



بررسی خواص اپتیکی نانولوله های کربنی چند دیواره پرتو دهی شده با باریکه الکترونی پراثری با بهره گیری از طیف سنجی رامان

وطن خواه، احمد رضا^(۱) - ملکی، شهریار*^(۲) - حسینی، سید محمد امین^(۳)

^۱ دانشگاه آزاد اسلامی واحد ارسنجان، دانشکده مهندسی هسته‌ای، گروه مهندسی هسته‌ای-پرتویزشکی، ارسنجان

^۲ پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، پژوهشکده کاربرد پرتوها، کرج

^۳ دانشگاه علوم پزشکی شیراز، مرکز تحقیقات حفاظت در برابر پرتوهای یونساز و غیر یونساز، شیراز

چکیده:

در این پژوهش تجربی، پودر نانولوله کربنی چند دیواره (MWCNT) تحت پرتو دهی باریکه‌های الکترونی پراثری 5 MeV شتاب‌دهنده رودوترون یزد در محدوده دز جذبی 0-100 kGy قرار گرفت. در ادامه با استفاده از آزمون طیف‌سنجی رامان، نسبت Id/Ig نمونه‌های مذکور در باندهای D و G به ترتیب مربوط به اعداد موج 1344 cm^{-1} و 1574 cm^{-1} بر حسب دز جذبی ترسیم شد. نتایج نشان داد که نسبت Id/Ig برای نمونه‌های پرتو دهی شده با باریکه الکترونی به علت بوجود آمدن نقصهای ساختاری در نمونه‌ها تا دز جذبی 50 kGy افزایش یافته و پس از آن تا دز 100 kGy به علت بازپخت نمونه‌ها و گرافیت شدن آن‌ها کاهش می‌یابد.

کلمات کلیدی: نانولوله کربنی چند دیواره، طیف سنجی رامان، دز جذبی، باریکه الکترونی، خواص اپتیکی

مقدمه:

در صنعت هسته‌ای، معمولاً دزهای بالا (از مرتبه کیلوگری) با کاربردهای مختلفی به کار گرفته می‌شود؛ از جمله می‌توان به استریل کردن ابزارهای پزشکی [۱-۴]، پرتو دهی محصولات غذایی [۵-۹]، تغییر و بهبود خواص پلیمرها [۱۰-۱۴] اشاره نمود. مطالعه حاضر می‌تواند گامی به سوی معرفی یک دزیمتر جدید مبتنی بر مواد نو ظهور نانو ساختار کربنی با استفاده از اندازه گیری خواص اپتیکی نمونه های پرتو دهی شده باشد. نانو لوله های کربنی که امروزه بعنوان مواد نو ظهور در علم نانو به شمار می روند، دارای نسبت طول به قطر بسیار بالا بوده و خواص فیزیکی خارق العاده آنها نظیر هدایت الکتریکی و گرمایی بالا، همچنین استحکام مکانیکی بالای آن باعث شده که به طور جدی در صنعت و از جمله در الکترونیک به کار گرفته شوند [۱۵]. اخیراً



