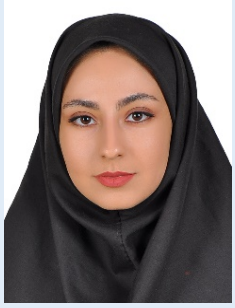
فصلنامه سرامیک ایران

اثر افزایش میزان آلومینیوم نیترات بر سنتز الیاف آلومینا به روش الکتروریسی

لیلا سهرابی کاشانی[۱]، هاجر قنبری[۲]*، حسین سرپولکی[۳]، مصطفی حسینعلی‌پور[۴]

[۱] دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران
[۲] استادیار، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران
[۳] استاد، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران
[۴] استاد، دانشکده مهندسی مکانیک، دانشگاه علم و صنعت ایران



نویسنده اول :
مهندس لیلا سهرابی کاشانی
نویسنده مسئول:
دکتر هاجر قنبری
دانشگاه علم و صنعت ایران
hajar_ghanbari@iust.ac.ir

نوع مقاله: پژوهشی
صفحه‌های: ۴۸ تا ۵۸
شاپا چاپی: ۱۷۳۵-۳۳۵۱
شاپا الکترونیکی: ۲۷۸۳-۳۰۹۷
زبان نشریه: فارسی
دسترس‌پذیر در نشانی:
www.JICERS.ir

تاریخ دریافت:
۱۴۰۳/۰۷/۲۴
تاریخ پذیرش:
۱۴۰۳/۱۰/۰۹

DOR: 20.1001.1.17353351.1403.20.0.5.5

چکیده: *الیاف آلومینایی، یکی از مهم‌ترین و پرکاربردترین الیاف سرامیکی به حساب می‌آیند. به دلیل نسبت سطح به حجم بالای نانوالیاف، از نانوالیاف آلومینا می‌توان به‌عنوان پایه کاتالیست استفاده کرد. تولید الیاف سرامیکی با استفاده از روش الکتروریسی همچنان به‌عنوان موضوعی چالش‌برانگیز باقی مانده است. هدف از انجام این پژوهش، استفاده از آلومینیم نیترات به‌عنوان پیش‌ماده‌ی در دسترس و ارزان‌قیمت برای دستیابی به نانوالیاف آلومینا با بالاترین نسبت پیش‌ماده سرامیکی: پلیمری در محلول ریسندگی است. در پژوهش حاضر، محلول پلی‌وینیل پیرولیدون با نسبت‌های مختلفی از محلول آلومینیم نیترات مخلوط شد تا قابلیت الکتروریسی آن‌ها بررسی شود. برای این منظور، نسبت وزنی آلومینیم نیترات به پلی‌وینیل پیرولیدون در محلول الکتروریسی از ۰/۵ تا ۲ افزایش یافت و قابلیت انجام الکتروریسی آن‌ها ارزیابی شد. بیش‌ترین نسبت وزنی آلومینیم نیترات به پلیمر در محلول که فرآیند الکتروریسی را با اختلال مواجه نکرد، ۱:۱ بود و فرآیند الکتروریسی با ولتاژ ۱۷ kV، نرخ تغذیه‌ی ۱ ml/h و فاصله‌ی ۱۲ cm بین سوزن تا جمع‌کننده انجام شد. در نهایت، نمد الیافی که دارای بیش‌ترین میزان آلومینیم نیترات بود، پس از خشک‌شدن، در دمای ۹۵۰°C کلسینه شد. الیاف به کمک میکروسکوپ الکترونی روبشی، پراش پرتو ایکس و طیف‌سنجی تبدیل فوریه فروسرخ مشخصه‌یابی شد. نتایج حاصل از پراش پرتو ایکس نشان داد که فاز الیاف آلومینا پس از عملیات حرارتی، گاما آلومینا است. تصاویر ریزساختاری حاصل از میکروسکوپ الکترونی روبشی نشان داد که الیاف ریسیده‌شده قبل از عملیات حرارتی از پیوستگی خوبی برخوردار است و گره‌ای در آن‌ها مشاهده نمی‌شود؛ گرچه پس از عملیات حرارتی، خردشدگی و کاهش پیوستگی در الیاف مشاهده می‌شود و قطر الیاف از حدود ۵۰۰ نانومتر به زیر ۳۰۰ نانومتر رسیده است. همچنین، نتایج حاصل از طیف‌سنجی فروسرخ الیاف نشان داد که باوجود کاهش شدت پیک‌های مربوط به گروه‌های عاملی پلی‌وینیل پیرولیدون پس از عملیات حرارتی تا دمای ۹۵۰ درجه سانتی‌گراد، برخی پیک‌های مرتبط با کربن حذف نشده‌اند.*

کلمات کلیدی: *: الیاف، الکتروریسی، آلومینا، پلی‌وینیل پیرولیدون، آلومینیوم نیترات.*

۱- مقدمه

گاز طبیعی (که متان جزء اصلی آن است) به دلیل فراوانی زیاد و گرمای احتراق بالا، یک منبع انرژی قابل‌توجه است. بااین‌حال، انتشار گازهای گلخانه‌ای از احتراق معمولی همراه با شعله، اثرات مضری بر محیط‌زیست و سلامت انسان دارد. احتراق کاتالیستی گاز طبیعی، به‌عنوان یکی از امیدوارکننده‌ترین روش‌های جایگزین احتراق با شعله مطرح است. وجود کاتالیست‌ها، اکسیداسیون

