



ارزیابی عملکرد نانوکامپوزیت های اکسید گرافن احیا شده جهت دزیمتری آنلاین تابش گاما

فیضی، شهبزاد^۱ - جعفری صادقی، سید امین^۲ - مهدی زاده، علیرضا^۲ - حسینی، محمد امین^{۳*}

۱. سازمان انرژی اتمی، پژوهشگاه علوم و فنون هسته ای، پژوهشکده کاربرد پرتوها

۲. دانشگاه علوم پزشکی شیراز، دانشکده پزشکی، گروه فیزیک و مهندسی پزشکی

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

چکیده: نانو پوسته های اکسید گرافن احیا شده (*rGO*) به روش شیمیایی سنتز شد. مشخصه یابی کاملی بر روی آن انجام گرفت که شامل *FTIR*، *XRD*، *TEM* و ... است. حسگرهای تابش ۳ بعدی به روش توزیع کمک-حلالی نانوپوسته های اکسید گرافن احیا شده در ماتریس های پلیمری متفاوت ساخته شد و برای اندازه گیری آهنگ دز تابش گاما تست شد. برای بررسی پاسخ به آهنگ دز کامپوزیت ها در یک مدار الکترونیکی تحت ولتاژ ۱۰۰ ولت و در آهنگ دزهای مختلف آزمایش شدند. پاسخ ها با پاسخ حاصل از پلیمرهای مادر مقایسه شد. پاسخ خطی و بهبود حساسیت در اثر مشارکت ذرات اکسید گرافن احیا شده در تولید و ترانسفر حامل های بار در تمامی انواع کامپوزیت های ساخته شده تایید شد. میزان افزایش حساسیت بر اساس نوع ماتریس متفاوت است. بهترین نتایج طبقه بندی و در این مقاله ارائه شده است.

کلمات کلیدی: اکسید گرافن احیا شده، دزیمتری آنلاین، آهنگ دز، نانوکامپوزیت.

Evaluation of the of reduced graphene oxide nanocomposites performance in gamma radiation online dosimetry

Feizi, Shahzad¹, Seyed Amin Jafari², Alireza Mehdizadeh², Mohammad Amin Hosseini^{3*}

¹ Atomic Energy Organization of Iran, Nuclear science and Technology Research Institute (NSTRI), Radiation Application Research School,

² Shiraz University of Medical Sciences, Department of Medical Physics and Medical Engineering, School of Medicine,

^{3*} Shiraz University of Medical Sciences, Ionizing and Non-Ionizing Radiation Protection Research Center (INIRPRC),

Abstract:

The reduced graphene oxide nanosheets (*rGO*) were synthesized by chemical methods. A detailed characterization of the prepared reduced graphene oxide using *XRD*, *FTIR*, *HRTEM* and ... is presented.

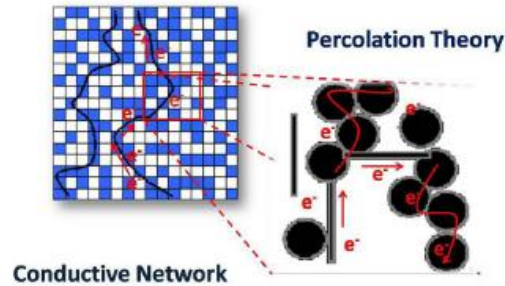


Novel 3dimensional radiation sensors using solvent-assisted dispersion of rGO nano flakes in different matrices were fabricated to measure the dose rate of gamma radiation. Dose rate-response of composites were examined in an electric circuit supplied by 100 volts DC supply. Responses were compared with the response of pure polymers. The responses were Linear. The role of rGO sheets in increasing sensitivity and improving charge collection in all types of composites were confirmed although the nature of the matrix has large effect on the sensitivity of composites. The results are classified and presented in this report.

