на поверхности ДНА (В), а также наночастиц CeO₂, локализованных на поверхности ДНА (С).

Введение в объем матрицы ПЭВД композиционного порошка на основе кобальтсодержащих наночастиц, локализованных на поверхности агрегатов ДНА, позволяет получить композит, представляющий собой агрега-

ты (Co)/ДНА, равномерно распределенные по объему полимерной матрицы (рис. 2). Упомянутые агрегаты имеют размеры $150 \div 300$ нм, т.е. того же порядка, что и агрегаты в исходном порошке ДНА. Почти полное отсутствие в объеме ПЭВД отдельных металлсодержащих частиц говорит в пользу связывания Co-содержащих наночастиц с поверхностью агрегатов ДНА.

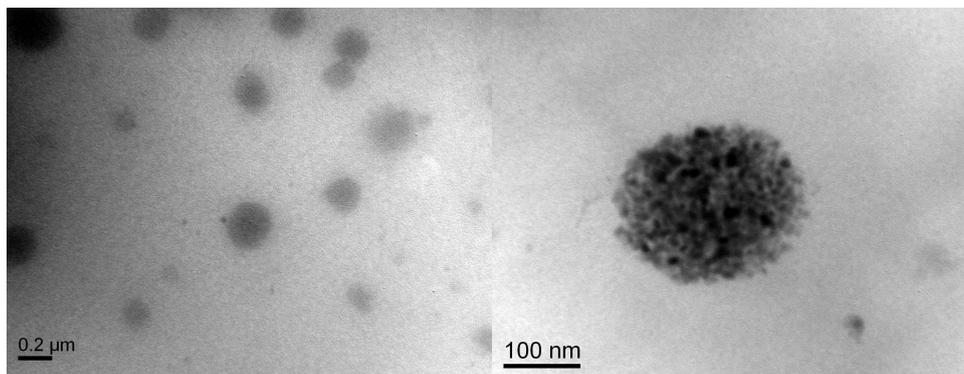


Рис. 2. Микрофотографии ПЭМ композита на основе матрицы ПЭВД, в объем которой внедрены агрегаты ДНА с локализованными на их поверхности кобальтсодержащими наночастицами.

Наночастицы в полученных образцах (за исключением частиц CdS, Pd, Ag), вне зависимости от локализации (внутри полимерной матрицы или на поверхности агрегатов ДНА), содержат оксиды металлов. Условия синтеза позволяют предположить, что оксидная фаза образуется вследствие взаимодействия поверхности наночастиц с кислородом воздуха, в том числе — диффундирующим через поры полимерной матрицы. Это может приводить к образованию частиц вида «ядро–оболочка», содержащих металлическое ядро и оксидную оболочку, в пользу чего говорят результаты, представленные в пятой главе, посвященной магнитным свойствам полученных композитов.

На примере получения наночастиц NiO показано, что метод синтеза в обратных мицеллах позволяет получать наночастицы с узким распределением по размерам и сразу после получения осаждают их на поверхность агрегатов ДНА, получая после осаждения и сушки твердой фазы композиционный поро-

шок, в котором ДНА оказывает стабилизирующее действие на наночастицы NiO, предотвращая их агломерацию.

Было обнаружено, что в случае использования минерального масла в качестве реакционной среды при синтезе высокотемпературным методом наночастиц соединений металлов триады железа требуется тщательная очистка масла от сернистых примесей, т.к. наличие последних легко приводит к образованию в составе наночастиц сульфидной фазы.

Обнаружено, что ультразвуковое воздействие на суспензию ДНА в водном растворе хлорида кадмия приводит к образованию вытянутых объектов (20 ÷ 50 в диаметре, 0,1 ÷ 1 мкм длиной) с контрастной стенкой, напоминающих нанотрубки (рис. 3). Их природа и причина образования в рамках настоящей работы не были исследованы.

