

УСИЛЕНИЕ МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ОТКЛИКА В КОМПОЗИТЕ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДА И СУСПЕНЗИИ КОБАЛЬТОВОГО ФЕРРИТА ЗА СЧЕТ ДИСПЕРСИИ ЧАСТИЦ

© 2025 г. П. А. Воронцов*, В. Д. Сальников, В. В. Савин, В. Г. Колесникова,
П. А. Ершов, В. В. Родионова

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Балтийский
федеральный университет имени Иммануила Канта», Калининград, Россия

*E-mail: pavorontsov@kantiana.ru

Поступила в редакцию 15.11.2024 г.

После доработки 14.12.2024 г.

Принята к публикации 30.12.2024 г.

Представлены результаты исследования нанокompозита, изготовленного из поливинилиденфторида и наночастиц феррита кобальта, покрытых олеиновой кислотой. Установлено, что нанокompозит обладает низкой пористостью и высокодисперсным распределением наночастиц в полимерной матрице, за счет чего в нем наблюдается сильный для магнитоэлектрических композитов на основе полимера эффект — $24.5 \text{ мВ}/(\text{см} \cdot \text{Э})$. Это делает исследуемый материал перспективным для применения в биомедицинских приложениях в качестве каркаса для стимуляции клеток.

Ключевые слова: поливинилиденфторид, феррит кобальта, мультиферроик, магнитоэлектрик

DOI: 10.31857/S0367676525040166, **EDN:** GTTYBR

ВВЕДЕНИЕ

Разработка гибких функциональных магнитоэлектрических (МЭ) материалов интересна в силу возможности их использования в биомедицине [1, 2], сенсорике [3, 4], электронике [5] и других областях. Особого внимания заслуживают гибридные мультиферроидные композитные материалы на основе пьезоэлектрической фазы, представленной пьезоэлектрическим полимером, и ферромагнитной фазы в виде нано- и микро- наполнителя. В данной работе в качестве компонентов МЭ композита были выбраны пьезоэлектрический полимер поливинилиденфторид (ПВДФ), обладающий высоким пьезоэлектрическим модулем среди полимеров, и магнитные наночастицы CoFe_2O_4 , имеющие высокую магнитострикцию и намагниченность насыщения. Такие параметры компонент композита необходимы для возникновения в нем усиленного прямого МЭ эффекта, который проявляется в поляризации пьезоэлектрической фазы образца за счет передачи механических напряжений от ферромагнитной фазы, меняющей свои макро-размеры (магнитострикционный эффект) и имеющей тенденцию к повороту и смещению (наночастицы во внешнем поле) под действием внешнего магнитного поля [6]. Также благодаря био-

нейтральности и гибкости, МЭ композит на основе ПВДФ и CoFe_2O_4 может применяться в биомедицинских приложениях в качестве каркасов для стимуляции клеток [7–9].

Улучшение распределения магнитных наночастиц (МНЧ), т. е. повышение дисперсности наполнителя в виде наночастиц в полимерной матрице ПВДФ, является перспективным подходом к повышению МЭ отклика [10]. Среди возможных путей реализации такого подхода является использование покрытия ферромагнитного наполнителя поверхностно активными веществами (ПАВ) — как для создания устойчивых коллоидных растворов, что позволяет создавать композиты с высокодисперсным распределением МНЧ в полимерной матрице, так и для усиления связи между компонентами [10].

Концевые группы олеиновой кислоты (ОК) обладают аффинностью к молекулам ПВДФ, что приводит к лучшей дисперсии наночастиц в полимерной матрице за счет уменьшения агломерации и седиментации частиц [11], т. е. слой ОК на поверхности феррита кобальта взаимодействует с матрицей ПВДФ посредством гидрофобных взаимодействий [10]. Кроме того, ОК в качестве ПАВ может выступать интерфейсом между ферромагнетиком и сегнетоэлектриком. Такие взаимодействия также способствуют улучшению ме-

ханических свойств композита за счет уменьшения агломерации [11, 12].

