باسمه تعالی

سومین سمینار شیمی کاربردی ایران
Applied Chemistry
دانشگاه بوعلی سینا- شهریور ۱۳۹۷

انجمن شیمی ایران
Iranian Chemical Society

دانشگاه بوعلی سینا

گواهی شرکت و ارائه مقاله

سومین سمینار شیمی کاربردی ایران

۶ و ۷ شهریور ۱۳۹۷- دانشگاه بوعلی سینا

بدین وسیله گواهی می گردد آقای / خانم شادمان منصوری

در سومین سمینار شیمی کاربردی ایران با ارائه مقاله به صورت پوستر، تحت عنوان:

« تاثیر مقادیر مختلف پلیمر در سنتز نانو الیاف TiO_2 به روش الکتروریسی»

نویسندگان: شادمان منصوری، محمدحسین عباسپورفرد، آزاده مشکینی

شرکت نمودند. از مشارکت و همراهی نویسندگان محترم برای ارتقاء سطح علمی کشور قدردانی به عمل می آید.

دبیر انجمن شیمی ایران
دکتر محمدعلی زلفی گل

دبیر سمینار
دکتر جواد صیاد

دبیر علمی سمینار
دکتر جلال بصیری پارسا

سومین سمینار شیمی کاربردی ایران
۶-۷ شهریور ۱۳۹۷، دانشکده شیمی، دانشگاه بوعلی سینا

تاثیر مقادیر مختلف پلیمر در سنتز نانو الیاف TiO_2 به روش الکتروریسی

شادمان منصوری*[۱]، محمدحسین عباسپورفرد[۲]، آزاده مشکینی[۳]

۱- کارشناسی ارشد، دانشگاه فردوسی، دانشکده کشاورزی، گروه مهندسی مکانیک بیوسیستم
۲- استاد، دانشگاه فردوسی، دانشکده کشاورزی، گروه مهندسی مکانیک بیوسیستم
۳- استادیار، دانشگاه فردوسی، دانشکده علوم، گروه شیمی

چکیده: *نانوالیاف دی اکسید تیتانیوم به وسیله فرآیند سل-ژل و به روش الکتروریسی و با استفاده از محلول تیتانیوم ایزوپروپکساید (TIPP) و پلی وینیل پیرولیدون (PVP)تولید شد. نانوالیاف دی اکسید تیتانیوم با استفاده از آنالیز SEM و XRD مورد بررسی قرار گرفت. نانوالیاف دی اکسید تیتانیوم از تیمارحرارتی الیاف کامپوزیتی آلی-غیر آلی به دست آمد. قطر الیاف تولید شده در حدود ۲۵۰ نانومتر به دست آمد که در مقایسه با الیاف کامپوزیت TIPP/PVP قطر کمتری داشتند. تیمار حرارتی در* $^{\circ}C$ ۵۰۰ سبب تشکیل فاز پایدار آناتاز از ساختار آمورف نانوالیاف شد.

واژه های کلیدی: *نانوالیاف ، الکتروریسی، TiO_2*

مقدمه

در سال‌های اخیر فیزیک یک بعدی نانوساختارها (مانند: نانوذرات، نانوالیاف، نانوسیم و نانولوله) در زمینه‌های فیزیکی، شیمیایی و زیستی جایگاه بسیار خوبی پیدا کرده‌اند که دلیل آن اندازه کوچک و نسبت سطح به حجم بسیار بالای نانوساختارها می‌باشد(۱). در این میان تیتانیوم دی اکسید (TiO_2) به دلیل پتانسیل و کاربردهای فراوان خود ازجمله: تصفیه محیط زیست، الکترونیک، فناوری حسگرها، سلول خورشیدی و سایر موارد دیگر توجه زیادی را به خود جلب کرده است (۲).

روش‌های متعددی برای سنتز نانو الیاف TiO_2 مانند سل-ژل، الکتروریسی و غیره وجود دارد. اما روش الکتروریسی به دلیل قیمت مناسب، تنوع، فرآیند ساده و کوتاه بسیار مورد توجه است. همچنین با استفاده از این روش می‌توان قطرهای مختلف نانو الیاف را با دقت خوبی تولید کرد (۳). نانوالیاف اکسیدهای فلزی و نانولوله‌هایی مانند اکسید تیتانیوم، اکسید آلومینا، اکسید سیلیکا، اکسید وانادیوم، اکسید کبالت سدیم، اکسید اینیدیوم، اکسید نایوبیم، پنتوکسید تانتالیم و تیوبیت باریم با موفقیت به

*sh.ma_591@mail.um.ac.ir
sh.ma_591@mail.um.ac.ir

روش الکتروریسی سنتز می‌شوند (۴).

