

# ساخت نانوالیاف مرکب و پیوسته سرامیکی با روش الکترووریسی

پوران مرادی پور

گروه مهندسی شیمی، دانشگاه رازی، کرمانشاه، ایران

فرزاد دبیریان\*+

گروه مهندسی نساجی و مواد، دانشگاه رازی، کرمانشاه، ایران

لاله رجیبی، علی اشرف درخشان

گروه مهندسی شیمی، دانشگاه رازی، کرمانشاه، ایران

**چکیده:** در این پژوهش نانوالیاف کامپوزیت سرامیکی مس اکسید و آلومینا به روش الکترووریسی و با استفاده از پلیمر پلی اکریل نیتریل، حلال دی متیل فرم آمید و پیش ماده های آلومینیوم استات، مس استات و نانو ذره های آلومینیوم هیدروکسید (بوهمیت) ساخته شدند، نانوالیاف سرامیکی با قطر میانگین ۹۰ نانومتر و تخلخل سطحی بالا پس از طی مرحله هایی در دمای  $600^{\circ}\text{C}$  کلسینه شدند. در این کار از پیش ماده های بوهمیت به عنوان پیش ماده آلی آلومینیومی استفاده شده است. نانوالیاف سرامیکی اکسید فلزهای گفته شده افزون بر داشتن ویژگی های نانو ساختارها مانند سطح ویژه بالا، از ویژگی های ساختارهای سرامیکی چون مقاومت شیمیایی و گرمایی بالا نیز سود می برند که این ویژگی ها دامنه کاربر آن را افزایش می دهد. برای بررسی ویژگی های این نانو ساختار سرامیکی تهیه تصویرهای میکروسکوپ نوری، آنالیزهای XRD، FTIR، FESEM نیز انجام گرفت که تأیید شده پیوستگی بافت نانوالیاف پیش و پس از گرمادهی، وجود تخلخل بر سطح نانو الیاف سرامیکی و تشکیل فازهای آلومینا، مس اکسید و فاز ترکیبی از آن ها می باشند.

**واژه های کلیدی:** نانوالیاف؛ الکترووریسی؛ سرامیک؛ کامپوزیت پلی اکریلونیتریل؛ کامپوزیت؛ آلومینا؛ مس اکسید.

**KEYWORDS:** Nanofiber; Electrospinning; Ceramic; Composite; Polyacrylonitrile; Alumina; Copper oxide.

## مقدمه

پیدا کرده اند، که می توان به ویژگی هایی چون سطح ویژه بالا، اتصال مناسب بین نانوالیاف [۴]، همچنین نسبت سطح به حجم بالا، انعطاف پذیری برای اصلاح سطحی، عملکرد مکانیکی بالاتر [۳]، وزن پایه کم، تخلخل بالا و صرفه اقتصادی بهتر و فضای پیوسته

در دهه های اخیر نانو ساختارهای یک بعدی مانند نانولوله ها، نانومیله ها، نانوسیم ها و نانوالیاف به دلیل ویژگی های مکانیکی، فیزیکی و شیمیایی ویژه مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته اند [۱ - ۳]. در این میان نانوالیاف با ویژگی های یگانه اهمیت ویژه ای

\*عهدہ دار مکاتبات

+E-mail: f.dabirian@yahoo.com

فرایند الکترورسی شامل سه مرحله است؛ (۱) شروع جت و طولی شدن جت باردار در امتداد یک خط مستقیم، (۲) رشد بی ثباتی الکتریکی و طولی شدن بیش تر جت، (۳) جامد شدن جت، تشکیل نانو و میکرو الیاف و تجمع آن بر روی کالکتور؛ [۲۱]. الکترورسی روشی ساده است که امکان ساخت الیاف بسیار نازک؛ با گستره قطری ده نانومتر تا کمتر از ده میکرومتر را فراهم می کند. در یک فرایند خاص، جریانی از پلیمر مایع از داخل لوله ای موئین که تحت تأثیر میدان الکتریکی قرار دارد پرتاب می شود. اعمال ولتاژ الکتریکی بالا سبب ایجاد بار الکتریکی روی سطح قطره خارج شده از لوله موئین و تشکیل جریان باردار یا جت است. جت به علت دافعه بین بارهای سطحی خود دچار ازدیاد طول شده تا الیاف پیوسته بسیار ظریفی را ایجاد کند در طی انتقال این جت به کالکتور جت پرتاب شده خشک شده (حلال آن تبخیر می شود) و الیاف در حالت بافته نشده بر روی جمع کننده قرار می گیرند [۲۲]. نانوالیاف سرامیکی با استفاده از روش الکترورسی به طور معمول طی سه مرحله تهیه می شوند؛ مرحله اول تهیه محلولی شامل پلیمر و پیش ماده سرامیکی است که این محلول باید ویژگی های رئولوژیکی مناسب برای ریسندگی توسط الکترورسی را داشته باشد. مرحله دوم شامل ریسندگی محلول و تهیه نانوالیاف ترکیبی از پلیمر و پیش ماده مناسب است و در مرحله سوم کلسینه کردن نانو الیاف به دست آمده از مرحله پیشین به منظور حذف ترکیب های آلی برای رسیدن به فاز یا فازهای سرامیکی مطلوب و سرانجام نانوالیاف پیوسته سرامیکی است [۲۵، ۲۴، ۱۶، ۱۰].

مس اکسید یکی از ترکیب های بسیار مهم و صنعتی در گروه اکسیدهای نیم رسانای نوع P می باشد. به دلیل روند تولید ارزان، قیمت، غیر سمی بودن، ویژگی های الکتریکی و نوری خوب، به طور گسترده در کاربردهای گوناگون مورد استفاده قرار می گیرد. این اکسید فلزی پایه چندین ابررسانای دمای بالا است [۲۶]. افزون بر این، مس اکسید توانایی خوبی برای استفاده به عنوان کاتالیست ناهمگن در تبدیل کامل هیدروکربن ها به کربن دی اکسید و آب را دارد. همچنین برای ساخت حسگرها، محیط های مغناطیسی ذخیره اطلاعات، انتشار میدان، سلول های الکتروشیمیایی لیتیوم - اکسید فلزی، مواد کاتدی و مواد ابررسانا با دمای بالا مورد استفاده قرار می گیرد [۶]. آلومینا یکی از مهم ترین مواد سرامیکی است که به طور گسترده ای در صنایع گوناگون استفاده می شود. از جمله ویژگی های آن می توان به مقاومت بالا در برابر عامل های شیمیایی، عملکرد عالی آن به عنوان کاتالیست یا پایه