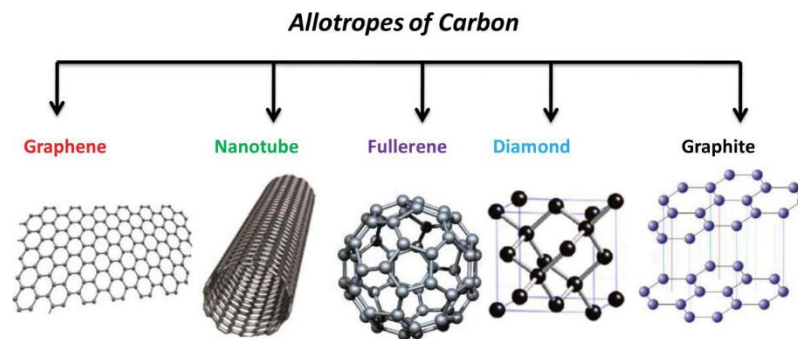
Key words: reduced graphene oxide, online dosimetry, dose rate, nanocomposites

مقدمه :

فناوری نانو را می توان به عنوان بخشی از تکنولوژی مدرن تعریف کرد که امکان استفاده عملی از نانومواد را در قالب یک چشم انداز علمی و فناورانه چند رشته ای، از جمله الکترونیک، فراهم می کند. نانو تکنولوژی و نانوالکترونیک نه تنها موجب کوچکتر شدن اسباب و افزایش تراکم آنها می شود بلکه همچنین ویژگی های غیر معمول فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی را عینیت می بخشد [۱]. اجزای نانو ابعاد، دارای نسبت سطح به حجم بسیار بالا هستند که این ویژگی موجب می شود برای استفاده در مواد کامپوزیتی ایده آل باشند. این امر می تواند منجر به ایجاد مفاهیمی جدید در مبحث دستگاه های الکترونیکی، مدارهای کوچکتر و سریعتر، عملکردهای پیچیده تر و کاهش مصرف انرژی همزمان با کنترل تعاملات و پیچیدگی نانو ساختار شود [۱]. از جمله مواد نانو ساختار نوظهور نانومواد کربنی هستند. گزارش هایی از ساخت دزیمر های آنالین با استفاده از انواع آلوتروپ های کربن از جمله نانولوله های کربنی و اکسید گرافن ارائه شده است. استفاده از این دزیمرها که امکان خوانش مستقیم دارند آسان تر از دزیمرهای غیرفعال مانند TLD ها است. البته برخی از دزیمرها نظیر اتاقلک های یونیزاسیون، امکان اندازه گیری دز را به هر دو شکل تجمیعی و مقطعی را فراهم می آورند. نحوه عملکرد این دزیمرها بر اساس نظریه نفوذ الکتریکی است که بیان می دارد درک جدیدی از هدایت الکتریکی در مواد کامپوزیتی، به خصوص در مواردی که ماتریس پلیمری و پرکننده خصوصیات بسیار متفاوتی دارند، ارائه می دهد. در شکل ۱ مفهوم نفوذ بطور شماتیک نشان داده شده است. همانطور که ملاحظه می شود، ایجاد یک جریان الکتریکی مستلزم وجود جریانی الکترونیهای آزاد در کامپوزیت می باشد. زمانی که یک ماتریس عایق به پرکننده های هادی (غالباً فلزی) آغشته می شوند، منجر به ایجاد یک مسیر نفوذ که شبکه هدایت نامیده می شود، در کامپوزیت شکل می گیرد.



شکل ۱. تصویر شماتیک نحوه تشکیل شبکه هدایت و مسیر نفوذ در کامپوزیت.



شکل ۲. اشکال مختلف (آلوتروپ های) کربن : گرافیت، الماس، فولرن، نانولوله کربنی و گرافن.

پس از تولید موفق گرافن در سال ۲۰۰۴ توسط آندره گایم و همکاران که به وسیله یک نوار چسب ساده و با استفاده از گرافیت که به سهولت در دسترس قرار داشت، اکنون، این ماده به یک ستاره نوظهور در علوم مواد بدل شده است. گرافن شامل یک صفحه تک لایه از اتم های کربن با هیبریداسیون sp^2 و یک شبکه کریستالی لانه زنبوری است. ویژگی های استثنایی گرافن مانند مساحت سطح زیاد، اثر هال در دمای اتاق، شکاف باند قابل تنظیم، و ویژگی های ممتاز الکتریکی، حرارتی و رسانایی، یک بستر مناسب برای استفاده از آن به عنوان ماده فعال جهت تهیه مواد کامپوزیتی متنوع را فراهم می کند. با توجه به مطالعات قبلی که نمونه هایی از آن ها ذکر شد و سابقه استفاده از ترکیبات گرافن به عنوان یک فیلر کارآمد در ساخت کامپوزیت هایی با خواص الکتریکی مطلوب جهت کاربرد های دزیمتری، با این چشم انداز که احتمالاً با کاهش گروه های عاملی اکسیژن دار در ساختار اکسید گرافن (GO) و استفاده از اکسید گرافن کاهش یافته (rGO) می توان ویژگی های هدایت الکتریکی کامپوزیت را ارتقا بخشید طرح مطالعه حاضر شکل گرفت. در عین حال، در این تحقیق، این امکان نیز در نظر گرفته شد که از مطالعه یک نوع نانو کامپوزیت خاص، فراتر رفته، چند نوع کامپوزیت با ماتریس های مختلف



