

## 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 naphthalene 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 <sup>1</sup>H 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.

### key words

ZnO nanoparticles

polyaniline

naphthalene

donor-acceptor

band gap energy

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

# پژوهش‌های کاربردی مهندسی شیمی - پلیمر

فصلنامه علمی - پژوهشی بین رشته‌ای  
سال پنجم، شماره ۳، نسخه ۱  
پاییز ۱۴۰۰، صفحه ۳۹-۵۵

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

محی الدین قلیزاده قلعه عزیز<sup>۱</sup>، رضا نجار<sup>۱\*</sup>، میرقاسم حسینی<sup>۲</sup>

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

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

### چکیده

در این کار پژوهشی پلیمر با ساختار گروه‌های دهنده-گیرنده حاصل از پلی آنیلین متصل به نانوذرات اکسیدروی (ZnO) در یک انتها و گروه نفتالن در انتهای دیگر زنجیر سنتز، و ساختار و ترکیب شیمیایی، ریختار محصول و نیز خصوصیات نوری و الکتروشیمیایی آن مورد بررسی قرار گرفته است. ساختار شیمیایی ترکیبات سنتز شده به کمک روش‌های طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FT-IR)، رزونانس مغناطیسی هسته‌ای (Nuclear Magnetic Resonance, <sup>1</sup>H NMR)، و ترکیب درصد اجزای آلی و معدنی آن توسط روش‌های تجزیه وزن‌سنجی گرمایی (Thermal Gravimetric Analysis, TGA) و طیف‌سنجی جذب اتمی (AAS)، به صورت ۱۰ درصد بخش معدنی و ۹۰ درصد بخش آلی تعیین شده است. ثبت تصاویر میکروسکوپ الکترونی پویشی (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 نمونه‌ها با استفاده از روش ولتامتری چرخه‌ای (CV) نشان داده که با اتصال گروه‌های نفتالن و نانوذرات ZnO به دو انتهای زنجیرهای پلی آنیلین گاف نوار انرژی نوری و الکتریکی نمونه‌ها به ترتیب به ۱/۱۹ و ۰/۹۵ الکترون‌ولت کاهش پیدا کرده است که به اثر این گروه‌ها در افزایش طول سامانه مزدوج، کاهش سطح انرژی پایین‌ترین اوربیتال مولکولی اشغال نشده (LUMO) و افزایش سطح انرژی بالاترین اوربیتال مولکولی اشغال شده (HOMO) نسبت داده می‌شود. بررسی نمودارهای CV نشان داده که اثر این گروه‌ها در کاهش سطح انرژی اوربیتال LUMO کمی بیشتر از اثر آن‌ها در افزایش سطح انرژی اوربیتال HOMO است.

### کلمات کلیدی

نانوذرات ZnO

پلی آنیلین

نفتالن

دهنده-گیرنده

انرژی گاف نوار

\*مسئول مکاتبات:

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-فیزیکی درگیر در این سامانه‌ها و با توسعه 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) به دلیل ویژگی‌های خاص خود از جمله انرژی گاف نوار پایین، قابلیت تنظیم سطوح LUMO و HOMO و تحرک بالای حامل‌های بار در آنها [۴، ۵]، توجه زیادی را علاوه بر کاربردهای مختلف در زمینه اپتو-الکتريکی مانند ترانزیستورهای اثر میدان آلی (Organic Field-Effect Transistors (OFETs)) [۶] و حسگرهای متنوع [۸]، به عنوان ماده پایه در سلول‌های خورشیدی آلی و پلیمری (Polymer Solar Cells (PSCs)) به خود جلب کرده‌اند [۹، ۱۰، ۱۱]. برای بهبود عملکرد 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 الکترون  $\pi$  غیرمستقر در طول زنجیر خود هستند که از جمله متداول‌ترین آنها پلی آنیلین، پلی پیرول [۱۳] و پلی تیوفن [۱۴] است. از میان این پلیمرها که با استفاده از روش‌های مختلف شیمیایی [۱۵] و الکتروشیمیایی [۱۶، ۱۷] سنتز می‌شوند، پلی آنیلین به دلیل دارا بودن خصوصیتی 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 تر شدن سطح انرژی اوربیتال‌های HOMO و LUMO به هم و غیرمستقر شدن پیوندها، انرژی گاف نوار کاهش یافته و انتقال بار در سامانه راحت تر می‌شود. مقدار انرژی گاف نوار بسته به قوی و ضعیف بودن بخش‌های دهنده و گیرنده و نیز رسانایی پلیمر بهبود می‌یابد. از میان واحدهای متداول مورد استفاده به عنوان پذیرنده، 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 اکسید روی (ZnO) نیمه رسانای مهمی با انرژی گاف نوار ۳/۲ الکترون ولت به دلیل ویژگی‌های کاتالیستی، الکتريکی، پیزوالکتريکی و اپتوالکتريکی منحصر بفرد خود مورد توجه و مطالعه گسترده‌ای قرار گرفته است [۲۱]. در سال‌های اخیر، کارهای زیادی در تهیه کامپوزیت‌های نانوذرات  $\text{TiO}_2$  [۲۲] یا ZnO [۲۳] با پلیمرهای هادی برای کاربرد در سلول‌های خورشیدی و سنتر پلیمرهای دارای عامل‌های گیرنده و دهنده با هدف کاهش انرژی گاف نوار [۲۴] آنها صورت گرفته است.

هدف از انجام این پروژه، سنتر پلی آنیلین 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 مزدوج پلی آنیلین، و نیز تسهیل انتقال بار در سامانه مورد مطالعه قرار می‌گیرد. 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 الکتريکی مانند سلول‌های خورشیدی مورد بررسی قرار داده می‌شود.

## ۲ بخش تجربی

## ۲-۱ مواد شیمیایی مورد استفاده

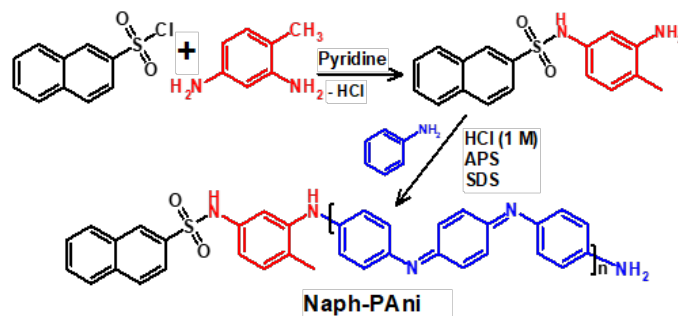
تولون-۲، ۴-دی‌ایزوسیانات (TDI، ۹۹ درصد)، آمونیوم پرسولفات (۹۸ درصد)، استونیتریل (۹۹/۵ درصد)، هیدروکلریک اسید (HCl، ۳۷ درصد وزنی/حجمی)، سولفوریک اسید (۹۸ درصد) از شرکت مرک خریداری و به همان صورت مورد استفاده قرار گرفتند. ۲، ۴-دی‌آمینوتولون (۹۹/۸ درصد)، پیریدین (۹۹/۸ درصد) و سدیم دودسیل سولفات (SDS، ۹۰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

دی‌متیل فراماید (DMF، مرک، ۹۹/۸ درصد) برای جذب آب روی الک مولکولی ۰/۴ 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  $73^\circ\text{C}$  بدست آمد. تولون (مرک، ۹۹ درصد)، دی‌اتیل اتر (مرک، ۹۹ درصد) و تتراهیدروفوران (THF، آلدریچ، ۹۹/۹ درصد) با استفاده از بازروانی روی سدیم و بنزوفنون طبق روش‌های استاندارد

شدن واکنش پلیمری شدن (شکل ۱) است. پس از آن، مخلوط واکنش به 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 خلأ در دمای ۵۰ °C خشک شده و محصول پلی آنیلین با گروه انتهایی نفتالن با بازده ۷۷ درصد به دست آمد.

