



تهیه و مشخصه یابی نانوکامپوزیت نانو لوله کربنی - تیتانات باریم/سیلیکا به روش سل-ژل و بررسی خواص حفاظتی آن در برابر امواج الکترومغناطیس

محمدرضا توحیدی فر^{۱*} | رسول ملک فر^۲

^۱ گروه مهندسی مواد و متالورژی، دانشکده مهندسی، دانشگاه زنجان، زنجان
^۲ گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه تربیت مدرس، تهران

چکیده: در این پژوهش روش سل-ژل جهت سنتز نانوکامپوزیت نانولوله کربنی - تیتانات باریم/سیلیکا به کار گرفته شد. فرآیند سنتز با استفاده از مقادیر مختلف MWCNT (۲، ۴، ۶ و ۸ درصد وزنی) انجام شد. میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، تفرق اشعه ایکس (XRD)، طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR)، آنالیز حرارتی همزمان (STA)، رفتار دی الکتریک و تاثیر حفاظت تداخلی امواج الکترومغناطیس (Electro-Magnetic Interference Shielding Effectiveness) که با EMI SE بیان می شود، جهت مشخصه یابی نانوکامپوزیتها مورد استفاده قرار گرفتند. نتایج نشان داد که EMI SE نانوکامپوزیت های سنتز شده نسبت به نمونه مشابه که از روش های دیگر تهیه شده، بهبود یافته که ناشی از اختلاط و توزیع همگن نانولوله ها در بین ذرات است. همچنین مقدار EMI SE کامپوزیت با ضخامت ۱/۵ میلیمتر که شامل ۸ درصد وزنی MWCN بوده و در دمای ۷۵۰ °C سینتر شده بیش از ۲۸ dB بدست آمد که نشان دهنده قابلیت ماده برای جذب امواج در محدوده مایکروویو است. اندازه دانه نانوکامپوزیت نیز حدود ۹۷ نانومتر بدست آمد.

واژگان کلیدی: نانوکامپوزیت، سل-ژل، نانو لوله کربنی، خواص دی الکتریک

tohidifar@znu.ac.ir

جذابیت های خواص مکانیکی، حرارتی و الکتریکی دریاچه جدیدی خصوصا برای توسعه و ساخت کامپوزیت های نوین شامل کامپوزیت های نانولوله کربن- پلیمر، کامپوزیت های نانولوله کربن- فلز و کامپوزیت های نانولوله کربن- سرامیک گشوده است [۱-۵].

امروزه بسیاری از ابزارآلات و تجهیزات مدرن مرتبط با ردیاب های الکترونیکی و انواع مختلف سامانه های مخابرات بی سیم جهت تبادل اطلاعات در محدوده فرکانس رادیویی کار می کنند. اخیرا مطالعه ای در مورد اثرات مضر امواج با فرکانس رادیویی روی کاربران تلفن همراه صورت گرفته و مشخص شده است که احتمال ابتلا به بیماری سرطان، بیماری های قلبی و عروقی و

۱- مقدمه

در طی سالیان اخیر، نانولوله های کربنی (CNT) به عنوان گروهی از مواد کربنی تک بعدی با ویژگی های خاص نظیر خواص الکتریکی بالا و نسبت طول به قطر بالا توسعه یافته اند [۱-۳]. ساختار منحصر به فرد نانولوله های کربنی منجر به ایجاد کاربردهایی به عنوان تقویت کننده مکانیکی، ادوات نیمه هادی در ابزارآلات نانومقیاس، مواد نمایش گر، مواد ذخیره ساز هیدروژن و حسگرهای هوشمند شده است که همگی ناشی از ساختارهای لوله ای و خواص الکترونیکی کنترل شده آن است.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۰۲/۲۲

زمستان ۱۳۹۷ | شماره چهارم | سال پنجم

۳۳۵

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۱۱/۰۷

همکارانش می باشد که این نتایج تایید کننده پخش همگن و یکنواخت تر نانولوله های کربنی در تهیه این نانوکامپوزیت به روش سل-ژل می باشد.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد و تجهیزات

به منظور تهیه نمونه های مختلف نانوکامپوزیت های نانولوله کربنی- تیتانات باریم/ سیلیکا، از مواد اولیه زیر استفاده شد: نانولوله کربنی چند دیواره عامل دار شده با گروه کربوکسیل (COOH) با خلوص بالای ۹۹٪ و قطر متوسط ۲۰-۳۰ nm (۲۰-۳۰ nm) تهیه شده از شرکت پیشگامان نانومواد ایرانیان، پودر تیتانات باریم متعلق به شرکت مرک آلمان، تترا اتیل اورتوسیلیکات (TEOS) متعلق به شرکت مرک آلمان جهت سنتز سیلیکا، سدیم دو دسیل سولفونات (SDS) متعلق به شرکت مرک آلمان به عنوان سورفکتانت، اتانول جهت تهیه محیط اختلاط و نیز حلال برای TEOS، اسید کلریدریک جهت تنظیم pH در فرآیند سل-ژل و آب جهت انجام هیدرولیز TEOS.

۲-۲- روش انجام آزمایش

ترکیب نمونه های مختلف کامپوزیت با درصد ثابت ۵۰٪ تیتانات باریم و درصد های متفاوت MWCNT (۲، ۴، ۶ و ۸٪ وزنی) انتخاب شدند. نمودار گردشی مراحل مختلف سنتز نانوکامپوزیت در شکل ۱ نشان داده شده است. ابتدا مقادیر محاسبه شده ای از تترا اتیل اورتو سیلیکات (TEOS) به نسبت حجمی یکسان داخل اتاتول حل شده و مقدار مشخصی از آب جهت هیدرولیز TEOS به سیستم اضافه گردید. سپس مقادیر محاسبه شده ای از نانولوله کربنی به داخل سامانه اضافه گردید. جهت غلبه بر توده ای شدن و انباشتگی نانولوله ها مقدار بسیار کمی سدیم دودسیل سولفونات (SDS) موسوم به پراکنده ساز نیز به مخلوط اضافه شد. جهت پخش کامل و باز شدن و جدا شدن ذرات نانولوله کربنی از یکدیگر، از فرآیند فراصوت (فراصوت پروبی و یا حمامی با توان های ۵۰، ۱۰۰ و ۲۰۰ وات) به مدت ۱ ساعت استفاده گردید. در ادامه، سامانه از دستگاه فراصوت خارج شده و سل سیلیکا به همراه نانولوله های کربنی جهت اختلاط مناسب، توسط

اختلالات عصبی در صورت تابش طولانی مدت این امواج وجود دارد. بنابراین ادوات و مواد حفاظتی در مقابل تداخل امواج الکترومغناطیس (EMI) که بتوانند انسان را از اثرات مضر این امواج محافظت نموده و بخش زیادی از این امواج را جذب کنند، از اهمیت ویژه ای برخوردارند. انواع مختلفی از مواد مانند فلزات، کامپوزیت های کربنی، پلیمرهای رسانا، پلیمرهای با پرکننده های هادی و مواد مغناطیسی جهت کاربردهای حفاظتی در مقابل امواج الکترومغناطیس بررسی شده اند. اخیراً کامپوزیت های بر پایه کربن، نانولوله های کربنی، گرافیت، کربن سیاه، فیبرهای کربنی و گرافن به دلیل خواص الکتریکی خوب آنها به عنوان پرکننده در مواد EMI بسیار مورد توجه قرار گرفته اند [۶].

از طرف دیگر سرمایه های تیتانات باریم نوعی از مواد پروسکایتی و مهم الکترونیکی هستند که به طور گسترده در سنسورهای پیزوالکتریک، فروالکتریک ها و ادوات اپتیکی غیرخطی مورد استفاده قرار می گیرند [۷ و ۸]. این کاربردهای پیشرفته ناشی از نفوذپذیری بالا و ویژگی های انتقالی مناسب فروالکتریک به پارالکتریک این سرمایه می باشد. بر پایه این خواص، کامپوزیت MWCNT/BaTiO₃ را می توان به عنوان ماده ای جهت کاربرد در جاذب های امواج میکروویو و حفاظ های تداخلی الکترومغناطیس (EMI) با ویژگی های میرایی خاص در نظر گرفت.

