



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 539.216.1+678.746.222+549.731.1+683.531.19+621.318.1+620.187+537.874

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12230>**Получение композитных микро- и нановолокон на основе наноразмерного магнетита методом электроформования**Р. П. Якупов¹, В. Ю. Бузько^{1,2,3}, С. Н. Иванин^{1,3✉}, М. В. Папезжук¹¹ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет»,
ул. Ставропольская, 149, Краснодар 350040, Российская Федерация²ФГБОУ ВО «Кубанский государственный технологический университет»,
ул. Московская, 2, Краснодар 350072, Российская Федерация³ФГБОУ ВО «Кубанский государственный аграрный университет им. И. Т. Трубилина»,
ул. Калинина 13, Краснодар, 350044, Российская Федерация**Аннотация**

Композитные материалы с магнитным наполнителем играют важную роль в ряде отраслей от функциональных покрытий в электронике до радиопоглощающих, радиозранирующих материалов. Важной особенностью является подбор магнитного наноразмерного наполнителя, не приводящего к усиленной деградации полимерного связующего, и подбор полимера, обеспечивающего атмосферостойкость нанокompозитного материала. В данной работе исследованы композитные образцы микро- и нановолокон на основе изготовленных частиц наноразмерного магнетита (Fe_3O_4) в качестве радиопоглощающего дешевого материала.

Магнитные полимерно-диэлектрические волокна полистирол- Fe_3O_4 были получены методом электроформования. Анализ рентгенограммы показал, что синтезированные наночастицы Fe_3O_4 имеют кубическую структуру пространственной группы $Fd\bar{3}m$ с параметром кристаллической решетки $a = 8.422 \pm 0.026$ Å. Анализ спектра ферромагнитного резонанса показал ферромагнитную природу полученных наночастиц магнетита. Показано, что при изготовлении композитных волокон методом электроформования в состав формовочного раствора может быть включена дисперсия порошка наноразмерного магнетита, что в результате процесса электроформования позволяет получить магнитные композитные микро- и нановолокна. Средний размер включенных частиц магнетита составил 15 ± 3 нм. Полученный нетканый магнитный материал преимущественно состоит из волокон двух типов со средним диаметром 680 ± 280 нм и более крупных ассоциированных волокон диаметром 1500 ± 300 нм. По определенной частотной зависимости величины потерь при отражении RL в диапазоне частот 15 МГц – 7.0 ГГц синтезированный волокнистый материал можно рассматривать в качестве эффективного радиопоглощающего материала.

Ключевые слова: наноразмерный магнетит, электроформование, композитное волокно, структурные характеристики, магнитные материалы, радиопоглощение

Источник финансирования: Работа выполнена при поддержке государственного задания Министерства Образования и Науки РФ (проект госзадания FZEN-2023-0006).

Благодарности: исследования методами порошковой рентгеновской дифракции и лазерного гранулометрического анализа выполнены на оборудовании ЦКП «Рентгеновская диагностика материалов» Кабардино-Балкарского государственного университета им. Х. М. Бербекова.

Для цитирования: Якупов Р. П., Бузько В. Ю., Иванин С. Н., Папезжук М. В. Получение композитных микро- и нановолокон на основе наноразмерного магнетита методом электроформования. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2024;26(3): 547–557. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12230>

For citation: Yakupov R. P., Buzko V. Yu., Ivanin S. N., Papezhuk M. V. Preparation of composite micro-nanofibers based on nano-sized magnetite by electrospinning. *Condensed Matter and Interphases*. 2024;26(3): 547–557. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12230>

✉ Иванин Сергей Николаевич, e-mail: Ivanin18071993@mail.ru

© Якупов Р. П., Бузько В. Ю., Иванин С. Н., Папезжук М. В., 2024



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

1. Введение

Разнообразное применение магнитных наноразмерных частицы или материалов широко исследуются учеными и исследователями по всему миру для различных промышленных, технических, конструкционных, биомедицинских приложений. Такой интерес вызван благодаря исключительным физическим и химическим свойствам наноразмерных объектов, таких как большая удельная площадь поверхности, малый размер, функционализация поверхности, магнетизм. Магнитные наночастицы обычно состоят из чистых металлов (Fe, Co, Ni), металлических сплавов (CoPt, FePt) оксидов металлов или ферритов [1]. В последнее десятилетие к магнитным наночастицам появился огромный интерес благодаря их применению в таких специализированных областях, как медицина: адресная доставка лекарств в качестве носителя [2, 3], терапия рака [4, 5], биосенсоры [6, 7], контрастные вещества для магнитно-резонансной томографии [8–10]; радиопоглощающие и радиозащитные материалы электромагнитного излучения [11–14], наполнители композитных материалов для FDM печати [15, 16], создание магнитореологических жидкостей для систем управляемых устройств гидроавтоматики, в которых такие частицы являются компонентом комплексной дисперсной фазы [17], магнитные чернила [18] и т. д. Особый интерес представляют магнитные наночастицы магнетита (Fe_3O_4) и маггемита ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) [19].

Наноразмерный Fe_3O_4 является дешевым эффективным магнитным, радиопоглощающим и радиозащитным наноматериалом с комбинацией уникальных магнитных, оптических и фотокаталитических свойств [20–23]. Особый интерес представляют композитные волокнистые материалы на основе Fe_3O_4 в связи с разработкой новых материалов с магнитными и проводящими свойствами [24–26]. В [27] авторы получали композитные волокна методом электроформования на основе волокнообразующей системы полиакрилонитрил/ДМСО с включением наночастиц магнетита, в работе [28] авторы исследовали влияние концентрации наночастиц магнетита в коллоидном растворе на процесс их загрузки в микрочастицы карбоната кальция, выращенные на волокнах поликапролактона, в работе [29] авторы получали композитные волокна методом электроформования на основе волокнообразующей системы поливинилпирролидон/вода с включением наночастиц магнетита. Ком-

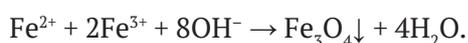
позитные волокнистые материалы на основе наноразмерного магнетита могут применяться как для эффективного радиопоглощения, так и для обеспечения электромагнитной совместимости радиоэлектронной аппаратуры на сверхвысоких частотах [28–35]. Из практического опыта известно, что ультрадисперсные наночастицы Fe_3O_4 , обладающие сильными каталитическими свойствами, вызывают усиленную деградацию полимерных связующих, что приводит к плохо предсказываемому изменению от времени и температуры использования свойств радиопоглощающих и радиозащитных нанокompозитных материалов на основе Fe_3O_4 . Кроме того, важной проблемой остается обеспечение защиты наноразмерного магнитного наполнителя в композиционном материале от химического выщелачивания атмосферными осадками.

