

Фролова Л.А.

<https://orcid.org/0000-0001-7970-2264>

Навчально-науковий інститут «Український державний хіміко-технологічний університет»
Українського державного університету науки і технологій

Салтиков Д.Ю.

<https://orcid.org/0000-0001-5403-4773>

Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара

Мандрика А.Г.

<https://orcid.org/0000-0001-8760-4760>

Навчально-науковий інститут «Український державний хіміко-технологічний університет»
Українського державного університету науки і технологій

Фролов О.О.

<https://orcid.org/0009-0007-8484-775X>

Навчально-науковий інститут «Український державний хіміко-технологічний університет»
Українського державного університету науки і технологій

ВПЛИВ ПАРАМЕТРІВ СИНТЕЗУ НА МІКРОХВИЛЬОВІ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОБАЛЬТОВОГО ФЕРИТУ

Удосконалення матеріалів, що поглинають мікрохвильове випромінювання, є важливим напрямом досліджень впродовж останніх років. Ферити кобальту та композити на його основі широко використовують для поглинання радіолокаційних сигналів та зменшення електромагнітних перешкод завдяки їх специфічним магнітним та діелектричним властивостям. В представленій роботі виконано синтез фериту кобальту плазмовим методом. За допомогою повного факторного експерименту, що базується на результатах отриманих методом електронної парамагнітної резонансної (ЕПР) спектроскопії, рентгенофазового аналізу, резонансного методу було визначено вплив рН реакційного середовища, температури і тривалості обробки. В якості функції відгуку використовували інтенсивність піків на ЕПР спектрах, резонансне поле з ЕПР спектру, ширину полоси поглинання з ЕПР спектру, тангенс куту втрат, коефіцієнт поглинання з ЕПР спектрів. Статистичний аналіз дав змогу кількісно оцінити вплив параметрів синтезу на обрані функції відгуку. Результати показали, що кислотність реакційного середовища є параметром, який найбільше впливає на фазовий склад, властивості поглинання електромагнітного випромінювання зразків, отриманих плазмовим методом. Встановлено, що рН є домінуючим фактором перш за все для таких функцій відгуку, як інтенсивність ліній ЕПР спектру, ширина полоси поглинання, резонансне поле. Спостерігається синергізм впливу часу та рН. Збільшення температури сприяє розширенню лінії та формуванню інтенсивного сигналу ЕПР, особливо за високому рН. Максимальні значення рН, тривалості обробки, температури призводять до максимальної інтенсивності лінії ЕПР спектру та збільшення ширини лінії поглинання.

Ключові слова: ферит кобальту, плазмовий синтез, рентгенофазовий аналіз, ЕПР-спектроскопія, планування експерименту.

Постановка проблеми. Величезний попит на нанорозмірні ферити зумовлює значну увагу науковців до розробки технологій їх синтезу та вивчення фізико-хімічних властивостей [1].

Удосконалення матеріалів, що поглинають мікрохвильове випромінювання, є найважливішою галуззю досліджень у різних сферах засто-

сування, таких як зв'язок, радіаційне медичне опромінення, електронна боротьба, протиповітряна оборона та різні цивільні застосування. Шпінельні ферити та композити на їх основі широко використовують для поглинання радіолокаційних сигналів та зменшення електромагнітних перешкод завдяки їх сильним магнітним та



діелектричним втратам на високих частотах [2]. Ці ферити класифікуються на основі таких властивостей, як магнітні, електричні, діелектричні, механічні, магнітострикційні та оптичні характеристики. Ця класифікація забезпечує широкий спектр застосування в електроніці, телекомунікаціях та магнітних пристроях. Конкретні ферити, включаючи нікель-цинковий ферит ($\text{NiZnFe}_2\text{O}_4$), мідь-кобальтовий ферит ($\text{CuCoFe}_2\text{O}_4$), марганець-цинковий ферит ($\text{MnZnFe}_2\text{O}_4$) та нікель-кобальтовий ферит ($\text{NiCoFe}_2\text{O}_4$), детально досліджуються на предмет їх здатності до мікрохвильового поглинання. Вибір фериту для мікрохвильового поглинання залежить від таких факторів, як мікрохвильова частота, склад, товщина, геометрія та умови навколишнього середовища. Ці ферити володіють сильними магнітними властивостями, високою проникністю, високим електричним опором, водночас є економічно ефективними, довговічними та екологічно чистими [3].

У зв'язку з цим за останнє десятиліття з'явилося безліч технологій одержання феритів кобальту. Ці технології дають змогу отримувати матеріали, що демонструють широкий спектр властивостей таких, як висока намагніченість, помірна проникність та магнітні втрати [4]. Магнітні та діелектричні властивості, такі як намагніченість насичення, проникність, діелектрична проникність та питомий опір, можуть бути відрегульовані шляхом вибору як технології отримання, так і зміни параметрів синтезу. Оптиміальні технології можуть покращити не тільки магнітні та електричні властивості, але і посилити магнітокристалічну анізотропію [5].

