

بررسی خواص حسگری گرافن اکسید احیا شده با عوامل مختلف برای آشکارسازی دی‌متیل‌متیل فسفونات

مصطفی نجفی^{۱*}، سعید منزوی^۲، محمدجواد تقی‌زاده^۳

۱- دانشیار ۲- دانشجوی کارشناس ارشد ۳- پژوهشگر دانشگاه جامع امام حسین(ع)

(دریافت: ۹۴/۱۰/۰۴، پذیرش: ۹۵/۰۲/۲۴)

چکیده

در این تحقیق، یک حسگر گازی مقاومت شیمیایی مبتنی بر گرافن اکسید احیا شده برای آشکارسازی گزینش‌پذیر دی‌متیل‌متیل فسفونات (DMMP) به عنوان شبه‌عامل اعصاب توسعه داده شده است. احیای گرافن اکسید توسط عوامل احیا کننده‌های مختلفی مانند آسکوربیک اسید، گلوکز، هیدرازین هیدرات و پارافنیلن دی‌آمین انجام گرفت. گرافن اکسیدهای احیا شده که به خوبی در آب مقطر پراکنده شده بودند؛ با روش قطره‌چکانی روی سطح الکترودهای شانه‌ای قرار داده شدند. همچنین، از ترکیب تترافلوروکینون (TFQ) به عنوان لایه ثانوی پوشش‌دهنده برای بهبود گزینش‌پذیری و حساسیت استفاده گردید. برای سنجش تغییرات مقاومت از دستگاه LCR-Meter استفاده شد. گستره پاسخ خطی آمده برای DMMP با این حسگر ۲-۴/۵ mg/L با حد تشخیص ۰/۳ mg/L به دست آمد. انحراف استاندارد نسبی برای ۴ بار تکرارپذیری پاسخ حسگر مقدار ۱ درصد محاسبه شد.

کلیدواژه‌ها: حسگر مقاومت شیمیایی، گرافن اکسید احیا شده، دی‌متیل‌متیل فسفونات، حسگر گازی

Sensing Properties Investigation of Graphene Oxide Reduced by Various Agents for Detection of DMMP

M. Najafi*, S. Monzavi, M. J. Taghizadeh

Imam Hossein University

(Received: 25/12/2015; Accepted: 13/06/2016)

Abstract

In this work, a chemiresistor gas sensor based on chemically reduced graphene oxide (CRGO) for selective detection of dimethyl methyl phosphonate (DMMP) as a nerve agent simulant was developed. The reduction of graphene oxide was performed by various reducing agents such as glucose, ascorbic acid, hydrazine hydrate and p-phenylenediamine (PPD). The efficient dispersion of CRGOs in distilled water were drop-cast onto an interdigitated electrode. Also tetrafluorohydroquinone (TFQ) was used as a second coating layer for improving sensor selectivity and sensitivity. LCR-Meter device is used for measurement of resistance changes. The sensor showed a linear dynamic range of 2-4.5 mg/L with a detection limit 0.3 mg/L for DMMP determination. Also the RSD to evaluate the repeatability of sensor for 4 replicate measurements was 1%.

Keywords: Chemiresistor, Reduced Graphene Oxide, DMMP, Gas Sensor

*Corresponding Author E-mail: mnajafi@ihu.ac.ir

۱. مقدمه

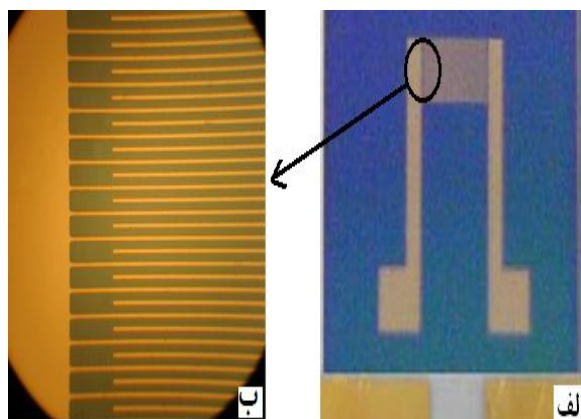
دی‌آمین (PPD) [۲۰]، به عنوان لایه حساس برای پوشش‌دهی الکترودهای شانه‌ای در حسگرهای گازی مقاومت شیمیایی برای آشکارسازی DMMP استفاده شده است. هر کدام از این گزارش‌ها نکات جدیدی را در خصوص بهبود حساسیت و گزینش‌پذیری لایه‌های حساس حسگر نسبت به DMMP ارائه کرده‌اند. نانو صفحات گرافن اکساید دارای تعداد زیادی گروه‌های عاملی هیدروکسیل، اپوکسی و کربونیل است که سبب خصلت آب دوستی گرافن اکساید می‌شود. از طرف دیگر، حضور این گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار باعث تبدیل کربن مسطح sp^2 موجود در گرافیت به کربن sp^3 می‌شود که به موجب آن پیوستگی الکتریکی پیوندهای π از بین رفته و باعث کاهش هدایت الکتریکی گرافن اکساید می‌گردد [۲۱ و ۲۲]. علاوه بر این، حضور گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار موجب ناپایداری حرارتی و تجزیه آن در دماهای بالا می‌شود [۲۳ و ۲۴]. هدایت الکتریکی و پایداری حرارتی گرافن اکساید با کاهش دوباره آن برگشت‌پذیر است [۲۵ و ۲۶]. میزان هدایت الکتریکی گرافن اکساید احیا شده به عوامل احیاکننده، زمان احیا و دمای احیا بستگی دارد [۲۳، ۲۷ و ۲۸]. روش‌های متعددی برای احیاء گرافن اکساید در منابع علمی پیشنهاد شده است [۲۰، ۲۹ و ۳۰]. گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار در طول زمان احیا حذف و باعث کاهش قابلیت پراکندگی گرافن اکساید در حلال‌های مختلف می‌شود. بازسازی ارتباط الکتریکی پیوند π و تغییر رنگ از قهوه‌ای (گرافن اکساید) به سیاه (گرافن اکساید احیا شده) دلیل افزایش هدایت گرافن اکساید احیا شده است [۳۱ و ۳۲]. در این تحقیق، گرافن اکساید احیا شده از طریق احیای شیمیایی گرافن اکساید با عوامل احیاکننده‌های مختلف از قبیل گلوکز، آسکوربیک اسید، پارافنیل دی‌آمین، هیدرازین هیدرات تهیه شده و پاسخ آن‌ها با استفاده از حسگر مقاومت شیمیایی برای آشکارسازی DMMP بررسی می‌گردد.

