

Surface Modification of Indium Tin Oxide Nanoparticles to Improve Its Distribution in Epoxy-Silica Polymer Matrix

Mostafa Jafari¹, Azam Rahimi^{1*}, and Parvin Shokrolahi²

1. Polymer Science Department, 2. Biomaterial Department; Faculty of Science, Iran Polymer and Petrochemical Institute, P.O. Box: 14975-112, Tehran, Iran

Received 13 October 2013, accepted 21 June 2014

ABSTRACT

A semiconducting nanoparticle indium tin oxide (ITO) was modified with silane groups and for this purpose trimethoxysilane (TMOS) precursor was used under specific experimental conditions for surface modification of ITO nanoparticles. It is found that the modification of ITO nanoparticles increases the interactions between the filler and the matrix and subsequently improves the distribution of indium tin oxide nanoparticles in the polymer matrix. The epoxy-silica polymer matrix was produced using trimethoxysilane and 3-glycidyloxypropyl trimethoxysilane precursors and ethylenediamine (EDA) as curing agent at low temperature by sol-gel process. The sol-gel process was very useful due to its easily controllable process, solution concentration and homogeneity without using expensive and complicated equipments in comparison with other methods. Then, Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy was employed to study the formation of Si-O-Si and Si-OH groups on ITO nanoparticles. X-Ray diffraction (XRD) technique and thermal gravimetric analysis (TGA) were employed to investigate the modification and weight loss of the modified ITO, respectively, as an indication of the presence of organic groups on these nanoparticles. The separation analyzer tests were performed to check the stability of the nanoparticles suspension and it revealed that due to better interaction of nanoparticles with the polymer matrix the stability of modified ITO suspension is higher than the unmodified sample. The morphology and particle distribution were determined by scanning electron microscopy (SEM). It was found that the distribution of modified indium tin oxide in epoxy-silica polymer matrix was improved in comparison with pure ITO.

Keywords:

nanocomposite,
epoxy-silica,
ITO nanoparticles,
surface modification,
sol-gel

(*)To whom correspondence should be addressed.

E-mail: a.rahimi@ippi.ac.ir

اصلاح سطح نانوذرات ایندیم قلع اکسید برای بهبود توزیع آن

در ماتریس پلیمری اپوکسی-سیلیکا

مصطفی جعفری^۱، اعظم رحیمی^{۱*}، پروین شکرالهی^۲

تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، پژوهشکده علوم، صندوق پستی ۱۱۲-۱۴۹۷۵؛

۱- گروه علوم پلیمر، ۲- گروه پلیمرهای زیست‌سازگار

دریافت: ۹۲/۷/۲۱، پذیرش: ۹۳/۳/۳۱

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،

سال بیست و هفتم، شماره ۴،

صفحه ۲۸۹-۲۸۱، ۱۳۹۳

ISSN: 1016-3255

Online ISSN: 2008-0883

چکیده

در این پژوهش، سطح نانوذرات نیمه‌رسانای ایندیم قلع اکسید (ITO) با استفاده از ترکیب سیلاتی تترامتوکسی‌سیلان (TMOS) در مجاورت حلال اتانول و کاتالیزور اسیدی در شرایط معین اصلاح شیمیایی شد تا ضمن بهبود برهم‌کنش نانوذرات با ماتریس پلیمری توزیع نانوذرات در ماتریس پلیمری بهتر انجام شود و خواص بهتری به دست آید. ماتریس پلیمری اپوکسی-سیلیکا با استفاده از پیش‌ماده‌های آلی- معدنی، ۳-گلیسیدوکسی پروپیل تری‌متوکسی‌سیلان (GPTMS) و تترامتوکسی‌سیلان تهیه شد. از اتیلن دی‌آمین (EDA) به‌عنوان عامل پخت استفاده شد. روش سل-ژل، به دلیل مزایای زیاد مانند دمای فراورشی بسیار کم، تهیه محصولاتی با خلوص زیاد، کنترل آسان پارامترها و عدم نیاز به تجهیزات گران‌قیمت به‌کار گرفته شد. در طیف‌سنجی زیرقرمز (FTIR) پیک‌های مشاهده شده مربوط به گروه‌های Si-OH و Si-O-Si وجود گروه‌های سیلانی را روی نانوذرات ITO تأیید کرد. مشاهده پیک پهن در نواحی ابتدایی آزمون پراش پرتو X مربوط به نانوذرات ITO اصلاح شده ناشی از وجود گروه‌ها و زنجیرهای مولکولی بی‌شکلی است که در اثر اصلاح سطح نانوذرات ITO با گروه‌های سیلانی به‌وجود آمده است. آزمون گرماوزن‌سنجی نشان داد، نانوذرات ITO اصلاح شده کاهش وزن بیشتری در اثر گرما نشان می‌دهند که به دلیل وجود گروه‌های آلی روی نانوذرات ITO اصلاح شده است. آزمون جدایش، پایداری بیشتر تعلیق نمونه دارای نانوذرات ITO اصلاح شده را به دلیل سازگاری و برهم‌کنش بهتر نانوذرات با ماتریس پلیمری نشان داد. به کمک میکروسکوپی الکترونی پویشی مشاهده شد، نانوذرات ITO اصلاح شده توزیع خوب و یکنواختی در ماتریس پلیمری اپوکسی-سیلیکا نسبت به پوشش دارای نانوذرات ITO خالص دارد.

