



## بررسی اثر سایز و مورفولوژی نانوذرات اکسید آهن ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) بر روی خاصیت جذب امواج مایکروویو در باند X

هدی حکمت آرا

گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه ولیعصر (عج) رفسنجان

چکیده - در این مقاله، نانوذرات اکسید آهن ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) در ماتریس پلیمری پلی وینیل پیرولیدین با استفاده از روش شیمیایی مرطوب تولید شدند. با کنترل دما و درصد وزنی پلیمر، نانوذراتی با قطر ۱۵، ۴۵، ۹۰ و ۱۰۰ نانومتر با ساختار کریستالی مختلف کروی و مکعبی و بی شکل (آمورف) تهیه شدند. اندازه و مورفولوژی و نانوذرات اکسید آهن تهیه شده با استفاده از روش پراش پرتو ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مورد شناسایی قرار گرفت. بررسی اثر اندازه و شکل کریستالی این نانوذرات بر روی خاصیت جذب امواج مایکروویو با استفاده از دستگاه (two port vector network analyzer) در رنج باند فرکانسی ۸-۱۲ گیگاهرتز (باند X) انجام گرفت. نتایج نشان داد که با افزایش قطر نانوذرات تا ۴۵ نانومتر اتلاف در فرکانس افزایش یافت و با افزایش بیشتر سایز تا قطر ۱۰۰ نانومتر اتلاف در انعکاس افت پیدا کرد. نتایج به دست آمده همچنین وابستگی خاصیت جذب نانوذرات اکسید آهن به مورفولوژی آنها اثبات نمود. نانوذرات مکعبی با سایز مشابه نسبت به نانوذرات کروی و آمورف، هم مینیمم اتلاف انعکاسی dB و هم پهنای باند جذب بیشتری را نشان دادند.

کلید واژه: باند X، نانوذرات مغناطیسی و جذب مایکروویو.

Investigating the influence of size and morphology of iron oxide ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) nanoparticles on the microwave absorption property in X-band

Hoda Hekmatara

Department of science, Vali-e-Asr University, rafsanjan.iran

Abstract- In this paper,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles were synthesized in poly vinyl pirolydine matrix using wet chemical method. Different size and morphology of these nanoparticles including cubic, spherical and amorphous were obtained by controlling the temperature and weight ratio of polymer. Size and morphology were characterized using XRD and SEM. Influence of size and morphology of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles in microwave absorbing was surveyed by network analyzer in 8-12 frequency range (X band). The results shows that increment in the size of the nanoparticles to 45nm leads to reflection loss enhancement and over than that, the reflection loss was decreased for the size of 90nm. The results were also prove the morphology dependence of absorption property. Cubic nanoparticles shows the maximum reflection loss and absorption bandwidth at all samples.

Keywords: X-band, magnetic nanoparticles, microwave absorption.

## ۱- مقدمه

۱۲-۸ گیگاهرتز (باند X) با استفاده از دستگاه network analyzer و با روش Short circuit مورد بررسی قرار گرفت.

۱- روش سنتز نانوذرات اکسید آهن ( $Fe_3O_4$ )

نمونه ۱: محلول آبی  $FeCl_3$  و  $FeCl_2$  با نسبت غلظت های ۲ به ۱ مول در لیتر به محلول آبی ۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ درصد وزنی پلیمر وینیل پیرولیدین اضافه می شود. مخلوط به مدت نیم ساعت با همزن مغناطیسی همزده می شود. سپس مخلوط واکنش تحت امواج فرا صوت قرار می گیرد و در این هنگام ۱۰ میلی لیتر محلول ۵ مولار هیدروکسید سدیم قطره به قطره به محلول اضافه می شود و همزمان رسوب سیاه رنگی که همان اکسید آهن ( $Fe_3O_4$ ) پوشیده شده در غلاف پلی وینیل پیرولیدین است ظاهر می شود. وقتی pH مخلوط واکنش به ۹ رسید، تمام یونهای آهن به نانوذرات اکسید آهن تبدیل شده اند. نانوذرات اکسید آهن توسط آهنربای معمولی از محلول واکنش جدا شده و با آب مقطر تا رسیدن به pH خنثی شستشو داده شدند و در نهایت در دمای ۸۰ درجه آن خشک شدند. در جدول ۱ درصد وزنی پلیمر به کار رفته، دما، اندازه نانوذرات و شکل کریستالی نانوذرات تولید شده نشان داده شده است.

