

بررسی خصوصیات الکترومغناطیسی نانوکامپوزیت‌های اپوکسی-گرافن

رحیم اقرء^{۱*}، کمال جانقربان^۲، حبیب دانش منش^۳، حبیب اله عبیری^۴

۱- دانشجوی دکتری، دانشکده مهندسی، بخش مهندسی مواد، دانشگاه شیراز و مربی، پژوهشکده مکانیک، پژوهشگاه فضایی ایران ۲- استاد، دانشکده مهندسی، بخش مهندسی مواد، دانشگاه شیراز ۳- دانشیار، دانشکده مهندسی، بخش مهندسی مواد، دانشگاه شیراز ۴- استاد، دانشکده برق و کامپیوتر، دانشگاه شیراز

(دریافت: ۹۳/۰۵/۰۵، پذیرش: ۹۳/۱۰/۰۳)

چکیده

در این پژوهش، خصوصیات الکترومغناطیسی نانوکامپوزیت‌های اپوکسی-گرافن تا ۳wt%، در باند X بررسی شد. نتایج نشان داد که این نانوکامپوزیت‌ها قابلیت نفوذ مغناطیسی خاصی را از خود نشان نمی‌دهند و می‌توان آن را برابر با در نظر گرفت. اما نفوذپذیری الکتریکی قابل توجهی دارند. به طوری که بخش حقیقی آن برای نمونه ۳wt% گرافن، ۸/۴ در فرکانس ۸GHz و ۶/۸ در فرکانس ۱۲GHz اندازه‌گیری گردید که به ترتیب ۲/۹ و ۲/۳ برابر اپوکسی در مقادیر فرکانس مشابه می‌باشد. همچنین بخش موهومی آن، ۵/۸ در فرکانس ۸GHz و ۴/۴ در فرکانس ۱۲GHz اندازه‌گیری شد که به ترتیب ۱۴۴ و ۶۸ برابر مقدار آن در اپوکسی می‌باشد. مقادیر متوسط ۰/۵ و ۰/۸ به ترتیب برای فاکتور اتلاف نمونه‌های ۲ و ۳wt% گرافن و هدایت الکتریکی موثر، به طور متوسط برابر با ۳S/m برای نمونه ۳wt% گرافن به دست آمد. این نتایج نشان داد که نانوکامپوزیت‌های اپوکسی-گرافن گزینه مناسبی برای کاربرد به عنوان ماده جاذب امواج الکترومغناطیسی می‌باشند.

واژگان کلیدی

نانوکامپوزیت، اپوکسی، گرافن، مواد جاذب امواج الکترومغناطیسی، قابلیت نفوذ مغناطیسی، نفوذ پذیری الکتریکی

۱. مقدمه

اما هزینه بالای این نانوفیلرها، انباشتگی ذاتی و محدودیت در دسترسی به خلوص و کیفیت بالای نانوتیوپ‌های کربنی، کاربردهای آن‌ها را محدود کرده است [۲، ۱]. گرافن یکی دیگر از نانو فیلر های پایه کربنی می‌باشد که در سال ۲۰۰۴ توسط گیم و همکارانش [۳] کشف شد. گرافن به عنوان تک لایه‌های ساختار گرافیت، به صورت شبکه دو بعدی لانه زنبوری با طول پیوند ۰/۱۴۲nm منظم شده است.

صفحات در کنار هم گرافن در گرافیت با فاصله ۰/۳۳۵nm از همدیگر جدا شده‌اند و به وسیله نیروهای ضعیف پیوند واندروالس نسبت به هم نگه داشته شده‌اند. بنابراین به راحتی نسبت به هم می‌لغزند و خاصیت نرمی و روان کنندگی را به گرافیت می‌دهند. الکترون‌ها در گرافن همانند ذرات نسبیته بدون جرم هستند که در خواص ویژه مانند اثر کوانتومی هال^۳ و عدم تعلق به اتم خاص شرکت می‌کنند. گرافن خواص جالبی از جمله تحرک بالای الکترون در دمای اتاق ($250000-200000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$)، هدایت حرارتی استثنایی $5000-5300 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ، هدایت الکتریکی 6000 S/cm و خصوصیات مکانیکی برتر با مدول یانگ ۱۰۰۰MPa را نشان داده است [۱، ۴، ۵].

نانوکامپوزیت‌های پلیمری نوع جدیدی از مواد می‌باشند که دارای ترکیب منحصر به فردی از خصوصیات الکتریکی، حرارتی، مکانیکی و الکترومغناطیسی هستند و توسعه این نانوکامپوزیت‌ها جذابیت زیادی را برای تحقیقات در دهه گذشته داشته است. در تمایز با کامپوزیت‌های مرسوم، این مواد به وسیله فیلرهایی با اندازه زیر ۱۰۰ نانومتر شناخته می‌شوند. مزیت نانوکامپوزیت‌های پلیمری مهیا کردن شرایط برای افزایش خواص به پلیمر اصلی بدون فدا کردن شکل‌پذیری و وزن کم آن است. فاکتورهای کلیدی در رفتار و طراحی این نانوکامپوزیت‌ها اندازه، خصوصیت نانوفیلر و سطح بین نانوفیلر و زمینه می‌باشد [۱]. در این میان نانوفیلرهای پایه کربنی توانمندی ویژه‌ای را از خود نشان داده‌اند. افزودن نانو فیلرهای پایه کربنی مانند نانوتیوپ‌های کربنی^۱ و نانوفیلرهای کربنی^۲ می‌توانند خصوصیات مکانیکی، الکتریکی و حرارتی نانوکامپوزیت‌های پلیمری را به دلیل ساختار نانویی و خصوصیات منحصر به فرد، بهبود بخشند.

* رایانامه نویسنده پاسخگو: eqra_1343@yahoo.com

^۳ Quantum Hall effect

^۱ Carbon Nano Tube (CNT)

^۲ Carbon Nano Filler (CNF)

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \quad (۳)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \quad (۴)$$