Таким образом, модификация поверхности наночастиц CoFe_2O_4 олеиновой кислотой может увеличить МЭ коэффициент. Исследование МЭ эффекта в композитах на основе поливинилденфторида с наполнителем в виде наночастиц феррита кобальта, покрытых ОК, представляет собой актуальную задачу для разработки современных материалов с улучшенными мультиферроидными свойствами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для изготовления нанокompозита использовали поливинилденфторид производства Sigma-Aldrich (м.м. 534 000) в виде белого порошка, который растворяли в N,N-Диметилформамид (ХЧ). Для синтеза и модификации поверхности наночастиц использовали $\text{FeCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$ (ЧДА), $\text{CoCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ (ЧДА), HCl (ХЧ), тетрагидрофуран (ТГФ, сухой), NaOH (ЧДА) и олеиновую кислоту.

Синтез наночастиц феррита кобальта с покрытием олеиновой кислотой

Для изготовления наночастиц использовали соли $\text{FeCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$ (0.004М) и $\text{CoCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ (0.002М), которые растворяли в 12.5 мл 0.04М соляной кислоты и перемешивали при 80°C. Затем раствор по каплям добавляли к 50 мл гидроксида натрия (1М, 80°C). К полученному осадку добавляли 200 мл воды и доводили pH среды до 7.4. Частицы повторно осаждались постоянным магнитом поле, после чего излишки влаги удалялись в сушильном шкафу при 60°C. После высушивания поверхность частиц модифицировали олеиновой кислотой в присутствии тетрагидрофурана [13, 14].

Создание нанокompозита

Композитные пленки $\text{CoFe}_2\text{O}_4@OK/ПВДФ$ были изготовлены методом ракового ножа [15]. ПВДФ и растворитель диметилформамид брали в соотношении 1:4.8 и оставляли вымешиваться до однородного состояния на 20 ч. В растворенный полимер вносили 1.43 мл суспензии наночастиц CoFe_2O_4 в ТГФ, предварительно диспергированной в ультразвуковой ванне (37 кГц), концентрация МНЧ — 10% масс. Полученную смесь вымешивали до гомогенности, после чего раствор композита равномерно распределяли раковым ножом с заданной толщиной (50 мкм) по аморфной подложке из стекла. Полученный нанокompозит помещали в сушильный шкаф при температуре 65°C на 20 ч.

Структурная характеристика

Рентгеноструктурный анализ проводили на настольном порошковом рентгеном дифрактометре AXRD PROTO с источником излучения

$\text{Cu-K}\alpha$ ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$). Средняя область когерентного рассеяния (D_{XRD}) рассчитывалась по формуле Шеррера для самого интенсивного пика:

$$D_{\text{XRD}} = \frac{0.94 \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta}, \quad (1)$$

где λ — длина волны рентгеновского излучения, β — полная ширина на полувысоте пика, определенная после подгонки пиков с помощью функции Фойгта, а θ — угол Брэгга.

Постоянная решетки (a) для кубической структуры была рассчитана по формуле:

$$a = d \cdot \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}, \quad (2)$$

где d — межплоскостное расстояние, h, k и l — индексы Миллера (hkl).

Рентгеновская дифрактограмма для $\text{CoFe}_2\text{O}_4@OK/ПВДФ$ (рис. 1) состоит из набора рефлексов, которые соответствуют XRD-дифрактограмме матрицы ПВДФ и наполнителя CoFe_2O_4 . Положение рефлексов ПВДФ свидетельствует о наличии нескольких кристаллических фаз в композите, включая α -, β - и γ -фазы [16, 17], что согласуется с литературными данными для нанокompозитов, изготовленных методом ракового ножа [10].

По данным рентгеноструктурного анализа кристаллическая структура полученных МНЧ (рис. 1) соответствует кубической шпинели [18]. Размер частиц, рассчитанный по методу Шеррера, составил около 3 нм. Параметр решетки синтезированных МНЧ феррита кобальта был близок к параметрам решетки объемного феррита кобальта $a = 8.41 \text{ \AA}$ [19]. Стоит отметить, что гало, появляющиеся на рентгенограмме для наночастиц, вызвано как сравнительно высокой долей аморфной составляющей, так и маленьким размером наночастиц.