#### ۲-۴ سنتز ZnO-TDI

مطابق روش استفاده شده در منابع علمی [۱۳]، 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 ۰/۵ میلی لیتر (۳/۴ میلی مول) TDI به مخلوط واکنش 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



شکل ۱: واکنش سنتز پلی آنیلین با گروه انتهایی نفتالن

Figure 1: Reaction route for the synthesis of polyaniline with naphthalene end group

داده شد. در پایان، رسوبات بدست آمده به مدت ۶ ساعت در گرمخانه خلأ در دمای ۶۰ °C خشک شده و محصول ZnO-TDI با بازده ۷۴ درصد بدست آمد.

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

تهیه این ترکیب با کمی اصلاح روی روش استفاده شده در منابع علمی انجام شد [۲۸]. در یک بالن ۱۰۰ میلی لیتری ابتدا حدود ۲۵ میلی لیتر DMF و ۰/۲۱ گرم پلی آنیلین با گروه انتهایی نفتالن ریخته و تحت اتمسفر گاز آرگون به مدت ۴ ساعت هم زده شد. سپس محلول صاف و مقدار جزئی حل نشده باقی مانده روی کاغذ صافی (که احتمالاً پلی آنیلین با جرم مولکولی خیلی بالا هستند) جدا شد. به محلول زیرصافی حاوی پلی آنیلین‌های با گروه انتهایی نفتالن محلول در DMF، مقدار ۰/۱۲ گرم نانوذره ZnO-TDI و ۱ میلی لیتر (۱۲/۵ میلی مول) پیریدین خشک اضافه شده و مخلوط

موجود در منابع علمی خشک شدند [۲۵].

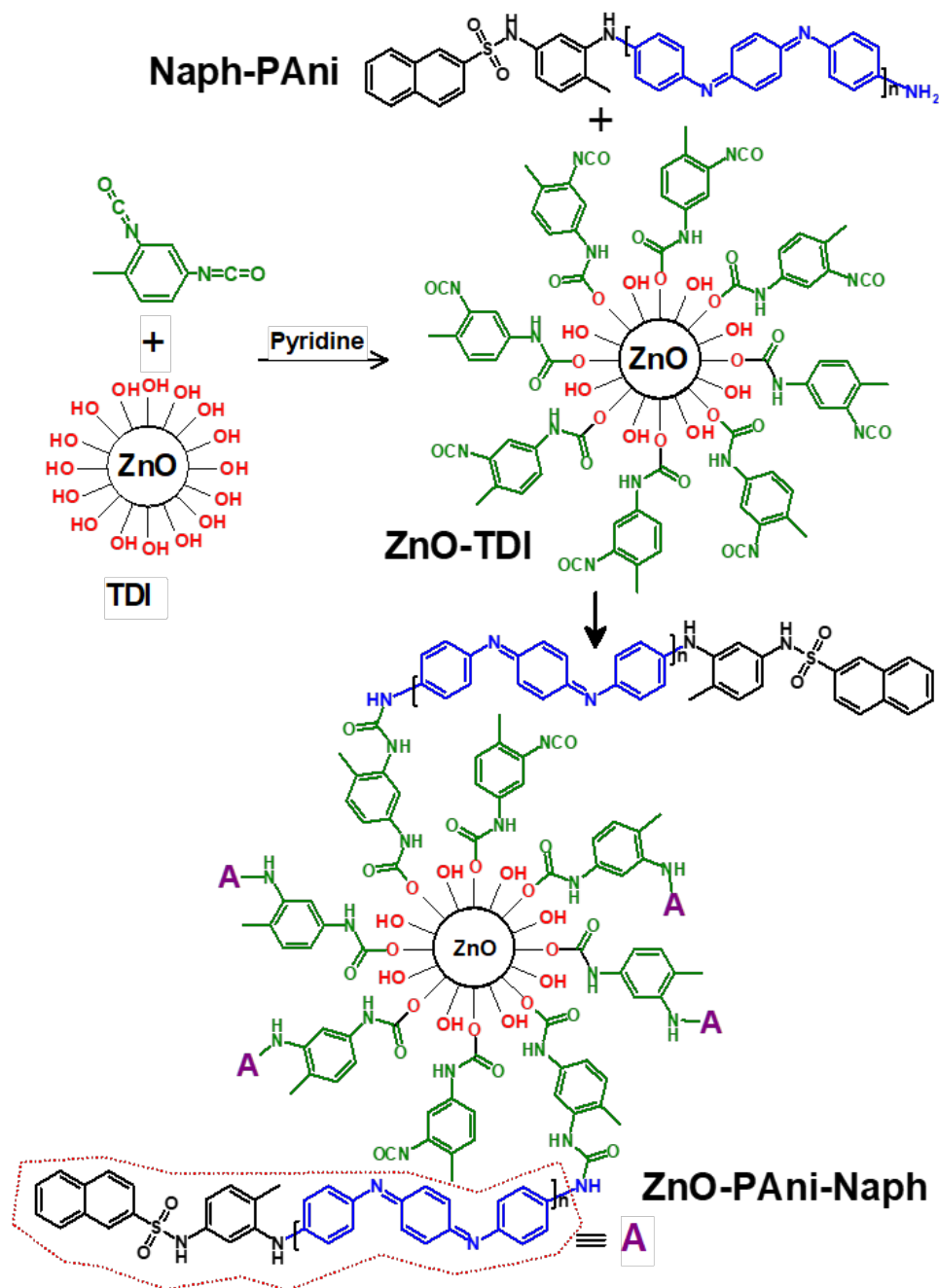
#### ۲-۲ سنتز N-(۳-آمینو-۴-متیل فنیل) نفتالن-۲-سولفون آمید

طبق روش گزارش شده در منابع علمی [۲۶]، در بالن دوده‌خانه ۱۰۰ میلی لیتری مقدار ۰/۴۸ گرم (۴/۲ میلی مول) ۲، ۴-دی آمینو تولوئن در حدود ۲۰ میلی لیتر THF خشک در دمای صفر درجه سانتی گراد تحت گاز آرگون حل و سپس حدود ۰/۵ میلی لیتر (۶ میلی مول) پیریدین به آن اضافه شد. در کیف افزاینده، مقدار ۰/۹ گرم (۴ میلی مول) نفتالن سولفونیل کلراید در ۱۵ میلی لیتر THF خشک حل، و در مدت ۲ ساعت به صورت قطره قطره به محلول داخل بالن افزوده شد. سپس مخلوط واکنش به مدت ۲۴ ساعت هم زده شد تا واکنش کامل شود (شکل ۱). پس از خارج کردن حلال واکنش در تبخیر کننده چرخان، محصول خام به دست آمده چند بار با آب و محلول سدیم کربنات اشباع شستشو داده شد، و در گرمخانه خلأ در دمای ۶۰ °C و به مدت ۳ ساعت خشک شد. محصول N-(۳-)

آمینو-۴-متیل فنیل) نفتالن-۲-سولفون آمید به رنگ زرد مایل به قهوه‌ای با بازده ۶۳ درصد بدست آمد.

