



بیست و هشتمین کنفرانس اپتیک و
فوتونیک ایران و چهاردهمین کنفرانس
مهندسی و فناوری فوتونیک ایران،
دانشگاه شهید چمران اهواز،
خوزستان، ایران.
۱۴-۱۲ بهمن ۱۴۰۰



افزایش خاصیت فوتولومینسانس در نانو کامپوزیت پلی آنیلین-طلا

فرناز عمویان^۱، امیررضا صدرالحسینی^۱، سیده مهری حمیدی^{*۱} و محمود کاظم زاد^۲

^۱آزمایشگاه مگنتو پلاسمونیک، پژوهشکده لیزر و پلاسما، دانشگاه شهید بهشتی، تهران

^۲پژوهشگاه مواد و انرژی، تهران

چکیده - در این تحقیق با استفاده از روش کند و سوز لیزری نانو ذرات پلی آنیلین و پلی آنیلین-طلا در محلول کیتوسان تهیه شد. بطوریکه از قرص پلی آنیلین به عنوان هدف برای تهیه نانو ذرات پلی آنیلین در محلول کیتوسان استفاده شد. پس از آن، صفحه طلا در محلول کیتوسان - پلی آنیلین غوطه ور شد و نانو ذرات طلا با استفاده از روش کند و سوز لیزری در محلول تشکیل شد. نتایج UV-vis، تبدیل فوریه طیف مادون قرمز و فوتولومینسانس نشان داد که نانو ذرات پلی آنیلین و نانو ذرات طلا در محلول کیتوسان تشکیل شدند. طیف فوتولومینسانس نشان می دهد که نانو ذرات طلا خاصیت نورتابی نانوکامپوزیت را افزایش داده است. کلید واژه- فوتولومینسانس، کند و سوز لیزری، نانو ذرات پلی آنیلین، نانو ذرات طلا، کیتوسان.

Photoluminescence Enhancement In Polyaniline-Gold Nanocomposite

Farnaz Amouyan^۱, Amir Reza Sadrolhosseini^۱, Seyedeh Mehri Hamidi^{*۱} and Mahmood Kazamzad^۲

*m_hamidi@sbu.ac.ir

^۱آزمایشگاه مگنتو پلاسمونیک، پژوهشکده لیزر و پلاسما، دانشگاه شهید بهشتی، تهران
^۲پژوهشگاه مواد و انرژی، تهران

Abstract- In this study, the polyaniline-gold nanoparticles were prepared using the laser ablation technique in the chitosan solution. The polyaniline tablet was used as a target to prepare the polyaniline nanoparticles in the chitosan solution. After that, the gold target was immersed in the chitosan- polyaniline solution and the gold nanoparticles were formed in the solution using the laser ablation technique. The UV-vis, Fourier transform infrared spectra, and photoluminescence results confirmed the polyaniline nanoparticles and the gold nanoparticles were formed in the chitosan solution. The photoluminescence spectra show the gold nanoparticles enhanced the photoluminescence property of nanocomposite.

Keywords: Photoluminescence, Laser ablation, Polyaniline nanoparticles, Gold nanoparticles, Chitosan.

مواد و روش کار

محلول کیتوسان $C_8H_{13}NO_5$ به عنوان پلیمر میزبان اصلی، به ترتیب زیر تهیه شده است. ابتدا ۵۰/۵g پودر کیتوسان (Sigma-Aldrich) در ۱۰۰ ml محلول ۰/۲ نرمال اسید استیک (در دمای اتاق) حل شد و پس از ۲۴ ساعت محلول شفاف کیتوسان بدست آمد.

