# Applied Research in Chemical - Polymer Engineering

Vol. 5, No.3 page 39-55 ,fall 2021

# key words

ZnO nanoparticles

polyaniline

naphthalene

donor-acceptor

band gap energy

# Synthesis and investigation of low band gap energy donor-acceptor polyaniline

#### Moheyeddin Gholizadeh Ghaleh-Aziz<sup>1</sup>, Reza Najjar<sup>\*1</sup>, Mirghasem Hosseini<sup>2</sup>

1) Polymer Research Laboratory, Faculty of Chemistry, University of Tabriz, 5166616471, Tabriz, Iran

2) Electrochemistry Research Laboratory, Department of Physical Chemistry, Faculty of Chemistry, University of Tabriz, 5166616471 Tabriz, Iran

# Abstract

**Research subject:** Solar cells has gained a great attention as a green, renewable and cheap energy resources. To overcome the challenging technical problems and improve their competitiveness with silicone solar cells, the design, synthesis and development of new materials with engineered band gap energies has found an undeniable importance.

**Research approach:** Herein, a polymer with donor-acceptor structure based on polyaniline grafted to ZnO nanoparticles at one end and naph-thalene moiety at the other end of chains was synthesized , and their chemical structure, composition, morphology, optical and electrochemical properties were investigated. The chemical structure of the materials were analyzed by FT-IR and <sup>1</sup>H NMR spectroscopies. The organic and inorganic contents of materials were determined by thermal gravimetric analysis (TGA) and atomic absorption spectroscopy (AAS) techniques. The morphology and size of nanoparticles were observed by scanning electron microscopy (SEM). The optical and electrical band gap energy of the samples were measured by ultraviolet visible-diffuse reflectance (UV-Vis-DRS) spectroscopy and cyclic voltammetry (CV) diagrams.

Main results: The chemical structure of designed materials was successfully confirmed by the results of FT-IR and 1H NMR spectra. TGA and AAS analysis indicated that the synthesized final material is contained about 10% of ZnO and 90% of organic parts including toluene-2,4-diisocyanate, 2,4-diaminotoluene, polyaniline and naphthalene groups. An almost highly uniform spherical nanoparticles with sizes about 70 nm were observed by SEM images. UV-Vis-DRS spectroscopy and CV diagrams revealed that by grafting ZnO nanoparticles and naphthalene moiety to the polyaniline chain ends, the optical and electrical band gap energy of the sample are lowered to 1.19 and 0.95 eV, respectively. It was concluded that the grafted groups to chain ends increase the length of conjugated system, lowering the energy level of lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) and increasing the energy level of highest occupied molecular orbital (HOMO). Detailed analysis of CV diagrams indicated that the effect in lowering of LUMO has been a bit more pronounced than the increasing of HOMO energy level.

\*To whom correspondence should be addressed: najjar@tabrizu.ac.ir

یژو،ش می کاربردی پ مہندسی شیمی - پلیمر

فصلنامه علمی – پژوهشی بین رشته ای سال پنجم، شماره ۳، نسخه ۱ پاییز ۱۴۰۰ ، صفحه ۵۵–۳۹

سنتز و بررسی پلی آنیلین دهنده-گیرنده با انرژی گافِ نوار پایین

محى الدين قليزاده قلعه عزيز'، رضا نجار'\*، ميرقاسم حسينى'

۱) تبریز – بلوار ۲۹ بهمن، دانشگاه تبریز، دانشکده شیمی، آزمایشگاه مبانی شیمی پلیمر، کدپستی (۱ ۵۱۶۶۶۱۶۴۷۱

۲) تبریز – بلوار ۲۹ بهمن، دانشگاه تبریز، دانشکده شیمی، آزمایشگاه پژوهشی الکتروشیمی، کدپستی ۵۱۶۶۶۱۶۴۷۱



در این کار پژوهشیی پلیمیر با ساختار گروههای دهنده-گیرنده حاصل از یلیآنیلین متصل به نانوذرات اکسیدروی (Zn0) در یک انتها و گروه نفتالن در انتهای دیگر زنجیر سنتز، و ساختار و ترکیب شیمیایی، ریختار محصول و نیےز خصوصیات نےوری و الکتروشیمیایی آن مورد بررسی قرار گرفته است. ساختار شيميايي تركيبات سنتزشده بهكمك روشهاي طيفسنجي فروسرخ تبديل فوريه (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FT-IR)، رزونانس مغناطیسے هستهای (H NMR ,Nuclear Magntic Resonounce)، و ترکیب درصد اجزاى آلى و معدني أن توسط روش هاى تجزيه وزنسنجي گرمايي (AAS) و طيفسنجي جـذب اتمـي (Thermal Gravimetric Analysis, TGA)، به صورت ۱۰ درصد بخش معدنی و ۹۰ درصد بخش آلی تعیین شده است. ثبت تصاويـر ميكروسـكوپ الكترونـي پويشـي (,Scanning Electron Microscopy SEM) نشان داده که نمونه دارای ذرات با ریختار کروی و اندازه حدود ۷۰ نانومتر است. طیفسنجی فرابنفش-مرئی بازتابش نفوذی و بررسی رفتار الکتروشیمیایی نمونه ها با استفاده از روش ولتامتری چرخهای (CV) نشان داده که با اتصال گروههای نفتالن و نانوذرات ZnO به دو انتهای زنجیرهای یلی آنیلین گاف نوار انرژی نوری و الکتریکی نمونه ها بهترتیب به ۱/۱۹ و ۰/۹۵ الکترونولت کاهـش پيـدا کـرده اسـت کـه بـه اثـر ايـن گروههـا در افزايـش طـول سـامانه مـزدوج، كاهـش سـطح انـرژى پايينتريـن اوربيتـال مولكولـي اشـغال نشده (LUMO) و افزایش سطح انرژی بالاترین اوربیتال مولکولی اشغال شده (HOMO) نسبت داده می شود. بررسی نمودار های CV نشان داده که اثر این گروهها در کاهـش سـطح انـرژی اوربیتـال LUMO کمـی بیشـتر از اثـر آنهـا در افزایےش سے انے رژی اور بیتال HOMO اسےت.

کلمـات کلیـدی					
نانوذرات ZnO					
پلی آنیلین					
نفتالن					
دهنده-گیرنده					
اندې گاف نوار					

«مسئول مكاتبات: najjar@tabrizu.ac.ir

#### ۱ مقدمه

سلولهای خورشیدی آلی به عنوان گزینه مناسبی برای منابع انرژی سبز و تجدید پذیر ارزان قیمت مطرح شدهاند. در سالهای اخیر با شناخت فرایندهای فوتو-فیزیکے درگیے در این سامانہ ھا و با توسعہ مواد جدید با سطوح مهندسی شده انرژی، طراحی و کنترل ریختار لایه فعال نوری و رفع مشکلات فنی موجود و توسعه فرایندهای جدید تولید و تجاری سازی، این سلولها به طور قابل توجهی پیشرفت و توسعه پیدا کرده [۱] و قابلیت رقابت پذیری این سامانهها در مقایسه با سلولهای خورشیدی سیلیکونی در حال افزایش است [۲، ۳]. در این میان پلیمرهای مزدوج دهنده-گیرنده ((Donor-acceptor (D-A) conjugated polymers (CPs) [۴] به دلیل ویژگی های خاص خود از جمله انرژی گاف نوار پایین، قابلیت تنظیم سطوح LUMO و HOMO و تحرک بالای حامل های بار در آنها [۵، ۶]، توجه زیادی را علاوه بر کاربردهای مختلف در زمینه اپتو-الکتریکی مانند ترانزیستورهای اثر میدان آلی (-Organic Field (Effect Transistors (OFETs)) [۷] و حسـگرهای متنـوع [۸]، بـه عنـوان مـاده پایـه در سـلولهای خورشـیدی آلے و پلیمری (Polymer Solar Cells (PSCs)) بے خـود جلـب کردهانـد [۱۱،۱۰،۹]. بـرای بهبـود عملکـرد پلیمرهای مزدوج دهنده-گیرنده، کارهای موفق مختلفی در مهندسی مولکولی انجام شده است [۱۲]. اغلب تلاشها در این زمینه به ایجاد و توسعه واحدهای جدید دهنده یا تنظیم دقیق ساختار واحدهای دهنده متمرکز شده است. پلیمرهای هادی یا مزدوج دارای سامانه الكترون π غيرمستقر در طول زنجير خود هستند كـه از جملـه متداول تريـن أنها پلي أنيليـن، پلي پيرول [۱۳] و پلی تیوفن [۱۴] است. از میان این پلیمرها کـه بـا اسـتفاده از روشهـای مختلـف شـیمیایی [۱۵] و الكتروش\_يميايي [16، ١٧] س\_نتز مىش\_وند، پلىآنيلي\_ن به دلیل دارا بودن خصوصیاتی از قبیل سهولت سنتز، قیمت ارزان و پایداری محیطی بالا مورد توجه بیشتری قرار گرفته است. سازوکار رسانش در این پلیمرها بدین صورت است که با افزایش طول سامانه مزدوج و نزدیک ترشدن سطح انرژی اوربیتالهای HOMOو LUMO به هم و غیرمستقر شدن پیوندها، انرژی گاف نوار کاهش یافته و انتقال بار در سامانه راحت تر می شود. مقدار انرژی گاف نوار بسته به قوی و ضعیف بودن بخش های دهنده و گیرنده و نیز رسانایی پلیمر بهبود مییابد. از ميان واحدهاى متداول مورد استفاده بهعنوان پذيرنده، آروماتیکهای چند حلقهای، به دلیل ساختارهای صلب و مسطح خود، واحدهای سازنده امیدبخشی برای استفاده در پلیمرهای مزدوج دهنده-گیرنده به حساب میآیند [۱۸]. این واحدها همچنین عملکرد خوبی در افزایش برهم کنشهای بین مولکولی و تحرک حاملهای بار

پلیمرها از خود نشان دادهاند [۱۹، ۲۰].