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

طبق روش گزارش شده در منابع علمی [۱۳]، مقدار ۰/۱ گرم (۰/۳ میلی مول) N-(۳-آمینو-۴-متیل فنیل) نفتالن-۲-سولفون آمید در ۵۰ میلی لیتر HCl یک مولار تحت گاز آرگون حل و سپس ظرف واکنش در حمام آب سرد (حدود ۱۰ °C) قرار داده شد. سپس ۰/۲ گرم (۰/۶ میلی مول) سدیم دودسایل سولفات (SDS) و ۱/۵ گرم (۶ میلی مول) آمونیوم پرسولفات (APS) به محلول افزوده شده و به مدت یک ساعت هم زده شد [۲۷]. پس از آن ۲/۷ میلی لیتر (۳۰ میلی مول) آنیلین حل شده در ۳۰ میلی لیتر HCl یک مولار به آرامی در مدت ۳ ساعت به مخلوط واکنش افزوده شد. مخلوط واکنش به مدت ۱۲ ساعت دیگر بهم زده شده و تغییر رنگ محلول به سبز-تیره نشان دهنده کامل



شکل ۲: واکنش اتصال نانوذره ZnO به انتهای زنجیرهای پلی آنیلین و سنتز ZnO-PANI-Naph  
Figure 2: Reaction route for the synthesis of naphthalene and nano-ZnO end capped polyaniline

نمونه‌ها با دستگاه طیف سنج مدل Spectrospin Avance Spectrometer ۴۰۰ ساخت شرکت Bruker کشور آلمان در ۴۰۰ MHz ثبت شدند. جابجایی‌های شیمیایی ( $\delta$ ) 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 Leo 440i ساخت کشور انگلستان 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

واکنش به مدت ۷۲ ساعت بازروانی شد. بعد از آن مخلوط واکنش صاف و رسوبات به ترتیب با متانول، تولوئن، DMF و آب مقطر شستشو داده شد و تحت خلا خشک شد. در نهایت محصول ZnO-PANI-Naph به رنگ سرمه‌ای و با بازده ۶۶ درصد به دست آمد.

## ۲-۶ دستگاه‌های مورد استفاده

طیف FT-IR نمونه‌ها به وسیله دستگاه طیف سنج فروسرخ مدل Tensor 27 ساخت شرکت Bruker آلمان و با استفاده از روش تهیه قرص KBr ثبت شدند. طیف‌های رزونانس مغناطیسی هسته پروتون ( $^1\text{H NMR}$ )

سطح الکتروود کار پوشش دهی شد.

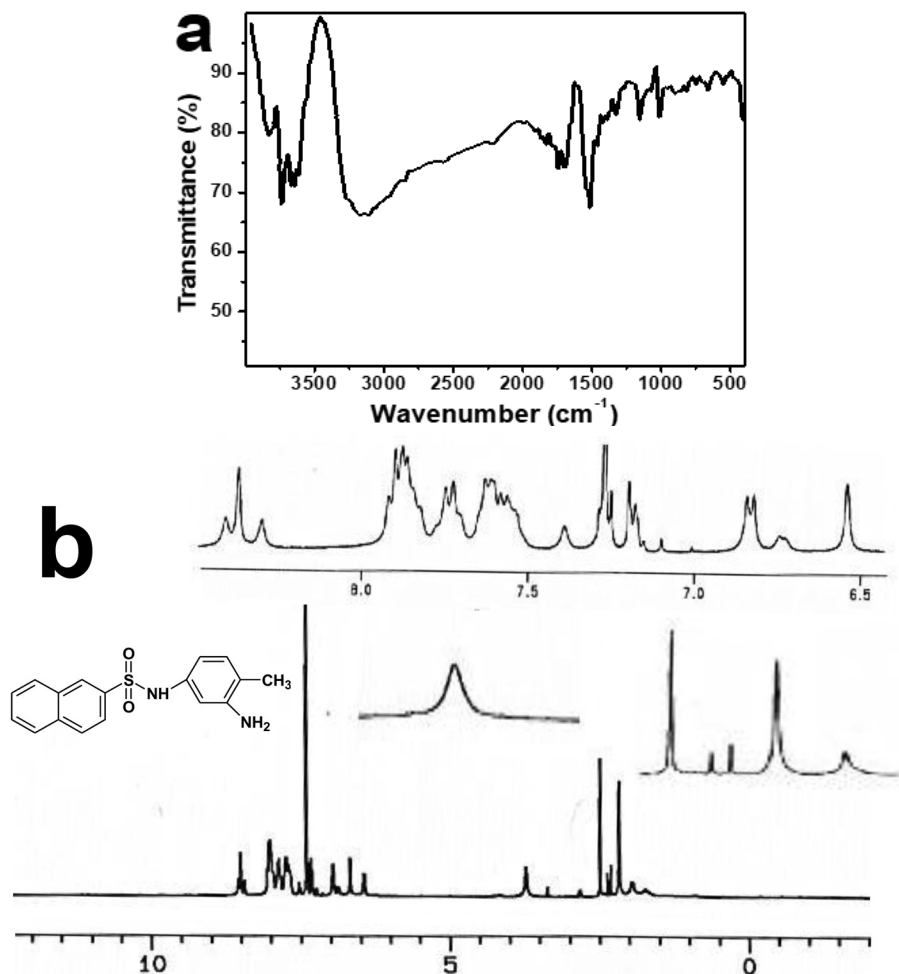
### ۳ نتایج و بحث

#### ۳-۱-۳ بررسی مشخصات طیفی نمونه‌ها

#### ۳-۱-۳-۱-۳-۲-۳ سولفون آمید

در واکنش بین ۲، ۴-دی آمینو تولوئن و سولفونیل کلراید که نوعی واکنش تراکمی است با خروج HCl، محصول N-(۳-آمینو-۴-متیل فنیل) نفتالن-۲-سولفون آمید بدست آمده که طیف FT-IR آن در شکل ۳a آورده شده است. نوارهای جذبی موجود در  $3382\text{ cm}^{-1}$  و  $3256\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی N-H، نوارهای ظاهر شده در  $1622\text{ cm}^{-1}$  و  $1507\text{ cm}^{-1}$  مربوط به حرکات خمشی N-H گروه آمینی بوده و نوار جذبی  $1324\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی نامتقارن S=O و نوار جذبی موجود در  $1156\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی متقارن S=O است. طیف  $^1\text{H NMR}$  سولفون آمید در شکل ۳b، آورده شده است. در شکل ۳b قله  $\delta = 2/35\text{ ppm}$  مربوط به پروتون‌های گروه متیل  $\text{CH}_3$  روی حلقه فنیل، قله موجود در  $\delta = 3/58\text{ ppm}$  مربوط به N-H آمیدی بوده

نفوذی مدل S4100 ساخت شرکت Sinco کشور کره جنوبی انجام شد. برای تهیه تصاویر SEM مقدار کمی از نمونه در روی نگهدارنده آلومینیومی که در روی آن چسب گرافیتی قرار داده شده بود ریخته شد و سپس با استفاده از دستگاه کندوپاش (sputtering) با لایه نازکی (با ضخامت در حد چند آنگستروم) از طلا پوشش داده شدند. تجزیه وزن سنجی گرمایی (TGA) نمونه‌ها با استفاده از دستگاه ساخت شرکت Mettler مدل STAR SW 8.10 انجام شد. برای اندازه‌گیری میزان روی موجود در محصولات نهایی با روش طیف سنجی جذب اتمی (Atomic Absorption Spectroscopy, AAS) از طیف سنج جذب اتمی مدل Nova 400 ساخت شرکت AnalytikJena کشور آلمان استفاده شد. برای بررسی رفتار الکتروشیمیایی مواد تهیه شده، از دستگاه PARSTAT 2263 ساخت آمریکا استفاده شد. برای ثبت نمودارهای ولتامتری چرخه‌ای (CV) از سامانه سه الکترودی متشکل از الکتروود کار از جنس کربن شیشه‌ای (GC)، الکتروود کمکی از جنس Pt و الکتروود شاهد Ag/AgCl بهره برده شد. برای بررسی رفتار الکتروشیمیایی مواد تهیه شده لایه نازکی از نمونه مورد نظر بر روی



شکل ۳: طیف‌های: ۳: طیف‌های: FT-IR (a) و  $^1\text{H NMR}$  (b) ترکیب N-(۳-آمینو-۴-متیل فنیل) نفتالن-۲-سولفون آمید  
Figure 3: FT-IR (a) and  $^1\text{H NMR}$  (b) spectra of N-(3-amino-4-methylphenyl)naphthalene-2-sulfonamide

متصل شده به انتهای زنجیرهای پلی آنیلین ارتباط داده شده و به عنوان تاییدی برای انجام واکنش و تشکیل زنجیرهای پلی آنیلین دارای گروه (۳-آمینو-۴-متیل فنیل) نفتالن-۲-سولفون امید در یک انتهای خود باشد.

