

# بررسی پایدارسازی نانوفیبرهای الکتروریسی شده پلی اکریلونیتریل جهت ساخت

## نانوفیبرهای کربن

شبلم قنوتی، عبدالمحمد قلمبردزفولی، مجتبی مقبل‌الحسین

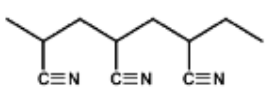
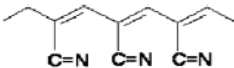
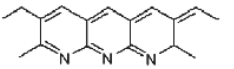
دانشگاه شهید چمران اهواز، گروه فیزیک

### چکیده

در تحقیق حاضر، پایدارسازی نانوفیبرهای الکتروریسی شده پلی اکریلونیتریل (PAN) جهت ساخت نانوفیبرهای کربن مورد مطالعه قرار گرفته است. نانوفیبرهای PAN با پارامترهای الکتروریسی از قبیل غلظت محلول پلیمری ۱۴ wt.٪، فاصله ۱۵ cm، ولتاژ و نرخ تغذیه به ترتیب ۱۰ kV و ۰/۲ ml/h ساخته شده‌اند. نانوفیبرهای الکتروریسی شده PAN بعد از دو مرحله پایدارسازی و کربونیزه شدن به نانوفیبرهای کربن تبدیل می‌شوند. پایدارسازی مهمترین مرحله است و می‌تواند به‌عنوان قلب تولید نانوفیبر کربن در نظر گرفته شود [۱]. برای بدست آوردن نانوفیبرهای پایدارتر و در نتیجه نانوفیبرهای کربن با خواص مکانیکی و استحکام بیشتر، پایدارسازی در دماهای مختلف بررسی شده است و سپس نانوفیبرهای کربن در دمای ۱۰۰۰°C به دست آمده‌اند. الگوی پراش پرتوی ایکس (XRD)، طیف سنجی تبدیل فوریهی فرسرخ (FTIR) و تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) نمونه‌های ساخته شده جهت بررسی ساختار بلوری و ریخت‌شناسی نانوفیبرها مورد استفاده قرار گرفته‌اند. نتایج بررسی‌ها نشان داده است که ۲۶۰°C، بهترین دمای پایدارسازی است. نانوفیبرهای کربن به دلیل چگالی کم، مدول، استحکام و رسانش الکتریکی بالا، پایداری گرمایی، تعداد کم نقص‌ها و ناهنجاری‌ها، نسبت ظاهری بزرگ، مساحت سطحی زیاد، پایداری محیطی و شیمیایی، همچنین سازش‌پذیری با اصلاحات شیمیایی مورد توجه بسیاری از محققین قرار گرفته‌اند [۲،۳]. نانوفیبرهای کربن به میزان زیادی در حوزه‌ی کاتالیزورها، باتری‌های قابل شارژ لیتیوم-یون، الکتروود ابرخازن‌ها، سلول‌های خورشیدی حساس شده به رنگ، گسیلنده‌های میدانی الکترون، حسگرهای زیستی، آرایه‌های تحویل ژن، نوک‌های میکروسکوپ پروبی روبشی، صنعت لاستیک‌سازی، ذخیره‌ی هیدروژن، جاذب‌های با کارایی بالا و مواد تقویت ساختار کاربرد دارند [۳-۶].