## ۲- الگوی پراش پرتو X

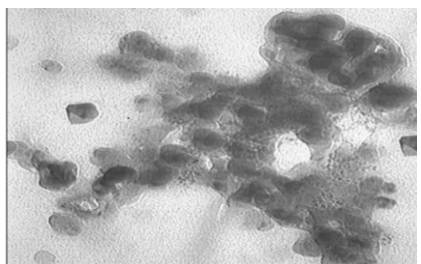
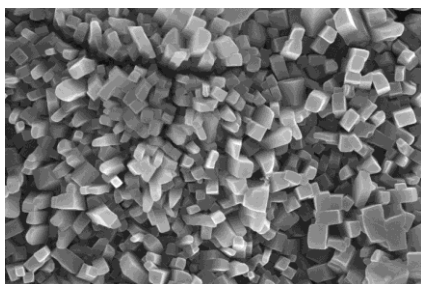
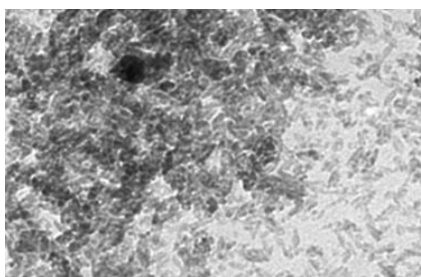
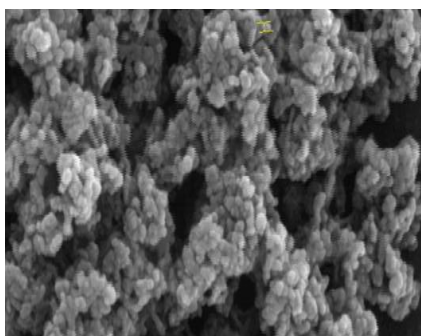
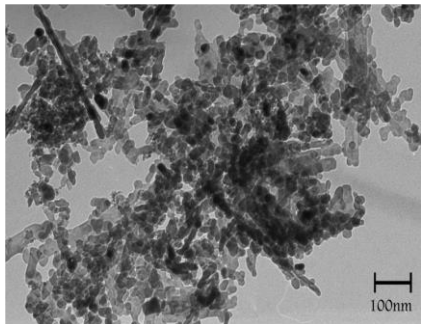
ساختار کریستالی نانوذرات به دست آمده توسط الگوی پراش پرتو X آنها مورد بررسی قرار گرفت.

در طیف پرتو X به دست آمده از تمامی نمونه ها پیک های مشخصه ساختار اسپینل نانوذرات  $Fe_3O_4$  با شدت و پهنای متفاوت مشاهده شده است. همچنین جابه جایی قابل ملاحظه ای در زاویه پیک ها مشاهده می شود. (در نمونه ۱) که نسبت وزنی پلیمر ۵ درصد است. شدت پیک ها از تمامی نمونه ها بیشتر است در حالیکه پهنای پیک ها در این نمونه از همه کمتر است. کریستالیت ذرات از همه بالاتر است که نشان دهنده سایز بزرگتر ذرات است. با افزایش درصد پلیمر از شدت پیک ها کاسته شده و بر پهنای آنها افزوده می شده است. در این نمونه اغلب پیک ها نیز به سمت زوایای بزرگتر جابه جا شده اند. برای درصد وزنی ۱۰ پلیمر نمونه به دست آمده، شدت پیک کمتری نسبت به نمونه قبلی دارد و پهنای پیک ها اندکی کاهش یافته است [۳]. در نمونه ۴ علاوه بر افزایش پهنای پیک ها و شدت آنها، شکل پیک ها هموارتر

