

سنتز هیبرید نانوکامپوزیت کایرال نیکل دار بر پایه‌ی گرافن اکسید، نانولوله‌ی کربنی تک دیواره و پلی آنیلین: شناسایی، بررسی ساختار نانوکامپوزیت و مطالعه‌ی خاصیت جذب امواج رادار

محمدجواد تقی‌زاده*⁺

گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه جامع امام حسین (ع)، تهران، ایران

سید سلمان سید اقصی

مرکز مواد پیشرفته، دانشکده فنی مهندسی، دانشگاه جامع امام حسین (ع)، تهران، ایران

کیوان امیرپور

دانشکده شیمی، دانشگاه مازندران، بابلسر، ایران

چکیده: در این پژوهش، نانوکامپوزیت کایرال نیکل داری سنتز شد که خاصیت رادارگریزی را به واسطه‌ی توانایی جذب امواج مایکروویو دارا می باشد. در سنتز این نانوکامپوزیت، نخست گرافن اکسید سنتز شده به روش هومر با پارافنیلین دی آمین وارد واکنش شد و سپس با استفاده از نمک های دی آزونیوم، پیوند کربن - کربن بین گرافن اکسید اصلاح شده و نانولوله کربنی تک دیواره برقرار شد. پس از آن در حضور این هیبرید تهیه شده، پلیمریزاسیون آنیلین در محیط اسیدی و با استفاده از آمونیوم پراکسی سولفات به عنوان آغازگر انجام شد که نتیجه‌ی آن تولید نانوکامپوزیت بر پایه‌ی گرافن اکسید، نانولوله‌ی کربنی تک دیواره و پلی آنیلین بود. در ادامه دوپینگ این نانوکامپوزیت در محلول آمونیاکی، سپس شستن و خشک کردن دوپینگ نانوکامپوزیت با تارتاریک اسید کایرال، نانوکامپوزیت کایرال را ایجاد کرد. پس از آن یون های نیکل با استفاده از هیدرازین به عنوان احیاکننده بر روی نانوکامپوزیت کایرال بارگذاری شد. شناسایی همه مواد سنتزی با طیف فرسرخ انجام شد و نتیجه‌ها نشان از موفقیت آمیز بودن سنتز نانوکامپوزیت کایرال نیکل دار بود. برای بررسی ساختاری و ریخت شناسی ترکیب‌های سنتزی از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) استفاده شد. خاصیت بلوری ترکیب‌های سنتزی نیز با پراش اشعه ایکس (XRD) مورد بررسی قرار گرفت. سرانجام نیز خاصیت جذب امواج مایکروویو کامپوزیت نهایی مورد بررسی قرار گرفت.

واژه‌های کلیدی: نانوکامپوزیت کایرال؛ گرافن اکساید؛ نانولوله‌ی کربنی تک دیواره؛ پلی آنیلین.

KEYWORDS: Chiral nano composite; Graphene oxide; Single wall carbon nanotube; Poly aniline.

+E-mail: mohammadjavadtaghizadeh31@yahoo.com

*عهدہ دار مکاتبات

مقدمه

فناوری رادار گریزی با افزایش قابلیت زنده ماندن سامانه‌ها به طراحی سناریوهای بسیار مؤثر و کارآتر می‌انجامد. این فناوری قابلیت تاکتیکی بسیار زیادی به نیروهای نظامی می‌دهد. قابلیت نفوذ در مناطقی که با شبکه راداری متراکم و سایت‌های بسیار موشک‌های زمین به هوا (SAM) محافظت شده اند از دستاورد های این فناوری است. جنگنده‌های رادارگریز، موشک‌های رادارگریز و کشتی‌های رادارگریز می‌توانند به کابوسی غیرقابل مقابله برای دشمن تبدیل شوند. همین قضیه توجیه‌گر بودجه‌های کلانی است که مرکزهای نظامی کشورهای پیشرفته چون آمریکا، روسیه و برخی کشورهای اروپایی صرف پژوهش‌ها در این حوزه می‌کنند. استفاده از مواد جاذب رادار از سال ۱۹۳۰ میلادی، کمی پس از ظهور رادار شروع شده است. در طراحی جاذب، موادی با مکانیسم‌های کاهشی گنجانیده شده‌اند و همچنین از اپتیک‌های فیزیکی برای بهینه کردن جذب در پهنای باند گسترده استفاده شده است. بنابراین جاذب‌ها با شکل‌ها و ساختارهای متفاوت از ساختارهای هرمی ضخیم تا پوشش‌های تک لایه و چند لایه توسعه یافتند. از مواد جاذب مایکروویو در زمینه تجاری برای محفظه‌ی بدون پژواک و برای کاهش سیگنال بازتاب از ساختمان‌ها و ابر ساختارهای اطراف تأسیسات رادار استفاده شده است. فناوری متداول برای فرکانس‌های مایکروویو در حال توسعه‌ی جاذب‌ها و سطوح انتخابی فرکانس است [۱-۲]. انبوه پایان‌نامه‌ها و مقاله‌های چاپ شده در ژورنال‌ها با موضوع‌های مربوط به رادارگریزی - که همچنان هم جزء یکی از حوزه‌های روز پژوهش است - نشان دهنده‌ی اهمیت غیرقابل انکار تکنولوژی رادارگریزی برای ملت‌هاست. جاذب‌های الکترومغناطیسی بسیاری وجود دارند. در مقایسه با جاذب‌های معمول بر پایه فلز، کامپوزیت‌های پلیمرهای رسانا توجه‌های زیادی را به علت وزن سبک، انعطاف‌پذیری، تطبیق‌پذیری، مقاومت در مقابل خوردگی و فرایند پذیری صنعتی ارزان آن به خود جلب کرده اند [۳-۶]. به طور عموم خاصیت جذب امواج الکترومغناطیسی یک ماده بستگی به عامل‌های گوناگونی مانند ویژگی‌های دی‌الکتریکی، مغناطیسی، ضخامت، بازه‌ی فرکانسی و جنبه‌ی نسبت و هدایت ذاتی ماده پرکننده دارد [۷]. نانو مواد به‌خاطر کاربردهای بالقوه آن‌ها به عنوان مواد ساختاری و عملکردی بسیار مورد توجه قرار گرفتند. از زمان کشف نانولوله‌های کربنی در سال ۱۹۹۱ میلادی تاکنون توجه بر روی ویژگی‌ها و کاربردهای این مواد روز به روز بیش‌تر

شده است. ویژگی‌های مکانیکی یگانه نانولوله‌های کربنی مانند هدایت بالای آن‌ها، قطر کوچک آن‌ها، نسبت ظاهری گوناگون و استحکام و سختی مکانیکی چشمگیر این ترکیب‌ها، آن‌ها را به عنوان کاندید مناسبی برای ساخت مواد جاذب رادار به عنوان پرکننده در مقدارهای کم تبدیل کرده است [۸]. از دیگر برتری‌های بالقوه آن‌ها هدایت الکتریکی و گرمایی شان در کنار دانسیته‌ی پایین آن‌ها را می‌توان نام برد که آن‌ها را به عنوان پرکننده‌های نهایی کارآمد برای پلیمرها قرار داده است. به تازگی بسیاری از پژوهشگران کامپوزیت‌هایی از نانولوله‌های کربنی چند لایه دارای ماتریکس پلیمری مانند پلی استایرن [۹]، اپوکسی [۱۰]، پلی متیل متاکریلات [۱۱]، پلی آنیلین [۱۲]، پلی پیرول [۱۳]، پلی اورتان [۱۴]، پلی وینیل الکل [۱۵] و غیره را تهیه و کاربردهای بالقوه آن‌ها را مطالعه کردند. پلی آنیلین یکی از مهم‌ترین پلیمرهای رسانا می‌باشد زیرا منومر آن ارزان بوده، تهیه آن آسان است، هدایت بالایی دارد، ویژگی‌های الکتریکی، نوری و اپتوالکترونیکی میگانه‌ای داشته، کاربردهایی در زمینه کمو و حسگر زیستی و پوشش امواج الکترومغناطیسی دارد، ضدخوردگی بوده، در باتری‌ها و ابزار الکتروکرومیک و غشاهای نیز کاربرد دارد [۱۶]. افزون بر آن پلی آنیلین به دلیل رفتار برگشت پذیر دوپینگ و دودوپینگ اسیدی - بازی نیز بسیار خاص است [۱۷، ۱۸]. پلیمرهای کایرال بین چرخش نور قطبی به سمت راست یا چپ در وسایل اپتوالکترونیکی تفاوت قائل می‌شوند [۱۸]. امروزه از پلیمرهای کایرال در کاربردهای گسترده‌ای استفاده می‌شود. با توجه به استفاده از مواد کایرال به عنوان جاذب‌های امواج الکترومغناطیسی، *وارادان* و *همکاران* برای اولین بار گزارش کردند که پلیمرهای هادی کایرال ویژگی‌های جذبی فوق‌العاده‌ای را در مقابل امواج الکترومغناطیسی از خود نشان می‌دهند. همچنین گستره وسیعی از جاذب‌ها از ذره‌های فلزی آلومینیومی جامد یا پوسته‌های فلزی دی‌الکتریک به شکل شبه کروی (پهن شده یا دوک وار) پخش شده در ماتریکس، ساخته شده‌اند. بخش دیگری از این جاذب‌ها عبارتند از اکسید آهن، پودر آهن، پودر آلومینیوم و مس، فولاد، آب و فلز تبخیر شده، آلیاژ کرومینیوم نیکل و سیم‌های فلزی در این پژوهش ما کامپوزیت کایرالی از هیبریدهای گرافن اکساید احیا شده و نانولوله‌های کربنی تک دیواره با پلی آنیلین دوپ شده با تارتاریک اسید کایرال تهیه شد و بر روی آن نانوذره‌های نیکل را به روش احیایی با هیدرازین سوار شد و ویژگی‌های رادارگریزی آن مورد بررسی قرار گرفت.