حسگرها عموماً رابط بین سامانه کنترل الکتریکی و محیط هستند و قادرند تغییرات یک کمیت قابل اندازه‌گیری شیمیایی و یا فیزیکی (نور، جرم، هدایت الکتریکی و...) را تقویت، پردازش و نمایش دهند [۱]. یک حسگر ایده‌آل باید گزینش‌پذیر، حساس، زمان پاسخ و بازیابی سریع، پایداری و طول عمر مناسب، گستره پاسخ خطی وسیع و اندازه کوچک و مقرون به صرفه از نظر تولید انبوه داشته باشد. تشخیص دقیق و حساس گونه‌های بیولوژیکی و شیمیایی موجود در محیط برای پیش‌آلودگی زیست‌محیطی، نظارت بر صنایع، کنترل فرایندها، تشخیص‌های پزشکی و امنیت عمومی از اهمیت بسیار زیادی برخوردار است.

حسگرهای مقاومت شیمیایی به علت حساسیت زیاد، مصرف انرژی کم، ساده و ارزان بودن، تحولی نوین را در بین حسگرها به‌وجود آورده‌اند [۲]. قطعه حساس در این نوع حسگرها به‌طور معمول از جنس کروم و طلا که به صورت شانه‌ای بر روی یک بستر سیلیکون لایه‌نشانی شده، تشکیل می‌شود. در این حسگرها، الکترودهای شانه‌ای با لایه نازکی از برخی ترکیبات شیمیایی پوشانده می‌شوند و در معرض بخار گازهای مورد آزمون، تغییر مقاومتی را بروز می‌دهند که به عنوان پاسخ حسگر ثبت می‌گردد [۳-۶]. مواد جاذب مورد استفاده در این نوع حسگرها به‌طور معمول نانو لوله‌های کربنی [۷ و ۸]، اکسیدهای فلزی [۹ و ۱۰]، ژئولیت‌ها [۱۱]، نانوکامپوزیت‌ها [۹]، گرافن [۱۲ و ۱۳] هیبرید فلزات با گرافن [۱۴] و غیره هستند.

عوامل اعصاب یکی از مهم‌ترین و کشنده‌ترین دسته عوامل جنگ شیمیایی هستند. اثرات شدید و سریع آن‌ها در سلامت انسان و حیوان ناشی از عملکرد آن‌ها در جلوگیری از عمل آنزیم استیل کولین استراز است [۱۵]. دی‌متیل‌متیل فسفونات (DMMP) با جرم مولکولی $124/08 \text{ g/mol}$ و نقطه جوش 181 درجه سلسیوس به عنوان شبه‌عامل عصبی برای تحقیق و توسعه حسگرهای عوامل شیمیایی اعصاب مورد استفاده قرار می‌گیرد. این شبه‌عامل عصبی ماده پیش‌ساز عامل عصبی سارین است [۱۶].

توسعه روش‌هایی برای تعیین این نوع ترکیبات در محیط گازی یکی از موضوعات مهم تحقیقاتی در زمینه حسگرهای شیمیایی است. طراحی حسگرهای گازی مقاومت شیمیایی از جمله روش‌هایی است که طی دو دهه اخیر برای آشکارسازی شبه‌عامل اعصاب مورد توجه قرار گرفته است. به عنوان نمونه اخیراً از نانولوله کربنی تک دیواره [۱۷]، هیبرید نانو لوله‌های کربنی با تیوفن [۱۸]، کامپوزیت نانولوله کربنی- پلی‌آنیلین [۷]، اکسید فلزات هادی [۱۹]، گرافن اکساید احیا شده با پارافنیلین



شکل ۱. میکرو الکترودهای (الف) با دوربین معمولی (ب) با میکروسکوپ نوری

۲. بخش تجربی

۲-۱. مواد و دستگاه‌ها

گرافیت ورقه‌ای^۱ با اندازه ذرات ۱۰۰ مش تهیه شده از شرکت سیگما آلدریج، دی‌متیل‌متیل فسفونات (DMMP)، پارافینیلن دی-آمین، اسید سولفوریک (۹۷٪)، آب اکسیژنه (۳۰٪)، هیدروکلریک اسید (۳۷٪)، هیدرازین هیدرات، آمونیاک (۲۵٪)، از شرکت مرک، پتاسیم پرمنگنات (۹۵٪)، باریوم کلراید (۹۶٪)، سدیم نیترات (۹۹٪)، نقره نیترات (۶۵٪)، اسیدآسکوربیک، گلوکز (۹۰٪) از شرکت صنایع آموزشی E.E.I و آمونیوم هیدروکسید (۳۲٪) از سیگما آلدریج آلمان و اتانول (۹۹٪) از KANTO Chemical CO و استن (۹۹٪) از شرکت شیمی ناب خریداری شده است. دستگاه FT-IR مورد استفاده مدل Spectrum 100 شرکت Perkin Elmer و دستگاه UV-Vis مورد استفاده -Lambda 45 UV-Precisely و دستگاه میکروسکوپ از نوع Steruo Microscop Vis Spectrometer و دستگاه WILD HEERBRUGG LCR Meter مدل ۳۱۳۵B و GPS- با دقت اندازه‌گیری ۰/۰۵ درصد است.

۲-۲. سنتز گرافن اکساید

سنتز گرافن اکساید با روش هامر اصلاح شده^۲ انجام شده است [۲۰]. ۱ گرم گرافیت را با ۲۵ میلی‌لیتر سولفوریک اسید به بشر ۲۵۰ میلی‌لیتری منتقل و هم زده شد، سپس ۱/۲۵ گرم سدیم نیترات به آن اضافه شده و به مدت یک ساعت در حمام صفر درجه هم زده شد. به دنبال آن ۳/۷ گرم پتاسیم پرمنگنات طی ۲ ساعت به بشر اضافه شده و دمای مخلوط تا ۳۵ درجه سلسیوس افزایش یافت و ۲ ساعت در این دما نگهداری گردید. در ادامه ۱۰۰ میلی‌لیتر آب سرد و ۳/۵ میلی‌لیتر آب اکسیژنه ۳۰٪ به مخلوط واکنش شد. گرافن اکساید تهیه‌شده را سانتریفیوژ کرده و چند بار با آب مقطر و اسیدکلریدریک ۳٪ شست‌وشو داده تا زمانی که محلول بالا رسوب، با اضافه‌کردن $BaCl_2$ هیچ رسوب $BaSO_4$ مشاهده نشود. سپس گرافن اکساید با آب مقطر شست‌وشو داده شد تا زمانی که آزمایش $AgNO_3$ منفی شود. محصول به‌دست آمده در دمای اتاق خشک گردید و برای آزمایش‌های بعدی در ظرف درب بسته نگهداری شد.

