

PACS numbers: 75.60.Ej, 78.67.Sc, 83.60.Np, 87.50.-a, 87.64.K-, 87.85.Qr, 87.85.Rs

## **Синтез і властивості наноструктур, поглинаючих надвисокочастотне електромагнітне та нейтронне випромінювання**

П. П. Горбик, С. М. Махно, І. В. Дубровін, М. В. Абрамов,  
В. М. Міщенко, Р. В. Мазуренко, А. Л. Петрановська,  
Є. В. Пилипчук, С. Л. Прокопенко

*Інститут хімії поверхні ім. О. О. Чуйка НАН України,  
вул. Генерала Наумова, 17,  
03164 Київ, Україна*

Наведено огляд досліджень, виконаних упродовж останніх двох років у Інституті хімії поверхні ім. О. О. Чуйка НАН України, в напрямку синтезу та вивчення властивостей наноструктур, перспективних для створення на їх основі композиційних матеріалів широкого функціонального призначення, ефективно поглинаючих електромагнітне випромінювання заданого діапазону спектра та нейтронну радіацію.

The review presents the scientific research performed in the O. O. Chuiko Institute of Surface Chemistry of the N.A.S. of Ukraine during the last two years and concerned with the synthesis as well as the investigation of properties of the nanostructures promising for the fabrication of the composite materials with a wide functional assignment in addition to their effective absorption of both electromagnetic radiation of a certain spectrum range and neutron radiation.

Представлен обзор исследований, выполненных за последние два года в Институте химии поверхности им. А. А. Чуйко НАН Украины, в области синтеза и изучения свойств наноструктур, перспективных для создания на их основе композиционных материалов широкого функционального назначения, эффективно поглощающих электромагнитное излучение заданного диапазона спектра и нейтронную радиацию.

**Ключові слова:** наноструктурні матеріали, магніточутливі нанокомпозити, електромагнітне випромінювання, нейтронне випромінювання, нанотехнології.

**Key words:** nanostructured materials, magnetosensitive nanocomposites, electromagnetic radiation, neutron radiation, nanotechnologies.

**Ключевые слова:** наноструктурные материалы, магниточувствительные нанокompозиты, электромагнитное излучение, нейтронное излучение, нанотехнологии.

*(Отримано 11 листопада 2016 р.; після доопрацювання — 12 грудня 2016 р.)*

## 1. ВСТУП

Дослідження, спрямовані на створення супрамолекулярних, композиційних наноструктурних і консолідованих матеріалів, ефективно поглинаючих надвисокочастотне (НВЧ) електромагнітне і нейтронне випромінення для використання в технічній, медико-біологічній, екологічній галузях тощо, набули в наш час значної актуальності [1–3]. Зміст досліджень складають, зокрема, розробки нових перспективних для практичного впровадження технологій синтезу матеріалів, що характеризуються необхідними характеристиками, пошук шляхів їх оптимізації для конкретних застосувань та можливостей експлуатації в заданих, включаючи екстремальні, умовах.

Так, у випадках технічних застосувань НВЧ-поглинальних наноматеріалів часто, крім необхідних електродинамічних, теплофізичних та фізико-механічних характеристик, важливим є досягнення певних вагових та габаритних параметрів. При вирішенні проблем «електромагнітної екології», наприклад, видалення «електромагнітного смогу» із приміщень будівель різного функціонального призначення на матеріали можуть накладатись супутні вимоги, зокрема, що стосуються звуко- та теплоізоляції. Однак, найчастіше використання НВЧ-поглинальних матеріалів пов'язане з виконанням функцій спеціальних покриттів і екранів, що зменшують радіолокаційну помітність об'єктів різної фізичної природи, небажаний вплив НВЧ-електромагнітного випромінення на радіотехнічні засоби та обслуговуючий персонал. Серед медико-біологічних напрямків використання НВЧ-поглинальних наноматеріалів значну увагу дослідників зосереджено на створенні новітніх засобів локальної гіпертермії — магніточутливих біосумісних нанорозмірних носіїв з точкою Кюрі в околі 45°C, в першу чергу, для застосування в онкології [4].

Із різноманіття сучасних досліджень взаємодії новітніх наноматеріалів із нейтронним випроміненням важливе місце належить тематиці, що стосується галузей радіаційної медицини [5], зокрема, нейтронзахоплювальної терапії (НЗТ) [6]. Подальший розвиток НЗТ пов'язується, зокрема, із пріоритетними міждисциплінарними дослідженнями, спрямованими на розробку новітніх тераностиків — магнітокерованих лікарських препаратів для адресної доставки та комплексної локальної хіміо-, імуно-, гіпер-

термічної-, нейтронзахоплювальної терапевтичної та діагностичної дії, здатних до розпізнавання специфічних клітин, вірусних частинок тощо. Особливо актуальними є напрямки, пов'язані з ранньою діагностикою і терапією онкозахворювань на клітинному рівні.

Метою цієї роботи є огляд досліджень, виконаних в останні два роки в Інституті хімії поверхні ім. О. О. Чуйка НАН України, в напрямку синтезу та вивчення властивостей наноструктур, перспективних для створення на їх основі композиційних матеріалів широкого функціонального призначення, ефективно поглинаючих електромагнітне випромінення заданого діапазону спектра та нейтронну радіацію.

## 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ МЕТОДИКИ

Методи дослідження: рентгенофазовий аналіз, ІЧ-спектроскопія, рентгенівська фотоелектронна спектроскопія, електронна та оптична мікроскопія, диференційний термічний аналіз, вимірювання магнітних, електричних та електрофізичних характеристик, структурно-адсорбційні вимірювання, лазерна кореляційна спектроскопія, теоретичні розрахунки.

Рентгенофазовий аналіз наноструктур виконували за допомогою дифрактометра ДРОН-4-07 (випромінення  $\text{CuK}_\alpha$  з ніклевим фільтром у відбитому пучку, геометрія знімання за Бреггом–Брентано). Розмір кристалітів визначали за шириною відповідної найбільш інтенсивної лінії згідно рівняння Шеррера, у якій коефіцієнт форми частинки приймався рівним 0,09 нм.

Для вивчення морфології і розподілу наночастинок за розмірами використовували їх дисперсії в ацетоні. Розмір та форму частинок визначали методами електронної мікроскопії (растровий електронний мікроскоп (РЕМ) JEM100CX-II, просвітлювальний електронний мікроскоп (ПЕМ) Transmission Electron Microscope JEOL 2010 та JEM-2100F (Японія).

Петлі гістерезису магнітного моменту зразків вимірювали за допомогою лабораторного вібраційного магнітометра фонерівського типу при кімнатній температурі. Опис установки і методика вимірювань викладені в [2]. Розмагнічені наночастинок для запобігання взаємодії були розподілені в матриці парафіну з об'ємною концентрацією  $\cong 0,05$ . Для порівняння використовували матеріали з відомим значенням питомої намагніченості насичення ( $\sigma_s$ ): тестований зразок ніклю і наночастинок  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (98%) виробництва фірми 'Nanostructured & Amorphous Materials Inc.', USA. Похибка вимірювання  $\sigma_s$  по відношенню до еталонного зразка не перевищувала 2,5%.

Дослідження дійсної ( $\epsilon'$ ) та уявної ( $\epsilon''$ ) складової комплексної

діелектричної проникності, електропровідності ( $\sigma$ ) композитів проведено в надвисокочастотному (НВЧ) діапазоні 8–12 ГГц за допомогою інтерферометра на основі вимірювача різниці фаз РФК 2–18 та вимірювача коефіцієнта стоячих хвиль і послаблення Р 2–60 безелектродним методом; електропровідність ( $\sigma$ ) на низьких частотах 0,1, 1 і 10 кГц досліджували двоконтактним методом за допомогою вимірювача емітансу Е 7–14. Частотні залежності складових комплексної електропровідності композитів визначали шляхом розрахунків спектрів імпедансу  $Z^* = Z' + iZ''$  в діапазоні частот  $10^{-1}$ – $10^6$  Гц, одержаних на імпедансному спектрометрі Solartron SI 1260. Похибки визначення  $\epsilon'$ ,  $\epsilon''$  та  $\sigma$  не перевищували 5%.

Для дослідження помітності поверхонь дослідних матеріалів у ГЧ діапазоні використовували лазерний прилад для вимірювання відстані LRM 1500M та цифровий тепловізійний прилад спостереження ARCHER TMA-55M.

Питому площу поверхні та ізотерми адсорбції нанодисперсних зразків вивчали за допомогою аналізатора з використанням методу багатоцентрової адсорбції БЕТ. Розмір частинок оцінювали за формулою  $D_{\text{БЕТ}} = 6/(\rho S_{\text{БЕТ}})$ , де  $\rho$  — густина матеріалу наночастинки.

Дослідження методами рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (РФС) здійснювали за допомогою електронного спектрометра ЕС-2402 з енергоаналізатором ( $E_{\text{MgK}\alpha} = 1253,6$  еВ,  $P = 200$  Вт,  $p = 2 \cdot 10^{-7}$  Па) RHOIBOS-100-SPECS). Спектрометр оснащений йонною гарматою IQE-11/35 і джерелом повільних електронів FG-15/40 для компенсації зарядки поверхні діелектриків.

Вимірювання оптичної густини ( $D$ ) та спектрів поглинання здійснено методами спектрофотометричного аналізу (Spectrometer Lambda 35 UV/Vis Perkin Elmer Instruments).

### 3. РЕЗУЛЬТАТИ І ОБГОВОРЕННЯ

#### 3.1. Синтез та властивості наноструктур — компонентів для створення консолідованих матеріалів, поглинаючих надвисокочастотне електромагнітне випромінювання

Нижче наведено результати досліджень наноструктур, перспективних для створення консолідованих матеріалів на їх основі, ефективно поглинаючих електромагнітне випромінювання НВЧ-діапазону електромагнітного спектра, розробок експериментальних зразків покриттів, перспективних для практичного використання.

**Синтез та електрофізичні характеристики нанокристалічних частинок твердих розчинів  $(\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$ .** З літератури відомо зна-

чну кількість технологічних методів синтезу наночастинок твердих розчинів  $(\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $x = 0-1$ ), наприклад, співосадження [7, 8], золь-гель [9], твердофазних реакцій [10], мікрохвильового нагрівання [11], зокрема, з використанням сечовини в якості відновника [12, 13]; гідротермального [14], ультразвукового термічного [15], з використанням високоенергетичного кульового млина [16], плазмохімічного [17], твердофазного хімічного [18, 19] тощо. Важливим параметром частинок заданого складу при заданій температурі є їх розмір. Він визначає доменний стан та форму петлі гістерезису частинок при різних частотах та амплітудних значеннях намагнічувального поля. В [20] повідомлялося, що для процесу магнітної гіпертермії ефективними є наночастинки складу  $(\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$  розміром від 20 до 100 нм, а також наведено дані щодо успішного синтезу ансамблів частинок з середнім розміром  $\cong 39$  нм та високим показником монодисперсності за допомогою методу співосадження з наступною гідротермальною обробкою. Однак, наведені в літературі дані стосовно синтезу нанорозмірного  $(\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$  є досить неповними, що перешкоджає їх відтворенню.

Тому для одержання нанодисперсного  $(\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$  було розроблено експериментальну методику синтезу та досліджено процеси формування однодомених частинок оксидних твердих розчинів  $(\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$ , для яких значення  $x$  змінювалося від 0 до 1 через інтервал  $\Delta x = 0,2$ ; вивчено їх фазовий склад, морфологію, структуру і основні магнітні властивості.

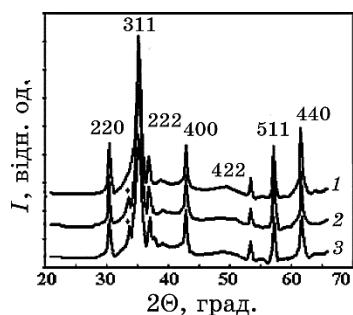
Відомо, що наночастинки, синтезовані з використанням хімічних методів, зазвичай схильні до агломерації. Для зменшення вказаного явища ми вводили в реакційну зону (у суміш продуктів-попередників) інертної розчинної солі. Вона та побічні продукти реакції поліконденсації руйнували сітчасту структуру агломерованих нанокристалітів, що приводило до утворення наночастинок із високою питомою поверхнею.

Для синтезу наночастинок твердих розчинів  $(\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$  було використано модифікований метод Елмора. Як реагенти використовували комерційні кристалогідрати солей металів з високим ступенем чистоти:  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  ( $\geq 99\%$ ),  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $\geq 99\%$ ),  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  ( $\geq 99\%$ ),  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $\geq 99\%$ ) і  $(\text{NH}_4)\text{OH}$  ( $\geq 96\%$ ),  $\text{NaCl}$  ( $\geq 99,5\%$ ). Для обмеження процесу коагуляції частинок при синтезі використовували хлорид натрію в якості індиферентного диспергantu. Для приготування всіх розчинів і промивання феримагнітного осаду після синтезу використовували дистильовану воду.

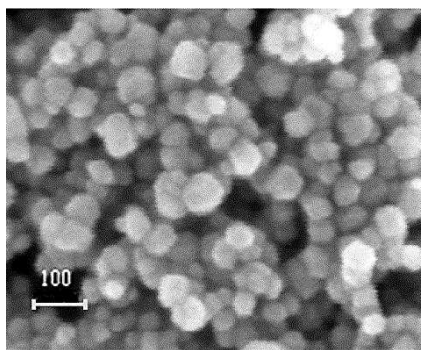
Вихідні речовини розчиняли у воді з врахуванням стехіометричних коефіцієнтів, потім розчини змішувалися. В процесі реакції відбувалося виділення значної кількості теплоти, а суміш

поступово перетворювалася в колоїд. Після цього осад кілька разів промивався водою методом декантації доти, доки питома провідність надосадової рідини не знижувалася до значень  $< 2$  мкСм/см. Для прискорення процесу осадження осаду та полегшення процесу відмивання використовували постійний магніт. Відмитий осад піддавали рекристалізації при температурі 373 К впродовж часу, необхідного для створення частинок певного розміру. Потім осад промивали ще раз в ацетоні і зберігали в етиловому спирті. На останній стадії продукти збирали на фільтр і висушували в сушильній шафі при температурі 80°C впродовж 2 годин, потім відпалювали при температурі 400, 600 або 700°C 2 години.

