

مروری بر روش‌های ساخت و خواص نانوالیاف توخالی

Development and Characterization of Hollow Nanofibers: A Review

الهه تجری سراب، وحید متقی‌طلب*

دانشگاه گیلان، دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی نساجی، رشت، ایران

تاریخ دریافت: ۹۲/۰۷/۲۳ تاریخ پذیرش: ۹۲/۰۹/۱۰

چکیده

الکتروریسی روشی نوین و کارآمد برای تولید آسان الیافی است که دامنه قطری آنها در مقیاس نانوست. این روش از رایج‌ترین روش‌های تولید نانوالیاف به شکل‌های مختلف مانند نانوالیاف هسته-پوسته، توخالی و متخلخل است. از میان شکل‌های مختلف نانوالیاف تولید شده، نانوالیاف توخالی در مقایسه با نانوالیاف معمولی به دلیل مقدار سطح بیشتر (تقریباً دو برابر) کاربردهای بسیاری در حسگرها، پیل‌های خورشیدی، پیل‌های سوختی، کاتالیزورها و داروسازی می‌توانند داشته باشند. در این مقاله، روش‌های مختلف تولید نانوالیاف توخالی براساس روش الکتروریسی با ریسندگی تک‌سوزن، دوسوزن هم‌محور و کانالی هم‌محور مرور شده است. همچنین، تولید نانوالیاف توخالی رسانا در بخش‌هایی مورد توجه ویژه قرار گرفته است. در ضمن، روش‌های متنوع مشخص‌سازی خواص که شامل شناسایی و طیف‌سنجی است، برای نانوالیاف تهیه شده به روش‌های مختلف دسته‌بندی شده است. افزون بر این، کاربردهای متنوع نانوالیاف توخالی تهیه شده در پژوهش‌های مختلف ارائه شده است.

مقدمه

خودآرایی [۸] و الکتروریسی [۹] است. از میان روش‌های به‌کار گرفته شده برای ساخت نانوالیاف، الکتروریسی به عنوان روشی انتخابی، به علت سادگی فناوری و مقرون به‌صرفه بودن، توجه زیادی را به خود جلب کرده است. برای ارتقای کیفیت ساختارهای نانولیفی اصلاحات زیادی در روند الکتروریسی قابل بررسی است که الکتروریسی به روش هم‌محور یکی از مهم‌ترین روش‌ها در ساخت نانوالیاف با ساختارهای منحصر به فرد است. با استفاده از روش الکتروریسی هم‌محور می‌توان نانوالیاف مرکب هسته-پوسته، نانوالیاف توخالی و نانوالیاف شامل میکروذرات کپسول‌دار شده را تولید کرد [۱۰]. از کاربردهای فرایند الکتروریسی

در سال‌های اخیر تولید نانوساختارهای جدید به دلیل خواص منحصر به فرد آنها توجه پژوهشگران را به خود جلب کرده است. نانوساختارها با شکل‌شناسی‌های مختلف شامل نانومیله‌های جامد، نانوسیم‌ها، استوانه‌های توخالی، لیفچه‌ها، کره‌ها و میسل‌ها، وب‌های نانولیفی، اسفنج‌ها با دیواره‌های نانوساختاری و متخلخل با استفاده از روش‌های بسیاری ساخته شده‌اند [۴-۱]. روش‌های متعددی مانند ترریسی، خشک‌ریسی، مذاب‌ریسی و ژل‌ریسی برای تولید الیاف وجود دارد، ولی روش‌هایی که می‌توانند منجر به تولید الیاف با قطرهای کمتر در مقیاس نانوالیاف شوند، شامل کشش [۵]، تولید از قالب [۶]، جدایی فاز [۷]،

کلمات کلیدی

الکتروریسی هم‌محور، نانوالیاف توخالی، نانوالیاف هسته-پوسته، الیاف توخالی رسانا

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار: motaghtalab@guilan.ac.ir

شده به پارامترهای زیادی بستگی دارد. این پارامترها به سه گروه خواص محلول پلیمری شامل وزن مولکولی، گرانی [۲۰-۱۷]، کشش سطحی [۲۱، ۱۸] و رسانایی الکتریکی محلول [۲۲، ۱۸]، اثر دی‌الکتریک حلال [۲۳]، پارامتر دستگاهی شامل سرعت خروج محلول و قطر روزنه [۲۲، ۱۸] و ولتاژ کاربری [۲۴، ۱۸]، دما [۲۵]، اثر جمع‌کننده [۱۸]، فاصله نوک نازل تا صفحه جمع‌کننده [۲۶، ۲۵] و پارامتر محیطی شامل رطوبت [۲۷]، نوع اتمسفر و فشار [۱۸] دسته‌بندی می‌شوند.

هر یک از این پارامترها می‌توانند نقشی کلیدی در تولید نانوالیاف هم‌محور داشته باشند که با در نظر گرفتن هر یک از این عوامل می‌توان الیافی با خواص متفاوت تولید کرد. در انتها نیز مروری بر تولید نانوالیاف توخالی رسانا از پلیمرهای رسانا به دلیل خواص مهمی چون تبدیل آسان بین حالت‌های اکسایش و کاهش، رسانایی الکتریکی زیاد و پایداری شیمیایی و کاربردهایی مانند محرک‌ها، حسگرها و دستگاه‌های ذخیره انرژی [۲۸-۳۰] انجام شده است. [۳۱].

پلیمرهای رسانا با ساختار لوله‌ای در افزایش نسبت شارژ-دشارژ و نیز ظرفیت آن مؤثرند [۳۲، ۳۳]. داخل لوله توخالی نیز می‌تواند برای بهبود خواص و قابلیت‌های آن اصلاح شود [۳۴]. بنابراین، با تولید نانوالیاف توخالی رسانا می‌توان با دستیابی به خواص جدید از جمله رسانایی الکتریکی زیاد به دلیل افزایش سطح در داخل و خارج لیف، کارایی نانوالیاف را افزایش داد.

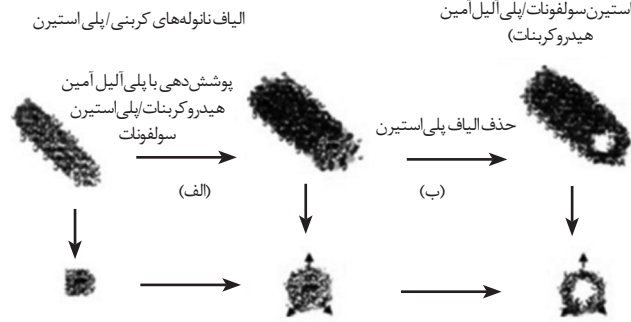
در این مقاله، روش‌های مختلف تولید نانوالیاف توخالی به روش الکتروریسی با ریسندگی کانالی، تک‌سوزن و دوسوزن هم‌محور و نیز تولید نانوالیاف توخالی رسانا مرور شده است.

نانوالیاف توخالی

الکتروریسی با یک‌سوزن

در این روش، ابتدا برای تولید نانوالیاف توخالی، از الیاف پلیمری الکتروریسی شده به عنوان قالب استفاده می‌شود. سپس، لایه نازکی از ماده مدنظر روی این الیاف قرار می‌گیرد. در ادامه برای تولید نانوالیاف توخالی از مواد ویژه‌ای برای حذف الیاف پلیمری درونی استفاده می‌شود. Chao و همکاران نانوالیاف توخالی نانولوله‌های کربنی چندلایه پلی‌الکترولیت را به واسطه ترکیبی از روش الکتروریسی و روش لایه‌به‌لایه تهیه کردند. ابتدا محلول پیش‌ماده شامل پلی‌استیرن حل شده در دی‌متیل فرمامید و تراهدروفوران و نیز نانولوله‌های کربنی چندلایه در تولوئن و پلی‌اتیلن

الیاف توخالی نانولوله‌های کربنی / (پلی‌استیرن سولفونات/پلی‌آلیل‌آمین هیدروکربنات)

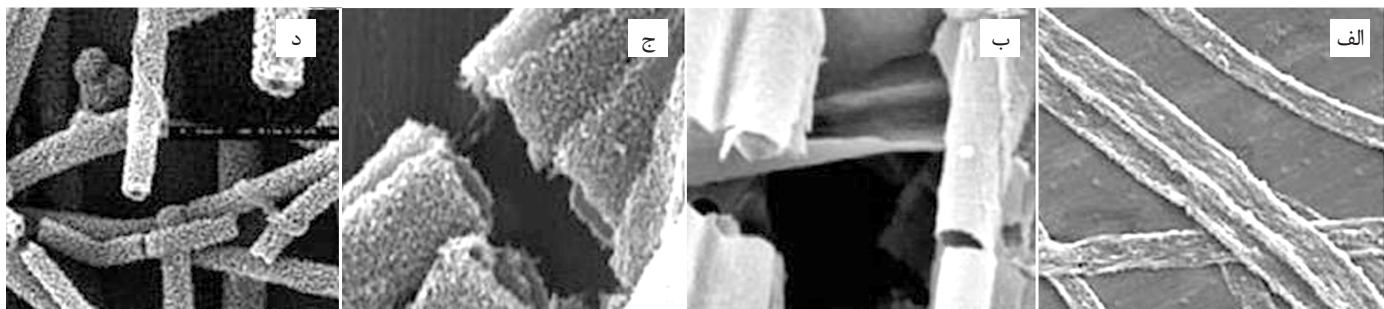


شکل ۱- فرایند تولید الیاف توخالی نانولوله‌های کربنی چندلایه (پلی‌استیرن سولفونات- پلی‌آلیل‌آمین هیدروکربنات): (الف) خودآرایی لایه‌به‌لایه پلی‌استیرن سولفونات روی الیاف نانولوله‌های کربنی چندلایه - پلی‌استیرن و (ب) انحلال لیف پلی‌استیرن با دی‌متیل فرمامید و مشاهده لیف توخالی نانولوله‌های کربنی چندلایه (پلی‌استیرن سولفونات- پلی‌آلیل‌آمین هیدروکربنات) [۳۵].

هم‌محور، تولید نانوالیاف توخالی یا نانولوله از ترکیبات سرامیکی و سرامیکی- پلیمری است. نانو ساختارهای لوله‌ای به دو روش الکتروریسی هم‌محور و نیز بر پایه استفاده از نانوالیاف الکتروریسی شده به عنوان قالب قابل ساخت هستند [۱۱، ۱۲]. به طور کلی، روش دوم شامل سه مرحله ساخت الیاف پلیمری با استفاده از الکتروریسی به عنوان قالب، پوشش‌دهی الیاف با هدف جامد و حذف قالب با فرایندهای گرمایی، برای تولید نانوالیاف توخالی است [۱۳].

در روش الکتروریسی هم‌محور، رشته‌ساز شامل دولوله‌مویین درونی و بیرونی هم‌محور است. یکی از جریان‌های وارد شده به رشته‌ساز در لوله‌مویین داخلی (جریان محلول هسته) و دیگری در فضای بین لوله‌مویین داخلی و بیرونی (جریان محلول پوسته) است [۱۴]. در اثر میدان الکتریکی، محلول پلیمری باردار می‌شود و تجمع بار به‌طور برجسته‌ای روی سطح مایع پوسته اتفاق می‌افتد [۱۵]. به علت دافعه ایجاد شده به وسیله بارهای هم‌نام، قطره ایجاد شده از محلول پوسته، به شکل مخروطی در آمده و به علت ناپایداری خمشی، جت به مقدار زیادی کشیده شده و الیاف بسیار نازک در محدوده میکرومتر تا نانومتر تشکیل می‌شوند [۱۶]. تنش‌های تولید شده در محلول پوسته باعث کشش محلول هسته می‌شود و این مسئله باعث می‌شود تا مایع هسته به شکل مخروطی تغییر شکل دهد و جت هم‌محور مرکب تشکیل شود [۱۰].