با توجه به کاربردهای نانوفیبرهای کربن و ویژگی‌های منحصر به فرد آنها، ساخت نانوفیبرهای کربن از اهمیت بسیاری برخوردار است. پیش‌ماده‌های مختلفی برای تولید نانوفیبرهای کربن وجود دارد. پلیمر آلی پلی اکریلونیتریل (PAN) به دلیل ساختار مولکولی جهت‌مند، نقطه‌ی ذوب بالا، پایداری حرارتی، خواص مکانیکی خوب و بهره‌ی بالای تولید کربن یکی از بهترین پیش‌ماده‌ها می‌باشد [۷]. تولید نانوفیبرهای کربن از پیش‌ماده‌ی PAN در دو مرحله انجام می‌گردد: الکتروریسی نانوفیبرهای PAN و انجام عملیات حرارتی بر نانوفیبرهای PAN. عملیات حرارتی شامل دو مرحله‌ی مهم پایدارسازی و کربونیزه شدن است. پایدارسازی اساسی‌ترین مرحله است و معمولاً در محیط هوا یا اکسیژن انجام می‌شود. هدف اصلی این مرحله‌ی زمان‌بر شکل گرفتن یک ساختار نردبانی پایدار است که در فرایندهای دمای بالا غیر قابل ذوب باشد و از تبخیر بیش از حد مواد کربنی در مرحله‌ی کربونیزه شدن جلوگیری کند [۱، ۸]. دو واکنش مهم هیدروژن‌زدایی (تبدیل پیوندهای C≡N به پیوندهای C=N) و حلقه‌ای شدن در طول پایدارسازی اتفاق می‌افتد، جدول ۱. کربونیزه شدن معمولاً در محیط نیتروژن یا آرگون به منظور بیرون کردن اتم‌های غیرکربن انجام می‌شود [۱].

جدول ۱: پایدارسازی پلی اکریلونیتریل

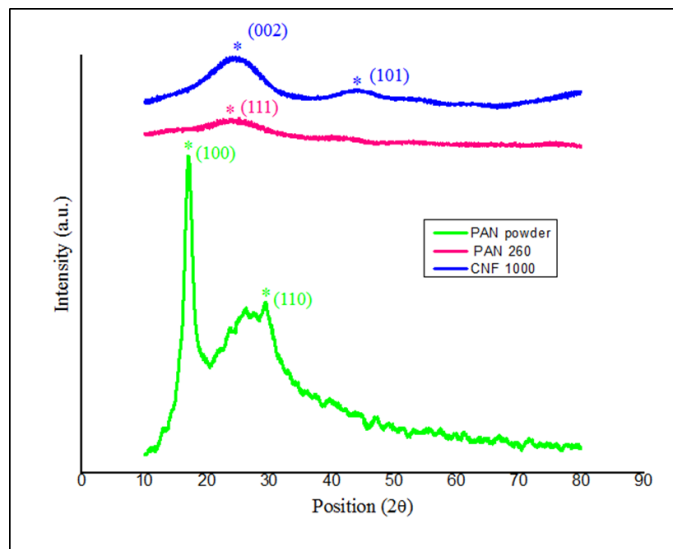
	ساختار مولکولی PAN
	هیدروژن‌زدایی شدن
	حلقه‌ای شدن

پایدارسازی اکسیدی باید به منظور بهبود خواص مکانیکی نهایی فیبرهای کربن بهینه‌سازی شود. با شرایط بهینه‌ی

پایدارسازی می‌توان نانوفیبرهای کربن با مدول بالا و استحکام بیشتر تولید کرد [۸].

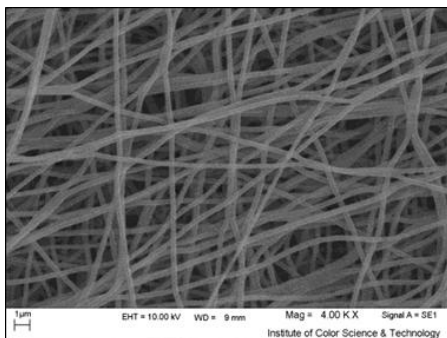
پلیمر PAN با جرم  $7000 \text{ g/mol}$  از شرکت پلی‌اکریل ایران تهیه شد و دی‌متیل‌فرم‌امید (N, N' dimethylformamid) (DMF) بعنوان حلال از شرکت مرک (Merck) خریداری شد. PAN با غلظت  $14 \text{ wt\%}$  در DMF حل شد و تا زمان بدست آمدن یک محلول همگن، روی همزن مغناطیسی قرار گرفت. از یک مدار الکتروریسی افقی دست ساز استفاده شد. فاصله‌ی سوزن تا صفحه‌ی آلومینیومی جمع‌کننده  $15 \text{ cm}$ ، ولتاژ اعمالی و نرخ تغذیه به ترتیب  $10 \text{ kV}$  و  $0.2 \text{ ml/h}$  بودند. جهت پایدارسازی، یک قطعه از حصیر نانوفیبری در کوره‌ی استوانه‌ای قرار داده شد سپس در حضور گاز اکسیژن از دمای اتاق با نرخ  $1^\circ \text{C min}^{-1}$  تا دمای پایدارسازی گرم شد و  $1 \text{ h}$  در آن دما ماند. پایدارسازی برای دماهای  $200$ ،  $260$  و  $280^\circ \text{C}$  انجام شد. پس از آن، نمونه‌ی پایدارشده در محیط آرگون تا دمای  $1000^\circ \text{C}$  کربونیزه شدند و نانوفیبرهای کربن به دست آمدند.

