STRUCTURE AND PROPERTIES OF NANOSCALE AND MESOSCOPIC MATERIALS

PACS numbers: 61.46.Df, 61.46.Km, 61.48.De, 65.80.-g, 73.63.Fg, 75.20.-g

Електрофізичні та магнітні властивості масивів залізовмісних волокнистих вуглецевих наноккомпозитів

О. М. Седов, В. В. Холод, С. М. Махно*, О. М. Лісова*,
М. В. Абрамов*, С. П. Туранська*, П. П. Горбик*,**

ТОВ «Фронтерія Україна»,
вул. Цимлянська, 15,
69008 Запоріжжя, Україна

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

**Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»,
просп. Перемоги, 37,
03056 Київ, Україна

Вивчено склад, електрофізичні та магнітні властивості масивів залізовмісних волокнистих вуглецевих наноккомпозитів (ЗВВНК), синтезованих з використанням методів газозфазного піролітичного розкладу ацетилену та термокаталітичного осадження вуглецю в присутності каталізаторутворюючого залізовмісного концентрату. У складі ЗВВНК виявлено вуглецеві нановолокна та багатостінні вуглецеві нанотрубки (зовнішній діаметр 10–100 нм, довжина 100–1000 нм), а також нанокристалічні фази магнетиту, кремнезему, графіту, карбіду заліза, середній розмір яких, обчис-

Corresponding author: Petro Petrovych Gorbyk
E-mail: phorbyk@ukr.net

Limited Liability Company 'Fronteria Ukraine',
15 Tsymlyanska Str., UA-69008 Zaporizhzhya, Ukraine

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

**National Technical University of Ukraine 'Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute',
37 Peremohy Ave., UA-03056 Kyiv, Ukraine

Citation: O. M. Sedov, V. V. Holod, S. M. Makhno, O. M. Lisova, M. V. Abramov, S. P. Turanska, and P. P. Gorbyk, Electrophysical and Magnetic Properties of Arrays of Fibrous Iron-Containing Carbon Nanocomposites, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 41, No. 9: 1153–1169 (2019) (in Ukrainian), DOI: [10.15407/mfint.41.09.1153](https://doi.org/10.15407/mfint.41.09.1153).

лений за формулою Шеррера, становить, відповідно, 33, 52, 15, 29 нм. Синтезовані зразки ЗВВНК є активними в процесах поглинання і відбивання електромагнітних хвиль у НВЧ діапазоні 1–80 ГГц. Питома намагніченість насичення та коерцитивна сила залежать від хімічного складу зразків, збільшуючись із зростанням масової концентрації залізовмісного компоненту. Досліджені ЗВВНК при нагріванні на повітрі характеризуються термостабільністю до 300°C. Результати досліджень елементного складу, основних структурних, електрофізичних, магнітних характеристик та термічної стабільності ЗВВНК свідчать про їх перспективність для виробництва та технічних, екологічних і технологічних застосувань.

Ключові слова: залізовмісні вуглецеві наноккомпозити, вуглецеві нановолокна, багатостінні вуглецеві нанотрубки, наночастинки, електрофізичні і магнітні властивості.

The composition, electrophysical and magnetic properties of arrays of iron-containing fibrous carbon nanocomposites (IFCNCs), synthesized using the methods of gas-phase pyrolytic decomposition of acetylene and thermal catalytic carbon deposition in the presence of a catalyst-forming iron-containing concentrate, are studied. In composition of IFCNCs, the carbon nanofibers and multiwall carbon nanotubes (with outer diameter of 10–100 nm, length of 100–1000 nm) are found out, as well as the nanocrystalline phases of magnetite, silica, graphite, iron carbide, with their average size, calculated by the Scherrer formula, of 33, 52, 15, 29 nm, respectively. As shown, the synthesized IFCNC samples are active in the processes of absorption and reflection of electromagnetic waves in the microwave range of 1–80 GHz. The specific magnetization of saturation and the coercive force depend on the chemical composition of the samples, increasing with a growth of mass concentration of the iron-containing component. The investigated IFCNCs are characterized by thermal stability under heating in air up to 300°C. The results of elemental composition, basic structural, electrophysical, magnetic characteristics, and thermal stability investigations of IFCNCs indicate their perspective for production and technical, environmental and technological applications.

Key words: iron-containing carbon nanocomposites, carbon nanofibers, multiwall carbon nanotubes, nanoparticles, electrophysical and magnetic properties.

Изучен состав, электрофизические и магнитные свойства массивов железосодержащих волокнистых углеродных наноккомпозитов (ЖВУНК), синтезированных с использованием методов газофазного пиролитического разложения ацетилена и термокаталитического осаждения углерода в присутствии катализаторобразующего железосодержащего концентрата. В составе ЖВУНК обнаружены углеродные нановолокна и многостенные углеродные нанотрубки (внешний диаметр 10–100 нм, длина 100–1000 нм), а также нанокристаллические фазы магнетита, кремнезема, графита, карбида железа, средний размер которых, вычисленный по формуле Шеррера, составляет, соответственно, 33, 52, 15, 29 нм. Синтезированные образцы ЖВУНК активны в процессах поглощения и отражения элек-

тромагнитных волн в СВЧ диапазоне 1–80 ГГц. Удельная намагнитченность насыщения и коэрцитивная сила зависят от химического состава образцов, увеличиваясь с ростом массовой концентрации железосодержащего компонента. Исследованные ЖВУНК при нагревании на воздухе характеризуются термостабильностью до 300°C. Результаты исследований элементного состава, основных структурных, электрофизических, магнитных характеристик и термической стабильности ЖВУНК свидетельствуют об их перспективности для производства и технических, экологических и технологических применений.

