

DOI: 10.18372/2310-5461.56.17131

УДК 661.11: 66.018.6

*Л. А. Фролова*, д-р техн. наук, проф.  
ДВНЗ «Український державний  
хіміко-технологічний університет»  
orcid.org/0000-0001-7970-2264  
e-mail: 19kozak83@gmail.com;

*Д. Ю. Салтиков*, канд. фіз.-мат. наук, доц.  
Дніпровський національний університет  
імені Олеся Гончара  
orcid.org/0000-0001-5403-4773  
e-mail: d.yu.saltykov@gmail.com;

*М. К. Сухий*  
ДВНЗ «Український державний  
хіміко-технологічний університет»  
orcid.org/0000-0002-4272-3704  
e-mail: Tntmiahatnt@gmail.com

## МЕТОД СИНТЕЗУ ТА ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІМЕРНОГО НАНОКОМПЗИТУ ПВС- $\text{CoFe}_{1.97}\text{Ce}_{0.03}\text{O}_4$

### Вступ

В останні роки дослідження в області технологій одержання матеріалів мікрохвильового поглинання отримали значний розвиток. В даний час, коли використовується величезна кількість пристроїв, що є потенційними джерелами електромагнітних хвиль, з'явилася проблема, пов'язана з виникненням електромагнітного випромінювання, що порушує роботу електронних пристроїв, впливає на навколишнє середовище і людину.

### Аналіз останніх досліджень та публікацій

Радіопоглинаючі матеріали використовують для радіолокаційного поглинання, електромагнітного захисту від природних стихійних явищ, екранування для прискорювачів частинок в ядерній фізиці, захисту від ядерних електромагнітних імпульсів, зменшення шкідливого впливу на здоров'я людини [1].

Загалом радіопоглинаючі матеріали можна розділити на магнітні та діелектричні поглиначі. Усі вони мають певні недоліки. У зв'язку з цим виникла проблема отримання нових матеріалів, що поглинають електромагнітні хвилі. Багато-річні теоретичні та експериментальні дослідження у цій галузі розширили уявлення про ефективний матеріал для поглинання електромагнітних хвиль. Основні вимоги – це невисока щільність, поглинання навіть за невеликої товщини, широка смуга поглинання, високі характеристики поглинання. Численні теоретичні дослідження у цій галузі окреслили коло потенційних матеріалів і відповідно тренд розвитку науки у цій галузі.

Традиційними поглиначами електромагнітного випромінювання є ферити, що мають високі магнітні характеристики [2–4], які демонструють вищі магнітні втрати. Вивчено абсорбційні властивості наступних феритів:  $\text{MnZnFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  [5],  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$  [6]  $\text{MFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{M} = \text{Mg}, \text{Zn}, \text{Mn}$  [7]

Перспективними є також композиційні матеріали, які володіють як адитивним набором властивостей, так і синергетичним ефектом. Наприклад, у роботі [8] був успішно здійснений синтез магнітних наноккомпозитів зі спеціальною стехіометрією  $\text{Ba}_{0,34}\text{Sr}_{0,34}\text{Cd}_{0,16}\text{Zn}_{0,16}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$  і  $\text{Ba}_{0,69}\text{Sr}_{0,17}\text{Cd}_{0,07}\text{Zn}_{0,07}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ . Втрати відбиття -35 і -23 дБ були отримані для наноккомпозитів з оптимальною товщиною 2,1 мм. Ці результати дозволяють припустити, що синтезовані магнітні композити можуть бути використані як ефективні поглиначі НВЧ в різних пристроях.

В роботі [9] вивчається поглинач хвиль, в якому використовуються двовимірні графенові нанолісти, як підкладка – квантові точки  $\text{ZnS}$  і наночастинками  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$

Тим не менш, недостатньо відомостей про композити типу  $\text{MeFe}_2\text{O}_4$ , допований рідкісноземельними елементами-ПВА для поглинання мікрохвиль. Хоча присутність катіонів рідкісноземельних металів значно змінює магнітні характеристики і може впливати на магнітні втрати.

Більш того, заміщення іонів  $\text{Me}^{3+}$  може впливати на магнітні властивості такі як коерцитивна сила і намагніченість насичення, що збільшують магнітні втрати поглинача.

### Мета

Феритним матеріалам властива велика щільність та відсутність ефективних діелектричних втрат, що обмежують їхнє практичне застосування.

Для вирішення цієї наукової проблеми в даній роботі пропонується синтез композиту ПВС- $\text{CoFe}_{1.97}\text{Ce}_{0.03}\text{O}_4$  та вивчення його властивостей.

