



نانو تکنولوژی



# مورفولوژی، ساختار و ثبات حرارتی نانوالیاف کربن متخلخل محتوی نانو ذرات کبالت

ترجمه: مهندس آزاده موحد

## چکیده

نانوالیاف کامپوزیتی و متخلخل کربن/کبالت با قطر ۳۰۰-۲۰۰nm به روش الکتروریسی تهیه شدند و فرایند بعدی کربونیزاسیون بر روی آن‌ها انجام شد. از محلول‌های پلیمری پلی‌اکریلونیتریل (PAN)، پلی‌وینیل‌پیرولیدین (PVP) و (Co(OAc)<sub>۲</sub>) (CH<sub>۲</sub>COOH)<sub>۲</sub> به عنوان پیش‌ماده برای تولید نانوالیاف کامپوزیتی C/Co استفاده می‌شود. مطالعات نشان داد که نانوالیاف کامپوزیتی C/Co با موفقیت تهیه و ذرات کبالت با قطر ۳۰-۲۰nm به طور یکنواخت در میان نانوالیاف کربن پراکنده شدند. به علاوه مشاهده شده است که پس از انجام عملیات کلسیناسیون، همچنان مورفولوژی لیفی حاوی ذرات دانه‌ای و یکپارچگی ساختاری خوبی وجود دارد. آنالیز ترموگراویمتری<sup>۱</sup> نشان دهنده ی بهبود ثبات حرارتی نانوالیاف کامپوزیتی بود. آنالیز BET<sup>۲</sup> نیز نشان داد که نانوالیاف کامپوزیتی C/Co با حفره‌های میانی دارای سطح مخصوص بزرگ تری نسبت به نانوالیاف کربنی هستند.

## مقدمه

مواد اولیه ی کربنی متخلخل حاوی فلز یا اکسید فلزی به دلیل کاربردهای متنوعی که در سنسورها، کاتالیزورها، ابزار الکترونیکی، جداسازی گاز و مایع و حافظه ذخیره سازی اطلاعات دارند، توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند. از آن جایی که نانوالیاف کامپوزیتی به ویژه نانوالیاف کامپوزیتی متخلخل خواص الکتروشیمیایی بسیار عالی با قابلیت برگشت پذیری زیادی از خود نشان می‌دهند، بخش اعظم تحقیقات به آماده سازی نانوالیاف کامپوزیتی به روش الکتروریسی و کلسیناسیون با استفاده از طیف وسیعی از پلیمرها و مواد اولیه غیرآلی معطوف شده است چون آماده سازی آن‌ها نسبتاً ساده و هزینه ی آن‌ها پایین است نظیر C/Fe<sub>۳</sub>O<sub>۴</sub>، C/Co<sub>۳</sub>O<sub>۴</sub>، C/Ni، C/Cu، C/Co این تحقیق ما نانوالیاف کامپوزیتی C/Co را به روش الکتروریسی تهیه کردیم و فرایند کربونیزاسیون را روی آن انجام دادیم. از محلول‌های پلیمری (PAN) و (PVP) و Co(OAc)<sub>۲</sub> نیز به عنوان پیش ماده استفاده شد چون فاز PVP در حین عملیات حرارتی تجزیه می‌شود و پس از آن نانوالیاف متخلخل کربن حاصل می‌شود. ذرات دانه‌ای کبالت نیز به طور یکنواخت بر روی سطح الیاف توزیع و به خوبی درون نانوالیاف متخلخل کربن دیسپرس می‌شوند.

