

مشخصه یابی نانو کامپوزیت های با زمینه پلیمری توسط UV-Vis: تاثیر نانومواد پایه کربنی، نانواکسیدها و نانوکریستال های نیمه هادی بعنوان پر کننده

میلاد کاظم نژادی^{۱*}، محسن اسماعیل پور^۲

^۱گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه گلستان، گرگان، ایران

^۲پژوهشی شیمی و فرایند، پژوهشگاه نیرو، تهران، ایران

چکیده

طیف سنجی UV-Vis یک ابزار تحلیلی غیرمخرب و حیاتی برای توصیف نانوکامپوزیت های ماتریس پلیمری (PMC) است که بینش های اساسی در مورد خواص نوری و رفتار نانوفیلر آنها ارائه می دهد. اهمیت این روش در توانایی آن در بررسی برهمکنش های الکترونیکی بین ماتریس پلیمری و نانوفیلرهای جاسازی شده (مانند نانومواد کربنی، نانواکسیدها یا نانوبلورهای نیمه رسانا) نهفته است و امکان کمی سازی پارامترهای کلیدی مانند انرژی های شکاف نواری، آستانه های جذب و راندمان محافظت از نور را فراهم می کند. در این مقاله خواص نوری نانوکامپوزیت های حاوی نانومواد پایه کربنی، نانواکسیدها و نانوکریستال های نیمه هادی بعنوان پر کننده با ذکر مثال های مختلف بررسی خواهند شد.

واژه های کلیدی: طیف سنجی UV-Vis، نانوکامپوزیت های ماتریس پلیمری، نانومواد پایه کربنی، نانواکسید، نانوکریستال

ایمیل نویسنده مسئول: m.kazemnejadi@gu.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۴۰۴/۰۷/۲۹ تاریخ بازنگری: ۱۴۰۴/۱۲/۰۷ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۵/۰۵/۰۲

۱-مقدمه

کامپوزیت ها مواد چندفازی مهندسی شده ای هستند که با ترکیب اجزای مجزا که توسط رابط های تعریف شده از هم جدا شده اند، برای افزایش خواص کلی ایجاد می شوند و کاربردهای متنوعی از بسته بندی تا زیست پزشکی پیدا می کنند. آن ها حداقل از یک فاز ماتریس پیوسته و یک فاز پراکنده تعبیه شده در آن تشکیل شده اند. خواص کامپوزیت از فازهای تشکیل دهنده آن ها ناشی می شود و می توان با تنظیم نسبت ماده ماتریس به پراکنده، آن ها را بهینه کرد. نانوکامپوزیت ها به طور خاص حداقل دارای یک فاز با ابعاد نانومقیاس (۱-۱۰۰ نانومتر) هستند. خواص آن ها تحت تأثیر ابعاد ماتریس (که ممکن است نانو باشد)، بارگذاری، اندازه، شکل، جهت گیری و پراکندگی فاز پراکنده نانومقیاس و همچنین برهمکنش بحرانی فاز پراکنده-ماتریس قرار می گیرد [۱]. نانوکامپوزیت ها بر اساس نوع ماتریس طبقه بندی می شوند: سرامیک (CMC)، فلز (MMC) یا پلیمر PMC. PMC ها اغلب به

دلیل وزن سبک و شکل پذیری شان در صنعت ترجیح داده می شوند، اگرچه معمولاً خواص حرارتی، مکانیکی، الکتریکی و فیزیکی کمتری نسبت به CMC ها یا MMC ها نشان می دهند. تقویت ماتریس پلیمری با نانوفیلر (مانند نانورس، نانواکسیدها، نانولوله های کربنی، گرافن، نانوذرات فلزی) از طریق روش هایی مانند پلیمریزاسیون درجا، لایه گذاری مذاب، سنتز قالب یا فرآیندهای سل-ژل می تواند این خواص را به طور قابل توجهی بهبود بخشد. اثرات هم افزایی منحصر به فرد ناشی از برهمکنش های ماتریس-نانوفیلر، امکان توسعه PMC ها با خواص حرارتی، الکتریکی، مکانیکی و نوری قابل تنظیم را فراهم می کند و تحقیقات گسترده ای را در این زمینه به دنبال دارد [۱،۲].

مشخصه یابی کامل نانوکامپوزیت های پلیمری (PMCs) با استفاده از تکنیک های تحلیلی مناسب برای پیشبرد کاربردهای عملی آنها ضروری است. انتخاب روش های توصیف با توجه به خواص خاص مورد نظر و کاربرد مورد نظر نانوکامپوزیت هدایت می شود.

۲- خواص نوری نانوکامپوزیت‌ها

نانوکامپوزیت‌های پلیمری که ویژگی‌های نوری آنها را می‌توان به طور دقیق تنظیم کرد، برای مجموعه‌ای از فناوری‌ها - از جمله دیودهای ساطع‌کننده نور، سلول‌های خورشیدی، قطبشگرها، فیلترهای رنگی، پیوندهای داده و دستگاه‌های ذخیره‌سازی نوری، حسگرها و ابزارهای زیست‌پزشکی - ضروری هستند [۴].

نانوکامپوزیت‌های پلیمری بستری همه‌کاره برای تنظیم رفتار نوری ارائه می‌دهند: با تنظیم بارگذاری نانوذرات، می‌توان ضریب شکست آنها را دقیقاً کنترل کرد - نانوذرات طلا آن را کاهش و سولفید سرب (PbS) آن را افزایش می‌دهد - که امکان کاربرد در فیلترها، موجبرها، چسب‌های نوری و سلول‌های خورشیدی را فراهم می‌کند. ترکیب اکسیدهای جاذب اشعه ماوراء بنفش مانند TiO_2 ، ZnO یا ZrO_2 در یک ماتریس پلیمری، پوشش‌ها و رنگدانه‌های شفاف را ایجاد می‌کند که به طور مؤثر اشعه ماوراء بنفش مضر را مسدود می‌کنند. شفافیت نوری خود زمانی افزایش می‌یابد که پرکننده‌های بسیار ریز در پلیمرهای شفاف پراکنده شوند و پراکندگی نور را کاهش دهند. در نهایت، تعبیه نقاط کوانتومی نیمه‌هادی (به عنوان مثال، CdTe ، CdSe یا PbSe پوشش داده شده با ZnS) کامپوزیت‌های بسیار لومینسانس با پروفایل‌های انتشار واضح تولید می‌کند [۳-۱].

