



## روش جدید در ساخت نانومیله‌های اکسید سرب و کاربرد آن در حفاظت از پرتوهای یون‌ساز

سپیده یزدانی دارکی<sup>۱</sup>، محمد اسلامی کلاتری<sup>۱</sup> و حکیمه زارع<sup>۲</sup>

۱. بخش فیزیک هسته‌ای، دانشکده فیزیک، دانشگاه یزد

۲. بخش حالت جامد، دانشکده فیزیک، دانشگاه یزد

پست الکترونیکی: meslami@yazd.ac.ir

(دریافت مقاله: ۱۳۹۸/۰۴/۰۴؛ دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۹/۰۷/۱۳)

### چکیده

ساخت نانومیله اکسید سرب به وسیله پیش‌ماده‌های استات سرب تری هیدرید و سدیم هیدروکسید بدون سورفکتانت در محیط آبی در دمای اتاق انجام شد. برای تحلیل نمونه از دستگاه‌های میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، پراش پرتو ایکس (XRD)، طیف‌سنج پراش انرژی پرتوی ایکس (EDX)، طیف‌سنج تبدیل فوری فروقرمز (FTIR)، طیف‌سنج نوری فرابنفش- مرئی (UV-Vis) و طیف‌سنج فوتولومینسانس (PL) استفاده شد. قطر میانگین نانومیله‌ها حدود ۴۰ nm، میانگین طولی ۶ μm و اندازه بلورک‌ها حدود ۵۷ nm به دست آمد. نانومیله‌های اکسید سرب تضعیف‌کننده خوبی برای پرتوهای گاما و بتا هستند و می‌توانند در ساخت یک محافظ خوب در برابر پرتوهای یون‌ساز به کار روند. برتری مهم دیگر این پژوهش، ساخت نانومیله‌های اکسید سرب به روش بسیار ساده و مقرون به صرفه است.

**واژه‌های کلیدی:** اکسید سرب، نانومیله، نانومواد، ساخت شیمیایی، حفاظ تابشی

### ۱. مقدمه

اجتناب‌ناپذیر مبدل شده است، اما از طرفی آثار زیانبار و مخرب این نوع پرتوها بر روی بافت‌های زنده به اثبات رسیده است. از جمله این آسیب‌ها، انواع سرطان، جهش‌های ژنتیکی و ناباروری را می‌توان نام برد [۱-۴]. بنابراین می‌توان محافظ‌هایی طراحی کرد تا افراد و تجهیزاتی که در معرض پرتوهای یون‌ساز هستند، مقدار کمتری پرتو دریافت کنند. بسته به نوع و انرژی پرتوهای یون‌ساز لازم است از مواد مختلف به عنوان حفاظ استفاده شود. بتا، در برخورد با عناصر سنگین انرژی زیادی از

با شناخت پرتوهای یون‌ساز مانند ایکس، بتا، آلفا و گاما توسط بشر، استفاده از این تابش‌ها به سرعت در زمینه‌های مختلف پزشکی و صنعت مانند روش‌های تشخیصی (نظیر انواع رادیوگرافی، ماموگرافی)، درمان توده‌های سرطانی (روش‌های مختلف پرتودرمانی) و نیز رادیوگرافی صنعتی گسترش یافت. بر این اساس، امروزه استفاده از پرتوهای یون‌ساز به امری