آزمایش و مقایسه شود؛ ضمن این که برای اولین بار، بررسی خصوصیات دزیمتری نانو کامپوزیت هایی شامل دو نوع ماتریس مختلف با فیلر rGO نیز در این پژوهش، مد نظر قرار گرفت.

دستورالعمل های تجربی

مواد و روش ها

حلال ها، پلیمرها و سایر مواد شیمیایی از کمپانی مرک خریداری شدند و بدون خالص سازی بیشتر مورد استفاده قرار گرفتند. طیف FTIR با دستگاه Perkin Elmer Spectrum RXI ثبت شده است. آنالیز XRD با استفاده از دستگاه Bruker D8-AVANCE و تصویر HRTEM با استفاده از میکروسکوپ JEOL, JEM-2100F, 200KV TEM تهیه شده است.

سنتز اکسید گرافن احیاشده

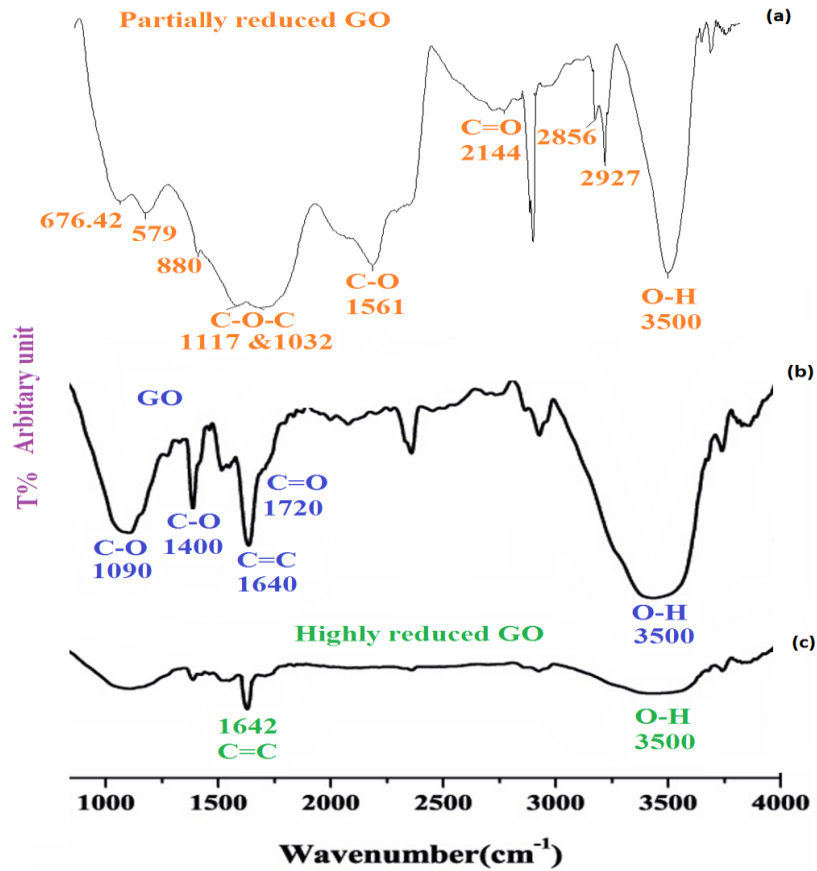
اکسید گرافیت به روش هامرز سنتز شد [11]. برای کاهش شیمیایی از هیدرازین [V] استفاده شد. پودر اکسید گرافن به یک فلاسک حاوی آب دیونیزه اضافه شد (3 mg/ml). به ازای هر 3 میلی گرم از اکسید گرافن 1 میکرولیتر هیدرازین مونوهیدرات افزوده شد. مخلوط در حمام روغن با دمای 80 درجه سانتیگراد قرار داده شد و به مدت 12 ساعت هم زده شد. تشکیل رسوب سیاه رنگ نشانگر انجام واکنش کاهش و محصول اکسید گرافن احیا شده است. پس از سرد شدن مخلوط در دمای اتاق، رسوب به وسیله یک فیلتر با مش های متوسط صاف شد و به دنبال آن در مدت 10 ساعت تحت خلا با استفاده از پمپ مکانیکی خشک شد.