در این پژوهش محلول سل-ژل با محلول پلیمری مخلوط شد تا یک محلول شفاف و هموژن از واکنش بین ملکولی قوی پلیمر و یون فلزی حاصل شود. نانوالیاف با استفاده از الکتروریسی محلول سنتز هموژن در شرایط مناسب الکتروریسی تولید گردید. آماده سازی نانوالیاف غیر آلی در چند مرحله صورت می‌گیرد: ۱) آماده سازی سل با ماده اولیه مناسب غیر آلی، ۲) مخلوط کردن محلول سل با پلیمر مناسب تا محلولی رقیق حاصل شود، ۳) الکتروریسی محلول سنتز جهت حصول نانوالیاف کامپوزیتی آلی-غیرآلی، ۴) تیمار حرارتی الیاف تا رسیدن به الیاف اکسید فلزی خالص (۵).

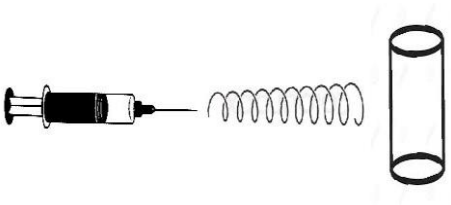
در این مطالعه نانوالیاف تیتانیوم دی اکسید با موفقیت به روش الکتروریسی محلول تیتانیوم ایزوپروپکساید، استیک اسید، اتانول و پلیمر با وزن ملکولی بسیار بالا پلی وینیل پیرولیدون (PVP) سنتز شد. ساختار کریستالی نانوالیاف در اثر تیمار حرارتی نیز مورد بررسی کامل قرار گرفت

بخش تجربی

نانوالیاف تیتانیوم دی اکسید با استفاده از مواد اولیه تیتانیوم ایزوپروپکساید با خلوص ۹۴ ٪ شرکت سیگما، اتانول مطلق با خلوص ۹۹/۸٪ شرکت مرک، استیک اسید گلاسیال با خلوص ۹۹/۷ ٪شرکت مرک و پلیمر پلی وینیل پیرولیدون (PVP) با وزن ملکولی ۱/۳۰۰/۰۰۰ شرکت سیگما، در طی چند مرحله سنتز شد.

جهت تهیه محلول، در گام اول مقادیر ۰/۲، ۰/۴، ۰/۶ و ۰/۸ گرم از پلی وینیل پیرولیدن با جرم ملکولی ۱/۳۰۰/۰۰۰ در ۶ میلی لیتر اتانول بدون آب در یک بشر مخلوط شد و سپس به مدت ۱۵ دقیقه بر روی همزن مغناطیسی قرار گرفت. لازم به ذکراست که عمل اضافه کردن پلیمر باید به تدریج صورت گیرد تا از کلوخه شدن پلیمر جلوگیری شود. به عبارتی اخطلاط به صورت کامل انجام شود. در گام دوم، ۲ میلی لیتر تیتانیوم ایزوپروپکساید در ۲ میلی لیتر اتانول بدون آب و ۲ میلی لیتر استیک اسید بدون آب در یک ارلن حل می‌شود. سپس به مدت ۱۵ دقیقه بر روی همزن مغناطیسی قرار گرفت. در گام سوم محلول تهیه شده حاوی تیتانیوم ایزوپروپکساید به صورت قطره قطره در محلول حاوی پلیمر اضافه می‌شود. محلول نهایی به مدت ۴۵ دقیقه تحت هم زنی شدید قرار می‌گیرد. درنهایت یک محلول شفاف حاصل می‌شود که محلول پایه سنتز نانو الیاف است.

برای الکتروریسی، محلول سنتز فورا بعد از هم زنی در سرنگ کشیده شد. سوزن سر سرنگ G21 (قطر داخلی ۰/۵۱۴ میلی متر و قطر خارجی ۰/۸۱۹۲ میلی متر) بر روی سرنگ قرار گرفت. سرنگ کامل در پمپ سرنگ نصب و محکم شده و سرعت آن بر روی ۰/۳ میلی لیتر بر ساعت تنظیم شد. الکترود مثبت به سوزن متصل شده و الکترود منفی در قسمت جمع کننده نانو الیاف نصب شد. قسمت نصب کننده با فویل پوشش داده شده، سرعت آن روی ۵۰۰ دور بر دقیقه تنظیم شد. سپس ولتاژ روی ۲۵ کیلوولت تنظیم خواهد شد.. دستگاه الکتروریسی روشن شده و الیاف بر روی کلکتور شروع به شکل گیری می-کند (شکل ۱).