کامل متان را در دماهای بسیارپایین‌تر، ممکن می‌سازد، به‌طوری که می‌توان تا حد زیادی از ایجاد آلاینده‌ها جلوگیری کرد [۱-۳].
با توجه به هدف تشدید فرآیند در صنایع شیمیایی، چندین شکل جدید برای ساختارهای پایه کاتالیست علاوه‌بر مواردی مانند گلوله‌ها و ساختار لانه‌زنبوری در دهه‌های اخیر توسعه یافته‌اند که مهم‌ترین آن‌ها، الیاف است. برای کاربردهای کاتالیستی، نسبت سطح به حجم بالا و کسر بالای حفره‌های خالی ارائه‌شده توسط این ساختارها می‌تواند سودمند باشد. براساس روش آماده‌سازی، بسترهای الیافی را می‌توان در هندسه‌های مختلف نصب کرد [۴].
نانوالیاف اکسیدی به‌طور طبیعی پایه کاتالیست‌های خوبی برای سامانه‌های کاتالیستی مختلف هستند؛ به‌ویژه آن‌هایی که مبتنی‌بر نانوذرات فلزی هستند، زیرا ویژگی‌های منحصربه‌فردی را ارائه می‌کنند؛ از جمله الف) سطح ویژه بزرگ، ب) تخلخل بالا و منافذ کاملاً قابل دسترس روی/داخل نانوالیاف برای بهبود مؤثر سینتیک انتقال و ج) توانایی محافظت از نانوذرات کاتالیستی در برابر غیرفعال‌شدن ناشی از تجمع. با بهره‌مندی از قطر کوچک لیف، سطح ویژه بزرگ، منافذ به‌هم‌پیوسته، حصیر (نمد)[1] شکل‌گرفته از نانوالیاف دوبعدی می‌تواند به‌عنوان یک قالب کاتالیستی یا فیلتر چندمنظوره برای جداسازی و تصفیه استفاده شود [۵].
گاما آلومینا (γ-Al_2O_3)، یکی از پرکاربردترین مواد در کاتالیست‌های تجاری است که به دلیل سطح ویژه بالا و پایداری حرارتی نسبتاًبالا، یک پایه کاتالیست موثر برای فلزات پایه و نجیب در بسیاری از کاربردهای مختلف است [۶]. الیاف گاما آلومینا با ویژگی‌هایی نظیر سطح ویژه بسیاربالا و عملکرد جذب قوی، می‌تواند در حذف آلاینده‌ها یا پایه کاتالیست‌های صنعتی استفاده شود.
برخی از کاربردهای مهم محیطزیستی نانوالیاف آلومینا در حوزه حفظ محیطزیست عبارت است از: پایه کاتالیست احتراق به‌منظور جلوگیری از تولید آلاینده‌های مضر، حذف آلاینده‌های آب و هوا، ذخیره‌ی انرژی، دیرگداز و عایق حرارتی [۷]. آمفوتریسم، پایداری شیمیایی، پایداری دما بالا و جذب سطحی بالای ناشی از سطح ویژه زیاد پلی‌مورف‌های شبه‌پایدار (γ، η، δ، θ و χ)، از جمله خواصی است که از آلومینا در صنایع تصفیه آب، کاتالیست و انرژی، یک ماده منحصربه‌فرد ساخته است. در دهه‌های اخیر، ساخت الیاف نازک آلومینایی، با توجه به شکل هندسی خاص و کاربرد وسیع‌شان توجه زیادی به خود جلب کرده است [۸].
از میان روش‌های تولید نانوالیاف، بهترین روش، الکتروریسی است که در کاربردها به‌عنوان رایج‌ترین روش، مورد استفاده قرار می‌گیرد. در این روش، یک میدان الکترواستاتیک به یک سیال رسانا که معمولاً محلول پلیمری است، اعمال می‌شود. هنگامی که این میدان الکترواستاتیک به اندازه کافی قوی باشد که بر کشش سطحی سیال غلبه کند، قطره در نوک سوزن ناپایدار می‌شود و یک جت کوچک به بیرون پرتاب می‌شود. جت، جمع‌آوری می‌شود و ازاین‌طریق، الیاف به دست می‌آید [۸].
روش الکتروریسی شامل یک منبع باردار با یک پیش‌ماده ویسکوز و یک تارگت متصل به زمین است که در معرض ولتاژ بالا قرار می‌گیرند. وقتی سیال باردار از سرنگ توزیع می‌شود، جاذبه به سمت تارگت با بار مخالف، سبب ایجاد جت می‌شود. اگر ولتاژ اعمالی بر کشش سطحی سیال غلبه کند، یک مخروط تیلور به وجود آمده و سیال به‌صورت طناب‌وار به سمت تارگت کشیده می‌شود. عوامل متعددی بر تشکیل الیاف حین الکتروریسی تاثیرگذارند. مرور گزارش‌ها نشان می‌دهد که ویسکوزیته سیال، ولتاژ، فاصله بین تارگت و سرنگ و همچنین غلظت پیش‌ماده، خصوصیات الیاف را تغییر می‌دهند [۹]. هنگامی که جت باردار در طی فرایند الکتروریسی از مخروط تیلور فوران می‌کند، ابتدا در مسیر خط مستقیم حرکت می‌کند. جت سیال در ادامه حرکت خود به علت پدیده ناپایداری خمشی در یک مسیر پیچیده خم می‌شود و در اثر نیروهای الکتریکی کشیده و نازک‌تر می‌شود. این حرکت پرپیچ و خم ناشی از برهم‌کنش عوامل مختلفی مانند ویسکوزیته محلول، کشش سطحی، نرخ تبخیر حلال، رسانایی الکتریکی محلول، نیروهای الکترواستاتیک، اصطکاک هوا و گرانش است. نرخ لایه‌نشانی الیاف با تشکیل اولین لایه نازک از الیاف روی سطح جمع‌کننده اندکی کاهش پیدا می‌کند. باردارشدن موضعی جمع‌کننده نیز حرکت نامنظم جت پلیمری در نزدیکی سطح را افزایش می‌دهد [۱۰].
بیش‌تر گزارش‌های موجود، در مورد الکتروریسی پلیمرهاست؛ درحالی‌که رفتارالکتروریسی الیاف سرامیکی مشابه با پلیمرهای آلی نیست. علاقه فزاینده‌ای به سنتز نانوالیاف سرامیکی وجود دارد که به دلیل امکان ترکیب هم‌زمان خواص الکتریکی، کاتالیستی و سطح ویژه است. سنتز این الیاف نیازمند حذف ماده پلیمری است که ممکن است منجر به آسیب به مورفولوژی الیاف شود [۹].

[1] mat

عوامل بسیارزیادی از جمله ویسکوزیته و رسانایی محلول، نرخ تبخیر حلال، ولتاژ، نرخ تغذیه، فاصله بین نازل تا جمع‌کننده و ... بر این فرآیند پیچیده تاثیرگذار است [۱۰، ۱۱]. علاوه‌بر موارد ذکرشده، نسبت پیش‌ماده سرامیکی به پلیمری در محلول نقش بسزایی در قابلیت الکتروریسی آن ایفا می‌کند که کم‌تر بررسی شده است. هرچه این نسبت بیش‌تر باشد، الیاف از پیوستگی، استحکام و نرخ تولید بالاتری برخوردار است [۷]، اگرچه میزان پلیمر را نمی‌توان به‌طور قابل‌توجهی کاهش داد زیرا در روش الکتروریسی آنچه باعث تشکیل الیاف می‌شود، حضور زنجیره‌های طویل پلیمری و ویسکوزیته مناسب محلول است [۱۲]. مطالعات کمی به‌صورت مستقیم این نسبت را مورد مطالعه و مقایسه قرار داده‌اند که یکی از آن‌ها پژوهش پندا[1] و راماکریشنا [۱۳] است که در آن الکتروریسی سه نسبت ۱۰٪، ۵۰٪ و ۱۰۰٪ نمک آلومینیوم (آلومنیوم نیترات و آلومینیوم استات) به پلیمر (PVA و PEO) بررسی شده است. بنابراین، متغیر اصلی در این پژوهش، نسبت پیش‌ساز آلومینا (آلومینیم نیترات) به پلیمر (پلی‌وینیل پیرولیدون) انتخاب شده است.