و میکرومقیاس بین الیاف [۷ - ۴] و غیره اشاره کرد. از سویی سرامیک ها موادی مرکب از اکسید فلزها و غیرفلزها هستند که به دلیل پیوندهای یونی و کوالانسی بین مولکول های آن ها مقاومت شیمیایی، مکانیکی و گرمایی بالایی دارند و به دلیل کم بودن تعداد الکترون های آزاد در ساختار خود به طور معمول رسانایی الکتریکی کمی دارند [۸]. ساخت نانو ساختارهایی از جنس سرامیک ها به منظور کاهش مقیاس و کنترل اندازه مواد و بهره برداری از ویژگی های سرامیک ها در مقیاس های پایین تر، همچنین ایجاد، تغییر و بهبود ویژگی های مواد اکسید فلزی توجه ویژه ای را به خود جلب کرده است. نانوالیاف سرامیکی اکسید فلزی همزمان از برتری های ساختار یک بعدی و پیوسته نانوالیاف و ویژگی های سرامیکی بهره مند می شود. نانوالیاف سرامیکی اکسید فلزی با ویژگی هایی چون ساختار یک بعدی، نسبت سطح به حجم بالا، طول بلند و ساختار متخلخل، کاربردهای بسیاری در زمینه های گوناگون دارند [۱۱ - ۹] که از آن می توان به موارد زیر اشاره کرد. کاربرد در زمینه های صاف کردن و جداسازی [۹، ۱۰]، کاتالیست [۱۰] پایه کاتالیست [۹] و فتوکاتالیست [۱۰]، حسگرهای شفاف [۹، ۱۰]، دستگاه های ذخیره انرژی مانند باتری ها، خازن ها و ابرخازن ها [۹-۱۲]، ذخیره اطلاعات و حافظه مینیاتوری، وسایل الکترونیک مانند نانورزوناتور، آشکارسازهای نوری [۱۰]. روش های زیادی برای ساخت نانو ساختارهای سرامیکی وجود دارد که از آن می توان به روش های زیر اشاره کرد:

روش های هیدروترمال [۱۲ - ۱۰]، سل - ژل [۱۲ - ۱۰]، رسوب بخار شیمیایی [۱۲ - ۱۰]، سولوترمال [۱۳ - ۱۰]، روش مواد شیمیایی آلی [۱۴]، قالب [۱۵]، آسیاب گلوله ای [۱۰]، سایش [۱۰]، امواج فراصوت [۱۰]، اسپری پرولیز و تخریب گرمایی پیش ماده [۱۵ - ۱۴]، فرسایش لیزری [۱۵] و تخلیه قوس الکتریکی [۱۵] و غیره که فرآورده های نهایی با این روش ها به طور معمول به صورت پودری و یا به اصطلاح نانو ساختارهای صفر بعدی هستند [۱۰]. با وجود این که یافتن روشی ساده و تطبیق پذیر برای ساخت نانو ساختارهای یک بعدی همچنان به صورت یک چالش باقیمانده است، اما الکترورسی با برتری هایی چون سادگی، تطبیق پذیری بالا، توانایی کنترل و تغییر مورفولوژی و ساختار از نظر محتوی و ویژگی های فیزیکی و شیمیایی و گستردگی دامنه مواد مورد استفاده پیوستگی الیاف به دست آمده و غیره اهمیت خاصی یافته است به طوری که بیش تر نانو الیاف سرامیکی گزارش شده با این روش به دست آمده اند [۲۰، ۱۹، ۱۲، ۱۰].

به مدت ۴ ساعت کلسینه شد. پس از سرد شدن (رسیدن به دمای محیط) و بیرون آوردن نمونه از کوره، برای اطمینان از نبود مواد ناخالص در آن با استفاده از آب مقطر و دستگاه سانتریفیوژ پودر به دست آمده شستشو و در دمای  $600^{\circ}\text{C}$  درجه سلسیوس خشک شد. پس از شستشو، پودر به دست آمده با استفاده از هاون چینی خرد شد.

#### دستگاه‌ها

برای الکتروریسی، از پمپ تزریق رقمی با دقت  $0/1$  میلی‌لیتر بر دقیقه، سرنگ به حجم  $1$  میلی‌لیتر، سوزن الکتروریسی با قطر داخلی  $0/5$  میلی‌متر، مبدل برای افزایش ولتاژ ورودی و تبدیل جریان متناوب به جریان مستقیم با بازه‌ی ولتاژ  $0-22$  کیلوولت و غلتک جمع‌کننده چرخان با قابلیت کنترل سرعت به شکل رقمی استفاده شده است. برای کلسیناسیون کوره شرکت Paragone ساخت کشور آمریکا و با حجم  $4$  لیتر مورد استفاده قرار گرفت.

#### روش‌ها

##### تهیه محلول قابل ریسندهی

مخلوطی شامل  $[\text{Al}(\text{OH})(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2] : \text{DMF} : \text{PAN}$  با نسبت  $9/5 : 7/4 : 8/7$ ؛  $(\text{C}_4\text{H}_6\text{CuO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}) : (\gamma\text{-AlOOH})$  با نسبت  $9/5 : 7/4 : 8/7$ ؛  $2/2 : 2/2$  تهیه و به مدت  $24$  ساعت در دمای اتاق با استفاده از همزن مغناطیسی (IKA آلمان مدل RH Basic 2) مخلوط شد.

##### شرایط الکتروریسی

پارامترهای الکتروریسی بهینه شده در جدول ۱ آورده شده است.

##### کلسینه کردن

فرایند گرمادهی به صورت مرحله‌ای با نرخ  $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$  از دمای محیط آغاز شد. سپس نمونه‌ها در دمای  $220$  درجه سلسیوس به مدت  $15$  دقیقه قرار گرفتند، پس از آن دمای کوره به دماهای  $240$ ،  $260$  و  $280^{\circ}\text{C}$  افزایش یافت که نمونه‌ها به مدت  $15$  دقیقه در این دماها قرار گرفتند. سپس دمای کوره به  $400$ ،  $450$ ،  $500$  و  $550^{\circ}\text{C}$  افزایش یافت به مدت  $15$  دقیقه در این دماها قرار گرفت. سرانجام دما به دمای  $600^{\circ}\text{C}$  افزایش یافت که  $30$  دقیقه در این دما نمونه‌ها گرمادهی شدند. سپس کوره خاموش شد و پس از سرد شدن و رسیدن دمای آن به دمای محیط به طوری که اطمینان ایجاد شود نمونه‌ها دچار شوک گرمایی نشوند نمونه‌ها خارج شدند. فرایند گرمادهی گفته شده پس از انجام آزمایش‌های بسیار به صورت بهینه به دست آمد.

کاتالیست برای بسیاری از واکنش‌های شیمیایی و نیز پایداری گرمایی بالای آن اشاره کرد. نانو آلومینا همچنین به طور گسترده در ساختمان، میکروالکترونیک، کاربردهای غشایی و تصفیه آب و پساب به کار می‌رود. این نانو اکسید همچنین دارای مکان‌های فعال بر روی سطح خود است که این مکان‌های فعال می‌توانند برای جذب و حذف بسیاری از یون‌ها و کاتیون‌ها از جمله کاتیون‌های فلزهای سنگین در محلول‌های آبی مورد استفاده قرار گیرند [۲۸، ۲۷، ۲۳، ۴].