بخش تجربی**مواد اولیه**

مواد شیمیایی که در این پروژه از آن ها استفاده شد عبارت بودند از گرافن، سدیم نیترات، نقره نیترات، باریم کلرید، اتانول، تارتاریک اسید، نانولوله کربنی تک دیواره، پرمنگنات پتاسیم، آب اکسیژنه، سدیم نیتريت، هیدروکلریک اسید، آنیلین تازه تقطیر شده، آمونیوم پراکسی سولفات، آمونیاک، نیکل (II) کلرید ۷ آب، هیدرازین هیدرات و سدیم هیدروکسید که از شرکت های فلوکا، مرک و آلدریچ خریداری شدند.

دستگاهها

دستگاهها و تجهیزاتی که در این پروژه برای اثبات ساختاری و بررسی مواد سنتزی و ویژگی های آن ها مورد استفاده قرار گرفتند عبارت بودند از طیفسنج فرسرخ، تجزیه گر ترموگراویمتری، آون خلاء، ترازوی تجزیه ای با دقت ۰/۱ میلی گرم، میکروسکوپ الکترونی روبشی، تبخیرکننده چرخان (روتاری)، سانتیفریوژ، دستگاه پراش پرتو ایکس و حمام فراصوت، نتروک آنالایزر (VNA).

بررسی ویژگی های الکترومغناطیسی نانوذره ها در بازه ی گیگاهرتز

دستگاه مورد استفاده برای اندازه گیری ویژگی های الکترومغناطیسی در این بازه، دستگاه HP-Vector Network Analyzer 8510-C بود. برای ساخت نمونه های متناسب با هر موجبر، قالب هایی از جنس مس با توجه به ابعاد هر موجبر با استفاده از دستگاه برش سیمی ساخته شدند. نمونه های مورد آزمایش کامپوزیتی از پارافین به عنوان زمینه نگهدارنده با ۹۸/۵ درصد وزنی و پودرهای سنتز شده با ۱/۵ درصد وزنی بودند. برای ساخت نمونه های کامپوزیتی نخست مقدار مشخصی پارافین در داخل شیشه کوارتز قرار داده و سپس تا دمای ذوب پارافین گرما داده شد، سپس پودر سنتز شده در دمای ذوب پارافین به آن افزوده شد و به مدت ۵ دقیقه با همزن مغناطیسی همزده شد و برای همگن شدن کامل مخلوط پودر و پارافین تحت عملیات همگن سازی با استفاده از دستگاه فراصوت قرار گرفت. همگن نمودن مخلوط پارافین و پودر از اهمیت به سزایی در یکنواختی ویژگی های ماده به دست آمده برخوردار است و بر روی ویژگی های الکترومغناطیسی، به ویژه ویژگی های جذبی ماده به دست آمده بسیار مؤثر می باشد. در نتیجه نمونه ها در این مرحله به مدت ۵ دقیقه تحت امواج فراصوت

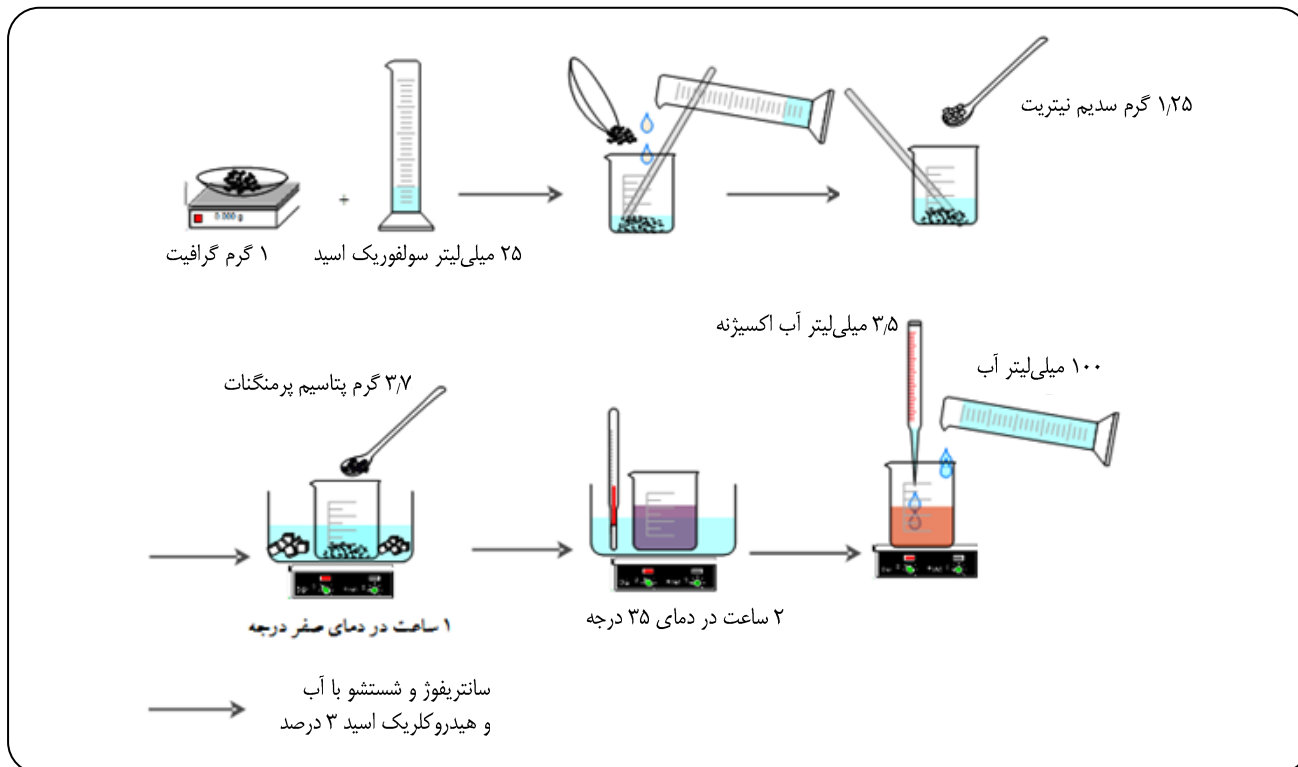
به طور کامل همگن شدند تا پس از ریخته گری و انجماد، نانوکامپوزیت به دست آمده نتیجه های قابل اعتمادی را به دست بدهد. پس از آماده سازی نمونه ها، از دستگاه آنالیز نت ورک برای انجام بررسی جذب امواج الکترومغناطیسی استفاده شد. برای این منظور، نمونه ها در مرکز موجبر مورد استفاده قرار داده شده و سپس کابل های ورودی و خروجی امواج به دو طرف موجبر متصل شدند. سپس با توجه به بازه ی مورد آزمایش، منبع موج، فرکانس متناسب را تولید و وارد موجبر نمود و سرانجام دستگاه میزان جذب موج تابیده شده و ثابت های مغناطیسی و دی الکتریکی را اندازه گیری کرد.