Ключевые слова: железосодержащие углеродные наноккомпозиты, углеродные нановолокна, многостенные углеродные нанотрубки, наночастицы, электрофизические и магнитные свойства.

(Отримано 10 квітня 2019 р.)

1. ВСТУП

Аналіз стану економіки і тенденцій розвитку сучасної наноіндустрії приводить до висновку, що однією з найбільш перспективних галузей нанотехнологій є виробництво вуглецевих наноматеріалів, зокрема, металовмісних, різного функціонального призначення [1–10]. Відомо, що вуглець утворює надзвичайно багату гаму структурних модифікацій з унікальними фізичними, хімічними та біологічними властивостями, до яких, згідно існуючої класифікації, належать: кристалічні форми — алмаз (кубічна структура), графіт (гексагональна структура), карбін (структура з лінійних ланцюжків атомів вуглецю, упакованих в кристали силами Ван-дер-Ваальса); фулерени (квазінульвимірні структури) та їх похідні — фулерити, вуглецеві волокна, одностінні і багатостінні нанотрубки (квазіодновимірні структури), графени (квазідвовимірні структури) [11–14]. Металовмісні вуглецеві наноккомпозити (МВВНК) характеризуються більш широким діапазоном властивостей: як характерними вихідним компонентам, так і новими, часто непередбачуваними [15], що виникають у наслідок фізичних та хімічних взаємодій складових композитів. Це пояснює тривалий та зростаючий інтерес до МВВНК дослідників і виробників з розвинених країн світу.

Оцінюючи способи одержання МВВНК з позиції перспектив промислового виробництва та зважаючи на міжнародний досвід, слід констатувати переваги їх каталітичного синтезу в процесі піролізу вуглеводнів. Як аргументи на користь цього висновку слід зазначити порівняно низьку енергоємність процесу, застосування дешевої вуглецевої сировини без дорогого очищення від домішок, доступних каталізаторів, «м'яких» технологічних параметрів синтезу, простоту конструкцій і технологічність виготовлення необхідної

апаратури.

Незважаючи на потребу в МВВНК з боку багатьох галузей промисловості, будівництва, машинобудування, медицини тощо, в Україні промислове виробництво вказаних перспективних матеріалів на цей час у потрібних асортиментах і обсягах не освоєно. Так, наприклад, запорізькими вченими і інженерами під керівництвом одного з першовідкривачів вуглецевих нанотрубок М. Ф. Колесника [16, 17] протягом багатьох років, починаючи з другої половини минулого століття, активно провадилися науково-технічні роботи з відпрацювання технології та обладнання з виробництва різних типів МВВНК і їх застосування в різних галузях вітчизняного господарства. Ними отримано патенти, розроблено технічну та технологічну документацію, які не втратили актуальності і сьогодні [18–20], та на сучасному рівні впроваджуються в промисловість. Дослідні партії таких наноструктурних матеріалів синтезовано та надано зацікавленим науковим лабораторіям, зокрема в ІХП ім. О. О. Чуйка НАН України, для досліджень.

Метою цієї роботи є вивчення складу, електрофізичних та магнітних властивостей масивів залізовмісних волокнистих вуглецевих нанокомпозитів (ЗВВНК), синтезованих з використанням методів газофазного піролітичного розкладу ацетилену та термokatалітичного осадження вуглецю в присутності нового каталізаторутворюючого залізорудного концентрату.

Як відомо, вуглецеві нановолокна і нанотрубки характеризуються порівняно малою питомою вагою, високою корозійною стійкістю, задовільними тепловими, механічними та електричними властивостями, сумісністю з матрицями різної хімічної природи, економічною ефективністю. Однак їх синтез виявляється дуже чутливим до параметрів технологічного процесу та типу і складу каталізатора, що часто призводить до недостатньо добре відтворених результатів. На цей час відомо багато робіт, присвячених розробці способів синтезу та вивченню властивостей МВВНК, у тому числі, залізовмісних.

Новизна застосованого авторами підходу полягає у використанні концентрату залізорудної сировини у якості нового дешевого і доступного каталізаторутворюючого компоненту та дослідженні ЗВВНК, виготовлених за перспективною для промислового впровадження технологією, в надвисокочастотному (НВЧ) діапазоні електромагнітних хвиль. Вказані дослідження на сьогодні залишаються актуальними як з наукової, так і з практичної точок зору [21], оскільки особливості хімічного складу каталізаторутворюючої речовини впливають на продуктивність синтезу і властивості вуглецевих нановолокон і нанотрубок, склад утворених залізовмісних та домішкових компонентів, електрофізичні та магнітні властивості ЗВВНК.

2. МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

Синтез ЗВВНК здійснювали за допомогою експериментальної проточної установки. Її реактор має форму прямокутного паралелепіпеда розмірами $100 \times 10 \times 10 \text{ см}^3$, виготовленого зі спеціального сплаву. В реакторі розміщували човники з каталізаторутворюючим компонентом — збагаченою залізородною сировиною. Суміш ацетилену з аргоном при температурі $500\text{--}1000^\circ\text{C}$ пропускали протягом 1–2 годин, а потім всю систему охолоджували до кімнатної температури. Газофазний піролітичний розклад ацетилену здійснювався за реакцією $\text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow 2\text{C}_{(\text{т})} + \text{H}_2$, за якої вуглець виділяється в твердій фазі (т).

