

УДК 541.64

DOI <https://doi.org/10.32782/tnv-tech.2025.1.60>

ВПЛИВ СКЛАДУ НА ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІМЕРНОГО НАНОКОМПОЗИТУ ПВС/ГРАФІТ/COFe_{1.97}Ce_{0.03}O₄

Фролова Л. А. – доктор технічних наук, професор, професор кафедри технології неорганічних речовин та екології Навчально-наукового інституту «Український державний хіміко-технологічний університет»
Українського державного університету науки і технологій
ORCID ID: 0000-0001-7970-2264

Салтиков Д. Ю. – кандидат фізико-математичних наук, доцент, доцент кафедри прикладної і комп'ютерної радіофізики
Дніпровського національного університету імені Олеся Гончара
ORCID ID: 0000-0001-5403-4773

Родін Д. О. – аспірант II курсу кафедри технології неорганічних речовин та екології Навчально-наукового інституту «Український державний хіміко-технологічний університет»
Українського державного університету науки і технологій
ORCID ID: 0009-0004-6902-5473

Розробка нових матеріалів, що поглинають мікрохвильове випромінювання і можуть використовуватися у різних галузях, таких як бездротовий зв'язок, радіаційне медичне опромінювання, протиповітряна оборона та різноманітні цивільні програми, є найважливішою областю досліджень. В даній роботі досліджували властивості композитів, що складаються з полівінілового спирту, графіту та модифікованого церієм фериту кобальту (CoFe_{1.97}Ce_{0.03}O₄), що синтезували методом співосадження. Композити отримували при змішуванні складових в різних співвідношеннях. Характеристика серії композитних матеріалів, ПВС/графіт/CoFe_{1.97}Ce_{0.03}O₄, була виконана за допомогою рентгеноструктурного та рентгенофазового аналізу, скануючої електронної мікроскопії та ІЧ спектроскопії. СЕМ зображення свідчать про однорідний розподіл частинок сферичної форми з слабким агрегуванням. Розмір частинок становить приблизно 8-12 нм. На рентгенограмі CoFe_{1.97}Ce_{0.03}O₄ виявлено, що є розширені, але легко ідентифіковані піки. Для найінтенсивнішого піку при (2θ=40,70°) спостерігається розширення піку до 3,1° повної ширини на піввисоті, що відповідає наявності нанорозмірних кристалітів CoFe_{1.97}Ce_{0.03}O₄, крім того, присутність катіонів церію, що мають значно більший радіус, також проявляється. Рентгенограма композиту ПВС/графіт/CoFe_{1.97}Ce_{0.03}O₄ має невеликі піки фериту і виражені піки графіту. Ефективність екранування (дБ/мм) та коефіцієнт відбиття визначалися на різних частотах мікрохвиль у діапазоні 8,0-12,0 ГГц. Композитний матеріал ПВС/графіт/CoFe_{1.97}Ce_{0.03}O₄ за співвідношення компонентів 10:1:10 показав ширший діапазон частот поглинання та максимальну ефективність екранування ~25,09 дБ на 12 ГГц та ~23,5 дБ на 10 ГГц. Тобто композит може використовуватися в якості поглиначі мікрохвильового випромінювання в діапазоні 8-12 ГГц.

Ключові слова: ПВС, композит, рентгенофазовий аналіз, ферит.

Frolova L. A., Saltykov D. Yu., Rodin D. O. Influence of composition on the properties of polymer nanocomposite PVA/graphite/CoFe_{1.97}Ce_{0.03}O₄

The development of new materials that absorb microwave radiation is an important area of research that can be used in various industries, such as communications, medical radiation, air defense and various civilian applications. The work investigated composites consisting of polyvinyl alcohol, cerium-modified cobalt ferrite (CoFe_{1.97}Ce_{0.03}O₄) synthesized by the coprecipitation method, and graphite. The composites were obtained by mixing the components in different ratios. The characterization of a series of composite materials PVA/graphite/CoFe_{1.97}Ce_{0.03}O₄

was performed using X-ray diffraction and X-ray phase analysis, scanning electron microscopy and IR spectroscopy.

