

تولید نانومولدهای انعطاف پذیر الیافی به کمک پیزوپلیمر پلی وینیلیدن فلئوئورید

Flexible Fiber Nanogenerator Fabrication by Poly(vinylidene fluoride) Piezo-polymer

محمد سجاد سزایانی بافقی^۱، علی غیبی^۱، روح‌الله باقرزاده^{۲*}، مسعود لطیفی^۱
 تهران، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، صندوق پستی ۴۴۱۳-۱۵۸۷۵:
 ۱- دانشکده مهندسی نساجی، ۲- پژوهشکده مواد و فناوری‌های پیشرفته در نساجی

تاریخ دریافت: ۹۳/۰۳/۲۵ تاریخ پذیرش: ۹۳/۰۶/۲۵

چکیده

منابع انرژی مکانیکی کوچک متنوعی در محیط اطراف ما وجود دارد که به‌سادگی نادیده گرفته می‌شود، هرچند مقدار آن‌ها جزئی است. اما، در مجموع مقدار این انرژی‌ها قابل توجه است. برداشت انرژی الکتریکی از منابع محیطی پیرامون ما و استفاده از آن برای تأمین انرژی الکتریکی این ابزارهای قابل حمل بسیار مورد توجه است. از طرفی پیزوالکتریک‌ها، موادی هستند که قابلیت تبدیل انرژی مکانیکی و الکتریکی به یکدیگر را دارند و به‌عنوان یکی از گزینه‌های مناسب برای استفاده در ابزارهای خودشارژشونده مطرح هستند. در پژوهش حاضر، روشی برای تولید نانومولدهای الیافی انعطاف‌پذیر با تکیه بر خواص پیزوالکتریکی مواد و استفاده از پیزوپلیمرها و تلفیق آن با نانوفناوری ارائه شده است. انعطاف‌پذیری زیاد نانومولد انعطاف‌پذیر، امکان استفاده از آن در منسوجات، به‌ویژه البسه را برای تأمین انرژی الکتریکی مورد نیاز وسایل میکروالکترونیک همراه فراهم می‌سازد. بدین منظور، از فرایند الکتروریسی برای تولید الیافی با ابعاد نانو و میکرو از محلول پلی وینیلیدن فلئوئورید استفاده شد. لایه الیاف تولیدی به روش‌های مختلف نظیر پراش پرتو X (XRD) برای بررسی ساختار بلوری، میکروسکوپی الکترونی پویشی (SEM) به منظور بررسی ساختار ظاهری و یکنواختی نانوالیاف و آزمون اندازه‌گیری ولتاژ خروجی ارزیابی شد. نتایج حاصل حاکی از امکان استفاده از این محصول به‌عنوان نانومولد است. مقایسه توان خروجی نانومولد تولید شده و لایه‌های پلی وینیلیدن فلئوئورید نشان داد، ولتاژ و جریان قابل برداشت بهبود چشمگیری دارد و این مقدار از ۰/۵ V و ۰/۶ pA مرتبط با یک فیلم پلی وینیلیدن فلئوئورید به ۳/۴ V و ۳ mA بهبود یافته است.

مقدمه

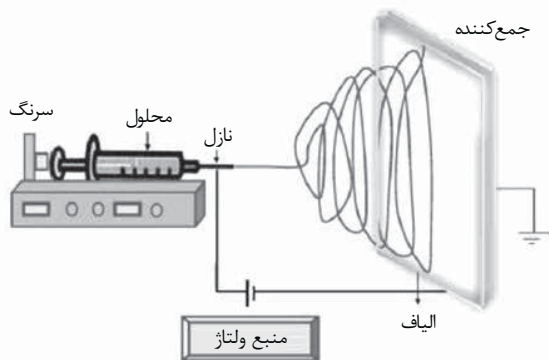
موضوع برداشت انرژی در سال‌های اخیر با توجه به گسترش استفاده از وسایل بی‌سیم رشد قابل توجهی داشته است. در وسایل قابل حمل امروزی، برای تأمین انرژی مورد نیاز، از باتری‌های الکتروشیمیایی به‌عنوان منبع تغذیه استفاده می‌شود. استفاده از این باتری‌ها به دلیل محدودیت در انرژی ذخیره شده و نیاز به شارژ متمادی می‌تواند آزاردهنده باشد [۱، ۲]. از طرف دیگر، در ابزار الکترونیک کنترل از دور، مطلوب است که وسیله برای مدت طولانی‌تری فعال باشد. به همین دلیل ادواتی که نیاز به منبع تغذیه ندارند و قابلیت خودشارژشوندگی دارند، مورد توجه بیشتری قرار می‌گیرند [۱۰-۱۱]. از میان روش‌های تولید انرژی،