Кобальтовий ферит (CoFe_2O_4), що синтезується золь-гель методом використовували для створення композитів з поліаніліном [6]. Композитний матеріал продемонстрував ширший діапазон частот поглинання та максимальні втрати на відбиття $-28,4$ дБ (99,8% поглинання потужності) на частоті 8,1 ГГц та $-9,6$ дБ (>90% поглинання потужності) на частоті 11,2 ГГц. Також результати показали, що товстіші композити (4 мм), демонструють кращий показник електромагнітної перешкоди порівняно з тоншими (0,19, 0,19, 0,3 мм). Це може бути пов'язано з низьким пропусканням електромагнітної хвилі від композитів.

Представлені також дослідження впливу концентрації фериту кобальту на ефективність екранування від електричних, теплових, механічних, магнітних та електромагнітних перешкод зразків композиту епоксид/графен/кобальт-ферит [7]. Максимальне значення міцності на розрив 21,6 МПа спостерігалася для зразка з 7% CoFe_2O_4 . Зразок з 15% CoFe_2O_4 продемонстрував максимальну намагніченість насичення $7,5 \text{ A m}^2/\text{kg}$.

TG-DTA показав термічну деградацію всіх зразків до 800°C . Максимальна ефективність екранування, 16 дБ, спостерігалася для зразка з 7% CoFe_2O_4 у діапазоні частот X та 22 дБ для зразка з 10% CoFe_2O_4 у діапазоні частот Ku. Композити продемонстрували чудові властивості поглинання порівняно з відбиттям у обох діапазонах частот X та Ku. Використання гідротермального синтезу збільшило властивості поглинання мікрохвильового випромінювання, а мінімальні втрати на відбиття спостерігалися на частоті 10-12 ГГц. Для синтезу нанокompозитів на основі кобальт-марганцево-шпінельного фериту було застосовано новий гідротермальний метод з використанням хни, а також мікрохвильового випромінювання. Нанокompозити продемонстрували феромагнітну поведінку зі значеннями намагніченості насичення (M_s) від 23,53 до 55,15 Am^2/kg . Це дослідження підкреслює потенціал гідротермального методу з використанням мікрохвильового випромінювання та зеленої хни для контрольованого синтезу нанокompозитів на основі заміщеного кобальтшпінельного фериту з регульованими властивостями для різноманітних застосувань [8].

Ферити $\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ були синтезовані керамічним способом та спіканням за допомогою мікрохвиль. Встановлено, що початкова магнітна проникність як функція температури демонструє квазіоднородну поведінку зерен. $\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ демонструє високу загальну ефективність екранування 55,96 дБ, що свідчить про те, що майже 99,999% вхідного електромагнітного випромінювання ефективно зменшується цим матеріалом, що робить їх дуже корисними для військової (радарі і стелс) та електронної промисловості [9].

Постановка завдання. Однак більшість досліджень засновані на визначенні впливу складу на магнітні або діелектричні властивості. У цій роботі ми зосередилися на визначенні впливу параметрів синтезу на фазовий склад та показники поглинання, що дає змогу обрати оптимальні параметри синтезу радіопоглинаючих матеріалів.

Основною метою даної роботи є синтез феритів кобальту плазмовим методом та дослідження їх структурних і поглинальних властивостей.

Виклад основного матеріалу.

Методика проведення дослідів

Отримання зразків здійснювалося шляхом зливання при безперервному перемішуванні відповідної суміші 0,5 М розчинів кобальт(II) сульфату, ферум(II) сульфату з необхідним мольним співвідношенням катіонів кобальту до феруму. Необхідне рН отримували шляхом додавання розчину 1М NaOH, з подальшою обробкою плазмовим розрядом. Опис установки наведено в роботі [10].

Концентрація катіонів кобальту визначалася комплексонометрично, катіонів феруму – перманганатним методом. Для контролю ходу реакції реактор був забезпечений електродною системою, що включає в себе скляний електрод ЕСЛ 43-07 для вимірювання рН, платиновий електрод для вимірювання окислювального потенціалу і електрод порівняння ЕВЛ-1МЗ. Всі осади промивалися до негативної реакції на сульфат-іон. Після витримки осад відокремлювали шляхом магнітної сепарації. Відмиті і відфільтровані осади сушили за температури 130°C.

Рентгенофазовий аналіз проводили на рентгеновському дифрактометрі ДРОН-3 в монохроматизованому Со-К α випромінюванні ($\lambda=1,7902\text{Å}$). Ідентифікацію сполук проводили шляхом порівняння міжплоскостних розташувань (d , Å) і відносних інтенсивностей (I/I_0) експериментальної кривої за даними електронної картки PCPDFWIN.

Спектри ЕПР були отримані за допомогою радіоспектрометра Radiopan SE/X-2543. Для характеристики сигналів ЕПР використовували резонансне поле, ширину полоси поглинання ЕПР спектру, питоме поглинання.

На підставі попередніх експериментів, нами були обрані в якості основних технологічних параметрів, що впливають на властивості продуктів, вихідне рН розчину, час обробки плазмою, температура проведення процесу. В якості граничних умов були запропоновані наступні значення впливових чинників (табл. 1)

Таблиця 1

Впливові фактори та план проведення експериментів

Фактор	Назва	Значення	
		максимум	мінімум
X ₁	Температура, °C	40	20
X ₂	Час проведення процесу, хвил.	20	5
X ₃	рН	12,0	8,0
№	Закодовані значення параметрів		
	t	τ	рН
1	1	1	1
2	-1	1	1
3	1	-1	1
4	-1	-1	1
5	1	1	-1
6	-1	1	-1
7	1	-1	-1
8	-1	-1	-1

Був створений план повного трифакторного експерименту типу 2³ для вивчення впливу параметрів синтезу на магнітні характеристики фериту

кобальту, отриманого за допомогою обробки плазмою (таблиця 1).