۳- نانوفیلرها در نانوکامپوزیت‌های پلیمری (PMC)

ترکیب پلیمرها با پرکننده‌های معدنی مختلف از نظر فناوری برای کاربردهای اپتوالکترونیکی و مغناطیسی-نوری محوری است. نانوپرکننده‌های رایج شامل فلزات و آلیاژهای نجیب (طلا، نقره، مس، پلاتین، آهن، کبالت-پلاتین)، کالکوژنیدهای نیمه‌هادی (CdS ، PbS)، اکسیدهای فلزی (TiO_2 ، ZnO) و سیلیکات‌های لایه‌ای (مونت‌موریلونیت، ورمیکولیت، هکتوریت) هستند. هر دسته از نانوذرات را می‌توان برای تنظیم پاسخ نوری پلیمر میزبان انتخاب کرد.

در بخش بعدی، بررسی خواهیم کرد که چگونه از طیف‌سنجی UV-Vis برای بررسی و تعیین کمیت این نانوکامپوزیت‌های پلیمری فعال نوری که نانوذرات نیمه‌هادی را در خود جای داده‌اند، استفاده می‌شود [۵].

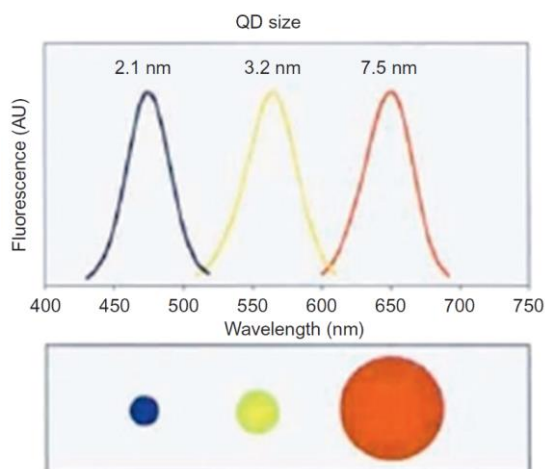
۳-۱- نانوکریستال‌های نیمه‌هادی به عنوان

نانوپرکننده

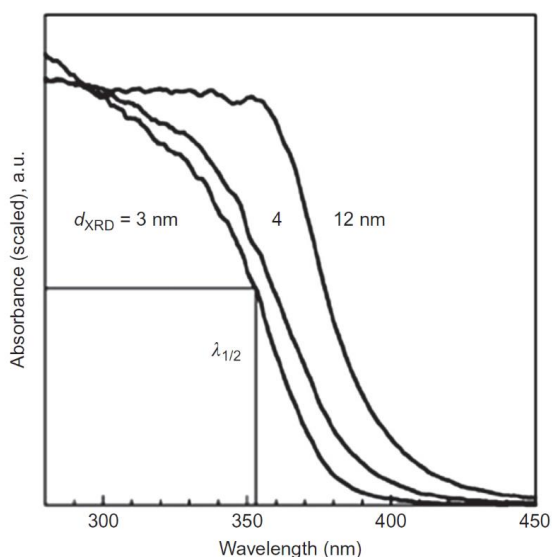
نانوکامپوزیت‌های حاوی نانوذرات نیمه‌هادی به عنوان پرکننده، به دلیل خواص جذب و لومینسانس، در سال‌های اخیر مورد توجه

طیف وسیعی از تکنیک‌ها - از جمله پراش اشعه ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی و عبوری (SEM و TEM)، طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR) و رامان، طیف‌سنجی UV-Vis، طیف‌سنجی فوتوالکترون اشعه ایکس (XPS)، رزونانس مغناطیسی هسته‌ای (NMR) و روش‌های آنالیز حرارتی مانند آنالیز وزن‌سنجی حرارتی (TGA)، آنالیز حرارتی تفاضلی (DTA) و گرماسنجی روبشی تفاضلی (DSC) - به طور معمول برای بررسی ویژگی‌های ساختاری، شیمیایی و فیزیکی PMC‌ها به کار می‌روند. تکنیک‌هایی مانند FTIR، NMR و XPS و XRD به ویژه برای روشن کردن ویژگی‌های ساختاری مؤثر هستند، در حالی که TGA، DSC و DTA برای ارزیابی رفتار حرارتی استفاده می‌شوند. مورفولوژی، اندازه ذرات و توزیع نانوفیلرها در ماتریس پلیمری معمولاً با استفاده از SEM انتشار میدانی (FESEM) و TEM با وضوح بالا (HRTEM) بررسی می‌شوند. اگرچه طیف‌سنجی UV-Vis اطلاعات ارزشمندی در مورد ویژگی‌های نوری نانوکامپوزیت‌ها ارائه می‌دهد، اما معمولاً در ترکیب با سایر روش‌ها برای ارائه ارزیابی جامع از عملکرد PMC و مناسب بودن آن برای کاربردهای خاص استفاده می‌شود [۳، ۱].

طیف‌سنجی UV-Vis ابزاری قدرتمند برای درک خواص نوری نانوکامپوزیت‌هاست، اما به‌تنهایی برای ارزیابی قابلیت کاربردی PMC کافی نبوده و معمولاً همراه با سایر روش‌های شناسایی به کار گرفته می‌شود. این تکنیک مستقیماً ارزیابی می‌کند که چگونه نوع، غلظت، اندازه، حالت پراکندگی و برهمکنش‌های بین سطحی نانوفیلر بر پاسخ نوری کامپوزیت تأثیر می‌گذارد (اطلاعاتی که برای بهینه‌سازی طراحی مواد حیاتی است). کاربردها شامل ارزیابی قابلیت‌های محافظت در برابر اشعه ماوراء بنفش (به عنوان مثال، در پوشش‌ها یا بسته‌بندی‌های تقویت‌شده با نانواکسیدها)، تجزیه و تحلیل اثرات محدودیت کوانتومی در PMC‌های بارگذاری‌شده با نیمه‌رسانا، نظارت بر کیفیت پراکندگی نانوفیلر، تعیین سطوح بارگذاری بهینه و تنظیم شفافیت/جذب برای عملکردهای خاص است. در نتیجه، طیف‌سنجی UV-Vis برای توسعه PMC‌ها با خواص نوری متناسب برای کاربردهای پیشرفته مانند حسگرها، دستگاه‌های فتوولتائیک، فیلترهای نوری، پنجره‌های هوشمند و مواد محافظ ضروری است و اغلب مکمل سایر روش‌های توصیف ساختاری است [۴].