Qing و همکاران [۹] کامپوزیت نانولوله کربنی- تیتانات باریم/سیلیکا را با استفاده از روش اختلاط دو مرحله ای و با افزودن سیلیکای کلئیدی به مخلوط نانولوله کربنی و تیتانات باریم تهیه کردند و گزارش کرده اند که این ماده قابلیت مناسبی جهت کاربرد به عنوان حفاظ تداخلی الکترومغناطیس در محدوده امواج الکترومغناطیس دارد. با توجه به مشکل بودن توزیع یکنواخت و اختلاط همگن نانولوله کربنی در داخل پودر تیتانات باریم و سیلیکا و با عنایت به اینکه خواص عالی حفاظ الکترومغناطیسی عمدتاً ناشی از توزیع و پخش عالی و مناسب نانولوله های کربنی در زمینه تیتانات باریم و سیلیکا می باشد، در این پژوهش روش سل-ژل به عنوان روشی مناسب جهت سنتز این نانوکامپوزیت در نظر گرفته شد. نتایج حاصله نشان داد که میزان EMI نانو کامپوزیت سنتز شده در این روش به مراتب بیشتر از میزان گزارش شده در مقاله پژوهشی Qing و

همزن مغناطیسی به مدت ۱۵ دقیقه مخلوط شده و هم زمان مقدار مشخصی از تیتانات باریم به مخلوط سل اضافه گردید. به این ترتیب اجزای نانوکامپوزیت به طور همگن و یکنواخت داخل



شکل ۱: نمودار گردشی از مراحل مختلف تهیه نانوکامپوزیت.

سل سیلیکا پخش شدند. سامانه بدست آمده مجدداً به مدت ۱ ساعت تحت فرآیند فراصوت (پروبی و یا حمامی با توان های مذکور در بالا) قرار گرفته و در ادامه مقدار کمی اسید نیتریک به عنوان کاتالیزور جهت هیدرولیز سریع TEOS به سامانه اضافه می شود. در این مرحله، اختلاط شدید سامانه توسط همزن مغناطیسی انجام شده و هم زمان دمای آن نیز افزایش می یابد (۶۰-۶۵°C) تا فرآیند ژل شدن تسریع گردد. بعد از حدود ۲ ساعت همزدن، مخلوط حاصل تبدیل به ژل همگن و یکنواخت (سیاه رنگ) شده و تمامی نانولوله ها و ذرات تیتانات باریم در

داخل شبکه ژل به صورت همگن و یکنواخت محبوس می شوند. سپس ژل حاصل به مدت یک روز در دمای اتاق پیر شده (Age) تا اصطلاحاً به عمل بیاید. سرانجام ژل پیر شده در یک در دمای ۱۱۰°C به مدت ۲۴ ساعت خشک شده و پودر نانوکامپوزیتی نانولوله کربنی- تیتانات باریم/ سیلیکا بدست آمد. پودر کامپوزیتی خشک شده به صورت دیسک هایی با قطر حدود ۰/۵ ± ۳۲ میلیمتر و ضخامت ۰/۵ ± ۳ میلیمتر تحت فشار ۴۰۰ Mpa پرس شده و سپس قرص های خام در بازه دمایی ۶۰-۷۵°C به مدت ۲ ساعت تحت اتمسفر نیتروژن در یک کوره تیوبی عملیات حرارتی شدند تا به طور همزمان فرآیند کلسیناسیون و تف جوشی کامپوزیت ها انجام شود.

به منظور مطالعه رفتار حرارتی نمونه های سنتز شده، از دستگاه آنالیز حرارتی همزمان STA با مشخصات NETZSCH STA 409 PC/PG استفاده شد. دماهای مربوط به تحولات، توسط روش گرماسنجی روبشی افتراقی (DSC) و درصد کاهش وزن نمونه ها متناظر با هر یک از این تحولات توسط روش سنجی حرارتی (TG) تعیین شد. محدوده دمایی استفاده شده در این آنالیز، ۲۵-۹۰۰°C و حرارت دهی با نرخ ۱۰ درجه بر دقیقه انجام شد.

جهت بررسی نوع فازهای تشکیل شده در نمونه نانوکامپوزیتی، از روش تفرق اشعه ایکس و به کمک دستگاه Philips X-pert با تیوب α Co استفاده شد. همچنین جهت تعیین میانگین اندازه دانه های نانوکامپوزیت، با استفاده از طیف های XRD از فرمول شرر طبق رابطه زیر استفاده شد [۱۰ و ۱۱]:

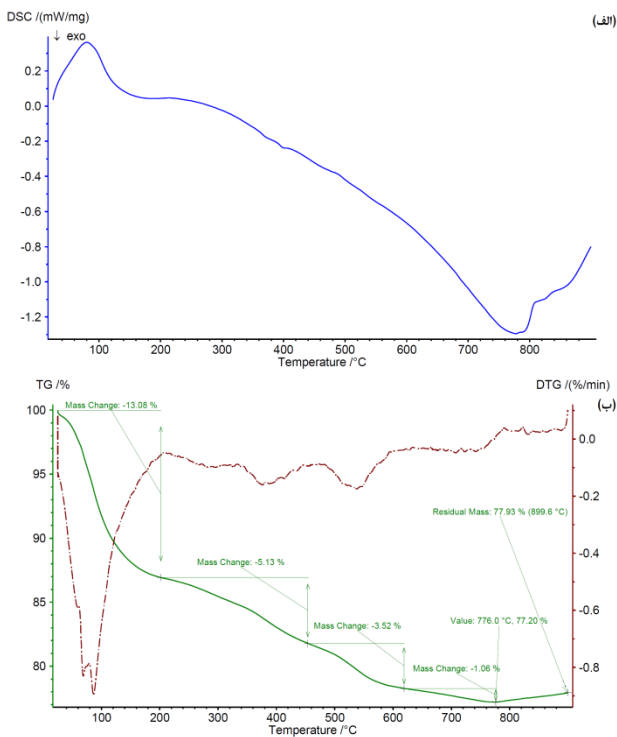
$$D = k \lambda / B \cos \theta \quad (1)$$

که در آن D اندازه متوسط دانه، λ طول موج اشعه x (1.5406 \AA)، k ضریب ثابت (۰/۹)، θ زاویه تفرق و B پهناى قله تفرق در نصف شدت بیشینه آن می باشد. برای محاسبه B ، از تقریب گوسین طبق فرمول زیر استفاده شد:

$$B^2 = B_{meas}^2 - B_{ins}^2 \quad (2)$$

که در آن B_{meas} پهناى قله در نصف شدت بیشینه مربوط به نمونه آنالیز شده و B_{ins} مقدار همان کمیت برای نمونه استاندارد می باشد.

شکل ۲ نمودارهای گرماسنجی روبشی تفاضلی (نمودار الف) و وزن سنجی گرمایی (نمودار ب) نمونه ای از نانوکامپوزیت تهیه شده با ۸٪ وزنی نانولوله کربنی را نشان می دهد. این نمودارها شامل چندین قله گرمازا و گرماگیر در نمودار الف است که متناسب با دمای این قله ها تغییرات وزن نمونه در نمودار ب تعیین شده است (منحنی سبز رنگ). منحنی خط چین در نمودار ب نیز مشتق مربوط به همان منحنی سبز رنگ است که کمک به تشخیص بهتر دو رویداد حرارتی نزدیک هم می کند. اولین قله، مربوط به یک فرآیند گرماگیر است که از دمای حدود ۸۰°C شروع شده است. این قله را می توان به تبخیر و خروج حلال های باقیمانده در ساختار ژل نظیر آب و الکل نسبت داد به طوری



شکل ۲: نمودارهای آنالیز حرارتی از ژل نانوکامپوزیتی: (الف) نمودار گرماسنجی روبشی تفاضلی و (ب) نمودار وزن سنجی گرمایی.