۲-۳. احیای گرافن اکساید با هیدرازین هیدرات

۹۰ میکرولیتر آمونیوم هیدروکسید ۲۵ درصد با ۸ میکرولیتر هیدرازین هیدرات به درون یک بشر منتقل شده و به آن ۱۰ میلی‌لیتر گرافن اکساید (۱ mg/ml) اضافه گردید. محلول به مدت یک ساعت در دمای ۹۰ درجه سلسیوس هم زده شد [۲۰].

۲-۴. احیای گرافن اکساید با اسیدآسکوربیک

مقدار ۱۰ میلی‌لیتر گرافن اکساید (۱ mg/ml) را با ۱۰ میلی‌لیتر اسیدآسکوربیک ۰/۱ مولار مخلوط کرده و به مدت ۳۰ دقیقه در ۶۰ درجه سلسیوس هم زده شد. سپس محلول سانتریفیوژ شده و قسمت محلول آن با سرریز کردن جدا گردید. به گرافن اکسید احیا شده حاصل، مقدار اضافی H_2O_2 ۳۰ درصد اضافه شد و در حمام اولتراسونیک در ۶۰ درجه سلسیوس به مدت ۳۰ دقیقه قرار گرفت تا اسیدآسکوربیک اضافی اکسید شود. در پایان محلول را سانتریفیوژ کرده و گرافن اکسید احیا شده را ۳ بار با اتانول و آب به ترتیب شست‌وشو داده و در ۱۲۰ درجه سلسیوس خشک گردید [۲۹].

۲-۵. احیای گرافن اکساید با گلوکز

۴۰ میلی‌گرم گلوکز با ۲۵ میلی‌لیتر گرافن اکساید (۱ mg/ml) را در یک بشر ۵۰ میلی‌لیتری منتقل شد و به مدت ۳۰ دقیقه در دمای محیط مخلوط گردید. سپس به آن ۲۰ میکرولیتر $NH_3 \cdot H_2O$ (۲۵٪ وزنی) اضافه شده و به مدت ۶۰ دقیقه در ۹۵ درجه سلسیوس هم زده شد. در نهایت محصول ۳ بار با آب مقطر شست‌وشو داده و سانتریفیوژ گردید [۳۰].

۲-۶. احیای گرافن اکساید با پارافینیلن دی‌آمین

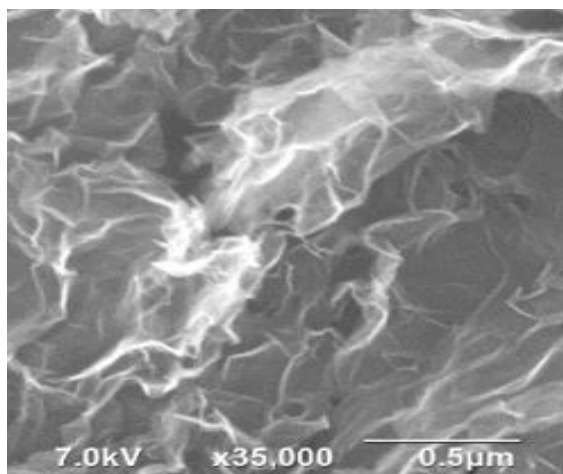
مخلوط ۷۵ میلی‌گرم گرافن اکساید در ۷۵ میلی‌لیتر آب مقطر به مدت ۱ ساعت در حمام اولتراسونیک قرار داده شد و به آن ۶۸۰ میلی‌گرم پارافینیلن دی‌آمین حل شده در ۷۵ میلی‌لیتر اتانول، اضافه می‌شود و دوباره مخلوط حاصل به مدت ۱۰ دقیقه در حمام فراصوت قرار گرفت. سپس مخلوط در حمام آب ۹۰ درجه سلسیوس به مدت ۲۴ ساعت بازروانی شد. محصول به‌دست آمده صاف شده و چند بار با آب و استون مورد شست‌وشو قرار گرفت [۲۰]. گرافن اکسید احیا شده در تمامی موارد فوق پس از شست‌وشو، در دمای اتاق خشک شده و برای مصارف بعدی در یک ظرف درب بسته نگهداری می‌شود.

۲-۷. روش آزمایش

شکل (۲) سامانه آزمایش حسگر مقاومت شیمیایی را نشان می‌دهد. برای بررسی پاسخ حسگر به هر یک از گرافن اکسیدهای احیا شده ۱۰۰ میکرولیتر از محلول ۱ mg/ml در آب مقطر، هر یک از محلول‌های تهیه شده را بر روی الکترود شانه‌ای ریخته و در آن در دمای ۷۰ درجه سلسیوس قرار داده شد تا خشک شود، سپس الکترود شانه‌ای پوشش داده شده در محفظه قرار داده شد و تغییرات مقاومت ناشی از عبور بخار DMMP و برخی ترکیبات دیگر مورد بررسی قرار گرفت.

¹ Flake² Modified Hummers

1400 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی پیوند C-C حلقه‌های آروماتیک و پیک 1621 cm^{-1} برای پیوند C=C و پیک 1732 cm^{-1} برای C=O و پیک 3209 cm^{-1} برای ارتعاش خمشی پیوند O-H در گروه کربوکسیلیک اسید و پیک 3344 cm^{-1} برای پیوند ارتعاشی O-H در گروه الکل‌ها و فنول‌ها هستند. وجود این فرکانس‌ها بیانگر عامل‌دار شدن صفحات گرافیت و جدا شدن آن‌ها از هم نشانه سنتز نانوصفحات گرافن اکساید است. در شکل‌های (۴-ب) تا (۳-ه) طیف FT-IR گرافن اکسیدهای احیا شده با عوامل احیاکننده مختلف نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل (۴) مشاهده می‌شود شدت گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار از قبیل هیدروکسیل، کربونیل و اتری کاهش یافته است که دلیل بر احیای این گروه‌ها و تبدیل گرافن اکساید به گرافن اکسید احیا شده است.