ترکیبات کربنی نظیر نانوله‌های کربنی و گرافن در طراحی آشکارسازها و دزیمترها بعنوان ماده پایه و پرکننده های ماتریس پلیمری و همچنین در طراحی الکترودها بدلیل خواص رسانایی بالا مورد توجه قرار گرفته است [۱۶-۲۲]. طیف سنجی رامان یکی از قویترین ابزارها در زمینه تعیین ویژگی های ساختاری مواد نوظهوری نظیر نانوساختارهای کربنی است که یک آنالیز سریع و غیر مخرب است. تکنیک رامان تنها راهی است که از طریق آن می‌توان اطلاعات نانوساختاری اتم‌های کربن را از طریق ارتعاشات اتمهای کربن از طریق پرتودهی با لیزر بدست آورد. این تکنیک به نوع لیزر به کار گرفته شده برای تعیین گذار الکترونی در گاف باند نانو ساختار کربنی بستگی دارد [۲۳]. اساس کار طیف سنجی رامان بدین صورت است که نور لیزر با یک طول موج مشخص بر اتم‌های ماده نمونه فرود آمده، اندرکنشی انجام داده و باعث ارتعاشات اتم‌ها و مولکول‌های ماده هدف شده و در نهایت با طول موج دیگری پراکنده می‌گردد. اختلاف در طول موج ورودی و خروجی نور لیزر یا اصطلاحاً **Raman Shift**، از مقدار نقص‌های ساختاری ماده نمونه حکایت دارد. در زمینه استفاده از تکنیک طیف سنجی رامان برای مطالعه مواد نانو ساختار کربنی تاکنون چندین پژوهش در دنیا صورت گرفته است [۲۹-۲۳]. همچنین در زمینه مطالعه ویژگی های دزیمتری این دسته مواد در کامپوزیتهای پلیمری، چندین پژوهش در داخل کشور انجام شده است [۲۲-۱۶]. در این پژوهش تجربی، اثر باریکه های پر انرژی الکترون بر خواص اپتیکی نمونه های نانولوله کربن چند دیواره (MWCNTs) در گستره دز 0-100 kGy با استفاده از طیف سنجی رامان مطالعه شده است.

روش کار:

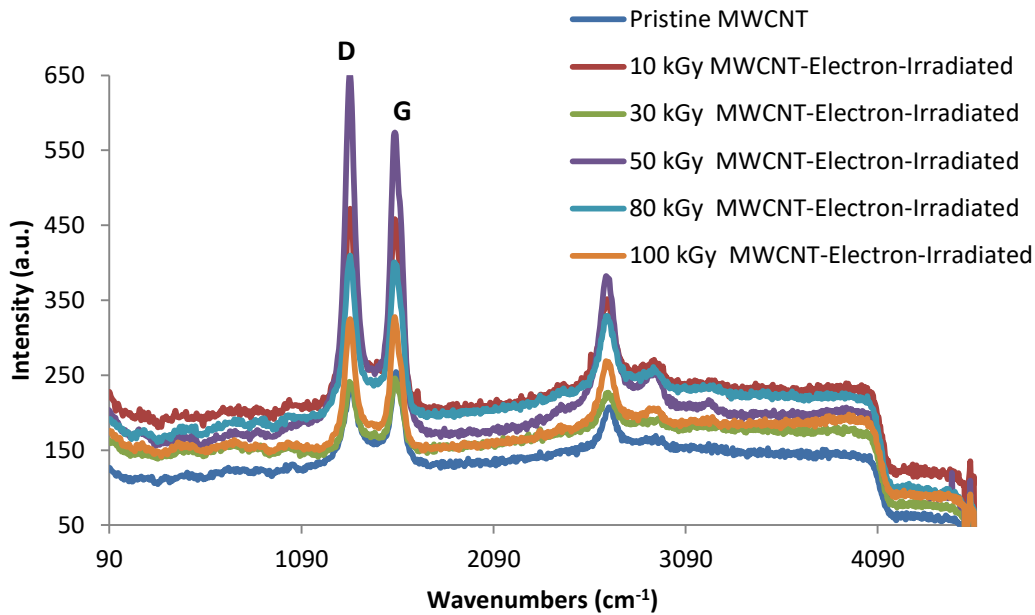
در این پژوهش تجربی، ابتدا پودر MWCNT با درجه خلوص 98% از شرکت US Nano خریداری گردید؛ مشخصات فیزیکی نانو لوله های کربنی چند دیواره خریداری شده عبارتست از: قطر داخلی بین 3-5 nm، قطر خارجی بین 5-15 nm، طول 50 μm که مساحت سطح ویژه (SSA) پودر مذکور 233 m^2/g گزارش شده است. در ادامه پودر MWCNT در ویال‌های پلاستیکی، مطابق شکل ۱ بسته‌بندی شده و سپس جهت پرتودهی نمونه‌ها در دزهای مختلف الکترون یعنی دزهای 0, 10, 30, 50, 80, 100 kGy از سیستم پرتودهی الکترون رودوترون سازمان انرژی اتمی ایران-یزد با انرژی 5 MeV بهره‌گیری شد. پس از پرتودهی نمونه‌ها، قرائت آنها از طریق آنالیز طیف سنجی رامان دانشگاه شهید بهشتی مدل Takram P50C0R10 (در سمت چپ شکل ۱ نمایش داده شده است) با لیزر Nd:YAG دارای طول موج 532 nm و در ناحیه عدد موج 100-4500 cm^{-1} صورت گرفت.