Результати рентгенівських дифракційних досліджень зразків, відпалених при різних температурах, наведено на рис. 1. Наночастинки  $(\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$  зі структурою типу шпінелі утворювалися в тому випадку, коли кінцевий продукт відпалювали 2 години



**Рис. 1.** Рентгенівські дифрактограми наночастинок  $(\text{Fe}_{0,6}\text{Zn}_{0,4})\text{Fe}_2\text{O}_4$ , відпалених при температурах [°C]: 1 — 400, 2 — 600, 3 — 700; через позначено рефлекси  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .<sup>1</sup>



**Рис. 2.** Електронно-мікроскопічні зображення наночастинок твердих розчинів  $(\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$ . Середній розмір наночастинок  $\cong 36$  нм.<sup>2</sup>

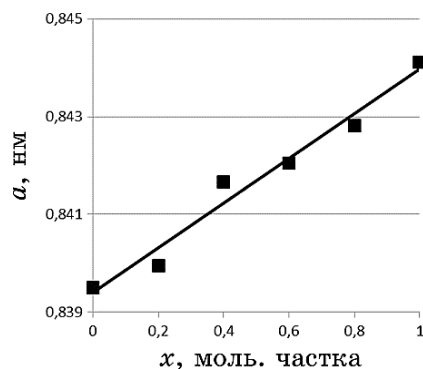


Рис. 3. Параметр елементарної комірки твердих розчинів  $(\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$ .<sup>3</sup>

при температурі понад  $400^\circ\text{C}$  (рис. 2).

Проте на дифрактограмах також спостерігалися слабкі дифракційні рефлекси від фаз  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  і  $\text{ZnO}$  при температурах  $400^\circ\text{C}$  і  $600^\circ\text{C}$ . При збільшенні температури спікання до  $700^\circ\text{C}$  фази  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  і  $\text{ZnO}$  зникали, а в спектрі з'являлися інтенсивні рефлекси  $(\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$ . Це підтверджує, що тривалість і температура є достатніми для повного перебігу реакції синтезу. Ступінь кристалічності фериту цинку підвищувалася при збільшенні температури відпалювання. Розмір кристалітів становив близько 16, 28 і 40 нм для частинок  $(\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$ , відпалених при температурі 400, 600 і  $700^\circ\text{C}$  відповідно.

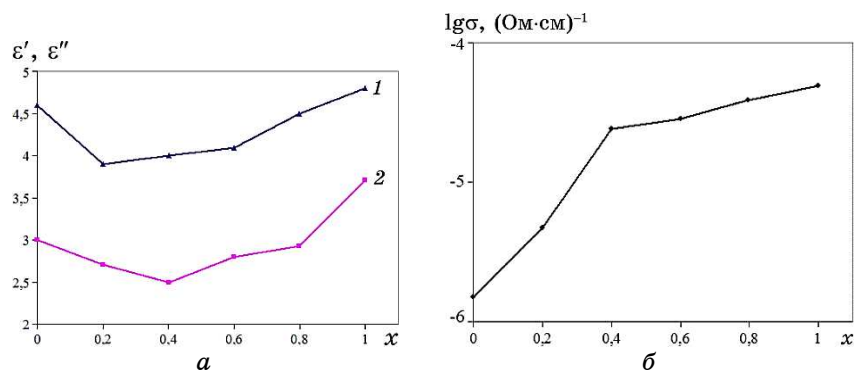
Параметри елементарних комірок зразків зі значеннями  $x = 0$  і 1 (рис. 3) близькі до значень, наведених у літературі [21, 22].

Спостерігається ріст параметру елементарної комірки в зразках зі збільшенням в складі системи Zn, що, вірогідно, пов'язане зі збільшенням йонного радіуса  $\text{Zn}^{2+}$  (0,074 нм) у порівнянні з  $\text{Fe}^{3+}$  (0,067 нм) [22]. Наявність лінійної залежності при постійній температурі параметра  $a$  від концентрації одного з компонентів системи говорить про виконання закону Vegarda і, отже, про утворення твердих розчинів заміщення в даному концентраційному інтервалі.

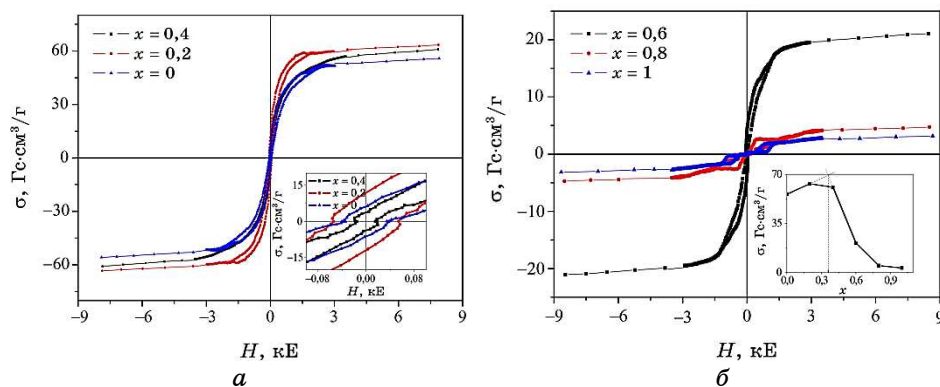
На рисунку 4 наведено залежності дійсної ( $\epsilon'$ ) і уявної ( $\epsilon''$ ) складових комплексної діелектричної проникності та електропровідності ( $\sigma$ ) синтезованих твердих розчинів  $(\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$  від мольної долі цинку.

Максимальні значення намагніченості спостерігались в системах при  $x = 0,2-0,4$  (рис. 5, а, б).

При цьому максимальні значення  $\epsilon'$  і  $\epsilon''$  спостерігаються для вихідного магнетиту та при  $x = 1$  (рис. 4). Мінімальні значення  $\epsilon'$  спостерігались при  $x = 0,2-0,6$ . Істотний внесок у поглинання електромагнітного випромінювання системи  $(\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$  в цьому



**Рис. 4.** Залежності дійсної ( $\epsilon'$ ) і уявної ( $\epsilon''$ ) складових комплексної діелектричної проникності та електропровідності ( $\sigma$ ) синтезованих твердих розчинів  $(\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$  від мольної доли цинку.<sup>4</sup>



**Рис. 5.** Петлі магнітного гістерезису зразків складу  $(\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$  при  $x = 0, 0,2, 0,4$  (а) і  $x = 0,6, 0,8, 1,0$  (б) відповідно. На вставці — залежність  $\sigma_{(8,5 \text{ кЕ})}(x)$ .<sup>5</sup>

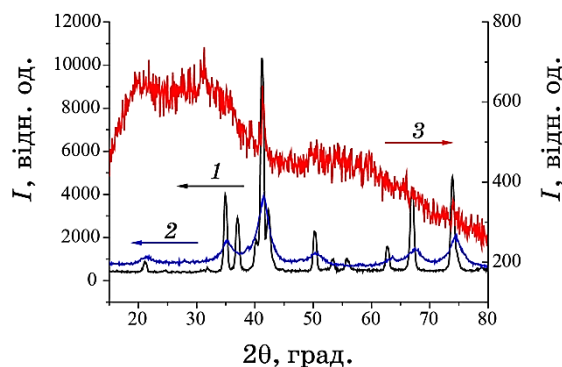
випадку вносять магнітні втрати.

Синтез  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  в цих дослідженнях здійснювали згідно наступних методик.

Для синтезу  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  методом співосадження 0,02 моль  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  і 0,01 моль  $\text{ZnCl}_2$  розчиняли у воді. Розчин на магнітній мішалці нагрівали до 70°C. Потім по крапельно додавали розчин  $\text{NaOH}$  до утворення лужного середовища рН 8–9. Одержаний осад відмивали і висушували в повітрі. Після чого проводили відпал у атмосфері аргону при температурі 420°C.

Синтез  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  в присутності етилендіаміну проводили за методикою: 0,008 моль  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  і 0,004 моль  $\text{ZnCl}_2$  розчиняли у





**Рис. 6.** Дифрактограми: 1 —  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ , 2 —  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  (етилендіамін); 3 — композиту графітізоване волокно/ $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ .<sup>6</sup>

воді. У кожен з розчинів додавали 0,05 моль етилендіаміну. Через 1 годину розчини зливали разом і нагрівали до кипіння. Після кип'ятіння протягом 2 годин одержаний осад відмивали і висушували.

Синтез  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  провадили на бавовняному волокні: 0,02 моль  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  і 0,01 моль  $\text{ZnCl}_2$  розчиняли у воді. У одержаний розчин вносили 1 г бавовняної вати. Через 4 години вату виймали з розчину і висушували у вакуумі. Після провадили відпал у атмосфері аргону при температурі  $420^\circ\text{C}$ .

Рентгенофазовий аналіз синтезованого зразка методом співсадження показав, що на дифрактограмах присутні рефлекси, відповідні  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  (JCPDS 77-0011) з незначною домішкою  $\text{NaCl}$  (рис. 6, крива 1). Середній розмір кристалітів становить 42 нм.

На дифрактограмах  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ , синтезованого в присутності етилендіаміну наявні рефлекси, відповідні  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  (рис. 6, крива 2). Рентгенофазовий аналіз свідчить про низький ступінь кристалічності синтезованого фериту цинку. Розмір кристалітів становить 5,9 нм. Дійсна та уявна складові комплексної діелектричної проникності на частоті 9 ГГц складають 2,72 і 1,14 відповідно.

На дифрактограмах зразків, синтезованих на бавовняному волокні присутні рефлекси, характерні фази  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  та графіту (рис. 6, крива 3). Дійсна та уявна частини комплексної діелектричної проникності на частоті 9 ГГц складають 9,2 і 2,9 відповідно.

Одержане значення питомої намагніченості насичення  $\sigma_s$  свідчить, що магнітний матеріал, синтезований на графітізованому бавовняному волокні є твердим розчином  $(\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$  зі значенням  $x = 0,18-0,22$ . Залишкова питома намагніченість  $\sigma_r$  таких зразків складала  $\cong 16 \text{ Гс} \cdot \text{см}^3/\text{г}$ , тоді як у магнетиту з відповідною дисперсністю значення  $\sigma_r \cong 5 \text{ Гс} \cdot \text{см}^3/\text{г}$  (рис. 7).

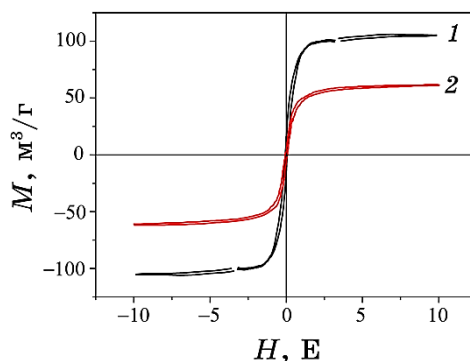


Рис. 7. Петлі гістерезису зразків: 1 —  $(\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $x = 0,18-0,22$ ), 2 —  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .<sup>7</sup>

Це свідчить, що середній розмір частинок ансамблю цинкового фериту більший за середній розмір еталонного зразка магнетиту (28 нм). Дійсна та уявна складові комплексної діелектричної проникності магнетиту на частоті 9 ГГц складають 3,5 і 3,7 відповідно.

Синтезований нанорозмірний цинковий ферит характеризується високим значенням питомої намагніченості насичення  $\sigma_s \approx 104,7 \text{ Гс см}^3/\text{г}$ . На його основі одержано композит графітізоване волокно/ $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  з високим значенням дійсної складової комплексної діелектричної проникності на частоті 9 ГГц, що складає 9,2.

**Синтез, структура і магнітні характеристики однодомених наночастинок твердих розчинів  $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$ .** Ферити заліза і кобальту є одними з найпоширеніших сполук зі структурою оберненої шпінелі. Твердий розчин фериту кобальту і магнетиту характеризується надзвичайно високою коерцитивною силою і шляхом охолодження у магнітному полі можна покращити характеристики постійних магнітів, які одержують вказаним способом. Завдяки унікальним фізичним і хімічним властивостям твердих розчинів  $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$ , інтенсивно досліджуються способи їх синтезу, зокрема, у вигляді наночастинок контрольованої дисперсності, з використанням широкого спектру методів, таких як золь-гель [23], мікроемульсій [24], хімічного співосадження [25], гідротермічного оброблення [26], НВЧ- [27] і керамічного [28] синтезу тощо.

Серед наявних методів синтезу за методикою Елмора є найбільш простим у технологічному відношенні, економічним за вартістю, витратами часу та споживання електроенергії [29] в порівнянні з методами, зазначеними вище. Однак відомо, що наночастинок, синтезованих з використанням звичайних хімічних методів, часто

схильні до агломерації.

Важливим параметром наночастинки є розмір ( $d$ ), що визначає її доменний стан і час релаксації магнітного моменту. Це, у свою чергу, впливає на величину втрат при дії на частинку електромагнітного поля. Якщо частинки дисперговані в рідині, розмір визначає їхню здатність до дифузії ( $D \propto d^{-1}$ , де  $D$  — коефіцієнт дифузії) і седиментації ( $u \propto d^2$ , де  $u$  — швидкість седиментації).

Метою цих досліджень були розробка методики синтезу та дослідження процесу формування однодомених наночастинок оксидних феромагнетиків — твердих розчинів  $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$ , де  $x = 0-1$ ,  $\Delta x = 0,2$ , та дослідження їхніх фазового складу, структури і основних магнітних характеристик.