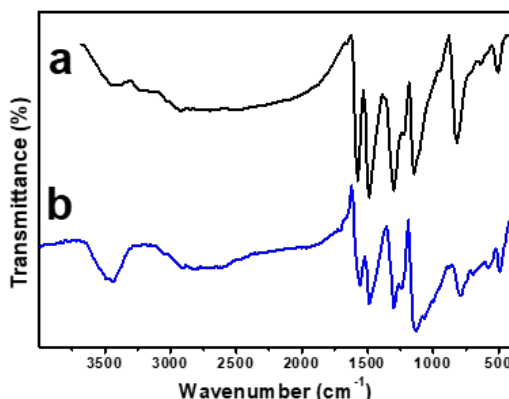
### ۳-۱-۳ نانوذرات ZnO-TDI

طیف FT-IR ترکیب ZnO که مولکولهای TDI به سطح آن پیوند زده شده (ZnO-TDI) در شکل ۵a نشان داده شده است. طبق شکل ۵a نوار جذبی موجود در  $\text{cm}^{-1}$  ۳۰۲۳ مربوط به ارتعاش کششی C-H های آروماتیک است. نوار جذبی حاصل از ارتعاش کششی C=C حلقه آروماتیک در  $\text{cm}^{-1}$  ۱۵۸۵ و نوار جذبی مربوط به ارتعاش کششی N-H در  $\text{cm}^{-1}$  ۳۳۵۰ ظاهر شده اند. نوار جذبی ضعیف موجود در  $\text{cm}^{-1}$  ۱۳۰۹-۱۲۳۴ به ارتعاش کششی N-C گروه آمید و نوار جذبی قوی و پهن ظاهر شده در  $\text{cm}^{-1}$  ۱۷۱۳ به ارتعاش کششی کربونیل گروه یورتانی اطلاق شده است. نوارهای جذبی قوی در  $\text{cm}^{-1}$  ۱۲۱۸ مربوط به ارتعاش کششی C-O در C(=O)-O و نوار جذبی قوی در  $\text{cm}^{-1}$  ۲۲۷۵ مربوط به ارتعاش

و قله پروتونهای  $\text{NH}_p$  در  $\delta = 6/5$  ppm ظاهر شده اند. قله مربوط به پروتون متصل به کربن  $\text{C}_p$  حلقه فنیلی در  $\delta = 6/53$  ppm ظاهر شده و قله های دوتایی موجود در  $\delta = 6/83$  و  $6/73$  ppm بترتیب مربوط به پروتون های متصل به کربن های  $\text{C}_e$  و  $\text{C}_f$  حلقه فنیل هستند. ۷ هیدروژن حلقه نفتالن در ناحیه ۷/۱۸ ppm تا ۸/۳۶ ppm به صورت چندتایی ظاهر شده اند.

### ۳-۱-۳ پلی آنیلین و پلی آنیلین با گروه انتهایی نفتالن

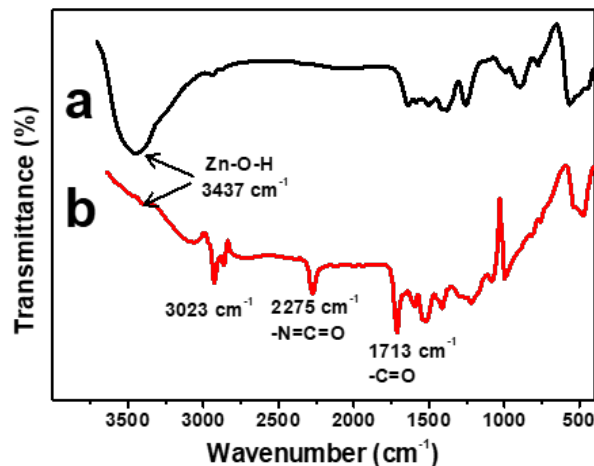
طیف FT-IR پلی آنیلین سنتز شده در شکل ۴a آورده شده است. در طیف شکل ۴a قله  $\text{cm}^{-1}$  ۱۵۷۷ مربوط به ارتعاشات کینوئیدی حلقه فنیلی بوده و نوار جذبی  $\text{cm}^{-1}$  ۱۴۸۶ ارتعاشات بنزوئیدی را نشان می دهد. قله جذب مشخصه ارتعاشات (Q) عبارت از حلقه کینوئیدی (است) در  $\text{cm}^{-1}$  ۱۱۴۹ ظاهر شده است. جذب مربوط به ارتعاش کششی C-N آروماتیک در  $\text{cm}^{-1}$  ۱۳۰۰ و جذب ارتعاش کششی N-H در  $\text{cm}^{-1}$  ۳۳۸۱ دیده می شود. قله موجود در  $\text{cm}^{-1}$  ۸۲۳ به ارتعاشات خمشی خارج از صفحه حلقه فنیل ۱، ۴- دو استخلافی مربوط می شود [۲۹].



شکل ۴: طیف های 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 naphthalene

کششی گروه N=C=O ایزوسیانات است. مقایسه طیف FT-IR ترکیب ZnO-TDI (شکل ۵a) با طیف نانوذرات ZnO (شکل ۵b) نشان می دهد که نوار جذبی پهن گروه های هیدروکسیل در ناحیه  $\text{cm}^{-1}$  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  $\text{cm}^{-1}$  ۱۶۵۰ و همچنین ارتعاشات کششی آنها در حدود  $\text{cm}^{-1}$  ۳۳۸۰ در طیف ترکیب ZnO-TDI نشان می دهد که جزئی از گروه های یورتانی پس از تشکیل در اثر حرارت در طی بازروانی با گروه های ایزوسیاناتی وارد واکنش شده و گروه های عاملی آلفاناتی را ایجاد کرده اند.

طیف FT-IR پلی آنیلین متصل شده به N-(۳-آمینو-۴-متیل فنیل) نفتالن-۲-سولفون امید در شکل ۴b داده شده است. طیف شکل ۴b دقیقاً با طیف پلی آنیلین (شکل ۴a) مطابقت دارد و نوارهای جذبی شاخص مربوط به ارتعاشات کینوئیدی در  $\text{cm}^{-1}$  ۱۵۵۸، ارتعاشات بنزوئیدی در  $\text{cm}^{-1}$  ۱۴۸۳ و نوار جذبی مربوط به ارتعاشات N=Q=N در  $\text{cm}^{-1}$  ۱۱۴۰ به طور مشابه در هر دو طیف ظاهر شده اند. تفاوت اساسی که در بین دو طیف شکل ۴a و ۴b مشاهده می شود مربوط به ظهور نوار جذبی شدیدتر مربوط به ارتعاش کششی NH سولفون امید در طیف ۴b بوده و همچنین اعداد نوارهای جذبی در شکل ۴b به طور جزئی به سمت اعداد موجی کوچکتر جابه جا شده اند، که می تواند به مزدوج شدن زنجیرهای پلی آنیلین با TDI و نفتالن



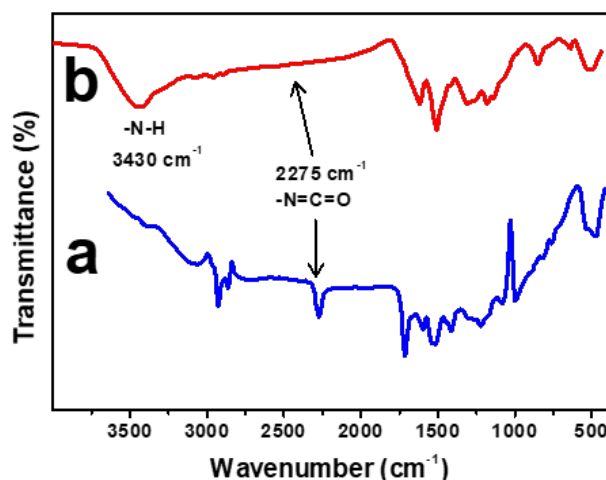
شکل ۵: طیف FT-IR نانوذرات ZnO خالص a) و ZnO-TDI b)   
 Figure 5: FT-IR spectra of a) bare ZnO and b) ZnO-TDI nanoparticles