که کاهش در حدود ۱۳ درصد در اثر خروج حلال ها در وزن نمونه اتفاق افتاده است. قله های بعدی در حوالی دماهای ۳۶۵-۴۰۰°C اتفاق افتاده است که بدلیل گرمازا بودن، مربوط به سوختن مواد آلی باقیمانده در ترکیب ژل بوده که عمدتاً ناشی از بنیانهای آلی وارد شده از طریق آلکوکسید سیلیسیم می باشد. کاهش وزن این مرحله حدود ۵ درصد می باشد. در دماهای بالاتر قله گرماگیر ضعیفی مشاهده می گردد که مربوط به دمای حدود ۴۸۰°C می باشد. این قله را می توان به کلسیناسیون و خروج

برای اندازه گیری خواص دی الکتریک نانوکامپوزیت ها نظیر ضریب گذردهی مختلط ($\epsilon = \epsilon' - i\epsilon''$) و پارامترهای عبوری و انعکاسی (S_{21}/S_{12} و S_{11}/S_{22}) از دستگاهی موسوم به تحلیل گر شبکه (Network analyzer) با مدل دستگاه Agilent Technologies E8361C با کیت پروب دمای بالا) استفاده گردید. پروب دی الکتریک به راحتی داخل ماده فرورفته و نیاز به نصب تجهیزات خاصی نیست. این پروب دی الکتریک، نفوذپذیری (ثابت دی الکتریک) و سایر خواص دی الکتریکی ماده را در محدوده فرکانسی ۱۲-۱۸ GHz (Ku-band) اندازه گیری نمود. ضرایب عبور (T) و انعکاس (R) نیز با استفاده از پارامترهای $S_{11}(S_{22})$ و $S_{21}(S_{12})$ مطابق با معادلات زیر محاسبه شدند:

$$T = |E_T / E_I|^2 = |S_{21}|^2 = |S_{12}|^2 \quad \text{و}$$

$$R = |E_R / E_I|^2 = |S_{11}|^2 = |S_{22}|^2$$

برای ارزیابی اثر حفاظت تداخلی الکترومغناطیسی نانوکامپوزیت ها (EMI SE) که بر حسب دسی بل (dB) بیان می شود از معادله زیر استفاده شد [۱۲ و ۱۳]:

$$\text{EMI SE} = -10 \log \left(\frac{P_t}{P_i} \right) \sim \text{SE}_A + \text{SE}_R \quad (۳)$$

که در آن P_t و P_i به ترتیب شدت امواج الکترومغناطیس ورودی و خروجی می باشند. SE_R و SE_A نیز از روابط زیر بدست آمدند:

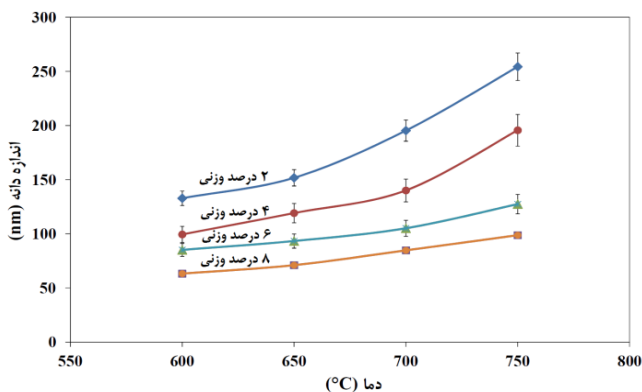
$$\text{SE}_A = -10 \log \left(\frac{T}{1-R} \right) \quad (۴)$$

$$\text{SE}_R = -10 \log (1-R) \quad (۵)$$

جهت ریخت شناسی، بررسی ریزساختار و نحوه توزیع اجزای نانوکامپوزیت از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل KYKY-SEM3200 استفاده گردید. همچنین به منظور مطالعه نوع پیوندهای شیمیایی موجود در نانوکامپوزیت های سنتز شده (خشک شده و عملیات حرارتی شده) از دستگاه طیف سنج مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR) با مدل Nicolet Nexus 6700 استفاده شد.

۳- نتایج و بحث

شکل ۴ نمودار تغییرات اندازه دانه نانوکامپوزیت ها را برحسب دمای حرارت دهی در حضور مقادیر مختلف نانولوله کربنی نشان می دهد. در تمامی نمودارها با افزایش دمای حرارت دهی اندازه دانه افزایش می یابد. اتم هایی که در مرز دانه ها قرار گرفته اند متعلق به صفحه بلوری مشخصی نیستند و توسط اتم های دانه های اطراف به آنها نیروهایی وارد می شود. در دماهای پایین، حرکت اتمها نسبتا کم بوده به طوری که بر اثر نیروهای وارده، اتم های موجود در مرز دانه ها در جهت نیروها تغییر محل نمی دهند. با افزایش دما نرخ نفوذ اتمی و تحرک اتمها به طور قابل ملاحظه ای افزایش می یابد به طوری که این اتم ها توسط پایدارترین دانه ها جذب می شوند. بنابراین دانه های پایدار، دانه های همسایه خود را بزرگ می کنند زیرا دانه های ناپایدار باید محل های خالی شده در مرز دانه ها را دوباره پر کرده و در عوض خود کوچک شوند. بنابراین دانه های ناپایدار توسط دانه های پایدار حل خواهند شد [۱۴]. نمودارهای شکل ۴ نشان می دهند که نانوکامپوزیت های تهیه شده با مقادیر بالای نانولوله کربنی، اندازه دانه کوچکتری دارند. از آنجا که نانولوله های تجمع کرده در مرزدانه های نانوکامپوزیت به عنوان سدی در مقابل جابجایی اتمها عمل میکنند [۱۴] درشت شدن دانه ها به سختی اتفاق افتاده و لذا با افزایش درصد آنها اندازه دانه ها کوچکتر خواهند شد. نمودارهای شکل ۴ نشان می دهند که متوسط اندازه دانه نمونه تهیه شده با ۸ درصد وزنی نانولوله کربنی که در دمای 750°C تف جوشی شده است حدود 97 نانومتر است.

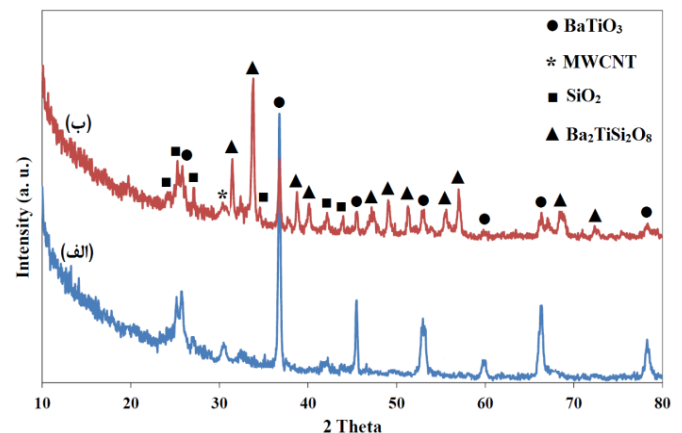


شکل ۴: نمودار تغییرات اندازه دانه نانوکامپوزیت ها برحسب دمای تف جوشی، تهیه شده با مقادیر مختلف نانولوله کربنی.

شکل ۵ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) از سطح شکست نانوکامپوزیت سنتز شده با ۸ درصد وزنی نانولوله کربنی

آب ساختاری از شبکه $\text{Si}(\text{OH})_4$ و تثبیت فاز SiO_2 نسبت داد. کاهش وزن نمونه در این مرحله حدود $3/5$ درصد بوده و این فرآیند مطابق نمودار TG تا دمای 620°C کامل شده است. مهمترین قله مشاهده شده در دماهای بالاتر، مربوط به فرآیند گرمایی است که در دمای 776°C به وقوع پیوسته است. این قله مربوط به متبلور شدن فاز جدید در نانوکامپوزیت در اثر حرارت دهی می باشد.