شکل ۱- شماتیک فرآیند الکتروریسی

الیاف جمع آوری شده و در یک پلیت تمیز قرار گرفت. الیاف جهت کلسینه کردن یا به عبارت دیگر حذف و سوزاندن پلیمر، در کوره قرار داده شد تا به مدت ۲ ساعت تحت حرارت ۵۰۰ درجه سانتیگراد در حضور هوا قرار گیرد. درنهایت پودر کریستالی از نانوالیاف به دست آمد.

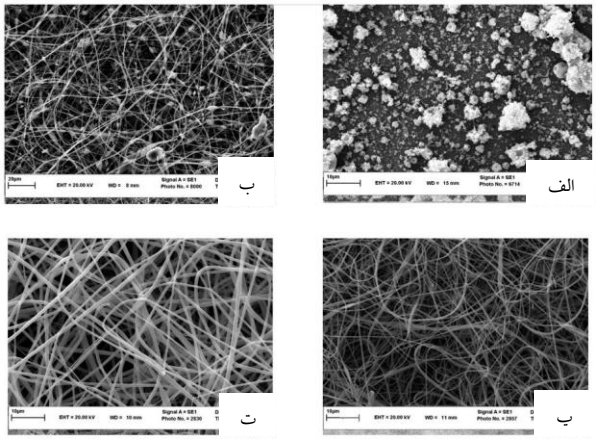
آنالیز SEM به وسیله‌ی میکروسکوپ الکترونی روبشی از نانوالیاف تولید شده که به وسیله‌ی آن قطر، طول و بافت الیاف بررسی می‌شوند. آنالیز XRD جهت بررسی ساختار کریستالی نمونه‌های آماده شده مورد استفاده قرار می‌گیرد.

نتایج و بحث

آنالیز SEM به وسیله‌ی میکروسکوپ الکترونی روبشی از نانوالیاف تولید شده با استفاده از بارش الکترونی انجام می‌شود. با استفاده از عکس‌های گرفته شده که در آن بزرگنمایی صورت گرفته است نمونه مورد بررسی قرار گرفت. ویژگی‌هایی از قبیل قطر، طول و بافت بررسی شدند.

در هنگام الکتروریسی با تغییر در پارامترهای مختلف محلول و دستگاه الکتروریسی از جمله: مقدار پلیمر PVP و تیتانیوم ایزوپروپوکساید (TIPP) در محلول، ولتاژ بین نوک سوزن و کلکتور نانوالیاف، تغییر فاصله بین نوک سرنگ و سطح کلکتور (TCD)، نرخ تزریق محلول با استفاده از پمپ سرنگ، تغییر سرعت چرخش کلکتور و حتی نوع کلکتور در دستگاه الکتروریسی، تغییر قطر و طول نانوالیاف را انجام داد.

غلظت محلول پلیمری بر روی ساختار، میزان بید (شکل کلوخه ایجاد شده در میان الیاف سنتز شده هنگام الکتروریسی محلول)، مورفولوژی و قطر الیاف تاثیر بسیار زیادی دارد. همانطور که در شکل (۲-الف) مشاهده می‌شود. درصورتی که غلظت محلول یا بعبارتی میزان پلیمر (PVP) خیلی پایین (۰/۲ گرم) باشد، الیاف تشکیل نمی‌شود. همچنین با توجه به شکل (۲-ب) می‌توان دریافت که در غلظت پایین محلول سنتز (۰/۴ گرم)، الیاف تشکیل شده همراه با بید و نامنظم خواهند بود. هنگامی که غلظت محلول و میزان پلیمر موجود در آن مناسب باشد (۰/۶ گرم) الیاف یک دست، قطر در حد نانو و بدون بید حاصل می‌شود (شکل ۲-پ). از طرفی غلظت زیاد محلول (۰/۸ گرم) نیز مشکل آفرین است بطوری که الیاف تشکیل شده قطر بالایی داشته و امکان سنتز الیاف با قطر نانو ممکن نمی‌باشد (شکل ۲-ت).