با روابط جزئی زیر

$$\mathbf{D} = \varepsilon \mathbf{E} = (\varepsilon' - j\varepsilon'') \mathbf{E} \quad (۵)$$

$$\mathbf{B} = \mu \mathbf{H} = (\mu' - j\mu'') \mathbf{H} \quad (۶)$$

$$\mathbf{J} = \sigma \mathbf{E} \quad (۷)$$

که در آن‌ها \mathbf{H} بردار قدرت میدان مغناطیسی^۸، \mathbf{E} بردار قدرت میدان الکتریکی، \mathbf{B} بردار دانسیته شار مغناطیسی، \mathbf{D} بردار جابجایی الکتریکی، \mathbf{J} بردار دانسیته جریان، ρ دانسیته شار، $\varepsilon = \varepsilon' - j\varepsilon''$ نفوذپذیری الکتریکی مختلط، $\mu = \mu' - j\mu''$ قابلیت نفوذ مغناطیسی مختلط و σ هدایت الکتریکی می‌باشد. این معادلات نشان می‌دهد که عکس العمل مواد در برابر میدان‌های الکترومغناطیسی در اصل توسط سه پارامتر مرتبط با هم، نفوذپذیری الکتریکی، قابلیت نفوذ مغناطیسی و هدایت الکتریکی تعیین می‌شود. ε' و μ' مربوط به میزان انرژی ذخیره شده و ε'' و μ'' مربوط به میزان اتلاف انرژی در ماده می‌باشند. همچنین فاکتور اتلاف یا تانژانت اتلاف به صورت $\tan \delta = -\frac{\varepsilon''}{\varepsilon'}$ تعریف می‌شود. در مواد با هدایت الکتریکی کم، اغلب توصیف خصوصیات الکترومغناطیسی روی نفوذپذیری الکتریکی و قابلیت نفوذ مغناطیسی متمرکز می‌شود.

در حالت کلی نفوذپذیری الکتریکی و قابلیت نفوذ مغناطیسی اعداد مختلط هستند که بخش موهومی نفوذپذیری الکتریکی به هدایت مواد مربوط می‌شود [۹].

در سال‌های اخیر باشناسایی روش‌هایی برای توزیع گرافن، چندین تحقیق جهت بررسی و مشخصه‌یابی خصوصیات الکترومغناطیسی نانوکامپوزیت‌های پلیمر-گرافن انجام گرفته است. دی بیلز و همکارانش [۸] اثر سه نوع فیلر کربنی نانو و میکرو را بر خصوصیات الکترومغناطیسی نانوکامپوزیت‌های اپوکسی در محدوده ۸ تا ۱۸GHz بررسی کردند و نشان دادند که نانوکامپوزیت‌های اپوکسی بر پایه گرافن ضمن قابلیت فرآیندپذیری بهتر نسبت به نانوکامپوزیت‌های اپوکسی بر پایه نانوتیوپ کربنی، خصوصیات الکترومغناطیسی بالاتری دارند و هدایت الکتریکی موثر نانوکامپوزیت گرافن‌دار در ۱۸GHz به ۴s/m می‌رسد که برای مواد جاذب رادار مناسب می‌باشد. باتاچاریا و همکارانش [۱۰] خواص الکترومغناطیسی و قابلیت جذب امواج الکترومغناطیسی (در باند X) گرافن و نانوتیوپ

همچنین گرافن دارای سطح موثر خیلی بزرگ ($۲۶۳۰ \text{ m}^2/\text{gr}$) و چروکیده و در هم دارد که توانایی ایجاد سطوح داخلی خیلی زیاد با زمینه با استحکام قابل قبول دارد [۶،۵،۲]. گرافن با روش‌های مختلفی تولید می‌شود از جمله ورقه ورقه کردن مکانیکی^۴، رشد زیرلایه‌ای^۵، رسوب شیمیایی بخار^۶ و احیای شیمیایی یا حرارتی مشتقات گرافن مانند اکسید گرافن. در میان این روش‌ها، ورقه ورقه کردن مکانیکی بیشتر قابل دسترس و روش موثری برای تولید گرافن با کیفیت بالا می‌باشد با این حال مقدار تولید آن کم است. در روش‌های رشد زیرلایه‌ای و رسوب شیمیایی بخار، اغلب صفحات گرافن بدون عیب تولید می‌شود که معمولاً در مطالعات پایه‌ای الکترونیک استفاده می‌شوند. اما برای نانوکامپوزیت‌های پلیمری که معمولاً نیاز به مقدار زیاد صفحات گرافن با ساختار عامل‌دار^۷ شده با گروه‌های هیدروکسیلی (O-H) یا گروه‌های کربوکسیلی (COOH) هستند، مناسب نمی‌باشند. روش‌های احیای شیمیایی یا حرارتی توانایی تولید مقدار زیاد گرافن که مناسب برای اعمال در کامپوزیت باشد را دارد [۷،۵،۱]. گرافن به دلیل دارا بودن خصوصیات خارق‌العاده در کنار دسترسی آسان به ماده اولیه تولید (گرافیت)، امکان تولید انبوه با خلوص بالا و هزینه کم، نظر محققین زیادی را به عنوان کاندیدی امید بخش برای نانو کامپوزیت‌های جدید جهت کاربرد در زمینه‌های مختلف از جمله حفاظت از تداخل امواج الکترومغناطیسی یا جذب این امواج، فتوولتیک، الکترونیک و حس‌گرها را به خود معطوف کرده است [۸]. خواص مواد از جمله نانوپلیمرهای گرافنی در کاربردهای فوق بستگی به عملکرد و پاسخگویی آن‌ها در میدان‌های الکترومغناطیسی دارد. عملکرد مواد در میدان‌های الکترومغناطیسی، بوسیله جابجایی الکترون‌های آزاد و پیوندی آنها در میدان الکتریکی و جهت حرکت‌های اتمی آن‌ها در میدان مغناطیسی تعیین می‌شود. در علم مواد و فیزیک، مواد الکترومغناطیسی در هر دو مقیاس میکروسکوپی و ماکروسکوپی مطالعه می‌شوند. در مقیاس میکروسکوپی، باندهای انرژی الکترون‌ها و گشتاورهای مغناطیسی اتم‌ها و مولکول‌های مواد بررسی می‌شوند. در صورتی که در مقیاس ماکروسکوپی، عکس العمل کلی ماکروسکوپی مواد نسبت به میدان‌های خارجی الکترومغناطیسی مطالعه می‌شود. در این مقیاس اثر متقابل بین مواد و میدان‌های الکترومغناطیسی می‌تواند به وسیله معادلات ماکسول به صورت زیر توضیح داده شود [۹].

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = \rho \quad (۱)$$

$$\nabla \times \mathbf{H} = \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} + \mathbf{J} \quad (۲)$$

^۴ Mechanical cleavage

^۵ Epitaxial growth

^۳ Chemical vapor deposition (CVD)

^۷ Functionalize structure

^۸ magnetic field strength vector

محدوده طیف 200 cm^{-1} تا 3500 cm^{-1} برای استخراج طیف‌های رامان^۹ و بررسی و اطمینان از ساختار گرافن سنتز شده، استفاده گردید. پارامترهای تفرق^{۱۰} (S_{11} , S_{22} , S_{12} , S_{21}) برای محاسبه خواص الکترومغناطیسی نمونه‌ها، با استفاده از دستگاه شبکه آنالیز کننده برداری^{۱۱} (ZVM, Rohde & Schwarz, Germany) در بخش مخابرات دانشکده مهندسی شیراز استخراج گردید. برای این کار ابتدا نمونه‌های مکعبی استاندارد موج بر^{۱۲} در باند ایکس با ابعاد $22/8\text{ mm}$ و $10/1\text{ mm}$ و ضخامت 1 mm ساخته شدند و تحت تابش امواج در محدوده ۸ تا 12 GHz قرار گرفتند.