[۱۴-۱۷] و تولید و ذخیره انرژی [۳ و ۴] مورد توجه واقع شده‌اند. تاکنون پژوهش‌های کمی بر روی ساخت نانو ساختارهای یک بعدی اکسید سرب انجام شده است. یوسفی و همکارانش در سال ۲۰۱۵، ساخت نانومیله‌های اکسید سرب از طریق اکسایش ورقه سرب تحت گاز اکسیژن در دمای بالای ۶۰۰ درجه سانتیگراد را انجام دادند [۲۸]. نانومیله‌های ساخته شده با این روش قطر متوسط ۹۰ nm داشتند. کرمی و همکارانش در سال ۲۰۰۸، نانومیله‌های اکسید سرب را با استفاده از امواج فراصوت ساختند. در این روش از سورفکتانت برای رشد نانومیله‌ها و جلوگیری از کلوخه شدن میل‌ها استفاده کردند. نتیجه این روش، مخلوطی شامل نانوذرات و نانومیله‌ها بود [۳]. ساخت نانومیله‌های اکسید سرب توسط جیا و همکارش با استفاده از روش هیدروترمال در دمای ۱۸۰ درجه سانتیگراد انجام شد [۲۵]. نانومیله‌های حاصل تک بلور و دارای قطرهای بین ۴۰ تا ۱۲۰ نانومتر بودند. ساخت نانومیله‌های اکسید سرب با روش شیمیایی حالت جامد در حضور سورفکتانت پلی اتیلن گلیکول انجام شد [۲۷]. نانومیله حاصل دارای قطری بین ۴۰ تا ۱۴۰ nm بود. در این پژوهش برای اولین بار بدون استفاده از هیچ سورفکتانتی نانومیله‌های اکسید سرب به روش رسوب‌دهی شیمیایی، در دمای اتاق و در محیط آب ساخته شد. روش انجام شده تکرارپذیر است. نانومیله‌های ساخته شده به صورت قرص تهیه و میزان تضعیف آن در مقابل پرتوهای گاما و بتا بررسی شد.

## ۲. بخش تجربی

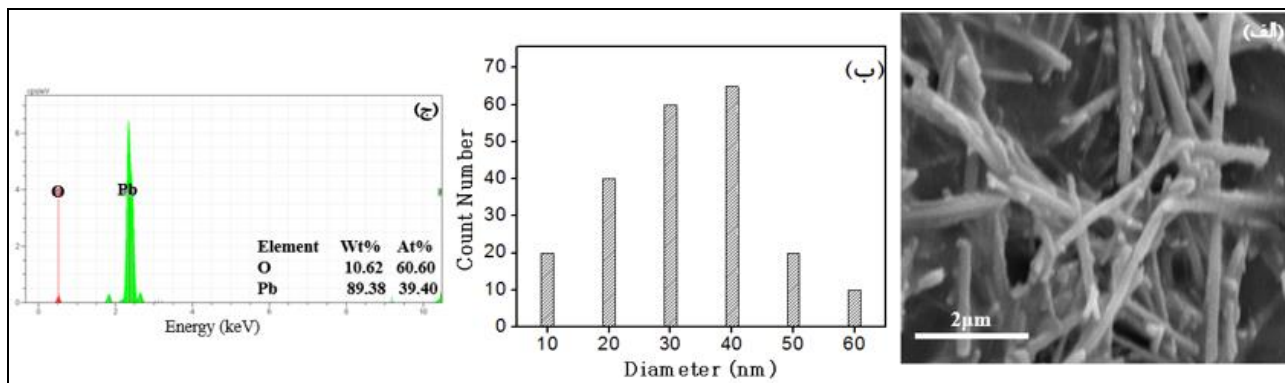
### ۱.۲. مواد و تجهیزات

در این پژوهش از پیش‌ماده‌های استات سرب تری هیدرید<sup>۱</sup>،  $Pb(CH_2COO)_2 \cdot 3H_2O$ ، (با درصد خلوص ۹۹٫۵) از شرکت سیگما آلدریچ، سدیم هیدروکسید، NaOH (با درصد خلوص ۹۹) از شرکت مرک آلمان، آب مقطر و اتانول (با درصد