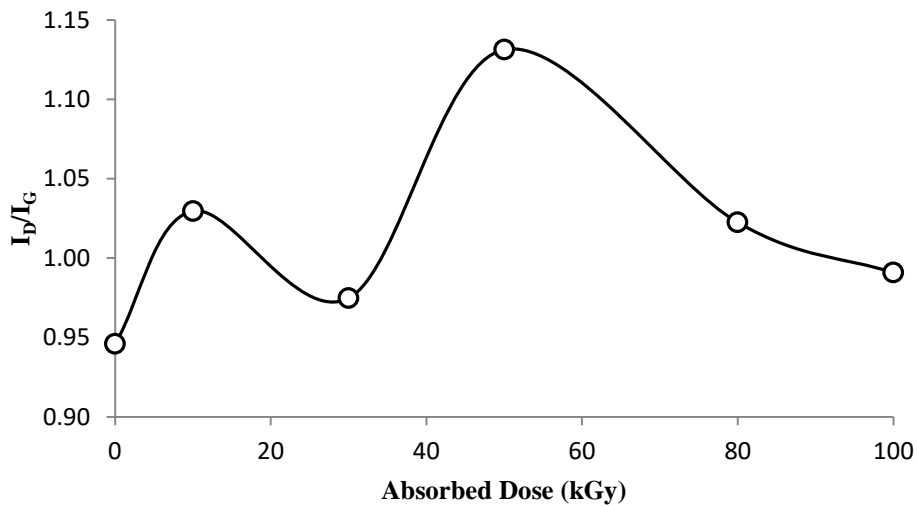
شکل (۱) نمایی از آماده سازی نمونه‌های MWCNT جهت پرتودهی و قرائت در طیف سنج رامان (شکل سمت چپ).

نتایج:

در شکل ۲ شدت نمونه‌های MWCNT پرتودهی شده در دزهای مختلف با استفاده از طیف سنجی رامان و در ناحیه عدد موج $100-4500 \text{ cm}^{-1}$ به تصویر کشیده شده است. همانطور که از این شکل پیداست، دو پیک مشخصه D و G به ترتیب در عددهای موج 1344 cm^{-1} و 1574 cm^{-1} مشاهده می‌گردد. پیک های D و G به ترتیب بیانگر نقص‌های ساختاری و شبکه گرافیتی اتم‌های کربن هستند. در شکل ۳ پارامتر I_D/I_G بر حسب دز جذبی برای نمونه مذکور به تصویر کشیده شده است. افزایش خطی نسبت I_D/I_G نمونه های MWCNT تحت پرتودهی الکترون تا دز 50 kGy در توافق کامل با کار تجربی کیم و همکاران برای نانوساختارهای کربنی پرتودهی شده است [۲۸].



شکل (۲) شدت نمونه های MWCNT در دزهای مختلف پرتودهی الکترون بر حسب عدد موج و نمایش باندهای D و G.



شکل (۳) نسبت I_D/I_G بر حسب دز برای نمونه MWCNT پرتودهی شده با الکترون در دزهای مختلف.

بحث و نتیجه گیری:



در این پژوهش، پودر نانو نانولوله کربنی چند دیواره (MWCNT) تحت پرتودهی الکترون های پر انرژی 5 MeV شتابدهنده رودوترون یزد در محدود دز 0-100 kGy قرار گرفت. سپس با استفاده از آزمون طیف سنجی رامان، شدت نمونه های پرتودهی شده در ناحیه عدد موج $100-4500 \text{ cm}^{-1}$ ترسیم گردید که نتایج آنالیز طیف سنجی رامان بر صحنه گذاری وجود دو قله مشخصه D و G به ترتیب مربوط به عددهای موج 1344 cm^{-1} و 1574 cm^{-1} مربوط به نانو ساختارهای کربنی تأکید می کند. در ادامه پارامتر I_D/I_G نمونه های پرتودهی شده معرف شدت باندهای D و G بر حسب دز جذبی ترسیم گردید. نتایج نشان داد که نسبت I_D/I_G برای نمونه های پرتودهی شده با باریکه الکترونی به علت وجود آمدن نقص های ساختاری در نمونه ها تا دز جذبی 50 kGy افزایش یافته و پس از آن تا دز 100 kGy به علت بازپخت نمونه ها و گرافیت شدن آن ها کاهش می یابد.