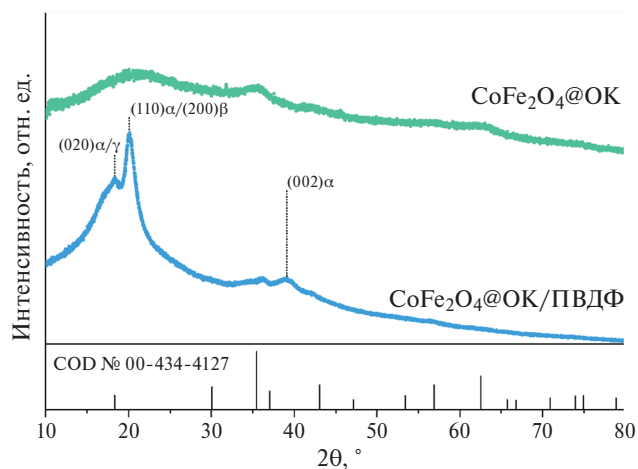


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы для наночастиц CoFe_2O_4 , покрытых олеиновой кислотой и композита $\text{CoFe}_2\text{O}_4@OK/ПВДФ$.

Топология и механические свойства поверхности

Для изучения надмолекулярной структуры нанокомпозита и распределения МНЧ в композитных пленках использовали сканирующий электронный микроскоп (СЭМ, Hitachi TM4000 Plus) в режиме обратного рассеяния электронов.

Изображения на рис. 2, полученные с помощью СЭМ, показывают локальную структуру поверхности композита. Яркие области соответствуют МНЧ, расположенным на поверхности полимера. На рис. 2а продемонстрировано, что МНЧ равномерно распределены по всему объему композита. На рис. 2б красным цветом отмечены поры, размер которых составляет 1.6 ± 0.4 мкм, желтым цветом выделены крупные агломераты МНЧ $\text{CoFe}_2\text{O}_4@OK$ (3.5 ± 0.7 мкм), которые, в свою очередь, состоят из более мелких агломератов — 0.6 ± 0.1 мкм (голубой цвет). За счет покрытия МНЧ олеиновой кислотой, синтезированный нанокомпозит обладает лучшим распределением МНЧ в полимерной матрице и меньшим размером агломератов CoFe_2O_4 , в сравнении с другими работами [20, 21]. Для нанокомпозита, изготовленного методом ракульного ножа, характерно наличие пор, однако в изготовленном материале наблюдаются поры меньшего размера и в меньшем количестве по сравнению с аналогами [15, 22].

Исследования топологии поверхности проводились с помощью атомно-силового микроскопа (Ntegra, NT-MDT) в полуконтактном режиме на области 50×50 мкм² (1024×1024) с использованием кантилевера NS15 (NT-MDT). На рис. 3 представлен АФМ изображение поверхности изготовленного нанокомпозита. По этому изображению был определен ряд параметров: доля площади пор поверхностного слоя — 4.5%; средний размер сферолитов — 5.0 ± 0.6 мкм; размер крупных агломератов частиц — не более 3.0 мкм, со средним

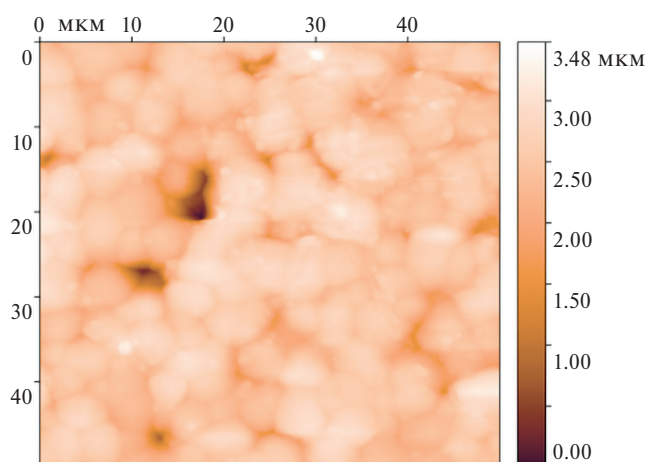


Рис. 3. Топология поверхности нанокомпозита $\text{CoFe}_2\text{O}_4@OK/ПВДФ$, полученная с помощью АСМ.

