

## میزان جذب امواج رادار توسط نانوذرات آهن- نیکل و نانوکامپوزیت آهن- نیکل@ پلی آنیلین تهیه شده با روش پلیمریزاسیون درجا

محمد الماسی کاشی<sup>۱</sup>، محمد حسین مکاریان<sup>۱</sup> و سیما علی خانزاده آرائی<sup>۱ و ۲</sup>

۱. پژوهشکده علوم و فناوری نانو، دانشگاه کاشان، کاشان

۲. دانشگاه فرهنگیان، تهران

(دریافت مقاله: ۱۳۹۵/۰۲/۱۸؛ دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۷/۰۷/۲۸)

### چکیده

در این تحقیق، نانوکامپوزیت‌های آهن نیکل@ پلی آنیلین (FeNi@PANI)، به منظور استفاده در جاذب‌های امواج الکترومغناطیس طی دو مرحله تهیه شدند. در مرحله اول با استفاده از روش پلی اول تک مرحله‌ای، نانوذرات آلیاژی FeNi سنتز شدند و سپس، با استفاده از روش پلیمریزاسیون درجا نانوکامپوزیت آلیاژی FeNi@PANI تهیه شد. الگوی XRD تشکیل ساختار FeNi خالص با شبکه بلوری FCC را تأیید کرد. نتایج VSM نشان داد که مغناطش اشباع نانوکامپوزیت پلیمری FeNi@PANI کاهش قابل توجهی نسبت به نانوذرات آلیاژی FeNi دارد. میزان جذب امواج میکرو در محدوده بسامدی ۸ تا ۱۲ گیگاهرتز اندازه‌گیری شد و نتایج نشان داد که وجود پلی آنیلین باعث افزایش جذب امواج توسط نانوکامپوزیت در مقایسه با آلیاژ خالص می‌شود. مقدار بیشینه اتلاف بازتابی توسط نانوکامپوزیت تهیه شده برابر با ۴- دسی‌بل معادل با ۶۰ درصد جذب اندازه‌گیری شد. پهنای باند جذب در ۳- دسی‌بل معادل ۳۵۰ مگاهرتز به دست آمد.

واژه‌های کلیدی: نانوکامپوزیت، FeNi@PANI، روش درجا، جذب امواج رادار

### ۱. مقدمه

مواد جاذب امواج الکترومغناطیس موادی هستند که انرژی یک موج را کاهش می‌دهند. هنگامی که امواج میکرو با سطح مواد جاذب برخورد می‌کنند، بسته به امپدانس آن سطح، مقداری از موج از سطح عبور کرده و وارد ماده جاذب می‌شود و مقداری از آن بازتاب می‌شود. هر چه امپدانس ماده جاذب به امپدانس هوا نزدیک‌تر باشد، مقدار موج کمتری بازتاب می‌شود. انرژی آن قسمت از موج که وارد ماده جاذب شده است بر اساس فرایندهای جذب در میدان مغناطیسی (اتلاف مغناطیسی) و

جذب امواج الکترومغناطیس در محدوده امواج مگاهرتز تا گیگاهرتز کاربردهای فراوانی دارد از جمله در کنترل آلودگی الکترومغناطیسی، محافظ‌های تداخل الکترومغناطیسی، تکنولوژی مخفی سازی و کاربردهای نوین درمانی مانند هایپرترمیا [۱-۵]. هر چه بسامد امواج الکترومغناطیس کاهش یابد، باعث افزایش طول موج و در نتیجه افزایش عمق نفوذ می‌شود که فرایند جذب این گونه امواج را متفاوت می‌سازد.