دست می‌دهد و هر چه حفاظ از عناصر سنگین تری تشکیل شده باشد، احتمال تولید فوتون‌های ایکس ترمزی افزایش می‌یابد. پس مناسب‌ترین حفاظ باید از سه لایه، لایه اول پلاستیک، لایه دوم ماده‌ای با عدد اتمی کوچک‌تر (مس و آلومینیوم) و لایه سوم ماده‌ای با عدد اتمی بزرگ (سرب) تشکیل شده باشد. پرتوهای ایکس و گاما، از دسته امواج الکترومغناطیسی‌اند که با عبور از ماده، ضمن یونش محیط جذب ماده می‌شوند و یا بخشی از انرژی خود را از دست می‌دهند. این پرتوها با برخورد با عناصر فلزی با چگالی بالا مانند آهن، سرب و تنگستن تضعیف می‌شوند [۳-۶]. در بین مواد، سرب به دلیل داشتن عدد اتمی و چگالی بالا ( $11.34 \text{ g/cm}^3$ )، مقاوم در برابر خوردگی، فراوانی و ارزان قیمت بودن (نسبت به تنگستن) آن را به یک محافظ سودمند در مقابل پرتوهای ایکس و گاما تبدیل کرده است [۷]. در دهه اخیر، امکان ساخت نانوذرات اکسید سرب (PbO) [۸-۱۳] و کاربرد آن در حفاظ‌سازی برای تضعیف یا حذف پرتوهای یونساز فراهم شده است [۱۴-۱۷]. بر طبق گزارش‌ها، نانوذرات به دلیل داشتن نسبت سطح به حجم بالا، توانایی جذب اغلب پرتوها را دارند که این امر سبب افزایش تضعیف می‌شود [۷ و ۱۸]. همچنین از نانوذرات اکسید سرب می‌توان در ساخت نانوکامپوزیت‌ها به منظور طراحی محافظ‌های سبک و مؤثر پرتوهای یونساز استفاده کرد [۱۹ و ۲۰]. در نانوکامپوزیت‌ها علاوه بر بستر پلیمر، نانوذرات به عنوان مواد پرکننده در بستر پلیمر نیز می‌توانند نقش تضعیف کننده پرتوهای یونساز را داشته باشند [۷ و ۱۹].

از جمله پراسنجهایی که می‌تواند بر میزان تضعیف پرتوها مؤثر باشد شکل نانو ساختاری عناصر مورد استفاده در حفاظ است [۲۱-۲۴]. تاکنون از نانو ساختارهای یک بعدی و دو بعدی اکسید سرب به عنوان حفاظ پرتوهای یونساز، گزارشی منتشر نشده است. نانو ساختارهای یک بعدی به دلیل داشتن نسبت سطح به حجم بالا و خواص نوری و الکتریکی منحصر به فرد، برای کاربرد در ادوات الکترونیکی نوری [۲۵-۲۸]، حفاظ امواج الکترومغناطیس

۱. Lead Acetate Trihydrate



شکل ۱. (الف) تصویر SEM، (ب) نمودار توزیع قطر و (ج) طیف EDX نانومیله‌های اکسید سرب.

قطره محلول سدیم هیدروکسید با غلظت (۹,۵ M)، اضافه شد تا pH محلول به ۹ برسد. سپس نمونه حاصل به مدت ۷ ساعت در دمای محیط بر روی همزن قرار گرفت. در طی این فرایند ابتدا محلول شیری رنگ و سپس رسوب سفید رنگی ایجاد شد. نمونه حاصل پس از فیلتر شدن سه مرتبه با آب و سه مرتبه با اتانول شسته و به مدت ۲ ساعت در گرمکن با دمای  $100^{\circ}\text{C}$  قرار گرفت تا خشک شود. در نهایت، پودر حاصل در کوره با دمای  $240^{\circ}\text{C}$  درجه سانتیگراد به مدت ۲ ساعت حرارت‌دهی و پودر زرد رنگی، حاصل شد. برای بررسی میزان تضعیف پودر حاصل،  $0.4\text{ g}$  از پودر اکسید سرب به کمک دستگاه پرس به قرص‌هایی به ضخامت  $1\text{ mm}$  تولید شد. با طراحی چیدمانی از آشکارساز گایگر-مولر، چشمه قلمی شکل رادیوم  $226$  و شمارنده P، تضعیف پرتوهای گاما و بتای حاصل از چشمه بررسی شد.