Взагалі, реакція піролізу вуглеводнів [22] може відбуватися з утворенням вуглецю в різних алотропних формах з найрізноманітнішою мікроструктурою, таких як сажа (технічний вуглець), пірографіти, алмаз, фулерени, нанотрубки та інші вуглецеві наноструктури. При цьому принципово важливе значення мають природа і склад каталізаторів та газової суміші, оскільки вони в значній мірі визначають температуру і тиск при проведенні процесів, характер отриманих нановуглецевих структур тощо.

В процесі експериментів цієї роботи отримували переважно такі структури: нановолокна, утворені аморфним вуглецем; багатостінні вуглецеві нанотрубки; капсульовані аморфним вуглецем наночастинки, утворені каталізаторутворюючою речовиною та вказані наночастинки з острівцями аморфного вуглецю на поверхні. Зазначимо високу продуктивність використаної методики синтезу ЗВВНК: за 1–2 години робочий об'єм реактора заповнювався майже на 70%, лінійна швидкість росту вуглецевих нановолокон залежала від умов синтезу і досягала 5–10 мкм/хв.

Рентгенофазовий аналіз (РФА) проводили методом порошкової дифрактометрії за допомогою дифрактометра ДРОН-UM-1 у випромінюванні $\text{CoK}\alpha$ -лінії анода з нікелевим фільтром у відбитому пучку при геометрії зйомки за Бреггом–Бретано.

Розміри і форму компонентів та елементний склад ЗВВНК визначали методами електронної мікроскопії (растровий електронний мікроскоп (РЕМ) VEGA3 TESCAN, з інтегрованою системою рентгенівського енергодисперсійного мікроаналізу (Чехія).

Петлі гістерезису магнітного моменту зразків вимірювали за допомогою лабораторного вібраційного магнітометра фонерівського типу за кімнатної температури. Опис приладу і методика вимірювання надані в [23]. Для порівняння використовували матеріали з відомим значенням питомої намагніченості насичення (σ_s): тестований зразок нікелю і НЧ Fe_3O_4 (98%) виробництва фірми «Nanostructured & Amorphous Materials Inc.» (USA). Похибка вимірювання σ_s по відношенню до еталонного зразка не перевищувала 2,5%.

Питому поверхню ($S_{\text{пит}}$) зразків визначали методом термодесорбції азоту за допомогою приладу KELVIN 1042 фірми «COSTECH Instruments».

Термогравіметричні вимірювання, а саме втрату маси (ТГ) та диференціальний термічний аналіз (ДТА), проводили з використанням приладу «Derivatograf Q-1500 D» (Угорщина) в статичній атмосфері повітря. Зразок масою 100 мг нагрівали у керамічному тиглі від кімнатної температури до 1273 К зі швидкістю 10 К/хв.

Дослідження дійсної (ϵ') та уявної (ϵ'') складової комплексної діелектричної проникності композитів проведено в надвисокочастотному (НВЧ) діапазоні 8–12 ГГц за допомогою інтерферометра на основі вимірювача різниці фаз РФК2-18 та вимірювача коефіцієнта стоячих хвиль і послаблення Р2-60 безелектродним методом, а електропровідність на низьких частотах 0,1, 1 і 10 кГц двоконтактним методом за допомогою вимірювача імітансу Е7-14.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Методами електронної мікроскопії встановлено, що синтезовані матеріали являють собою масиви хаотично орієнтованих волокон, у тому числі трубчастої будови, часто асоційованих з наночастинками (рис. 1, *а–в*). В середньому зовнішній діаметр волокнистих утворень становив 10–100 нм, довжина — 100–1000 нм, діаметри волокнистих структур і асоційованих з ними частинок були близькими. Вірогідно, ці частинки є зародкоутворюючими для вуглецевих волокон і багатостінних нанотрубок.

Дослідження синтезованих зразків методами рентгенівського елементного мікроаналізу підтвердили наявність заліза, нікелю, вуглецю та кисню (рис. 1, *г–ж*), які декорують поверхню відповідних структурних складових. На рисунку 2 наведено результати дослідження сумарного вмісту хімічних елементів у зразку ЗВВНК Fe/C складу 50/50% мас. Встановлено, що домінуюча кількість елементного складу зразка належить вуглецю та залізу. Крім цього, в зразках виявлено домішки (Ni, V, Cr, Si, S, Cl), які знаходилися, вірогідно, у складі утворюючої каталізатор суміші.

Як відомо, Ni також може виступати в ролі каталізатора в присутності Fe та призводити до утворення вуглецевих нанотрубок і пластинок графіту [16], в той час, як V і Cr можуть виконувати роль сполучного металу [24]. Крім того, наявність V, Cr покращує керованість процесу зростання масивів вуглецевих нанотрубок, зокрема, за такими параметрами як висота, щільність, діаметр, та, у деяких випадках, дозволяє впливати на їх структуру і хіральність. Однак, такі металеві домішки, як Ni, V, Cr, можуть створювати при біомедичному застосуванні забруднених ними вуглецевих нанотрубок токсикологічні проблеми [25].

