Research article

Available in: http://jips.ippi.ac.ir

Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian),
Vol. 34, No. 6, 579-595
February-March 2022
ISSN: 1016-3255
Online ISSN: 2008-0883
DOI: 10.22063/JIPST.2022.3089.2129

Fabrication of Ultrasensitive Thermal Bio-Nanosensor Based on Polypyrrole/Graphene Nanocomposite

Sakeineh Bahari Ardeshiri[1], Gholamreza Kiani[2*], Ayub Karimzad Ghavidel[3], Mahsa Mahdavinia[2]

1. Department of Nanotechnology Engineering, Faculty of Electrical and Computer Engineering,
2. Department of Organic Chemistry and Biochemistry, Faculty of Chemistry; University of Tabriz, Postal Code 5166616471, Tabriz, Iran
3. Department of Mechanical Engineering, Technical and Vocational University, Postal Code 1435761137, Tehran, Iran

Received: 21 January 2022, accepted: 18 May 2022

ABSTRACT

Hypothesis: Accurate temperature measurement is of particular importance in various medical and industrial fields. Researchers have recently developed heat-sensitive sensors with the development of nanotechnology. The goal of the present research is the fabrication of an ultra-sensitive thermal nanosensor that can be applied to monitor human body temperature and industrial tasks.
Methods: For this purpose, polypyrrole and graphene nanocomposites were synthesized with different percentages. The structural characteristics of the obtained nanocomposites were assessed by electron scanning microscopy and X-ray diffraction spectroscopy (XRD).
Findings: The results showed that synthetic graphene and polypyrrole are in the shape of sheets and fiber with a thickness less than 100 nm and diameter of 150 nm, respectively. The XRD spectrum of the 0.5% (by wt) nanocomposite also indicated a suitable combination of graphene and polypyrrole. The thermal biosensor evaluations of samples disclosed that pure polypyrrole allocated the first rank compared to other samples in the temperature range of 25-80°C, with a sensitivity of 218 kΩ/°C, but its nonlinear behavior limited its applicability. In this temperature range, 0.5% (by wt) nanocomposite sensor showed the highest optimal performance with the sensitivity, temperature coefficient resistance (TCR), response and recovery time of 197 kΩ/°C, -1.17 %°C^{-1}, 78 and 170 s, respectively. In the temperature range of 35-40°C, to control the human body temperature, the nanocomposite sensor with the concentration of 0.5% (by wt) has the best linear performance with a sensitivity of 20.5 kΩ/°C, TCR of -2.26% per °C and response and recovery times of 21 and 34 s. In comparison to similar samples, this nanocomposite has improved by 23.9 and 1.8 times, with respective to the above recovery time. In the final conclusion, the nanocomposite sensor with a concentration of 0.5% (by wt) was designated as the most ideal nanosensor that can be utilized in industrial as well as medical fields.

Keywords:
thermal bio-nanosensor,
graphene,
polypyrrole,
conductive polymer,
nanocomposite

(*)To whom correspondence should be addressed.
E-mail: g.kiani@tabrizu.ac.ir

Please cite this article using:
Bahari Ardeshiri S., Kiani G.R., Karimzad Ghavidel A., Mahdavinia M., Fabrication of Ultrasensitive Thermal Bio-Nanosensor Based on Polypyrrole/Graphene Nanocomposite, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **34**, 579-595, 2022.

مقاله پژوهشی

ساخت زیست‌نانوحسگر گرمایی فراحساس بر پایه نانوکامپوزیت پلی‌پیرول-گرافن

دسترس‌پذیر در نشانی: http://jips.ippi.ac.ir

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،
سال سی وچهارم، شماره ۶
صفحه ۵۹۵-۵۷۹، ۱۴۰۰
ISSN: 1016-3255
Online ISSN: 2008-0883
DOI: 10.22063/JIPST.2022.3089.2129

سکینه بهاری اردشیری[1]، غلامرضا کیانی[2*]، ایوب کریم‌زاد قویدل[3]، مهسا مهدوی‌نیا[2]

تبریز، دانشگاه تبریز، کد پستی ۵۱۶۶۶۱۶۴۷۱:
۱- دانشکده مهندسی برق و کامپیوتر، گروه مهندسی نانوفناوری، ۲- دانشکده شیمی، گروه شیمی آلی و بیوشیمی
۳- تهران دانشگاه فنی و حرفه‌ای، گروه مهندسی مکانیک، کد پستی ۱۴۳۵۷۶۱۱۳۷

دریافت: ۱۴۰۰/۱۱/۱، پذیرش: ۱۴۰۱/۲/۲۸

چکیده

فرضیه: اندازه‌گیری دقیق دما در حوزه‌های مختلف پزشکی و صنعتی اهمیت ویژه‌ای دارد. اخیراً، با گسترش نانوفناوری، پژوهشگران سعی در عرضه نانوحسگرهای گرمایی داشته‌اند. هدف از پژوهش حاضر تولید نانوحسگر گرمایی فراحساس است که بتواند در پایش دمای بدن انسان و زمینه‌های صنعتی به‌کار گرفته شود.

روش‌ها: نانوکامپوزیت‌های پلی‌پیرول و گرافن با درصدهای مختلف سنتز شدند. مشخصات ساختاری نانوکامپوزیت‌های حاصل، با میکروسکوپی الکترونی پویشی و طیف‌شناسی پراش پرتو X بررسی شد.

یافته‌ها: نتایج نشان داد، گرافن و پلی‌پیرول سنتزی به‌ترتیب ساختار صفحه‌ای با ضخامت ۱۰۰ nm و الیافی با قطر ۱۵۰ nm دارند. همچنین طیف پرتو X نانوکامپوزیت ٪۰/۵ وزنی، بیانگر ترکیب مناسب گرافن و پلی‌پیرول با یکدیگر بود. نتایج ارزیابی زیست‌حسگر گرمایی نمونه‌ها نشان داد، پلی‌پیرول خالص در محدوده دمایی ۲۵-۸۰°C با حساسیت ۲۱۸ kΩ/°C در مقایسه با سایر نمونه‌ها رده نخست را به خود اختصاص داده است. اما رفتار غیرخطی کاربرد آن را محدود ساخته است. در این بازه دمایی حسگر نانوکامپوزیت ٪۰/۵ وزنی به‌ترتیب با حساسیت، ضریب مقاومت دمایی و زمان‌های پاسخ و بازیابی ۱۹۷ kΩ/°C، ٪°C^{-1} ۱/۷-، ۷۸ و ۱۷۰ s بهینه‌ترین عملکرد را نشان داد. در محدوده دمایی ۴۰-۳۵°C، برای پایش دمای بدن انسان، نیز حسگر نانوکامپوزیتی ٪۰/۵ وزنی، بهترین عملکرد خطی را با حساسیت ۲۰/۵ kΩ/°C، ضریب دمای مقاومتی ٪°C^{-1} ۲/۲۶- و زمان‌های پاسخ و بازیابی ۲۱ و ۳۴ s دارد که در مقایسه با نمونه‌های مشابه به‌ترتیب ۲۳/۹ و ۱/۸ برابر بهبود یافته است. در جمع‌بندی نهایی، حسگر نانوکامپوزیتی با غلظت ٪۰/۵ وزنی، ایده‌آل‌ترین نانوحسگر ارزیابی شد که در دو حوزه صنعتی و پزشکی می‌تواند به‌کار گرفته شود.

واژه‌های کلیدی
زیست‌نانوحسگر گرمایی،
گرافن،
پلی‌پیرول،
پلیمر رسانا،
نانوکامپوزیت

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:
g.kiani@tabrizu.ac.ir

مقدمه

دما به‌عنوان یکی از مهم‌ترین عامل‌های فیزیکی شناخته شده است که ارتباط نزدیکی با سلامت انسان‌ها دارد. از این‌رو، کاربرد حسگرهای گرمایی در زمینه‌های الکترونیکی، صنعتی و زیستی جایگاه ویژه‌ای پیدا کرده است [۳-۱]. انواع مختلفی از این حسگرها توسط پژوهشگران مطالعه شده‌اند، اما در بسیاری از موارد نظیر فرایندهای صنعتی یا پزشکی، لازم است که حسگرها انعطاف‌پذیر باشند [۶-۴].

حسگرهای گرمایی توسعه‌یافته موجود، به‌طور عمده قابلیت اندازه‌گیری تغییرات دمایی معین را دارند و عملکرد آن‌ها به‌دلیل حساسیت کمتر و خطی‌نبودن، محدود شده است. این در حالی است که اندازه‌گیری دقیق تغییرات گرمایی، موضوعی ضروری در پزشکی، ذخیره‌سازی مواد غذایی و کنترل دمای محیط است که تاکنون هیچ یک از حسگرهای عرضه‌شده، قابلیت این اندازه‌گیری را نداشته‌اند [۲،۷]. با وجود این، عملکرد حسگرهای گرمایی رایج نظیر آشکارسازهای مقاومتی دما، گرماجفت‌ها (thermocouples) و ترمیستورها در اندازه‌گیری دما به‌دلیل تداخل امواج الکترومغناطیسی با خطا همراه هستند و این به‌عنوان چالش اصلی در این حوزه تلقی می‌شود [۴،۸،۹]. به‌کارگیری نانومواد در تولید حسگرهای گرمایی می‌تواند بخشی از مشکلات بیان‌شده را حل کند یا آن‌ها را کم‌رنگ‌تر سازد. در این راستا، بررسی موشکافانه مراجع نشان می‌دهد، نانوکامپوزیت‌های بر پایه گرافن-پلیمر رسانا، به‌عنوان گزینه کارآمدی برای حسگرهای گرمایی هستند که پژوهشگران برای فائق‌آمدن بر چالش‌های موجود در این عرصه آن‌ها را بررسی کرده‌اند [۱۲-۱۰].

گرافن ساختار اصلی بسیاری از مواد پایه‌کربنی را تشکیل می‌دهد [۱۳]. خواص منحصر به‌فرد آن نظیر تحرک زیاد حامل‌های بار، رسانایی الکتریکی و گرمایی زیاد، انعطاف‌پذیری، سازگاری با محیط، کاف انرژی بسیار کوچک و آسانی استفاده، موجب شده است، به‌عنوان نانوذره‌ای مطلوب در تولید حسگرها مورد توجه قرار گیرد [۱۵، ۱،۱۴]. با وجود مزایای فراوان گرافن، وجود گروه‌های عاملی متنوع در سطح آن، پس از سنتز که به‌عنوان اکسیدکننده محسوب می‌شوند، عیبی برای آن به‌شمار می‌رود. وجود این گروه‌های عاملی موجب کاهش شایان توجه مقاومت الکتریکی گرافن می‌شود و استفاده از آن را در تولید حسگر محدود می‌سازد. برای غلبه بر این مشکل، کاهش گرافن اکسید پیشنهاد شده است که موجب کم‌شدن گروه‌های عاملی می‌شود، [۱۸-۱۶].

پلیمرهای رسانا نیز به‌دلیل داشتن گستره‌ای از ویژگی‌هایی نظیر خواص شیمیایی و الکتروشیمیایی تنظیم‌پذیر، وزن اندک، امکان حل‌شدن در حلال‌های آلی، انعطاف‌پذیری، صرفه اقتصادی و وجود ساختار مزدوج در طول زنجیر پلیمری، کاربردهای فراوانی دارند [۲۱-۱۹]. تغییرات مقاومت الکتریکی در این دسته از پلیمرها، در مقابل سیگنال دمایی اعمال‌شده به آن‌ها بسیار سریع و شایان توجه است [۲].

اندازه‌گیری با دقت زیاد و نیز بازه اندازه‌گیری گسترده، تنها با حسگرهای بر پایه پلیمر که در دمای زیاد پایدارترند، قابل دستیابی است. با وجود این، حساسیت و گزینش‌پذیری حسگرهایی که فقط بر پایه پلیمر رسانا با ساختار نانو هستند، هنوز نیازمند بهبود است [۲۲،۲۳].