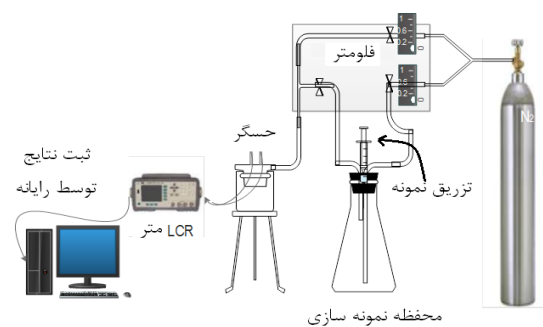


شکل ۳. میکروگراف SEM گرافن اکساید

البته همان‌طور که مشاهده می‌شود به دلیل استفاده از عوامل احیاکننده متفاوت و تفاوت در قدرت احیاکنندگی آن‌ها تفاوت محسوسی در طیف FT-IR به دست آمده با هر کدام از عوامل مشاهده می‌شود. به عنوان مثال شدت گروه‌های هیدروکسیل، کربوکسیل، کربونیل در گرافن اکساید احیا شده با هیدرازین (شکل ۴-ه) نسبت به سایر عوامل احیاکننده کاهش بیشتری داشته که بیانگر قدرت احیاکنندگی بیشتر این ترکیب در فرایند تهیه گرافن اکساید احیا شده است.

شکل (۵) طیف UV-Vis گرافن اکساید را به همراه گونه‌های احیا شده آن نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، گرافن اکساید دارای دو پیک جذب در ناحیه 231 nm و 297 nm است که با احیای آن توسط احیا کننده‌های متفاوت پیک موجود در ناحیه 297 nm حذف می‌شود و پیک 231 nm به 253 nm منتقل می‌شود از طرفی با احیای شیمیایی گرافن اکساید شدت جذب نیز از 300 nm به بالا مقداری افزایش پیدا می‌کند. این

تهیه غلظت‌های یکسان از هر ماده با استفاده از محاسبات مربوط به چگالی مایعات و تزریق مقادیر مشخص از هر ماده به محفظه نمونه‌سازی انجام شده است. پس از تبخیر کامل مقدار تزریق شده در محفظه نمونه‌سازی بخار حاصل توسط گاز نیتروژن با خلوص ۹۹ درصد به عنوان گاز حامل از طریق سامانه به محفظه حسگری در دما و فشار محیط منتقل شده است.



شکل ۲. سامانه آزمایش حسگر مقاومت شیمیایی

۸-۲. مشخصات الکتروود شانه‌ای

الکتروود شانه‌ای مورد استفاده از جنس کروم لایه نشانی شده بر روی یک سیلیکون است که یک لایه نانومتری با ضخامت 150 nm نانومتر بر روی آن نشاندن شده است. طول انگشتانه‌های الکتروودی آن 5 mm میلی‌متر، پهنای آن و گپ الکتروودی $20\text{ }\mu\text{m}$ میکرومتر و تعداد شانه‌های آن 40 جفت در نظر گرفته شده است که یک لایه از طلا با ضخامت 20 nm نانومتر بر روی آن نشاندن شده است (شکل ۱).

۳. نتایج و بحث

تعیین مشخصات گرافن اکساید سنتز شده از طریق روش هامر اصلاح شده با روش‌های طیف بینی FT-IR و ماوراءبنفش و مرئی و تصویربرداری میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) انجام شد. یکی از روش‌های اثبات تهیه گرافن استفاده از تصویربرداری میکروسکوپ الکترونی است. شکل (۳)، تصویر SEM گرافن اکساید را نشان می‌دهد، همان‌طور که در این شکل مشخص است، ورقه‌های گرافن اکساید مانند کاغذ مچاله شده مشاهده می‌شوند. چنین تصویری با تصاویر به دست آمده از مراجع برای گرافن اکسید مطابقت دارد [۲۳].

شکل (۴-الف)، طیف FT-IR گرافن اکساید سنتز شده را نشان می‌دهد همان‌طور که مشخص است، پیک 983 cm^{-1} ارتعاش خمشی O-H موجود در گروه کربوکسیلیک اسید، پیک 1052 cm^{-1} و 1071 cm^{-1} محدود ارتعاش کششی پیوند C-O در الکل‌ها و اترها و کربوکسیلیک اسیدها در این محدوده ظاهر می‌شوند ($1000-1320\text{ cm}^{-1}$). پیک

$$\text{درصد تغییرات نسبی مقاومت} = \frac{R-R_0}{R_0} \times 100 \quad (۱)$$

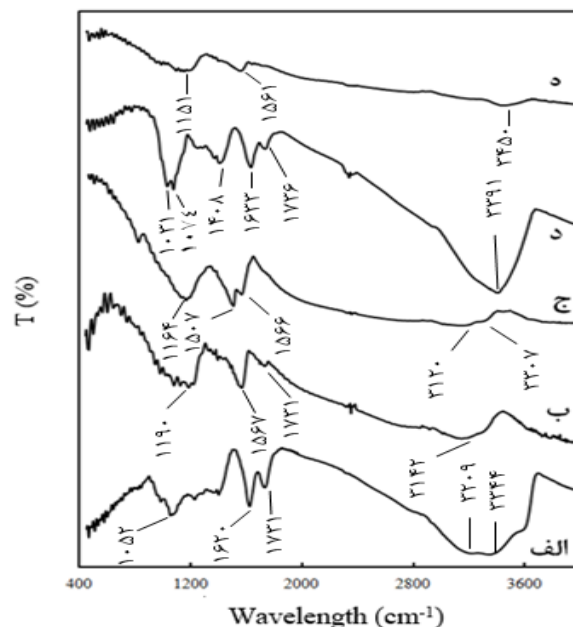
R_0 : مقاومت اولیه الکتروود هنگام عبور گاز حامل