عبدالله و همکاران [۱۴] از آلومینیوم ایزوپروپوکساید و پلی‌وینیل پیرولیدون (PVP) برای تولید الیاف آلومینا به روش الکتروریسی استفاده کردند. آن‌ها محلول پلیمری را با غلظت‌های مختلف تهیه کردند و مورفولوژی الیاف تولیدشده را با یکدیگر مقایسه کردند. همچنین نرخ‌های مختلف تغذیه حین الکتروریسی را آزمایش کردند. گره[2]های تشکیل‌شده در نمونه الکتروریسی شده با غلظت ۶٪ و ۸٪ ورنی محلول پلیمری به علت ناکافی‌بودن نیروی ویسکوالاستیک، بسیارزیاد بوده است. اما الیاف تولیدشده با استفاده از محلول ۱۰٪ وزنی پلیمری، گره‌های کم‌تری داشت. با افزایش نرخ تغذیه از ۰/۰۳ به ۰/۰۵ میلی‌لیتر بر دقیقه، توزیع قطر الیاف، پهن‌تر شد. در پژوهشی که سانگ[3] و همکاران [۱۵] انجام دادند، الیاف آلومینا با استفاده از آلومینیوم نیترات و آلومینیوم ایزوپروپوکساید و سه پلیمر مختلف پلی‌وینیل الکل (PVA)، پلی‌وینیل پیرولیدون (PVP) و پلی‌وینیل بوتیرال (PVB) الکتروریسی شد. نتایج نشان داد که الیاف سنتزشده با PVA قطر یکنواخت‌تر، ساختار متراکم‌تر و استحکام مکانیکی بیش‌تری داشتند. الیاف تهیه‌شده با PVB سطح زبرتر، ساختار متخلخل‌تر و اندازه دانه کوچک‌تری داشتند و الیاف تهیه‌شده از PVP توزیع قطر غیریکنواخت‌تر، اندازه دانه بزرگ‌تر و مدول الاستیک بالاتری را از خود نشان دادند.

معمولا از آلکوکسیدهای فلزی که بسیارگران هستند، برای سنتز الیاف سرامیکی به روش الکتروریسی استفاده می‌شود. علاوه‌بر هزینه ساخت بالا، چالش جدی‌تر، تجزیه این مواد آلی در مرحله کلسیناسیون است که گاز زیادی تولید می‌کند و منجر به تردی الیاف، کاهش پیوستگی و خواص مکانیکی ضعیف آن‌ها می‌شود [۷]. بنابراین استفاده از پیش‌سازهای غیرآلی آلومینا اهمیت پیدا می‌کند. همه‌ی این موارد تولید الیاف سرامیکی با کیفیت بالا را با استفاده از الکتروریسی با چالش‌های جدی روبه‌رو می‌کند. در بیش‌تر پژوهش‌ها از ماده‌ی گران قیمت آلومینیم ایزوپروپوکساید برای سنتز الیاف آلومینا استفاده شده است [۶، ۱۶، ۱۷] و تعداد کم‌تری پیش‌ماده ارزان‌تر آلومینیوم نیترات یا آلومینیم کلرید را انتخاب کرده‌اند [۱۸، ۱۹]. طبق مطالعات انجام‌شده افزودن نمک به محلول پلیمری، می‌تواند تاثیر مثبت یا منفی بر فرآیند الکتروریسی داشته باشد [۲۰]. هدف از انجام این پژوهش، استفاده از آلومینیم نیترات برای سنتز الیاف آلومینا به روش الکتروریسی و دستیابی به بیش‌ترین نسبت پیش‌ماده سرامیکی به پیش‌ماده پلیمری در محلول الکتروریسی است. در پژوهش‌های محدودی نسبت وزنی‌های مختلف پیش‌ساز معدنی آلومینا در محلول الکتروریسی و امکان الکتروریسی آن‌ها مورد بررسی قرار گرفته است. در این پژوهش قابلیت الکتروریسی در نسبت‌های بالای آلومینیم نیترات به PVP بررسی و الیاف حاصل مشخصه‌یابی شدند.

۲- مواد و روش تحقیق

از آلومینیوم نیترات ۹ آبه (Samchun Chemicals)، پلی‌وینیل پیرولیدون (PVP K90) تولید شرکت BASF، اتانول و آب مقطر در این پژوهش استفاده شد.

محلول ۱۰٪ پلی‌وینیل پیرولیدون در آب و اتانول تهیه شد. برای این منظور، ۵ گرم PVP داخل ۱۳/۵ گرم آب و ۳۱/۵ گرم اتانول

[1] panda
[2] bead
[3] song

با استفاده از همزن مغناطیسی در دمای ۴۵ درجه سانتی‌گراد به مدت چهار ساعت حل شد. همچنین، محلول ۲۰٪ آلومینیم نیترات در آب نیز تهیه گردید. برای این منظور، ۲۳ گرم آلومینیوم نیترات ۹ آبه در ۲۷ گرم آب مقطر به مدت یک ساعت با استفاده از همزن مغناطیسی حل شد. سپس، محلول PVP و محلول آلومینیوم نیترات (AN) با نسبت‌های مختلف مطابق جدول ۱ با استفاده از همزن مغناطیسی تهیه شد تا قابلیت الکتروریسی آن بررسی شود. به‌طور مثال برای تهیه محلول الکتروریسی با نسبت ۱ $=\frac{AN}{PVP}$، ۵ گرم محلول آلومینیوم نیترات با ۱۰ گرم محلول PVP با استفاده از همرن مغناطیسی مخلوط شد.

فرآیند الکتروریسی با استفاده از دستگاه الکتروریسی مقیاس آزمایشگاهی ساخت شرکت فناوران نانومقیاس واقع در مرکز صنعتی‌سازی نانوفناوری کاربردی (ICAN) انجام شد.