تاکنون مطالعات زیادی درباره بهبود حساسیت و زمان پاسخ حسگرهای گرمایی با استفاده از نانوفناوری انجام شده است. Saho و همکاران [۲۴] مطالعاتی درباره حسگر گرمایی بر پایه گرافن اکسید کاهش‌یافته انجام دادند و دریافتند، در این حسگر با افزایش دما، مقاومت به‌طور تقریباً خطی کاهش پیدا می‌کند که این یافته به رفتار نیمه‌رسانای ذاتی گرافن نسبت داده شد. همچنین، این پژوهشگران ضریب دمای مقاومتی و حساسیت برای حسگر نام‌برده را در دمای ۲۵°C تا ۹۰°C، به‌ترتیب ۱۷×۱۰^{-۴} $°C^{-1}$ و ۰/۹۶ kΩ/°C گزارش کردند [۲۵]. Young و همکاران موفق به طراحی حسگر گرمایی بر پایه گرافن چندلایه شدند [۲۶]. در این پژوهش، پاسخ حسگر گرمایی با اندازه‌گیری تغییرات مقاومتی برحسب دما بررسی شد. بر اساس نتایج، مقاومت این حسگر در دمای ۲۵°C، ۷۶۶/۲ kΩ بود که با افزایش دما به ۱۲۰°C، این مقدار به ۹۸/۴۰ kΩ رسید. همچنین ضریب دمای مقاومتی و زمان‌های پاسخ و بازیابی در این حسگر به‌ترتیب $۰/۲۱۴°C^{-1}$، ۱/۶ و ۸/۵۲ s اندازه‌گیری شد. عملکرد این حسگر در مقایسه با نمونه پلاتینی بسیار چشمگیر بود که دستاورد حاصل به انعطاف‌پذیری عالی دیواره‌های گرافنی ارتباط داده شد [۲۶].

در مطالعه دیگری، حسگرهای بر پایه پوسته گرافنی و گرافن اکسید کاهش‌یافته ورقه‌ای‌شده خورشیدی (solar exfoliated reduced graphene oxide, SRGO) ساخته شد. در این حسگرها مقدار ضریب دمای مقاومتی در محدوده دمایی ۱۵۰°C-۲۵ ارزیابی شد که بر این اساس، برای حسگر پوسته گرافنی و SRGO این پارامترها به‌ترتیب $-۴۱/۳\times۱۰^{-۴}$ و $-۷۴/۲۹\times۱۰^{-۴}$ $°C^{-1}$ اندازه‌گیری شد. نکته شایان توجه درباره این حسگرها کاهش مقاومت الکتریکی با دما بود که نشان می‌دهد، این حسگر از نوع حسگرهای گرمایی منفی است. حسگر بر پایه پوسته گرافنی در محدوده دمایی ۴۵°C-۳۵ که گستره پایش دمای بدن انسان یعنی ۴۰°C-۳۰ را شامل می‌شود، کاهش ٪۴ مقاومت و حسگرهای بر پایه SRGO کاهش ٪۱۵ را نشان می‌دهند. این نتایج به‌وضوح نشان می‌دهند، حسگرهای بر پایه SRGO، نسب به دما حساس‌تر هستند [۷]. نانوذرات نیکل یکی دیگر از موادی است که در ساخت حسگر گرمایی با ماتریس پلیمری انعطاف‌پذیر

بررسی شده است. اما ارزیابی‌های تجربی نشان می‌دهد، محدوده دینامیکی در این نوع از حسگرها بسیار محدود و در بازه ۲۵°C تا ۴۰°C است [۲۷]. در تداوم تلاش پژوهشگران، Park و همکاران [۲۸] توانستند حسگر گرافنی انعطاف‌پذیری را عرضه کنند که قادر به تشخیص هم‌زمان فشار و دما بود. این حسگرهای گرمایی با موفقیت مشخصات گرمایی دقیق پوست انسان را به‌طور مداوم پایش کردند. با وجود این، چنین حسگرهایی معمولاً پاسخ گرمایی بسیار ضعیفی نشان می‌دهند و از این‌رو، به مدار الکترونیکی پیچیده‌ای برای کاربرد آن‌ها نیاز است. حسگرهای گرمایی گرافنی انعطاف‌پذیر پیشنهادشده توسط Trung و همکاران [۲۹] که قابلیت تشخیص تغییرات دمایی را دارند، از طریق ترانزیستور اثر میدانی، واکنشگر گرمایی گرافن اکسید کاهش‌یافته، بر ماتریس پلیمری عمل می‌کنند. در یافته‌های پژوهشی، نانودیواره‌های گرافن، متشکل از نانوصفحه‌های گرافن که به‌طور عمودی روی ماتریس قرار گرفته‌اند، به‌عنوان پلتفرم جدیدی برای حسگرهای گازی و زیستی پدیدار شده‌اند [۲۶]. در مطالعه دیگری، حسگرهای گرمایی بر پایه نانوکامپوزیت گرافن اکسید کاهش‌یافته با نقره، طراحی شدند. نتایج بررسی‌ها نشان داد، ضریب دمای مقاومتی آن‌ها منفی و برابر با $-۱/۶۴\times۱۰^{-۴}\ °C^{-1}$، حساسیت آن ۰/۵۵۳ kΩ/°C و زمان پاسخ سریع و حدود ۴۷۰ ms (میلی‌ثانیه) بوده که مطلوب‌تر از اکثر حسگرهای گرمایی تجاری موجود است [۳۰]. همچنین چند حسگر گرمایی بر پایه گرافن نیز گزارش شده که توجه گسترده‌ای را جلب کرده‌اند که از جمله آن‌ها می‌توان نانوکامپوزیت هیدروژل بر پایه پلی‌پیرول-گرافن-پلی‌پیرول را نام برد که در محدوده دمای بدن انسان ۳۵-۴۰°C، دارای ضریب مقاومت دمایی $-۱/۲۸۸٪\ °C^{-1}$ است [۳۱].

بر اساس مطالعات انجام‌شده، حسگرهای گرمایی عرضه‌شده بر پایه کامپوزیت‌های پلی‌پیرول بررسی نشده‌اند. سایر حسگرهای نانوکامپوزیتی نیز به اندازه‌گیری قابل قبول در گستره دمایی محدودی موفق شده‌اند که این بازه دمایی به‌طور عمده محدوده دمای بدن انسان (۳۵-۴۰°C) را هدف قرار داده و فقط محدود به کاربرد پزشکی شده‌اند. در این بازه دمایی نیز خواص حسگری ارائه‌شده نظیر حساسیت، خطی‌بودن و ضریب دمای مقاومتی به بهبود نیاز دارند. هدف این پژوهش طراحی و ساخت نانوحسگری بر پایه نانوکامپوزیت پلی‌پیرول-گرافن با گستره کارکرد دمایی ۲۵-۸۰°C برای کاربرد در مقاصد صنعتی و پزشکی و نیز بهبود خواص حسگری در بازه نام‌برده است. در این راستا، نانوحسگرهایی بر پایه نانوکامپوزیت پلی‌پیرول-گرافن با نسبت‌های مختلف تهیه شده و با ارزیابی دقیق عملکرد آن‌ها، برای نخستین بار نانوحسگری بهینه بر پایه این نانوکامپوزیت برای کاربرد در صنعت و واپایش دمای بدن انسان عرضه شده است.

تجربی

مواد

به‌منظور سنتز گرافن و نیز پلی‌پیرول از سولفوریک اسید ٪۹۸، هیدروکلریک اسید ٪۳۷، فسفریک اسید ٪۸۵، هیدروژن پراکسید ٪۳۵، گرافیت، پتاسیم پرمنگنات، هیدرازین هیدرات، آسکوربیک اسید، آمونیوم پرسولفات، مونومر پیرول و ستیل تری‌متیل آمونیوم برمید استفاده شد. تمام این مواد ساخت شرکت Merck آلمان بودند.

دستگاه‌ها

برای ساخت حسگر، از حمام فراصوتی مدل ۴۸۲۰، ساخت شرکت Codyson، گرم‌خانه ساخت شرکت شیماز و دستگاه پوشش‌دهی چرخشی ساخت شرکت پینیون استفاده شد. همچنین منبع تغذیه ۱۲ولتی Megatek-MP 3005D و ولت‌سنج دیجیتالی GW Instek- GDM-396 برای شناسایی حسگر طراحی‌شده به‌کار گرفته شدند. ارزیابی شکل‌شناسی نانوذرات، توزیع اندازه ذرات، تجزیه عنصری و شبکه بلوری با میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM) مدل MIRA3-TESCAN و دستگاه پراش پرتو X (XRD) مدل TD-3700 انجام شد. به‌منظور مشاهده تغییرات ایجادشده در ساختار مولکولی نانوکامپوزیت تهیه‌شده و بررسی ساختار هر جزء از نانوکامپوزیت، طیف‌شناسی زیرقرمز تبدیل فوریه به‌کمک طیف‌سنج Bruker-TENSOR 27 با دقت $۱\ cm^{-1}$ در بازه بسامدی $۵۰۰\ cm^{-1}$ تا $۴۰۰۰\ cm^{-1}$ به‌کار گرفته شد. همچنین طیف‌نمایی رامان برای بررسی مواد سنتزشده و شرایط نانوکامپوزیت تولیدشده با دستگاه Jobin Yvon S-3000 با ریزنمایی $۲\ cm^{-1}$ انجام شد. این دستگاه با لیزر نوع آرگون کرپتو با طول موج ۵۱۴/۵ nm، نقطه اثر تقریبی ۳ μm و توان ۱ mW کار می‌کند. آزمون گرماوزن‌سنجی، به‌منظور بررسی پایداری گرمایی و مطالعه برهم‌کنش‌های میان rGO و PPy در نانوکامپوزیت متشکل از این دو جزء با گرماوزن‌سنج Linseis-L81A1750 در جو گاز بی‌اثر نیتروژن، در بازه دمایی ۲۰°C تا ۸۰۰°C با سرعت گرمایش ۱۰°C/ min انجام شد.

روش‌ها

سنتز گرافن اکسید و پلی‌پیرول

نخست، ۲۷ mL سولفوریک اسید و ۳ mL فسفریک اسید (نسبت حجمی ۹:۱) با یکدیگر مخلوط و به‌مدت چند دقیقه با همزن مغناطیسی هم‌زده شدند. سپس، ۰/۲۲۵ g پودر گرافیت به محلول اضافه شد و مخلوط حاصل به‌شدت هم‌زده شد. همچنین، ۱/۳۲ g پتاسیم پرمنگنات به‌آرامی و با کنترل دمایی به محلول تهیه‌شده افزوده شد و هم‌زدن مخلوط به‌مدت ۶ h ادامه یافت تا رنگ آن

به سبز تیره تغییر یابد. برای حذف مقادیر اضافه پتاسیم پرمنگنات، ۰/۶۷۵ mL هیدروژن پراکسید به‌مدت ۱۰ min، قطره‌قطره به محلول در حال هم‌زدن افزوده شد. به‌دلیل گرمازابودن واکنش، به مخلوط اجازه داده شد تا کاملاً سرد شود. در ادامه، ۱۰ mL هیدروکلریک اسید و ۳۰ mL آب یون‌زدوده اضافه و جداسازی رسوب از مخلوط با روش مرکزگریزی با سرعت ۵۰۰۰ دور در ۷ min انجام شد. سپس، مایع شناور موجود روی سطح دور ریخته شد و رسوب حاصل دوباره با هیدروکلریک اسید و آب یون‌زدوده سه مرتبه شست‌وشو داده شد. رسوب حاصل، درون گرم‌خانه با دمای ۹۰°C به‌مدت ۲۴ h خشک شد و در نهایت پودر گرافن اکسید به‌دست آمد [۳۲].

در این پژوهش، کاهش گرافن اکسید با هیدرازین هیدرات انجام شد. بدین ترتیب که نخست، ۰/۲ g گرافن اکسید در ۸۰ mL آب یون‌زدوده به‌مدت ۴۰ min با حمام فراصوتی پراکنده شد. سپس، ۲ mL هیدرازین هیدرات به مخلوط افزوده شده و در دمای ۹۰°C به‌مدت ۲۴ h هم‌زده شد. پس با روش مرکزگریزی رسوب از مخلوط جداسازی و چند مرتبه با آب یون‌زدوده شست‌وشو داده شد تا هیدرازین هیدرات اضافی خارج شود. محصول نهایی درون گرم‌خانه با دمای ۴۰°C به‌مدت ۲۴ h خشک شد. در نهایت، پودر سیاه گرافن کاهش‌یافته به‌دست آمد [۳۳].

برای تهیه پلی‌پیرول از روش الگوی نرم (soft template) استفاده شد. ابتدا، ۰/۱۰۹ g ستیل تری‌متیل آمونیوم برمید (CTAB) (۰/۳ میلی‌مولار) به ۲۰۰ mL هیدروکلریک اسید (۰/۱ مولار) اضافه شد. سپس، ۰/۲۷ mL پیرول (۲۰ میلی‌مولار) به مخلوط فوق افزوده شد. تعلیقه CTAB و پیرول، داخل حمام یخ به‌منظور حفظ دمای واکنش در ۰°C، تحت هم‌زدن قرار گرفت. ۰/۱۹ g آمونیوم پرسولفات (۲۰ میلی‌مولار) در ۱۰ mL آب حل شد و قطره‌قطره به تعلیقه اضافه شد و به‌مدت ۲۴ h برای پلیمرشدن کامل هم‌زده شد. الیاف پلی‌پیرول آماده‌شده با آب یون‌زدوده و اتانول شست‌وشو داده شد و در خلأ در دمای ۶۰°C به‌مدت ۱۲ h خشک شد [۳۳].

