

مشخصه‌یابی و بررسی فلئورسانس در فیلم‌های نانوکامپوزیت پلی‌وینیلیدین‌فلوراید- نانوذره‌ی الماس

شیماسوداگر، بابک ژاله، احسان سبزی اتیوند

گروه فیزیک، دانشگاه بوعلی سینا، صندوق پستی: ۶۵۱۷۴، همدان- ایران

چکیده- در این پژوهش فیلم‌های نانوکامپوزیتی پلی‌وینیلیدین‌فلوراید- نانوذره‌ی الماس با غلظت‌های متفاوتی از نانو ذرات الماس، توسط روش محلولی ساخته شدند. بیناب‌نمایی فروسرخ و الگوی پراش اشعه ایکس نمایش دهنده‌ی تغییر در شدت و میزان پیوندهای موجود در فیلم‌های نانوکامپوزیتی و تغییر در شدت صفحات کریستالی، متناسب با تغییر در میزان غلظت نانوذرات الماس می‌باشد. خواص اپتیکی این نمونه‌ها توسط بیناب‌نمایی فلئورسانس و فرابنفش مورد بررسی قرار گرفت و نتایج نمایش دهنده‌ی جذب قوی در ناحیه‌ی (۲۹۰-۱۹۰) nm می‌باشد و در آخر اینکه مورفولوژی سطح نمونه‌ها نمایش دهنده‌ی تغییر در اندازه‌ی گوئیچه‌ها در شبکه‌ی ماتریسی متناسب با غلظت نانوذرات اضافه شده می‌باشد.

کلید واژه: پلی‌وینیلیدین‌فلوراید، فلئورسانس، نانوذرات الماس

Shima Sodagar, Babak Jaleh, Ehsan Sabzi Etivand

Department of Physics, Bu-Ali Sina University, Box: 65174, Hamedan-Iran

Characterization and investigation of fluorescence in poly(vinylidene fluoride)- diamond nanoparticle nanocomposite films

Abstract- In this work, poly vinylidene fluoride/nanodiamond nanocomposite films with different concentration of nanodiamond particles were prepared by solution casting method. The FTIR results and XRD patterns provided the changes of intensity and content of chemical connection and microcrystalline planes into poly vinylidene fluoride nanocomposite films with different concentrations of nanodiamond particles. The optical property was investigated by using fluorescence and UV-vis spectroscopy. The absorption spectra of samples were obtained and showing high absorption in UV region (190-290 nm). At the end, the surface images demonstrated the spherulitic structure characteristic of samples and the size of the spherulites in pure PVDF obviously decreased after adding of nanodiamond particles content.

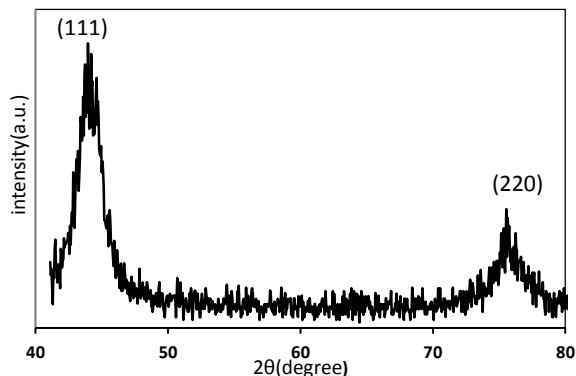
Keywords: Poly vinylidene fluoride, Fluorescence, Nanodiamond particles