У таблиці 1, (-1), (+1) представляють собою закодовані значення коефіцієнтів для мінімального і максимального рівнів відповідно. На основі даних статистичного аналізу можна отримати математичну модель, що описує процес для обраних рівнів.

Для повного 3-факторного експерименту математичне рівняння, що описує цю систему, має вигляд:

$$y_i = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{13} x_1 x_3 + \beta_{23} x_2 x_3 + \beta_{123} x_1 x_2 x_3, \quad (1)$$

де y_i – залежна змінна (функція відгуку)

$\beta_0, \beta_1, \beta_2, \beta_3$ - коефіцієнти, відповідні незалежним змінним,

$\beta_{12}, \beta_{23}, \beta_{13}$ – коефіцієнти при парних взаємодіях незалежних змінних.

Розрахунок моделі і подальша оптимізація були виконані за допомогою програми STATISTICA 10.0. Для отриманих моделей проводили перевірку значущості факторів, адекватності моделі за критерієм Фішера, аналіз дисперсії, аналіз діаграм Парето.

Рентгенофазовий та структурний аналіз зразків

На рис. 1 показано рентгенограми, отримані для плазмохімічно синтезованих зразків. На рентгенограмах наявні піки, що відповідають кристалічному фериту CoFe₂O₄ з кубічною структурою типу шпінелі з просторовою групою Fd-3m. Відповідно до картки ICDD 22-1086 (піки відповідають $d=4,88, 2,94, 2,51, 2,08, 1,7, 1,61, 1,48, 1,322$) для зразків 1,2,4.

Додаткові піки, що відповідають пікам гематиту, спостерігаються за рН=8. Однак у зразку 4 присутня невелика кількість α -Fe₂O₃, що видно з малоінтенсивних відповідних піків.

Зразки, отримані за рН=8, демонструють ширші піки, ніж у зразках, отриманих за рН=12, що вказує на менший розмір частинок. Зразки, отримані за рН=12, мають більш інтенсивні піки, що характерно для високо кристалічної фази (рис. 1(1-4)).

У порівнянні зі зразками, синтезованими за $t=20^\circ\text{C}$ (рис. 1(5-8)), тільки зразки, синтезовані при максимальних рівнях рН і часу, показали досить інтенсивні піки.

На рис. 2 (а, б) представлені ЕПР спектри синтезованих зразків згідно плану (табл. 1). Зі збільшенням рН вихідного розчину відбувається зміна форми та інтенсивності спектрів ЕПР зразків. Спектри ЕПР зразків 1-4 мають специфічний

вигляд, що вказує на наявність магнітної фази. Для зразка 2 спостерігається найбільший пік, що зумовлено присутністю найбільш магнітної фази та більшою кристалічністю. При збільшенні часу обробки інтенсивність піків значно зменшується, що корелює з результатами рентгено-

нофазового аналізу і пов'язано з утворенням вторинних фаз. При цьому асиметрія спектрів ЕПР зростає. Однокомпонентний і достатньо вузький (порівняно зі спектрами інших зразків) ЕПР спектр зразку 1, може бути пояснений однофазним складом.