### Методика проведення експериментів

Для синтезу зразків використовували водні розчини ферум (II) сульфату, кобальт сульфату, церій (III) нітрату, натрій гідроксиду та полівініловий спирт (ПВС).

Суспензію феритів із загальною формулою  $\text{CoFe}_{1.97}\text{Ce}_{0.03}\text{O}_4$  синтезували з використанням методу співсадження, що більш детально описано в роботі [10]. Рентгенограми зразків були отримані на приладі ДРОН-2.0 у монохроматичному  $\text{CoK}\alpha$  випромінюванні.

Визначення магнітних характеристик проводилося за допомогою вібраційного магнітометра.

Оцінка поглинаючої здатності отриманого матеріалу проводилася за результатами вимірювання коефіцієнтів проходження та відбиття за допомогою панорамного вимірювача P2-61 у діапазоні 8-12 ГГц. Досліджувані зразки розміщувалися у поперечній площині прямокутного хвилеводу з перетином  $23 \times 10 \text{ мм}^2$ . Вимірювання проводилися за температури 298 К [11].

Скануючу електронну мікроскопію (СЕМ) виконували на мікроскопі Mira3 Tescan з напругою, що прискорює 5–20 кВ.

Зареєстровані енергодисперсійні рентгеновські спектри (EDX) із використанням установки Oxford X-max  $80 \text{ мм}^2$ . Спектри комбінаційного розсіювання були записані при температурі  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  за допомогою LabRam спектрометр з ПЗД-детектором. Спектральний роздільна здатність  $1 \text{ см}^{-1}$ . Всі спектри комбінаційного розсіювання були неполяризованими і записані геометрії зворотного розсіювання з використанням лінії  $514,5 \text{ нм}$  DPSS-лазера для збудження.

Використовували інфрачервону спектроскопію для аналізу зразків різного складу. Це було

досягнуто за допомогою спектрометра Fourier-transform infrared spectra (FTIR, Nicolet 6700, Thermo Fisher Scientific, USA). Спектри одержані в діапазоні хвильового числа 350 до  $5000 \text{ см}^{-1}$ .

### Аналіз та обговорення результатів

СЕМ фотографії  $\text{CoFe}_{1.97}\text{Ce}_{0.03}\text{O}_4$  показано на рис. 1. Зображення свідчить про однорідний розподіл частинок сферичної форми з агрегуванням. Розмір часток становить приблизно 8–12 нм.

Рентгенограми  $\text{CoFe}_{1.97}\text{Ce}_{0.03}\text{O}_4$ , ПВС- $\text{CoFe}_{1.97}\text{Ce}_{0.03}\text{O}_4$  представлені на рис. 2. Для 1 зразка є дифракційні піки, що відповідають оксидним шпінельним системам фериту кобальту (JCPDS No. 00-0021045) і присутні всі основні характерні піки шпінелей (220), (311), (222), (420) (511).

На рентгенограмі  $\text{CoFe}_{1.97}\text{Ce}_{0.03}\text{O}_4$  виявлено, що є розширені, але легко ідентифіковані піки. Усі піки на рентгенограмі відповідають кубічній решітці типу шпінелі (просторова група  $\text{Fd}\bar{3}m$ ). Спостерігається значне розширення всіх дифракційних піків та невелика їх інтенсивність. Для найінтенсивнішого піку при ( $2\theta = 40,70^\circ$ ) спостерігається розширення піку до  $3,1^\circ$  повної ширини на піввисоті, що відповідає наявності нанорозмірних кристалітів  $\text{CoFe}_{1.97}\text{Ce}_{0.03}\text{O}_4$ , крім того, присутність катіонів церію, що мають значно більший радіус, також проявляється. Рентгенограма композиту ПВС- $\text{CoFe}_{1.97}\text{Ce}_{0.03}\text{O}_4$  має невеликі піки фериту.

З іншого боку, рентгенограма чистого ПВС показує його аморфну структуру з присутністю мало інтенсивних піків, що виявляються на рентгенограмі ПВС- $\text{CoFe}_{1.97}\text{Ce}_{0.03}\text{O}_4$ . Крім того, рентгенограма нанокompозиту ПВС- $\text{CoFe}_{1.97}\text{Ce}_{0.03}\text{O}_4$  вказує, що кристалічна структура  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  зберігається у всіх зразках, але інтенсивність піків слабшає порівняно з вихідним феритом пропорційно його вмісту. Широкий пік ПВС добре помітний у зразку ПВС- $\text{CoFe}_{1.97}\text{Ce}_{0.03}\text{O}_4$ , проте його інтенсивність знижується у через можливу взаємодію з гідроферитом з утворенням хімічного зв'язку.