مقدمه

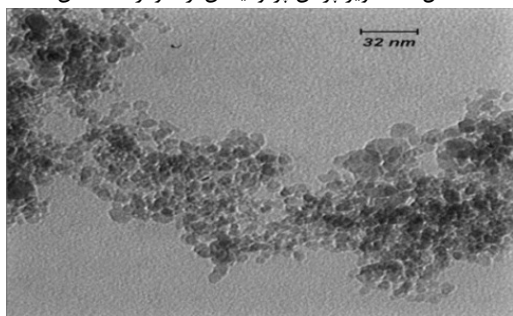
(NDs) به دلیل خواص رسانشی و نوری کاربردهای ویژه‌ای در قسمت صنعت دارا هستند. یکی از ویژگی‌های جذاب نانوذرات الماس توانایی تابش فلئورسانس است و این خاصیت برای زمانی است که توسط نوری با طول موج در محدوده‌ی نور فرابنفش مورد تحریک قرار گیرند. در فرآیند فلئورسانس الکترون‌های ماده هدف که در شرایط معمول در حالت یا تراز انرژی پایه به سر می‌برند، با گرفتن انرژی از یک منبع مشخص به حالت‌های پر انرژی‌تر برانگیخته می‌شود. در بازگشت الکترون‌های ماده از حالت برانگیخته به حالت پایه، انرژی برانگیختگی به صورت نور (انرژی فوتون) (۱) نشر می‌شود. در این پژوهش فیلم‌های نانوکامپوزیتی پلی‌وینیلیدین‌فلوراید- نانوذرات الماس با درصد‌های وزنی متفاوتی از نانو ذرات الماس و به روش محلولی تهیه شده اند. هدف از انجام این پژوهش بررسی میزان تغییر خاصیت

پلی‌وینیلیدین‌فلوراید یا PVDF یک پلیمر نیمه بلوری و از خانواده‌ی پلیمرهای گرمانرم می‌باشد که از مونومرهای CH_2 و CF_2 تشکیل شده است و بسته به شرایط بلوری شدن در پنج ساختار بلوری متفاوت قرار می‌گیرد. نانوکامپوزیت‌های پلیمری دارای وزن کم، استحکام و پایداری حرارتی و مقاومت شیمیایی بالا هستند. در سال‌های اخیر توجه بسیار زیادی به مواد کربنی شده است، الماس یک نیمه رسانای منحصر به فرد است که می‌توان به خواص جالبی از جمله بالاترین میزان رسانش گرمایی در میان جامدات در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد و بالاترین میزان هدایت گرمایی (پنج برابر مس) اشاره کرد، همچنین الماس ماده‌ی نوری ایده‌آلی است که توانایی انتقال طیف نوری فروسرخ تا فرابنفش را دارا می‌باشد. نانو ذرات الماس

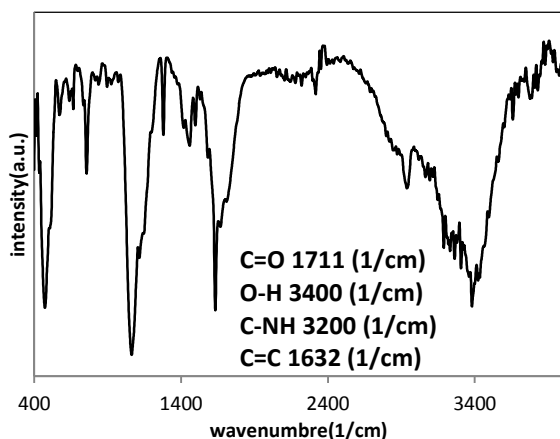
قوی میان این گروه‌ها مشاهده می‌شود[۳]. شکل ۳ نمایش دهنده‌ی بیناب عبوری از نانوذرات الماس می‌باشد. بر اساس این بیناب نمایی، نانو ذرات الماس همراه با گروه‌های عاملی، هم‌چون کربوکسیل و آمین هستند.



شکل ۱: تصویر پراش پرتو ایکس از نانوذرات الماس



شکل ۲: تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری از نانو ذرات الماس



شکل ۳: بیناب عبوری فروسرخ از نانوذرات الماس

شکل ۴ نمایش دهنده‌ی بیناب جذبی فروسرخ از فیلم‌های نانوکامپوزیتی با درصد‌های متفاوتی از نانو ذرات الماس و نمونه‌ی مرجع در بازه‌ی $500-850 \text{ cm}^{-1}$ می‌باشد. فیلم مرجع و نمونه‌های نانوکامپوزیتی دارای پنج نوار مشخص در نواحی 530 cm^{-1} ، 612 ، 763 ، 796 ، 840 cm^{-1} می‌باشد[۴-۵]. از موارد گفته شده، دو نوار مربوط به پیوند CH_2 و ارتعاشات متقارن و پادمتقارن مربوط به آن و سه نوار مربوط به پیوند

فلوئورسانس بر اثر اضافه کردن درصد‌های وزنی متفاوت نانوذرات الماس و همچنین مطالعه و مشخصه یابی فیلم‌های نانوکامپوزیتی با استفاده از روش بیناب نمایی فروسرخ (FTIR) و پراش پرتو ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) می‌باشد.

