

## مطالعه خواص الکتریکی یک دزیمر جدید بر پایه نانوکامپوزیت پلیمر-نانولوله کربن

شهریار ملکی و فرهود ضیائی\*

پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، تهران، ایران.

\* تهران، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، پژوهشکده کاربرد پرتوها، کد پستی: ۱۱۳۶۵-۳۴۸۶

پست الکترونیکی: fziaie@aeoi.org.ir

### چکیده

استفاده از نانوکامپوزیت پلیمر-نانولوله کربن در دزیمری، نویدبخش اندازه‌گیری دز درون بافت به صورت هم‌زمان و با قدرت تفکیک بالا در صنعت پزشکی هسته‌ای و اندازه‌گیری آهنگ دز به منظور پایش محیطی در حفاظت در برابر اشعه است. در این پژوهش، با توجه به ویژگی‌های الکتریکی منحصر به فرد نانولوله‌های کربنی در افزایش چندمرتب‌ه‌ای رسانندگی الکتریکی پلیمرها، ایده استفاده از نانوکامپوزیت پلی‌اتیلن-نانولوله کربن (PE-CNT) به عنوان یک دزیمر فعال مطرح می‌شود. از جمله عوامل مؤثر در پاسخ این نوع دزیمر، تغییر رسانندگی الکتریکی کامپوزیت در اثر جذب پرتو است. در این پژوهش، با شبیه‌سازی رسانندگی الکتریکی کامپوزیت PE-CNT در درصدهای وزنی مختلف با استفاده از نرم‌افزار COMSOL، آستانه گذر (Percolation Threshold) در دو آرایش تصادفی و آرایه‌ای برآورد و با معادله متقارن بروگمن مقایسه می‌شود. نتایج بر استفاده از ابزار شبیه‌سازی با نرم‌افزار مذکور به منظور ارزیابی رسانندگی الکتریکی مؤثر کامپوزیت PE-CNT با هدف دزیمری صحه می‌گذارد.

**کلیدواژگان:** نانولوله کربن، رسانندگی الکتریکی، نانوکامپوزیت PE-CNT، آستانه گذر، دزیمر فعال، نرم‌افزار COMSOL.

### ۱. مقدمه

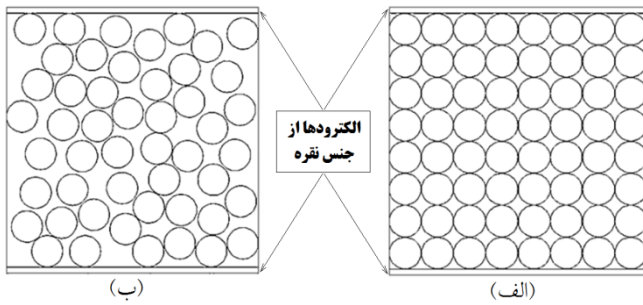
نانولوله‌های کربنی دارای خواص الکتریکی منحصر به فردند؛ به طوری که نانولوله‌های کربنی تک‌جداره (SWCNT) دارای بیشترین رسانندگی در میان سایر الیاف کربنی بوده، تحرک‌پذیری الکتریکی<sup>۱</sup> آن‌ها در دمای اتاق بیش از  $\frac{4.77 \times 10^4}{1.38} \times 10^5$  است [۲]. زمانی که مقدار کسر حجمی یا وزنی CNTs در بستر پلیمری از یک حد بحرانی تجاوز کند، پلیمر دچار تغییر فاز شده، رسانندگی الکتریکی آن دفعتهاً افزایش پیدا می‌کند. این مقدار بحرانی را آستانه نفوذ<sup>۳</sup> (PT) می‌نامند. تاکنون استفاده از درصدهای وزنی پایین از نانولوله‌های کربنی به عنوان پُرکننده، به منظور ایجاد رسانندگی الکتریکی در پلیمرها گزارش شده است [۳ و ۴]. در زمینه تأثیر تابش بر خواص الکتریکی کامپوزیت‌ها چندین کار پژوهشی صورت گرفته است [۵-

آشکارسازی و دزیمری تابش‌های یون‌ساز یکی از زمینه‌های پژوهشی و کاربردی بسیار مهم در صنعت هسته‌ای را تشکیل می‌دهد. افزایش تقاضا برای اندازه‌گیری تابش در محیط‌های مختلف منجر به انجام کاوش‌های جدید در حوزه آشکارسازی و دزیمری پرتوهای یون‌ساز شده است. از جمله مواد به‌کاررفته در دزیمری تابش‌های یون‌ساز، کامپوزیت‌های پلیمری را می‌توان نام برد. این گونه مواد به سبب سهولت در فرآوری و هزینه نسبتاً پایین دارای مزایای فراوانی هستند.