سنتز گرافن اکسید

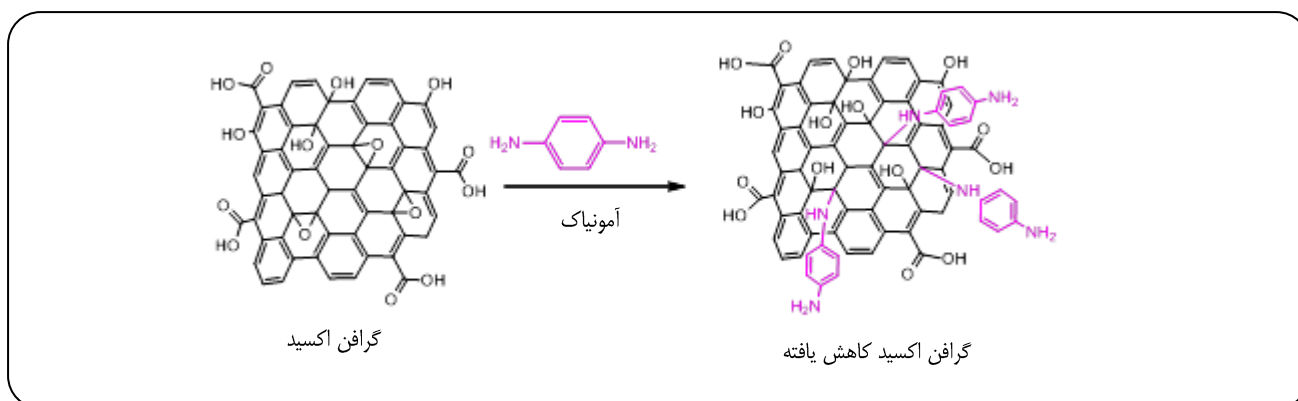
۱ گرم گرافیت را به همراه ۲۵ میلی لیتر سولفوریک اسید به بشر ۲۵۰ میلی لیتری منتقل و هم زده شد، سپس ۱/۲۵ گرم سدیم نیترات به آن افزوده شده و به مدت یک ساعت در حمام صفر درجه به هم خورد. سپس ۳/۷ گرم پتاسیم پرمنگنات طی ۲ ساعت به بشر افزوده شد. سپس دما تا ۳۵ درجه سلسیوس افزایش داده شد و ۲ ساعت برای انجام واکنش در همین وضعیت ماند، آنگاه ۰/۱ لیتر آب سرد و ۳/۵ میلی لیتر آب اکسیژنه ۳۰٪ به آن افزوده شد. رسوب سانتیفریوژ شده و چند بار با آب مقطر و هیدروکلریک اسید ۳٪ شستشو داده شد تا زمانی که محلول بالای رسوب، با افزودن $BaCl_2$ هیچ گونه رسوبی از $BaSO_4$ نشان نداد. سپس با آب مقطر شسته شد تا زمانی که تست $AgNO_3$ منفی شود. سپس رسوب های به دست آمده جمع و در آون ۸۰ درجه به میزان ۲۴ ساعت ماند تا به طور کامل خشک شود [۱۹].

سنتز گرافن اکسید عامل دار کاهش یافته

۸۰ میلی گرم از گرافن اکسید سنتز شده در ۱۵ میلی لیتر آب یون زدایی شده در بالن ۲۵ میلی لیتری تحت امواج فراصوتی به مدت ۱ ساعت قرار گرفت تا به طور کامل در آب پخش شود. سپس ۸۰۰ میلی گرم از پارافینیل دی آمین و ۴۸۰ میکرو لیتر محلول آمونیاک به ظرف واکنش افزوده شد و مخلوط واکنش به مدت ۶ ساعت در دمای ۹۵ درجه سلسیوس بازچرخانی شد. پس از آن جامد سیاه رنگ با استفاده از کاغذ صافی پلی تترا فلئوئورو اتیلن (۰/۲۲ میکرومتری) جمع آوری شد و چندین بار با اتانول همراه با قرار دادن تحت امواج فراصوت شسته شد تا پارافینیل دی آمین اضافی خارج شود. سرانجام فرآورده ی به دست آمده در آون ۶۰ درجه سلسیوس به مدت ۲۴ ساعت خشک شد [۲۰].



شکل ۱- طرح شمای سنتز گرافن اکسید.

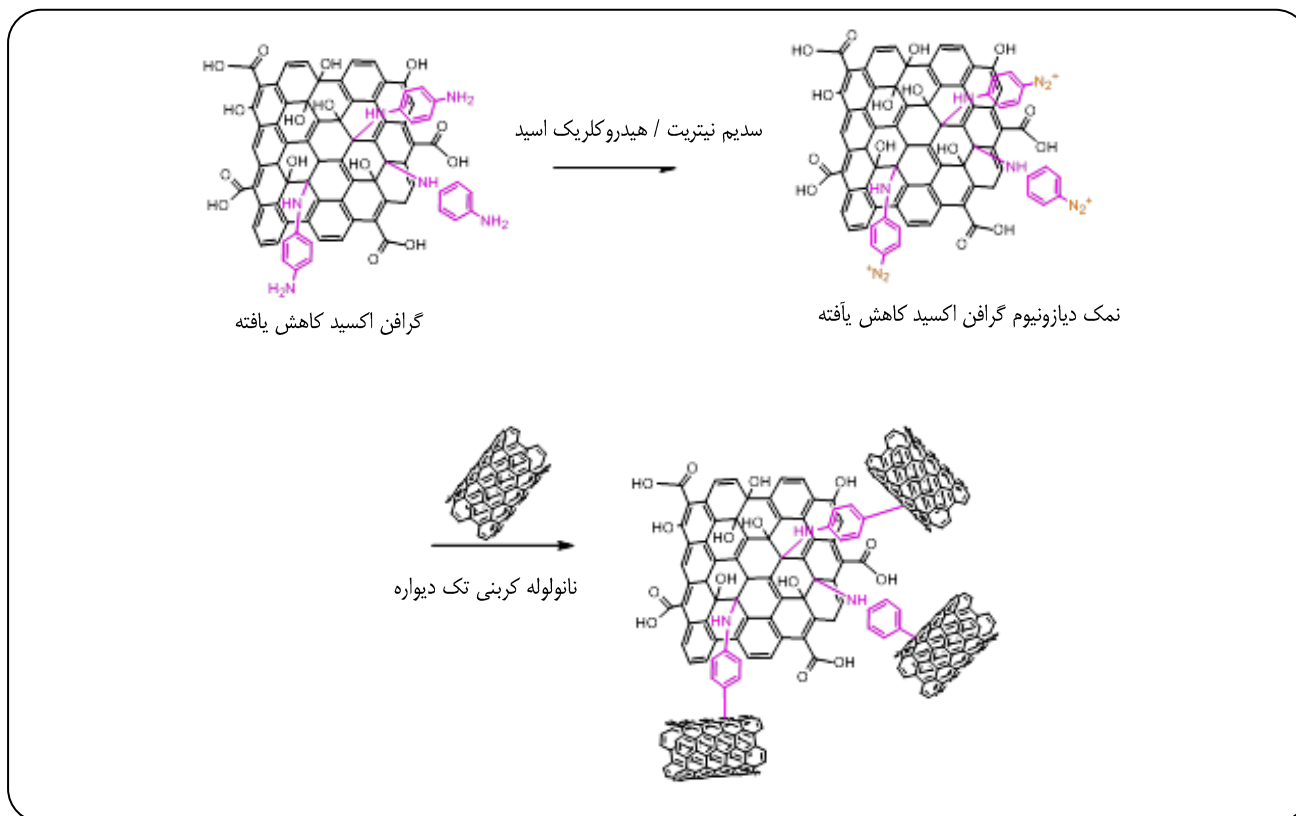


شکل ۲: سنتز گرافن اکسید عامل دار کاهش یافته

محیط اسیدی (PH = ۶) شد. سپس واکنش تحت گاز نیتروژن تا دمای ۷۵ درجه سلسیوس گرما داده شد تا رادیکال آزاد ایجاد شود و در مرحله بعد با نانو لوله کربنی تک دیواره در طول واکنش جاروب شود تا هیبرید گرافن اکسید کاهش یافته - نانولوله کربنی تک دیواره را تشکیل دهد. پس از یک شب ماندن در این شرایط فراورده صاف شد و با هیدروکلریک اسید شسته شد تا آمین‌های واکنش نداده به نمک محلول در آب تبدیل شده و خارج شوند. سرانجام فراورده‌ی به دست آمده با آب شستشو داده شد

سنتز هیبرید گرافن اکسید عامل دار کاهش یافته - نانولوله کربنی تک دیواره (Hybrid)

در این واکنش هیدروکلریک اسید % ۳۷ قطره قطره به مخلوط گرافن اکسید کاهش یافته (۰٫۰۷ گرم) و سدیم نیتريت (۱٫۲۶ گرم) افزوده شد و در دمای ۰ تا ۵ درجه سلسیوس به مدت ۲ ساعت بهم خورد. پیش از افزودن SWCNT به مخلوط واکنش، ۰٫۰۷ گرم از آن با فراصوت پخش شده و برای حذف کاتالیست‌ها با افزودن هیدروکلریک اسید و آمونیاک،



شکل ۳- سنتز هیبرید گرافن اکسید عامل دار کاهش یافته - نانولوله کربنی تک دیواره.