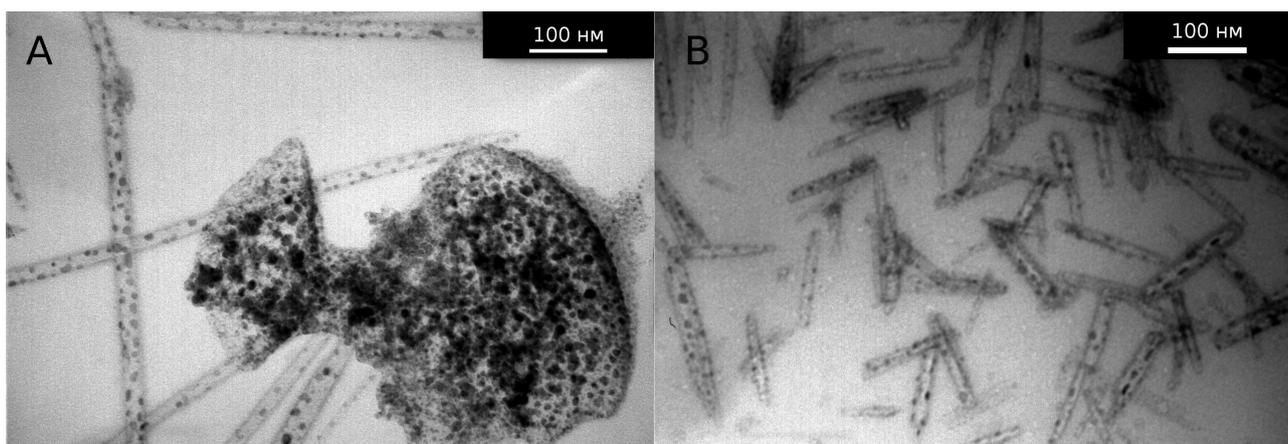


Рис. 3. Микрофотографии ПЭМ композиционных порошков, полученных в результате осаждения CdS на ДНА, предварительно обработанный ультразвуком в водном растворе CdCl₂.

В четвертой главе приведено обсуждение электрофизических и оптических свойств полученных композитов. Исследованные композиты на основе ПЭВД формовали в толстые пленки методом горячего прессования, а для получения прессованных изделий из порошков на основе ДНА к ним добавляли стекло. Были измерены значения удельного объемного сопротивления и ди-

электрической проницаемости в широком диапазоне частот композитов на основе ПЭВД и наночастиц CeO_2 , MoO_2 , Pd, CdS, Fe- и Co-содержащих наночастиц (включая композит на основе ПЭВД, наполненный агрегатами ДНА с кобальтсодержащими наночастицами на их поверхности), а также композиционных порошков состава ZnO/ДНА и CeO_2 /ДНА. Были изучены оптические свойства композитов состава ZnO/ПЭВД и CeO_2 /ПЭВД, а также композиционных порошков ZnO/ДНА и CeO_2 /ДНА.

Электрофизические характеристики исследованных композитов на основе ПЭВД, в зависимости от размера, состава и концентрации наночастиц, варьируются в широких пределах (объемное сопротивление — от 10^2 до 10^{14} Ом·м, относительная диэлектрическая проницаемость — от 2,3 до 19), при этом величина диэлектрической проницаемости в диапазоне частот от 1 МГц до 50 ГГц существенно не меняется. Основной вклад в ток проводимости вносит туннельный механизм переноса заряда.

Композит на основе ПЭВД с внедренными в полимерную матрицу агрегатами ДНА и локализованными на них кобальтсодержащими наночастицами (1,8% масс. Co) демонстрирует примерно такие же значения диэлектрической проницаемости, что и композиционный материал, состоящий из кобальтсодержащих наночастиц (15% масс. Co), равномерно распределенных по объему матрицы ПЭВД. Был сделан вывод о роли в этом пространственной организации металлсодержащих наночастиц за счет их локализации на носителе (ДНА).

Композиционные материалы, состоящие из Pd-содержащих наночастиц, распределенных по объему полиэтиленовой матрицы, демонстрируют выраженную частотную зависимость ϵ и $\text{tg } \delta$ (рис. 4), что свидетельствует о наличии медленных механизмов поляризации, которые могут быть обусловлены неоднородностью состава наночастиц — например, в случае, если они имеют строение вида «ядро–оболочка». Увеличение концентрации приводит к незна-

чительному снижению коэффициента прохождения и увеличению коэффициента отражения на частоте 30 ГГц; коэффициент диэлектрических потерь находится в интервале $3 \div 10\%$.

