الیاف

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

فاطمه توکلی فروشانی[1] | هژیر بهرامی[1] | حسین توانایی[2] | مهدی رنجبر[2]

**چکیده**

**در این پژوهش خاصیت گازوکرومیک نانوالیاف اکسید تنگستن جهت حسگری گاز هیدروژن بررسی شده است. در ابتدا پیش ماده تنگستنی پروکسوپلی‌تنگستیک‌اسید (PPTA) با دستور کودو سنتز شد. سپس با پلیمرکمکی پلی‌وینیل‌پیرولیدون (PVP) و حلال اتانول ریسندگی الکتروستاتیکی گردید. سرانجام با عملیات کلسینه کردن در دمای ۵۰۰°C با نرخ ۵°C/min پلیمر کمکی حذف و سه نمونه نانوالیاف اکسیدتنگستن با قطر متوسط ۱۰۳، ۱۸۲ و ۲۹۳ نانومتر متشکل از دانه‌های به هم پیوسته تهیه گردید.**

**نتایج بررسی خاصیت گازوکرومیک نشان می‌دهد وب نانوالیاف اکسیدتنگستن پس از گذشت حدود ۱ دقیقه در مقابل گاز هیدروژن- آرگون (۹۰-۱۰) از بی‌رنگ به آبی تغییر رنگ می‌دهد.**

## ۱- مقدمه

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. تا به 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 قرارگرفته است.

اکسیدتنگستن یکی از پرکاربردترین این اکسیدهای فلزی جهت حسگری گاز هیدروژن می‌باشد که می‌تواند آشکارسازی هیدروژن را به دو شکل تغییر مقاومت الکتریکیو تغییر رنگ موسوم به گازوکرومیک نشان دهد. اکسیدتنگستن در شکل‌های مختلفی از جمله ی فیلم، نانومیله و نانوالیاف جهت حسگری الکتریکی گاز هیدروژن مطالعه شده‌است 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 گازوکرومیک اکسیدتنگستن که روشی ایمن‌تر است مورد بررسی قرار گرفت.

پاسخ سریع حسگرهای گازوکرومیک مستلزم استفاده از کاتالیستی از جنس فلزات نجیب نظیر Pt، Pd و برروی سطح ماده حسگر است تا به واسطه آن 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 غیرگران 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 شده‌است.

در پژوهش حاضر برای اولین بار بررسی خاصیت گازوکرومیک نانوالیاف اکسید تنگستن در دمای محیط جهت حسگری گاز هیدروژن انتخاب شد و اثر قطر نانوالیاف بر تغییر رنگ گازوکرومیک مورد ارزیابی قرار گرفت.

## ۲- تجربیات

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

جهت تهیه نانوالیاف اکسید تنگستن ابتدا سُل پروکسوپلی‌تنگستیک (PPTA) مطابق روش کودو 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 شست‌وشو می‌شود تا از هرگونه آلودگی زدوده شده و در آخر خشک می‌گردد. ۲۰ml آب اکسیژنه (۳۰درصد مرک) به ۵g سیم تنگستن خرد شده افزوده، در محیط تاریک با دمای ۲۰°C-۲۳ 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 نداده در محلول، یک سیم پلاتینی به مدت یک

MIRTEC
www.mirtecdps.com

جدول ۱: مشخصات محلول‌های الکتروریسی نمونه ۱، ۲ 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 |

جدول ۲: شرایط الکتروریسی نمونه ۱، ۲ 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 |

ساعت درون محلول قرار می‌گیرد.

پلاتین موجب تجزیه آب اکسیژنه به آب و اکسیژن می‌شود. سپس سیم پلاتینی را درآورده، ۲۰ml اتانول خالص (مرک) در دمای ۸۰°C به سل اضافه شد و پس از تغییر رنگ سُل از شیری به زرد روشن سُل را صاف کرده و در یخچال با دمای ۴°C-۲ نگهداری کردیم.

از آنجایی‌که با افزودن اتانول در دمای ۸۰°C، آب سُل تبخیر شده و به تبع آن هنگام فرایند الکتروریسی گرفتگی سوزن داشتیم به همین علت در فرایند سنتز سُل نمونه ۱ و ۲ این مرحله را اجرا نکرده و تنها برای سُل نمونه ۳ اتانول در دمای ۸۰°C اضافه شد. حذف این مرحله صرفاً راهکاری برای الکتروریسی بهتر بود.

**۲-۲- تهیه محلول الکتروریسی**

تهیه محلول‌های الکتروریسی بدین ترتیب صورت گرفت که؛ اتانول خالص(مرک) به عنوان حلال و سُل 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 اضافه‌شد و تا بدست آمدن یک محلول کاملاً یکنواخت روی استیرر و در دمای محیط همزده شد. (برای اینکه بتوانیم سه قطرمتنوع از نانوالیاف اکسیدتنگستن تهیه کنیم مجبور به استفاده از PVP با دو وزن مولکولی مختلف شدیم.)