پس از کشف نانولوله‌های کربن (CNTs)<sup>۱</sup> در سال ۱۹۹۱ توسط ایجیما<sup>۲</sup>، امکان ساخت کامپوزیت‌های پلیمر-CNT فراهم شد [۱].

3. Single-Wall Carbon Nanotube  
4. Electrical Mobility  
5. Percolation Threshold

1. Carbon Nanotubes  
2. Iijima



شکل ۱: نحوه توزیع نانولوله‌های کربن (تصویر دوبعدی از مقطع برش عمودی) با استفاده از الف. چیدمان آرایه‌ای؛ ب. توزیع تصادفی

در چیدمان آرایه‌ای مطابق شکل (۱) الف، مراکز قاعده‌های نانولوله‌های کربنی تک‌جداره با شعاع  $1\text{ nm}$  در نقاط از پیش تعیین شده‌ای در بستر پلی اتیلن به ابعاد  $16\text{ nm} \times 16\text{ nm}$  به‌طور مقید قرار می‌گیرند، درحالی‌که در آرایش تصادفی مطابق شکل (۱) ب، نانولوله‌ها با در نظر داشتن رویکرد سطح مستثنی  $A_{ex}$  در سطح بستر پلیمری به صورت کاملاً تصادفی توزیع می‌شوند. سطح مستثنی عبارت است از سطح احاطه‌کننده یک ذره، به نحوی که مرکز یک ذره مشابه مجاور آن مجاز به نفوذ در آن نباشد (عدم هم‌پوشانی دو جسم با یکدیگر). درباره سطح مقطع دایره‌ای به قطر  $D$ ، سطح مستثنی به صورت دایره‌ای به قطر  $2D$  متصور است. بدین منظور برای هر توزیع، مجموعه‌ای از اعداد تصادفی توسط نرم‌افزار MATLAB R2010a تولید شد. جدول (۱) خواص الکتروپتیکی SWCNT و PE را نمایش می‌دهد که در محاسبه ثابت دی‌الکتریک نانولوله‌های کربنی تک‌جداره در ناحیه DC، از مدل الکترون آزاد درود<sup>۹</sup> استفاده شده است [۱۱].

جدول ۱: خواص الکتروپتیکی نانولوله کربن تک‌جداره و پلی اتیلن

ماده	ثابت دی‌الکتریک	رسانندگی الکتریکی (S/m)
SWCNT	۲۰۰	$10^4$
PE	۲/۳	$10^{-10}$

[۸]. فرایند رسانش الکترون در نانو کامپوزیت پلی اتیلن-نانولوله کربن (PE-CNT) اصولاً از سه طریق صورت می‌گیرد: ۱. رسانش ذاتی نانولوله‌ها، ۲. انتقال از طریق تماس مستقیم نانولوله‌ها با یکدیگر، رسانندگی از طریق تونل‌زنی کوانتومی<sup>۱</sup> یا ترابرد جهشی<sup>۲</sup> الکترون‌های بین نانولوله‌هایی که به اندازه کافی به هم نزدیک‌اند [۹]. یکی از خواص الکتریکی این مواد، رسانندگی الکتریکی مؤثر<sup>۳</sup> آن‌هاست. این کمیت به ساختار کامپوزیت، نحوه آرایش فضایی، کسر سطحی (مسئله دوبعدی) یا حجمی (مسئله سه‌بعدی) پُرکننده‌ها بستگی دارد. در ارتباط با محاسبه رسانندگی الکتریکی مؤثر یک ماده کامپوزیتی چندین نظریه وجود دارد که از آن جمله می‌توان به نظریه بروگمن اشاره کرد. معادله متقارن بروگمن<sup>۴</sup> (BSE) برگرفته از نظریه تقریب محیط مؤثر<sup>۵</sup> (EMA) و نظریه گذر<sup>۶</sup> است که در مورد محیط‌های ناهمگن با خواص الکتریکی متفاوت کاربرد دارد. برای نانوکامپوزیت PE-CNT با رسانندگی الکتریکی مؤثر  $\sigma_{eff}$ ، این مدل با رابطه زیر بیان می‌شود [۱۰]:

$$\frac{(1 - \Phi)(\sigma_{PE} - \sigma_{eff})}{(\sigma_{PE} + \sigma_{eff})} + \frac{\Phi(\sigma_{CNT} - \sigma_{eff})}{(\sigma_{CNT} + \sigma_{eff})} = 0$$