SEM images show a homogeneous distribution of spherical particles with weak aggregation. The particle size is approximately 8-12 nm.

The X-ray diffraction pattern of $\text{CoFe}_{1.97}\text{Ce}_{0.03}\text{O}_4$ shows broadened but easily identifiable peaks. For the most intense peak at ($2\theta=40.70^\circ$), a broadening of the peak to 3.1° 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, which have a much larger radius, is evident. The diffraction pattern of the PVA- $\text{CoFe}_{1.97}\text{Ce}_{0.03}\text{O}_4$ composite shows small ferrite peaks and pronounced graphite peaks.

The effective shielding (dB/mm) and reflection coefficient were measured at different microwave frequencies in the range of 8.0-12.0 GHz. The composite material PVA/graphite/ $\text{CoFe}_{1.97}\text{Ce}_{0.03}\text{O}_4$ with a component ratio of 10:1:10 showed a wider absorption frequency range and a maximum shielding of ~ 25.09 dB at 12 GHz and ~ 23.5 dB at 10 GHz. That is, the composite can be used as a microwave absorber in the range of 8-12 GHz.

Key words: PVA, composite, X-ray phase analysis, ferrite.

Постановка проблеми. Ферити, які поглинають електромагнітне випромінювання, широко використовуються як у військових, так і в цивільних аспектах, таких як технологія стелс-технології, зменшення електромагнітного випромінювання, екранування від електромагнітних перешкод та ін., привертають велику увагу дослідників [1-3]. Численні дослідження були проведені для розробки матеріалів з великими магнітними втратами, особливо феритів перехідних металів. Серед цих феритів перехідних металів шпінельний ферит CoFe_2O_4 широко використовується як мікрохвильовий поглинач завдяки його властивостям, а саме: помірна намагніченість насичення, сильна анізотропія, висока хімічна стабільність, стійкість до окислення і корозії, а також низька вартість [4-6]. Тим не менш, певними недоліками є високі значення густини і вузька смуга частот, що завжди обмежує практичне використання CoFe_2O_4 . Як повідомлялося раніше [1, 7], проведено великий обсяг дослідницької роботи і зроблена оптимізація характеристик мікрохвильового поглинання шляхом регулювання морфологічних особливостей частинок CoFe_2O_4 , за рахунок синтезу волокон, веретеноподібних частинок, зірочок та іжакоподібних або інших форм, внаслідок того, що дуже складно досягти оптимальних показників поглинання мікрохвильового випромінювання за допомогою CoFe_2O_4 як одного компоненту поглиначу. Тому розробка складів композитів магнітна/діелектрична речовина на основі CoFe_2O_4 дуже важлива. Наприклад, такі складові як вуглецеві матеріали, MoS_2 , BaTiO_3 можуть коригувати властивості композитів [8, 9]. Як ефективні поглиначі вуглецеві матеріали з високими діелектричними втратами привертають все більшу увагу дослідників з точки зору високої електропровідності, значної питомої поверхні та низької густини. Тому представлена певна кількість наукових робіт, що стосуються використання вуглецевих матеріалів та магнітних частинок CoFe_2O_4 . Наприклад, композит CoFe_2O_4 @графен отримали методом хімічного окислення, причому нанокompозит демонструє найвищу ефективність екранування при поглинанні ~ 37 дБ (товщина 2 мм) [10, 11].

Постановка завдання. Тим не менш, недостатньо відомостей про композити типу ПВС/графіт/ $\text{CoFe}_{1.97}\text{Ce}_{0.03}\text{O}_4$ для поглинання мікрохвильового випромінювання та визначення впливу співвідношення ферит/графіт на структурні властивості композитів. Присутність фериту кобальту значно змінює магнітні характеристики композиту і, відповідно, магнітні втрати. Більш того, заміщення іонів Me^{3+} катіонами рідкісноземельних елементів може впливати на магнітні властивості такі як коерцитивна сила і намагніченість насичення, що збільшують магнітні втрати поглинача.

Основною метою даної роботи є синтез композитів ПВС/графіт/ $\text{CoFe}_{1.97}\text{Ce}_{0.03}\text{O}_4$ та дослідження їх властивостей.

