نشریه علمی پژوهشی





سنتز درجای کامپوزیت فریتروی دوپ شده با سریم/نانو الیاف کربن به روش الکتروریسی میلاد کوهی حبیبی¹، سید مهدی رفیعایی^{2*}، مریم زارع³، امیر الحاجی⁴

1- كارشناسي ارشد، مهندسي مواد، دانشكده فني ومهندسي گلپايگان، گلپايگان، اصفهان

2- استادیار، گروه مهندسی مواد، دانشکده فنی ومهندسی گلپایگان ، گلپایگان، اصفهان

3– استادیار، شیمی، دانشکده فنی ومهندسی گلپایگان ، گلپایگان، اصفهان

4- استادیار، گروہ مہندسی مواد، دانشگاہ صنعتی اصفہان، اصفہان

* گلبانگان، صندوق بستى Rafiae@gut.ac.ir ،87717-64498

A 1.5~
چکیده هدف از انجام این پژوهش سنتز درجای کامپوزیت فریتروی دوپ شده با سریم/ نانو الیافکربن به روش الکتروریسی با استفاده ا پیشماده پلی اکریلونیتریل (PAN) به عنوان پلیمر بوده است. آنالیزهای XRD, FTIR, BET و همچنین میکروسکوپهای ESEM, SEM و فاصله نازل تا جمع کننده بر مورفولوژی الیاف تاثیر می گذارند. به منظور بررسی غلظت پلیمر در محلول، نرخ تغذیه، ولتاژاعمال مختلف 5/، 10/ و 12/ تهیه گردیده و تاثیر غلظت بر مورفولوژی الیاف بررسی گردید. بررسیهای میکروسکوپی نشان داد که غلظت مختلف 5/، 10/ و 12/ تهیه گردیده و تاثیر غلظت بر مورفولوژی الیاف بررسی گردید. بررسیهای میکروسکوپی نشان داد که غلظت محلول پلیمری بر روی مورفولوژی الیاف بسیار تاثیرگذار است. نتایج به دست آمده نشان داد که در غلظتهای پایین، الیاف بهدلیل درهمرفتگی کم زنجیرههای پلیمری تشکیل نخواهند شد و در غلظتهای بالا الیاف پیوسته با مورفولوژی یکنواخت تشکیل می شون آنالیز TET تشکیل الیاف غیرمتخلخل را تایید نمود که مساحت سطح به دست آمده از نتایج آن g برای بهدستآوردن الیافکربن نمونه تحت عملیاتحرارتی پایدارسازی و کربونیزاسیون قرارگرفت و مورفولوژی ایاف قبل و بعد از عملیان برای بهدستآوردن الیافکربن نمونه تحت عملیاتحرارتی پایدارسازی و کربونیزاسیون قرارگرفت و مورفولوژی ایاف قبل و بعد از نیر از حالی بعد از عملیان حرارتی توسط میکوسو ESEM برسی گردید. آنالیز STI میکولی نخان و کربونیزاسیون قرارگرفت و مورفولوژی ایاف قبل و بعد از انجا
هدف از انجا پیشماده پلی برای بررسی و فاصله نازل مختلف 5٪، محلول پلیمر درهمروفتگی آنالیز BET ته برای بهدست

In-situ synthesis of ZnFe₂O₄-Ce-doped/Carbon nanofibers composite via electro spinning approach

Milad kohi habibi¹, Seyed Mahdi Rafiaei^{2*}, Maryam Zare³, Amir Alhaji⁴

1- Faculty of Material Science and Engineering, Golpayegan university of technology, Golpayegan, Isfahan, Iran.

2- Department of Material Science and Engineering, Golpayegan university of technology, Golpayegan, Isfahan, Iran.

3- Department of Chemistry, Golpayegan University of technology Golpayegan, Isfahan, Iran.

4- Department of Material Science and Engineering, Isfahan University of Technology, Isfahan, Iran

* P.O.B. 87717-67498, Golpayegan, Isfahan, Iran, Rafiaei@gut.ac.ir

Keywords	Abstract
Zinc ferrite Composite Electro spinning Carbon nanofibers In-situ	The purpose of this research was the in-situ synthesis of ZnFe2O4-Ce/ Carbon nanofibers composite using Polyacrylonitrile as the source of polymer via electro spinning technique. The composite was characterized by BET technique, X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), as well as Scanning electron microscopy (SEM) and Field emission scanning electron microscopy (FESEM). There are many factors such as concentration of solution, flow rate, applied voltage and the distance between nozzle and collector which impact the morphology of synthesis fiber. To investigate about the concentration and its influence on the morphology of fibers, three different solution concentrations including 5, 10 and 12 weight percent of polymer were papered. Microscopic investigations revealed that the concentration of solution has a great influence on the morphology of fibers will not be formed and at high concentration continuous fiber with steady morphology will be formed. BET results confirmed the formation of non-porous fiber while the surface area was around 99.333m2/g. In the next step to get carbon nanofibers, stabilization and carbonization heat treatments were carried out on the products followed by evaluation of morphology of the fibers before and after these procedures. Employments of XRD and FTIR analyses proved the formation of zinc ferrite and carbon phases after heat-treatment.