значением 2.4 ± 0.7 мкм. Таким образом, данные, полученные с помощью атомно-силового микроскопа согласуются с данными, полученными с помощью сканирующего электронного микроскопа, и подтверждают тот факт, что модификация поверхности МНЧ олеиновой кислотой приводит к лучшей диспергации частиц и их гомогенному распределению в полимерной матрице, чем в работах [10, 21].

Магнитные свойства

Магнитные измерения проводились с помощью вибрационного магнитометра (VSM, Lakeshore 7400 System) в диапазоне полей до 10 кЭ при комнатной температуре (≈ 295 К). Измерения пленок размером 10×10 мм² проводились при приложении внешнего магнитного поля в плоскости образца.

На рис. 4 показаны петли гистерезиса для наночастиц $\text{CoFe}_2\text{O}_4@OK$ (зеленая линия) и поли-

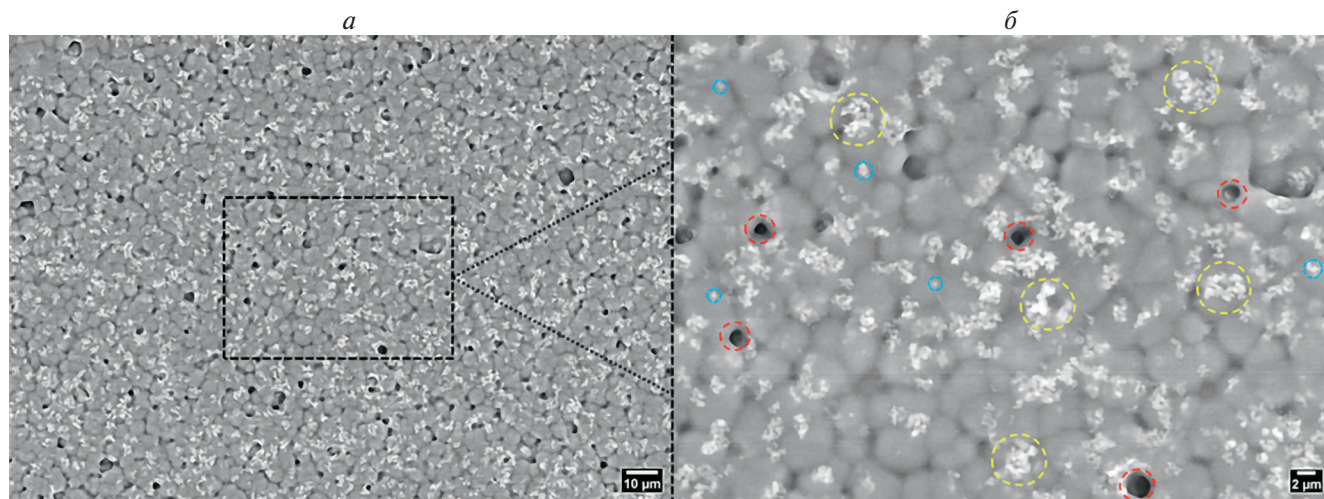


Рис. 2. СЭМ изображения композита $\text{CoFe}_2\text{O}_4@OK/ПВДФ$: общий план (а); увеличенная область (б): поры (красный цвет), крупные агломераты (желтый цвет), малые агломераты (голубой цвет).