واژه‌های کلیدی

نانوکامپوزیت،
اپوکسی-سیلیکا،
نانوذرات ITO،
اصلاح سطح،
سل-ژل

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

a.rahimi@ut.ac.ir

مقدمه

از دلایل خواص منحصر به فرد نانوذرات، نسبت بسیار زیاد سطح به حجم آنهاست. امروزه مواد افزودنی گوناگونی برای ایجاد رسانایی الکتریکی پلیمرها در دسترس است، از جمله می‌توان به نیکل، نقره، فولاد ضدزنگ و نیز کربن در شکل و اندازه‌های مختلف مانند پودر، پولک و الیاف کوتاه و بلند اشاره کرد. نانوذرات ITO نیز از این مواد است که به دلیل قابلیت چسبندگی خوب روی انواع زیرلایه‌ها و نیز مقاومت الکتریکی نسبتاً کم و بازتاب نوری عالی در محدوده امواج IR به ویژه در ناحیه IR دور، پایداری شیمیایی مطلوب و نیز سختی زیاد کاربردهای فراوانی را در زمینه‌های مختلف یافته است [۱-۳]. از آن جمله می‌توان به استفاده از آن در صنعت الکترونیک و پوشش‌های ضدبازتابش و ضدالکتریسته روی پنجره‌ها و ورقه‌ها [۱]، حسگرهای گاز [۴]، ساخت پنجره‌های الکتروکرومیک و الکترودهای شفاف [۵]، حسگرهای گاز [۶] و کاربرد در صفحه نمایشگرها (LCDs) [۷،۸] اشاره کرد.

نانوذرات ایندیم قلع اکسید از دو ترکیب ایندیم اکسید (In_2O_3) و قلع اکسید (SnO_2) تشکیل شده‌اند و شکل بلورهای آنها، مکعبی است [۹]. مقاومت الکتریکی نانوذرات ITO بسیار کم بوده و در مقالات در حدود $1 \times 10^{-4} \Omega.cm$ تا $3 \times 10^{-4} \Omega.cm$ گزارش شده است [۱۰، ۱۱]. این نتیجه به دست آمده است که با وارد شدن حدود ۱۰٪ وزنی از SnO_2 در شبکه In_2O_3 ، کمترین مقاومت الکتریکی برای نانوذرات ITO حاصل می‌شود [۱۲-۱۴].

زندگی زند و همکاران [۱۵] پوشش‌های هیبریدی اپوکسی - سیلیکا را به روش سل-ژل تهیه و مقاومت خوردگی آنها را بررسی کردند. استفاده از نانوذرات با توجه به خواص ویژه‌ای که دارند، معمولاً با مشکلاتی نیز همراه است. مثلاً، به دلیل معدنی بودن اکثر این نانوذرات، برهم‌کنش آنها با ماتریس‌های پلیمری (که معمولاً آلی هستند) ضعیف است. این نانوذرات تمایل به جذب یکدیگر دارند که باعث می‌شود، ذرات تجمع کنند و کلوخه‌ای شوند. این موضوع سبب توزیع نامناسب و کاهش استحکام و کارایی کامپوزیت‌های حاصل می‌شود. از راهکارهای افزایش برهم‌کنش سطحی بین نانوذرات و ماتریس، اصلاح شیمیایی سطح نانوذرات است که می‌تواند برهم‌کنش پرکننده - پرکننده را ضعیف کند و برهم‌کنش بین پرکننده و ماتریس را بهبود بخشد [۱۶].

Ligima و همکاران [۱۷] سطح نانوذرات سیلیکا را با هگزیل تری‌متوکسی‌سیلان اصلاح کردند و به این نتیجه رسیدند که نانوذرات اصلاح شده توزیع بهتری در متیل اتیل کتون دارند. Kang و همکاران [۱۸] نانوذرات SiO_2 را با استفاده از دو ترکیب

سیلانی اصلاح کردند که یکی دارای گروه‌های عاملی وینیلی و دیگری آمینی بود و آن را در پلیمر PMMA وارد کردند. آنها به این نتیجه رسیدند، نانوذرات اصلاح شده با گروه عاملی وینیلی در ماتریس پلیمری PMMA دارای اندازه ذرات کوچک‌تر و توزیع نسبتاً باریک‌تری نسبت به نانوذرات اصلاح شده با گروه عاملی آمینی است. در یکی از معدود مطالعات انجام شده در زمینه اصلاح شیمیایی سطح نانوذرات ITO، Pan و همکاران [۱۹]، سطح نانوذرات ITO را با استفاده از پیش‌ماده تیتانیم تتراکلرید اصلاح کردند. آنها به این نتیجه دست یافتند که نانوذرات ITO اصلاح شده با تیتانیم دی‌اکسید، فعالیت نورکاتالیزوری بهتری نسبت به نانوذرات ITO خالص دارند. در این پژوهش، سطح نانوذرات نیمه‌رسانای ایندیم قلع اکسید (ITO) اصلاح شد که ضمن برهم‌کنش بهتر با ماتریس پلیمری، توزیع نانوذرات در ماتریس یکنواخت و همگن‌تر شده و موجب بهبود خواص شود. بدین منظور از ترکیب سیلانی تترامتوکسی‌سیلان (TMOS) برای اصلاح سطح نانوذرات ITO استفاده شد. این ترکیب آلی - معدنی جزء ترکیبات هیبریدی آلی - معدنی دارای سیلان‌های عامل است که می‌تواند پل‌های مولکولی مناسبی را برای بهبود برهم‌کنش بین فاز معدنی (نانوذرات) و فاز آلی (ماتریس پلیمری) در دماهای کم ایجاد کند. بدین ترتیب این امکان فراهم می‌شود تا از آن در پوشش‌های نانوکامپوزیتی به ویژه پوشش‌های نانوکامپوزیتی فرایند شده در دماهای کم مانند دمای محیط استفاده شود.

در این مطالعه، ماتریس پلیمری اپوکسی - سیلیکا با استفاده از پیش‌ماده‌های آلکوکسی سیلانی، ۳-گلیسیدوکسی‌پروپیل تری‌متوکسی‌سیلان (GPTMS) و تترامتوکسی‌سیلان و عامل پخت اتیلن دی‌آمین (EDA) در دمای کم به روش سل - ژل تهیه شد. اصلاح سطح نانوذرات برای بهبود برهم‌کنش نانوذرات با ماتریس پلیمری اپوکسی - سیلیکا و نیز بهبود توزیع نانوذرات در ماتریس بهتر انجام شد. آزمون‌های FTIR، XRD، TGA و جدایش برای تأیید اصلاح سطح نانوذرات و آزمون SEM برای مشاهده چگونگی توزیع نانوذرات در ماتریس پلیمری به کار گرفته شد.