در این پژوهش هدف تهیه نانو الیاف سرامیکی ترکیبی از مس اکسید و آلومینیوم اکسید به روش الکتروریسی است که برای این کار فرمولاسیون جدیدی شامل پلیمر پلی اکریل نیتریل و نانوذرات بوهمیت و دیگر پیش ماده‌های سرامیکی ارایه شده است برای بررسی موفولوژی و ویژگی‌های سطحی نانوالیاف از میکروسکوپ نوری و میکروسکوپ الکترونی و برای شناسایی ساختار شیمیایی از آنالیزهای FT-IR و XRD استفاده شده است.

#### بخش تجربی

##### مواد

در این پژوهش از آلومینیوم استات  $(\text{Al}(\text{OH})(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2)$  تهیه شده از شرکت سیگما آلدریج آمریکا، مس استات  $(\text{C}_4\text{H}_6\text{CuO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O})$ ، دی متیل فرم آمید  $(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})$ ، آلومینیوم نترات  $(\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O})$ ، سدیم هیدروکسید  $(\text{NaOH})$  تهیه شده از شرکت مرک آلمان و پلیمر صنعتی پلی اکریل نیتریل  $(\text{PAN})$  با وزن مولکولی متوسط وزنی  $(\text{g}/\text{mol})$   $100,000$  تهیه شده از شرکت پلی اکریل ایران استفاده شده است.

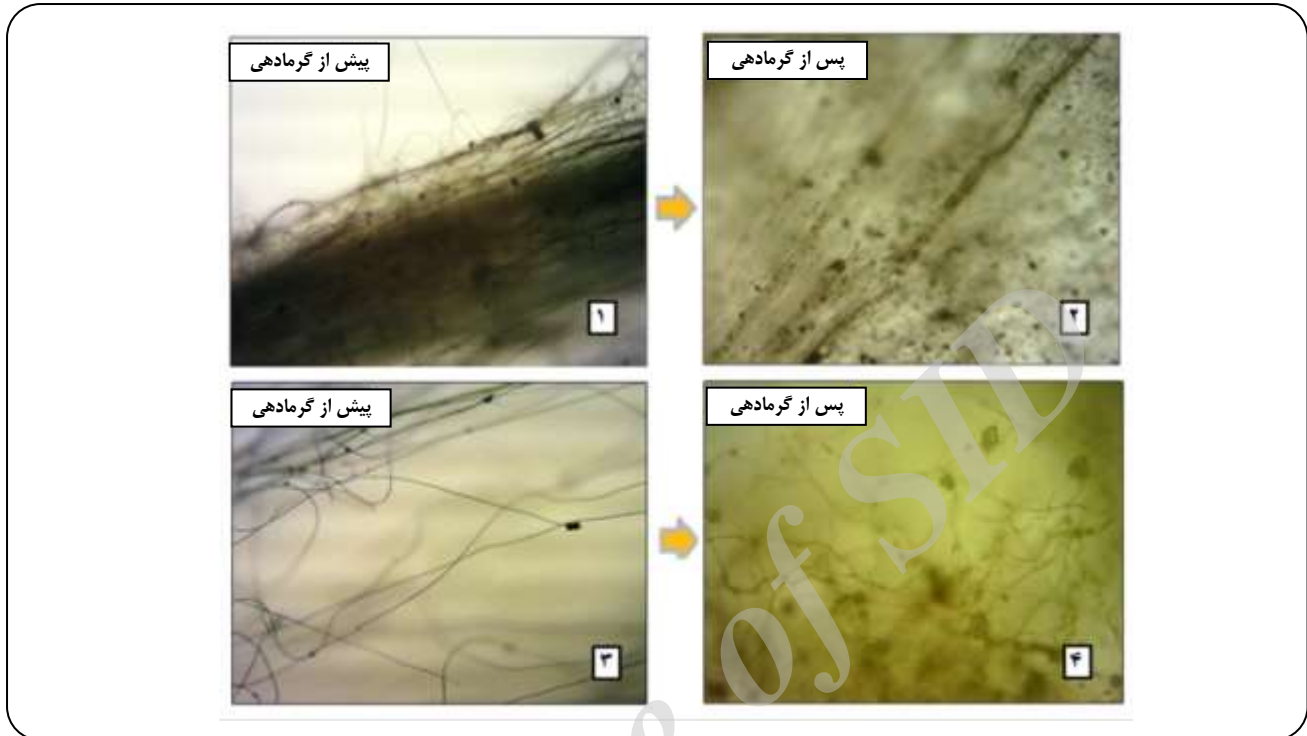
##### ساخت نانو ذره‌های بوهمیت

نانو ذره‌های بوهمیت  $(\gamma\text{-AlOOH})$  به روش سل - ژل و مطابق با روش گزارش شده در مرجع [۲۹] تهیه شد که خلاصه آن به صورت زیر است:

مقدار  $6/40$  گرم از سدیم هیدروکسید  $(\text{NaOH})$  در  $50$  میلی‌لیتر آب مقطر،  $20$  گرم از آلومینیوم نترات  $9$  آب  $(9\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Al}(\text{NO}_3)_3)$  در  $30$  میلی‌لیتر آب مقطر حل شد، محلول سدیم هیدروکسید در مدت  $30$  دقیقه به آرامی به محلول آلومینیوم نترات افزوده شد و سرانجام ژل سفید تشکیل شد. ژل به دست آمده در دمای  $25^{\circ}\text{C}$  و به مدت  $1$  ساعت در حمام فراصوت قرار گرفت، سپس مخلوط شیری رنگ در کوره با دمای  $220$  درجه سلسیوس و

جدول ۱- پارامترهای بهینه شده الکتروریسی.

پارامتر (واحد)	ولتاژ (kV)	فاصله نازل تا جمع کننده (cm)	زمان برداشت نمونه (h)	سرعت تزریق (mL/h)	سرعت جمع کننده (RPM)
مقدار	۱۷	۱۵	۲	۱	۱۰



شکل ۱- تصویرهای میکروسکوپ نوری (با بزرگنمایی (۱،۲) : ۱۰۰ و (۳،۴) : ۴۰۰ برابر)، تصاویر ۱ و ۳ نانو الیاف شامل پلیمر و پیش ماده سرامیکی پس از الکتروریسی و تصویرهای ۲ و ۴ نانو الیاف سرامیکی پس از کلسینه شدن را نشان می‌دهد.

است الیاف پیش از کلسینه کردن شامل پلیمر و پیش ماده به صورت پیوسته بر روی جمع کننده قرار گرفته‌اند و همچنین پس از کلسینه کردن نیز نانوالیاف سرامیکی با وجود تغییرهای ایجاد شده پیوستگی خود را حفظ کرده‌اند.