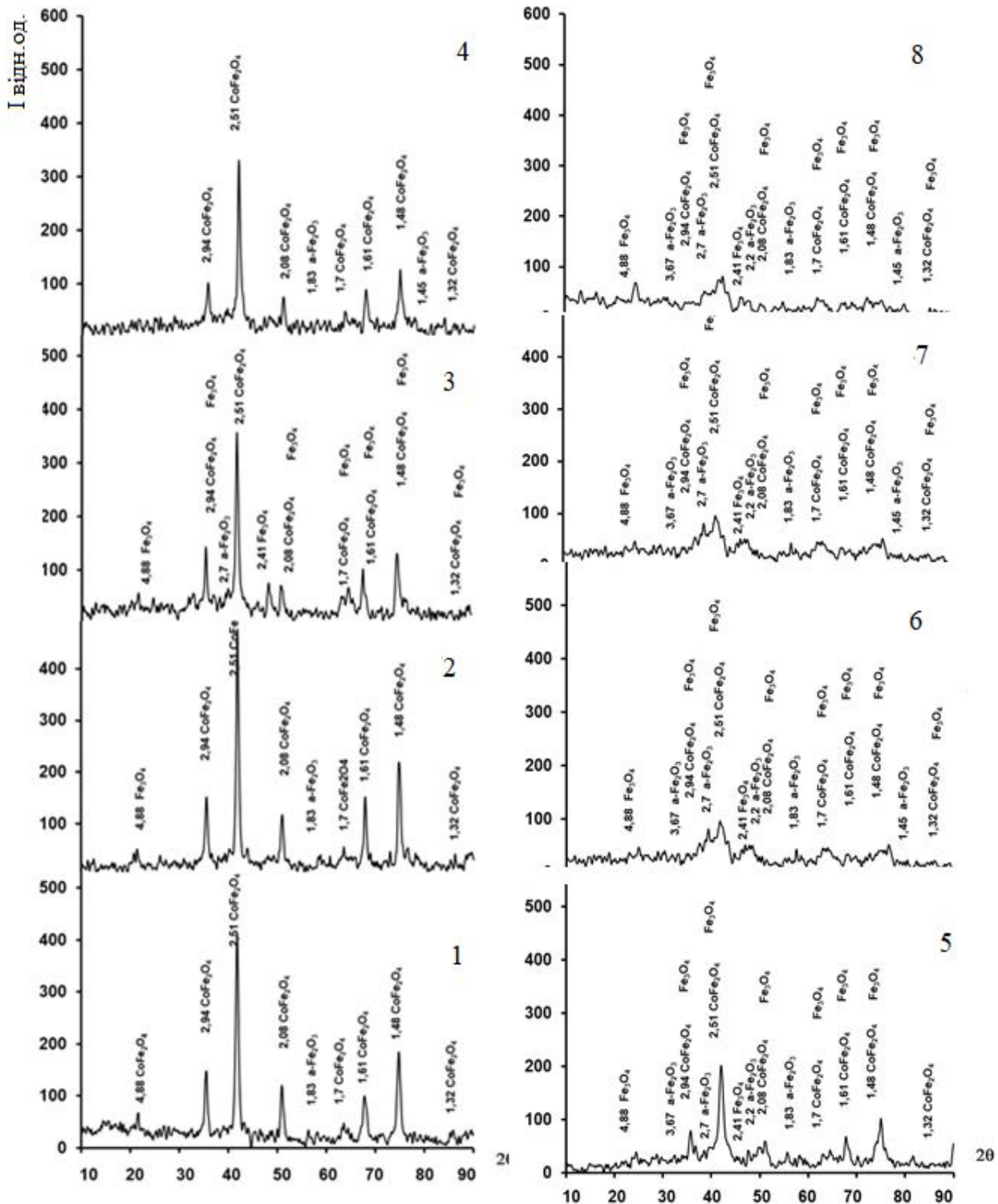


Рис. 1. Рентгенограми зразків (нумерація згідно з таблицею 1)

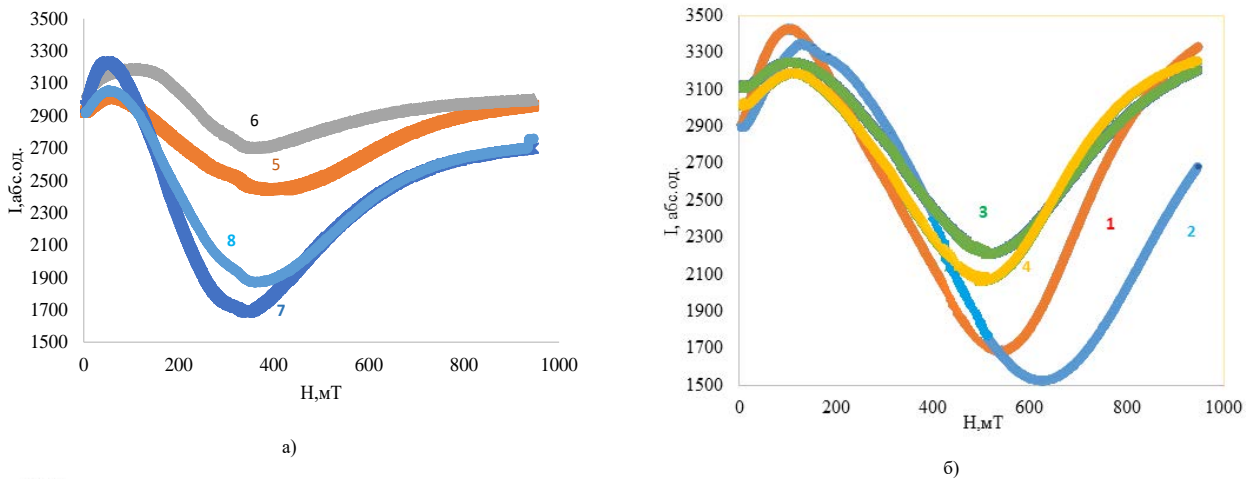


Рис. 2. ЕПР спектри зразків (нумерація згідно з таблицею 1)

Дисперсійний аналіз обраних функцій відгуку

У таблиці 2 показано результати проведення повного факторного експерименту, який використовувалася для вивчення впливу плазмового розряду, і значення функцій відгуку (інтенсивність піків на ЕПР спектрах $I_{\text{ЕПР}}$, резонансне поле з ЕПР спектру (H_r), ширина полоси поглинання ЕПР спектру (ΔH_{pp}), тангенс куту втрат ($\text{tg}\alpha$), питоме поглинання з ЕПР спектрів (A , відн. од.) отримані для закодированих умов, прийнятих в кожному досліді та порядковий номер зразків.