۴. روش‌ها

۴-۱. سنتز گرافن

نانو صفحات گرافن بر پایه کار انجام گرفته [۱۷] تولید شد. ۶ گرم گرافیت به مخلوط اسید سولفوریک غلیظ ($114\text{ wt}\%$ ، 98 mL) با اسید نیتریک غلیظ ($57\text{ wt}\%$ ، 67 mL) در حمام حاوی آب و یخ، افزوده و هم زده شد. پس از ۱۵ دقیقه، به تدریج ۶۳ گرم کلرات پتاسیم به این مخلوط افزوده و به مدت ۴ روز در همین شرایط نگه می‌داریم. سپس مخلوط به دست آمده تا زمانی که یون سولفات بوسیله محلول کلرید باریوم تشخیص داده نشود، با محلول اسید هیدروکلریک ($0/1\text{ M}$) شسته می‌شود. پودر به دست آمده در این مرحله اکسید گرافیت بوده که در دمای 70°C خشک گردید. برای ادامه مقداری از این پودر در شرایط 1050°C و اتمسفر نیتروژن به مدت ۳۰ ثانیه شوک حرارتی داده شد. این شوک باعث باز شدن و احیا شدن هم‌زمان ورقه‌های اکسید گرافن ناشی از انبساط حرارتی خیلی زیاد گردید. در انتها صفحات گرافن برای جدا شدن کامل تر و آماده شدن برای تولید نمونه‌های نانوکامپوزیت گرافن به مدت ۴ ساعت در دستگاه التراسونیک با توان ۲۰۰ وات لرزش داده شدند.

۴-۲. ساخت نمونه‌های نانوکامپوزیت اپوکسی-گرافن

صفحات گرافن در محیط استون قرار داده شده و به مدت ۲ ساعت به وسیله دستگاه التراسونیک با توان ۱۰۰ وات لرزش داده شدند تا به طور کامل باز شده و پخش شوند. پس از آن رزین اپوکسی به آن افزوده شده و شرایط فوق برای ۹۰ دقیقه تکرار شد. سپس مرحله خارج سازی استون از این سوسپانسیون در شرایط دمای 60°C و به مدت ۱۸ ساعت در آن انجام گرفت. در پایان به مخلوط اپوکسی حاوی گرافن پخش شده، هاردنر اضافه شده و بعد از حباب زدایی در محیط خلاء در قالب نمونه‌ها ریخته گری شد. و پس از

کربن در زمینه پلی‌یوریتان را با $10\text{ wt}\%$ مورد بررسی قرار دادند و مقدار ۱۹ و $8/5$ را به ترتیب برای بخش حقیقی و موهومی نفوذپذیری الکتریکی نانوکامپوزیت پلی‌یوریتان - گرافن گزارش کردند و توانایی جذب بیشتر گرافن نسبت به نانوتیوپ کربن را نشان دادند. در تلاش‌های دیگر [۱۴-۱۱] هم محققین نشان دادند که گرافن توانایی بهبود چشمگیر خواص الکترومغناطیسی و جذب امواج در پلیمرها را دارد. با این وجود، حجم اطلاعات منتشر شده در این زمینه کافی نبوده و گاهی در مقدار گزارش شده نیز اختلافاتی دیده می‌شود [۱۲، ۸]. در این تحقیق از رزین ترموست اپوکسی به‌عنوان پلیمر زمینه استفاده شد. این رزین با توجه به ساختار پیوندهای جانبی زیاد، از مدول و استحکام مکانیکی نسبتاً بالا برخوردار است. همچنین مقاومت به خوردگی عالی، پایداری خوب در محیط‌های شیمیایی، چسبندگی مناسب به‌عنوان پوشش، دانسیته کم ($1/1\text{ gr/cm}^3$) و قیمت ارزان دارد و کاربردهای زیاد مهندسی از ساختارهای کامپوزیتی گرفته تا میکرو الکترونیک [۱۵، ۱۶] را به خود اختصاص داده است. ابتدا گرافن با روش انبساط و احیای حرارتی سنتز شد و برای اطمینان مشخصه‌یابی شد. سپس نمونه‌های نانوکامپوزیت اپوکسی تا $3\text{ wt}\%$ گرافن با روش ریخته‌گری ساخته شدند و خصوصیات الکترومغناطیسی آن‌ها در محدوده فرکانس ۸ تا ۱۲ گیگاهرتز (باند X) اندازه‌گیری و بررسی گردید.

۲. مواد

پودر گرافیت به عنوان ماده اولیه برای سنتز گرافن، استون و دیگر مواد از جمله اسید سولفوریک، اسید نیتریک، کلرات پتاسیم، اسید هیدروکلریک و کلرید باریوم از شرکت مرک المان تهیه گردید. رزین اپوکسی بر پایه بیسفنول-F و هاردنر پلی‌امینی به ترتیب با کد شناسایی $M506$ و $HA11$ خریداری شد.

۳. دستگاه‌ها

دیفرکتومتر اشعه ایکس با تابش $\text{Cu}, \text{K}\alpha$ با طول موج $1/54\text{ \AA}$ و ولتاژ 40 kV مدل GNR, EXPLORER جهت بررسی خلوص گرافیت، اکسید گرافیت و گرافن سنتز شده استفاده شد. میکروسکوپ‌های الکترونی روبشی مدل (FESEM, S4160) ساخت شرکت Hitachi کشور ژاپن و میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل (LEICA CAMBRIDGE S360) ساخت کشور انگلستان برای مطالعه و مورفولوژی گرافن سنتز شده و نحوه پخش آن در زمینه اپوکسی به کار گرفته شد. از دستگاه مدل SENTERRA (2009) ساخت شرکت Bruker کشور المان با طول موج لیزر 785 nm با

⁹ Raman spectra

¹⁰ Scattering parameter

¹¹ Vector network analyzer (VNA)

¹² Wave guide

همچنین ضریب عبور T بوسیله فرمول زیر بیان می شود.

$$T = \frac{(S_{11} + S_{21}) - \Gamma}{1 - (S_{11} + S_{21})\Gamma} \quad (10)$$

بنابراین ضریب نفوذ الکتریکی و قابلیت نفوذ مغناطیس از روابط زیر محاسبه می شوند.

$$\mu_r = \frac{1 + \Gamma}{(1 - \Gamma)\Lambda \sqrt{\left(\frac{1}{\lambda_0^2}\right) - \left(\frac{1}{\lambda_c^2}\right)}} \quad (11)$$

$$\epsilon_r = \frac{\lambda_0^2}{\mu_r \left[\left(\frac{1}{\lambda_c^2}\right) - \left(\frac{1}{\Lambda^2}\right) \right]} \quad (12)$$

$$\frac{1}{\Lambda^2} = - \left[\frac{1}{2\pi L} \ln \frac{1}{T} \right]^2 \quad (13)$$

که در آن λ_0 طول موج فضای آزاد، λ_c طول موج قطع قسمت خط انتقال و L طول نمونه می باشد. لازم به ذکر است که روابط بالا برای خط هم محور هم با مقدار $\lambda_c = \infty$ قابل استفاده می باشد.