В процесі синтезу ЗВВНК каталізатори конвертують вуглецьвмі-

Рис. 1. Типові електронно-мікроскопічні зображення синтезованих зразків ЗВВНК (а–в) при різних збільшеннях (а, б), в характеристичних рентгенівських променях $\text{FeK}\alpha_1$ (г), $\text{NiK}\alpha_1$ (д), $\text{CK}\alpha$ (е), $\text{OK}\alpha_1$ (є), інтегральна картина (ж). Каталізатор — збагачена залізородна суміш.

Fig. 1. Typical electron microscopic images of the synthesized IFCNC samples (a–в) at different magnifications (a, б), in characteristic X-rays of $\text{FeK}\alpha_1$ (г), $\text{NiK}\alpha_1$ (д), $\text{CK}\alpha$ (е), $\text{OK}\alpha_1$ (є), and integral picture (ж). As catalyst used the enriched iron ore mixture.

сну сполуку в трубчатий вуглець [26, 27], при цьому вони самі, як правило, стають частково капсульованими графітизованими шарами вуглецю. Таким чином, вони, разом зі сполучними металами, стають частиною результуючого волокнистого продукту і надають йому нових властивостей, наприклад, магнітних.

За даними рентгенофазових досліджень (рис. 3), в зразках ЗВВНК виявлено наступні кристалічні фази: магнетит (Fe_3O_4 , ICDD 75-1610), кремнезем (SiO_2 , ICDD 78-2315), графіт (C, ICDD 75-910), карбід заліза (Fe_3C , ICDD 75-910). Зафіксовані домішки є наноструктурами, середній розмір кристалітів яких, обчислений за формулою Шеррера, становить, для Fe_3O_4 , SiO_2 , C, Fe_3C , відповідно, 33, 52, 15, 29 нм. Зазначимо, що кристалічна структура вуглецю з певними спотвореннями може проявлятися в РФА через наявність графітизованих стінок нанотрубок, волокон та графеноподібних утворень [16].

В синтезованих зразках виявлено нанорозмірний кремнезем (21,7 ат. % Si). Як відомо [11], пористий оксид кремнію в синтезі вуглецевих нанотрубок виконує функцію стабілізатора системи, який перешкоджає спіканню частинок оксидних каталізаторів. Присутність SiO_2 істотно не впливає на електродинамічні властивості досліджених ЗВВНК, однак, в певній мірі, може доповнювати та розширювати їх адсорбційні властивості.

Результати дослідження питомої поверхні зразків ЗВВНК згідно ГОСТ 23401-90 наведено в табл. 1. Перед дослідженнями зразки просували при 120°C протягом 30 хв.

З таблиці 1 видно, що найбільшою питомою поверхнею ($78 \text{ м}^2/\text{г}$)

Рис. 2. Сумарний вміст хімічних елементів у зразку ЗВВНК складу $\text{Fe}/\text{C} = 50/50\%$ мас.

Fig. 2. Total contents of chemical elements in the IFCNC sample of $\text{Fe}/\text{C} = 50/50\%$ mass composition.

Рис. 3. Рентгенівська дифрактограма зразка ЗВВНК складу $\text{Fe/C} = 50/50\%$ мас.

Fig. 3. X-ray diffractogram of IFCNC sample composed of $\text{Fe/C} = 50/50\%$ mass.

характеризуються зразки, вміст Fe/C у яких становить $\sim 50/50\%$ мас. Зменшення вдвічі $S_{\text{пит}}$ зразків з високим вмістом вуглецю ($\text{Fe/C} = 16/84$) можна пояснити зростанням у складі нанокompозиту відносної кількості вуглецевих волокон з великими значеннями діаметрів (~ 100 нм) та довжини. При малих концентраціях вуглецю ($\text{Fe/C} = 78/22$) волокниста складова характеризується значно меншим діаметром (~ 10 нм) та довжиною, при цьому внесок в $S_{\text{пит}}$ мінеральної складової (середній розмір частинок 15–52 нм) стає більш суттєвим, що також призводить до зменшення питомої поверхні зразків.

Дослідженнями встановлено, що синтезовані зразки ЗВВНК є активними в процесах поглинання і відбивання електромагнітних хвиль у НВЧ діапазоні 1–80 ГГц. В таблиці 2 наведено результати вимірювання електрофізичних параметрів: дійсних та уявних складових комплексних діелектричної (ϵ' , ϵ'') та магнітної (μ' , μ'') проникності зразків на частоті 9 ГГц та значення їх електропровідності (σ) на низьких частотах (100 Гц).

Порівнюючи відповідні параметри зразків ЗВВНК (ϵ' , ϵ'' , μ' , μ'' , σ) (табл. 2), можна стверджувати, що їх значення в дослідженому НВЧ діапазоні електромагнітних хвиль принципово не відрізняються. Це може бути обумовлено особливостями методики дослідження, зокрема, низькою густиною насипних зразків для вимірювання та ефектом екранування магнітних наночастинок електропровідними капсулами аморфного вуглецю та вуглецевими волокни-

ТАБЛИЦЯ 1. Результати дослідження питомої поверхні зразків.**TABLE 1.** Results of study of specific surface area of the samples.