Виклад основного матеріалу дослідження

Методика проведення дослідів

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 співосадження. Рентгенограми зразків були отримані на приладі ДРОН-2.0 у монохроматичному $\text{CoK}\alpha$ випромінюванні.

Оцінювання 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 23×10 мм². Вимірювання проводилися за температури 298 К.

Інфрачервону спектроскопію використовували для аналізу зразків. Спектри одержували в діапазоні хвильового числа 350 до 5000 см⁻¹ за допомогою спектрометра Fourier-transform infrared spectra (FTIR, Nicolet 6700, Thermo Fisher Scientific, USA).

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

Зареєстровані енергодисперсійні рентгенівські спектри (EDX) із використанням установки Oxford X-max 80 мм². Спектри комбінаційного розсіювання були записані при температурі 25 °С за допомогою LabRam спектрометр з ПЗЗ-детектором. Спектральний роздільна здатність 1 см⁻¹. Всі спектри комбінаційного розсіювання були неполяризованими і записані геометрії зворотного розсіювання з використанням лінії 514,5 нм DPSS-лазера для збудження.

Результати та їх обговорення

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

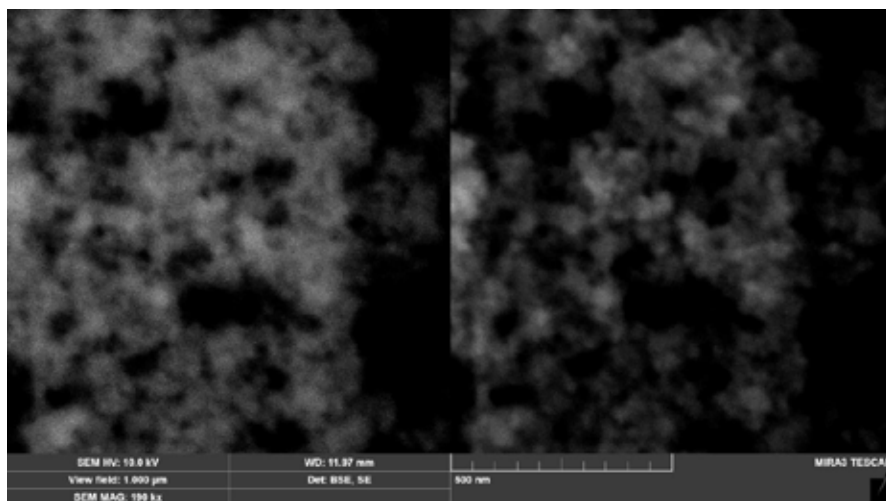


Рис. 1. СЕМ фотографії наночастинок $\text{CoFe}_{1.97}\text{Ce}_{0.03}\text{O}_4$

Рентгенограми $\text{CoFe}_{1.97}\text{Ce}_{0.03}\text{O}_4$ та композитів ПВС-графіт- $\text{CoFe}_{1.97}\text{Ce}_{0.03}\text{O}_4$ з різних співвідношенням компонентів 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). Усі піки на рентгенограмі відповідають кубічній решітці типу шпінелі (просторова група $\text{Fd}3\text{m}$). Спостерігається значне розширення всіх дифракційних піків та невелика їх інтенсивність. Для найінтенсивнішого піку при ($2\theta=40,70^\circ$) спостерігається розширення 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/графіт/ $\text{CoFe}_{1.97}\text{Ce}_{0.03}\text{O}_4$ має невеликі піки фериту і виражені піки графіту (JCPDS No. 000-75-1621). З іншого боку, присутність ПВС збільшує аморфну структуру фериту з присутністю мало інтенсивних піків, що виявляються на рентгенограмах композиту ПВС/графіт/ $\text{CoFe}_{1.97}\text{Ce}_{0.03}\text{O}_4$ (співвідношення компонентів 10:1:10) та композиту ПВС/графіт/ $\text{CoFe}_{1.97}\text{Ce}_{0.03}\text{O}_4$ (співвідношення компонентів 10:5:0,5).