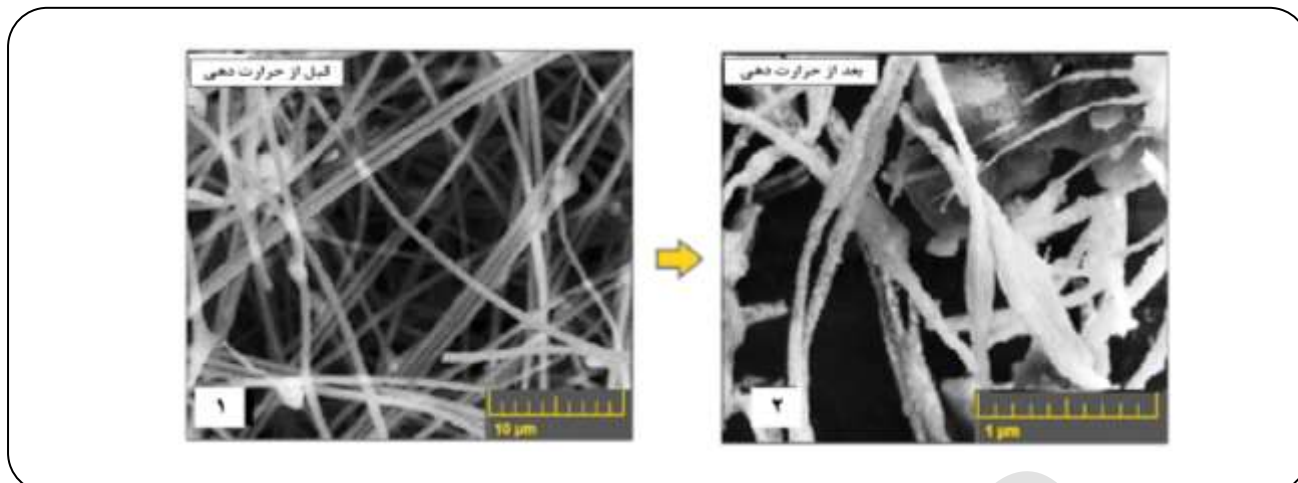
در شکل ۲ تصویرهای میکروسکوپ الکترونی نانوالیاف را پیش و پس از کلسینه شدن می‌بینیم. نانوالیاف قبل از گرمادهی دارای میانگین قطر برابر ۴۰۰ نانومتر می‌باشند که به طور تصادفی، پیوسته، با سطح مقطع دایره‌ای و سطحی صاف و یکنواخت بر روی هم جمع شده‌اند. پس از گرمادهی نانوالیاف شامل پیش ماده سرامیکی و پلیمر با وجود تخریب پلیمر و اکسید شدن مواد آلی موجود در ساختار نانوالیاف و کاهش میانگین قطر آن‌ها به ۹۰nm، هنوز هم ساختار نامنظم نانوالیاف حفظ شده، البته مورفولوژی این نانو ساختار نیز تغییر کرده که ناشی از تخریب مواد آلی و بلوری شدن مواد معدنی است. سطح نانوالیاف سرامیکی به صورت

#### آزمایش‌ها و تجهیزهای مورد استفاده

از میکروسکوپ Motic برای تهیه تصاویر اولیه از نمونه پیش و پس از کلسینه کردن و به منظور اندازه‌گیری قطر الیاف از میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM) ساخت شرکت TSCAN کشور چک استفاده شد. برای بررسی ساختار شیمیایی نانو الیاف ترکیبی پیش و پس از کلسینه کردن از دستگاه طیف سنج فرو سرخ (FT-IR) ساخت شرکت Bruker کشور آمریکا استفاده شد. فازهای تشکیل شده و مقدار بلورینگی نانوالیاف سرامیکی به وسیله دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD)، شرکت Philips ساخت کشور هلند، بررسی شده است.

#### نتیجه‌ها و بحث

شکل ۱ تصویرهای میکروسکوپ نوری است که با بزرگنمایی ۴۰۰ برابر تهیه شده است. همان گونه که در این تصویر مشخص

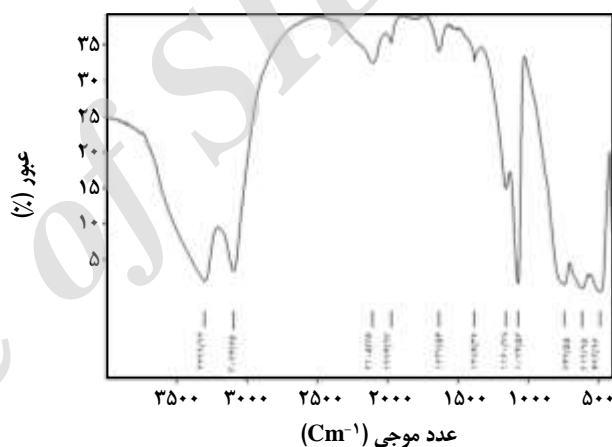


شکل ۲- تصویرهای FESEM نانوالیاف، (۱) قبل از عملیات گرمادهی، (۲) بعد از عملیات گرمادهی.

شایان ذکر است که در این مرحله ذوب شدن اتفاق نمی‌افتد. فرایند استابلیزاسیون نقش مهمی در تبدیل الیاف پلی اکریلو نیتریل به پلیمر نردبانی پایدار غیر قابل سوختن دارد که پیوندهای  $C \equiv N$  را به پیوندهای  $C=N$  تبدیل می‌کند. همچنین ناپدید شدن پیک گروه‌های  $CH_2$  و گروه‌های  $CN$  را می‌توان ناشی از حذف، حلقوی شدن و واکنش‌های آروماتیک و تشکیل  $C=C$ ،  $C=N$  و  $C-H$  دانست. در طی انجام مراحل استابلیزاسیون پیش ماده با پایه پلی اکریلو نیتریل تغییر رنگ سفید با سایه زرد و قهوه‌ای تا سرانجام به رنگ سیاه را تجربه می‌کند. مکانیزم حالت تغییر رنگ به طور کامل شناخته شده نیست.

شکل ۳ طیف FT-IR نانوذره‌های بوهمیت تهیه شده به این روش را نشان می‌دهد. همان گونه که مشخص است در طیف بوهمیت دو پیک قوی در  $3092 \text{ Cm}^{-1}$  و  $3316 \text{ Cm}^{-1}$  دیده می‌شوند که به ارتعاش‌های کششی  $Al-OH$  مرتبط است. همچنین فرکانس‌های پایین  $1071 \text{ Cm}^{-1}$  و  $1166 \text{ Cm}^{-1}$  به ارتعاش‌های خمشی متقارن از گروه‌های هیدروژنی بین گروه‌های  $Al-OH$  موجود در سطح بوهمیت اختصاص دارد. سه پیک  $741 \text{ Cm}^{-1}$ ،  $615 \text{ Cm}^{-1}$  و  $482 \text{ Cm}^{-1}$  ارتعاش پیوندهای  $Al-O-Al$  را نشان می‌دهند. پیک‌های  $1385 \text{ Cm}^{-1}$  و  $1637 \text{ Cm}^{-1}$  مربوط ارتعاش‌های کششی ناخالصی‌های نیترات و آب جذب شده در ساختار بلوری می‌باشند [۲۹].