شکل ۱. تنظیم اندازه و ترکیب گسیل نوری برای نقاط کوانتومی دوتایی CdSe [۲].



شکل ۲. طیف جذب نوری نانوذرات ZnO ساخته شده با شعله که نشان دهنده تغییر رنگ آبی مرتبط با کاهش اندازه کریستالیت است را نشان میدهد. [۳]

مطالعات نشان داده‌اند که با افزایش قطر ذرات CdS در نانوکامپوزیت، پیک جذب به سمت طول موج‌های بالاتر منتقل می‌شود [۴]. همچنین، افزایش پراکندگی اندازه ذرات باعث پهن‌تر شدن پیک جذب می‌شود، درحالی‌که نقاط کوانتومی یکنواخت (مونودیسپرس) معمولاً پیک جذب واضح‌تر و باریک‌تری دارند.

تامبورا و همکارانش [۵] خواص نوری نانوبلورهای CdS جاسازی شده در پلی‌استایرن شفاف نوری (PS) و PMMA را بررسی کردند. مقایسه طیف‌های جذبی نانوذرات CdS در محلول کلروفرم و در ماتریس‌های PS و PMMA نشان می‌دهد که هر

قرار گرفته‌اند. مکانیسم جذب نور در این نانوکامپوزیت‌ها کاملاً متفاوت از نانوذرات فلزی است. نانوذرات نیمه‌رسانا، به دلیل اندازه بسیار کوچکشان، تحت تأثیر پدیده‌ای به نام محصورسازی کوانتومی در هنگام جذب نور قرار می‌گیرند. این نانوذرات هنگام تعامل با نور، یک جفت الکترون-حفره، موسوم به اگزیتون، تشکیل می‌دهند. شعاع این اگزیتون که وابسته به باندگپ ماده است، نسبت به اندازه نانوذره حساس بوده و مشابه با جذب پلاسمون سطحی (SPR) در نانوذرات فلزی است، که به شدت وابسته به شکل نانوذره می‌باشد. بنابراین، با تغییر اندازه نانوذره می‌توان باندگپ نیمه‌رسانا را تنظیم کرد تا خواص مطلوبی به دست آید.

علاوه بر باندگپ، اندازه نانوذرات تأثیر مستقیمی بر طول موج فوتون‌های منتشرشده دارد. نانوذرات نیمه‌رسانا، که به نقاط کوانتومی (QD) معروف هستند، به صورت مستقیم با طول موج جذب مرتبط‌اند. این نقاط کوانتومی همچنین خاصیت فوتولومینسانس (PL) در محدوده نور مرئی را نشان می‌دهند. در شکل ۱ طیف نشر نانوذرات CdSe با اندازه‌های مختلف نشان داده شده که جابجایی آبی انتشار نور با کاهش اندازه ذرات کاملاً مشهود است [۲]. همین روند در نانوذرات ZnO مشاهده شده، به‌طوری‌که طیف جذب ZnO با کاهش اندازه از ۱۲ به ۳ نانومتر، جابجایی آبی پیدا می‌کند (شکل ۲) [۳].

این مثال‌ها نشان می‌دهند که با تغییر اندازه نانوذرات، می‌توان خواص نوری نیمه‌رساناها را مهندسی کرد. هنگامی که چنین نانوذراتی درون زمینه‌های پلیمری به‌عنوان نانوپرکننده استفاده شوند، می‌توانند کاربردهای نوری متعددی فراهم کنند. یکی از روش‌های مهم برای مطالعه این نانوپرکننده‌های نیمه‌رسانا در نانوکامپوزیت‌های پلیمری، طیف‌سنجی UV-Vis است که اطلاعاتی درباره اندازه ذرات، باندگپ، و پراکندگی ذرات درون زمینه پلیمری ارائه می‌دهد.

طیف جذب در ناحیه UV-Vis می‌تواند اندازه و توزیع اندازه نقاط کوانتومی مانند CdSe یا CdS را درون زمینه پلیمری منعکس کند.

نانوذرات PbS روکش شده با PVA به روش شیمیایی مرطوب سنتز توسط حامد و همکاران شدند [۸]. نانوذرات PbS در طیف‌های UV-Vis خود، «جابجایی به رنگ آبی» قابل توجهی نسبت به ماده‌ی توده‌ای نشان می‌دهند. PMC تهیه‌شده خواص PL را نشان می‌دهد و با اضافه کردن ۴ گرم PVA، افزایش ۱۰ برابری در شدت PL حاصل می‌شود. تغییر رنگ آبی محسوسی در لبه‌های جذب می‌شه در نمونه‌های PbS پوشش داده شده از ۴۴۲ تا ۳۱۰ نانومتر نانوذرات PbS پوشش داده شده با PVA با غلظت‌های ۰ تا ۴ گرم مشاهده کرد. انرژی شکاف نواری به ترتیب برای PbS بدون پوشش و PbS پوشش داده شده با PVA از ۲٫۸ به ۴ الکترون ولت افزایش می‌یابد. مطالعات نشان داده که زمینه PVA نقش حیاتی در محدودیت کوانتومی ایفا می‌کند و هرچقدر بیشتر اندازه نانوذرات PbS پوشش داده شده با PVA کمتر بشه، زمینه PVA رشد نانوذرات را متوقف می‌کند.