ساخت نانوحسگر بر پایه نانوکامپوزیت پلی‌پیرول-گرافن

برای تعیین اثر غلظت مواد تشکیل‌دهنده و دست‌یابی به پاسخ بهینه حسگر، درصدهای وزنی مختلفی از کامپوزیت پلی‌پیرول-گرافن سنجیده شدند. بدین منظور، ۴۰ mg پلی‌پیرول (فاز زمینه) تهیه‌شده به‌همراه گرافن (فاز پرکننده) با مقدارهای وزنی ۰/۲۵، ۰/۵، ۱، ۴ و ٪۶، داخل ۱ mL از N-متیل-۲-پیرولیدون (NMP) به‌مدت ۱ h درون حمام فراصوتی پخش شد. گفتنی است، مواد سنتزشده در حلال نام‌برده فقط پراکنده می‌شوند. قطبیت زیاد این حلال کمک می‌کند تا جداسازی و پراکنش ذرات درون آن با بازده بیشتری انجام شود. سپس مدار شانه‌ای (interdigitated electrode) آماده‌شده برای رفع آلودگی‌ها چند مرتبه با استون شست‌وشو داده شد و درون گرم‌خانه گرم شد. با استفاده از روش لایه‌نشانی قطره‌چکانی، محلول به‌دست‌آمده با میکروپی‌پت روی بستر آماده‌شده چکانده و با دستگاه پوشش‌دهی چرخشی ساخت شرکت ایرانی نانوابتکار پایدار با سرعت دوران ۲۵۰ rpm به‌مدت ۱۰ min لایه‌نشانی شد. پس از این زمان، لایه‌نشانی تکرار شد تا پوشش کاملی روی بستر تهیه شود. سپس، نمونه تهیه‌شده، درون گرم‌خانه با دمای ۴۰°C قرار داده شد تا حسگر کاملاً خشک شود. اندازه‌گیری ضخامت تقریبی لایه‌ها با میکروسکوپ نوری Olympus BX-61 انجام شد و معین شد، ضخامت حدود ۴۰ µm تا ۴۵ µm ایجاد شده است.

دستگاه اندازه‌گیری دما

برای بررسی حسگر و پاسخ آن به دماهای مختلف، محفظه‌ای با دمای مرجع که از هر جهت عایق‌بندی‌شده بود، با دقت کنترل دمایی ±۰/۱°C طراحی و ساخته شد. این دستگاه شامل گرم‌کن الکتریکی برای تأمین گرمای لازم در داخل جعبه، حسگر دمای دقیق، میکروواپاینده به‌منظور واپایش گرم‌کن الکتریکی و یک بادبزن برقی (fan) برای به‌گردش درآوردن هوای داخل محفظه و هم‌دماشدن کل محیط آن بود.

نتایج و بحث

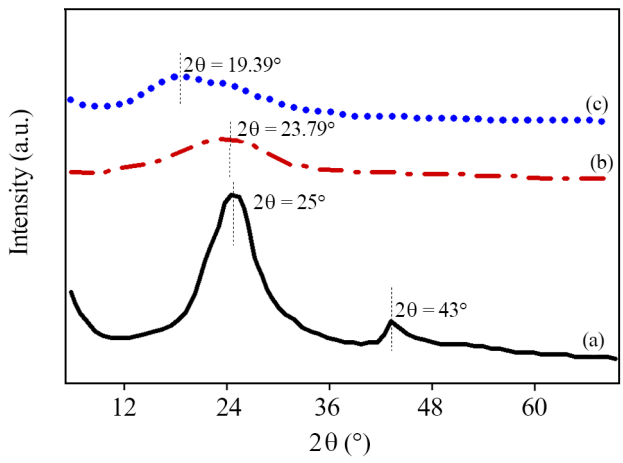
بررسی الگوی XRD

طیف پراش پرتو X گرافن، پلی‌پیرول و نانوکامپوزیت پلی‌پیرول-گرافن در شکل ۱ نشان داده شده است. شکل ۱ (a) طیف گرافن بوده که در آن دو پیک در ۲θ برابر ۲۵ و °۴۳ مشهود است. بر اساس گزارش‌های مستند، این پیک‌ها تأیید می‌کنند، فرایند سنتز به‌درستی انجام شده و محصول به‌دست‌آمده گرافن است [۳۴،۳۵]. شکل ۱ (b) نیز به طیف پلی‌پیرول مربوط بوده که پیک پهن و ضعیف در ناحیه ۲θ بین ۱۵ و °۳۰ مشخصه ساختار بی‌شکل و غیربلوری پلی‌پیرول است. این نتایج به‌خوبی با ساختارهای گزارش‌شده در مراجع مطابقت دارند [۳۵،۳۶]. شکل ۱ (c) نیز در این شکل طیف نانوکامپوزیت پلی‌پیرول-گرافن را نشان می‌دهد. در این طیف، جابه‌جایی پیک اصلی گرافن به طرف ۲θ کمتر، نشان‌دهنده افزایش فاصله میان صفحه‌های گرافن است. همان‌طور که در این شکل دیده می‌شود،

پیک اصلی گرافن در نانوکامپوزیت پلی‌پیرول-گرافن نسبت به پیک اصلی گرافن در شکل ۱ (a) به ۲θ کمتر جابه‌جا شده است. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت، فاصله میان صفحه‌های گرافن در نانوکامپوزیت پلی‌پیرول-گرافن افزایش یافته [۳۷] و پلی‌پیرول بین صفحه‌های گرافنی نفوذ کرده است [۳۸].

طیف‌شناسی زیرقرمز تبدیل فوریه

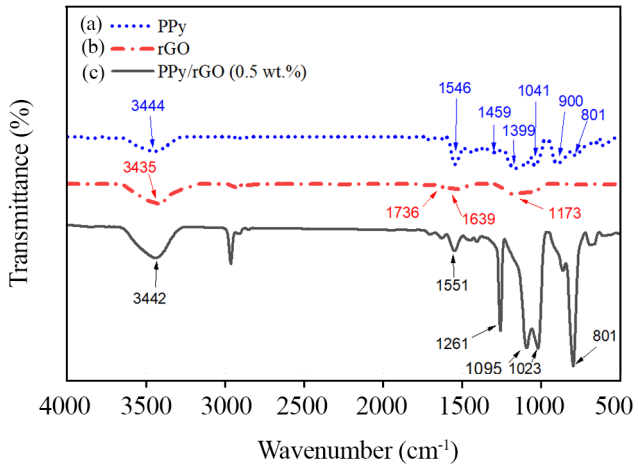
طیف FTIR نمونه‌های rGO، PPy و نانوکامپوزیت PPy/rGO با نسبت وزنی ٪۰/۵ در شکل ۲ نشان شده است. در شکل ۲ (a) مربوط به طیف پلی‌پیرول، پیک‌های واقع در ۱۴۵۹ و ۱۵۴۶ cm^{-1} به‌ترتیب نشان‌دهنده ارتعاش کششی پیوند C-N و پیوند C-C هستند [۳۹]. در همین شکل، پیک‌های ۳۴۴۴، ۱۰۴۱، ۱۳۹۹ و ۹۰۰ cm^{-1} به‌ترتیب به ارتعاش کششی N-H، ارتعاش تغییرشکل در صفحه C-H و ارتعاش کششی C-N در زنجیرهای پلی‌پیرول مربوط هستند [۳۸]. برای گرافن کاهش‌یافته در شکل ۲ (b) پیک‌های مختلفی مشاهده می‌شود که بیشینه جذب در عدد موجی ۱۶۳۹ cm^{-1} را می‌توان به پیوند C=C و بیشینه جذب در ۱۱۷۳ cm^{-1}را به ارتعاش کششی C-O، نسبت داد [۳۲]. ارتعاش کششی قوی‌تر در عدد موجی ۱۷۳۶ cm^{-1} نیز به پیوند C=O (کربوکسیلیک اسید) مربوط است که این نتایج، اکسایش گرافیت به روش Hummers را تأیید می‌کند [۴۰]. همچنین پیک جذبی پهن در ناحیه ۳۴۳۵ cm^{-1} را می‌توان به پیوند O-H در سطح گرافن ارتباط داد [۴۱]. در ادامه، کاهش شدت پیک‌های جذبی در طیف مربوط به گرافن کاهش‌یافته دیده می‌شود که دلیل آن را می‌توان



شکل ۱- طیف پراش پرتو X: (a) گرافن، (b) پلی‌پیرول و (c) نانوکامپوزیت پلی‌پیرول-گرافن.

Fig. 1. X-ray diffraction spectrum: (a) graphene (b) polypyrrole, and (c) polypropylene/graphene nanocomposite.

به کاهش گروه‌های اکسیژن‌دار با هیدرازین هیدرات نسبت داد [۴۲]. در مجموع، تشابه طیف FTIR با گزارش‌های مراجع ۳۳ و ۳۸ تأیید می‌کند که فرایند سنتز و کاهش گرافن به‌درستی انجام شده است. شکل ۲ (c) طیف PPy/rGO را نشان می‌دهد که پیک‌های مشخصه در نواحی ۱۰۲۳ و ۱۰۹۵ cm^{-1}، تشکیل کامپوزیت را تأیید می‌کنند [۴۳]. همچنین به‌دلیل برهم‌کنش π-π بین گرافن و حلقه پلی‌پیرول، پیک مشخصه پلی‌پیرول در ناحیه ۱۵۴۶ cm^{-1} به ناحیه ۱۵۵۱ cm^{-1} در طیف نانوکامپوزیت انتقال یافته است. این جابه‌جایی جزئی پیک‌ها به‌دلیل تغییر محیط شیمیایی در اثر جاگیری rGO در PPy است [۴۴]. برای نانوکامپوزیت PPy/rGO، طیف‌های به‌دست‌آمده تقریباً مشابه طیف‌های PPy خالص هستند. بنابراین، نتایج حاصل بیانگر قرارگیری مناسب زنجیرهای پلی‌پیرول در نانوکامپوزیت PPy/rGO در فضای دوبعدی لایه‌های گرافن است [۳۸]. نتایج طیف‌شناسی FTIR به‌وضوح نشان می‌دهد، ماهیت پیک‌های مشخصه اجزای منفرد تغییری نمی‌کند. افزون بر این، پدیدارشدن پیک‌های جدید با شدت بسیار زیاد در ناحیه ۱۰۲۳ و ۱۰۹۵ cm^{-1} در طیف نانوکامپوزیت را می‌توان به تشکیل پیوند هیدروژنی و برهم‌کنش پلی‌پیرول با گروه اسیدی گرافن اکسید نسبت داد [۴۱]. جذب در ناحیه ۱۲۶۱ cm^{-1} نیز به ارتعاش کششی پیوند C-N و جذب در ناحیه ۸۰۱ cm^{-1} به دوپه‌شدن مربوط است [۴۴]. نتایج حاصل، سنتز



شکل ۲- طیف‌های FTIR مواد سنتزی و نانوکامپوزیت تولیدشده: (a) پلی‌پیرول، (b) گرافن اکسید کاهش‌یافته و (c) نانوکامپوزیت پلی‌پیرول-گرافن ٪۰/۵ وزنی.

Fig.2. FTIR spectra of synthesized materials and produced nanocomposite: (a) polypyrrole, (b) reduced graphene oxide, and (c) polypropylene/graphene nanocomposite with the concentration of 0.5 wt%.

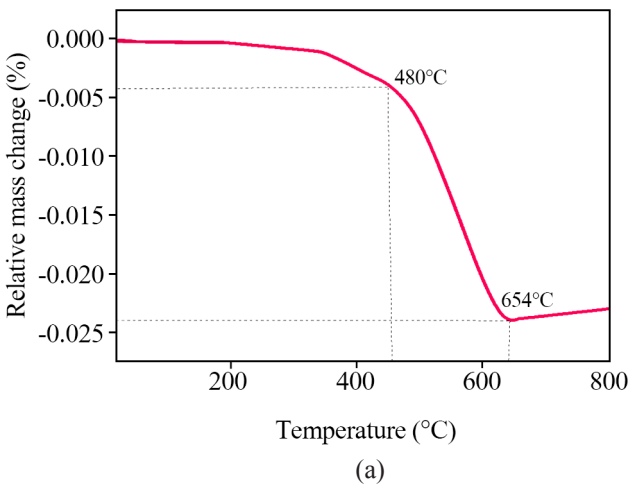
موفقیت‌آمیز نانوکامپوزیت PPy/rGO را تأیید می‌کند [۳۸].

