

سنتز نانوکامپوزیت مغناطیسی $Ba_{0.2}Sr_{0.2}La_{0.6}MnO_3/MWCNT$ و بررسی خواص ساختاری، مغناطیسی و مقایسه جذب امواج ریزموج آن با $Ba_{0.2}Sr_{0.2}La_{0.6}MnO_3$ در محدوده فرکانسی باند X

سیدسلیمان سیدافقهی^{۱*} | رضا پیمان فر^۲ | شهرزاد جوانشیر^۲ | عبدالله جاویدان^۳

۱. دانشکده و پژوهشکده فنی و مهندسی دانشگاه جامع امام حسین (ع)

۲. دانشکده شیمی دانشگاه علم و صنعت ایران

۳. دانشگاه آزاد اسلامی، واحد ساوه، باشگاه پژوهشگران جوان و نخبگان، ساوه

۴. دانشکده علوم پایه دانشگاه جامع امام حسین (ع)

۵. واحد علوم دارویی، دانشگاه آزاد اسلامی تهران

چکیده

مناسبی در ناحیه X است، لیکن خاصیت جذب کامپوزیت آن با نانولوله‌های کربنی چنددیواره‌ای به طور قابل توجهی افزایش یافته است.

واژگان کلیدی: جاذب امواج ریزموج، سل-ژل، نانوکامپوزیت مغناطیسی، نانولوله‌ی کربنی

۱ مقدمه

امروزه تداخل امواج الکترومغناطیسی بعنوان نوع جدیدی از آلودگی شناخته شده است که ناشی از گسترش روزافزون استفاده از تجهیزات الکترونیکی در بخش‌های مختلفی همچون بخش‌های صنعتی، دفاعی و بهداشت و درمان می‌باشد. برای حفاظت و جلوگیری از جذب این امواج توسط بدن در برابر اغتشاشات امواج الکترومغناطیسی در زمینه زیست محیطی و در زمینه نظامی جهت استتار تجهیزات نظامی از دید رادارها این انواع جاذب‌ها کاربرد فراوانی دارند. در این راستا در سال‌های اخیر ارائه انواع ابزارهای حفاظتی با توانایی جذب امواج ریزموج بیش از ۱۰ dB با پهنای باند مناسب در ناحیه X بسیار مورد توجه بوده است و در بسیاری از کشورهای پیشرفته بررسی جذب امواج ریزموج با عملکرد بالا از موضوعات مهم به شمار می‌رود [۱]. انواع جاذب‌های امواج ریزموج سنتی عبارتند از: پودرهای فلزی، الیاف‌رسانای مغناطیسی، نانوذرات مغناطیسی، نانوالیاف و فیبرها می‌باشد. این جاذب‌ها مزایا و معایبی دارند که از جمله معایب آنها می‌توان به وزن مخصوص بزرگ، پهنای باند کم برای جذب [۲ و ۳] و ضعف عملکرد در دمای بالا اشاره کرد. برای رفع نیازهای موجود می‌توان از کربن به عنوان نوع جدید جاذب، برای

در این تحقیق نانوکامپوزیت مغناطیسی چندعنصره بر پایه نانولوله‌های کربنی چند دیواره عامل‌دار شده $Ba_{0.2}Sr_{0.2}La_{0.6}MnO_3/MWCNT$ برای تقویت شدت و پهنای نوار جذبی در محدوده‌ی فرکانس X امواج ریزموج استفاده شد. ابتدا نانوذره مغناطیسی $Ba_{0.2}Sr_{0.2}La_{0.6}MnO_3$ و MnO_3 به روش سل-ژل سنتز شد. سپس سطح نانولوله‌های کربنی با استفاده از مخلوط ۳ به ۱ سولفوریک/نیتریک اسید تحت امواج فراصوت و همزن مکانیکی به طور همزمان، با گروه‌های عاملی کربوکسیلیک عامل‌دار شدند. در مرحله بعد نانولوله‌های کربنی عامل‌دار شده با استفاده از پلیمر پلی متیل متاکریلات در کوره‌ی گاز آرگون با نانوذرات مغناطیسی پوشش داده شدند. ساختار بلوری و مورفولوژی نانوذره سنتز شده و پوشش‌دهی مناسب نانولوله‌های کربنی با این نانوذرات به کمک FESEM, XRD, VSM, FTIR بررسی و تایید شد. در نهایت، نمونه‌های جاذب با پخش کردن مناسب نانوذره مغناطیسی و نانوکامپوزیت در پلی اورتان بوسیله‌ی امواج فراصوت آماده و میزان جذب یا افت انعکاس نمونه‌های جاذب در محدوده‌ی فرکانس ۸/۲-۱۲/۴ GHz بررسی شد. نانوذره $Ba_{0.2}Sr_{0.2}La_{0.6}MnO_3$ دارای بیشینه افت انعکاس ۱۴/۴۶ dB در ناحیه ۱۰/۷۴ GHz بود و در این ناحیه با پهنای باند ۱/۷۲ GHz جذب بیش از ۱۰ dB از خود نشان داد. همچنین نانوکامپوزیت $Ba_{0.2}Sr_{0.2}La_{0.6}MnO_3/MWCNT$ دارای جذب ۲۲/۹۷ dB امواج ریزموج در ناحیه ۱۱/۴۵ GHz و با پهنای باند ۲/۲۹ GHz جذب بیش از ۱۰ dB می‌باشد. این نتایج نشان می‌دهد اگر چه نانوذره سنتز شده $Ba_{0.2}Sr_{0.2}La_{0.6}MnO_3$ خود به تنهایی دارای خاصیت جذب امواج ریزموج بوده و جاذب

نازکی، سبکی، قدرت جذب و پهنای باند جذب استفاده نمود. بر اساس مکانیزم جذب امواج مواد جاذب معمولاً به دو صورت کاهش دی‌الکتریک و کاهش مغناطیس عمل می‌کنند که بیشتر جاذب‌های کربنی از نوع اول می‌باشند. از این رو ساخت نانوذرات مغناطیسی با عناصر مختلف که این خاصیت را دارند بسیار مورد توجه قرار گرفته است. بیشتر مواد کربنی مورد بررسی عبارتند از گرافیت [۴] نانوالیاف کربنی [۵-۷] و نانولوله‌های کربنی [۹ و ۸]. اگرچه نانولوله‌های کربنی عملکرد بهتری در مقایسه با بقیه دارند [۱۰] ولی از الیاف کربنی به دلیل هزینه‌ی کمتر برای تولید و آماده‌سازی بیشتر استفاده می‌شود [۱۱]. نانولوله‌های کربنی دارای خواص مکانیکی، الکتریکی و گرمایی بسیار خوبی هستند که وابسته به قطر و کایرالیته نانولوله‌ها (نانولوله‌های تک‌جداره یا حتی چندجداره) می‌باشد [۱۲]. مواد مناسب جذب، باید توانایی جذب طول موج گسترده در امواج رادیویی، جذب قوی، وزن سبک، ضخامت نازک داشته باشند. همچنین موادی که خواص فیزیکی و شیمیایی مناسب و روش بهره‌برداری مساعدتری دارند ترجیح داده می‌شوند [۱۳ و ۱۴].