کلمات کلیدی

الکتروریسی،
 نانوالیاف،
 نانومولد،
 پیزوالکتریک

مواد پیزوالکتریک به علت قابلیت تبدیل مستقیم انرژی کرنشی به انرژی الکتریکی مناسب و امکان استفاده به شکل مجتمع در سامانه توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند. قابلیت تبدیل انرژی در پیزوالکتریک‌ها از ساختار مولکولی آن‌ها نشأت می‌گیرد [۷، ۱۱]. مواد پیزوالکتریک دارای مناطقی با بارهای مختلف جدا از هم هستند که به آنها دوقطبی الکتریکی می‌گویند. زمانی که انرژی کرنشی به این مواد اعمال می‌شود، باعث تغییر شکل در دوقطبی‌ها شده و در نتیجه بار الکتریکی ایجاد می‌شود که در یک مدار جریان تولید خواهد کرد [۱۲]. به‌عنوان مثال، cm^3 ۱ از بلور کوارتز که یک سرامیک پیزوالکتریک است، در اثر اعمال نیروی ۲ kN می‌تواند تا ۰/۷ V ۱۲۵ الکتریسیته

*مسئول مکاتبات، پیام‌نگار: bagherzadeh_r@aut.ac.ir



شکل ۲- نمای کلی دستگاه الکترورسی استفاده شده.

تغییر در فاز بلوری به دلیل تغییر در آرایش و نحوه قرارگیری اتم‌ها در زنجیر مولکولی است [۳]. در نهایت، تولید نانوالیاف به شکل لایه‌ای سبب دستیابی به مجموعه‌ای از نانومولدها با انعطاف پذیری فوق العاده مناسب شد که این امکان را فراهم می‌سازد تا بدون تغییر در خواص راحتی پوشاک بتوان از آن‌ها در البسه هوشمند استفاده کرد.

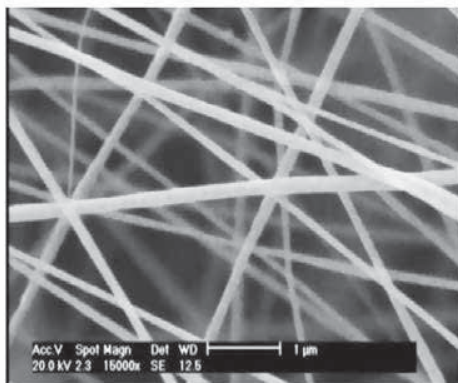
تجربی

مواد

پلی‌وینیلیدن فلئوئورید (PVDF) با وزن مولکولی گرانی ۴۶۰۰۰ g/mol از شرکت Sigma-Aldrich خریداری شد. حلال‌های استفاده شده در فرایند الکترورسی N، N-دی‌متیل فرمامید و استون از شرکت Merck تهیه شدند. تمام مواد بدون انجام عملیات خالص‌سازی و به شکل خریداری شده استفاده شدند.