مواد جاذب رادار به علت کاربردهای وسیع صنعتی و نظامی توجه زیادی را به خود اختصاص داده است. جاذب های سنتی که معمولاً شامل پودرهای فلزی بوده اند، دارای معایب و محدودیت های بسیاری بوده اند. به عنوان مثال: این مواد چگالی بالایی داشته و برای رسیدن به جذب مطلوب، باید در ضخامت بالایی به کاربرد برده می شدند. بنابراین، نیاز به ساخت مواد جاذب ایده آل بسیار مبرم می نماید. این مواد که می بایست چگالی کمی داشته باشند و به ازای ضخامت های بسیار کم (در حد چند میلیمتر)، اتلاف جذب زیاد و باند جذبی پهنی را دارا باشند [۱]. همچنین این مواد علاوه بر مزیت سبک بودن باید پایداری حرارتی و مقاومت مکانیکی مناسب جهت نصب روی بدنه هواپیماها داشته باشند. امروزه با توجه به خواص فیزیکی منحصر بفرد نانومواد در چگالی کم از ترکیبات نانو در دستیابی به مواد جاذب ایده آل استفاده می شود. در اکثر موارد، نانومواد جاذب مایکروویو، کامپوزیت هایی هستند که شامل نانوذرات مغناطیسی سخت و نرم مانند نانوذرات اکسیدهای آهن، نیکل و کبالت و ترکیبات آنها می باشند [۲]. زیرا نانوذرات مغناطیسی قادرند با ایجاد میدان های مغناطیسی موضعی بسیار کوچک، باعث جذب امواج مایکروویو شوند. پیش بینی می شود که خاصیت جذب نانوذرات مغناطیسی مانند سایر خصوصیات فیزیکی این مواد ممکن است به اندازه و ساختار کریستالی آنها وابسته باشد. هدف این پژوهش بررسی اثر قطر و ساختار کریستالی نانوذرات اکسید آهن بر روی خاصیت جذب آنها در باند فرکانسی X است. علاوه بر آن اندازه و ساختاری بهینه برای دستیابی به اتلاف انعکاسی بیشتر و پهنای باند جذبی وسیعتر در این نانوذرات مغناطیسی ارائه می شود. در این کار تحقیقاتی، نانوذرات اکسید آهن ( $Fe_3O_4$ ) که در بین دیگر اکسیدهای آهن خاصیت جذب بالاتری را نشان داده اند، با روش شیمیایی مرطوب در بستر پلیمری پلی وینیل پیرولیدین (PVP) با قطرهای ۱۵، ۴۵، ۹۰ و ۱۰۰ نانومتر در ساختارهای کروی، مکعبی و بی شکل (آمورف) تهیه شد. اندازه و ساختار کریستالی این نانوذرات از روش پراش پرتو ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مورد شناسایی بررسی گرفت. خاصیت جذب مایکروویو این نانوذرات با رسم منحنی اتلاف انعکاسی بر حسب فرکانس در باند فرکانسی

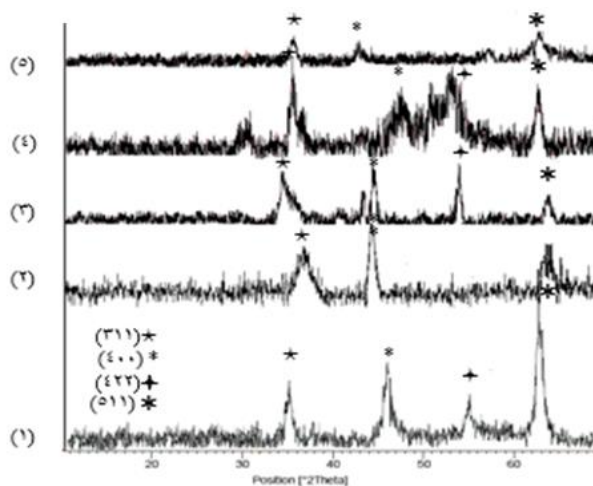
### ۳- میکروسکوپ الکترونی روبشی

بررسی دقیق سایز و مورفولوژی نانوذرات به دست آمده با استفاده از میکروسکوپ الکترونی انجام پذیرفت.