### ۳. نتایج و بحث

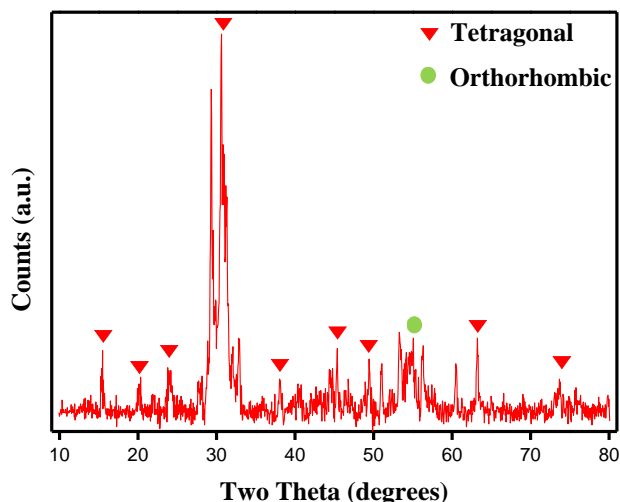
شکل ۱ به ترتیب از راست به چپ تصویر SEM، نمودار توزیع قطر نانومیله‌ها و طیف پراش انرژی پرتو ایکس از نمونه ساخته شده را نشان می‌دهد. بر طبق تصویر SEM (شکل ۱. الف)، نانومیله‌ها قطر متوسط  $40\text{ nm}$  و طول متوسط  $6\text{ }\mu\text{m}$  دارند. بر طبق نمودار توزیع قطر نانومیله‌ها (شکل ۱. ب)، نانومیله‌ها اندازه‌ای بین  $10\text{ nm}$  تا  $60\text{ nm}$  دارند که قطر بیشتر آن‌ها بین  $30\text{ nm}$  تا  $40\text{ nm}$  است. طیف EDX در شکل ۱. ج، نشان

خلوص ۹۶ بدون هیچ خالص‌سازی، استفاده شد. اندازه، شکل و ساختار نمونه حاصل با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل VEGA<sup>3</sup> TESCAN ساخت کشور چک بررسی شد. از دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD) مدل X'PertPro ساخت کشور هلند، برای مطالعه و تعیین ساختار بلوری نانومیله‌ها استفاده شد. تحلیل عنصری نمونه‌ها با کمک طیف‌سنج پراش انرژی پرتوی ایکس (EDX) مدل VEGATESCAN-XMU ساخت کشور چک انجام شد و با استفاده از طیف‌سنج تبدیل فوری فروقرمز (FTIR) مدل EQUINOX ۵۵ ساخت کشور آلمان، گروه‌های عاملی نمونه‌ها شناسایی شدند. برای بررسی خواص نوری از طیف‌سنج نوری فرابنفش-مرئی (UV-Vis) (Avante AvaSpec-۲۰۴۸) ساخت کشور هلند و طیف‌سنج فوتولومینسانس (PL) (Elmer Perkin) ساخت کشور ایالات متحده آمریکا استفاده شد.

از دستگاه پرس ساخت شرکت شرق آزما برای ساخت قرص از نمونه‌های پودری استفاده شد. برای بررسی میزان تضعیف قرص‌های حاصل، از آشکارساز پنجره‌ای گایگر-مولر Leybold Didactic ساخت کشور آلمان، چشمه قلمی شکل رادیوم  $226$  و شمارنده P، Leybold Didactic ساخت کشور آلمان، استفاده شد.

### ۲.۲. روش آزمایش

ابتدا  $0.5\text{ mol}$  استات سرب تری هیدرید در  $50\text{ mL}$  آب مقطر روی همزن مغناطیسی اضافه شد. سپس به محلول حاصل قطره



شکل ۲. الگوی پراش اشعه ایکس نانومیله اکسید سرب.