مساحتسطح زیاد نسبت به حجم، خواص مکانیکی و ابعاد در مقیاس نانومتر پیدا کرده و در سال های اخیر توجه زیادی را بهخود جلب کردهاند[1-3]. مواد آغازین بسیاری در ساخت الیاف کربن بر اساس پتانسیل آن برای ایجاد کربن

الیافکربن کاربرد بسیار گستردهای در صنایعشیمیایی، علممواد، تقویتکننده کامپوزیتها و زمینههای ذخیرهانرژی بهدلیل داشتن خواصی از قبیل

Please cite this article using:

برای ارجاع به این مقاله از عبارت زیر استفاده نمایید:

1- مقدمه

kohi habibi. M, Rafiaei. M, Zare. M, Alhaji. A., "In-situ synthesis of ZnFe₂O₄-Ce-doped/Carbon nanofibers composite via electro spinning approach", In Persian, Journal of Science and Technology of Composites, Vol. 2, No.7, pp. 961-968, 2020.



بالا، افتوزن پایین در طی کربونیزاسیون و درجه بالا از جهت گیری مولکولی وجود دارند که از مهمترین آنها میتوان به پلیآکریلونیتریل ۱، سلولز و قیر اشاره نمود. در سالهای اخیر پلیآکریلونیتریلها مهمترین مواد آغازین تجارى براى توليد نانواليافكربن بودهاند[4]. پلى آكريلونيتريل پليمرى با زنجیرههای کربن متصل به یکدیگر میباشد [5]. شماتیکی از ساختار شیمیایی آن در شکل 1 نمایش داده شده است.



Fig. 1 Chemical structure of Polyacrylonitrile

شکل 1 ساختار شیمیایی پلی آکریلونیتریل

بهطور کلی برای سنتز الیاف کربن دو روش رشد بخار ^۲ و الکتروریسی وجود دارد. سنتز الیافکربن توسط روش رشد بخار در دهههای 1970 و 1980 کشف گردید که از طریق تجزیه کاتالیستی هیدروکربنهای مشخص در حضور ذرات فلزی بهدست آمد که در تولید انبوه با مشکلات زیادی روبهرو شد. بنابراین الکتروریسی که شامل ریسندگی الیاف از پیشماده پلیمری و عمليات حرارتي است به بهترين روش مبدل گرديد [6]. الكتروريسي يک تکنیک ساده، موثر و اقتصادی برای تهیه نانوالیاف متصل بههم در مقیاس بالا میباشد [7]. با توجه به مزیتهای آن از قبیل سهولت در کنترل و سازگاری با محيطزيست الكتروريسي بهعنوان يك روش انعطاف پذير براى توليد پلیمرهای ارگانیک و یا فیبرها در مقیاس بالا و در محدوده ابعاد نانومتری شناخته می شود. خواص نهایی الیاف به دست آمده از این روش بستگی به نوع پليمر و شرايط عمليات حرارتي دارد [8]. دستگاه الكتروريسي شامل پمپسرنگ، منبعتغذیه با ولتاژبالا، جمعکننده و نازل میباشد. در طی فرآیند الكتروريسى محلول پليمرى، مذاب پليمرى و يا محلول سل-ژل^۳ با نرخ ثابت بهطور پیوسته از طریق پمپ در حالی که یک یک اختلاف پتانسیل بین نازل و جمع كننده برقرار شده است تزريق مى شود [9]. هنگامى كه ولتاژ اعمال شده بر قطره تشکیل شده در نوک سوزن بر کشش سطحی محلول غلبه کند به سمت جمع كننده فوران خواهد نمود [10]. پارامترهای زیادی از جمله محلول پلیمری، حلال، نرختغذیه، فاصله جمع کننده تا نازل و پتانسیل اعمالی بر خواص نهایی نانوالیاف تاثیرگذار خواهندبود. همچنین، غلظتمحلول، ویسکوزیته و دما تاثیر بسیار زیادی بر ابعاد الیاف خواهند داشت. شماتیکی از دستگاه و فرآیند الکتروریسی در شکل 2 نمایش داده شده است.