تجزیه گرماوزن‌سنجی

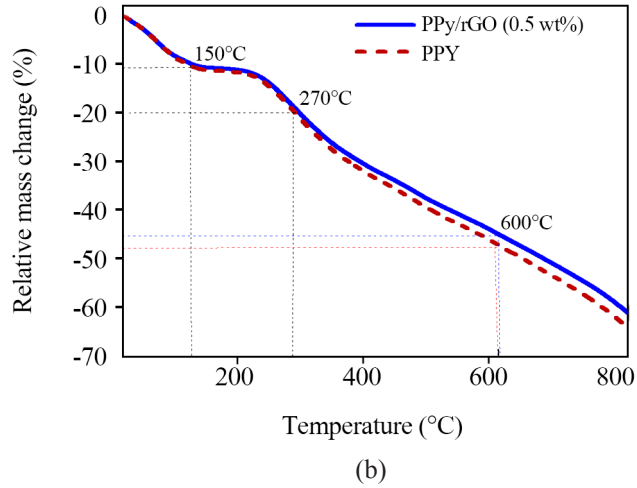
تغییرات درصد نسبی کاهش وزن برحسب دما، حاصل از تجزیه گرماوزن‌سنجی برای مواد سنتزی و نانوکامپوزیت دارای ٪۰/۵ وزنی از گرافن در شکل ۳ نشان داده شده است. در شکل ۳ (a)، مربوط به نمونه گرافن اکسید کاهش‌یافته، کاهش جزئی وزن نمونه در دماهای اندک دیده می‌شود که ناشی از رطوبت جذب‌شده از هوای محیط به گرافن است. آغاز کاهش وزن اصلی از ۴۸۰°C اتفاق افتاده و در دمای ۶۵۴°C به بیشینه مقدار رسیده است که حاکی از تجزیه پیکره کربنی ساختار است [۴۵]. مقایسه نتایج این آزمون، با مراجع [۳۸،۴۴،۴۵] نشان می‌دهد، فرایند سنتز و کاهش گرافن به‌درستی انجام شده است. شکل ۳ (b) نیز، منحنی به‌دست‌آمده از تجزیه گرمایی برای نمونه پلی‌پیرول و نانوکامپوزیت پلی‌پیرول-گرافن اکسید کاهش‌یافته را نشان می‌دهد. با توجه به این شکل، برای هر دو نمونه الگوی تجزیه مشابهی دیده می‌شود. در هر دو نمونه مطالعه‌شده، کاهش وزن اولیه به‌مقدار ٪۱۱ تا دمای ۱۵۰°C، ناشی از حذف آب جذب‌شده یا برخی ناخالصی‌های فرار است [۴۶]. در ادامه، کاهش وزن برای نمونه پلی‌پیرول خالص به‌دلیل تجزیه زنجیرهای پلیمری در دمای ۲۷۰°C به ٪۲۰ وزن اولیه رسیده است [۳۸]. با وجود این، نمونه نانوکامپوزیتی، پایداری گرمایی بهتری را نسبت به پلی پیرول خالص نشان داده است. همان‌طور که دیده می‌شود، در دمای ۶۰۰°C، نانوکامپوزیت کاهش وزنی کمتری (٪۴۷) را در مقایسه با پلی‌پیرول خالص (٪۴۹) نشان داده که این یافته، بیانگر افزایش پایداری گرمایی پس از افزودن گرافن است. بهبود پایداری در برابر دما با افزودن گرافن می‌تواند به دو دلیل روی دهد: (الف) پایداری گرمایی ذاتی گرافن به افزایش مقاومت در برابر دمای نانوکامپوزیت کمک می‌کند [۴۷]. (ب) تحرک و ارتعاش گرمایی زنجیرهای پلی‌پیرول به‌وسیله صفحه‌های گرافنی محدود می‌شود که این موضوع به تأخیر در تخریب زنجیرها منجر می‌شود [۴۴].

آزمون رامان

به‌منظور تعیین ساختار شیمیایی مواد سنتزشده و نانوکامپوزیت تهیه‌شده و نیز تعیین برهم‌کنش شیمیایی بین الیاف پلی‌پیرول و نانوورقه‌های گرافن، طیف‌سنجی رامان انجام شد. در طیف رامان تمام دگرشکل‌های کربن، دو پیک با عنوان‌های D و G به‌ترتیب در محدوده ۱۳۵۰ و ۱۵۵۰ cm^{-1} قابل مشاهده است [۴۸-۵۰]. پیک D به کربن آزاد، جابه‌جایی‌های اتمی و بلوری، ناخالصی‌ها و سایر ایرادهای ساختاری [۵۱] و پیک G نیز به ارتعاش‌های هیبرید sp^2 کربن‌ها مربوط است [۴۴]. از تناسب بین پیک D و G، برای معرفی این ایرادها استفاده می‌شود. هرچقدر این نسبت به عدد ۱ نزدیک‌تر شود، حاکی از بهبود ساختار گرافن به سمت ساختار تک‌بلوری و ایده‌آل است [۴۸-۵۰]. بر این اساس، در طیف رامان rGO سنتزشده در شکل ۴ (a)، پیک‌های واقع در حدود ۱۳۲۵ و ۱۵۷۳ cm^{-1} نیز همان پیک‌های D و G هستند. تناسب شدت بین این دو پیک ۱/۲۲ است که نشان می‌دهد، در فرایند سنتز، ایرادهای اتمی در ساختار



(a)

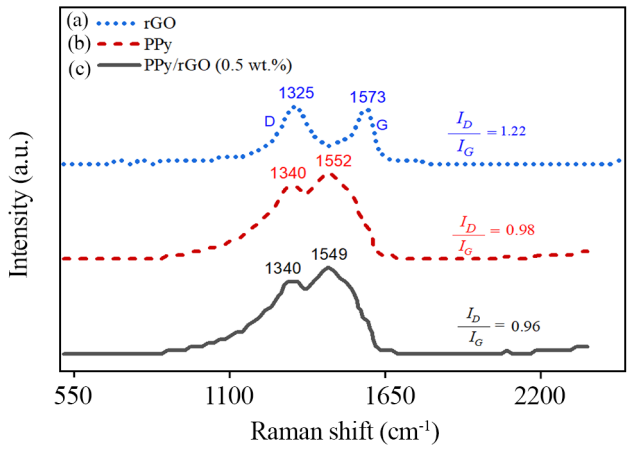


(b)

شکل ۳- نتایج گرماوزن‌سنجی مربوط به نمونه‌های: (a) گرافن اکسید کاهش‌یافته، (b) پلی‌پیرول و (c) نانوکامپوزیت پلی‌پیرول-گرافن ٪۰/۵ وزنی.

Fig.3. The results of thermal gravimetry related to the samples of: (a) reduced graphene oxide, (b) polypyrrole, and (c) polypropylene/graphene nanocomposite with the concentration of 0.5 wt%.

گرافن‌ها و اندکی گرافیت آزاد وجود دارد. در طیف رامان پلی‌پیرول سنتزشده در شکل ۴ (b)، پیک‌های موجود در نواحی ۱۵۵۲ و ۱۳۴۰ cm^{-1} به‌ترتیب از حالت کششی حلقه در زنجیرهای پلیمری و ارتعاش کششی پیوند دوگانه کربن ناشی شده‌اند [۵۲]. در طیف رامان نانوکامپوزیت پلی‌پیرول-گرافن ۰/۵٪ وزنی در شکل ۴ (c)، مشهود است، دو پیک D و G مشابه با گرافن و پلی‌پیرول ایجاد شده است. از نظر ظاهری، تشابه طیف به‌دست‌آمده برای نانوکامپوزیت با طیف پلی‌پیرول بیشتر است. با توجه به اینکه درصد وجود پلی‌پیرول بسیار بیشتر از گرافن بوده، این یافته کاملاً عادی است. نکته شایان توجه دیگر، نبود تطابق موقعیت این پیک‌ها با طیف مواد اولیه است. بدیهی است، وجود گروه‌های عاملی در ساختار گرافن، تأییدشده با طیف‌شناسی FTIR، سبب ایجاد پیوندهایی بین گرافن و پلی‌پیرول شده و لایه‌های میانا (interface layers) بین این دو ایجاد می‌شود. بر این اساس، عددهای موجی پیوند D و G برای نانوکامپوزیت PPy/rGO، به‌مقدار اندکی کاهش یافته‌اند، زیرا با نواحی کششی حلقه (۱۳۴۰ cm^{-1}) و پیکره کربنی C-C (۱۵۵۲ cm^{-1}) از پلی‌پیرول هم‌پوشانی دارند. پیوند G نانوکامپوزیت پلی‌پیرول-گرافن به سمت جابه‌جایی‌های کمتر یعنی ۱۵۴۹ cm^{-1} در مقایسه با پلی‌پیرول خالص تغییر یافته است، که برهم‌کنش π-π بین پلی‌پیرول و گرافن اکسید کاهش‌یافته این موضوع را تأیید می‌کند [۵۳]. همچنین، نسبت شدت



شکل ۴- طیف رامان مواد سنتزشده و نانوکامپوزیت تولیدشده: (a) گرافن اکسید کاهش‌یافته، (b) پلی‌پیرول و (c) نانوکامپوزیت پلی‌پیرول-گرافن با غلظت ۰/۵٪ وزنی.

Fig.4. Raman spectrum of synthesized materials and produced nanocomposite: (a) reduced graphene oxide, (b) polypyrrole, and (c) polypropylene/graphene nanocomposite with the concentration of 0.5 wt%.

پیک D به G پس از افزودن گرافن اکسید کاهش‌یافته کم شده است که نشان‌دهنده کاهش ایرادهای ساختار مزدوج π-π نانوکامپوزیت در مقایسه با پلی‌پیرول خالص است [۴۴].

بررسی شکل‌شناسی

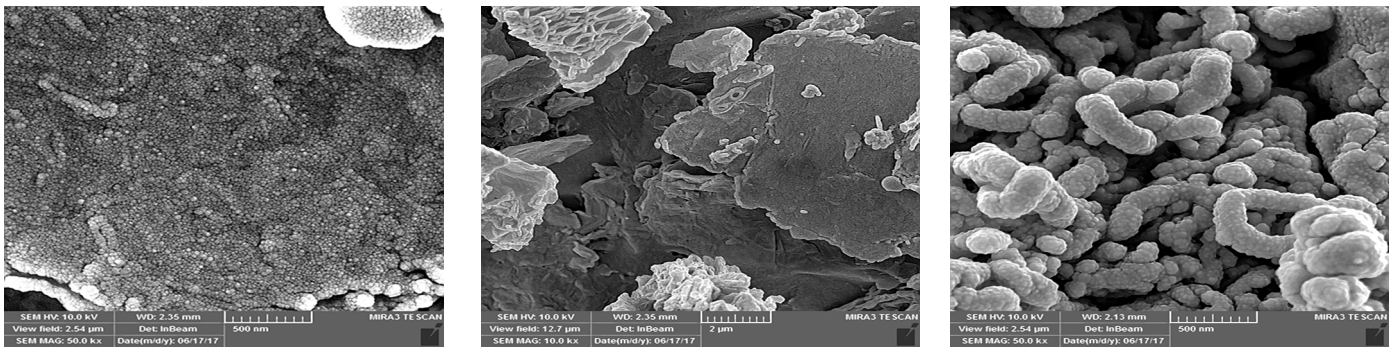
تعدادی از ریزنگارهای SEM، در شکل ۵ نشان داده شده است. در شکل‌های ۵ (a) و (b)، عکس‌های گرافن سنتزشده در دو بزرگ‌نمایی متفاوت دیده می‌شود. واضح است، گرافن‌های سنتزشده، ساختاری صفحه‌ای با ضخامت تقریبی کمتر از ۱۰۰ nm دارند. ریزنگارها در شکل‌های ۵ (c) و (d) نیز به پلی‌پیرول در بزرگ‌نمایی‌های مختلف مربوط است. بر این اساس، پلی‌پیرول به‌دست‌آمده به‌شکل الیاف با قطری در حدود ۱۵۰ nm تولید شده‌اند. همچنین، ریزنگارها در شکل‌های ۵ (e) و (f)، به نانوکامپوزیت ۰/۵٪ مربوط است. مطابق با این شکل، زنجیرهای پلی‌پیرول روی صفحه‌های گرافن قرار گرفته‌اند.

