

## سنتر نانوالیاف اکسید تنگستن به روش الکتروریسی جهت حسگری گازو کرومیک هیدروژن

فاطمه توکلی فروشانی<sup>۱</sup> | هژیر بهرامی<sup>۲</sup> | حسین توانایی<sup>۲</sup> | مهدی رنجبر<sup>۴</sup>

### چکیده

در این پژوهش خاصیت گازو کرومیک نانوالیاف اکسید تنگستن جهت حسگری گاز هیدروژن بررسی شده است. در ابتدا پیش ماده تنگستی پروکسوپلی تنگستیک اسید (PPTA) با دستور کدو سنتز شد. سپس با پلیمر کمکی پلی وینیل پیرولیدون (PVP) و حلال اتانول ریسندگی الکتروستاتیکی گردید. سرانجام با عملیات کلسینه کردن در دمای  $500^{\circ}\text{C}$  با نرخ  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  پلیمر کمکی حذف و سه نمونه نانوالیاف اکسید تنگستن با قطر متوسط  $103, 182, 293$  نانومتر متشکل از دانه‌های به هم پیوسته تهیه گردید. نتایج بررسی خاصیت گازو کرومیک نشان می‌دهد وب نانوالیاف اکسید تنگستن پس از گذشت حدود ۱ دقیقه در مقابل گاز هیدروژن - آرگون ( $10-90$ ) از بی‌رنگ به آبی تغییر رنگ می‌دهد.

### ۱- مقدمه

مولکول‌های گاز هیدروژن سریعتر به اتم یا یون هیدروژن تجزیه شده و در داخل ماده حسگر پخش شوند و تغییر رنگ اتفاق بیفتد. ساختارهای نانوالیافی به علت سطح مخصوص بالا یکی از ساختارهای مناسب جهت حسگری گاز تلقی می‌شوند. تکنیک الکتروریسی روشی غیر گران و راحت جهت تهیه انواع مختلف نانوالیاف است. به کمک این روش می‌توان کنترل خوبی روی قطر الیاف داشت و به همین علت در این پژوهش ساختار نانولیفی تهیه شده به روش الکتروریسی انتخاب شده است. در پژوهش حاضر برای اولین بار بررسی خاصیت گازو کرومیک نانوالیاف اکسید تنگستن در دمای محیط جهت حسگری گاز هیدروژن انتخاب شد و اثر قطر نانوالیاف بر تغییر رنگ گازو کرومیک مورد ارزیابی قرار گرفت.

ابداع و بهبود روش‌های تشخیص گازهای خطرناک از نظر ایمنی و سلامت برای بشر امری بسیار مهم می‌باشد. حسگرهای گازی کاربردهای متعددی از قبیل نظارت بر محیط زیست، تولید صنعتی و ایمنی، تشخیص پزشکی و صنایع نظامی دارند.

تابه حال حسگرهای مختلفی جهت حسگری گاز هیدروژن معرفی شده‌اند در این بین، حسگرهای اکسید فلزی به علت ساخت آسان، هزینه کم، پاسخ سریع، حساسیت بالا و اندازه کوچک مورد مطالعه بیشتری قرار گرفته است.

اکسید تنگستن یکی از پرکاربردترین این اکسیدهای فلزی جهت حسگری گاز هیدروژن می‌باشد که می‌تواند آشکارسازی هیدروژن را به دو شکل تغییر مقاومت الکتریکی و تغییر رنگ موسوم به گازو کرومیک نشان دهد. اکسید تنگستن در شکل‌های مختلفی از جمله فیلم، نانومیله و نانوالیاف جهت حسگری الکتریکی گاز هیدروژن مطالعه شده است اما حسگرهای الکتریکی خطر ایجاد جرقه و انفجار حین استفاده را دارند؛ بنابراین کاربرد عملی آنها برای گاز هیدروژن نیازمند احتیاط و دقت است به همین خاطر در پژوهش حاضر حسگری گازو کرومیک اکسید تنگستن که روشی ایمن تر است مورد بررسی قرار گرفت.