Для синтезу наночастинок твердих розчинів  $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$  з високою питомою поверхнею була використана модифікована методика Елмора. Як реагенти застосовували наявні у відкритому продажу кристалогідрати солей металів з високим ступенем чистоти:  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $\geq 99\%$ ),  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  ( $\geq 99\%$ ),  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $\geq 99\%$ ) і  $\text{NaOH}$  ( $\geq 96\%$ ),  $\text{NaCl}$  ( $\geq 99,5\%$ ).

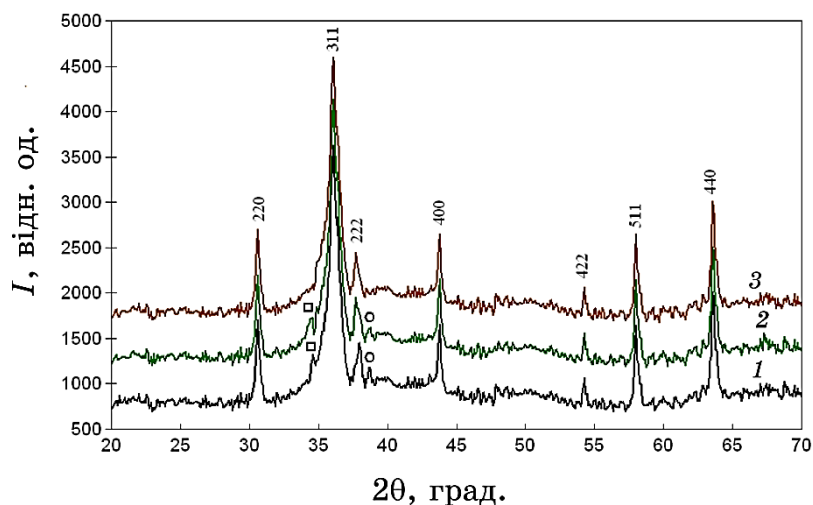
Для вирішення проблеми агломерації наночастинок у даній роботі використовується метод синтезу твердих розчинів  $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$ , що включає введення в реакційну зону (у суміш продуктів-попередників) інертної розчинної солі  $\text{NaCl}$ , яка разом з побічними продуктами реакції поліконденсації руйнує сітчасту структуру агломерованих нанокристалітів, що сприяє утворенню наночастинок із високою питомою поверхнею. Таким чином, хлорид натрію використовували в якості індиферентного диспергantu. Для приготування всіх розчинів і промивання феромагнітного осаду після процесу синтезу використовувалися дистильовану воду.

Вихідні речовини розчиняли у воді з врахуванням стехіометричних коефіцієнтів, потім розчини змішували. Реакція легко починалася в процесі перемішування, супроводжувалася виділенням значної кількості тепла, суміш поступово перетворювалася в колоїд.

Після цього осад кілька разів промивався водою методом декантaції доти, доки питома провідність надосадової рідини не знижувалася до значення менш 2 мкСм/см. Для прискорення процесу осадження та полегшення процесу відмивання використовували постійний магніт. Відмитий осад піддавали рекристалізації при температурі 373 К на протязі часу, необхідного для утворення частинок певного середнього розміру. Потім осад промивали в ацетоні і залишали в етиловому спирті. На останній стадії осад збирали на фільтр і висушували при температурі 80°C на протязі 2 годин, потім відпалювали 2 години при 700°C для одержання кінцевого порошку.

Синтезовані продукти вивчалися методом рентгенівської дифракції на дифрактометрі ДРОН 3М в режимі відбиття (геометрія Бреґга–Брентано) джерела  $\text{CuK}\alpha_1$  ( $\lambda = 0,154056$  нм) випромінення у діапазоні кутів  $2\theta$  від  $20^\circ$  до  $70^\circ$  з кроком  $0,02^\circ$  при експозиції в точці протягом 2 с — для проведення фазового аналізу. Зйомку здійснювали у кварцових кюветах з використанням утримувача зразка для текстурних досліджень без усереднювального обертання. Розмір кристалітів розраховували по розширенню лінії для піка (311) дифрактограми за формулою Шеррера, у якій постійна (коефіцієнт форми частинки) приймалася рівною  $0,9$  Å. Для вивчення морфології поверхні і розподілу наночастинок за розмірами з одержаного осаду готували дисперсії в ацетоні, які досліджували на просвітлювальному електронному мікроскопі (ПЕМ) JEM100СХ-II за стандартною методикою [26].

Петлі гістерезису — циклічні залежності питомої намагніченості  $\sigma = M/\rho$ , де  $M$  і  $\rho$  — намагніченість і густина відповідно, — одержували за допомогою магнітометра з вібруючим зразком на частоті 228 Гц при кімнатній температурі. Опис установки та методика вимірювання наведені в [30]. Зразками для досліджень слугували сухі розмагнічені порошки. В якості еталонів використовували спеціальний ніклевий зразок і наночастинок  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (98%) виробництва фірми ‘Nanostructured & Amorphous Materials Inc.’, USA з відомим розподілом за розмірами. Питому площу поверхні і криву ізотерми адсорбції порошоків вимірювали за допомогою аналізатора з використанням методу багатоточкової ад-



**Рис. 8.** Рентгенівські дифрактограми наночастинок  $(\text{Fe}_{0.6}\text{Co}_{0.4})\text{Fe}_2\text{O}_4$  відпалених при температурах: (1)  $400^\circ\text{C}$ ; (2)  $600^\circ\text{C}$ ; (3)  $700^\circ\text{C}$ ;  $\square$  —  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ;  $\circ$  —  $\text{Co}$ .<sup>8</sup>

сорбції БЕТ. Середній розмір частинок оцінювали за формулою  $D_{\text{БЕТ}} = 6/(\rho S_{\text{БЕТ}})$ .

**Аналіз фазового складу і морфології поверхні.** Результати рентгенівської дифракції для зразків, відпалених при різних температурах, представлено на рис. 8. Наночастинки  $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$  зі структурою шпінелі утворювалися в тому випадку, коли кінцевий порошок відпалювали 2 години при температурах понад  $400^\circ\text{C}$ . На дифрактограмах зразків, які піддавали термічній обробці при  $400$  і  $600^\circ\text{C}$  є слабкі дифракційні піки від фаз  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  і  $\text{CoO}$ . При збільшенні температури спікання до  $700^\circ\text{C}$  фази  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  і  $\text{CoO}$  фактично зникали і в спектрі з'являвся інтенсивний пік  $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$ . Це підтверджує те, що тривалість і температура є достатніми для повного протікання реакції синтезу. Ступінь кристалічності фериту кобальту зі структурою шпінелі підвищувалася при збільшенні температури відпалювання. Розмір кристалітів, розрахований за рівнянням Шеррера, становив приблизно 18, 30 і 36 нм для частинок  $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$  відпалених при температурі  $400$ ,  $600$  і  $700^\circ\text{C}$  відповідно.

Параметри елементарних комірок ( $a$ ) зразків зі значеннями  $x = 0$  і  $1$  близькі до значень представлених у літературі (рис. 9). Спостерігається зменшення параметра  $a$  в зразках із збільшенням в складі системи  $\text{Co}$ , що пов'язане зі зменшенням йонного радіуса  $\text{Co}^{2+}$  (0,073 нм) у порівнянні з  $\text{Fe}^{2+}$  (0,074 нм) [31]. Наявність лінійної залежності при постійній температурі  $a$  від концентрації одного з компонентів системи говорить про виконання закону Вегарда і про утворення твердих розчинів заміщення в даній системі.

На рисунку 10 представлено ПЕМ-зображення наночастинок  $(\text{Fe}_{0,6}\text{Co}_{0,4})\text{Fe}_2\text{O}_4$ , одержаних після відпалювання при температурі  $700^\circ\text{C}$ .

Частинки твердого розчину демонструють відсутність значної агломерації, чому сприяло, вірогідно, введення в реакційний простір інертної неорганічної солі, як інгібітору агломерації. Гранулометричними дослідженнями встановлено, що наночастинки характеризуються розподілом за розміром в діапазоні від 20 до 50 нм і середнім розміром близько 30 нм. Це значення узгоджується з даними, розрахованими за шириною рентгенівських дифракційних рефлексів. Питома площа поверхні зразків, визначена з використанням теорії БЕТ методом адсорбції азоту становила  $S_{\text{БЕТ}} = 28,28\text{--}73,97 \text{ м}^2/\text{г}$ .

**Магнітні властивості системи  $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$ .** Питома намагніченість насичення ( $\sigma_s$ ) зразків, одержаних з матеріалу, який проходив термооброблення при  $700^\circ\text{C}$ , зі збільшенням у ньому долі кобальту ( $x$ ) немонотонно зростає від 21,3 до 43,2 Гс·см<sup>3</sup>/г з максимумом у 51,2 Гс·см<sup>3</sup>/г при  $x = 0,8$  (табл. 1). Вона має меншу ве-

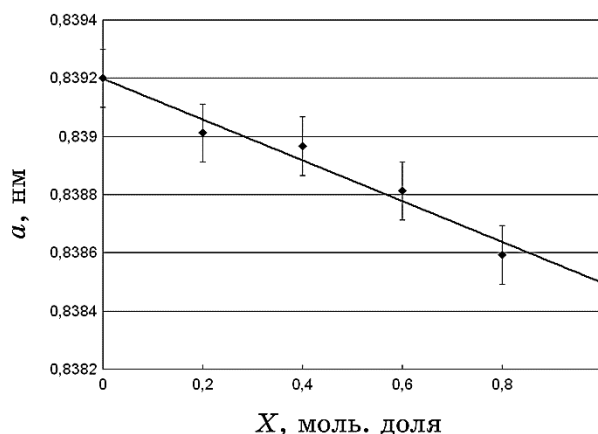


Рис. 9. Параметр елементарної комірки твердих розчинів  $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$ .<sup>9</sup>

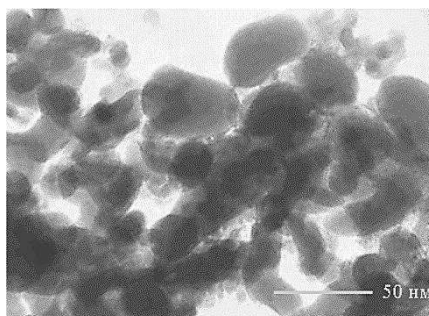


Рис. 10. ПЕМ-зображення наночастинок  $(\text{Fe}_{0,6}\text{Co}_{0,4})\text{Fe}_2\text{O}_4$ .<sup>10</sup>

личину, ніж відповідна характеристика масивних кристалів  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  і  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (відповідно 92 і 80 Гс·см<sup>3</sup>/г при 300 К), і знаходиться у діапазоні значень, характерних для нанорозмірних матеріалів [32].

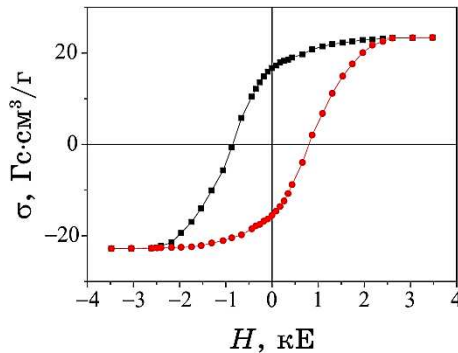
Коерцитивна сила ( $H_c$ ) зразків становить 870–840 Е у випадку твердих розчинів  $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $x = 0,2-0,4$ ) і зменшується до 650–680 Е для інших складів твердих розчинів. Ця характеристика залежить від кристалографічної анізотропії матеріалу і ясно свідчить про істотну різницю магнітних властивостей фериту кобальту і фериту заліза (зразок №1,  $H_c \cong 169$  Е).

Петля гістерезису зразка №3 складу  $(\text{Fe}_{0,6}\text{Co}_{0,4})\text{Fe}_2\text{O}_4$  представлена на рис. 11.

Магнітні характеристики синтезованих наночастинок свідчать про можливість їх використання для потреб НВЧ-електроніки, локальної електромагнітної гіпертермії, направленої доставки лікарських препаратів, магніторезонансної томографії тощо.

**ТАБЛИЦЯ 1.** Магнітні характеристики зразків системи  $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$ .<sup>11</sup>

№ зразка	1	2	3	4	5	6
$x$ , моль. доля Co	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1
$H_c$ , Е	169	873	837	648	657	684
$\sigma$ (2,6 кЕ) <sup>1</sup> , Гс·см <sup>3</sup> /Г	15,8	15,3	22,8	29,1	37,9	32,0
$\sigma_s$ , Гс·см <sup>3</sup> /Г	21,3	20,7	30,8	39,3	51,2	43,2



**Рис. 11.** Петля гістерезису зразка складу  $(\text{Fe}_{0,6}\text{Co}_{0,4})\text{Fe}_2\text{O}_4$ .<sup>12</sup>

### 3.2. Наноккомпозити на основі вуглецевих і магнітних компонентів

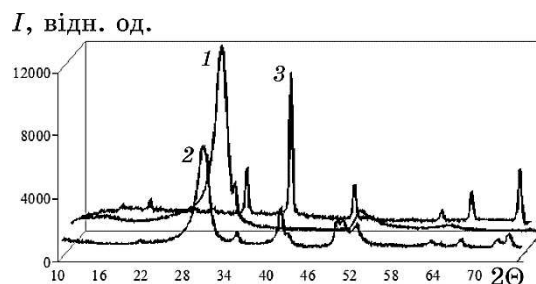
**Синтез і магнітні характеристики наноккомпозитів типу вуглецеві нанотрубки/магнетит та активоване вугілля/магнетит.** Проведення синтезу магнетиту в присутності ВНТ або активованого вугілля уможливило одержати відповідні наноккомпозити.