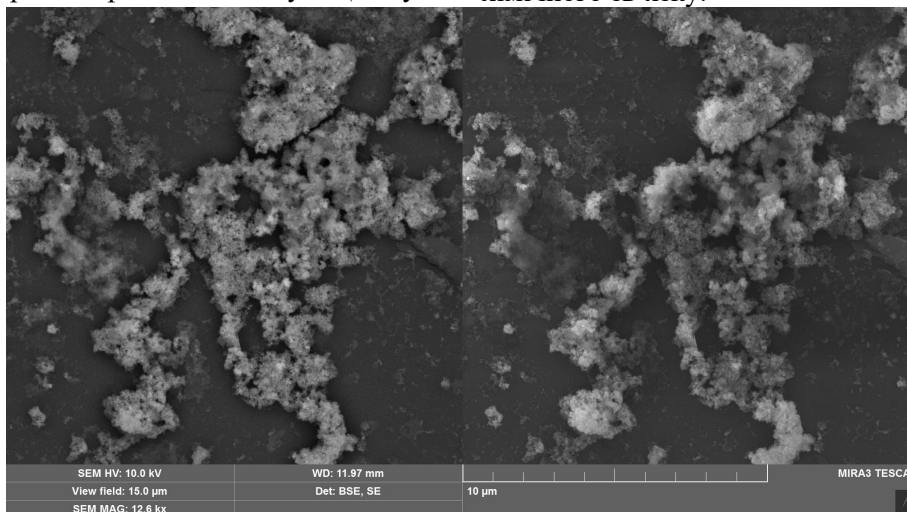


Рис. 1. СЕМ фотографії наночастинок  $\text{CoFe}_{1.97}\text{Ce}_{0.03}\text{O}_4$

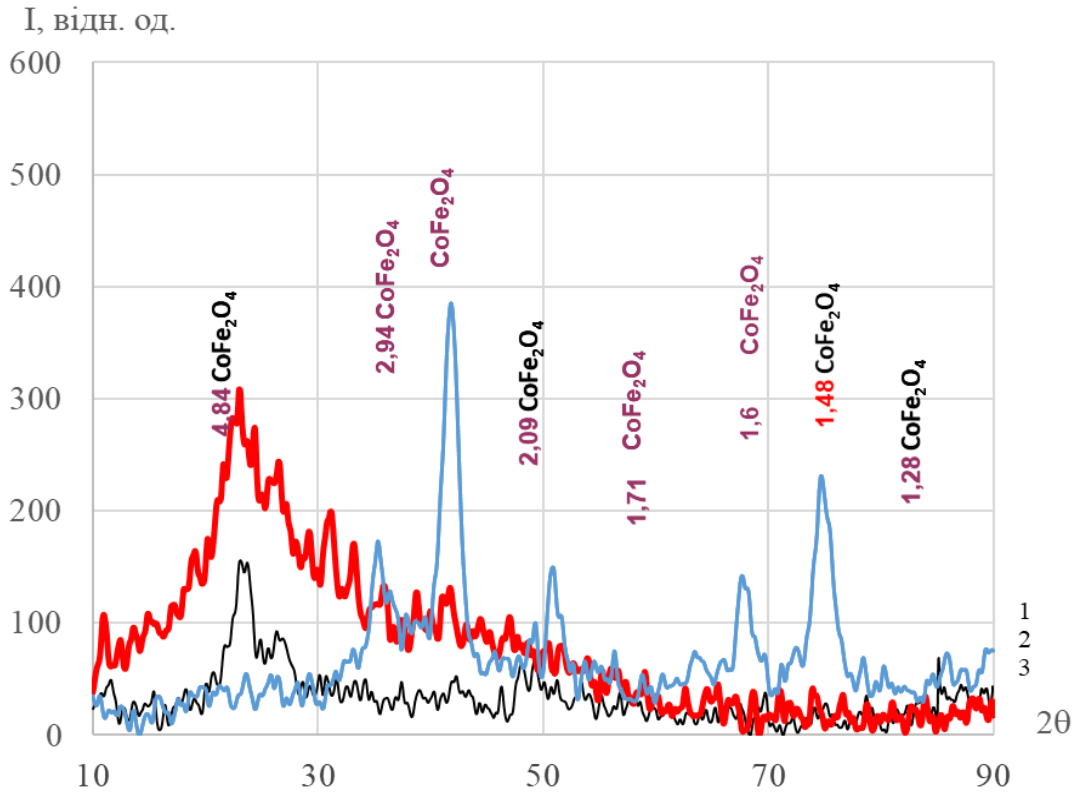


Рис. 2. Рентгенограми зразків 1 –  $\text{CoFe}_{1.97}\text{Ce}_{0.03}\text{O}_4$ ; 2 –  $\text{PVC-CoFe}_{1.97}\text{Ce}_{0.03}\text{O}_4$ ; 3 –  $\text{PVC}$