جذب در میدان الکتریکی (اتلاف دی الکتریک) کاهش می یابد. بنابراین مقدار موج برگشتی به نسبت میزان جذب کاهش می یابد. قسمت مغناطیسی موج توسط فرایندهای رزونانس مغناطیسی، پسامد مغناطیسی، جابه جایی دیواره های حوزه و جریان گردابی قابل تضعیف است و قسمت الکتریکی آن توسط فرایندهای پسامد آسایش و پسامد الکتریکی جذب می شود [۶-۹]. با ظهور علم نانو و بروز ویژگی ها و خواص جدید در نانو مواد و با توجه به ویژگی های مغناطیسی و الکتریکی مواد و کنترل این دو خصوصیت، جذب امواج در این محدوده پسامدی توسط نانوکامپوزیت ها امکان پذیر می شود.

در این تحقیق برای ساخت ماده جاذب از نانوکامپوزیت آلیاژی آهن نیکل @ پلی آنیلین استفاده شده است. آلیاژ آهن نیکل یک ماده مغناطیسی نرم محسوب می شود که از طریق فرایندهای فیزیکی به خصوص فرایند رزونانس مغناطیس باعث تضعیف میدان مغناطیسی می شود [۱۰-۱۳]. پلی آنیلین نیز یک نوع پلیمر رسانا است که به دلیل پایداری محیطی، خواص نوری، خواص الکتریکی، حسگری و ضد خوردگی در دهه های اخیر مورد توجه زیادی قرار گرفته است [۱۴-۱۹]. تاکنون در تحقیقات متعددی از پلیمر رسانای پلی آنیلین در تهیه نانوکامپوزیت های فریتی (دارای یک جز پلیمری و یک جز شامل فریت های مغناطیسی) استفاده شده است [۲۰-۲۵]. در فرایند سنتز درجا نانوکامپوزیت های بر پایه پلی آنیلین رسانا معمولاً از یک محلول اسیدی (اغلب اسید کلریدریک و یا دودسیل بنزن سولفونیک اسید) استفاده می شود که این محیط اسیدی باعث خوردگی نانوذرات آلیاژی می شود؛ به طوری که در محصول نهایی، اثری از این نانوذرات باقی نمی ماند. در این تحقیق با استفاده از نوعی اسید ترکیبی، برای اولین بار موفق به تهیه نانوکامپوزیت آلیاژی FeNi@PANI به روش درجا شدیم.

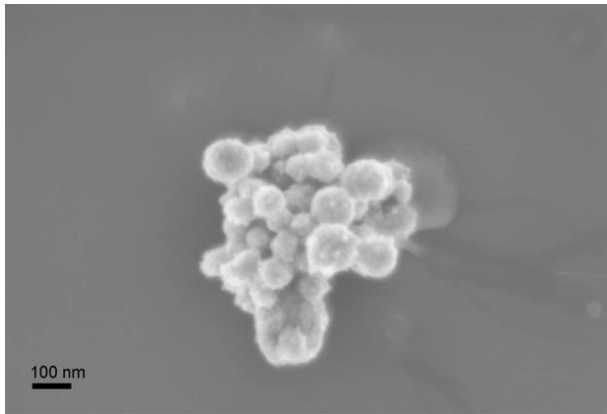
## ۲. روش انجام آزمایش

مواد مورد استفاده در این آزمایش شامل آهن (II) کلرید ( $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )، نیکل (II) کلرید ( $\text{NiCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )، سدیم