Частинки нанорозмірного магнетиту одержували за спеціально розробленою методикою [33], що ґрунтується на високотемпературному твердофазному синтезі (ВТТФС), а саме, термічним розкладанням солі або суміші солей заліза органічних кислот, що містять катіони  $\text{Fe}^{2+}$  і  $\text{Fe}^{3+}$ , в інертній атмосфері. В роботі використовували залізо (II) оцтовокисле 4-водне —  $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  і залізо (III) ацетилацетонат —  $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{O}_6\text{Fe}$ .

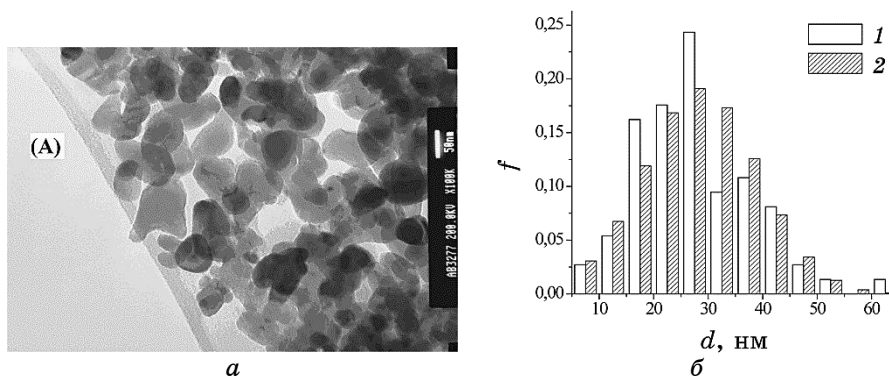
Ідентифікація компонентів наноккомпозитів методами рентгенофазового аналізу (рис. 12) вказує на присутність у синтезованих зразках ВНТ/магнетит рефлексів, які відповідають кристалічній фазі магнетиту (JCPDS, file No. 19-0629).

Статистичний аналіз ПЕМ-зображень наночастинок магнетиту здійснювали за методикою [34].

На рисунку 13, а наведено ПЕМ-зображення ансамблю частинок магнетиту (А) та одержаний (рис. 13, б) в результаті його статистичної обробки (програма Get Data Graph Digitizer 2.24)



**Рис. 12.** Дифрактограми зразків: 1 — вуглецеві нанотрубки; 2 — нанокомпозит ВНТ/магнетит; 3 — магнетит.<sup>13</sup>



**Рис. 13.** ПЕМ-зображення ансамблю А синтезованих наночастинок магнетиту способом ВТТФС при 375°C (а); експериментальний полігон відносних частот діаметрів частинок ансамблю А (б, гістограма 1) та їх нормальний розподіл за діаметрами (б, гістограма 2).<sup>14</sup>

експериментальний полігон відносних частот діаметрів частинок ансамблю А (гістограма 1) та їх нормальний розподіл за діаметрами (гістограма 2).

ПЕМ-зображення частинок магнетиту ансамблю В, синтезованих на поверхні ВНТ (рис. 14, а) та експериментальний полігон відносних частот діаметрів частинок ансамблю (гістограма 1) та їх нормальний розподіл за діаметрами (гістограма 2) (рис. 14, б).

На рисунку 15, а показано залежності намагнічування ( $M$ ) від величини зовнішнього поля ( $H$ ) (петлі гістерезису) вихідного магнетиту, композитів ВНТ/магнетит і композиту активоване вугілля/магнетит типу СКН2/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  з максимальним значенням питомої намагніченості насичення в діапазоні полів від  $-9$  до  $9$  кЕ. Величини намагніченості насичення  $M_s$  одержано шляхом екстраполяції залежності  $M(H^{-1})$  в область  $H \rightarrow \infty$ .

За допомогою методу твердофазного синтезу одержано нанокон-



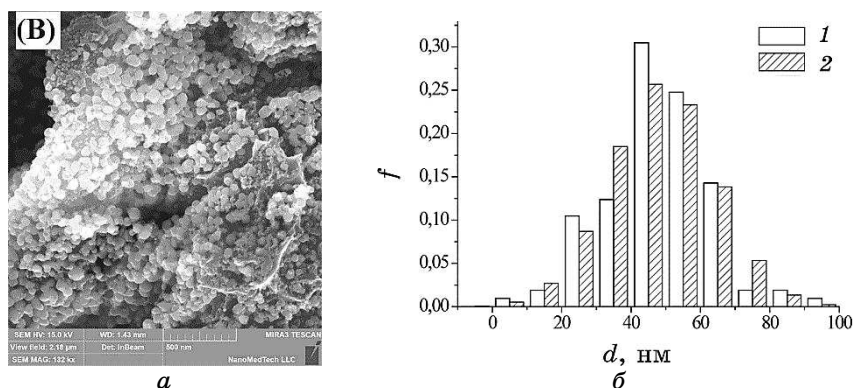


Рис. 14. ПЕМ-зображення ансамблю В синтезованих на поверхні ВНТ частинок магнетиту (а); експериментальний полігон відносних частот діаметрів частинок (гістограма 1) та їх нормальний розподіл за діаметрами (гістограма 2) (б).<sup>15</sup>

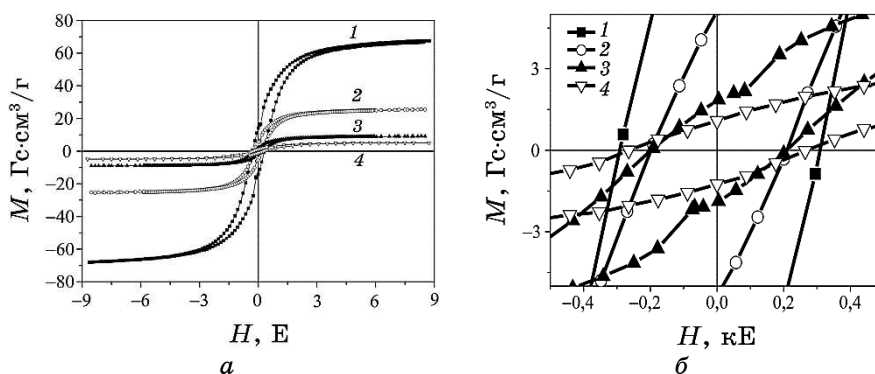


Рис. 15. Петлі гістерезису зразків: 1 — вихідний магнетит, 2 — ВНТ/магнетит (вміст магнетиту 19,8% мас.), 3 — ВНТ/магнетит (вміст магнетиту 14,3% мас.), 4 — СКН2/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (а); початкова область петель гістерезису (б).<sup>16</sup>

мпозити на основі активованого вугілля [35] з масовим вмістом магнетиту 3–8% (мас.) та нанокмпозити на основі вуглецевих нанотрубок, що містили 14–20% (мас.) магнетиту. Вміст магнетиту суттєво впливає на намагніченість композиту. Синтезовані композити ВНТ/магнетит мають приблизно в 3 рази більшу намагніченість, ніж композити на основі активованого вугілля.

**Багатостінні вуглецеві нанотрубки (БВНТ), модифіковані наночастинками Fe<sup>0</sup>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.** Для синтезу нанокмпозитів типу БВНТ/наночастинки заліза/магнетит використовували окиснені БВНТ (рис. 16). На відміну від вихідних нанотрубок, вони міс-

тять карбоксильні групи, що істотно впливають на хімічні властивості БВНТ.

Окиснення здійснювали в присутності сильних окисників: суміші азотної та перхлоратної кислоти. Внаслідок цього процесу утворювались карбоксильні групи на поверхні БВНТ. В таблиці 2 наведено деякі характеристики вихідних та окиснених БВНТ.

Модифікування БВНТ наночастинками заліза здійснювали з метою надання їм магнітних властивостей наступним чином. На поверхні окиснених БВНТ за участю карбоксильних груп адсорбували йони Феруму (III) у водній суспензії. Після утворення нанокомпозиту окиснені БВНТ-Fe(III) йони Феруму відновлювали

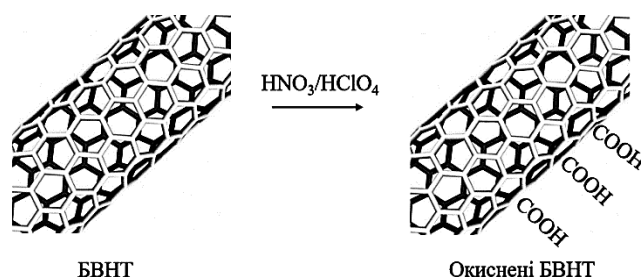


Рис. 16. Схема одержання окиснених БВНТ.<sup>17</sup>

ТАБЛИЦЯ 2. Деякі фізико-хімічні характеристики вихідних та окиснених БВНТ.<sup>18</sup>

Характеристика	БВНТ	Окиснені БВНТ
діаметр, нм	20–30	20–30
довжина, мкм	10–30	10–30
питома площа поверхні, м <sup>2</sup> /г	> 110	> 110
вміст домішок, мас. %	< 1,5	< 1,5
електропровідність, С/см	> 100	> 100

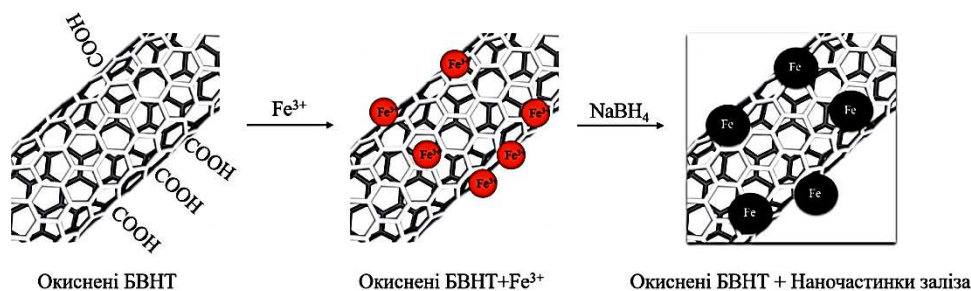
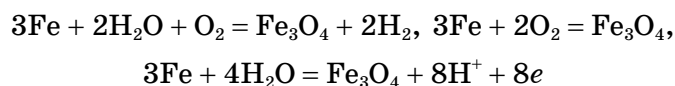


Рис. 17. Схема одержання наночастинок заліза на окиснених БВНТ.<sup>19</sup>

за допомогою боргідриду натрію (див. схему процесу на рис. 17).

Згідно з даними рентгенофазового аналізу, нанокompозити БВНТ-Fe<sup>0</sup> містять у своєму складі фазу магнетиту.

Утворення магнетиту можна пояснити високою реакційною здатністю синтезованих наночастинок заліза. Оскільки процес одержання нанокompозитів відбувається у водному середовищі, вірогідно, відбувається реакція окиснення наночастинок заліза. Окиснення відбувається неповністю, це приводить до виникнення різновалентних атомів Fe(II) і Fe(III). Перетворення реакційноздатних наночастинок заліза на магнетит може відбуватися відповідно до рівнянь хімічних реакцій:



та схеми на рис. 18.

За даними сканувальної електронної мікроскопії (рис. 19) в

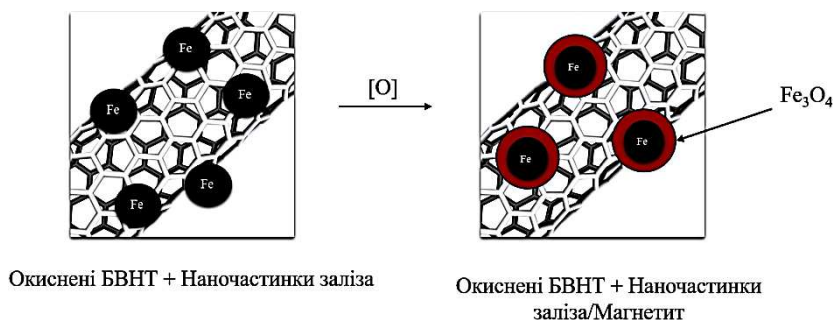


Рис. 18. Схема окиснення наночастинок заліза в структурі нанокompозитів БВНТ/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.<sup>20</sup>

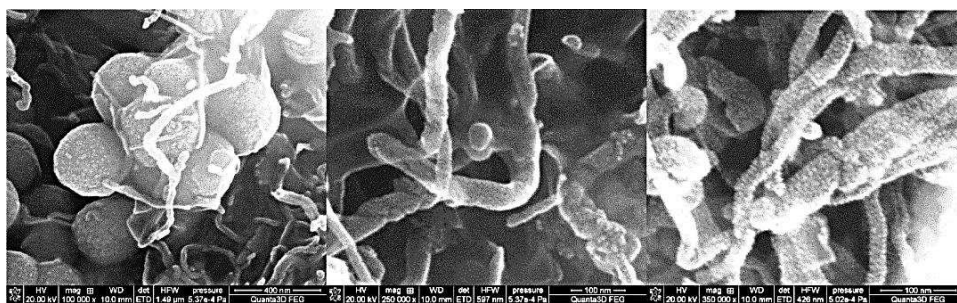


Рис. 19. СЕМ-зображення нанокompозитів окиснені БВНТ/наночастинки заліза/магнетит.<sup>21</sup>

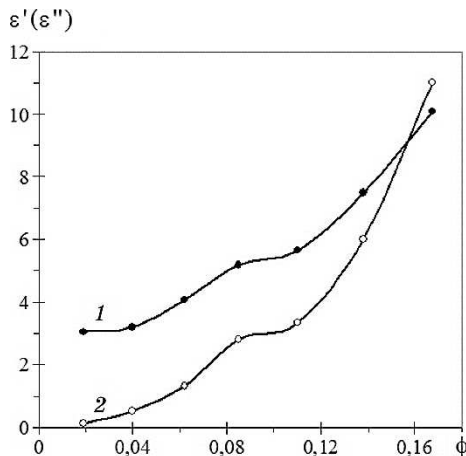
процесі одержання наноккомпозитів відбувається формування наночастинок заліза розміром до 10 нм. У зв'язку з відсутністю поверхнево-активних речовин та стабілізаторів в процесі утворення наночастинок утворюють їх агрегати розміром близько 400 нм.