شکل ۲-۷: تصویر میکروسکوپ الکترونی نمونه های ۱-۵

شده‌اند. شدت پیک‌ها در نمونه ۵ افت شدیدی یافته‌اند. وجود پیک‌های ضعیف حاکی از کاهش کریستالینته نانوذرات و رفتن به سمت ساختار آمورف می‌باشد. اندازه نانوذرات با استفاده از نرم افزار X'PERT محاسبه شد [۴]. همانطور که در جدول ۱، نشان داده شده اندازه نانوذرات با افزایش دما و در صد وزنی پلیمر افزایش یافته است.



شکل ۱: الگوی پراش پرتو X نانوذرات اکسید آهن سنتز شده ، نمونه های ۱-۵.

جدول ۱: خلاصه شرایط سنتز و محصولات نهایی.

نمونه	درصد وزنی پلیمر	دما	قطر متوسط	صفحات کریستالی	مورفولوژی
الف	۵	۲۵	۱۵	۵۱۱،۴۲ ،۴۰۰،۲ ۳۱۱	کروی
ب	۱۰	۲۵	۱۵	۵۱۱ ،۴۰۰ ۳۱۱	کروی
ج	۱۵	۴۰	۴۵	۵۱۱،۴۲ ،۴۰۰،۲ ۳۱۱	چندوجهی
د	۲۰	۶۰	۹۰	۵۱۱،۴۲ ،۴۰۰،۲ ۳۱۱	مکعبی
ه	۲۰	۹۰	۱۰۰	۵۱۱ ۳۱۱	آمورف

بین دو نقطه ای که خط موردنظر منحنی اتلاف انعکاس را قطع می کند، پهنای جذب را نشان می دهد.

با بررسی منحنی های اتلاف انعکاس تمامی نمونه ها، می توان دریافت که نمونه ای که دارای سایز بیشترین کمینه اتلاف انعکاسی نسبت به سایر نمونه ها است. از طرفی پهن ترین باند جذبی (۱ گیگاهرتز) را دارد.

جدول ۲: خلاصه شدت و پهنای پیک های جذب نمونه ها.

نمونه	اتلاف انعکاسی (دسی بل)	پهنای جذب (گیگاهرتز)
الف	۴/۶، ۴/۳	۰/۲، ۰/۴، ۰/۲، ۰/۵
ب	۴/۳، ۴/۴، ۲/۱	۰/۲
ج	۴/۵، ۴/۸، ۵	۰/۸، ۰/۲، ۰/۹
د	۵/۷، ۴/۲	۰/۴، ۰/۳، ۰/۴، ۱/۲
ه	۶/۳، ۶/۸، ۶/۸	۰/۷، ۰/۲، ۰/۴، ۰/۳
	۶/۳	
	۷/۳، ۴/۷	۰/۲، ۰/۳، ۰/۲

#### ۵- نتیجه گیری

در این پژوهش وابستگی خاصیت جذب مایکروویو نانوذرات مغناطیسی  $Fe_3O_4$  به سایز و مورفولوژی این ذرات بررسی و تایید شد. نانوذرات مکعبی با سایز مشابه نسبت به نانوذرات کروی و آمورف، هم مینیمم اتلاف انعکاسی dB و هم پهنای باند جذب بیشتری را نشان دادند. در حالیکه نانوذرات کروی با اندازه ۲۵ نانومتر کمترین میزان اتلاف انعکاس و پهنای باند جذب را نشان داد.