شکل ۳ نمودار تفرق اشعه ایکس (XRD) نانوکامپوزیت های عملیات حرارتی شده در دماهای 750°C و 800°C را به مدت زمان ۲ ساعت نشان می دهد. نانوکامپوزیت عملیات حرارتی شده در 800°C شامل فاز ثانویه فرسنویت (Fresnoite) است که دارای فرمول شیمیایی $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ می باشد. این فاز در اثر واکنش سیلیکا (SiO_2) با تیتانات باریم در دمای 776°C اتفاق افتاده است. ولی طیف مربوط به نمونه تف جوشی شده در دمای 750°C شامل این فاز نیست. شدت فازهای تیتانات باریم و SiO_2 در نمونه تف جوشی شده در دمای 800°C کاهش یافته که نشان دهنده واکنش متقابل آنها با هم و تشکیل فاز جدید $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ می باشد. از آنجا که هدف اصلی پژوهش، تهیه نانوکامپوزیت سیلیکا-تیتانات باریم به همراه نانولوله کربنی است، انجام واکنش بالا مطلوب نبوده (فاز ناخواسته) و باعث مصرف سیلیکا و تیتانات باریم (حضور تیتانات باریم بدلیل ثابت دی الکتریک بالا جهت تامین خواص EMI لازم و ضروری است) شده و از اثر بخشی و شدت فازهای تیتانات باریم و سیلیکا خواهد کاست. بنابراین دمای پخت و حرارت دهی بهینه نانوکامپوزیت، دمای حدود 750°C می باشد.

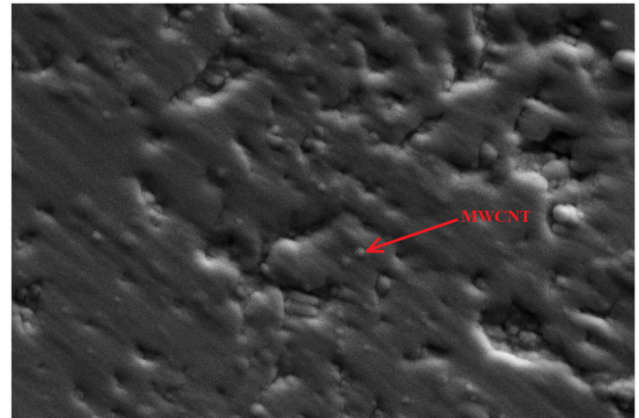


شکل ۳: نمودار تفرق اشعه ایکس (XRD) نانوکامپوزیت های حرارت داده شده در دماهای: (الف) 750°C و (ب) 800°C به مدت ۲ ساعت.

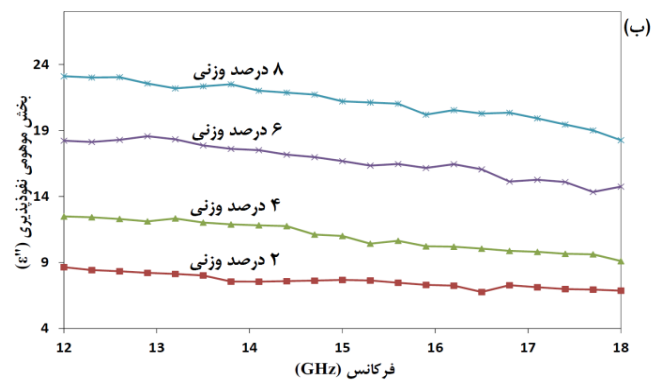
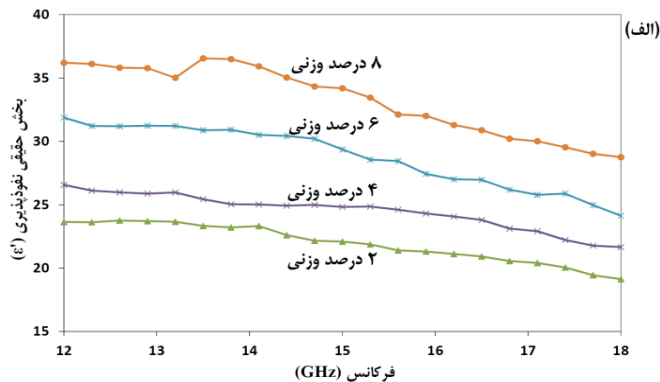
یافته و لذا مقدار ϵ'' نیز با افزایش درصد نانولوله کربنی افزایش خواهد یافت.

Qing و همکاران [۹] در کار پژوهشی خود کامپوزیت سرامیکی MWCNT-BaTiO₃/Silica را بدون استفاده از روش سل-ژل و صرفاً با استفاده از اختلاط پودرهای سیلیکا، تیتانات باریم و نانولوله کربنی تهیه کرده اند. بیشترین مقادیر ضرایب گذردهی حقیقی و موهومی گزارش شده توسط این محققین در محدوده فرکانسی ۱۲-۱۸ GHz برای کامپوزیت تهیه شده با ۸ درصد وزنی MWCNT به ترتیب ۳۳/۲ و ۲۱/۵ بوده است، در صورتی که در کار پژوهشی حاضر مقادیر کمیت های فوق مطابق شکل ۶ به ترتیب ۳۶/۳ و ۲۳/۱ در همان محدوده فرکانسی اندازه گیری شد. علت افزایش گذردهی مختلط این کامپوزیت در تحقیق حاضر، بهبود شرایط اختلاط و توزیع همگن تر و یکنواخت

تف جوشی شده در دمای ۷۵۰°C را نشان می دهد. همان طور که در تصویر نمایان است نانولوله ها در داخل زمینه نانوکامپوزیت به طور همگن و یکنواخت پخش شده و اتصال مناسبی بین زمینه و نانولوله ها پس از تف جوشی برقرار شده است به طوری که نوک نانولوله های بیرون آمده از داخل زمینه نانوکامپوزیت در شکل مشخص است.



شکل ۵: تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) از سطح شکست نانوکامپوزیت تهیه شده با ۸ درصد وزنی نانولوله کربنی تف جوشی شده در دمای ۷۵۰°C.

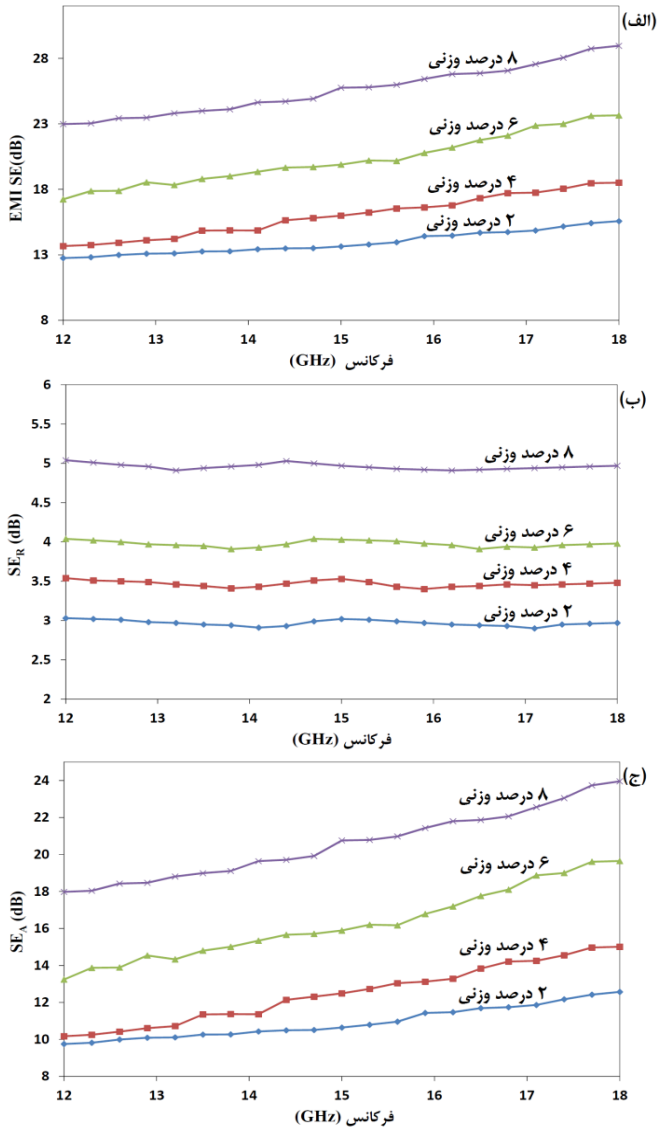


شکل ۶: نمودار تغییرات ضریب گذردهی (الف) حقیقی (ϵ') و (ب) موهومی (ϵ'') نانو کامپوزیت های تهیه شده با مقادیر مختلف نانولوله کربنی برحسب تابعی از فرکانس.