Дані РФА свідчать, що основною фазою наноккомпозитів є вуглець (80,2 мас.%). У зразках наноккомпозитів з очікуваним вмістом 50% заліза виявлено фазу магнетиту (13,6%) та заліза (6,2%). Для наноккомпозитів з очікуваним вмістом 30% заліза наявними були фази вуглецю (70,6%), магнетиту (23,7%) та заліза (5,7%).

**Електрофізичні та магнітні властивості наноккомпозитів CuI–Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.** Нанорозмірний йодид міді (CuI) (розмір частинок ~ нм) одержували осадженням з розчину KI та CuSO<sub>4</sub> в процесі ультразвукової обробки [36]. Осад відфільтровували і промивали дистильованою водою, потім спиртом, висушували за кімнатної температури впродовж 48 год.

Полімерні композити на основі CuI і поліхлортрифторетилену (ПХТФЕ) одержували методом пресування за температури 513 К та тиску 2 МПа.

Рентгенівські дифрактограми синтезованого нанорозмірного CuI характеризувалися чітко вираженими рефlekсами, що відповідають кубічній структурі та свідчать про утворення кристалічного монофазного матеріалу. Середній розмір кристалітів становив 85 нм. За дослідженнями методом лазерної кореляційної спектроскопії середній розмір частинок складав 80 нм, що, на наш погляд, задовільно узгоджується з результатами рентгенів-



**Рис. 20.** Залежності  $\epsilon'$  (1) та  $\epsilon''$  (2) на частоті 9 ГГц полімерних наноккомпозитів CuI–ПХТФЕ від об'ємного вмісту ( $\phi$ ) нанорозмірного йодиду міді.<sup>22</sup>

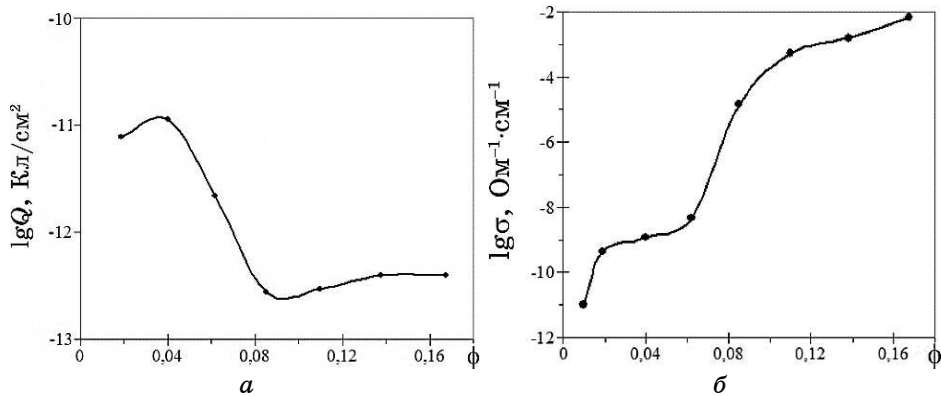
ської дифракції, а полідисперсність — 0,47.

На рисунку 20 наведено залежності дійсної (крива 1) та уявної (крива 2) складових комплексної діелектричної проникності наноконкомпозитів системи CuI–ПХТФЕ від об'ємного вмісту йодиду міді.

При вмісті CuI  $\phi > 0,02$  провідність наноконкомпозитів різко зростає за рахунок утворення перколяційних кластерів і виникнення неперервних каналів провідності.

Визначено поверхневий заряд зразків систем CuI–ПХТФЕ (рис. 21, а). Видно, що для обох систем між поверхневим зарядом і вмістом наповнювача залежність має екстремальний характер, що може бути результатом зміни ефективної поверхні наповнювача зі збільшенням його вмісту в полімерній матриці. Подібний характер залежностей спостерігали для полімерних композитів, наповнених напівпровідниками [37].

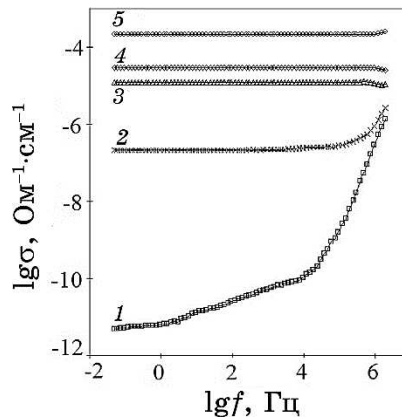
Крім того, зміна значень поверхневого заряду корелює з характером зміни електропровідності від вмісту йодиду міді (рис. 21, б), що пов'язано зі зміщенням порогу перколяції. Максимальних значень заряду системи набувають при концентраціях йодиду міді, дещо нижчих за значення порогу перколяції. Наявність заряду на поверхні композитів після порогу перколяції можна пояснити наявністю непровідних ділянок на поверхні зразків, де накопичується заряд. При високому наповненні ПХТФЕ йодидом міді (більше 0,08 об. частки) значення поверхневого заряду буде прямувати до нуля. Отже, зменшення питомого заряду після досягнення максимальних значень в системах при зростанні вмісту CuI характеризує утворення неперервного перколяційного кластера.



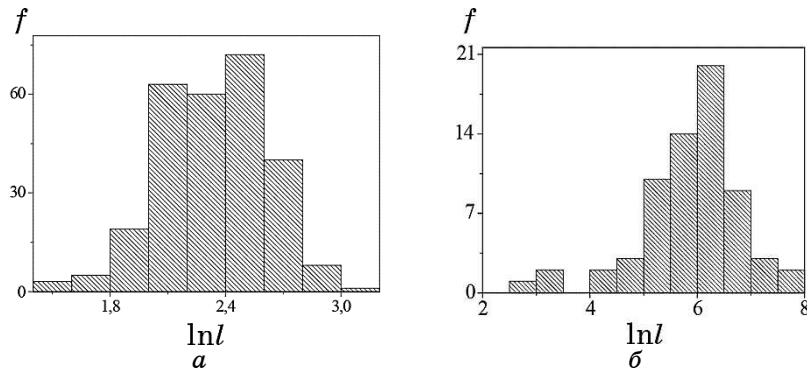
**Рис. 21.** Залежність питомого поверхневого заряду (а) та електропровідності (б) наноконкомпозитів системи CuI–ПХТФЕ від об'ємного вмісту ( $\phi$ ) йодиду міді.<sup>23</sup>

Були також проведені вимірювання імпедансу композитів CuI–ПХТФЕ за кімнатних температур в діапазоні частот  $10^{-2}$ – $10^6$  Гц, при вмісті CuI від 0,085 до 0,17 об'ємних часток. Значення комплексної питомої електропровідності визначали за рівнянням  $\sigma^* = \sigma' + i\sigma'' = 1/\rho^*$ , де  $\rho^* = \rho' + i\rho'' = Z^*(S/h)$ , де  $S$  і  $h$  — площа та товщина зразка відповідно. Як видно з рисунку 22, для полімерних зразків, що містять CuI більше 0,085 об'ємних часток (після порогу перколяції), величина  $\sigma'$  з частотою практично не змінюється. А для композитів, що містять нанорозмірний йодид міді до 0,085 (до порогу перколяції), в області частот  $f > 10^5$  Гц спостерігається зростання значень дійсної складової електропровідності.

Таке зростання значень  $\sigma'$  описується в рамках моделі стриб-



**Рис. 22.** Частотні залежності дійсної складової електропровідності композитів системи CuI–ПХТФЕ. Об'ємний вміст йодиду міді: 1 — 0,085, 2 — 0,1, 3 — 0,14, 4 — 0,17, 5 — ?.<sup>24</sup>



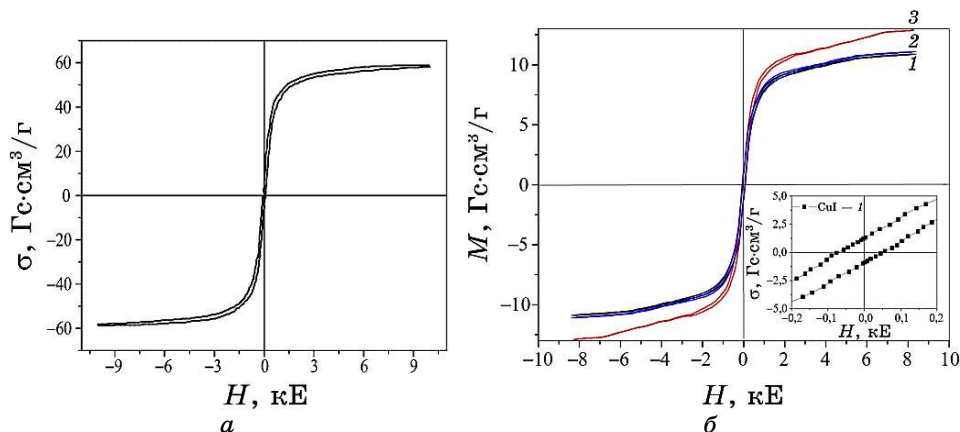
**Рис. 23.** Розподіл частинок магнетиту (а) та йодиду міді (б) за логарифмами їхніх розмірів ( $l$ ).<sup>25</sup>

кового механізму електропровідності згідно з рівнянням  $\sigma'_{ac} = \sigma'_{pc} [1 + (\omega/\omega_{ст})^n]$ , де  $\sigma'_{ac}$  — провідність на змінному струмі;  $\sigma'_{pc}$  — наскрізна провідність на постійному струмі;  $\omega_{ст}$  — середня частота стрибків носіїв заряду,  $\omega = 2\pi f$  — циклічна частота,  $0 < n < 1$ . При зростанні вмісту провідної компоненти зменшуються прошарки полімеру між електропровідними частинками і збільшується ймовірність тунелювання електронів.

З метою створення нанокompatитів CuI/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> синтез наночастинок магнетиту здійснювали шляхом хімічного співосадження розчину солей Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, діючи на нього надлишком луку за реакцією Елмора. За статистичним аналізом ТЕМ-зображень розподіл наночастинок магнетиту за діаметрами був близьким до лог-нормального (нормальний розподіл логарифмів діаметрів частинок) з параметрами  $\sigma_d = 2,34$  нм і  $\sigma_{ln d} = 0,28$  (рис. 23). Потім суміш нанорозмірних CuI та Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (до 20% мас.) у середовищі води обробляли ультразвуком та висушували при температурі 333 К.

Петлі гістерезису вимірювали за допомогою вібраційного магнітометра в полях від -8 до 8 кЕ (рис. 24). Екстраполяцією функції  $M(H^{-1})$  були знайдені значення  $M_{20кЕ}$  і  $M_s$ . Швидкість зростання значення густини магнітного моменту  $M$  корелює з літературними даними [38]. Із збільшенням вмісту наночастинок магнетиту в системах CuI-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> пропорційно зростає намагніченість композиту, що дозволяє розрахувати концентрацію Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

Для композитів CuI-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> з вмістом Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> до 20 мас.% характерні високі значення провідності на низьких частотах і становить  $\cong 0,2$  (Ом·см)<sup>-1</sup> при кімнатній температурі. Значення  $\epsilon'$  і  $\epsilon''$ , відповідно, дорівнюють 4,81 і 4,27 при насипній густині 1,06



**Рис. 24.** Петлі гістерезису зразків: (а) — вихідний магнетит; (б) CuI-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> з масовим вмістом магнетиту 1 — 18,7%, 2 — 19%, 3 — 22% відповідно. Вставка: початкова область намагнічування зразка 1.<sup>26</sup>

г/см<sup>3</sup>. В композитах CuI-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> значення залишкової намагніченості насичення і коерцитивної сили вище на  $\cong 10\%$  в порівнянні з вихідним магнетитом.

Встановлено, що при кімнатній температурі синтезовані зразки магнетиту методом Елмора характеризуються значенням  $\sigma_s \approx 62,8$  Гс·см<sup>3</sup>/г, композити типу CuI-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> мають значення  $\sigma_s$  від 11 до 14 Гс·см<sup>3</sup>/г, що свідчить про масовий вміст магнетиту в композитах від 17 до 22%. Встановлено, що розподіл частинок магнетиту та йодиду міді є логнормальним.

Наноструктури типу напівпровідник-магнетит можуть бути перспективними для використання в пристроях спітроніки, магнітокерованих поглиначах електромагнітного випромінення тощо.

### 3.3. Матеріали для захисту від електромагнітного випромінення НВЧ-діапазону

Розроблено, виготовлено експериментальні зразки та досліджено властивості нових перспективних для практичного використання багатофункціональних в актуальних діапазонах електромагнітного випромінення наноконпозиційних покриттів типів «Плитка» (рис. 25) та «Фарба» (рис. 26).

Для виготовлення матеріалів покриттів використано комерційно доступні та економічні складові, зокрема такі, що широко використовуються в будівництві, та спеціально розроблені нанорозмірні компоненти. Матеріали покриття характеризується високою адгезією до цегляних, заштукатурених, бетонних, металевих та дерев'яних поверхонь. Покриття може наноситись як на горизонтальні так і вертикальні поверхні. Всі складові покриттів є екологічно безпечними.