دستگاه‌ها و روش‌ها

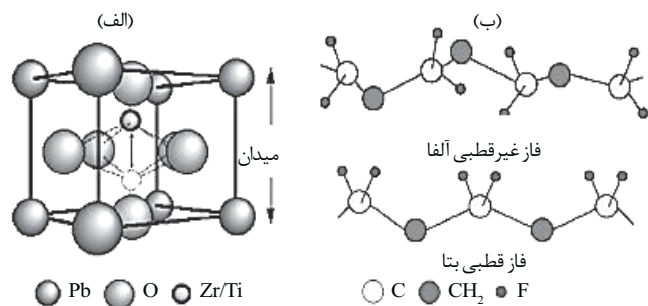
اولین گام در تولید نانومولدهای انعطاف پذیر لیفی، تولید نانوالیاف پلی‌وینیلیدن فلئوئورید در ابعاد نانو و یکنواخت است. بدین منظور، محلول پلی‌وینیلیدن فلئوئورید با حلال (DMF و استون با نسبت حجمی - حجمی



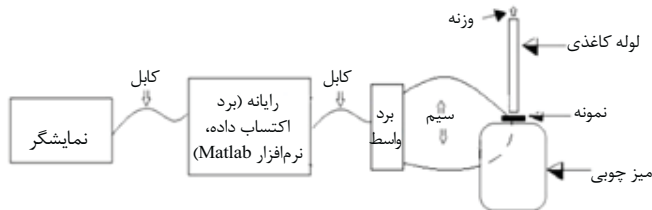
شکل ۳- تصویر SEM از نانومولدهای لیفی تولید شده برای نمونه ۲۶٪ وزنی - وزنی در شرایط بهینه.

ایجاد کند، البته به طور کلی مقاومت الکتریکی بیشتر مواد پیزوالکتریک زیاد و در نتیجه جریان الکتریکی تولیدی آن‌ها اندک است [۱۳]. خاصیت پیزوالکتریک در ۱۸۸۰ میلادی و به واسطه مطالعات گسترده برادران کوری در بررسی اثر فشار بر تولید بار الکتریکی در بلورهای نظیر کوارتز، ترکیبات روی و تورمالین کشف شد. پس از آن در دهه‌های آغازی قرن بیستم، با کشف خاصیت فروالکتریسته در نمک راشل و KH_2PO_4 ادامه یافت، اما می‌توان اولین تلاش جدی در سنتز میدل‌های پیزوالکتریک را به حدود ۱۹۴۴ و در ترکیب BaTiO_3 دانست که با کشف خاصیت فروالکتریسته در ترکیبات خانواده پروسکایت همراه بود [۱۴]. در ۱۹۶۹ کاواچی موفق به کشف پلی‌وینیلیدن فلئوئورید شد. بدین ترتیب محدودیت ناشی از صلبیت مواد پیزوسرامیک حذف شد. خاصیت پیزوالکتریک این پلیمر نسبت به سایر پیزوپلیمرها، بیشتر است. پلی‌وینیلیدن فلئوئورید پس از آن به طور گسترده‌ای در کاربردهای حسگری و عملگری استفاده شد و تاکنون بیشترین کاربرد را در بین پلیمرهای پیزوالکتریک به خود اختصاص داده است [۱۵].

پلی‌وینیلیدن فلئوئورید با فرمول مولکولی $(\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_2)_n$ دمای ذوب 177°C و چگالی 1.78 g/cm^3 از پلیمرهای مهم مورد توجه در دو دهه اخیر بوده است که چهار ساختار بلوری دارد. این ترکیب در فاز بتا خاصیت پیزوالکتریک دارد [۱۳]. شکل ۱ ساختار دو پیزوالکتریک رایج پیزوسرامیک زیرکات تیتانیم سرب (PZT) و پیزوپلیمر پلی‌وینیلیدن فلئوئورید را در دو فاز مختلف بلوری نشان می‌دهد. بنابراین، در کار حاضر سعی شده است تا به کمک پیزوپلیمرها، نانومولدهای انعطاف پذیری تولید شود تا افزون بر قابلیت تولید انرژی الکتریکی از حرکت‌های مکانیکی برای استفاده در ابزار الکترونیک قابل حمل، قابلیت اتصال به البسه را نیز داشته باشند و از راحتی پوشاک نگاهند. بدین منظور، از فرایند الکترورسی برای تولید نانوالیاف از محلول پلیمری پلی‌وینیلیدن فلئوئورید استفاده شد. استفاده از فرایند الکترورسی سه مزیت مهم به همراه دارد. اول اینکه منجر به تولید الیاف در ابعاد نانو می‌شود. این موضوع به دلیل بهبود نسبت سطح به حجم افزایش خواص را به همراه دارد. دومین مزیت این است که تولید نانوالیاف به دلیل ماهیت فرایند الکترورسی منجر به افزایش درصد فاز بتای بلوری پلیمر شده که موجب افزایش خواص پیزوالکتریسته می‌شود. در بخش بلوری پلی‌وینیلیدن فلئوئورید چهار فاز مختلف وجود دارد که از میان این چهار فاز، فاز بتا دارای خواص پیزوالکتریک است.