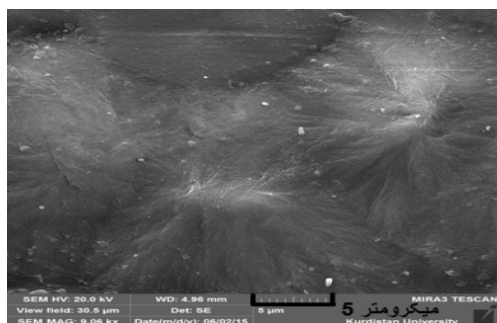
آماده‌سازی و ساخت فیلم‌های نانو کامپوزیتی پلی‌وینیلیدین فلوراید- نانو ذره‌ی الماس

در این تحقیق از پودر جامد پلی وینیلیدین فلوراید با وزن ملکولی 53400 ساخت شرکت آلدريج و همچنین از حلال دی متیل فرمامید با خلوص 99% ساخت شرکت مرک استفاده شده است و نانو ذرات الماس ساخت شرکت هیوآن نانوتکنولوژی به عنوان پرکننده مورد استفاده قرار گرفته اند. پودر پلی وینیلیدین فلوراید درون یک بالون ریخته شده و حلال دی متیل فرمامید با نسبت وزنی $10/90$ به پودر اضافه گردید، این مخلوط به مدت دو ساعت توسط همزن مکانیکی در دمای اتاق هم زده شد. مقدار معینی از نانوذرات الماس و حلال دی متیل فرمامید توسط هم‌زن مغناطیسی به مدت یک ساعت در دمای اتاق هم زده شد تا نانو ذرات در این حلال به خوبی پراکنده شوند، سپس محلول حاصل به محلول اولیه اضافه گردیده و محلول حاصل به مدت دو ساعت درون کوره در دمای 120 درجه سانتی گراد قرار می‌گیرد تا حلال به طور کامل تبخیر شده و نمونه خشک شود. این فرآیند برای ساخت فیلم خالص و فیلم‌های نانوکامپوزیتی با درصد‌های وزنی $1-10$ مورد استفاده واقع شد.

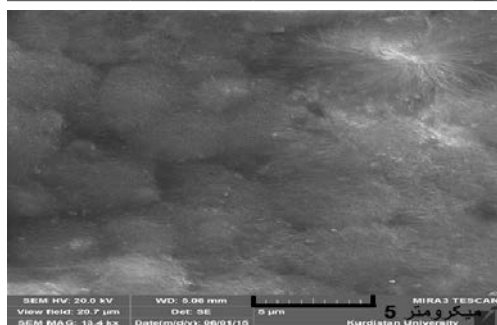
مشخصه یابی فیلم‌های نانوکامپوزیتی

برای شناسایی از پودر نانو ذره‌ی الماس، اشعه‌ی ایکس گرفته شده که در شکل (۱) نمایش داده شده است. در این بیناب پیک‌هایی در منطقه‌ی 43.9 و 75.5 درجه دیده می‌شود که به ترتیب مربوط به صفحات کریستالی (۱۱۱) و (۲۲۰) می‌باشد[۲]. تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری از نانوذرات الماس در شکل (۲) نمایش داده شده است که بر اساس شکل ابعاد این ذرات در مقیاس نانومتر می‌باشد و نانو ذرات تقریباً کروی هستند. سطح الماس دارای مجموعه‌ای از گروه‌های عاملی و مقدار زیادی کربن می‌باشد و ارتباط