لیو و همکارانش نانوذره $Sr_{0.4}La_{0.6}MnO_3$ را به روش سل-ژل سنتز کرده و برای تقویت جذب امواج از پلیمر رسانای پلی‌آیلین برای پوشش نانوکامپوزیت استفاده کردند [۱۵] در ادامه کار پژوهشی قبلی [۱۶] در این تحقیق به بهینه‌سازی شرایط و تغییر در روش کار شامل: اصلاح روش سل-ژل در کامپوزیت شدن نانوذرات مغناطیسی و نانوتیوپ کربنی با استفاده از کوره آرگون و پلی‌متیل متاکریلات همچنین استفاده از پلی‌اورتان برای تهیه قرص جاذب و سایر عوامل تاثیرگذار در تقویت جذب امواج ریزموج پرداخته شد.

از Z_{in} مقدار $Z_0 = \sqrt{\frac{\mu_0}{\epsilon_0}}$ و Z امپدانس فضای آزاد همچنین مقدار Z_{in} از رابطه‌ی $Z_{in} = \sqrt{\frac{\mu_r}{\epsilon_r} \tanh \left[j \frac{2\pi}{c} \sqrt{\mu_r \epsilon_r} f d \right]}$ اندازه‌گیری می‌شود که در آن، f فرکانس، d قطر جاذب، c سرعت نور و μ_r و ϵ_r به ترتیب نفوذپذیری مغناطیسی و الکتریکی می‌باشد. با توجه به رابطه‌ی ریاضی μ_r و ϵ_r در این کار به بررسی کامپوزیتی با این خواص پرداخته شد. از سویی دیگر، استفاده از عناصر متنوع در ساختار نانوذرات باعث کاهش اثر آیزوتروپی بلور نانوذره و در نتیجه اثر رزونانس مغناطیسی که در جذب امواج موثر است می‌شود، ولی از طرف دیگر این عناصر خود، دارای خاصیت جذب امواج هستند به طوری که با کاهش سایز نانوذرات، احتمال حضور عناصر متنوع بیش‌تری در سطح هر بلور با حالت‌های کئوردینانسی غیر اشباع متفاوت به وجود می‌آید. هر چه این پراکندگی بیشتر باشد تاثیر دوقطبی‌های مغناطیسی بر یکدیگر، بیش‌تر و قطبش سطح بیشتر می‌شود که بر ایند کل نانوذرات باعث میرایی امواج می‌شود، برای این پراکندگی و کاهش سایز و یکنواختی بلور نانوذرات و پخش مناسب نانوذرات در سطح نانوتیوپ‌های کربنی در این کار از پلی‌متیل متاکریلات استفاده شد که اثر قطبش عناصر موجود در دیواره بلور در کنار اثر رزونانس مغناطیسی نانوذرات در کنار خاصیت الکتریکی نانوتیوپ‌های کربنی باعث افزایش جذب امواج شود [۱۸-۲۰].

۲ بخش تجربی

مواد و تجهیزات

در این تحقیق از نیترات لانتانیم (مرک)، نیترات باریم (مرک)، نیترات استرانسیم (مرک)، نیترات منگنز (مرک)، اسید سیتریک (مرک)، آمونیاک (مرک)، اوره (مرک) و کوره الکتریکی (VECSTAR FURNACES) برای تهیه نانوذره مغناطیسی استفاده شد. برای کربوکسیل دار کردن نانولوله‌های کربنی و تهیه نانوکامپوزیت مغناطیسی و نمونه‌های جاذب امواج ریزموج از نانولوله‌های کربنی چند دیواره با قطر ۱۰-۲۰ nm و طول ۳۰ μm (شرکت نوترینو)، اسید نیتریک (مرک)، اسید سولفوریک (مرک)، پلی‌متیل-متاکریلات (سیگما)، پلی‌اورتان و سخت‌کننده (Huntsman 5075 A)، دستگاه سانتریفیوژ (ALC 4232-D STIRRER)، همزن مکانیکی (CENTRIFUGE 5300 rpm)، همزن مکانیکی (DLS VELP)، کوره آرگون (TBF7E5C200) ساخت ایده آل و کیوم و حمام فراصوت (BANDELIN SONOREX DIGITEC DT) (255 H) استفاده شد.

نانولوله‌های کربنی را می‌توان به روش‌های مختلفی از جمله سل-ژل سنتی [۱۷] و اصلاح شده [۱۸ و ۱۹] بوسیله‌ی نانوذرات مغناطیسی پوشش داد. در این تحقیق ابتدا نانوذرات مغناطیسی به روش سل-ژل سنتی ساخته شدند [۱۵] سپس نانولوله‌های کربنی عامل‌دار شده به روش سل-ژل اصلاح شده با نانوذرات مغناطیسی پوشش داده شدند و آنالیزهای XRD، VSM، FESEM، FTIR و میزان افت امواج الکترومغناطیسی در مراحل مختلف سنتز برای بررسی صحت کار مورد استفاده قرار گرفت. به طور کلی افت انعکاس امواج ریزموج مواد به امپدانس ماده مرتبط است که از رابطه‌ی $R(dB) = 20 \log \left| \frac{Z_{in} - Z_0}{Z_{in} + Z_0} \right|$ بررسی می‌شود.