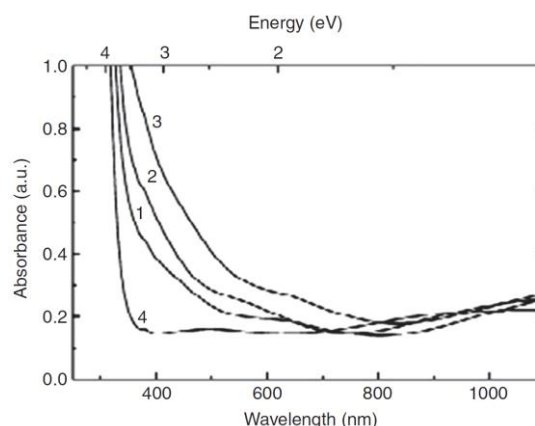
نانواکسیدها به عنوان نانوپرکننده‌ها

اکسیدهایی مثل نانوذرات TiO_2 ، SnO_2 ، ZnO و سایر موارد به طور گسترده به عنوان پرکننده‌های نانو در زمینه‌های پلیمری برای افزایش جذب UV و شفافیت نوری استفاده می‌شوند. در چنین مطالعاتی، طیف‌سنجی UV-Vis یک روش توصیف ضروری برای ارزیابی خواص نوری PMC است.

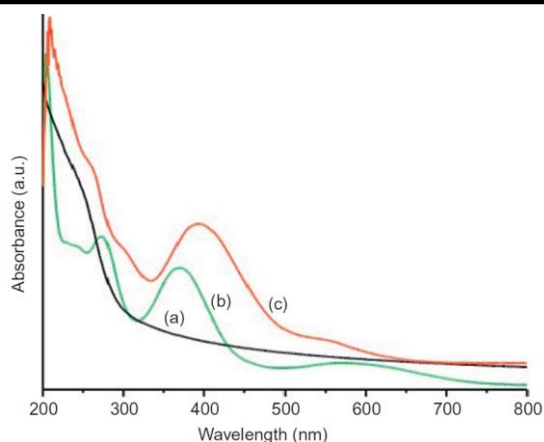
خواص نوری نانوکامپوزیت پلی‌وینیلیدن‌فلوئورید (PVDF)- ZnO بررسی شده است. تغییر در شکاف نوار نوری PMC پس از اضافه کردن نانوذرات ZnO با استفاده از طیف‌سنجی UV-Vis توسط تیندولیا و گاور بررسی شد [۹]. در شکاف نوار نوری و انرژی فعال‌سازی نوری کاهش محسوس و پیوسته‌ای وجود دارد، در حالی که با افزودن نانوذرات ZnO به پلیمر، افزایشی در ضریب شکست دیده می‌شود. علاوه بر این، ویژگی‌های جذب UV زمینه پلیمری با نانوذرات و بدون نانوذرات ZnO هم با استفاده از طیف جذبی در ناحیه UV مورد بررسی قرار گرفت. این کامپوزیت بخاطر ظرفیت جذب بالای نانوذرات ZnO در زمینه پلیمری، در محافظت از اشعه ماوراء بنفش بسیار مؤثر است. طیف UV-Vis نشان‌دهنده جذب محدود UV توسط PVDF است که با اضافه کردن ZnO این مورد بیشتر می‌شود. وقتی که محتوای ZnO برابر با ۹ درصد وزنی است، مقادیر بالاتر جذب UV در ناحیه بین ۳۰۰ تا ۴۰۰ نانومتر به دست آمد (شکل ۴).

دو ماتریس پلیمری PS و PMMA بر خواص نوری نانوبلورهای CdS طبیعی تأثیری ندارند. به جز کاهش جزئی در شفافیت نوری در فیلم‌های پلیمری، طیف‌های جذب نوری CdS در محلول و فیلم‌ها یکسان است. بنابراین، نتیجه گرفته می‌شود که پلیمرهای PS و PMMA فقط به عنوان تثبیت‌کننده برای نقاط کوانتومی عمل می‌کنند.

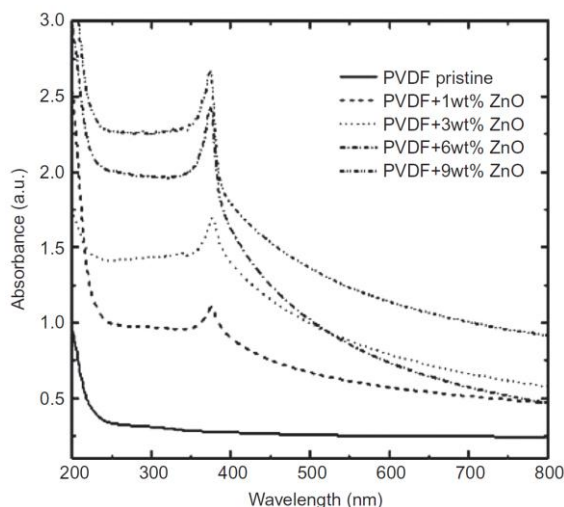
نانوذرات PbS نیز نمونه جالبی از نیمه‌رساناهای با باندگپ متغیر هستند. در حالت توده‌ای، باندگپ PbS حدود ۰٫۴۱ eV است، اما در مقیاس نانومتری، این مقدار به چند الکترون‌ولت افزایش می‌یابد. به همین دلیل، PbS در حالت حجیم تمام طیف مرئی را جذب کرده و سیاه به نظر می‌رسد، اما کاهش اندازه ذرات، رنگ آن را از سیاه به قهوه‌ای تیره و نهایتاً به رنگ قرمز روشن تغییر می‌دهد. Reisfeld نانوذرات PbS را با روش سل-ژل درون شیشه پراکنده کرده و نتایج نشان داده‌اند که با کاهش اندازه ذرات، طیف UV-Vis آن‌ها دچار جابجایی آبی می‌شود (شکل ۳-a) [۶]. همچنین، محاسبات باندگپ از طیف جذب نشان داده‌اند که با کاهش اندازه ذرات PbS، باندگپ از ۱٫۴۲ eV به ۱٫۹۲ eV افزایش می‌یابد (شکل ۳-b). مطالعات توسط Lim و همکارانش بر روی خواص فوتولومینسانس PbS در پلیمر PS نشان داده‌اند که این نانوکامپوزیت‌ها PL را در ناحیه مادون قرمز (IR) نشان می‌دهند و شدت لومینسانس با کاهش اندازه ذرات PbS افزایش می‌یابد [۷]. شکل ۲ طیف جذب نوری نانوذرات ZnO ساخته شده با شعله که نشان‌دهنده تغییر رنگ آبی مرتبط با کاهش اندازه کریستالیت است.