R : مقاومت الکتروود هنگام عبور گاز حامل به همراه نمونه

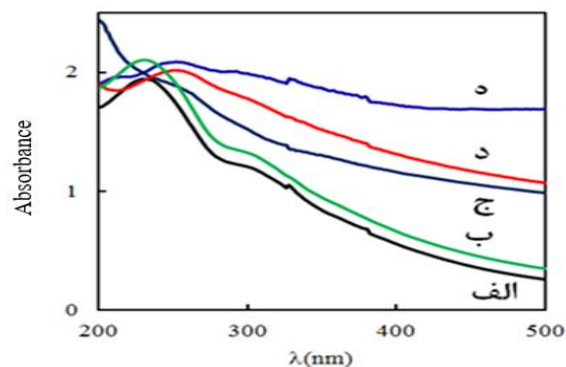
شکل (۶- الف تا ۶- د) نمودار پاسخ حسگر لایه نشانی شده با گرافن اکسیدهای احیا شده مختلف را نسبت به بخار DMMP و چند ترکیب دیگر را نشان می‌دهد. همان‌گونه که در این شکل مشاهده می‌شود، حسگرهای پوشش داده شده با گرافن اکسیدهای احیا شده مختلف دارای پاسخ‌های متفاوتی به بخار ترکیبات مختلف هستند. برای مشخص شدن این موضوع پاسخ حسگرها بر حسب درصد تغییر مقاومت نسبت به DMMP در شکل (۶- ه) نشان داده شده است. در این شکل به وضوح پیداست که پاسخ حسگرهای پوشش داده شده با گرافن اکسید احیا شده توسط هیدرازین هیدرات و PPD نسبت به دو حسگر دیگر حساسیت بهتری را نسبت به DMMP نشان داده‌اند. با این وجود گزینش‌پذیری مناسبی برای پاسخ حسگری هیچ کدام از حسگرها مشاهده نشده است. از آنجایی که اساس جذب DMMP بر روی نانو ساختارهای کربنی از طریق تشکیل پیوند هیدروژنی است [۳۳]، از ترکیب تترا فلورو هیدرو کینون (TFQ) که در گزارش دیگری برای بهبود خواص حسگری همراه با نانولوله کربنی استفاده شده است [۳۴]، در پوشش‌دهی الکتروودهای لایه نشانی شده با گرافن اکسید احیا شده توسط هیدرازین و PPD استفاده شد و دوباره پاسخ حسگری مورد ارزیابی قرار گرفت. با بررسی پاسخ حسگر که در شکل (۷) نشان داده شده است مشخص گردید، حسگر لایه نشانی شده با هیدرازین هیدرات نسبت به گرافن اکسید احیا شده با PPD به همراه لایه‌ای از TFQ پاسخ مناسب‌تری از نظر حساسیت در مقابل DMMP از خود نشان می‌دهد. این تغییر در پاسخ را می‌توان به برهم‌کنش اکسیژن متصل به فسفر در PMMD با هیدروژن‌های اسیدی QFT نسبت داد (شکل ۸). شکل (۹) نتایج مربوط به گزینش‌پذیری لایه حساس حسگر را در مقابل بخار برخی ترکیبات آلی نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود علاوه بر حساسیت، گزینش‌پذیری حسگر به مقدار قابل توجهی در مقایسه با نتایج ارائه شده در شکل (۶) بهبود یافته است.

نمودار کالیبراسیون حسگر لایه نشانی شده با گرافن اکسید احیا شده با هیدرازین هیدرات به همراه لایه‌ای از TFQ برای آشکارسازی DMMP در شکل (۱۰) نشان داده شده است. حسگر تهیه شده در دامنه غلظتی ۲ تا ۴/۵ میلی‌گرم بر لیتر رفتار خطی از خود نشان داده است. برای محاسبه حد تشخیص ۵ بار گاز زمینه به محفظه الکتروود وارد شد که بر مبنای میانگین پاسخ شاهد به اضافه ۳ برابر انحراف استاندارد اندازه‌گیری شاهد مقدار

افزایش شدت جذب نیز در شکل (۵) قابل مشاهده است که به دلیل بازسازی حلقه‌های آروماتیک و ترمیم پیوندهای بین صفحه‌ای و حذف گروه‌های اکسیژن‌دار طی فرایند احیا در گرافن اکساید است [۳۲].



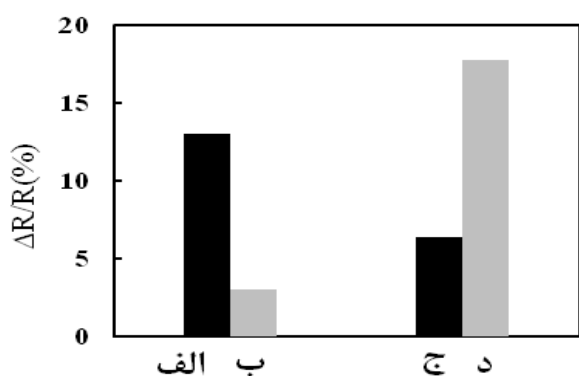
شکل ۴. طیف‌های FT-IR گرافن اکساید (الف)، گرافن اکساید احیا شده با اسیدآسکوربیک (ب)، با پارافنیلن دی‌آمین (ج)، با گلوکز (د) و با هیدرازین هیدرات (ه)



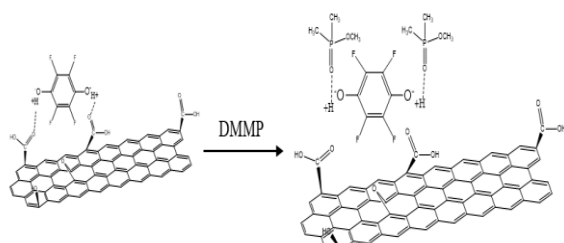
شکل ۵. طیف UV-Vis، (الف) گرافن اکساید، (ب) گرافن اکساید احیا شده با گلوکز، (ج) گرافن اکساید احیا شده با هیدرازین هیدرات، (د) گرافن اکساید احیا شده با اسیدآسکوربیک، (ه) گرافن اکساید احیا شده با پارافنیلن دی‌آمین در غلظت ۰/۱ mg/ml

۳-۱. بررسی پاسخ حسگر مقاومت شیمیایی

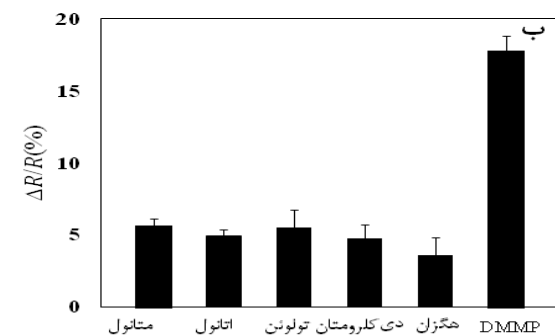
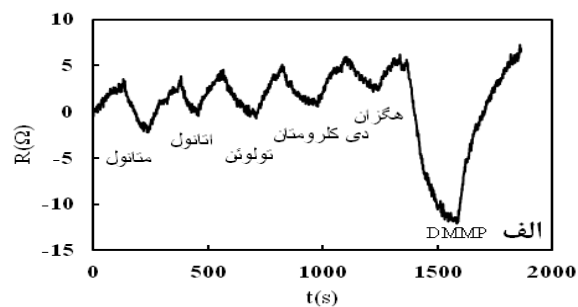
در این آزمایش حسگرها مبتنی بر گرافن اکساید احیا شده را از طریق روش خشک کردن قطره بر روی الکتروود شانه‌ای تهیه شده است. میزان پاسخ هر یک از حسگرها را می‌توان از رابطه (۱) محاسبه کرد. پاسخ هر یک از حسگرها تهیه شده به گازهای مختلف در شکل (۶) نشان داده شده است.