**۲-۳- الکتروریسی**

محلول‌های الکتروریسی آماده شده را در سرنگ‌های پلاستیکی ۵ میلی‌لیتری 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 rpm ۱۰۰) با شرایط درج شده در جدول ۲ الکتروریسی شد.

**۲-٤- کلسینه کردن**

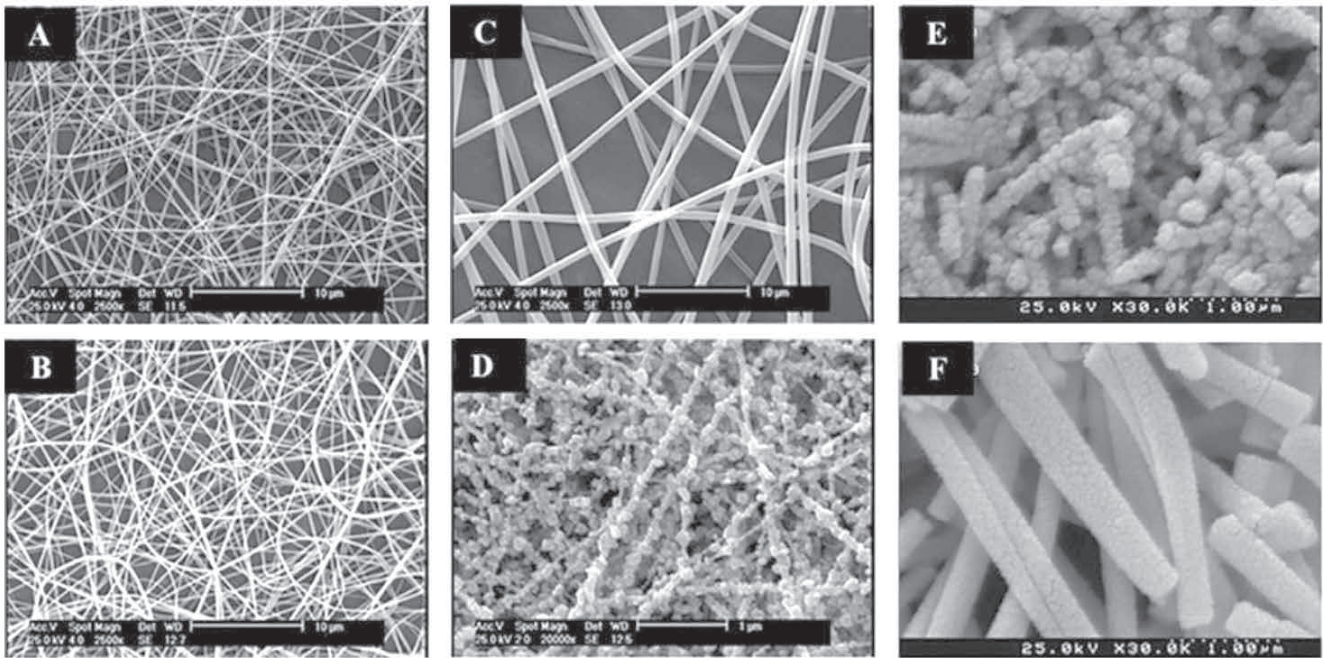
وب‌های کامپوزیتی تهیه شده پس از افزایش دما با نرخ ۵ درجه سلسیوس بردقیقه در دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس به مدت ۲ ساعت در هوا توسط کورهی دما بالا (Exciton, EX.1200-2L) کلسینه شدند.

**۲-۵- مشخصه‌یابی**

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

**۲-٦- تست گازوکرومیک وب نانوالیاف اکسیدتنگستن**

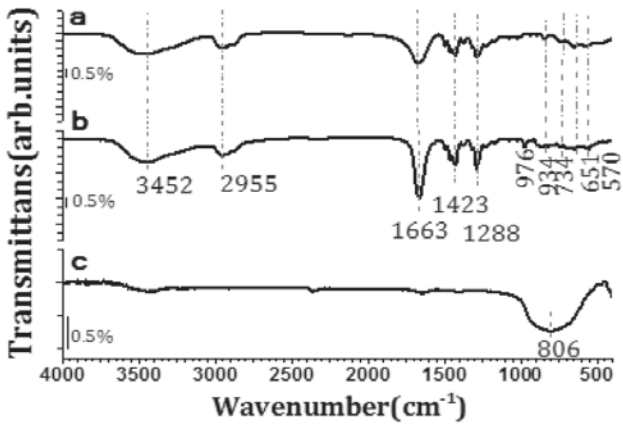
جهت بررسی خاصیت گازوکرومیک نانوالیاف اکسید تنگستن، ۰/۰۳g از هر




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



MIR TEC
www.mirtecdps.com




**شکل ۲: طیف a FT-IR b PVP پودر) نانوالیاف PVP-PPTA c) نانوالیاف اکسیدتنگستن نمونه ۲**

نمونه نانوالیاف را روی لام قرار داده، سپس جهت فعال کردن سطح نمونه‌ها در برابر گاز هیدروژن، ۰/۱ml محلول $PdCl_2$ g/l ۰/۲ بر روی هرکدام از نمونه‌ها چکانده شد. هرسه نمونه باهم داخل سِل فولادی قرارگرفته و به مدت ۶ دقیقه در معرض جریان گاز هیدروژن–آرگون ۱۰–۹۰ درصد قرار گرفتند.