تهیه‌ی نانوکامپوزیت $Ba_{0.2}Sr_{0.2}La_{0.6}MnO_3/MWCNT$

به روش سل-ژل اصلاح شده در سیستم هسته پوسته با

استفاده از پلیمر PMMA

در مرحله‌ی اول، نانولوله‌های کربنی به نسبت حجمی ۳ به ۱ اسید نیتریک به سولفوریک به مدت ۸ ساعت تحت امواج فراصوت و همزن مکانیکی کربوکسیل دار شد. سپس تا رسیدن به pH حدود ۷، چندین بار با آب دیونیزه شسته، سانتریفیوژ و در دمای $50^{\circ}C$ به مدت ۱۲ ساعت خشک شد. برای تهیه‌ی ۱۰٪ وزنی نانوذره ابتدا مقدار لازم نانولوله‌ی کربنی چند دیواره‌ی عامل دار شده داخل آب دیونیزه بوسیله‌ی حمام فراصوت به مدت ۳۰ دقیقه پخش شد. سپس تحت همزن شدید مغناطیسی pH محلول در حدود ۱۰ تنظیم شد. نانوذره‌ی $Ba_{0.2}Sr_{0.2}La_{0.6}MnO_3$ به همراه مقدار کمی پودر پلی‌متیل متاکریلات به محلول اضافه شد و به مدت ۶۰ دقیقه تحت امواج فراصوت قرار گرفت، سپس محلول تحت همزن مغناطیسی تا دمای ۸۰ درجه‌ی سانتی‌گراد گرم شد و در این دما باقی ماند تا به طور کامل خشک شد. در نهایت نمونه خشک شده در دمای ۵۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد به مدت ۱ ساعت داخل کوره تحت اتمسفر آرگون قرار گرفت و نانوکامپوزیت $Ba_{0.2}Sr_{0.2}La_{0.6}MnO_3/MWCNT$ تشکیل شد.

تهیه قرص جاذب امواج ریزموج با استفاده از پلی‌اورتان

در این تحقیق از پلی‌اورتان به عنوان عامل پخش‌کننده نانومواد و بستر برای قالب گیری و اندازه گیری جذب امواج استفاده شد، برای تهیه‌ی نسبت ۳۰ درصد وزنی نانومواد سنتز شده به پلی‌اورتان، ابتدا مقدار لازم رزین پلی‌اورتان به همراه نانوماده مورد نظر به مدت ۵ دقیقه توسط همزن مکانیکی با دور ۸۰۰ rpm هم‌زده شد و پس از آنکه ۳۰ دقیقه در حمام فراصوت قرار گرفت، مواد سخت کننده نیز اضافه شد. پس از ۵ دقیقه هم‌خوردن، نمونه به مدت ۲ دقیقه در حمام فراصوت تحت امواج فراصوت قرار گرفت و سپس در دمای ۵۰ درجه‌ی سانتی‌گراد قالب‌گیری و برای جذب آماده شد.

۳ نتایج و بحث

بررسی طیف‌های IR

با توجه به شکل ۱ در طیف‌های IR، a و b باندهای جذبی در ناحیه 605 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات اکسیدهای فلزی Mn-O و La-O و Sr-O و Ba-O بوده که در طیف a نشانگر تشکیل

طرح پراش پرتو ایکس نمونه‌ها با استفاده از دستگاه مرکز نانوی کفا (XRD, X'Pert, Pro MPD, PAnalytical) در محدوده $2\theta = 10-80$ درجه بررسی شد و میانگین اندازه‌ی ذرات با استفاده از رابطه شرر با استفاده از داده‌های حاصل از XRD محاسبه شد. به منظور مشاهده‌ی سطح و مورفولوژی نانوذرات مغناطیسی سنتز شده از تصاویر FESEM دستگاه (Hitachi S-4160) دانشگاه تهران و برای تصاویر نانوکامپوزیت مغناطیسی از دستگاه (Mira 3-XMU) پژوهشگاه رازی استفاده شد.

طیف‌های IR برای شناسایی پیوندها و گروه‌های عاملی موجود در نمونه‌ها بوسیله‌ی دستگاه (FT-IR, Perkin Elmer RX1) دانشگاه آزاد ساوه گرفته شد. برای تهیه قرص‌های شفاف نمونه‌ها از نمک پتاسیم برمید (مرک) و دستگاه پرس ۱۵ تن استفاده شد. خواص مغناطیسی در دمای اتاق در میدان $+10000$ تا -10000 Oe فرکانس ۲۵ Hz با دستگاه (Vibrating Sample Magnetometer) دانشگاه کاشان اندازه‌گیری شد. در آخر، جذب امواج ریزموج در مراحل مختلف سنتز نانوکامپوزیت با دستگاه (Agilent Technologies, model 8722) دانشگاه امام حسین^(ع) در دمای اتاق و فرکانس ۸/۲-۱۲/۴ GHz اندازه‌گیری شدند.

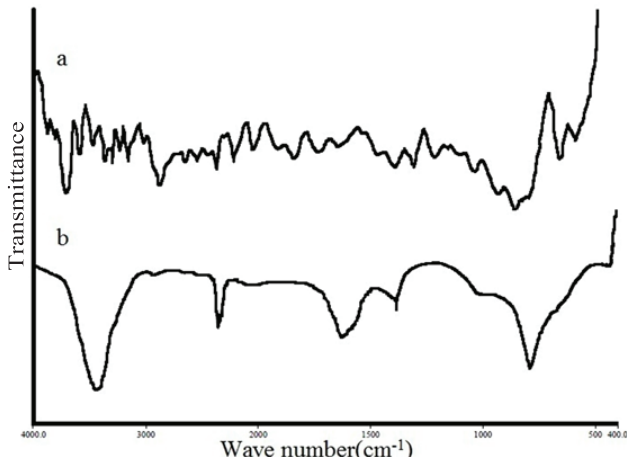
روش آزمایش

تهیه‌ی نانوذره‌ی مغناطیسی $Ba_{0.2}Sr_{0.2}La_{0.6}MnO_3$ به

روش سل-ژل

برای تهیه‌ی نانوذره‌ی $Ba_{0.2}Sr_{0.2}La_{0.6}MnO_3$ به نسبت استوکیومتری، نمک نیترات از عناصر Sr, La, Mn و Ba در مقدار مناسب آب مقطر روی همزن مغناطیسی با سرعت چرخش شدید، حل شد سپس به نسبت مولی ۱ به ۱ با کاتیون‌های فلزی اسید سیتریک و اوره در محلول حل شد. در مرحله‌ی بعد با اضافه کردن قطره قطره آمونیاک pH در حدود ۹ تنظیم شد. سپس تحت همزن مغناطیسی در دمای ۸۰ درجه‌ی سانتی‌گراد محلول ابتدا به سل و سپس به ژل خیس تبدیل شد. در مرحله‌ی بعد، نمونه‌ی مورد نظر در دمای ۲۵۰ درجه‌ی سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت داخل آون قرار گرفت و ژل خشک بدست آمد. در نهایت نانوذره‌ی مغناطیسی به مدت ۴ ساعت در دمای ۷۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد به طور کامل تکلیر و در شکل و اندازه مناسب تشکیل شد.