Крім того, рентгенограма нанокompозитів ПВС-графіт- $\text{CoFe}_{1.97}\text{Ce}_{0.03}\text{O}_4$ вказує, що кристалічна структура CoFe_2O_4 зберігається у всіх зразках, але інтенсивність піків слабшає порівняно з вихідним феритом пропорційно його вмісту. Виражений пік фериту (311) добре помітний у зразку $\text{CoFe}_{1.97}\text{Ce}_{0.03}\text{O}_4$, проте його інтенсивність знижується у зразках ПВС/графіт/ $\text{CoFe}_{1.97}\text{Ce}_{0.03}\text{O}_4$ (рис 2в) через вираженість піку графіту та можливу взаємодію з гідроферитом з утворенням хімічного зв'язку.

Відомо, що в 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 $\text{M}_{\text{тетра}}\text{-O}$ в $\text{CoFe}_{1.97}\text{Ce}_{0.03}\text{O}_4$; друга відповідає $\text{M}_{\text{окта}}\text{-O}$ в діапазоні $400\text{--}435\text{ см}^{-1}$ (рис. 3).

Аналізуючи ІЧ спектри на рис. 3 можна сказати, що розгалужена гілка за $2900\text{--}3600\text{ см}^{-1}$ відповідає коливанням зв'язку -OH для зразків 1-3. Піки $2845\text{--}3000\text{ см}^{-1}$ відносять до групи CH_2 , а смуги $1018\text{--}1220\text{ см}^{-1}$ відносяться до вібрацій зв'язку C-O . При цьому наявність піку при 1632 см^{-1} та його плеча при $1500\text{--}1600\text{ см}^{-1}$ підтверджує наявність міжшарової води (коливання зв'язку H-O-H). Піки $1120, 1115, 980\text{ см}^{-1}$ відповідають валентним коливанням Fe-O-H . Пік при 1320 см^{-1} відповідає фазі феритгідрату. Смуги $1320\text{--}1400\text{ см}^{-1}$ обумовлені коливаннями 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 Fe-O-H зменшується.

На рис. 4 та 5 показана залежність коефіцієнта відбиття, ефективність еранування для композиту ПВС/графіт/ $\text{CoFe}_{1.97}\text{Ce}_{0.03}\text{O}_4$ (10:1:10) та ПВС/графіт/ $\text{CoFe}_{1.97}\text{Ce}_{0.03}\text{O}_4$ (10:5:0,5) від частоти. Коефіцієнт зменшується у діапазоні $8\text{--}12\text{ ГГц}$. Питомі втрати зростає в абсолютному значенні від $23,26$ до $25,09\text{ ГГц/мм}$ при збільшенні частоти.

Очевидно, що композити ПВС/графіт/ $\text{CoFe}_{1.97}\text{Ce}_{0.03}\text{O}_4$ 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 покращують поглинаючу здатність. Певний позитивний внесок надає підвищений вміст фериту і природа полімера, який виступає не тільки інертною матрицею, а й утворює хімічні зв'язки, що підсилюють позитивний ефект.