نانوذرات آکسید روی (ZnO) نیمه رسانای مهمی با انرژی گاف نوار ۳/۲ الکترون ولت به دلیل ویژگیهای کاتالیستی، الکتریکی، پیزوالکتریکی و اپتوالکتریکی منحصربفرد خود مورد توجه و مطالعه گستردهای قرارگرفته است [۲۱]. در سالهای اخیر، کارهای زیادی در تهیه کامپوزیتهای نانوذرات ۲۰٫ [۲۲] یا ZnO در تهیه کامپوزیتهای نانوذرات ۲۰٫ [۳۲] با پلیمرهای هادی برای کاربرد در سلولهای خورسیدی و سنتز پلیمرهای دارای عاملهای گیرنده و دهنده با هدف کاهش انرژی گاف نوار [۲۴] آنها صورت گرفته است.

هدف از انجام این پروژه، سنتز پلیآنیلین متصل شده به مولکول آروماتیک مسطح و غنی از الکترون نفتالن در یک انتهای زنجیر به عنوان دهنده الکترون، و نانوذرات ZnO به عنوان گیرنده الکترون در انتهای دیگر زنجیر است. همچنین اثر این گروهها در افزایش طول سامانه مردوج پلیآنیلین، و نیز تسهیل انتقال بار در سامانه مورد مطالعه قرار می گیرد. ساختار، ترکیب و ریختار مواد تهیه شده با استفاده از روشهای مناسب اثبات شده و خصوصیات نوری و رفتار الکتروشیمیایی آنها برای بررسی قابلیت کاربرد آنها در وسایل الکتریکی مانند ساولهای خورشیدی مورد بررسی قرار داده میشود.

# ۲ بخش تجربی ۲–۱ مواد شیمیایی مورد استفاده

تولوئین-۲، ۴- دی ایزوسیانات (TDI، ۹۹ درصد)، آمونیوم پرسولفات (۹۸ درصد)، استونیتریل (۹۹/۵ درصد)، هیدروکلریک اسید (HCl، ۳۷ درصد وزنی/حجمی)، سولفوریک اسید (۹۸ درصد) از شرکت مرک خریداری و به همان صورت مورد استفاده قرار گرفتند. ۲، ۴-دی آمینوتولوئین (۹۹/۸ درصد)، پیریدین (۹۹/۸ درصد) و سدیم دودسیل سولفات (SDS، ۹۰ درصد) محصول آلدریچ بوده و بدون خالص سازی بیشتر مورد استفاده قرار گرفتند.

دی متیل فرمامید (DMF، مرک، ۹۹/۸ درصد) برای جذب آب روی الک مولکولی ۲/۴ میکرونی نگهداری و مورد استفاده قرار گرفت. نانوذرات ZnO مورد استفاده محصول شرکت Tecnan اسپانیا با اندازه ذرات ۲۰ تا ۳۰ نانومتر بود. آنیلین (مرک، ۹۹ درصد) قبل از پلیمری شدن به روش تقطیر در خلأ خالص سازی شد. نفتالن سولفونیل کلراید (مرک، ۹۹ درصد) با استفاده از مخلوط ۱:۱ اترنفت به بنزن به عنوان حلال نوبلور شده و محصول با نقطه ذوب ۲۰ ۳۷ بدست آمد. تولوئن (مرک، ۹۹ درصد)، دی اتیل اتر (مرک، ۹۹ درصد) و تتراهیدروفوران (THF، آلدریچ، ۹۹/۹ درصد) با استفاده از

شدن واکنش پلیمریشدن (شکل ۱) است. پس از آن، مخلوط واکنے شبه ظرف حاوی ۱۰۰ میلی لیتر متانول در حال هم خوردن شدید اضافه شده و سپس رسوبات تشکیل شده صاف و به ترتیب با تولوئن، DMF و آب شستشو داده شد. در پایان، رسوبات به مدت ۱۲ ساعت در گرمخانه خلاً در دمای C° ۵۰ خشک شده و محصول پلیآنیلین با گروہ انتہایے نفتالن با بازدہ ۷۷ درصد ىەدىســت آمــد.

#### ۲-۴ سنتز ZnO-TDI

مطابق روش استفاده شده در منابع علمي [١٣]، در بالن ۵۰ میلی لیتری تحت اتمسفر گاز آرگون ۱ گرم نانوذرات ZnO در ۲۰ میلی لیتر تولوئن خشک پراکنده شده و پس از افزودن ۱ میلی لیتر (۱۲/۵ میلی مول) پیریدین خشک مخلوط واکنش به مدت ۳۰ دقیقه هم زده شد. سیس ۰/۵ میلی لیتر (۳/۴ میلی مـول) TDI بـه مخلـوط واکنـش اضافه شده و به مدت ۲ ساعت تحت اتمسفر گاز آرگون بازروانی شد (شکل ۲). پس از آن، مخلوط واکنش صاف شده و رسوبات روی صافی با تولوئن خشک شستشو

موجـود در منابـع علمـی خشـک شـدند [۲۵].

## ۲-۲ سنتز N–(۳–آمینو-۴–متیل فنیل) نفتالن– ۲–سولفون آميد

طبق روش گزارش شده در منابع علمی [۲۶]، در بالین دودهانیه ۱۰۰ میلیلیتری مقدار ۰/۴۸ گرم (۴/۲ میلیمـول) ۲، ۴- دیآمینـو تولوئـن در حـدود ۲۰ میلیلیتر THF خشک در دمای صفر درجه سانتی گراد تحـت گاز آرگـون حـل و سـپس حـدود ۰/۵ میلیلیتـر (۶ میلیمـول) پیریدیـن بـه آن اضافـه شـد. در قیـف افزاینـده، مقدار ۰/۹ گرم (۴ میلیمول) نفتالن سولفونیل کلراید در ۱۵ میلی لیتر THF خشک حل، و در مدت ۲ ساعت به صورت قطـره قطـره بـه محلـول داخـل بالـن افـزوده شـد. سپس مخلوط واکنے شبه مدت ۲۴ ساعت هم زده شد تا واکنش کامل شود (شکل ۱). پس از خارج کردن حلال واكنش در تبخير كننده چرخان، محصول خام به دست آمده چند بار با آب و محلول سدیم کربنات اشباع شستشو داده شد، و در گرمخانه خلاً در دمای °C و به مـدت ۳ سـاعت خشـک شـد. محصـول N–(۳–



# شکل ۱: واکنش سنتز پلی آنیلین با گروه انتهایی نفتالن Figure 1: Reaction route for the synthesis of polyaniline with naphthalene end group

زرد مایل به قهوهای با بازده ۶۳ درصد بدست آمد.

#### ۳-۲ سنتز پلی آنیلین با گروه انتهایی نفتالن

طبــق روش گــزارش شــده در منابــع علمــى [١٣]، مقــدار ۱/۱ گـرم (۳/۳ میلیمـول) N–(۳–آمینو-۴–متیـل فنیـل) نفتالن-۲-سـولفونآمید در ۵۰ میلی لیتـرHCl یـک مـولار تحت گاز آرگون حل و سپس ظرف واکنش در حمام آب سرد (حدود C<sup>o</sup> ۱۰) قرار داده شد. سیس ۰/۲ گرم (۶/۶ میلیمـول) سـدیم دودسـیل سـولفات (SDS) و ۱/۵ گرم (۶ میلیمول) آمونیوم پرسولفات (APS) به محلول افزوده شده و به مدت یک ساعت هم زده شد[۲۷]. پــس از آن ۲/۷ میلیلیتـر (۳۰ میلیمـول) آنیلیـن حـل شده در ۳۰ میلی لیتر HCl یک مولار به آرامی در مـدت ۳ سـاعت بـه مخلـوط واكنـش افـزوده شـد. مخلـوط واکنــش بــه مــدت ۱۲ سـاعت دیگـر بهــم زده شــده و تغییـر رنـگ محلـول بـه سـبز-تیره نشـان دهنـده کامـل

آمینو-۴-متیل فنیل) نفتالن-۲-سولفون آمید به رنگ داده شد. در پایان، رسوبات بدست آمده به مدت ۶ ساعت در گرمخانه خالاً در دمای <sup>0</sup>C ۶۰ خشک شده و محصول ZnO-TDI با بازده ۷۴ درصد بدست آمد.