شکل ۳. طیف جذبی نانوبلورهای PbS با غلظت ۲۰٪ که در دماهای (۱) ۲۰۰، (۲) ۲۵۰، (۳) ۳۰۰ درجه سانتیگراد و (۴) زیر لایه زیرکونیا بازپخت شده‌اند. [۶]



شکل ۵. طیف‌های UV-Vis مربوط به (الف) SnO₂، (ب) PANI، و (ج) نانوکامپوزیت‌های PANI/SnO₂ [۱۰]



شکل ۴. طیف جذبی UV-Vis مربوط به PVDF خالص و نانوکامپوزیت‌های PVDF ZnO [۹].

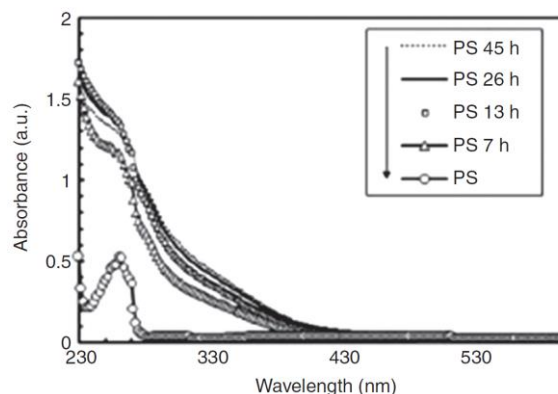
نوار جذب نوری در محدوده‌ی ۲۰۰ تا ۳۰۰ نانومتر که ناشی از سیستم مزدوج و نوار π -پولارون در محدوده‌ی ۵۰۰ تا ۷۵۰ نانومتر است، به تدریج در طیف نانوکامپوزیت‌ها محو می‌شود و در عوض، یک نوار جدید در اطراف ۴۰۰ نانومتر ظاهر می‌شود. این نوار جذبی در ۴۰۰ نانومتر مربوط به برانگیختگی الکترون از بالاترین اوربیتال مولکولی اشغال شده (HOMO) در ساختار بنزنوئیدی به پایین‌ترین اوربیتال مولکولی خالی (LUMO) در ساختار حلقه‌ی کینوئیدی موضعی و دو اتم نیتروژن ایمینی اطراف آن در فرم پایه امرالدین پلی‌انیلین (PANI) نسبت داده می‌شود (شکل ۵-۳). علاوه بر این، زمانی که نانوذرات اکسید قلع (SnO₂) در زمینه پلی‌انیلین پراکنده می‌شوند، تغییر چشمگیری در طیف جذب نوری مشاهده می‌شود. جابه‌جایی طیف جذب به سمت طول‌موج‌های بالاتر (red shift) می‌تواند به دلیل تعامل موفقیت‌آمیز نانوذرات فلزی با زنجیره‌ی پلیمر باشد. ویژگی‌های خاص طیف جذب نوری نشان می‌دهد که نانوکامپوزیت PANI/SnO₂ در حالت رسانا قرار دارد.

نانوذرات TiO₂ در زمینه‌های پلیمری، بهترین گزینه‌ها برای ساخت فیلترهای فرابنفش (UV) شفاف و مواد با ضریب شکست بالا هستند. همچنین، نانوذرات TiO₂ درون زمینه پلیمر باعث تسریع در تخریب فوتوکاتالیستی ترکیب می‌شوند. تخریب فوتوکاتالیستی در فاز جامد پلاستیک پلی‌استایرن (PS) با استفاده از TiO₂ به عنوان کاتالیست، تحت شرایط محیطی و با تابش نور فرابنفش، توسط جاله و همکارانش بررسی شده است [۱۱]. آن‌ها فیلم‌های نازک نانوکامپوزیت PS-TiO₂ را با روش spin coating از محلول PS که نانوذرات TiO₂ در آن با همزدن مکانیکی پخش شده بودند، تهیه کردند. از طیف‌سنجی UV-Vis برای دنبال کردن

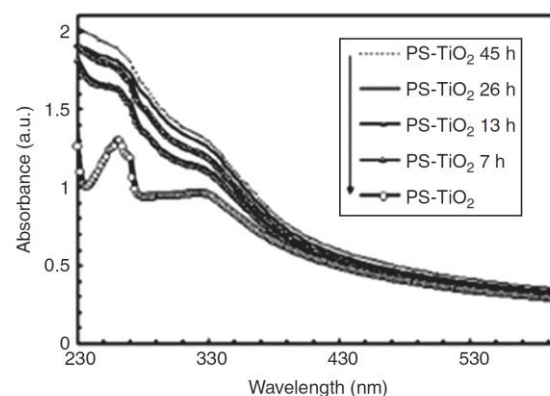
آلام و همکاران نانوکامپوزیت هیبریدی پلی‌انیلین (PANI)/اکسید قلع (SnO₂) را به روش فرآیند هم رسوبی تهیه کردند [۱۰]. برای بررسی خواص نوری این نانوکامپوزیت سنتز شده، از طیف‌سنجی فرابنفش-مرئی (UV-Vis) استفاده شده که شکل ۵ نتیجه طیف جذب نوری نانوکامپوزیت‌های PANI/SnO₂ و PANI، SnO₂ را در ناحیه مرئی نشان می‌دهد. نانوذرات SnO₂ جذب قوی در ناحیه نور UV نشان می‌دهند (شکل ۵-۳) و PANI سه باند جذبی مشخص در طول موج‌های ۲۷۴، ۳۷۰ و ۵۷۳ نانومتر نشان می‌دهد که به ترتیب به سیستم‌های حلقه مزدوج π - π ، گذار پولارون- π و π -پولارون بنزنوئید به کینوئید اکسیتونیک از پایه زمردین نسبت داده می‌شوند (شکل ۵-۲). باند جذبی حدود ۲۰۰ تا ۳۰۰ نانومتر به دلیل سیستم مزدوج و باند π -پولارون حدود ۵۰۰ تا ۷۵۰ نانومتر به تدریج در طیف نانوکامپوزیت‌ها ناپدید شدند و یک باند جدید حدود ۴۰۰ نانومتر پدیدار شد. نوار جذب در طول موج ۴۰۰ نانومتر به برانگیختگی از بالاترین اوربیتال مولکولی اشغال شده بنزنوئید به پایین‌ترین اوربیتال مولکولی اشغال نشده حلقه کینوئید موضعی و دو نیتروژن ایمین اطراف در فرم پایه زمردین PANI نسبت داده می‌شود (شکل ۵-۳). علاوه بر این، هنگامی که نانوذرات اکسید قلع در ماتریس PANI پراکنده می‌شوند، تغییر قابل توجهی در طیف جذب اندازه‌گیری می‌شود. تغییر جهت قرمز گذار جذب به طول موج بالاتر ممکن است به دلیل برهمکنش موفقیت‌آمیز نانوذرات فلزی با زنجیره پلیمری باشد. ویژگی‌های مشخصه طیف جذب نشان می‌دهد که نانوکامپوزیت PANI/SnO₂ در حالت رسانا قرار دارد.