## تجربیات

### آماده سازی الیاف

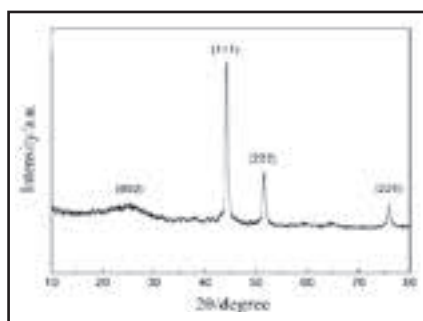
محلول N<sub>۲</sub>O<sub>۵</sub> دی‌متیل فرمامید (DMF) از PAN/ PVP (۷:۳، ۱۰٪ وزنی) حاوی Co(OAc)<sub>۲</sub> (۵۰٪ وزنی) دردمای اتاق سنتز شد. وزن ملکولی PAN و PVP به ترتیب ۷۹۱۰۰ و ۴۰۰۰۰ بود. محلول الکتروریسی هموزن در یک سرنگ ۲۰mL که قطر داخلی سوزن فلزی آن ۰/۶mm بود ریخته شد. ولتاژ مثبت، عرض کاری و نرخ جریان به ترتیب ۱۵kV، ۱۵cm و ۰/۴mL/h بود. نانوالیاف به صورت یک شبکه‌ی لیفی بر روی سطح یک فویل آلومینیومی جمع‌آوری می‌شوند. نانوالیاف الکتروریسی شده PAN/PVP/Co(OAc)<sub>۲</sub> ابتدا در هوای محیط در دمای ۲۵۰°C و به مدت ۴ ساعت (نرخ حرارت دهی ۲°C min<sup>-۱</sup> بود) تثبیت شدند و سپس در دمای ۸۰۰°C و به مدت ۶ ساعت و در محیط آرگون تحت فرایند کربونیزاسیون قرار گرفتند (نرخ حرارت دهی ۵°C min<sup>-۱</sup> بود). نانوالیاف خالص PAN نیز به منظور انجام مقایسه در شرایط مشابه تولید شدند.

### بررسی ویژگی‌های نانوالیاف

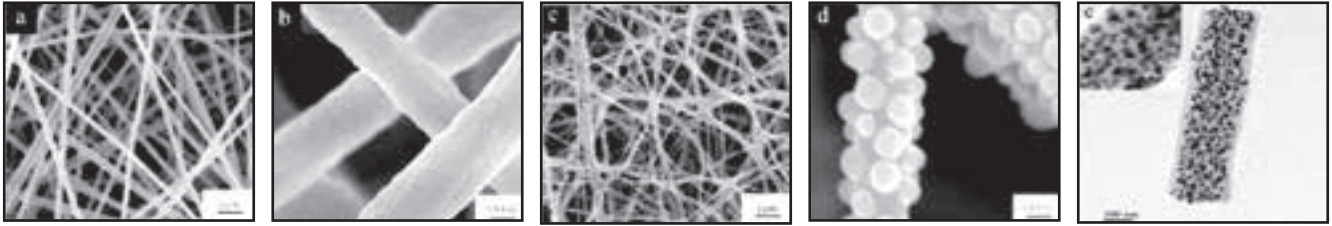
الگوهای تفرق اشعه ایکس محصولات توسط دیفراکتومتر اشعه ایکس

(MAC Science Co. Ltd. MXP ۱۸ AHF) ثبت

شد. از میکروسکوپ پوششی الکترون نشر میدانی (FE-SEM, JSM-۵۶۰۰) برای بررسی مورفولوژی نانوالیاف استفاده شده است. سطح نانوالیاف نیز با استفاده از یک میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM, Philips, CM۱۲۰) مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت. آنالیز ترموگراویمتری نیز با استفاده از یک ۸۵۱ (Mettler/Toledo, Giessen, Germany) TGA/STDA تحت گاز N<sub>۲</sub> انجام شد. سطح در دسترس نیز توسط آنالیز BET و به روش جذب نیتروژن (Micromeritics Gemini ۲۳۶۰) اندازه گیری شد.