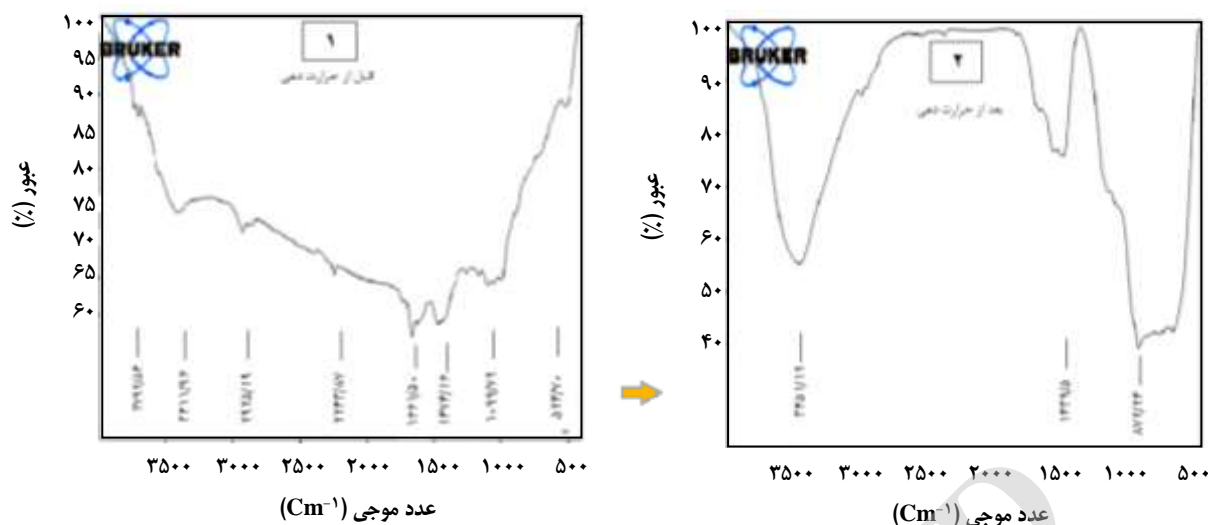
شکل ۴ طیف‌های FTIR قبل و بعد از عملیات گرمادهی نانو الیاف کامپوزیتی را نشان می‌دهد. نانوفایبرهای پیش از کلسینه شدن شامل پلیمر PAN و نانوذره‌های بوهمیت به همراه



شکل ۳- طیف فرو سرخ (FTIR) نانوذره‌های بوهمیت.

متخلخل است، همین ویژگی سطح ویژه آن را افزایش خواهد داد که منجر به گسترش دامنه کاربرد این نانوالیاف سرامیکی کامپوزیتی در زمینه‌های گوناگون می‌شود.

عملیات گرمادهی در دو مرحله پایدارسازی پلیمر پلی اکریلو نیتریل تا دمای  $280^\circ \text{C}$  و کلسیناسیون در دمای  $600^\circ \text{C}$  انجام گرفت. مرحله پایدارسازی تأثیر مهمی در حفظ پیوستگی بافت نانوالیاف نهایی دارد. این مرحله شامل حلقوی شدن و دهیدروژناسیون، آروماتیک شدن، اکسید شدن و اتصال عرضی زنجیره‌ها و سرانجام تشکیل ساختار نردبان مانند در پلیمر است. مرحله پایدارسازی اکسیداتیو مرحله‌ای پیچیده است که واکنش‌های گوناگونی در آن انجام می‌شود به طوری که ساختار شیمیایی نانوالیاف را تغییر می‌دهد تا از نظر گرمایی پایدار شود و



شکل ۴- طیف فرسرخ (FT-IR) نانوالیاف تهیه شده به روش الکتروریسی (۱): نانو الیاف شامل پیش ماده سرامیکی و پلیمر پیش از عملیات گرمایی، (۲): نانوالیاف سرامیکی پس از عملیات گرمایی.

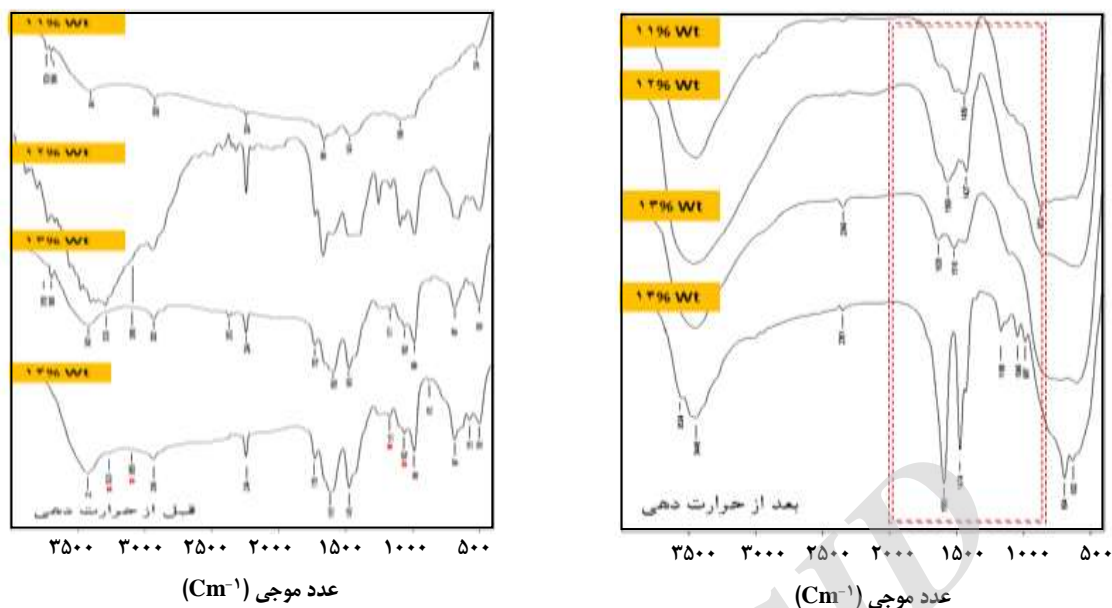
نانوالیاف پیش از کلسینه شدن شامل پلیمر PAN و نانوذره‌های بوهمیت به همراه مقدارهای کاتیون‌های  $\text{Al}^{3+}$  و  $\text{Cu}^{2+}$  می‌باشند. که در طیف‌های هر چهار نمونه، پیک جذبی  $2244 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش‌های کششی  $\text{C}=\text{N}$  و پیک‌های جذبی در ناحیه‌های  $1270-1220 \text{ cm}^{-1}$  و  $1380-1350$ ،  $1460-1450$ ،  $2870-2944$  به ترتیب مربوط به مدهای ارتعاشی گوناگون  $\text{C}-\text{H}$  آلیفاتیک  $\text{CH}_2$  در زنجیره پلیمر PAN می‌باشند. بعد از کلسینه شدن در طیف FT-IR برای نمونه در ناحیه  $1000-500 \text{ cm}^{-1}$  یک پیک پهن و قوی به وجود آمده که نشان دهنده ساختار سرامیکی و ارتعاش‌های کششی پیوندهای اکسیدی  $\text{Al}-\text{O}$ ،  $\text{Cu}-\text{O}$ ،  $\text{Al}-\text{O}-\text{Cu}$  در نانوفیبر سرامیکی می‌باشد. از بین رفتن پیک  $2244 \text{ cm}^{-1}$  نشان دهنده از بین رفتن گروه‌های نیتریل در PAN می‌باشد. در ناحیه  $1700-1300 \text{ cm}^{-1}$  تعدادی کم تا زیاد وجود دارد که نشان دهنده حضور ساختارهای کربنی در بافت سرامیکی می‌باشد [۲۴].