تر نانولوله های کربنی داخل ذرات BaTiO₃ و SiO₂ است. همان طور که پیشتر عنوان شد در این روش با افزایش دمای سل و هم زدن شدید آن، سیستم تبدیل به ژل شده و اجزای کامپوزیت نظیر MWCNT ها و ذرات تیتانات باریم داخل شبکه

تغییرات ضریب گذردهی حقیقی (ϵ') و موهومی (ϵ'') نانو کامپوزیت های سنتز شده با مقادیر مختلف نانولوله کربنی برحسب تابعی از فرکانس به ترتیب در شکل های ۶ (الف) و ۶ (ب) نشان داده شده است. اولاً هر دو ضرایب گذردهی با افزایش فرکانس کاهش می یابند که این پدیده را می توان به تضعیف پاسخ گذردهی مختلط با افزایش فرکانس در محدوده فرکانسی میکروویو نسبت داد. ثانیاً با افزایش میزان نانولوله کربنی در نانوکامپوزیت، هر دو بخش گذردهی حقیقی و موهومی افزایش می یابند. نحوه تغییرات کمیت ϵ' به تغییرات قطبیدگی آسایش (Relaxation polarization) بستگی دارد. از آنجا که افزایش نانولوله کربنی منجر به افزایش قطبیدگی آسایش در نانوکامپوزیت می شود، سنتز نمونه ها با مقادیر بالای MWCNT منجر به افزایش بخش حقیقی ضریب گذردهی نانوکامپوزیت ها خواهد شد. در مورد بخش موهومی ضریب گذردهی (ϵ'')، مقدار این تابع در محدوده فرکانس های میکروویو بستگی به دو عامل دارد: قطبیدگی آسایش و هدایت الکتریکی [۱۵]. هر دو کمیت مذکور با افزایش میزان MWCNT در ساختار نانوکامپوزیت افزایش

الکتریکی ذاتی نانولوله‌ها افزایش می‌یابد [۱۶]. در مقدار ثابت ۸ درصد وزنی MWCNT با بهبود نحوه پخش و توزیع نانولوله‌ها داخل زمینه تیتانات باریم و سیلیکا، فصل مشترک بین نانولوله



شکل ۷: نمودارهای (الف) حفاظت تداخلی الکترومغناطیس (EMI SE)، (ب) حفاظتی انعکاسی (SE_R) و (ج) حفاظتی جذبی (SE_A) برحسب تابعی از فرکانس برای نانوکامپوزیت‌های تهیه شده با مقادیر مختلف نانولوله کربنی با ضخامت نمونه ۱/۵ میلی متر.

و زمینه افزایش یافته و نتیجتاً مسیرها و شبکه‌های هدایت الکتریکی در نانوکامپوزیت بیشتر خواهد شد. البته افزایش میزان MWCNT نیز از آنجا که باعث افزایش مسیرهای هدایت و تسریع نرخ انتقال الکترون‌ها می‌گردد باعث بهبود EMI SE خواهد گردید. از آنجا که روش به کار رفته جهت سنتز نانوکامپوزیت در تحقیق حاضر توزیع همگن تر و یکنواخت تر نانولوله‌های کربنی را فراهم می‌کند، بنابراین افزایش میزان EMI

ژل محبوس شده و فرصتی جهت ته نشین شدن و جدا شدن نخواهند داشت. لذا در این روش سنتز، همگن ترین و یکنواخت ترین روش توزیع نانولوله‌های کربنی داخل زمینه تیتانات باریم و سیلیکا قابل دست یابی است. اما همان طور که در بالا بدان اشاره شد بخش‌های حقیقی و موهومی ضریب گذردهی به قطبیدگی آسایش و هدایت الکتریکی نانوکامپوزیت بستگی دارند. این در حالی است که هر دو کمیت مذکور به مقدار نانولوله‌های کربنی و نحوه توزیع آنها وابسته اند. هر چه نحوه توزیع نانولوله‌ها داخل کامپوزیت همگن تر و یکنواخت تر باشد نقاط تماس و فصل مشترک زمینه و نانولوله‌ها بیشتر شده و مسیرهای هدایت (شبکه هدایت) افزایش می‌یابد، لذا این عوامل سبب افزایش گذردهی مختلط نانوکامپوزیت در تحقیق حاضر شده است.

شکل ۷ نمودارهای تاثیر حفاظت تداخلی الکترومغناطیس (EMI SE)، حفاظتی انعکاسی (SE_R) و حفاظتی جذبی (SE_A) را برحسب تابعی از فرکانس برای نانوکامپوزیت‌های سنتز شده با مقادیر مختلف نانولوله کربنی با ضخامت نمونه ۱/۵ میلی متر نشان می‌دهد. در شکل ۷ (الف) اولاً با افزایش فرکانس در محدوده ۱۲-۱۸ GHz مقدار کمیت EMI SE افزایش می‌یابد. ثانیاً با افزایش میزان حضور نانولوله کربنی در نانوکامپوزیت، مقدار کمیت EMI SE نیز افزایش نشان می‌دهد. اصولاً ایجاد ویژگی حفاظتی امواج الکترومغناطیس در کامپوزیت‌ها ناشی از حضور نانولوله کربنی است. مطابق شکل ۷ (الف)، در نانوکامپوزیت‌های شامل ۲ درصد وزنی نانولوله کربنی، مقدار EMI SE در بازه فرکانسی ۱۲-۱۸ GHz بین ۱۲/۷۵-۱۵/۵۷ dB متغیر است، در صورتی که برای نانوکامپوزیت سنتز شده با ۸ درصد وزنی نانولوله کربنی مقدار EMI SE در محدوده فرکانسی مورد اشاره به بیش از ۲۲/۹۸ dB رسیده است.