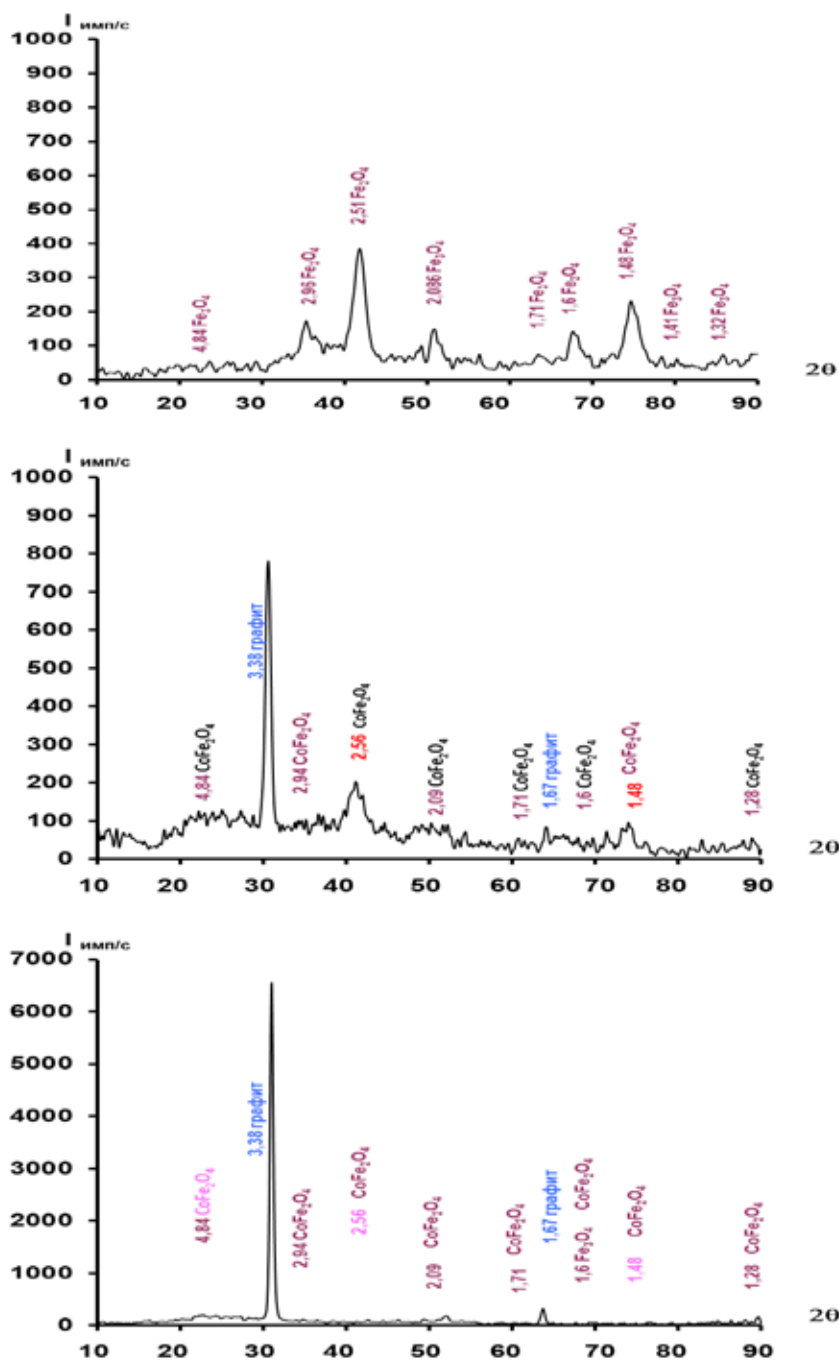


Рис. 2. Рентгенограми зразків а – $\text{CoFe}_{1.97}\text{Ce}_{0.03}\text{O}_4$; б – композит ПВС/графіт/ $\text{CoFe}_{1.97}\text{Ce}_{0.03}\text{O}_4$ співвідношення компонентів 10:1:10; в – композит ПВС/графіт/ $\text{CoFe}_{1.97}\text{Ce}_{0.03}\text{O}_4$ співвідношення компонентів 10:5:0,5