Склад зразків, Fe/C, % мас.	Наважка, мг	$S_{\text{пит}}, \text{м}^2/\text{г}$	$S_{\text{пит}}$ (середнє), $\text{м}^2/\text{г}$
16/84	49,8	38	39
	72,4	40	
30/70	48,5	61	62
	84,2	63	
50/50	53,2	78	78
	70,5	78	
60/40	40,6	59	57
	63,4	55	
78/22	54,2	45	46
	81,6	47	

стими і трубчастими наноструктурами. Однак видно, що тангенс кута діелектричних втрат $\text{tg}\delta = \varepsilon''/\varepsilon'$ на частоті 9 ГГц композитів Fe/C з високим вмістом магнітних компонентів (50–78% мас.) досягає 1,45, що свідчить про перспективність синтезованих ЗВВНК для застосування в якості композитних матеріалів, що функціонують в НВЧ електромагнітному діапазоні.

Результати дослідження магнітних характеристик синтезованих ЗВВНК наведено на рис. 4 та в табл. 3. Видно, що питома намагніченість насичення та коерцитивна сила залежать від хімічного складу зразків, збільшуючись із зростанням масової концентрації залізовмісного компоненту.

Зважаючи на дані РФА, можна стверджувати, що переважний внесок у намагніченість належить нанорозмірному магнетиту. Як

ТАБЛИЦЯ 2. Електрофізичні параметри ЗВВНК.**TABLE 2.** Electrophysical parameters of IFCNC.

Склад зразків, Fe/C, % мас.	$\varepsilon'_9, \text{ГГц}$	$\varepsilon''_9, \text{ГГц}$	$\mu'_9, \text{ГГц}$	$\mu''_9, \text{ГГц}$	$\sigma_{100}, \text{Гц}$
16/84	4,2	3,7	1,26	0,20	4,9
30/70	3,9	3,4	1,36	0,26	6,4
42/58	3,4	2,8	1,26	0,23	2,2
50/50	4,0	5,8	1,27	0,26	6
60/40	4,1	4,1	1,28	0,24	7,6
78/22	4,0	5,0	1,25	0,15	10,7

Рис. 4. Криві намагнічування зразків ЗВВНК. На вставці — початкові ділянки кривих гістерезису ($T = 300$ К). Склад зразків, % мас.: 1 — 80/20, 2 — 60/40, 3 — 42/58, 4 — 33/67, 5 — 30/70, 6 — 16/84.

Fig. 4. Magnetization curves for IFCNC samples. Insertion presents initial parts of the hysteresis curves ($T = 300$ K). Composition of the samples, % mass: 1—80/20, 2—60/40, 3—42/58, 4—33/67, 5—30/70, 6—16/84.

відомо, феромагнітні наночастинки Fe_3O_4 розмірами до 22 нм при $T \sim 300$ К перебувають в абсолютно однодоменому стані та є суперпарамагнітними [28, 29]. При збільшенні розмірів наночастинки магнетиту втрачають суперпарамагнетизм, зберігаючи однодоменність до 50–60 нм. Форма кривих намагнічування, значення середнього розміру наночастинок Fe_3O_4 (РФА, 33 нм) та коерцитивної сили (234–254 Е, табл. 3) досліджених зразків свідчать, що магнетит у складі вуглецевих композитів перебуває, переважно, в однодоменому, можливо, частково агрегованому, стані [30]. Крім того, на значення коерцитивної сили можуть впливати наявні магнітні домішки іншої хімічної природи, наприклад, карбиду заліза.

На рисунку 5 наведено експериментальні залежності питомої намагніченості насичення і коерцитивної сили зразків ЗВВНК від концентрації вуглецю. Видно, що в межах похибок експерименту вказані залежності є близькими до лінійних та співвідносяться як $H_c \sim \sigma_s^{-1}$ (Стонер–Вольфартівські частинки, розподілені у вуглецевій матриці). Наведені дані можуть свідчити про досить високу технологічність і керованість процесу синтезу ЗВВНК.

Термічну стабільність зразків ЗВВНК на прикладі складу Fe/C

ТАБЛИЦЯ 3. Магнітні характеристики ЗВВНК.

TABLE 3. Magnetic characteristics of IFCNC.

Склад зразків, Fe/C, % мас.	H_c , Е	$\sigma_{(10 \text{ кЕ})}$, Гс·см ³ /Г	σ_s , Гс·см ³ /Г	σ_r , Гс·см ³ /Г	σ_r/σ_s	$\sigma_s/\sigma_s^{(ЗВК)}$
80/20	201 ^{*)}	73,0 ^{*)}	75,2 ^{**)}	3,35	0,044	0,83 ^{*)}
60/40	220	66,2	68,1	3,12	0,046	0,75
42/58	228	32,9	34,5	1,96	0,056	0,38
33/67	234	26,0	27,3	1,54	0,056	0,30
30/70	244	22,5	23,6	1,31	0,055	0,26
16/84	251	12,5	13,1	0,77	0,058	0,14

Примітка: ^{*)}відносна похибка становить $\pm 2,5\%$, ^{**) значення σ_s визначали із залежностей σ від зворотнього поля $\sigma(H^{-1})$, H_c — коерцитивна сила, $\sigma_{(10 \text{ кЕ})}$ — питома намагніченість ЗВВНК при 10 кЕ, σ_s — питома намагніченість насичення, σ_r — залишкова питома намагніченість, $\sigma_s/\sigma_s^{(ЗВК)}$ — масова частка залізовмісних компонентів (ЗВК) в ЗВВНК.}

50/50 (% мас.) характеризують дані ТГ-досліджень та ДТА (рис. 6).