تجاری از آن‌ها را محدود کرده است. برای پراکنده‌سازی این مواد در محیط‌های مختلف، روش‌های متعددی مورد بررسی قرار گرفته است. یکی از این روش‌ها استفاده از زمینه‌های پلیمری مناسب برای پراکنده کردن نانومواد کربنی است. این پلیمرها با استفاده از برهم‌کنش‌های غیر کووالانسی به سطح چارچوب کربنی متصل می‌شوند و از تجمع آن‌ها جلوگیری کرده و پراکندگی را بهبود می‌بخشند. کوپلیمرهای بلوکی کوئوگه مانند پلی(۳-هگزیل تیوفن) (P3HT) به دلیل برهم‌کنش π - π بین چارچوب کربنی نانولوله‌ها یا گرافن‌ها و سیستم کوئوگه‌ی پلیمر رسانا، به طور گسترده به کار می‌روند [۱۲]. کوپلیمر پلی(۳-هگزیل تیوفن)-بلوک-پلی‌استایرن (P3HT-b-PS) یکی از پخش‌کننده‌های پلیمری مؤثر در کلوفرم برای نانولوله‌های کربنی تک‌جداره (SWCNTs) و چندجداره (MWCNTs) است. هرچه برهم‌کنش π - π بین بلوک P3HT و نانولوله‌ها قوی‌تر باشد، پراکندگی نانولوله‌ها در کلوفرم بیشتر خواهد بود. طیف‌سنجی UV-Vis می‌تواند به خوبی برای بررسی میزان این برهم‌کنش بین پلیمر و نانولوله‌های کربنی استفاده شود. طیف جذب نوری P3HT-b-PS/SWCNT پراکند شده در مقایسه با محلول P3HT-b-PS و حالت جامد آن در شکل‌های a-25 و b-25 آورده شده‌اند. پلیمر بلوکی P3HT-b-PS در کلوفرم یک باند جذبی در طول موج ۴۵۴ نانومتر و در حالت جامد سه قله جذبی در طول موج‌های ۵۱۳، ۵۶۰ و ۶۰۴ نانومتر از خود نشان می‌دهد. این تغییرات به دلیل افزایش همسطحی (coplanarity) و گسترش سیستم مزدوج π در بلوک رسانای پلیمر در حالت جامد رخ می‌دهد (شکل ۸-a).

روند تخریب فوتوکاتالیتی به طور مؤثری استفاده شده است. طیف جذب نوری فیلم‌های PS و نانوکامپوزیت PS-TiO₂ با ضخامت‌های مشابه و زمان‌های تابش متفاوت در بازه‌ی طول موج ۲۳۰ تا ۶۰۰ نانومتر در شکل‌های ۶ و ۷ نشان داده شده‌اند. افزایش جذب نوری در فیلم PS-TiO₂ ناشی از جذب نور فرابنفش توسط نانوذرات TiO₂ است. روند تغییرات جذب در تمام طول موج‌های بررسی شده یکسان است (شکل ۷). تغییرات جذب نوری در نانوکامپوزیت‌های فوتو-تخریب شده، به مراتب بیشتر از نمونه‌های PS خالص است که تحت شرایط مشابه در معرض نور قرار گرفته‌اند.



شکل ۶. طیف‌های UV-Vis فیلم PS تحت تابش UV به مدت ۰، ۷، ۱۳، ۲۶ و ۴۵ ساعت [۱۱].



شکل ۷. طیف‌های UV-Vis فیلم PS-TiO₂ تحت تابش UV به مدت ۰، ۷، ۱۳، ۲۶ و ۴۵ ساعت [۱۱].

۶,۳,۴ نانومواد پایه کربنی به عنوان نانوپراکنده‌ها

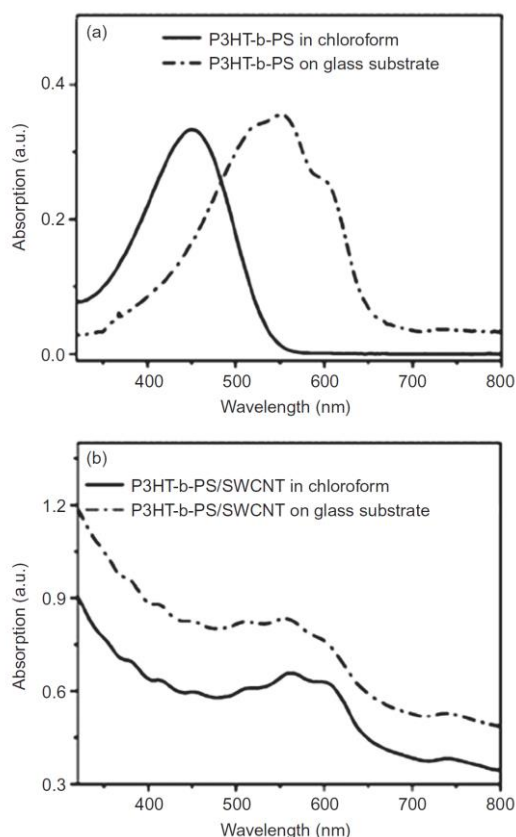
نانومواد کربنی به عنوان نانوپراکنده نانولوله‌های کربنی (CNTs) و گرافن‌ها، دو دسته از نانومواد کربنی مهم از نظر فناوری هستند که انتظار می‌رود در آینده‌ای نزدیک، انقلابی در زمینه‌های الکترونیک و انرژی ایجاد کنند. با این حال، حل نشدن و دشواری در فرایند دهی این مواد در حلال‌ها و زمینه‌های معمول، استفاده