ارزیابی عملکرد حسگر

نمودارهای مقاومت-دما

برای تحلیل صحیح یافته‌ها، نخست لازم است، مقاومت الکتریکی اولیه حسگرها در دمای ۲۵°C اندازه‌گیری شود. شکل ۶، تغییرات مقاومت الکتریکی برای حسگر گرمایی با غلظت‌های متفاوت گرافن را نشان می‌دهد. بر اساس این شکل، تغییرات در ۱٪ وزنی از گرافن نشانگر آستانه رسانش (percolation threshold) است. پس از این غلظت، تغییرات مقاومت اندک بوده و نشان می‌دهد، افزایش غلظت سبب شده است تا شبکه‌ای متصل از گرافن‌ها با برخورد بین آن‌ها ایجاد شود و عهده‌دار انتقال الکترون‌ها باشد [۵۴].

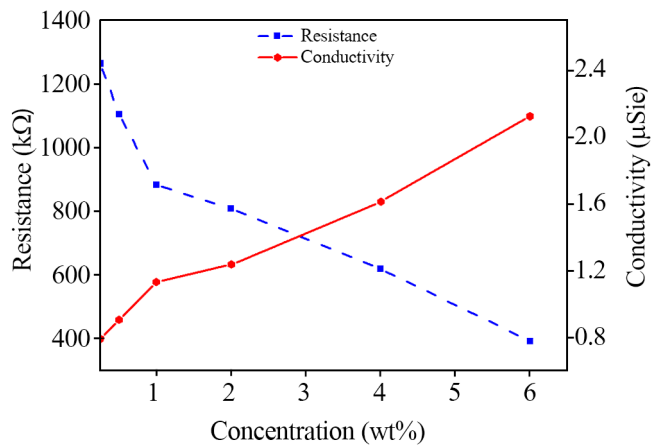
شکل ۷، رفتار مقاومتی حسگرهای تولیدشده را نسبت به دما نشان می‌دهد. شکل ۷ (a) به نمونه گرافنی خالص مربوط است. همان‌طور که در این شکل دیده می‌شود، با افزایش دما از ۲۵°C تا ۸۰°C، مقاومت حسگر کاهش یافته است. برای ارزیابی خطی‌بودن خروجی حسگر، از پارامتر R^2 استفاده شد که مشخصه مهمی بوده و مقدار آن همیشه عددی بین ۰ و ۱ است. اگر مقدار آن به ۱ برسد، به این مفهوم است که خطی‌بودن کامل حاصل می‌شود. مقادیر کمتر از ۰/۹ آن نیز نشانگر عدم مقبولیت مدل برازش خطی است. برای برآورد خطی‌بودن به منحنی با ضریب اطمینان ۹۵٪ نیاز است تا مقدار این پارامتر بزرگ‌تر از ۰/۹۵ باشد [۵۴]. بر اساس نتایج، حسگر گرافنی در بازه دمایی مطالعه‌شده رفتار خطی نشان می‌دهد. شکل ۷ (b) نیز رفتار حسگر پلی‌پیرول خالص برحسب دما را نشان می‌دهد. دیده می‌شود، مقاومت الکتریکی با افزایش دما کاهش می‌یابد و پس از



شکل ۵- ریزنگارهای SEM مواد سنتزشده و نانوکامپوزیت تهیه‌شده با بزرگ‌نمایی‌های مختلف: (a)، (b) گرافن، (c)، (d) پلی‌پیرول و (e)، (f) نانوکامپوزیت ٪۰/۵ وزنی.

Fig. 5. The SEM micrographs of synthesized materials and prepared nanocomposites with different magnifications: (a), (b) graphene, (c), (d) polypyrrole, and (e), (f) nanocomposite 0.5% wt%.

رسیدن به دمای ۶۰°C، به حد اشباع می‌رسد و تغییرات آن نسبت به

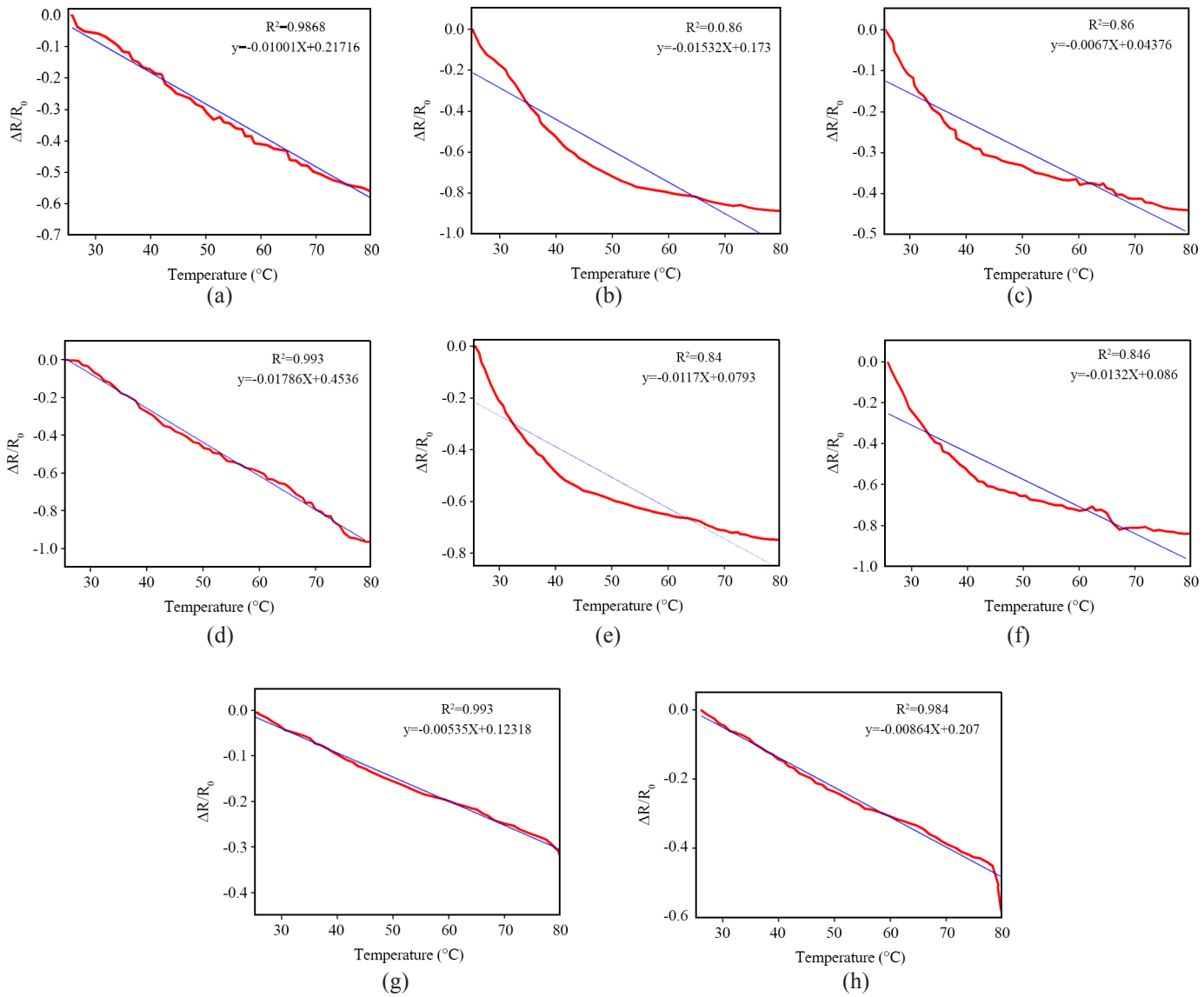


شکل ۶- اثر غلظت گرافن بر مقاومت و رسانندگی الکتریکی نانوحسگرهای تهیه‌شده در دمای ۲۵°C.

Fig. 6. Effect of graphene concentration on the electrical resistance and conductivity of nanosensors, prepared at 25°C.

افزایش دما، کم می‌شود. رفتار حسگر پلی‌پیرول در بازه دمایی ۲۵°C تا ۸۰°C خطی نیست و بهترین بازه دمایی که حسگر پلی‌پیرول خروجی خطی ارائه می‌دهد، ۲۵°C تا ۵۰°C است. همچنین حسگر گرافنی به‌ترتیب دارای حساسیت و ضریب دمای مقاومتی ۰/۴۴ kΩ/°C و $-0/0106\%/°C^{-1}$ است. حساسیت و ضریب دمای مقاومتی برای حسگر پلی‌پیرول نیز به‌ترتیب ۲۱۸ kΩ/°C و $-0/0153\%/°C^{-1}$ به‌دست آمد. همان‌طور که نتایج نشان می‌دهد، حسگر گرافنی خروجی خطی ارزنده‌ای را نشان می‌دهد، از طرفی حسگر تهیه‌شده بر پایه پلی‌پیرول نیز از حساسیت و ضریب دمای مقاومتی شایان توجهی برخوردار است. این یافته نوید دستیابی به خواص مشترک این دو مواد در نانوکامپوزیت‌های تولیدشده را می‌دهد.

تغییرات مقاومت نسبت به دما برای حسگرهای نانوکامپوزیتی با مقدار وزنی ۰/۲۵ و ٪۰/۵ در شکل ۷ (c) و (d) نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل ۷ (c) مشاهده می‌شود، نانوکامپوزیت ٪۰/۲۵ در کل بازه دمایی ۸۰°C-۲۵، رفتار خطی خوبی نشان نمی‌دهد و فقط در محدوده ۴۰°C-۲۵، به‌طور خطی عمل می‌کند. همچنین حساسیت و



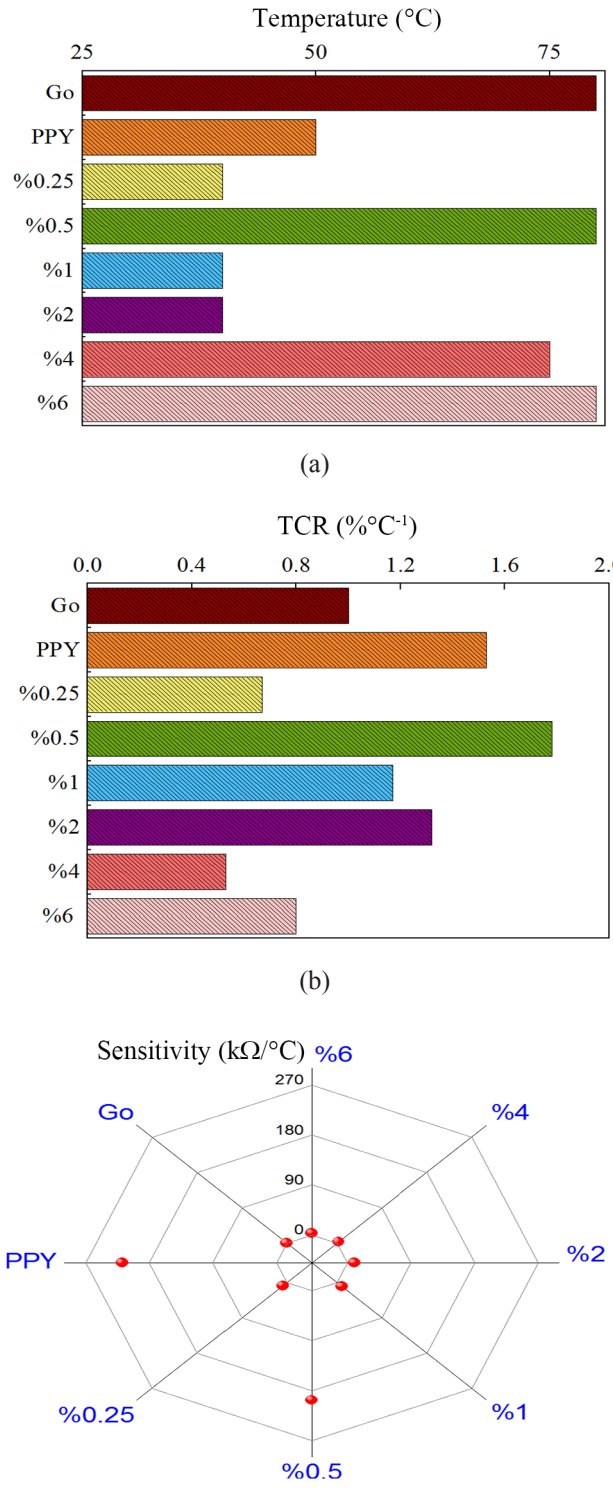
شکل ۷- تغییرات نسبی مقاومت-دما: (a) حسگر گرافنی خالص، (b) حسگر پلی‌پیرول خالص و نانوکامپوزیت (c) ٪۰/۲۵ وزنی، (d) ٪۰/۵ وزنی، (e) ٪۱ وزنی، (f) ٪۲ وزنی، (g) ٪۴ وزنی و (h) ٪۶ وزنی.