آلاینده زدایی (دوپانت زدایی) کامپوزیت هیبرید گرافن اکسید عامل دار کاهش یافته - نانولوله کربنی تک دیواره / پلی آنیلین

۳/۴ گرم از ترکیب Hybrid- PANI Composite تهیه شده در مرحله پیشین، به بشر دارای ۲۰۰ میلی لیتر محلول آمونیاک ۳٪ افزوده شد و اجازه داده شد تا به مدت ۱۲ ساعت در دمای اتاق به هم بخورد تا بدون هرگونه آلاینده اسیدی شود. پس از آن مخلوط صاف شده و در آن با دمای ۸۰ درجه سلسیوس به مدت ۸ ساعت خشک شد (۲/۸ گرم) [۲۲].

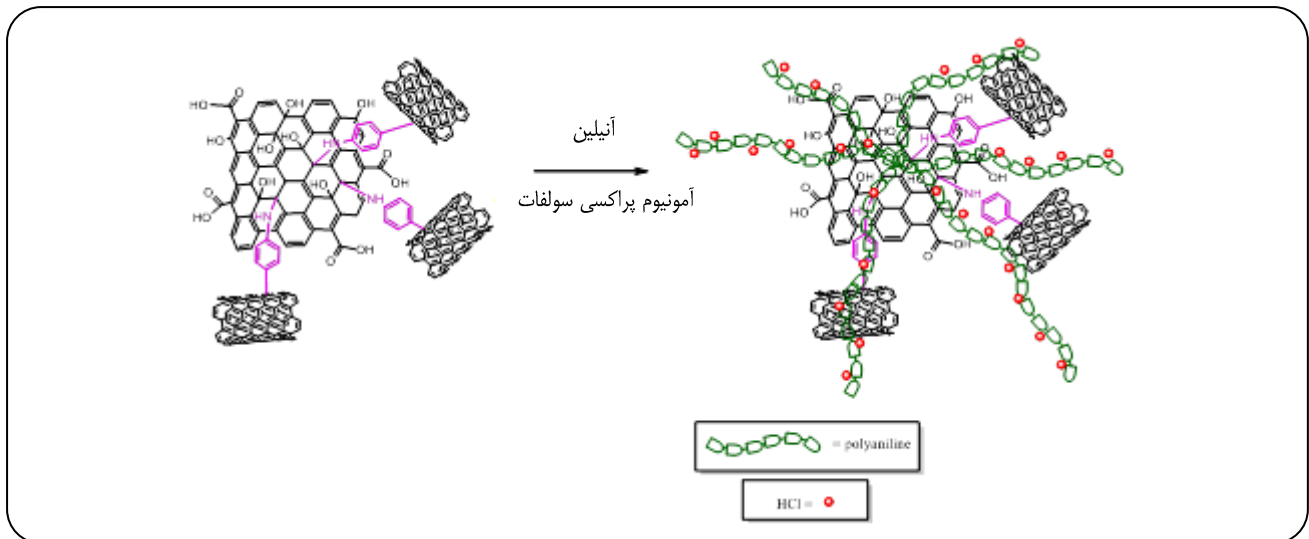
سنتز کامپوزیت هیبرید گرافن اکسید عامل دار کاهش یافته - نانولوله کربنی تک دیواره / پلی آنیلین کایرال (Chiral Composite)

برای تهیه کامپوزیت کایرال، ۲ گرم از ترکیب Hybrid- PANI Composite که دیگر بدون هرگونه دوپانت یا آلاینده‌ای شده است، به بشر دارای ۵ گرم تارتاریک اسید (+) و ۱۰۰ میلی لیتر آب افزوده شد و به مدت ۳۶ ساعت در دمای اتاق به هم خورد تا ترکیب مورد نظر به دست آید. پس از آن مخلوط واکنش صاف شده و با آب و اتانول شستشو داده شد. جامد به دست آمده

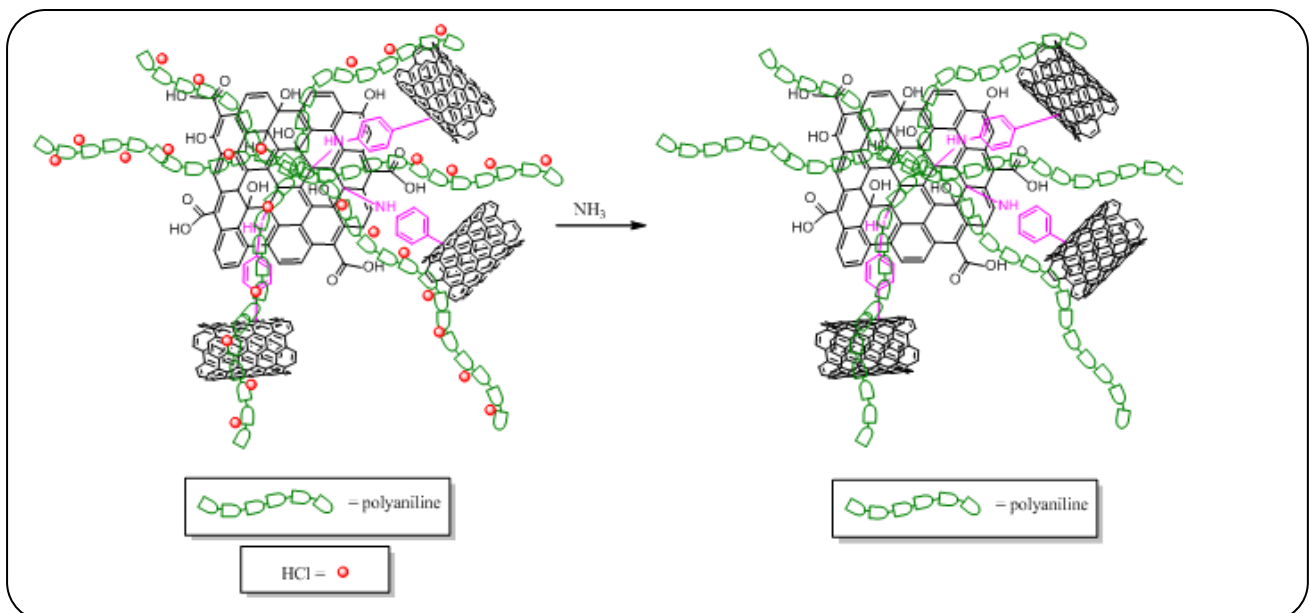
تا نمک‌ها و فرآورده‌ها ناخواسته حذف شوند. سپس رسوب به دست آمده در آن خلاء ۵۰ درجه به مدت ۶ ساعت خشک شد [۲۱].

سنتز هیبرید کامپوزیت گرافن اکسید عامل دار کاهش یافته - نانولوله کربنی تک دیواره / پلی آنیلین (Hybrid- PANI composite)

۰/۲ گرم از هیبرید تهیه شده در مرحله قبل در ۱۰ میلی لیتر آب اسیدی ۱ مولار در بالن ۵۰ میلی لیتری دارای مگنت افزوده شد و به مدت نیم ساعت در حمام فراصوت قرار گرفت تا ترکیب به طور کامل پخش شود سپس ۶/۴ گرم از آنیلین تازه تقطیر شده به مخلوط بالا افزوده و بالن در حمام یخ قرار داده شد. پس از آن محلول اسیدی آمونیوم پراکسی سولفات (۱۱/۴ گرم APS + ۵۰ میلی لیتر HCl ۱ مولار) طی مدت نیم ساعت قطره قطره به ظرف واکنش افزوده شد و اجازه داده شد تا یک شب در همین وضعیت (یخ تا دمای اتاق) به هم بخورد. پس از آن رسوب سبز - سیاه صاف شده و با آب و اتانول شستشو داده شد و پس از خشک شدن در آن با دمای ۸۰ درجه سلسیوس به مدت ۳ ساعت توزین شد (۳/۴ گرم) [۲۱].