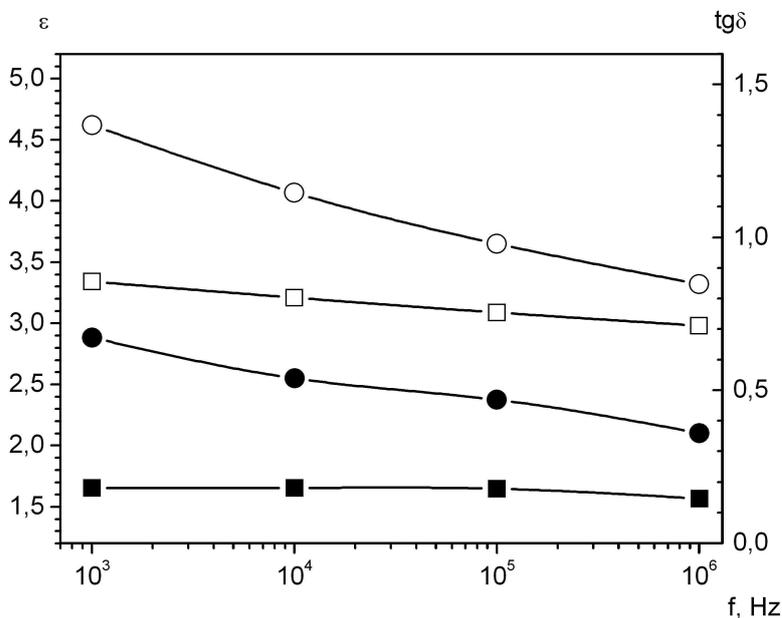


Рис. 4. Частотные зависимости диэлектрической проницаемости (светлые значки) и тангенса угла потерь (темные значки) Pd-содержащих композитов на основе ПЭВД. Квадратики — образец с 10% масс. Pd, кружочки — с 20% масс. Pd.

Обнаружено существенное влияние размера частиц CeO_2 в композите на основе ПЭВД на его показатели преломления и поглощения. Увеличение размеров частиц CeO_2 приводит к возрастанию показателя поглощения и уменьшению показателя преломления материала.

В пятой главе описаны результаты исследования магнитных свойств полученных композитов методами магнитометрии и ЭПР.

У полученных наноматериалов, состоящих из кобальтсодержащих наночастиц, распределенных по объему матрицы ПЭВД, обнаружены высокие значения коэрцитивной силы (≈ 700 Э), магнитной анизотропии (до $6 \cdot 10^5$ Дж/м³) и намагниченности насыщения (до $1,05\mu_B$ /атом).

Петли гистерезиса намагниченности ряда композитов сдвинуты относи-

тельно оси ординат, что было отнесено к проявлению обменных эффектов, обусловленных сложным составом магнитных наночастиц. Это говорит в пользу предположения о многослойном строении металлсодержащих наночастиц в данных образцах.

Обнаружено интересное поведение композиционного порошка NiO/ДНА (20% масс. Ni), полученного эмульсионным методом (рис. 5). При комнатной температуре образец ведет себя, как парамагнетик с незначительной величиной магнитной восприимчивости. При охлаждении до 5 К порошок ведет себя, как ферромагнетик со значительно большей величиной намагниченности в поле 10 кЭ. Согласно кривым магнитной восприимчивости в поле 50 Э при нагреве/охлаждении (ZFC/FC), образец имеет температуру блокировки около 15 К. Резко выраженный пик кривой ZFC, практически совпадающий с точкой расхождения кривых, указывает на узкое распределение частиц NiO по размерам.

