



بیست و دومین کنفرانس اپتیک و فوتونیک ایران  
و هشتمین کنفرانس مهندسی و فناوری فوتونیک ایران  
۶ تا ۸ بهمن ماه ۱۳۹۴، دانشگاه یزد



## مطالعه اثر افزودنی نانوذرات دی اکسید تیتانیوم بر رسانندگی الکتریکی و گاف اپتیکی کامپوزیت LDPE/TiO<sub>2</sub>

حجت امراللهی بیوکی، محمود برهانی زرنندی، شیرین شایق، نرجس کبیری

دانشگاه یزد، دانشکده فیزیک، گروه اتمی مولکولی

چکیده - صفحات پلی اتیلن سبک با درصدهای مختلف نانوذرات دی اکسید تیتانیوم با روش مذاب تهیه شدند. تأثیر درصد وزنی نانوذرات دی اکسید تیتانیوم بر خواص الکتریکی و اپتیکی نمونه‌ها از قبیل رسانندگی الکتریکی، گاف انرژی و ضریب خاموشی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج اندازه‌گیری‌های طیف *Uv-vis* و رسانندگی نشان می‌دهد که با افزایش نانوذرات TiO<sub>2</sub> و همچنین افزایش دما، رسانندگی الکتریکی نمونه‌ها به میزان ۱۵۰٪ افزایش می‌یابد. همچنین گاف اپتیکی و ضریب خاموشی نمونه‌ها با افزایش درصد وزنی TiO<sub>2</sub> به مقدار قابل ملاحظه‌ای کاهش پیدا می‌کند و گاف انرژی برای نمونه با ۳۰٪ وزنی TiO<sub>2</sub> به ۲/۴ eV کاهش می‌یابد.

کلیدواژه- پلی اتیلن سبک، دی اکسید تیتانیوم، رسانندگی الکتریکی، گاف اپتیکی

## Effect of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles on the Electrical Conductivity and Optical Band-gap of LDPE/TiO<sub>2</sub> Composite

Hojjat Amrollahi Bioki, Mahmoud Borhani Zarandi, Shirin Shayegh, Narjes Kabiri

Department of Physics, Yazd University, Yazd

Abstract- The present paper reports the fabrication of LDPE/TiO<sub>2</sub> nanocomposites by incorporating TiO<sub>2</sub> in low density polyethylene (LDPE) followed by the melting method. The effect of addition of TiO<sub>2</sub> nanoparticles on the electrical and optical properties of samples was studied. UV-visible spectroscopy and I-V characteristic were performed to study the optical and electrical parameters such as electrical conductivity, energy band gap and extinction coefficient of nanocomposites. The significant enhancement in the electrical properties of LDPE/TiO<sub>2</sub> compared with pure LDPE was observed with a 30 wt% TiO<sub>2</sub> loading, such as 150% increase in electrical conductivity. The energy band gap and extinction coefficient significantly reduced with increasing TiO<sub>2</sub> content up to 30 wt%, such as energy band gap decreases to 2.4 eV.

Keywords- Low density polyethylene, TiO<sub>2</sub>, Electrical conductivity, Optical band gap

## ۱- مقدمه

دستگاه پرس گرم Dr. Collin به صورت صفحات یکنواختی به ابعاد ۱۲×۱۲ سانتی متر مربع و ضخامت ۲mm تهیه شد. رسانندگی الکتریکی نمونه‌ها در حین سرد شدن با روش چهار نقطه‌ای با استفاده از دستگاه DC Resistance ساخت شرکت CEASE ایتالیا طبق رابطه (۱) محاسبه می‌شود:

$$\sigma = \frac{I \ln 2}{V \pi d} \quad (1)$$

که در آن  $I$  جریان اندازه‌گیری شده و  $V$ ، ولتاژ اندازه‌گیری شده، و  $d$  ضخامت نمونه‌ها بر حسب سانتی‌متر می‌باشد. تئوری جذب اپتیکی رابطه‌ی بین ضریب جذب و انرژی فوتون تابیده شده را به صورت:

$$\alpha h\nu = k(h\nu - E_g)^{m/2} \quad (2)$$

می‌دهد که  $E_g$  گاف انرژی اپتیکی،  $k$  یک عدد ثابت،  $m$  نیز عدد ثابتی است که برای نیمرسانا با گاف انرژی مستقیم تقریباً برابر یک و برای نیمرسانا با گاف انرژی غیر مستقیم برابر ۳ است و  $\alpha$  ضریب جذب می‌باشد و از قاعده لمبرت به دست می‌آید:

$$\alpha = -\frac{1}{t} \ln(A) = \frac{2.303A \cdot \rho}{C \cdot t} \quad (3)$$

که  $t$  ضخامت،  $A$  جذب لایه،  $\rho$  چگالی نانوذرات  $\text{TiO}_2$  و  $C$  غلظت نانوذرات است. در رابطه (۱) هرگاه  $(\alpha h\nu)^2$  برابر صفر شود، گاف انرژی برابر انرژی فوتون تابیده شده خواهد بود. لذا با برون یابی نمودار  $h\nu - (\alpha h\nu)^2$  می‌توان مقدار گاف انرژی را بدست آورد. همچنین با رسم نمودار  $(\alpha h\nu)^2$  بر حسب  $h\nu$  می‌توان به مستقیم یا غیر مستقیم بودن گاف انرژی پی برد [۳].

ضریب خاموشی لایه با طول موج  $(\lambda)$  و ضریب جذب لایه  $(\alpha)$  بصورت زیر ارتباط دارد:

$$k = \frac{\alpha \lambda}{4\pi} \quad (4)$$

## ۳- بحث و نتایج

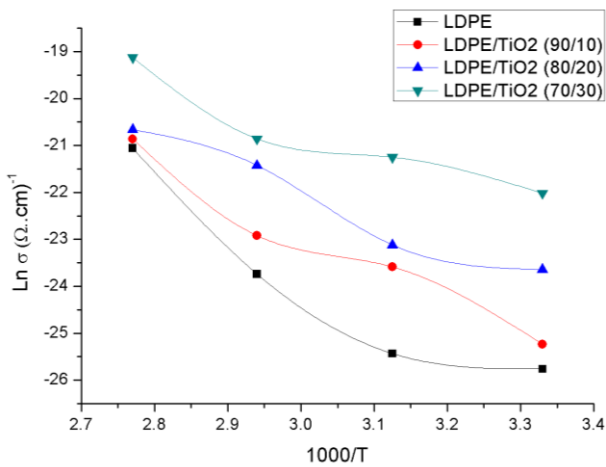
شکل ۱، رسانندگی الکتریکی نانوکامپوزیت پلی اتیلن را بر حسب درصد وزنی  $\text{TiO}_2$  در دمای مختلف نشان می‌دهد، به نظر می‌رسد با افزایش درصد  $\text{TiO}_2$  رسانندگی افزایش

فرایند اختلاط فیزیکی، یک روش عمومی است که برای اصلاح خواص پلیمرها به کار می‌رود. به همین علت اصطلاحاً به آن، آلیاژ ماکرومولکولی می‌گویند. آمیزه اتیلن وینیل استات/کربن سیاه (EVA/CB)، انعطاف پذیری پلی اتیلن دارای اتصالات عرضی را به مقدار زیادی بهبود می‌بخشد [۱]. پلیمرهای عایق، می‌توانند رفتار نیمه رسانایی نیز کسب نمایند. برای این کار، ذرات رسانا به داخل بافت پلیمری، دوپه می‌شوند [۲]. نانو ساختارهای دی‌اکسید تیتانیوم در طول سال‌های اخیر به خاطر خصوصیات قابل توجه آنها برای کاربردهای الکتریکی و فوتوالکتریکی توجه خیلی زیادی را به خود جلب کرده‌اند. بیشترین کاربرد آن در دستگاه‌های گسیل اشعه ماوراء بنفش می‌باشد. دی-اکسید تیتانیوم به خاطر خصوصیات پایدار آن در مقابل خوردگی نوری و شیمیایی همانند اکسیدروی یک ماده نیمه‌هادی بالقوه در تبدیل انرژی خورشیدی است. امروزه از ترکیب اکسیدتیتانیوم در سطح وسیع به صورت نانوذرات در ساختار پلیمرها به دلیل خاصیت فوتوکاتالیزوری، پایداری در برابر نفوذ اشعه ماوراءبنفش و خواص حرارتی و الکتریکی و مکانیکی ویژه آن در صنایع مختلف مانند صنایع غذایی و بسته بندی استفاده می‌شود. در این تحقیق، رفتار الکتریکی پلی اتیلن پر شده با نانوذرات  $\text{TiO}_2$  مورد بررسی قرار گرفته است. همچنین خواص اپتیکی نانوکامپوزیت‌های پلی اتیلن/دی‌اکسید تیتانیوم با استفاده از اندازه‌گیری‌های اسپکتروفوتومتری جذب در محدوده طول موج ۳۵۰-۸۵۰ nm بررسی شد.