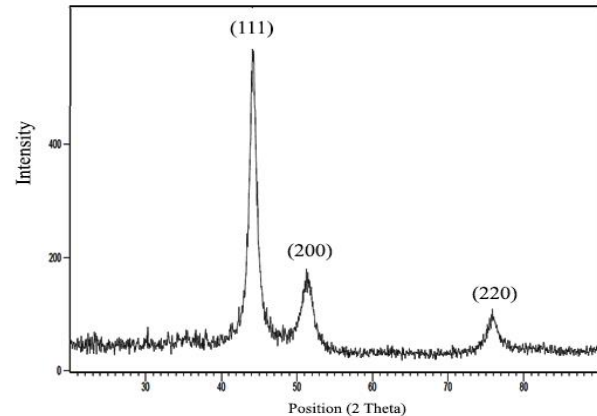
هیدروکسید، مونومر آنیلین (ANI)، آمونیم پرسولفات (APS)، فسفریک اسید و کرومیک اسید از شرکت مرک آلمان (Merck) و پروپیلن گلیکول از شرکت کابی آر هند (KBR) تهیه شده و بدون هیچ گونه خالص سازی به همان صورت دریافت شده مصرف شدند. دستگاه های مورد استفاده برای شناسایی و اندازه گیری کمی نمونه ها در این پژوهش عبارتند از: دستگاه پراش پرتو ایکس (X-ray diffractometer) با استفاده از پرتو  $\text{CuK}\alpha$  برای تعیین فاز و ثبت الگوی XRD، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) به منظور ثبت تصاویر از سطح نمونه، دستگاه مغناطش سنج نمونه ارتعاشی (VSM) برای ثبت منحنی های پسماند مغناطیسی و دستگاه تحلیلگر شبکه برداری (VNA) نیز برای ثبت نتایج اتلاف بازتابی نمونه ها در بازه پسامدی ۸ تا ۱۸ گیگاهرتز استفاده شدند.

## ۲.۱. تهیه نانوذرات آلیاژی آهن نیکل

برای تهیه نمونه های FeNi به روش پلی اول ابتدا ۲۰ میلی لیتر پروپیلن گلیکول تا دمای ۱۷۰ درجه سانتی گراد حرارت داده شد. ۱/۷ میلی مول آهن (II) کلرید (۳۳۸ میلی گرم) و ۱/۷ میلی مول نیکل (II) کلرید (۴۰۴ میلی گرم) به نسبت  $\text{Fe:Ni}=1:1$  به صورت فیزیکی با استفاده از هاون دستی به خوبی مخلوط شدند. مخلوط به دست آمده از نمک فلزات به صورت جامد داخل پروپیلن گلیکول ریخته شد و با استفاده از همزن مغناطیسی به شدت مخلوط شدند. پس از ۵ ثانیه مقدار ۲ مولار سدیم هیدروکسید معادل ۱/۶ گرم به صورت قرص های جامد به محلول اضافه شد. مشاهده شد که رنگ محلول از سبز به قهوه ای و از قهوه ای به مشکی تغییر کرد و حباب های زیادی از محلول خارج شدند. هنگامی که رنگ محلول کاملاً سیاه شد و دیگر حبابی خارج نشد، گرمکن خاموش شد. ولی همچنان همزن مغناطیسی روشن بود تا دمای محلول به دمای محیط برسد. سپس رسوب حاصل با سانتریفیوژ جدا و چندین بار با متانول شستشو داده شد تا ناخالصی های موجود در آن کاملاً حذف شود. رسوب تولید شده در دمای محیط قرار گرفت تا خشک شود.



شکل ۲. تصویر SEM مربوط به نمونه FeNi تهیه شده به روش پلی اول.



شکل ۱. الگوی XRD مربوط به آلیاژ FeNi.

تصویر SEM از آلیاژ تهیه شده در شکل ۲ ارائه شده است. مشاهده می شود که نمونه از تعدادی نانوخوشه های کروی شکل با میانگین قطر کمتر از ۱۰۰ نانومتر تشکیل شده است. در واقع، نانوذرات مغناطیسی به دلیل اندرکنش های مغناطیسی در کنار هم به صورت خوشه تجمع می کنند.

شکل ۳ حلقه پسماند نانوذرات FeNi و نانوکامپوزیت FeNi@PANI را در دمای اتاق مقایسه می کند. مغناطش اشباع نانوذرات FeNi در شکل ۳ الف برابر با ۴۹ emu/g و میدان وادارندگی آن ۵۹ Oe تعیین شد. شکل ۳ ب نشان دهنده حلقه پسماند مربوط به نانوکامپوزیت FeNi@PANI است که مغناطش اشباع آن ۰/۹ emu/g است. مشاهده می شود که مغناطش اشباع این نمونه در مقایسه با نانوذرات آلیاژی به شدت کاهش یافته است. میدان وادارندگی نانوکامپوزیت برابر با ۱۵۲ Oe است که در مقایسه با نانوذرات افزایش قابل توجهی داشته است و دلیل این افزایش فاصله گرفتن نانوذرات از یکدیگر و پخش شدن در بستر پلیمر است که برهم کنش مغناطیسی آنها را کاهش می دهد.