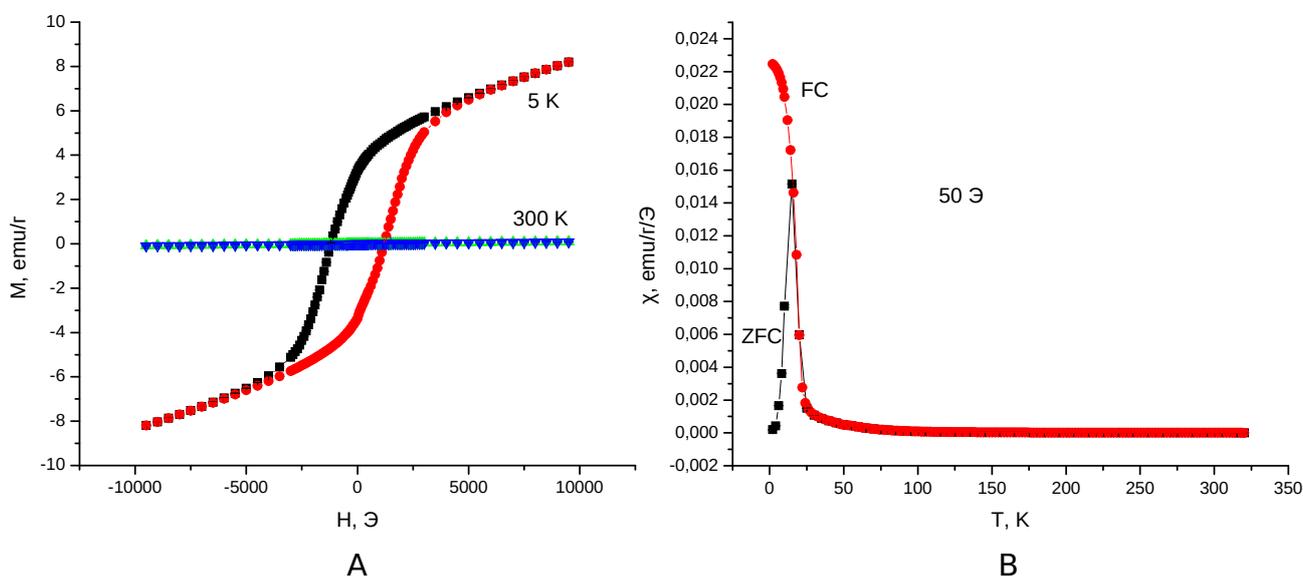


Рис. 5. Петли гистерезиса намагниченности при 5 К и 300 К (А) и зависимость магнитной восприимчивости при нагреве/охлаждении (ZFC/FC) в поле 50 Э композиционного порошка состава NiO/ДНА с расчетным массовым содержанием Ni 20% (В).

Результаты исследования методом ЭПР композитов Pd/ПЭВД указывают на сильно неоднородную электронную структуру частиц. Сигнал ЭПР

этих композитов может быть представлен комбинацией двух компонент, что указывает на возможное наличие двух основных ЭПР-активных фаз. Было выдвинуто предположение о том, что ими являются объемная и поверхностная фаза наночастиц палладия. Разница в релаксационных свойствах отдельных компонент спектров ЭПР указывает на возможное проявление в них квантоворазмерных эффектов.

Обнаружена сложная форма сигнала ЭПР порошка ДНА, удовлетворительная аппроксимация которой была проведена двумя цаллианами. Выдвинуто несколько предположений о возможной природе этих линий. Показано, что спектры ЭПР образцов состава Pd/ДНА могут быть аппроксимированы тремя цаллианами, два из которых по положению и уширению соответствуют цаллианам разложения спектра ЭПР исходного ДНА.

Выводы

1. Показана возможность использования метода высокотемпературного разложения металлсодержащих соединений для синтеза композиционных материалов на основе Fe-, Co-, Ni-, Zn-, Ce-, Cd-, Ag-, Pd- и Mo-содержащих наночастиц и их фиксации на поверхности агрегатов ДНА *in situ*, а также для создания материала, представляющего собой агрегаты ДНА, покрытые металлсодержащими наночастицами и иммобилизованные в объеме матрицы ПЭВД. Размер металлсодержащих частиц, получаемых методом высокотемпературного разложения, лежит в диапазоне от 2 до 50 нм.
2. Продемонстрирована применимость синтеза металлсодержащих наночастиц в водной суспензии ДНА (в т.ч. с использованием метода обращенных мицелл) для последующего связывания полученных наночастиц с

ДНА, а также стабилизирующая роль последнего в получаемых композитах. Показано, что метод синтеза в обращенных мицеллах предпочтителен, если необходимо получать наночастицы с узким распределением по размерам, и при этом данным методом можно получать частицы небольшого размера (3 нм на примере частиц NiO).

3. С использованием комплекса физических методов (ПЭМ, РФА, Мессбауэровской спектроскопии, ЭПР, спектроскопии EXAFS и XANES, и др.) на нескольких примерах установлены состав и строение наночастиц, а также природа их взаимодействия с матрицей-стабилизатором. Показано, что металлсодержащие наночастицы в ряде случаев имеют сложный многофазовый состав (имеют металлическое ядро и оболочку, состоящую из оксидов и/или карбидов).
4. Продемонстрирована возможность использования ДНА для пространственного упорядочения металлсодержащих наночастиц в объеме полимерной матрицы. Показано, что введение в объем полимерной матрицы агрегатов ДНА с локализованными на них металлсодержащими частицами позволяет создавать материалы, обладающие повышенной величиной диэлектрической проницаемости при той же концентрации металлсодержащих наночастиц, что позволяет уменьшить их плотность.