Таблиця 2

Результати дослідження властивостей зразків, отриманих під дією плазмового розряду

№	Функція відгуку				
	H_r , мТ	ΔH_{pp} , мТ	$I_{\text{ЕПР}}$, відн. од.	$\text{tg}\alpha$	A , відн. од.
1	331,5	429	1736	0,2	3,72
2	366,5	467	1843	0,2	4,30
3	320	402	1047	0,2	2,10
4	311	382	1129	0,4	2,15
5	250,5	379	565	0,4	1,07
6	229,5	285	483	0,2	0,68
7	193	268	1502	0,5	2,01
8	204,5	287	1181	0,3	1,69

На рисунку 3 наведено діаграми, що описують вплив факторів на резонансне поле. Найвпливовіший фактор у всій серії – це кислотність середовища (ефект рН сягає 112,9). Додатково значні внески часу (37,4) та взаємодій $x_2 \cdot x_3 \cdot x_1$. Резонансне поле максимальне при високому рН (>+0.6) і незначно зростає з підвищенням температури та тривалістю процесу. Зміна резонансного поля відповідає певному фазовому складу. Це головний важіль для точного налаштування резонансної

частоти матеріалу, і, відповідно, оптимальної частоти поглинання.

Ширина полоси поглинання також значно збільшується при високому рН і при тривалій плазмовій обробці (рис. 4). Це ознака найбільшої концентрації магнітних центрів, що корелює з рентгенофазовим аналізом. При високому рН відбувається утворення переважно висококристалічних магнітних фаз, що призводить до розширення лінії поглинання. Збільшення часу обробки діє таким же чином (рис. 4(г)).

Інтенсивність піку на ЕПР спектрі фериту значно посилюється при комбінації факторів x_2 та x_3 (високий рН та тривала обробка) (рис. 5(а-г)). Саме ці умови сприяють утворенню та стабілізації магнітних центрів. Збільшення рН також сприяє посиленню піку на ЕПР спектрі, але головний ефект впливу синергія часу та рН.

Для значень тангенсу кута втрат усі часткові ефекти надзвичайно слабкі (максимальна абсолютна величина ефекту лише 0,15). На 2D діаграмах присутні діагональні градієнти, але амплітуда коливається в межах ± 0.45 (рис. 6). Домінують слабкі взаємодії $x_1 \cdot x_3$ та головні ефекти (час та рН), проте вплив жодного фактору не перевищує 0,10–0,15. Тобто тангенс кута втрат практично не залежить від досліджуваних параметрів (температура, рН, час) у межах експериментального діапазону. Діелектричні втрати матеріалу є стабільною характеристикою і майже не контролюються умовами синтезу.

Додатково визначали коефіцієнт поглинання A (відн.од.) з ЕПР спектрів, що є найчутливішим до рН параметром і прямо відображає концентрацію неспарених електронів (рис. 7). Найвпливовішим фактором є рН (ефект ~ 1.7), з додатковим внеском взаємодії час-рН ($x_2 \cdot x_3$) та температура-

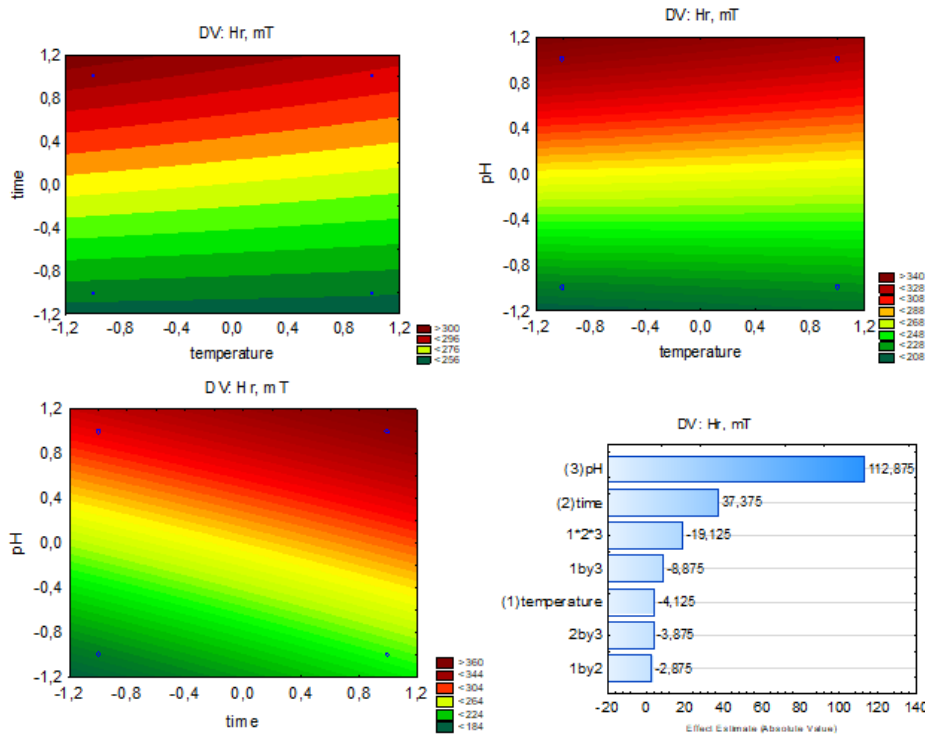


Рис. 3. 2D поверхні відгуку резонансного поля (а – $H_r = F(t, \tau)$, б – $H_r = F(pH, t)$, в – $H_r = F(pH, \tau)$, г – діаграма Парето)