برای تهیه قرص پلی آنیلین ابتدا ۱۰۰ ml محلول ۰/۱ مولار آنیلین (Sigma-Aldrich) و ۱ مولار H_2SO_4 به کمک روش تقطیر و همچنین بطور جدا گانه، محلول آمونیوم پرواکساید دی سولفات به عنوان اکسید کننده تهیه شد. سپس دو محلول فوق باهم به مدت ۱ ساعت مخلوط شدند و پس از ۱۲ ساعت پودر پلی آنیلین در ظرف ته نشین شد. پس از تصفیه پودر و خشک کردن آن در دمای $90^\circ C$ به مدت ۳ ساعت قرص نهایی به قطر ۱۵ میلیمتر برای تولید نانو ذرات پلی آنیلین به روش کند و سوز لیزری آماده شده است (شکل ۱). در این آزمایش از لیزر Nd:YAG (طول موج 1064nm ، فرکانس تکرار 10Hz و انرژی 50mJ)، عدسی همگرا با فاصله کانونی 10cm ، یک آینه تخت، ظرف حاوی محلول و نگه دارنده هدف (قرص پلی آنیلین یا صفحه طلا) استفاده شده است. پرتو لیزر که به کمک آینه، تحت زاویه 90° درجه منحرف شده است، توسط عدسی بر روی سطح هدف متمرکز شد. برای تهیه نانو ذرات پلی آنیلین، هدف در ۱۵ ml محلول رقیق شده کیتوسان غوطه ور شد، و به مدت ۲ دقیقه تحت تابش لیزر قرار گرفت و نانو ذرات پلی آنیلین در محلول پخش شدند. برای تهیه نانو کامپوزیت پلی آنیلین-طلا در محلول کیتوسان، صفحه طلا در محلول کیتوسان-نانو پلی آنیلین بجای قرص پلی آنیلین قرار داده شد و به مدت ۲ تا ۳ دقیقه بطور جدا گانه تحت تابش لیزر قرار گرفت، تا نانو ذرات طلا در محلول تشکیل شود.

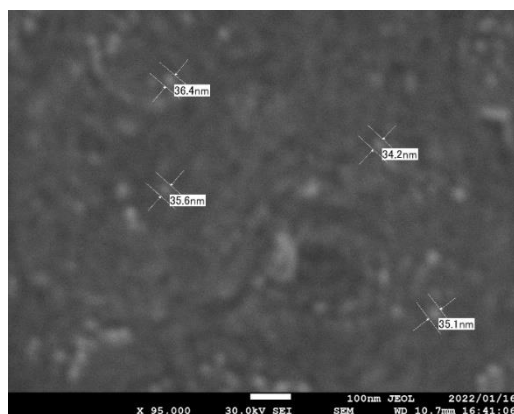
مقدمه

پلی آنیلین یکی از پلیمرهای هادی با فرمول شیمیایی $[C_6H_4NH_2]_n$ است و کاربردهای فراوانی در حوزه حسگرهای زیستی، ابرخازن‌ها، سلولهای خورشیدی و نانو الکترونیک دارد. از آنجایی که پلی آنیلین بدلیل پروتونه شدن، رسانندگی و پایداری حرارتی خوبی نسبت به سایر پلیمرهای رسانا دارد و هزینه تهیه این پلیمر کم است، این پلیمر رسانا برای مصارف صنعتی، پزشکی و تحقیقاتی مورد توجه قرار می گیرد. پلی آنیلین را می توان به روش شیمیایی و الکتروشیمیایی [۱] و به صورت پودر و یا لایه نازک از مونومر آنیلین تهیه کرد. باتوجه به مقالات و گزارشهای علمی، نانو ذرات پلی آنیلین را می توان به روشهای گوناگونی از جمله خودآرایی القایی نانو ساختارها [۲] استفاده از دانه های نانو ساختار [۳] روش الکتروشیمیایی، الکتروریسی [۴] و روش شیمیایی مبتنی بر واکنش های اکسیداسیون و احیا آنیلین سنتز کرد. این نانو ساختارها در ساخت دستگاه های الکترونیکی، حسگرها، چاپگرهای سه بعدی و وسایل زیست فناوری در نانو پزشکی کاربرد فراوان دارند. ولی روشهای چند مرحله ای مبتنی بر امواج فراصوت، سل - ژل و روشهای مبتنی بر عملیات حرارتی که برای تهیه نانو ذرات پلی آنیلین استفاده می شود کمی دشوار و پیچیده است. از این رو روشهای فیزیکی مانند کندو سوز لیزری از اهمیت خاصی برخوردار است.