## ۲-۵ سنتز پلی آنیلین با گروه انتهایی نفتالن و نانـوذرات ZnO

تھی۔ ایے ترکیے با کمے اصلاح روی روش استفادہ شده در منابع علمی انجام شد [۲۸]. در یک بالن ۱۰۰ میلی لیتری ابتدا حدود ۲۵ میلی لیتر DMF و ۲۱/۱ گرم پلیآنیلین با گروه انتهایی نفتالن ریخته و تحت اتمسفر گاز آرگون به مدت ۴ ساعت هم زده شد. سیس محلول صاف و مقدار جزئی حل نشده باقی مانده روی كاغذ صافي (كه احتمالا پلي أنيلين با جرم مولكولي خیلی بالا هستند) جدا شد. به محلول زیرصافی حاوی پلیآنیلین های با گروه انتهایی نفتالن محلول در DMF، مقدار ۱/۱۲ گرم نانوذره ZnO-TDI و ۱ میلی لیتر (۱۲/۵ میلیمول) پیریدین خشک اضافه شده و مخلوط



شکل ۲: واکنش اتصال نانوذره ZnO-PAni-Naph شکل ۲: واکنش اتصال نانوذره ZnO-PAni-Naph به انتهای زنجیرهای پلی آنیلین و سنتز

نمونهها با دستگاه طیف سنج مدل Bruker Bruker شرکت ۴۰۰ Avance Spectrometer کشور آلمان در ۴۰۰ MHz و از روی قله پروتونهای شیمیایی (δ) برحسب ppm و از روی قله پروتونهای باقی مانده در حلال دوتره مورد استفاده کالیبره شدند. تصاویر SEM نمونهها به وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی (Scanning Electron Microscope, SEM) مدل روبشی Leo 440i ساخت کشورانگلستان ثبت شدند. به دلیل ماهیت غیرقابل انحلال و کدر بودن نمونهها، ثبت طیف فرا بنفش-مرئی (UV-Vis) آنها با استفاده از روش بازتابش نفوذی (DR) و با استفاده از طیف سنج بازتابش واکنــش بـه مـدت ۷۲ سـاعت بازروانـی شـد. بعـد از آن مخلـوط واکنـش صـاف و رسـوبات بـه ترتیـب بـا متانـول، تولوئـن، DMF و آب مقطـر شستشـو داده شـد و تحـت خـلا خشـک شـد. در نهایـت محصـول ZnO-PAni-Naph بـه رنـگ سـرمهای و بـا بـازده ۶۶ درصـد بهدسـت آمـد.

#### ۲-۶ دستگاههای مورد استفاده

طیف FT-IR نمونه ها به وسیله دستگاه طیف سنج فروسرخ مدل Tensor 27 ساخت شرکت Bruker میافت شرکت KBr آلمان و با استفاده از روش تهیه قرص KBr ثبت شدند. طیف های رزونانس مغناطیسی هسته پروتون (H NMR سطح الكترود كار پوشش دهي شد.

۳ نتایج و بحث ۳-۱ بررسی مشخصات طیفی نمونهها N 1-1-۳- آمینو-۴-متیل فنیل)نفتالن-۲-س\_\_\_ولفون آميد در واکنش بین ۲، ۴- دیآمینو تولوئن و سولفونیل کلراید که نوعی واکنے تراکمی است با خروج HCl، محصول N-(۳-آمینو-۴-متیل فنیل)نفتالن-۲-سولفون آمید بدست آمده که طيف FT-IR آن در شکل ۳۵ آورده شده است. نوارهای جذبی موجیود در <sup>۱</sup> ۳۳۸۲ و <sup>۱</sup> ۳۲۵۶ m مربوط به ارتعاشات کششی N-H، نوارهای ظاهر شده در ۱۶۲۲ cm<sup>-۱</sup> و ۱۵۰۷ cm<sup>-۱</sup> مربوط به حبرکات خمشی N-H گروه آمینی بوده و نوار جذبی <sup>۱۰</sup> ۱۳۲۴ مربوط به ارتعاشات کششی نامتقارن S=0 و نوار جذبی موجود در ۱۱۵۶ cm<sup>-۱</sup> مربوط به ارتعاشات کششی متقارن S=0 است. طيف H NMR<sup>۱</sup> سولفون آميد در شکل ۳b، آورده شـده اسـت. در شـکل ۳b قلـه δ = ۲/۳۵ ppm مربـوط بـه پروتون های گروه متیل -CH روی حلقه فنیا، قله موجـود در N-H آمیـدی بـوده مربـوط بـه N-H آمیـدی بـوده

نفوذی مـدل S4100 سـاخت شـرکت Sinco کشـور کـره جنوبے، انجام شد. برای تھیے تصاویر SEM مقدار کمی از نمونــه در روی نگهدارنــده آلومینیومــی کــه در روی آن چسب گرافیتی قرار داده شده بود ریخته شد و سیس با استفاده از دستگاه کندوپاش (sputtring) با لایه نازکے (با ضخامت در حد چند آنگستروم) از طلا یوشش داده شـدند. تجزیـه وزن سـنجی گرمایـی (TGA) نمونههـا با استفاده از دستگاه ساخت شرکت Mettler مدل STAR SW 8.10 انجام شد. برای اندازه گیری میرزان روی موجود در محصولات نهایی با روش طیف سنجی جـذب اتمـى (Atomic Absorption Spectroscopy, AAS) از طیف سنج جنذب اتمنی مندل NovA 400 سناخت شـركت AnalytikJena كشـور آلمـان اسـتفاده شـد. بـراي بررسی رفتار الکتروشیمیایی مواد تهیه شده، از دستگاه PARSTAT 2263 ساخت آمريكا استفاده شد. براي ثبت نمودارهای ولتامتری چرخهای (CV) از سامانه سه الکترودی متشکل از الکترود کار از جنس کرین شیشهای (GC)، الكترود كمكي از جنس Pt و الكترود شاهد /GC AgCl بهره برده شد. برای بررسی رفتار الکتروشیمیایی مواد تھیے شدہ لایے ناز کی از نمونے مورد نظر بر روی



شكل ٣: طيف هاى: ٢٦-١K (a) a) ٢٦-١٢ تركيب ٨-(٣-امينو-٢-متيل فنيل)نفتان-٢-سولفوناميد Figure 3: FT-IR (a) and ¹H NMR (b) spectra of N-(-3amino-4-methylphenyl)naphthalene-2-sulfonamide

و قلـه پروتونهـای ، NH در S = ۶/۵ ppm در شـدهاند. قلـه مربـوط بـه پروتـون متصـل بـه کربـن ، C حلقـه فنيلـی در ۶/۵۳ ppm ۶/۵۳ و ۵ ظاهـر شـده و قلههـای دوتايـی موجـود در ۶/۸۳ ppm و ۶/۷۳ بترتيـب مربـوط بـه پروتونهـای متصـل بـه کربنهـای ۵ و م C حلقـه فنيـل هسـتند. ۷ هيـدروژن حلقـه نفتالـن در ناحيـه ۲/۱۸ ppm تـا ۲/۱۸

۳-۱-۲ پلی آنیلین و پلی آنیلین با گروه انتهایی نفتان طیف FT-IR پلی آنیلین سنتز شده در شکل ۴۵ آورده شده است. در طیف شکل ۴۵ قله '۱۵۷۷ مربوط به ارتعاشات کینوئیدی حلقه فنیلی بوده و نوار جذبی 'm ۱۴۸۶ ارتعاشات بنزوئیدی را نشان میدهد. قله جذب مشخصه ارتعاشات Q=N (ا نشان میدهد. قله جذب است) در '-N۶۹ ال عاهر شده است. جذب مربوط به ارتعاش کششی N-۸ آروماتیک در '-۳۸۱ ۲۰۳ و جذب ارتعاش کششی H-۸ در '-۳۸۱ دیده می شود. قله موجود در '-۸۲۳ دی میشود [۲۹].