شکل ۴- سنتز کامپوزیت هیبرید گرافن اکسید عامل دار کاهش یافته - نانولوله کربنی تک دیواره/ پلی آنیلین (Hybrid- PANI composite).



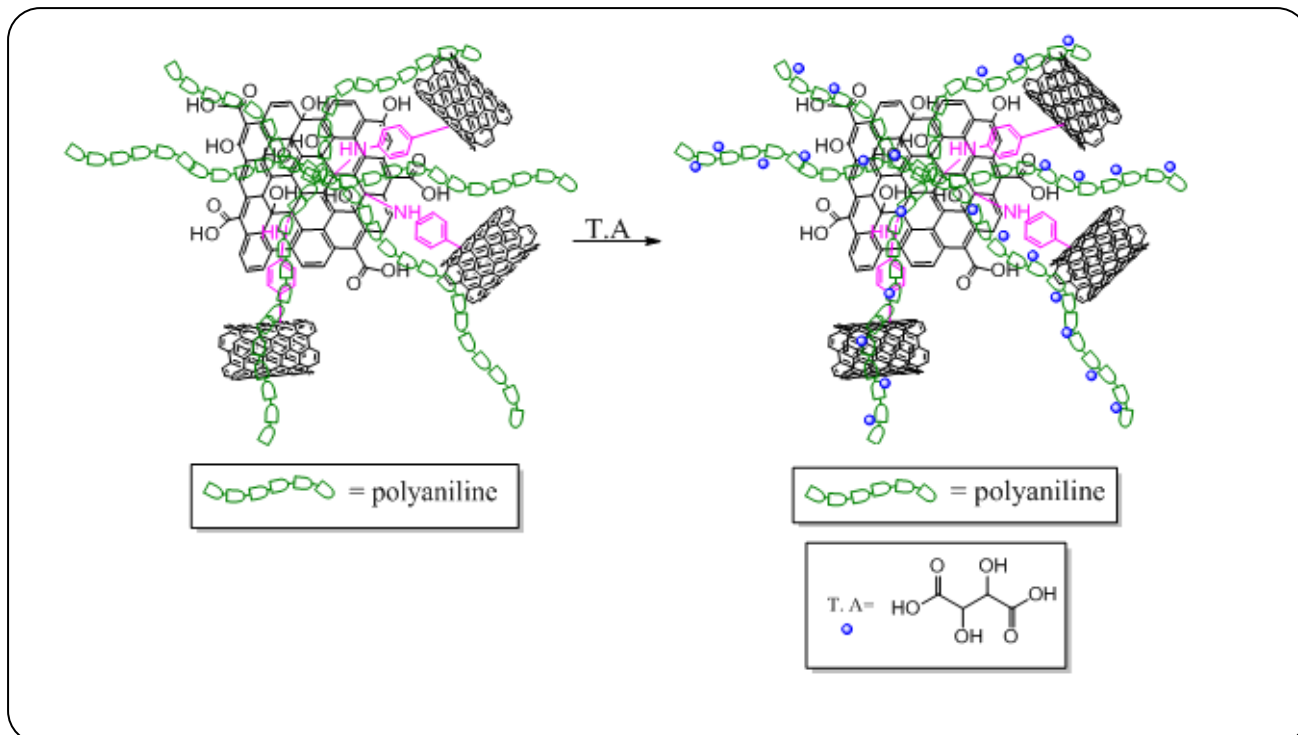
شکل ۵- آلایند زدایی (دوپانت زدایی) کامپوزیت هیبرید گرافن اکسید عامل دار کاهش یافته - نانولوله کربنی تک دیواره/ پلی آنیلین

افزوده شد و به مدت ۱۵ دقیقه تحت موج فراصوت قرار گرفت. سپس محلول قلیایی هیدرازین (شامل ۱٫۵ میلی لیتر هیدرازین هیدرات ۸۰٪ و ۰٫۳ گرم هیدروکسید سدیم) قطره قطره به مخلوط واکنش افزوده شد و اجازه داده شد تا مخلوط واکنش به مدت ۳ ساعت در دمای ۷۰ درجه سلسیوس به هم بخورد. پس از آن مخلوط واکنش صاف و با آب شستشو داده شد. در پایان رسوب به دست آمده به مدت ۸ ساعت در دمای ۸۰ درجه سلسیوس خشک شد (۱/۷ گرم) [۲۴].

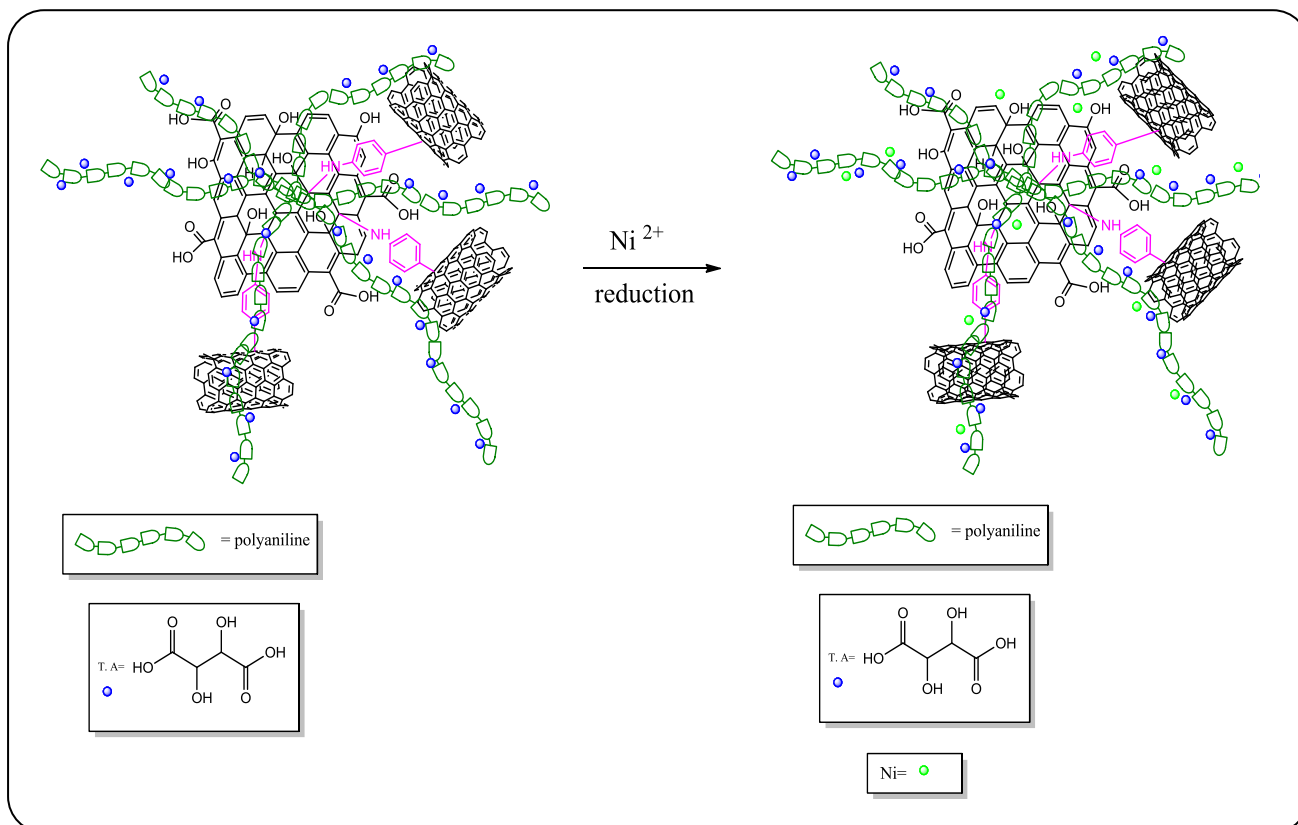
به مدت ۸ ساعت در آون با دمای ۸۰ درجه سلسیوس قرار داده شد تا به طور کامل خشک شود (۲/۵ گرم) [۲۳].