می‌نماید. در ناحیه $1383/71 \text{ cm}^{-1}$ باند جذبی مربوط به CH_3 خمشی موجود در انتهای نانولوله می‌باشد. نوار جذبی در ناحیه $793/61 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به ارتعاشات خارج از صفحه C-H موجود در نانولوله می‌باشد. بررسی نشان داد با روش موردنظر، می‌توان نانولوله‌های کربنی را کربوکسیل دار کرد.



شکل ۲ طیف FT-IR: (a): نانولوله‌های کربنی چنددیواره خالص و (b) کربوکسیل دار شده.

بررسی طیف‌های XRD

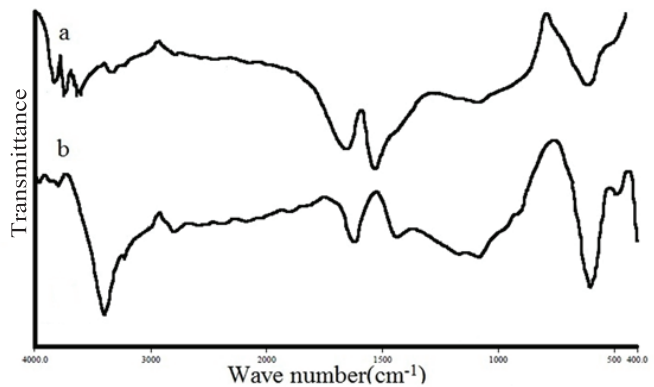
طیف XRD نانوذره $\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.2}\text{La}_{0.6}\text{MnO}_3$ و نانوکامپوزیت $\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.2}\text{La}_{0.6}\text{MnO}_3/\text{MWCNT}$ در شکل ۳ از زاویه $2\theta = 10-80$ درجه نشان داده شده است. در طیف b پیک در ناحیه $2\theta = 26$ با کارت استاندارد (۰۰-۰۲۶-۱۰۸۰) مطابقت داشته و از الگوی کریستالی کربن (۰۰۲) پیروی می‌کند. نتایج نشان می‌دهد پوشش نانولوله‌های کربنی توسط نانوذرات مغناطیسی، ساختار نانولوله‌ها را تخریب نکرده است.

در این طیف به علت پوشش نانولوله‌های کربنی توسط نانوذرات مغناطیسی به نسبت وزنی ۱ به ۹ همچنین ساختار کریستالی هگزاگونال نانوذرات مغناطیسی و ساختار پلیمری نانولوله‌ها، پیک نانولوله کربنی از شدت کم‌تری برخوردار است. این نتایج نشان می‌دهد که روش سل-ژل اصلاح شده تاثیری در شکل کریستالی نانوذرات و تشکیل نانوکامپوزیت ندارد.

پیک‌های نانوذره مغناطیسی در طیف a در زاویه $2\theta = 32/65$ ، $40/22$ ، $46/79$ ، $58/13$ ، (104) ، (110) ، (202) ، (024) ، (030) ، (214) مطابقت کامل داشته و بر کارت استاندارد نانوذره $\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.2}\text{La}_{0.6}\text{MnO}_3$ با شماره

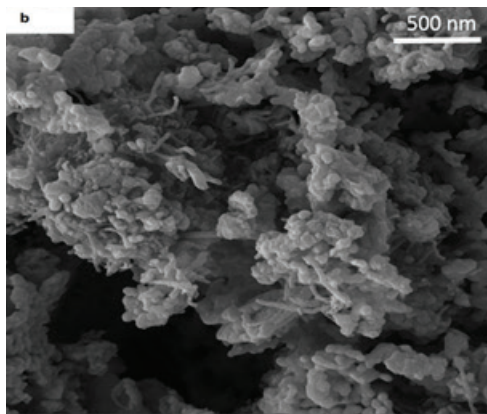
نانوذرات مغناطیسی و در طیف b نشانگر عدم تغییر ساختار نانوذرات مغناطیسی در کامپوزیت شدن نانوذرات با نانولوله‌های کربنی می‌باشد. در طیف a باند جذبی در ناحیه 3600 cm^{-1} و 1649 cm^{-1} به ترتیب مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای O-H و C=O موجود در اسید سیتریک و پلی متیل متا کریلات باقی مانده در سنتز نانوذرات مغناطیسی به روش سل-ژل می‌باشد.

در طیف b مربوط به نانوکامپوزیت $\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.2}\text{La}_{0.6}\text{MnO}_3/\text{MWCNT}$ باندهای جذبی در ناحیه‌های 1621 cm^{-1} و 3404 cm^{-1} به ترتیب مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای C=O و O-H و C-O می‌باشد که مربوط به عامل کربوکسیلیک اسید روی نانولوله می‌باشد همچنین باند جذبی در ناحیه 1424 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی پیوند C-C موجود در نانولوله‌های کربنی عامل دار شده می‌باشد که نشانگر عدم تخریب ساختار نانولوله‌ها بعد از کامپوزیت شدن با نانوذرات مغناطیسی می‌باشد.



شکل ۱ طیف FT-IR: (a): نانوذره $\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.2}\text{La}_{0.6}\text{MnO}_3$ و (b) نانوکامپوزیت $\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.2}\text{La}_{0.6}\text{MnO}_3/\text{MWCNT}$

همچنین در شکل ۲ طیف مادون قرمز نانولوله‌های کربنی a و نانولوله‌های کربنی عامل دار شده b نشان داده شده است که در طیف a باند جذبی در ناحیه 1200 مربوط به پیوند ساده C-C همچنین پیک در ناحیه‌های $3000-2850$ مربوط به ارتعاش کششی پیوند C-H و در ناحیه $1480-1350$ مربوط به ارتعاش خمشی پیوند C-H می‌باشد. در طیف نانولوله‌های عامل دار شده b نوار جذبی در ناحیه $3438/10 \text{ cm}^{-1}$ ارتعاش پیوند O-H موجود در کربوکسیلیک اسید روی نانولوله کربنی را نشان می‌دهد. همچنین باند جذبی در ناحیه $1614/83 \text{ cm}^{-1}$ ارتعاش پیوند C=O مربوط به عامل کربوکسیلیک اسید روی نانولوله را تایید



شکل ۴ تصاویر FESEM: (a) نانوذره مغناطیسی $Ba_{0.2}Sr_{0.2}La_{0.6}MnO_3$ / MWCNT و (b) نانوکامپوزیت $Ba_{0.2}Sr_{0.2}La_{0.6}MnO_3$ / MWCNT.