شکل۲- آنالیز SEM الیاف با مقادیر مختلف پلیمر

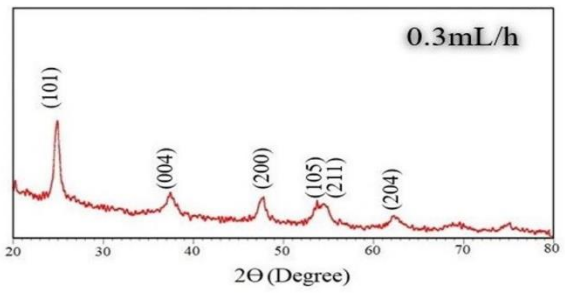
لازم بذکر است قطر الیاف سنتز شده با مقدار پلیمر مناسب (۰/۶ گرم)، ۲۵۰ نانومتر به وسیله عکس SEM اندازه‌گیری شده است.

آنالیز XRD، جهت بررسی ساختار کریستالی نمونه‌های آماده شده به وسیله گسیل اشعه ایکس با استفاده ازتابش Cu-Kα (λ=۱/۱۵۴۰۵nm) درمحدوده 2θ و بازه‌ی ۲۰ تا ۸۰ درجه استفاده شد. در بررسی XRD فاز ساختار کریستالی نانوالیاف TiO_2 دو فاز روتایل و آناتاز آن دارای اهمیت است. به عبارت دیگر نتیجه اعمال تیمار حرارتی را مشخص می‌کند (۶).

بطور کلی نانوالیاف سنتز شده علاوه بر الیاف خالص نیمه رسانا حاوی ناخالصی پلیمر (PVP) و مواد آلی می‌باشد. از این جهت باید خالص سازی یعنی حذف پلیمر و مواد آلی صورت گیرد. بنابراین نانوالیاف سنتز شده $PVP\text{-}TiO_2$ به مدت ۲ ساعت در هوای آزاد تحت تیمار حرارتی ۵۰۰°C قرار گرفت. برای بررسی رفتار حرارتی نانوالیاف $PVP\text{-}TiO_2$ به وسیله‌ی آنالیز XRD، نمودار شکل (۳) به دست آمده است. لازم بذکر است که تیمار حرارتی سبب کریستالی شدن ساختار الیاف و کاهش وزن از دمای اتاق تا دمای ۵۰۰°C شد. کاهش وزن با حذف مواد آلی و کریستالی شدن نانوالیاف قابل توجیه است. دما در

تیمار حرارتی باید به حدی برسد که ساختار کریستالی نانوالیاف به فاز مورد نظر برسد. فاز آناتاز به دلیل ساختار پایدار آن از اهمیت خاصی برخوردار است (۷) و همچنین انتقال الکترون موثرتر را حاصل می‌کند (۸). شکل (۳) الگوی پراش پرتو ایکس XRD نانوالیاف سنتز شده برای نرخ تزریق ۰/۳ میلی لیتر بر ساعت را نشان می‌دهد. با توجه به منحنی XRD، این دما برای الیاف سنتز شده ۵۰۰ $^{\circ}C$ بود. براساس آنالیزهای متعددی که انجام شد، تا دمای ۳۵۰ $^{\circ}C$ پلیمر و مواد آلی الیاف حذف می‌شدند. از دمای ۴۰۰ $^{\circ}C$ الیاف با فاز آناتاز شروع به رشد کرد و در دمای ۵۰۰ $^{\circ}C$ تقریبا فاز آناتاز خالص حاصل شد. از دمای ۶۰۰ $^{\circ}C$ به بالا فاز روتایل شروع به شکل گیری کرد و از آن بالاتر فاز روتایل بیش‌تر شده و خلوصیت بیش‌تری حاصل می‌شود.

در این پژوهش آنالیز ساختار کریستالی نمونه‌های آماده شده به وسیله گسیل اشعه ایکس با استفاده ازتابش Cu-Kα (λ=۱/۱۵۴۰۵nm) درمحدوده 2θ و بازه‌ی ۲۰ تا ۸۰ درجه انجام شد. شکل (۳) الگوی پراش پرتو XRD پراکندگی فاز خالص آناتاز نانوالیاف TiO_2 را در نقطه اوج‌های مختلف نشان می‌دهد. این نقطه اوج‌ها در ۲۵/۵°، ۳۸/۸°، ۴۸/۰۸°، ۵۴/۹۴°، ۶۲/۷۹°، ۶۹/۳۱°، به ترتیب با شماره صفحه پراکندگی (۱۰۱)، (۰۰۴)، (۲۰۰)، (۱۰۵)، (۲۱۱)، (۲۰۴) سطوح آناتاز TiO_2 هستند. فاز دیگری در نتیجه آنالیز نانوالیاف TiO_2 مشاهده نشد.