نتایج بدست آمده از الگوی پراش اشعه‌ی ایکس (XRD)، شکل ۱، نشان می‌دهد که پیک بلند  $17/02^\circ$  و پیک ضعیف  $29/01^\circ$  که به ترتیب ناشی از صفحه‌های کریستالی (۱۰۰) و (۱۱۰) پلیمر PAN می‌باشند، در پایدارسازی کاملاً از بین رفته‌اند و ساختار کریستالی پلیمر تخریب شده است. در دمای  $260^\circ \text{C}$  در زاویه‌ی  $23/71^\circ$  یک پیک پهن بوجود می‌آید که ناشی از تشکیل صفحه‌ی کریستالی (۱۱۱) مربوط ساختار پلیمری نردبانی (حلقه‌ای شده) در نانوفیبرهای PAN پایدار شده می‌باشد. سرانجام پس از کربونیزه شدن در دمای  $1000^\circ \text{C}$  در زاویه‌ی حدود  $25^\circ$  پیک پهن ( $0.2$ ) ناشی از ساختار آمورف گرافیت بوجود می‌آید و در زاویه‌ی  $44/23^\circ$  هم پیک (۱۰۱) صفحه‌های گرافیتی مشاهده می‌شوند.

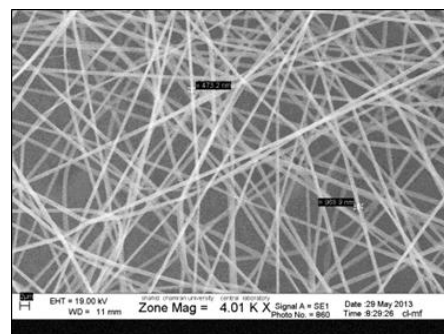


شکل ۱: طرح XRD نمونه‌ها

قطر نانوفیبرها در دمای  $260^\circ \text{C}$  با استفاده از تصاویر بدست آمده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) اندازه‌گیری شد. شکل‌های ۲، ۳ و ۴ به ترتیب تصاویر نانوفیبرهای الکتروریسی شده‌ی PAN را قبل و بعد از پایدارسازی در دمای  $260^\circ \text{C}$  و نانوفیبرهای کربن را نشان می‌دهند.