ریختار و اندازه نانوذرات ZnO، ZnO-TDI و ZnO-PAni- Naph با ثبت تصاویر SEM آنها مورد بررسی قرار گرفته است. در شکل ۷a، تصویر SEM نانوذرات ZnO خالص نشان دهنده نانوذرات کروی شکل و با اندازه در حدود ۲۵ نانومتر است. با انجام واکنش اتصال گروه‌های TDI به سطح نانوذرات ZnO و تشکیل نانوذرات ZnO-TDI، براساس تصاویر SEM داده شده در شکل ۷b و ۷c، اندازه نانوذرات تا حدود ۴۰ نانومتر افزایش یافته است و مقایسه این تصاویر با تصاویر شکل ۷a نشان می‌دهد تغییر قابل توجهی در توزیع اندازه نانوذرات ZnO-TDI اتفاق نیفتاده و همانند نانوذرات ZnO خالص توزیع خیلی یکنواختی دارند. بزرگتر شدن اندازه نانوذرات ZnO-TDI نسبت به نانوذرات ZnO خالص ناشی از اتصال مولکول‌های TDI به سطح نانوذرات ZnO و در نتیجه افزایش قطر آنها است. طبق تصاویر SEM (شکل ۷b و ۷c) با اتصال مولکول‌های TDI به سطح نانوذرات ZnO شکل کروی و ریختار نانوذرات نیز تغییر پیدا نکرده است. تصاویر SEM نانوذرات ZnO-PAni-

### ۳-۱-۴ نانوذرات ZnO-PAni-Naph

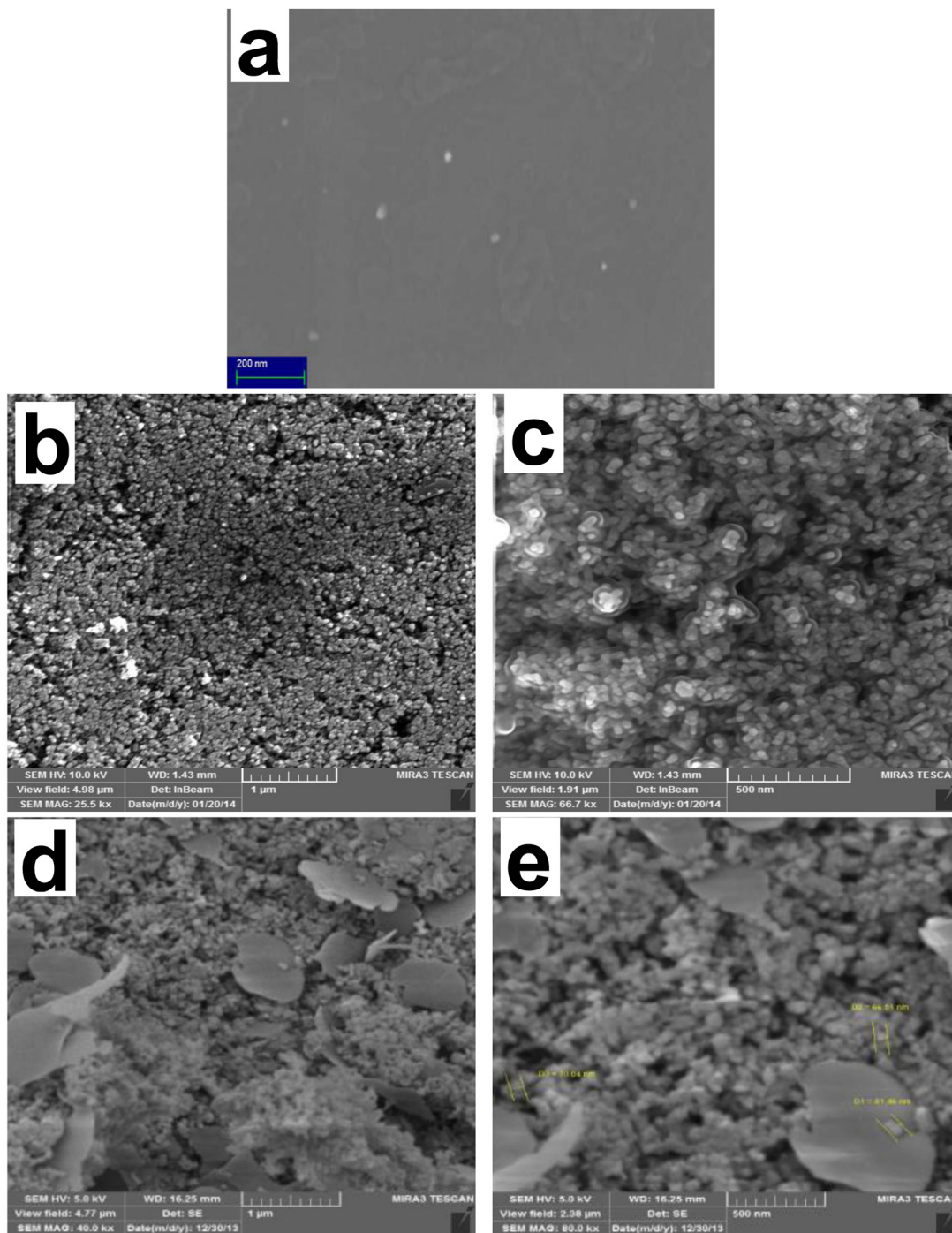
طیف FT-IR پلی آنیلین متصل شده به N-(۳-آمینو-۴-متیل فنیل)نفتالن-۲-سولفون‌آمید در یک انتها و نانوذرات ZnO در انتهای دیگر، ZnO-PAni-Naph در شکل ۶b به همراه طیف FT-IR ترکیب ZnO-TDI در شکل ۶a برای سهولت مقایسه آورده شده‌اند. طبق شکل ۶a و ۶b در طیف ترکیب ZnO-TDI نوار جذبی مربوط به واحدهای TDI که در حدود  $2250\text{ cm}^{-1}$  ظاهر شده‌اند در اثر واکنش با گروه آمینی انتهای زنجیر پلی آنیلین از بین رفته و در طیف ترکیب ZnO-PAni-Naph ظاهر نشده است. علاوه بر آن، در طیف شکل ۶b نوار جذبی مربوط به NH‌های پلی آنیلین در حدود  $3350\text{ cm}^{-1}$  مشاهده می‌شوند. این مشاهدات به طور واضح واکنش نانوذرات ZnO-TDI با پلی آنیلین با انتهای گروه نفتالن و تشکیل ترکیب ZnO-PAni-Naph را نشان می‌دهند.