شکل ۷. نمودار ستونی پاسخ حسگر لایه نشانی شده با (الف) و (ج) به ترتیب گرافن اکساید احیا شده با PPD و هیدرازین (ب) و (د) گرافن اکساید احیا شده با PPD و هیدرازین به همراه لایه‌ای از TFQ، در غلظت ۲/۵ mg/L برای بخار DMMP

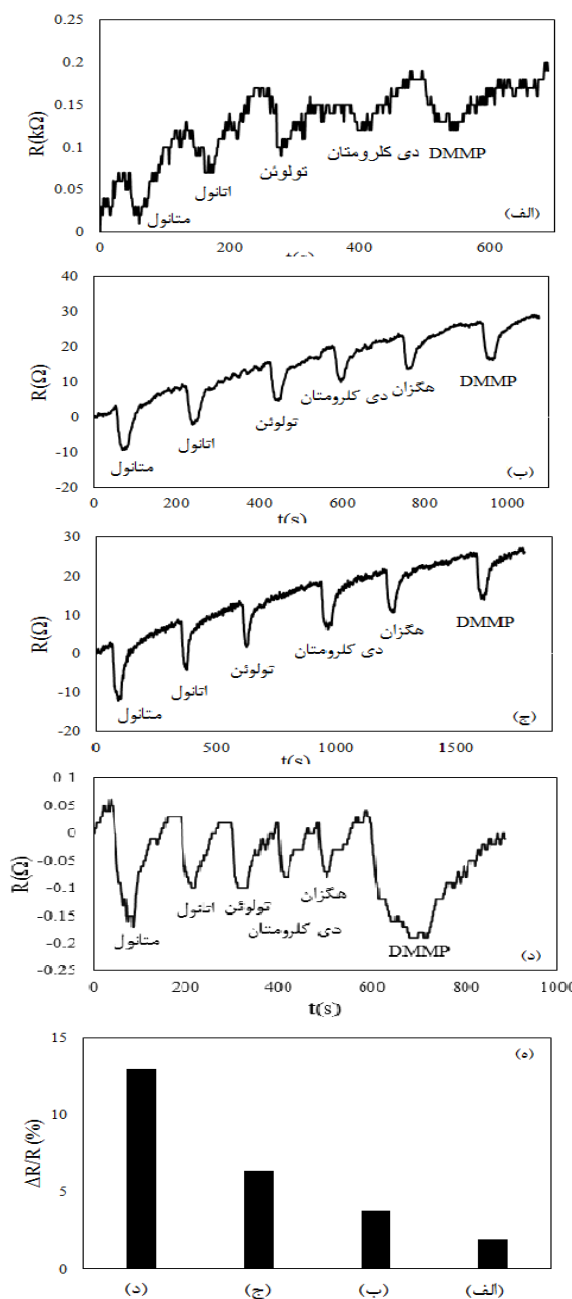


شکل ۸. سازوکار برهمکنش DMMP با گرافن اکساید احیا شده با هیدرازین همراه با لایه‌ای از TFQ



شکل ۹. نتایج گزینش پذیری حسگر پوشش داده شده با گرافن اکساید احیا شده توسط هیدرازین همراه با لایه‌ای از TFQ (الف) پاسخ به دست آمده از دستگاه (ب) نمودار ستونی حاصل از قسمت الف. در غلظت ۲/۵ mg/L برای گازهای مختلف

حد تشخیص ۰/۳ میلی گرم بر لیتر به دست آمد. تکرارپذیری پاسخ حسگر با ۴ بار تزریق غلظت ۱/۵ میلی گرم بر میلی لیتر DMMP به محفظه حسگر مورد آزمایش قرار گرفت. نتایج در شکل (۱۱) نشان داده شده است. انحراف استاندارد نسبی حاصل از این ۴ بار تزریق ۱ درصد به دست آمد که نشان دهنده تکرارپذیری خوبی برای پاسخ دهی حسگر است.



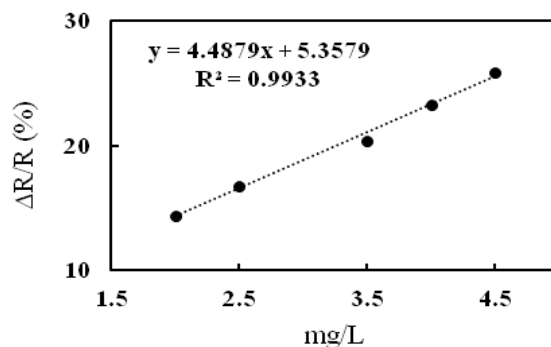
شکل ۱۱. نمودار پاسخ حسگر لایه نشانی شده با گرافن اکساید احیا شده توسط (الف) گلوکز، (ب) آسکوربیک اسید، (ج) هیدرازین هیدرات، (د) PPD در غلظت ۲/۵ mg/L برای بخارات مختلف (ه) مقایسه نتایج پاسخ حسگرهای الف تا د برای DMMP

DMMP افزایش یافته است اما این لایه گزینش پذیری بسیار زیادی را نسبت به DMMP از خود نشان می‌دهد.

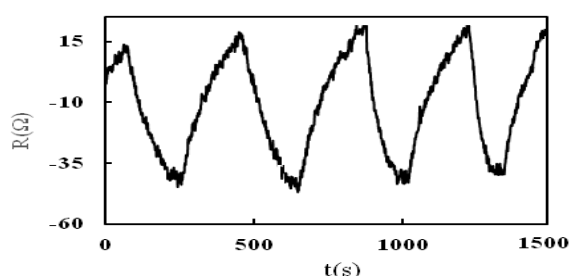
جدول ۱. زمان پاسخ حسگر مبتنی بر گرافن اکسید احیا شده با هیدرازین هیدرات به گازهای مختلف

نمونه گاز	زمان (s) - بدون لایه‌ای از TFQ	زمان (s) - با لایه‌ای از TFQ
متانول	۳۰	۲۵
اتانول	۳۲	۱۳
تولون	۲۷	۳۹
دی‌کلرومتان	۱۸	۲۸
هگزان	۲۵	۳۵
DMMP	۱۸	۲۴۹

مقایسه نتایج به دست آمده با برخی نتایج پژوهش‌های دیگر در جدول (۲) ارائه شده است. همان‌طور که از نتایج این جدول مشخص است، حسگر مقاومت شیمیایی مبتنی بر گرافن اکسید احیا شده با هیدرازین هیدرات به همراه لایه‌ای از تترا فلورو هیدروکینون دارای زمان پاسخ کمتر و زمان بازگشت کمتری نسبت به دیگر حسگرهای مقاومت شیمیایی است. محدودیت اصلی حسگر تهیه شده نیز میزان حد تشخیص آن در مقایسه با تعدادی از حسگرهای گزارش شده است که در تحقیقات بعدی بهبود آن مورد توجه قرار خواهد گرفت.