با توجه به تصاویر می‌توان نتیجه گرفت که با استفاده از روش سل ژل می‌توان نانوذره مورد نظر را در اندازه مناسب ساخت و با استفاده از روش سل-ژل اصلاح شده می‌توان کامپوزیت نانولوله‌های کربنی با نانوذرات مغناطیسی تهیه کرد.

بررسی خواص مغناطیسی

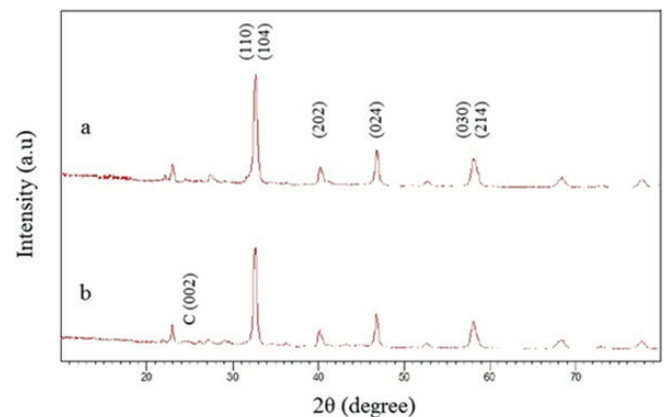
خواص مغناطیسی نانوکامپوزیت $Ba_{0.2}Sr_{0.2}La_{0.6}MnO_3$ / MWCNT و نانوذره مغناطیسی $Ba_{0.2}Sr_{0.2}La_{0.6}MnO_3$ شامل مغناطش‌پذیری اشباع (M_s) مغناطش باقی‌مانده (M_r) و حلقه‌ی پسماند (H_c) در دمای اتاق در میدان $10 \text{ kOe} \leq H \leq -10 \text{ kOe}$ اندازه‌گیری شد، مقادیر M_r , M_s , H_c در جدول ۱ خلاصه شده است.

جدول ۱ بررسی خواص مغناطیسی

نمونه	M_r (emu/g)	M_s (emu/g)	H_c (Oe)
$Ba_{0.2}Sr_{0.2}La_{0.6}MnO_3$	۰/۳۶	۱۰/۰۱	۶/۰۷
$Ba_{0.2}Sr_{0.2}La_{0.6}MnO_3$ / MWCNT	۰/۲۰	۹/۶۴	۱۱/۸۴

در شکل ۵ نمودار مغناطیسی $Ba_{0.2}Sr_{0.2}La_{0.6}MnO_3$ و $Ba_{0.2}Sr_{0.2}La_{0.6}MnO_3$ / MWCNT نشان داده شده است. کامپوزیت شدن نانوذرات مغناطیسی با نانولوله‌های کربنی باعث کاهش مغناطش اشباع (M_s) مغناطیس‌پذیری باقی‌مانده (M_r) و افزایش میدان باقی‌مانده (H_c) شد که می‌توان نتیجه گرفت وجود نانولوله‌های کربنی باعث تغییر در خواص مغناطیسی کامپوزیت شده است. حضور ۱۰٪ وزنی نانولوله‌های کربنی نسبت به نانوذرات مغناطیسی با ایجاد خواص الکتریکی باعث کاهش

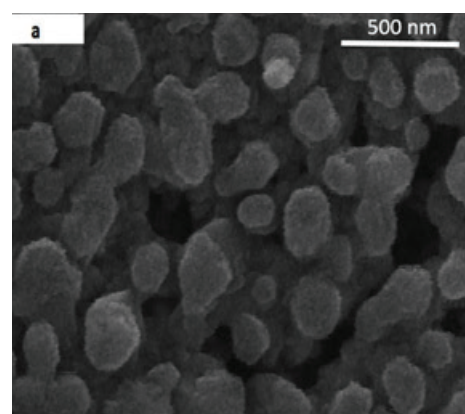
[۷۰۷۶-۷۰۷۷-۹۸] منطبق بوده و تاییدکننده‌ی تشکیل تک‌فاز نانوذره کریستالی $Ba_{0.2}Sr_{0.2}La_{0.6}MnO_3$ با ساختار هگزاگونال در دو مرحله سنتز بطور موازی در طیف‌های XRD مربوطه می‌باشد. اندازه‌ی نانوذرات $Ba_{0.2}Sr_{0.2}La_{0.6}MnO_3$ با استفاده از رابطه شرر بطور میانگین برابر با ۲۱/۷ نانومتر می‌باشد.



شکل ۳ طیف XRD (a) نانوذره $Ba_{0.2}Sr_{0.2}La_{0.6}MnO_3$ و (b) نانوکامپوزیت $Ba_{0.2}Sr_{0.2}La_{0.6}MnO_3$ / MWCNT.