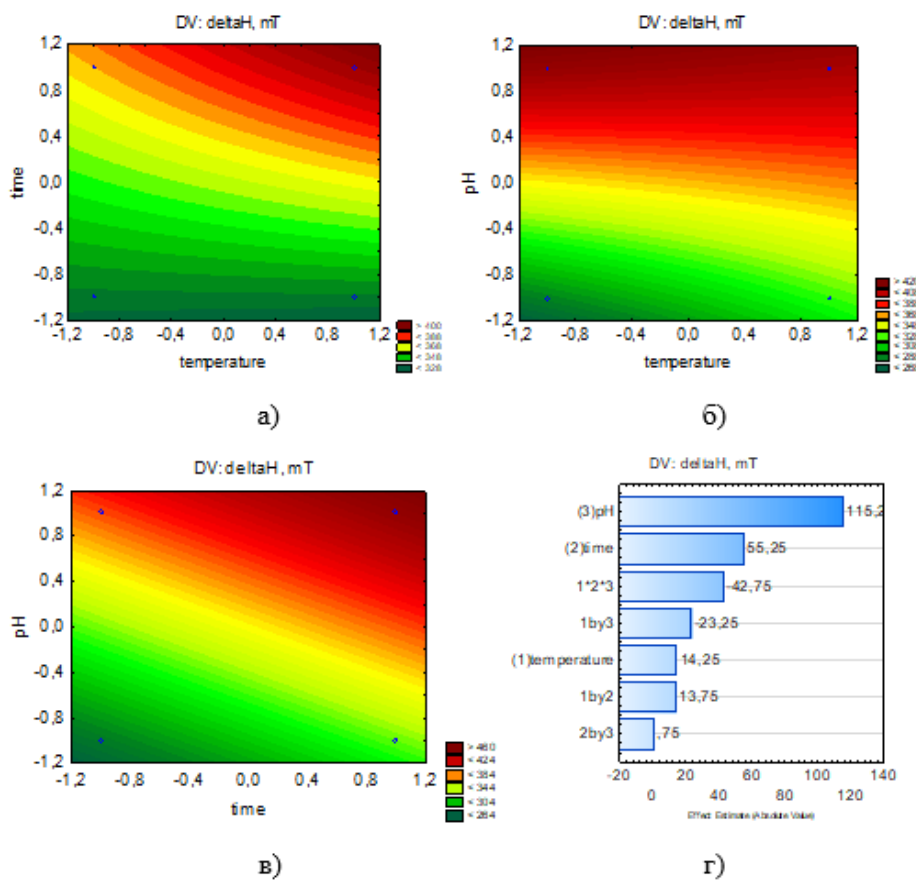


Рис. 4. 2D поверхні відгуку ширини полоси поглинання (а – $\Delta H_{pp} = F(t, \tau)$, б – $\Delta H_{pp} = F(pH, t)$, в – $\Delta H_{pp} = F(pH, \tau)$, г – діаграма Парето)

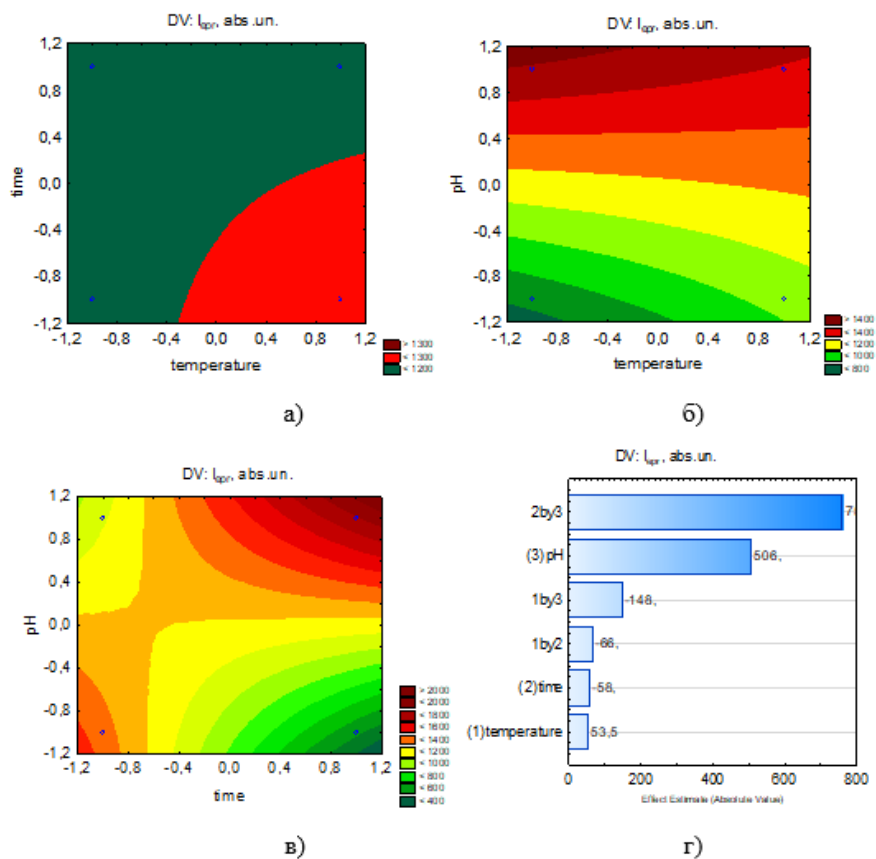


Рис. 5. 2D поверхні відгуку інтенсивності піку ЕПР спектру (а – $I_{EPR}=f(t,\tau)$, б – $I_{EPR}=f(pH,t)$, в – $I_{EPR}=f(pH,\tau)$, г – діаграма Парето)