### ۳-۲ بررسی ریختار نمونه‌ها



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





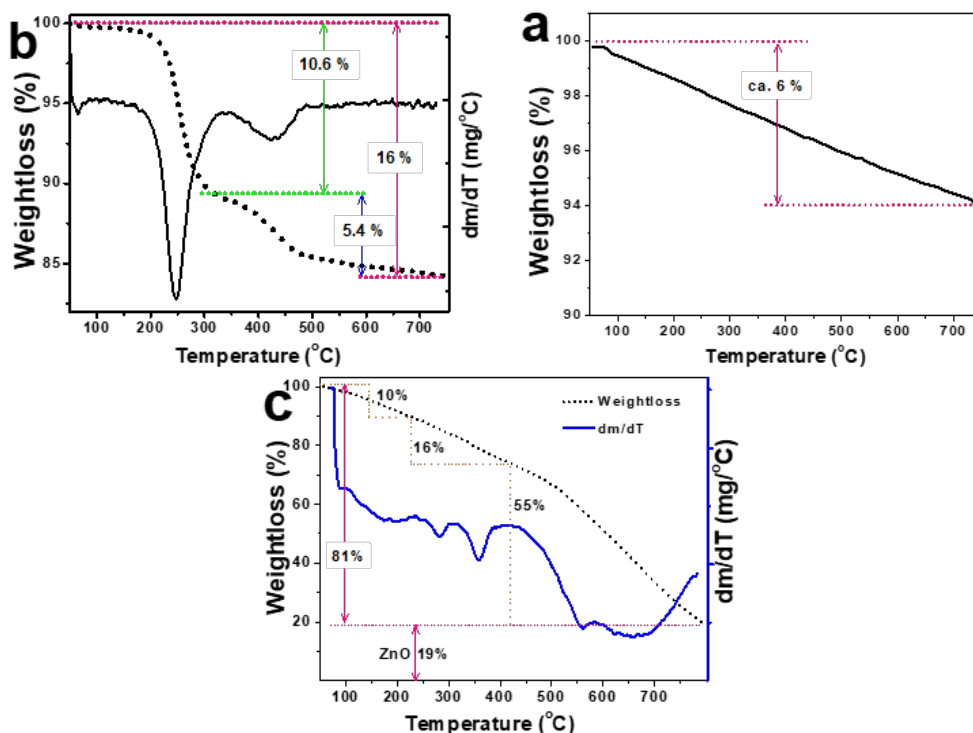
شکل ۷: تصاویر SEM نانوذرات: a) خالی، ZnO-TDI و b.c) ZnO-Pani-Naph و d.e) ZnO-Pani-Naph  
Figure 7: SEM micrographs of a) bare ZnO, b) ZnO-TDI and c) ZnO-Pani-Naph nanoparticles

است. در شکل Yd و Ye نشان می‌دهند که با اتصال زنجیره‌های پلی آنیلین با انتهای نفتالن به نانوذرات ZnO-TDI اندازه ذرات افزایش یافته و از حدود ۴۰ نانومتر در نانوذرات ZnO-TDI به حدود ۷۰ نانومتر رسیده است. همچنین بنظر می‌رسد با اتصال زنجیره‌های پلی آنیلین و افزایش ضخامت لایه آلی که نرم‌تر از خود نانوذرات ZnO است، به هم پیوستگی و نیز کلوخه‌ای شدن آنها بیشتر شده است. همچنین براساس تصاویر SEM شکل Yd و Ye شکل گروهی نانوذرات تا حد زیادی حفظ شده

است. در شکل Yd و Ye نشان می‌دهند که با اتصال زنجیره‌های پلی آنیلین با انتهای نفتالن به نانوذرات ZnO-TDI اندازه ذرات افزایش یافته و از حدود ۴۰ نانومتر در نانوذرات ZnO-TDI به حدود ۷۰ نانومتر رسیده است. همچنین بنظر می‌رسد با اتصال زنجیره‌های پلی آنیلین و افزایش ضخامت لایه آلی که نرم‌تر از خود نانوذرات ZnO است، به هم پیوستگی و نیز کلوخه‌ای شدن آنها بیشتر شده است. همچنین براساس تصاویر SEM شکل Yd و Ye شکل گروهی نانوذرات تا حد زیادی حفظ شده

خالص در شکل ۸a با افزایش دما تا  $750^{\circ}\text{C}$  حدود ۶ درصد از وزن نانوذرات ZnO خالص کاسته می‌شود که به خارج شدن رطوبت جذب شده در روی نانوذرات مربوط می‌شود. در شکل ۸b، نمودار پایداری حرارتی نانوذرات ZnO-TDI نشان می‌دهد که با افزایش دما تا  $750^{\circ}\text{C}$  حدود ۱۶ درصد کاهش وزن مشاهده شده که با در نظر گرفتن 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 حذف واحدهای TDI متصل شده به نانوذرات ZnO اطلاق می‌شود که در محدوده دمایی  $200^{\circ}\text{C}$  تا  $470^{\circ}\text{C}$  متلاشی شده و از روی نانوذرات خارج می‌شوند. بدین ترتیب درصد وزنی نانوذرات ZnO و بخش آلی (واحدهای TDI)

۷۹۸  $^{\circ}\text{C}$  مربوط به از بین رفتن زنجیرهای پلی آنیلین است که حدود ۵۵ درصد نمونه را تشکیل می‌دهد. بدین ترتیب با توجه به بررسی نمودارهای TGA شکل ۸، درصد وزنی ZnO موجود در نانوذرات ZnO-PANI-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 آمینوتولون و TDI متصل به آن است. علاوه بر استفاده از نمودارهای TGA برای تعیین مقدار ZnO موجود در نمونه نهایی ZnO-PANI-Naph از روش طیفسنجی جذب اتمی نیز برای اندازه‌گیری میزان ZnO موجود در نمونه نهایی ZnO-PANI-Naph استفاده



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

شده است. برای این منظور مقدار مشخصی از نمونه ZnO-PANI-Naph با حل کردن در اسید سولفوریک ۹۸ درصد و حرارت دادن، هضم شده و محلول حاصل پس از گذراندن از صافی تحت اندازه‌گیری با روش جذب اتمی قرار گرفت. از روی داده‌های به‌دست آمده از روی اندازه‌گیری‌های جذب اتمی مقدار ZnO موجود در نمونه در حدود ۱۷ درصد و مقدار ماده آلی حدود ۸۳ درصد محاسبه شده است، که مطابقت بسیار خوبی با نتایج به‌دست آمده از روی نمودارهای TGA نشان می‌دهد. اختلاف جزئی مشاهده شده را می‌توان به احتمال عدم هضم کامل نمونه و یا حذف مقداری از یون‌های روی در موقع صاف کردن نمونه‌ها قبل از اندازه‌گیری جذب اتمی مربوط دانست.

موجود در نمونه ZnO-TDI به‌صورت ۹۰ درصد ZnO و حدود ۱۰ درصد بخش آلی محاسبه می‌شود. از طرف دیگر، نمودار TGA نانوذرات ZnO-PANI-Naph (شکل ۸c) نشان می‌دهد که این نمونه تا دمای  $798^{\circ}\text{C}$  حدود ۸۱ درصد کاهش وزن نشان داده است. با توجه به نمودار TGA کاهش وزن و تفاضلی نمونه ZnO-PANI-Naph (شکل ۸c)، ۱۰ درصد کاهش وزن مشاهده شده در محدوده  $50^{\circ}\text{C}$  تا  $223^{\circ}\text{C}$  به خروج رطوبت و حلال‌های باقی مانده در نمونه اطلاق می‌شود. مرحله دوم کاهش وزن از  $223^{\circ}\text{C}$  تا  $417^{\circ}\text{C}$  که همراه با متلاشی شدن حدود ۱۶ درصد از نمونه است احتمالاً به خروج واحدهای TDI، دی آمینوتولون و نفتالن مربوط است. آخرین مرحله کاهش وزن در نمودار در محدوده دمایی  $417^{\circ}\text{C}$  تا

با بهره‌گیری از روش گزارش شده در منابع علمی برای محاسبه چگالی پیوندزنی [۳۰]، چگالی پیوند زنی گروه‌های آلی بر روی نانوذرات ZnO-TDI 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 پیوندخورده 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 پلی آنیلین 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 آنیلینی وارد واکنش و باعث گرافت شدن آن‌ها به سطح نانوذرات شده است.

### ۳-۴ اندازه‌گیری انرژی گاف نوار نمونه‌ها

فاصله انرژی بین بالاترین تراز الکترونی اشغال شده و پایین‌ترین تراز الکترونی خالی عامل مهمی در خواص الکترونیکی، نوری، اکسید-احیائی و رسانایی (الکتریکی) مواد است. گاف انرژی بشکل‌های مختلفی، از قبیل «گاف نوار»، گاف «HOMO-LUMO»، گاف اساسی (fundamental)، گاف نوری، گاف انتقال (transport) مطرح می‌شود که هر یک دارای مفهوم خاصی هستند. در این میان گاف نوار نوری یک مولکول متناظر با انرژی پایین‌ترین انتقال الکترونی قابل دسترس با جذب یک فوتون است. همچنین گاف انتقال برابری 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 بسیار خوبی می‌توان با اندازه‌گیری‌های CV از روی پتانسیل‌های اکسایش-احیاء به‌دست آورد [۳۱].