سنتز کامپوزیت کایرال بارگذاری شده با فلز نیکل (Ni @ Chiral Composite)

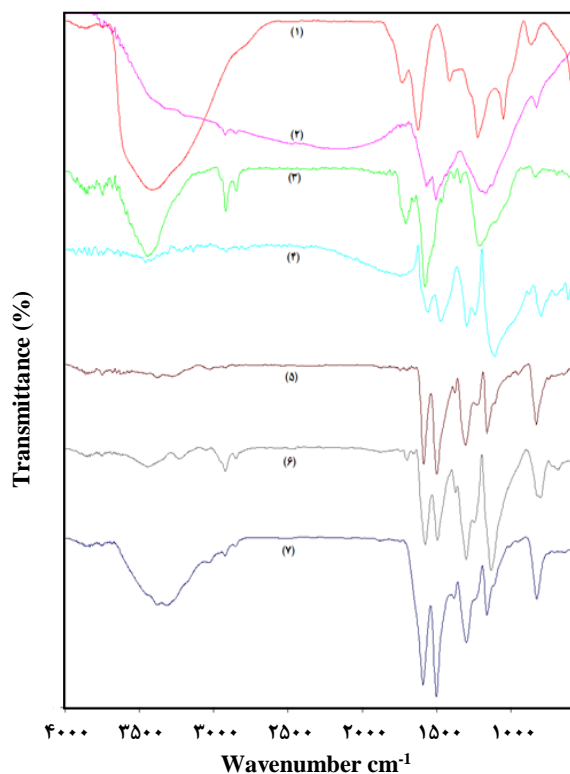
برای بارگذاری کامپوزیت کایرال با فلز نیکل به صورت زیر عمل شد: ۱٫۵ گرم از کامپوزیت کایرال به بالن ۵۰ میلی لیتری دارای ۰٫۶۴۵ گرم از نیکل (II) کلرید ۷ آبه و ۲۵ میلی لیتر آب مقطر



شکل ۶ - سنتز کامپوزیت هیبرید گرافن اکسید عامل دار کاهش یافته - نانولوله کربنی تک دیواره/ پلی آنیلین کایرال (Chiral Composite).



شکل ۷ - سنتز کامپوزیت کایرال بارگذاری شده با فلز نیکل (Ni @ Chiral Composite).



شکل ۸ - طیف فرسرخ (۱) گرافن اکسید، (۲) گرافن اکسید عامل‌دار کاهش یافته، (۳) هیبرید گرافن اکسید عامل‌دار کاهش یافته - نانولوله کربنی تک دیواره، (۴) کامپوزیت هیبرید گرافن اکسید عامل‌دار کاهش یافته - نانولوله کربنی تک دیواره/ پلی آنیلین، (۵) کامپوزیت هیبرید گرافن اکسید عامل‌دار کاهش یافته - نانولوله کربنی تک دیواره/ پلی آنیلین ددوپانت شده، (۶) کامپوزیت هیبرید گرافن اکسید عامل‌دار کاهش یافته - نانولوله کربنی تک دیواره/ پلی آنیلین کایرال، (۷) کامپوزیت کایرال بارگذاری شده با فلز نیکل.

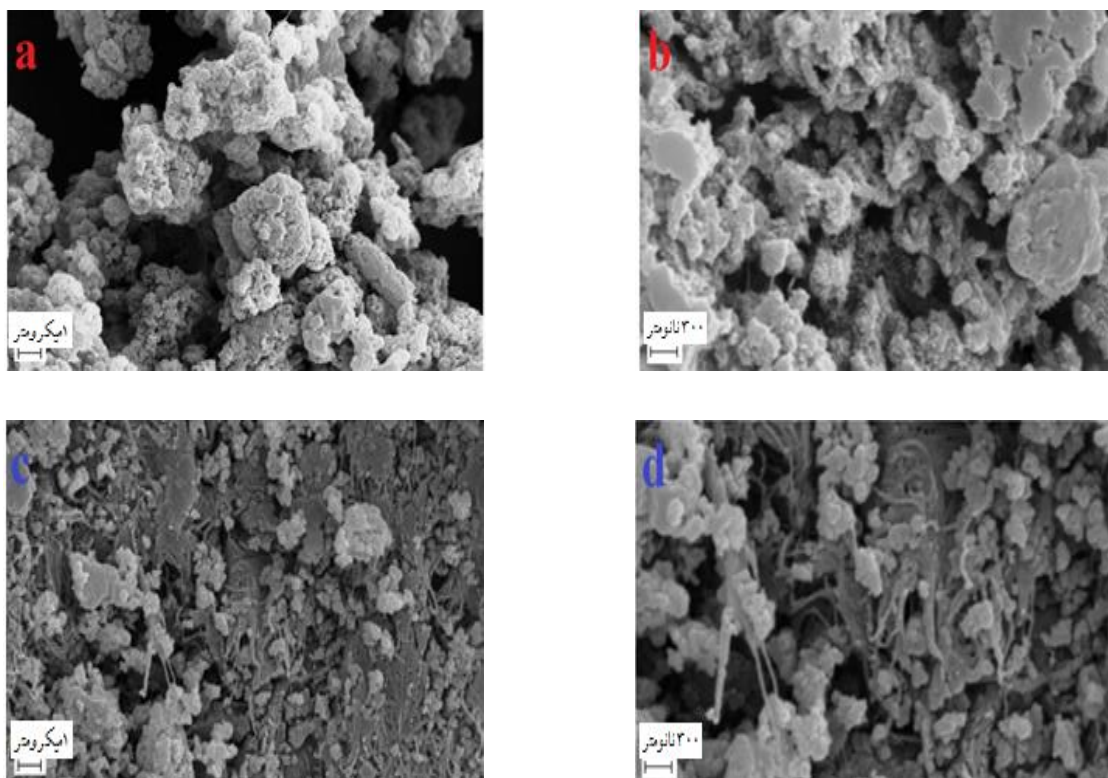
و به عبارتی تجمع یا کلوخه شدن اتفاق افتاده است و در بهترین حالت دارای اندازه‌هایی در حدود ۱۰۰ نانومتر می‌باشد. اما تصویبرهای SEM کامپوزیت کایرال نیکل‌دار (c,d) شاید به علت این‌که در جریان ساخت آن از امواج فراصوتی برای پخش شدن استفاده شده است کامپوزیت را از حالت کلوخگی درآورده و اندازه‌های کامپوزیت نیز کاهش یافته (به زیر ۱۰۰ نانومتر رسیده است) و نانولوله‌های کربنی که پایه اولیه‌ی این کامپوزیت می‌باشد نمود بهتری پیدا کرده‌اند.

طرح زیر الگوی مربوط به پراش اشعه ایکس را برای کامپوزیت کایرال و کامپوزیت کایرال نیکل‌دار نشان می‌دهد. با دیدن الگوهای پراش پرتو ایکس مشخص است که هر دو کامپوزیت