با عملکرد عالی تولید شود. برهمکنش سینرژستیک (همکاری تقویت شده) بین این دو نانوپرکننده با استفاده از تکنیک طیفسنجی مرئی-فرابنفش (UV-Vis) مورد بررسی قرار گرفته است. در این پژوهش، دو نوع نانوپرکننده شامل اکسید گرافن احیاشده (r-GO) و نانولوله های کربنی اصلاح شده (t-CNTs) درون پلیمر پراکنده شده‌اند تا یک نانوکامپوزیت پلیمری با عملکرد عالی تولید شود. برهمکنش سینرژستیک (همکاری تقویت شده) بین این دو نانوپرکننده با استفاده از تکنیک طیفسنجی مرئی-فرابنفش (UV-Vis) مورد بررسی قرار گرفته است.

طیف های مرئی-فرابنفش (UV-Vis) ورق های اکسید گرافن (GO)، ورق های اکسید گرافن احیاشده (r-GO)، نانولوله های کربنی اصلاح شده (t-CNTs) و هیبریدهای G-CNT در شکل ۹ نشان داده شده‌اند. نانولوله های کربنی اصلاح شده (t-CNTs) یک باند پهن در 245 cm^{-1} از خود نمایش می‌دهند که ناشی از گسترش سیستم مزدوج π در چارچوب ساختاری نانولوله های کربنی (CNT) است.

ورقه های اکسید گرافن (GO) دو قله در ۲۲۸ و ۳۰۰ نانومتر از خود نشان می‌دهند که به ترتیب ناشی از گذار $\pi-\pi^*$ (انتقال الکترونی بین اوربیتال های π پیوندهای کربن-کربن آروماتیک) و گذار $n-\pi^*$ (انتقال الکترونی از اوربیتال غیرپیوندی اکسیژن به اوربیتال π پیوندهای کربن-اکسیژن) هستند. زمانی که ورقه های GO در حضور نانولوله های کربنی اصلاح شده (t-CNTs) احیا می‌شوند، ورقه های r-GO هیچ قله ای در ناحیه مرئی-فرابنفش نشان نمی‌دهند، در حالی که هیبرید G-CNT (تهیه شده از ترکیب r-GO و t-CNT با نسبت ۱:۱) یک قله در حدود ۲۵۰ نانومتر مشابه نانولوله های کربنی خالص (t-CNT) با یک انتقال به سرخ (red shift) جزئی نمایش می‌دهد.

طیف سنجی مرئی-فرابنفش (UV-Vis) نیز برای مطالعه ویژگی های نوری مانند عبور نور، جذب نور و بازتاب در لایه های نازک پلیمری پس از افزودن خاک های رسی مانند مونت موریلونیت [۱۴]، بنتونیت، اسمکتیت، هکتوریت و هالوژیت به عنوان نانوپرکننده ها استفاده می‌شود. پلیمرهایی که به طور گسترده در چنین مطالعاتی استفاده می‌شوند عبارتند از پلی متیل متاکریلات (PMMA) [۱۵]، پلی وینیلیدن فلوراید (PVDF) پلی لاکتید [۱۴] و سایر زمینه های پلیمری مشابه.



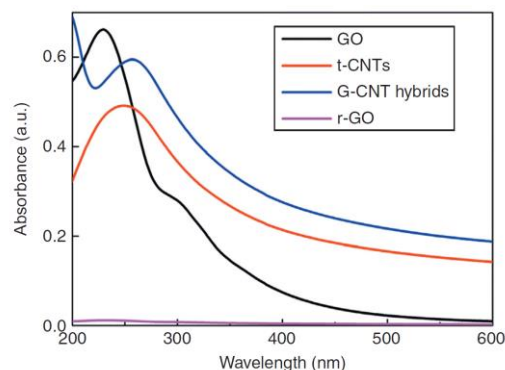
شکل ۸ طیف های UV-Vis مربوط به: (الف) P3HT-b-PS در کلروفرم و یک فیلم ریخته گری شده روی زیرلایه شیشه ای؛ (ب) P3HT-b-PS/SWCNT (۲:۱) در کلروفرم و یک فیلم ریخته گری شده روی زیرلایه شیشه ای [۱۲].

طیف های UV-Vis از P3HT-b-PS پراکنده شده همراه با نانولوله های کربنی تک دیواره (SWCNT) در محلول و حالت جامد، مشابه طیف مربوط به حالت جامد پلیمر P3HT-b-PS است. طیف به دست آمده در شکل ۸-b، سه قله جذبی در طول موجهای ۵۱۳، ۵۶۰ و ۶۰۴ نانومتر را نشان می‌دهد. نتایج حاکی از آن این است که بلوک P3HT به سطح نانولوله های کربنی (CNT) در یک ساختار هم سطح متصل می‌شود و این اتصال، هم در حالت محلول و هم در حالت جامد (که از طریق خشک کردن حلال به دست می‌آید)، دست نخورده باقی می‌ماند.

به طور مشابه، ژانگ و همکاران، کامپوزیت PVA حاوی هیبریدهای اکسید گرافن احیاشده (r-GO) و نانولوله های کربنی چنددیواره اصلاح شده با اسید (t-CNT) که با نام مخفف G-CNT شناخته می‌شود) را با استفاده از روش ریخته گری آبی ساده تهیه کرده‌اند [۱۳]. در این پژوهش، دو نوع نانوپرکننده شامل اکسید گرافن احیاشده (r-GO) و نانولوله های کربنی اصلاح شده (t-CNTs) درون پلیمر پراکنده شده‌اند تا یک نانوکامپوزیت پلیمری