اتلاف بازتابی (RL) برای مواد جاذب بر اساس نظریه خط انتقال قابل محاسبه است [۲۶]:

$$RL(dB) = 20 \log \left| \frac{Z_{in} - 1}{Z_{in} + 1} \right|,$$

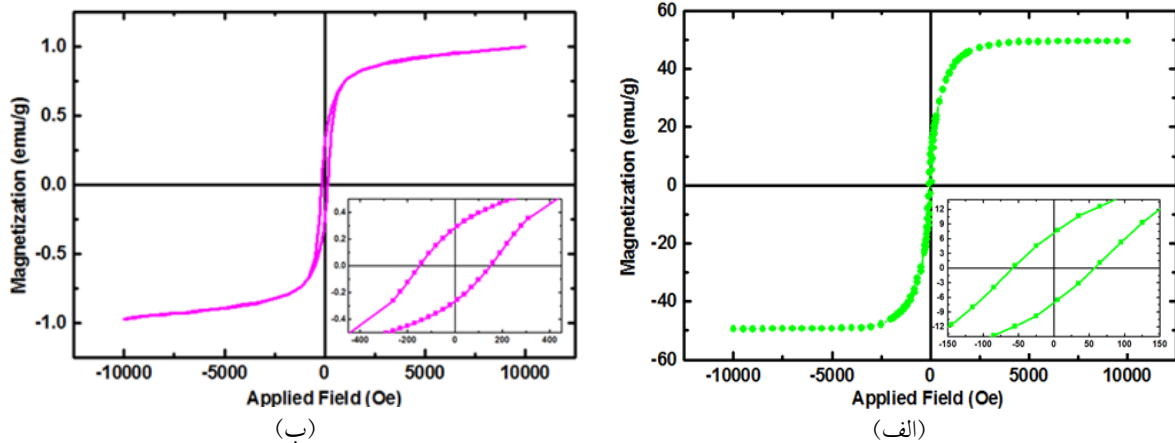
$$Z_{in} = \sqrt{\frac{\mu_r}{\epsilon_r}} \tanh \left[ j \left( \frac{\sqrt{\epsilon_r \mu_r}}{c} \right) \right] \sqrt{\epsilon_r \mu_r},$$

## ۲.۲. تهیه نانوکامپوزیت آلیاژی آهن نیکل / پلی آنیلین

۰/۰۳ گرم از پودر آلیاژی FeNi تهیه شده به ۳۰ میلی لیتر فسفریک اسید ۰/۵ مولار و کرومیک اسید ۰/۲ مولار اضافه شد و تحت دمای صفر درجه سانتی گراد (حمام آب- یخ) به مدت ۳۰ دقیقه تحت فراصوت قرار گرفت. سپس در حین هم زدن محلول با همزن مکانیکی، مقدار ۰/۲۵ میلی لیتر آنیلین به آن اضافه شد و مجدداً به مدت یک ساعت، تحت حمام آب- یخ و فراصوت قرار گرفت. سپس ۰/۶۲۷ گرم آمونیم پرسولفات در ۵ میلی لیتر آب حل شد و به صورت قطره قطره به محلول اضافه شد. محلول به مدت ۴ ساعت در این دما هم زده شد، سپس صاف شده و ۳ بار با آب مقطر و ۳ بار دیگر با متانول شسته شد. در نهایت، مدت ۲۴ ساعت در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد خشک شد.