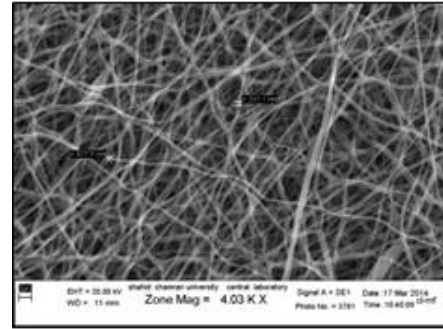


شکل ۳: نانوفیبرهای PAN پایدارسازی شده در  $260^\circ \text{C}$



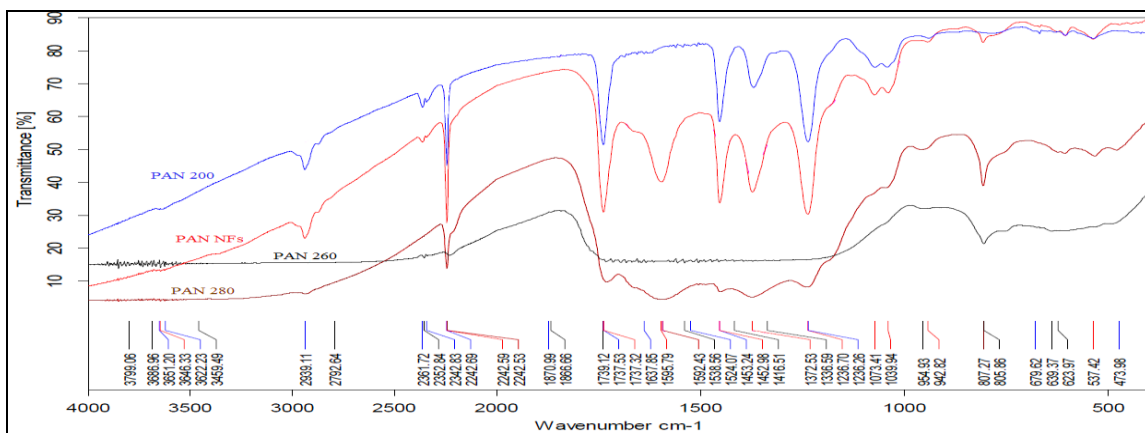
شکل ۲: نانوفیبرهای PAN

قطر میانگین نانوفیبرهای پلی‌اکریلونیتریل تقریباً ۵۸۲/۹ nm بود و بعد از پایدارسازی در دمای  $260^{\circ}\text{C}$  قطر نانوفیبرها به ۳۲۹/۵nm کاهش یافت.



شکل ۴: نانوفیبرهای کربن کربونیزه شده در  $1000^{\circ}\text{C}$

نتایج طیف‌سنجی FTIR، شکل ۵، نشان می‌دهد در اثر پایدارسازی خوب در  $260^{\circ}\text{C}$  شدت پیک های  $2939$  (کشش -CH)،  $2242$  (کشش -C≡H) و  $1452$   $\text{cm}^{-1}$  (خمش -CH<sub>2</sub>) کم می‌شود و پیک  $800$   $\text{cm}^{-1}$  (پیوند C=C=H)، که نشان‌دهنده ساختارهای کربنی است، بوجود می‌آید.



شکل ۵: طیف FTIR مربوط به PAN 200، PAN NFs، PAN 260 و PAN 280.

باتوجه به نتایج XRD و FTIR در دمای  $260^{\circ}\text{C}$  بیشترین پایدارسازی به‌دست می‌آید و نانوفیبرهای کربن با استحکام و کیفیت بالا را بوجود می‌آورد.

مرجع‌ها

- [1] N. Yusof , A. F. Ismail, "Post spinning and pyrolysis processes of polyacrylonitrile (PAN)-based carbon fiber and activated carbon fiber: A review", *Analytical and Applied Pyrolysis*, **93**, (2012) 1–13.
- [2] Xiao-Hong Qin, "Structure and property of electrospinning PAN nanofibers by different preoxidation temperature", *J Therm Anal Calorim*, **99**, (2010) 571–575.
- [3] K. L. Klein, A. V. Melechko, T. E. McKnight, S. T. Retterer, P. D. Rack, J. D. Fowlkes, D. C. Joy, M. L. Simpson, " Surface characterization and functionalization of carbon nanofibers", *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS*, **103**, (2008).
- [4] Wang-xi Zhang, Yan-zhi Wang, Chun-feng Sun, "Characterization on oxidative stabilization of polyacrylonitrile nanofibers prepared by electrospinning", *J Polym Res*, **14**, (2007) 467–474.
- [5] Lifeng Zhang, Alex Aboagye, Ajit Kelkar, Chuilin Lai Hao Fong, "A review: carbon nanofibers from electrospun polyacrylonitrile and their applications", *J Mater Sci*, (2013).
- [6] Manop Panapoy, Apiwat Dankeaw, Bussarin Ksapabutr, " Electrical Conductivity of PAN-based Carbon Nanofibers Prepared by Electrospinning Method", *Thammasat Int. J. Sc. Tech*, **13**, (2008).
- [7] A. Mataram, A. F. Ismail, M. S. Abdullah, B. C. Ng, "A review of assembled polyacrylonitrile-based carbon nanofiber prepared electrospinning process," *International Journal of Nanoscience*, **10**, (2011) 455-469.
- [8] M. S. A. Rahaman, A. F. Ismail, A. Mustafa, "A review of heat treatment on polyacrylonitrile fiber Polymer", *Degradation and Stability*, **92**, (2007) 1421-1432.