برای انجام عملیات الکتروریسی، سرنگ با حجم پنج میلی‌لیتر از محلول مورد نظر پر شد و در دستگاه، تعبیه شد؛ به‌گونه‌ای که فاصله سر سوزن تا جمع‌کننده، ۱۲ سانتی‌متر بود. جمع‌کننده با فویل آلومینیومی پوشانده شد و نرخ تغذیه بین ۱–۰/۵ میلی‌لیتر بر ساعت تنظیم شد. ولتاژ، افزایش یافت تا جایی‌که عملیات ریسندگی انجام شد. قابلیت ریسندگی محلول‌های مختلف آزمایش شد و نتایج ثبت گردید.

پس از اتمام فرآیند الکتروریسی، نمونه‌ای که حاوی بیش‌ترین میزان آلومینیم نیترات بود (ANPVP)، به مدت شش ساعت در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد خشک شد و به‌منظور حذف پلیمر، با نرخ پنج درجه سانتی‌گراد بر دقیقه تا دمای ۹۵۰ درجه سانتی‌گراد حرارت داده شد و به مدت دو ساعت نیز در این دما ماند.

جدول ۱: نسبت‌های محلول‌های تهیه‌شده برای الکتروریسی

نسبت $\frac{AN}{PVP}$
۰/۵
۰/۷۵
۱
۱/۲۵
۱/۵
۱/۷۵
۲

۲–۱– مشخصه‌یابی

الیاف حاصل، قبل و بعد از عملیات حرارتی، با استفاده از روش‌های آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD)، طیف‌سنجی تبدیل فوریه فروسرخ (FTIR) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مشخصه‌یابی شد.

به‌منظور انجام آنالیز FTIR، از دستگاه SPECTRUM RX1، ساخت شرکت آمریکایی PERKINELMER، استفاده شد.

برای آنالیز XRD، از مد نرمال دستگاه D8ADVANCED ساخت شرکت آلمانی BRUKER استفاده شد. ولتاژ تحریک ۴۰ kV بود. اندازه گام $^{\circ}$۰/۰۴ و زمان گام ۰/۳۵ s بود.

تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی توسط دستگاه Tescan (Vega II XMU) ساخت کشور جمهوری چک گرفته شد. برای این منظور، الیاف توسط نقره پوشش‌دهی شدند.

۳– نتایج و بحث

۳–۱–قابلیت الکتروریسی‌شدن

جدول ۲ نتایج الکترورسی محلول‌های مختلف را نشان می‌دهد. قابلیت الکتروریسی در محدوده نرخ تغذیه بین ۱–۰/۵ میلی‌لیتر بر

ساعت و ولتاژ ۲۰-۱۰ کیلوولت مورد بررسی قرار گرفت. مشاهده شد که با افزایش میزان آلومینیوم نیترات تا نسبت وزنی ۱ به ۱، الکتروریسی قابل انجام بود، اما با افزایش میزان آلومینیوم نیترات بیش‌تر از این نسبت، فرآیند الکتروریسی مختل شد و الیاف روی جمع‌کننده نمی‌نشست. در مقاله‌ای که روی تاثیر افزودن نمک بر الکتروریسی غلتکی محلول‌های پلیمری آبی و غیرآبی بحث شد، دو پلیمر پلی‌یورتان (PU) و پلی‌اتیلن اکسید (PEO) مورد مطالعه قرار گرفت. PEO نیز همانند PVP یک پلیمر محلول در آب و غیریونی است. نتایج پژوهش آن‌ها نشان داد که تاثیر افزودن نمک بسته به نوع پلیمر و حلال می‌تواند مثبت یا منفی باشد [۲۰]. به‌طور مثال، در مطالعه‌ای درمورد نانوالیاف پلی‌یورتان، محققان دریافتند که افزودن نمک تعداد مخروط‌های تیلور را در سیستم الکتروریسی غلتکی[1] افزایش داده و سبب بهبود فرایند می‌شود [۲۱]. از طرفی، دائو و جیرساک[2] [۲۲] نشان دادند که افزودن نمک به محلول پلی‌وینیل الکل تعداد جت‌های الکتروریسی را کاهش داده و موجب افت فرآیند می‌شود. پندا و راماکریشنا[3] [۱۳] الکتروریسی محلول پلی‌وینیل الکل (PVA) و پلی‌اتیلن اکسید (PEO) را با آلومینیم نیترات و آلومینیوم استات بررسی کردند. نسبت نمک به پلیمر در محلول آن‌ها، ۱۰٪، ۵۰٪ و ۱۰۰٪ بود. مشاهده شد که عملیات الکتروریسی محلول‌های ۱۰٪ و ۵۰٪ به خوبی انجام شد. نتایج نشان داد که الکتروریسی محلول‌های PVA و PEO با آلومینیم استات انجام شد، اما در مورد آلومینیم نیترات، نانوالیاف حاصل به دلیل حضور آنیون‌های نیترات بسیار رطوبت‌گیر[4] بودند و جمع‌آوری آن‌ها به علت نیروی دافعه قوی بسیاردشوار بود. آن‌ها احتمال دادند این پدیده ناشی از تجمع بارهای هم‌نام است که موجب به پرواز درآمدن الیاف، به جای نشستن آن‌ها روی جمع‌کننده می‌شود [۱۳].

جدول ۲: نتایج الکتروریسی محلول آلومینیوم نیترات و PVP با نسبت‌های مختلف

قابلیت انجام الکتروریسی	نسبت $\frac{AN}{PVP}$
+	۰/۵
+	۰/۷۵
+	۱
−	۱/۲۵
−	۱/۵
−	۱/۷۵
−	۲

جدول ۳ pH محلول آلومینیوم نیترات، محلول پلی‌وینیل پیرولیدون و محلول الکتروریسی را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، با افزایش نسبت آلومینیوم نیترات در محلول الکتروریسی، pH محلول به کم‌تر از ۴ می‌رسد و محلول اسیدی‌تر می‌شود. تغییر pH موجب تغییر در رسانایی الکتریکی محلول نیز می‌شود. در مطالعه‌ای روی الکتروریسی پلی‌وینیل الکل، مشاهده شد که الکتروریسی در شرایط اسیدی، به‌طور پیوسته انجام نشد و گره‌های بسیارزیادی در ساختار الیاف حاصل ایجاد شد [۲۳]. از آنجایی که آلومینیوم نیترات یک نمک با یون‌های مثبت و منفی است، رسانایی محلول را تا حد زیادی افزایش می‌دهد و اگر این افزایش رسانایی از یک حدی فراتر رود، موجب اختلال در فرآیند الکتروریسی خواهد شد، زیرا این امر خاصیت محلول پلیمری را از یک نیمه‌رسانا به یک رسانا تغییر می‌دهد. بنابراین، محلول، قابلیت خود را برای تشکیل مخروط تیلور از دست می‌دهد. محلولی که بتواند به خوبی ریسیده شود، با یک رسانای کامل و یک دی‌الکتریک، از نظر بارهای آزاد جمع‌شده روی سطح در حضور یک میدان الکتریکی خارجی متفاوت است. در این شرایط، دو جزء میدان الکتریکی ایجاد می‌شود. یکی مماس به سطح مشترک و دیگری