پاسخ سریع حسگرهای گازو کرومیک مستلزم استفاده از کاتالیستی از جنس فلزات نجیب نظیر Pt، Pd و بر روی سطح ماده حسگر است تا به واسطه آن

### ۲- تجربیات

#### ۲-۱ سنتز سل پروکسوپلی تنگستیک اسید (PPTA)

جهت تهیه نانوالیاف اکسید تنگستن ابتدا سل پروکسوپلی تنگستیک (PPTA) مطابق روش کدو تهیه شد. بدین صورت که ابتدا سیم تنگستن (خالص) خرد شده سپس طی چندین مرحله با آب و صابون، استون، اتانول، حمام اولتراسونیک و آب دی یونیزه شست و شو می‌شود تا از هرگونه آلودگی زدوده شده و در آخر خشک می‌گردد.  $20\text{ ml}$  آب اکسیژنه ( $30\%$  درصد مرک) به  $5\text{ g}$  سیم تنگستن خرد شده



جدول ۱: مشخصات محلول‌های الکترورسی نمونه ۲،۱ و ۳

نمونه	PVP MW (kDa)	PPTA/Ethanol(v/v)	PVP/(Ethanol+PPTA) (g/ml)
۱	۲۹	0,6/3	0,27
۲	۱۳۰۰	1,8/1,8	0,06
۳	۲۹	2,1/1,4	0,18

افزوده، در محیط تاریک با دمای  $23^{\circ}\text{C}$ – $20^{\circ}\text{C}$  روی همزن مغناطیسی قرار داده شد.

تا آرام آرام تنگستن در آب اکسیژنه حل شود. پس از حل شدن کامل تنگستن، به منظور حذف آب اکسیژنه واکنش ن داده در محلول، یک سیسم پلاتینی به مدت یک ساعت درون محلول قرار می‌گیرد.

۲-۵ مشخصه یابی جهت بررسی مورفولوژی و ساختار سطحی نانوالیاف قبل و بعد از عملیات کلسینه کردن از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM (Philips, XL30) استفاده شد و همچنین FTIR (Hartmann & Braun, MB Series BOMEM) برای شناسایی گروه‌های عاملی و ترکیب شیمیایی استفاده شدند.

پلاتین موجب تجزیه آب اکسیژنه به آب و اکسیژن می‌شود. سپس سیسم پلاتینی را در آورده، ۲۰ ml اتانول خالص (مرک) در دمای  $80^{\circ}\text{C}$  به سل اضافه شد و پس از تغییر رنگ سل از شیری به زرد روشن سل را صاف کرده و در یخچال با دمای  $4^{\circ}\text{C}$ – $2^{\circ}\text{C}$  نگهداری کردیم.

۲-۶ تست گاز و کرومیک وب نانوالیاف اکسید تنگستن

از آنجایی که با افزودن اتانول در دمای  $80^{\circ}\text{C}$  آب سل تبخیر شده و به تبع آن هنگام فرایند الکترورسی گرفتگی سوزن داشتیم به همین علت در فرایند سنتز سل نمونه ۱ و ۲ این مرحله را اجرا نکرده و تنها برای سل نمونه ۳ اتانول در دمای  $80^{\circ}\text{C}$  اضافه شد. حذف این مرحله صرفاً راهکاری برای الکترورسی بهتر بود.

جهت بررسی خاصیت گاز و کرومیک نانوالیاف اکسید تنگستن،  $0,3\text{g}$  از هر نمونه نانوالیاف را روی لام قرار داده، سپس جهت فعال کردن سطح نمونه‌ها در برابر گاز هیدروژن،  $1\text{ml}$  محلول  $0,2\text{g/l}$   $\text{PdCl}_2$  بر روی هر کدام از نمونه‌ها چکانده شد. هر سه نمونه با هم داخل سل فولادی قرار گرفته و به مدت ۶ دقیقه در معرض جریان گاز هیدروژن آرگون  $90-10$  درصد قرار گرفتند.

۲-۲ تهیه محلول الکترورسی

سپس به کمک دوربین عکاسی در حالیکه نمونه‌ها داخل سل در حال رنگی شدن بودند از آنها عکس گرفته شد.

تهیه محلول‌های الکترورسی بدین ترتیب صورت گرفت که: اتانول خالص (مرک) به عنوان حلال و سل را به نسبت‌های درج شده در جدول ۱ با یکدیگر مخلوط کرده سپس به صورت تدریجی پلیمر PVP با وزن مولکولی درج شده در جدول ۱ به آن اضافه شد و تا بدست آمدن یک محلول کاملاً یکنواخت روی استیرر و در دمای محیط همزده شد. (برای اینکه بتوانیم سه قطرمتنوع از نانوالیاف اکسید تنگستن تهیه کنیم مجبور به استفاده از PVP با دو وزن مولکولی مختلف شدیم.

۳- نتایج و بحث

۳-۲ الکترورسی

۳-۱ مشخصه یابی نانوالیاف

تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نانوالیاف PPTA-PVP به ترتیب متوسط قطر  $205$ ،  $199$ ، و  $755$  نانومتر را برای نمونه‌های A، B و C نشان می‌دهد.