شکل‌شناسی لیف، مانند قطر و یکنواختی الیاف پلیمری الکتروریسی



شکل ۲- تصاویر میکروسکوپ الکترونی پوششی از الیاف توخالی نانولوله‌های کربنی چندلایه (پلی‌استیرن سولفونات- پلی‌آلیل‌آمین هیدروکربنات) با تعداد لایه‌های پوشش داده شده مختلف از محلول پلی‌استیرن: (الف) ۱، (ب) ۳، (ج) ۶ و (د) ۱۲ [۳۵].

مرحله پیوندزنی سیلان برای پوشش‌دهی سطح با پوسته پلی‌سیلوکسان انجام شد. مرحله نهایی شامل انحلال لیف پلی‌سولفون و در نهایت تولید نانوالیاف توخالی پلی‌سیلوکسان با قطری حدود ۱۵۰۰-۳۵۰ nm مطابق شکل ۳ است [۳۶].

با افزایش فاصله ریسندگی و کاهش غلظت محلول پیش‌ماده، قطر میانگین لیف حاصل کاهش یافت. همچنین، زمان عمل‌آوری با پلاسما، خواص پلی‌سیلوکسان پیوند داده شده را تحت تأثیر قرار داد. با توجه به شکل ۴ می‌توان دریافت، در زمان کم عمل‌آوری با پلاسما، پل‌های ارتباطی زیادی بین الیاف وجود دارد که مرتبط با اتصال عرضی گروه‌های وینیل موجود در ساختار پیوند یافته وینیل تری‌متوکسی سیلان است و نیز پارگی الیاف به دلیل تراکم بسیار کم پیوند و به‌طور کلی ضخامت پوسته به‌خوبی نمایان است. بنابراین با اضافه کردن موقعیت‌های پیوندی بیشتر با افزایش زمان قرار گرفتن در معرض پلاسما می‌توان کیفیت لوله‌های پلی‌سیلوکسان را بهبود بخشید [۳۶].

نتایج حاصل از پراش طیف‌سنجی فوتوالکترون پرتو X نشان می‌دهد، با افزایش زمان عمل‌آوری با پلاسما درجه پیوندزنی افزایش یافته که می‌تواند به‌عنوان پارامتر کنترلی برای افزایش بازده پیوندزنی پلی‌سیلوکسان روی لیف به‌کار رود. افزایش بازدهی پیوند منجر به تولید لوله‌هایی با دیواره ضخیم‌تر می‌شود، اما افزایش زمان عمل‌آوری با پلاسما سبب کاهش وزن مولکولی پلیمر می‌شود که موجب کاهش استحکام پلیمر می‌شود. در نهایت، با استفاده از نتایج طیف‌سنجی زیرقرمز وجود پیوند Si-C=C از وینیل تری‌متوکسی سیلان پیوندزنی شده به اثبات رسید [۳۶].

CuI و همکاران نانوالیاف توخالی سریم اکسید را با استفاده از روش الکتروریسی تهیه کردند. بدین ترتیب که ابتدا با استفاده از پلی‌وینیل پیرولیدون و سریم نیترات ۶ آبه محلول پیش‌ماده الکتروریسی تهیه شد. سپس، محلول آماده شده در سرنگ دستگاه الکتروریسی بارگذاری شد و با تنظیم ولتاژ ۱۸ kV، نانوالیاف روی صفحه آلومینیمی که در فاصله ۲۰ cm از نوک سوزن قرار داشت، جمع‌آوری شد.

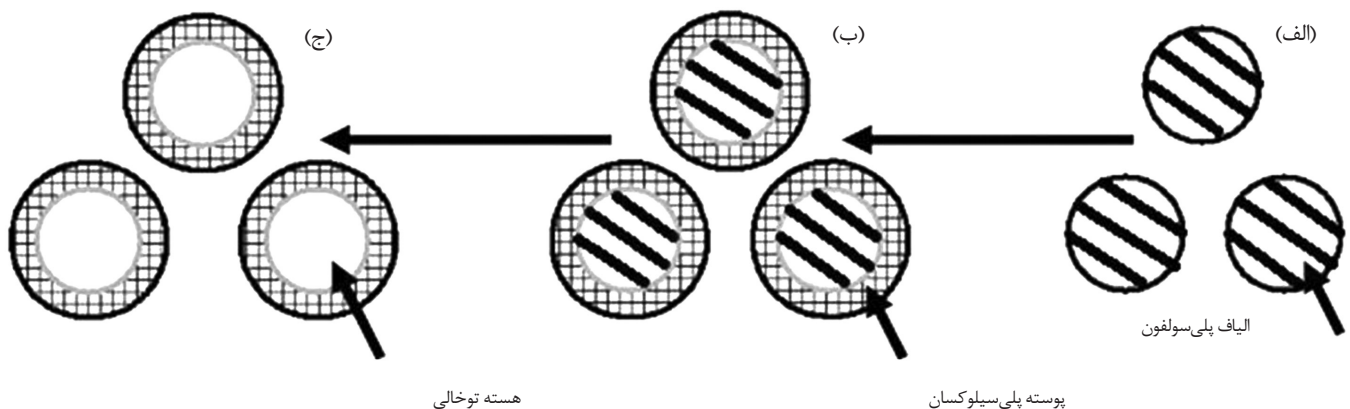
پس از آن، الیاف پلی‌وینیل پیرولیدون - سریم نیترات تولید شده برای فرایند تکلیس (calcination) به مدت ۱۰ h با سرعت گرمادهی ۳°C/min

گلیکول در سرنگ بارگذاری شدند. سپس، ریسندگی با استفاده از سوزنی به قطر ۰/۰۵ mm که به ولتاژ ۳۰ kV متصل بود، انجام و نانوالیاف حاصل روی صفحه آلومینیمی که در فاصله ۱۵ cm از نوک سوزن قرار داشت، جمع‌آوری شد.

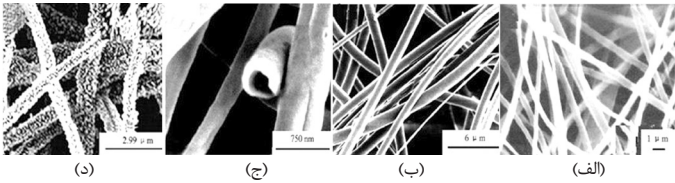
در مرحله بعد نانوالیاف پلی‌استیرن-نانولوله‌های کربنی چندلایه با استفاده از محلول پلی‌استیرن سولفونات و پلی (آلیل آمین هیدروکلرید) در دو مرحله جداگانه با دستگاه مرکزگریز جداسازی شد. در پی آن برای حذف پلی‌الکترولیت‌های جذب نشده در سه مرحله عملیات مرکزگریزی تکرار شد. در انتها مراحل ته‌نشینی با توجه به مقدار مطلوب از لایه‌های پلی‌الکترولیت تکرار شد و در نهایت برای حذف قالب نانوالیاف پوشش داده شده با پلی‌الکترولیت، لیف در محلول دی‌متیل فرمامید غوطه‌ور شد و نانوالیاف توخالی نانولوله‌های کربنی چندلایه- پلی‌الکترولیت (شکل ۱) تولید شد [۳۵].

برای بررسی ساختار توخالی لیف حاصل تصاویر میکروسکوپ الکترونی پویشی از نمونه‌ها تهیه شد. با توجه به شکل ۲، می‌توان دریافت که با پوشش‌دهی تک‌لایه از پلی‌اتیلن لیف حاصل پس از حل شدن پلی‌استیرن، ساختار توخالی خود را حفظ نکرده و فرو می‌پاشد. با افزایش لایه‌های پوشش‌دهی پلی‌اتیلن ساختار توخالی پس از حل شدن پلی‌استیرن حفظ می‌شود. با این حال، ترک‌هایی روی سطح الیاف دیده می‌شود. این مشکل با افزایش لایه‌ها تا ۱۲ لایه که سبب افزایش مقاومت مکانیکی پوسته شده، رفع شد و نانوالیاف توخالی با قطر داخلی حدود ۲۰۰ nm و ضخامت پوسته حدود ۳۰۰ nm تولید شد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری، ساختار توخالی و طیف رامان از بین رفتن پلی‌استیرن پس از حل شدن با دی‌متیل فرمامید و وجود نانولوله‌های کربنی را تأیید کرد [۳۵].

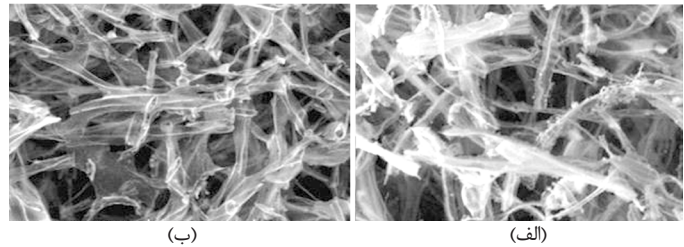
افسار و همکاران نانوالیاف توخالی پلی‌سیلوکسان را با استفاده از روش الکتروریسی تولید کردند. آنها ابتدا با استفاده از محلول پیش‌ماده پلی‌سولفون حل شده در دی‌متیل فرمامید و با توجه به ولتاژ و فاصله کنترل شده در دستگاه الکتروریسی و نیز سرعت تغذیه ۱ mm/min، نانوالیاف پلی‌سولفون را تهیه کردند. پس از تولید نانوالیاف پلی‌سولفون، سطح را در معرض اکسیژن با پرتودهی پلاسما قرار داد، سپس یک



شکل ۳- تصویر کلی تولید نانولوله‌های توخالی: (الف) الیاف ریسیده شده، (ب) الیاف قالب‌گیری شده پلی‌سیلوکسان و عمل‌آوری شده با پلاسما و (ج) نانولوله‌های سنتز شده پس از تبادل حلال و خشک شدن [۳۶].



شکل ۶- تصاویر میکروسکوپ الکترونی پوششی از: (الف) لیف پلی‌وینیل پیرولیدون-سیریم نیترات و نمونه‌های تکلیس شده آن در دماهای (ب) ۳۰۰ °C، (ج) ۶۰۰ °C و (د) ۸۰۰ °C [۳۷].