[1] roller electrospinning system
[2] Dao & Jirsak
[3] Panda & Ramakrishna
[4] hygroscopic

نرمال. وجود یک جزء مماسی روی سطح از قرارگرفتن سطح مشترک در وضعیت تعادل جلوگیری می‌کند و موجب تغییر شکل آن می‌شود. در مقابل، تنش الکتریکی در دی‌الکتریک‌ها و رساناهای کامل همیشه عمود بر سطح مشترک است [۲۰]. زوج‌شدگی الکترومکانیکی تنها در سطح مشترک سیال–سیال اتفاق می‌افتد. نیروهای ناشی از بارها در حجم، بسیارناچیز است. با افزایش سرعت سیال، جزء مماسی تنش الکتریکی تا حد زیادی توسط پاسخ ویسکوز یا ویسکوالاستیک سیال متعادل می‌شود. بنابراین، هم رفتار ساختاری و هم، خواص الکتریکی سیال، شرایط فرآیند را تعیین می‌کند. اگر تغییرات در رسانایی ناشی از افزودن نمک به اندازه کافی بزرگ باشد که رفتار سیال را به رفتاری شبیه رسانا تغییر دهد، در این صورت مولفه مماسی تنش الکتریکی که سیال را شتاب می‌دهد، از بین می‌رود و جریان متوقف می‌شود. در این حالت، تنش الکتریکی تنها با تغییر شکل سطح مشترک و کشش سطحی، متعادل می‌شود [۲۰].

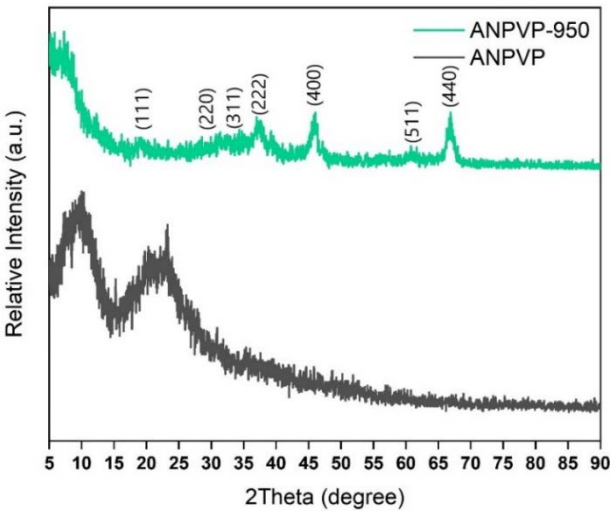
جدول ۳: pH محلول‌های تهیه‌شده‌ی آلومینیوم نیترات، پلی‌وینیل پیرولیدون و محلول الکتروریسی

محلول آلومینیوم نیترات (۲۰٪)	محلول پلی‌وینیل پیرولیدون (۱۰٪)	محلول الکتروریسی با نسبت ۱ = $\frac{AN}{PVP}$
۱	۵	۴

محلولی که دارای بیش‌ترین میزان آلومینیوم نیترات بود و الکتروریسی آن به خوبی انجام شد، دارای نسبت برابر وزنی از آلومینیوم نیترات و PVP بود. فرآیند الکتروریسی این محلول در ولتاژ ۱۷ kV و با نرخ تغذیه ۱ ml/h به مدت ۲ h انجام شد. در حین فرایند الکتروریسی، جمع‌کننده با سرعت ۱۸۰ rpm در حال چرخش و سوزن با سرعت ۵۰۰ mm/min در حال اسکن بود. همچنین دما در حین فرآیند ۲۵°C و فاصله بین سوزن تا جمع‌کننده ۱۲ cm بود. کلیه الیاف تشکیل‌شده روی جمع‌کننده نشست.

۳-۲- بررسی فازی

شکل ۱ الگوی پراش پرتو ایکس الیاف را قبل و بعد از عملیات حرارتی نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که نمونه‌ی الیاف قبل از عملیات حرارتی تنها دارای دو پیک پهن مشخصه‌ی PVP در حدود ۲۲ و ۱۱ =۲θ است [۲۴، ۲۵]، اما پس از عملیات حرارتی در ۹۵۰°C و حذف پلیمر، در دوتای برابر با ۶۶، ۶۰، ۴۶، ۳۶، ۳۱، ۱۹ پیک‌های مربوط به فاز انتقالی گاما آلومینا پدیدار می‌شوند [۲۶، ۲۷].

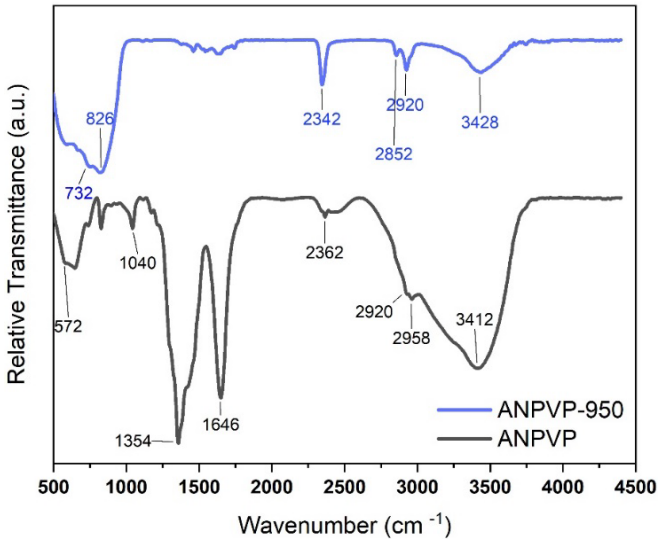


شکل ۱: الگوی پراش پرتو ایکس الیاف (پایین) قبل و (بالا) بعد از عملیات حرارتی در دمای ۹۵۰°C به مدت دو ساعت

این پیک‌ها به ترتیب مربوط به صفحات بلوری (۱۱۱)، (۲۲۰)، (۳۱۱)، (۲۲۲)، (۴۰۰)، (۵۱۱) و (۴۴۰) هستند [۲۸–۳۰]. در میان همه‌ی پلی‌مورف‌های آلومینا، γ-Al_2O_3 بالاترین سطح ویژه را دارد و بنابراین فاز مطلوب برای کابرد در پایه کاتالیست‌هاست [۳۱، ۳۲].