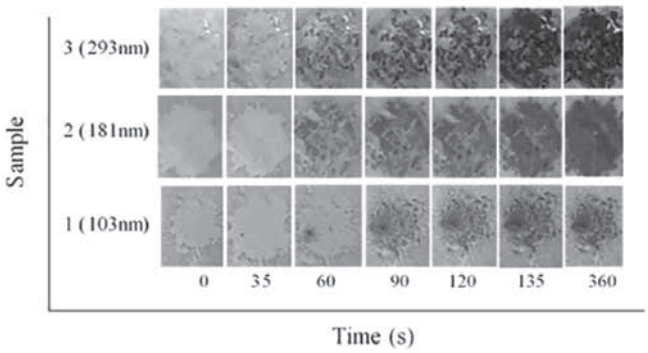
سپس به کمک دوربین عکاسی درحالی‌که نمونه‌ها داخل سِل در حال رنگی شدن بودند از آنها عکس گرفته‌شد.

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- مشخصه یابی نانوالیاف

تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نانوالیاف PPTA-PVP به ترتیب متوسط قطر ۱۹۹، ۲۰۵ و ۷۵۵ نانومتر را برای نمونه‌های A، B و C نشان می‌دهد.

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– F,E,D آمده‌است. همان‌طور که مشاهده می‌شود پس از کلسینه کردن و حذف PVP قطر نانوالیاف کاهش یافته و سطح صاف نانوالیاف




**شکل۳: تغییرات رنگ نانوالیاف اکسید تنگستن در مجاورت گاز هیدروژن ۱۰ درصد برحسب زمان**

کامپوزیتی به‌صورت غیرصاف و دانه دانه تبدیل شده‌است. بدین ترتیب قطرمتوسط نانوالیاف به ترتیب به ۱۰۳، ۱۸۲ و ۲۹۳ نانومتر کاهش یافته است.

شکل ۲ طیف FTIR PVP و نانوالیاف نمونه ۲ قبل و بعد از کلسینه کردن را نشان می‌دهد.

همان‌طور که طیف a نشان می‌دهد پیک‌های مشخصی PVP در عددهای موجی $cm^{-1}$ ۳۴۵۲ (O–H–آب)، $cm^{-1}$ ۲۹۵۵ (C-H کششی غیرمتقارن $SP^3$)، ۱۶۶۳ (C=O آمیدی)، $cm^{-1}$ ۱۴۲۳ (C–H خمشی گروه‌های متیلنی)، $cm^{-1}$ ۱۲۲۸ (C–N)، $cm^{-1}$ ۹۳۴ (C–C)، $cm^{-1}$ ۷۳۴ (C–C زنجیر)، $cm^{-1}$ ۶۵۱ و ۵۷۰ N–C=O) خمشی) می‌باشند.

همانطورکه مشاهده می‌شود طیف b (نانوالیاف کامپوزیتی PVP - PPTA قبل از کلسینه کردن) حاوی تمام پیک‌های مشخصه PVP بوده و به‌علاوه پیک‌هایی در عدد موجی $cm^{-1}$ ۹۷۶ (ارتعاشات کششی W=O خارجی) و چند پیک در محدوده $cm^{-1}$ ۶۱۰–۸۲۰ (ارتعاشات کششی W–O–W ) دارد که پیک‌های مشخصه مربوط به PPTA هستند. لازم به ذکر است که طیف a و b نسبت به پیک C-H $SP^3$ نرمالایز شده‌اند.

طیف FTIR نانوالیاف کامپوزیتی PPTA-PVP پس از کلسینه شدن (شکل ۲–c) تنها پیک پهن و شدیدی در عددموجی $cm^{-1}$ ۸۰۶ 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 اکسیدتنگستن کریستالی در عددموجی $cm^{-1}$ ۸۰۶ (ارتعاشات کششی O-W-O) نشان از تشکیل اکسیدتنگستن خالص از PPTA است.

#### ۳-۲- بررسی خاصیت گازوکرومیک نانو الیاف

شکل ۳ تصاویر تغییر رنگ سه نمونه نانوالیاف اکسیدتنگستن 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 کاملا با یکدیگر متفاوت می‌باشد و نمونه ۱ با میانگین قطر در حدود ۱۰۳ نانومتر زودتر از دو نمونی دیگر به گاز هیدروژن ۱۰ درصد واکنش نشان داد (در ثانیه م ۳۵ نقطه آبی رنگی روی آن ظاهر شد.)

### ٤- نتیجه‌گیری

نانوالیاف اکسید تنگستن با متوسط قطر ۱۰۳، ۱۸۲ و ۲۹۳ 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 اصفهان



MIRTEC
www.mirtecdps.com