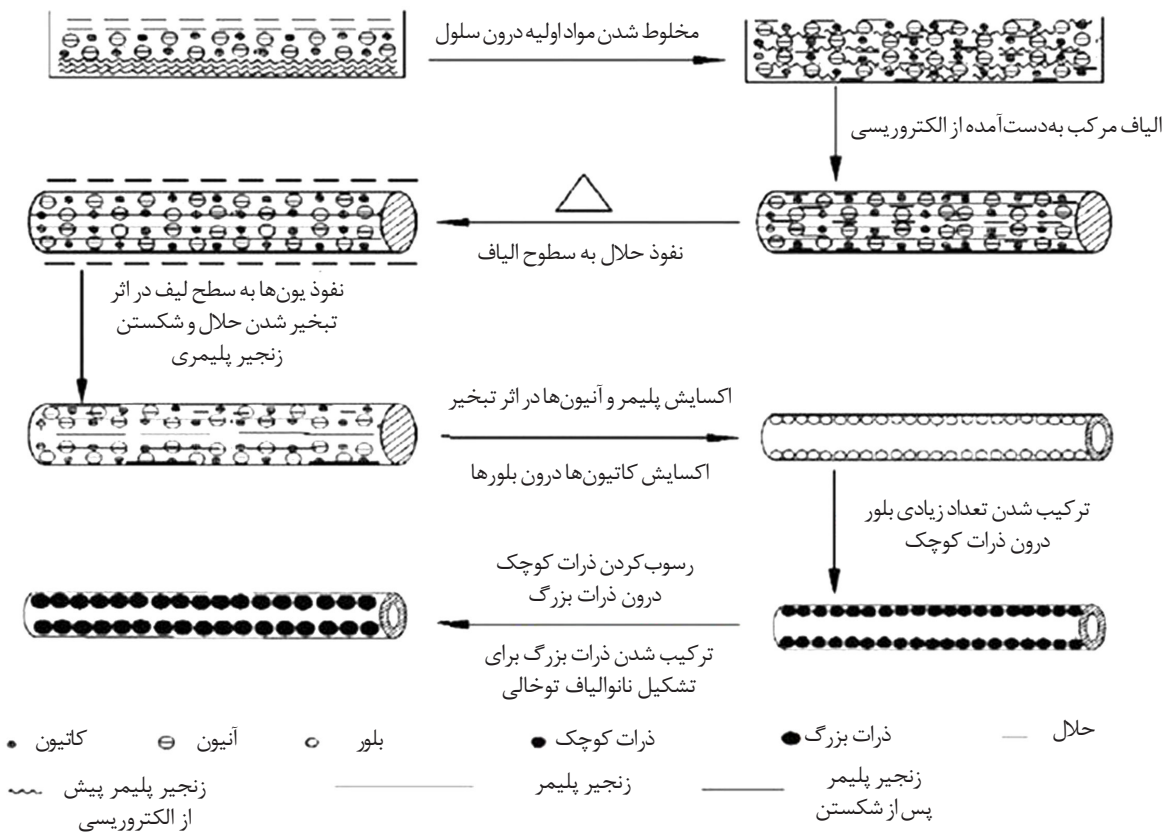


شکل ۴- تصاویر میکروسکوپ الکترونی پوششی از نانولوله‌های سنتز شده از ۲۵ درصد وزنی پلی‌سولفون با ۰/۳ درصد وزنی وینیل متوکسی سیلان در: (الف) ۱۲ cm و زمان تابش ۳۰ s و (ب) ۱۲/۵ cm و زمان تابش ۸ min [۳۶].

میکروسکوپ الکترونی پوششی شکل ۶، دیده شد که با افزایش دما سطح لیف ناهموارتر می‌شود [۳۷]. سپس ساختار پلی‌بلوری و نیز توخالی نانوالیاف با تصاویر الگوهای پراش الکترونی و میکروسکوپ الکترونی عبوری با توجه شکل ۷ تأیید شد [۳۷].

پس از آن، از پراش پرتو X برای اثبات حذف پلی‌وینیل پیرولیدون حین عملیات تکلیس و نیز تبدیل میکروالیاف بی‌شکل به نانوالیاف توخالی بلوری و به دنبال آن از منحنی‌های آزمون گرماوزن‌سنجی و گرماسنجی پوششی تفاضلی برای تعیین مواد و نیز مقادیر از دست رفته آنها حین عملیات گرمایی استفاده شد. در انتها از طیف‌سنجی زیرقرمز برای تأیید از بین رفتن پیوندهای قبل و نیز تشکیل پیوندهای جدید برای تولید نانوالیاف توخالی از میکروالیاف هسته-پوسته استفاده شد که با نتایج حاصل از پراش پرتو X مطابقت داشت [۳۷].

تا دمای ۸۰۰-۶۰۰ °C گرما داده شدند. یون سریم و یون نیترات درون لیف طی فرایند تکلیس به همراه آب به سطح لیف حرکت کرده و در نهایت از لیف تبخیر شدند. با افزایش دمای تکلیس، پلی‌وینیل پیرولیدون و نیترات به بخار اکسید شده و یون سریم درون بلورهای سریم‌اکسید، اکسید شد و بلورهای زیادی درون نانوذرات کوچک ترکیب شدند. سپس، تعدادی از نانوذرات کوچک درون نانوذرات بزرگ رسوب کردند و نانوذرات بزرگ متقابلاً برای تولید نانوالیاف با محور توخالی سریم اکسید به هم متصل شدند. در نهایت، مطابق شکل ۵ نانوالیاف توخالی سریم اکسید با قطری معادل ۱۵۰ nm کمتر از الیاف پلی‌وینیل پیرولیدون-سیریم نیترات (۱-۲ μm) تولید شد [۳۷]. برای بررسی خواص نانوالیاف توخالی تولید شده از روش‌های مختلفی استفاده شد. بدین ترتیب که با تغییر دمای تکلیس طبق تصاویر

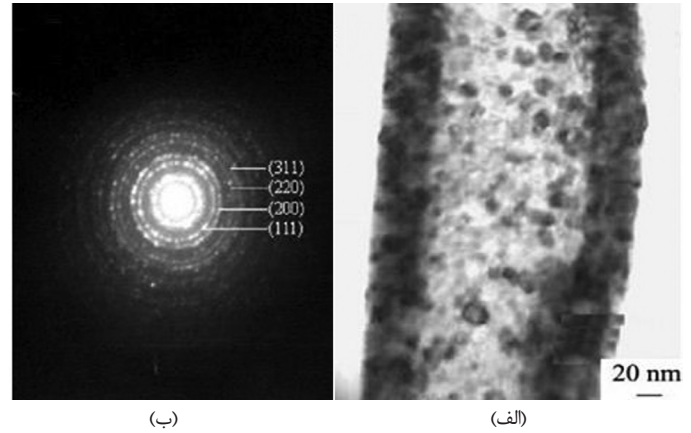


شکل ۵- سازوکار تشکیل نانوالیاف توخالی سریم اکسید [۳۷].

پلی‌وینیل پیرولیدون - روی استات - قلع کلرید در سرنگی با قطر داخلی سوزن ۰/۸ mm، بارگذاری شد و پس از اعمال ولتاژ ۱۹ kV و سرعت تغذیه ۰/۷ mL/h نانوالیاف روی صفحه جمع‌کننده که در فاصله ۲۰ cm از سر سوزن بود، جمع‌آوری شد. سپس، برای تولید نانوالیاف توخالی، لیف ریسیده شده برای انجام فرایند تکلیس به مدت ۳ h در هوا و دمای ۶۰۰ °C قرار داده و نانوالیاف توخالی قلع دی‌اکسید - روی اکسید با قطری حدود ۸۰-۱۶۰ nm شکل گرفت. طی این فرایند که بر پایه جدایی فاز است، دی‌متیل فرمامید و اتانول به عنوان حلال پلی‌وینیل پیرولیدون، روی استات و قلع کلرید به کار گرفته شد. از اتیل استات نیز به عنوان پیش‌برنده جدایی فاز به دلیل بی‌ثباتی و ناسازگاری با املاح استفاده شد. همان‌طور که در شکل ۹ دیده می‌شود، طی فرایند الکتروریسی اتیل استات به سرعت تبخیر شده و فقط مقداری از اتیل استات در امتداد قطر لیف و در مرکز تجمع می‌یابد و در لبه‌ها مقدار کمتری وجود دارد.

به دلیل ناسازگاری اتیل استات با پلی‌وینیل پیرولیدون، روی استات و قلع کلرید، این املاح به لبه‌ها نزدیک می‌شوند و به دلیل اینکه مولکول‌های روی استات و قلع کلرید بسیار کوچک‌تر از پلی‌وینیل پیرولیدون هستند، ممکن است، به‌احتمال به لایه‌های مرزی برسند و در نهایت جدایی فاز به وسیله تبخیر رخ دهد [۳۹]. پلی‌وینیل پیرولیدون پس از تکلیس در دمای زیاد، تجزیه می‌شود و پس از تبدیل کلرید فلزی به اکسید فلزی و نیز حذف پلی‌وینیل پیرولیدون، نانوالیاف متخلخل توخالی قلع دی‌اکسید - روی اکسید تشکیل می‌شود. نتایج حاصل از الگوهای پراش پرتو X نشان داد، گرمادهی در ۶۰۰ °C به مدت ۳ h برای بلوری شدن روی اکسید و قلع دی‌اکسید کافی است و نیز پس از این دما هیچ ناخالصی از قلع دی‌اکسید مشاهده نشده و پراش انرژی پرتو X نشان‌دهنده وجود عناصر روی، قلع و اکسیژن است. نتایج حاصل از طیف‌سنجی زیرقرمز نیز از بین رفتن پلی‌وینیل پیرولیدون را پس از عملیات تکلیس و نیز تولید نانوالیاف توخالی قلع دی‌اکسید - روی اکسید را تأیید کرد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی پویشی در شکل ۱۰ مراحل شکل‌گیری نانوالیاف توخالی را پیش و پس از تکلیس و جمع‌شدگی ناشی از حذف پلی‌وینیل پیرولیدون را که منجر به کاهش قطر و ایجاد تخلخل روی سطوح می‌شود به خوبی نشان می‌دهد که لیف حاصل به عنوان حسگر تولوئن به کار برده شد [۳۹].

Wei و همکاران نانوالیاف توخالی روی اکسید را با استفاده از روش الکتروریسی تک‌سوزن تولید کردند. ابتدا محلول پیش‌ماده حاوی روی استات دو آب و پلی‌وینیل پیرولیدون در دی‌متیل فرمامید و اتانول تهیه و در سرنگ دستگاه بارگذاری شد. پس از آن، با اعمال ولتاژ ۱۷ kV نانوالیاف

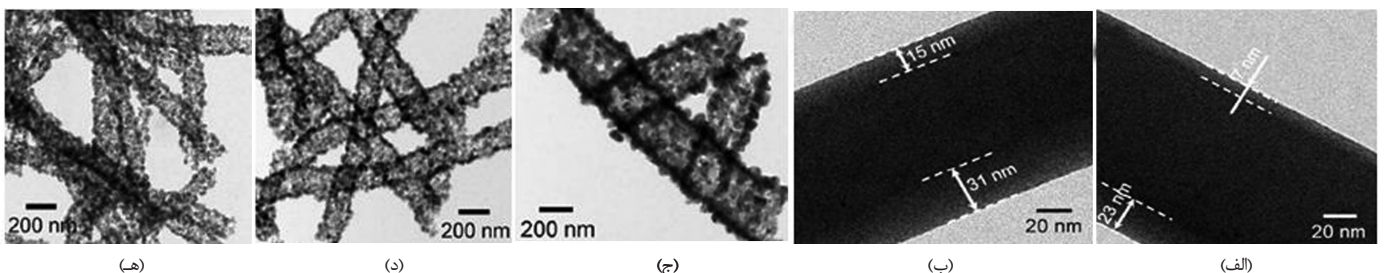


شکل ۷- تصاویر: (الف) میکروسکوپ الکترونی عبوری و (ب) الگوی پراش الکترونی از نانوالیاف سریم اکسید در ۶۰۰ °C به مدت ۱۰ h [۳۷].