در توجیه دلیل افزایش مقدار پارامتر I_D/I_G بر حسب دز تابشی الکترون تا دز 50 kGy می توان گفت که به دلیل پرتودهی نمونه های مذکور با باریکه الکترونی پر انرژی 5 MeV، نقص های ساختاری نامنظم در شبکه اتمی نانو ساختارهای کربنی بوجود آمده، به نحوی که تا دز 50 kGy، مقدار این نقص ها تقریباً به صورت خطی افزایش یافته و به تبع آن پارامتر I_D/I_G نیز افزایش می یابد؛ اما از دز 50 kGy تا 100 kGy، احتمالاً به علت بالا رفتن دمای نمونه ها در حین پرتودهی، نمونه ها بازپخت شده و نقص های ساختاری از بین رفته و نمونه MWCNT اصطلاحاً گرافیت شده، لذا مقدار پارامتر I_D/I_G کاهش می یابد. گرافیت شدن نانو ساختارهای کربنی در اثر پرتودهی در دزهای بالا، در سایر پژوهشها و پژوهش پیشین نویسنده حاضر در زمینه پرتودهی گاما نیز گزارش شده است [۳۰-۳۱].

مراجع:

- [۱] R. Buchalla, C. Schüttler, K. Bögl, Radiation sterilization of medical devices. Effects of ionizing radiation on ultra-high molecular-weight polyethylene, Radiation Physics and Chemistry, 46 (1995) 579-585.
- [۲] T. Kaneko, Method for radiation sterilization of hydrophilic polymer-coated medical device, Google Patents, 2015.
- [۳] C.R. Harrell, V. Djonov, C. Fellabaum, V. Volarevic, Risks of Using Sterilization by Gamma Radiation: The Other Side of the Coin, Int. J. Med. Sci., 15 (2018) 274.
- [۴] S. Lam, J. Wise, Method for radiation sterilization of medical devices, Google Patents, 2015.
- [۵] J. Killoran, Packaging irradiated food, in: Preservation of food by ionizing radiation, CRC Press, 2018, pp. 317-326.
- [۶] O.B. Odueke, S.A. Chadd, R.N. Baines, K.W. Farag, J. Jansson, Effects of gamma irradiation on the shelf-life of a dairy-like product, Radiation Physics and Chemistry, 143 (2018) 63-71.