شکل ۱- (الف) ساختار زیرکات تیتانیم سرب، (ب) ساختار فاز آلفا و بتای پلی‌وینیلیدن فلئوئورید از بالا به پایین (فاز آلفا رایج‌ترین فاز بلوری و فاز بتا، فاز مطلوب برای دستیابی به خاصیت پیزوالکتریک است) [۱۱].



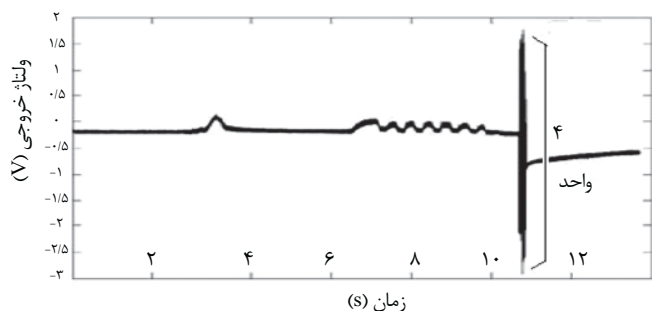
شکل ۶- نمای کلی مجموعه استفاده شده برای اندازه گیری ولتاژ خروجی.

آن با فیلم پلیمری نشان داد، شدت پراش در این زاویه برای نانوالیاف بیشتر است. این افزایش پراش بیانگر افزایش درصد فاز بتا در مقایسه با سایر فازهای بلوری غیرمطلوب در ساختار پلیمر است که نشان دهنده برتری ساختاری تولید شده به روش الکترورسی است. شکل ۴ نتایج آزمون پراش پرتو X را نشان می دهد.

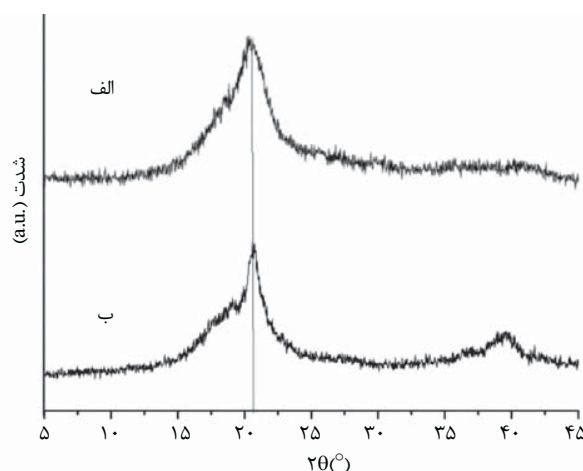
ولتاژ خروجی

از دیگر پارامترهای ارزیابی شده، اندازه گیری ولتاژ خروجی بر اثر نیروی اعمال شده به نمونه هاست. بدین منظور لازم است، ابتدا نمونه ها الکتروود گذاری شوند. برای الکتروود گذاری، از فویل آلومینیومی در دو طرف لایه الیاف الکترورسی شده استفاده شد (شکل ۵). از مزایای فرایند الکترورسی این است که حین تولید می توان نانوالیاف را روی فویل آلومینیومی جمع کرد. این موضوع موجب می شود تا الکتروود گذاری حین فرایند تولید انجام شده و مقدار اتصال لایه به الکتروودها بدون نیاز به چسب های رسانا یا سایر روش های مرسوم انجام شود.