محلول‌های الکترورسی آماده شده را در سرنگ‌های پلاستیکی ۵ میلی لیتری با گیج ۲۳ ریخته سپس آن را در جایگاه پمپ تغذیه قرار داده و هر محلول به مدت ۱۰ ساعت بر ورقه آلومینیومی روی جمع کننده چرخان (با سرعت  $100\text{ rpm}$ ) با شرایط درج شده در جدول ۲ الکترورسی شد.

۴-۲ کلسینه کردن

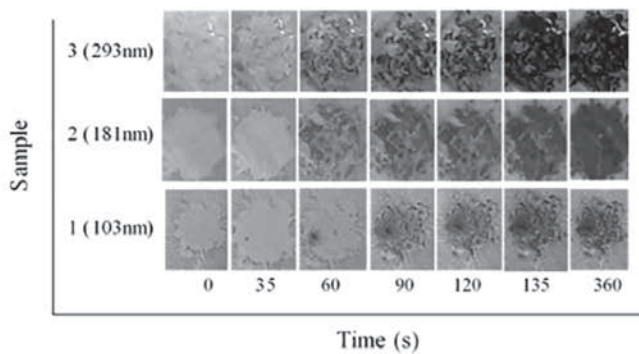
همانطور که ملاحظه می‌شود هر سه لیف مورفولوژی یکنواخت و بدون دانه دارند. تصاویر SEM نانوالیاف A، B و C بعد از کلسینه کردن به ترتیب در شکل ۱-۱ F.E.D آمده‌است. همان طور که مشاهده می‌شود پس از کلسینه کردن و حذف PVP قطر نانوالیاف کاهش یافته و سطح صاف نانوالیاف کامپوزیتی به صورت غیرصاف و دانه دانه تبدیل شده‌است. بدین ترتیب قطرمتوسط نانوالیاف به ترتیب به  $103$ ،  $182$  و  $293$  نانومتر کاهش یافته است.

وب‌های کامپوزیتی تهیه شده پس از افزایش دما با نرخ ۵ درجه سلسیوس بر دقیقه در دمای  $500$  درجه سلسیوس به مدت ۲ ساعت در هوا توسط کوره‌ی دما بالا

شکل ۲ طیف FTIR PVP و نانوالیاف نمونه ۲ قبل و بعد از کلسینه کردن را نشان می‌دهد. همان طور که طیف a نشان می‌دهد پیک‌های مشخصی PVP در

جدول ۲: شرایط الکترورسی نمونه ۲،۱ و ۳

نمونه	ولتاژ (kV)	نرخ تغذیه (ml/h)	فاصله نازل تا جمع کننده (cm)
1	19	0,3	16
2	17	0,4	16
3	20	0,8	16



شکل ۳- تغییرات رنگ نانوالیاف اکسید تنگستن در مجاورت گاز هیدروژن ۱۰ درصد برحسب زمان

پیک‌های مشخصه مربوط به PPTA هستند. لازم به ذکر است که طیف a و b نسبت به پیک  $SP^3$  C-H نرمالایز شده‌اند. طیف FTIR نانوالیاف کامپوزیتی-PPTA-PVP پس از کلسینه شدن (شکل c-۲) تنها پیک پهن و شدیدی در عدد موجی  $806\text{ cm}^{-1}$  را نشان می‌دهد. عدم حضور پیک‌های مشخصه PVP پس از کلسینه کردن حاکی از حذف کامل PVP از ساختار نانوالیاف مرکب بوده و مشاهده پیک مشخصه اکسید تنگستن کریستالی در عدد موجی  $806\text{ cm}^{-1}$  (ارتعاشات کششی (O-W-O) نشان از تشکیل اکسید تنگستن خالص از PPTA است.