۵. نتایج و بحث

۵-۱. گرافن سنتز شده

شکل ۱، پیک های حاصل از آزمایش پراش اشعه ایکس مربوط به نمونه های مراحل مختلف سنتز گرافن (گرافیت، اکسید گرافیت و گرافن سنتز شده) را نشان می دهد. طبق انتظار، گرافیت بر اساس قانون براگ ($n\lambda = 2d \sin \theta$) در ارتباط با تکرار صفحات گرافیت با فاصله 3.7 \AA در زاویه 2θ برابر با 26.5° درجه پیک داده است. پیک اکسید گرافیت در زاویه 2θ برابر با 12.6° درجه ظاهر می شود که در ارتباط با تکرار صفحات با فاصله 7.8 \AA می باشد. زیاد شدن فاصله صفحات اکسید گرافیت نسبت به گرافیت، ورود اکسیژن به میان لایه های گرافیت و اکسید کردن آن ها و تبدیل کامل گرافیت به اکسید گرافیت را نشان می دهد. عدم مشاهده پیک خاصی برای نمونه گرافن وجود صفحات باز شده و غیر منظم گرافن را تایید می کند.

طیف سنجی رامان یکی از آزمایشات توانمند در رابطه با شناسایی مشتقات کربنی از جمله گرافن می باشد. با بررسی مکان و دانسیته پیک های به دست آمده می توان ساختار گرافن را شناسایی کرد. طیف های به دست آمده از گرافن سنتز شده در شکل ۲ آمده است.

هفت روز مرحله پخت کامل انجام شد. برای مقایسه نمونه اپوکسی خالص نیز ساخته شد.

۴-۳. محاسبه خصوصیات الکترومغناطیسی

به طور معمول برای محاسبه نفوذپذیری الکتریکی و قابلیت نفوذ مغناطیسی مواد، موج الکترومغناطیس به نمونه تابانده می شود و پارامترهای تفرق (پارامترهای S) نمونه که در ارتباط با جذب و عبور موج می باشند، استخراج می گردند. سپس با استفاده از تکنیک های تبدیل، ضرایب انعکاس و عبور از پارامترهای تفرق محاسبه می گردند و در نهایت نفوذپذیری الکتریکی و قابلیت نفوذ مغناطیسی از این ضرایب به دست می آیند. روش انعکاسی-عبوری با توجه به توانایی برای کاربرد برای مواد با جذب متوسط و بالا و همچنین تعیین هر دو خصوصیت نفوذپذیری الکتریکی و قابلیت نفوذ مغناطیسی، مرسوم ترین روش برای استخراج پارامترهای S می باشد. از طرف دیگر، الگوریتم نیکلسون-روس-ویر (NRW)¹³ به دلیل سرعت بالای اندازه گیری و قابلیت کاربرد در هر دو مورد خطوط هم محور و موجرها، مناسب ترین تکنیک به حساب می آید. در این تحقیق، برای محاسبه نفوذپذیری الکتریکی و قابلیت نفوذ مغناطیسی، روش انعکاسی-عبوری به کار گرفته شد. که برای انجام آن از دستگاه شبکه آنالیز کننده برداری استفاده شد. ابتدا دستگاه آنالیز کننده کالیبره گردید و سپس نمونه های ساخته شده در اندازه استاندارد باند X به ترتیب در محل موجبر قرار داده شدند. پس از تاباندن امواج الکترومغناطیس در محدوده ۸ تا $12/4 \text{ GHz}$ به هر نمونه، پارامترهای تفرق ($S_{11}, S_{22}, S_{12}, S_{21}$) از دستگاه استخراج گردیدند. سپس با استفاده از این پارامترها و الگوریتم NRW که روابط آن در ادامه آمده است [۹، ۱۱]، نفوذپذیری الکتریکی و قابلیت نفوذ مغناطیسی نمونه ها محاسبه شدند. لازم به توضیح است که در اندازه گیری های دو کاناله $S_{21} = S_{12}$ و $S_{22} = S_{11}$ است.

در الگوریتم NRW ضرایب انعکاس و عبور بر اساس پارامترهای تفرق و به صورت زیر محاسبه می شوند. ضریب انعکاس بوسیله رابطه (۸) بیان می شود.

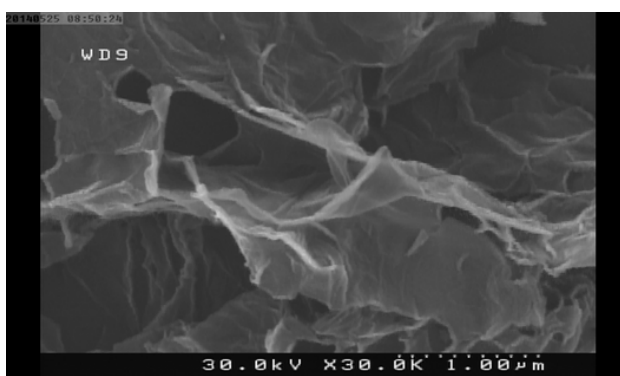
$$\Gamma = K \pm \sqrt{K^2 - 1} \quad (8)$$

$$K = \frac{(S_{11}^2 + S_{21}^2) + 1}{2S_{11}} \quad (9)$$

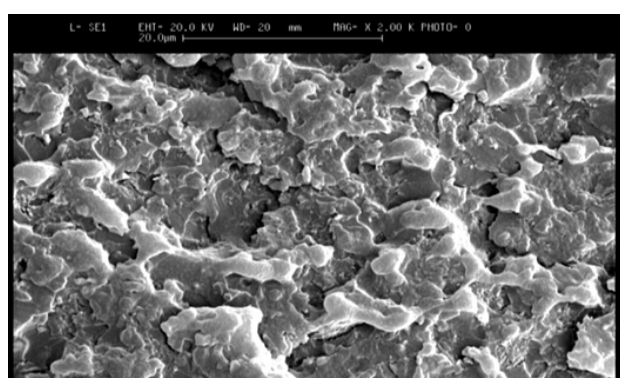
می باشد.