Решением этой проблемы может быть создание волокнистых композиционных материалов, в которых наночастицы Fe_3O_4 «инкапсулированы» в атмосферостойком полимерном связующем (полистирол или акрилат-стирольный сополимер) с помощью технологии электроформования волокон. Такой подход принципиально позволяет снизить временную деградацию эксплуатационных свойств радиопоглощающих и радиозащитных нанокompозитных материалов на основе Fe_3O_4 в условиях атмосферных воздействий.

Целью данной работы было создание и исследование характеристик волокнистого композитного материала на основе наноразмерного магнетита в полистирольной матрице методом электроформования.

2. Экспериментальная часть

Образец наноразмерного магнетита был получен аммиачно-гидроксидным методом. В качестве солей железа использовали $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (х. ч.) и $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (х. ч.), которые растворяли в бидистиллированной воде в концентрации 0.05 М. Далее раствор солей в необходимых соотношениях подогревался на лабораторной электроплитке с приводной мешалкой до температуры 65 °С и к нему при постоянном перемешивании с медленной скоростью по каплям вливалось рассчитанное количество 25%-ного раствора гидроксида аммония ($\text{NH}_3 \times \text{H}_2\text{O}$ с плотность $\rho = 0.9070$ г/мл) с 1%-ным избытком по достижению значения $\text{pH} = 8.5$. Образование магнетита проходило в соответствии с ионным уравнением:



После вливания аммиачного осадителя раствор выдерживался 20 минут при температуре 65 °С для вызревания наночастиц магнетита. Из полученного раствора образовавшиеся наночастицы магнетита выделялись с помощью магнитной декантации постоянным магнитом. Порошок четыре раза тщательно промывали бидистиллированной водой. Полученный черный влажный порошок высушивался на воздухе в течение 3–4 суток. Высушенный порошок магнетита далее перетирался в керамической ступке до достижения однородности.

Анализ микроструктуры синтезированного порошка магнетита проводили с использованием электронного микроскопа JEOL JSM–7500F. Микроструктуру изучали в режиме регистрации вторичных электронов. Преимуществом использования режима регистрации вторичных электронов является возможность изучения морфологии поверхности с учетом зависимости контрастности от рельефа [36]. Элементный анализ выполняли на приставке рентгеновского энергодисперсионного микроанализа Inca X Sight EDX Spectrometer. Метод рентгеноспектрального анализа позволяет проводить как качественный, так и количественный анализ образцов без нарушения их целостности [37]. Лазерный гранулометрический анализ выполнен на лазерном анализаторе размера частиц «Analysette 22», ЭПР/ФМР спектрометра X-диапазона JEOL JES-FA300. Рентгенофазовый анализ образца наноразмерного порошка магнетита проводился с использованием порошкового дифрактометра «D2 Phaser». Образец был исследован при комнатной температуре в диапазоне углов 2θ от 10° до 70° с шагом сканирования – 0.02°.

Синтез индивидуальных и композитных нано- и микроволокон полистирола осуществ-

ляли с помощью самостоятельно разработанной установки для безыгольного электроформования. Полистирол эмульсионного типа растворяли в толуоле (х. ч.) до достижения 18 % массовой доли полистирола в растворе. Для получения нанокompозитных волокон на основе наномангнетита и полистирола использовали концентрированную водную дисперсию очищенных наночастиц магнетита. Наночастицы магнетита из водной дисперсии удаляли путем магнитной декантации с использованием постоянного магнита. Раствор для электроформования волокон приготавливался в расчете получения композитного волокна с массовым содержанием наноразмерного магнетита 25 %. Процесс электроформования проводили при разнице потенциалов между электродами – 18 кВ и межэлектродном расстоянии 10 см.

Для определения радиопоглощающих свойств изготовленного волокнистого композита на основе полистирольного волокна с наноразмерным магнетитом были измерены характеристики потерь при отражении его спрессованного слоя толщиной 2.54 мм в 10-см НР-11566А коаксиальной ячейке с размерами тороида 7.0 × 3.05 мм. Использовался векторный анализатор цепей «КС901V Деерасе» в диапазоне рабочих частот от 15 МГц до 7.0 ГГц. Величина потерь при отражении RL для исследованного нанокompозитного магнитного материала определялась экспериментально путем измерения комплексного коэффициента передачи S_{11} в короткозамкнутой линии.

3. Результаты и обсуждение

Исходя из данных, полученных при обработке фотографий микроструктуры при высоком разрешении (рис. 1), размер наночастиц магнетита в синтезированном нами образце составля-

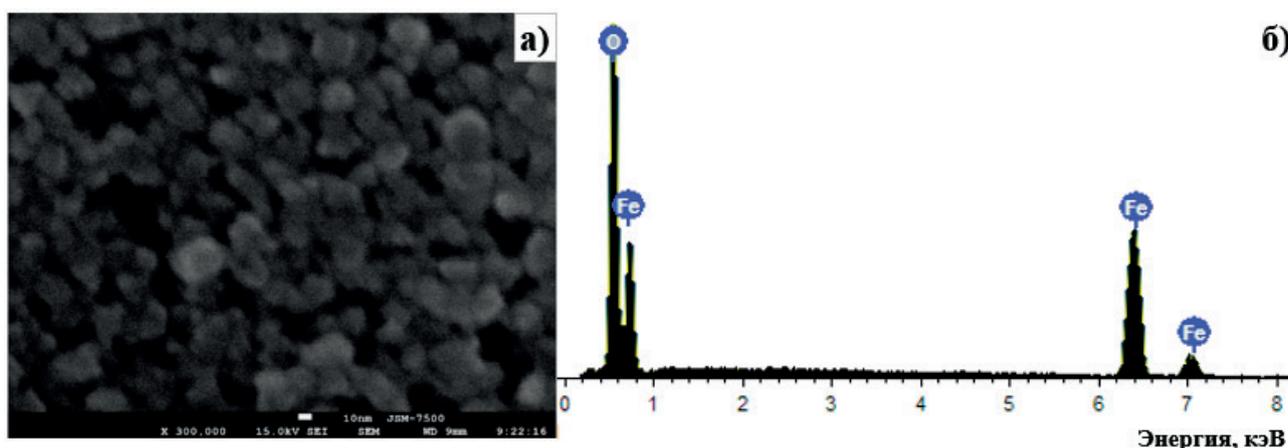


Рис. 1. Фотография наночастиц (а) и спектр ЭДА (б) полученного порошка наноразмерного магнетита