مشخصه یابی

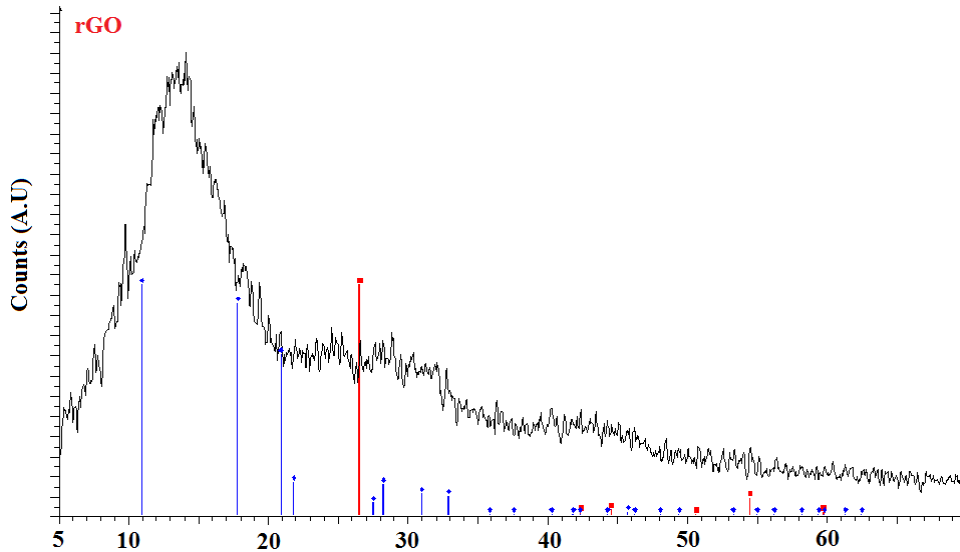
در شکل 3 طیف مادون قرمز تبدیل فوریه ی اکسید گرافن احیاء شده نشان داده شده است. در طیف FTIR این ترکیب پیک هایی با شدت نسبتاً پایین، وابسته به گروه های عاملی اکسیژن دار باقی مانده پس از فرآیندهای احیاء، مشاهده می شود. همچنین به نظر می رسد حذف تعدادی از گروه های هیدروکسیل رخ داده است چرا که در گستره ی عدد موج $3500-3000 \text{ cm}^{-1}$ افت شاخصی مشاهده میشود و نسبت شدت پیک های مربوط به کربن (علی الخصوص پیکهای C-H در 2927 cm^{-1}) در مقایسه با پیک های O-H افزایش یافته است. گروه های عاملی باقی مانده و پیک های منتسب به آن ها در شکل، نشان داده شده است. شکل 4 آنالیز XRD اکسید گرافن احیاشده سنتز شده را نشان می دهند. گرافیت، دارای پیک شارپ در زاویه ی $2\theta = 26.5^\circ$ است که به فاصله ی لایه ای 0.337 نانومتر در جهت محور C وابسته است. پس از اکسیداسیون، فاصله ی بین لایه ها در نتیجه ی تداخل گروه های عاملی اضافه شده روی صفحه ی کربنی به 0.864 نانومتر افزایش می یابد و پیک در 10/18