محاسبه می‌شود،  $d$  ضخامت لایه نازک و  $T$  ضریب عبور است. برای گاف انرژی مستقیم،  $n = 0.5$  در نظر گرفته می‌شود. گاف انرژی اپتیکی برای نانومیله‌ها  $2.6 \text{ eV}$  تخمین زده شد. در طیف فوتولومینسانس قله‌های واقع در  $488 \text{ nm}$  و  $640 \text{ nm}$  ناشی از این ماده به ترتیب مربوط به گاف انرژی اپتیکی و تله‌های سطحی نانومیله‌ها هستند.

ساخت نانومیله اکسید سرب به روش رسوب‌دهی شیمیایی منجر به تولید پودر زرد رنگی شد که با استفاده از دستگاه پرس، قرص‌هایی با ضخامت  $1 \text{ mm}$  ساخته (شکل ۵) و میزان تضعیف این قرص‌ها اندازه‌گیری شد. طرح‌واره‌ای از نحوه قرارگیری نمونه، چشمه و آشکارساز در شکل ۶ نشان داده شده است. نتایج نشان داد تنها با قرار دادن قرص با ضخامت  $1 \text{ mm}$  میزان تضعیف،  $63$  درصد است و با افزایش ضخامت تا  $8 \text{ mm}$  میزان تضعیف کل به  $77$  درصد می‌رسد.

ضریب تضعیف خطی ماده جاذب پرتو گاما، از رابطه ۳ محاسبه می‌شود [۲۴ و ۳۲].

$$\mu = (1/x) \ln(I_0/I), \quad (3)$$

که  $x$  ضخامت نمونه،  $I_0$  و  $I$  به ترتیب شدت پرتوهای ورودی به آشکارساز بدون حضور جاذب و با حضور جاذب است. شکل ۷ نمودار  $\ln(I_0/I)$  بر حسب ضخامت قرص را نشان می‌دهد. از نتایج حاصل، ضریب تضعیف خطی قرص‌های

می‌دهد که نمونه شامل عناصر سرب و اکسیژن است و ناخالصی دیگری در نمونه وجود ندارد.

طیف XRD از نانومیله در شکل ۲ نمایش داده شده است. نانومیله‌ها در ساختارهای بلوری تتراگونال و اورتورومبیک متبلور شده‌اند. اندازه بلورک‌ها، با اندازه‌گیری عرض قله‌ها در نیم ارتفاع قله و براساس رابطه دبای-شرر تخمین زده شده است [۱۰ و ۲۹]:

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (1)$$

که  $D$  متوسط اندازه بلورک،  $\lambda$  طول موج تابشی خط  $\text{CuK}\alpha$   $1.5405$  (آنگستروم)،  $\beta$  پهنای قله در نیم ارتفاع (بر حسب رادیان) و  $\theta$  زاویه پراکندگی براگ است. اندازه متوسط بلورک برای این نمونه،  $57 \text{ nm}$  تخمین زده شد و سپس متفاوت بودن اندازه بلورک‌ها با ابعاد نانومیله‌ها را می‌توان به ساختار چند بلوری و عدم تک بلوری بودن نانومیله‌ها مرتبط دانست.