ет 15 ± 3 нм. Наши результаты согласуются с результатами работы [38], в которой использовали аналогичный метод синтеза, но с хлоридами железа и низкой температурой, короткой выдержкой образующегося наномангнетита в маточном растворе, и хорошо согласуются с данными работы [39]. При этом продукт синтеза, согласно энергодисперсионному микроанализу, по процентному соотношению атомов Fe и O соответствует ожидаемому составу Fe_3O_4 без примесей в значимом количестве.

Лазерный гранулометрический анализ порошка синтезированного магнетита показал (рис. 2а) значительную агломерацию частиц в нем, поэтому для получения нанокомпозитных волокон на основе магнетита и полистирола использовали водную дисперсию очищенных наночастиц магнетита. Перед внесением дисперсии магнетита в формочный раствор полимера проводили диспергирование наночастиц с помощью ультразвуковой ванны AG SONIC TC-50 в течение 20 минут при комнатной температуре.

ФМР-спектр синтезированного наноразмерного порошка магнетита Fe_3O_4 , представлен на рис. 2б. Согласно этим данным, исследованный образец порошка наноразмерного магнетита Fe_3O_4 является типичным ферромагнитным материалом с высокосимметричной формой наночастиц, исходя из формы линии спектра ФМР.

На рис. 3 представлена порошковая рентгенограмма исследованного образца синтезированного наноразмерного магнетита. На основании анализа рентгенограммы установлено, что нанопорошок Fe_3O_4 имеет типичную кубическую структуру пространственной группы $Fd\bar{3}m$ с параметром кристаллической решетки $a = 8.422 \pm 0.026 \text{ \AA}$ и средним расстоянием Fe-O 2.55 \AA , что хорошо коррелирует с известными литературными данными для Fe_3O_4 ($a = 8.407\text{--}8.414 \text{ \AA}$ [40], $a = 8.40\text{--}8.42 \text{ \AA}$ [41], $a = 8.397 \text{ \AA}$ [42] или JCPDS19-0629 $a = 8.396 \text{ \AA}$ [43]). Это подтверждает, что образец состоит из Fe_3O_4 без возможных следов $\gamma\text{-}Fe_2O_3$.

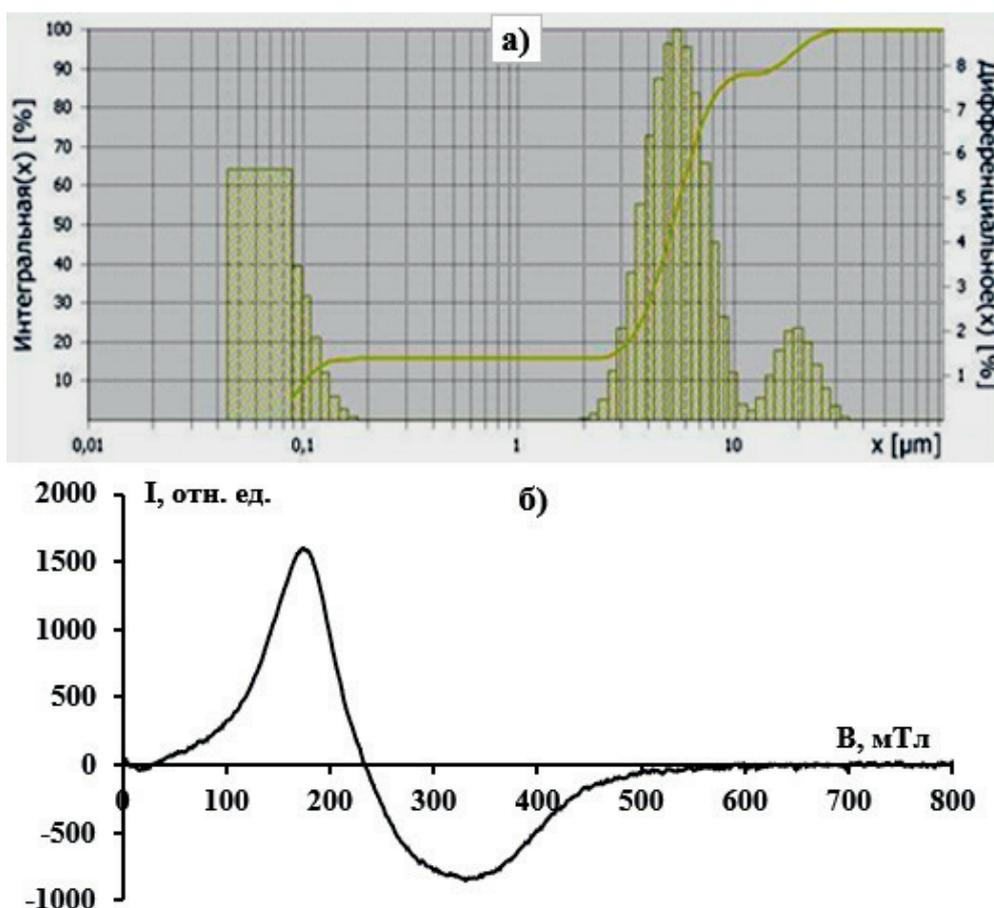


Рис. 2. Лазерный гранулометрический анализ (а) и спектр ФМР (б) полученного порошка наноразмерного магнетита