Qing و همکارانش [۹] در تحقیق خود مقدار EMI SE را برای کامپوزیت MWCNT-BaTiO₃/Silica که با ۸ درصد وزنی نانولوله سنتز شده در بازه فرکانسی ۱۲-۱۸GHz حدود ۲۷-۲۰ گزارش کرده اند که در کار پژوهشی حاضر این مقدار برای همان ترکیب کامپوزیتی در محدوده ۲۸/۹۶-۲۲/۹۸ dB اندازه گیری شده است. واضح است که این افزایش بدلیل نوع فرآیند تهیه و روش سنتز نانوکامپوزیت بوده است. طبق تئوری حفاظت تداخلی الکترومغناطیس، مقدار EMI SE با افزایش هدایت

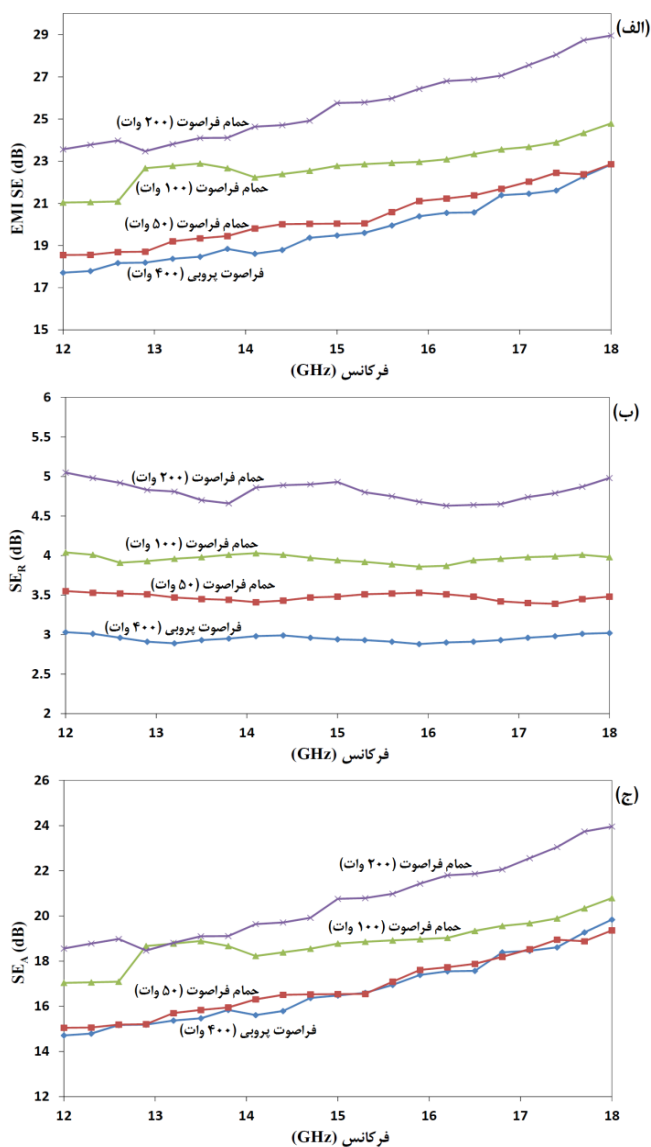
بازه فرکانسی مورد آزمایش، برای نانوکامپوزیت هایی که در فرآیند تهیه آنها از حمام فراصوت ۲۰۰ وات استفاده شده، بدست آمده اند. البته طبق نمودارهای رسم شده، نمونه هایی که در فرآیند تهیه آنها از فراصوت پروبی با توان ۴۰۰ وات استفاده شده است، کمترین مقادیرهای EMI_{SE} ، SE_R و SE_A را دارا هستند. به نظر می رسد که این پدیده در اثر شکستن و تخریب نانولوله های کربنی در فراصوت پروبی که عمدتاً انرژی و توان بالایی دارد، به وقوع پیوسته است، چرا که توان بالای این نوع فراصوت ها سبب تخریب و کاهش Aspect Ratio نانولوله ها شده و تاثیر و کارکرد آنها را تحت تاثیر قرار می دهد. در اثر تخریب

SE نسبت به کار پژوهشی Qing و همکارانش [۹] در همین راستا ارزیابی می شود.

طبق تئوری حفاظت EMI که در منابع عنوان شده است [۱۷]، مقدار کل کمیت EMI_{SE} عموماً توسط سه سازوکار جذب (SE_A)، انعکاس (SE_R) و انعکاس چندگانه (SE_M) کنترل می شود. میزان سهم هر سازوکار در هر ماده می تواند متفاوت باشد. البته انعکاس چندگانه به ناهمگنی داخلی ماده ارتباط پیدا می کند و در حالتی که ماده حفاظ از یک تک لایه تشکیل شده است، این کمیت قابل صرف نظر کردن است. به عبارت دیگر، ناهمگنی داخلی در حالتی که SE_A بزرگتر از ۱۰ دسی بل باشد، قابل صرف نظر کردن است [۱۷]. SE_R و SE_A به ترتیب به میرایی امواج الکترومغناطیس و عدم مطابقت امپدانس سطحی ماده نسبت داده می شوند.

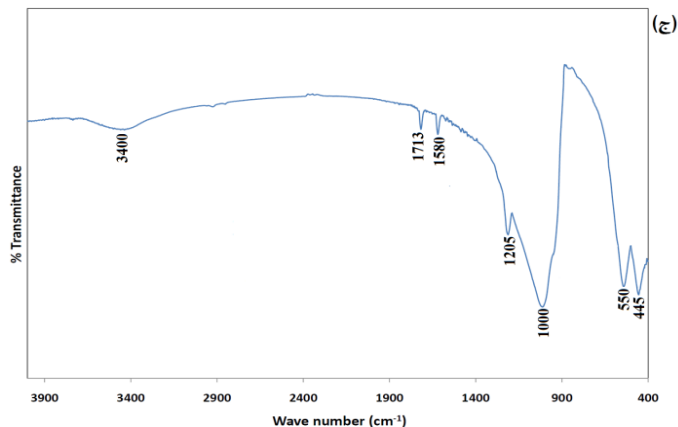
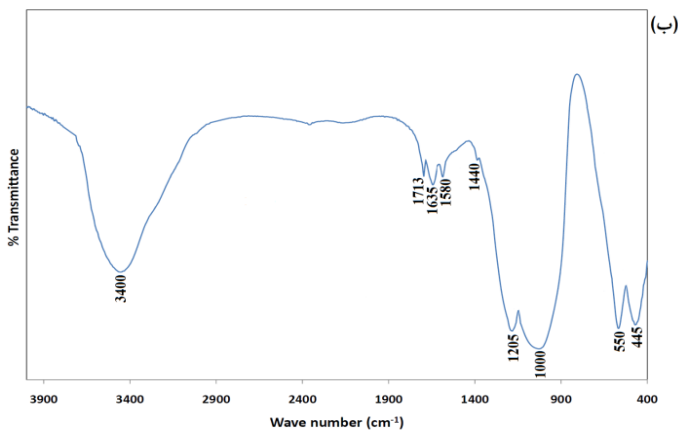
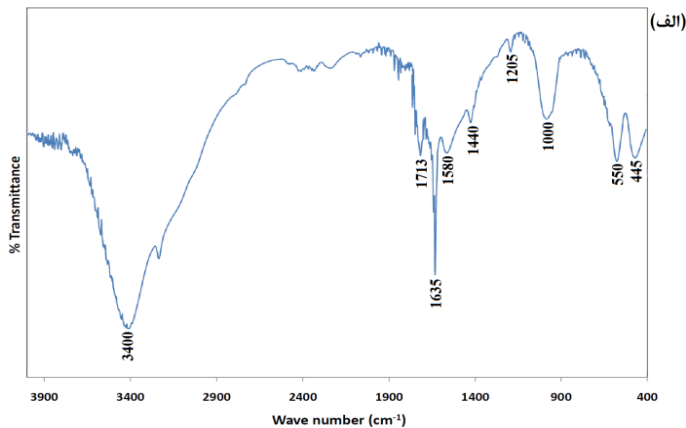
شکل ۷ (ب) و ۷ (ج) تغییرات اجزای انعکاسی (SE_R) و جذبی (SE_A) حفاظ تداخلی الکترومغناطیس نانوکامپوزیت ها را بر حسب فرکانس در حضور مقادیر مختلف نانولوله کربنی نشان می دهد. با مقایسه نمودارها مشخص است که سازوکار جذب، سازوکار غالب نسبت به انعکاس می باشد چرا که مقادیر کمیت SE_A به مقادیر EMI_{SE} نزدیکتر بوده و روند مشابهی با آن در کل محدوده فرکانسی طی می کند. همان طور که از نمودارها مشخص است محدوده تغییرات EMI_{SE} برای نانوکامپوزیت سنتز شده با ۸ درصد وزنی نانولوله کربنی ۲۲/۹۸-۲۸/۹۶ dB می باشد، در صورتی که این بازه برای مقادیر SE_R و SE_A به ترتیب برابر با ۱۷/۹۸-۲۳/۹۶ dB و ۴/۹۷-۵/۰۴dB اندازه گیری شده است.