Як показано на рис. 3, намагніченість насичення  $\text{PVC-CoFe}_{1.97}\text{Ce}_{0.03}\text{O}_4$  складає  $37,8 \text{ Ам}^2/\text{кг}$ . Коерцитивна сила дорівнює 2,4 Ерстед. Отже, концентрація та морфологія  $\text{CoFe}_{1.97}\text{Ce}_{0.03}\text{O}_4$  має

визначальний вплив на магнітні властивості композиту. Великий вплив на магнітні властивості фериту кобальту надає також допування катіонами церію.

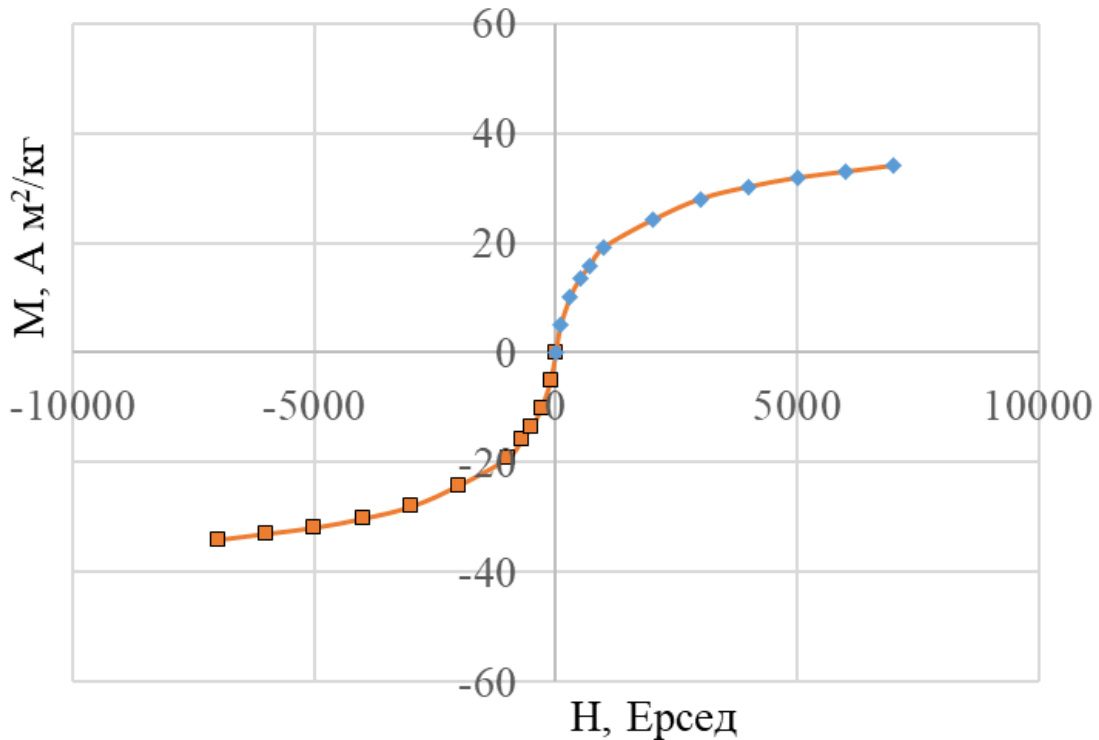


Рис. 3. Петля магнітного гістерезису для плівки  $\text{PVC-CoFe}_{1.97}\text{Ce}_{0.03}\text{O}_4$

Відомо, що в інфрачервоних (ІЧ) спектрах феритів спостерігаються дві основні широкі металооксигенові смуги: перша зазвичай спостерігається в діапазоні  $606\text{--}582\text{ см}^{-1}$ , що

відповідає власним валентним коливанням металу в тетраедричному положенні  $M_{\text{тетра-O}}$  у  $\text{CoFe}_{1.97}\text{Ce}_{0.03}\text{O}_4$ ; друга відповідає  $M_{\text{окта-O}}$  у діапазоні  $405\text{--}435\text{ см}^{-1}$  (рис. 4).