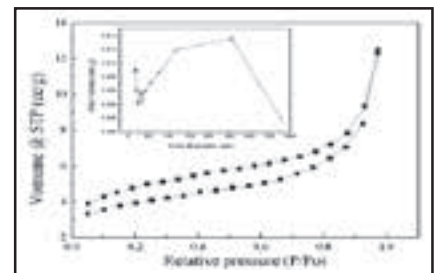
شکل ۱- الگوی تفرق اشعه ایکس نانوالیاف کامپوزیتی C/Co آنیل شده در دمای ۸۰۰°C



شکل ۲- تصاویر میکروسکوپ الکترونی پویشی از پیش ماده ی PAN/PVP/Co(OAc) (a و b) نانوالیاف کامپوزیتی کربونیزه شده (c و d) تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری از نانوالیاف کامپوزیتی کربونیزه شده

### بحث و نتایج

الگوی تفرق اشعه ی ایکس از نانوالیاف کامپوزیتی C/CO که در دمای ۸۰۰°C آنیل شده اند در شکل ۱ نشان داده شده است. پیک های عریض در نزدیکی دمای ۲۵°C که متناظر با پیک های تفرق (۰۰۲) گرافیت (JCPDS ۷۵-۱۶۲۱) هستند نشان می دهد که الیاف PAN کاملا به کربن آرایش نیافته تبدیل شده اند. سه پیک دیگر در نزدیکی دماهای ۴۴°C، ۵۲°C و ۷۶°C متناظر با (۱۱۱)، (۲۲۲) و (۲۲۰) به خوبی نشان دهنده ی فلز کبالت هستند. از آن جایی که استات کبالت در دمای حدود ۲۰۰°C تجزیه می شود بهتر است اکسید کبالت زمانی در کامپوزیت حاصل شود که عملیات پیش اکسیداسیون در دمای ۲۳۰°C صورت گرفته باشد. با افزایش بیشتر دما در فرایند آنیل کردن، PAN به تدریج به کربن تبدیل می شود که این باعث احیای اکسید کبالت به فلز در دمای بالا می گردد. با فرض تبدیل کامل اکسید کبالت به فلز کبالت و الیافی کاملا متراکم درصد C و CO در کامپوزیت به ترتیب ۵۰ و ۵۰٪ وزنی می باشد. با به کار گیری فرمول دبی-شر بر روی پیک های تفرق (۱۱۱) مشخص شد که میانگین اندازه ی بلورهای کبالت ۸nm بود. این اندازه بسیار کمتر از قطر الیاف نانوکربنی بوده که نشان می دهد که ذرات کبالت را می توان به آسانی درون الیاف دیسپرس کرد.



شکل ۳- ایزوترم جذب-وا جذب نانوالیاف کامپوزیتی C/CO و منحنی توزیع اندازه منافذ

تصاویر میکروسکوپ الکترونی پویشی از پیش ماده ی PAN/PVP/Co(OAc) و نانوالیاف کامپوزیتی کربونیزه شده در شکل ۲ نشان داده شده است. مشاهده می شود که این نانوالیاف دارای سطحی صاف، قطر یکنواخت و ساختار مستقیم هستند (شکل ۲ (a و b)).

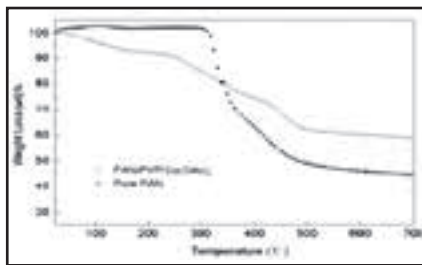
قطر نانوالیاف پیش ماده حدود ۳۰۰nm بود. تصاویر میکروسکوپ الکترونی پویشی از نانوالیاف کامپوزیتی کربونیزه شده نشان دهنده ی تشکیل ساختار دانه ای بر روی سطح الیاف می باشد (شکل ۲ (c و d)) که نشان می دهد که در حین فرایند کربونیزاسیون در دمای بالا، کبالت تشکیل می شود. تشکیل کبالت فلزی ناشی از محیط احیا کننده ای بود که در اثر واکنش های کربونیزاسیون ایجاد شد. همچنین به وضوح می توان مشاهده کرد که پس از انجام فرایند کربونیزاسیون سطح نانوالیاف کامپوزیتی سخت تر شده و قطر آن ها به حدود ۲۰۰ تا ۳۰۰nm کاهش می یابد. حضور نانوذرات کبالت را همچنین می توان با میکروسکوپ الکترونی عبوری نیز مشاهده کرد (شکل ۲ (e)). بزرگنمایی آن مشابه شکل ۲d می باشد (۱۰۰K). ذرات کبالت با قطر ۳۰-۲۰nm به خوبی در میان نانوالیاف متخلخل کربن دیسپرس شدند. سایز فیزیکی ذرات از مقدار محاسبه شده توسط فرمول دبی-شر بیشتر بود که علت آن این است که ۸nm میانگین قطر هر دانه از بلورها در جهت موازی صفحه ی (۱۱۱) می باشد.