به منظور بررسی اثر غلظت پلیمر بر بافت سرامیکی به دست آمده و برای اطمینان از حضور ساختارهای کربنی در بافت سرامیکی پس از کلسیناسیون، نمونه‌های نانوالیاف با میزان پیش ماده ثابت در غلظت‌های ۱۱، ۱۲، ۱۳ و ۱۴ درصد وزنی PAN نسبت به DMF تهیه و در شرایط گرمادهی گفته شده کلسینه شدند. به منظور بررسی پیوندها و گروه‌های عاملی موجود در بافت پیش و پس از کلسیناسیون از تمام نمونه‌ها طیف FT-IR تهیه شد که در شکل ۵ نشان داده شده است.

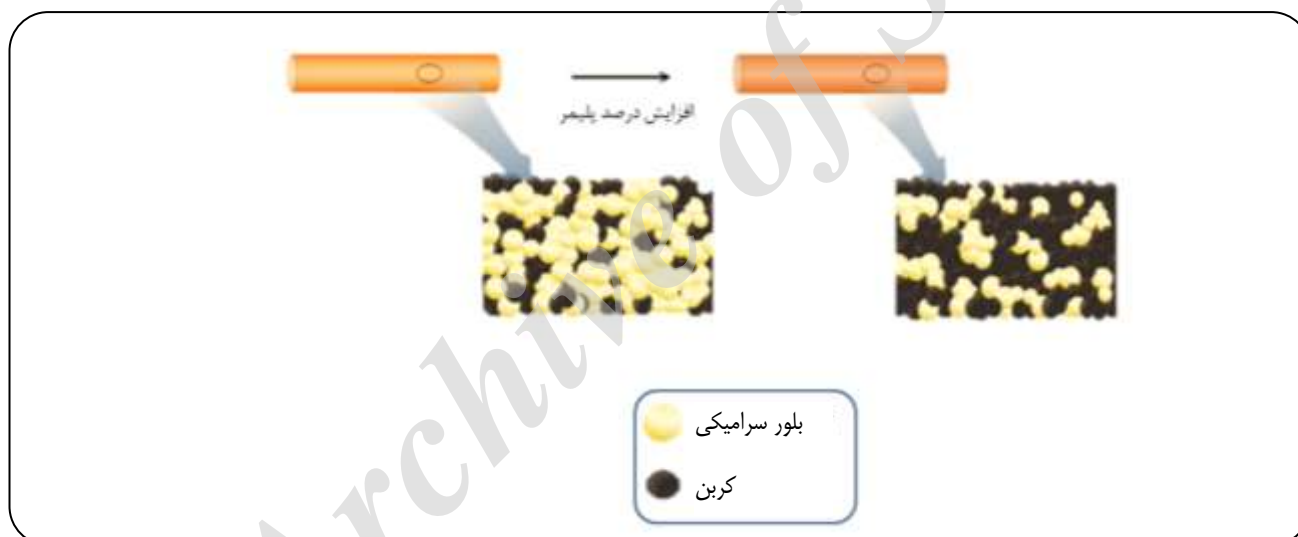
مقدارهایی کاتیون‌های  $\text{Al}^{3+}$  و  $\text{Cu}^{2+}$  می‌باشند که در این طیف، پیک جذبی  $2244 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش‌های کششی  $\text{C}=\text{N}$  و پیک‌های جذبی در ناحیه‌های  $1270-1220 \text{ cm}^{-1}$ ،  $1380-1350$ ،  $1460-1450$ ،  $2870-2944$  به ترتیب مربوط به مدهای ارتعاشی گوناگون  $\text{C}-\text{H}$  آلیفاتیک گروه‌های  $\text{CH}$ ،  $\text{CH}_2$  در زنجیره پلیمر PAN می‌باشند. بعد از کلسینه شدن در طیف FT-IR برای نمونه در ناحیه  $1000-500 \text{ cm}^{-1}$  یک پیک پهن و قوی به وجود آمده که نشان دهنده ساختار سرامیکی و ارتعاش‌های کششی پیوندهای اکسیدی  $\text{Al}-\text{O}$ ،  $\text{Cu}-\text{O}$ ،  $\text{Al}-\text{O}-\text{Cu}$  در نانوفیبر سرامیکی می‌باشد. از بین رفتن پیک  $2244 \text{ cm}^{-1}$  نشان دهنده از بین رفتن گروه‌های نیتریل در PAN می‌باشد. در ناحیه  $1700-1300 \text{ cm}^{-1}$  تعدادی پیک با شدت‌های کم تا زیاد وجود دارد که نشان دهنده حضور ساختارهای کربنی در بافت سرامیکی می‌باشد [۲۴].

به منظور بررسی اثر غلظت پلیمر بر بافت سرامیکی به دست آمده و برای اطمینان از حضور ساختارهای کربنی در بافت سرامیکی پس از کلسیناسیون، نمونه‌های نانوالیاف با میزان پیش ماده ثابت در غلظت‌های ۱۱، ۱۲، ۱۳ و ۱۴ درصد وزنی PAN نسبت به DMF تهیه و در شرایط گرمادهی گفته شده کلسینه شدند. به منظور بررسی پیوندها و گروه‌های عاملی موجود در بافت پیش و پس از کلسیناسیون از تمام نمونه‌ها طیف FT-IR تهیه شد که در شکل ۵ نشان داده شده است.





شکل ۵- طیف FT-IR نمونه‌های نانوالیاف با غلظت‌های گوناگون پلیمر پیش و پس از گرمادهی.



شکل ۶- تأثیر افزایش میزان کربن ناشی از افزایش درصد وزنی پلیمر بر اتصال بین کریستال‌های اکسید فلزی.

(۱۴ درصد) حتی باعث تغییر رنگ و تیره شدن بافت نیز شد، همچنین الیاف در این حالت ترد و شکننده بودند. مهم‌ترین عامل در ایجاد این ساختار کربنی در دمای بالا مربوط به میزان اکسیژن در دسترس درون کوره است.

در شکل ۶ شمای تأثیر میزان کربن باقی مانده بر بافت نشان داده شده است. با افزایش درصد وزنی پلیمر و در نتیجه آن افزایش محتوی آلی بافت اتصال بلورهای اکسید فلزی در اثر حضور ساختارهای کربنی کاهش یافت که می‌تواند دلیلی بر پایین بودن

اما در نمونه ۱۴ درصد وزنی با توجه به بالا بودن درصد PAN اولیه آن و شلوغی طیف می‌توان نتیجه گرفت که مقدرهای بیش‌تری الیاف کربن در بافت سرامیک به جا مانده است. دو پیک  $1474$  و  $1593$   $\text{Cm}^{-1}$  مربوط به باند دو گانه  $\text{C}=\text{C}$  آروماتیک الیاف کربنی می‌باشند، از طرفی پیک  $3524$   $\text{Cm}^{-1}$  نیز وجود N در ساختار کربنی آروماتیک را نشان می‌دهد.