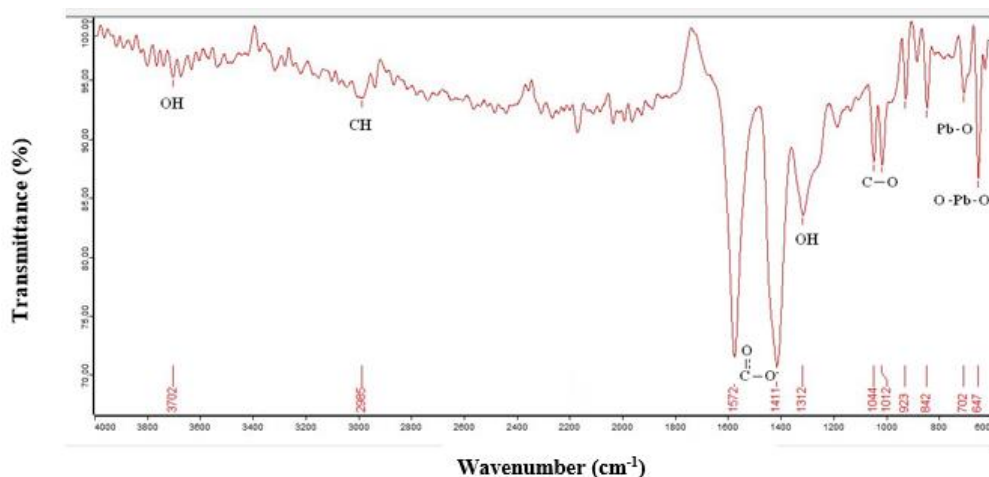
از پودر حاصل به منظور شناخت پیوندهای گروه‌های عاملی نانومیله‌ها، طیف FTIR (شکل ۳) در محدوده  $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$  گرفته شد. شکل ۳ تحلیل FTIR نمونه پودر تولید شده را نشان می‌دهد که قله‌های کمتر از  $1000 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششی Pb-O است. قله در  $3670 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به مد کششی OH است که نشان از وجود آب بر روی سطح نانومیله‌ها است. قله‌های  $1422 \text{ cm}^{-1}$  و  $1590 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به مدهای ارتعاشی متقارن و غیرمتقارن C-O است [۳۰].

ویژگی‌های نوری نانومیله‌های اکسید سرب با استفاده از طیف‌های جذب و فوتولومینسانس<sup>۱</sup> در شکل ۴ بررسی شد. در طیف جذب، قله نانومیله‌های اکسید سرب در  $384 \text{ nm}$  واقع شده است. در این نمونه قله دیگری مشاهده نمی‌شود که نشان می‌دهد محصول ساخته شده فقط اکسید سرب است. اکسید سرب گاف انرژی اپتیکی دارد که گاف انرژی اپتیکی نانومیله‌ها با استفاده از طیف جذب UV-Vis از رابطه ۲ محاسبه شد [۳۱].

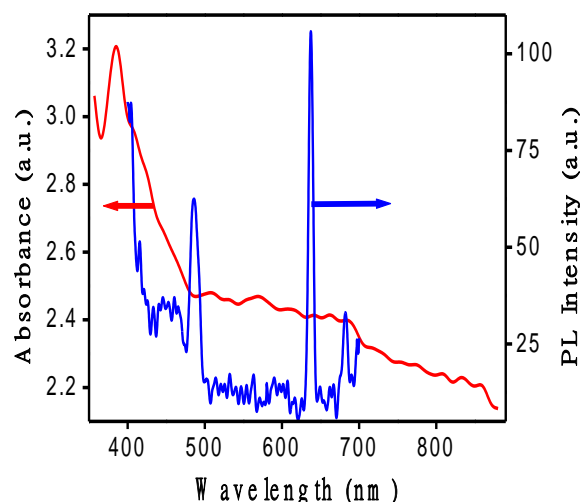
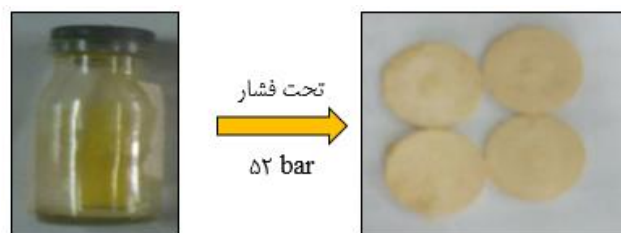
$$(ah\nu) = A (h\nu - E_g)^n, \quad (2)$$

که  $A$  ثابت جذب،  $h\nu$  انرژی فوتون و  $E_g$  گاف انرژی اپتیکی است.  $\alpha$  ضریب جذب ( $\text{cm}^{-1}$ ) که از رابطه  $\alpha = 1/d \ln(1/T)$

۱. Photoluminescence



شکل ۳. طیف FTIR نانومیله اکسید سرب.