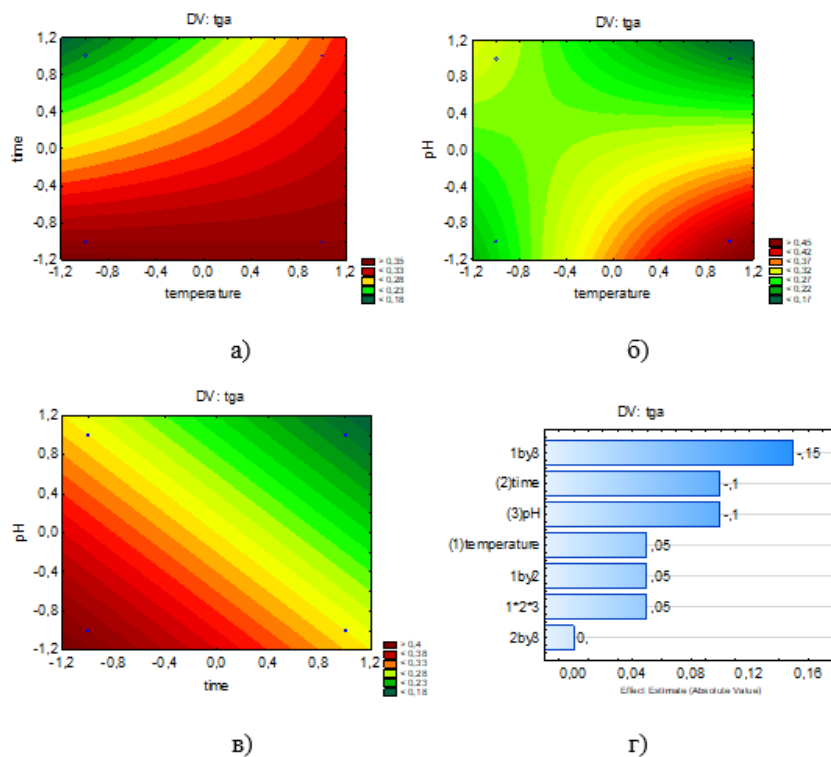


Рис. 6. 2D поверхні відгуку тангенсу куту втрат (а – $tga=f(t)$, б – $tga=f(pH,t)$, в – $tga=f(pH,\tau)$, г – діаграма Парето)

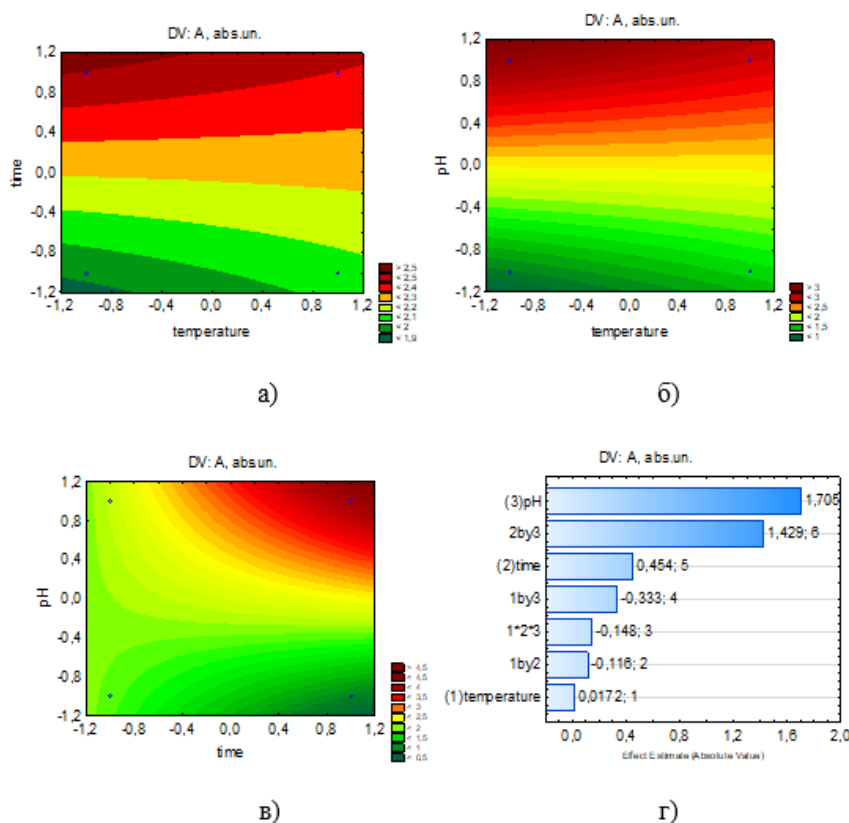


Рис. 7. 2D поверхні відгуку коефіцієнта поглинання (а – $A=f(t,\tau)$, б – $A=f(\text{pH},t)$, в – $A=f(\text{pH},\tau)$, г – діаграма Парето)

час ($x_2 \times x_1$). Максимальна кількість магнітних центрів формується в лужному середовищі при тривалому високотемпературному синтезі. Це ключовий важіль для керування спіновою концентрацією матеріалу.