Fig. 7. Relative resistance-temperature changes: (a) pure graphene sensor, (b) pure polypropylene sensor, and nanocomposite (c) 0.25 wt%, (d) 0.5 wt%, (e) 1 wt%, (f) 2 wt%, (g) 4 wt%, and (h) 6 wt%.

ضریب دمای مقاومتی آن به‌ترتیب ۸/۳۲ kΩ/°C و ٪°C^{-1}۰/۰۰۶۷- به‌دست آمده است. در شکل ۷ (d) مربوط به نمونه ٪۰/۵ رفتار حسگر در کل بازه دمایی بررسی‌شده کاملاً خطی است. حساسیت و ضریب دمای مقاومتی برای این سطح از غلظت گرافن به‌ترتیب ۱۹/۷ kΩ/°C و ٪°C^{-1}۰/۰۱۷۸- به‌دست آمده است. شکل۷ (e) و (f)، تغییرات مقاومت برحسب دمای حسگر نانوکامپوزیتی با مقدارهای وزنی ۱ و ٪۲ را نشان می‌دهد. هماطور که در شکل ۷ (e) دیده می‌شود، حسگر نانوکامپوزیت ٪۱ وزنی در گستره دمایی ۲۵-۸۰°C رفتار غیرخطی نشان می‌دهد، اما در بازه محدود ۲۵°C تا ۴۰°C رفتاری خطی دارد. در شکل ۷ (f) نیز دیده می‌شود، حسگر نانوکامپوزیتی ٪۲ وزنی مشابه نمونه ٪۱ وزنی در بازه دمایی ۲۵-۸۰°C، کاملاً رفتار غیرخطی دارد و دوباره مشابه با نمونه ٪۱ وزنی در محدوده دمایی ۲۵°C تا ۴۰°C رفتاری تقریباً خطی دارد. رفتار مقاومتی حسگر نانوکامپوزیتی ۴ و ٪۶ وزنی نسبت به دما در شکل ۷ (g) و (h) نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل ۷ (g) دیده می‌شود، حسگر نانوکامپوزیتی ٪۴ وزنی در بازه دمایی ۲۵-۸۰°C،

تقریباً به‌طور خطی عمل می‌کند. همچنین شکل ۷ (h) نشان می‌دهد، حسگر نانوکامپوزیتی ٪۶ وزنی رفتار تقریباً خطی در بازه دمایی ۲۵-۸۰°C دارد.

سه ویژگی مهم حسگری نمونه‌ها شامل بازه عملکرد خطی، ضریب مقاومت دمایی و حساسیت به‌طور جداگانه در شکل ۸ نشان داده شده‌اند. براساس نتایج، در بازه دمایی ۲۵-۸۰°C حسگر پلی‌پیرول خالص بیشترین حساسیت را دارد، اما به‌دلیل رفتار غیرخطی و ضریب مقاومت دمایی کم، نمی‌تواند به‌عنوان نمونه ایده‌آل مطرح شود. در این بازه ایده‌آل‌ترین عملکرد را می‌توان به نمونه نانوکامپوزیتی ٪۰/۵ وزنی نسبت داد که بیشترین ضریب دمایی و خطی‌بودن را به خود اختصاص داده است. در پلیمرهای رسانا نظیر پلی‌پیرول، مقاومت الکتریکی تابعی از دو عامل چگالی حامل‌های بار و تحرک آن‌هاست [۵۵]. در این پلیمرها به‌دلیل رفتار ذاتی نیمه‌رسانایی، معمولاً کاف انرژی مقدار شایان توجهی است [۵۶]. چگالی حامل‌های بار با فرایند دوپه‌شدن قابل افزایش است [۵۷]. اما، تحرک بارها به‌طور عمده به ساختار شکل‌شناسی این پلیمرها وابسته است [۵۸]. با افزودن گرافن به ماتریس پلی‌پیرول، در واقع تحرک بارها در ساختار بهبود یافته و در نتیجه رسانندگی الکتریکی پلی‌پیرول افزایش می‌یابد [۳۱]. در نانوکامپوزیت‌هایی که ماتریس نارسانا یا نیمه‌رسانا، با ذرات رسانا تقویت شده‌اند، دو عامل انتقال مستقیم و تونل‌زنی (tunneling) ذره‌ای عهده‌دار اصلی ایجاد رسانایی الکتریکی هستند [۵۹]. انتقال مستقیم زمانی رخ می‌دهد که برخورد میان ذرات موجب تشکیل یک شبکه رسانا در درون ماتریس شود [۶۰]. در سوی مقابل در تونل‌زنی ارتباط مستقیم بین ذرات وجود ندارد، بلکه فاصله بین آن‌ها به‌قدری به‌هم نزدیک می‌شود که امکان برقراری جریان‌های تونلی میان ذرات فراهم شود [۶۱]. در ساختار نانوکامپوزیت پلی‌پیرول-گرافن، انتقال الکترون‌ها نیز ناشی از سازوکارهای مشروح در پلی‌پیرول و نیز از هدایت تونل‌زنی یا انتقال مستقیم (نانوکامپوزیت) می‌تواند باشد [۳۱،۵۹،۶۱]. در غلظت‌های اندک (تا ٪۰/۵ وزنی)، افزودن گرافن به ماتریس با تغییر در ساختار، تحرک حامل‌های بار و نیز پدیده تونل‌زنی را تشدید می‌کند [۳۱]. زیرا آستانه رسانش اتفاق نیفتاده و شرایط انتقال مستقیم فراهم نیست و بدین ترتیب خواص حسگری بهبود می‌یابد. با ازدیاد غلظت (بیش از ٪۰/۵) گرافن در فاز ماتریس، امکان شکل‌گیری شبکه‌ای رسانا (با برخورد بیشتر گرافن-گرافن) فراهم می‌شود [۵۹،۶۲] که مطالعه آستانه رسانش در ابتدای این بخش نیز این موضوع را تأیید می‌کند بنابراین هرچقدر درصد وجود گرافن بیشتر شود، همسانی رفتار نانوکامپوزیت با گرافن خالص نیز بیشتر می‌شود. در این راستا دیده می‌شود، با افزایش غلظت گرافن مقاومت اولیه



شکل ۸- مشخصه‌های مهم حسگری گرمایی نمونه‌ها: (a) بازه دمای عملکرد خطی، (b) ضریب مقاومت دمایی و (c) حساسیت.

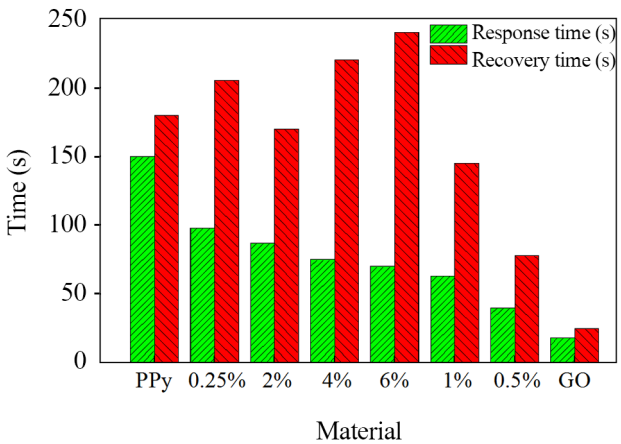
Fig. 8. Important thermal sensing characteristics of the samples: (a) linear operating temperature range, (b) temperature resistance coefficient, and (c) sensitivity.

حسگرها کاهش می‌یابد و خواص حسگر گرمایی آن‌ها تضعیف می‌شوند.

بر اساس مباحث پیش‌گفته، سازوکار تغییرات مقاومت الکتریکی برحسب دما در حسگرهای ساخته‌شده می‌تواند بهبود پدیده پرش (hopping) و تشدید پدیده تونل‌زنی عنوان شود [۶۳]. بدیهی است، افزایش دما تحرک الکترون‌ها در فاز پلی‌پیرول را تقویت می‌کند و موجب افزایش رسانایی حسگر به‌واسطه پدیده پرش شود [۶۴]. از طرفی، با افزایش دما کرنش‌های مکانیکی در اثر تغییرات ابعادی به حسگر اعمال می‌شود که این تغییرات می‌تواند سبب تغییر در فواصل گرافن‌ها شده و بدین طریق موجب تشدید تونل‌زنی شود [۳۸].

زمان پاسخ و بازیابی حسگر

زمان پاسخ حسگر، مدت زمانی است که با قرارگیری سامانه در معرض عامل محرک، نیاز است تا به مقدار ثابت و پایدار برسد که پارامتر مهمی برای حسگر گرمایی به‌شمار می‌آید [۳]. عکس این تعریف نیز زمان بازیابی است که در حسگرهای مشابه با زمان پاسخ، مشخصه کلیدی به‌شمار می‌آید. شکل ۹، زمان پاسخ و بازیابی تمام نانوحسگرها را نشان می‌دهد. زمان پاسخ حسگر گرافنی ساخته‌شده بسیار اندک و حدود ۱۸ s اندازه‌گیری شد. اما، در حسگر پلی‌پیرول زمان پاسخ، ۲/۵ min به‌دست آمد که در مقایسه با نمونه گرافنی خالص، زمانی طولانی‌تری است. زمان پاسخ در حسگر نانوکامپوزیت پلی‌پیرول-گرافن نسبت به پلی‌پیرول خالص ٪۰/۵ بسیار کاهش یافته و به ۴۰ s رسیده است. بررسی زمان بازیابی نانوحسگرها نشان



شکل ۹- زمان پاسخ و بازیابی حسگرها برای نمونه‌های خالص و نانوکامپوزیتی با درصدهای وزنی مختلف در ۲۵-۸۰°C.

Fig. 9. Response time and recovery time of the sensors for pure and nanocomposite samples with the different weight percentages at 25-80°C.

می‌دهد، حسگر گرافنی با زمان بازیابی ۲۵ s و حسگر پلی‌پیرول با زمان بازیابی ۳ min به‌ترتیب رتبه‌های نخست و آخر را در بین نمونه‌ها به خود اختصاص داده‌اند. زمان بازیابی در حسگر نانوکامپوزیت پلی‌پیرول-گرافن با غلظت ٪۰/۵ به ۷۸ s رسیده است. با توجه به نتایج، افزودن گرافن به پلی‌پیرول زمان‌های پاسخ و بازیابی را به‌طور شایان توجهی کاهش داده است. نکته شایان توجه درباره زمان‌های پاسخ و بازیابی اثر غلظت گرافن است. افزایش غلظت تا ٪۰/۵ وزنی گرافن سبب تسریع در زمان پاسخ شده است و پس از آن به‌دلیل تشکیل شبکه گرافنی درون ماتریس، زمان پاسخ به‌تدریج افزایش یافته است. جمع‌بندی نتایج در این مرحله نیز معرف عملکرد مطلوب نانوحسگر با غلظت گرافن ٪۰/۵ وزنی است.

کاربرد حسگر در پایش دمای بدن انسان

پاسخ حسگرهای گرمایی تهیه‌شده در این پژوهش، در محدوده دمای ۳۵°C تا ۴۰°C، با دقت بیشتری اندازه‌گیری شد تا قابلیت آن برای پایش دمای بدن انسان بررسی شود [۶۵]. بدین منظور، دمای اعمالی با ۰/۱°C در هر ثانیه افزایش داده شد و تغییرات مقاومت لحظه‌ای با نرخ 10^3 نمونه بر ثانیه ثبت شد. جدول ۱، مشخصه‌های مهم حسگری نانوکامپوزیت پلی‌پیرول-گرافن با درصدهای مختلف را در دو محدوده دمایی ۸۰°C تا ۲۵°C و ۴۰°C تا ۳۵°C نشان می‌دهد. همان‌طورکه در این جدول دیده می‌شود، پاسخ حسگر گرافن خالص در محدوده دمایی ۴۰°C-۳۵، کاملاً خطی بوده و دارای حساسیت ۰/۵۰۴ kΩ/°C و ضریب دمای مقاومتی ٪°C^{-1}-۰/۰۱۳۶۲ است. عملکرد حسگر پلی‌پیرول نیز در همین محدوده دمایی کاملاً خطی بوده و دارای حساسیت ۳۰/۶ kΩ/°C و ضریب دمای مقاومتی ٪°C^{-1}-۰/۰۳۳۰۴ است. نتایج نشان می‌دهد، در این بازه دمایی، حسگر پلی‌پیرول از نظر حساسیت و ضریب مقاومت دمایی نسبت به سایر نمونه‌ها بهترین عملکرد را دارد و خطی‌بودن عملکرد آن در این بازه بسیار مطلوب است. اما، زمان پاسخ و بازیابی این حسگر بسیار طولانی بوده و عملاً آن را ناکارآمد ساخته است. با افزودن گرافن به ماتریس پلی‌پیرول رسانندگی گرمایی بهبود می‌یابد [۶۶] و زمان‌های پاسخ و بازیابی کوچک‌تر می‌شوند. برای گزینش حسگر ایده‌آل افزون بر پارامترهای زمان پاسخ و بازیابی، باید سایر مشخصات آن‌ها نیز مدنظر قرار گیرد. در نهایت، در نانوکامپوزیت دارای ٪۰/۵ وزنی گرافن، با وجود کاهش جزئی حساسیت و ضریب مقاومت دمایی در مقایسه با پلی‌پیرول خالص به‌دلیل بروز رفتار بسیار خطی، زمان پاسخ و بازیابی بسیار ایده‌آلی حاصل شده است. بنابراین، نانوکامپوزیت ٪۰/۵ را می‌توان به‌عنوان بهینه‌ترین نمونه برای پایش دمای بدن انسان معرفی

جدول ۱- مشخصه‌های مهم حسگری نمونه‌ها در دو بازه دمایی ۸۰°C-۲۵ و ۴۰°C-۳۵.