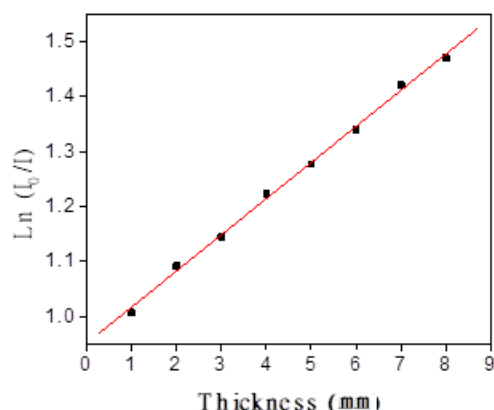
شکل ۴. طیف‌های UV-Vis و فوتولومینسانس نانومیله‌های اکسید سرب. شکل ۵. قرص حاصل از نانومیله اکسید سرب زرد رنگ.

آب، بدون نیاز به سورفکتانت (برای اولین بار) با قطر متوسط  $40 \text{ nm}$  ساخته شد. سپس با ساخت قرص با ضخامت‌های  $1$  تا  $8 \text{ mm}$  میزان تضعیف پرتوهای ناشی از چشمه رادیوم  $226$  اندازه‌گیری شد. بیشترین میزان تضعیف در ضخامت‌های اولیه حدود  $63$  درصد مشاهده شد که این نشان دهنده تضعیف نسبتاً خوبی برای این پرتوهاست. ضریب تضعیف در این نمونه برای فوتون ورودی  $0.066 \text{ cm}^{-1}$  به دست آمد.

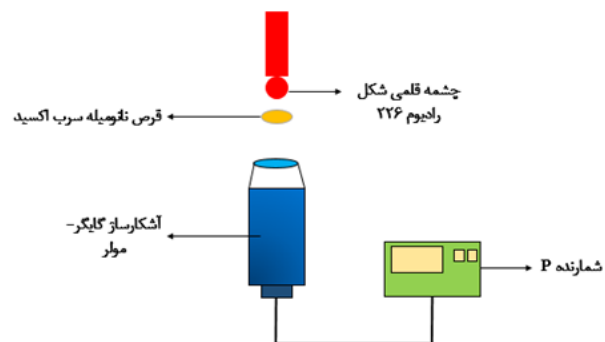
ساخته شده حدود  $0.066 \text{ cm}^{-1}$  به دست می‌آید.

#### ۴. نتیجه‌گیری

به دلیل افزایش کاربرد پرتوهای یونساز در صنعت و پزشکی، استفاده از حفاظ می‌تواند آسیب‌های ناشی از پرتوهای یونساز بر روی بافت‌های زنده و تجهیزات را کاهش دهد. در این پژوهش، به منظور تضعیف پرتوهای یونساز به کمک سرب، ابتدا نانومیله‌های اکسید سرب به روش رسوب‌دهی شیمیایی در دمای اتاق و در محیط



شکل ۶. طرح‌واره‌ای از چیدمان نمونه ساخته شده، چشمه و آشکارساز. شکل ۷. نمودار لگاریتمی شدت بر حسب ضخامت قرص.



گرامی آزمایشگاه‌های هسته‌ای، حالت جامد و مسئولین محترم دانشکده فیزیک دانشگاه یزد ابراز می‌کنند.