انتخاب صحیح علامت مثبت یا منفی در رابطه (۸) بوسیله الزام $|\Gamma| < 1$ انجام می شود.

¹³ Nicolson - Ross - Weir (NRW)

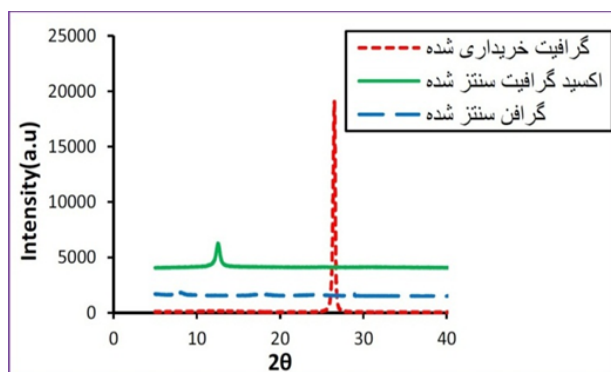


شکل ۳. عکس میکروسکوپ الکترونی روبشی گرافن سنتز شده



شکل ۴. سطح شکست نمونه نانوکامپوزیت اپوکسی با ۲wt% گرافن

مناسب گرافن در زمینه اپوکسی و قابل قبول بودن روش استفاده شده برای ساخت نمونه‌های نانوکامپوزیت اپوکسی-گرافن می‌باشد. مقادیر اندازه‌گیری شده برای بخش حقیقی و بخش موهومی قابلیت نفوذ مغناطیسی اپوکسی خالص و نمونه‌های نانوکامپوزیت اپوکسی-گرافن در شکل ۵ آمده است. نتایج نشان می‌دهد که بخش حقیقی و بخش موهومی تمام نمونه‌ها به ترتیب تقریباً برابر ۱ و ۰ می‌باشد که تایید می‌کند این نانوکامپوزیت‌ها خاصیت مغناطیسی ندارند و در محاسبات اندازه‌گیری خصوصیات الکترومغناطیسی نانوکامپوزیت اپوکسی-گرافن فرض $\mu=1$ منطقی است. این فرض باعث حل آسانتر روابط موجود می‌شود. باتاچاریا و همکارانش [۱۰] هم مقادیر کمی برای بخش حقیقی نفوذ مغناطیسی برابر با ۱/۱ الی ۰/۹ و بخش موهومی آن برابر با ۰/۰۴- الی ۰/۰۸ برای نانوکامپوزیت پلی‌یورتان با ۱۰wt% گرافن در همین بازه فرکانسی گزارش کرده‌اند. و آن‌را به تعداد لایه‌ها، سطح نمونه، طبیعت کریستالی و وضعیت و ماهیت گوشه‌های گرافن نسبت داده‌اند. بخش حقیقی نفوذ پذیری الکتریکی یا ثابت دی‌الکتریک عمدتاً به مقدار پلاریزاسیون که در ماده اتفاق می‌افتد، نسبت داده می‌شود. عملکرد دی‌الکتریک ماده به پلاریزاسیون یونی، الکتریکی، جهت و فضای شارژ بستگی دارد.

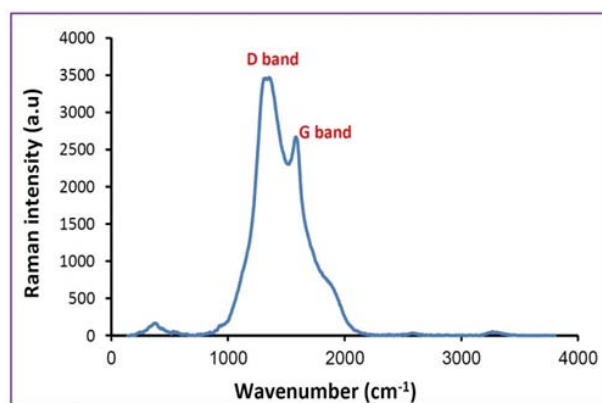


شکل ۱. نتایج به دست آمده از آزمایش پراش اشعه ایکس در مراحل سنتز گرافن

پیک مشاهده شده در طول موج 1340 cm^{-1} در این آزمایش مربوط به فوتون‌های نقطه K تقارن A_{1g} بوده و به عنوان باند D شناسایی می‌شود. این باند در صورت غیر منظم بودن مواد کربنی ظاهر می‌شود و با کوچک شدن و کاهش رینگ‌های اتروماتیکی موجود در ساختار، شدت این باند افزایش می‌یابد. حضور پیک دیگر در طول موج 1585 cm^{-1} مربوط به باند G می‌باشد که کشیدگی و درگیر بودن جفت کربن sp^2 در صفحه گرافن باعث کاهش شدت آن می‌شود. نسبت I_D/I_G در رابطه با تشکیل صفحات باز شده و غیر منظم گرافن، ایجاد عیب یا عامل دار شدن این صفحات می‌باشد که در اینجا برابر ۱/۳ است [۱۹، ۱۸، ۱۶]. شکل ۳، عکس میکروسکوپ الکترونی روبشی گرافن سنتز شده را نشان می‌دهد. در این شکل صفحات گرافن با اندازه چند نانو به راحتی قابل رویت است.

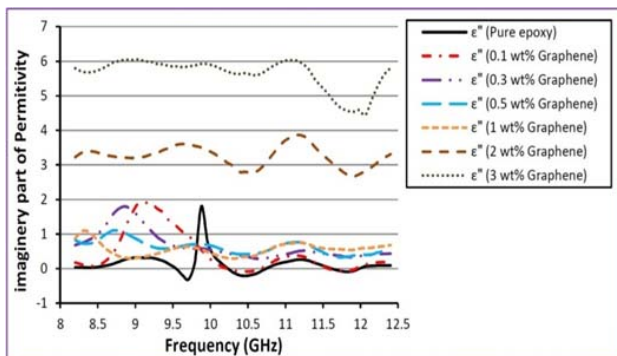
۵-۲. خصوصیات الکترومغناطیسی

تاثیرگذاری گرافن یا هر فیلر دیگر بر بهینه سازی و افزایش خصوصیات زمینه بستگی به پخش یکنواخت، خواص و شکل و نسبت سطح به حجم آن دارد [۹، ۸]. سطح شکست یکنواخت نمونه نانوکامپوزیت اپوکسی با ۲wt% گرافن در شکل ۴ نشان‌دهنده پخش



شکل ۲. طیف‌های رامان گرافن سنتز شده

بخش موهومی نفوذپذیری الکتریکی در ارتباط با مقدار انرژی هدر رفته در موقع قرار گرفتن در میدان‌های الکترومغناطیسی می‌باشد و نشان دهنده هدایت الکتریکی ماده است [۹]. مقادیر به دست آمده برای بخش‌های موهومی نفوذپذیری الکتریکی نمونه‌ها در شکل ۷ آمده است. همان‌طور که در این شکل مشاهده می‌شود با افزودن گرافن تا ۳wt% بخش موهومی نفوذپذیری الکتریکی اپوکسی افزایش قابل چشمگیری داشته است و مقدار آن به ۵/۸ در فرکانس ۸GHz و به ۴/۴ در فرکانس ۱۲GHz رسیده است که به ترتیب ۱۴۴ و ۶۸ برابر شده است. همچنین افزایش شدید در بخش موهومی نفوذپذیری الکتریکی بالاتر از ۱wt% گرافن را می‌توان به رسیدن این نانوکامپوزیت به آستانه هدایت در این ترکیب و افزایش ناگهانی هدایت الکتریکی ارتباط داد.