در این رابطه،  $\Phi$  کسر سطحی یا حجمی نانولوله‌های کربن،  $\sigma_{CNT}$  و  $\sigma_{PE}$  به ترتیب، رسانندگی الکتریکی پلی اتیلن و نانولوله کربن هستند.

## ۲. روش کار

ابتدا با بهره‌گیری از نرم‌افزار COMSOL از طریق حل عددی معادله لاپلاس در شرایط مرزی مشخص، به روش المان محدود<sup>۷</sup> (FEM)، به یافتن پتانسیل الکتریکی و متعاقب آن سایر کمیات الکتریکی در مکان‌های مختلف پرداخته می‌شود. شکل (۱) تصویر دوبعدی از مقطع برش عمودی نانولوله‌های کربن را که به صورت استوانه‌های بی‌نهایت بلند و موازی در بستر پلیمر قرار گرفته و در دو حالت توزیع آرایه‌ای و تصادفی شبیه‌سازی شده‌اند، نشان می‌دهد.

1. Quantum Tunneling
2. Hopping Transport
3. Effective Electrical Conductivity
4. Bruggeman Symmetric Equation
5. Effective Medium Approximation
6. Percolation Theory
7. Finite Element Method

8. Excluded Area Approach  
9. Free Electron Drude Model

جدول ۲: نتایج حاصل از شبیه‌سازی رسانندگی الکتریکی نانوکامپوزیت

PE-CNT در چیدمان آرایه‌ای و تصادفی در مقایسه با BSE

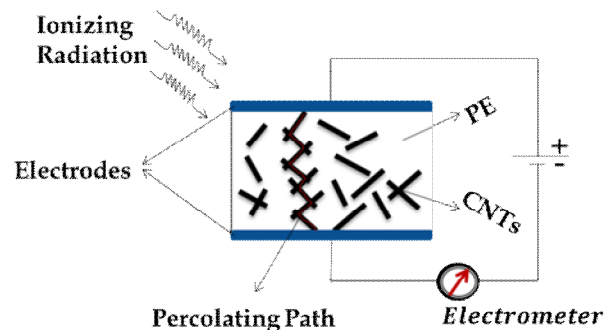
مدل متقارن بروگمن	رسانندگی الکتریکی (S/m)			تعداد ذرات	کسر سطحی ( $\Phi$ )
	آرایه‌ای	تصادفی	تصادفی		
$1.00E-15$	$1.00E-15$	$1.00E-15$	$1.00E-15$	۰	۰.۰۰
$1.03E-15$	$1.03E-15$	$1.03E-15$	$1.03E-15$	۱	۰.۰۱
$1.17E-15$	$1.01E-15$	$1.08E-15$	$1.08E-15$	۴	۰.۰۵
$1.41E-15$	$1.01E-15$	$1.16E-15$	$1.16E-15$	۸	۰.۱۰
$2.43E-15$	$1.00E-15$	$1.08E-09$	$1.08E-09$	۱۶	۰.۱۹
$1.00E-14$	$1.09E-15$	$1.01E-09$	$1.01E-09$	۲۵	۰.۳۰
$5.23E+02$	$1.08E+01$	$1.42E-09$	$1.42E-09$	۳۰	۰.۳۷
$1.44E+03$	$1.25E+01$	$1.37E-09$	$1.37E-09$	۳۵	۰.۴۳
$3.10E+03$	$1.68E+01$	$1.40E-09$	$1.40E-09$	۴۴	۰.۵۴
$4.01E+03$	$1.05E+03$	$2.01E-09$	$2.01E-09$	۴۹	۰.۶۰