#### مراجع

- [1]. FAN Xiu-juan, LI Xin, *Preparation and magnetic property of multiwalled carbon nanotubes decorated by  $Fe_3O_4$  nanoparticles*, New Carbon Materials, 2012, 27(2):111-116.
- [2]. Ali Ghasemi, *Remarkable influence of carbon nanotubes on microwave absorption characteristics of strontium ferrite/CNT nanocomposites*, JMMM 323, 2011, 3133-3137.
- [3]. B. Zhang, Y. Feng, J. Xiong, Y. Yang and H. Lu, *IEEE Transactions on Magnetics* 42, 1778, 2006.
- [4]. H. Hekmatara, M. Seifi, K. Forooghi and Sh. Mirzaee, *Synthesis and microwave absorption characterization of  $SiO_2$  coated  $Fe_3O_4$ -MWCNT composites*, phys.chem.chem.phys, 10, 1039, 2014.

شکل ۲-۷: تصاویر میکروسکوپ الکترونی به ترتیب از نمونه اول تا پنجم در بالا نشان داده شده است.

در نمونه ۱، نانوذرات اکسید آهن دارای ساختار شبه کروی و توزیع سایز یکنواخت (۱۷-۲۰ نانومتر) می باشند. نمونه ۲، متوسط سایز ذرات نسبت به نمونه قبل تغییری نکرده است و ساختار کریستالی و یکنواختی توزیع سایز مشابه نمونه ۱ است. در نمونه سوم علاوه بر رشد ذرات تا ۴۵ نانومتر، مورفولوژی ذرات به سمت چندوجهی رفته است. ولی یکنواختی توزیع سایز نانوذرات همچنان حفظ شده است. نمونه ۴، نانوذرات ساختار مکعبی دارند. در این نمونه توزیع سایز ذرات غیر یکنواخت و بین ۹۵-۷۵ نانومتر است. نمونه ۵، شکل کریستالی ای که تا نمونه چهارم در حال منظم تر شدن بود، از بین می رود و ساختار بصورت کاملاً آمورف ظاهر می شود. توزیع سایز این ذرات غیر یکنواخت و متوسط اندازه آنها در حد ۱۰۰ نانومتر است.

#### ۴- جذب مایکروویو

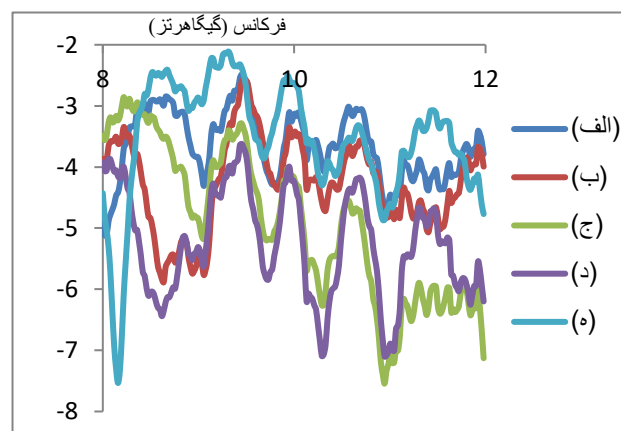
بررسی جذب مایکروویو با استفاده از دستگاه آنالیز دو پروبی شبکه مدل 8822D انجام پذیرفت.

موج فرودی=موج منعکس شده+موج جذب شده:

$$E_i = E_r + E_a \quad (1-1)$$

و اتلاف انعکاسی برابر است با:

$$R(dB) = 10 \log \left| \frac{E_r}{E_i} \right| \quad (2-1)$$



شکل ۸: نمودار اتلاف انعکاس بر حسب فرکانس نمونه ۱-۵.

برای محاسبه پهنای جذب، خطی به موازات منحنی فرکانس (افقی) در اتلاف انعکاس ۴ دسی بل رسم می کنیم، فاصله