کربونیزاسیون PAN پایدارسازی شده در محدوده دمایی تا T700°C در اتمسفر خنثی یا احیایی انجام می پذیرد. در طی کربونیزاسیون زنجیرههای باز پلیمریآلی از جهت طولی به صورت لایههای حلقوی هگزاگونال از اتمهای کربن منقبض می گردند که در این مرحله حدود 50 درصد



Fig. 2 schematic of electrospinning process

شكل 2 شماتيك فرآيند الكتروريسي

بعد از انجام فرآیند الکتروریسی از طریق عملیاتحرارتی پایدار سازی و كربونيزاسيون الياف پايه PAN به اليافكربن تبديل مىشوند . پايدار سازى اکسیدی یک فرآیند ضروری و وابسته به زمان برای تبدیل الیاف پایه PAN به الیاف کربن با بازدهی بالا میباشد که توسط واکنشهای شیمیایی که در این فرآیند اتفاق میافتند توضیح داده می شود. فرآیند پایدارسازی که در اتمسفر انجام می شود، می تواند ساختار شیمیایی الیاف را تغییر دهد و باعث پایداری حرارتی آنها و بنابراین عدم ذوبشدن الیاف شود. فرآیند پایدارسازی نقش مهمی در تبدیل ساختار PAN به یک پلیمر نردبانی غیرقابل ذوب ایفا می کند که در طی آن پیوندهای سه گانه کربن – نیتروژن به پیوندهای دو گانه کربن – نیتروژن تبدیل میشوند. دو واکنش مهمی که در این فرآیند باعث تغییر ساختار شیمیایی PAN می شوند واکنش های حلقوی شدن و آبزدایی هستند که در شکل 3 نمایش داده شده اند.



Fig. 3 Proposed chemical reactions during of PAN stabilization

شکل 3 واکنشهای شیمیایی انجام پذیر در طی عملیات حرارتی پایدار سازی

وزني از الياف بصورت گاز اتلاف مي گردد. در سال 2012 وو[†] و همكاران [11] الیاف کربن را با استفاده از پیشماده PAN و با استفاده از فرآیند الکتروریسی با قطر متوسط 450nm سنتز نمودند. نتایج پژوهش نشان داد که غلظت یلیمر در محلول و همچنین نرخ تغذیه بر روی قطر الیاف تاثیرگذار میباشند. الیاف سنتز شده در ابتدا با قطر متوسط 400nm بودهاند که بعد از انجام عملیات پایدارسازی و کربونیزاسیون قطر آنها به 200nm کاهش یافت. در سالهای اخیرنانو ذرات مغناطیسی توجه بسیارزیادی را بهدلیل خواص مغناطیسی ویژه، ظرفیت جذب زیاد و نسبت مساحت سطح بالا به حجم به خود جلب کردهاند. فریت روی (ZnFe2O4) یک اسپینل نرمال با بند گپ 1.91 الكترونولت است كه براى كاربردهايي از جمله تصفيه پسابها از طريق

¹ Polyacrylonitrile

³ Sol-Gel

فرآيند فوتوكاتاليست.هتروژن در ناحيه مرئي مناسب ميباشد [12]. بهرا و همكاران [13] در سال ۲۰۱۸ فریت روی را توسط روش محلول احتراقی سنتز نمودند که در این پژوهش عملکرد فوتوکاتالیستی نمونه سنتز شده برای تجزیه رنگهای رودامین بی و قرمزکونگو مورد مطالعه قرارگرفت. نتایج نشان داد که بهترین دمای عملیات حرارتی برای فریتروی C°500 میباشد زیرا در این دما نمونه بهترین عملکرد را به عنوان فوتوکاتالیست داشته است. همچنین رامشبابو^۳ و همکارانش در سال ۲۰۱۳ از روش هیدروترمال برای سنتز نانو ذرات فریت روی استفاده نمودند. نتایج بهدست آمده از این پژوهش نشان داد که در محدوده دمایی بین ۶۰۰-۳۰۰ درجه سانتی گراد بهدست آوردن نانو ذرات فریتروی با خلوص بالا و تکفاز با اندازه ذراتی در محدوده 21-28nm امکان پذیر می باشد [14]. در پژوهش دیگری که توسط ریچارد و همکارانش[15] در سال ۲۰۱۹ انجام گرفت سنتز درجای نانو الیاف ZnFe₂O₄-ZnO صورت پذیرفت و عملکرد آن برای جذب آلایندههای رنگی از آب مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که کامپوزیت سنتز شده به روش الكتروريسى مىتواند بەعنوان يک گزينه نويدبخش براى تصفيه آب مورد استفاده قرار گیرد. هدف از انجام این پژوهش سنتز درجای کامپوزیت ZnFe₂O₄-Ce-doped/CNF به روش الكتروريسي بوده است كه مي تواند به عنوان جاذب برای حذف آلایندههای رنگی مورد استفاده قرار بگیرد.در راستای تحقق این هدف بررسی غلظت محلول پلیمری بر روی مورفولوژی الیاف سنتز شده و بهدست آوردن مقدار بهینه غلظت مورد بررسی قرار گرفته است.