از سوی دیگر، افزایش فوتولومینسانس در نانو ساختارها با هدف کاربری در ادوات فوتونی، از اهمیت ویژه ای برخوردار است. در این پژوهش، نانوساختارهای پلی آنیلین و نانو کامپوزیت پلی آنیلین-طلا به روش کندو سوز لیزری در محلول کیتوسان سنتز شده و خواص نوری آنها از جمله فلورسانس بررسی شده است.

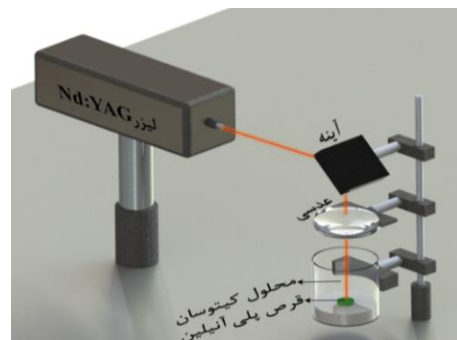
۴۰۰ تا 500 cm^{-1} ظاهر شده اند که از شکل گیری طلا در کامپوزیت مربوطه خبر می دهد.

شکل ۳ تصویر میکروسکوپی کامپوزیت کیتوسان/نانوپلی آنیلین-طلا را نمایش می دهد. نانو ذرات طلا با ابعادی حدود ۳۶ نانومتر در سطح کامپوزیت پراکنده شده اند و مشاهده می شود که نانوذرات کیتوسان نانو ذرات طلا را احاطه کرده اند.



شکل ۳: تصویر میکروسکوپ الکترونی بازتابی از نمونه کیتوسان/نانوپلی آنیلین-طلا.

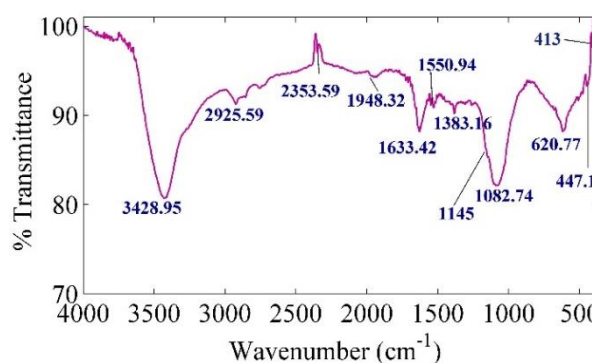
باتوجه به نتایج بدست آمده از طیف جذبی، شکل ۴ طیف جذب خطی در محدوده ۲۰۰ nm تا ۸۰۰ nm را برای نمونه های کیتوسان/نانوپلی آنیلین و کیتوسان/نانوپلی آنیلین-طلا را نشان می دهد. قله های جذب در طیف UV-vis در طول موج ۲۷۰ nm مشاهده می شود مربوط به کامپوزیت کیتوسان-نانوپلی آنیلین است که به دلیل جذب الکترونی اربیتالهای $\pi - \pi^*$ نانو پلی آنیلین تشکیل می شود. از طرفی در طول موج ۴۷۰ nm قله بسیار پهن و کم ارتفاعی مشاهده می شود که مربوط به جابجایی از باند پولارون به باند π^* و از باند π به پلارون [۱] در زنجیره های نانوپلی آنیلین است. در طیف های مربوط به کیتوسان - نانوپلی آنیلین -طلا دو قله در ۵۳۰ nm مشاهده می شود که مربوط به نوسانات موضعی پلاسمونهای سطحی ذرات طلا است. بنابراین، طیف های مادون قرمز و جذب خطی ترکیبات فوق، شکل گیری نانو



شکل ۱: چیدمان کند و سوز لیزری برای سنتز نانو ذرات پلی آنیلین و طلا در محلول رقیق شده کیتوسان.