## قدردانی

نویسندگان مراتب تقدیر و تشکر صمیمانه خود را از همکاران

## مراجع

۱. ه. سمیر. "آشنایی با فیزیک بهداشت از دیدگاه پرتوشناسی". مرکز نشر دانشگاهی، تهران (۱۳۷۱).
۲. Z M Shafka, A E Hannora, and M M Sherif, *International Journal for Research in Applied Science & Engineering Technology, Tech* **3** (2015) 1046.
۳. H Karami, M A Karimi, S Haghdar, A Sadeghi, R Mir-Ghasemi, and S Mahdi-Khani, *Materials Chemistry and Physics* **108**, 2-3 (2008) 337.
۴. H Karami and M Ghamooshi-Ramandi, *International Journal of Electrochemical Science, Sci* **8** (2013) 7553.
۵. R Yousefi, A K Zak, F Jamali-Sheini, N M Huang, W J Basirun, and M Sookhakian, *Ceramics International* **40**, 8 (2014) 11699.
۶. N Mythili and K T Arulmozhi, *Applied Physics a Materials Science & Processing* **118**, 1 (2015) 261.
۷. S Nambiar and J T Yeow, *ACS Applied Materials & Interfaces* **4**, 11 (2012) 5717.
۸. M Alagar, T Theivasanthi, and A K Raja. ArXiv Preprint ArXiv **1204**, 0896 (2012) 1.
۹. M. Salavati-Niasari, F Mohandes, and F Davar, *Polyhedron* **28**, 11 (2009) 2263.
۱۰. K T Arulmozhi and N Mythili, *AIP Advances* **3**, 12 (2013) 122122.
۱۱. M A Shah, *International Journal of Biomedical Nanoscience and Nanotechnology* **1**, 1 (2010) 3.
۱۲. U K Bangi, W Han, B Yoo, and H H Park, *Journal of Nanoparticle Research* **15**, 11 (2013) 1.
۱۳. A V Borhade, D R Tope and B K Uphade, *Journal of*

*Chemistry* **9**, 2 (2012) 705.

14. N Z N Azman, S A Siddiqui, R Hart, and I M Low, *Journal of Applied Polymer Science* **128**, 5 (2013) 3213.

15. P Kaur, D Singh, and T Singh, *Nuclear Engineering and Design* **307** (2016) 364.

16. N Singh, K J Singh, K Singh, and H Singh, *Radiation Measurements* **41**, 1 (2006) 84.

17. N Chanthima, J Kaewkhao, C Kedkaew, W Chewpraditkul, A Pokaipisit, and P Limsuwan, *Progress in Nuclear Science and Technology* **1** (2011) 15.

18. S Kathirvelu, L D'souza, and B Dhurai, *Indian Journal of Fibre & Textile Research* **34** (2009) 267.

19. A D Wrixson, I Barraclough, and M J Clark, "Radiation, people and the environment". International Atomic Energy Agency, Austria (2004).

20. M S Al-Buriahi, F I El-Agawany, C Sriwunkum, H Akyildirim, H Arslan, B T Tonguc, R El-Mallawany and, Y S Rammah, *Physica B: Condensed Matter* **581** (2020) 411946.

21. K C Chen, C W Wang, Y I Lee, H, and G Liu, "Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects" **373**, 1-3 (2011) 124.

22. S Ghasemi, M F Mousavi, M Shamsipur, and H Karami, *Ultrasonics Sonochemistry* **15**, 4 (2008) 448.

23. M M Kashani-Motlagh and M K Mahmoudabad, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **59**, 1 (2011) 106.

24. L Shi, Y Xu and Q Li, *Crystal Growth and Design* **8**, 10 (2008) 3521.

- Metals* **196** (2014) 68.
30. D Geetha and T Thilagvathi, *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures* **5**, 1 (2010) 297.
31. N Mythili and K T Arulmozhi, *International Journal of Scientific & Engineering Research* **5**, 1 (2014) 412.
32. K H Al-Attayah, A Hashim and, S F Obaid, *International Journal of Plastics Technology* **23**, 1 (2019) 39.
25. B Jia and L Gao, *Materials Chemistry and Physics* **100**, 2-3 (2006) 351.
26. H Arami, M Mazloumi, R Khalifehzadeh, and S K Sadrnezhaad, *Journal of Alloys and Compounds* **466**, 1-2 (2008) 323.
27. Y L CaO, D Z Jia, L Liu, and J M LuO, *Chinese Journal of Chemistry* **22**, 11 (2004) 1288.
28. R Yousefi, F Jamali Sheini, A Saaedi and M Sains, *Malaysiana* **44**, 2 (2015) 291.
29. S H Hosseini, M Askari and S N Ezzati, *Synthetic*