## ۳. نتایج و بحث

شکل ۱ الگوی پراش پرتو ایکس مربوط به آلیاژ تهیه شده را نشان می دهد. الگوی XRD نمونه با کارت استاندارد شماره ۰۱۲-۰۷۳۶ تطابق دارد و سه قله اصلی طیف در ۲θ برابر ۴۴/۲۲، ۵۱/۴۱ و ۷۵/۹۲ درجه قرار دارد. نتایج نشان می دهد که ساختار نمونه، مکعبی با تقارن Fm $\bar{3}$ m است. با توجه به رابطه دمای شرر، اندازه متوسط به دست آمده برای بلورک های این نمونه برابر با ۱۲/۱ نانومتر تعیین شد.



شکل ۳. (رنگی در نسخه الکترونیکی) حلقه پسماند مربوط به (الف): FeNi، (ب): FeNi@PANI.



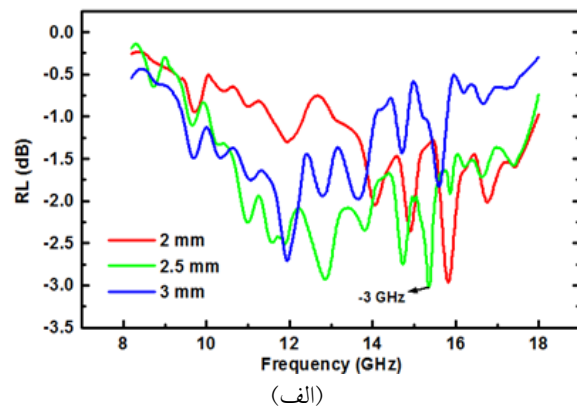
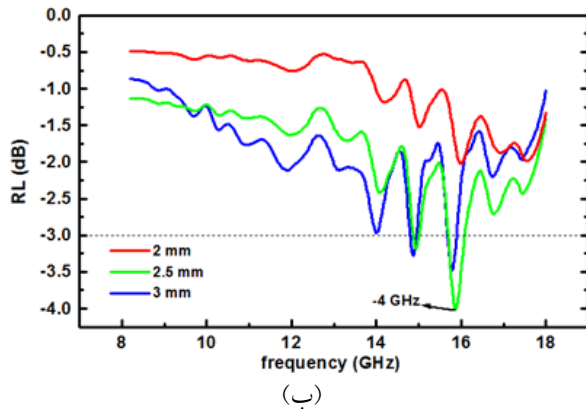
شکل ۴. (رنگی در نسخه الکترونیکی) طرح موجبر مورد استفاده برای اندازه‌گیری اتلاف بازتابی.

می‌شود و قسمتی از موج از پوشش عبور می‌کند، به انتهای موجبر اصابت می‌کند و دوباره وارد پوشش می‌شود که یا جذب می‌شود یا از پوشش عبور می‌کند. دستگاه تحلیلگر شبکه همه امواج بازتابی را دریافت و تحلیل می‌کند. خروجی این آزمایش، یک نمودار اتلافی بر حسب بسامد است که نشان می‌دهد که چه مقدار از موج ارسالی توسط پوشش، در چه بسامدی جذب شده است و چه مقدار از موج ارسالی به منبع باز می‌گردد.

در این تحقیق، به میزان ۴۰ درصد حجمی از نانوذرات و نانوکامپوزیت تهیه شده در بستر اپکسی رزین استفاده شده است. سپس آزمایش جذب توسط پوشش‌های تهیه شده با ضخامت‌های ۳، ۲/۵ و ۲ میلی‌متر انجام شد که نتایج آن در شکل ۵ آورده شده است. مقایسه دو نمودار اتلاف بازتابی به روشنی، نشان دهنده نقش پلی آنیلین در بهبود میزان اتلاف است. برای پوشش تهیه شده توسط نانوذرات آلیاژی FeNi (شکل ۵. الف) بیشینه میزان اتلاف بازتابی ۳- دسی‌بل (معادل ۵۰ درصد) در بسامد ۱۵/۳ گیگاهرتز برای ضخامت ۲/۵ میلی‌متر

که در آن  $Z_{in}$  امپدانس ورودی جاذب،  $c$  سرعت نور در فضا،  $f$  بسامد و  $d$  ضخامت لایه جاذب است.