در شکل ۳ ایزوترم های جذب-وا جذب نیتروژن و منحنی توزیع اندازه ذرات نانوالیاف کامپوزیتی C/CO نشان داده شده است. این شکل بر اساس طبقه بندی IUPAC نشان دهنده ی ایزوترم جذب نوع ۴ و حلقه ی هیستریزس نوع ۴ می باشد که از ویژگی های مواد mesoporous<sup>۲</sup> است. میانگین سایز حفره ها حدود ۱۶/۵nm بود. این مواد در حین فرایند کربونیزاسیون در دمای بالا از تجزیه ی PVP حاصل شدند. بر اساس آنالیز BET سطح قابل دسترس نانوالیاف کامپوزیتی C/CO، ۱۰/۸ m<sup>2</sup>/g تعیین شد که از این مقدار در نانوالیاف کربنی PAN خالص بسیار بیشتر بود (۲/۷m<sup>2</sup>/g).

ثبات حرارتی نانوالیاف الکترونیسی شده نیز با روش گراویمتری در محیط نیتروژن اندازه گیری شد. منحنی های گراویمتری از نانوالیاف کامپوزیتی PAN/PVP/Co(OAc) نیز نسبت به منحنی های نانوالیاف PAN خالص بهبود پیدا کرده بود. نتایج فوق نشان داد که احتمال دارد بار مثبت بعضی از فلزات واسطه (نظیر CO<sup>۲+</sup>) منجر به کاهش ثبات حرارتی نانوالیاف PAN/PVP شود. این اثر از قابلیت کاتیون ها

برای تشکیل کمپلکس هایی که در آن ها اتم های فلز با گروه های نیتریل پیوند کئوردینانس دارند ناشی می شود.

نانوالیاف کامپوزیتی در دمای بیش از ۳۵۰°C دارای ثبات حرارتی بهتر و بقایای ذغال مانند هستند. مشاهده شد که بقایای PAN و نانوالیاف کامپوزیتی در دمای ۷۰۰°C به ترتیب ۴۰/۹ و ۵۵/۳٪ بود. این امر به ساختار متخلخل ناشی از تجزیه ی PVP و Co(OAc) مربوط می شود که تبخیر محصولات حاصل از پیرولیز را به تاخیر می اندازد.



شکل ۴- منحنی گراویمتری PAN و نانوالیاف کامپوزیتی PAN/PVP/Co(OAc)

### نتیجه گیری

در این تحقیق نانوالیاف کامپوزیتی متخلخل و دانه ای C/CO با ثبات حرارتی و سطح مخصوص بالا را به روش الکترونیسی و سپس کربونیزاسیون تولید کردیم. نتایج این تحقیق روش جدیدی را برای کشف نانوالیاف کامپوزیتی کربن با فلزات نظیر C/Cu، C/Ni، C/Fe، یا C/Sn ارائه می دهد.

### مرجع

“Structure, Morphology and Thermal Stability of Porous Carbon Nanofibers Loaded with Cobalt Nanoparticles”, Journal of Engineered Fibers and Fabrics, Vol.6, Issue 4-2011

1. Thermogravimetric
2. Brunauer-Emmett-Teller

۳. موادی که دارای حفره هایی با قطر ۲ تا ۵۰nm می باشند.