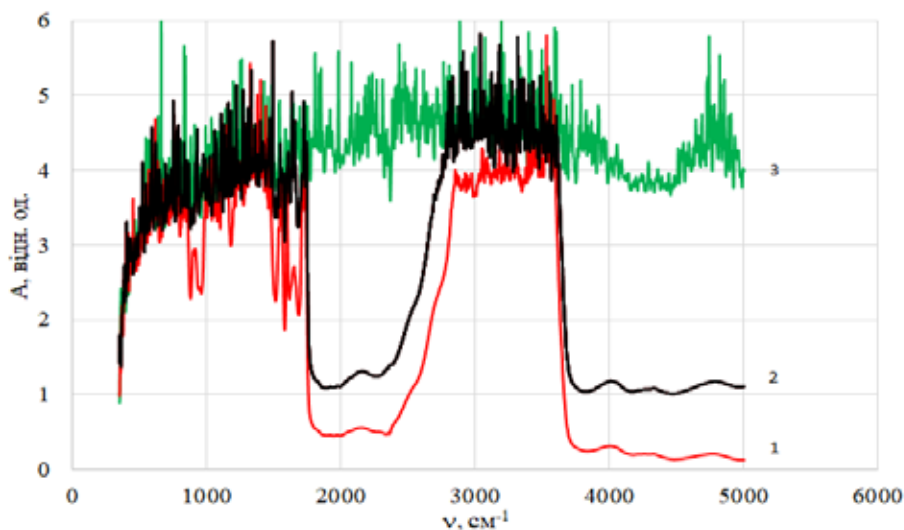


Рис. 3. Зразки ІЧ спектрів зразків: 1 – ПВС; 2 – композит ПВС/графіт/ $\text{CoFe}_{1.97}\text{Ce}_{0.03}\text{O}_4$ співвідношення компонентів 10:1:10; 3 – композит ПВС/графіт/ $\text{CoFe}_{1.97}\text{Ce}_{0.03}\text{O}_4$ співвідношення компонентів 10:5:0,5

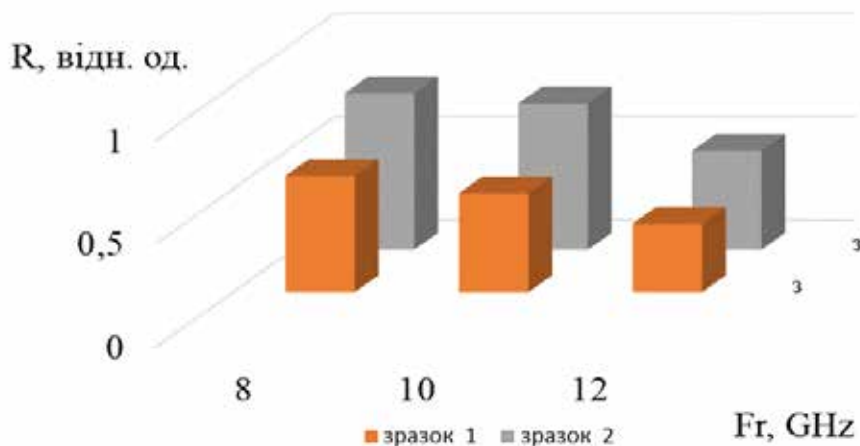


Рис. 4. Залежність коефіцієнта відбиття від частоти електромагнітного випромінювання для зразків: 1 – композит ПВС/графіт/ $\text{CoFe}_{1.97}\text{Ce}_{0.03}\text{O}_4$ співвідношення компонентів 10:1:10; 2 – композит ПВС/графіт/ $\text{CoFe}_{1.97}\text{Ce}_{0.03}\text{O}_4$ співвідношення компонентів 10:5:0,5

Висновки. Композити ПВС/графіт/ $\text{CoFe}_{1.97}\text{Ce}_{0.03}\text{O}_4$ були отримані з використанням колоїдного розчину фериту, графіту та водного розчину ПВС шляхом перемішування компонентів. Поєднання різних за своїми властивостями інгредієнтів у композиті сприяє виникненню синергетичного ефекту, що значно покращує поглинаючу здатність.