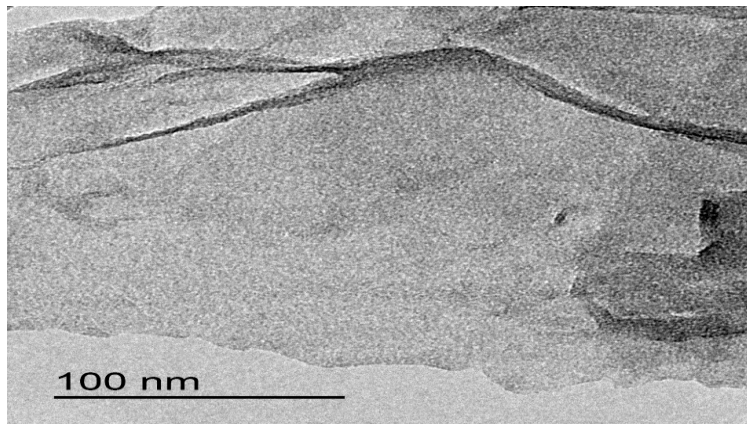
$2\theta = 20$ ظاهر می شود (۱). برای RGO سنتز شده در این پروژه، هر دو قله به طور کامل ناپدید شده اند و یک پیک نسبتاً پهن در زاویه $2\theta = 14/5$ ، ظاهر شده است که نشان می دهد برهم کنش بین پیوندهای پای (π) صفحات موازی به طور جزئی برقرار و لایه ها تا حدی با هم اندرکنش مجدد برقرار کرده اند که مؤید سنتز موفقیت آمیز محصول مورد نظر است. شکل ۵ تصویر HRTEM اکسید گرافن احیاشده را نشان می دهند. این نانوصفحات، دارای ابعادی بزرگتر از ۴ میکرون، در بعضی قسمت ها تاب خورده و نامنظم و به طور کلی به شکل لایه ای می باشند که در قسمت هایی لایه ها باهم درگیر و دارای برهم کنش استاکی هستند. از این آنالیزها به ترتیب، کاهش گروه های عاملی اکسیژنه، جابجایی زاویه پیک در الگوی پراش پرتو ایکس که نشان دهنده کاهش فاصله بین لایه ای نسبت به اکسید گرافن است و وجود صفحات مولکولی با ضخامت اندک که به دلیل حذف تعدادی از گروه های اکسیژن دار چسبندگی بین لایه ها نسبت به اکسید گرافن افزایش یافته و در نقاط تیره تر تصاویر شاهد تاخوردگی و قرار گرفتن لایه ها بر روی هم می باشیم که این نتایج مؤید ساختار هدف است.



شکل ۳. طیف مادون قرمز تبدیل فوریه اکسید گرافن احیاء شده جزئی (a)، اکسید گرافن (b) و اکسید گرافن کامل احیاء شده (c).



شکل ۴. آنالیز پراش پرتو ایکس اکسید گرافن احیاشده.



شکل ۵. تصویر TEM اکسید گرافن احیاشده.

ساخت قطعات نانوکامپوزیت

برای ساخت قطعات پلیمرهای متنوعی از انواع هیدروفوب و هیدروفیل مورد استفاده قرار گرفتند تا بتوان الگوی رفتاری آنها را که وابسته به تغییر ویژگی‌های ساختاری و گروه‌های عاملی است استخراج کرد. پلیمرهای پلی وینیل استات، پلی متیل متاکریلات، و ماتریس مرکب این دو پلیمر مد نظر قرار گرفتند. برای ساخت هر نمونه، پلی وینیل استات (۲۰/۰ گرم) به حلال مناسب (۵ میلی لیتر) اضافه شد (حلال‌های مورد استفاده آب و متیلن کلرید). برای انحلال کامل و خارج شدن مخلوط از حالت ژله ای، این مخلوط‌ها به مدت ۲۴ ساعت به آرامی



هم زده و حل شد. سلول هایی از جنس شیشه دارای دو دیواره رسانای نقره ای بعنوان قالب ساخته شد. برای ساخت کامپوزیت هایی حاوی ۰/۱ ، ۰/۵ ، ۱ و ۱/۵ درصد وزنی از فیلر، مقادیر متناظر از اکسید گرافن احیاشده به محلول پلیمر اضافه شد و به مدت ۱۵ دقیقه فراصوت دهی شد و برای رسیدن به بالاترین ویسکوزیته ممکن تحت خلا حلال پرانی شدند. نمونه ها پس از انجام قالب گیری و خروج کامل حلال جهت انجام تستهای پرتوی آماده شدند.