Характеристики матеріалу покриття типу «Плитка»: коефіці-

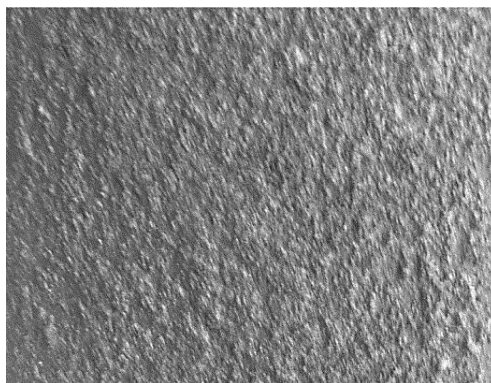


Рис. 25. Радіопоглинальний матеріал типу «Плитка».<sup>27</sup>





Рис. 26. Радіопоглинальний матеріал типу «Фарба».<sup>28</sup>

ент поглинання в діапазоні 6–60 ГГц становить 10–15 дБ (може варіюватись при необхідності); товщина покриття — 8–12 мм; знижує коефіцієнт відбиття в ГЧ-діапазоні більш ніж на 10 дБ; не підтримує горіння; звуко-, тепло ізолювальний; нетоксичний, стійкий до кислих і лужних середовищ, розчинників та морської води; не підтримує горіння; температурний діапазон експлуатації — від  $-40$  до  $+100^{\circ}\text{C}$ ; відносна вологість повітря — від 0 до 98%.

Характеристики матеріалу покриття типу «Фарба»: діапазон робочих частот 6–80 ГГц; зменшення відбивання випромінення НВЧ-діапазону  $-8$ – $-12$  дБ; зменшення відбивання в ГЧ-діапазоні  $-10$  дБ; водовбирання — 1–2%; товщина — 0,15–0,25 см; поверхнева густина  $< 4,1$  кг/м<sup>2</sup>.

Розроблені матеріали можуть бути використані для створення систем захисту особового складу, будівель, техніки тощо від електромагнітного випромінення відповідних діапазонів спектра.

**Синтез В- та Gd-вмісних нанокмполімерів для нейтронзахоплювальної терапії.** Як відомо, ядра атомів Бору мають переріз захоплення теплових нейтронів на 4–7 порядків вище, ніж атомів Карбону, Гідрогену, Оксигену, Нітрогену, що входять до складу біомолекул, з яких побудовані усі клітини. Переріз захоплення теплових нейтронів  $^{10}\text{B}$  — 3840 барн ( $10^{-28}$  м<sup>2</sup>),  $^{16}\text{O}$  — 0,00019 барн,  $^{12}\text{C}$  — 0,0035 барн,  $^1\text{H}$  — 0,333 барн,  $^{14}\text{N}$  — 1,83 барн. Найбільший переріз захоплення теплових нейтронів має ізоотоп Гадолінію  $^{157}\text{Gd}$  — 254000 барн. Тому при синтезі наноматеріалів і нанокмполімерів, що ефективно поглинають нейтронне випромінення, необхідно вводити в їх структуру ізоотопи Бору, Гадолінію чи, що може бути найбільш привабливим, Бору та Гадолінію одночасно [3, 6, 39].

Розробка нових наукових підходів до розв'язання проблеми впровадження магнітокерованих поліфункціональних нанокмполімерів у нейтронзахоплювальну терапію (НЗТ) є, безперечно,

актуальним завданням, оскільки вони можуть стати основою для створення нових типів малотоксичних селективних лікарських засобів із додатковими функціями магнітокерованої спрямованої доставки до органів- або клітин-мішеней і депонування, гіпертермії та комбінованої  $T_1$ -,  $T_2$ -МРТ-діагностики у режимі реального часу [40–46].

Нижче наведено результати розробки нового магніточутливого наноконкомпозиту, що містить у своєму складі Гадоліній та Бор:  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Gd}_2\text{O}_3$ -S-S-карборан.

**Синтез В-Gd-вмісних наноконкомпозитів з функціоналізованою поверхнею, хімічно модифікованою карборанами.** Розвиток нанотехнологій сприяє залученню наявних напрацювань у галузі хімії карборану до створення новітніх високоефективних терапевтичних засобів для нейтронзахоплювальної терапії [39], здатних, зокрема, проходити крізь мембрани в пухлинні клітини і накопичуватися в них у високій концентрації.

Перспективним напрямком створення таких засобів є іммобілізація молекул карборану (містять 10 атомів Бору —  $\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{C}_2\text{H}_2$ ) на поверхні магніточутливого носія з іммобілізованими йонами Гадолінію [47, 48]. Особливий інтерес такі дослідження викликають у зв'язку з можливістю створення біоміметичних покриттів [49].

Хімічне конструювання наночастинок магнетиту проводилось у три етапи: допування магнетиту йонами Гадолінію, модифікування композиту  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Gd}_2\text{O}_3$  мезо-2,3-димеркаптосукциновою кислотою для одержання вільних -SH груп на поверхні та подальшою функціоналізацією поверхні наноконкомпозиту  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Gd}_2\text{O}_3$ /ДМСК орто-тіокарбораном за реакцією тіолдисульфідного обміну з дипіридилдисульфідом.

Розроблено одностадійну методику синтезу наноконкомпозитів з структурою ядро/оболонка складу  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Gd}_2\text{O}_3$  методом рідинно-фазового співосадження солей  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  і  $\text{Fe}^{3+}$  з регульованим вмістом Гадолінію (товщина оболонки може складати 1,9–5 нм) [50].

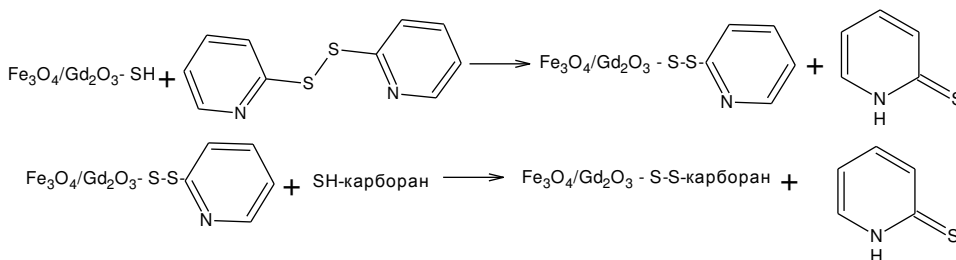
SH-групи органічних сполук володіють високою та різноманітною реакційною здатністю: легко окислюються з утворенням дисульфідів, сульфенових, сульфінних або сульфокислот; легко вступають в реакції алкілювання, ацилювання, тіолдисульфідного обміну, утворюють меркаптідиди (при реакції з йонами важких металів), меркаптани, меркаптоли (при реакції з альдегідами і кетонами).

Для одержання функціональних -SH-груп на поверхні частинок наноконкомпозиту  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Gd}_2\text{O}_3$  для подальшої іммобілізації молекул тіокарборану проведено модифікування поверхні мезо-2,3-димеркаптосукциновою кислотою. ДМСК приєднується до повер-

хні композиту за рахунок зв'язування карбоксильної групи кислоти з гідроксильною групою поверхні частинки [51]. Вільні тіольні групи можуть бути використані для ковалентної іммобілізації заданих сполук.

Для підтвердження наявності реакційноздатних тіольних груп на поверхні синтезованого нанокompозиту та подальших розрахунків для реакції іммобілізації тіокарборану, проводили кількісний аналіз SH-груп за методом Кімболла–Крамера–Ріда, який ґрунтується на реакції:  $2RSH + I_2 \rightarrow RSSR + 2HI$ . Аналіз показав, що кількість тіольних груп у нанокompозиті дорівнює 2,4 ммоль/г. У порівнянні визначено концентрацію SH-груп у ДМСК, яка складає 17 ммоль/г.

Іммобілізація на поверхні ДМСК молекул *орто*-тіокарборану здійснювалася згідно реакції тиол-дисульфідного обміну з дипіридилдисульфідом. Тиолвмісні біомолекули можуть бути іммобілізовані за допомогою дисульфідного зв'язку до поверхні магніточутливого носія. Таке зв'язування відбувається як двостадійний процес, наведений на схемі (оптимальний для проведення реакції pH = 6–9):



На першому етапі відбувається реакція тиолдисульфідного обміну сульфогідрилвмісної поверхні з дипіридилдисульфідом з утворенням піридилсульфідної поверхні. Відхідна група — піридин-2-тіон не вступає у подальші реакції з поверхнею наночастинки. На другому етапі піридилсульфідний залишок на поверхні обмінюється з тиолвмісною молекулою в розчині — *орто*-тіокарбораном. Піридин-2-тіон виступає знову в якості відхідної групи, що утворюється в результаті другого етапу реакції тиолдисульфідного обміну. Таким чином хід реакції контролюється за концентрацією піридин-2-тіону у контактному розчині кожного етапу реакції. Концентрацію карборану розраховували за даними спектрофотометричних вимірювань оптичної густини та спектрів поглинання піридилтіону при довжині хвилі 343 нм. Коефіцієнт екстинкції піридилтіону  $\varepsilon = 8080 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ,  $C_M = D/\varepsilon$ . Кількість іммобілізованого *орто*-тіокарборану складає 0,07 ммоль/г.

Наявність Бору і S–S-зв'язків на поверхні нанокompозиту підтверджено методом рентгенівської фотоелектронної спектроскопії.

Для аналізу РФ-спектрів було синтезовано зразок порівняння — композит  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Gd}_2\text{O}_3/\text{ДМСК}$  з фізично адсорбованим орто-тіокарбораном (контроль). Імобілізацію карборану здійснювали методом імпрегнації з спиртового розчину карборану (7 мг, 0,04 ммоль) у 20 мл етанолу на роторному випаровувачі при  $30^\circ\text{C}$  (наважка  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ДМСК}$  50 мг). Кількість іммобілізованого орто-тіокарборану складала 0,12 ммоль/г.

РФ-спектри  $S2p$ -рівнів нанокompозиту з фізично адсорбованим карбораном (1) (зразок порівняння) та наночастинок композиту з хімічно зв'язаним карбораном (2) як результати розкладання спектрів на компоненти представлено на рис. 27.

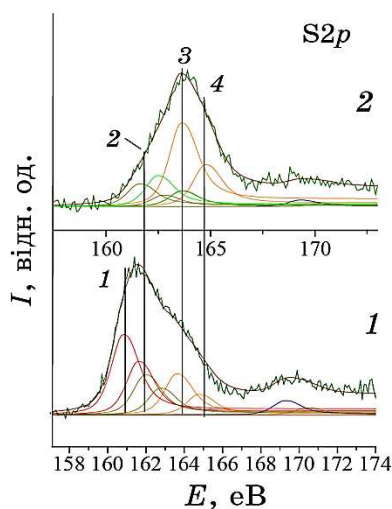


Рис. 27.  $S2p$ -спектри нанокompозитів з фізично адсорбованим карбораном (1) та з хімічно зв'язаним карбораном (2).<sup>29</sup>

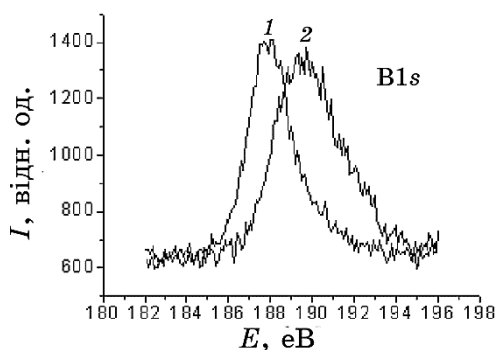


Рис. 28.  $B1s$ -спектри нанокompозитів з фізично адсорбованим карбораном (1) та з хімічно зв'язаним карбораном (2).<sup>30</sup>

Спектри  $S2p$ -рівнів було розкладено на компоненти; їхня ширина на половині висоти  $\Delta E$  становила відповідно 1,4 еВ. Розкладання проводилося методом Гаусса–Ньютона. Площа компонент визначалася після вирахування фону за методом Ширлі [52].

Вертикальними лініями виділено тільки  $S2p_{3/2}$ -компоненти. У спектрах присутні сигнали від чотирьох нееквівалентних станів йонів Сульфуру. Домінування компоненти в області  $E_{зв} = 163,7$  еВ (рис. 27, 2, комп. 3), що відповідає фрагменту зв'язку  $-S-S-$ , свідчить про хімічний зв'язок карборану на поверхні наноконструктури модифікованого ДМСК.

Компоненти з  $E_{зв} = 162,5$  еВ та  $E_{зв} = 163,8$  еВ відповідають зв'язку  $C=S$ , що можна співвіднести зі сполукою тіона — проміжного етапу іммобілізації карборану (не спостерігаються в рис. 27, 1), а присутність слабого сигналу ( $\cong 4\%$ ) в області  $E_{зв} = 169,4$  еВ, можна пов'язати з присутністю слідів розчинника DMSO.

Сигнали  $E_{зв} = 161,8$  еВ та  $E_{зв} = 162,9$  еВ відповідають фрагменту  $-SH$  ДМСК-поверхні.

Наявність домінувального сигналу в області  $E_{зв} = 160,9$  еВ, 161,6 еВ (рис. 27, 1) характеризує зв'язок  $Fe-S$ , утворений при модифікуванні поверхні магнетиту ДМСК-покриттям. Відсутність даного сигналу на рис. 27, 2 пояснюється проведенням реакції з дипіридилдисульфідом. Зменшення інтенсивності сигналів  $E_{зв} = 161,8$  еВ та  $E_{зв} = 162,9$  еВ, що відповідає фрагменту групи  $-SH$  ДМСК-поверхні, вказує на приєднання карборанів по реакції тіол-дисульфідного обміну.

Два нееквівалентних стани Бору (рис. 28) характеризуються максимумами  $E_{зв} = 187,9$  еВ (фрагмент зв'язку  $B-SH$ ) та  $E_{зв} = 189,7$  еВ (фрагмент зв'язку  $B-S-S-$ ). Зсув максимуму в область високих  $E_{зв}$  пояснюється зміщенням електронної густини з атому Бору в бік атому Сульфуру в фрагменті зв'язку  $B-S-S-$ .

Зсув максимуму лінії 1 в область високих  $E_{зв}$  пояснюється більшим зміщенням електронної густини з атому Бору на атом Сульфуру у фрагменті зв'язку  $B-S-S-$ .

Таким чином, в результаті синтезу одержано наноконструктивний композит  $Fe_3O_4/Gd_2O_3-S-S$ -карборан, будову якого підтверджено методами СФ- та РФС-досліджень. Наноконструктивні композити такої будови можуть бути використані у якості магніточутливих наноструктурних матеріалів, ефективно поглинаючих нейтронне випромінювання, перспективних для практичного впровадження в радіаційній медицині, техніці, екології, біології тощо.