۱ - مواد و روشها

نيترات روى 2n(NO3)2، نيترات آهن Fe(NO3)3، نيترات سريم Ce(NO3)3، پلی آکریلونیتریل (PAN) و محلول دیمتیل فرمامید [†] (DMF) از شرکت سيگما ألدريچ آمريكا خريدارى شدند. بهمنظور سنتزكامپوزيت فريتروى دوپ شده با سریم/نانوالیافکربن از سه محلول 5٪، 10٪ و 12٪ درصد وزنی پلیمر PAN در حلال دی متیل فرمامید (DMF) استفاده گردید. جهت آماده سازی نمونه در مرحله اول مقادیر استوکیومتری نمکها محاسبه و در مقدار 5ml محلول دی متیل فرمامید حل شدند. انحلال بالای نمکها در محلول دى متيل فرماميد اطمينان از تهيهشدن يک محلول همگن را ايجاد و همچنین باعث استفاده کمتر از حلال شد که روش سنتز را کمخطر تر می کند. سپس به محلول پایه پلیمر PAN اضافه و به منظور تهیه یک محلول هموژن به مدت 24h تحت همزدن مغناطیسی قرارگرفت . جهت تولید نانوالياف به روش الكتروريسي پارامترهاي بهينه سازي شده شامل، فاصله بين نازل و جمع كننده برابر با 15 cm، نرخ تغذيه دستگاه 0.6 ml/h، ولتاژ دستگاه 70V، فرکانس صفحه چرخان Hz استفاده گردید. بعد از جمع آوری الیافسنتز شده نمونه در ابتدا به مدت زمان 15h در دمای C^oC قرار 4h گرفت. عملیات حرارتی پایدارسازی نمونه در دمای 250° C به مدت صورت پذیرفت و در ادامه نمونه در دمای $550^{\circ}\mathrm{C}$ در حضور اتمسفر آرگون تحت عملیات حرارتی کربونیزاسیون به مدت زمان 4h قرار گرفت. به منظور شناسایی فازی نمونه از آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD) استفاده گردید. برای

كربن

4 Dimethylformamide

این منظور دستگاه پراش سنجی مدل (Cu kα) مورد استفاده قرار گرفت. (ASENWRE, AW-XDM300, و تابش (Cu kα) مورد استفاده قرار گرفت. به منظور بررسی مورفولوژی الیاف سنتز شده میکروسکوپ الکترونی روبشی(SEM)، مدل (Philips XL30, USA) و همچنین میکروسکوپ (QUANTA FEG450, مدل (FESEM) مدل (GUANTA FEG450, مدل (FSEM) (SA) موجود در سطح نمونه سنتز شده توسط آنالیز طیف سنجی فوریه (FTIR) موجود در سطح نمونه سنتز شده توسط آنالیز طیف سنجی فوریه (FTIR) مادی محوود در محدوده ¹ مورد استفاده قرار گرفتند. بررسی گروههای عاملی (FTIR) مورد در سلح نمونه سنتز شده توسط آنالیز طیف سنجی فوریه (FTIR) مورد cm⁻¹ مورد استفاده قرار گرفتند. بررسی گروههای عاملی (Shimadzu, Japan) صورت پذیرفت. بررسی سطح ویژه و همچنین میزان تخلخل نمونه از طریق آنالیز EET و با استفاده از دستگاه مدل (Costech Instruments Kelin 1042, USA) انجام شد.

۲- تحليل نتايج

۳-۱ ساختار کریستالی

بهمنظور بررسى فازهاى تشكيل شده آناليز پراش اشعه ايكس مورد استفاده قرار گرفت. شكل 4 نشان دهنده الگوى پراش اشعه ايكس كامپوزيت ZnFe2O4-Ce-doped/CNF پس از پایانیافتن عملیات حرارتی کربونیزاسیون در دمای 550°C است. بعد از عملیات حرارتی ، الیاف PAN سنتز شده به الیافکربن تبدیل می شوند، در حالیکه نمکهای موجود در نمونه به فریتروی تبدیل می گردند. پیکهای مشخص شده در زاویههای ^{°18.85}، 44.05[°] ،30.71[°] و 72.68 و 72.68 که به ترتیب مربوط به صفحههای (111)، (022). (004) و (026) است، مطابق با الكوىمرجع (1026-96 JCPDF#) و (026) است، که نشان دهنده وجود فریتروی با ساختار مکعبی و گروه فضایی -Fd 3m است. سایزبلورکهاینمونه سنتز شده از طریق رابطه شرر در جاييكه L سايز متوسط ذرات، λ طول موج اشعه ايكس L در جاييكه L در جاييكه ايكس (0.154nm)، θ و β به ترتیب زاویه پراش و پهنای پیک در نیمه ارتفاع بیشینه میباشند محاسبه گردید که نتیجه آن نشان داد که سایز بلورکها 82.05 nm و ثابت شبکه آن °13.14A است. پیکهای مشاهده شده در زاویه های °26.73 و 42.28 که به ترتیب مربوط به صفحات (002) و (010) است به دلیل وجود گرافیت با ساختار هگزاگونال و شبکه فضایی P63mc مطابق با الكوى مرجع (JCPDS# 96-900-8570) است.