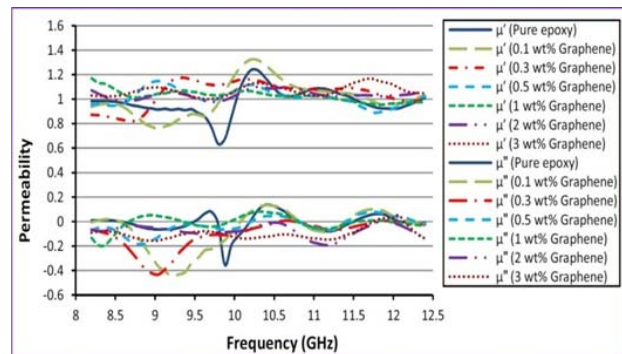


شکل ۷. نتایج به دست آمده برای بخش موهومی نفوذپذیری الکتریکی اپوکسی خالص و نمونه‌های نانوکامپوزیت اپوکسی-گرافن

هدایت الکتریکی کلی یا موثر نمونه‌ها با استفاده از رابطه (۱۴) محاسبه شد [۱۴، ۸]. که نتایج آن در شکل ۸ آمده است.

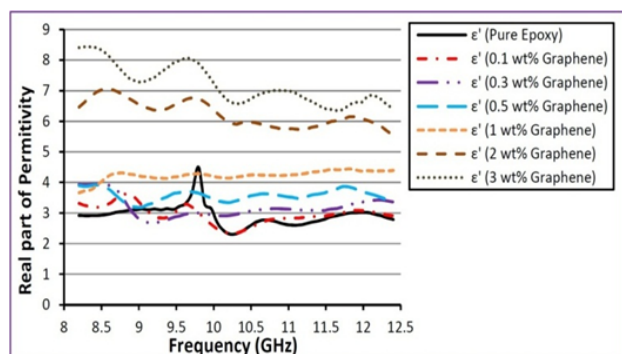
$$\sigma_T = \omega \epsilon'' \quad (14)$$

بستگی به فرکانس مورد نظر، هدایت الکتریکی از چند زیرمسن بر متر تا ۱۰ نشان دهنده توانایی جذب امواج الکترومغناطیسی است [۸]. هدایت الکتریکی نمونه ۳wt% گرافن برابر با ۲/۴۶ و ۳/۱۵S/m به ترتیب در فرکانس‌های ۸ و ۱۲GHz به دست آمده است. رسیدن به این مقدار برای هدایت الکتریکی در درصد‌های وزنی کم گرافن، قابلیت این نانوکامپوزیت به‌عنوان ماده جاذب امواج الکترومغناطیسی را تایید می‌کند [۸]. با افزایش فرکانس، نوسانات الکترون‌ها هم افزایش یافته و امکان قرار گرفتن آن‌ها در منطقه هدایت بیشتر می‌شود و در نتیجه هدایت الکتریکی افزایش می‌یابد. این اثر به خوبی در شکل ۸ به‌خصوص در درصد‌های وزنی بالاتر گرافن مشهود است. افزایش ناگهانی هدایت الکتریکی در بیشتر از ۱wt%



شکل ۵. نتایج به دست آمده برای بخش‌های حقیقی و موهومی قابلیت نفوذ مغناطیسی اپوکسی خالص و نمونه‌های نانوکامپوزیت اپوکسی-گرافن

شکست یا دخالت فضای شارژ ناشی از ناهمگنی^{۱۴} ماده است و شرکت پلاریزاسیون جهت دار^{۱۵} ناشی از حضور محدوده شارژ می‌باشد [۶]. به نظر می‌رسد حضور گرافن در زمینه پلیمری باعث تشکیل بیشتر سطوح داخلی و ناهمگنی ناشی از بعضی از فضا‌های شارژ انباشته شده در سطح داخلی می‌گردد. نتایج به دست آمده برای بخش حقیقی نفوذپذیری الکتریکی اپوکسی و نمونه‌های نانوکامپوزیت اپوکسی-گرافن در شکل ۶ نشان داده شده‌اند. همان‌طور که در این شکل مشخص است گرافن تاثیر و افزایش قابل توجهی روی خاصیت نفوذپذیری الکتریکی اپوکسی داشته است. به طوری که بخش حقیقی نفوذپذیری الکتریکی نانوکامپوزیت اپوکسی با ۳wt% گرافن به ۸/۴ در فرکانس ۸GHz و ۸/۶ در فرکانس ۱۲GHz می‌رسد که به ترتیب ۲/۹ و ۲/۳ برابر اپوکسی در مقادیر فرکانس مشابه می‌باشد. همچنین زمانی که فرکانس میدان اعمالی افزایش یابد، دوقطبی‌های موجود در سیستم در پاسخ به میدان الکتریکی نمی‌توانند به سرعت خود را به اندازه کافی تغییر جهت دهند و در نتیجه ثابت دی‌الکتریک کاهش می‌یابد. این رفتار به ویژه در درصد‌های بزرگتر گرافن در شکل ۶ قابل رویت است [۶].