جهت تهیه پوشش جاذب امواج میکرو و به دست آوردن اتلاف بازتابی مربوط به پوشش تهیه شده توسط دستگاه تحلیلگر شبکه (VNA)، مواد تهیه شده شامل نانوذرات و نانوکامپوزیت به میزان مشخص در بستر نگه دارنده رزین (یا پارافین) ریخته و به خوبی پخش شده و پس از آن با ابعاد  $۱۰/۱۶ \times ۲۲/۸۶$  میلی‌متر و  $۷/۹ \times ۱۵/۸$  میلی‌متر قالب گیری شدند که ضخامت آنها قابل تغییر است. قالب بزرگتر مربوط به باند X یعنی بازه بسامدی ۸ تا ۱۲ گیگاهرتز و قالب کوچک‌تر مربوط به باند Ku یعنی بازه بسامدی ۱۲ تا ۱۸ گیگاهرتز است. قالب‌های آماده شده در انتهای موجبر قرار داده شدند (شکل ۴). هنگامی که موج فرودی به نمونه اصابت می‌کند قسمتی از موج از سطح نمونه بازتاب می‌شود، قسمتی از موج وارد پوشش شده و توسط فرایندهای اتلاف مغناطیسی و اتلاف دی‌الکتریک جذب می‌شود و آن قسمت که جذب نشده است بازتاب



شکل ۵. (رنگی در نسخه الکترونیکی) نمودار جذب امواج میکرو در (الف) نانوذرات آلیاژی FeNi و (ب) نانوکامپوزیت FeNi@PANI

نانوکامپوزیت است. در ضمن مشاهده شد که میدان وادارندگی نانوکامپوزیت در مقایسه با نانوذرات افزایش قابل توجهی دارد که دلیل آن، پخش شدن نانوذرات در میان رشته‌های پلیمر و کاهش اندرکنش بین آنهاست. با توجه به نتایج مشاهده شد که نانوکامپوزیت به عنوان جاذب امواج الکترومغناطیسی در مقایسه با نانوذرات مغناطیسی منفرد بهتر عمل می‌کند به گونه‌ای که، بیشینه اتلاف بازتابی پوششی به ضخامت ۲/۵ میلی‌متر شامل این نانوکامپوزیت برابر با ۴- دسی‌بل در بسامد ۱۵/۸ گیگاهرتز و پهنای باند آن در ۳- دسی‌بل برابر با ۳۵۰ مگاهرتز اندازه‌گیری شد.

### قدردانی

مؤلفین از دانشگاه کاشان به دلیل ارائه حمایت مالی برای انجام این کار قدردانی می‌کنند.

به دست آمد. در حالی که در پوشش تهیه شده توسط نانوکامپوزیت آلیاژی FeNi@PANI (شکل ۵. ب) بیشینه اتلاف بازتابی ۴- دسی‌بل (معادل ۶۰ درصد) در بسامد ۱۵/۸ گیگاهرتز برای ضخامت ۲/۵ میلی‌متر اندازه‌گیری شد. همچنین مشخص شد که پهنای باند جذب در ۳- دسی‌بل برابر با ۳۵۰ مگاهرتز اندازه‌گیری شد.