## ۲- بخش تجربی

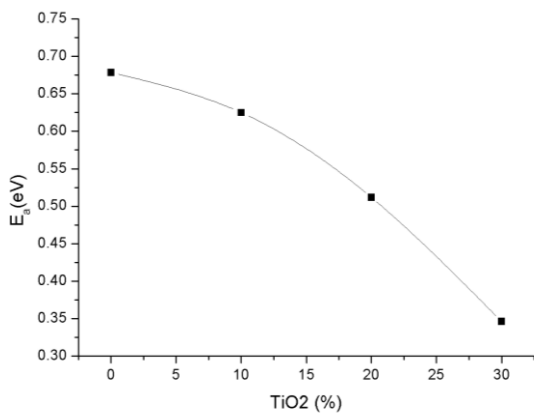
در این تحقیق، گرانول پلی‌اتیلن دانسیته کم با نام تجاری LDPE0075 و دانسیته  $0.921 \text{ g/cm}^3$  محصول شرکت پتروشیمی بندر امام به عنوان ماتریس پلیمری و نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم ساخت شرکت DEGUSSA به صورت (P25:%80anatase,%20rutile) و اندازه قطر ذرات ۳۰ نانومتر به عنوان پرکننده انتخاب و با دستگاه اکسترودر (EXTRUDER) در دمای  $160^\circ \text{C}$  با سرعت ۳۰ دور بر دقیقه و با درصدهای وزنی ۱۰٪، ۲۰٪، ۳۰٪،  $\text{TiO}_2$  مخلوط شدند. مخلوط LDPE/ $\text{TiO}_2$  از طریق قالب‌ریزی تحت فشار ۱۰۰ bar به مدت ۱۰ دقیقه با استفاده از

رسانندگی الکتریکی نسبت داده شود که به کاهش فاصله میان ذرات  $TiO_2$  مربوط می‌شود [۵].



شکل ۲: نمودار تغییرات رسانندگی بر حسب دما برای تعیین انرژی فعالساز ترکیبات  $LDPE/TiO_2$

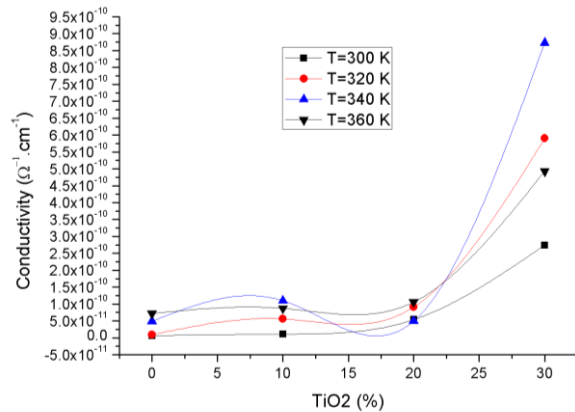
همانطور که از شکل ۳ مشاهده می‌شود افزایش غلظت  $TiO_2$  باعث کاهش انرژی فعالساز ترکیب  $LDPE/TiO_2$  می‌شود که یک دلیل منطقی برای بحث بالاست.



شکل ۳: نمودار تغییرات انرژی فعالساز  $LDPE$  بر حسب درصدهای  $TiO_2$  وزنی

در شکل ۴، طیف جذب اپتیکی صفحات نانوکامپوزیت  $LDPE/TiO_2$  برای درصدهای وزنی مختلف  $TiO_2$  در گستره طول موج ۳۵۰ تا ۸۵۰ نانومتر نشان داده شده است. همان طور که در شکل ۴ ملاحظه می‌شود توان جذب نمونه با افزایش درصد  $TiO_2$ ، افزایش می‌یابد، البته افزودن  $TiO_2$  به درون ماتریس پلیمری باعث می‌شود که جذب نمونه‌ها در طول موج‌های کوتاه‌تر قدری بیشتر باشد، که این امر ممکن است به دلیل تغییر در اندازه