963

¹ Heterogeneous

² Behera

³ Rameshbabu

۳-۲ ریزساختار

یکی از مهمترین پارامترهای موثر بر مورفولوژی الیاف غلظت محلول پلیمری میباشد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی الیاف سنتز شده در سه غلظت 5, 10, 12 درصد وزنیپلیمر در شکل (a-c) 5 نمایش داده شده است. همانطور که از تصاویر کاملا مشخص است، در غلظتهای پایین پلیمر شکل(a-5)، بهدلیل کمبودن درهمرفتگی زنجیرههای پلیمری و تمایل شدید ذرات به تجمع و تبدیل شدن به شکل کروی بهدلیل کشش سطحی زیاد، فرآیند الکترواریسی به خوبی انجام نشده و نانوذرات تشکیل شدهاند و در واقع فرآیند الکترواسپری صورت پذیرفته است. با افزایش غلظت پلیمر در محلول شکل (d-5)، فرآیند الکتروریسی صورت پذیرفته، اما بهدلی ل پایینبودن

نسبیغلظت، ال یاف تشکیل شده ناهمگن بوده و دارای ذرات گلولهمانند می باشند. با افزایش بیشتر غلظت و استفاده از مقادیر بیشتر پلیمر در محلول شکل (c-c)، برهم کنش میان مولکولهای پلیمر و حلال بیشتر شده است. در نتيجه زمانى كه محلول تحت تاثير ميدانالكتريكى كشيده مىشود، مولکولهای حلال تمایل به گسترش یافتن در میان مولکولهای پلیمری را دارند و در نتیجه تمایل به کروی شدن و گردهم آمدن در اثر کششسطحی كاهش خواهد يافت كه باعث تشكيل الياف با قطر يكنواخت مىشود .در غلظت بالاى پليمر فرآيند سنتز نانوالياف بهخوبى انجام پذيرفته و الياف بهدست آمده كاملا همكن بوده و دارى هيچ گونه عيبي نمىباشند. طيف پراش انرژی پرتو ایکس (EDS) در شکل b-d نمایش داده شده است. وجود عناصر مورد انتظار از قبیل Fe, Zn و O قابل رویت می باشد. پیکهای مربوط به کربن در این طیف بهدلیل جذب پرتوهای کمانرژی آن به وسیله پنجرههای آشکارساز دیده نمیشوند. در مقالهای که در سال ۲۰۱۹ توسط راتیا و همکارانش [16] منتشر شده است تاثیر غلظت پلیمر در محلول و اثر آنبر روی مورفولوژی الیاف سنتز شده با استفاده از پلیمر پلیونیلپیرولیدون (PVP) بهعنوان منبع اوليه براى سنتز اليافكربن نشان داده شده است. همانگونه که در بالا اشاره شد در غلظتهای پایین (wt%) بهدلیل ویسکوزیته و همچنین کششسطحی محلول، ذرات تمایل به تجمع و گردهم آمدن را دارند که در نتیجه آن عیوب ساختاری نظیر بید که در مورفولوژی الیاف می تواند مشاهده گردد. در حالیکه در غلظتهای بالاتر (wt%) بهدلیل درهمرفتگی بیشتر زنجیرههای پلیمری تمایل ذرات به تجمع کمتر می شود که در نتیجه آن تشکیل عیوب ساختاری نظیر بید در الیاف کاهش خواهد یافت و الیافی با قطر یکنواخت و مورفولوژی پیوسته تشکیل می شوند. به طور کلی خواص محلول یکی از مهمترین پارامترهای موثر بر ویژگیالیاف سنتز شده به روش الكتروريسى مىباشند كه بايد بهينه سازى آن صورت یذیر د.

قطر متوسط الیاف و نحوه توزیع آنها در محلول با غلظت بالای پلیمر %12 wt با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM) در بزرگنمایی بالا (x 250000) تعیین گردید که نتیجه آن در شکل ۶ نشان داده شده است. مورفولوژی یکنواخت و پیوسته بدون حضور عیوب و ساختار سیلندری شکل الیاف در این تصویر قابل مشاهده می باشد. نتایج بررسیها نشان داد که قطر متوسط الیاف کمتر از ۱۰۰ نانومتر می باشد.





Intensity (a.u.)