### ۴. نتیجه‌گیری

در این تحقیق، نانوذرات آلیاژی FeNi به روش پلی‌اول تک مرحله‌ای سنتز شدند. سپس، نانوکامپوزیت آلیاژی FeNi@PANI به روش درجا در حضور نانوذرات FeNi تهیه شدند. با توجه به نتایج VSM، مغناطش اشباع نانوکامپوزیت تا مقدار ۰/۹ emu/g در مقایسه با مغناطش اشباع نانوذرات (۴۹ emu/g) کاهش یافته است که دلیل آن وجود ماده غیرمغناطیسی پلی‌آنیلین در

### مراجع

6. N Spaldin, "Magnetic Materials Fundamentals and Applications", 2<sup>nd</sup> Ed., Cambridge University Press (2010).
7. S Ruan, B Xu, H Suo, F Wu, S Xiang, and M Zhao, *J. Magn. Mater* **212** (2000) 175.
8. D Ding, Y Wang, X Li, R Qiang, P Xu, W Chu, X Han, and Y Du, *Carbon* **111** (2017) 722.
9. F Wen, F Zhang, J Xiang, W Hu, S Yuan, and Z Liu, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **343** (2013) 281.
10. S J Yan, L Zhen, C Y Xu, J T Jiang, and W Z Shao, *Journal of Physics D: Applied Physics* **43** (2010)
1. S L Saville, B Qi, J Baker, R Stone, R E Camley, K L Livesey, L Ye, T M Crawford, and O T Mefford, *Journal of Colloid and Interface Science* **424** (2014) 141.
2. O Veiseh, J W Gunn, and M Zhang, *Advanced Drug Delivery Reviews* **62** (2010) 284.
3. L Liang, X Guo, Z Bai, B Zhao, and R Zhang, *Powder Technology* **319** (2017) 245.
4. C S Kumar and F Mohammad, *Advanced Drug Delivery Reviews* **63** (2011) 789.
5. K Zhang, X Gao, Q Zhang, T Li, H Chen, and X Chen, *Journal of Alloys and Compounds* **723** (2017) 912.

19. N Gandhi, K Singh, A Ohlan, D Singh, and S Dhawan, *Composites Science and Technology* **71** (2011) 1754.
20. J Deng, C He, Y Peng, J Wang, X Long, P Li, and A S Chan, *Synthetic Metals* **139** (2003) 295.
21. P Liu, Y Huang, and X Zhang, *Synthetic Metals* **201** (2015) 76.
22. M Wang, G Ji, B Zhang, D Tang, Y Yang, and Y Du, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **377** (2015) 52.
23. S W Phang, M Tadokoro, J Watanabe, and N Kuramoto, *Polymers for Advanced Technologies* **20** (2009) 550.
24. T Ting, R P Yu, and Y Jau, *Materials Chemistry and Physics* **126** (2011) 364.
25. C Yang, J Du, Q Peng, R Qiao, W Chen, C Xu, Z Shuai, and M Gao, *Journal of Physical Chemistry B* **113** (2009) 5052.
26. B Lu, X L Dong, H Huang, X F Zhang, X G Zhu, J P Lei, and J P Sun, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **320**, 6 (2008) 1106.
- 245003.
11. J Huo, L Wang, and H Yu, *Journal of Materials Science* **44** (2009) 3917.
12. S Afghahi and A Shokuhfar, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **370** (2014) 37.
13. Y Feldman, A Puzenko, and Y Ryabov, *Advances in Chemical Physics* **133** (2006) 1.
14. M Rahimi-Nasrabadi, M Hosein Mokarian, M R Ganjali, M Almaci Kashi, and S Alikhanzadeh Arani, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* (2018) <https://doi.org/10.1007/s10854-018-9320-9>.
15. M Almasi-Kashi, M Hossein Mokarian, and S Alikhanzadeh-Arani, *Journal of Alloys and Compounds* **742** (2018) 413.
16. Y He and L Jianhua, *Reactive and Functional Polymers* **67**, 5 (2007) 476.
17. M Oyharçabal, O Thomas, F Marie-Pierre, L Sabrina, G Etienne, and V alérie, *Composites Science and Technology* **74** (2013) 107.
18. P Zhang, X U Han, L L Kang, R Qiang, W W Liu, and YC Du, *RSC Adv.* **3** (2013) 12694.