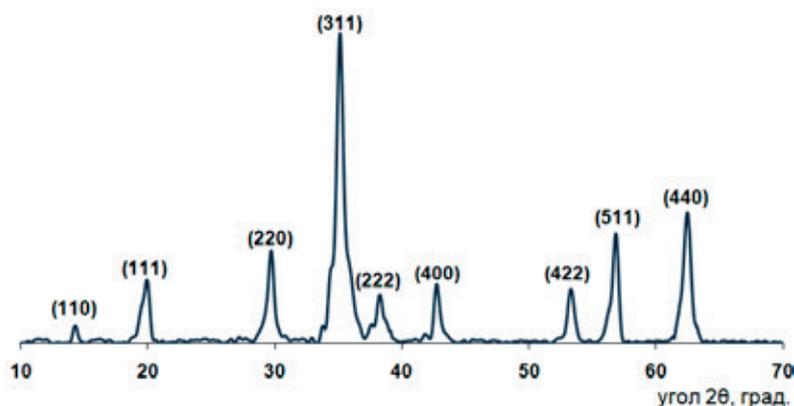


Рис. 3. Порошковая дифрактограмма образца наноразмерного магнетита

Средний размер областей когерентного рассеяния (ОКР) - D для образца наноразмерного магнетита был рассчитан из данных РФА по всем пикам по формуле Шеррера:

$$D = \frac{k \times \lambda}{\beta \times \cos \theta},$$

где $k = 0.9$ – для сферических частиц; λ – длина волны использованного рентгеновского излучения ($\lambda = 0.15405$ нм), нм; θ – брэгговский угол, рад; β – полуширина интегральных пиков на полувысоте, рад.

Рассчитанное значение ОКР для кристаллитов магнетита по методу Шеррера для главного дифракционного пика составляет $D = 15.1$ нм, что согласуется с результатами электронной микроскопии, а по всем наблюдаемым дифракционным пикам $D = 19.5 \pm 6$ нм. Наши результаты хорошо согласуются с данными работы [44], в которой размер синтезированных наночастиц магнетита из данных электронной микроскопии 15 нм был определен меньше, чем из данных порошковой рентгеновской дифрактометрии 19.4 нм.

Расчет размеров ОКР и микронапряжений для образца исследованного нанопорошка Fe_3O_4 по методу Вильямсона-Холла, дал следующие результаты: размеры ОКР $D = 17.2$ нм, что достаточно хорошо согласуется со значением, полученным по формуле Шеррера, значение микронапряжений $\varepsilon = 4.6 \cdot 10^{-4}$.

Стоит отметить, что обычно для получения нетканых материалов методом электроформования используют формовочный электрод в виде полый иглы. Однако использование полый иглы имеет следующие ограничения и недостатки: засорение канала иглы дисперсией частиц наполнителя формовочного раствора из-за узкого внутреннего диаметра отверстия, что может не

позволить провести инкапсулирование частиц, способных улучшить свойства получаемых волокон и/или функционализировать получаемый нетканый материал; ограниченная производительность (до 0.1 грамма в час), нелинейность масштабирования [45]; расположение фильеры иглой вниз может приводить к образованию капель на кончике иглы, которые могут упасть на коллектор, что препятствует образованию однородных волокон [46]. Для устранения этих недостатков для получения наполненных наночастицами полимерных нано- и микроволокон можно использовать установки безыгольного электроформования. Безыгольное электроформование – это процесс изготовления нановолокон путем электроформования полимерного раствора непосредственно с открытой поверхности жидкости/жидкой дисперсии формовочного раствора с наночастицами с использованием в виде формовочного электрода различных конструктивных элементов [46], таких как коническая проволока, поддерживаемая действием силы тяжести [47], металлическая пластина [48], вращающийся конус [49], зубчатое колесо [50], фильера с механическим сдвигом [51] и т. п. Такие конструктивные элементы частично погружены и вращаются в полимерном формовочном растворе, в результате чего происходит образование тонкого полимерного слоя раствора на их поверхности и, таким образом, с поверхности тонкого полимерного слоя образуются множественные конусы, которые после приложения электрического поля инициируют электроформование. В нашей установке волокна образовывались из полимерного раствора, стекающего под действием гравитационной силы по вертикально ориентированному формовочному электроду. Формовочный электрод состоял из металлического стержня из хирургической нержавеющей стали

диаметром 1 мм, поверх которого, по спирали, намотана проволока диаметром 0.2 мм.

На рис. 4 приведена микроструктура полученных микро- и нановолокон полистирола по данным растровой электронной микроскопии. Согласно проведенным исследованиям, средняя толщина полученных микроволокон полистирола составила 910 ± 160 нм (рис. 4а). При этом в полученном волокнистом материале также присутствует небольшая фракция тонких нановолокон с толщиной 89 ± 7 нм (рис. 4б).

На рис. 5 приведены результаты исследования микроструктуры полученных композитных волокон полистирола с включенными в них наночастицами магнетита. Согласно проведенным исследованиям в полученном волокнистом материале полистирол- Fe_3O_4 преобладает фракция субмикронных волокон с толщиной 680 ± 280 нм. При этом в обсуждаемом материале также присутствует небольшая фракция крупных микроволокон с толщиной 1500 ± 300 нм, по-видимому,

являясь парами субмикронных волокон. Можно сделать вывод, что полученные нами композитные волокна на основе наноразмерного магнетита обладают почти в 2-3 раза большим средним диаметром по сравнению с результатами для композитных нановолокон на основе наноразмерного магнетита из работы [8] с диаметром 200-350 нм и работы [13] с диаметром 200-320 нм. Это связано с использованием нами низкой разности потенциалов 18 кВ в процессе электроформования, по сравнению с процессом электроспиннинга проведенным при 30 кВ в работе [8] и при 65 кВ в работе [13].