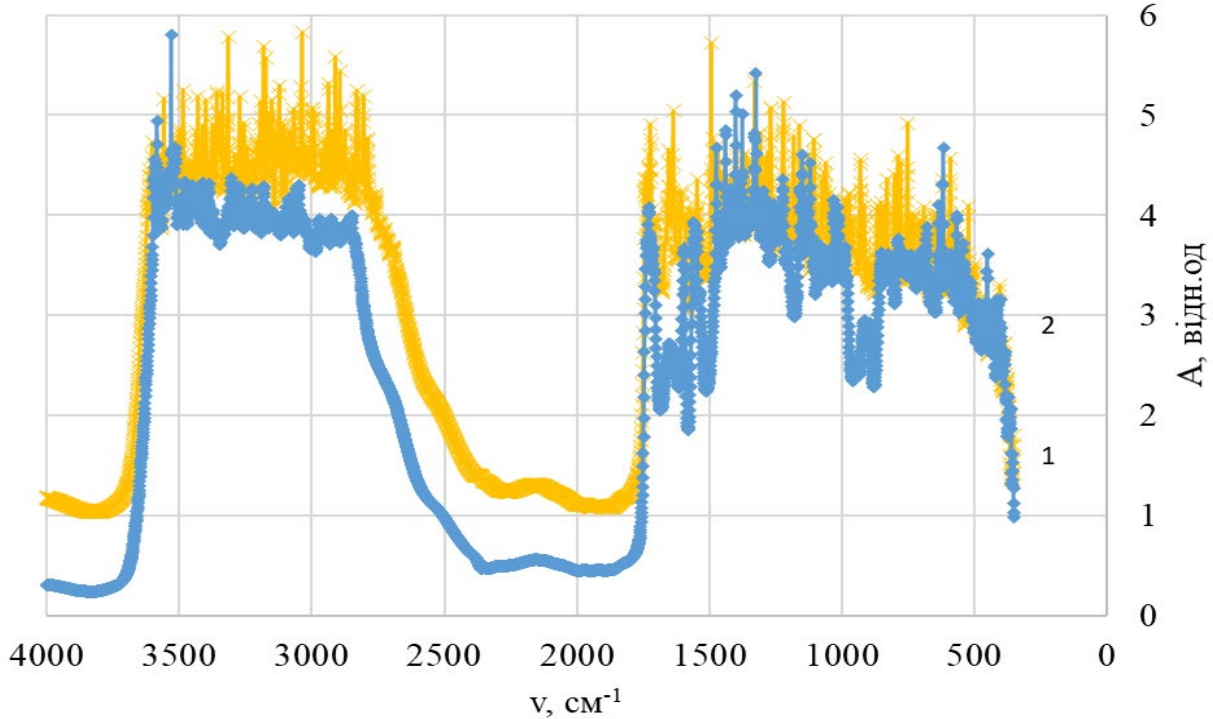


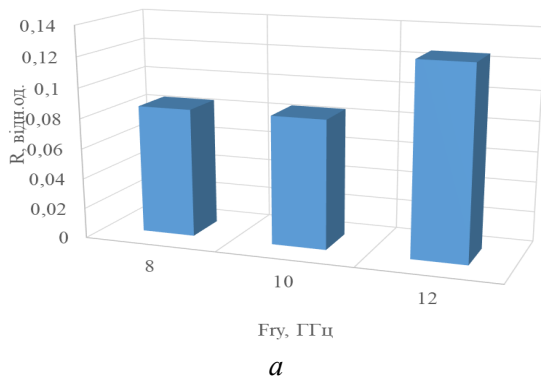
Рис. 4. Зразки ІЧ спектрів 1 – ПВС, 2 – композити ПВС- $\text{CoFe}_{1.97}\text{Ce}_{0.03}\text{O}_4$

Аналізуючи ІЧ спектри на рис. 4 можна сказати, що широка гілка при  $3000\text{--}3150\text{ см}^{-1}$  відповідає коливанням зв'язку для всіх зразків. Піки  $2845\text{--}3000\text{ см}^{-1}$  відносять до групи  $\text{CH}_2$ , а смуги  $1018\text{--}1220\text{ см}^{-1}$  відносяться до вібрацій зв'язку  $\text{C-O}$ . При цьому наявність піку при  $1632\text{ см}^{-1}$  та його плеча при  $1500\text{--}1600\text{ см}^{-1}$  підтверджує наявність міжшарової води (коливання зв'язку  $\text{H-O-H}$ ). Піки  $1120, 1115, 980\text{ см}^{-1}$  відповідають валентним коливанням  $\text{Fe-O-H}$ . Пік при  $1320\text{ см}^{-1}$  відповідає фазі феритгідрату. Смуги  $1320\text{--}1400\text{ см}^{-1}$  обумовлені коливаннями  $\text{O-H}$ .