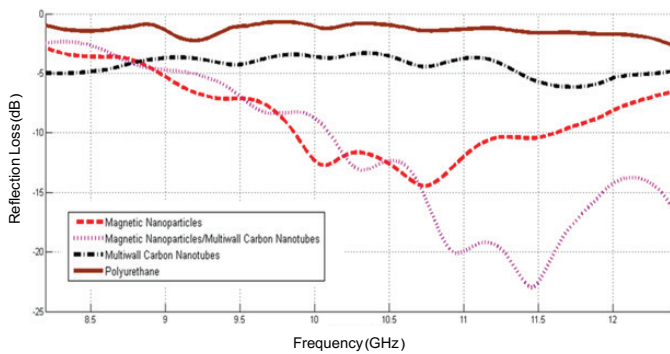
بررسی تصاویر FESEM

تصاویر (FESEM) از نانوذره $Ba_{0.2}Sr_{0.2}La_{0.6}MnO_3$ و نانوکامپوزیت $Ba_{0.2}Sr_{0.2}La_{0.6}MnO_3$ / MWCNT در شکل ۴ نشان داده شده است. در تصویر a مورفولوژی یکنواخت نانوذرات $Ba_{0.2}Sr_{0.2}La_{0.6}MnO_3$ با اندازه میانگین ۷۰-۲۰ نانومتر مشخص است. کامپوزیت $Ba_{0.2}Sr_{0.2}La_{0.6}MnO_3$ / MWCNT با ۱۰٪ وزنی در تصویر b نشان داده شده است. با توجه به شکل درصد بالایی از MWCNTs توسط نانوذره‌های مغناطیسی $Ba_{0.2}Sr_{0.2}La_{0.6}MnO_3$ پوشانده شده است. قطر نانوکامپوزیت سنتز شده به طور میانگین ۱۰۰ نانومتر است که رشد ۴۰٪ را نسبت به MWCNT خالص نشان می‌دهد که ۸۰ نانومتر آن مربوط به نانوذره‌ها می‌باشد.

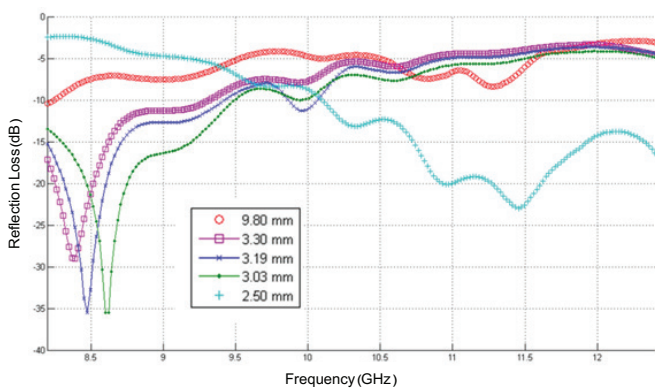


۳,۵ بررسی جذب امواج ریزموج

در شکل ۶ نمودارهای افت انعکاس در محدوده‌ی فرکانس ۸/۲-۱۲ GHz از پلی‌اورتان، نانوذرات مغناطیسی $Ba_{0.2}Sr_{0.2}La_{0.6}MnO_3$ و نانوکامپوزیت $Ba_{0.2}Sr_{0.2}La_{0.6}MnO_3/MWCNT$ با ضخامت ۲/۵ mm جذب و در شکل ۷ تاثیر کاهش قطر نانوکامپوزیت داده شده‌است.



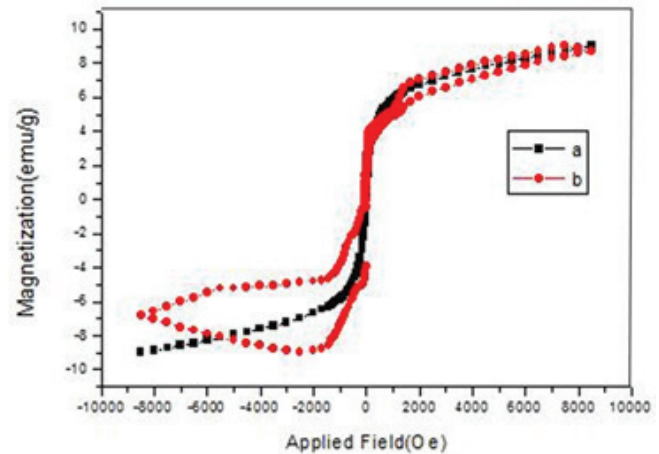
شکل ۶ نمودارهای افت انعکاس از نانوذره $Ba_{0.2}Sr_{0.2}La_{0.6}MnO_3$ ، نانوکامپوزیت $Ba_{0.2}Sr_{0.2}La_{0.6}MnO_3/MWCNT$ ، نانولوله‌های کربنی عامل دار شده و پلی‌اورتان در فرکانس ۸/۲-۱۲/۴ GHz با قطر ۲/۵mm و نسبت ۷۰ درصد وزنی پلی‌اورتان به نانو مواد سنتز شده.



شکل ۷ نمودارهای افتفرکانس از نمونه جذب نانوکامپوزیت $Ba_{0.2}Sr_{0.2}La_{0.6}MnO_3/MWCNT$ با قطرهای مختلف در فرکانس ۸/۲-۱۲/۴ GHz با نسبت ۷۰ درصد وزنی پلی‌اورتان به نانو مواد سنتز شده.

درصد جذب ریزموج طبق رابطه $Absorption\% = 1 - 10^{-\left(\frac{RL}{10}\right)}$ قابل محاسبه است. نتایج نشان می‌دهد که نمونه‌ی جذب با قطر ۲/۵ mm از نانوذره $Ba_{0.2}Sr_{0.2}La_{0.6}MnO_3$ بیشینه افت انعکاس ۱۴/۴۶ dB (۹۶/۴۲٪ جذب امواج) در فرکانس

خواص مغناطیسی و افزایش حلقه پسماند نانوکامپوزیت می‌شود، ازین رو کاهش این خواص قابل انتظار است. ولی کم بودن میزان خواص مغناطیسی را می‌توان به کیفیت مناسب تشکیل نانوذرات در سطح نانولوله‌های کربنی و پوشش کامل نانولوله‌ها در روش سل-ژل اصلاح شده نسبت داد همچنین حضور نانولوله‌های کربنی عامل دار شده، خود بعنوان پخش کننده نانوذرات هنگام کامپوزیت شدن باعث بهبود تشکیل کیفیت نانوذرات در سطح خود می‌شود. به طور کلی با توجه به حضور ۱۰ درصد وزنی نانولوله‌های کربنی به نانوذرات با افزایش خواص الکتریکی کاهش اندک خواص مغناطیسی Mr و Ms و افزایش Hc قابل پیش بینی بود.