На рис. 6 приведена частотная зависимость величины потерь при отражении RL для изготовленного волокнистого композита с наноразмерными частицами магнетита в диапазоне частот от 15 МГц до 7.0 ГГц. Согласно данным рис. 6, полученный волокнистый нанокомпозитный материал в спрессованном виде обладает широкодиапазонным радиопоглощением и при-

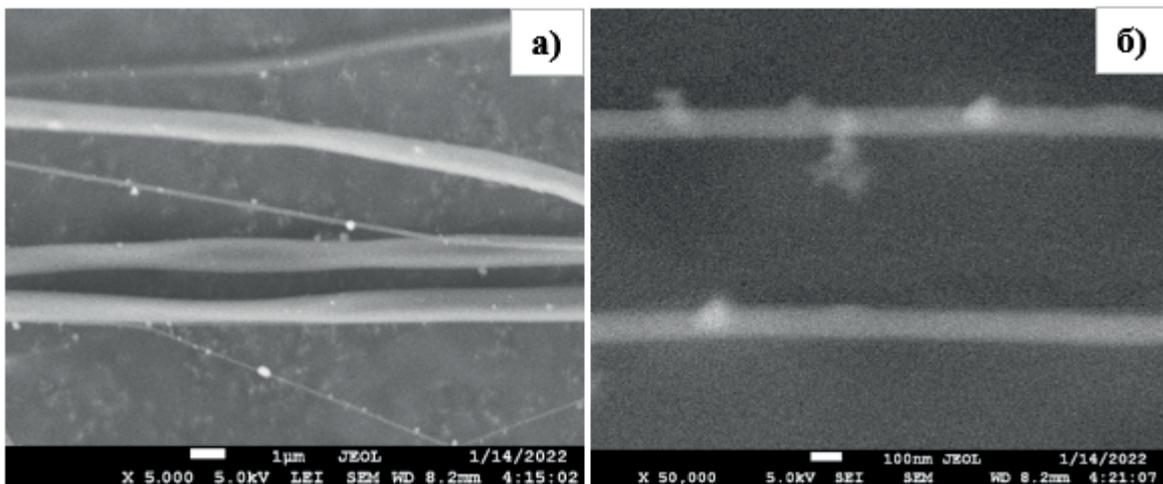


Рис. 4. Структура полученных при увеличении в 5000 раз микроволокон (а) и 50000 раз нановолокон (б) полистирола

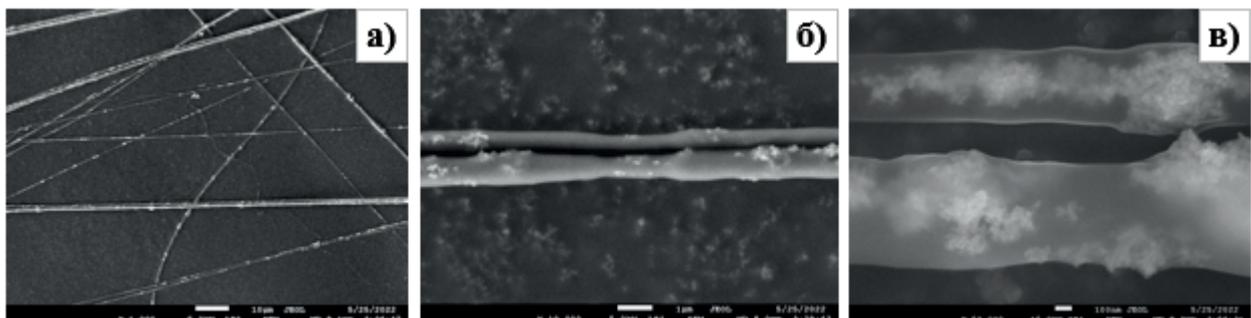


Рис. 5. Фотографии структуры синтезированных композитных волокон, полученные при увеличении в 1000 (а), 10000 (б) и 50000 раз (в)

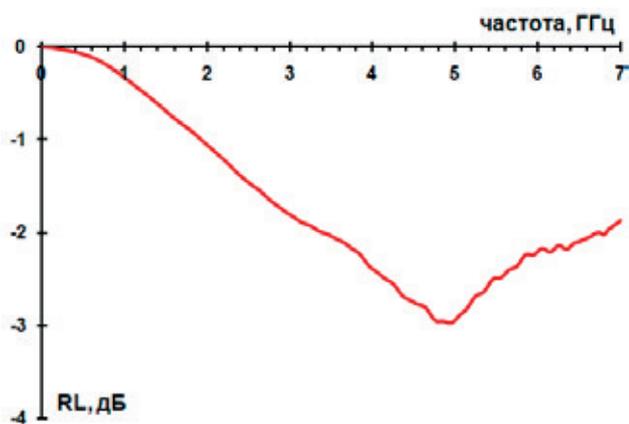


Рис. 6. Частотная зависимость потерь при отражении RL для изготовленного волокнистого композита на основе полистирольного волокна с наноразмерным магнетитом

емлемыми для практического применения радиопоглощающими свойствами в СВЧ-диапазоне с учетом его микропористости и малой доли магнито-диэлектрического наполнителя в виде наноразмерного магнетита в нем.

В табл. 1 приведены опубликованные ранее данные по радиопоглощающим свойствам композитов с различными толщинами и концентрацией частиц магнетита. Размер использованных частиц магнетита в различных работах составил от 15 нм до 1000 нм. Из данных табл. 1 видно, что наибольшим радиопоглощением в -8.2 дБ

обладает материал из наночастиц Fe_3O_4 , диаметром 30 нм в силиконовом связующем [57], однако стоит отметить, что толщина этого образца составляет 4 мм, а процент магнетита – 30 % по массе. Наш образец обладает радиопоглощением в -2.97 дБ при толщине 2.54 мм и концентрацией магнетита 25 % в полистироле. Принимая во внимание толщину исследованных материалов, долю и размер частиц наполнителя, использованное полимерное связующее, можно говорить о перспективности применения исследуемого нами материала субмикронных волокон полистирола с включенными в него наночастицами магнетита в качестве дешевого нетканого радиопоглощающего материала.