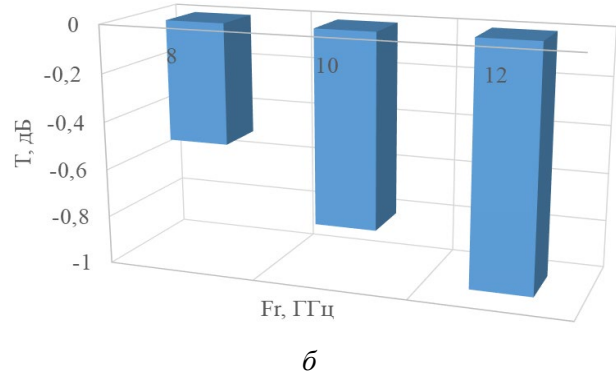
Крім того, інтенсивність характерних піків смуг ПВС та фериту кобальту пропорційна їх

кількості, де інтенсивність ліній фериту кобальту зменшується за рахунок збільшення вмісту полімеру. З іншого боку, для зразка 2 інтенсивність характерних смуг для зв'язків  $\text{Fe-O-H}$  зменшується. Ці результати підтверджують взаємодію між наночастинками фериту кобальту та ланцюжками ПВС.

На рис. 5 показана залежність комплексного коефіцієнта поглинання та відбиття, коефіцієнт відбиття, питоме поглинання для композиту ПВС- $\text{CoFe}_{1.97}\text{Ce}_{0.03}\text{O}_4$  від частоти. Коефіцієнт відбиття збільшується з  $0,08$  до  $0,125$  у діапазоні  $8\text{--}12\text{ ГГц}$ . Питомий коефіцієнт поглинання зростає від  $7,97$  до  $10,78\text{ ГГц/мм}$ .



а



б

Рис. 5. Залежність коефіцієнта відбиття (а) та комплексного коефіцієнта відбиття та поглинання (б) від частоти електромагнітного випромінювання для зразка ПВС- $\text{CoFe}_{1.97}\text{Ce}_{0.03}\text{O}_4$

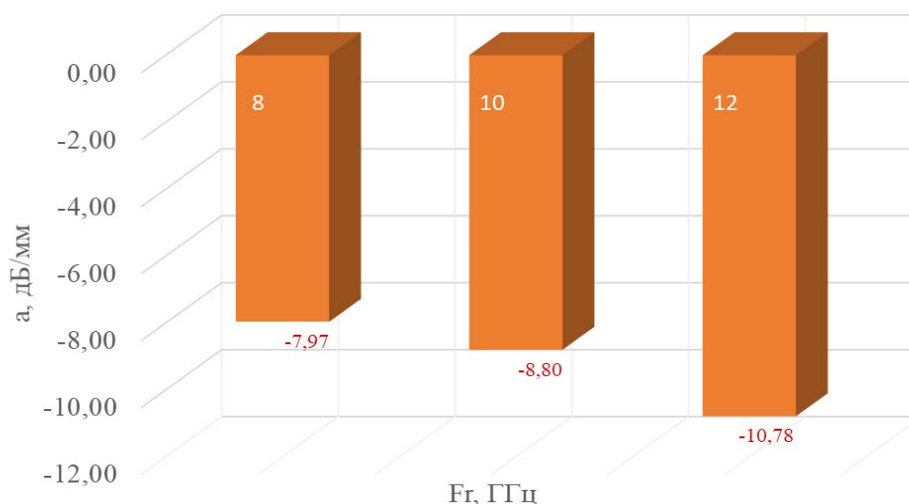


Рис. 6 Залежність питомого поглинання від частоти електромагнітного випромінювання випромінювання для зразка ПВС- $\text{CoFe}_{1.97}\text{Ce}_{0.03}\text{O}_4$

Очевидно, що плівки  $\text{PVC-CoFe}_{1.97}\text{Ce}_{0.03}\text{O}_4$  виявляють феримагнітні та діелектричні властивості, які можуть сприяти поглинанню мікрохвиль. Крім того, поєднання різних за своїми властивостями інгредієнтів у композиті сприяє виникненню синергетичного ефекту, що значно покращує поглинаючу здатність. Певний позитивний внесок надає природа сполучного, який виступає інертною матрицею, а й утворює хімічні зв'язки, що підсилюють позитивний ефект.