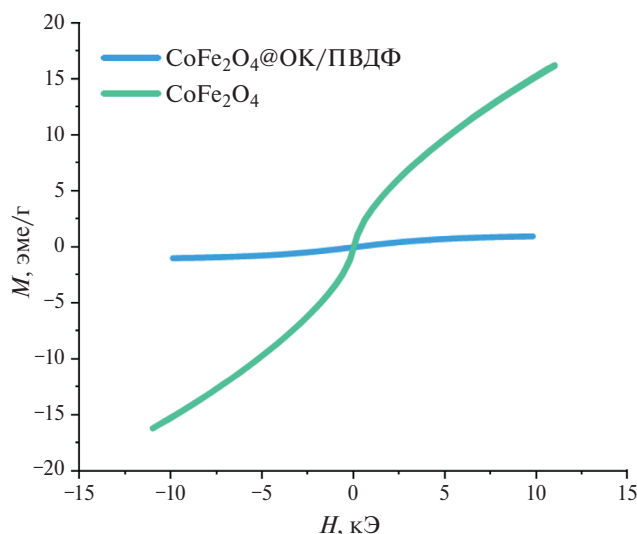


Рис. 4. Зависимость намагниченности от приложенного внешнего магнитного поля для наночастиц (зеленый цвет) и композитов с наночастицами (голубой цвет).

мерного композита $\text{CoFe}_2\text{O}_4@ОК/ПВДФ$ (голубая линия). Как и для наночастиц, так и для композитов характерно суперпарамагнитное поведение исследуемых систем. По петлям гистерезиса оценены коэрцитивные силы образцов: $H_c = 10$ Э для $\text{CoFe}_2\text{O}_4@ОК$, $H_c = 60$ Э для композита. Увеличение коэрцитивной силы связано с тем, что наличие покрытия у частиц способствует лучшему распределению их в матрице и образованию меньших по размеру агломератов, что приводит к увеличению диполь-дипольного взаимодействия между частицами внутри агломератов.

Магнитоэлектрические измерения

Продольный магнитоэлектрический эффект композита $\text{CoFe}_2\text{O}_4@ОК/ПВДФ$, при котором направление внешнего магнитного поля совпадает с направлением поляризации образца, оценивался с помощью динамического метода [23, 24].

Образец размером 10×10 мм² помещался в переменное магнитное поле H_{AC} , создаваемое катушками Гельмгольца с амплитудой 1.5 Э и частотой 770 Гц, и постоянное магнитное поле H_{DC} , изменяющееся в диапазоне от 0 до 10 кЭ. Напряжение V_{out} , генерируемое на поверхности образца, детектировалось с помощью усилителя lock-in SR 830 (Stanford Research Systems). МЭ коэффициент был рассчитан по формуле:

$$\alpha_{MЭ} = \frac{V_{out}}{t \cdot H_{AC}}, \quad (3)$$

где t — толщина образца.

Полевая зависимость продольного магнитоэлектрического коэффициента, $\alpha_{MЭ}$, от

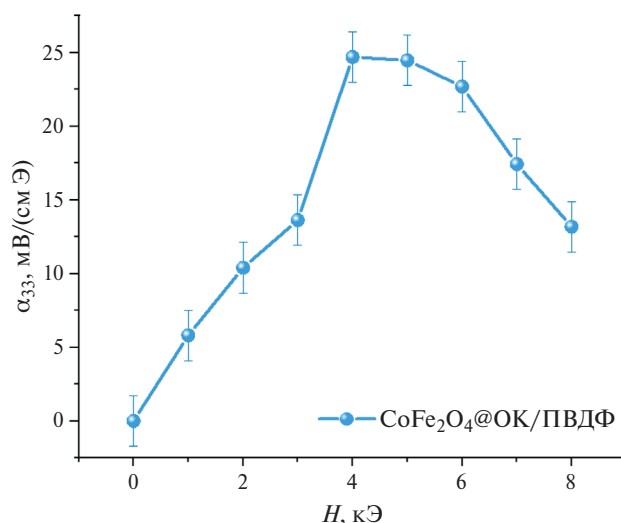


Рис. 5. Полевая зависимость величины продольного МЭ коэффициента нанокompозита $\text{CoFe}_2\text{O}_4@ОК/ПВДФ$ от внешнего постоянного магнитного поля.