#### 4. ВИСНОВКИ

Синтезовано та досліджено перспективні для практичного використання магніточутливі наноматеріали та наноконструктивні композити. На їх

основі розроблено лабораторні технології й одержано дослідні зразки багатофункціональних радіопоглинальних наноструктурних матеріалів, вивчено їхні основні фізико-хімічні та експлуатаційні характеристики. Наноккомпозити  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Gd}_2\text{O}_3$ -S-S-карборан можуть бути використані у якості нейтронпоглинальних агентів широкого функціонального призначення.

## ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. П. П. Горбик, В. В. Туров, *Наноматеріали і наноккомпозити в медицині, біології, екології* (Ред. А. П. Шпак, В. Ф. Чехун) (Київ: Наукова думка: 2011).
2. С. Н. Махно, П. П. Горбик, *Поверхність*, вип. 17: 27 (2010).
3. І. В. Уварова, П. П. Горбик, С. В. Горобець, О. А. Іващенко, Н. В. Ульянченко, *Наноматеріали медичного призначення* (Ред. В. В. Скороход) (Київ: Наукова думка: 2014).
4. L. J. Cote, A. S. Teja, A. P. Wilkinson, and Z. J. Zhang, *Fluid Phase Equilib.*, **210**, No. 2: 307 (2003).
5. Б. Є. Патон, В. Б. Молодкін, І. М. Карнаухов, І. М. Неклюдов, В. Ю. Сторіжко, П. П. Горбик, Г. І. Низкова, С. Й. Оліховський, О. Ю. Гаєвський, С. В. Лізунова, Б. В. Шелудченко, В. В. Лізунов, О. В. Третяк, С. П. Репецький, М. Г. Толмачов, А. Д. Шевченко, К. В. Фузік, В. В. Молодкін, Г. О. Веліховський, *Спосіб фазової рентгенографії некристалічного об'єкту довільних форми і розмірів*, Патент України № 111437 (Опубл. 25 квітня 2016 р.).
6. П. П. Горбик, *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*, **11**, вип. 2: 323 (2013).
7. A. M. R. F. Teixeira, T. Ogasawara, and M. C. S. Nybrega, *Mater. Res.*, **9**: 257 (2006).
8. Q. Li, C. Bo, and W. Wang, *Mater. Chem. Phys.*, **124**: 891 (2010).
9. H. Liu, Y. Guo, Y. Zhang, F. Wu, Y. Liu, and D. Zhang, *Mater. Sci. Eng. B*, **178**: 1057 (2013).
10. C. B. R. Jesus, E. C. Mendonça, L. S. Silva, W. S. D. Folly, C. T. Meneses, and J. G. S. Duque, *J. Magn. Magn. Mater.*, **350**: 47 (2014).
11. J. Y. Patil, D. Y. Nadargi, J. L. Gurav, I. S. Mulla, and S. S. Suryavanshi, *Ceram. Int.*, **40**: 10607 (2014).
12. A. C. F. M. Costa, E. Tortella, E. F. Neto, M. R. Morelli, and R. H. G. A. Kiminami, *Mater. Res.*, **7**: 523 (2004).
13. J. Dantas, J. R. D. Santos, R. B. L. Cunha, R. H. G. A. Kiminami, and A. C. F. M. Costa, *Mater. Res.*, **16**: 625 (2013).
14. L. Han, X. Zhou, L. Wan, Y. Deng, and S. Zhan, *J. Environ. Chem. Eng.*, **2**: 123 (2014).
15. V. Blanco-Gutierrez, E. Climent-Pascua, M. J. Torralvo-Fernandez, R. Saez-Puche, and M. T. Fernandez-Diaz, *J. Solid State Chem.*, **184**: 1608 (2011).
16. A. Banerjee, S. Bid, H. Dutta, S. Chaudhuri, D. Das, and S. K. Pradhan, *Mater. Res.*, **15**: 1022 (2012).
17. I. Mohai, J. Szépvölgyi, I. Berttyi, M. Mohai, J. Gubicza, and T. Ungár,

- Solid State Ionics*, **141–142**: 163 (2001).
18. Y. Cao, D. Jia, P. Hu, and R. Wang, *Ceram. Int.*, **39**: 2989 (2013).
  19. A. Manikandan, L. J. Kennedy, M. Bououdina, and J. J. Vijaya, *J. Magn. Magn. Mater.*, **349**: 249 (2014).
  20. В. Р. Лобаз, *Синтез і реакції полімер-мінеральних магнітних частинок Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> та Zn з олігопероксидною оболонкою* (Автореф. дис. ... канд. хім. наук) (Львів: 2006).
  21. G. D. Gatta, I. Kantor, T. B. Ballaran, L. Dubrovinsky, and C. McCammon, *Physics and Chemistry of Minerals*, **34**: 627 (2007).
  22. D. Levy, A. Pavese, and M. Hanfland, *Physics and Chemistry of Minerals*, **27**: 638 (2000).
  23. J. G. Lee, J. Y. Park, and C. S. Kim, *J. Mater. Sci.*, **33**, No. 15: 3965 (1998).
  24. E. J. Choi, Y. Ahn, S. Kim, D. H. An, K. U. Kang, B. G. Lee, K. S. Back, and H. N. Oak, *J. Magn. Magn. Mater.*, **262**: 69 (2003).
  25. J. Wanger, T. Autenrieth, and R. Hempelmann, *J. Magn. Magn. Mater.*, **252**: 4 (2002).
  26. L. J. Cote, A. S. Teja, A. P. Wilkinson, and Z. J. Zhang, *Fluid Phase Equilib.*, **210**: No. 2: 307 (2003).
  27. F. Bensebaa, F. Zavaliche, P. L. Ecuycer, R. W. Cochrane, and T. Veres, *J. Colloid Interface Sci.*, **277**: 104 (2004).
  28. S. J. Kim, S. W. Lee, S. Y. An, and C. S. Kim, *J. Magn. Magn. Mater.*, **215–216**: 210 (2000).
  29. X. M. Hou, F. Zhou, and W. M. Liu, *Mater. Lett.*, **60**: 3786 (2006).
  30. Н. В. Борисенко, И. В. Дубровин, Н. В. Абрамов, В. М. Богатырев, М. В. Гаевая, П. П. Горбик, *Физико-химия наноматериалов и супрамолекулярных структур: Сб. трудов* (Ред. А. П. Шпак, П. П. Горбик) (Киев: Наукова думка: 2007), т. 1, с. 394.
  31. К. Дей, Д. Селбин, *Теоретическая неорганическая химия* (Москва: Химия: 1976) (пер. с англ.).
  32. S. Ammar, A. Helfen, N. Jouini, F. Fiévet, I. Rosenman, F. Villain, Ph. Molinié, and M. Danot, *J. Mater. Chem.*, **11**: 186 (2001).
  33. П. П. Горбик, В. Н. Мищенко, Н. В. Абрамов, Ю. Н. Троценков, Д. Г. Усов, *Поверхность*, вып. 16: 165 (2009).
  34. N. V. Abramov, S. P. Turanska, A. P. Kusyak, A. L. Petranovska, and P. P. Gorbyuk, *J. Nanostruct. Chem.*, **6**: 223 (2016).
  35. А. И. Гусев, *Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии* (Москва: Физматлит: 2005).
  36. J. Safaei-Ghomi, S. Rohani, and A. Ziarati, *J. Nanostructures*, **2**: 79 (2012).
  37. А. М. Магеррамов, М. А. Нуриев, И. А. Велиев, С. И. Сафарова, *Электронная обработка материалов*, **2**: 92 (2010).
  38. G. F. Goya, T. S. Berquo, F. C. Fonseca, and M. P. Morales, *J. Appl. Phys.*, **94**: 3520 (2003).
  39. С. В. Пилипчук, П. П. Горбик, *Хімія, фізика та технологія поверхні*, **6**, вип. 21: 150 (2014).
  40. П. П. Горбик, А. Л. Петрановська, М. П. Турелик та ін., *Нанокapsула з функціями наноробота*, Патент України № 99211 (Опубл. 25.07.2012).
  41. С. П. Туранская, М. П. Турелик, А. Л. Петрановская, В. В. Туров, П. П. Горбик, *Поверхность*, вып. 17: 355 (2010).

42. П. П. Горбик, А. Л. Петрановская, Е. В. Пилипчук, Н. В. Абрамов, Е. И. Оранская, А. М. Кордубан, *Хімія, фізика та технологія поверхні*, **2**, № 4: 385 (2011).
43. П. П. Горбик, А. Л. Петрановська, Є. В. Пилипчук, М. В. Абрамов, О. А. Васильєва, В. Б. Молодкін, М. П. Куліш, О. П. Дмитренко, *Магніточутливий нейтронозахватний нанокмпозитний матеріал*, Патент на корисну модель України № 91910 (Опубл. 25.07.2014).
44. Є. В. Пилипчук, Ю. О. Зубчук, А. Л. Петрановська, С. П. Туранська, П. П. Горбик, *Хімія, фізика та технологія поверхні*, **6**, № 3: 326 (2015).
45. P. P. Gorbyk, L. B. Lerman, A. L. Petranovska, and S. P. Turanska, *Advances in Semiconductor Research: Physics of Nanosystems, Spintronics and Technological Applications* (New York: Nova Science Publishers: 2014), Ch. 9, p. 161.
46. P. P. Gorbyk, L. B. Lerman, A. L. Petranovska, S. P. Turanska, and Ie. V. Pylypchuk, *Fabrication and Self-Assembly of Nanobiomaterials, Applications of Nanobiomaterials* (Ed. A. Grumezescu) (Elsevier: 2016), Ch. 10, p. 289.
47. K. C. Hwang, P. D. Lai, C.-S. Chiang, P.-J. Wang, and C.-J. Yuan, *Biomater.*, **31**, No. 32: 8419 (2010).
48. C. D. Meo, L. Panza, D. Capitani, L. Mannina et al., *Biomacromol.*, **8**, No. 2: 552 (2007).
49. Ie. Pylypchuk, A. Petranovskaya, P. Gorbyk, A. Korduban, P. Markovsky, and O. Ivasishin, *Nanoscale Research Letters*, **10**: 338 (2015).
50. П. П. Горбик, А. Л. Петрановская, Е. В. Пилипчук, Н. В. Абрамов, Е. И. Оранская, А. М. Кордубан, *Хімія, фізика та технологія поверхні*, **2**, № 4: 385 (2011).
51. Д. Г. Усов, А. Л. Петрановська, М. П. Турелик, О. М. Кордубан, П. П. Горбик, *Поверхность*, вып. 15: 320 (2009).
52. В. И. Нефедов, *Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений* (Москва: Химия: 1984).

## REFERENCES

1. P. P. Gorbyk and V. V. Turov, *Nanomaterialy i Nanokompozity v Meditsine, Biologii, Ehkologii* (Ed. A. P. Shpak, V. F. Chekhun) (Kiev: Naukova Dumka: 2011) (in Russian).
2. S. N. Mahno and P. P. Gorbik, *Poverkhnost'*, Iss. 17: 27 (2010) (in Russian).
3. I. V. Uvarova, P. P. Gorbyk, S. V. Gorobets, O. A. Ivashchenko, and N. V. Uliyanchenko, *Nanomaterialy Medychnogo Pryznachennya* (Ed. V. V. Skorokhod) (Kyiv: Naukova Dumka: 2014) (in Ukrainian).
4. L. J. Cote, A. S. Teja, A. P. Wilkinson, and Z. J. Zhang, *Fluid Phase Equilib.*, **210**, No. 2: 307 (2003).
5. B. Ye. Paton, V. B. Molodkin, I. M. Karnaukhov, I. M. Neklyudov, V. E. Storizhko, P. P. Horbyk, A. I. Nizkova, S. I. Olikhovskiy, O. Yu. Hayevs'kyu, S. V. Lizunova, B. V. Sheludchenko, V. V. Lizunov, O. V. Tretyak, S. P. Repetsky, M. H. Tolmachov, A. D. Shevchenko, K. V. Fuzik, V. V. Molodkin, and G. O. Velikhovskii, *Sposib Fazovoyi Rentgenografiji Nekrystalichnogo Ob'yektu Dovil'nykh Formy i Rozmiriv*