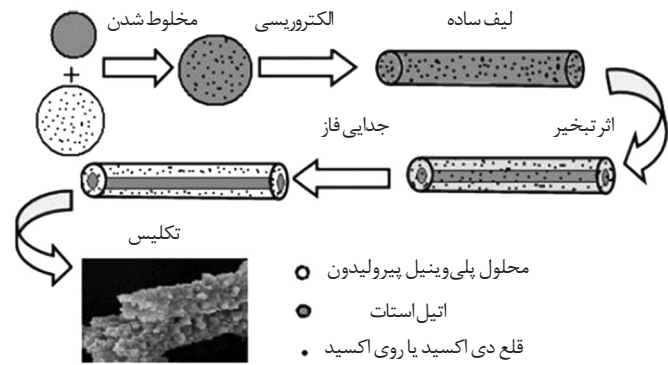
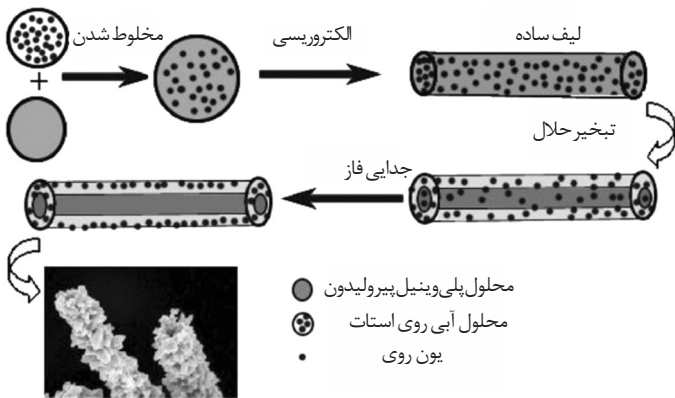
دوپه نشده (خالص) را برای استفاده در حسگرهای انتخابی گاز با استفاده از روش الکتروریسی تک‌سوزن تولید کردند. برای تهیه نانوالیاف توخالی قلع دی‌اکسید خالص از محلول پیش‌ماده حاوی قلع دی‌اکسید در اتانول و دی‌متیل فرمامید و پلی‌وینیل پیرولیدون استفاده شد. سپس، برای تهیه نانوالیاف توخالی روی دی‌اکسید دوپه شده با پالادیم، کلرید پالادیم به محلول مزبور اضافه شد. سپس، محلول پیش‌ماده در دستگاه الکتروریسی بارگذاری شد و با اعمال ولتاژ ۲۰ kV نانوالیاف روی صفحه جمع‌کننده که در فاصله ۱۰ cm از نوک سوزن قرار داشت، جمع‌آوری شد. سپس، لیاف حاصل برای تولید نانوالیاف توخالی، در دمای ۶۰۰ °C به مدت ۲ h تحت عملیات گرمایی قرار گرفت و نانوالیاف توخالی با توجه به وجود ترکیبات فلزی در لایه‌های پوسته و حذف هسته تولید شد.

با توجه به پراش پرتو X، یک ساختار روتیل روی دی‌اکسید نشان داده شد و هیچ پیکی از پالادیم یا پالادیم اکسید دیده نشد که احتمالاً به دلیل حد تشخیص کم آزمون‌های پراش پرتو X است. با توجه به تصاویر میکروسکوپ الکترونی پویشی قطر نانوالیاف حاصل حدود ۲۰۰-۳۰۰ nm تخمین زده شد. مشاهدات میکروسکوپ الکترونی عبوری با قدرت تفکیک زیاد از نانوالیاف ریسیده شده شامل قلع یا قلع - پالادیم مطابق شکل ۸، پیکربندی هسته - پوسته را نشان داد و پس از عملیات گرمایی در ۶۰۰ °C ساختار توخالی را تأیید کرد [۳۸].

Wei و همکاران نانوالیاف توخالی قلع دی‌اکسید - روی اکسید را با استفاده از روش الکتروریسی تک‌سوزنی تولید کردند. محلول پیش‌ماده



شکل ۸- تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری از نانوالیاف ریسیده شده: (الف) از پیش‌ماده قلع، (ب) از پیش‌ماده قلع - پالادیم و نانوالیاف توخالی گرما داد شده در ۶۰۰ °C به مدت ۲ h و (ج) قلع دی‌اکسید خالص، (د) قلع دی‌اکسید - پالادیم و (ه) قلع دی‌اکسید - پالادیم [۳۸].



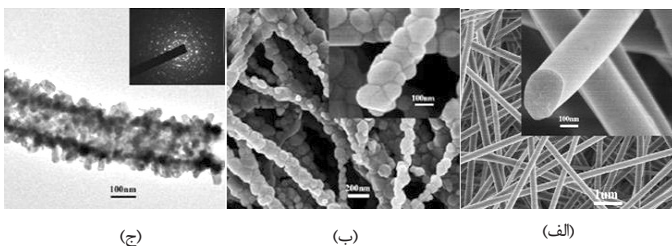
شکل ۹- سازوکار تشکیل نانوالیاف توخالی قلع دی‌اکسید- روی اکسید [۳۹].

شکل ۱۱- سازوکار تشکیل نانوالیاف توخالی روی دی‌اکسید [۴۰].

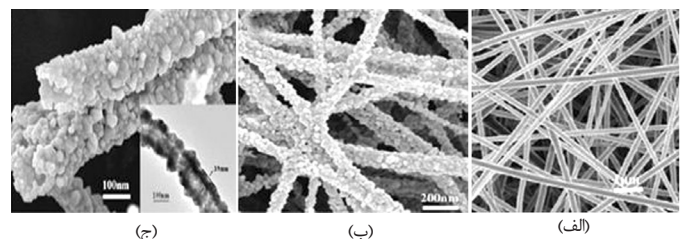
Cho و همکاران نانوالیاف توخالی دی‌اکسید قلع را با استفاده از روش الکترورسی نانوالیاف قالب و پوشش ماده روی دی‌اکسید و در انتها عمل‌آوری گرمایی تهیه کردند. بدین ترتیب که ابتدا محلول پیش‌ماده پلی‌وینیل‌پیرولیدون و پلی‌متیل متاکریلات در دی‌متیل فرمامید را درون سرنگی با قطر سوزن ۰/۲۵ mm بارگذاری کرده و با سرعت تغذیه ۵۰ μL/min و ولتاژ ۲۰ kV، نانوالیاف پلی‌وینیل‌پیرولیدون- پلی‌متیل متاکریلات با قطری حدود ۴۰۰-۶۰۰ nm را روی صفحه جمع‌کننده که در فاصله ۱۵ cm از نوک سوزن قرار داشت، جمع‌آوری کردند. در مرحله بعد ماده قلع دی‌اکسید روی نانوالیاف حاصل برای جلوگیری از تجزیه گرمایی لیف قالب، بدون هیچ گرمایی پوشش داده شد. در انتها پس از ته‌نشینی قلع دی‌اکسید، یک فرایند گداختگی سریع با استفاده از کوره‌ای با دمای نسبتاً کم ۴۵۰°C (افزایش دمای تکلیس منجر به فروپاشی ساختار لوله‌ای شد) به مدت ۳۰ min در هوا انجام شد که طی آن لیف قالب حذف شده و لایه بیرونی قلع دی‌اکسید بلوری شد و نانوالیاف توخالی قلع دی‌اکسید با قطری حدود ۳۰۰-۵۰۰ nm (شکل ۱۳) تشکیل شد. کاهش قطر مشاهده شده مربوط به متراکم شدن پوسته قلع دی‌اکسید پس از تجزیه پلی‌وینیل‌پیرولیدون- پلی‌متیل متاکریلات در طول عمل‌آوری گرمایی است [۴۱]. برای بررسی میکروساختارهای نانوالیاف توخالی تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری از نمونه تهیه شد که با توجه به شکل ۱۴ می‌توان نتیجه گرفت، نانوالیاف توخالی با سطح صاف و یکنواخت تولید شده و با تصاویر حاصل از میکروسکوپ الکترونی پویشی سازگار است. با توجه به افزایش بسیار سطح به حجم نانوالیاف

روی صفحه آلومینیمی که در فاصله ۲۰ cm از نوک سوزن قرار داشت، جمع‌آوری شد. سپس، الیاف حاصل در عملیات تکلیس قرار گرفت که طی آن نانوالیاف توخالی روی اکسید تولید شد. با توجه به شکل ۱۱ و تولید محصول می‌توان نتیجه گرفت که دی‌متیل فرمامید، اتانول و آب مقطر به عنوان حلال پلی‌وینیل‌پیرولیدون و روی استات به کار رفته که طی یونش در آب سبب تولید یون مثبت روی و یون منفی استات می‌شود که در ضمن آن اتانول به دلیل فراریت خوب، سبب جدایی فاز می‌شود. به دلیل اندازه کوچک یون مثبت روی نسبت به پلیمر، پلی‌وینیل‌پیرولیدون به همراه اتانول به سطح آمده و ممکن است به آسانی به مرزهای لایه بیرونی لیف برسند. در نتیجه یون مثبت روی در سطح پراکنده شده در حالی که پلی‌وینیل‌پیرولیدون در مرکز لیف مانده است. سپس در اثر تبخیر، جدایی فاز رخ می‌دهد و در انتها پس از انجام عملیات تکلیس پلی‌وینیل‌پیرولیدون تجزیه می‌شود و نانوالیاف توخالی روی اکسید شکل می‌گیرد [۴۰].

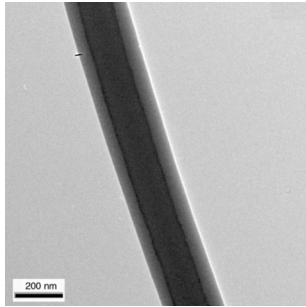
با توجه به نتایج پراش پرتو X محصول نهایی، روی اکسید خالص است. پراش انرژی پرتو X نیز وجود عناصر روی و اکسیژن را نشان داد. با توجه به تصاویر میکروسکوپ الکترونی در شکل ۱۲، عملیات تکلیس سبب جمع‌شدگی، کاهش قطر الیاف و ایجاد تخلخل روی سطح نانوالیاف شده است. الگوهای پراش الکترونی نیز نشان‌دهنده نانوالیاف با ساختار پلی‌بلوری از روی اکسید است. نتایج به‌دست آمده از تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری نیز با نتایج پراش انرژی پرتو X مطابقت دارد. در آخر با استفاده از تجزیه و تحلیل برون‌اور-امت-تلا (BET) مقدار مساحت سطح به‌دست آمد. نانوالیاف حاصل می‌تواند در حسگر استون به کار گرفته شود [۴۰].



شکل ۱۲- تصاویر میکروسکوپ الکترونی نشر میدانی (FE-SEM) از نانوالیاف توخالی قلع دی‌اکسید- روی اکسید: (الف) پیش از تکلیس، (ب) پس از تکلیس و (ج) در مقاطع پارگی [۳۵].



شکل ۱۰- تصاویر میکروسکوپ الکترونی پویشی از نانوالیاف توخالی قلع دی‌اکسید- روی اکسید: (الف) پیش از تکلیس، (ب) پس از تکلیس و (ج) در مقاطع پارگی [۳۹].

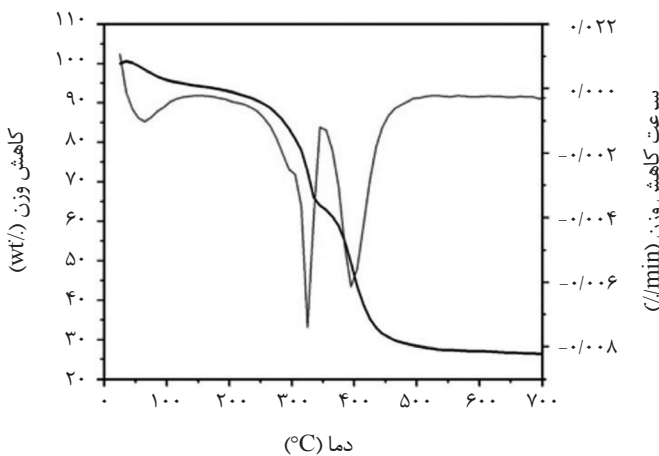


شکل ۱۵- تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری نانوالیاف پلی‌وینیل پیرولیدون- قلع کلرید [۴۲].