برای اندازه گیری ولتاژ خروجی از دستگاه تبدیل داده (DAQ) (Advantech PCI-1716s) و نرم افزار محاسباتی (Simuling) Matlab استفاده شد. برای این کار، ابتدا نمونه ها به عنوان حسگر اعمال نیرو به DAQ متصل می شوند، سپس به کمک سقوط گوی فلزی صلب ۵ گرمی از ارتفاع ۱۰ cm به نمونه، نیروی مشخصی اعمال شده و ولتاژ ایجاد شده به وسیله برد DAQ به داده رقمی تبدیل شده و به رایانه انتقال می یابد و با نرم افزار ثبت و ارائه می شود. نمای کلی مجموعه استفاده شده در شکل ۶ آمده است. آزمون برای پنج نمونه و هر نمونه سه مرتبه انجام و میانگین آن گزارش شد. مقایسه ولتاژ خروجی نانومولد و لایه های پلی وینیلیدن فلئورید نشان داد، ولتاژ و جریان قابل برداشت بهبود چشمگیری داشته است. این



شکل ۷- ولتاژ خروجی نانومولد تولیدی بر اثر برخورد گلوله صلب فلزی (مشاهده می شود، در اثر برخورد گلوله صلب ولتاژی معادل ۴ V تولید می شود).



شکل ۴- الگوی پراش پرتو X: (الف) لایه الیاف الکترورسی شده و (ب) فیلم پلیمری.

(۱/۴) در درصد های وزنی مختلف تولید و الکترورسی شدند. الکترورسی در شرایط ولتاژ اعمال شده ۲۰ kV، سرعت تغذیه ۱ mL/h، فاصله نازل تا جمع کننده ۱۵ cm و جمع کننده ثابت در ۲۶٪ وزنی منجر به تولید نانوالیاف مناسب و یکنواخت شد. شکل ۲ نمای کلی دستگاه الکترورسی استفاده شده را نشان می دهد. برای بررسی شکل شناسی لایه های تهیه شده از میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM) ساخت شرکت Philips XL30 استفاده شد. تصویر میکروسکوپ الکترونی پویشی لایه الیاف تولید شده در شکل ۳ آمده است. تصاویر حاصل نشان دهنده دستیابی به نانوالیافی یکنواخت با قطر مناسب تقریبی ۷۰۰-۵۰۰ nm است که پس از تولید لایه الیاف، ارزیابی شدند. خواص پیزوالکتریک نمونه های تولیدی با دستگاه EQUINOX ساخت شرکت INEL فرانسه مدل 3000 مورد آزمون پراش پرتو X قرار گرفت و با صفحه پلی وینیلیدن فلئورید مقایسه شد.

نتایج و بحث

آزمون XRD

نتایج آزمون XRD نشان داد، الیاف تهیه شده در زاویه ۲۰° دارای پیک هستند که این موضوع حاکی از دستیابی به فاز بلوری بتا، فاز مطلوب برای ایجاد خواص بلوری است [۱۱]. افزون بر دستیابی به فاز مطلوب، مقایسه



شکل ۵- (الف) نمایی از نمونه الکتروود گذاری شده با ابعاد ۲×۲ cm و (ب) نمای کلی از نحوه قرار گیری الکتروودها و لایه الیاف الکترورسی شده.

بلوری پلی وینیلیدن فلوئورید، لایه‌های نانوالیافی مناسب تولید شد که خاصیت پیزوالکتریک دارند. با استفاده از روش در نظر گرفته شده در این پژوهش، فرایند تولید لایه و الکتروگذارای مورد نیاز برای ارزیابی خواص تبدیل انرژی مکانیکی به الکتریکی به‌طور هم‌زمان انجام شد. نتایج حاصل از آزمون‌ها نشان داد، بهبود چشمگیری در خواص نظیر ولتاژ و جریان خروجی نسبت به حالتی که از فیلم این پلیمر استفاده شود، قابل دستیابی است.

همچنین، دستیابی به انعطاف پذیری زیاد این امکان را فراهم می‌سازد تا از این نانومولدها در پوشاک و البسه برای کاربردهای گوناگون استفاده کرد. به کمک قوانین فیزیکی نظیر قانون آمپر ها و قابلیت مجتمع‌سازی لایه‌ها، امکان افزایش خروجی به ارقام زیاد و قابل استفاده فراهم می‌شود.