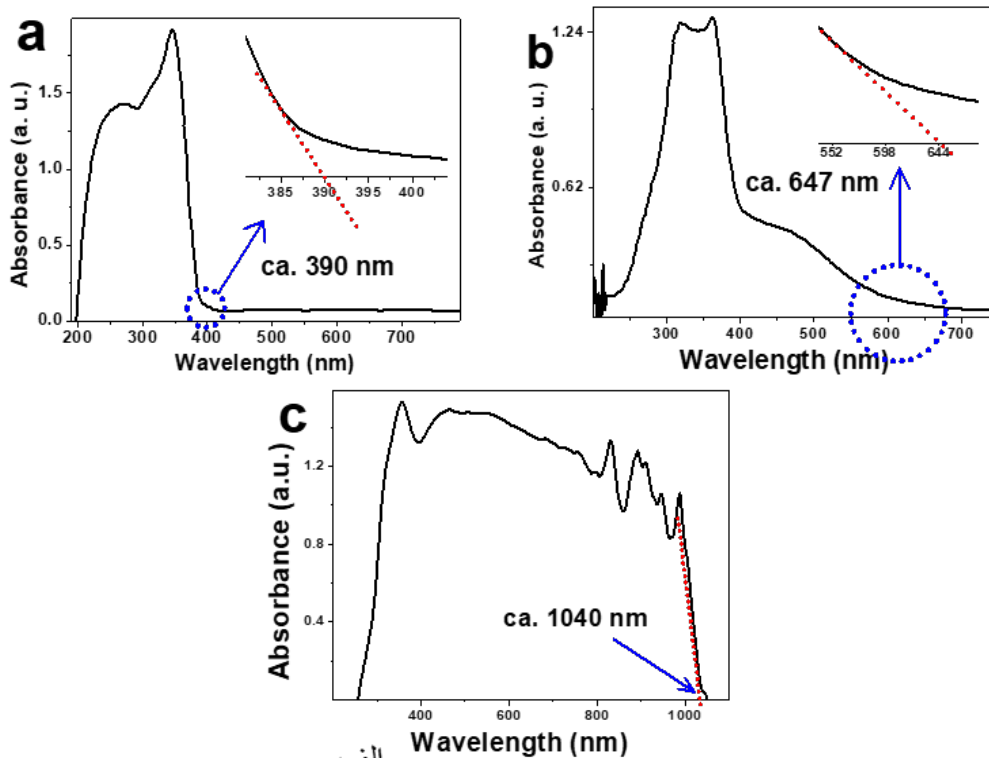
برای اندازه‌گیری انرژی گاف نوار نوری و الکترونی نمونه‌های تهیه شده بترتیب، از روش‌های طیف سنجی فرا بنفش-مرئی (UV-Vis) و رفتار الکتروشیمیایی آنها با ثبت نمودارهای CV استفاده شده است [۳۲]. طبق این روش‌ها با استفاده از معادله (۱) می‌توان انرژی گاف نوار نوری نانوذرات را محاسبه کرد.

$$E = 1239/\lambda \quad (1)$$

در معادله ۱،  $\lambda$  نشان دهنده طول موج انتهای قله جذب نمونه در طیف UV-Vis نمونه است [۳۳]. در استفاده از نمودارهای CV، انرژی گاف نوار الکترونی نمونه‌ها از روی اختلاف پتانسیل اکسایش و کاهش مشاهده شده در نمودار CV آن‌ها محاسبه می‌شود. طیف UV-Vis نمونه‌ها به‌دلیل عدم امکان انحلال در یک حلال و همچنین عدم شفافیت و کدر بودن

آن‌ها در حالت پودری و با استفاده از روش طیف سنجی بازتابش نفوذی (Diffuse Reflectance Spectroscopy, DRS) ثبت شد. شکل ۹a، طیف UV-Vis نانوذرات ZnO را نشان می‌دهد که در محدوده ۲۰۰ تا ۴۰۰ نانومتر جذب قوی از خود نشان داده‌اند. طبق طیف شکل ۹a، طول موج انتهای قله جذب ۳۹۰ نانومتر است که با جای گذاری در معادله ۱ انرژی گاف نوار نوری برابر با ۳/۱۷۹ الکترون ولت محاسبه می‌شود. شکل ۹b، طیف UV-Vis نانوذرات ZnO-TDI قله جذبی قوی در محدوده ۲۰۰ تا ۶۰۰ نانومتر نشان می‌دهد. مقایسه طیف‌های UV-Vis موجود در شکل ۹a با شکل ۹b نشان می‌دهد با اضافه شدن TDI محدوده جذب به‌طور 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 ولت به‌دست آمده است [۳۳]. در طیف UV-Vis پلی آنیلین خالص قله خاص پلی آنیلین در ۲۸۴ نانومتر ظاهر شده که به انتقالات از HOMO به LUMO یعنی انتقال  $\pi-\pi^*$  مربوط است. قله‌های جذبی موجود در ۳۶۷ و ۵۶۵ نانومتر بترتیب به انتقالات پلارون به  $\pi^*$  و  $\pi$  به پلارون تبدیلات اکسایونی بنزنوئید به کینوئید نسبت داده می‌شود [۳۴]. مقایسه طیف UV-Vis نمونه نهایی ZnO-PAni-Naph (شکل ۹c) با طیف پلی آنیلین خالص نشان می‌دهد قله‌هایی در طول موج‌های بالاتر از قله‌های پلی آنیلین و نانوذرات ZnO-TDI ظاهر 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 می‌شود. همچنین به علت وجود ساختار کینوئیدی این ماده شدیداً 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 برابر با ۱/۱۹ الکترون ولت محاسبه می‌شود. به این ترتیب این نتایج نشان می‌دهد که انرژی گاف نوار نوری محصول نهایی ZnO-PAni-Naph از هر دوی نانوذرات ZnO خالص و نانوذرات ZnO-TDI پایین‌تر است، و می‌تواند به اثر اتصال گروه‌های دهنده و کشنده به دو انتهای زنجیرهای پلی آنیلین نسبت داده شود.

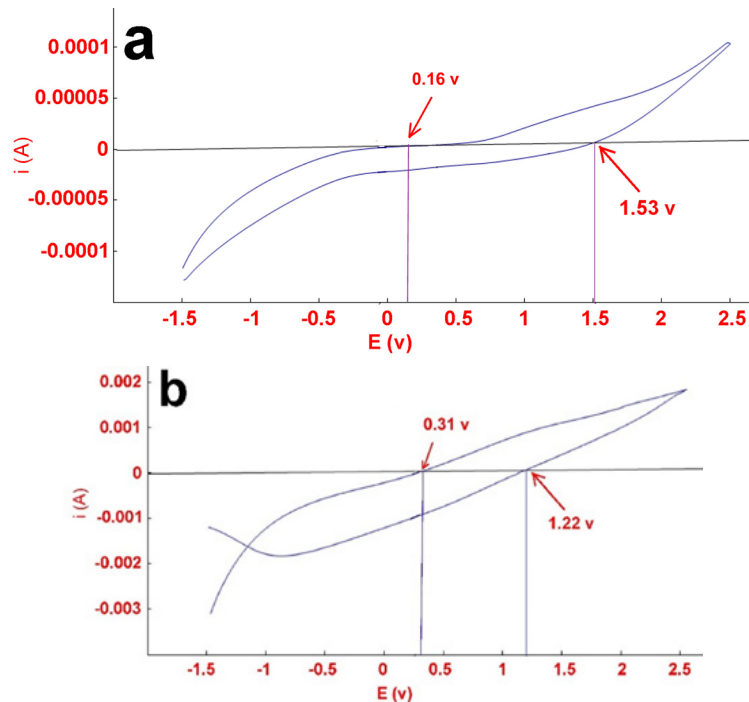
انرژی گاف نوار الکترونی نمونه‌ها با استفاده از بررسی رفتار الکتروشیمیایی آنها و رسم نمودارهای CV آنها محاسبه شده است [۳۵، ۳۶]. نمودارهای CV نمونه‌ها در شکل ۱۰ نمایش داده شده است. این نمودارها در حلال استونیتریل خشک و گاززداپی شده با گاز آرگون گرفته شده‌اند. برای رسم نمودارهای CV از روش سه الکترونی شامل الکتروود کار (گرافیت جاسازی شده در