Висновки. pH є домінуючим фактором майже для всіх функцій відгуку (інтенсивність піків ЕПР, ширина лінії ЕПР спектру, резонансне поле H_r зростають). Спостерігається синергія часу та pH

($x_2 \times x_3$). Саме ця взаємодія дає найбільше магнітних центрів (інтенсивність ЕПР спектрів збільшується на 760 умовних одиниць). Збільшення температури сприяє розширенню лінії, та сприяє формуванню сигналу ЕПР при високому pH. Максимальні значення pH, тривалості обробки, температури призводять до максимальної інтенсивності лінії ЕПР спектру та збільшення ширини лінії поглинання.

Список літератури:

1. Salih S. J., Mahmood W. M. Review on magnetic spinel ferrite (MFe_2O_4) nanoparticles: From synthesis to application. *Heliyon*. 2023. №9(6). P. 16101. DOI: 10.1016/j.heliyon.2023.e16601
2. Aherrao D. S., Singh C., Srivastava A. K. Review of ferrite-based microwave-absorbing materials: Origin, synthesis, morphological effects, dielectric/magnetic properties, composites, absorption mechanisms, and optimization. *Journal of Applied Physics*. 2022. №132(24). P.240701 <https://doi.org/10.1063/5.0123263>
3. Sharma N., Sandeep A., Madan L. Spinel and inverse spinel ferrites for microwave absorption. Spinel and Inverse Spinel Ferrites. Chapman and Hall/CRC, 2025. P. 32-55. <https://doi.org/10.1201/9781032665658>
4. Krishnan Y., Babu K., Sakkaraiyan S., Dinesh A., Shanmugam A., Radhakrishnan, K., Ayyar, M. Spinel cobalt ferrite nanoparticles for photocatalysts, sensor and biomedical applications: a review. *Semiconductors*. 2024 №58(9). P. 721-739. <https://doi.org/10.1134/S1063782624601808>
5. Katoch G., Jasrotia R., Prakash J., Verma A., Kandwal A., Godara S. K., Kumar G. Crystal structure, synthesis, properties and potential applications of cobalt spinel ferrite: A brief review. *Materials Today: Proceedings*. 2023. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2023.03.585>
6. Ismail M. M., Rafeeq S. N., Sulaiman J. M., Mandal A. Electromagnetic interference shielding and microwave absorption properties of cobalt ferrite CoFe_2O_4 /polyaniline composite. *Applied Physics A*. 2018. №124(5). P. 380. <https://doi.org/10.1007/s00339-018-1808-x>

7. Bose S., Sumangala TP. Effect of cobalt ferrite concentration on the EMI shielding effectiveness of cobalt ferrite/graphene based epoxy composites. *Polymer Composites*. 2024. №17. DOI: 10.1002/pc.28871
8. Ghalib B., Hessien M. Magnetic and antibacterial properties of substituted cobalt spinel ferrite nanocomposites synthesized via henna green microwave hydrothermal method. *Scientific Reports*. 2025. № 15(1). P. 16653. <https://doi.org/10.1038/s41598-025-00851-4>
9. Kapte I. S., Niyogi S., Qureshi P. J., Khade V., Babu T. A., Madhuri W. Microwave assisted cobalt nickel ferrite as exhaust thrust sensor and EMI shield. *Ceramics International*. 2024. №50(17). P. 30754-30762. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.05.376>
10. Frolova L. A., Baskevich A. S., Butyrina T. E. Influence of plasma synthesis parameters on the magnetic, structural and photocatalytic properties of copper ferrite. *Ceramics International*. 2024. № 50(21). P. 41461-41471. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.07.462>

Frolova L.A., Saltykov D.Yu., Mandryka A.H, Frolov O.O. INFLUENCE OF SYNTHESIS PARAMETERS ON THE MICROWAVE CHARACTERISTICS OF COBALT FERRITE

Improvement of materials that absorb microwave radiation has been an important area of research in recent years. Cobalt ferrites and composites based on it are widely used to absorb radar signals and reduce electromagnetic interference due to their specific magnetic and dielectric properties. In the presented work, cobalt ferrite was synthesized by the plasma method. Using a full factorial experiment based on the results obtained by electron paramagnetic resonance (EPR) spectroscopy, X-ray phase analysis, and resonance method, the influence of the pH of the reaction medium, temperature, and processing time was determined. The intensity of the peaks in the EPR spectra, the resonance field from the EPR spectrum, the width of the absorption band from the EPR spectrum, the tangent of the loss angle, the absorption coefficient from the EPR spectra were used as response functions. Statistical analysis made it possible to quantitatively assess the influence of the synthesis parameters on the selected response functions. The results showed that the acidity of the reaction medium is the parameter that most affects the phase composition and absorption properties of electromagnetic radiation of samples obtained by the plasma method. It was established that pH is the dominant factor primarily for such response functions as: the intensity of the EPR spectrum lines, the width of the absorption band, and the resonance field. A synergism of the effect of time and pH is observed. An increase in temperature contributes to the broadening of the line and the formation of an intense EPR signal, especially at high pH. The maximum values of pH, treatment duration, and temperature lead to the maximum intensity of the EPR line of the spectrum and an increase in the width of the absorption line.

Keywords: cobalt ferrite, plasma synthesis, X-ray phase analysis, EPR spectroscopy, experimental design.

Дата першого надходження статті до видання: 15.03.2026
Дата прийняття статті до друку після рецензування: 14.04.2026
Дата публікації (оприлюднення) статті: 19.05.2026