شکل ۵ نمودار (a) نانوذره مغناطیسی $Ba_{0.2}Sr_{0.2}La_{0.6}MnO_3$ و (b) نانوکامپوزیت $Ba_{0.2}Sr_{0.2}La_{0.6}MnO_3/MWCNT$

در تمامی مراحل سنتز نانوکامپوزیت $Ba_{0.2}Sr_{0.2}La_{0.6}MnO_3/MWCNT$ با توجه به میدان اعمالی باقی مانده و پارامترهای مغناطیسی، خواص پارامغناطیس برای ماده قابل پیش بینی است. این مواد که به مقدار اندکی توسط یک میدان مغناطیسی جذب می‌شوند پس از قطع میدان، حالت مغناطیسی خود را حفظ نمی‌کنند زیرا با قطع میدان، حرکت گرمایی موجب جهت گیری تصادفی اسپین ها می‌شود. ویژگی‌های پارامغناطیس بدلیل وجود برخی از الکترون‌های جفت نشده و آرایش جدید مسیرهای الکترونی است که به دلیل میدان مغناطیسی خارجی بوجود می‌آیند. پارامغناطیس شکلی از خاصیت مغناطیسی مواد است که به واسطه آن برخی از مواد به وسیله‌ی میدان خارجی اعمال شده جذب می‌شوند.

شده را با نانوذرات مغناطیسی پوشاند. حضور نانولوله‌های کربنی با افزایش خاصیت دی‌الکتریک در کنار نانوذرات با خاصیت مغناطیسی باعث افزایش بیشینه جذب امواج ریزموج و پهنای باند جذب می‌شود. در نهایت نتایج و بررسی‌های به‌عمل‌آمده در این تحقیق بیانگر این است که با استفاده از نانولوله‌های کربنی می‌توان کامپوزیت‌های پلیمری با خاصیت مغناطیسی و رسانایی تهیه کرد که برای جذب امواج ریزموج در ناحیه ۸/۲-۱۲ GHz بسیار مناسب است.

۱۰/۷۴ GHz دارد و در این ناحیه با پهنای باند ۱/۷۲ GHz جذب بیش از ۱۰ dB را از خود نشان داد. همچنین نانوکامپوزیت $Ba_{0.2}Sr_{0.2}La_{0.6}MnO_3/MWCNT$ با همین قطر جذب ۲۲/۹۷ dB (۹۹/۴۹٪ جذب امواج) در فرکانس ۱۱/۴۵ GHz و پهنای باند ۲/۹۲ GHz جذب بیش از ۱۰ dB داشت، بیش‌ترین جذب ۳۵/۵۴ dB (۹۹/۹۷٪ جذب امواج) مربوط به نانوکامپوزیت $Ba_{0.2}Sr_{0.2}La_{0.6}MnO_3/MWCNT$ با قطر ۳/۱۹ mm در فرکانس ۸/۴۷ GHz با پهنای باند ۱/۳۹ GHz بیش از ۱۰ dB در ناحیه X بود، پلی‌اورتان به عنوان بستر برای قالب‌گیری جذب چندانی نداشت (در حدود ۲ dB در ناحیه X) که می‌توان به خاصیت الکتریکی آن نسبت داد.

با کاهش قطر جاذب ماکسیمم جذب (RL) به سمت فرکانس بیش‌تر حرکت کرد که علت این موضوع را می‌توان تغییر در ظرفیت خازنی نمونه جاذب دانست، از طرفی حضور ۱۰ درصد وزنی نانولوله‌های عامل‌دار شده با ساختار توخالی به عنوان پخش‌کننده باعث افزایش کیفیت ساختار نانوذرات شد و افزایش خاصیت الکتریکی کامپوزیت در حضور نانولوله‌های کربنی از طرفی دیگر باعث افزایش بیشینه و پهنای باند جذب امواج ریزموج شد و حرکت بیشینه جذب از فرکانس ۱۰/۷۴ GHz به ۱۱/۴۵ GHz در شکل ۶ را می‌توان به کاهش ۱۰ درصد وزنی نانوذرات مغناطیسی نسبت داد.

۴ نتیجه‌گیری

در این تحقیق با بکارگیری مجموعه‌ای از عناصر به‌همراه تقویت توسط نانولوله‌ی کربنی سعی شد تا به جذب مناسب در ناحیه x امواج ریزموج رسید. با توجه به آنالیز XRD نانوذرات با سایز و شکل کریستالی مناسب بر روی نانولوله‌ها تشکیل شد همچنین بررسی تصاویر FESEM نشان داد نانوذرات در سایز مناسب و یکنواخت تشکیل شد و نانوذرات به‌خوبی سطح نانولوله‌کربنی را پوشاند. نتایج حاصل از FTIR نیز تاییدی بر حضور نانوذرات بر سطح نانولوله‌های کربنی کربوکسیل‌دار شده، داشت. با توجه به خواص مغناطیسی VSM کامپوزیت تهیه شده، رفتار مغناطیسی قابل‌قبولی داشت. در نهایت بررسی جذب امواج مغناطیسی نشان داد نانوذره و نانوکامپوزیت مغناطیسی در محدوده‌ی مناسب به‌مقدار مورد توجهی جذب داشت و نانولوله‌ی کربنی باعث تقویت جذب امواج الکترومغناطیسی شد. با توجه به نتایج بدست‌آمده می‌توان نتیجه گرفت که به روش سل-ژل اصلاح شده می‌توان نانولوله‌های کربنی عامل‌دار