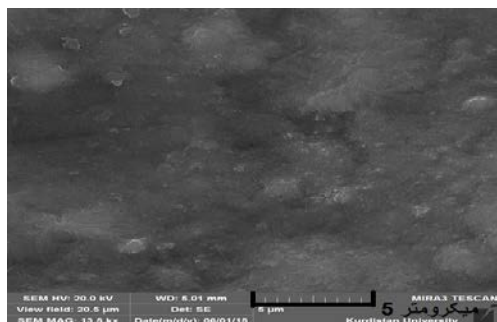
بیناب فلئورسانس فیلم‌های نانوکامپوزیتی در غلظت‌های مختلفی از نانوذرات الماس را نمایش می‌دهد. نمونه‌ی مرجع دارای این خاصیت نمی‌باشد. از ویژگی‌های جذاب نانوذرات الماس توانایی فلئورسانس است و همانطور که گفتیم این موضوع برای زمانی خواهد بود که به آنها نور فرابنفش تابیده شود. انتشار نور از نانوذرات الماس در محدوده‌ی طول موج مرئی و در بازه‌ی ۳۹۰-۶۵۰ nm اتفاق می‌افتد [۶]. با افزایش غلظت این نانوذرات و به دلیل رنگ خاکستری این نانوذرات، رنگ فیلم‌ها تغییر پیدا کرده و کدر خواهد شد و در نتیجه عبور نور به سختی صورت خواهد گرفت، در نتیجه خاصیت فلئورسانس نیز کاهش پیدا می‌کند و بیشترین مقدار از این خاصیت در کمترین غلظت از نمونه‌ها مشاهده می‌شود. شکل ۸ نمایش‌دهنده‌ی بیناب جذبی ماورا بنفش از نمونه‌های نانوکامپوزیتی با غلظت‌های ۱ و ۵ درصد و نمونه‌ی مرجع پلی وینیلیدین فلوراید می‌باشد که بیشترین جذب را در محدوده‌ی (۲۹۰-۱۹۰ nm) نمایش می‌دهد.



(a)

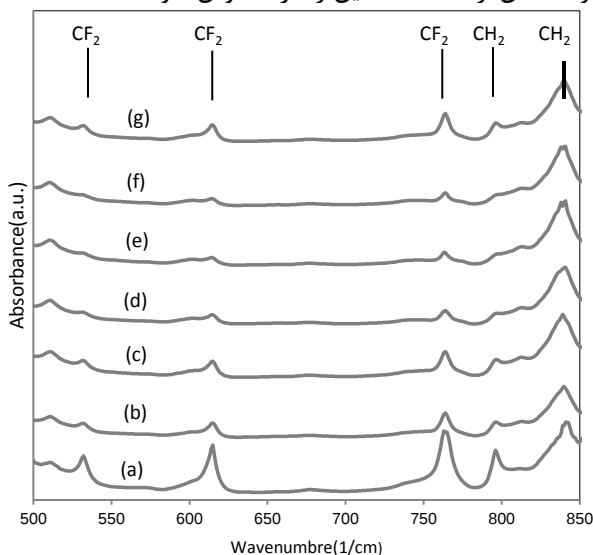


(b)



(c)

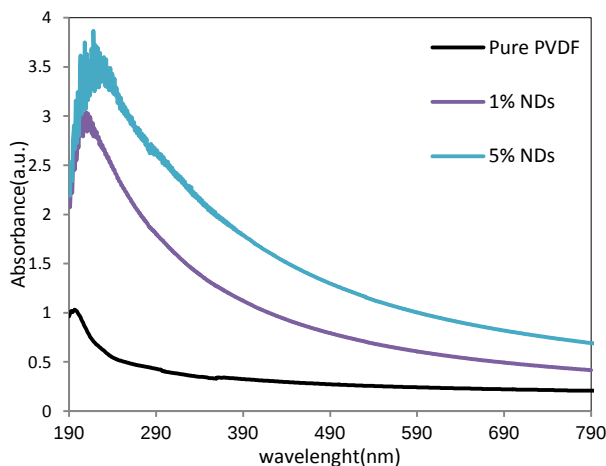
CF₂ و مربوط به ارتعاشات کششی می‌باشند. با بررسی نتایج به دست آمده از این روش به این نتیجه خواهیم رسید که با افزایش نانوذرات الماس در این فیلم‌ها، میزان حضور پیوند CH₂ در فیلم‌ها افزایش پیدا کرده و به نسبت میزان حضور پیوند CF₂ در فیلم‌ها کاهش پیدا می‌کند. نتیجه این‌که، تفاوت فیلم مرجع با نمونه‌های ثانویه در شدت نوارهای مربوط به دو گروه نامبرده شده می‌باشد. دلیل این امر مربوط به این موضوع خواهد بود که با افزایش نانو ذرات الماس، ساختار بلوری این فیلم‌ها تغییر پیدا کرده و زاویه‌ی میان اتم‌های تشکیل دهنده‌ی پلیمر تغییر پیدا می‌کند و ساختاری جدید را ایجاد می‌کند اما با افزایش این نانوذرات، و گذشتن از غلظت ۸٪ این رفتار معکوس خواهد شد.