متصل شده به انتهای زنجیرهای پلیآنیلین ارتباط داده شده و بهعنوان تاییدی برای انجام واکنش و تشکیل زنجیرهای پلیآنیلین دارای گروه (۳-آمینو-۴-متیل فنیل)نفتالن-۲-سولفونآمید در یک انتهای خود باشد.

#### ZnO-TDI نانوذرات 7-1-۳

طیف TF-IR ترکیب ZnO که مولکولهای TDI به سطح آن پیوند زده شده (ZnO-TDI) در شکل ۵۵ نشان داده شده است. طبق شکل ۵۵ نوار جذبی موجود در <sup>(-</sup>cm ۳۰۲۳ مربوط به ارتعاش کششی H-Dهای آروماتیک است. نوار جذبی حاصل از ارتعاش کششی C=C حلقه آروماتیک در <sup>(-</sup>NA ۵۵ و نوار جذبی مربوط به ارتعاش کششی H-N در <sup>(-</sup>m ۱۵۸۵ و نوار جذبی مربوط به ارتعاش ضعیف موجود در <sup>(-</sup>TO ۹ cm ظاهر شدهاند. نوار جذبی ضعیف موجود در <sup>(-</sup> ۲۰۹ cm طاهر شدهاند. قاهر شده محمد و نوار جذبی قوی و پهن ظاهر شده در <sup>(-</sup> ۲۰۳ ۲۰۹ cm یور از مید و نوار جذبی مربو در <sup>(-</sup> ۲۰۳ مید و نوار جذبی قوی و پهن ظاهر شده در <sup>(-</sup> ۲۰۳ ۲۰۲۹ cm کمشی کربونیا گروه در <sup>(-</sup> ۲۰۳ ۲۰۱۳ مربوط به ارتعاش کششی O-۵ در O-(0=) و نوار جذبی قوی در <sup>(-</sup> ۲۲۷۵ cm



شکل ۴: طیفهای FT-IR a) پلی آنیلین و b) پلی آنیلین با گروه انتهایی نفتالن Figure 4: FT-IR spectra of a) virgin polyaniline and b) polyaniline end-capped with naphtalene

طیف IR -TT پلی آنیلین متصل شده به N-(۳-آمینو-۴-متیل فنیل)نفتالن-۲-سولفون آمید در شکل ۴۵ داده شده است. طیف شکل ۴۵ دقیقا با طیف شاخص مربوط به ارتعاشات کینوئیدی در آ-۲۵۵۸ م ارتعاشات بنزوئیدی در ۲۰ ۱۴۸۳ و نوار جذبی مربوط به ارتعاشات انزوئیدی در ۱۳۰ ۲۰۴۰ و نوار جذبی مربوط به ردو طیف ظاهر شده اند. تفاوت اساسی که در بین طهور نوار جذبی شدیدتر مربوط به ارتعاش کششی دو طیف شاهر در طیف ۴۵ بوده و همچنین اعداد نوارهای جذبی در شکل ۴۵ به طور جزئی به سمت اعداد موجی کوچکتر جابهجا شده اند، که میتواند به مرزوج شدن زنجیرهای پلی آنیلین با TDT و نفتالن

کششی گروه N=C=0 ایزوسیانات است. مقایسه طیف FT-IR ترکیب ZnO-TDI (شکل ۵۵) با طیف نانوذرات ZnO (شکل ۵۵) نشان میدهد که نوار جذبی پهن گروههای هیدروکسیل در ناحیه <sup>(-</sup>TO ۳۴۳۷ مربوط به نانوذرات ZnO با واحدهای ایزوسیانات TDI واکنش داده و مقدار آنها به طور قابل توجهی کاهش پیدا کرده است. علاوه بر این ظهور نوارهای جذبی مربوط به ارتعاشات خمشی –NH- در حدود <sup>(-</sup>TO ۱۶۵۰ و همچنین ارتعاشات کششی آنها در حدود <sup>(-</sup>TO ۳۸۰ در طیف ارتعاشات کششی آنها در حدود <sup>(-</sup>TO ۳۸۰ در طیف یورتانی پس از تشکیل در اثر حرارت درطی بازروانی یورتانی پس از تشکیل در اثر حرارت درطی بازروانی با گروههای ایزوسیاناتی وارد واکنش شده و گروههای

سنتز و بررسی پلی آنیلین دهنده...



b) ZnO-TDI شكل ۵: طيف FT-IR نانوذرات ZnO ( خالص و FT-IR b) ZnO-TDI ( خالص و Figure 5: FT-IR spectra of a) bare ZnO and b) ZnO-TDI nanoparticles

TnO-PAni-Naph نانوذرات Aaph -0.7 طیف FT-IR پلیآنیلین متصل شده به N-(۳-آمین-e+ متیل فنیل)نفتالن-۲-سولفون آمید در یک انتها و نانوذرات 2nO در انتهای دیگر، ZnO-PAni-Naph در شکل ۶ به همراه طیف TT-IR ترکیب ZnO-TDI در شکل ۶ برای سهولت مقایسه آورده شدهاند. طبق شکل ۶ واحدهای TDI که در حدود ۲۰۰ توار جذبی مربوط به از بین رفته و در طیف ترکیب ۲۵۰ تاها مر شدهاند از بین رفته و در طیف ترکیب ۲۵۰ ماهر وار جذبی مربوط به ۲۲۵۰ دان، در طیف شکل ۶ مربوط به ۲۲۵۰ دان، در طیف شکل ۶ مشاهده می شوند. این مشاهدات به طور واضح واکنش مشاهده می شوند. این مشاهدات به طور واضح واکنش مشاهده می شوند. این مشاهدات به طور واضح واکنش مناوذرات ZnO-TDI با پلیآنیلین با انتهای گروه نفتالن

#### ۲-۳ بررسی ریختار نمونهها





b) ZnO-PAni-Naph ، و ZnO-TDI، فكل ۶: طيف FT-IR a) نانوذرات Figure 6: FT-IR spectra of a) ZnO-TDI and b) ZnO-PAni-Naph nanoparticles



d،e) ZnO-PAni-Naph و b،c) ZnO-TDI فكل 3) ZnO نانوذرات: SEM ينكل 4: تصاوير SEM ico znO-PAni-Naph و figure 7: SEM micrographs of a) bare ZnO, b) ZnO-TDI and c) ZnO-PAni-Naph nanoparticles

است.

# ۳–۳ اندازه گیری مقدار ZnO نمونه ها مقدار ZnO موجود در نمونه های تهیه شده با استفاده از روش TGA و همچنین طبیف سینچی چیذب اتمینی

از روش TGA و همچنین طیف سنجی جندب اتمی (AAS) تعیین شده است. برای این منظور رفتار حرارتی نمونههای نانوذرات خالص ZnO، ZnO-TDI و ZnO-PAni-Naph با استفاده از روش TGA مورد بررسی قرار گرفته و نمودارهای TGA مربوطه در شکل ۸ نشان داده شده است. با توجه به نمودار TGA نانوذرات ZnO

Naph در شکل ۷۵ و ۷۷ نشان میدهند که با اتصال زنجیرهای پلیآنیلین با انتهای نفتالن به نانوذرات ZnO-TDI اندازه ذرات افزایش یافته و از حدود ۴۰ نانومتر در نانوذرات TDI-TDI به حدود ۲۰ نانومتر رسیده است. همچنین بنظر میرسد با اتصال زنجیرهای پلیآنیلین و افزایش ضخامت لایه آلی که نرمتر از خود نانوذرات ZnO ZnO است، به م پیوستگی و نیز کلوخهای شدن آنها بیشتر شده است. همچنین براساس تصاویر SEM شکل Vd

<sup>oo</sup> ۷۹۸ مربوط به از بین رفتین زنجیرهای پلی آنیلین است که حدود ۵۵ درصد نمونه را تشکیل می دهد. بدین ترتیب با توجه به بررسی نمودارهای TGA شکل ۸، درصد وزنیی ZnO موجود در نانوذرات -TGA سکل Naph برابر با حدود ۱۹ درصد بوده و ۱۰ درصد دیگر مربوط به رطوبت موجود در نانوذرات ZnO و حلالهای باقی مانده در نمونه و ۷۱ درصد مربوط به بخش آلی نمونه شامل زنجیرهای پلی آنیلین و واحدهای نفتالن، دی آمینوتولوئین و TD متصل به آن است.