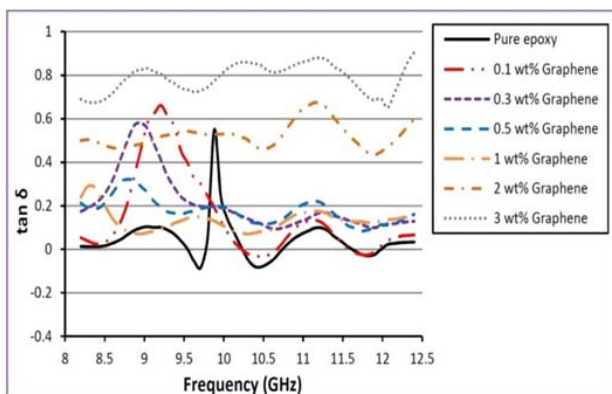


شکل ۶. نتایج به دست آمده برای بخش حقیقی نفوذپذیری الکتریکی اپوکسی خالص و نمونه‌های نانوکامپوزیت اپوکسی-گرافن

¹⁴ Heterogeneity

¹⁵ Orientational polarization

همان‌طور که در شکل ۹ مشخص است گرافن و مقدار آن تاثیر به‌سزایی در افزایش فاکتور اتلاف و ایجاد توانمندی جذب امواج الکترومغناطیسی در نانوکامپوزیت اپوکسی-گرافن دارد به طوری که فاکتور اتلاف نمونه‌های ۲ و ۳wt% گرافن به‌طور متوسط به‌ترتیب برابر ۰/۵ و ۰/۸ شده است و قابلیت جذب امواج الکترومغناطیسی را تایید می‌کند.



شکل ۹. فاکتور اتلاف اپوکسی خالص و نمونه‌های نانوکامپوزیت اپوکسی-گرافن

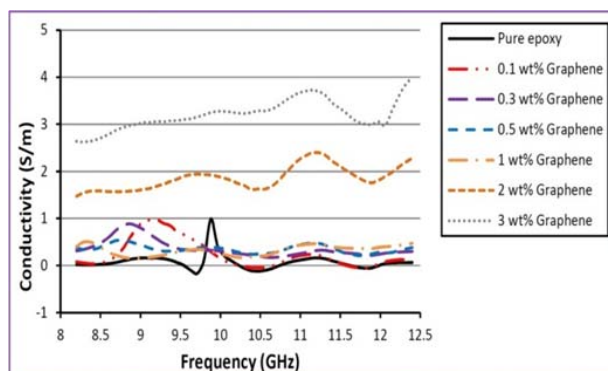
۶. نتیجه‌گیری

نانوکامپوزیت‌های اپوکسی-گرافن در محدوده بررسی شده (۰ تا ۳ درصد گرافن، ۸ تا ۱۲GHz) خاصیت مغناطیسی نداشته و می‌توان در محاسبات اندازه‌گیری خصوصیات الکترومغناطیسی $\mu = 1$ در نظر گرفت.

گرافن حتی در درصد‌های وزنی پایین تاثیر چشمگیری بر خاصیت نفوذپذیری الکتریکی اپوکسی دارد و باعث افزایش هر دو بخش حقیقی و موهومی آن می‌شود. اما تاثیراتش بر بخش موهومی به‌مراتب بیشتر است. به‌طوری که در ۳wt% گرافن به ۵/۸ در فرکانس ۸GHz و به ۴/۴ در فرکانس ۱۲GHz می‌رسد که به ترتیب ۱۴۴ و ۶۸ برابر بخش موهومی نفوذپذیری الکتریکی اپوکسی خالص است.

افزایش ناگهانی هدایت الکتریکی و بخش موهومی نفوذپذیری الکتریکی در بیشتر از ۱wt% گرافن، نشان‌دهنده رسیدن این نانوکامپوزیت به آستانه هدایت در محدوده این درصد وزنی می‌باشد.

هدایت الکتریکی به‌طور متوسط برابر با ۳S/m و فاکتور اتلاف معادل ۰/۸ برای نمونه ۳wt% گرافن در بازه فرکانسی ۸ تا ۱۲GHz به‌دست‌آمده است. که نشان می‌دهد این نانوکامپوزیت می‌تواند به‌عنوان ماده جاذب امواج الکترومغناطیسی مورد استفاده قرار گیرد.



شکل ۸. هدایت الکتریکی اپوکسی خالص و نمونه‌های نانوکامپوزیت اپوکسی-گرافن

گرافن رسیدن این نانوکامپوزیت به آستانه هدایت^{۱۶} در محدوده این درصد وزنی را نشان می‌دهد.

تاثیر مثبت گرافن بر هر دو بخش نفوذپذیری الکتریکی اپوکسی در واقع مربوط به خصوصیات ذاتی الکتریکی (هدایت الکتریکی) و مورفولوژی (اندازه چند نانو در ضخامت و چند میکرو در طول) آن دارد. همان‌طور که رسا^{۱۷} [۲۰] در تحقیق خود به آن اشاره کرده است هدایت الکتریکی موثر کامپوزیت در فرکانس‌های رادیویی با بزرگ شدن نسبت سطح به حجم فیلر افزایش می‌یابد (در واقع این افزایش هدایت الکتریکی باعث افزایش بخش موهومی نفوذپذیری الکتریکی می‌شود) و بخش حقیقی نفوذپذیری الکتریکی که قابلیت پلاریزه شدن ماده را نشان می‌دهد با افزایش مقدار یا کسر حجمی فیلر، افزایش می‌یابد. به عبارت دیگر، اگر نسبت سطح به حجم فیلر کم یا فیلر در رده اندازه میکرومتر باشد، برای افزایش بخش حقیقی نفوذپذیری الکتریکی مناسب‌تر است. گرافن با توجه به خصوصیت و شکل دو بعدی خود می‌تواند هر دو نقش را بازی کند به این معنی که با توجه به نسبت بزرگ بعد جانبی یا عرضی صفحات که در محدوده میکرومتر بوده به ضخامت صفحات که در محدوده نانومتر است، نقش افزایش دهنده بخش موهومی نفوذپذیری الکتریکی و با مشخصه بزرگ بودن سطح صفحات که در محدوده چندین ده تا چند هزار میکرون مربع می‌باشد، نقش فیلر میکرو و افزایش دهنده بخش حقیقی نفوذپذیری الکتریکی را ایفا می‌کند. نتایج نشان می‌دهند که گرافن به‌عنوان فیلر اضافه‌شونده به اپوکسی در این محدوده فرکانسی مورد تحقیق (۸ تا ۱۲GHz) نیز همین تاثیرات را گذاشته است و با تحقیقات انجام شده توسط بلیز^{۱۸} [۸] مطابقت دارد.

فاکتور اتلاف به‌دست‌آمده برای نمونه‌ها در شکل ۹ آمده است. افزایش فاکتور اتلاف و نزدیک شدن آن به ۱ در فرکانس کاری مورد نظر، توانایی جذب امواج الکترومغناطیسی را نشان می‌دهد [۸].