این نتیجه را می‌توان با در نظر گرفتن قید اعمالی به نحوه چیدمان نانولوله‌های کربنی در بستر پلی اتیلن در حالت آرایه‌ای توجیه کرد. این در حالی است که در چیدمان تصادفی، این قید برداشته شده و می‌توان با درصدهای وزنی پایین‌تری از نانولوله‌های کربنی به آستانه گذر دست یافت. نکته قابل تأمل اینکه مقدار افزایش رسانندگی الکتریکی نانوکامپوزیت PE-CNT در آستانه گذر، در حالت تصادفی (حدوداً  $10^6$  مرتبه) نسبت به همین کمیت در حالت آرایه‌ای (حدوداً  $10^{11}$  مرتبه) بسیار پایین‌تر است. علت این پدیده را می‌توان بدین صورت توجیه کرد که بیشینه مساحتی که مقطع دایره‌ای نانولوله‌ها در حالت آرایه‌ای می‌توانند سطح دی‌الکتریک را اشغال کنند، متناسب با کسر سطحی نانولوله‌های کربنی و برابر  $0/33$  بوده که این مقدار در حالت تصادفی، به علت برداشته شدن قید اعمالی به نحوه چیدمان، به  $0/1$  کاهش یافته است.

#### ۴. نتیجه‌گیری

نانولوله‌های کربن به سبب دارا بودن نسبت سطح به حجم بالا، با افزوده شدن به بستر پلی اتیلن منجر به کاهش گاف باند انرژی پلیمر شده [۱۲]، مقدار گشتاور دو قطبی الکتریکی در حجم دی‌الکتریک افزایش یافته که در نتیجه، قطبش الکتریکی محیط نیز

در سراسر این شبیه‌سازی ولتاژی برابر یک ولت به الکترودهای نقره اعمال می‌شود. نمایی طرح‌وار از دزیمر کامپوزیتی PE-CNT در میدان پرتوهای یونساز، در شکل (۲) نمایش داده شده است.



شکل ۲: نمایی از دزیمر نانو کامپوزیتی PE-CNT

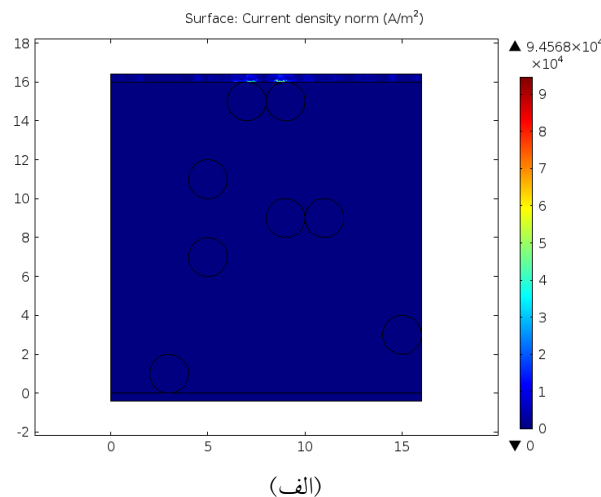
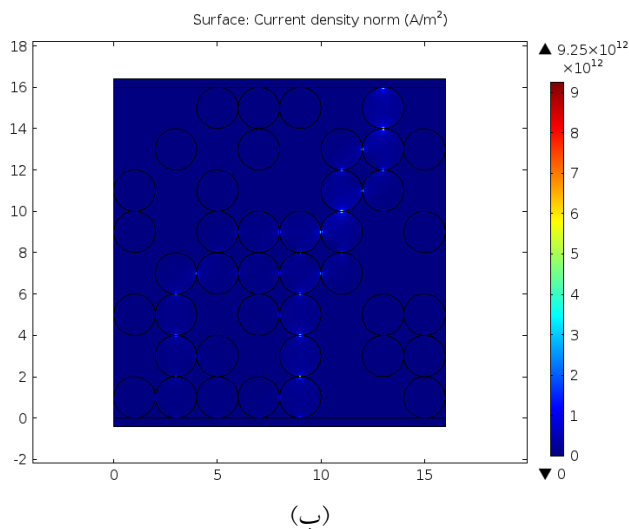
#### ۳. نتایج و بحث

شکل (۳) تغییرات چگالی جریان نانوکامپوزیت PE-CNT در مقاطع مختلف بین دو الکترود و نیز مسیر جریان به هنگام رخداد آستانه گذر را نمایش می‌دهد. در جدول (۲) رسانندگی الکتریکی مؤثر نانوکامپوزیت PE-CNT بر اساس معادله متقارن بروگمن و نتایج حاصل از شبیه‌سازی تحت شرایط آرایه‌ای و تصادفی در کسرهای سطحی مختلف نمایش داده شده است.