عـلاوه بـر اسـتفاده از نمودارهـای TGA بـرای تعییـن مقـدار ZnO موجـود در نمونـه نهایـی ZnO-PAni-Naph از روش طیـف سـنجی جـذب اتمـی نیـز بـرای اندازه گیـری میـزان ZnO موجـود در نمونـه نهایـی ZnO-PAni-Naph اسـتفاده خالص در شکل ۸۵ با افزایش دما تا ۵<sup>° ۷۵۰</sup> حدود ۶ درصد از وزن نانوذرات ZnO خالص کاسته می شود که به خارج شدن رطوبت جذب شده در روی نانوذرات مربوط می شود. در شکل ۸۵، نمودار پایداری حرارتی نانوذرات ZnO-TDI نشان می دهد که با افزایش دما تا ۵<sup>°</sup> ۷۵۰ حدود ۱۶ درصد کاهش وزن مشاهده شده که با در نظر گرفتین ۶ درصد مربوط به کاهش وزن مشاهده شده از نانوذرات ZnO خالص، مقدار ۱۰ درصد کاهش وزن بیشتر مشاهده شده نسبت به نانوذرات ZnO خالص به از نانوذرات ZnO خالص به نانوذرات ZnO اطلاق می شود که در محدوده دمایی ۲۰۰ تا ۵<sup>°</sup> ۲۰۰ متلاشی شده و از روی نانوذرات ZnO و بخش آلی (واحدهای TDI)



شکل ۸: نمودار TGA نانوذرات ZnO-TDI c (b خالص، b ترکیب TGA (ت کیب TGA) ترکیب Figure 8: TGA thermograms of a) bare ZnO, b) ZnO-TDI and c

شده است. برای این منظور مقدار مشخصی از نمونه TO-PAni-Naph با حل کردن در اسید سولفوریک ۲۸۹ درصد و حرارت دادن، هضم شده و محلول حاصل پس از گذراندن از صافی تحت اندازه گیری با روش جذب اتمی قرار گرفت. از روی دادههای به دست آمده از روی اندازه گیری های جذب اتمی مقدار ماده آلی حدود ۳۸ درصد محاسبه شده است، که مطابقت بسیار خوبی با نتایج به دست آمده از روی نمودارهای TGA نشان می دهد. اختلاف جزئی مشاهده شده را می توان به احتمال عدم هضم کامل نمونه و یا حذف مقداری از یون های روی در موقع صاف کردن نمونه ها قبل از اندازه گیری جذب اتمی مربوط دانست. موجـود در نمونـه ZnO-TDI بهصـورت ۹۰ درصـد ZnO و حـدود ۱۰ درصـد بخـش آلـی محاسـبه میشـود. ازطـرف دیگـر، نمـودار TGA نانـوذرات Naph-PAni-Naph (شـکل cA) نشـان میدهـد کـه ایـن نمونـه تـا دمـای C<sup>o</sup> ۲۹۸ حـدود ۸۱ درصـد کاهـش وزن نشان داده است. با توجـه yah (شـکل TGA کاهـش وزن و تفاضلی نمونـه -ZnO-PAni Naph (شـکل TGA کاهـش وزن و تفاضلی نمونـه مشـاهده شـده در محدوده ۵۰ تـا C<sup>o</sup> ۲۲۳ بـه خـروج رطوبت و حلالهای وزن از ۲۲۳ تـا C<sup>o</sup> ۲۱۲ بـه خـروج رطوبت و حلالهـای وزن از ۲۲۳ تـا C<sup>o</sup> ۲۱۷ کـه همـراه بـا متلاشـی شـدن حـدود ۶۱ درصـد از نمونـه اسـت احتمـالاً بـه خـروج واحدهـای مرحلـه کاهـش وزن در نمـودار در محـدوده دمایـی ۴۱۷ تـا

۴۸ فصلنامه علمی پژوهشی بین رشته ای پژوهش های کاربردی مهندسی شیمی – پلیمر

با بهره گیری از روش گزارش شده در منابع علمی برای محاسبه چگالی پیوندزنی [۳۰]، چگالی پیوند زنی گروہ ہای آلی بر روی نانوذرات ZnO-PAni و ZnO-PAni Naph محاسبه شد. در این محاسبات با فرض ریختار کروی برای نانوذرات، چگالی نانوذرات ZnO-TDI برابر با ۳ گرم بر سانتی مترمکعب و جرم مولکولی زنجیرهای پلی آنیلین پیوندخوردہ برابر با ۵۰۰۰ گرم بر مول در نظر گرفته شد. طبق این محاسبات، چگالی پیوند زنی TDI بر روی سطح نانو ذرات ZnO برابر ۸/۹ واحد TDI بر نانومتر مربع و برای پیوند زنی پلیآنیلین متصل به نفتالن بر روی نانو ذرات ZnO-TDI برابر با ۲/۹ واحد PAni-Naph بر نانومتر مربع بدست آمد. براساس این نتایج از حدود هر ۳ واحد TDI پیوندخورده به سطح نانو ذرات ZnO فقط یک واحد با زنجیرهای پلی أنيليني وارد واكنيش و باعث گرافت شدن أن ها به سطح نانوذرات شده است.

## ۳-۴ اندازه گیری انرژی گافِ نوار نمونهها

فاصلمه انرژى بين بالاترين تراز الكتروني اشغال شده و پایینترین تراز الکترونی خالی عامل مهمی در خـواص الكترونيكـي، نـورى، اكسـيد-احيائي و رسـانايي (الكتريكي) مواد است. گاف انرژی بشكلهای مختلفی، از قبيل «گاف نوار»، گاف «HOMO-LUMO»، گاف اساسى (fundamental)، گاف نوری، گاف انتقال (transport) مطرح می شـود کـه هـر یـک دارای مفهـوم خاصـی هسـتند. در این میان گاف نوار نوری یک مولکول متناظر با انرژی پايينترين انتقال الكتروني قابل دسترس با جذب يک فوتون است. همچنین گاف انتقال برایند حداقل انرژی لازم برای ایجاد یک حامل بار مثبت در یک جای ماده و انرژی آزاد شده از ایجاد بار منفی در روی یک حامل بار منفی در قسمت دیگری از ماده را نشان میدهد و برای مواد در فاز جامد با تقریب بسیارخوبی می توان با اندازه گیری های CV از روی پتانسیل های اکسایش-احياء بهدست آورد [۳۱]. برای اندازه گیری انرژی گاف نوار نوری و الکترونی نمونه های تهیه شده بترتیب، از روش های طیف سنجی فرا بنفش-مرئي (UV-Vis) و رفتار الكتروشيميايي أنها با ثبت نمودارهای CV استفاده شده است [۳۲]. طبق این روش ها با استفاده از معادله (۱) می توان انرژی گاف نوار نوری نانوذرات را محاسبه کرد.  $E = 1239/\lambda$ (1)

در معادلـه ۱، λ نشـان دهنـده طـول مـوج انتهـای قلـه جـذب نمونـه در طيـف UV-Vis نمونـه اسـت [۳۳]. در اسـتفاده از نمودارهـای CV، انـرژی گاف نـوار الکترونـی نمونههـا از روی اختـلاف پتانسـيل اکسـايش و کاهـش مشـاهده شـده در نمـودار CV آنهـا محاسـبه میشـود. طيـف UV-Vis نمونههـا بهدليـل عـدم امـکان انحـلال در يـک حـلال و همچنيـن عـدم شـفافيت و کـدر بـودن