Основные публикации по теме диссертации

Статьи в рецензируемых периодических научных изданиях, включенных в перечень ВАК РФ

1. Gubin S. P., **Popkov O. V.**, Yurkov G. Yu., Nikiforov V. N., Koksharov Yu. A., Eremenko N. K. Magnetic nanoparticles fixed on the

- surface of detonation nanodiamond microgranules // *Diamond & Related Materials*. 2007. Vol. 16. Pp. 1924–1928.
2. Ushakov N. M., Yurkov G. Yu., Gorobinskii L. V., **Popkov O. V.**, Kosobudskii I. D. Nanocomposites based on the cerium oxide nanoparticles and polyethylene matrix: syntheses and properties // *Acta Materialia*. 2008. Vol. 56. Pp. 2336–2343.
 3. Таратанов Н. А., Юрков Г. Ю., Фионов А. С., Кокшаров Ю. А., **Попков О. В.**, Колесов В. В. Молибденсодержащие наноматериалы на основе полиэтилена: получение и физические свойства // *Радиотехника и электроника*. 2009. Т. 54, № 8. С. 986–995.
 4. Lashkarev G. V., Demydiuk P. V., Yurkov G. Yu., Dmitriev O. I., Bykov O. I., Klochkov L. I., Pyratinskiy Yu. P., Slynko E. I., Khandozhko A. G., **Popkov O. V.**, Taratanov N. A. Properties of ZnO:Mn nanoparticles immobilized in polyethylene matrix // *Наноструктурное материаловедение*. 2010. № 4. С. 3–9.
 5. Yurkov G. Yu., Fionov A. S., Kozinkin A. V., Koksharov Yu. A., Ovtchenkov Ye. A., Pankratov D. A., **Popkov O. V.**, Vlasenko V. G., Kozinkin Yu. A., Biryukova M. I., Kolesov V. V., Kondrashov S. V., Taratanov N. A., Bouzник V.M. Synthesis and physicochemical properties of composites for electromagnetic shielding applications: a polymeric matrix impregnated with iron- or cobalt-containing nanoparticles // *Journal of Nanophotonics*. 2012. Vol. 6, no. 1. Pp. 061717-1–061717-21.
 6. Шмырева А. А., Матвеев В. В., Малкова А. В., **Попков О. В.**, Кузнецова В. Ю., Юрков Г. Ю. ЯМР кобальта-59 кобальтсодержащих нанокomпозитов // *Бутлеровские сообщения*. 2012. Т. 29, № 2. С. 87–92.

7. **Popkov O. V.**, Yurkov G. Yu., Ovchenkov Ye. A., Koksharov Yu. A., Matveev V. V., Bouzник V. M. Synthesis and magnetic properties of nanodiamond aggregates decorated by cobalt-containing nanoparticles // *Reviews on Advanced Materials Science*. 2012. Vol. 32, no. 1. Pp. 7–11.

Статьи в рецензируемых периодических научных изданиях, не включенных в перечень ВАК РФ

1. Юрков Г.Ю., **Попков О.В.**, Фионов А.С., Кособудский И.Д. I. Композиционные материалы на основе полиэтиленовой матрицы и наночастиц сульфида кадмия: синтез, структура и свойства // *Все материалы. Энциклопедический справочник*. 2011. № 6. С. 23–30.
2. Юрков Г.Ю., **Попков О.В.**, Фионов А.С., Кособудский И.Д. II. Композиционные материалы на основе полиэтиленовой матрицы и наночастиц сульфида кадмия: синтез, структура и свойства // *Все материалы. Энциклопедический справочник*. 2011. № 7. С. 2–10.
3. **Popkov O. V.**, Yurkov G. Yu., Fionov A. Stabilization of nanoparticles on the surface of detonation nanodiamond // *Physics, Chemistry and Application of Nanostructures* / Ed. by V. Borisenko, S. Gaponenko, V. Gurin. Singapore: World Scientific, 2009. Pp. 394–397.
4. **Попков О. В.** Металлсодержащие наночастицы, стабилизированные наноалмазом детонационного синтеза // VI Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов. Сборник статей. М.: Интерконтакт Наука, 2009. С. 310–312.

Глава в монографии

1. Yurkov G. Yu., Fionov A. S., **Popkov O. V.**, Kosobudskii I. D., Taratanov N. A., Potemkina O. V. Polymer nanocomposites: synthesis and physical properties // Advances in Composite Materials for Medicine and Nanotechnology, Ed. by B. Attaf. Rijeka, Croatia: IN-TECH Education and Publishing, 2011. Pp. 343–364.

Кроме того, содержание работы изложено в тезисах и докладах 21-й Всероссийской и международной научной конференции, которые перечислены в разделе «Апробация работы» на странице 7–9.