Fig. 5 (a-c) image of scanning electron microscope at different concentration, (d) EDS spectrum of ZnFe2O4-Ce-doped/CNF composite

(d) تصویر میکروسکوپ الکترونی کامپوزیت در غلظتهای مختلف، (d) همکل 5 (a-c) تامپوزیت فریتروی دوپ شده با سریم/نانوالیافکربن

¹ Rattiya

² Polyvinylpyrrolidone

³ Bid



Fig. 6 image of field emission scanning electron microscope at high magnification (250000 x) $\,$

شکل 6 تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی در بزرگنمایی بالا (25000 x)

دمای مورد نیاز جهت انجام عملیات حرارتی پایدارسازی معمولا در محدوده 180-300℃ مىباشد. اگر دما بيش از حد بالا انتخاب گردد مىتواند باعث ذوب شدن و حتى سوختن الياف شود. در پژوهشي كه توسط فيتزر و همکارانش [17] انجام شد، نشان داده شد که بهترین و بهینهترین دمای یایدارسازی 270℃ می باشد. شکل (r(a-b) نشان دهنده تصویر میکروسکوپ الكتروني روبشي گسيل ميداني (FE-SEM) از مورفولوژي الياف قبل و بعد از عملیات حرارتی پایدارسازی و کربونیزاسیون میباشد. عملیاتحرارتی یایدارسازی با دمای بهینه شده می تواند باعث ایجاد الیاف با خواص بهتر گردد. در مرحله بعد به منظور انجام عملیات حرارتی کربونیزاسیون، الیاف پایدارشده، در اتمسفر خنثی حرارتدهی میشوند که در نتیجه آن الیافکربن تشکیل می شود. ساختار پلیمر حلقوی شده در محدوده دمای پایین اتصالات عرضی برقرار میکند که در نتیجه آن کربن Turbostratic که در آن ورقههای گرافنی جهت گیری زاویهای اتفاقی نسبت به یکدیگر دارند تشکیل می شوند. همانطور که از تصاویر مشخص می باشد، مورفولوژی الیاف بعد از عملياتحرارتي تغيير نكرده و همچنان الياف به صورت يكنواخت باقي ماندەاند.

۳-۳ طیف سنجی فوریه

برای بررسی پیوندهای موجود در سطح نمونه بعد از عملیات حرارتی پایدارسازی و کربونیزاسیون آنالیز طیف سنجی فوریه (FTIR) استفاده گردید که نتیجه آن در شکل 8 نمایش داده شده است. در این طیف پیکهای قابل مشاهده در عدد موج های ¹-332 و ¹-3741 mm 3741 به ترتیب مربوط به ارتعاشکششی پیوندهای H-O و H-N می باشد [8]. پیکهای قابل مشاهده در عدد موج ¹-2854 و ¹⁻²⁰ 2925 نیز به ترتیب مربوط به ارتعاشکششی متقارن و نامتقارن گروه های H-D است [9]. پیکهای قرار گرفته در محدوده عدد موج ¹⁻²⁰ 2358 و ¹⁻²⁰ 2000 نیز به 2018 به ترتیب به ارتعاش کششی پیوندهای گاز 200 موجود در هوا [02] و ارتعاش کششی پیوندهای الا حکم میشود [11]. پیکهای قابل مشاهده در عدد موج ¹⁻²⁰ مربوط میشود [11]. پیکهای قابل مشاهده در عدد موج ¹⁻²⁰ و ارتعاش خمشی پیوندهای H-1 موجود در ارتعاش کششی پیوندهای CP و ارتعاش خمشی پیوندهای H-1 موجود در فیبرکربنی مربوط است[22, 23]. همچنین پیک مربوط به ارتعاش کششی

گروه های Fe-O موجود در ساختار فریتروی در عدد موج حدود cm⁻¹ گروه های FTIR وجود نانو 800 مشاهده شده است [24]. بنابراین مطابق نتایج آزمون FTIR وجود نانو الیاف کربنی به همراه فریتروی در کامپوزیت سنتزشده قابل اثبات می باشد.



Fig. 7 (a) image of field emission scanning electron microscope before stabilization and carbonization heat treatment, (b) after the stabilization and carbonization heat treatment

شکل 7 (a) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی قبل از عملیات حرارتی پایدارسازی و کربونیزاسیون، (b) بعد از عملیات حرارتی پایدارسازی و کربونیزاسیون



Fig. 8 image of Fourier transform infrared spectroscopy of composite after stabilization and carbonization hear treatment

شکل 8 تصویر آنالیز طیف سنجی فوریه کامپوزیت بعد از عملیات حرارتی پایدارسازی و کربونیزاسیون