آن ها در حالت پودری و با استفاده از روش طیف سنجی بازتابــش نفــوذي (,Diffuse Reflectance Spectroscopy DRS) ثبت شد. شکل ۹۵، طيف UV-Vis نانوذرات DRS را نشان میدهد که در محدوده ۲۰۰ تا ۴۰۰ نانومتر جـذب قـوى از خـود نشـان دادهانـد. طبـق طيـف شـكل ٩a، طـول مـوج انتهـای قلـه جـذب ۳۹۰ نانومتـر اسـت کـه بـا جای گذاری در معادله ۱ انرژی گاف نوار نوری برابر با ۳/۱۷۹ الکترون ولت محاسبه می شود. شکل ۹۵، طيف UV-Vis نانـوذرات ZnO-TDI قلـه جذبـی قـوی در محـدوده ۲۰۰ تـا ۶۰۰ نانومتـر نشـان مىدهـد. مقايسـه طيفهـاى UV-Vis موجـود در شـکل ۹۵ بـا شـکل b نشـان میدهـد با اضافه شدن TDI محدوده جذب به طور چشمگیری به سمت طول موجهای بلندتر و ناحیه مرئی گسترش یافته است. انرژی گاف نوار نوری برای نانوذرات -ZnO TDI با استفاده از معادله ۱ و طیف UV-Vis شکل ۹b محاسبه شده است. با توجه به طول موج انتهای قله جذبی برابر با ۶۴۷ نانومتر با جای گذاری در معادله (۱)، انرژی گاف نوار نوری برابر با ۱/۹۱۴ الکترون ولـت بهدسـت آمـده اسـت [۳۳]. در طيـف UV-Vis پلـی آنیلین خالص قله خاص پلی آنیلین در ۲۸۴ نانومتر ظاهر شده که به انتقالات از HOMO به LUMO یعنی انتقال \*π-مربوط است. قله های جذبی موجود در  $\pi^*$  و ۵۶۵ نانومتر بترتیب به انتقالات پالرون به  $\pi^*$ و م به پالرون تبديالات اکسايتوني بنزنوئيد به کينوئيد نسبت داده می شود [۳۴]. مقایسه طیف UV-Vis نمونه نهایی ZnO-PAni-Naph (شکل ۹c) با طیف پلی آنیلین خالص نشان میدهد قلههایی در طول موجهای بالاتـر از قلههـای پلـی آنیلیـن و نانـوذرات ZnO-TDI ظاهـر شده اند که به اثر اتصال عوامل دهنده و گیرنده به دوانتهای پلی آنیلین در نمونه نهایی و ایجاد سامانه مزدوج با طول زیاد نسبت داده می شود. همچنین به علت وجود ساختار کینوئیدی این ماده شدیدا رنگی بوده و از روی شکل ۹c طول موج انتهای قله جذبی آن برابر با ۱۰۴۰ نانومتر بدست میآید، که با جایگذاری در معادله ۱، انرژی گاف نوار نوری نانوذرات -ZnO-PAni Naph برابـر بـا ۱/۱۹ الکتـرون ولـت محاسـبه میشـود. بـه ایس ترتیب ایس نتایج نشان میدهد که انرژی گاف نوار نوری محصول نهایی ZnO-PAni-Naph ازهر دوی نانوذرات ZnO خالص و نانوذرات ZnO-TDI پایین تر است، و میتواند به اثر اتصال گروههای دهنده و کشنده به دو انتهای زنجیرهای پلیآنیلین نسبت داده شود.

انـرژی گاف نـوار الکترونـی نمونهها بـا اسـتفاده از بررسـی رفتـار الکتروشـیمیایی آنهـا و رسـم نمودارهـای CV نمونههـا محاسـبه شـده اسـت [۳۵، ۳۶]. نمودارهـای CV نمونههـا در شـکل ۱۰ نمایـش داده شـده اسـت. ایـن نمودارهـا در حـلال اسـتونیتریل خشـک و گاززدایـی شـده بـا گاز آرگـون گرفتـه شـدهاند. بـرای رسـم نمودارهـای CV از روش سـه الکتـرودی شـامل الکتـرود کار (گرافیـت جاسـازی شـده در

سنتز و بررسی پلی آنیلین دهنده...



شكل ٩: طيف UV-Vis نانوذرات ZnO-ZnO (a خالص، ZnO-TDI (b و ZnO-PAni-Naph (c) ( Figure 9: UV-Vis spectra of a) bare ZnO, b) ZnO-TDI and c) ZnO-PAni-Naph nanoparticles

رزين اپوكسي)، الكترود كمكي پلاتين و الكترود شاهد پتانسيل نشانگر برگشت پذير بودن فرايند مبادله +Ag/Ag و محلول ۰/۱ مولار لیتیم پرکلرات (¿LiClo) الکترون در چرخه اکسایش و احیایی این مواد است. از روی اختلاف پتانسیل اکسایش و کاهش مشاهده شده در نمودار CV ترکیب ZnO-TDI (شکل ۱۰۵) انرژی گاف نوار الکترونی آن برابر با ۱/۳۷ الکترون ولت و برای نانودرات

بــه عنــوان الکتروليـت بــا سـرعت روبـش پتانسـيل ۵۰ ميليولـت بـر ثانيـه اسـتفاده شـده اسـت. طبـق شـکل ۱۰a و ۱۰b، متقـارن بـودن چرخههـای رفـت و برگشـت روبـش



شكل ۱۰: نمودار CV نانوذرات ZnO-PAni-Naph و a) ZnO-TDI (شكل ۱۰: Figure 10: CV diagrams of a) ZnO-TDI and b) ZnO-PAni-Naph nanoparticles

شده برای سطوح انرژی HOMO و LUMO بر روی نمونههای ZnO-PAni-Naph و ZnO-TDI و ZnO-PAni-Naph در نمودار شکل ۱۱ ترسیم شده است. نمودار شکل ۱۱ نشان میدهد که اثر اتصال گروههای دهنده و گیرنده بصورت تلفیقی از افزایش سطح انرژی اوربیتال مولکولی HOMO و کاهش سطح انرژی اوربیتال مولکولی اوربیتال

محصول نهایی ZnO-PAni-Naph از روی شکل ۱۰b برابر با ۱۰/۹۱ الکترون ولت محاسبه میشود. دادههای مستخرج از روی طیفهای جذبی UV-Vis و همچنین نمودارهای CV نمونهها در جدول ۱ خلاصه شدهاند. همچنین انرژی گافِ نوار گزارش شده در منابع علمی برای پلی آنیلین در فرمهای مختلف در محدوده ۲/۸ تا ۲/۸ الکترون ولت و برای نفتالن حدود

جدول ۱: داده های مستخرج از طیف های UV-Vis و نمودارهای CV و محاسبه انرژی گافِ نوار
Table 1: Data extracted from the UV-Vis spectra and CV diagrams of the samples and calculated band gap energies

Sample	E <sub>ox</sub> (V)	E <sub>red</sub> (V)	Band gap electrical (eV)	Cut off λ (nm)	Band gap optical (eV)	Е <sub>номо</sub> (eV)	E <sub>LUMO</sub> (eV)
ZnO	2.20	-0.85	3.05	390	3.2	-7.59	-4.54
ZnO-TDI	1.53	0.16	1.37	647	1.92	-6.92	-5.55
ZnO- PAni- Naph	1.22	0.31	0.91	1040	1.19	-6.61	-5.7

یا گاف نوار انرژی این مواد بوده است. طبق این نمودار (شکل ۱۱) در اتصال واحدهای TDI به سطح نانوذرات ZnO و همچنین اتصال زنجیرهای پلیآنیلین با گروه انتهایی نفتالن به سطح نانوذرات ZnO-TDI اثر آنها در کاهش سطح انرژی اوربیتال مولکولی LUMO کمی بیشتر از اثر آنها بر افزایش سطح انرژی اوربیتال مولکولی HOMO بوده است.

بهمنظ ور مقایسه، انـرژی گافِ نـوار نـوری گـزارش شـده در منابـع علمـی بـرای برخـی از کامپوزیـت هـای پلـی آنیلیـن بـا مـواد معدنـی بههمـراه مقـدار بهدسـت آمـده در ایـن مطالعـه در جـدول ۳ آورده شـده است. سـاختارهای

۵ الکترون ولت است [۳۹، ۳۸، ۳۹]. طبق دادههایی حاصل از طیفهای جذبی UV-Vis و نمودارهای VV با اتصال گروههای نفتالین و نانوذرات ZnO به دو انتهای زنجیرهای پلیآنیلین انرژی گاف نوار نوری و الکترونی سامانه به طور قابل توجهی کاهش پیدا کرده است. این مشاهدات به افزایش طول سامانه مزدوج و کاهش فاصله ترازهای انرژی نسبت داده می شود. مقادیر انرژی مربوط به ترازهای انرژی نسبت داده می شود. با توجه به منابع علمی محاسبه شده است [۴۱، ۴۰]. نتایج حاصل از بررسی نمودارهای VC



شکل ۱۱: نمودار سطوح انرژی HOMO و LUMO محاسبه شده از روی نمودارهای CV نانوذرات ZnO-TDI خالص، ZnO-TDI و ZnO-PAni-Naph

Figure 11: Comparison of the HOMO and LUMO energies for the bare ZnO, ZnO-TDI and ZnO-PAni-Naph nanoparticles calculated using CV diagrams

بود. تصاویر SEM نشان داده که نانوذرات سنتز شده دارای شکل کروی نسبتا یکنواختی هستند. طیفهای UV-Vis و نمودارهای CV نمونهها نشان داده است که با اتصال گروههای دهنده و کشنده الکترون به دو انتهای زنجیرهای پلیآنیلین گاف نوار انرژی این مواد کاهش یافتـه اسـت. محاسـبه انرژیهـای سـطوح انـرژی HOMO و LUMO نشان دادہ کے اثر اتصال گروہ ہا بر روی کاہے ش گاف نوار انرژی بصورت تلفیقی از اثر بر هر دو سطوح انرژی HOMO و LUMO مشاهده شده است. با توجه به کاهـش قابـل توجـه در گاف نـوار انـرژی، بهنظـر میرسـد این مواد بتوانند عملکرد خوبی در برخی کاربردهای اپتوالکتریکی مانند سلولهای خورشیدی آلی از خود