تجربی

مواد

پیش‌ماده‌های آلی - معدنی استفاده شده، تترامتوکسی‌سیلان (TMOS) و ۳-گلیسیدوکسی‌پروپیل تری‌متوکسی‌سیلان (GPTMS) و اتیلن دی‌آمین (EDA) به‌عنوان عامل پخت از شرکت مرک Merck آلمان

اتمام مقدار کاتالیزور اسیدی است که قطره قطره به محلول اضافه می‌شود. سپس، این ترکیب با محلول دارای نانوذرات ITO که قبلاً در حلال به خوبی با دستگاه فراصوت پخش و پراکنده شده مخلوط شد (مقدار ۱٪ وزنی نانوذرات ITO در ۱۰ mL حلال). فرصت داده شد تا عمل مخلوط شدن به مدت ۲۴ h ادامه یابد. سرعت همزن ۳۰۰ rpm انتخاب شد. سپس، فرایند اصلاح سطح نانوذرات با ترکیبات سیلانی به روش بازروانی به مدت ۸ h در دمای ۶۰°C ادامه یافت.

از سوی دیگر، GPTMS با مقدار مشخصی از کاتالیزور اسیدی با pH برابر ۲ (با نسبت مولی GPTMS به H₂O، ۱:۳) در فرایند آبکافت قرار گرفته و به محلول اولیه اضافه شد. برای پوشش دهی محلول، عامل پخت (با نسبت مولی EDA به GPTMS، ۱:۰/۵) به ترکیب مزبور اضافه و مخلوط شد. بدین ترتیب، محلول نهایی برای پوشش دهی حاصل شد. پس از پوشش دهی روی بستر (substrate) و گذشت زمان ۶ h در دمای محیط، پوشش هیبریدی نانوساختار و کاملاً خشک تشکیل شد و نمونه‌ها برای پخت نهایی به مدت ۲ h در دمای ۱۳۰°C قرار گرفتند. پوشش دهی روی سطح شیشه‌ای به روش غوطه‌وری انجام شد. واکنش‌های درگیر در فرایندهای آبکافت، تراکم سیلان‌های مصرفی و نیز واکنش‌های اصلاح سطح ITO، در طرح ۱ نشان داده شده است.

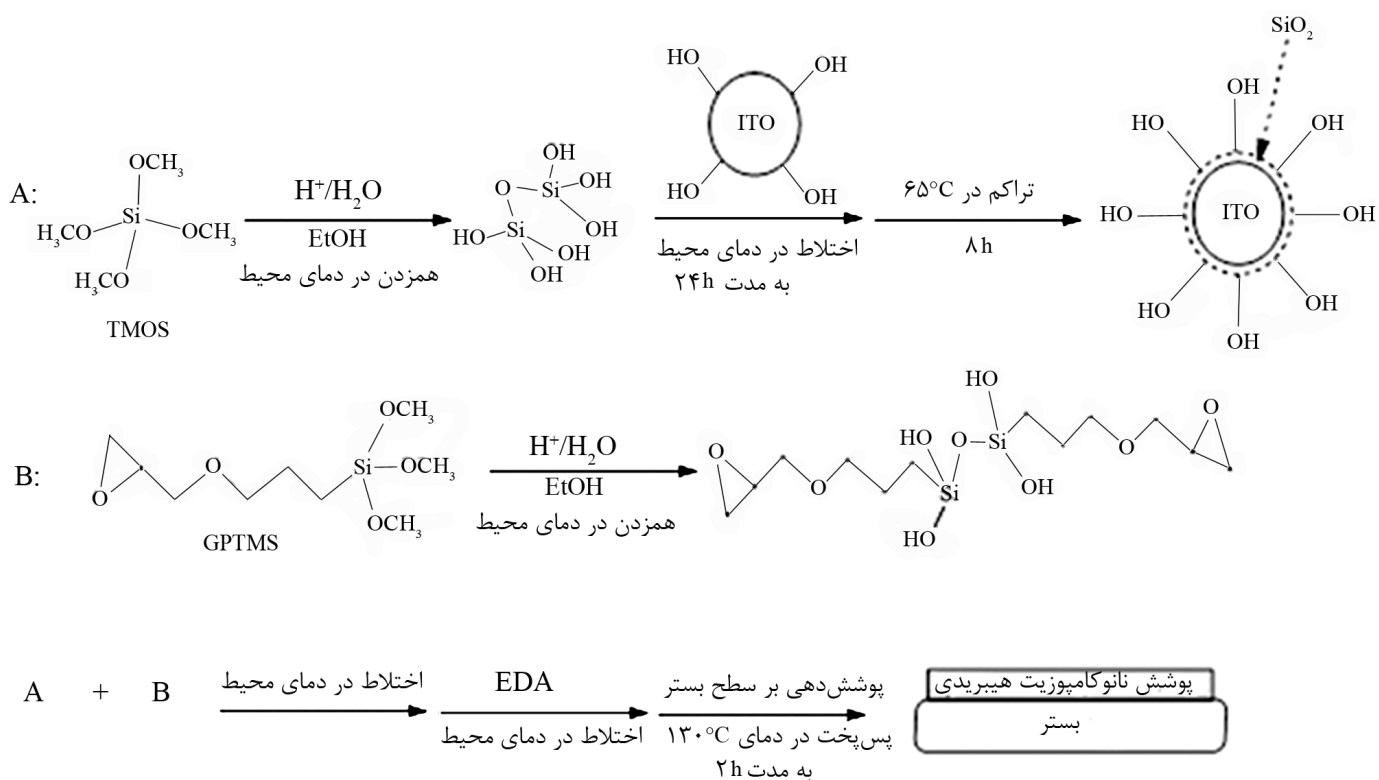
تهیه شدند. نانوذرات ITO (خلوص ۹۹٪، مقدار In₂O₃ ۹۰٪ و SnO₂ ۱۰٪، دارای اندازه ذرات کمتر از ۵۰ nm) از شرکت Aldrich خریداری شد. HCl ۱٪ به عنوان کاتالیزور برای واکنش‌های آبکافت تهیه شده از HCl ۳۷٪ و اتانول به عنوان حلال از شرکت Merck خریداری شد.