### ۲-۳ بررسی خاصیت گازوکرومیک نانوالیاف

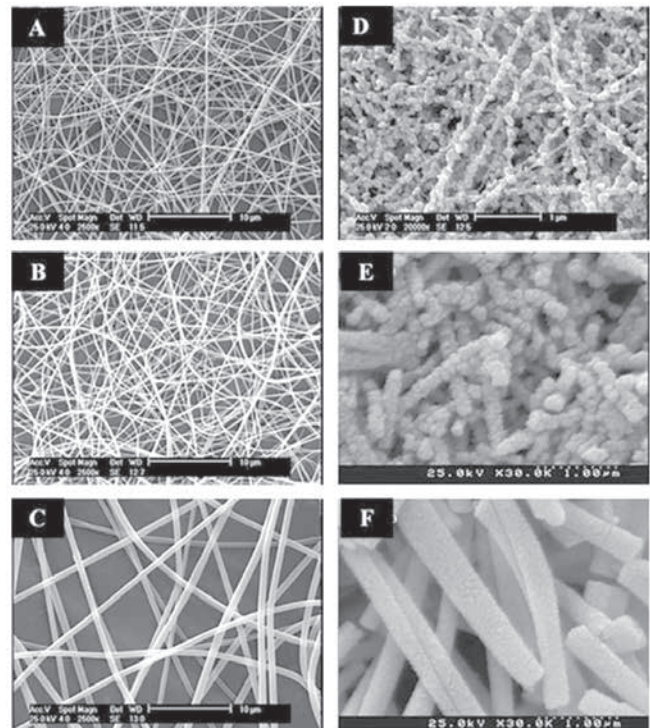
شکل ۳ تصاویر تغییر رنگ سه نمونه نانوالیاف اکسید تنگستن با قطرهای مختلف در مجاورت گاز هیدروژن ۱۰ درصد با توجه به مدت زمان در معرض گاز قرار گرفتن نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که هر سه نمونه نانوالیاف در مجاورت گاز هیدروژن ۱۰ درصد از ته زرد به آبی تغییر رنگ دادند اما عمق رنگی این سه نمونه نانوالیاف با قطرهای مختلف کاملاً با یکدیگر متفاوت می‌باشد و نمونه ۱ با میانگین قطر در حدود  $103\text{ nm}$  نانومتر زودتر از دو نمونه دیگر به گاز هیدروژن ۱۰ درصد واکنش نشان داد (در ثانیه ۳۵ نقطه آبی رنگی روی آن ظاهر شد.

### ۴- نتیجه‌گیری

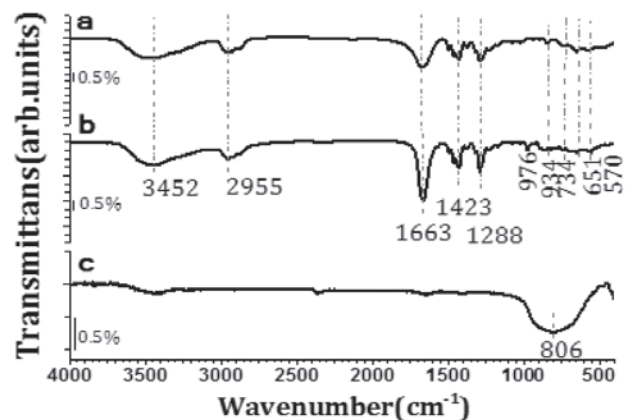
نانوالیاف اکسید تنگستن با متوسط قطر  $103\text{ nm}$ ،  $182\text{ nm}$  و  $293\text{ nm}$  نانومتر به روش الکتروریسی تهیه گردید. این نانوالیاف قابلیت تشخیص گاز هیدروژن ۱۰ درصد پس از زمان حدود ۱ دقیقه با تغییر رنگ به آبی را دارند.

### پی‌نوشت

- ۱- دانشکده مهندسی نساجی دانشگاه صنعتی امیرکبیر
- ۲- دانشکده مهندسی نساجی دانشگاه صنعتی امیرکبیر
- ۳- دانشکده مهندسی نساجی دانشگاه صنعتی اصفهان
- ۴- دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی اصفهان



شکل ۱- تصاویر SEM نانوالیاف PPTA-PVP (A، B و C قبل از کلسینه کردن) و نانوالیاف اکسید تنگستن (D، E و F بعد از کلسینه کردن)



شکل ۲- طیف FT-IR (a) پودر PVP (b) نانوالیاف PVP-PPTA (c) نانوالیاف اکسید تنگستن نمونه ۲

عددهای موجی  $3452\text{ cm}^{-1}$  (O-H)،  $2955\text{ cm}^{-1}$  (C-H)،  $1663\text{ cm}^{-1}$  (C=O)،  $1423\text{ cm}^{-1}$  (C-N)،  $1288\text{ cm}^{-1}$  (C-O)،  $976\text{ cm}^{-1}$  (C-H)،  $934\text{ cm}^{-1}$  (C-H)،  $806\text{ cm}^{-1}$  (O-W-O)،  $734\text{ cm}^{-1}$  (C-H)،  $651\text{ cm}^{-1}$  (C-H)،  $570\text{ cm}^{-1}$  (C-H) می‌باشند.

همانطور که مشاهده می‌شود طیف b (نانوالیاف کامپوزیتی PPTA - PVP قبل از کلسینه کردن) حاوی تمام پیک‌های مشخصه PVP بوده و به علاوه پیک‌هایی در عدد موجی  $976\text{ cm}^{-1}$  (ارتعاشات کششی W=O خارجی) و چند پیک در محدوده  $610-820\text{ cm}^{-1}$  (ارتعاشات کششی W-O-W) دارد که