Видно, що при нагріванні зразків ЗВВНК на повітрі до 300°C з ними значних змін не відбувається. При подальшому зростанні температури спостерігаються процеси, пов'язані з окисненням вуглецю та магнетиту.

Рис. 5. Експериментальні залежності питомої намагніченості насичення (1) і коерцитивної сили (2) зразків ЗВВНК від концентрації вуглецю.

Fig. 5. Experimental dependences of specific saturation magnetization (1) and coercive force (2) of IFCNC samples on concentration of carbon.

Рис. 6. Результати ТГ (1) досліджень та ДТА (2) зразка ЗВВНК складу Fe/C 50/50 (% мас).

Fig. 6. Results of thermogravimetric (TG) (1) and DTA (2) studies of IFCNC sample with Fe/C composition of 50/50 (% mass).

4. ВИСНОВКИ

Методами газофазного піролітичного розкладу ацетилену та термокаталітичного осадження вуглецю в присутності каталізаторутворюючого залізорудного концентрату синтезовано ЗВВНК, у складі яких виявлено вуглецеві нановолокна та багатостінні вуглецеві нанотрубки (зовнішній діаметр 10–100 нм, довжина 100–1000 нм), а також нанокристалічні фази магнетиту, кремнезему, графіту, карбїду заліза, середній розмір яких, обчислений за формулою Шеррера, становить, відповідно, 33, 52, 15, 29 нм. Встановлено, що вибраний каталізатор забезпечує високий вихід магніточутливого волокнистого вуглецевого продукту з розвиненою поверхнею. Синтезовані зразки ЗВВНК є активними в процесах поглинання і відбивання електромагнітних хвиль у НВЧ діапазоні 1–80 ГГц. Питома намагніченість насичення та коерцитивна сила залежить від хімічного складу зразків, збільшуючись із зростанням масової концентрації залізовмісного компоненту. Масова доля ЗВК в ЗВВНК при $\sigma_s^{(ЗВК)} = 90,00 \text{ Гс}\cdot\text{см}^3/\text{г}$ складає від 0,14 до 0,83, H_c — від 201 до 251 Е, σ_s — від 13,1 до 75,2 $\text{Гс}\cdot\text{см}^3/\text{г}$. Досліджені ЗВВНК при нагріванні на повітрі характеризуються термостабільністю до 300°C.

Результати досліджень елементного складу, основних структурних, електрофізичних, магнітних характеристик та термічної стабільності ЗВВНК свідчать про їх перспективність для виробництва та технічних, екологічних і технологічних застосувань у якості: магнітокерованих адсорбентів; наповнювачів полімерів, лакофарбових виробів, гуми, пінобетону; компонентів електропровідних,

звуко- і теплоізоляційних та антифрикційних матеріалів; захисних екранів та широкосмугових поглиначів електромагнітного випромінювання НВЧ діапазону тощо.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. О. М. Івасишин, Є. Г. Лень, В. М. Надутов, В. А. Татаренко, *Металлофиз. новейшие технол.*, **38**, № 1: 1 (2016).
2. P. Mierczynski, S. V. Dubkov, S. V. Bulyarskii, A. A. Pavlov, S. N. Skorik, A. Y. Trifonov, A. Mierczynska, E. P. Kitsyuk, S. A. Gavrilo, T. P. Maniecki, and D. G. Gromov, *J. Mater. Sci. Technol.*, **34**, No. 3: 472 (2018).
3. S. Dubkov, I. Gavrillin, A. Dronov, A. Trifonov, A. Dudin, A. Sirotina, D. Gromov, and S. Gavrilo, *Materials Today: Proceedings*, **5**, No. 8, Part 1: 15943 (2018).
4. 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, *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*, **15**, № 1: 47 (2017).
5. М. В. Абрамов, С. П. Туранська, П. П. Горбик, *Металлофиз. новейшие технол.*, **40**, № 4: 423 (2018).
6. О. М. Lisova, M. V. Abramov, S. M. Makhno, and P. P. Gorbyk, *Металлофиз. новейшие технол.*, **40**, № 5: 625 (2018).
7. П. В. Ратников, А. П. Силин, *УФН*, **188**: 1249 (2018).
8. П. М. Соколов, М. А. Звайгзне, В. А. Кривенков, А. П. Литвин, А. В. Баранов, А. В. Федоров, П. С. Самохвалов, И. Р. Набиев, *Успехи химии*, **88**, № 4: 370 (2019).
9. М. В. Абрамов, П. П. Горбик, В. М. Богатирьев, *Поверхность*, вып. 8 (23): 223 (2016).
10. В. М. Богатырев, Н. В. Борисенко, Е. И. Оранская, М. В. Галабурда, С. Н. Махно, П. П. Горбик, *Поверхность*, вып. 9 (24): 136 (2017).
11. С. В. Мищенко, А. Г. Ткачев, *Углеродные наноматериалы. Производство, свойства, применение* (Москва: Машиностроение: 2008).
12. *Физика поверхности* (Ред. М. Т. Картель, В. В. Лобанов) (Киев: Институт химии поверхности им. А. А. Чуйко НАН Украины; ООО «Интерсервис»: 2015), т. 2.
13. 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).
14. С. В. Горобець, О. Ю. Горобець, П. П. Горбик, І. В. Уварова, *Функціональні біо- та наноматеріали медичного призначення* (Київ: Кондор: 2018).
15. М. М. Nishchenko, H. Yu. Mykhailova, G. P. Prikhodko, M. M. Dashevskiy, and O. I. Nakonechna, *Металлофиз. новейшие технол.*, **40**, № 6: 749 (2018).
16. А. М. Нестеренко, Н. Ф. Колесник, Ю. С. Ахматов, В. И. Сухомлин, О. В. Прилуцкий, *Известия АН СССР. Серия Металлы*, № 3: 12 (1982).
17. Е. А. Кац, *Энергия: экономика, техника, экология*, №№ 3–6 (2008).
18. А. Г. Кириченко, Н. Ф. Колесник, *Восточно-Европейский журнал передовых технологий*, **4/6** (52): 12 (2011).
19. А. Г. Кириченко, Ю. Ф. Терновой, В. О. Панова, Н. В. Личконенко, *Металургия*, вып. 2 (36): 77 (2016).