4. Заключение

Таким образом, можно сделать вывод, что сочетание простого растворного метода синтеза наночастиц магнетита без использования дорогостоящих стабилизирующих полимеров или ПАВ в сочетании с методикой инкапсуляции наночастиц Fe_3O_4 в полистирольные субмикронные волокна при электроспиннинге позволило разработать элементы технологии создания волокнистых магнитных и радиопоглощающих нанокompозитных материалов на основе магнитных наночастиц Fe_3O_4 . По своим характеристикам полученные микро- и нановолокна с частицами наноразмерного магнетита позволяет считать полученный материал перспективным

Таблица 1. Радиопоглощающие свойства различных композитов на основе частиц магнетита различной природы

Материал	Наполнитель (Fe_3O_4), %	Толщина образца, мм	Потери при отражении, дБ	Ссылка
наночастицы Fe_3O_4 15 нм в субмикронных волокнах полистирола	25	2.54	-2.97 при 4.96 ГГц	эта работа
наночастицы Fe_3O_4 20–30 нм в субмикронных волокнах поливинилхлорида	40	2.4	-6.6 при 9.7 ГГц	[52]
природный Fe_3O_4 в парафине	50	5	-5.47 при 7.44 ГГц	[53]
кубические наночастицы Fe_3O_4 15–20 нм в парафине	40	5.5	-7.6 при 5.1 ГГц	[54]
микросферы Fe_3O_4 300 нм в парафине	50	2	-1.0 при 5.6 ГГц	[55]
ежеподобные микросферы Fe_3O_4 500–1000 нм в парафине	50	5	-4.1 при 8.4 ГГц	[56]
наночастицы Fe_3O_4 30 нм в силиконовом полимере	30	4	-8.2 при 6.7 ГГц	[57]
микросферы Fe_3O_4 200–1000 нм в парафине	20	4	-7.5 при 7.6 ГГц	[58]

для использования в качестве дешевого нетканого радиопоглощающего материала.

Заявленный вклад авторов

Якупов Р. П. – синтез волокон полистирола и полистирол- Fe_3O_4 , обсуждение результатов, корректировка текста статьи. Бузько В. Ю. – планирование эксперимента, синтез дисперсии Fe_3O_4 , организация измерений, анализ результатов порошковой дифрактограммы, анализ данных электронной микроскопии, обсуждение результатов, написание текста статьи. Иванин С. Н. – планирование эксперимента, растровая электронная микроскопия образцов, измерение потерь при отражении, обсуждение результатов, оформление и корректировка текста статьи. Папезук М. В. – организация измерений, обсуждение результатов.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы

- Mittal A., Roy I., Gandhi S. Magnetic nanoparticles: An overview for biomedical applications. *Magnetochemistry*. 2022;8(9): 107. <https://doi.org/10.3390/magnetochemistry8090107>
- Zargar T., Kermanpur A. Effects of hydrothermal process parameters on the physical, magnetic and thermal properties of $\text{Zn}_{0.3}\text{Fe}_{2.7}\text{O}_4$ nanoparticles for magnetic hyperthermia applications. *Ceramics International*. 2017;43: 5794–5804. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.01.127>
- Sulaiman N. H., Ghazali M. J., Majlis B. Y., Yunas J., Razali M. Superparamagnetic calcium ferrite nanoparticles synthesized using a simple sol-gel method for targeted drug delivery. *Bio-Medical Materials and Engineering*. 2015;26: S103–S110. <https://doi.org/10.3233/bme-151295>
- Li X., Li W., Wang M., Liao Z. Magnetic nanoparticles for cancer theranostics: Advances and prospects. *Journal of Controlled Release*. 2021;335: 437–448. <https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2021.05.042>
- Jiao W., Zhang T., Peng M., Yi J., He Y., Fan H. Design of magnetic nanoplateforms for cancer theranostics. *Biosensors*. 2022;12(1): 38. <https://doi.org/10.3390/bios12010038>
- Rocha-Santos T. A. P. Sensors and biosensors based on magnetic nanoparticles. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. 2014;62: 28–36. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2014.06.016>
- Chen Y. T., Kolhatkar A. G., Zenasni O., Xu S., Lee T. R. Biosensing using magnetic particle detection techniques. *Sensors*. 2017;17(10): 2300. <https://doi.org/10.3390/s17102300>
- Avasthi A., Caro C., Pozo-Torres E., Leal M. P., García-Martín M. L. Magnetic nanoparticles as MRI contrast agents. *Topics in Current Chemistry*. 2020;378: 40. <https://doi.org/10.1007/s41061-020-00302-w>
- Ivanin S. N., Buz'ko V. Y., Panyushkin V. T. Research of the properties of gadolinium stearate by EPR Spectroscopy. *Russian Journal of Coordination Chemistry/Koordinatsionnaya Khimiya*. 2021;47(3): 219–224. [doi: 10.1134/S1070328421030027](https://doi.org/10.1134/S1070328421030027)
- Narmani A., Farhood B., Haghi-Aminjan H., ... Abbasi H. Gadolinium nanoparticles as diagnostic and therapeutic agents: Their delivery systems in magnetic resonance imaging and neutron capture therapy. *Journal of Drug Delivery Science and Technology*. 2018;44: 457–466. <https://doi.org/10.1016/j.jddst.2018.01.011>
- Горячко, А. И., Иванин, С. Н., & Бузько, В. Ю. Синтез, микроструктурные и электромагнитные характеристики кобальт-цинкового феррита. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2020;22(4): 446–452. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/3115>
- Bhingardive V., Woldu T., Biswas S., ... Bose S. Microwave absorption in MWNTs-based soft composites containing nanocrystalline particles as magnetic core and intrinsically conducting polymer as a conductive layer. *Chemistry Select*. 2016;1: 4747–4752. <https://doi.org/10.1002/slct.201601056>
- Lai T., Qin W., Cao C., Zhong R., Ling Y., Xie Y. Preparation of a microwave-absorbing UV coating using a $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ -polypyrrole nanocomposite filler. *Polymers*. 2023;15(8): 1839. <https://doi.org/10.3390/polym15081839>
- Buzko V., Babushkin M., Ivanin S., Goryachko A., Petriev I. Study of electromagnetic shielding properties of composites based on glass fiber metalized with metal films. *Coatings*. 2022;12(8): 1173. <https://doi.org/10.3390/coatings12081173>
- Ehrmann G., Blachowicz T., Ehrmann A. Magnetic 3D-printed composites—production and applications. *Polymers*. 2022;14(18): 3895. <https://doi.org/10.3390/polym14183895>
- Buzko V., Ivanin S., Goryachko A., Shutkin I., Pushankina P., Petriev I. Magnesium spinel ferrites development for FDM 3D-printing material for microwave absorption. *Processes*. 2023;11: 60. <https://doi.org/10.3390/pr11010060>
- Гайдук Ю. С., Коробко Е. В., Шецова К. А., ... Панков В. В. Синтез, структура и магнитные свойства кобальт-цинкового наноферрита для магнитореологических жидкостей. *Конденсированные*