بحث و نتایج

شکل ۲ طیف جذبی مادون قرمز را در محدوده بین 400 cm^{-1} تا 4000 cm^{-1} نشان می دهد. قله های اصلی در عدد موج های مختلف در نمودار مشخص شده است. قله هایی که در مکانهای 3428.95 cm^{-1} ، 1633.42 cm^{-1} ، 1550.94 cm^{-1} ، 1383.16 cm^{-1} ، 1145 cm^{-1} ، 1082.74 cm^{-1} ، 948.32 cm^{-1} ، 828.59 cm^{-1} ، 725.59 cm^{-1} ، 620.77 cm^{-1} ، 471.1 cm^{-1} و 413 cm^{-1} هستند به ترتیب مربوط به گرهای عاملی $(\text{N-H})\text{NH}_2$ ، C-H ، C-N ، C=C ، $(\text{C-H})\text{CH}_2$ است [۵] و قله های که در 2353.59 cm^{-1} ، 1948.32 cm^{-1} ، 1550.94 cm^{-1} ، 1383.16 cm^{-1} ، 1145 cm^{-1} ، 1082.74 cm^{-1} ، 948.32 cm^{-1} ، 828.59 cm^{-1} ، 725.59 cm^{-1} ، 620.77 cm^{-1} ، 471.1 cm^{-1} و 413 cm^{-1} مشاهده می شوند



شکل ۲: طیف جذبی مادون قرمز برای نمونه کیتوسان-پلی آنیلین-طلا در محدوده بین 400 cm^{-1} تا 4000 cm^{-1} .

به ترتیب قله های نشان دهنده N-H ، C-H و C-O-C ساختار کیتوسان است و قله 620.77 cm^{-1} مربوط به CH و OH خارج از صفحه کیتوسان است [۶]. نکته قابل توجه اینکه دو قله 447 cm^{-1} و 413 cm^{-1} در محدوده

طلا توسط ذرات پلی آنیلین احاطه شده اند، و بین نانوذرات طلا و ذرات پلی آنیلین تبادل الکترون آزاد وجود دارد. بنابر این، از نتایج آزمایش مشاهده می شود که شدت انتشار فوتونها برای نمونه ای که مدت شکل گیری ذرات طلا ۳ دقیقه بوده است، بیشتر می باشد.

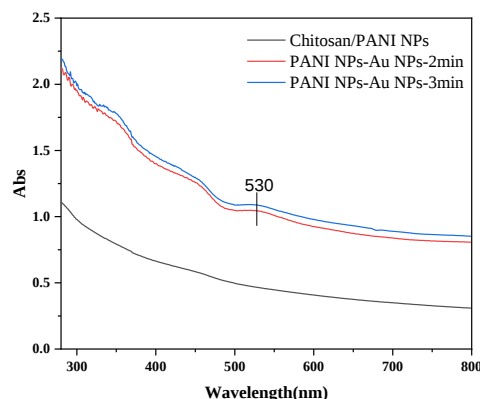
نتیجه گیری

با روش کندو سوز لیزی ذرات پلی آنیلین و نانو کامپوزیت پلی آنیلین - طلا به خوبی در محلول کیتو سان شکل گرفتند و خاصیت نورتایی کامپوزیت کیتو سان/ نانو پلی آنیلین با شکل گیری ذرات طلا افزایش یافته است. این افزایش ۵ برابری، کاربرد های بسیاری در طراحی ادوات فوتونی دارد و می تواند پنجره ای نو در این راستا بگشاید.