می‌یابد که برای درصدهای وزنی  $TiO_2$  کمتر از ۳۰٪ نظم خاصی مشاهده نمی‌شود ولی برای درصد وزنی  $TiO_2$  تا ۳۰٪ وزنی این افزایش رسانندگی به طور قابل ملاحظه‌ای مشهود می‌باشد. رسانش الکتریکی پلی‌اتیلن با مقدار پرکننده کمتر از آستانه نفوذ با افزودن نانوذرات  $TiO_2$  به فرمول‌بندی به شدت افزایش می‌یابد. بنابراین افزایش رسانندگی با افزایش درصد  $TiO_2$  به دلیل افزایش حامل‌های بار است، که با افزایش پرکننده، تحرک حامل‌های بار افزایش می‌یابد. همچنین از شکل ۱ مشاهده می‌شود رسانندگی الکتریکی با افزایش دما افزایش می‌یابد و نمونه‌ها دارای ضریب مقاومت گرمایی منفی می‌باشند. تعبیر این حقیقت این است که زنجیره‌های پلیمری و ذرات  $TiO_2$  برای حامل‌های بار مثل دام عمل می‌کنند و به وسیله فرایند جهش سوق پیدا می‌کنند به طوریکه با افزایش دما، نواحی پلیمری شروع به حرکت می‌کنند، بارهای به دام افتاده را آزاد می‌کنند. درجه آزادی بارهای به دام افتاده ارتباط نزدیکی با حرکت مولکولی دارد [۴].



شکل ۱: تغییرات رسانندگی الکتریکی نمونه‌های پلی‌اتیلن پر شده با درصدهای مختلف  $TiO_2$  در دماهای مختلف

شکل ۲، رابطه بین لگاریتم طبیعی رسانندگی و معکوس دمای مطلق ترکیب  $LDPE/TiO_2$  را نشان می‌دهد که با استفاده از رابطه

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a / K_B T) \quad (5)$$

انرژی فعالساز  $E_a$  محاسبه می‌شود. انرژی فعالساز به دست آمده برای نمونه‌های خالص و درصدهای پایین  $TiO_2$  به حرکت گرمایی یون‌ها و مولکول‌ها نسبت داده می‌شود، درحالی‌که انرژی فعالساز پایین مربوط به نمونه‌های با درصد بالای  $TiO_2$  می‌تواند به مکانیسم

بلورینگی پلیمر به علت نفوذ نانوذرات دی اکسید تیتانیوم در آن باشد.

جدول ۱: گاف انرژی نانوکامپوزیت LDPE با نانوذرات TiO<sub>2</sub>

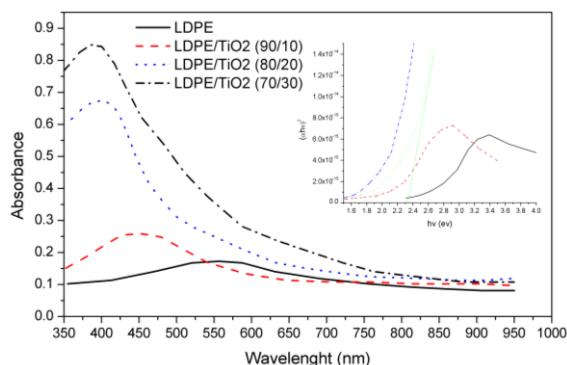
LDPE/TiO <sub>2</sub> (wt%)	LDPE	۹۰/۱۰	۸۰/۲۰	۷۰/۳۰
E <sub>g</sub> (eV)	۵/۶	۴/۲	۲/۵	۲/۴

#### ۴- نتیجه گیری

نانوذرات TiO<sub>2</sub> با درصدهای وزنی ۱۰٪، ۲۰٪ و ۳۰٪ در ماتریس پلی اتیلن با دانسیته کم تزریق شد و خواص الکتریکی و اپتیکی نانوکامپوزیت LDPE/TiO<sub>2</sub> از قبیل رسانندگی الکتریکی، انرژی فعال سازی، گاف انرژی اپتیکی و ضریب خاموشی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج این بررسی نشان داد که با افزایش مقدار آمیزه نانوذرات و همچنین افزایش دما، رسانندگی الکتریکی نانوکامپوزیت با ۳۰٪ وزنی TiO<sub>2</sub> به بیشترین مقدار خود می رسد. انرژی فعال سازی نمونه ها، گاف انرژی و ضریب خاموشی نمونه ها با افزایش نانوذرات TiO<sub>2</sub> به طور چشمگیری کاهش پیدا می کند به طوری که برای نمونه های با ۳۰٪ وزنی TiO<sub>2</sub> گاف انرژی اپتیکی به ۲/۴ eV کاهش پیدا می کند که می توان به عنوان لایه محافظ در برابر پرتوهای UV و همچنین لایه جاذب نور مرئی در سلول های خورشیدی انعطاف پذیر استفاده شود.