^۱Defects

^۲Annealing

^۳Graphitization



- [۷] M. Lacroix, B. Ouattara, Combined industrial processes with irradiation to assure innocuity and preservation of food products—a review, *Food research international*, 33 (2000) 719-724.
- [۸] W.-C. Sung, Effect of gamma irradiation on rice and its food products, *Radiation Physics and Chemistry*, 73 (2005) 224-228.
- [۹] W.H. Organization, High-Dose Irradiation: Wholesomeness of Food Irradiated with Doses above 10 kGy, World Health Organization, 1999.
- [۱۰] A. Bhattacharya, Radiation and industrial polymers, *Progress in Polymer Science*, 25 (2000) 371-401.
- [۱۱] K. Makuuchi, S. Cheng, Radiation processing of polymer materials and its industrial applications, John Wiley & Sons, 2012.
- [۱۲] D. Sinha, K. Sahoo, U. Sinha, T. Swu, A. Chemseddine, D. Fink, Gamma-induced modifications of polycarbonate polymer, *Radiation Effects and Defects in Solids*, 159 (2004) 587-595.
- [۱۳] A.G. Chmielewski, M. Haji-Saeid, S. Ahmed, Progress in radiation processing of polymers, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 236 (2005) 44-54.
- [۱۴] R.J. Woods, A.K. Pikaev, Applied radiation chemistry: radiation processing, John Wiley & Sons, 1994.
- [۱۵] Wei. Gao, The chemistry of graphene oxide. *Graphene oxide*. Springer, Cham, (2015) 61-95.
- [۱۶] S. Malekie, F. Ziaie, A two-dimensional simulation to predict the electrical behavior of carbon nanotube/polymer composites, *polyeng*, 37 (2017) 205-210.
- [۱۷] S. Feizi, S. Malekie, R. Rahighi, A. Tayyebi, F. Ziaie, Evaluation of dosimetric characteristics of graphene oxide/PVC nanocomposite for gamma radiation applications, *ract*, 105 (2017) 161-170.
- [۱۸] S. Malekie, F. Ziaie, M.A. Naeini, Simulation of polycarbonate-CNT nanocomposite dosimeter based on electrical characteristics, *Kerntechnik*, 81 (2016)- 647-650.
- [۱۹] S. Malekie, F. Ziaie, S. Feizi, A. Esmaeli, Dosimetry characteristics of HDPE-SWCNT nanocomposite for real time application, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 833 (2016) 127-133.
- [۲۰] S. Malekie, F. Ziaie, A. Esmaeli, Study on dosimetry characteristics of polymer-CNT nanocomposites: Effect of polymer matrix, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 816 (2016) 101-105.
- [۲۱] S. Malekie, F. Ziaie, Study on a novel dosimeter based on polyethylene-carbon nanotube composite, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 791 (2015) 1-5.
- [۲۲] F. Ziaie, S. Malekie, Study of electrical properties of a novel dosimeter based on polymer-carbon nanotube nano-composite, *Iranian Journal of Radiation Safety and Measurement*, 2 (2014) 17-20.



- [۲۳] G. Faiella, Process tuning of physical properties of carbon nanotubes polymer composites, Dipartimento Di Ingegneria Dei Materiali E Della Produzione, 2009.
- [۲۴] V. Skákalová, M. Hulman, P. Fedorko, P. Lukáč, S. Roth, Effect Of Gamma Irradiation on Single Wall Carbon Nanotube Paper, AIP Conference Proceedings, 685 (2003) 143-147.
- [۲۵] V. Skákalová, U. Dettlaff-Weglikowska, S. Roth, Electrical and mechanical properties of nanocomposites of single wall carbon nanotubes with PMMA, Synthetic Metals, 152 (2005) 349-352.
- [۲۶] T.E. Chang, A. Kisliuk, S.M. Rhodes, W.J. Brittain, A.P. Sokolov, Conductivity and mechanical properties of well-dispersed single-wall carbon nanotube/polystyrene composite, Polymer, 47 (2006) 7740-7746.
- [۲۷] K. Jeon, L. Lumata, T. Tokumoto, E. Steven, J. Brooks, R.G. Alamo, Low electrical conductivity threshold and crystalline morphology of single-walled carbon nanotubes-high density polyethylene nanocomposites characterized by SEM, Raman spectroscopy and AFM, Polymer, 48 (2007) 4751-4764.
- [۲۸] M. Kim, S.C. Mun, C.S. Lee, M.H. Lee, Y. Son, O.O. Park, Electrical and rheological properties of polyamide 6,6/gamma-ray irradiated multi-walled carbon nanotube composites, Carbon, 49 (2011) 4024-4030.
- [۲۹] J. Yang, X. Li, C. Liu, E. Rui, L. Wang, Effects of electron irradiation on LDPE/MWCNT composites, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 365, Part A (2015) 55-60.
- [۳۰] Z. Xu, L. Liu, Y. Huang, Y. Sun, X. Wu, J. Li, Graphitization of polyacrylonitrile carbon fibers and graph.
- [۳۱] A.R. Vatankhah, M.A. Hosseini, S. Malekie, The characterization of gamma-irradiated carbon-nanostructured materials carried out using a multi-analytical approach including Raman spectroscopy, Applied Surface Science, 488 (2019) 671-680.