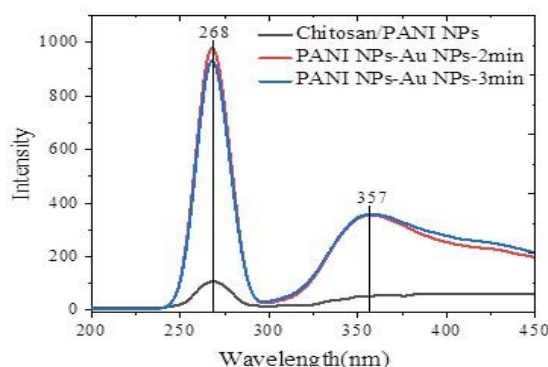
مرجع ها

- [۱] M. Beygisangchin, S. Abdul Rashid, S. Shafie, A. R. Sadrolhosseini, and H. N. Lim, "Preparations, Properties, and Applications of Polyaniline and Polyaniline Thin Films Review". *Polymers*, ۱۳(۱۲), p.۲۰۰۳, ۲۰۲۱.
- [۲] H. Qui, M. Wan, B. Mathews, L. Dai, "Conducting polyaniline nanotubes by template-free polymerization". *Macromolecules*, ۳۴(۴), pp.۶۷۵-۶۷۷, ۲۰۰۱.
- [۳] X. Zhang, W.J. Goux, S.K. Manohar, "Synthesis of polyaniline nanofibers by nanofiber seeding". *Journal of the American Chemical Society*, ۱۲۶(۱۴), pp.۴۵۰۲-۴۵۰۳, ۲۰۰۴.
- [۴] B H. Liu, J. Kameoka, D.A. Czaplewski, H.G. "Craighead Polymeric nanowire chemical sensor". *Nano letters*, ۴(۴), pp.۶۷۱-۶۷۵, ۲۰۰۴.
- [۵] F. Chen, P. Liu "Conducting Polyaniline Nanoparticles and Their Dispersion for Waterborne Corrosion Protection Coatings," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, ۳, ۷, ۲۶۹۴-۲۷۰۲, ۲۰۱۱.
- [۶] P. K. Dara, R. Mahadevan, P.A. Digita, S. Visnuvinayagam, L.R. Kumar, S. Mathew, C.N. Ravishankar, and R.J.S.A.S Anandan, "Synthesis and biochemical characterization of silver nanoparticles grafted chitosan (Chi-Ag-NPs): in vitro studies on antioxidant and antibacterial applications," *SN Applied Sciences*, ۲(۴), pp.۱-۱۲, ۲۰۲۰.

پلی آنیلین و طلا را اثبات می کند. به علاوه شدت جذب در نمونه ای که مدت زمان شکل گیری طلا ۳ دقیقه است، بیشتر است.



شکل ۴: طیف جذبی UV-vis برای نمونه کیتو سان/ نانو پلی آنیلین و کیتوسان/ نانو پلی آنیلین - طلا.



شکل ۵: طیف فلورسانس کیتوسان/ پلی آنیلین و کیتوسان/ پلی آنیلین - طلا.

شکل ۵ طیف فلورسانس نمونه های کیتوسان/ نانو پلی آنیلین و کیتوسان/ نانو پلی آنیلین-طلا را نشان می دهد. اندازه گیری فلورسانس برای نمونه هایی که مدت زمان شکل گیری ذرات طلا ۲ و ۳ دقیقه است جدا گانه انجام شده است. نمونه های فوق با انرژی فوتونهایی در طول موج ۲۶۸nm نانومتر تحریک شده اند [۵۱] با توجه به نتیجه آزمایش، فوتون های فلورسانس در طول موج ۳۵۷ nm منتشر شده اند. این فوتون ها مربوط به گذار الکترونی ارییتالهای $\pi - \pi^*$ نانو پلی آنیلین است از شکل ۳ مشاهده می شود که نانوذرات