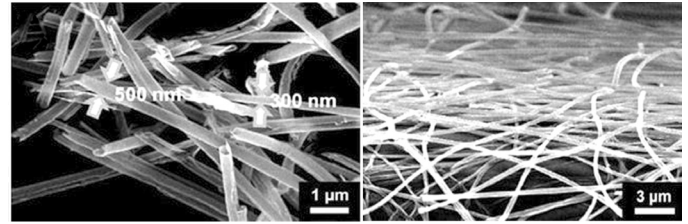
ولی ساختار هسته- پوسته تا حدودی حفظ می‌شود با توجه به اینکه مرز بین هسته و پوسته همان‌طور که در شکل ۱۷ دیده می‌شود، نامشخص است [۴۲]. پیک گرمایر دوم از 350°C تا 480°C مربوط به تجزیه کامل پلی‌وینیل پیرولیدون است که سبب ناپدید شدن ساختار هسته - پوسته (شکل ۱۶) می‌شود. در مرحله سوم، پیش‌ماده قلع روی ناحیه سطحی نانوالیاف الکترورسی شده، در معرض هوا قرار می‌گیرد و سبب تجزیه و اکسایش پیش‌ماده و تبدیل آن به قلع دی‌اکسید می‌شود. بنابراین تعدادی ذرات کوچک قلع دی‌اکسید روی سطح لیف وجود داشته، ولی اکثر ماده قلع درون الیاف قرار دارد که به دلیل نبود اکسیژن در آن مکان‌ها باقی می‌ماند. الیاف جامد به همراه ذرات موجود روی سطح آن در شکل ۱۸ مؤید نتایج گفته شده است [۴۲]. مرحله چهارم، شامل تشکیل دانه، رشد دانه و سازماندهی دانه است و نانوذرات به‌طور نامنظم روی سطح نانوالیاف تخلخل ایجاد کرده‌اند (شکل ۱۹) [۴۲].

در نهایت مشخص شد، مواد اصلی تشکیل‌دهنده نانوالیاف هسته- پوسته، پلی‌وینیل پیرولیدون و قلع است. عملیات تکلیس با سرعت گرمادهی $0.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ تا رسیدن به دمای نهایی 600°C باعث تجزیه تدریجی قالب پلی‌وینیل پیرولیدون شد (شکل ۲۰) و در نهایت قطر لیف کاهش یافت و نانوالیاف توخالی تشکیل شد [۴۲].

Tang و همکاران نانوالیاف TiNb_2O_7 را با استفاده از محلول پیش‌ماده پلی‌وینیل پیرولیدون و تترا بوتیل تیتانات $(\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4)$ و $\text{Nb}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$



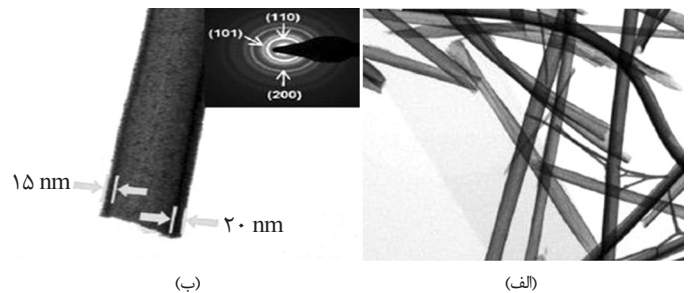
شکل ۱۶- منحنی تجزیه گرمایی نانوالیاف پلی‌وینیل پیرولیدون- قلع کلرید الکترورسی شده در جو هوا و سرعت گرمادهی $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ [۴۲].



(ب) (الف)

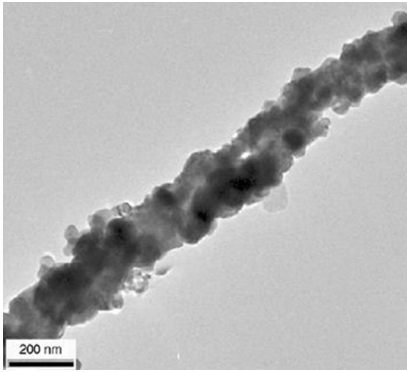
شکل ۱۳- تصاویر میکروسکوپ الکترونی پویشی از: (الف) قرارگیری به‌طور تصادفی و (ب) سطح مقطع نانوالیاف توخالی قلع دی‌اکسید [۴۱].

توخالی قلع دی‌اکسید در مقایسه با فیلم‌های بسیار نازک قلع دی‌اکسید این نانوالیاف به عنوان حسگر گاز نیتروژن دی‌اکسید به کار برده شد [۴۱]. Xia و همکاران نانوالیاف توخالی متخلخل قلع دی‌اکسید را تولید کردند. برای تهیه محلول پیش‌ماده، قلع پنتاهیدرات کلرید با نسبت ۱:۱ به محلول پلی‌وینیل پیرولیدون ۱۰٪ در اتانول و دی‌متیل فرمامید اضافه شد. سپس، با استفاده از ولتاژ 18 kV و فاصله 22 cm بین سوزن تا جمع‌کننده آلومینیمی الکترورسی انجام شد. نانوالیاف توخالی طی پنج مرحله حاصل شد. مرحله اول، تهیه لیف هسته-پوسته است. Zhang و همکاران الیاف هسته - پوسته را با استفاده از یک سوزن به روش تبخیر حلال و جدایی فاز تولید کردند [۴۳]. با توجه به اثر فاکتورهای مختلف ناشی از پیچیدگی واکنش‌های آبکافت و تراکم روی شکل‌شناسی الیاف الکترورسی شده، الیاف هسته - پوسته تولید شد. مقدار خیلی زیادی از اتانول برای تهیه پیش‌ماده قلع به همراه آب ناکافی برای آبکافت شدن، استفاده شد. اتانول به دلیل فرار بودن به سرعت تبخیر شده و به لبه‌ها انتقال یافت. وزن مولکولی پلی‌وینیل پیرولیدون بسیار زیاد بود و نیز غلظت زیاد محلول سبب استفاده از مقدار کمی اتانول شد که باعث ایجاد تخلخل روی سطح شد. تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری در شکل ۱۵، صافی سطح و متراکم بودن را بدون هیچ تخلخلی تأیید می‌کند [۴۲]. پیش‌ماده قلع در اتانول نسبت به پلی‌وینیل پیرولیدون، انحلال‌پذیری بیشتری دارد [۴۴] و از سطح به هسته لیف نفوذ خواهد کرد. به عنوان نتیجه می‌توان گفت، پیش‌ماده قلع تمایل به جمع شدن در مرکز لیف را با توجه به کاهش غلظت اتانول دارد که منجر به تولید ساختار هسته - پوسته می‌شود [۴۲]. مرحله دوم، ابتدا شامل مقدار کمی کاهش وزن است که مرتبط با تجزیه زنجیر پلی‌وینیل پیرولیدون در دمای حدود 280°C تا 330°C است (شکل ۱۶) [۴۵]. در اثر گرما دادن لیف، اگرچه قطر لیف کاهش می‌یابد،

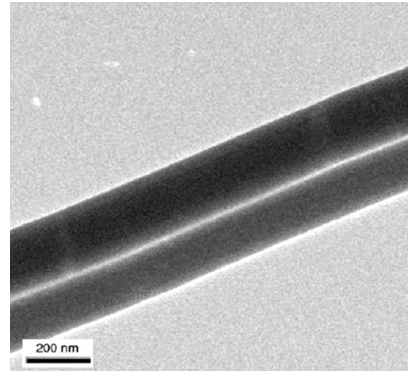


(ب) (الف)

شکل ۱۴- ریزنگارهای میکروسکوپ الکترونی عبوری از: (الف) الیاف توخالی قلع دی‌اکسید و (ب) ضخامت پوسته الیاف توخالی قلع دی‌اکسید [۴۱].



شکل ۱۹- تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری نانویاف پلی‌وینیل پیرولیدون-قلع دی‌اکسید پس از تکلیس در دمای 500°C [۴۲].



شکل ۱۷- تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری نانویاف پلی‌وینیل پیرولیدون-قلع دی‌اکسید پس از تکلیس در دمای 300°C [۴۲].

در شکل ۲۲ دیده می‌شود، قطر نانویاف تولیدی حدود 200 nm است [۴۷].

نانویاف چندکانالی توخالی تیتانیم دی‌اکسید تولید شده با توجه به دارابودن مناطق سطحی زیاد و نیز مقدار حفظ ظرفیت پس از عملیات شارژ-دشارژ نسبت به الیاف توخالی تیتانیم دی‌اکسید کارایی بهتری برای الکتروود شیمیایی دارد [۴۹].

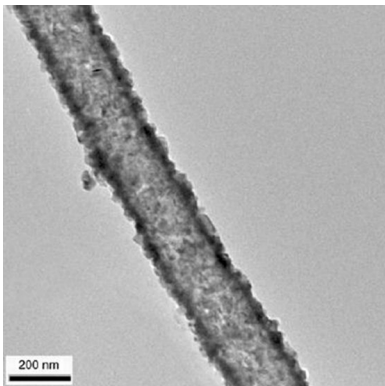
با توجه به جدول ۱ که درباره تهیه نانویاف توخالی به روش الکترورسی با یک سوزن است، می‌توان شرایط و روش تولید این الیاف را با هم مقایسه کرد. جدول ۲ درباره تحلیل‌های انجام شده روی نانویاف توخالی تولید شده به روش الکترورسی با یک سوزن در شرایط مختلف است. در جدول ۳ شرایط ویژه برای تولید و نیز ویژگی‌ها و کاربرد نانویاف توخالی تولید شده به روش الکترورسی با یک سوزن بررسی شده است.

الکترورسی با دو سوزن هم‌محور

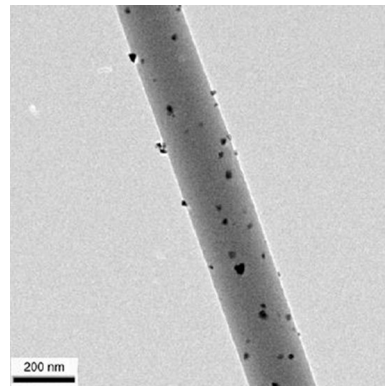
الکترورسی می‌تواند به‌طور مستقیم برای تولید نانویاف توخالی استفاده می‌شود. در فرایند تولید نانویاف توخالی به روش الکترورسی، دو مایع گرانیولی اختلاط‌ناپذیر، به عنوان ماده اولیه برای هسته و پوسته استفاده می‌شود و به‌طور هم‌زمان از لوله‌های مویین داخلی و خارجی برای تشکیل جت ترکیبی پایدار استفاده می‌شود. با استفاده از این فرایند

در اتانول و استتیک اسید در شرایط هم‌زدن شدید، تهیه کردند. سپس، محلول پیش‌ماده را درون یک سرنگ بارگذاری کرده و با سرعت تغذیه $20\text{ }\mu\text{L}/\text{min}$ و ولتاژ 20 kV ، نانویاف حاصل را روی صفحه آلومینیمی جمع کردند.