۳-۳- بررسی پیوندهای شیمیایی و گروه‌های عاملی

شکل ۲ طیف فروسرخ تبدیل فوریه الیاف را قبل و بعد از عملیات حرارتی در دمای ۹۵۰°C نشان می‌دهد. پیک‌های واقع در ۲۹۲۰ cm^{-1} و ۲۹۵۸ cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی CH_2 موجود در PVP هستند [۳۳، ۳۴]. پیک جذب در ۱۶۴۶ cm^{-1} و ۱۳۵۴ cm^{-1} موجود در الیاف آلومینیم نیترات/پلی وینیل پیرولیدون قبل از عملیات حرارتی، به ترتیب نشان‌دهنده‌ی ارتعاشات کششی گروه کربونیل (C=O) و نیترات (NO_3^{-1}) است [۱۸، ۳۵] و پیک جذب در ۱۰۴۰ cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی CO است [۱۸]. همان‌طور که پیداست، این پیک‌ها احتمالا به دلیل تجزیه و حذف پلیمر PVP در الیاف آلومینا پس از عملیات حرارتی دیده نمی‌شوند. پیک واقع در ۵۷۲ cm^{-1} نیز متعلق به ارتعاشات خمشی N-C=O است [۳۳]. پیک‌های موجود در ۳۴۰۰ cm^{-1} مرتبط با گروه‌های O-H هستند که در هر دو نمونه دیده می‌شوند؛ اگرچه در نمونه‌ی عملیات حرارتی‌شده دارای شدت کم‌تری است. پیک‌های ۸۲۶ cm^{-1} و ۷۳۲ موجود در نمونه‌ی عملیات حرارتی‌شده، مربوط به پیوندهای آلومینا (Al-O) هستند [۱۸]. پیک واقع در ۲۳۴۲ cm^{-1} مربوط به پیوند بین کربن و اکسیژن است. حضور این پیک به همراه پیک ۲۹۲۰ cm^{-1}، بیانگر عدم حذف کامل کربن پس از عملیات حرارتی در دمای ۹۵۰°C است.



شکل ۲: طیف تبدیل فوریه فروسرخ الیاف (پایین) قبل و (بالا) بعد از عملیات حرارتی در دمای ۹۵۰°C

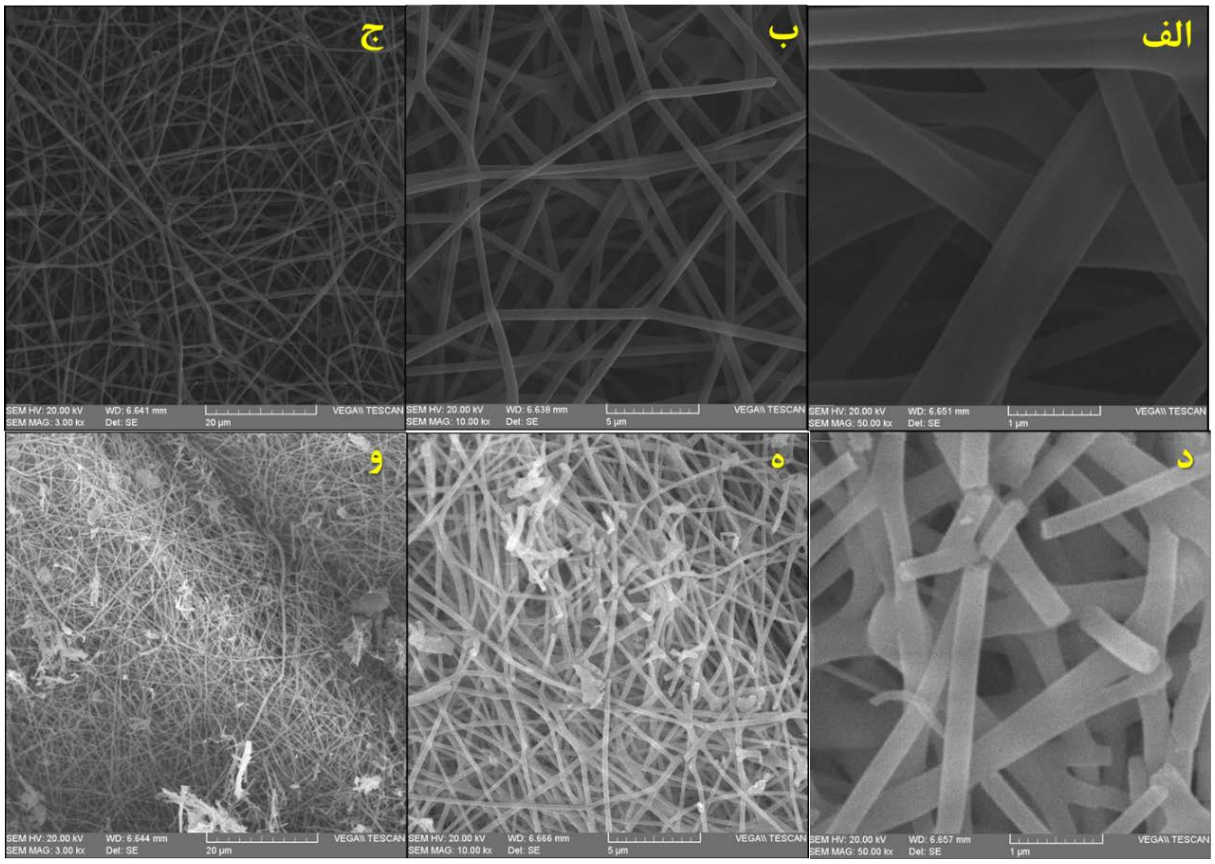
۳-۴- بررسی ریزساختاری

تصاویر ۳ (الف، ب، ج)، تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی الیاف را قبل از عملیات حرارتی در سه بزرگ‌نمایی مختلف نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، الیاف از مورفولوژی مناسب و پیوستگی خوبی برخوردارند و گره در آن‌ها دیده نمی‌شود. الیاف در این حالت به‌طور میانگین دارای قطری حدود ۵۰۰±۵۰ nm هستند.