شکل ۱۰. نمودار کالیبراسیون حسگر لایه نشانی شده با گرافن اکسید احیا شده با هیدرازین هیدرات به همراه لایه‌ای از TFQ برای DMMP



شکل ۱۱. نمودار تکرارپذیری پاسخ حسگر به ازای تزریق 0.15 mg/L DMMP

زمان پاسخ حسگر به صورت «مدت زمانی که طول می‌کشد تا تغییرات مقاومت به ۹۰٪ بیشترین تغییرات برسد» تعریف می‌شود [۲۰]. در جدول (۱)، زمان‌های پاسخ برای حسگر بدون لایه‌ای از تترا فلورو هیدروکینون و با لایه‌ای از آن آورده شده است. با توجه به جدول (۱) مشخص می‌شود که گرچه زمان پاسخ حسگر لایه نشانی شده با تترا فلورو هیدروکینون نسبت به

جدول ۲. مقایسه نتایج به دست آمده با نتایج برخی از منابع

مرجع	زمان بازگشت (ثانیه)	زمان پاسخ (ثانیه)	دامنه خطی (ppm)	حد تشخیص (ppm)	نوع اصلاح گر	نوع حسگر
[۳۵]	۸۰۰	۱۰۰۰	۱-۴۰	۰/۲۳۲	-	نانولوله کربنی تک دیواره
[۱۷]	۶۰۰	۶۰۰	۱۰۰۰-۲۰۰۰	۲۵	پلی اتیلن ترفتالات	نانولوله کربنی تک دیواره
[۲۰]	۲۰۰	۵۰۰	۵-۸۰	-	PPD	گرافن اکسید
[۳۶]	۵۰۰	۴۰۰۰	۲۵-۲۵۰	۱۰	-	نانولوله کربنی تک دیواره
تحقیق حاضر	۲۵۰	۱۵۰	۳۰۰-۹۰۰	۵۷	TFQ	گرافن اکسید احیا شده با هیدرازین هیدرات

پاسخ خطی به دست آمده برای این نوع حسگر $2-4/5 \text{ mg/L}$ با حد تشخیص $0/3 \text{ mg/L}$ است. انحراف استاندارد نسبی برای ۴ بار تکرارپذیری پاسخ حسگر مقدار ۱ درصد محاسبه شده است. به نظر می‌رسد استفاده ترکیباتی با هیدروژن اسیدی می‌تواند در افزایش گزینش پذیری و حساسیت حسگر مؤثر واقع شود. با وجود بهبود گزینش پذیری و زمان پاسخ حسگر برای کاربردی شدن بهتر می‌بایست در تحقیقات بعدی نسبت به بهبود حساسیت حسگر تمهیدات لازم اندیشیده شود.

۴. نتیجه‌گیری

در این تحقیق نوعی حسگر مقاومت شیمیایی بر اساس پوشش‌دهی الکتروکود شانه‌ای با گرافن اکسید احیا شده توسط چند ترکیب احیاکننده تهیه شد و پاسخ آن‌ها به DMMP مورد بررسی قرار گرفت. پاسخ حسگر با افزودن TFQ بر روی حسگر لایه نشانی شده با گرافن اکسید احیا شده با هیدرازین هیدرات، حساسیت و گزینش پذیری بهتری را به DMMP نشان داد. گستره