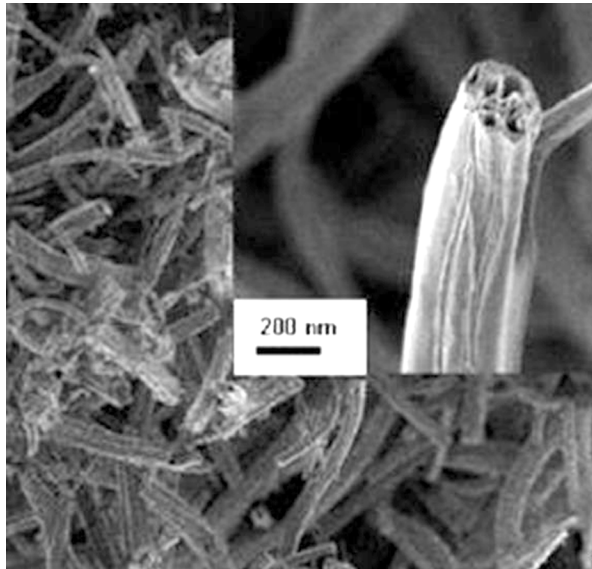
پس از آن، لیف تحت فرایند تکلیس در دمای 1000°C به مدت 5 h با سرعت گرمادهی $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ قرار گرفت و نانویاف TiNb_2O_7 تهیه شد [۴۶]. با توجه به روش تولید نانویاف مزبور، محلول پیش‌ماده با هم‌زدن شدید و پس از افزودن تترابوتیل تیتانات به پلی‌آکریلونیتریل و پلی‌وینیل پیرولیدون در دی‌متیل فرمامید آماده و نانویاف مطابق شرایط ذکر شده به روش الکترورسی تهیه شد. لیف حاصل در دمای 500°C به مدت 5 h در هوا تکلیس و نانویاف تیتانیم دی‌اکسید تشکیل شد [۴۷]. سازوکار تشکیل نانویاف چندلایه توخالی می‌تواند بر پایه تبخیر حلال و جدایی فاز باشد [۴۸]. برای تهیه الیاف چندکانالی توخالی تحت اثر تبخیر دی‌متیل فرمامید از محلول پیش‌ماده، جدایی فاز در اثر کشش چندگانه قطره‌های پلی‌آکریلونیتریل و دی‌متیل فرمامید (کره نارنجی) در اطراف ماتریس پلی‌وینیل پیرولیدون و تترابوتیل تیتانات و دی‌متیل فرمامید (آبی)، رخ می‌دهد (شکل ۲۱) [۴۷]. تترابوتیل تیتانات به مرز بیرونی الیاف انتقال می‌یابد و پلیمرها با تکلیس در هوا، تجزیه شده و نانویاف توخالی تیتانیم دی‌اکسید با ساختار چندکانالی توخالی تشکیل می‌شود. همان‌طور که



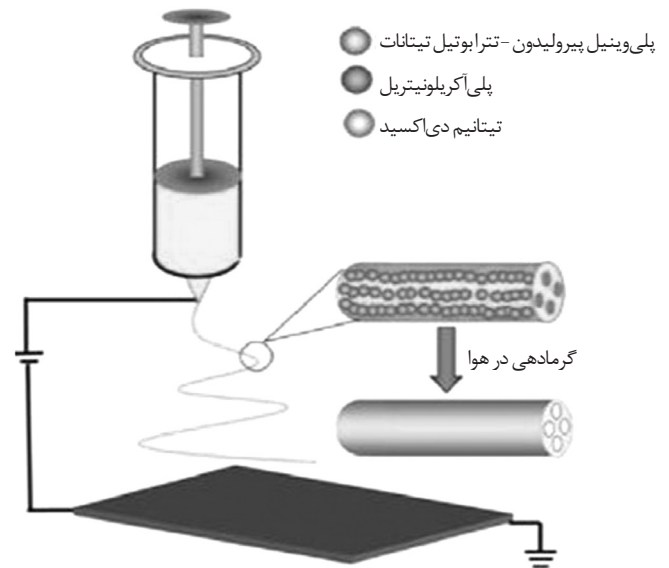
شکل ۲۰- تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری نانویاف پلی‌وینیل پیرولیدون-قلع دی‌اکسید پس از تکلیس در دمای 600°C [۴۲].



شکل ۱۸- تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری نانویاف پلی‌وینیل پیرولیدون-قلع دی‌اکسید پس از تکلیس در دمای 400°C [۴۲].



شکل ۲۲- تصویر میکروسکوپ الکترونی پوششی نانوالیاف توخالی چندکانالی تیتانیم دی‌اکسید [۴۷].



شکل ۲۱- طرح کلی تولید الیاف توخالی تیتانیم دی‌اکسید به روش الکتروریسی [۴۷].

خاکستری کم‌رنگ و کاهش قابل توجهی در قطر (۱۵۰-۳۰۰ nm) مشاهده شد که به دلیل سوختن ترکیبات آلی است [۵۰].

منحنی آزمون گرموزن‌سنجی نشان‌دهنده مقداری کاهش وزن است که کاهش وزن اولیه به دلیل دفع آب جذب شده به‌طور فیزیکی و کاهش وزن بعدی مربوط به حذف مولکول‌های آب از اتم‌های هیدروکسیل تیتانیم است که مقدار کمی از مواد آلی باقی‌مانده بود. کاهش وزن عمده مربوط به تجزیه پلی‌وینیل پیرولیدون در نانولوله‌هاست. بدین ترتیب پس از تکلیس در 530°C ، قالب آلی از لیف حذف شد. در اندازه‌گیری‌های گرماسنجی پوششی تیتانیم دی‌اکسید به فاز روتیل نشان داده شد. سپس با استناد به نتایج طیف‌سنجی زیرقرمز، حذف کامل پلی‌وینیل پیرولیدون به اثبات رسید.

نتایج حاصل از الگوهای پراش پرتو X بیانگر این است که پس از تکلیس، نقره به نقره اکسید تبدیل شده و روی سطح داخلی نانوالیاف توخالی بر پایه تیتانیم دی‌اکسید پراکنده شدند. نتایج بررسی تصاویر میکروسکوپ عبوری با قدرت تفکیک زیاد الیاف حاصل در شکل ۲۴ نشان می‌دهد که ذرات نقره به سطح داخلی نانوالیاف توخالی تیتانیم دی‌اکسید چسبیده‌اند و قطر نانوالیاف توخالی حاصل حدود $150-300\text{ nm}$ و ضخامت دیواره $20-10\text{ nm}$ است [۵۰].

Zhan و همکاران نانوالیاف توخالی سیلیکون دی‌اکسید (SiO_2) را با استفاده از روش الکتروریسی هم‌محور تولید کردند. مطابق این روش، ابتدا برای تهیه محلول پیش‌ماده، پلورونیک ۱۲۳ در اتانول حل شد. سپس، آب مقطر و کلریدریک اسید و تترائتوکسی سیلان تحت هم‌زدن به آن اضافه شد. برای تهیه محلول قابل رسیدن، محلول پیش‌ماده به مدت ۲۰ h در 45°C درون فلاسک سه‌دهانه حاوی نیتروژن قرار گرفت. پس از آن محلول پیش‌ماده حاصل به سرنگ خارجی دستگاه ریسنده و روغن ماشین به سرنگ داخلی آن بارگذاری شد. پس از اعمال ولتاژ 25 kV تحت فشار گاز نیتروژن (شکل ۲۵) و سرعت تغذیه 20 mL/min ، نانوالیاف

ریسندگی، نانوالیاف هسته-پوسته به عنوان محصول نهایی تولید می‌شود. حذف انتخابی فاز هسته به وسیله حلال معین، منجر به تشکیل الیافی توخالی می‌شود. ضخامت پوسته و قطر داخلی نانوالیاف با کنترل شرایط ریسندگی تغییر می‌کند.

Change و همکاران نانوالیاف توخالی تیتانیم دی‌اکسید پر شده با نانوذرات نقره را با استفاده از روش الکتروریسی هم‌محور تولید کردند. ابتدا نانوذرات نقره طی مراحل از محلول نترات نقره و اتانول تهیه شد. محلول هسته شامل محلول پلی‌وینیل پیرولیدون، اتانول و نانوذرات که به سرنگ داخلی بارگذاری شد و محلول پوسته شامل محلول پلی‌وینیل پیرولیدون و تیتانیم N-بوتیل اکسید در استیک اسید و اتانول به سرنگ خارجی بارگذاری شد. سپس، با فشار گاز نیتروژن و ولتاژ حدود $12/5\text{ kV}$ با سرعت‌های تغذیه $0/5$ و $0/4\text{ mL/h}$ به ترتیب برای محلول هسته و پوسته الکتروریسی انجام شد و نانوالیاف حاصل روی صفحه آلومینیمی که در فاصله 15 cm از نوک سوزن قرار داشت، جمع‌آوری شد.

نانوالیاف رسیده شده به مدت ۱ h در هوا برای اتمام فرایند آبکافت محلول پیش‌ماده تیتانیم تترابوتوکسید قرار گرفت. سپس به مدت ۶ h در 200°C گرما داده شد و به دنبال فرایند تکلیس در هوا با سرعت گرمادهی 5°C/min به مدت ۶ h تا دمای 600°C برای حذف مواد آلی گرما داده شد. پس از سرد شدن لیف در دمای محیط، الیاف توخالی تیتانیم دی‌اکسید با سطح داخلی حاوی نانوذرات اکسید نقره تشکیل شد. با توجه به تصاویر میکروسکوپ الکترونی پوششی در شکل ۲۳ حاصل از نانوالیاف تشکیل شده، مشخص است که قطر نانوالیاف پیش از عمل‌آوری گرمایی، $500-300\text{ nm}$ بوده و پس از گرمادهی در 300°C کاهش کمی در قطر ایجاد شده است و تغییر رنگی به سمت خاکستری مشاهده می‌شود. این پدیده به دلیل سوختن اجزای آلی لیف است و نانوالیاف مرکب حاصل به دلیل زیاد بودن دمای انتقال شیشه‌ای پلی‌وینیل پیرولیدون نمی‌تواند از بین رود. پس از ۶ h تکلیس در دمای 600°C ، تغییر رنگ به سمت

جدول ۱- جزئیات شرایط و روش تولید نانوالیاف توخالی با استفاده از روش الکتروریسی با یک سوزن.

مرجع	شکل‌شناسی نانوالیاف توخالی	قطر لیف (nm)	روش			پیش‌ماده	
			شرایط محیطی	شرایط فرایند			
				فاصله (cm)	سرعت تغذیه		ولتاژ (kV)
[۳۵]		۳۰۰	دو مرحله مرکزگریزی با محلول پلی‌استیرن سولفونات و پلی‌آلیل آمین هیدروکلرید و سپس ته‌نشینی لایه‌های پلی‌الکترولیت و پس از آن غوطه‌وری در محلول دی‌متیل فرمامید برای حذف قالب و ایجاد لیف توخالی	۱۵	<input checked="" type="checkbox"/>	۳۰	پلی‌استیرن- نانولوله‌های کربنی چندلایه
[۳۶]		۳۵۰-۱۵۰	قرار گرفتن لیف پلی‌سولفون در معرض پلازما، سپس پیوندزنی سیلوکسان و پس از آن انحلال لیف پلی‌سولفون و تشکیل نانوالیاف توخالی پلی‌سیلوکسان	<input checked="" type="checkbox"/>	۱ mL/min		پلی‌سولفون
[۳۷]		۱۵۰	قرار گرفتن در دمای °C ۶۰۰-۸۰۰ به مدت ۱۰ h برای توخالی شدن	۲۰	<input checked="" type="checkbox"/>	۱۸	پلی‌وینیل‌پیرولیدون- سریم ۱۶ به نیترات
[۳۸]		۳۰۰-۲۰۰	حذف هسته طی ۲ h تکلیس در دمای °C ۶۰۰ و تولید لیف توخالی	۱۰	<input checked="" type="checkbox"/>	۲۰	قلع دی‌اکسید- پلی‌وینیل‌پیرولیدون
[۳۹]		۱۶۰-۸۰	حذف پلی‌وینیل‌پیرولیدون طی ۳ h تکلیس در دمای °C ۶۰۰ و تولید لیف توخالی	۲۰	۰/۷ mL/h	۱۹	پلی‌وینیل‌پیرولیدون- روی استات- قلع کلرید
[۴۰]		۱۷۰-۷۰	حذف پلی‌وینیل‌پیرولیدون طی ۳ h تکلیس در دمای °C ۶۰۰ و تولید لیف توخالی	۲۰	<input checked="" type="checkbox"/>	۱۷	روی استات دهیدرات- پلی‌وینیل‌پیرولیدون
[۴۱]		۵۰۰-۳۰۰	حذف هسته طی ۳۰ min تکلیس در دمای °C ۴۵۰ و تولید لیف توخالی	۱۵	۵۰ mL/h	۲۰	پلی‌متیل‌متاکریلات- پلی‌وینیل‌پیرولیدون- قلع دی‌اکسید
[۴۲]		۳۰۰-۵۰	حذف هسته طی ۳ h تکلیس در دمای °C ۶۰۰ و تولید لیف توخالی	۲۲	<input checked="" type="checkbox"/>	۱۸	قلع پنتاهیدرات کلرید- پلی‌وینیل‌پیرولیدون
[۴۷]		۲۰۰	حذف هسته طی ۵ h تکلیس در دمای °C ۵۰۰ و تولید لیف توخالی چندکانالی	<input checked="" type="checkbox"/>	۲۰ mL/min	۲۰	پلی‌آکریلونیتریل- پلی‌وینیل‌پیرولیدون- تترابوتیل تیتانات

بین بردن مواد آلی انجام شد. در نهایت، نانوالیاف توخالی سیلیکون دی‌اکسید طبق شکل ۲۶ با قطری حدود ۲۰۰-۴۰۰ nm تولید شد [۵۱].