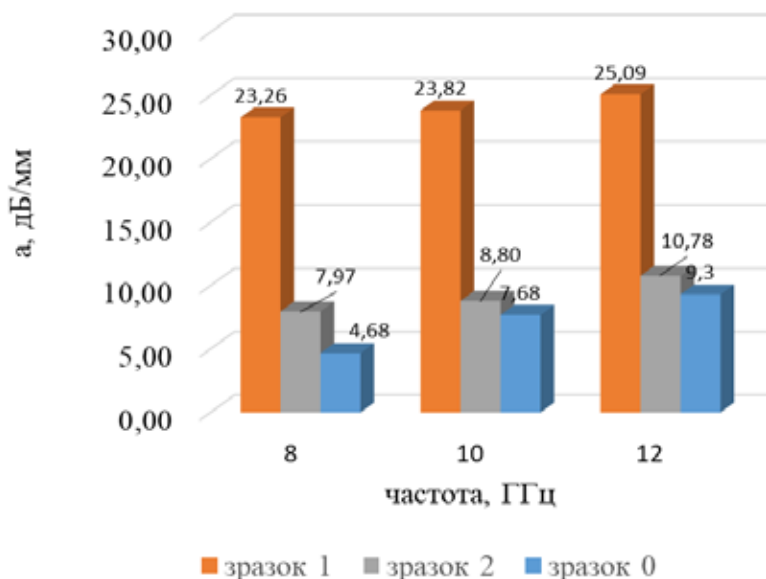


Рис. 5. Залежність питомої ефективності екранування від частоти електромагнітного випромінювання для зразків: 1 – композит ПВС/графіт/ $\text{CoFe}_{1.97}\text{Ce}_{0.03}\text{O}_4$ співвідношення компонентів 10:1:10; 2 – композит ПВС/графіт/ $\text{CoFe}_{1.97}\text{Ce}_{0.03}\text{O}_4$ співвідношення компонентів 10:5:0,5; 3 – $\text{CoFe}_{1.97}\text{Ce}_{0.03}\text{O}_4$

ІЧ спектри показали хімічну взаємодію полівінілового спирту та гідрофериту. Композитний матеріал ПВС/графіт/ $\text{CoFe}_{1.97}\text{Ce}_{0.03}\text{O}_4$ за співвідношення компонентів 10:1:10 показав ширший діапазон частот поглинання та максимальну ефективність екранування ~25,09 дБ (99,69%) на 12 ГГц та ~ 23,5 дБ (99,55%) на 10 ГГц. Тобто композит може використовуватися в якості поглинача мікрохвильового випромінювання в діапазоні 8-12 ГГц.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ:

1. Houbi A., Aldashevich Z. A., Atassi Y., Telmanovna Z. B., Saule M., Kubanych K. Microwave absorbing properties of ferrites and their composites: A review. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2021. 529, P. 167839.
2. Zhou Y., Chen L., Jian M., Liu Y. Recent research progress of ferrite multielement microwave absorbing composites. *Advanced Engineering Materials*. 2022. 24(12), P. 2200526.
3. Xie X., Wang B., Wang Y., Ni C., Sun X., Du W. Spinel structured MFe_2O_4 (M= Fe, Co, Ni, Mn, Zn) and their composites for microwave absorption: A review. *Chemical Engineering Journal*. 2022. 428, P. 131160
4. Jauhar S., Kaur J., Goyal A., Singhal S. Tuning the properties of cobalt ferrite: a road towards diverse applications. *RSC advances*. 2016. 6(100), P.97694-97719.
5. Abd El-Ghaffar M. A., Nooredeen N. M., Youssef E. A., Mousa A. R. M. Alkyd coating containing metal phosphomolybdate/cobalt ferrite nanocomposites as efficient corrosion inhibitor for stainless steel 316L in saline solution. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2024. 132, P. 86-110.

6. Soltani N., Salavati H., Moghadasi A. The role of Na-montmorillonite/cobalt ferrite nanoparticles in the corrosion of epoxy coated AA 3105 aluminum alloy. *Surfaces and Interfaces*. 2019. 15, P. 89-99
 7. Zhang M., Chen L., Yu Y., Meng X., Xiang J. Carbon nanofiber supported cobalt ferrite composites with tunable microwave absorption properties. *Ceramics International*. 47(7), 2021. P. 9392-9399
 8. Liu H., Zhang M., Ye Y., Y. J., Zhan, Y., Liu Q. Porous cobalt ferrite microspheres decorated two-dimensional MoS₂ as an efficient and wideband microwave absorber. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022. 892, P. 162126.
 9. Wang X., Wei S., Yuan Y., Li R., Wang Y., Liang Y., Dong C. Effect of copper sulfide nanosphere shell on microstructure and microwave absorption properties of cobalt ferrite/carbon nanotube composites. *Journal of Alloys and Compounds*. 2022. 909, P. 164676.
 10. Wang S., Zhao Y., Xue H., Xie J., Feng C., Li, H., Jiao Q. Preparation of flower-like CoFe₂O₄@graphene composites and their microwave absorbing properties. *Materials Letters*. 2018. 223, P. 186-189.
 11. Chen K., Wang P., Li H., Cao W., Zheng H. Enhanced microwave absorption in graphene-based composites: A study on the synergistic effect of ferrite integration and electromagnetic coupling. *Applied Surface Science*. 2024. P. 160531.
-