20. Н. Ф. Колесник, А. Г. Кириченко, А. В. Харченко, *Металургія*, вып. 2 (34): 69 (2016).
21. C. Wang, V. Murugadoss, J. Kong, Z. He, X. Mai, Q. Shao, Y. Chen, L. Guo, C. Liu, S. Angaiah, and Z. Guo, *Carbon*, **140**: 696 (2018).
22. Л. А. Апресян, Д. В. Власов, Т. В. Власова, В. И. Конов, А. А. Климанов, С. В. Терехов, *Журнал технической физики*, **76**, № 12: 92 (2006).
23. Н. В. Борисенко, В. М. Богатырев, И. В. Дубровин, Н. В. Абрамов, М. В. Гаевая, П. П. Горбик, *Физико-химия наноматериалов и супрамолекулярных структур* (Ред. А. П. Шпак, П. П. Горбик) (Киев: Наукова думка: 2007), т. 1, с. 394.
24. T. Yamada, T. Namai, K. Hata, D. N. Futaba, K. Mizuno, J. Fan, M. Yudasaka, M. Yumura, and S. Iijima, *Nature Nanotechnology*, **1**: 131 (2006).
25. L. M. Jakubek, S. Marangoudakis, J. Raino, X. Liu, D. Lipscombe, and R. H. Hurt, *Biomaterials*, **30**: 6351 (2009).
26. Н. Ф. Колесник, С. С. Кудиевский, А. Г. Кириченко, О. В. Прилуцкий, *Термокаталитический распад монооксида углерода* (Запорожье: Изд-во Запорожской государственной инженерной академии: 2006).
27. K. J. MacKenzie, O. M. Dunens, and A. T. Harris, *Industrial & Engineering Chemical Research*, **49**: 5323 (2010).
28. A. L. Petranovska, N. V. Abramov, S. P. Turanska, P. P. Gorbyk, A. N. Kaminskiy, and N. V. Kusyak, *J. Nanostruct. Chem.*, **5**: 275 (2015).
29. N. V. Abramov, S. P. Turanska, A. P. Kusyak, A. L. Petranovska, and P. P. Gorbyk, *J. Nanostruct. Chem.*, **6**: 223 (2016).
30. П. П. Горбик, М. В. Абрамов, І. В. Дубровін, С. М. Махно, С. П. Туранська, *Успехи физ. мет.*, **18**: 59 (2017).

REFERENCES

1. O. M. Ivasishin, E. G. Len, V. M. Nadutov, and V. A. Tatarenko, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **38**, No. 1: 1 (2016) (in Ukrainian).
2. P. Mierczynski, S. V. Dubkov, S. V. Bulyarskii, A. A. Pavlov, S. N. Skorik, A. Y. Trifonov, A. Mierczynska, E. P. Kitsyuk, S. A. Gavrilov, T. P. Maniecki, and D. G. Gromov, *J. Mater. Sci. Technol.*, **34**, No. 3: 472 (2018).
3. S. Dubkov, I. Gavrilin, A. Dronov, A. Trifonov, A. Dudin, A. Sirotina, D. Gromov, and S. Gavrilov, *Materials Today: Proceedings*, **5**, No. 8, Part 1: 15943 (2018).
4. P. P. Gorbyk, S. M. Makhno, I. V. Dubrovin, M. V. Abramov, V. M. Mishchenko, R. V. Mazurenko, A. L. Petranovska, Ie. V. Pylypchuk, and S. L. Prokopenko, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **15**, No. 1: 47 (2017) (in Ukrainian).
5. M. V. Abramov, S. P. Turanska, and P. P. Gorbyk, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **40**, No. 4: 423 (2018) (in Ukrainian).
6. O. M. Lisova, M. V. Abramov, S. M. Makhno, and P. P. Gorbyk, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **40**, No. 5: 625 (2018).
7. P. V. Ratnikov and A. P. Silin, *UFN*, **188**: 1249 (2018) (in Russian).
8. P. M. Sokolov, M. A. Zvaigzne, V. A. Krivenkov, A. P. Litvin, A. V. Baranov, A. V. Fedorov, P. S. Samokhvalov, and I. R. Nabiev, *Uspekhi Khimii*, **88**, No. 4: 370 (2019) (in Russian).