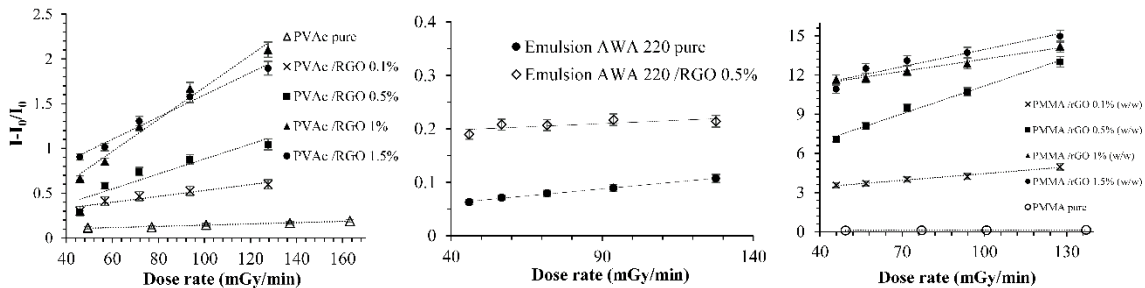
پرتو دهی و قرائت

عملیات پرتو دهی نمونه ها با استفاده از ماشین کبالت-۶۰ Picker v9 و قرائت جریان الکتریکی با استفاده از الکترومتر مدل SUPERMAX ساخت شرکت STANDARD IMAGING انجام شد.

بحث و نتایج

بار الکتریکی جمع آوری شده در ولتاژ ثابت ۱۰۰ ولت در بازه های زمانی ۱۵ ثانیه ای، در غیاب و در حضور پرتوی گاما قرائت شد. I_0 و I به ترتیب جریان تاریک و جریان در حضور تابش گاما هستند. تغییرات جریان الکتریکی نرمالیزه ($(I-I_0)/I_0$) که در آن I_0 و I به ترتیب جریان تاریک و جریان در حضور تابش گاما هستند، بر حسب آهنگ دز در شکل ۶ نشان داده شده است. استخراج اطلاعات جهت ترسیم این نمودارها با تنظیم آهنگ دز در گستره ۴۵ تا ۱۴۰ mGy/min، انجام شد. شیب منحنی های پاسخ به آهنگ دز در تمامی نمونه های پلیمر خالص از مرتبه 10^{-4} است. با افزایش اکسید گرافن احیا شده به عنوان فیلر شاهد افزایش حساسیت هستیم. تنها در مورد نمونه 0.5% rGO / Emulsion AWA 220 شیب با افزایش افزونه کاهش یافته است. که نشان می دهد این نمونه گزینه مناسبی برای هدف مورد نظر نمی باشد. در مورد سایر نمونه ها که در آن ها از ماتریس های PMMA و PVAc استفاده شده است شیب منحنی های پاسخ دهی به مراتب بزرگتر و از مرتبه 10^{-3} تا 10^{-2} بوده و نشانگر اثر مطلوب فیلر بر حساسیت بخشی به نمونه نسبت به پرتوهای گاما است. از میان نمونه هایی با ماتریس پلی وینیل استات، نمونه 0.1% rGO / PVAc و از میان نمونه هایی با ماتریس پلی متیل متاکریلات، نمونه 0.5% rGO / PMMA بیشترین حساسیت را نشان می دهند. از این میان نیز 0.5% rGO / PMMA-PVK با شیبی معادل ۰/۰۸۱۵ بالاترین حساسیت را که معادل ۰/۸ nA/cGy است را نشان می دهد. این نتایج در مقایسه با تحقیق مشابهی که پیشتر توسط همین گروه تحقیقاتی انجام شده است [۷] (اکسید گرافن در ماتریس پلی وینیل کلرید) به مراتب نتایج مطلوب تری است. به نظر می رسد کاهش گروه های عاملی اکسیژن دار و در نتیجه اندک