شکل ۴: بیناب فروسرخ جذبی از نمونه: مرجع (a) و فیلم‌های نانوکامپوزیتی پلی وینیلیدین فلوراید- نانو ذرات الماس با درصدهای متفاوت از نانو ذرات الماس: (a)٪۱، (b)٪۵، (c)٪۷، (d)٪۸، (e)٪۹، (f)٪۱۰، (g)٪۱۰.

شکل ۵ نمایش دهنده‌ی تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از فیلم‌های نانو کامپوزیتی پلی وینیلیدین فلوراید- نانوذرات الماس می‌باشد. با بررسی این تصاویر به این نتیجه می‌رسیم که با افزایش غلظت نانوذرات، اندازه‌ی گویچه‌ها کوچکتر شده و یکنواختی بیشتری دیده می‌شود و در نتیجه سطح نمونه‌ها هموارتر شده است. شکل ۶ نمایش دهنده‌ی الگوی پراش اشعه ایکس از نمونه‌ی خالص و فیلم‌های نانوکامپوزیتی پلی وینیلیدین فلوراید- نانوذرات الماس با غلظت مختلف می‌باشد. پیک‌هایی که در زاویه‌های ۱۸.۳ و ۱۹.۹ درجه دیده می‌شود به ترتیب نمایش‌دهنده‌ی صفحات کریستالی (۱۱۰) و (۰۲۰) می‌باشند [۴-۵]. شکل ۷

در این پژوهش، طیف سنجی فروسرخ نمایش دهنده تغییر در میزان پیوندهای موجود در شبکه‌ی ماتریسی نمونه‌ها و پراش اشعه ایکس نمایش دهنده تغییر در شدت صفحات کریستالی بود. مورفولوژی سطح نمایش دهنده



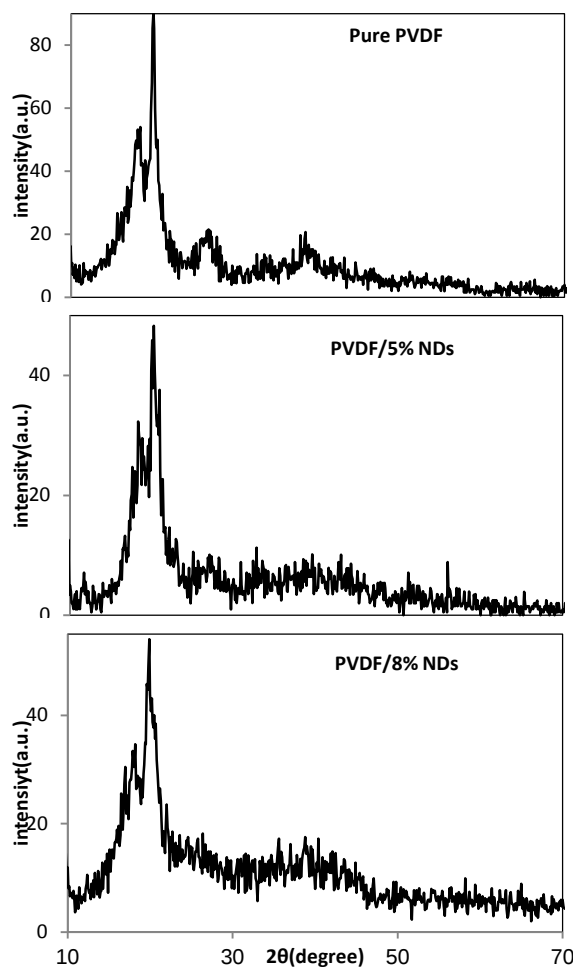
شکل ۸: بیناب جذبی از فیلم‌های نانوکامپوزیتی با غلظت متفاوت