9. M. V. Abramov, P. P. Gorbyk, and V. M. Bogatyrev, *Poverkhnost'*, Iss. 8(23): **223 (2016)** (in Ukrainian).
10. V. M. Bogatyrov, M. V. Borysenko, O. I. Oranska, M. V. Galaburda, S. M. Makhno, and P. P. Gorbyk, *Poverkhnost'*, Iss. 9(24): **136 (2017)** (in Russian).
11. S. V. Mishchenko and A. G. Tkachev, *Uglerodnye Nanomaterialy. Proizvodstvo, Svoystva, Primenenie* [Carbon Nanomaterials. Production, Properties, Application] (Moscow: Mashinostroenie: 2008) (in Russian).
12. *Fizika Poverkhnosti* [Physics of Surface] (Eds. M. T. Kartel, V. V. Lobanov) (Kiev: A. A. Chuiko Institute of Surface Chemistry of N.A.S. of Ukraine; OOO 'Interservis': 2015), vol. 2 (in Russian).
13. I. V. Uvarova, P. P. Gorbyk, S. V. Gorobez', O. A. Ivashchenko, and N. V. Ulyanchenko, *Nanomaterialy Medychnogo Pryznachennia* [Nanomaterials of Medical Destination] (Ed. V. V. Skorokhod) (Kyiv: Naukova Dumka: 2014) (in Ukrainian).
14. S. V. Gorobez', O. Yu. Gorobez', P. P. Gorbyk, and I. V. Uvarova, *Funktsionalni Bio- ta Nanomaterialy Medychnogo Pryznachennia* [Functional Bio- and Nanomaterials of Medical Destination] (Kyiv: Kondor: 2018) (in Ukrainian).
15. M. M. Nishchenko, H. Yu. Mykhailova, G. P. Prikhodko, M. M. Dashevskiy, and O. I. Nakonechna, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **40**, No. 6: **749 (2018)**.
16. A. M. Nesterenko, N. F. Kolesnik, Yu. S. Akhmatov, V. I. Sukhomlin, and O. V. Prilutskiy, *Izvestiya AN SSSR. Seriya Metally*, No. 3: **12 (1982)** (in Russian).
17. Ye. A. Kats, *Energiya: Ekonomika, Tekhnika, Ekologiya*, Nos. 3–6 (2008) (in Russian).
18. A. G. Kirichenko and N. F. Kolesnik, *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 4/6 (52): **12 (2011)** (in Russian).
19. A. G. Kirichenko, Yu. F. Ternovoy, V. O. Panova, and N. V. Lichkonenko, *Metalurgiya*, Iss. 2 (36): **77 (2016)** (in Russian).
20. N. F. Kolesnik, A. G. Kirichenko, and A. V. Kharchenko, *Metalurgiya*, Iss. 2 (34): **69 (2016)** (in Russian).
21. C. Wang, V. Murugadoss, J. Kong, Z. He, X. Mai, Q. Shao, Y. Chen, L. Guo, C. Liu, S. Angaiah, and Z. Guo, *Carbon*, **140**: **696 (2018)**.
22. L. A. Apresyan, D. V. Vlasov, T. V. Vlasova, V. I. Konov, A. A. Klimanov, and S. V. Terekhov, *Zhurnal Tekhnicheskoy Fiziki*, **76**, No. 12: **92 (2006)** (in Russian).
23. N. V. Borisenko, V. M. Bogatyrev, I. V. Dubrovin, N. V. Abramov, M. V. Gayevaya, and P. P. Gorbyk, *Fiziko-Khimiya Nanomaterialov i Supramolekuliarnykh Struktur* [Physico-Chemistry of Nanomaterials and Supramolecular Structures] (Eds. A. P. Shpak and P. P. Gorbyk) (Kiev: Naukova Dumka: 2007), v. 1, p. 394 (in Russian).
24. T. Yamada, T. Namai, K. Hata, D. N. Futaba, K. Mizuno, J. Fan, M. Yudasaka, M. Yumura, and S. Iijima, *Nature Nanotechnology*, **1**: **131 (2006)**.
25. L. M. Jakubek, S. Marangoudakis, J. Raino, X. Liu, D. Lipscombe, and R. H. Hurt, *Biomaterials*, **30**: **6351 (2009)**.
26. N. F. Kolesnik, S. S. Kudiyevskiy, A. G. Kirichenko, and O. V. Prilutskiy, *Termokataliticheskii Raspad Monooksida Ugleroda* [Thermocatalytic Decomposition of Carbon Monoxide] (Zaporizhzhya: Izdatelstvo Zaporozhskoy

- Gosudarstvennoy Inzhenernoy Akademii: 2006) (in Russian).
27. K. J. MacKenzie, O. M. Dunens, and A. T. Harris, *Industrial & Engineering Chemical Research*, **49**: 5323 (2010).
 28. A. L. Petranovska, N. V. Abramov, S. P. Turanska, P. P. Gorbyk, A. N. Kaminskiy, and N. V. Kusyak, *J. Nanostruct. Chem.*, **5**: 275 (2015).
 29. N. V. Abramov, S. P. Turanska, A. P. Kusyak, A. L. Petranovska, and P. P. Gorbyk, *J. Nanostruct. Chem.*, **6**: 223 (2016).
 30. P. P. Gorbyk, M. V. Abramov, I. V. Dubrovin, S. M. Makhno, and S. P. Turanska, *Uspehi Fiziki Metallov*, **18**: 59 (2017) (in Ukrainian).