величины постоянного магнитного поля в композите $\text{CoFe}_2\text{O}_4@ОК/ПВДФ$ представлена на рис. 5. Зависимость магнитоэлектрического коэффициента от приложенного постоянного магнитного поля имеет характерную форму с максимальным значением МЭ коэффициента $\alpha = 24.5$ мВ/(см · Э), наблюдаемого при величине постоянного магнитного поля 4 кЭ. Такая зависимость является типичной для полимерных композитов с ферромагнитным наноразмерным наполнителем: внешнее магнитное поле, в котором наблюдается максимум величины МЭ коэффициента, определяется полем анизотропии наночастиц [8]. Рост величины МЭ коэффициента, полученной в изготовленном нанокompозите, в сравнении с значением 18 мВ/см · Э, полученным ранее [8], достигается за счет лучшего распределения наночастиц внутри полимера из-за модификации их поверхности олеиновой кислотой.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, нами выполнена комплексная структурная и магнитная характеристика композита на основе пьезоэлектрического полимера ПВДФ и МНЧ феррита кобальта с поверхностью, модифицированной олеиновой кислотой. Данные рентгеноструктурного анализа подтвердили кубическую шпинельную структуру частиц, по ним был определен размер частиц ~3 нм. Магнитные полевые измерения выявили суперпарамагнитный отклик как для МНЧ $\text{CoFe}_2\text{O}_4@ОК$, так и для композитов $\text{CoFe}_2\text{O}_4@ОК/ПВДФ$. Благодаря модификации поверхности МНЧ CoFe_2O_4 олеиновой кислотой были достигнуты высокая степень дисперсии и отсутствие крупных агломератов МНЧ в поли-

мерной матрице, что способствует увеличению эффективности передачи напряжений между магнитной и сегнетоэлектрическими фазами и, как следствие, улучшению магнитоэлектрических характеристик композита: получено высокое для данного вида материала значение магнитоэлектрического коэффициента — $\alpha = 24.5 \text{ мВ}/(\text{см} \cdot \text{Э})$.