افزایش ویژگی های هدایت الکتریکی در عین حفظ ساختار تک لایه فیلر، عملکرد نانوکامپوزیت نسبت به آهنگ دز را ارتقا می بخشد. ضریب همبستگی نقاط با خطوط رسم شده مربوط به این سه نمونه، $PVAc/rGO\ 0.1\%$ و $PMMA/rGO\ 0.5\%$ و $PMMA-PVK/rGO\ 0.5\%$ به ترتیب برابر 0.98 و 0.99 و 0.99 است که استناد پذیری آن را تایید می کند. از آنجایی که در دزیمتری تکرار پذیری و اثرات زاویه پرتو نسبت به آشکارساز بر پاسخ دهی نیز اهمیت دارند این فاکتورها نیز مورد بررسی قرار گرفتند. این بررسی برای نمونه های دارای مقدار فیلر 0.5% از هر سه نوع نمونه انجام شد. انحراف معیار میانگین سه اندازه گیری متوالی در شرایط یکسان که در هر یک از آنها تعداد 10 قرائت پیوسته انجام شده است همواره کوچکتر از $1/3\%$ است. بنابراین نتایج در آزمایش های مکرر به خوبی نزدیک به هم می باشند. اثرات زاویه بر تغییرات پاسخ نیز بررسی شد. بالاترین درصد اختلاف پاسخ در اثر تغییر زاویه نسبت به زاویه 0 درجه برای دو نمونه $PVAc/rGO\ 0.5\%$ و $Emulsion\ AWA$ اختلاف پاسخ در زاویه 90 درجه مشاهده شده است که به ترتیب برابر $4/51$ و $6/05\%$ است. بالاترین درصد اختلاف پاسخ در اثر تغییر زاویه نسبت به زاویه 0 درجه، برای نمونه های $PMMA/rGO\ 0.5\%$ در زاویه 60 درجه و به ترتیب برابر $2/44\%$ است.



شکل ۶. نمودار آهنگ دز - پاسخ سه نوع کامپوزیت در دصد های وزنی متفاوت از حضور فیلر rGO

نتیجه گیری

اکسید گرافن احیا شده سنتز و مشخصه یابی شد. نانوکامپوزیت هایی با استفاده از ماتریس های پلی وینیل استات، پلی متیل متاکریلات و ماتریس مرکب از این دو پلیمر و rGO به عنوان فیلر ساخته شدند. پاسخ دهی نانوکامپوزیت مذکور نسبت به پرتوهای گامای کبالت - 60 بررسی شد. پاسخ به آهنگ دز در گستره آهنگ دز $50-140\ mGy/min$ خطی است. از میان نمونه های ساخته شده، نمونه های $PMMA/rGO\ 0.5\%$ و $PVAc/rGO\ 0.1\%$ گزینه های مناسب تری برای معرفی به عنوان دزیمترهای آنلاین در کاربردهای پرتوی در گستره آهنگ دز مورد نظر می باشند. در حضور ماتریس مرکب از این دو پلیمر نتایج دلخواه حاصل نشد.



مراجع :

- [ⁱ] Bozzi M, Pierantoni L, Bellucci S. Applications of graphene at microwave frequencies. *Radioengineering*. 2015; 24(3): 661-9
- [ⁱⁱ] Mansoori GA, Soelaiman TF. Nanotechnology—an introduction for the standards community. *Journal of ASTM International*. 2005; 2(6):1-22.
- [iii] فیضی، شهزاد، ملکی، شهریار، ضیایی، فرهود. سنتز و مشخصه یابی نانوصفحات اکسید گرافن و کاربرد آن در ساخت یک دزیتر نانوکامپوزیتی فعال، کنفرانس هسته ای ایران، ۱۳۹۴.
- [^{iv}] Sasha Stankovich, Dmitriy A. Dikin, Richard D. Piner, Kevin A. Kohlhaas, Alfred Kleinhammes, Yuanyuan Jia, Yue Wu, SonBinh T. Nguyen, and Rodney S. Ruoff. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. *Carbon*, 2007; 45(7):1558 – 1565.
- [v] Shahzad Feizi*, Shahryar Malekie, Reza Rahighi, Ahmad Tayyebi and Farhood Ziaie, Evaluation of dosimetric characteristics of graphene oxide/PVC nanocomposite for gamma radiation applications, *Radiochim. Acta* 2017; 105(2): 161–170.