شکل ۸ نمودارهای EMI_{SE} ، SE_R و SE_A نانوکامپوزیت شامل ۸ درصد وزنی MWCNT (با ضخامت ۱/۵ میلی متر) را بر حسب فرکانس در شرایط مختلف فرآیند فراصوت (در حین سنتز نانوکامپوزیت) نشان می دهد. همان طور که در نمودارهای مربوطه مشاهده می شود، اولاً مقادیر EMI_{SE} ، SE_R و SE_A با افزایش توان حمام فراصوت افزایش می یابند. افزایش توان در حمام فراصوت منجر به کاهش توده ای شدن و باز شدن توده های به هم چسبیده نانولوله های کربنی شده و لذا پخش آنها را در زمینه تیتانات باریم و سیلیکا یکنواخت تر و همگن تر می کند. به همین دلیل بیشترین مقادیر EMI_{SE} ، SE_R و SE_A در کل



شکل ۸: نمودارهای (الف) EMI_{SE} ، (ب) SE_R و (ج) SE_A نانوکامپوزیت های شامل ۸ درصد وزنی MWCNT (با ضخامت ۱/۵ میلی متر) بر حسب فرکانس در شرایط مختلف فرآیند فراصوت.

است [۲۲ و ۲۳]. البته در طیف مربوط به ژل خشک شده یک قله در 1440 cm^{-1} مشاهده می شود که احتمالاً مربوط به حضور گروه کربوکسیلات است که با تیتانیوم به عنوان لیگاند پل ساز پیوند برقرار کرده است [۲۴]. این پدیده نشان دهنده این است که تعداد زیادی از کاتیون های تیتانیوم که روی سطوح تیتانات باریم معلق هستند به طور شیمیایی با گروه COOH پیوند برقرار کرده اند. این قله با افزایش دمای عملیات حرارتی ضعیف شده و در نهایت از بین می رود زیرا در دماهای بالا تجزیه حرارتی



شکل ۹: طیف های FTIR نانوکامپوزیت های شامل ۸ درصد وزنی نانولوله کربنی برای (الف) ژل خشک شده، (ب) عملیات حرارتی شده در دمای 400°C و (ج) عملیات حرارتی شده در دمای 750°C .

نانولوله ها، فصل مشترک و مسیرهای هدایت MWCNT ها که منجر به شکل گیری شبکه های مناسب هدایت داخل زمینه سرامیکی تیتانات باریم/سیلیکا می گردند، کاهش یافته و به تبع آن مقادیر ϵ' و ϵ'' نیز کاهش یافته و نتیجتاً مقادیر EMISE، SE_A و SE_R نانوکامپوزیت نیز کاهش خواهند یافت.

شکل ۹ طیف های FTIR نانوکامپوزیت های شامل ۸ درصد وزنی نانولوله کربنی برای (الف) ژل خشک شده، (ب) عملیات حرارتی شده در دمای 400°C و (ج) عملیات حرارتی شده در دمای 750°C به مدت ۲ ساعت را نشان می دهد. در این شکل، قله های پهنی در محدوده $3600\text{--}2700\text{ cm}^{-1}$ و 1635 cm^{-1} مشاهده می شوند. این قله ها به ترتیب مربوط به مدهای ارتعاشی پیوندهای $\nu_{\text{O-H}}$ و $\delta_{\text{H-OH}}$ می باشند که ناظر بر وجود پیوندهای مربوط به آب در ژل است [۱۸]. مطابق با نمودارهای نشان داده شده، شدت این قله ها به تدریج با افزایش دمای عملیات حرارتی کم می شود به طوری که در نمونه عملیات حرارتی شده در دمای 750°C به کمترین مقدار خود رسیده است که علت آن تبخیر و خروج کامل آب از نمونه در این دما می باشد.

قله مهم دیگری در نمودار در محدوده 1000 cm^{-1} ظاهر شده است که به نظر می رسد مربوط به تشکیل پیوند Si-O-Si و مد خمشی پیوند Si-O است [۱۹]. با افزایش دمای عملیات حرارتی این قله شدیدتر می شود که علت آن آرایش و قرار گرفتن یونها در ساختار سه بعدی $[\text{SiO}_4]$ و تثبیت ساختار SiO_2 همراه با دهیدراسیون و خروج مواد آلی در حین عملیات حرارتی است. قله ظاهر شده در محدوده 445 cm^{-1} نیز احتمالاً مربوط به مد خمشی تغییر شکل Si-O-Si است [۱۸].

هر سه نمودار دو قله در محدوده های 1205 cm^{-1} و 1580 cm^{-1} نشان می دهند که می توان این قله ها را به ساختار کربنی و حضور ساختار استوانه گونه کربن (نانولوله کربنی) نسبت داد [۲۰ و ۲۱]. قله مشاهده شده در حوالی 1713 cm^{-1} نیز به واسطه ارتعاش کششی گروه کربوکسیل (COOH) است که ناشی از عامل دار شدن نانولوله کربنی با گروه کربوکسیل می باشد (-MWCNT-COOH) [۲۸].

قله مشاهده شده در 550 cm^{-1} را نیز میتوان به ارتعاشات کششی Ti-O نسبت داد که یک قله مهم جهت شناسایی تیتانات باریم

enhanced visible light photocatalytic activity,” *Ceramics International*, 42, 2425-2430, 2016.

[2] F. Giannopoulos, N. Chronopoulou, J. Bai, H. Zhao, D.I. Pantelis, E.A. Pavlatou, A. Karantonis, “Nickel/MWCNT- Al_2O_3 electrochemical co-deposition: Structural properties and mechanistic aspects,” *Electrochimica Acta*, 207, 76-86, 2016.

[3] I. Ahmad, Sh. Ahmed, T. Subhani, Kh. Saeed, M. Islam, N. Wang, Y. Zhu, “Synergic influence of MWCNTs and SiC nanoparticles on the microstructure and properties of Al_2O_3 ceramic hybrid nanocomposites,” *Current Applied Physics*, 16, 1649-1658, 2016.

[4] Y. Liu, C. Ramirez, L. Zhang, W. Wu, N.P. Padture, “In situ direct observation of toughening in isotropic nanocomposites of alumina ceramic and multiwall carbon nanotubes,” *Acta Materialia*, 127, 203-210, 2017.

[5] X. J. Zha, T. Li, R.Y. Bao, L. Bai, Z.Y. Liu, W. Yang, M.B. Yang, “Constructing a special 'sosatie' structure to finely dispersing MWCNT for enhanced electrical conductivity, ultra-high dielectric performance and toughness of iPP/OBC/MWCNT nanocomposites,” *Composites Science and Technology*, 139, 17-25, (2017).

[6] K. Kamal Halder, M. Tomar, V.K. Sachdev, V. Gupta, “To study the effect of MWCNT incorporated into PVDF-Graphite composites for EMI shielding applications,” *Materials Today: Proceedings*, 5, 15348-15353, 2018.

[7] H. Zhang, X. Wang, Z. Tian, C. Zhong, Y. Zhang, C. Sun, L. Li, “Fabrication of monodispersed 5-nm BaTiO_3 nanocrystals with narrow size distribution via one-step solvothermal route,” *Journal of the American Ceramic Society*, 94, 3220-3222, 2011.

ناخالصی های کربناتی اتفاق می افتد. بایستی توجه داشت که شدت و موقعیت ارتعاشات کششی Ti-O در نمونه های ژل و عملیات حرارتی شده ثابت و بدون تغییر مانده است که نشان دهنده آن است که نانولوله های کربنی نتوانسته اند ساختار ذاتی تیتانات باریم را تغییر دهند، بنابراین به نظر می رسد که سازوکار برهم کنش بین نانولوله ها و ذرات تیتانات باریم صرفاً پیوند شیمیایی سطحی است.