среды и межфазные границы. 2020;22(1): 28–38. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2526>

18. Vaseem M., Ghaffar F. A., Farroqui M. F., Shamim A. Iron oxide nanoparticle-based magnetic ink development for fully printed tunable radio-frequency devices. *Advanced Materials Technologies*. 2018;3: 1700242. <https://doi.org/10.1002/admt.201700242>

19. Корсакова А. С., Котиков Д. А., Гайдук Ю. С., Паньков В. В. Синтез и физико-химические свойства твердых растворов $Mn_xFe_{3-x}O_4$. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2020;22(4): 466–472. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/3076>

20. Shauo C.-N., Chao C.-G., Wu T. M., Shy H.-J. Magnetic and optical properties of isolated magnetite nanocrystals. *Materials Transactions*. 2007;48(5): 1143–1148. <https://doi.org/10.2320/mater-trans.48.1143>

21. Urbanova V., Magro M., Gedanken A., Baratella D., Vianello F., Zboril R. Nanocrystalline iron oxides, composites and related materials as a platform for electrochemical, magnetic, and chemical biosensors. *Chemistry of Materials*. 2014;26(23): 6653–6673. <https://doi.org/10.1021/cm500364x>

22. Liu M., Ye Y., Ye J., ... Song Z. Recent advances of magnetite (Fe_3O_4)-based magnetic materials in catalytic applications. *Magnetochemistry*. 2023;9(4): 110. <https://doi.org/10.3390/magnetochemistry9040110>

23. Горячко А. И., Иванин С. Н., Бузько В. Ю. Исследование электродинамических параметров композитных материалов на основе природного Fe_3O_4 . *Журнал радиоэлектроники*. 2020;7: 9. <https://doi.org/10.30898/1684-1719.2020.7.4>

24. Tanaka K., Ishii J., Katayama T. Influence of magnetite dispersion on tensile properties of magnetite/PLA nanofiber nonwoven fabrics. *Key Engineering Materials*. 2019;827: 190–195. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.827.190>

25. Chowdhury T., D'Souza N., Berman D. Electrospun Fe_3O_4 -PVDF nanofiber composite mats for cryogenic magnetic sensor applications. *Textiles*. 2021;1: 227–238. <https://doi.org/10.3390/textiles1020011>

26. Mamun A., Klöcker M., Blachowicz T., Sabantina L. Investigation of the morphological structure of needle-free electrospun magnetic nanofiber mats. *Magnetochemistry*. 2022;8(2): 25. <https://doi.org/10.3390/magnetochemistry8020025>

27. Мансуров З. А., Смагулова Г. Т., Кайдар Б. Б., Лесбаев А. ., Имаш А. Получение волокон на основе полиакрилонитрила с добавлением наночастиц магнетита. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2021;4: 68–76. <https://doi.org/10.17073/1997-308x-2021-4-68-76>

28. Кильдишева В. А., Великанов И. С., Андреев А. А. Синтез композитных структур с наноча-

стицами магнетита, включенными в микрочастицы карбоната кальция. *Тенденции развития науки и образования*. 2021;72(2): 155–158. <https://doi.org/10.18411/lj-04-2021-80>

29. Teng Y., Li Yu., Li Y., Song Q. Preparation of Fe_3O_4 /PVP magnetic nanofibers via in situ method with electrospinning. *Journal of Physics: Conference Series*. 2020;1549: 032087. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1549/3/032087>

30. Gu H., Huang Y., Zhang X., ... Guo Z. Magneto-resistant polyaniline-magnetite nanocomposites with negative dielectrical properties. *Polymer*. 2012;53: 801–809. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2011.12.033>

31. Guo J., Gu H., Wei H., ... Guo Z. Magnetite-poly-pyrrole metacomposites: Dielectric properties and magnetoresistance behavior. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2013;117: 10191–10202. <https://doi.org/10.1021/jp402236n>

32. Tahmasebipour M., Paknahad A. A. Unidirectional and bidirectional valveless electromagnetic micropump with PDMS- Fe_3O_4 nanocomposite magnetic membrane. *Journal of Micromechanics and Microengineering*. 2019;29(7): 075014. <https://doi.org/10.1088/1361-6439/ab1d8e>

33. Chiscan O., Dumitru I., Postolache P., Tura V., Stancu A. Electrospun PVC/ Fe_3O_4 composite nanofibers for microwave absorption applications. *Materials Letters*. 2012;68: 251–254. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2011.10.084>

34. Zhang T., Huang D., Yang Y., Kang F., Gu J. Fe_3O_4 /carbon composite nanofiber absorber with enhanced microwave absorption performance. *Materials Science and Engineering: B*. 2013. 178(1): 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2012.06.005>

35. Samadi A., Hosseini S. M., Mohseni M. Investigation of the electromagnetic microwaves absorption and piezoelectric properties of electrospun Fe_3O_4 -GO/PVDF hybrid nanocomposites. *Organic Electronics*. 2018;59: 149–155. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2018.04.037>

36. Petriev I., Pushankina P., Shostak N., Baryshev M. Gas-transport characteristics of PdCu-Nb-Pd-Cu membranes modified with nanostructured palladium coating. *International Journal of Molecular Science*. 2022;23(1): 228. <https://doi.org/10.3390/ijms23010228>

37. Петриев И. С., Пушанкина П. Д., Луценко И. С., Барышев М. Г. Аномальные кинетические характеристики транспорта водорода через Pd-Cu-мембраны, модифицированные пентадвойникованными цветкообразными нанокристаллитами с высокоиндексными гранями. *Письма в журнал технической физики*. 2021;47(16): 39–42. <https://doi.org/10.21883/PJTF.2021.16.51328.18825>