### Висновки

Таким чином, композит  $\text{PVC-CoFe}_{1.97}\text{Ce}_{0.03}\text{O}_4$  було отримано з використанням колоїдного розчину фериту та водного розчину ПВС, синтезованих з використанням перемішування компонентів. Поєднання різних за своїми властивостями інгредієнтів у композиті сприяє виникненню синергетичного ефекту, що значно покращує поглинаючу здатність.

ІЧ спектри показали хімічну взаємодію полівінілового спирту та гідрофериту. Мінімальне значення поглинання виявлено композиту  $\text{PVC-CoFe}_{1.97}\text{Ce}_{0.03}\text{O}_4$  товщиною 2 мм досягає 21,56 дБ, а ефективна ширина смуги поглинання становить 4.0 ГГц. Поглинаючі характеристики композиту  $\text{PVC-CoFe}_{1.97}\text{Ce}_{0.03}\text{O}_4$  доводять, що він має величезний потенціал використання як матеріали, що поглинають мікрохвильове випромінювання в діапазоні частот 8–12 ГГц.

### REFERENCES

[1] Матвеева О. Л., Чуйченко Л. М. Екологічна оцінка впливу електромагнітного випромінювання на техносферу в зоні авіаційних підприємств. *Наукоємні технології*. 2013. № 1. С. 104–107.

[2] Liu J., Feng Y., Qiu T. Synthesis, characterization, and microwave absorption properties of Fe–40 wt% Ni alloy prepared by mechanical alloying and annealing, *Journal of magnetism and magnetic materials*. 2011. No 323(23). 30713076.

[3] Kim S. S. et al. Magnetic and microwave absorbing properties of Co-Fe thin films plated on hollow ceramic microspheres of low density, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2004. No 271(1). 39.

[4] Frolova, L., Khmelenko, O. Investigation of the magnetic properties of ferrites in the CoO-NiO-ZnO using simplex-lattice design. *Journal of Nanomaterials*, 2018.

[5] Fannin P. C. et al. Microwave absorbent properties of nanosized cobalt ferrite powders prepared by coprecipitation and subjected to different thermal treatments, *Materials & Design*. 2011. No 32(3). 1600.

[6] Huang L. et al. Fast and efficient synthesis of a new adjustable perovskite-structured ferrite  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$  microwave absorbent, *Journal of Alloys and Compounds*. 2022. No 892. 162167.

[7] Xue J. et al. Characterization and microwave absorption of spinel  $\text{MFe}_2\text{O}_4$  (M = Mg, Mn, Zn) nanoparticles prepared by a facile oxidation-precipitation process, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2020. No 514. 167168.

[8] Tadjarodi A. et al. Synthesis, characterization and microwave absorbing properties of the novel ferrite nanocomposites, *Journal of alloys and compounds*. 2012. No 542. 43.

[9] Zhang N. et al. Synthesis of ZnS quantum dots and  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles co-loaded with graphene nanosheets as an efficient broad band EM wave absorber, *Chemical Engineering Journal*. 2017. No 308. 214.

- [10] Frolova L., Pivovarov A., & Butyrina T., Synthesis of pigments in  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CoO}$  by co-precipitation method, *Pigment and Resin Technology*. 2017. no.46(5). 356. doi.org/10.1108/PRT-07-2016-0073.
- [11] Drobakhin O. O. Microwave Methods for Monitoring Parameters of Dielectrics Developed in Ukraine: Overview, *Proceeding of 2019 XXIVth International Seminar/ Workshop on Direct and Inverse Problems of Electromagnetic and Acoustic Wave Theory (DIPED)*, Lviv, Ukraine, September 12–14, 2019. Lviv, 2019. 6.