دستگاه‌ها

در این پژوهش، طیف‌سنج زیرقرمز Equinox 55 مدل LS 101 ساخت شرکت Bruker آلمان، پراش سنج (XRD)، Philips Analytical XPert، ساخت شرکت Philips Analytical، TGA) Polymer Laboratories (TGA) ساخت هلند، گرموزن سنج LUMiReader 416.1، دستگاه تجزیه‌گر جدایش، ساخت انگلستان، LUM و میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM) مجهز به تجزیه‌گر پرتو X مدل Inca 250 ساخت شرکت Oxford به کار گرفته شد.

روش‌ها

ابتدا TMOS به کمک آب و کاتالیزور اسیدی با pH برابر ۲ در حلال اتانول و دمای محیط آبکافت شد (با نسبت مولی EtOH به TMOS، ۱:۵ و نسبت مولی H₂O به TMOS، ۱:۴). مدت زمان فرایند آبکافت،



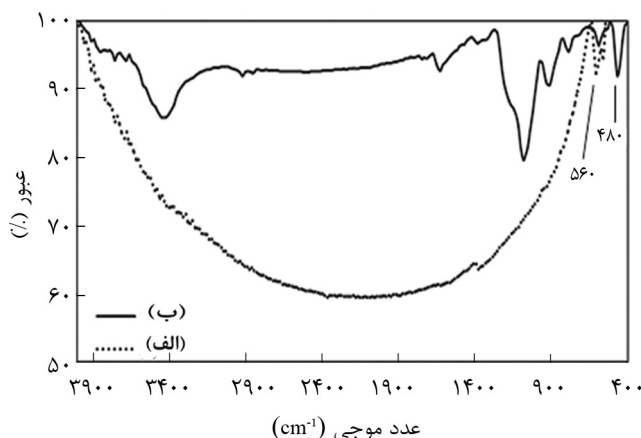
طرح ۱- واکنش‌های درگیر در فرایندهای آبکافت، تراکم و اصلاح سطح ITO.

آزمون‌ها

فراصوت با توان 100 W قرار گرفتند. سپس، هر کدام از محلول‌ها داخل دستگاه تجزیه‌گر جدایش قرار گرفتند و سرعت رسوب آنها در مدت زمان 5 روز (120 h) شامل 256 بازه زمانی بررسی شد. بدین ترتیب که هر 1700 s ($\sim 30\text{ min}$) دستگاه یک اسکن از محلول می‌گرفت. هر یک از نمودارها مربوط به یک موقعیت هندسی از لوله شیشه‌ای مخصوص نمونه است. به عبارتی، فاصله بخش تجزیه شده محلول از سر لوله شیشه‌ای برای هر دو نمونه یکسان بود. برای بررسی توزیع نانوذرات ITO در نانوکامپوزیت، از میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM) مجهز به تجزیه‌گر پرتو X استفاده شد.

نتایج و بحث

شکل ۱ طیف‌های FTIR نانوذرات ITO خالص و نانوذرات ITO اصلاح سطح شده را نشان می‌دهد. با توجه به طیف، پیک‌های دو ناحیه 480 cm^{-1} و 560 cm^{-1} مربوط به ارتعاش پیوندهای In-O یا In-O-In در شبکه In_2O_3 مکعبی شکل در نانوذرات ITO است [۲۰، ۲۱]. بین عدد موجی 600 cm^{-1} تا 3400 cm^{-1} هیچ پیک جذبی نمایان نشد که علت این موضوع اثر شدید انعکاسی نانوذرات ITO در برابر پرتوهای زیرقرمز است [۲۰]. پیک نسبتاً ضعیفی در ناحیه 3415 cm^{-1} مشاهده می‌شود که به دلیل وجود گروه‌های هیدروکسیل موجود روی سطح نانوذرات ITO است (شکل ۱- الف) [۲۰]. در طیف مربوط به نانوذرات ITO اصلاح شده (شکل ۱- ب) که به وسیله گروه سیلان و هیدروکسیل اصلاح سطح شد، پیک ناحیه 1000 cm^{-1} تا 1100 cm^{-1} مربوط به گروه‌های Si-O-Si و Si-OH است [۱۸، ۲۲].



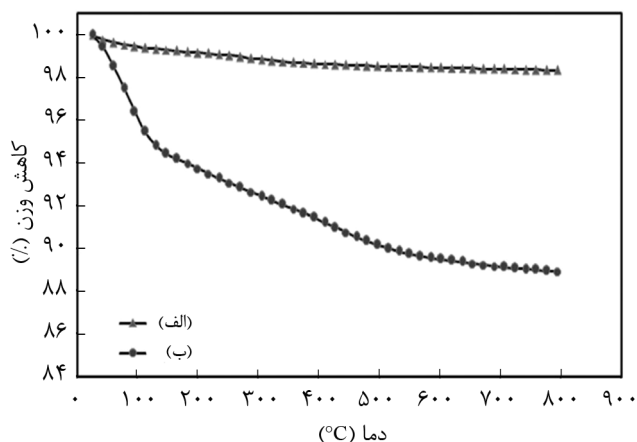
شکل ۱- بررسی طیف‌سنجی FTIR نانوذرات ITO: (الف) اصلاح نشده و (ب) اصلاح شده.

برای تعیین و شناسایی ساختار پوشش‌های هیبریدی و نیز برای تأیید اصلاح سطح نانوذرات ITO از طیف‌سنجی زیرقرمز استفاده شد. برای طیف‌سنجی، نمونه‌ها به حالت پودر ریز خشک و یکنواخت (برای همه پوشش‌های دارای نانوذرات ITO و بدون آن) تهیه شدند. نمونه‌سازی با تهیه قرص از مخلوط نمونه پودری و KBr یا قالب‌گیری محلول روی سطح قرص KBr انجام شد. طیف‌سنجی نمونه‌ها در محدوده عدد موجی 400 cm^{-1} تا 4000 cm^{-1} ثبت شد. از پراش سنج پرتو X (XRD) ساخت هلند استفاده شد. منبع تولید پرتو X، لوله آند مسی ($\lambda = 0.154\text{ nm}$) با ولتاژ دستگاه 40 kV و آمپر 30 mA بود. الگوی XRD نمونه‌ها در محدوده 2θ از 10° تا 80° بررسی شد. برای انجام آزمون XRD و تثبیت شرایط یکسان فرایند، تمام نمونه‌های پودری کاملاً خشک و بسیار ریز تهیه شدند.