نتیجه‌ها و بحث

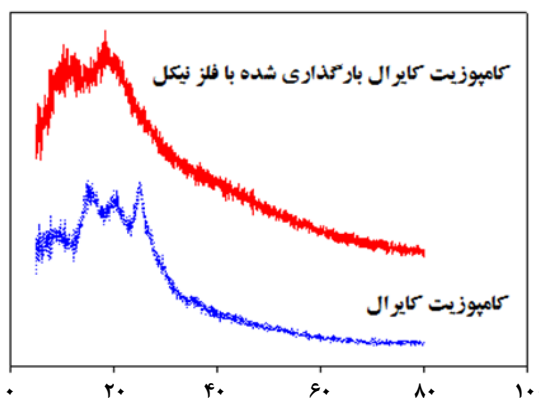
در بررسی طیف فرسرخ گرافن اکسید کاهش یافته با پارافینیلن دی آمین مشخص است که پهن شدن پیک در ناحیه حدود ۱۲۰۰، ۱۵۰۰ و ۱۶۰۰ بر سانتی‌متر به ترتیب مربوط به پیوند های اتری موجود در گرافن اکسید، حلقه های آروماتیک پارافینیلن دی آمین و پیوند های دوگانه‌ی باقیمانده موجود در گرافن اکسید می‌باشد. در طیف فرسرخ هیبرید گرافن اکسید - نانولوله تک دیواره نیز مشخص است که افزون بر حفظ پیک‌های مواد اولیه اندکی جابه‌جایی به سمت اعداد موجی بالاتر وجود دارد که این می‌تواند نشانی از برقراری موفقیت آمیز اتصال بین ورقه‌های گرافن اکسید و نانولوله‌ها باشد. ضمن این‌که پیک‌های موجود در اعداد موجی ۱۷۰۹، نزدیک ۳۰۰۰ و ۳۴۴۳ به ترتیب می‌تواند مربوط به گروه‌های کربوکسیلیک اسید سطح گرافن اکسید، کربن - هیدروژن‌های آلیفاتیک روی ورقه های گرافن اکسید و نانولوله‌ها و همچنین OH و NH های موجود باشد. با دیدن طیف فرسرخ کامپوزیت پلی آنیلین با هیبرید گرافن اکسید - نانولوله پیک هایی در اعداد موجی ۵۰۳، ۵۸۸، ۷۹۸، ۱۲۴۱، ۱۲۹۷، ۱۴۷۵ و ۱۵۶۱ شدت یافته و همچنین ظاهر می‌شوند که می‌توانند مربوط به سنتز موفقیت آمیز پلی آنیلین در بستر هیبرید باشند. پس از دوپینگ کردن کامپوزیت تهیه شده به علت این‌که پیوندهای هیدروژنی به واسطه‌ی خروج دوپانت هیدروکلریک اسید از بین می‌روند، سایر پیوندها تمرکز الکترونی پیدا کرده و به سمت اعداد موجی بالاتر جابه‌جا می‌شوند که این نشان دهنده‌ی آن است که دوپینگ به‌خوبی انجام شده است. پس از دوپینگ کردن کامپوزیت با تارتاریک اسید کایرال به روشنی در طیف فرسرخ آن دیده می‌شود که پیک‌هایی در حدود ۱۱۳۴ و ۱۷۰۰ بر سانتی‌متر ظاهر شده‌اند که مربوط به گروه‌های اتری و کربوکسیلیک اسید تارتاریک اسید می‌باشند. در طیف کامپوزیت کایرال بارگذاری شده با نیکل به روشنی مشخص است که نیکل سوار شده بر روی کامپوزیت احتمالاً با گروه های اسیدی و الکیلی تارتاریک اسید کمپلکس شده است که پیک مربوط به آن‌ها کاهش شدت یافته و یا به‌طور کلی حذف شده است.

مطالعه‌ی ریخت شناسی و اندازه ذره‌های نانوکامپوزیت‌های تهیه شده با استفاده از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) انجام گرفته است. تصویبرهای SEM کامپوزیت کایرال (a,b) به‌خوبی نشان می‌دهد که پوشش یکنواختی از پلی آنیلین بر سطح نانوکامپوزیت نانولوله کربنی - گرافن اکسید ایجاد شده است



شکل ۸ - تصویرهای SEM مربوط به کامپوزیت کایرال (a,b) و کامپوزیت کایرال نیکل دار (c,d).

از نمودار جذب بر می آید که هرگاه نمونه های تهیه شده (۳۳: ۶۶ / نمونه : پارافین) ضخامت بیشتری داشته باشند توانایی جذب امواج میکروویو بیشتری دارند و با کاهش ضخامت این توانایی کاهش می یابد. در مورد کامپوزیت کایرال با ضخامت ۹،۴۷ میلی متر بیشترین میزان جذب در فرکانس حدود ۸،۵ گیگا هرتز اتفاق می افتد. اما در مورد کامپوزیت کایرال نیکل دار با ضخامت ۹،۳ میلی متری به تقریب سه پیک جذب وجود دارد که حدود ۹،۳، ۱۰ و ۱۰،۵ گیگا هرتز می باشند که شدت این جذبها در فرکانسهای بیشتر افزایش می یابد و در ۱۰،۵ گیگا هرتز به بیشترین میزان خود می رسد. وجود پیکهای بسیار جذبی در یک نمونه نشان دهنده ی رفتار رزونانسی آن می باشد و از آنجا که این خاصیت در مواد بسیار هادی پدیدار می شود [۲۵] می توان نتیجه گرفت که کامپوزیت کایرال نیکل دار دارای هدایت الکتریکی بالایی هم می باشد. از نمودار اتلاف بازتابی^(۱) نیز می توان متوجه شد که هر دو نمونه توانایی این را دارند که افتی در بازتاب امواج میکروویو ایجاد نمایند.



شکل ۹- الگوی مربوط به پرتو اشعه ایکس کامپوزیت کایرال و کامپوزیت کایرال نیکل دار.

ماهیت به تقریب شبه بلوری دارند که شاید به علت وجود پایه های نانولوله ای و صفحه های گرافن اکسیدی در کامپوزیت می باشد، چرا که پلی آنیلین تهیه شده به روش اکسایشی شیمیایی دارای ساختار بی شکل یا آمورف می باشد.

(1) Rflection loss

نمونه‌ها با ضخامت کم‌تر در گستره امواج ۸-۱۲ گیگا هرتز جذبی حدود ۲- تا ۵- دسی‌بل دارند اما در همین گستره امواج نمونه‌ها با ضخامت بیش‌تر جذب شاخصی در فرکانس‌های خاص‌تر دارند بدین ترتیب که کامپوزیت کایرال با ضخامت ۹،۴۷ میلی‌متر در حدود فرکانس ۸،۵ گیگاهرتز اتفاق می‌افتد اما برای کامپوزیت کایرال نیکل دار با ضخامت ۹،۳ میلی‌متر این افت بیشینه فرکانس در حدود ۱۰،۵ گیگا هرتز اتفاق می‌افتد. افتی که در کامپوزیت کایرال نیکل دار اتفاق می‌افتد بیشتر از کامپوزیت کایرال بدون نیکل می‌باشد، بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که بارگذاری نیکل در کامپوزیت کایرال افزون بر افزایش خاصیت رزونانسی این کامپوزیت در جذب امواج میکروویو هم این کامپوزیت را کارآمدتر کرده است. این افزایش جذب هم می‌تواند به علت این باشد که اندازه ذره‌ها در کامپوزیت کایرال نیکل دار به علت این که در مرحله ساخت آن از امواج فراصوت استفاده شده است کوچک‌تر شده و میزان جذب را افزایش داده است.

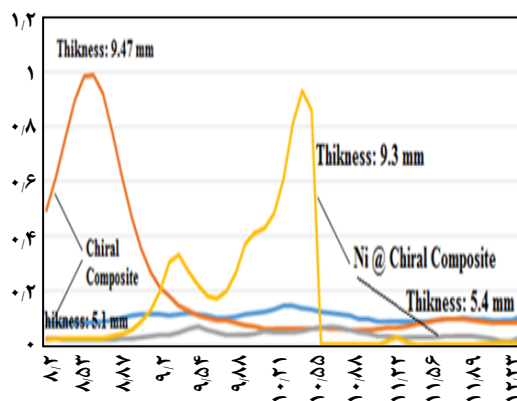
نتیجه‌گیری

در این پروژه کامپوزیتی تهیه شد که بر پایه گرافن اکسید، نانولوله کربنی تک دیواره و پلی‌آنیلین دارای دوپانت کایرال تارتاریک اسید می‌باشد که با نانوذره‌های نیکل بارگذاری شده است. شناسایی و بررسی ساختار کامپوزیت به دست آمده با استفاده از طیف فروسخ، میکروسکوپ الکترونی روبشی و پراش پرتو ایکس انجام شد. در عکس‌های SEM مشخص شد که نانوکامپوزیت به دست آمده دارای اندازه‌هایی زیر ۱۰۰ نانومتر می‌باشد. همچنین پراش پرتو ایکس نشان داد که نانوکامپوزیت تهیه شده ساختار نیمه بلوری تا آمورف دارد. مطالعه جذب امواج میکروویو نشان داد که نانوکامپوزیت دارای خاصیت جذب بسیار خوبی در فرکانس حدود ۱۰،۵ گیگا هرتز می‌باشد و با توجه به این که اتلاف بازتابی در آن دیده شد، می‌تواند به‌عنوان گزینه خوبی برای اهداف رادار گریزی مورد استفاده قرار گیرد.