Table 1. Important sensory characteristics of samples in two temperature ranges of 25-80°C and 35-40°C.

Sample			GO	PPy	Go/Py nanocomposite					
					0.25%	0.5%	1%	2%	4%	6%
Linear performance range (˚C)			25-80	25-50	25-40	25-80	25-40	25-40	25-75	25-80
Ttemperature range	25-80°C	Response time (s)	18	150	98	87	75	70	63	40
		Recovery time (s)	25	180	205	170	220	240	145	87
		Linearity assessment factor, R^2	0.99	0.86	0.869	0.993	0.84	0.846	0.993	0.984
		Sensitivity (°C/kΩ)	0.44	218	8.32	197	10.3	10.3	3.28	3.11
		Temperature coefficient resistance (%°C^{-1})	-1.001	-1.53	0.67	1.78	1.17	1.32	0.53	0.8
	35-40°C	Response time (s)	5	38	25	21	18	14	17	9
		Recovery time (s)	6	48	56	34	49	70	36	16
		Linearity assessment factor, R^2	0.902	0.976	0.941	0.955	0.9831	0.965	0.983	0.993
		Sensitivity (°C/kΩ)	0.504	30.06	15.5	20.5	12	11.4	3.6	5.29
		Temperature coefficient resistance (%°C^{-1})	-1.36	-3.3	-1.58	-2.26	-2.18	-2.43	-0.62	-1.05

کرد که در مقایسه با نمونه مشابه پلی‌پیرول و گرافنی به‌ترتیب حساسیت و ضریب مقاومت دمایی ۲۳/۹ و ۱/۸ برابری دارد [۳۱].

به‌منظور مقایسه عملکرد حسگر ایده‌آل نانوکامپوزیتی تولیدشده در پژوهش حاضر با سایر حسگرهای گرمایی پیشین، معیارهای ارزیابی مهم در جدول ۲ گردآوری شده است. همان‌طور که دیده می‌شود، حسگر پیشنهادی در این پژوهش، از نظر حساسیت و ضریب دمای مقاومتی، رده نخست را به خود اختصاص داده است. اما، از نظر زمان پاسخ و بازیابی نسبت به سایر نمونه‌های مشابه عملکرد متوسطی را نشان می‌دهد. بر اساس بررسی‌های انجام شده، نزدیک‌ترین ساختار به حسگر مطالعه‌شده، در مرجع ۳۱ گزارش شده است. مقایسه

جدول ۲- مشخصه‌های مهم حسگری نمونه‌های تولیدشده در مراجع پیشین و نمونه ایده‌آل پژوهش کنونی.

Table 2. Important sensory characteristics of fabricated samples by pervious references and ideal samples of current research.

Sample	Temperature range (°C)	Response time (s)	Recovery time (s)	Sensitivity (kΩ/°C)	Temperature coefficient resistance (%°C^{-1})	Ref.
Reduced graphene oxide	25-90	0.59	8.19	0.96	17×10^{-4}	25
Graphene nanowalls/ polydimethylsiloxane	25-120	1.6	8.52	0.108	0.214	26
Reduced graphene oxide/polyamide	36-45	30	50	-	-74.29×10^{-4}	7
Polyvinyl alcohol/polypyrrole	30-55	1800	1920	0.3	0.012	67
Polypyrrole-reduced graphene oxide-polypyrrole	35-40 30-80	90 70	105 80	- -	-1.288 -1.288	31
This work, polypyrrole/reduced graphene oxide (0.5 wt%)	35-40 25-80	21 87	34 170	20.5 197	-2.26 1.78	-

حسگر تولیدشده در پژوهش کنونی، با این حسگر نشان می‌دهد، در بازه دمایی ۳۵–۴۰°C، ضریب دمای مقاومتی، زمان‌های پاسخ و بازیابی به‌ترتیب ۷۵، ۳۲۸ و ٪۲۰۸ بهبود یافته است. در بازه دمایی ۲۵–۸۰°C نیز ضریب دمای مقاومتی بهبود ٪۱۳۸ داشته اما در زمان پاسخ و بازیابی افت ۲۴ و ٪۱۱۲ حاصل شده است.

نتیجه‌گیری

هدف کلی در این پژوهش، طراحی و ساخت حسگری بر پایه نانوکامپوزیت‌های پلی‌پیرول-گرافن با دو کاربرد صنعتی و پزشکی بود. بدین منظور حسگرهایی از گرافن خالص، پلی‌پیرول خالص و نانوکامپوزیت‌های پلی‌پیرول و گرافن با درصدهای وزنی مختلف تهیه شده و خواص و مشخصه‌های بارز حسگری گرمایی آن‌ها ارزیابی شد. نتایج نشان داد، در بازه دمایی ۲۵°C تا ۸۰°C که می‌تواند گستره دمایی صنعتی حسگر باشد، پلی‌پیرول خالص، بیشترین حساسیت را نشان داد، اما رفتار غیرخطی، ضریب مقاومت دمایی کوچک‌تر و زمان‌های پاسخ و بازیابی بسیار طولانی، عملاً آن را ناکارآمد ساخت. در مقابل تهیه کامپوزیت پلی‌پیرول با گرافن در ٪۰/۵ وزنی با رفع معایب نام‌برده، عملکرد آن را در این بازه دمایی بهبود بخشید. حساسیت و ضریب مقاومت دمایی برای این حسگر به‌ترتیب ۱۹۷ kΩ/°C، ٪۰/۰۱۷۸°C^{-1}– اندازه‌گیری شد که در مقایسه با نمونه‌های رایج به‌ترتیب ۶ و ۱۷ برابر است. همچنین زمان‌های پاسخ و بازیابی این حسگر به‌ترتیب ۸۷ و ۱۷۰ s به‌دست آمد.

از منظر واپایش دمای بدن انسان، نتایج نشان داد، در محدوده دمایی ۳۵°C تا ۴۰°C، مجدداً حسگر نانوکامپوزیتی ٪۰/۵ بهترین عملکرد خطی را با حساسیت ۲۰/۵ kΩ/°C و ضریب دمای مقاومتی ٪۰/۰۲۲۶°C^{-1}– دارد که در مقایسه با بهترین نمونه‌های گزارش‌شده به‌ترتیب ۲۳/۹ و ۱/۸ برابر بهبود حاصل شده است. با توجه با شاخص‌های مطلوب به‌دست‌آمده این نانوحسگر می‌تواند در حوزه پزشکی با موفقیت در اندازه‌گیری دمای بدن انسان به‌کار گرفته شود.

مراجع

1. Kim J. and Cui T., Graphene-Based Temperature Sensors Suspended by Anodic Aluminum Oxide, *J. Chem. Phys.,* **153**, 084701, 2020.
2. Megha R., Ali F.A., Ravikiran Y.T., Ramana C.H.V.V., Kumar A.K., Mishra D.K., and Kim D., Conducting Polymer Nanocomposite Based Temperature Sensors, *Inorg. Chem. Commun.,* **98**, 11-28, 2018.
3. Huang H., Su S., Wu N., Wan H., Wan S., Bi H., and Sun L., Graphene-Based Sensors for Human Health Monitoring, *Front. Chem.,* **7**, 399, 2019.
4. Meng C., Liu C., Chen L., Hu C., and Fan S., Highly Flexible and All-Solid-State Paperlike Polymer Supercapacitors, *Nano Lett.,* **10**, 4025-4031, 2010.
5. Naveen M.H., Gurudatt N.G., and Shim Y.B., Applications of Conducting Polymer Composites to Electrochemical Sensors, *Appl. Mater. Today,* **9**, 419-433, 2017.
6. Leal-Junior A., Frizera-Neto A., Marques C., and Pontes M.J., A Polymer Optical Fiber Temperature Sensor Based on Material Features, *Sensors,* **18**, 301, 2018.
7. Sahatiya P., Puttapati S.K., Srikanth V.V., and Badhulika S., Graphene-Based Wearable Temperature Sensor and Infrared Photodetector on a Flexible Polyimide Substrate, *Flex. Print. Electron.,* **1**, 025006, 2016.
8. Kuzubasoglu B.A. and Bahadir S.K., Flexible Temperature Sensors, *Sens. Actuator A- Phys.*, **315**, 112282, 2020.
9. Strümpler R., Polymer Composite Thermistors for Temperature and Current Sensors, *Int. J. Appl. Phys.,* **80**, 6091-6096, 1996.
10. Guettiche D., Mekki A., Lilia B., Fatma-Zohra T., and Boudjellal A., Flexible Chemiresistive Nitrogen Oxide Sensors Based on a Nanocomposite of Polypyrrole-Reduced Graphene Oxide-Functionalized Carboxybenzene Diazonium Salts, *J. Mater. Sci. Mater.*, **32**, 10662-10677, 2021.
11. Qin J., Shi X., Chang J., Dong Y., Zheng S., and Wu Z.S., Hierarchical Ordered Dual-Mesoporous Polypyrrole/Graphene Nanosheets as Bifunctional Active Materials for High-Performance Planar Integrated System of Micro Supercapacitor and Gas Sensor, *Adv. Funct. Mater.,* **30**, 1909756, 2020.
12. Shoeb M., Mobin M., Ahmad S., and Naqvi A.H., Facile Synthesis of Polypyrrole Coated Graphene Gr/Ag–Ag_2O/PPy Nanocomposites for a Rapid and Selective Response Towards Ammonia Sensing at Room Temperature, *J. Sci. Adv. Mater. Dev.,* **6**, 223-233, 2021.
13. Basu S. and Bhattacharyya P., Recent Developments on

Graphene and Graphene Oxide Based Solid State Gas Sensors, *Sens. Actuators B*: *Chem.,* **173**, 1-21, 2012.