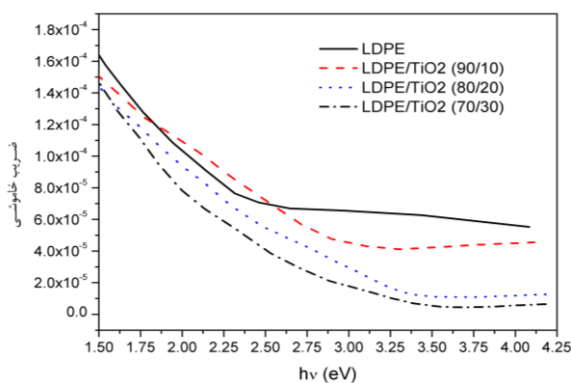
#### مراجع

- [1] G. Kalaprasad, P. Pradeep, G. Mathew, C. Pavithran, S. Thomas, "Thermal conductivity and thermal diffusivity analyses of low-density polyethylene composites reinforced with sisal, glass and intimately mixed sisal/glass fibres", Composites Science and Technology, Vol. 60, No. 16, pp. 2967-2977, 2000.
- [2] F. Hernández- Sánchez, "Heat capacity measurement in polymers using a differential scanning calorimeter: Area measurement method", Journal of applied polymer science, Vol. 105, No. 6, pp. 3562-3567, 2007.
- [3] A. G. Niaki, A. Bakhshayesh, M. Mohammadi, "Double-layer dye-sensitized solar cells based on Zn-doped TiO<sub>2</sub> transparent and light scattering layers: Improving electron injection and light scattering effect", Solar Energy, Vol. 103, pp. 210-222, 2014.
- [4] Z. Al-Ramadhan, "Effect of Nickel salt on electrical properties of polymethylmethacrylate", J. of college of Education, Al-Mustansiriyah Univ, Vol. 3, pp. 44, 2008.
- [5] M. H. Harun, E. Saion, A. Kassim, M. Y. Hussain, I. S. Mustafa, M. A. A. Omer, "Temperature dependence of ac electrical conductivity of PVA-PPy-FeCl<sub>3</sub> composite polymer films", Malaysian Polymer Journal 13, Vol. 2, pp. 24-31, 2008.
- [6] S. Kim, "Simultaneous determination of refractive index, extinction coefficient, and void distribution of titanium dioxide thin film by optical methods", Applied optics, Vol. 35, No. 34, pp. 6703-6707, 1996



شکل ۴: طیف جذب اپتیکی و نمودار  $(\alpha h\nu)^2$  بر حسب  $h\nu$  برای نانوکامپوزیت LDPE/TiO<sub>2</sub> با درصدهای مختلف نانوذرات TiO<sub>2</sub>

با توجه به شکل ۴، از روی نمودار  $(\alpha h\nu)^2$  بر حسب  $h\nu$  مقادیر گاف انرژی نانوکامپوزیت LDPE/TiO<sub>2</sub> بر حسب درصدهای وزنی نانوذرات TiO<sub>2</sub> به دست آمد که نتایج آن در جدول ۱ آورده شده است. شکل ۵، نمودار تغییرات ضریب خاموشی نانوکامپوزیت LDPE/TiO<sub>2</sub> را بر حسب انرژی فوتون برای درصدهای وزنی مختلف از نانوذرات TiO<sub>2</sub> نشان می دهد. همان طور که مشاهده می شود گاف انرژی و ضریب خاموشی نمونه ها به شدت به مقادیر وزنی TiO<sub>2</sub> بستگی دارد به طوری که با افزایش حتی ۱۰٪ وزنی TiO<sub>2</sub> گاف انرژی نانوکامپوزیت کاهش چشمگیری پیدا می کند و به مقادیر نزدیک به گاف انرژی TiO<sub>2</sub> نزدیک می شود که با نتایج دیگران همخوانی دارد [۶].



شکل ۵: نمودار تغییرات ضریب خاموشی نانوکامپوزیت LDPE/TiO<sub>2</sub> با درصدهای مختلف وزنی TiO<sub>2</sub> بر حسب انرژی فوتون فرودی