38. Martínez-Mera I., Espinosa-Pesqueira M. E., Pérez-Hernández R., Arenas-Alatorre J. Synthesis of magnetite (Fe_3O_4) nanoparticles without surfactants at room temperature. *Materials Letters*. 2007;61: 4447–4451. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2007.02.018>
39. Zhao Y., Qiu Z., Huang J. Preparation and analysis of Fe_3O_4 magnetic nanoparticles used as targeted-drug carriers. *Chinese Journal of Chemical Engineering*. 2008;16(3): 451–455. [https://doi.org/10.1016/s1004-9541\(08\)60104-4](https://doi.org/10.1016/s1004-9541(08)60104-4)
40. Wang P., Shi T., Mehta N., ... Zhu Z. Changes in magnetic properties of magnetite nanoparticles upon microbial iron reduction. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*. 2022;23(3): e2021GC010212. <https://doi.org/10.1029/2021GC010212>
41. He H., Zhong Y., Liang X., Tan W., Zhu J., Wang C. Y. Natural magnetite: an efficient catalyst for the degradation of organic contaminant. *Scientific Reports*. 2015;5: 10139. <https://doi.org/10.1038/srep10139>
42. Fischer A., Schmitz M., Aichmayer B., Fratzl P., Faivre D. Structural purity of magnetite nanoparticles in magnetotactic bacteria. *Journal of the Royal Society Interface*. 2011;8(60): 1011–1018. <https://doi.org/10.1098/rsif.2010.0576>
43. Blaney L. Functionalized magnetite nanoparticles—synthesis, properties, and bio-applications. *The Lehigh Review*. 2007;15: 32–81. <https://doi.org/10.1080/10408430701776680>
44. Wu S., Sun A., Zhai F., ... Volinsky A. A. Fe_3O_4 magnetic nanoparticles synthesis from tailings by ultrasonic chemical co-precipitation. *Materials Letters*. 2011;65: 1882–1884. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2011.03.065>
45. Beaudoin É. J., Kubaski M. M., Samara M., Zednik R. J., Demarquette N. R. Scaled-up multi-needle electrospinning process using parallel plate auxiliary electrodes. *Nanomaterials*. 2022;12(8): 1356. <https://doi.org/10.3390/nano12081356>
46. Partheniadis I., Nikolakakis I., Laidmäe I., Heinämäki J. A Mini-review: Needleless electrospinning of nanofibers for pharmaceutical and biomedical applications. *Processes*. 2020;8(6): 673. <https://doi.org/10.3390/pr8060673>
47. Wang X., Niu H., Lin T., Wang X. Needleless electrospinning of nanofibers with a conical wire coil. *Polymer Engineering and Science*. 2009;49: 1582–1586. <https://doi.org/10.1002/pen.21377>
48. Thoppey N. M., Bochinski J. R., Clarke L. I., Gorga R. E. Unconfined fluid electrospun into high quality nanofibers from a plate edge. *Polymer*. 2010;51: 4928–4936. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2010.07.046>
49. Wu D., Huang X., Lai X., Sun D., Lin L. High throughput tip-less electrospinning via a circular cylindrical electrode. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 2010;10: 4221–4226. <https://doi.org/10.1166/jnn.2010.2194>
50. Ahmad A., Ali U., Nazir A., ... Abid S. Toothed wheel needleless electrospinning: A versatile way to fabricate uniform and finer nanomembrane. *Journal of Materials Science*. 2019;54: 13834–13847. <https://doi.org/10.1007/s10853-019-03875-0>
51. Kara Y., He H., Molnár K. Shear-aided high-throughput electrospinning: A needleless method with enhanced jet formation. *Journal of Applied Polymer Science*. 2020;137: e49104. <https://doi.org/10.1002/app.49104>
52. Chiscan O., Dumitru I., Postolache P., Tura V., Stancu A. Electrospun PVC/ Fe_3O_4 composite nanofibers for microwave absorption applications. *Materials Letters*. 2012;68: 251–254. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2011.10.084>
53. Mashuri X., Lestari W., Triwikantoro X., Darminto X. Preparation and microwave absorbing properties in the X-band of natural ferrites from iron sands by high energy milling. *Materials Research Express*. 2018;5(1): 014003. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aa68b4>
54. Liu X., Cao K., Chen Y., ... Peng D. L. Shape-dependent magnetic and microwave absorption properties of iron oxide nanocrystals. *Materials Chemistry and Physics*. 2017;192: 339–348. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.02.012>
55. Zhang B., Du Y., Zhang P., ... Xu P. Microwave absorption enhancement of Fe_3O_4 /polyaniline core/shell hybrid microspheres with controlled shell thickness. *Journal of Applied Polymer Science*. 2013;130(30): 1909–1916. <https://doi.org/10.1002/app.39332>
56. Tong G., Wu W., Guan J., Qian H., Yuan J., Li W. Synthesis and characterization of nanosized urchin-like $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ and Fe_3O_4 : Microwave electromagnetic and absorbing properties. *Journal of Alloys and Compounds*. 2011; 509: 4320–4326. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.01.058>
57. Kolev S., Yanev A., Nedkov I. Microwave absorption of ferrite powders in a polymer matrix. *Physica Status Solidi c*. 2006;3(5): 1308–1315. <https://doi.org/10.1002/pssc.200563116>
58. Ni S., Sun X., Wang X., ... He D. Low temperature synthesis of Fe_3O_4 micro-spheres and its microwave absorption properties. *Materials Chemistry and Physics*. 2010;124: 353–358. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2010.06.046>

Информация об авторах

Якупов Роман Павлович, аспирант кафедры общей, неорганической химии и ИВТ в химии, Кубанский государственный университет (Краснодар, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-8872-1640>
yakupov@sfedu.ru

Бузько Владимир Юрьевич, к. х. н., доцент кафедры радиофизики и нанотехнологий, Кубанский государственный университет, Кубанский государственный аграрный университет им. И.Т. Трубилина (Краснодар, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-6335-0230>
Buzkonmr@mail.ru

Иванин Сергей Николаевич, к. х. н., преподаватель кафедры радиофизики и нанотехнологий, Кубанский государственный университет, Кубанский государственный аграрный университет им. И.Т. Трубилина (Краснодар, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-9352-5970>
Ivanin18071993@mail.ru

Папезук Марина Владимировна, преподаватель кафедры общей, неорганической химии и ИВТ в химии, Кубанский государственный университет (Краснодар, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-8187-9819>
marina-marina322@mail.ru

Поступила в редакцию 25.01.2024; одобрена после рецензирования 19.03.2024; принята к публикации 15.04.2024; опубликована онлайн 01.10.2024.