14. Javaid M., Haleem A., Rab S., Singh R.P., and Suman R., Sensors for Daily Life, *Sensors Int.,* **2**, 100121, 2021.
15. Hosseingholipourasl A., Hafizah Syed Ariffin S., Al-Otaibi Y.D., Akbari E., Hamid F., Koloor S.S.R., and Petrů M., Analytical Approach to Study Sensing Properties of Graphene Based Gas Sensor, *Sensors,* **20**, 1506, 2020.
16. Robinson J.T., Perkins F.K., Snow E.S., Wei Z., and Sheehan P.E., Reduced Graphene Oxide Molecular Sensors, *Nano Lett.,* **8**, 3137-3140, 2008.
17. Yu W., Sisi L., Haiyan Y., and Jie L., Progress in the Functional Modification of Graphene/Graphene Oxide, *RSC Adv.,* **10**, 15328-15345, 2020.
18. Karimtehrani M., Ehsani Namin P., and Ghasemi I., Functionalization of Graphene Nanoplatelet and the Shape Memory Properties of Nanocomposite Based on Thermoplastic Elastomer Polyurethane/Poly(vinyl chloride)/Graphene Nanoplateletes, *Iran. Polym. J*., **30**, 287-297, 2017.
19. Madaeni S. and Khavaran B., Preparation of Conductive Membranes Using Polypyrrole, *Polym. Sci. Technol*., **15**, 355-366, 2003.
20. Pan L., Qiu H., Dou C., Li Y., Pu L., Xu J., and Shi Y., Conducting Polymer Nanostructures Template Synthesis and Applications in Energy Storage, *Int. J. Mol. Sci.,* **11**, 2636-2657, 2010.
21. Russo M.V., Fratoddi I., and Venditti I., Nanostructured Macromolecules, *Adv. Macromol*.,1-78, 2010.
22. Gerard M., Chaubey A., and Malhotra B., Application of Conducting Polymers to Biosensors, *Biosens. Bioelectron.,* **17**, 345-359, 2002.
23. Ni T., Xu L., Sun Y., Yao W., Dai T., and Lu Y., Facile Fabrication of Reduced Graphene Oxide/Polypyrrole Composite Hydrogels with Excellent Electrochemical Performance and Compression Capacity, *ACS. Sustain. Chem. Eng.,* **3**, 862-870, 2015.
24. Ghosh D.S., Calizo I., Teweldebrhan D., Pokatilov E.P., Nika D.L., Balandin A.A., and Lau C.N., Extremely High Thermal Conductivity of Graphene, Prospects for Thermal Management Applications in Nanoelectronic Circuits, *Appl. Phys. Lett.,* **92**, 151911, 2008.
25. Sahoo S., Barik S.K., Sharma G.L., Khurana G., Scott J.F., and Katiyar R.S., Reduced Graphene Oxide as Ultra-Fast Temperature Sensor, *arXiv.,* **2**, 1204-1928, 2012.
26. Yang J., Wei D., Tang L., Song X., Luo W., Chu J., and Du C., Wearable Temperature Sensor Based on Graphene Nanowalls, *RSC Adv.,* **5**, 25609-25615, 2015.
27. Simon I., Haiduk Y., Mülhaupt R., Pankov V., and Janiak C., Selected Gas Response Measurements Using Reduced Graphene Oxide Decorated with Nickel Nanoparticles, *Nano Mater. Sci.,* **3**, 412-419, 2021.
28. Xuan X., Yoon H.S., and Park J.Y., A Wearable Electrochemical Glucose Sensor Based on Simple and Low-Cost Fabrication Supported Micro-Patterned Reduced Graphene Oxide Nanocomposite Electrode on Flexible Substrate, *Biosens. Bioelectron.,* **109**, 75-82, 2018.
29. Trung T.Q. and Lee N.E., Flexible and Stretchable Physical Sensor Integrated Platforms for Wearable Human Activity Monitoringand Personal Healthcare, *Adv. Mater.,* **28**, 4338-4372, 2016.
30. Neella N., Gaddam V., Nayak M., Dinesh N., and Rajanna K., Scalable Fabrication of Highly Sensitive Flexible Temperature Sensors Based on Silver Nanoparticles Coated Reduced Graphene Oxide Nanocomposite Thin Films, *Sensor. Actuat. A-Phys.,* **268**, 173-182, 2017.
31. Yang X., Cao L., Wang J., and Chen L., Sandwich-Like Polypyrrole/Reduced Graphene Oxide Nanosheets Integrated Gelatin Hydrogel as Mechanically and Thermally Sensitive Skinlike Bioelectronics, *ACS. Sustain. Chem. Eng.,* **8**, 10726-10739, 2020.
32. Guo J., Wang R., Tjiu W.W., Pan J., and Liu T., Synthesis of Fe Nanoparticles@Graphene Composites for Environmental Applications, *J. Hazard. Mater.,* **225**, 63-73, 2012.
33. Li S., Shu K., Zhao C., Wang C., Guo Z., Wallace G., and Liu H.K., One-Step Synthesis of Graphene/Polypyrrole Nanofiber Composites as Cathode Material for a Biocompatible Zinc/Polymer Battery, *ACS Appl. Mater. Interfaces,* **6**, 16679-16686, 2014.
34. Liu G., Wang L., Wang B., Gao T., and Wang D., A Reduced Graphene Oxide Modified Metallic Cobalt Composite with Superior Electrochemical Performance for Supercapacitors, *RSC Adv.,* **5**, 63553-63560, 2015.
35. Wang W., Hao Q., Lei W., Xia X., and Wang X., Graphene/SnO_2/Polypyrrole Ternary Nanocomposites as Supercapacitor Electrode Materials, *RSC Adv.,* **2**, 10268-10274, 2012.
36. Chen M.L., Park C.Y., Choi J.G., and Oh W.C., Synthesis and Characterization of Metal (Pt, Pd and Fe)-Graphene

Composites, *J. Korean Ceram. Soc.,* **48**, 147-151, 2011.

37. Chitte H.K., Bhat N.V., Gore M.A.V., and Shind G.N., Synthesis of Polypyrrole Using Ammonium Peroxy Disulfate (APS) as Oxidant Together with Some Dopants for Use in Gas Sensors*, Mater. Sci. Appl.,* **2**, 1491, 2011.
38. Fan X., Yang Z., and He N., Hierarchical Nanostructured Polypyrrole/Graphene Composites as Supercapacitor Electrode, *RSC Adv.,* **5**, 15096-15102, 2015.
39. Cho G., Fung B.M., Glatzhofer D.T., Lee J.S., and Shul Y.G., Preparation and Characterization of Polypyrrole-Coated Nanosized Novel Ceramics, *Langmuir*, **17**, 456-461, 2001.
40. Zhang J., Yang H., Shen G., Cheng P., Zhang J., and Guo S., Reduction of Graphene Oxide via L-Ascorbic Acid, *Chem. Commun.*, **46**, 1112-1114, 2010.
41. Singh A. and Chandra A., Graphite Oxide/Polypyrrole Composite Electrodes for Achieving High Energy Density Supercapacitors, *J. Appl. Electrochem*., **43**, 773-782, 2013.
42. Cao N. and Zhang Y., Study of Reduced Graphene Oxide Preparation by Hummers' Method and Related Characterization, *J. Nanomater*., **2015**, 2, 2015.
43. Murugesan B., Pandiyan N., Arumugam M., Sonamuthu J., Samayanan S., Yurong C., and Mahalingam S., Fabrication of Palladium Nanoparticles Anchored Polypyrrole Functionalized Reduced Graphene Oxide Nanocomposite for Antibiofilm Associated Orthopedic Tissue Engineering, *Appl. Surf. Sci*., **510**, 145403, 2020.
44. Tiwari D.C., Atri P., and Sharma R., Sensitive Detection of Ammonia by Reduced Graphene Oxide/Polypyrrole Nanocomposites, *Synth. Met*., **203**, 228-234, 2015.
45. Garg P., Soni R.K., and Raman R., Graphene Oxide–Silver Nanocomposite SERS Substrate for Sensitive Detection of Nitro Explosives, *J. Mater. Sci. Mater*., **31**, 1094-1104, 2020.
46. Arami H., Mazloumi M., Khalifehzadeh R., Emami S.H., and Sadrnezhaad S.K., Polypyrrole/Multiwall Carbon Nanotube Nanocomposites Electropolymerized on Copper Substrate, *Mater. Lett*., **61**, 4412-4415, 2007.
47. Sahoo S., Karthikeyan G., Nayak G.C., and Das C.K., Electrochemical Characterization of in Situ Polypyrrole Coated Graphene Nanocomposites, *Synth. Met*., **161**, 1713-1719, 2011.
48. Ghavidel A.K., Zadshakoyan M., Arjmand M., and Kiani G., A Novel Electro-Mechanica Technique for Efficient Dispersion of Carbon Nanotubes in Liquid Media, *Int. J. Mech. Sci*., **207**, 106633, 2021.
49. Ghavidel A.K., Zadshakoyan M., and Arjmand M., Mechanical Analysis of Aligned Carbon Nanotube Bundles Under Electric Field*, Int. J. Mech. Sci*., **196**, 106289, 2021.
50. Ghavidel A.K., Zadshakoyan M., and Kiani G., Fabrication of Carbon Nanotubes-Based Efficient Electromagnetic Waves Shields Nanocomposites Using Electro-Mechanically Dispersion Technique, *J. Compos. Sci. Technol*., **8**, 1737-1744, 2022.
51. Kuznetsov V.L., Bokova-Sirosh S.N., Moseenkov S.I., Ishchenko A.V., Krasnikov D. V., Kazakova M.A., and Obraztsova E.D., Raman Spectra for Characterization of Defective CVD Multi-Walled Carbon Nanotubes, *Phys. Status Solidi B*, **251**, 2444-2450, 2014.
52. Saner B., Gürsel S.A., and Yürüm Y., Layer-by-Layer Polypyrrole Coated Graphite Oxide and Graphene Nanosheets as Catalyst Support Materials for Fuel Cells, *Fuller. Nanotub. Carbon Nanost*., **21**, 233-247, 2013.
53. Bose S., Kuila T., Nguyen T.X.H., Kim N.H., Lau K.T., and Lee J.H., Polymer Membranes for High Temperature Proton Exchange Membrane Fuel Cell: Recent Advances and Challenges, *Prog. Polym. Sci*., **36**, 813-843, 2011.
54. Choi Y.J., Kim E., Han J., Kim J.H., and Gurunathan S., A Novel Biomolecule-Mediated Reduction of Graphene Oxide: A Multifunctional Anti-Cancer Agent, *Molecules,* **21**, 375, 2016.
55. Ambrosetti G., Grimaldi C., Balberg I., Maeder T., Danani A., and Ryser P., Solution of the Tunneling-Percolation Problem in the Nanocomposite Regime, *Phys. Rev. B: Condens. Matter.,* **81**, 155434, 2010.
56. Ghavidel A.K., Azdast T., Shabgard M.R., Navidfar A., and Shishavan S.M., Effect of Carbon Nanotubes on Laser Cutting of Multi-Walled Carbon Nanotubes/Polymethyl Methacrylate Nanocomposites, *Opt. Laser. Technol.*, **67**, 119-124, 2015.
57. Fratini S., Nikolka M., Salleo A., Schweicher G., and Sirringhaus H., Charge Transport in High-Mobility Conjugated Polymers and Molecular Semiconductors, *Nat. Mater.,* **19**, 491-502, 2020.
58. Kiani G., Nourizad A., and Nosrati R., In-Situ Chemical Synthesis of Polypyrrole/Silver Nanocomposite for the Use as a Room Temperature Ammonia Gas Sensor, *Fibers. Polym.,* **19**, 2188-2194, 2018.

59. Arkhipov V., Heremans P., Emelianova E., Adriaenssens G., and Bässler H., Charge Carrier Mobility in Doped Semiconducting Polymers, *Appl. Phys. Lett.,* **82**, 3245-3247, 2003.
60. Volkov A.V., Singh S.K., Stavrinidou E., Gabrielsson R., Franco-Gonzalez J.F., Cruce A., and Zozoulenko I.V., Spectroelectrochemistry and Nature of Charge Carriers in Self Doped Conducting Polymer, *Adv. Electron. Mater.,* **3**, 1700096, 2017.
61. Ahmadian Hoseini A.H., Arjmand M., Sundararaj U., and Trifkovic M., Significance of Interfacial Interaction and Agglomerates on Electrical Properties of Polymer-Carbon Nanotube Nanocomposites, *Mater. Des.,* **125**, 126-134, 2017.
62. Gnanasekaran K., Grimaldi C., de With G., and Friedrich H., A Unified View on Nanoscale Packing, Connectivity, and Conductivity of CNT Networks, *Adv. Funct. Mater.,* **29**, 1807901, 2019.
63. Payandehpeyman J., Mazaheri M., and Khamehchi M., Prediction of Electrical Conductivity of Polymer-Graphene Nanocomposites by Developing an Analytical Model Considering Interphase, Tunneling and Geometry Effects, *Compos. Commun.,* **21**, 100364, 2020.
64. Mahmoodi M., *Electrical, Thermal, and Machining Behaviour of Injection Moulded Polymeric CNT Nanocomposites*, PhD Thesis, Department of Mechanical and Manufacturing Engineering Calgary, Alberta, 2013.
65. Liu G., Tan Q., Kou H., Zhang L., Wang J., Lv W., and Xiong J., A Flexible Temperature Sensor Based on Reduced Graphene Oxide for Robot Skin Used in Internet of Things, *Sensors,* **18**, 1400, 2018.
66. Wang L., Liu F., Jin C., Zhang T., and Yin Q., Preparation of Polypyrrole/Graphene Nanosheets Composites with Enhanced Thermoelectric Properties, *RSC Adv.,* **4**, 46187-46193, 2014.
67. Gounder Thangamani J., Deshmukh K., Sadasivuni K.K., Ponnamma D., Goutham S., Venkateswara Rao K., and Khadheer Pasha S.K., White Graphene Reinforced Polypyrrole and Poly(vinyl alcohol) Blend Nanocomposites as Chemiresistive Sensors for Room Temperature Detection of Liquid Petroleum Gases, *Mikrochim. Acta*, **184**, 3977-3987, 2017.