۵. مراجع

- [19] Yoo, R.; Cho, S.; Song, M.; Lee, W. "Highly Sensitive Gas Sensor Based on Al-Doped ZnO Nanoparticles for Detection of Dimethyl Methylphosphonate as a Chemical Warfare Agent Simulant"; *Sensors Actuat. B: Chem.* 2015, 221, 217-223.
- [20] Hu, N.; Wang, Y.; Chai, J.; Gao, R.; Yang, Z.; Kong, E.; Zhang, Y. "Gas Sensor Based on P-Phenylenediamine Reduced Graphene Oxide"; *Sensors Actuat. B: Chem.* 2012, 163, 107-114.
- [21] Becerril, H.; Mao, J.; Liu, Z.; Stoltenberg, R.; Bao, Z.; Chen, Y. "Evaluation of Solution-Processed Reduced Graphene Oxide Films as Transparent Conductors"; *ACS Nano.* 2008, 2, 463-470.
- [22] Bai, H.; Shi, G. "Gas Sensors Based on Conducting Polymers"; *Sensors* 2007, 7, 267-307.
- [23] Stankovich, S.; Dikin, D.; Piner, R.; Kohlhaas, K.; Kleinhammes, A.; Jia, Y.; Wu, Y.; Nguyen, S.; Ruoff, R. "Synthesis of Graphene-Based Nanosheets *via* Chemical Reduction of Exfoliated Graphite Oxide"; *Carbon* 2007, 45, 1558-1565.
- [24] Boehm, H.; Clauss, A.; Fischer, G. "Das Adsorptionsverhalten Sehr Dünner Kohlenstoff-Folien"; *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* 1962, 316, 119-127.
- [25] Bourlinos, A.; Gourmiz, D.; Petridis, D.; Szabo, T.; Szeri, A. "Graphite Oxide: Chemical Reduction to Graphite and Surface Modification with Primary Aliphatic Amines and Amino Acids"; *Langmuir* 2003, 19, 6050-6055.
- [26] Kotov, N.; Dékány, I.; Fendler, J. "Ultrathin Graphite Oxide Polyelectrolyte Composites Prepared by Self-Assembly: Transition Between Conductive and Non-Conductive States"; *Adv. Mater.* 1996, 8, 637-641.
- [27] Pham, V.; Cuong, T.; Hur, S.; Oh, E.; Kim, E.; Shin, E.; Chung, J. "Chemical Functionalization of Graphene Sheets by Solvothermal Reduction of a Graphene Oxide Suspension in N-Methyl-2-Pyrrolidone"; *J. Mater. Chem.* 2011, 21, 3371-3377.
- [28] Ren, P.; Yan, D.; Chen, T.; Li, Z. "Temperature Dependence of Graphene Oxide Reduced by Hydrazine Hydrate"; *Nanotechnology* 2011, 22, 055705.
- [29] Zhu, X.; Liu, Q.; Zhu, X.; Li, C.; Xu, M.; Liang, Y. "Reduction of Graphene Oxide *via* Ascorbic Acid and its Application for Simultaneous Detection of Dopamine and Ascorbic Acid"; *Int. J. Electrochem. Sci.* 2012, 7, 5172-5184.
- [30] Zhu, C.; Guo, S.; Fang, Y.; Dong, S. "Reducing Sugar: New Functional Molecules for the Green Synthesis of Graphene Nanosheets"; *ACS Nano.* 2010, 4, 2429-2437.
- [31] Park, S.; Ruoff, R. S. "Chemical Methods for the Production of Graphenes"; *Nature Nanotechnology* 2009, 4, 217-224.
- [32] Kuila, T.; Mishra, A.; Khanra, P.; Kim, N.; Lee, J. "Recent Advances in the Efficient Reduction of Graphene Oxide and its Application as Energy Storage Electrode Materials"; *Nanoscale* 2013, 5, 52-71.
- [33] Davis, E.; Gordon, W.; Wilmsmeyer, A.; Troyas, D.; Morris, J. "Chemical Warfare Agent Surface Adsorption: Hydrogen Bonding of Sarin and Soman to Amorphous Silica"; *J. Phys. Chem. Letters* 2014, 5, 1393-1399.
- [34] Wei, L.; Shi, D.; Ye, P.; Dai, Z.; Chen, H.; Chen, C.; Wang, J.; Zhang, L.; Xu, D.; Wang, Z. "Hole Doping and Surface Functionalization of Single-walled Carbon Nanotube Chemiresistive Sensors for Ultrasensitive and Highly Selective Organophosphor Vapor Detection"; *Nanotechnology* 2011, 22, 425-501.
- [35] Wang, Y.; Yang, Z.; Hou, Z.; Xu, D.; Wei, L.; Kong, E.; Zhang, Y. "Flexible Gas Sensors with Assembled Carbon Nanotube Thin Films for DMMP Vapor Detection"; *Sensors Actuat. B: Chem.* 2010, 150, 708-714.
- [36] Wang, Y.; Zhou, Z.; Yang, Z.; Chen, X.; Xu, D.; Zhang, Y. "Gas Sensors Based on Deposited Single-Walled Carbon Nanotube Networks for DMMP Detection"; *Nanotechnology* 2009, 20, 345-502.
- [1] Ho, C. K.; Itamura, M. T.; Kelly, M.; Hughes, R. C. "Review of Chemical Sensors for in-Situ Monitoring of Volatile Contaminants"; Sandia Report SAND2001-0643, Sandia National Laboratories, 2001, 1-27.
- [2] Hulanicki, A.; Glab, S.; Ingman, F. "Ingman, Chemical Sensors: Definitions and Classification"; *Pure Appl. Chem.* 1991, 63, 1247-1250.
- [3] Grate, J. "Hydrogen-Bond Acidic Polymers for Chemical Vapor Sensing"; *Chem. Rev.* 2008, 108, 726-745.
- [4] Sengupta, P.; Barik, S.; Adhikari, B. "Polyaniline as a Gas-Sensor Material"; *Mater. Manuf. Process* 2006, 21, 263-270.
- [5] Kong, L.; Wang, J.; Luo, T.; Meng, F.; Chen, X.; Li, M.; Liu, J. "Novel Pyrenehexafluoroisopropanol Derivative-Decorated Single-Walled Carbon Nanotubes for Detection of Nerve Agents by Strong Hydrogen-Bonding Interaction"; *Analyst* 2010, 135, 368-374.
- [6] Kong, L.; Wang, J.; Fu, X.; Zhong, Y.; Meng, F.; Luo, T.; Liu, J. "P-Hexafluoroisopropanol Phenyl Covalently Functionalized Single-Walled Carbon Nanotubes for Detection of Nerve Agents"; *Carbon* 2010, 48, 1262-1270.
- [7] Yoo, R.; Kim, J.; Song, M.; Lee, W.; Noh, J. "Nano-Composite Sensors Composed of Single-Walled Carbon Nanotubes and Polyaniline for the Detection of a Nerve Agent Simulant Gas"; *Sensors and Actuators B: Chemical.* 2015, 209, 444-448.
- [8] Ünlü, H.; Horing, N. J. M.; Dabowski J. "Low-Dimensional and Nanostructured Materials and Devices, Properties, Synthesis, Characterization, Modelling and Applications"; Chapter 10, Springer International Publishing, 2016.
- [9] Chang, C.; Yuan, C. "The Fabrication of a MWNTs-Polymer Composite Chemoresistive Sensor Array to Discriminate Between Chemical Toxic Agents"; *J. Mater. Sci.* 2009, 44, 5485-5493.
- [10] Dai, Z.; Duan, G.; Cheng, Z.; Cai, W. "Janus Gas: Reversible Redox Transition of Sarin Enables its Selective Detection by an Ethanol Modified Nanoporous SnO₂ Chemiresistor"; *Chem. Commun.* 2015, 51, 8193-8196.
- [11] Bermudez, V. "Computational Study of Environmental Effects in the Adsorption of DMMP, Sarin, and VX on γ -Al₂O₃: Photolysis and Surface Hydroxylation"; *J. Phys. Chem. C* 2009, 113, 1917-1930.
- [12] Ganji, M.; Dalirandeh, Z.; Khosravi, A.; Fereidoon, A. "Aluminum Nitride Graphene for DMMP Nerve Agent Adsorption and Detection"; *Mater. Chem. Phys.* 2014, 145, 260-267.
- [13] Alizadeh, T.; Soltani, L. H. "Reduced Graphene Oxide-Based Gas Sensor Array for Pattern Recognition of DMMP Vapor"; *Sensors Actuat. B: Chem.* 2016, 234, 361-370.
- [14] Chatterjee, S. G.; Chatterjee, S.; Ray, A. K.; Chakraborty, A. K. "Graphene-Metal Oxide Nanohybrids for Toxic Gas Sensor: A Review"; *Sensors Actuat. B: Chem.* 2015, 221, 1170-1181.
- [15] Gotor, R.; Costero, A.; Gavina, P.; Gil, S. "Ratiometric Double Channel Borondipyrromethene Based Chemodosimeter for the Selective Detection of Nerve Agent Mimics"; *Dyes and Pigments* 2014, 108, 76-83.
- [16] Zheng, Q.; Fu, Y. C.; Xu, J. Q. "Advances in the Chemical Sensors for the Detection of DMMP- A Simulant for Nerve Agent Sarin"; *Procedia Eng.* 2010, 7, 179-184.
- [17] Cattana, K.; Kulkarni, R.; Kozlov, M.; Manohar, S. "Flexible Carbon Nanotube Sensors for Nerve Agent Simulants"; *Nanotechnology* 2006, 28, 4123-4128.
- [18] Wang, F.; Gu, H.; Swager, T. "Carbon Nanotube/Polythiophene Chemiresistive Sensors for Chemical Warfare Agents"; *J. Am. Chem. Soc.* 2008, 130, 5392-5393.