قدردانی

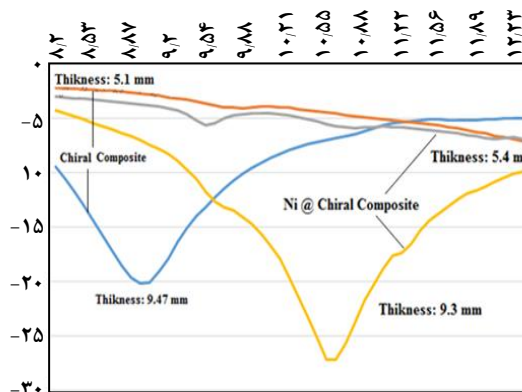
نویسندگان از همکاری گروه شیمی و مرکز علم و فناوری مواد پیشرفته دانشگاه امام حسین (ع)، در این کار پژوهشی تشکر می‌نمایند.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۶/۲ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۷/۲۴



فرکانس (گیگا هرتز)

شکل ۱۰- نمودار جذب کامپوزیت کایرال و کامپوزیت کایرال نیکل دار.



فرکانس (گیگا هرتز)

شکل ۱۱- نمودار اتلاف انعکاس کامپوزیت کایرال و کامپوزیت کایرال نیکل دار.

میزان جذب و همچنین پهنای باند زیاد می‌تواند ناشی از پلاریزاسیون شدید در فصل مشترک هادی - عایق و اثر ضعیف جریان گردابی باشد. با کنترل اندازه ذره‌ها و ضخامت پوشش می‌توان میزان جذب را کنترل کرد. با افزایش اندازه ذره میزان جذب کم می‌شود، زیرا با افزایش اندازه ذره‌ها مقدار فصل مشترک بین ذره‌های هادی و زمینه عایق کم می‌شود، در نتیجه ϵ کاهش می‌یابد. همچنین با افزایش اندازه ذره‌های اثرهای ناشی از جریان گردابی در ذره‌های افزایش یافته و در نتیجه μ در بازه میکروویو کاهش می‌یابد. افت انعکاس برای هر دو نمونه با ضخامت‌های گوناگون وجود دارد که این بدان معناست که هر دو نمونه با ضخامت‌های گوناگون توانایی جذب امواج میکروویو را دارند. اما قابل درک است که

مراجع

- [1] Vinoy K. J., Jha, R. M., [Trends in Radar Absorbing Materials Technology](#), *Sadhana*, **20**(5): 815-850 (1995).
- [2] Petrov V. M., Gagulin V. V., [Microwave Absorbing Materials](#), *Inorganic Materials*, **37**(2): 93-98 (2001).
- [3] Joo J., Lee C.Y., [High Frequency Electromagnetic Interference Shielding Response of Mixtures and Multi-layer Films Based on Conducting Polymers](#), *Journal of Applied Physics*, **88**: 513-518. (2000).
- [4] Xiang C. S., Pan Y. B., Liu X. J., Sun X. W., Shi X. M., Guo J. K., [Microwave Attenuation of Multiwalled Carbon Nanotube-Fused Silica Composites](#), *Applied Physics Letters*, **87**: Article ID: 123103. (2005).
- [5] Yang Y. L., Gupta M. C., Dudley K. L., Lawrence R. W., [Conductive Carbon Nanofiber-Polymer Foam Structures](#), *Advanced Materials*, **17**: 1999-2003 (2005).
- [6] Bryning M. B., Islam M. F., Kikkawa J. M., Yodh A. G., [Very Low Conductivity Threshold in Bulk Iso-tropic Single-Walled Carbon Nanotube-Epoxy Composites](#), *Advanced Materials*, **17**: 1186-1191 (2005).
- [7] Chung D.D.L., [Electromagnetic Interference Shielding Effectiveness of Carbon Materials](#). *Carbon*, **39**: 279-285 (2001).
- [8] Liu, Z. F., Bai G., Huang Y., Ma Y. F., Du F., Li F. F., Guo T. Y., Chen Y. S., [Reflection and Absorption Contributions to The Electromagnetic Interference Shielding of Single-Walled Carbon Nanotube/Polyurethane Composites](#), *Carbon*, **45**: 821-827 (2007).
- [9] McCrary-Dennis M., Jasim U. M., Okenwa I. O., [Synthesis and Characterization of Polystyrene Carbon Nanotube Nanocomposite for Utilization in the Displaced Foam Dispersion Methodology](#), *Composites Part B: Engineering*, **98**: 484-495 (2016).
- [10] Mikhalchan A., Gspann T., Windle A., [Aligned Carbon Nanotube-Epoxy Composites: The Effect of Nanotube Organization on Strength, Stiffness, and Toughness](#), *Journal of Materials Science*, **51**(22): 10005-10025 (2016).
- [11] Chen J. L., Lu T. L., Lin Y. C., [Multi-Walled Carbon Nanotube Composites with Polyacrylate Prepared for Open-Tubular Capillary Electrochromatography](#), *Electrophoresis* **31**(19): 3217-3226 (2010).
- [12] Cao Y., Smith P., Heeger A. J., [Counter-Ion Induced Processibility of Conducting Polyaniline and of Conducting Polyblends of Polyaniline in Bulk Polymers](#). *Synthetic Metals*, **48**: 91-97 (1992).
- [13] Schnoor T. I., Vainio U., Shao L.H., Lilleodden E.T., Müller M., Schreyer A., Schulte K., Fiedler B., [Nanostructured MWCNT/Polypyrrole Actuators with Anisotropic Strain Response](#), *Advanced Engineering Materials*, **18**(4): 597-607 (2016).

- [14] Run-ping J., Li D., Na T., Xin-yao H., Mao-song H., [Synthesis and Characterization of CNT/Thermoplastic Polyurethane Composites with a High-Toughness](#), *New Carbon Materials*, **30** (4): 378-384. (2015).
- [15] Liu L., Barber A. H., Nuriel S., Wagner H. D., [Mechanical Properties of Functionalized Single-Walled Carbon-Nanotube/Poly\(Vinyl Alcohol\) Nanocomposites](#), *Advanced Functional Materials*, **15**: 975-980 (2005).
- [16] MacDiarmid, A.G., Epstein, A. J., [Secondary Doping in Polyaniline](#), *Synthetic Metals*, **69**: 85-92 (1995).
- [17] Ding S.J., Zhang C.L., Yang M., Qu X.Z., Lu Y.F., Yang Z.Z., [Template Synthesis of Composite Hollow Spheres Using Sulfonated Polystyrene Hollow Spheres](#), *Polymer*, **47**: 8360-8366 (2006).
- [18] Huang J. X., Kaner R. B. A., [General Chemical Route to Polyaniline Nanofibers](#), *Journal of the American Chemical Society*, **126**: 851-855 (2004).
- [19] Hummers W. S., Offeman R. E., [Preparation of Graphitic Oxide](#), *J Am Chem Soc*, **80**(6): 1339-1342 (1958).
- [20] Hong T. K., Lee D. W., Choi H. J., Shin H. S., Kim B. S., [Transperent, Flexible Conducting Hybrid Multi Layer Thin Films of Multiwall Carbon Nanotubes with Graphene Nanosheets](#). *ACS Nano*, **4**: 3861-3868. (2010).
- [21] Moumita K., Anil K., [Multifunctional Hybrid Materials Based on Carbon Nanotube Chemically Bonded to Reduced Graphene Oxide](#), *J. Phys. Chem. C*, **117**: 25865-25875 (2013).
- [22] Bauhofer W., Josef Z. K., [A Review and Analysis of Electrical Percolation in Carbon Nanotube Polymer Composites](#), *Composites Science and Technology*, **69**(10), 1486-1498 (2009).
- [23] Jiaoqiang Z., Changming S., Tiezheng J., Guanglei W., Kaichang K., [Preparation and Microwave Absorbing Characteristics of Multi-Walled Carbon Nanotube/Chiral-Polyaniline Composites](#), *Open Journal of Polymer Chemistry*, **4**: 62-72 (2014).
- [24] Wei Z., Zhiming Z., Meixiang W., [Formation Mechanism of Self-Assembled Polyaniline Micro/nanotubes](#), *Langmuir*, **18**(3): 917-921 (2002).
- [25] Wang C., Han X., Xu P., Zhang X., Du Y., Hu S., Wang X., [The Electromagnetic Property of Chemically Reduced Graphene Oxide and Its Application as Microwave Absorbing Material](#), *Applied Physics Letters*, **98**(7): 072906 (2011).