¹ Fitzer

۳-۶ آنالیز BET

برای بررسی و اندازه گیری دقیق مساحت سطح و میزان تخلخل کامیوزیت سنتز شده از آنالیز BET استفاده شد. در این رابطه جذب از طریق ایزوترمهایی بیان می گردد که بیانگر میزان ماده جذب شده بر روی سطح نمونه می باشد، که تابعی از میزان فشار گاز نیتروژن در شرایط استاندارد است. در حالیکه ایزوترم واجذب بهوسیله اندازه گیری میزان گاز واجذب شده نیتروژن حاصل می شود. بر اساس ایزوترمهای جذب-واجذب که توسط برنر، امت وتلر توسعه داده شده و با نام طبقهبندی BDDT¹ [25] شناخته می شوند ایزوترم جذب-واجذب نیتروژن که در شکل 9 نشان داده شده است در دستهبندی مربوط به ایزوترم جذب نوع II در رابطه با ترکیبات غیرمتخلخل میباشد که همانطور که از نمودار مشخص است برگشتپذیر بوده و دارای پسماند جذب نمی باشد. در نقطه A که در شکل نشان داده شده است، جذب یک لایه کامل اتمی بر روی نمونه صورت می پذیرد. نتایج بدست آمده از کامپوزیت سنتز شده تایید کننده تئوری فوق میباشد. بر اساس اندازه گیری های به عمل آمده مساحت سطح الیاف کربن 99.933 m²/g میباشد که بر روی آن مزوحفرههایی به ترتیب با حجم و اندازه cm³/g 2.8 nm ، 0.071 تشكيل شده است.



شکل 9 تصویر ایزوترم جذب-واجذب گاز نیتروژن

۳- نتیجه گیری

در این پژوهش، سنتز درجای کامپوزیت ZnFe2O4-Ce-doped/CNF با استفاده از پیشماده پلی آکریلونیتریل (PAN) با مورفولوژی یکنواخت و پیوسته با استفاده از فرآیند الکتروریسی صورت پذیرفت و بهینه سازی پارامتر غلظت محلول پلیمری بهعنوان یکی از موثرترین پارامترهای تاثیرگذار بر روی مورفولوژی الیاف مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که غلظت محلول پلیمری بر روی مورفولوژی الیاف تاثیرگذار بوده و در غلظتهای پایین الیاف تشکیل نخواهند شد

و برای بهدست آوردن الیافی با مورفولوژی پیوسته بهینه سازی غلظت محلول امری ضروری میباشد. بررسیهای انجام شده توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی نتایج بهدستآمده را تایید نمود. همچنین، آنالیز الگوی پراش اشعه ایکس (XRD) تشکیل فازهای کربنی (گرافیت) و هم چنین فریتروی (ZnFe₂O4) را ثابت نمود.

5- مراجع

- Shahbakhsh, S. Khosravi, H. and Tohidlu, S., "Improvement in interlaminar shear strength and flexural properties of carbon fiber/epoxy composite using surface-modified carbonate calcium," In Persain, Journal of Science and Technology of Composites, Vol. 6, No. 3, pp. 343-350, 2019.
- [2] Hakimi, E. and Amini, S., "Study of delamination in the process helical milling of carbon fiber-reinforced polymer composite," In Persian, Journal of Science and Technology of Composites, Vol. 2, No. 4, pp. 51-58, 2015.
- [3] Amini, S. Baraheni, M. and Afzal, M., "Statistical study of the effect of various machining parameters on delamination in drilling of carbon fiber reinforced composites," In Persain, Journal of Science and Technology of Composites, Vol. 5, No. 1, pp. 41-50, 2018.
- [4] P. Bracke. H. Schurmans. and J. Verhoest., "Inorganic Fibres & Composite Materials,", Pergamon Press Oxford England, 1984.
- [5] Rahaman, M. S. A. Ismail, A. F. and Mustafa, A., "A Review of Heat Treatment on Polyacrylonitrile Fiber," Polymer Degradation and Stability, Vol. 92, No. 8, pp. 1421-1432, 2007.
- [6] Zhang, L. Aboagye, A. Kelkar, A. Lai, C. and Fong. H., "A Review: Carbon Nanofibers from Electrospun Polyacrylonitrile and Their Applications," Journal of Materials Science, Vol. 49, No. 2, pp. 463-480, 2014.
- [7] Cai, J. "Low-Cost and High-Performance Electrospun Carbon Nanofiber Film Anodes," International Journal of Electrochemical Science, Vol. 13, pp. 2934-2944, 2018.
- [8] Zussman, E. Chen, X. Ding, W. Calabri, L. Dikin, D. A. Quintana, J. P. and Ruoff, R. S., "Mechanical and Structural Characterization of Electrospun Pan-Derived Carbon Nanofibers," Carbon, Vol. 43, No. 10, pp. 2175-2185, 2005.
- [9] Greiner, A. and Wendorff, J., "Electrospinning: A Fascinating Method for the Preparation of Ultrathin Fibers," Angewandte Chemie, Vol. 46, pp. 5670-703, 2007.
- [10] Zussman, E. Theron, A. and Yarin, A. L., "Formation of Nanofiber Crossbars in Electrospinning," Applied Physics Letters, Vol. 82, 2003.
- [11] Wu, M. Wang, Q. Li, K. Wu, Y. and Liu, H., "Optimization of Stabilization Conditions for Electrospun Polyacrylonitrile Nanofibers," Polymer Degradation and Stability, Vol. 97, No. 8, pp. 1511-1519, 2012.
- [12] Kefeni, K. K. Mamba, B. B. and Msagati, T. A. M., "Application of Spinel Ferrite Nanoparticles in Water and Wastewater Treatment: A Review," Separation and Purification Technology, Vol. 188, pp. 399-422, 2017.
- [13] Behera, A. Kandi, D. Majhi, S. M. Martha, S. and Parida, K., "Facile Synthesis of Znfe(2)O(4) Photocatalysts for Decolourization of Organic Dyes under Solar Irradiation," Beilstein journal of nanotechnology, Vol. 9, pp. 436-446, 2018.
- [14] Rameshbabu, R. Ramesh, R. Kanagesan, S. Karthigeyan, A. and Ponnusamy, S., "Synthesis and Study of Structural, Morphological and Magnetic Properties of ZnFe2O4 Nanoparticles," J Supercond Nov Magn, Vol. 27, pp. 1499-1502, 2014.
- [15] Appiah-Ntiamoah, R. Bayeh, A. F. Gadisa, B. T. Abebe, M. W. and Kim, H., "In-Situ Prepared Zno-Znfe2o4 with 1-D Nanofiber Network Structure: An Effective Adsorbent for Toxic Dye Effluent Treatment," Journal of Hazardous Materials, Vol. 373, pp. 459-467. 2019.