تغییرات وزن نمونه‌های نانوکامپوزیتی با گرمایزن‌سنجی اندازه‌گیری شد. نمونه‌ها با سرعت گرمادهی $10^\circ\text{C}/\text{min}$ از دمای محیط تا 800°C مورد آزمون گرمایزن‌سنجی قرار گرفتند. برای مقایسه نانوذرات ITO اصلاح شده و اصلاح نشده، پس از انجام فرایند اصلاح شیمیایی سطح با ترکیبات سیلانی، نانوذرات حاصل چند مرتبه و به‌طور کامل با حلال (اتانول) شسته شدند تا پودر نانوذرات ITO اصلاح شده حاصل، عاری از هر نوع ترکیب فیزیکی (اتصالات فیزیکی) شود. به عبارتی، ترکیبات سیلانی که بین نانوذرات حبس شده و اتصال فیزیکی با نانوذرات ITO داشته یا اصلاً وارد واکنش نشدند، خارج شوند. ذرات، برای خشک‌شدن نهایی در گرم‌خانه با دمای 130°C قرار داده شده و پس از آن ساییده شدند تا پودر ریز و یکنواختی تشکیل شود. دلیل استفاده از آسیاب، دستیابی به پودر ریز و یکنواخت برای بررسی مطلوب‌تر است. با ظرف و هاون چینی نمونه‌ها به مدت 10 min به کمک نیروی دست ساییده شدند تا پودر نرم‌تر، یکنواخت‌تر و ریزتر نسبت به نمونه ابتدایی حاصل شود.

برای بررسی سرعت رسوب نانوذرات در محلول مربوط از دستگاه تجزیه‌گر جدایش استفاده شد. نمونه‌ها به شکل سل در حلال اتانول در شرایط مختلف تهیه شدند. ترکیبات TMOS و GPTMS در هر دو محلول وجود داشتند، با این تفاوت که در یکی از محلول‌ها نانوذرات ITO ابتدا در اتانول با دستگاه فراصوت پراکنده شده، سپس به محلول اصلی اضافه شدند. در دیگری، واکنش اصلاح سطح با شرایطی که پیش‌تر گفته شد، روی نانوذرات انجام و پس از آن به محلول اضافه شدند.

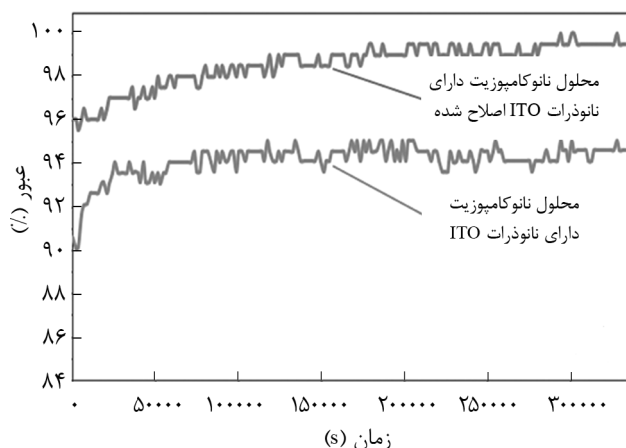
هر یک از محلول‌ها (مقدار 7 mL محلول حاوی 1% وزنی از نانوذرات ITO خالص و دیگری نانوذرات ITO اصلاح شده که pH هر دو 2 است) به مدت 3 min تحت همزدن در معرض امواج



شکل ۳- دمانگاشت TGA نانوذرات: (الف) ITO خالص و (ب) نانوذرات اصلاح سطح شده.

ITO اصلاح سطح شده (شکل ۳-ب) به کمک آزمون گرمایزن سنجی (TGA) بررسی شدند. مشاهده شد، نانوذرات بدون اصلاح سطحی در گرمایش تا 800°C معادل ۱/۵٪ کاهش وزن نشان می‌دهند. نانوذرات معدنی به دلیل ساختار بلوری فشرده‌ای که دارند، پایداری گرمایی بیشتری نشان می‌دهند. در نمودار مربوط به نانوذرات اصلاح سطح شده به وسیله گروه‌های سیلانی پس از قرارگرفتن در همان بازه دمایی مشاهده شد، حدوداً ۱۲٪ از وزن نانوذرات از بین رفته که حدود ۵٪ از این مقدار در دمای کمتر از 130°C رخ داده است. این موضوع احتمالاً به دلیل وجود رطوبت و اتصالات فیزیکی حلال و رطوبت با نانوذرات معدنی است. مقدار کاهش وزن باقی مانده در اثر گرمادهی به علت وجود گروه‌های آلی OCH_3 - و هیدروکسیل موجود بر سطح نانوذرات است که در اثر فرایند اصلاح سطح روی نانوذرات قرار گرفته‌اند [۳۲].

با استفاده از دستگاه تجزیه‌گر جدایش، دو نمونه محلول



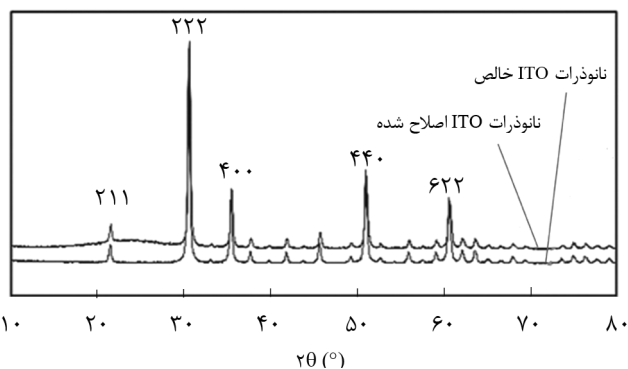
شکل ۴- آزمون جدایش برای نمونه‌های دارای نانوذرات ITO خالص و اصلاح شده.