شکل ۲- آنالیز XRD نانوالیاف کلسینه شده

نتیجه‌گیری

مطالعه نانوالیاف تشکیل شده و نتایج حاصل از آنالیزهای انجام شده بر روی آن‌ها نشان داد که الیاف با میزان پلیمر مناسب از کیفیت بالایی برخوردار هستند. بعبارتی میزان پلیمر استفاده شده در غلظت محلول سنتز و نهایتا کیفیت الیاف TiO_2 سنتز شده تاثیر بسزایی دارد. در این پژوهش میزان پلیمر مناسب ۰/۶ گرم در ۶ میلی لیتر اتانول محلول پلیمری بود. آنالیز XRD نانوالیاف نشان داد که میزان کریستالینگی الیاف تولید شده با تیمار حرارتی در دمای ۵۰۰ $^{\circ}C$ از کیفیت بالایی برخوردار است و فاز آناتاز خالص را حاصل کرده است. عدم وجود فاز روتایل در آنالیز ثابت کننده این امر است.

تقدیر و تشکر

کمال تشکر از سرکار خانم یگانه نادری کارشناس آزمایشگاه شیمی دانشکده علوم دانشگاه فردوسی مشهد، مهندس خادمی کارشناس SEM آزمایشگاه مرکزی دانشگاه فردوسی مشهد و مهندس سعید قنبری کارشناس آزمایشگاه گروه بیوسیستم.

منابع

[1] Hsueh HT, Hsueh TJ, Chang SJ, Hung FY, Weng WY, Hsu CL, Dai BT. Si nanowire-based humidity sensors prepared on glass substrate. *IEEE Sensors Journal*. **2011** Nov;11(11):3036-41.

[2] Lee S, Cho IS, Lee JH, Kim DH, Kim DW, Kim JY, Shin H, Lee JK, Jung HS, Park NG, Kim K. Two-step sol− gel method-based TiO2 nanoparticles with uniform morphology and size for efficient photo-energy conversion devices. *Chemistry of Materials*. **2010** Feb 24;22(6):1958-65.

[3] Mali SS, Shim CS, Kim H, Patil JV, Ahn DH, Patil PS, Hong CK. Evaluation of various diameters of titanium oxide nanofibers for efficient dye sensitized solar cells synthesized by electrospinning technique: A systematic study and their application. *Electrochimica Acta*. **2015** Jun 1;166:356-66.

[4] Park JY, Lee IH. Characterization and morphology of prepared titanium dioxide nanofibers by electrospinning. *Journal of nanoscience and nanotechnology*. **2010** May 1;10(5):3402-5.

[5] Ding B, Kim CK, Kim HY, Seo MK, Park SJ. Titanium dioxide nanofibers prepared by using

electrospinning method. *Fibers and polymers*. **2004** Jun 1;5(2):105-9.

[6] Tang ZS, Bolong N, Saad I, Ayog JL. The morphology of electrospun titanium dioxide nanofibers and its influencing factors. *In MATEC Web of Conferences* **2016** (Vol. 47, p. 01020). EDP Sciences.

[7] Sun G, Sun L, Xie H, Liu J. Electrospinning of nanofibers for energy applications. *Nanomaterials*. **2016** Jul 2;6(7):129.

[8] Hwang SH, Kim C, Song H, Son S, Jang J. Designed architecture of multiscale porous TiO2 nanofibers for dye-sensitized solar cells photoanode. *ACS applied materials & interfaces*. **2012** Sep 27;4(10):5287-92.

Effect of different quantities of Polymer on Electrospun TiO2 Nanofibers Synthesis

Shadman Mansouri[a]*, Mohammad Hossein Abbaspour-Fard[b], Azade Meshkini[c]

[a] *M.Sc. Ferdowsi university of Mashhad. Agriculture faculty. Department of Bio system*

[b] *Prof. Ferdowsi university of Mashhad. Agriculture faculty. Department of Bio system*

[c] *Prof Assistance. Ferdowsi university of Mashhad. Science faculty. Department of Chemistry*

Abstract*:*

Titanium dioxide nanofibers were prepared by sol–gel processing and electrospinning techniques using titanium isopropoxide (TiPP)/Polyvinylpyrolidone (PVP) solution. The prepared titanium dioxide nanofibers were characterized by SEM and XRD. Pure titanium dioxide nanofibers were obtained from calcination of organic -inorganic composite fiber. The diameter of titanium oxide nanofibers were almost 250 nm. Prepared titanium dioxide nanofibers show small diameter compare with TiPP/PVP composite nanofibers. After calcined at 500˚C, TiO2 nanofibers convert into anatas phased from amorphous structure.

Keywords: Nanofibers; Electrospinning; TiO_2

*sh.ma_591@mail.um.ac.ir