مقدار از 0.5 V و 0.6 pA برای فیلم پلی وینیلیدن فلوئورید به 3 mA بهبود یافته است. نمودار ولتاژ خروجی در شکل ۷ نشان داده شده است. نکته حائز اهمیت این است که نانومولد تولیدی بدون هیچ عملیات تکمیلی می‌تواند ولتاژ خروجی نسبتاً مناسبی را ارائه دهد. در نهایت نتایج آزمون‌ها نشان داد، نانوالیاف تولیدی افزون بر انعطاف پذیری زیاد، قابلیت خوبی در تولید انرژی الکتریک ناشی از ضربه و خمش دارد و می‌توان از آن به‌عنوان نانومولد انعطاف پذیر یاد کرد که قابلیت استفاده در پوشاک و البسه هوشمند را دارد.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش، با استفاده از فرایند الکتروریسی و نیز بهره‌گیری از فاز

مراجع

- Anton S.R. and Sodano H.A., A review of power harvesting using piezoelectric materials 2006-2003, *Smart Mater. Struct.*, 16, R1-R21, 2007.
- Mandal D., Yoon S., and Kim K.J., Origin of piezoelectricity in an electrospun poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene) nanofiber web-based nanogenerator and nano-pressure sensor, *Macromol. Rapid Commun.*, 32, 831-837, 2011.
- Hansen B.J., Liu Y., Yang R., and Wang Z.L., Hybrid Nanogenerator for concurrently harvesting biomechanical and biochemical energy, *ACS Nano*, 4, 3647-3652, 2010
- Chang J., Dommer M., Chang C., and Lin L., Piezoelectric nanofibers for energy scavenging applications, *Nano Energy*, 1, 356-371, 2012.
- Bin L., Laviage A.J., You J.H., and Kim Y.J., Harvesting low-frequency acoustic energy using multiple PVDF beam arrays in quarter-wavelength acoustic resonator, *Appl. Acoustic.*, 74, 1271-1278, 2013.
- Vieira W.G.R., Nitzsche F., and Junior C.D.M., Piezoelectric energy harvesting from a rotating cantilever beam, *DINAME 2013 - Proceedings of the XV International Symposium on Dynamic Problems of Mechanics*, Savi M.A. (Ed.), ABCM, Buzios R.J., Brazil, February 17-22, 2013.
- Liu Z.H., Pan C.T., Lin L.W., and Lai H.W., Piezoelectric properties of PVDF/MWCNT nanofiber using near-field electrospinning, *Sensor. Actuator., A*, 193, 13-24, 2013.
- Gaikwad A.M., Steingart D.A., Ng T.N., Schwartz D.E., and Whiting G.L., A flexible high potential printed battery for powering printed electronics, *Appl. Phys. Lett.*, 102, 233302, 2013.
- Noh J.Y. and Yoon G.H., Topology optimization of piezoelectric energy harvesting devices considering static and harmonic dynamic loads, *Adv. Eng. Softw.*, 53, 45-60, 2012.
- Chen X., Xu S.Y., Yao N., and Shi Y., 1.6 V Nanogenerator for mechanical energy harvesting using PZT nanofibers, *Nano Letters*, 10, 2133-2137, 2010.
- Fang J., Niu H., Wang H., Wang X., and Lin T., Enhanced mechanical energy harvesting using needleless electrospun poly(vinylidene fluoride) nanofiber webs, *Energy. Env. Sci.*, 6, 2196-2202, 2013.
- Guillot M.F., Beckham H.W., and Leisen J., Piezoelectric fabrics for energy harvesting, NTC Project, National Textile Center Research, 2007.
- غیبی ع، امکان پذیری تولید انرژی الکتریکی از لایه‌های نانوالیافی، تهران، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده مهندسی نساجی، ۱۳۹۲.
- Panda P.K., Revive: Environmental friendly lead-free piezoelectric materials, *J. Mater. Sci.*, 44, 5049-5062, 2009.
- سرایانی بافتی م.س، پیزوالکتریک‌ها، سمینار کارشناسی ارشد مهندسی نساجی، دانشکده مهندسی نساجی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، ۱۳۹۲.