همچنین، پیک ناحیه نزدیک به عدد موجی 3400 cm^{-1} وجود گروه‌های هیدروکسیل در نانوذرات ITO را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، پیک جذبی مربوط به گروه‌های هیدروکسیل در نانوذرات ITO اصلاح شده شدت بیشتری دارد، که احتمالاً به دلیل وجود گروه‌های هیدروکسیل بیشتر و فعال‌تر ناشی از فرایند اصلاح سطح نانوذرات ITO، به وسیله پیش‌ماده TMOS است.

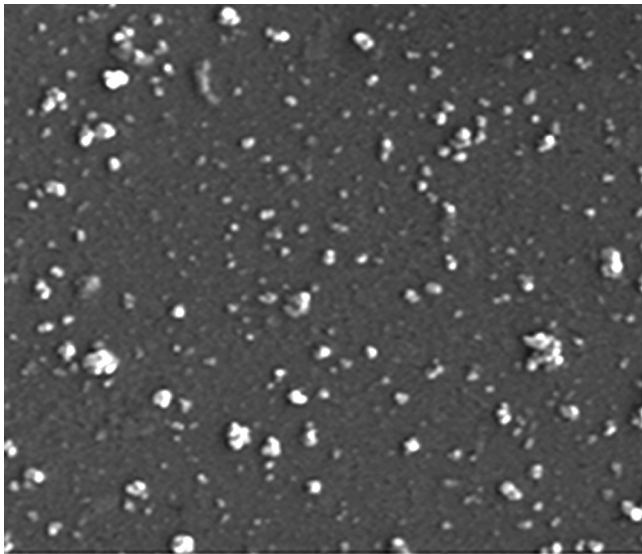
برای بررسی کامل‌تر اصلاح سطح نانوذرات ITO، آزمون XRD استفاده شد. نتایج مربوط به نانوذرات ITO و نانوذرات اصلاح شده مقایسه شد. شکل ۲ الگوهای XRD مربوط به هر دو نمونه پودری از نانوذرات است.

بررسی الگوی XRD نانوذرات ITO خالص و مقایسه آن با مراجع و مقالات مربوط نشان داد، نتایج حاصل کاملاً مشابه است. با توجه به منابع موجود، پیک‌های 2θ در نواحی ۲۱، ۳۰، ۳۵، ۵۱ و 60° به ترتیب بازتاب‌شونده از صفحه‌های بلوری (۱ ۱ ۲)، (۲ ۲ ۲)، (۰ ۰ ۴)، (۴ ۴ ۰) و (۶ ۲ ۲) است [۲۶-۲۳]. با توجه به منابع، این نتایج به دست آمده که شکل نانوذرات ITO مکعبی مرکزدار و تمام پیک‌های این آزمون مربوط به شبکه In_2O_3 است و هیچ پیکی دیده نمی‌شود که مربوط به فاز SnO_2 باشد. به عبارتی، فاز SnO_2 در شبکه In_2O_3 به‌خوبی ترکیب شده و یک فاز را تشکیل داده است [۳۰-۲۷]. با توجه به نمودار شکل ۲، مربوط به نانوذرات اصلاح سطح شده در مقایسه با نمودار وابسته به نانوذرات اصلاح سطح نشده (خالص) مشاهده می‌شود، یک پیک پهن در نمودار مربوط در 2θ بین 15° تا 30° ظاهر شده که ناشی از وجود گروه‌ها و زنجیرهای مولکولی بی‌شکلی است که در اثر اصلاح سطح نانوذرات ITO با گروه‌های سیلانی به‌وجود آمده است. با توجه به ثابت ماندن پیک‌های مربوط به صفحه‌های بلوری یاد شده می‌توان به اثر ناچیز اصلاح شیمیایی سطح بر ساختار بلوری نانوذرات ITO اشاره کرد [۳۱].

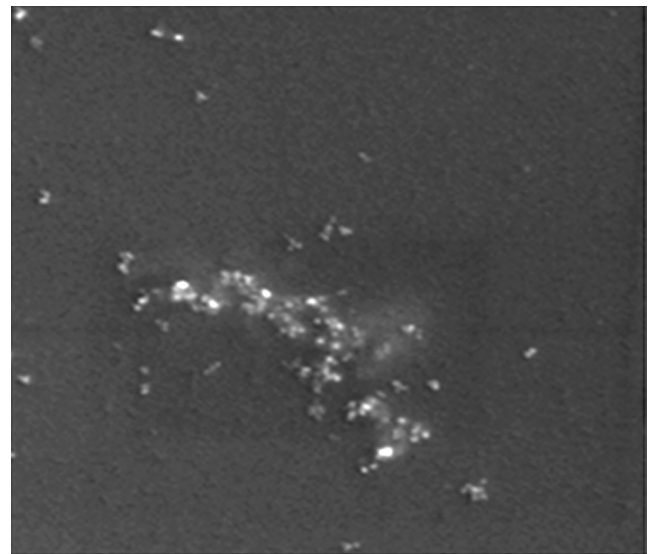
دمانگاشت TGA نانوذرات ITO خالص (شکل ۳-الف) و نانوذرات



شکل ۲- الگوی XRD برای نانوذرات ITO خالص و اصلاح شده.



(ب)



(الف)

شکل ۵- تصویر SEM پوشش هیبریدی دارای ۱٪ وزنی از نانوذرات: (الف) ITO خالص و (ب) ITO اصلاح سطح شده.