تصاویر ۳ (د، ه، و)، تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی الیاف را بعد از عملیات حرارتی در سه بزرگ‌نمایی مختلف نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌گردد، به دلیل حذف PVP، حدود ۴۰٪ از قطر الیاف بعد از عملیات حرارتی در ۹۵۰°C کاهش یافته است و الیاف دارای قطر کم‌تری در حدود ۳۰۰±۵۰ nm هستند و پیوستگی خود را از دست داده‌اند. در شکل ۳-د شکستگی و خردشدگی الیاف مشخص است. بااینکه از بیش‌ترین میزان آلومینیم نیترات که فرآیند الکتروریسی را امکان‌پذیر می‌کرد، استفاده شد، کاهش پیوستگی و خردشدگی الیاف نشان می‌دهد که نسبت پیش‌ساز آلومینا در ترکیب الیاف، کم بوده است و با حذف پلیمر، الیاف دچار تردی و شکنندگی شده است؛ اگرچه ساختار الیافی آن همچنان حفظ شده است. حفید[1] و همکاران [۱۸] نیز مشاهده کردند که الیاف آلومینا پس از عملیات حرارتی در دمای ۸۰۰°C شکل الیافی خود را از دست داده است. نسبت آلومینیم نیترات به PVP در

[1] José Hafid Roque-Ruiza

محلول آن‌ها ۰/۵ بود و همچنین آن‌ها از NH_4OH و Pluronic 127 در محلول خود استفاده کرده بودند [۱۸]. در پژوهش حاضر این نسبت دو برابر شده است.



شکل ۳: الیاف آلومینیم نیترات/پلی‌وینیل پیرولیدون قبل از عملیات حرارتی در بزرگ‌نمایی الف) ۵۰ kx ب) ۱۰ kx ج) ۳ kx و الیاف آلومینا بعد از عملیات حرارتی در دمای ۹۵۰°C در بزرگ‌نمایی د) ۵۰ kx ه) ۱۰ kx و) ۳ kx

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش، به‌منظور سنتز الیاف آلومینا، الکتروریسی محلول آلومینیم نیترات/پلی‌وینیل پیرولیدون با نسبت‌های مختلف بررسی شد تا بیش‌ترین نسبت آلومینیم نیترات به‌عنوان پیش‌ساز آلومینا در محلول الکتروریسی به‌دست آید. بیش‌ترین نسبت وزنی پیش‌ساز آلومینا به پلیمر PVP در محلول، یک بود. مشاهده گردید که با افزودن میزان آلومینیم نیترات در محلول، اختلال در فرآیند الکتروریسی ایجاد شد و جمع‌آوری الیاف روی جمع‌کننده امکان‌پذیر نبود. الیاف حاصل ابتدا خشک و سپس در دمای ۹۵۰°C عملیات حرارتی شد. طبق آنالیز XRD، فاز الیاف آلومینا، گاما بود. تصاویر SEM، کاهش پیوستگی و قطر الیاف را از ۵۰۰ به زیر ۳۰۰ نانومتر پس از عملیات حرارتی نشان داد، درحالی‌که قطره یا گره‌ای در الیاف مشاهده نشد و مورفولوژی الیافی تا حد نسبتا خوبی بعد از عملیات حرارتی حفظ شد.

مراجع

[1]. He L, Fan Y, Bellettre J, Yue J, Luo L. A review on catalytic methane combustion at low temperatures: Catalysts, mechanisms, reaction conditions and reactor designs. Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2020; 119: 109589.

[2]. Auvray X, Lindholm A, Milh M, Olsson L. The addition of alkali and alkaline earth metals to Pd/Al_2O_3 to promote methane combustion. Effect of Pd and Ca loading. Catalysis Today. 2018; 299: 212-8.

[3]. Wang Z, Tang C, Lin J, Zheng Y, Xiao Y, Zheng Y, et al. Promoting methane combustion activity and stability by tuning multiple Ni–Si interactions in catalysts. Fuel. 2023; 349: 128678.

[4]. Reichelt E, Heddrich MP, Jahn M, Michaelis A. Fiber based structured materials for catalytic applications.