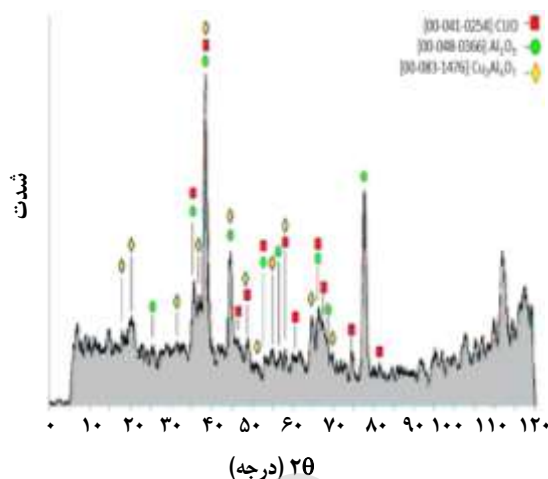
با توجه به نتیجه‌های دیده شده با افزایش غلظت پلیمر، میزان کربن باقی مانده در بافت افزایش یافت که در غلظت‌های بالا

می‌تواند در اثر کلسینه شدن به وجود آید. حضور مقادیر اندکی از کربن بعد از کلسینه شدن درون ساختار نانوفایبرهای سرامیکی اجتناب ناپذیر می‌باشد که می‌تواند منجر به شلوعی این طیف شود. همان‌گونه که در مرجع [۸] بیان شده است در فشارهای پایین اکسیژن شاهد تشکیل فازهای چندگانه از اکسید فلزها خواهیم بود، نتیجه‌های XRD می‌تواند تأییدی بر کم بودن میزان اکسیژن در کوره باشد که پیش‌تر به عنوان عامل اصلی در باقی ماندن ساختارهای کربنی گزارش شد.

### نتیجه‌گیری

در این پژوهش نانوالیاف ترکیبی با روش الکترورسی از یک محلول با ترکیب‌های جدید شامل پلیمر آب‌گریز و مقاوم به گرما پلی‌اکریل نیتریل، حلال دی‌متیل فرم آمید، نمک‌های آلی آلومینیوم و مس و نانوذره‌های آلومینیوم هیدروکسید تهیه شد. پیش از فرایند کلسیناسیون فرایند پایدارسازی پلیمر پلی‌اکریل نیتریل انجام شده که باعث پیوستگی بیش‌تر بافت نانو الیاف شده است. پس از کلسیناسیون در دمای  $600^{\circ}\text{C}$  نانو الیاف کامپوزیتی پیوسته شامل مس اکسید و آلومینیوم اکسید و فاز ترکیبی آن‌ها به دست آمده است. این فازهای اکسیدی شامل مس اکسید  $\text{CuO}$ ، آلومینیوم اکسید  $\text{Al}_2\text{O}_3$  و یک ساختار ترکیبی مس - آلومینیوم اکسیدی  $\text{Cu}_2\text{Al}_4\text{O}_7$  است که نتیجه‌های آنالیزهای FT-IR و XRD به خوبی حضور این مواد را تأیید می‌کند. در این کار از نانوذره‌های آلومینیوم هیدروکسید (بوهمیت) افزون بر دیگر پیش‌ماده‌ها برای تشکیل آئومینا استفاده شد. استفاده از ترکیب این پیش‌ماده‌ها و پلیمر پلی‌اکریل نیتریل برای تهیه نانوالیاف سرامیکی تا به حال گزارش نشده است. نانو الیاف سرامیکی با میانگین قطر  $90$  نانومتر افزون بر وجود فازهای بلوری گوناگون، ساختار سطحی متخلخل دارد که ویژگی‌های منحصر بفرد فیزیکی و شیمیایی آن دامنه کاربرد این نانو ساختار را افزایش خواهد داد.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۴/۱/۲؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۵/۹/۱



شکل ۷- الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) نانو الیاف کامپوزیت سرامیکی (پس از کلسینه شدن).

ثبات ساختاری الیاف سرامیکی در غلظت  $14\%$  درصد نسبت به  $11\%$  درصد باشد. با توجه به هدف پژوهش، بافت سرامیکی با کم‌ترین میزان کربن ( $11\text{wt}\%$ ) به عنوان نمونه بهینه انتخاب شد به طوری که دیگر مشخصه‌یابی‌ها پیرامون این نمونه انجام شد. شکل ۷ الگوی پراش پرتو ایکس XRD نمونه کلسینه شده در دمای  $600^{\circ}\text{C}$  را نشان می‌دهد. همان‌گونه که می‌بینید در این طیف پیک‌های شاخص سه فاز از اکسیدهای فلزی شناسایی شده که با مقایسه با منابع مراجع طیف‌های XRD به دست آمده است. این فازهای اکسیدی شامل مس اکسید  $\text{CuO}$ ، آلومینیوم اکسید  $\text{Al}_2\text{O}_3$  و یک ساختار ترکیبی مس - آلومینیوم اکسیدی  $\text{Cu}_2\text{Al}_4\text{O}_7$  است که با توجه به ساختار شیمیایی نانوفایبرهای پلیمری پیش از کلسینه شدن قابل پیش‌بینی می‌باشد. در ساختار نانوالیاف پلیمری نمک‌های مس استات و آلومینیوم استات به همراه نانوذره‌های بوهمیت در بستری از پلیمر PAN می‌تواند به تشکیل سه فاز گوناگون اکسیدی منجر شود. نانوذره‌های بوهمیت در اثر کلسینه شدن به ساختار اکسید آلومینیوم تبدیل می‌شوند. از سویی ترکیب دو کاتیون  $\text{Al}^{3+}$  و  $\text{Cu}^{2+}$  منجر به تشکیل فاز اکسید فلزی گوناگون آن‌ها می‌شود. البته مقدرهایی از مس اکسید مجزا نیز

### مراجع

- [1] Aghayana M., Hussainova I., Gasik M., Kutuzov M., Friman M., *Coupled Thermal Analysis of Novel Alumina Nanofibers Withultrahigh Aspect Rati*, *Thermochimica Acta*, **547**: 140-144 (2013).