پراش پرتو X و تصاویر میکروسکوپ عبوری نمایانگر ساختار با تخلخل مزو و میکرو نانوالیاف توخالی حاصل، به دلیل تبخیر حلال از سطح لیف است (شکل ۲۷) [۵۱].

روی صفحه جمع‌کننده که در فاصله ۲۰ cm از نوک سوزن قرار داشت، جمع‌آوری شد [۵۱].

لیف حاصل به مدت ۲۴ h در سیکلوهگزان غوطه‌ور شد و برای خشک‌شدن به مدت ۲۴ h در دمای محیط قرار گرفت. سپس گرمادهی به مدت ۱۰ h در °C ۱۳۰ انجام شد. پس از آن، با سرعت گرمادهی °C/min ۱۳۰ تا دمای °C ۵۰۰ عملیات تکلیس برای از

جدول ۲- تجزیه و تحلیل انجام شده روی نانوالیاف توخالی تولید شده به روش الکتروریسی با یک سوزن.

مرجع	نانولوله‌های کربنی چندلایه- پلی‌الکتروولیت	پلی‌سیلوکسان	سریم اکسید	قلع دی‌اکسید خالص و دوپه شده با پالادیم	قلع دی‌اکسید - روی اکسید	روی اکسید	قلع دی‌اکسید	تیتانیم دی‌اکسید
	۳۵	۳۶	۳۷	۳۸	۳۹	۴۰	۴۱	۴۷
SEM, FE-SEM	☑	تعیین کاهش قطر میانگین لیف	اثبات تخلخل سطحی و تعیین قطر	تعیین قطر و شکل شناسی سطحی	تأیید ساختار توخالی به همراه سطح متخلخل	تأیید ساختار توخالی به همراه سطح متخلخل	تنبین شکل لیاف در مراحل مختلف از شکل‌گیری تا فروپاشی	تأیید قطر لیف و ساختار چند کانالی
TEM, HR-TEM	تأیید شکل‌گیری نانوالیاف توخالی	☑	☑	اثبات پیکربندی هسته-پوسته	تأیید ساختار متخلخل توخالی تک‌بعدی	تأیید نتایج میکروسکوپ الکترونی پوششی	نشان‌دهنده یکنواختی و صافی سطح و نیز تأیید کننده ساختار توخالی	تأیید ساختار چندکانالی توخالی و نیز تعیین ضخامت دیواره لیف
XRD	☑	تأیید حذف قالب و نیز بلورینگی پس از تکلیس	☑	تأیید الگوهای بی‌شکل بدون در نظر گرفتن ترکیبات	تأیید وجود اجزای تشکیل دهنده لیاف توخالی	تأیید ساختار بلوری پیش‌ماده نانوالیاف توخالی	تأیید ساختار بلوری نانوالیاف توخالی SnO ₂ با آرایش‌یافتگی درجه اول	تأیید تمام پیک‌های وجود فاز آناز
BET	☑	☑	☑	☑	☑	حذف پلیمر و جمع‌شدگی لیف پس از تکلیس	☑	☑
RAMAN	ظهور پیک‌های مربوط به پیوندهای قوی نانولوله	☑	☑	☑	☑	☑	☑	☑
TGA DTA	☑	تأیید وجود اجزای حلال، پلیمر قالب و ماده نانولوله	☑	☑	☑	☑	☑	☑
SAED	☑	تأیید ساختار پلی‌بلوری	☑	☑	☑	تأیید ساختار بلوری نانوالیاف	تأیید ساختار پلی‌بلوری نانوالیاف توخالی	☑
XPS	☑	واکنش‌پذیری عوامل شیمیایی روی سطح نانوالیاف	☑	☑	☑	☑	☑	☑
FTIR	تأیید برهم‌کنش شیمیایی عامل سیلان	☑	حذف پلیمر قالب و تشکیل ماده نانولوله	☑	حذف پلیمر قالب و تشکیل نانوالیاف توخالی حاوی مواد	☑	☑	☑
EDX	☑	☑	مرجع	☑	حذف پلیمر قالب و تشکیل نانوالیاف توخالی حاوی مواد	تأیید وجود عناصر	☑	☑

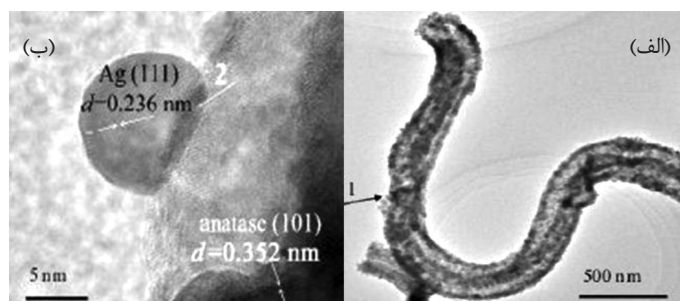
بنابراین لیاف مزبور به دلیل سطح تماس زیاد، در مواردی مانند نانواپزارها، مینی‌راکتورها و دارورسانی کاربرد دارند [۵۱].
 Yang محلول رنگ آبی درخشان G و داروی ضدالتهاب دگزامتازون را در سرنگ داخلی دستگاه الکتروریسی و لایه آبگریز پلی (DL-لاکتید) را در پوسته بارگذاری کرد.
 پس از اعمال ولتاژ ۸ kV و سرعت تغذیه ۱۰/۵ mL/h برای

منحنی تجزیه گرمایی مقدار ماده از دست رفته طی عمل‌آوری گرمایی را نشان می‌دهد. با استفاده از طیف‌سنجی زیرقرمز گروه‌های از بین رفته و به‌وجود آمده حین عمل‌آوری گرمایی معین شد که مطابق با نتایج تجزیه گرمایی بود. محاسبه مقدار مناطق سطحی با استفاده از تجزیه و تحلیل برون‌آور-امت-تلا نشان داد که نانوالیاف توخالی با سطوح متخلخل مزو، مناطق سطحی بیشتری نسبت به سطوح متخلخل میکرو دارند.

جدول ۳- بررسی شرایط ویژه برای تولید و نیز ویژگی‌ها و کاربرد نانوالیاف توخالی تولید شده به روش الکتروسی با یک سوزن.

مرجع	کاربرد	ویژگی منحصر به فرد	تغییرات حاصل پس از اعمال شرایط محیطی	نانوالیاف توخالی
[۳۵]	☑	☑	با افزایش تعداد لایه‌های پوشش‌دهی از پلی‌اتیلن ساختار توخالی پس از حل شدن پلی‌استیرین حفظ می‌شود و با ایجاد ۱۲ لایه پوشش‌دهی مانع از فروپاشی لیف توخالی می‌شود.	نانولوله‌های کربنی چندلایه - پلی‌الکترولیت
[۳۶]	☑	☑	افزایش فاصله و کاهش غلظت محلول سبب کاهش قطر لیف شده، کاهش زمان عملیات پلازما سبب پارگی شده، افزایش زمان پلازما موجب افزایش موقعیت‌های پیوندی شده که سبب افزایش کیفیت لیف می‌شود.	پلی‌سیلوکسان
[۳۷]	☑	☑	حذف پلی‌وینیل پیرولیدون سبب کاهش قطر شده و با افزایش دمای عمل‌آوری گرمایی، سطح لیف ناهموارتر می‌شود.	سرم اکسید
[۳۸]	حسگر حساس به C_2H_5OH	افزایش دما و افزایش غلظت پالادیم سبب کاهش خواص حسگر حساس به C_2H_5OH می‌شود.	با افزودن پالادیم به دلیل وجود فاز ثانویه، اندازه ذرات کاهش می‌یابد و مانع از تشکیل دانه‌های درشت می‌شود.	قلع دی‌اکسید خالص و دوپه شده با پالادیم
[۳۹]	حسگر تولوئن	تعیین کاهش قطر میانگین لیف	حذف پلی‌وینیل پیرولیدون، کاهش قطر را در پی داشته و در اثر عملیات گرمایی تخلخل روی سطح ایجاد می‌شود.	قلع دی‌اکسید - روی اکسید
[۴۰]	حسگر استون	تعیین کاهش قطر میانگین لیف	حذف پلی‌وینیل پیرولیدون، کاهش قطر را در پی دارد و در اثر عمل‌آوری گرمایی تخلخل روی سطح ایجاد می‌شود.	روی اکسید
[۴۱]	حسگر گاز نیتروژن دی‌اکسید	به دلیل افزایش بسیار سطح به حجم به عنوان حسگر گاز نیتروژن دی‌اکسید استفاده می‌شود.	پس از حذف هسته، کاهش قطر مشاهده شد.	قلع دی‌اکسید
[۴۷]	مواد آند در باتری‌هایی بر پایه لیتیم	به دلیل توخالی بودن و نیز دارا بودن چند کانال، سبب انتقال سریع یون لیتیم از طریق کانال‌ها شده است.	حین فرایند تکلیس موادی که به مرز بیرونی انتقال یافته‌اند، تجزیه شده و نانوالیاف توخالی چندکانالی تشکیل می‌شود. پلی‌اکریلونیتریل نقش حیاتی در توسعه تخلخل‌های مزو در طول تجزیه گرمایی ایفا می‌کند.	تیتانیم دی‌اکسید

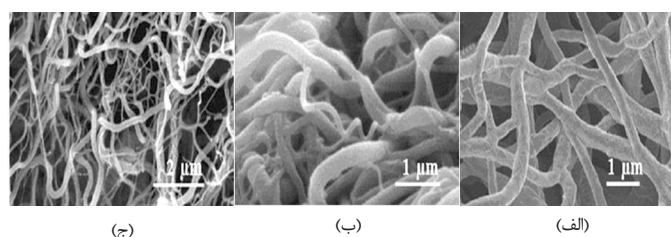
UV با شرایط منطبق با شکل ۲۹ - الف و ۲۹ - ب قرار گرفت تا هیدروژل پلیمر شود. در نهایت، نانوالیاف هم‌محور سه‌لایه (شکل ۲۹ - ج و ۲۹ - د) دارای ترکیبات هسته با قطری حدود ۳۰۰ nm، ضخامت لایه پلی (DL) - لاکتید) حدود ۴۲۰ nm و ضخامت لایه خارجی حدود ۴۸۰ nm بود، تشکیل شد [۵۲]. در نهایت به این نتیجه رسیدند که می‌توانند با روش ذکر شده الیافی با هسته مایع و چند لایه پلیمر با زل‌های پلیمری تولید کنند و لایه هیدروژل می‌تواند به انواع محرک‌های خارجی (مانند pH و قند خون) پاسخ دهد [۵۲].