¹ Brunauer, Deming, Deming, Teller

- [16] Hongtong, R. Thanwisai, P. Yensano, R. Nash, J. Srilomsak, S. and Meethong, N., "Data on Effect of Electrospinning Conditions on Morphology and Effect of Heat-Treatment Temperature on the Cycle and Rate Properties of Core-Shell Lifepo4/Fes/C Composite Fibers for Use as Cathodes in Li-Ion Batteries," Data in Brief, Vol. 26, pp. 104364, 2019.
- [17] Fitzer, E. Frohs, W. and Heine, M., "Optimization of Stabilization and Carbonization Treatment of Pan Fibres and Structural Characterization of the Resulting Carbon Fibres." Carbon, Vol. 24, No. 4, pp. 387-395, 1986.
- [18] Gbenebor, O. P. Adeosun, S. O. Lawal, G. I. Jun, S. and Olaleye, S. A., "Acetylation, Crystalline and Morphological Properties of Structural Polysaccharide from Shrimp Exoskeleton," Engineering Science and Technology, an International Journal, Vol. 20, No. 3, pp. 1155-1165, 2017.
- [19] Javidparvar, A. A. Naderi, R. Ramezanzadeh, B. and Bahlakeh, G., "Graphene Oxide as a Ph-Sensitive Carrier for Targeted Delivery of Eco-Friendly Corrosion Inhibitors in Chloride Solution; Experimental and Theroretical Investigations," Journal of Industrial and Engineering Chemistry, Vol. 72, 2018.
- [20] Wei, X. Li, Q. Hao, H. Yang, H. Li, Y. Sun, T. and Li, X., "Preparation, Physicochemical and Preservation Properties of Ti/Zno/in Situ Siox Chitosan Composite Coatings." Journal of the Science of Food and Agriculture, Vol. 100, No. 2, pp. 570-577, 2020.
- [21] Johnsen, B. B. Olafsen, K. and Stori, A., "Reflection-Absorption Ft-Ir Studies of the Specific Interaction of Amines and an Epoxy Adhesive with Gps Treated Aluminium Surfaces." International Journal of Adhesion and Adhesives, Vol. 23, No. 2, pp. 155-163, 2003.
- [22] Song, J. Yuan, Q. Liu, X. Wang, D. Fu, F. and Yang, W., "Combination of Nitrogen Plasma Modification and Waterborne Polyurethane Treatment of Carbon Fiber Paper Used for Electric Heating of Wood Floors," BioResources, Vol. 10, 2015.
- [23] Ramesh, S. Leen, K. H. Kumutha, K. and Arof, A. K., "Ftir Studies of Pvc/Pmma Blend Based Polymer Electrolytes," Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, Vol. 66, No. 4, pp. 1237-1242, 2007.
- [24] Farahmandjou, M. and soflace, f., "Low Temperature Synthesis of A-Fe2o3 Nano-Rods Using Simple Chemical Route," Journal of nanostructures, Vol. 2, pp. 413, 2015.
- [25] Khalfaoui, M. Knani, S. Hachicha, M. A. and Lamine, A. B., "New Theoretical Expressions for the Five Adsorption Type Isotherms Classified by Bet Based on Statistical Physics Treatment," Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 263, No. 2, pp. 350-356, 2003.

میلاد کوهی حبیبی و همکا*ر*ان

سنتز درجای کامپوزیت فریت(وی دوپ شده با سریم/ نانوالیاف کربن...