- [2] Lin D., Wu H., Pan W., [Photo switches and Memories Assembled by Electrospinning](#). *Advanced Materials*, **22**(19): 3968-3972 (2007).
- [3] Dabirian F., Hosseini Ravandi S.A., Pischevar A.R., [The Effects of Operating Parameters on the Fabrication of Polyacrylonitrile](#), *Fibers and Polymers*, **9**(14): 1497-1504 (2013).
- [4] Mahapatra A., Mishra B.G., Hota G., [Synthesis of Ultra-Fine a-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Fibers via Electrospinning Method](#), *Ceramics International*, **7**(37): 2329-2333 (2011).
- [5] Amalorpava Mary L., Senthilram T., Suganya S., Nagarajan L., Venugopal J., [Centrifugal Spun Ultrafine Fibrous Web as a Potential Drug](#), *eXPRESS Polymer Letters*, **3**(7): 238-248 (2013).
- [6] Huang M., Zhang Y.Z., Kotakic M., Ramakrishna S., [A Review on Polymer Nanofibers by Electrospinning and Their Applications in Nanocomposites](#), *Composites Science and Technology*, **63**(15): 2223-2253 (2003).
- [7] Aghayan M., Gasik M., Hussainova I., Rubio-Marcos F., [Thermal and Microstructural Analysis of Doped Alumina Nanofibers](#), *Thermochimica Acta*, (602): 43-48 (2015).
- [۸] عباسیان، میرمحمد، "مبانی شیمی فیزیک مواد کانی غیر فلزی: تهیه و تولید سرامیک‌ها - مواد نسوز - شیشه - گج - آهک"، مشهد: انتشارات جاودان خرد، (۱۳۸۴).
- [9] Daia Y., Liub W., Formoa E., Sunc Y., Xia Y., [Ceramic Nanofibers Fabricated by Electrospinning and Their Applications in Catalysis, Environmental Science, and Energy Technology](#), *Polymers for Advanced Technologies*, **3**(22): 326-338 (2010).
- [10] WU H., PAN W., LIN D., LI H., [Electrospinning of Ceramic Nanofibers: Fabrication, Assembly and Applications](#), *Journal of Advanced Ceramics*, **1**(1): 2-23 (2012).
- [11] Ramaseshan R., Sundarajan S., Jose R., Ramakrishna S., [Nanostructured Ceramics by Electrospinning](#), *Journal of Applied Physics*, **11**(102): 111101. (2007).
- [12] Sahay R., Suresh Kumar P., Aravindan V., Sundaramurthy J., Chui Ling W., Mhaisalkar S.G., Ramakrishna S., Madhavi S., [High Aspect Ratio Electrospun CuO Nanofibers as Anode Material for Lithium-Ion Batteries with Superior Cycleability](#), *The Journal of Physical Chemistry C*, **116**(34): 18087j18092 (2012).
- [13] Panda P.K., [Ceramic Nanofibers by Electrospinning Technique-A Review](#), *Transactions of the Indian Ceramic Society*, **2**(48): 65-76 (2007).
- [14] Sureshkumar G., Vijayakuma N.S., Rathnakumarib M., [Synthesis, Dielectric, AC Conductivity and Non-Linear Optical Studies of Electrospun Copper Oxide Nanofibers](#), *Archives of Applied Science Research*, **3**(5): 514-519 (2011).
- [15] Sharma S., Rani R., Rai R., Natarajan T.S., [Synthesis and Characterization of CuO Electrospun Nanofiber Using Poly\(vinyl acetate\)/Cu\(CH<sub>3</sub>COO\)<sub>2</sub> Annealing Method](#), *Advanced Materials Letters*, **10**(4) : 749-752 (2013).
- [16] Seeram Ramakrishna, Kazutoshi Fujihara, Wee-Eong Teo, Teik-Cheng Lim, Zuwei Ma., "An Introduction to Electrospinning and Nanofibers", FRONT MATTER, Singapore, (2005).

- [17] Amalorpava Mary L., Senthilram T., Suganya S., Nagarajan L., Venugopal J., Ramakrishna S., Giri Dev V.R., *Centrifugal Spun Ultrafine Fibrous Web as a Potential Drug Delivery Vehicle*, *eXPRESS Polymer Letters*, **3**(7): 238-248 (2012).
- [18] Badrossamay M.R., McIlwee H.A., Goss J.A., Parker K.K., *Nanofiber Assembly by Rotary Jet Spinning*, *Nano Letter*, **10**(6): 2257–2261(2010).
- [19] Ksapabutr B., Panapoy M., “Fabrication of Ceramic Nanofibers Using Atrane Precursor”, Intech (2010).
- [20] Dai Y., Liu W., Formo E., Sun Y., Xia Y., *Ceramic Nanofibers Fabricated by Electrospinning and Their Applications in Catalysis, Environmental Science, and Energy Technology*, *Polymer Advanced Technology*, **3**(22):326–338 (2010).
- [21] Sun B., Long Y.Z., Zhang H.D., Li M.M., Duvaile J.L., Jiang X.Y., Yin H.L., *Advances in Three-Dimensional Nanofibrous Macrostructures via Electrospinning*, *Progress in Polymer Science*, **5**(39): 862–890 (2013).
- [22] Kaewsane J., Visal-athaphand P., Supaphol P., Pavarajarn V., *Fabrication and Characterization of Neat and Aluminium-Doped Titanium (IV) Oxide Fibers Prepared by Combined Sol-Gel and Electrospinning Techniques*, *Ceramics International*, **36**(7): 2055-2061 (2010).
- [23] Ramakrishna S., Panda P.K., *Electrospinning of Alumina Nanofibers Using Different Precursors*, *Journal of Materials Science*, **6**(42): 2189-2193(2007).
- [24] Yu H., Guo J., Zhu S., Li Y., Zhang Q., Zhu M., *Preparation of Continuous Alumina Nanofibers via Electrospinning of PAN/DMF Solution*, *Materials Letters*, **74**: 247-249(2012).
- [25] Guan H., Shao C., Chen B., Gong J., Yang X., *A Novel Method for Making CuO Superfine Fibres via an Electrospinning Technique*, *Inorganic Chemistry Communications*, **11**(6): 1409-1411 (2003).
- [26] Guan H., Shao C., Chen B., Gong J., Yang X., *A Novel Method for Making CuO Superfine Fibres via an Electrospinning Technique*, *Inorganic Chemistry Communications*, **6**: 1409-1411 (2003).
- [۲۷] رحمانی، اکرم؛ زوار موسوی، سید حسن؛ فضل، مصطفی؛ حذف کادمیم از محلولهای آبی توسط آلومینای نانوساختار، آب و فاضلاب، (۲۲) ۴: ۹ تا ۲۰ (۱۳۹۰).
- [28] Kim J.H., Yoo S.J., Kwak D.H., Jung H.J., Kim T.Y., Park K.H., Lee J.W., *Characterization and Application of Electrospun Alumina Nanofibers*, *Nanoscale Research Letters*, **9**(1): 44-49 (2014).
- [29] Rajabi L., Derakhshan A.A., *Room Temperature Synthesis of Boehmite and Crystallization of Nnoparticles: Effect of Concentration and Ultrasound*, *Science of Advanced Materials*, **2**(2): 163-172 (2010).
- [۳۰] شهیدیان، زهرا؛ پاپن، آزاده؛ بررسی تاثیر پارامتر pH بر فرایند تهیه کاتالیست CoMo/Alumina بر پایه گاما آلومینای اکسترود از بوهمیت، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۴) ۳۳: ۵۳ تا ۶۰ (۱۳۹۳).