**Фролова Л. А., Салтиков Д. Ю., Сухий М. К.**

## **МЕТОД СИНТЕЗУ ТА ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІМЕРНОГО НАНОКОМПЗИТУ**

### **ПВС- $\text{CoFe}_{1.97}\text{Ce}_{0.03}\text{O}_4$**

*В останні роки розробки в області технологій одержання матеріалів мікрохвильового поглинання отримали значний розвиток. В даний час, коли використовується величезна кількість пристроїв, що є потенційними джерелами електромагнітних хвиль, з'явилася проблема, пов'язана з виникненням електромагнітного випромінювання, що порушує роботу електронних пристроїв, впливають на навколишнє середовище і людину.*

*В даній роботі синтезовано композит ПВС- $\text{CoFe}_{1.97}\text{Ce}_{0.03}\text{O}_4$ . Морфологія та структура вихідних речовин і композиту характеризувалися за допомогою скануючої електронної мікроскопії, рентгенівської дифрактометрії, інфрачервоної спектроскопії. Виміряні магнітні параметри з використанням вібраційного магнітометра. Проведена оцінка поглинаючої здатності отриманих матеріалів за результатами вимірювання коефіцієнтів проходження і відбиття за допомогою панорамного вимірювача P2-61 в діапазоні 8–12 ГГц.*

*Розмір частинок становить приблизно 8–12 нм. На рентгенограмі  $\text{CoFe}_{1.97}\text{Ce}_{0.03}\text{O}_4$  виявлено, що є розширені, але легко ідентифіковані піки. Спостерігається значне розширення всіх дифракційних піків та невелика їхня інтенсивність. Для найінтенсивнішого піку при ( $2\theta = 40,70$ ) спостерігається розширення піку до  $3,1^\circ$  повної ширини на півисоті, що відповідає наявності нанорозмірних кристалітів  $\text{CoFe}_{1.97}\text{Ce}_{0.03}\text{O}_4$ , Крім того, також проявляється присутність катіонів церію, що мають значно більший радіус. Рентгенограма ПВС- $\text{CoFe}_{1.97}\text{Ce}_{0.03}\text{O}_4$  має невеликі піки фериту. ІЧ спектри показали хімічну взаємодію полівінілового спирту та гідрофериту.*

*Результати показують, що поглинаючі характеристики композиції ПВС- $\text{CoFe}_{1.97}\text{Ce}_{0.03}\text{O}_4$  складають 7,97–10,78 дБ/мм. Ефективне поглинання спостерігається в діапазоні частот 8-10 ГГц і вказує на поглинання електромагнітного випромінювання в цьому діапазоні частот.*

**Ключові слова:** ферит; полівініловий спирт; композит; ІЧ спектроскопія; намагніченість насичення.

**Frolova L. A., Saltykov D. Yu., Sukhyi M. K.**

## **METHOD of SYNTHESIS and PROPERTIES of POLYMER NANOCOMPOSITE**

### **PVA- $\text{CoFe}_{1.97}\text{Ce}_{0.03}\text{O}_4$**

*In recent years, developments in the field of technologies for obtaining microwave absorption materials have received significant development. Currently, when a huge number of devices that are potential sources of electromagnetic waves are used, a problem has arisen related to the emergence of electromagnetic radiation that disrupts the operation of electronic devices, affects the environment and people.*

*In this work, a PVA- $\text{CoFe}_{1.97}\text{Ce}_{0.03}\text{O}_4$  composite was synthesized. The morphology and structure of the starting materials and the composite were characterized using scanning electron microscopy, X-ray diffractometry, and infrared spectroscopy. Magnetic parameters were measured using a vibration magnetometer. The absorption capacity of the obtained materials was evaluated based on the results of measuring the transmission and reflection coefficients using a P2-61 panoramic meter in the range of 8-12 GHz.*

*The particle size is approximately 8–12 nm. In the X-ray pattern of  $\text{CoFe}_{1.97}\text{Ce}_{0.03}\text{O}_4$ , it was found that there are extended but easily identifiable peaks. A significant broadening of all diffraction peaks and their low intensity is observed. For the most intense peak at ( $2\theta = 40.70$ ), the broadening of the peak to  $3.1^\circ$  full width at half-height is observed, which corresponds to the presence of nanosized  $\text{CoFe}_{1.97}\text{Ce}_{0.03}\text{O}_4$  crystallites. In addition, the presence of cerium cations with a much larger radius is also evident. The X-ray pattern of PVA- $\text{CoFe}_{1.97}\text{Ce}_{0.03}\text{O}_4$  has small ferrite peaks. IR spectra showed the chemical interaction of polyvinyl alcohol and hydroferrite.*

*The results show that the absorption characteristics of the PVA- $\text{CoFe}_{1.97}\text{Ce}_{0.03}\text{O}_4$  composition are 7.97-10.78 dB/mm. Effective absorption is observed in the frequency range of 8–10 GHz and indicates the absorption of electromagnetic radiation in this frequency range.*

**Keywords:** ferrite; polyvinyl alcohol; composite; IR spectroscopy; saturation magnetization.

Стаття надійшла до редакції 22.09.2022 р.

Прийнято до друку 02.12.2022 р.