افزایش در یکنواختی سطح فیلم‌ها و تغییر در اندازه‌ی ساختاری گویچه‌ای مانند و کاهش در اندازه‌ی آنها متناسب با افزایش غلظت نانوذرات می‌باشد. اضافه کردن نانوذرات الماس به ساختار فیلم‌های نانوکامپوزیتی به علت حضور ناخالصی‌هایی همچون گروه‌های کربوکسیلی و آمین و به خصوص حضور نیتروژن (شکل ۳)، رفتار فلئوئورسانس نمونه را تحت تغییر قرار می‌دهد و حضور خاصیت فلئوئورسانس در نمونه‌های نانوکامپوزیتی مشاهده گردید. همچنین جذب قوی در نتایج مربوط به طیف‌سنجی فرابنفش دیده می‌شود که این تغییرات وابسته به میزان غلظت نانوذره‌ی الماس می‌باشد.

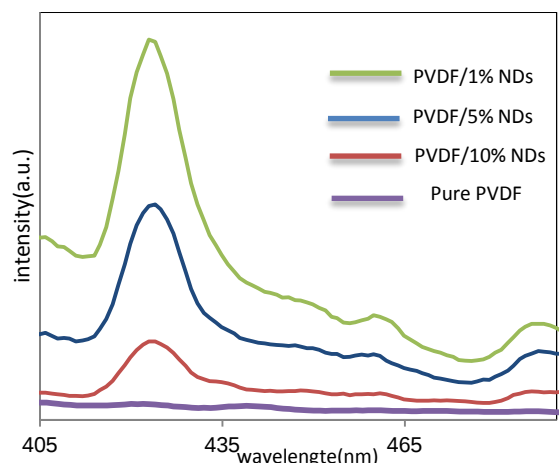
مراجع:

- [1] Q.F. Su, J.M. Liu, L.J. Wang, W.M. Shi, Y.B. Xia, "Efficient CVD diamond film/alumina composite substrate for high density electronic packaging application", *Diamond Relat. Mater.*, 15(2006)1550-1554
- [2] A. N. Ozerin, T. S. Kurkin, L. A. Ozerina, V. Yu. Dolmatov, X-ray Diffraction Study of the Structure of Detonation Nanodiamonds, *Crystallography Reports*, 2008, Vol. 53, No. 1, pp. 60–67.
- [3] N. Mochalin, Y. Gogotsi, Nanodiamond–polymer composites, *Diamond & Related Materials* 58 (2015) 161–171
- [4] P. Martins, A.C. Lopes, S. Lanceros-Mendez, "Electroactive phases of poly (vinylidene fluoride): Determination, processing and applications", *Progress in Polymer Science*, 39 (2014) 683-706
- [5] B. Jaleh, P. Fakhri, M. Noroozi, N. Muensit, "Influence of Copper Nanoparticles Concentration on the Properties of Poly(vinylidene fluoride)/Cu Nanoparticles Nanocomposite Films", *J Inorg Organomet Polym* (2012) 22:878–885
- [6] A.E. Aleksenskii, V.Y. Osipov, A.Y. Vul, Y.B. Ber, A.B. Smirnov, V.G. Melekhin, G.J. Adriaenssens, K. Iakubovskii, Optical properties of nanodiamond layers. *Phys. Sol. State.* 2001, 43, 145–150. doi:10.1134/1.1340200.

شکل ۵: تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح فیلم مرجع (a) و فیلم‌های پلی وینیلیدین فلوراید- نانوذرات الماس با غلظت: ۵٪ (b)، ۱۰٪ (c) با مقیاس ۵ میکرومتر



شکل ۶: الگوی پراش اشعه ایکس از فیلم خالص و فیلم‌های نانوکامپوزیتی



شکل ۷: بیناب طیف فلئوئورسانس از فیلم‌های نانوکامپوزیتی

نتیجه گیری