Applied Catalysis A: General. 2014; 476: 78-90.
[5]. Wang J, Fu W, Xu W, Wu M, Sun Y, Dai Y. Oxide Nanofibers as Catalysts Toward Energy Conversion and Environmental Protection. Chemical Research in Chinese Universities. 2021; 37(3): 366-78.
[6]. Mardkhe MK, Huang B, Bartholomew CH, Alam TM, Woodfield BF. Synthesis and characterization of silica doped alumina catalyst support with superior thermal stability and unique pore properties. Journal of Porous Materials. 2016; 23: 475-87.
[7]. Li L, Liu X, Wang G, Liu Y, Kang W, Deng N, et al. Research progress of ultrafine alumina fiber prepared by sol-gel method: A review. Chemical Engineering Journal. 2021; 421: 127744.
[8]. Guerrero-Pérez MO. Research progress on the applications of electrospun nanofibers in catalysis. Catalysts. 2021; 12(1): 9.
[9]. Macías M, Chacko A, Ferraris JP, Balkus Jr KJ. Electrospun mesoporous metal oxide fibers. Microporous and mesoporous materials. 2005; 86(1-3): 1-13.
[10]. Ramakrishna S. An introduction to electrospinning and nanofibers: World scientific; 2005.
[11]. Mirjalili M. science and technology of polymer nanofibers. edition f, editor: Islamic Azad University of Yazd Branch; 2014.
[12]. Esfahani H, Jose R, Ramakrishna S. Electrospun ceramic nanofiber mats today: Synthesis, properties, and applications. Materials. 2017; 10(11): 1238.
[13]. Panda P, Ramakrishna S. Electrospinning of alumina nanofibers using different precursors. Journal of materials science. 2007; 42: 2189-93.
[14]. Abdillah U, Yazid H, Ahmad S, Makhtar N, Zaubidah S, Chen RS, et al., editors. The effect of various electrospinning parameter on preparation of alumina nanofibers. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering; 2021: IOP Publishing.
[15]. Song X, Zhang K, Song Y, Duan Z, Liu Q, Liu Y. Morphology, microstructure and mechanical properties of electrospun alumina nanofibers prepared using different polymer templates: A comparative study. Journal of Alloys and Compounds. 2020; 829: 154502.
[16]. Wang Y, Li W, Jiao X, Chen D. Electrospinning preparation and adsorption properties of mesoporous alumina fibers. Journal of Materials Chemistry A. 2013; 1(36): 10720-6.
[17]. Wang N, Xie Y, Lv J, Zhang J, Zhu L, Jia Z, et al. Preparation of ultrafine flexible alumina fiber for heat insulation by the electrospinning method. Ceramics International. 2022; 48(13): 19460-6.
[18]. Roque-Ruiz JH, Medellín-Castillo NA, Reyes-López SY. Fabrication of α-alumina fibers by sol-gel and electrospinning of aluminum nitrate precursor solutions. Results in Physics. 2019; 12: 193-204.
[19]. Kang W, Cheng B, Li Q, Zhuang X, Ren Y. A new method for preparing alumina nanofibers by electrospinning technology. Textile Research Journal. 2011; 81(2): 148-55.
[20]. Yalcinkaya F, Yalcinkaya B, Jirsak O. Influence of salts on electrospinning of aqueous and nonaqueous polymer solutions. Journal of Nanomaterials. 2015; 2015.
[21]. Cengiz F, Jirsak O. The effect of salt on the roller electrospinning of polyurethane nanofibers. Fibers and Polymers. 2009; 10: 177-84.
[22]. Jirsak TADaO. The Role of Rheological Properties of Polymer Solutions in Needleless Electrostatic Spinning 2011.
[23]. Son WK, Youk JH, Lee TS, Park WH. Effect of pH on electrospinning of poly (vinyl alcohol). Materials letters. 2005; 59(12): 1571-5.
[24]. El Hotaby W, Sherif H, Hemdan B, Khalil W, Khalil S. Assessment of in situ-prepared polyvinylpyrrolidone-silver nanocomposite for antimicrobial applications. Acta Physica Polonica A. 2017; 131(6): 1554-60.
[25]. NazarpourFard H. Polyvinylpyrrolidone and polystyrene composites based on economical high quality biofillers derived from rice husk: Spectroscopic and hydrophilic investigations. Polyolefins Journal. 2023; 10(1): 45-57.
[26]. Laurenti D, Phung-Ngoc B, Roukoss C, Devers E, Marchand K, Massin L, et al. Intrinsic potential of alumina-supported CoMo catalysts in HDS: Comparison between γc, γT, and δ-alumina. Journal of catalysis. 2013; 297: 165-75.
[27]. Busca G. The surface of transitional aluminas: A critical review. Catalysis Today. 2014; 226: 2-13.
[28]. Sifontes ÁB, Gutierrez B, Mónaco A, Yanez A, Díaz Y, Méndez FJ, et al. Preparation of functionalized porous nano-γ-Al2O3 powders employing colophony extract. Biotechnology Reports. 2014; 4: 21-9.
[29]. Yatsenko DA, Pakharukova VP, Tsybulya SV. Low temperature transitional aluminas: structure specifics and related X-ray diffraction features. Crystals. 2021; 11(6): 690.
[30]. Atrak K, Ramazani A, Taghavi Fardood S. Green synthesis of amorphous and gamma aluminum oxide nanoparticles by tragacanth gel and comparison of their photocatalytic activity for the degradation of organic dyes. Journal of Materials Science: Materials in Electronics. 2018; 29: 8347-53.
[31]. Bell T, González-Carballo JM, Tooze R, Torrente-Murciano L. Single-step synthesis of nanostructured γ-alumina with solvent reusability to maximise yield and morphological purity. Journal of Materials Chemistry A. 2015; 3(11): 6196-201.
[32]. Prins R. On the structure of γ-Al2O3. Journal of Catalysis. 2020; 392: 336-46.
[33]. Rahma A, Munir MM, Prasetyo A, Suendo V, Rachmawati H. Intermolecular interactions and the release pattern of electrospun curcumin-polyvinyl (pyrrolidone) fiber. Biological and Pharmaceutical Bulletin. 2016; 39(2): 163-73.
[34]. Edikresnha D, Sriyanti I, Munir M, editors. Synthesis of Polyvinylpyrrolidone (PVP)-Green tea extract

composite nanostructures using electrohydrodynamic spraying technique. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering; 2017: IOP Publishing.
[35]. Stanishevsky A, Brayer WA, Pokorny P, Kalous T, Lukáš D. Nanofibrous alumina structures fabricated using high-yield alternating current electrospinning. Ceramics International. 2016; 42(15): 17154-61.

The Effect of Increasing Aluminum Nitrate Content on the Synthesis of Alumina Nanofibers by Electrospinning Method

Leila Sohrabi-Kashani[1], Hajar Ghanbari[2]*, Hossein Sarpoolaky[3], Mostafa Hosseinalipour[4]

[1] School of Materials Engineering, Iran University of Science & Technology, Tehran
[2] Assistant Professor, School of Materials Engineering, Iran University of Science & Technology, Tehran
[3] Professor, School of Materials Engineering, Iran University of Science & Technology, Tehran
[4] Professor, School of Mechanical Engineering, Iran University of Science & Technology, Tehran

* hajar_ghanbari@iust.ac.ir

Abstract: Alumina fibers are considered one of the most important and widely used ceramic fibers. Due to the high surface-to-volume ratio of nanofibers, alumina nanofibers can be used as catalyst supports. The fabrication of ceramic fibers using the electrospinning method has remained a challenging topic. The purpose of this study is to utilize aluminum nitrate as an accessible and cost-effective precursor to fabricate alumina nanofibers with the highest possible ceramic-to-polymer precursor ratio in the spinning solution. In this research, polyvinylpyrrolidone (PVP) solutions were mixed with varying ratios of aluminum nitrate solution to investigate their electrospinnability. For this purpose, the weight ratio of aluminum nitrate to PVP in the electrospinning solution was increased from 0.5 to 2, and their electrospinning performance was evaluated. The highest aluminum nitrate-to-polymer weight ratio in the solution, which did not disrupt the electrospinning process, was found to be 1:1. The electrospinning process was conducted at a voltage of 17 kV, a feed rate of 1 ml/h, and a distance of 12 cm between the needle and the collector. Finally, the fiber mat with the highest aluminum nitrate content was dried and calcined at a temperature of 950°C. The fibers were characterized using scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), and Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR). The XRD results indicated that the alumina fiber phase was gamma-alumina after heat treatment. The micrographs from SEM revealed that the electrospun fibers exhibited good continuity with no noticeable beads before heat-treatment. After heat treatment, the fiber diameter has decreased from approximately 500 nm to below 300 nm, and fiber fragmentation and reduced continuity were observed. Furthermore, FTIR analysis of the fibers demonstrated that, although the intensity of peaks related to the functional groups of polyvinylpyrrolidone decreased after calcination at 950°C, some carbon-related peaks were not eliminated.

Keywords: Nanofibers, Electrospinning, Alumina, Polyvinylpyrrolidone, Aluminum Nitrate.