۴- نتیجه گیری

در تحقیق حاضر، نانوکامپوزیت نانولوله کربنی- تیتانات باریم/ سیلیکا به روش سل- ژل تهیه شد. خلاصه ای از نتایج به شرح زیر است:

(الف) نانوکامپوزیت تهیه شده با ۸ درصد وزنی MWCNT که در دمای 750°C تف جوشی شده دارای اندازه دانه حدود ۹۷ نانومتر می باشد.

(ب) بیشترین ضرایب گذردهی حقیقی (ϵ') و موهومی (ϵ'') نانوکامپوزیت تهیه شده به ترتیب ۳۶/۳ و ۲۳/۱ در محدوده فرکانسی ۱۲-۱۸ GHz اندازه گیری شد در حالیکه این مقادیر برای کامپوزیت مشابه تهیه شده از روش های دیگر به ترتیب ۳۳/۲ و ۲۱/۵ گزارش شده است.

(ج) محدوده EMI SE نانوکامپوزیتی که با ۸ درصد وزنی نانولوله تهیه شده، در بازه فرکانس ۱۲-۱۸ GHz حدود ۲۸/۹۶dB-۲۲/۹۸ اندازه گیری شد در صورتی که این محدوده برای کامپوزیت با ترکیب مشابه ۲۷-۲۰ dB گزارش شده است.

(د) روش سل- ژل جهت تهیه نانوکامپوزیت های شامل نانولوله کربنی بسیار موثر و مفید است چرا که سبب توزیع یکنواخت تر و همگن تر نانولوله ها بین اجزای کامپوزیت شده و بسیاری از خواص کامپوزیت را بهبود می بخشد.

مراجع

[1] Y. Wan, T. Cong, Q. Liang, Zh. Li, S. Xu, Y. Peng, D. Lu, “Facile in-situ solvothermal method to synthesize ZnPc-MWCNTs composites with

- [15] Y. Qing, X. Wang, Y. Zhou, Z. Huang, F. Luo, W. Zhou, "Enhanced microwave absorption of multi-walled carbon nanotubes/epoxy composites incorporated with ceramic particles," *Composites Science and Technology*, 102, 161-168, 2014.
- [16] H.M. Kim, K. Kim, C.Y. Lee, J. Joo, S. J. Cho, H.S. Yoon, "Electrical conductivity and electromagnetic interference shielding of multiwalled carbon nanotube composites containing Fe catalyst," *Applied Physics Letters*, 84, 589-591, 2004.
- [17] S. Pande, B. P. Singh, R. B. Mathur, T. L. Dhimi, P. Saini, S. K. Dhawan, "Improved electromagnetic interference shielding properties of MWCNT-PMMA composites using layered structures," *Nanoscale Research Letters*, 4, 327-334, 2009.
- [18] N. Nallamuthu, I. Prakash, M. Venkateswarlu, S. Balasubramanyam, N. Satyanarayana, "Sol-gel synthesis and characterization of $\text{Li}_2\text{O}-\text{As}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$ glassy system," *Materials Chemistry and Physics*, 111, 24-28, 2008.
- [19] T. Hamasaki, K. Eguchi, Y. Koyanagi, A. Matsumoto, T. Utsunomiya, K. Koba, "Preparation and characterization of machinable mica glass-ceramics by the sol-gel process," *Journal of the American Ceramic Society*, 71, 1120-1124, 1988.
- [20] Y. Li, C. Xu, B. Wei, X. Zhang, M. Zheng, D. Wu, P.M. Ajayan, "Self-organized ribbons of aligned carbon nanotubes," *Chemistry of Materials*, 14, 483-485, 2002.
- [21] S. S. S. Afghahi, R. Peymanfar, Sh. Javanshir, Y. Atassi, M. Jafarian, "Synthesis, characterization and microwave characteristics of ternary nanocomposite of MWCNTs/doped Sr-
- [8] W. Wang, L. Cao, W. Liu, G. Su, W. Zhang, "Low-temperature synthesis of BaTiO_3 powders by the sol-gel-hydrothermal method," *Ceramics International*, 39, 7127-7134, 2013.
- [9] Y. Qing, Y. Mu, Y. Zhou, F. Luo, D. Zhu, W. Zhou, "Multiwalled carbon nanotubes- BaTiO_3 /silica composites with high complex permittivity and improved electromagnetic interference shielding at elevated temperature," *Journal of the European Ceramic Society*, 34, 2229-2237, 2014.
- [10] V. Uvarov, I. Popov, "Metrological characterization of X-ray diffraction methods at different acquisition geometries for determination of crystallite size in nano-scale materials," *Materials Characterization*, 85, 111-123, 2013.
- [11] M. R. Parra, F. Z. Haque, "Aqueous chemical route synthesis and the effect of calcination temperature on the structural and optical properties of ZnO nanoparticles," *Journal of Materials Research and Technology*, 3, 363-369, 2014.
- [12] H. Kou, Y. Zhu, M. Chen, Y. Zeng, Y. Pan, J. Guo, "Microwave absorbing performances of silica matrix composites reinforced by carbon nanotubes and carbon fiber," *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 10, 245-250, 2013.
- [13] M. Mishra, A.P. Singh, V. Gupta, A. Chandra, S.K. Dhawan, "Tunable EMI shielding effectiveness using new exotic carbon: Polymer composites," *Journal of Alloys and Compounds*, 688, 399-403, 2016.
- [14] Q. Huang, L. Gao, "Manufacture and electrical properties of multiwalled carbon nanotube/ BaTiO_3 nanocomposite ceramics," *Journal of Materials Chemistry*, 14, 2536-2541, 2004.

hexaferrite/PANI,” Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 423, 152-157, 2017.

[22] Sh. Kappadan, T. W. Gebreab, S. Thomas, N. Kalarikkal, “Tetragonal BaTiO₃ nanoparticles: an efficient photocatalyst for the degradation of organic pollutants,” Materials Science in Semiconductor Processing, 51, 42-47, 2016.

[23] J. Su, J. Zhang, “Comparison of rheological, mechanical, electrical properties of HDPE filled with BaTiO₃ with different polar surface tension,” Applied Surface Science, 388, 531-538, 2016.

[24] T. Yoko, K. Kamia, K. Tanaka, “Preparation of multiple oxide BaTiO₃ fibers by the sol-gel method,” Journal of Materials Science, 25, 3922-3929, 1990.



Sol-Gel Preparation, Characterization and Electromagnetic Interference Shielding of MWCNT-BaTiO₃/Silica Nanocomposite

M.R. Tohidifar ^{1*}, R. Malekfar ²

¹ Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, University of Zanjan, Zanjan

² Department of Physics, Faculty of Base Science, Tarbiat Modares University, Tehran

Abstract: The present research investigated the preparation of a multi-walled carbon nanotube (MWCNT)-barium titanate/silica nanocomposite using a sol-gel technique. The synthesis process was conducted using different amounts of MWCNT (2, 4, 6 and 8 wt%). Scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), Simultaneous thermal analysis (STA), Dielectric behavior and Electromagnetic interference shielding effectiveness (EMI SE) were used to characterize the as-synthesized specimens. It was found that the applied sol-gel process for synthesis of MWCNT-BaTiO₃/silica nanocomposite provided the material with higher EMI SE value compared to the same nanocomposite prepared by the other methods. This can be attributed to a good mixing and homogeneous distribution of MWCNTs and other composite constituents. Results also indicated that incorporation of 8 wt% MWCNT into 1.5 mm-thick nanocomposite led to an EMI SE greater than 28 dB, suggesting this novel nanocomposite as a promising candidate for microwave absorption and electromagnetic interference applications. The grain size of 98 nm for the nanocomposite prepared with 8 wt% MWCNT was also concluded. This can be achieved through sintering process of the nanocomposite at appropriate temperature (750°C).

Keywords: Nanocomposite, Sol-gel, Carbon nano-tube, Dielectric properties.