شامل ۱٪ وزنی نانوذرات ITO خالص و اصلاح شده، مشاهده می‌شود که پوشش‌های شامل نانوذرات اصلاح شده توزیع خوب و یکنواختی در ماتریس پلیمری دارند. در حالی که پوشش هیبریدی شامل نانوذرات خالص، تجمع کرده و توزیع یکنواخت و مناسبی در ماتریس ندارد. می‌توان نتیجه گرفت، به دلیل ماهیت معدنی این نانوذرات، برهم‌کنش آنها با ماتریس‌های پلیمری (که معمولاً آلی هستند) ضعیف است. همچنین، نانوذرات تمایل به جذب یکدیگر دارند که باعث می‌شود تا ذرات تجمع کرده و کلوخه‌ای شدند و سبب توزیع نامناسب می‌شود. دلیل توزیع بهتر و تجمع کمتر برای پوشش شامل نانوذرات ITO اصلاح شده، افزایش برهم‌کنش سطحی بین نانوذرات و ماتریس در اثر اصلاح شیمیایی سطح است. همچنین با مشاهده تصاویر معلوم می‌شود، تعداد زیادی از نانوذرات ITO اندازه‌ای بین ۵۰ nm تا ۱۰۰ nm دارند و نانوذرات ITO اصلاح شده افزون بر داشتن توزیع بسیار مناسب و یکنواخت‌تر نسبت به نانوذرات ITO خالص، اندازه ذرات نسبتاً بزرگ‌تری دارند. همچنین، تعداد بسیار کمی از نانوذرات با اندازه بزرگ‌تر از ۱۰۰ nm دیده می‌شوند. درضمن، ضخامت پوشش با استفاده از تصاویر SEM سطح مقطع پوشش برابر ۱۰ μm به‌دست آمد.

نتیجه‌گیری

نانوذرات نیمه‌رسانای ایندیم قلع اکسید (ITO) برای بهبود

نانوکامپوزیت دارای نانوذرات ITO، که یکی شامل نانوذرات اصلاح شده و دیگری شامل نانوذرات اصلاح نشده (خالص) است، برای بررسی پایداری تعلیق و تغییر شفافیت با زمان بررسی و مقایسه شدند. با توجه به شکل ۴ و نمودار مربوط به محلول دارای نانوذات ITO خالص معلوم شد، پس از گذشت تقریباً ۷۰۰۰۰ s (تقریباً ۲۰ h) شفافیت به مقداری ثابت و سرانجام پس از گذشت ۴ روز به حداکثر مقدار یعنی ۹۴٪ رسیده است. نانوذرات اصلاح نشده با سرعت بیشتری در مقایسه با محلول شامل نانوذرات ITO اصلاح شده رسوب می‌کند. با مشاهده نمودار مربوط به محلول دارای نانوذرات ITO اصلاح شده مشخص شد، وابستگی شفافیت به زمان شدیدتر از محلول حاوی ITO خالص است. شفافیت این محلول با گذشت زمان، با سرعت کمتر به مقدار ثابت می‌رسد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، برای محلول دارای نانوذرات ITO اصلاح شده، در زمان حدود ۲۰۰,۰۰۰ s (تقریباً ۵۵ h) شفافیت به مقدار ثابت رسیده است که حاکی از پایداری بیشتر تعلیق نانوذرات ITO در این سامانه است. پایداری بیشتر نمونه حاوی نانوذرات ITO اصلاح شده به دلیل سازگاری و برهم‌کنش بهتر نانوذرات با ماتریس پلیمری است. درواقع، به دلیل وجود گروه‌های هم‌نوع روی سطح نانوذرات اصلاح شده و ماتریس پلیمری، امکان وارد شدن در واکنش و قرارگیری این گروه‌های بی‌شکل در ماتریس پلیمری بیشتر است و زنجیرهای پلیمری مانند پل‌هایی بین نانوذرات قرار گرفته و موجب پایداری تعلیق نانوذرات می‌شوند. با مقایسه تصاویر ۵-الف و ۵-ب، پوشش هیبریدی نانوکامپوزیتی

توزیع مناسب و یکنواخت‌تری نسبت به پوشش نانوکامپوزیتی دارای نانوذرات ITO خالص برخوردار است.

قدردانی

از حمایت مالی قطب علمی فرایند و پوشش‌های پلیمری برای اجرای طرح شماره ۲۴۷۱۱۱۴۸ قدردانی می‌شود.

مراجع

- Kim S.S., Choi S.Y., Park C.G., and Jin H.W., Transparent Conductive ITO Thin Films through the Sol-Gel Process Using Metal Salts, *Thin Solid Films*, **347**, 155-160, 1999.
- Su C., Sheu T.K., Chang Y.T., Wan M.A., Feng M.C., and Hung W.C., Preparation of ITO Thin Films by Sol-Gel Process and their Characterizations, *Synth. Metal.*, **153**, 9-12, 2005.
- Wei Q., Zheng H., and Huang Y., Direct Patterning ITO Transparent Conductive Coatings, *Sol. Energ. Mater. Sol. Cell.*, **68**, 383-390, 2001.
- Yakuphanoglu F., Electrical Conductivity, Seebeck Coefficient and Optical Properties of SnO₂/ Film Deposited on ITO by Dip Coating, *J. Alloy. Compd.*, **470**, 55-59, 2009.
- Sun K. and Ouyang J., Polymer Solar Cells Using Chlorinated Indium Tin Oxide Electrodes with High Work Function as the Anode, *Sol. Energ. Mater. Sol. Cell.*, **96**, 238-243, 2012.
- Sytchkova A., Zola D., Bailey L., Mackenzie B., Proudfoot G., Tian M., and Ulyashin A., Depth Dependent Properties of ITO Thin Films Grown by Pulsed DC Sputtering, *Mat. Sci. Eng., B-Solid*, 2012.
- Ding X., Yan J., Li T., and Zhang L., Transparent Conductive ITO/Cu/ITO Films Prepared on Flexible Substrates at Room Temperature, *Appl. Surface Sci.*, **258**, 3082-3085, 2012.
- Wolf N., Rydzek M., Gerstenlauer D., Arduini-Schuster M., and Manara J., Low Temperature Processing of Redispersed Tin Doped Indium Oxide Nanoparticle Coatings, *Thin Solid Films*, **532**, 60-65, 2013.
- Kim H.W. and Kim Y.I., Characteristics of Indium-Tin-Oxide Nanoparticles Prepared by Controlled Chemical Coprecipitation Method, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **29**, 1827-1830, 2008.
- Sung Y.M., Electrochemical Characteristics of Indium Tin Oxide Nanoparticles Prepared by Sol-gel Combustion Hybrid Method, *J. Electr. Eng. Technol.*, **6**, 414-417, 2011.
- Goebbert C., Nonninger R., Aegerter M.A., and Schmidt H., Wet Chemical Deposition of ATO and ITO Coatings Using Crystalline Nanoparticles Redispersable in Solutions, *Thin Solid Films*, **351**, 79-84, 1999.
- Lippens P., Büchel M., Chiu D., and Szepesi C., Indium-Tin-Oxide Coatings for Applications in Photovoltaics and Displays deposited Using Rotary Ceramic Targets: Recent Insights Regarding Process Stability and Doping Level, *Thin Solid Films*, **539**, 94-97, 2013.
- Psuja P., Hreniak D., and Strek W., The Influence of Sintering Temperature and Sn⁴⁺ Concentration on Electrical and Optical Properties of ITO Nanocrystallites, *J. Phys. Conf. Ser.*, **146**, 2009.
- Senthilkumar V., Senthil K., and Vickraman P., Microstructural, Electrical and Optical Properties of Indium Tin Oxide (ITO) Nanoparticles Synthesized by Co-precipitation Method, *Mater. Res. Bull.*, **47**, 1051-1056, 2012.
- Zand R.Z., Langroudi A.E., and Rahimi A., Synthesis and Characterization of Nanocomposite Hybrid Coatings Based on 3-Glycidoxypropyl-trimethoxysilane and Bisphenol A, *Iran. Polym. J.*, **14**, 371-377, 2005.
- Li S., Li L., Liu C., Jiao J., Xia J., Hu J., and Li Q., Surface Modification of Indium Tin Oxide Films with NH₂⁺ Ion Implantation: Surface Properties and Gold Nanoparticles Attachment, *Surface Coat. Technol.*, **204**, 2808-2812, 2010.
- Iijima M., Tsukada M., and Kamiya H., Effect of Particle Size on Surface Modification of Silica Nanoparticles by Using Silane Coupling Agents and Their Dispersion Stability in Methylethylketone, *J. Colloid Interface Sci.*, **307**, 418-424, 2007.