مشابه با ترکیب تهیه شده در این مطالعه که تالاش در اتصال کوالانسی زنجیرهای پلیمری به ماده معدنی دارد را عملا یافت نشد. بنابراین مقایسه ماده حاضر با موارد گزارش شده در منابع علمی به صورت مخلوط فیزیکے اجزا انجام شدہ است. طبق دادہ ہای جدول ۳، مقدار کاهـش در انـرژی گاف نـوار نـوری مـاده تهيـه شـده نسبت به مواد پایه پلی آنیلین و ZnO خیلی بیشتر از موارد گزارش شده در منابع علمی است. احتمالاً بهبود قابل توجه در انرژی گاف نوار نوری ماده تهیه شده به اثـر پيونـد كووالانسـي تشـكبل شـده بيـن اجـزاء دهنـده و گیرنده و افزایش طول سامانه مزدوج و تسهیل انتقال بار در این ترکیب مربوط است. در هر صورت برای

Compound	Band gap (eV)	Ref.
PAni/ZnO (DFT)	3.92-3.46	[42]
PAni/V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	3.36-3.21	[43]
PANI@Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (4%)	2.88	[44]
PAni/MWCNT	2.84	[38]
PAni/Boric acid (2:1)	2.707	[45]
PAni/CuO	2.59	[46]
PAni/SiC	2.53	[47]
PAni/chitosan	2.6	[48]
PAni/RGO	2.44	[48]
PAni/chitosan/RGO	2.25	[48]
PAni/WO <sub>3</sub> (0.5%)	1.88	[49]
ZnO-PAni-Naph	1.19	This work

جدول ۳: انرژی گاف نوار نوری کامپوزیت های پلی آنیلین با مواد مختلف معدنی Table 3: Optical band gap energies of polyaniline composites with various inorganic compounds

قدردانی و سپاسگزاری

از حمایت مالی مدیریت تحصیلات تکمیلی دانشگاه تبریز برای انجام این پروژه سپاسگزاری میشود.

مشخص شدن علت عملکرد بهتر این ماده بررسی نشان دهند. های بیشتری مورد نیاز خواهد بود.

> ۴ نتیجهگیری نتایج حاصل از بررسی طیفهای H NMR ،FT-IR نشان دهنده سينتز موفقيت آميز پلي آنيلين با گروههاي نفتالین و نانیوذرات ZnO در دو انتهای خود است. نمودارهای TGA نشان داد که در نانوذرات TGA-ZnO سنتز شده مقدار بخش آلی ۱۰ درصد و ۹۰ ZnO درصد و در محصول نهاییی ZnO-PAni-TDI مقدار بخش آلی ۷۱ درصد وزنی و نانیوذرات ۱۹ ZnO درصد و حیدود ۱۰ درصد مربوط به رطوبت و حلالهای باقی مانده در نمونه

فصلنامه علمی پژوهشی بین رشته ای پژوهش های کاربردی مهندسی شیمی – پلیمر

[1] Meng L., Zhang Y., Wan X., Li C., Zhang X., Wang Y., Ke X. and Xiao Z., Organic and Solution-Processed Tandem Solar Cells With %17.3 Efficiency, Science, 2018 ,1098-1094 ,361.

[2] Bura T., Blaskovits J.T. and Leclerc M., Direct (Hetero)Arylation Polymerization: Trends and Perspectives, Journal of the American Chemical Society, 2016,10071–10056,32,138.

[3] Huang Y., Elder D.L., Kwiram A.L., Jenekhe S. A., Jen A.K.Y., Dalton L.R., and Luscombe C.K., Organic Semiconductors at the University of Washington: Advancements in Materials Design and Synthesis and Toward Industrial Scale Production, Advanced Materials, ,(22)33 2021 ,1904239. https://doi.org/10.1002/ adma.201904239

[4] Roncali J. and Grosu I., The Dawn of Single Material Organic Solar Cells, Advanced Materials, 2019 ,1801026 ,(1)6. https://doi. org/10.1002/advs.201801026

[5] Luo Z., Sun R., Zhong C., Liu T., Zhang G., Zou Y., Jiao X., Min J. and Yang C., Altering Alkyl-Chains Branching Positions for Boosting the Performance of Small-Molecule Acceptors for Highly Efficient Nonfullerene Organic Solar Cells, Science China Chemistry, ,369–361 ,63 2020.

[6] Jiang Y., Chen J., Sun Y., Li Q., Cai Z., Li J., Guo Y., Hu W. and Liu Y., Fast Deposition of Aligning Edge-On Polymers for High-Mobility Ambipolar Transistors, Advanced Materials, ,(2)31 2019 ,1805761. https://doi.org/10.1002/ adma.201805761.

[7] Kim M., Ryu S.U., Park S.A., Choi K., Kim T., Chung D. and Park T., Donor–Acceptor-Conjugated Polymer for High-Performance Organic Field-Effect Transistors: A Progress Report, Advanced Functional Materials, 2019 ,1904545,(20)30.

[8] Lee Y.H., Kweon O.Y., Kim H., Yoo J.H., Han S.G. and Oh J.H., Recent Advances in Organic Sensors for Health Self-Monitoring Systems, Journal of Materials Chemistry C, -8569 ,(32)6 2018 ,8612.

[9] Facchetti, A., Polymer Donor–Polymer Acceptor (All-Polymer) Solar Cells, Materials Today, 2013 ,132-123 ,(4)16. https://doi. org/10.1016/j.mattod.2013.04.005.

[10] Benten H., Mori D., Ohkita H., Ito S., Recent Research Progress of Polymer Donor/Polymer Acceptor Blend Solar Cells, Journal of Materials Chemistry A, ,2016 ,5365-5340 ,(15)4. https://doi.org/10.1039/C5TA10759H

[11] Ruvini S. Kularatne, Harsha D. Magurudeniya, Prakash Sista, Michael C. Biewer, Mihaela C. Stefan, Donor-Acceptor Semiconducting Polymers for Organic Solar Cells, Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry, 2013 ,768–743 ,(4)51. https://doi.org/10.1002/pola.26425

[12] Duan L. and Uddin A., Progress in Stability of Organic Solar Cells, Advanced Science, ,(11)7 2020,1903259. DOI: 10.1002/advs.201903259 [13] Najjar R. and Nematdoust S., A Resistive-Type Humidity Sensor Based on Polypyrrole and ZnO Nanoparticles: Hybrid Polymers visa-vis Nanocomposites, RSC Advances, ,(113) 6 2016,112139-112129.

[14] Dong X., Tian H., Xie Z., Geng Y. and Wang F., Donor-Acceptor Conjugated Polymers Based on Two-Dimensional Thiophene Derivatives for Bulk Heterojunction Solar Cells, Polymer Chemistry, 2017, 430-421, 8.

[15] Hosseini M.G., Jafari M. and Najjar R, Effect of Polyaniline–Montmorillonite Nanocomposite Powders Addition on Corrosion Performance of Epoxy Coatings on Al 5000, Surface and Coatings Technology, 2011,286-280,(3-2) 206. [16] Hosseini M.G., Bagheri R. and Najjar R., Electropolymerization of Polypyrrole and Polypyrrole-ZnO Nanocomposites on Mild Steel and its Corrosion Protection Performance, Journal of Applied Polymer Science, ,(6) 121 2011 ,3166-3159.

[17] Hosseini M.G., Shahryari E., Najjar R. and Ahadzadeh I., Study of Super Capacitive Behavior of Polyaniline/Manganese Oxide-Carbon Black Nanocomposites Based Electrodes, International Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2015, 157-147, (3) 11.

[18] Armin A., Li W., Sandberg O. J., Xiao Z., Ding L., Nelson J., Neher D., Vandewal K., Shoaee S., Wang T., Ade H., Heumüller T., Brabec C, and Meredith P., A History and Perspective of Non-Fullerene Electron Acceptors for Organic Solar Cells, Advanced Energy Materials, ,(15)11 2021 ,20003570. https://doi.org/10.1002/ aenm.202003570.

[19] Mohapatra A. A., Tiwari V. and Patil S., Energy Transfer in Ternary Blend Organic Solar Cells: Recent Insights and Future Directions, Energy & Environmental Science, -302, (1)14 2021 ,319, DOI: 10.1039/D0EE03170D

[20] Li G., Xie Z., Wang Q., Chen X., Zhang Y. and Wang X., Asymmetric Acceptor-Donor-Acceptor Polymers with Fast Charge Carrier Transfer for Solar Hydrogen Production, Chemistry - A European Journal, 2021 ,943-939 ,(3)27. doi: 10.1002/chem.202003856

[21] Yue, S., Zhang and Lu. J., Controlled Growth of Well-Aligend Heirerchical ZnO Arrays by a Wet Chemical Method, Materials Letters, ,63 2009 ,2152-2149.