¹⁶ Percolation threshold

¹⁷ Rosa

¹⁸ Bellis

۶. مراجع

- [14] Din Khan, S.U., Arora, M., Wahab, M.A., Saini, P., "Permittivity and electromagnetic interference shielding investigations of activated charcoal loaded acrylic coating compositions", *Polymers*, Vol. 2014, pp.1-7, 2014.
- [15] Chatterjee, S., Wang, J.W., Kuo, W.S., Tai, N.H., Salzmann, C., Li, W.L., Hollertz, R., Nüesch, F.A., Chu, B.T.T., "Mechanical reinforcement and thermal conductivity in expanded graphene nanoplatelets reinforced epoxy composites", *Chemical Physics Letters*, Vol. 531, pp. 6-10, 2012.
- [16] Shen, X.J., Liu, Y., Xiao, H.M., Feng, Q.P., Yu, Z.Z., Fu, S.Y., "The reinforcing effect of GNSs on the cryogenic mechanical properties of epoxy resins", *Composites Science and Technology*, Vol. 72, pp. 1581-1587, 2012.
- [17] Guo, P., Song, H., Chen, X., Ma, L., Wang, G., Wang, F., "Effect of graphene nanosheet addition on the electrochemical performance of anode materials for lithium-ion batteries", *Analytica.Chimica.Acta*, Vol. 688, pp 146-155, 2011.
- [18] Villar-Rodil, S., Paredes, J.I., Martinez-Alonso, A., Tascón, J.M.D., "Preparation of graphene dispersions and graphene-polymer composites in organic media", *Mater.Chem*, Vol. 19, pp. 3591-3593, 2009.
- [19] Teng, C.C., Ma, C.C.M., Lu, C.H., Yang, S.Y., Lee, S.H., Hsiao, M.C., Yen, M.Y., Chiou, K.C., Lee, T.M., "Thermal conductivity and structure of non-covalent functionalized graphene/epoxy composites", *Carbon*, Vol. 49, pp. 5107-5116, 2011.
- [20] De Rosa, I. M., Dinescu, A., Sarasini, F., Sarto, M.S., Tamburrano, A., "Effect of short carbon fibers and CNTs on microwave absorbing properties of polyester composites containing nickel-coated carbon fibers", *Composites Science and Technology*, Vol. 70, pp. 102-109, 2010.
- [1] Galpaya, D., Wang, M., Liu, M., Motta, N., Waclawik, E., Yan, C., "Recent advances in fabrication and characterization of graphene-polymer nanocomposites", *Graphene*, Vol. 1, pp. 30-49, 2012.
- [2] Yang, S.Y., Lin, W.N., Huang, Y.L., Tien, H.W., Wang, J.Y., Ma, C.C.M., Li, S.M., Wang, Y.S., "Synergetic effects of graphene platelets and carbon nanotubes on the mechanical and thermal properties of epoxy composites", *Carbon*, Vol. 49, pp. 793-803, 2011.
- [3] Navoselov, K.S., Geim, A.K., Morozov, S.V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S.V., Grigorieva, I.V., Firsov, A.A., "Electric field effect in atomically thin carbon films", *Science*, Vol. 306, pp. 666-9, 2004.
- [4] Du, J., Cheng, H.M., "The Fabrication, Properties, and Uses of Graphene/Polymer Composites", *Macromol.Chem.Phys*, Vol. 213, pp. 1060-1077, 2012.
- [5] Kim, H., Abdala, A.A., Macosko, C.W., "Graphene/polymer nanocomposites", *Macromolecules*, Vol. 43, pp. 6515-6530, 2010.
- [6] Singh, A.P., Garg, P., Alam, F., Singh, K., Mathur, R.B., Tandon, R.P., Chandra, A., Dhawan, S.K., "Phenolic resin-based composite sheets filled with mixtures of reduced graphene oxide, $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ and carbon fibers for excellent electromagnetic interference shielding in the X-bond", *Carbon*, Vol. 50, pp. 3868-3875, 2012.
- [7] Rafiee, M.A., Rafiee, J., Wang, Z., Song, H., Yu, Z.Z., Koratkar, N., "Enhanced mechanical properties of nanocomposites at low graphene content", *ACS Nano*, Vol. 3, No. 12, pp. 3884-3890, 2009.
- [8] De Bellis, G., Tamburrano, A., Dinescu, A., Santarelli, M.L., Sarto, M.S., "Electromagnetic properties of composites containing graphite nanoplatelets at radio frequency", *Carbon*, Vol. 49, pp. 4291-4300, 2011.
- [9] Chen, L.F., Ong, C.K., Neo, C.P., Varadan, V.V., Varadan, V.K., "Microwave electronics- measurement and materials characterization"; John Wiley and Sons: England, 2004.
- [10] Bhattacharya, P., Das, C.K., Kalra, S.S., "Graphene and MWCNT: potential candidate for microwave absorbing materials", *Materials Science Research*, Vol. 1, No. 2, pp. 126-132, 2012.
- [11] De Paula, A.L., Barroso, J.J., Rezende, M.C., "Comparative study of the teflon electromagnetic parameters (Permittivity and Permeability) experimentally obtained and numerically simulated", *Int. Microwave. Optoelectronics. Conf (IMOC)*. Belem, pp. 519-522, 2009.
- [12] De Bellis, G., De Rosa, I.M., Dinescu, A., Sarto, M.S., "Electromagnetic absorbing nanocomposites including carbon fibers, nanotubes and graphene nanoplatelets", *IEEE*, Vol. 978, pp. 202-207, 2010.
- [13] Al-Hartomy, O.A., Al-Ghamdi, A., Dishovsky, N., Shtarkova, R., Ilive, V., Mutlay, I., El-Tantawy, F., "Dielectric and microwave properties of natural rubber based nanocomposites containing grapheme", *Materials Science and Application*, Vol. 3, pp. 453-459, 2012.

Investigation of Electromagnetic Properties of Epoxy-Graphene Nanocomposites

R. Eqra*, K. Janghorban, H. Danesh Manesh, H. Abiri

*Iranian Space Research Center & Shiraz University

(Received: 27/07/2014, Accepted: 24/12/2014)

Abstract

In this research, electromagnetic properties of graphene-epoxy nanocomposite up to 3wt% graphene, were investigated in X band. Results showed that these nanocomposites do not have significant permeability so that it can be considered equal to 1. However they exhibit high permittivity such that real part of permittivity of 3wt% graphene sample is 8.4 in 8GHz and 6.8 in 12GHz frequencies, which are respectively 2.9 and 2.3 times that of pure epoxy at the same frequencies. Also imaginary part of permittivity was obtained 5.8 in 8GHz and 4.4 in 12GHz that is respectively 144 and 68 times that of pure epoxy at the same frequency. Also, the average value of loss factor was measured 0.5 and 0.8 for 2 and 3wt% graphene sample respectively. An average effective electrical conductivity of 3S/m for 3wt% graphene sample was attained. Results showed that the epoxy-graphene nanocomposites are very convenient materials for electromagnetic absorption applications.

Keywords: Nanocomposite, Epoxy, Graphene, Electromagnetic Absorption Material, Permittivity, Permeability.