مراجع

- [1] D. Micheli, C. Apollo, R. Pastore, R. B. Morles, S. Laurenzi, M. Marchetti, "Nanostructured composite materials for electromagnetic interference shielding applications," *Acta Astronautica*, vol. 69, pp. 747–757, 2011.
- [2] Y. H. Kim, S. J. Park, "Roles of nanosized Fe₃O₄ on supercapacitive properties of carbon nanotubes," *Current Applied Physics*, vol. 11, pp. 462–466, 2011.
- [3] G. X. Tong, W. H. Wu, J. G. Guan, H. S. Qian, J. H. Yuan, W. Li, "Synthesis and characterization of nanosized urchin-like α -Fe₂O₃ and Fe₃O₄: Microwave electromagnetic and absorbing properties," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 509, pp. 4320–4326, 2011.
- [4] D. D. L. Chung, "Electromagnetic interference shielding effectiveness of carbon materials," *Carbon*, vol. 39, pp. 279–285, 2001.
- [5] Y. Z. Fan, H. B. Yang, X. Z. Liu, H. G. Zhu, G. G. Zou, "Preparation and study on radar absorbing materials of nickel-coated carbon fiber and flake graphite," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 461, pp. 490–494, 2008.
- [6] N. Q. Zhao, T. C. Zhou, C. S. Shi, J. J. Li, W. K. Guo, "Microwave absorbing properties of activated carbon-fiber felt screens (vertical-arranged carbon fibers)/epoxy resin composites," *Materials Science and Engineering*, vol. 127, pp. 207–211, 2006.
- [7] Y. C. Qing, W. C. Zhou, S. Jia, F. Luo, D. M. Zhu, "Electromagnetic, microwave absorption properties of carbonyl iron and carbon fiber filled epoxy/silicone resin coatings," *Applied Physics A*, vol. 100, pp. 1177–1181, 2010.
- [8] X. L. Liu, "Study on microwave-absorbing behavior of multi-walled CNTs," *Modern Applied Science*, vol. 4, no. 9, pp. 124–129, 2010.
- [9] D. Micheli, C. Apollo, R. Pastore, M. Marchetti, "X-Band microwave characterization of carbon-based nanocomposite material, absorption capability comparison and RAS design simulation," *Composites Science and Technology*, vol. 70, pp. 400–409, 2010.
- [10] J. B. Kim, S. K. Lee, C. G. Kim, "Comparison study on the effect of carbon nano materials for single-layer microwave absorbers in X-band," *Composites Science and Technology*, vol. 68, pp. 2909–2916, 2008.
- [11] L. J. Deng, M. G. Han, "Microwave absorbing performances of multiwalled carbon nanotube," *Applied Physics Letters*, vol. 91, 2007.
- [12] Lirong kong, xiaofeng Lu, Wanjin zhang, "Facile synthesis of multifunctional multiwalled carbon nanotubes /Fe₃O₄ nanoparticles / polyaniline composite nanotubes." *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 181, no. 3, pp. 628–636, March 2008.
- [13] V. M. Petrov, V. V. Gagulin, "Microwave absorbing materials," *Inorganic Materials*, vol. 37, no. 2, pp. 93–98, 2001.
- [14] I. M. De Rosa, A. Dinescu, F. Sarasini, M. S. Sarto, "Effect of short carbon fibers and MW-CNTs on microwave absorbing properties of polyester composites containing nickel-coated carbon fibers," *Composites Science and Technology*, vol. 70, pp. 102–109, 2010.
- [15] K. Cui, Y. Cheng, J. Dai, J. Liu, "Synthesis, characterization and microwave absorption properties of La_{0.6}Sr_{0.4}MnO₃/polyaniline composite," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 138, pp. 810–816, 2013.
- [16] http://www.civilica.com/Paper-BSNA-NO03-BSNANO03_067.html
- [17] Z. De-xu, L. Qiao-ling, Y. Yun, Z. Cun-rui, "Synthesis and characterization of carbon nanotubes decorated with strontium ferrite nanoparticles," *Synthetic Metals*, vol. 160, pp. 866–870, 2010.
- [18] A. Ghasemi, "Remarkable influence of carbon nanotubes on microwave absorption characteristics of strontiumferrite/CNT nanocomposites," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 323, pp. 3133–3137, 2011.
- [19] A. Ghasemi, V. Sepelak, X. Liu, A. Morisako, "Structural, Microwave, and Magnetic Properties of Self-Assembled Substituted Strontium Ferrite Dot Array on Multiwall Carbon Nanotubes," *IEEE TRANSACTIONS ON MAGNETICS*, vol. 48, no. 11, pp. 3474–3477, 2012
- [20] G. Mu, N. Chen, X. Pan, H. Shen, M. Gu, "Preparation and microwave absorption properties of barium ferrite Nano rods," *Materials Letters*, vol. 62, pp. 840–842, 2007.

Preparation and Investigation of Structural, Magnetic and Microwave Absorption Properties of $\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.2}\text{La}_{0.6}\text{MnO}_3$ /MWCNT Nanocomposite in Comparison with $\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.2}\text{La}_{0.6}\text{MnO}_3$ in X-band Region

S.S. Seyyed Afghahi^{1*} | R. Peymanfar^{2,3} | S. Javanshir² | A. Javidan^{4,5}

1.Department of Engineering, Faculty of Materials Science and Engineering, Imam Hossein University, Tehran, Iran

2.Department of Chemistry, Iran University of Science and Technology, Tehran, Iran

3.Young Researchers and Elite Club, Saveh Branch, Islamic Azad University, Saveh, Iran

4.Department of Basic Sciences, Imam Hossein University, Tehran, Iran

5.Pharmaceutical Sciences Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.

Abstract

In this research, MWCNT-based nanohybrids made of functionalized multi-walled carbon nanotubes with multi-element magnetic nanocomposites $\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.2}\text{La}_{0.6}\text{MnO}_3$ /MWCNT were prepared and used to strengthen the intensity and absorbing frequency bandwidth and maximum microwaves absorption in X-band. Initially $\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.2}\text{La}_{0.6}\text{MnO}_3$ NPs was synthesized by sol-gel method. Afterwards, the MWCNT was functionalized with carboxylic functional group by acid treating in a mixture of sulfuric/nitric acid in 3:1 ratio (V/V) using ultrasonic irradiation and mechanical stirring simultaneously. The functionalized MWCNT was then coated with these NPs using poly methyl methacrylate (PMMA) in an argon atmosphere furnace. The crystal structures and morphology of synthesized nanoparticles and suitable coating of carbon nanotubes with these nanoparticles were characterized and confirmed by FESEM, XRD, VSM, FTIR analysis. Finally absorbent samples were prepared by dispersion of magnetic NPs and nanocomposite in polyurethane in an ultrasonic bath and the absorption or reflection loss for absorbing samples was investigated at the frequency range of 8.2 – 12.4 GHz.

The maximum reflection loss of $\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.2}\text{La}_{0.6}\text{MnO}_3$ NPs was -14.46 dB at 10.74 GHz with a bandwidth of 1.72GHz (more than -10 dB) and the maximum reflection loss for $\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.2}\text{La}_{0.6}\text{MnO}_3$ /MWCNT nanocomposite was -22.97 dB at 11.45GHz with a bandwidth of 2.29GHz (more than -10dB). These results indicated that albeit $\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.2}\text{La}_{0.6}\text{MnO}_3$ NPs has its own microwave absorption properties and could be a good absorber in X-band, but the microwave absorption properties of the hybrid $\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.2}\text{La}_{0.6}\text{MnO}_3$ /MWCNT nanocomposites are significantly enhanced.

Keywords

Microwave absorbant, Sol-gel, Magnetic nanocomposite, Carbon nanotube.