18. Kang J.S., Yu C., and Zhang F.A., Effect of Silane Modified SiO₂ Particles on Poly(MMA-HEMA) Soap-Free Emulsion Polymerization, *Iran. Polym. J.*, **18**, 927-935, 2009.
19. Pan R., Pan S., Zhou J., and Wu Y., Surface-modification of Indium Tin Oxide Nanoparticles with Titanium Dioxide by a Nonaqueous Process and Its Photocatalytic Properties, *Appl. Surface Sci.*, **255**, 3642-3647, 2009.
20. Yang Y., Zhou Y., Ge J., and Yang X., Optically Active Polyurethane@Indium Tin Oxide Nanocomposite: Preparation, Characterization and Study of Infrared Emissivity, *Mater. Res. Bull.*, **47**, 2264-2269, 2012.
21. Li X., Xu X., Yin X., Li C., and Zhang J., A Sol-Gel Method to Synthesize Indium Tin Oxide Nanoparticles, *Particuology*, **9**, 471-474, 2011.
22. Farhadyar N., Rahimi A., and Langroudi A.E., Preparation and Characterization of Aromatic Amine Cured Epoxy-Silica Hybrid Inorganic-Organic Coating via In Situ Sol-Gel Process, *Iran. Polym. J.*, **14**, 155-162, 2005.
23. Pujilaksono B., Klement U., Nyborg L., Jelvestam U., Hill S., and Burgard D., X-Ray Photoelectron Spectroscopy Studies of Indium Tin Oxide Nanocrystalline Powder, *Mater. Charact.*, **54**, 1-7, 2005.
24. Liu J., Wu D., and Zeng S., Influence of Temperature and Layers on the Characterization of ITO Films, *J. Mater. Proces. Tech.*, **209**, 3943-3948, 2009.
25. Kim S., Kim S.B., and Choi H.C., Influence of Thermal Annealing on the Microstructural Properties of Indium Tin Oxide Nanoparticles, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **33**, 194-198, 2012.
26. Gilstrap R.A., Capozzi C.J., Carson C.G., Gerhardt R.A., and Summers C.J., Synthesis of a Nonagglomerated Indium Tin Oxide Nanoparticle Dispersion, *Adv. Mater.*, **20**, 4163-4166, 2008.
27. Cho Y.S., Yi G.R., Hong J.J., Jang S.H., and Yang S.M., Colloidal Indium Tin Oxide Nanoparticles for Transparent and Conductive Films, *Thin Solid Films*, **515**, 1864-1871, 2006.
28. Popović J., Gržeta B., Tkalčec E., Tonejc A., Bijelić M., and Goebbert C., Effect of Tin Level on Particle Size and Strain in Nanocrystalline Tin-Doped Indium Oxide (ITO), *Mat. Sci. Eng., B-solid*, **176**, 93-98, 2011.
29. Cho Y.S., Kim H.M., Hong J.J., Yi G.R., Jang S.H., and Yang S.M., Dispersion Stabilization of Conductive Transparent Oxide Nanoparticles, *Colloid. Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **336**, 88-98, 2009.
30. Xu B.Q., Feng R.K., Yang B., and Deng Y., Effect of Sn⁴⁺ Content on Properties of Indium Tin Oxide Nanopowders, *T. Nonferr. Metal. Soc. China*, **20**, 643-648, 2010.
31. Shan Y., Yang G., Gong J., Zhang X., Zhu L., and Qu L., Prussian Blue Nanoparticles Potentiostatically Electrodeposited on indium Tin Oxide/Chitosan Nanofibers Electrode and Their Electrocatalysis Towards Hydrogen Peroxide, *Electrochim. Acta*, **53**, 7751-7755, 2008.
32. Karaoğlu E., Baykal A., Deligöz H., Şenel M., Sözeri H., and Toprak M.S., Synthesis and Characteristics of Poly(3-pyrrol-1-ylpropanoic acid)(PPyAA)-Fe₃O₄ Nanocomposite, *J. Alloy. Compd.*, **509**, 8460-8468, 2011.