Исследование продемонстрировало значимость равномерного распределения наночастиц $\text{CoFe}_2\text{O}_4@OK$ внутри пьезополимера ПВДФ для усиления МЭ отклика. Композиты на основе полимеров с усиленным МЭ эффектом перспективны для применения их в качестве каркаса для стимуляции клеток.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках проекта № 21-72-30032. Авторы выражают благодарность ГАУ КО ОО ШИЛИ, ЦОД (Калининград) за предоставленную возможность проведения измерений на сканирующем электронном микроскопе и рентгеновском дифрактометре.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Alibakhshi H., Esfahani H., Sharifi E. // *Ceram. Int.* 2024. V. 50. No. 5. P. 8017.
2. Субочев П.В., Орлова А.Г., Турчин И.В. и др. // *Изв. РАН. Сер. физ.* 2018. Т. 82. № 5. С. 572; Subochev P.V., Orlova A.G., Turchin I.V. et al. // *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* 2018. V. 82. No. 5. P. 502.
3. Behera C., Pradhan N., Das P.R., Choudhary R.N.P. // *J. Polym. Res.* 2022. V. 29. No. 2. Art. No. 65.
4. Shirinov A.V., Schomburg W.K. // *Sens. Actuators A. Phys.* 2008. V. 142. No. 1. P. 48.
5. Gheorghiu F., Stanculescu R., Curecheriu L. et al. // *J. Mater. Sci.* 2020. V. 55. No. 9. P. 3926.
6. Nan C.W., Bichurin M., Dong S. et al. // *J. Appl. Phys.* 2008. V. 103. No. 3. Art. No. 031101.
7. Prasad P.D., Hemalatha J. // *Mater. Res. Express.* 2019. V. 6. No. 9. Art. No. 094007.
8. Omelyanchik A., Antipova V., Gritsenko C. et al. // *Nanomaterials.* 2021. V. 11. No. 5. Art. No. 1154.
9. Амиров А.А., Каминский А.С., Архипова Е.А. и др. // *Изв. РАН. Сер. физ.* 2023. Т. 87. № 6. С. 813; Amirov A.A., Kaminskiy A.S., Arkhipova E.A. et al. // *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* 2023. V. 87. No. 6. P. 715.
10. Botvin V., Fetisova A., Mukhortova Y. et al. // *Polymers.* 2023. V. 15. No. 14. Art. No. 3135.
11. Terzic I., Meereboer N.L., Mellema H.H., Loos K. et al. // *J. Mater. Chem. C.* 2019. V. 7. No. 4. P. 968.
12. Jovanović S., Spreitzer M., Tramšek M. et al. // *J. Phys. Chem. C.* 2014. V. 118. No. 25. P. 13844.
13. Zimina A., Nikitin A., Lvov V. et al. // *J. Compos. Sci.* 2024. V. 8. No. 2. Art. No. 48.
14. Botvin V.V., Shlapakova L.E., Mukhortova Y.R. et al. // *Polymer (Guildf).* 2024. V. 296. Art. No. 126765.
15. Савин В.В., Керученко М.А., Ершов П.А. и др. // *Изв. РАН. Сер. физ.* 2024. Т. 88. № 4. С. 668; Savin V.V., Keruchenko M.A., Ershov P.A. et al. // *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* 2024. V. 88. No. 4. P. 577.
16. Lei T., Cai X., Wang X. et al. // *RSC Advances.* 2013. V. 3. No. 47. P. 24952.
17. Mahato P.K., Seal A., Garain S., Sen S. // *Mater. Sci. Pol.* 2015. V. 33. No. 1. P. 157.
18. Nikishina E.E. // *Fine Chem. Techn.* 2022. V. 16. No. 6. P. 502.
19. Goldman A. *Modern Ferrite Technology*. Pittsburgh: Springer, 2006. 435 p.
20. Gao R., Chen C., Ren K. et al. // *Mater. Today Chem.* 2024. V. 42. Art. No. 102386.
21. Adhlakha N., Yadav K.L., Truccato M. et al. // *Eur. Polym. J.* 2017. V. 91. P. 100.
22. Guillot-Ferriols M., Rodriguez-Hernández J.C., Correia D.M. et al. // *Mater. Sci. Eng. C.* 2020. V. 117. No. 117. Art. No. 111281.
23. Hassanpour Amiri M., Sharifi Dehsari H., Asadi K. // *J. Appl. Phys.* 2022. V. 132. No. 16. Art. No. 164102.
24. Duong G.V., Grössinger R., Schoenhardt M. et al. // *J. Magn. Magn. Mater.* 2007. V. 316. No. 2. Spec. Iss. P. 390.

Enhancement of magnetoelectric response in composite based on polyvinylidene fluoride and cobalt ferrite suspension due to nanoparticle dispersion

P. A. Vorontsov*, V. D. Salnikov, V. V. Savin, V. G. Kolesnikova,
P. A. Ershov, V. V. Rodionova

Research Educational Center “Smart Materials and Biomedical Applications”, Immanuel Kant Baltic Federal University, Kaliningrad, 236041, Russia

*e-mail: pavorontsov@kantiana.ru

We presented the results of the study of a nanocomposite of polyvinylidene fluoride and cobalt ferrite nanoparticles coated with oleic acid. It is found that the nanocomposite has low porosity and highly dispersed distribution of nanoparticles in the polymer matrix, due to which it exhibits a strong effect for polymer-based magnetoelectric composites — $24.5 \text{ мВ}/(\text{см} \cdot \text{Э})$. This makes the studied material promising for use in biomedical applications as a scaffold for cell stimulation.

Keywords: polyvinylidene fluoride, cobalt ferrite, multiferroic, magnetoelectric.