شکل ۹: طیف UV-Vis نانوذرات ZnO ا) خالص، b) ZnO-TDI و c) ZnO-PAni-Naph  
 Figure 9: UV-Vis spectra of a) bare ZnO, b) ZnO-TDI and c) ZnO-PAni-Naph nanoparticles

پتانسیل نشانگر برگشت پذیر بودن فرایند مبادله الکترون در چرخه اکسایش و احیای این مواد است. از روی اختلاف پتانسیل اکسایش و کاهش مشاهده شده در نمودار CV ترکیب ZnO-TDI (شکل ۱۰a) انرژی گاف نوار الکترونی آن برابر با ۱/۳۷ الکترون ولت و برای نانوذرات

رزین اپوکسی)، الکتروکاتالیست پلاتین و الکتروکاتالیست  $Ag/Ag^+$  و محلول ۰/۱ مولار لیتیم پرکلرات ( $LiClO_4$ ) به عنوان الکترولیت با سرعت روبش پتانسیل ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه استفاده شده است. طبق شکل ۱۰a و ۱۰b، متقارن بودن چرخه‌های رفت و برگشت روبش



شکل ۱۰: نمودار CV نانوذرات ZnO-TDI و ZnO-PAni-Naph  
 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 خالص، 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 LUMO و در نتیجه کاهش اختلاف انرژی بین این اوربیتال‌ها

محصول نهایی ZnO-PAni-Naph از روی شکل ۱۰b برابر با ۰/۹۱ الکترون ولت محاسبه می‌شود. داده‌های مستخرج از روی طیف‌های جذبی UV-Vis و همچنین نمودارهای CV نمونه‌ها در جدول ۱ خلاصه شده‌اند. همچنین انرژی گاف نوار گزارش شده در منابع علمی برای پلی آنیلین در فرم‌های مختلف در محدوده ۲/۸ تا ۳/۸ الکترون ولت و برای نفتالن حدود

جدول ۱: داده‌های مستخرج از طیف‌های UV-Vis و نمودارهای CV و محاسبه انرژی گاف نوار

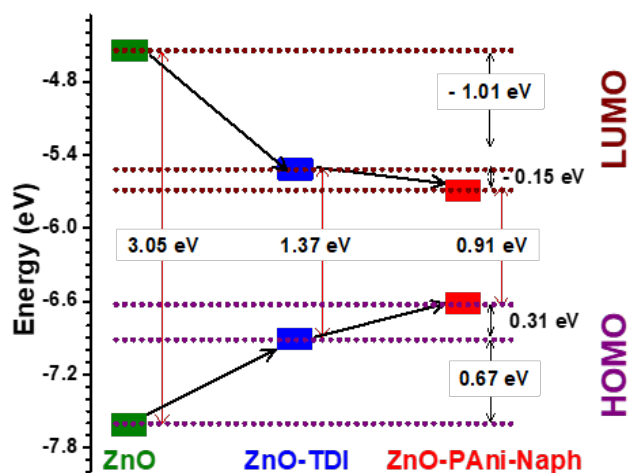
Table 1: Data extracted from the UV-Vis spectra and CV diagrams of the samples and calculated band gap energies

Sample	$E_{ox}$ (V)	$E_{red}$ (V)	Band gap electrical (eV)	Cut off $\lambda$ (nm)	Band gap optical (eV)	$E_{HOMO}$ (eV)	$E_{LUMO}$ (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 پلی آنیلین 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.

به‌منظور مقایسه، انرژی گاف نوار نوری گزارش شده در منابع علمی برای برخی از کامپوزیت‌های پلی آنیلین با مواد معدنی به‌همراه مقدار به‌دست آمده در این مطالعه در جدول ۳ آورده شده است. ساختارهای

۵ الکترون ولت است [۳۷، ۳۸، ۳۹]. طبق داده‌هایی حاصل از طیف‌های جذبی UV-Vis و نمودارهای CV با اتصال گروه‌های نفتالن و نانوذرات ZnO به دو انتهای زنجیرهای پلی آنیلین 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 HOMO و LUMO و همچنین اثر این گروه‌ها بر روی ترازهای انرژی نسبت داده می‌شود. مقادیر انرژی مربوط به ترازهای انرژی HOMO و LUMO با توجه به منابع علمی محاسبه شده است [۴۰، ۴۱]. نتایج حاصل از بررسی نمودارهای CV و مقادیر محاسبه



شکل ۱۱: نمودار سطوح انرژی HOMO و LUMO محاسبه شده از روی نمودارهای CV نانوذرات ZnO 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 نسبتاً یکنواختی هستند. طیف‌های UV-Vis و نمودارهای CV نمونه‌ها نشان داده است که با اتصال گروه‌های پلی آنیلین گاف نوار انرژی این مواد کاهش یافته است. محاسبه انرژی‌های سطوح انرژی HOMO و LUMO نشان داده که اثر اتصال گروه‌ها بر روی کاهش گاف نوار انرژی بصورت تلفیقی از اثر هر دو سطوح انرژی HOMO و LUMO مشاهده شده است. با توجه به کاهش قابل توجه در گاف نوار انرژی، به نظر می‌رسد این مواد بتوانند عملکرد خوبی در برخی کاربردهای ایتوالکتریکی مانند سلول‌های خورشیدی آلی از خود

مشابه با ترکیب تهیه شده در این مطالعه که تلاش در اتصال کوالانسی زنجیرهای پلیمری به ماده معدنی دارد را عملاً یافت نشد. بنابراین مقایسه ماده حاضر با موارد گزارش شده در منابع علمی به صورت مخلوط فیزیکی اجزا انجام شده است. طبق داده‌های جدول ۳، مقدار کاهش در انرژی گاف نوار نوری ماده تهیه شده 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 اثر پیوند کووالانسی تشکیل شده بین اجزاء دهنده و گیرنده و افزایش طول سامانه مزدوج و تسهیل انتقال بار در این ترکیب مربوط است. در هر صورت برای

جدول ۳: انرژی گاف نوار نوری کامپوزیت‌های پلی آنیلین با مواد مختلف معدنی

Table 3: Optical band gap energies of polyaniline composites with various inorganic compounds

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

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

#### قدردانی و سپاسگزاری

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

#### ۴ نتیجه‌گیری

نتایج حاصل از بررسی طیف‌های FT-IR، <sup>1</sup>H NMR نشان دهنده سنتز موفقیت‌آمیز پلی آنیلین با گروه‌های نفتالن و نانوذرات ZnO در دو انتهای خود است. نمودارهای TGA نشان داد که در نانوذرات ZnO-TDI سنتز شده مقدار بخش آلی ۱۰ درصد و ZnO ۹۰ درصد و در محصول نهایی ZnO-PAni-TDI مقدار بخش آلی ۷۱ درصد وزنی و نانوذرات ZnO ۱۹ درصد و حدود ۱۰ درصد مربوط به رطوبت و حلالهای باقی مانده در نمونه

## مراجع

- [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] Bente 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 vis-a-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-Aligned Hierarchical 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 Additions 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 of Acceptor-Acceptor Homocoupling on the Optoelectronic Properties and Photovoltaic Performance of PDSQxff 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 Isophoronediiisocyanate 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., Lillierose 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 Horizons*, 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 WO<sub>3</sub> 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-Altwater 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/V2O5 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-020-003966-04720>