نتایج نشان می‌دهد که چگالی جریان و رسانندگی الکتریکی نانوکامپوزیت PE-CNT قویاً به کسر وزنی نانولوله‌های کربنی وابسته است؛ به نحوی که برای آرایش کاملاً تصادفی در کسرهای سطحی کمتر از  $\Phi=0.10$ ، رسانندگی نانوکامپوزیت، به رسانندگی پلی اتیلن نزدیک بوده و سپس در ناحیه گذر به یک‌باره مقدار رسانندگی نانوکامپوزیت، حدوداً  $10^6$  مرتبه افزایش می‌یابد. این در حالی است که درباره آرایش نانولوله‌های کربن در حالت آرایه‌ای نسبت به حالت تصادفی، در کسرهای سطحی کمتر از  $\Phi=0.33$ ، مقادیر رسانندگی نانوکامپوزیت PE-CNT هم‌خوانی قابل قبولی را با نتایج مربوط به BSE نشان می‌دهد؛ زیرا در مدل بروگمن آستانه گذر در کسر سطحی  $\Phi=0.33$  حاصل می‌شود.

در یک ناحیه دز مشخص، بتوان با کالیبراسیون جریان عبوری از این نانوکامپوزیت تحت چشمه‌های استاندارد، در دزها و آهنگ‌های دز مختلف به صورت آنی به میزان دز جذبی پی برد.

افزایش می‌یابد. با پرتودهی نانوکامپوزیت PE-CNT، احتمال تشکیل الکترون-حفره در دی‌الکتریک مذکور افزایش یافته و سیگنال قوی‌تری در مدار الکتریکی ایجاد می‌شود؛ بنابراین، پیش‌بینی می‌شود



شکل ۳: چگالی جریان الکتریکی نانوکامپوزیت PE-CNT در کسرهای سطحی: الف.  $\Phi=0.09$ ؛ ب.  $\Phi=0.34$

## ۵. مراجع

- [1] S. Iijima, "Helical microtubules of graphitic carbon," *Nature*, vol. 354, pp. 56-58, 1991.
- [2] T. Durkop, et al., "Extraordinary Mobility in Semiconducting Carbon Nanotubes," *NANO LETTERS*, vol. 4, pp. 35-39, 2004.
- [3] W. Bauhofer and J. Z. Kovacs, "A review and analysis of electrical percolation in carbon nanotube polymer composites," *Composites Science and Technology*, vol. 69, pp. 1486-1498, 2009.
- [4] S. Maiti, et al., "Low percolation threshold in melt-blended PC/MWCNT nanocomposites in the presence of styrene acrylonitrile (SAN) copolymer: Preparation and characterizations," *Synthetic Metals*, vol. 165, pp. 40-50, 2013.
- [5] O. Korostynska, et al., "Radiation-induced changes in the electrical properties of carbon filled PVDF thick films," *Materials Science and Engineering: B*, vol. 141, pp. 115-120, 2007.
- [6] J. Ma and J. Yeow, "Effect of percolation on electrical conductivity in a carbon nanotube-based film radiation sensor," *IEEE*, 2008.
- [7] F. Ziaie, et al., "Storing Effects on Electrical Properties of High Energy Electron Beam Irradiated LDPE and HDPE," *International Journal of Polymeric Materials*, vol. 60, pp. 939-946, 2011.
- [8] F. Ziaie, et al., "Effect of crystallinity on electrical properties of electron beam irradiated LDPE and HDPE," *Radiation Physics and Chemistry*, vol. 76, pp. 1684-1687, 2007.
- [9] W. S. Bao, et al., "A novel approach to predict the electrical conductivity of multifunctional nanocomposites," *Mechanics of Materials*, vol. 46, pp. 129-138, 2012.
- [10] J. Wu and D. S. McLachlan, "Percolation exponents and thresholds in two nearly ideal anisotropic continuum systems," *Physica A*, vol. 241, pp. 360-366, 1997.
- [11] Y. H. Li and J. T. Lue, "Dielectric Constants of Single-Wall Carbon Nanotubes at Various Frequencies," *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 7, pp. 1-4, 2007.
- [12] G. Shani, *Radiation Dosimetry: Instrumentation and Methods*, second ed.: CRC Press, 2001.