[22] Yun, T.K., Park, S.S., Kim, D., Hwang, Y.K., Huh, S., Bae, J.Y. and Won, Y.S., Pore-Size Effect on Photovoltaic Performance of Dye-Sensitized Solar Cells Composed of Mesoporous Anatase-Titania, Journal of Power Sources, –3678 ,196 2011 ,3682.

[23] Radu A., Iftimie S., Ghenescu V., Besleaga C., Antohe V.A., Bratina G., Ion L., Craciun S., Girtan M. and Antohe S., LiF Layer and ZnO Nanoparticles Addings on the Performances of Flexible Photovoltaic Cells Based on Polymer Blends, Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures, 2011 ,1148-1141 ,(3)6.

[24] Pirotte G., Kesters J., Cardeynaels T., Verstappen P., D'Haen J., Lutsen L., Champagne B., Vanderzande D. and Maes W., The Impact Acceptor-Acceptor Homocoupling of Optoelectronic Properties on the and Photovoltaic Performance of PDTSQxff Low Bandgap Polymers, Macromolecular Rapid Communications, 2018 ,1800086 ,(14)39. https://doi.org/10.1002/marc.201800086. [25] Armarego W.L.F., Purification of Laboratory Chemicals, Eighth Ed., Elsevier Inc., 2017. (page 138, Diethyl ether, page 427 Toluene and page 539 THF).

[26] Vogel A.I., Tatchell A.R., Furnis B.S., Hannaford A.J., Smith P.W.G., Vogel>s Textbook of Practical Organic Chemistry (5th Edition), Longman Scientific and Technical, John Wiley & Sons Inc. NY, USA, 1996. Page 879.

[27] Najjar R., Katourani S.A. and Hosseini M.G., Self-Healing and Corrosion Protection Performance of Organic Polysulfide@urea-Formaldehyde Resin Core-Shell Nanoparticles in Epoxy/PANI/ZnO Nanocomposite Coatings on Anodized Aluminum Alloy, Progress in Organic Coatings, 2018 ,121–110 124.

[28] Najjar R., Akbari M., Mirmohseni A., Hosseini M., Preparation and Corrosion Performance of Healable Waterborne Polyurethane Coatings Containing Isophoronediisocyanate Loaded Silica Capsules, Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2018,10–1,93, https:// doi.org/10.1016/j.jtice.2018.05.021

[29] Hosseini M.G., Zeynali S., Momeni M.M. and Najjar R., Polyaniline Nanofibers Supported on Titanium as Templates for Immobilization of Pd Nanoparticles: A New Electro-Catalyst for Hydrazine Oxidation, Journal of Applied Polymer Science 2012,4677-4671,(6)124.

[30] Benoit D. N., Zhu H., Lilierose M. H., Verm R. A., Ali N., Morrison A. N., Fortner J. D., Avendano C., Colvin V. L., Measuring the Grafting Density of Nanoparticles in Solution by Analytical Ultracentrifugation and Total Organic Carbon Analysis, Analytical Chemistry -9238 ,(21)84 2012 ,9245, DOI: 10.1021/ac301980a

[31] Bredas J.-L., Mind the Gap, Materials Horizones, 2014 ,17 ,1.

[32] Li Q., Yuan Y., Chen Z., Jin X., Wei T.-H., Li Y., Qin Y. and Sun W., Core–Shell Nanophosphor Architecture: Toward Efficient Energy Transport in Inorganic/Organic Hybrid Solar Cells, ACS Applied Materials and Interfaces, ,6 2014 ,12807–12798.

[33] Makuła P., Pacia M. and Macyk W., How to Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV–Vis Spectra, Journal of Physical Chemistry Letters, 2018 ,6817–6814 ,9.

[34] Alam Khan Md. D., Akhtar A., Nabi S. A., Investigation of the Electrical Conductivity and Optical Property of Polyaniline-Based Nanocomposite and Its Application as an Ethanol Vapor Sensor, New Journal of Chemistry, (5) 39 2015 ,3735-3728. DOI: 10.1039/c4nj02260b [35] Najafi-Ashtiani H. and Bahari A., Optical and Cyclic Voltammetry Behavior Studies on Nanocomposite Film of Copolymer and W03 Grown by Electropolymerization, Synthetic Metals, 2016 ,28–19 ,217.

[36] Pan L., Hu B., Zhu X., Chen X., Shang J., Tan H., Xue W., Zhu Y., Liu G. and Li R.-W., Role of Oxadiazole Moiety in Different D-A Polyazothines and Related Resistive Switching Properties, Journal of Materials Chemistry C, 2013 ,4564-4556 ,(30)1. https://doi. org/10.1039/C3TC30826J

[37] Huang, W. S., MacDiarmid A. G., Optical Properties of Polyaniline, Polymer, -1833, (9)34 1993, 1845.

[38] Almasi M.J., Fanaei Sheikholeslami T.,

Naghdi M.R. Band Gap Study of Polyaniline and Polyaniline/MWNT Nanocomposites with In Situ Polymerization Method, Composites Part B, 2016 ,68-63 ,96. http://dx.doi.org/10.1016/j. compositesb.2016.04.032

[39] Brown-Altvater F., Antonius G., Rangel T., Giantomassi M., Draxl C., Gonze X., Louie S. G., Neaton J. B., Band Gap Renormalization, Carrier Mobilities, and the Electron-Phonon Self-Energy in Crystalline Naphthalene, Physical Review B 10.1103 .2020 ,165102 ,101/ PhysRevB.101.165102

[40] Cardona C.M., Li W., Kaifer A.E., Stockdale D. and Bazan G.C., Electrochemical Considerations for Determining Absolute Frontier Orbital Energy Levels of Conjugated Polymers for Solar Cell Applications, Advanced Materials, 23 2011, 2371–2367.

[41] Leonat L., Sbârcea G. and Brânzoi I.V., Cyclic Voltammetry for Energy Levels Estimation of Organic Materials, U.P.B. Science Bulletin, Series B, 2013 ,118-111 ,(3) 75.

[42] Sharma D., Singh Th., A DFT Study of Polyaniline/ZnO nanocomposite as a Photocatalyst for the Reduction of Methylene Blue Dye, Journal of Molecular Liquids, ,293 2019 ,111528. https://doi.org/10.1016/j. molliq.2019.111528

[43] Zenasni M., Quintero-Jaime A., Benyoucef A., Benghalem A., Synthesis and Characterization of Polymer/V205 Composites Based on Poly(-2 Aminodiphenylamine), Polymer Composites, 2021 ,1074-1064 ,(3)42. https://doi. org/10.1002/pc.25909

[44] Bekhti M. A., Belardja M. S., Lafjah M., Chouli F., Benyoucef A., Enhanced Tailored of Thermal Stability, Optical and Electrochemical Properties of PANI Matrix Containing Al2O3 Hybrid Materials Synthesized Through in Situ Polymerization, Polymer Composites, 42(xx), 2021 ,14-6. https://doi.org/10.1002/pc.25812 [45] Cabuk M., Gündüz B., Controlling the Optical Properties of Polyaniline Doped by Boric Acid Particles by Changing Their Doping Agent and Initiator Concentration, Applied Surface Science, 424 (Part 2017 ,351-345 ,(3. http:// dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.03.010 [46] Ashokkumar S.P., Vijeth H., Yesappa L., Niranjana M., Vandana M., Devendrappa H., Electrochemically Synthesized Polyaniline/ Copper Oxide Nano Composites: To Study Optical Band Gap and Electrochemical Performance for

Energy Storage Devices, Inorganic Chemistry Communications, 2020 ,107865 ,115. https:// doi.org/10.1016/j.inoche.2020.107865

[47] Kouidri F.Z., Berenguer R., Benyoucef A., Morallon E., Tailoring the Properties of Polyanilines/Sic Nanocomposites by Engineering Monomer and Chain Substituents, Journal of Molecular Structure, -121 ,1188 2019 ,128. https://doi.org/10.1016/j. molstruc.2019.03.100

[48] Usman F., Dennis J. O., Seong K. Ch., Ahmed A. Y., Meriaudeau F., Ayodele O. B., Tobi A. R., Rabih A. A. S., Yar A., Synthesis and Characterisation of a Ternary Composite of Polyaniline, Reduced Graphene-Oxide and Chitosan with Reduced Optical Band Gap Andstable Aqueous Dispersibility, Results in Physics, 2019 ,102690 ,15. https://doi. org/10.1016/j.rinp.2019.102690

[49] Belardja M.S., Djelad H., Lafjah M., Chouli F., Benyoucef A., The Influence of the Addition of Tungsten Trioxide Nanoparticle Size on Structure, Thermal and Electroactivity Properties of Hybrid Material–Reinforced PANI, Colloid and Polymer Science, ,1463–1455 ,298 2020. https://doi.org/10.1007/s-020-00396 6-04720