- [Phase Roentgenography Method of Noncrystalline Object with Arbitrary Forms and Sizes], Ukrainian Patent No. 111437 (Publ. April 25, 2016) (in Ukrainian).
6. P. P. Gorbyk, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **11**, No. 2: 323 (2013).
  7. A. M. R. F. Teixeira, T. Ogasawara, and M. C. S. Nybrega, *Mater. Res.*, **9**: 257 (2006).
  8. Q. Li, C. Bo, and W. Wang, *Mater. Chem. Phys.*, **124**: 891 (2010).
  9. H. Liu, Y. Guo, Y. Zhang, F. Wu, Y. Liu, and D. Zhang, *Mater. Sci. Eng. B*, **178**: 1057 (2013).
  10. C. B. R. Jesus, E. C. Mendonça, L. S. Silva, W. S. D. Folly, C. T. Meneses, and J. G. S. Duque, *J. Magn. Magn. Mater.*, **350**: 47 (2014).
  11. J. Y. Patil, D. Y. Nadargi, J. L. Gurav, I. S. Mulla, and S. S. Suryavanshi, *Ceram. Int.*, **40**: 10607 (2014).
  12. A. C. F. M. Costa, E. Tortella, E. F. Neto, M. R. Morelli, and R. H. G. A. Kiminami, *Mater. Res.*, **7**: 523 (2004).
  13. J. Dantas, J. R. D. Santos, R. B. L. Cunha, R. H. G. A. Kiminami, and A. C. F. M. Costa, *Mater. Res.*, **16**: 625 (2013).
  14. L. Han, X. Zhou, L. Wan, Y. Deng, and S. Zhan, *J. Environ. Chem. Eng.*, **2**: 123 (2014).
  15. V. Blanco-Gutierrez, E. Climent-Pascua, M. J. Torralvo-Fernandez, R. Saez-Puche, and M. T. Fernandez-Diaz, *J. Solid State Chem.*, **184**: 1608 (2011).
  16. A. Banerjee, S. Bid, H. Dutta, S. Chaudhuri, D. Das, and S. K. Pradhan, *Mater. Res.*, **15**: 1022 (2012).
  17. I. Mohai, J. Szépvölgyi, I. Bertyti, M. Mohai, J. Gubicza, and T. Ungár, *Solid State Ionics*, **141–142**: 163 (2001).
  18. Y. Cao, D. Jia, P. Hu, and R. Wang, *Ceram. Int.*, **39**: 2989 (2013).
  19. A. Manikandan, L. J. Kennedy, M. Bououdina, and J. J. Vijaya, *J. Magn. Magn. Mater.*, **349**: 249 (2014).
  20. V. R. Lobaz, *Syntezi i Reaktsii Polimer-Mineralnykh Magnitnykh Chastynok Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ta Zn z Oligoperoksydnoyu Obolonkoyu* (Autoref. Diss. ... Cand. Chem. Sci.) (Lviv: 2006).
  21. G. D. Gatta, I. Kantor, T. B. Ballaran, L. Dubrovinsky, and C. McCammon, *Physics and Chemistry of Minerals*, **34**: 627 (2007).
  22. D. Levy, A. Pavese, and M. Hanfland, *Physics and Chemistry of Minerals*, **27**: 638 (2000).
  23. J. G. Lee, J. Y. Park, and C. S. Kim, *J. Mater. Sci.*, **33**, No. 15: 3965 (1998).
  24. E. J. Choi, Y. Ahn, S. Kim, D. H. An, K. U. Kang, B. G. Lee, K. S. Back, and H. N. Oak, *J. Magn. Magn. Mater.*, **262**: 69 (2003).
  25. J. Wanger, T. Autenrieth, and R. Hempelmann, *J. Magn. Magn. Mater.*, **252**: 4 (2002).
  26. L. J. Cote, A. S. Teja, A. P. Wilkinson, and Z. J. Zhang, *Fluid Phase Equilib.*, **210**: No. 2: 307 (2003).
  27. F. Bensebaa, F. Zavaliche, P. L. Ecuycer, R. W. Cochrane, and T. Veres, *J. Colloid Interface Sci.*, **277**: 104 (2004).
  28. S. J. Kim, S. W. Lee, S. Y. An, and C. S. Kim, *J. Magn. Magn. Mater.*, **215–216**: 210 (2000).

29. X. M. Hou, F. Zhou, and W. M. Liu, *Mater. Lett.*, **60**: 3786 (2006).
30. N. V. Borisenko, I. V. Dubrovin, N. V. Abramov, V. M. Bogatyrev, M. V. Gaevaya, and P. P. Gorbik, *Fiziko-Khimiya Nanomaterialov i Supramolekulyarnykh Struktur: Sb. Trudov* (Ed. A. P. Shpak, P. P. Gorbik) (Kiev: Naukova Dumka: 2007), vol. **1**, p. 394 (in Russian).
31. M. C. Day, Jr. and J. Selbin, *Theoretical Inorganic Chemistry* (Moscow: Khimiya: 1976) (Russian translation).
32. S. Ammar, A. Helfen, N. Jouini, F. Fiévet, I. Rosenman, F. Villain, Ph. Molinié, and M. Danot, *J. Mater. Chem.*, **11**: 186 (2001).
33. P. P. Gorbik, V. N. Mishchenko, N. V. Abramov, Yu. N. Troshchenkov, and D. G. Usov, *Khimiya, Fizika i Tekhnologiya Poverhnosti*, **1**, No. 16: 165 (2009) (in Russian).
34. N. V. Abramov, S. P. Turanska, A. P. Kusyak, A. L. Petranovska, and P. P. Gorbyk, *J. Nanostruct. Chem.*, **6**: 223 (2016).
35. A. I. Gusev, *Nanomaterialy, Nanostruktury, Nanotekhnologii* (Moscow: Fizmatlit: 2005) (in Russian).
36. J. Safaei-Ghomi, S. Rohani, and A. Ziarati, *J. Nanostructures*, **2**: 79 (2012).
37. A. M. Magerramov, M. A. Nuriev, I. A. Veliev, and S. I. Safarova, *Ehlektronnaya Obrabotka Materialov*, **2**: 92 (2010) (in Russian).
38. G. F. Goya, T. S. Berquo, F. C. Fonseca, and M. P. Morales, *J. Appl. Phys.*, **94**: 3520 (2003).
39. Іе. V. Pylypchuk and P. P. Gorbyk, *Khimiya, Fizika i Tekhnologiya Poverhnosti*, **6**, No. 21: 150 (2014) (in Ukrainian).
40. P. P. Gorbyk, A. L. Petranovska, M. P. Turelyk et al., *Nanokapsula z Funktsiyamy Nanorobota*, Patent Ukrainy No. 99211 (Publ. 25.07.2012).
41. S. P. Turanskaya, M. P. Turelik, A. L. Petranovskaya, V. V. Turov, and P. P. Gorbik, *Poverhnost'*, **2**: No. 17: 355 (2010) (in Russian).
42. P. P. Gorbik, A. L. Petranovskaya, E. V. Pilipchuk, N. V. Abramov, E. I. Oranskaya, and A. M. Korduban, *Khimiya, Fizyka ta Tekhnologiya Poverkhni*, **2**, No. 4: 385 (2011) (in Russian).
43. P. P. Gorbyk, A. L. Petranovska, Іе. V. Pylypchuk, M. V. Abramov, O. A. Vasylieva, V. B. Molodkin, M. P. Kulish, and O. P. Dmytrenko, *Magnitochutlyvyi Neitronozakhvatnyi Nanokompozytnyi Material*, Patent na Korysnu Model Ukrainy No. 91910 (Publ. 25.07.2014).
44. Іе. V. Pylypchuk, Yu. O. Zubchuk, A. L. Petranovska, C. P. Turanska, and P. P. Gorbyk, *Khimiya, Fizyka ta Tekhnologiya Poverkhni*, **6**, No. 3: 326 (2015) (in Ukrainian).
45. P. P. Gorbyk, L. B. Lerman, A. L. Petranovska, and S. P. Turanska, *Advances in Semiconductor Research: Physics of Nanosystems, Spintronics and Technological Applications* (New York: Nova Science Publishers: 2014), Ch. 9, p. 161.
46. P. P. Gorbyk, L. B. Lerman, A. L. Petranovska, S. P. Turanska, Іе. V. Pylypchuk, *Fabrication and Self-Assembly of Nanobiomaterials, Applications of Nanobiomaterials* (Ed. A. Grumezescu) (Elsevier: 2016), Ch. 10, p. 289.
47. K. C. Hwang, P. D. Lai, C.-S. Chiang, P.-J. Wang, and C.-J. Yuan, *Biomater.*, **31**, No. 32: 8419 (2010).
48. C. D. Meo, L. Panza, D. Capitani, L. Mannina et al., *Biomacromol.*, **8**, No. 2: 552 (2007).

49. Іє. Pylypchuk, A. Petranovskaya, P. Gorbyk, A. Korduban, P. Markovsky, and O. Ivasishin, *Nanoscale Research Letters*, **10**: 338 (2015).
50. P. P. Gorbyk, A. L. Petranovskaya, Іє. V. Pilipchuk, N. V. Abramov, E. Y. Oranskaya, and A. M. Korduban, *Khimiya, Fizyka ta Tekhnologiya Poverkhni*, **2**, No. 4: 385 (2011) (in Russian).
51. D. G. Usov, A. L. Petranovska, M. P. Turelik, O. M. Korduban, and P. P. Gorbik, *Poverkhnost'*, Iss. 15: 320 (2011) (in Ukrainian).
52. V. E. Nefedov, *Rentgenoehlektronnaya Spektroskopiya Khimicheskikh Soedineniy* (Moscow: Khimiya: 1984) (in Russian).

*O. O. Chuiko Institute of Surface Chemistry, N.A.S. of Ukraine,  
17 General Naumov Str.,  
UA-03164 Kyiv, Ukraine*

- <sup>1</sup> Fig. 1. X-ray diffraction pattern of  $(\text{Fe}_{0.6}\text{Zn}_{0.4})\text{Fe}_2\text{O}_4$  nanoparticles annealed at temperatures [°C]: 1—400, 2—600, 3—700. + marks reflexes of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .
- <sup>2</sup> Fig. 2. Electron microscope image of nanoparticles of solid solutions  $(\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$ . An average size of nanoparticles is  $\cong 36$  nm.
- <sup>3</sup> Fig. 3. The unit-cell parameter of solid solutions  $(\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$ .
- <sup>4</sup> Fig. 4. Dependences of the real ( $\epsilon'$ ) and imaginary ( $\epsilon''$ ) components of complex permittivity as well as conductivity ( $\sigma$ ) on the molar content of zinc in synthesized solid solutions  $(\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$ .
- <sup>5</sup> Fig. 5. Hysteresis loops for samples  $(\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$  at  $x = 0, 0.2, 0.4$  (a) and  $x = 0.6, 0.8, 1.0$  (b), respectively. In insertion, dependence of  $\sigma_{(8,5 \text{ kOe})}(x)$ .
- <sup>6</sup> Fig. 6. X-ray diffraction pattern for: 1— $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ , 2— $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  (ethylene diamine), 3—graphitized fibre/ $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  composite.
- <sup>7</sup> Fig. 7. Hysteresis loops for samples: 1— $(\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $x = 0.18-0.22$ ), 2— $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .
- <sup>8</sup> Fig. 8. X-ray diffraction pattern for nanoparticles  $(\text{Fe}_{0.6}\text{Co}_{0.4})\text{Fe}_2\text{O}_4$  annealed at temperatures: (1) 400°C, (2) 600°C, (3) 700°C. □— $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , ○—Co.
- <sup>9</sup> Fig. 9. The unit-cell parameter of solid solutions  $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$ .
- <sup>10</sup> Fig. 10. TEM images of  $(\text{Fe}_{0.6}\text{Co}_{0.4})\text{Fe}_2\text{O}_4$  nanoparticles.
- <sup>11</sup> TABLE 1. The magnetic characteristics of  $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$  system samples.
- <sup>12</sup> Fig. 11. Hysteresis loop for the  $(\text{Fe}_{0.6}\text{Co}_{0.4})\text{Fe}_2\text{O}_4$  sample.
- <sup>13</sup> Fig. 12. X-ray diffraction pattern for samples: 1—carbon nanotubes, 2—nanocomposite CNT/magnetite, 3—magnetite.
- <sup>14</sup> Fig. 13. TEM images of ensemble A of magnetite nanoparticles synthesized by high-temperature solid-phase synthesis at 375°C (a). An experimental testing ground relative frequency of particle diameters for ensemble A (histogram 1) and their normal distribution by diameters (histogram 2) (b).
- <sup>15</sup> Fig. 14. TEM images of ensemble B of magnetite particles synthesized on the surface of carbon nanotubes (a). An experimental testing ground relative frequency of particle diameters (histogram 1) and their normal distribution by diameters (histogram 2) (b).
- <sup>16</sup> Fig. 15. Hysteresis loops for samples: 1—initial magnetite, 2—CNT/magnetite (magnetite content of 19.8% mass.), 3—CNT/magnetite (magnetite content of 14.3% mass.), 4—activated carbon/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (a). The initial hysteresis loop area (b).
- <sup>17</sup> Fig. 16. Scheme for fabrication of oxidized MWCNT.
- <sup>18</sup> TABLE 2. Some physical and chemical characteristics of the initial and oxidized MWCNT.
- <sup>19</sup> Fig. 17. Scheme for fabrication of the iron nanoparticles on oxidized MWCNT.
- <sup>20</sup> Fig. 18. Scheme of oxidation of the iron nanoparticles in the structure of MWCNT/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanocomposites.
- <sup>21</sup> Fig. 19. SEM images of the oxidized MWCNT/iron nanoparticles/magnetite nanocomposites.
- <sup>22</sup> Fig. 20. Dependences of  $\epsilon'$  (a) and  $\epsilon''$  (b) at a frequency of 9 GHz for polymer nanocomposites on volume content ( $\phi$ ) of copper iodide.
- <sup>23</sup> Fig. 21. Dependences of specific surface charge (a) and conductivity (b) at a frequency of 100 Hz for CuI–polychlorotrifluoroethylene system nanocomposites on volume content ( $\phi$ ) of copper iodide.

---

<sup>24</sup> **Fig. 22.** Dependence of real part of electrical conductivity on frequency for CuI-PCTFE system composites. The volume content of iodide copper: 1—0.085, 2—0.1, 3—0.14, 4—0.17, 5—?

<sup>25</sup> **Fig. 23.** Distribution of particles of magnetite (*a*) and copper iodide (*b*) by the logarithms of their dimensions (*l*).

<sup>26</sup> **Fig. 24.** Hysteresis loops for samples: (*a*)—initial magnetite, (*b*) CuI-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> with mass content of magnetite 1—18.7%, 2—19%, 3—22%, respectively. Inset: the initial region of the magnetization of the sample 1.

<sup>27</sup> **Fig. 25.** Radio-absorbing ‘Tile’-type material.

<sup>28</sup> **Fig. 26.** Radio-absorbing ‘Paint’-type material.

<sup>29</sup> **Fig. 27.** S2*p*-spectra of nanocomposites with physically adsorbed carborane (1) and with chemically bound carborane (2).

<sup>30</sup> **Fig. 28.** B1*s*-spectra of nanocomposites with physically adsorbed carborane (1) and with chemically bound carborane (2).