۵. منابع

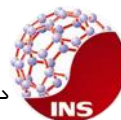
- [1] Ebrahimi F, Dabbagh A. A comprehensive review on modeling of nanocomposite materials and structures. *Journal of Computational Applied Mechanics*. 2019 Jun 1;50(1):197-209.
<https://doi.org/10.22059/jcamech.2019.282388.405>
- [2] Smith AM, Gao X, Nie S. Quantum dot nanocrystals for in vivo molecular and cellular imaging. *Photochemistry and photobiology*. 2004 Nov;80(3):377-85.
<https://doi.org/10.1111/j.1751-1097.2004.tb00102.x>
- [3] Mädler L, Stark WJ, Pratsinis SE. Rapid synthesis of stable ZnO quantum dots. *Journal of Applied Physics*. 2002 Dec 1;92(11):6537-40.
<https://doi.org/10.1063/1.1518132>
- [4] Wu XC, Bittner AM, Kern K. Synthesis, photoluminescence, and adsorption of CdS/dendrimer nanocomposites. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2005 Jan 13;109(1):230-9.
<https://doi.org/10.1021/jp046072k>
- [5] Tamborra M, Striccoli M, Comparelli R, Curri ML, Petrella A, Agostiano A. Optical properties of hybrid composites based on highly luminescent CdS nanocrystals in polymer. *Nanotechnology*. 2004 Feb 27;15(4):S240.
<https://doi.org/10.1088/0957-4484/15/4/023>
- [6] Reisfeld R. Nanosized semiconductor particles in glasses prepared by the sol-gel method: their optical properties and potential uses. *Journal of Alloys and Compounds*. 2002 Jul 17;341(1-2):56-61.
[https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(02\)00059-2](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(02)00059-2)
- [7] Lim WP, Low HY, Chin WS. IR-luminescent PbS-polystyrene nanocomposites prepared from random ionomers in solution. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2004 Sep 2;108(35):13093-9.
<https://doi.org/10.1021/jp048178l>
- [8] Hammad TM, Salem JK, Kuhn S, Shanab NM, Hempelmann R. Surface morphology and optical properties of PVA/PbS nanoparticles. *Journal of Luminescence*. 2015 Jan 1;157:88-92.
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2014.07.009>
- [9] Indolia AP, Gaur MS. Optical properties of solution grown PVDF-ZnO nanocomposite thin films. *Journal of Polymer Research*. 2013 Jan;20(1):43.
<https://doi.org/10.1007/s10965-012-0043-y>
- [10] Alam M, Ansari AA, Shaik MR, Alandis NM. Optical and electrical conducting properties of Polyaniline/Tin oxide nanocomposite. *Arabian Journal of Chemistry*. 2013 Jul 1;6(3):341-5.
<https://doi.org/10.1016/j.arabj.2012.04.021>
- [11] Jaleh B, Madad MS, Tabrizi MF, Habibi S, Golbedaghi R, Keymanesh MR. UV-degradation effect on optical and surface properties of polystyrene-TiO2



شکل ۹. طیف‌های جذبی UV-Vis مربوط به مایع رویی صفحات GO، t-CNT، r-GO و هیبریدهای G-CNT (۱:۱) [۱۳]

۴. نتیجه گیری

طیف‌سنجی UV-Vis ابزاری اساسی برای توصیف خواص نوری نانوکامپوزیت‌های پلیمری حاوی نانومواد مبتنی بر کربن (مانند گرافن یا CNTها)، نانواکسیدها و نانوبلورهای نیمه‌رسانا است. این روش، ارزیابی کمی ویژگی‌های جذب نور را امکان‌پذیر می‌کند و به محققان این امکان را می‌دهد تا پارامترهای حیاتی مانند انرژی شکاف باند برای نانواکسیدها و نیمه‌رساناها را تعیین کنند و اثرات حالت پراکندگی و غلظت نانومواد کربنی را بر شفافیت یا جذب ارزیابی کنند. این تکنیک مستقیماً گذارهای الکترونیکی را بررسی می‌کند و نحوه تعامل نانوفیلرها با ماتریس پلیمری و فوتون‌ها را آشکار می‌کند و در نتیجه تجزیه و تحلیل پدیده‌هایی مانند محافظت در برابر اشعه ماوراء بنفش توسط نانواکسیدها، اثرات حبس کوانتومی در نانوبلورهای نیمه‌رسانا و پاسخ‌های نوری قابل تنظیم (مانند نوارهای جذب خاص، پنجره‌های شفافیت) که توسط نانوساختارهای کربنی ایجاد می‌شود را تسهیل می‌کند. با تجزیه و تحلیل طیف‌های جذبی، محققان می‌توانند نوع، اندازه، غلظت و توزیع نانوفیلر در پلیمر را با رفتار نوری حاصل به طور دقیق مرتبط کنند و این امر منجر به طراحی و تنظیم منطقی نانوکامپوزیت‌ها برای کاربردهای کاربردی هدفمند مانند حسگرها، فتولتائیک‌ها، فیلترهای نوری یا پوشش‌های محافظ در برابر اشعه ماوراء بنفش می‌شود.



nanocomposite film. Journal of the Iranian Chemical Society. 2011 Feb;8(Suppl 1):S161-8.

<https://doi.org/10.1007/BF03254293>

[12] Zou J, Liu L, Chen H, Khondaker SI, McCullough RD, Huo Q, Zhai L. Dispersion of pristine carbon nanotubes using conjugated block copolymers. Advanced Materials. 2008 Jun 4;20(11):2055-60.

<https://doi.org/10.1002/adma.200701995>

[13] Zhang C, Huang S, Tjiu WW, Fan W, Liu T. Facile preparation of water-dispersible graphene sheets stabilized by acid-treated multi-walled carbon nanotubes and their poly (vinyl alcohol) composites. Journal of Materials Chemistry. 2012;22(6):2427-34.

<https://doi.org/10.1039/C1JM13921E>

[14] Morlat S, Mailhot B, Gonzalez D, Gardette JL. Photo-oxidation of polypropylene/montmorillonite nanocomposites. 1. Influence of nanoclay and compatibilizing agent. Chemistry of materials. 2004 Feb 10;16(3):377-83.

<https://doi.org/10.1021/cm031079k>

[15] Park JH, Jana SC. The relationship between nano-and micro-structures and mechanical properties in PMMA-epoxy-nanoclay composites. Polymer. 2003 Mar 1;44(7):2091-100.

[https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(03\)00075-2](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(03)00075-2)