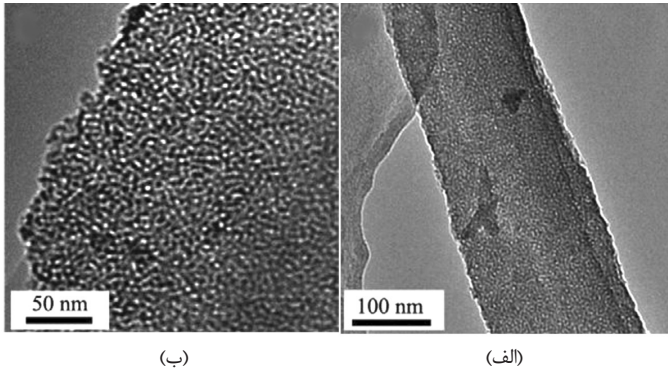
شکل ۲۴- (الف) تصویر میکروسکوپ الکترونی پوششی از نانوالیاف تیتانیم دی‌اکسید پر شده با نقره پس از پرتو دهی نور UV برای ۱ h در هوا و (ب) تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری با قدرت تفکیک زیاد از سطح داخلی نانوالیاف توخالی تیتانیم دی‌اکسید پر شده با نانوذرات نقره [۵۰].

محلول پلی (DL- لاکتید) و سرعت تغذیه ۰/۲ mL/h برای محلول آبی درخشان G و دگرآمتازون، نانوالیاف حاصل مطابق شکل ۲۸ روی صفحه جمع‌کننده که در فاصله ۱۲ cm از نوک سوزن قرار داشت، جمع‌آوری شد [۵۲].

سپس لایه خارجی با دو نوع هیدروژل حساس به دمای ایزوپروپیل آکریل آمید و حساس به الکترونیک AA به همراه محلول پیش‌ماده آکریلیک اسید، هیدروکسی اتیل متاکریلات، اتیلن گلیکول دی‌متاکریلات، ۲، ۲- دی‌متوکسی - ۲- فنیل استوفنون، پوشش داده شد و در نهایت سطح لیف با یک لایه نازکی از هیدروژل حساس به محرک پوشش داده شد [۵۲] و لیف از ظرف هیدروژل بیرون کشیده شد و در معرض منبع نور



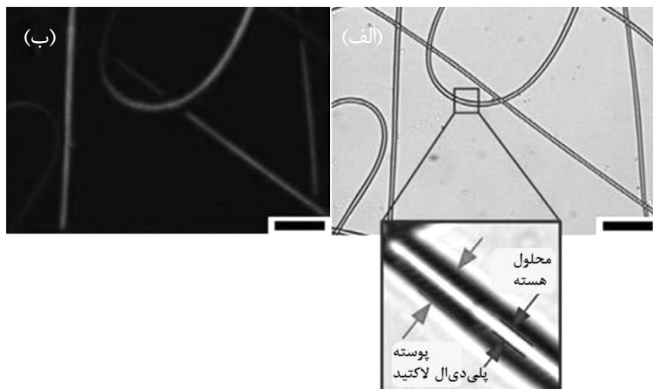
شکل ۲۳- تصاویر میکروسکوپ الکترونی پوششی از نانوالیاف توخالی: (الف) نانوالیاف (نانوذرات نقره - تیتانیم دی‌اکسید/پلی‌وینیل پیرولیدون) پیش از گرمادهی، (ب) پس از گرمادهی در $300^{\circ}C$ برای ۶ h و (ج) نانوالیاف توخالی تیتانیم دی‌اکسید پر شده با نقره پس از تکلیس در $600^{\circ}C$ برای ۶ h [۵۰].



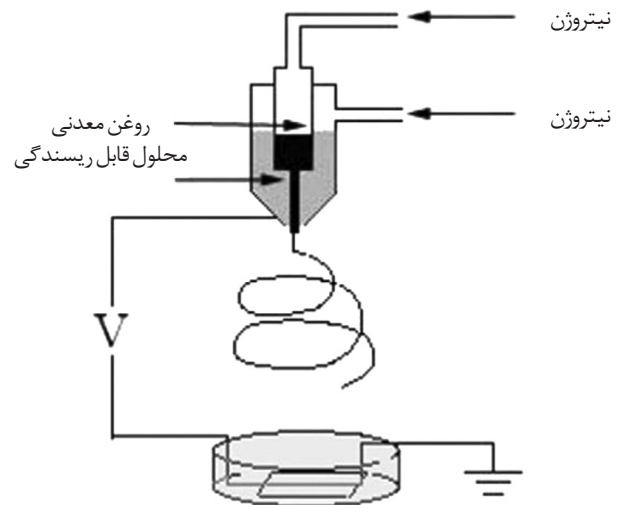
شکل ۲۷- تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری با قدرت تفکیک زیاد از نانوالیاف توخالی سیلیکون دی‌اکسید با بزرگ‌نمایی‌های مختلف [۵۱].

دی‌الکتریک حلال روی شکل‌شناسی و قطر لیف بررسی شد. بدین ترتیب که از حلال‌های تتراهیدروفوران ($\epsilon = 7/5$)، استون ($\epsilon = 20/7$)، دی‌متیل فرمامید ($\epsilon = 38/3$) و فرمیک اسید ($\epsilon = 58$) استفاده شد. با توجه به نتایج به‌دست آمده (شکل ۳۰) قطر و ضخامت دیواره الیاف توخالی پلی‌متیل متاکریلات با افزایش ثابت دی‌الکتریک حلال به مقدار کمی کاهش یافت. ثابت دی‌الکتریک زیاد نیروی دافعه زیاد روی جت ایجاد می‌کند و در نتیجه باعث نازک‌شدن جت در فرایند ریسندگی و کاهش قطر می‌شود [۵۳]. با اعمال شرایط بهینه، الیاف توخالی با قطری در محدوده ۹۰۰-۱۸۰ nm تولید شد. با توجه به دستیابی به مناطق سطحی زیاد (حاصل از تحلیل‌های برون‌ور-امت-تله) در نانوالیاف توخالی متخلخل، می‌توان از آن برای فیلتر کردن، مهندسی بافت، کاتالیزور، ذخیره‌سازی گاز، دارورسانی و حسگر استفاده کرد [۵۳].

Zhang و همکاران نانوالیاف توخالی تیتانیم دی‌اکسید را با استفاده از روش الکتروریسی هم‌محور تولید کردند. محلول پیش‌ماده شامل پلی‌وینیل پیرولیدون و تیتانیم ایزوپروپوکسید در استیک اسید و اتانول، در سوزن خارجی و روغن معدنی سنگین در سوزن داخلی بارگذاری شد. با اعمال ولتاژ ۳۰ kV و سرعت تغذیه ۰/۱ mL/h الیاف روی صفحه

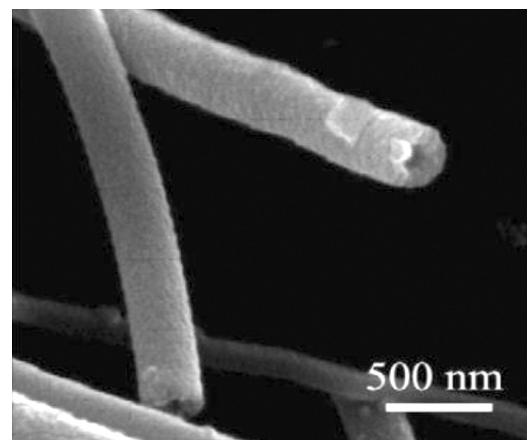


شکل ۲۸- (الف) تصویر نوری از نانوالیاف هم‌محور دو لایه هسته-پوسته پلی‌DL-لاکتید تهیه شده از روش الکتروریسی هم‌محور (جزئیات ساختار نشان داده شده است) و (ب) تصویر فلئورسانس نانوالیاف هسته-مایع-پوسته پلی‌DL-لاکتید. آب به همراه مقداری رنگ فلئورسانس در لایه هسته مخلوط شده که نور سبز ساطع شده از لایه هسته است [۵۲].

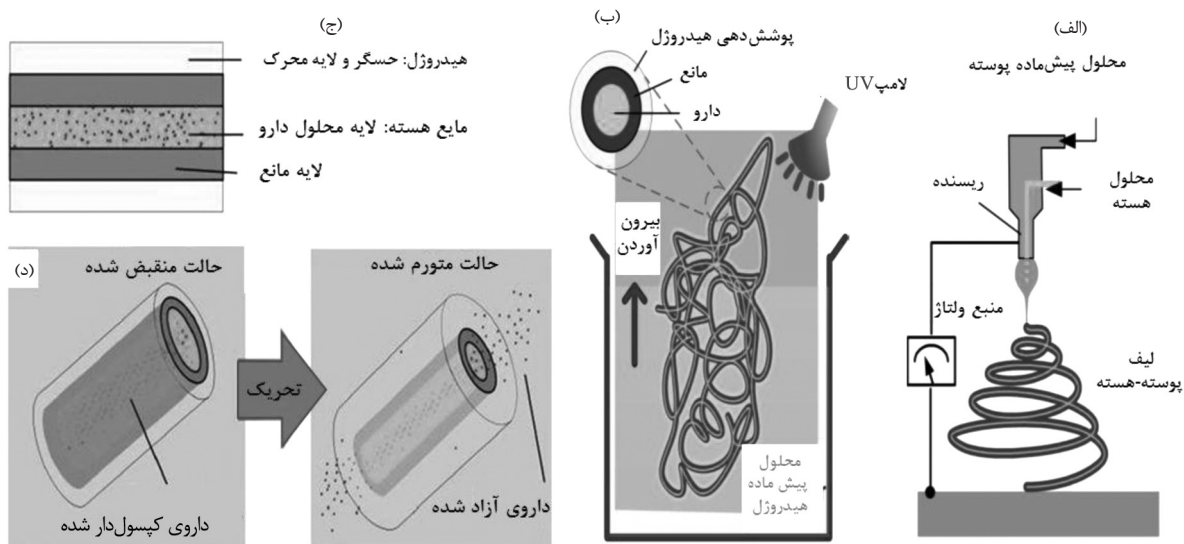


شکل ۲۵- طرح کلی دستگاه الکتروریسی با سوزن هم‌محور [۵۱].

Lee و همکاران نانوالیاف توخالی پلی‌متیل متاکریلات را با توجه به عوامل مؤثر بر تغییرات قطر و ضخامت دیواره آن تهیه کردند. محلول پلیمری شامل پلی‌متیل متاکریلات حل شده در حلال‌های مختلف به سرنگ خارجی دستگاه و روغن سیلیکون به سرنگ داخلی دستگاه بارگذاری شد. پس از آن با سرعت تغذیه ۰/۲ mL/h تحت ولتاژ ۲۰ kV، الکتروریسی شد. الیاف حاصل روی صفحه جمع‌کننده که در فاصله ۱۵ cm نسبت به سر سوزن هم‌محور قرار داشت، جمع‌آوری شد. برای حذف هسته، لیف حاصل به مدت یک شبانه‌روز در محلول هگزان غوطه‌ور و پس از آن هسته روغنی خارج شده و لیف توخالی شکل گرفت. به دلیل رقیق‌بودن محلول در غلظت‌های کم پلی‌متیل متاکریلات، شکل‌گیری لیف به‌طور مداوم انجام نمی‌شود. از این رو، افزایش غلظت محلول پلی‌متیل متاکریلات منجر به تشکیل الیاف با ساختار توخالی و افزایش قطر الیاف توخالی شد. در نهایت، با ایجاد شرایط بهینه برای الکتروریسی، نانوالیاف توخالی پلیمری بلند و همگن، به‌شکل وی بی‌سفید نازک تهیه شد. اثر ثابت



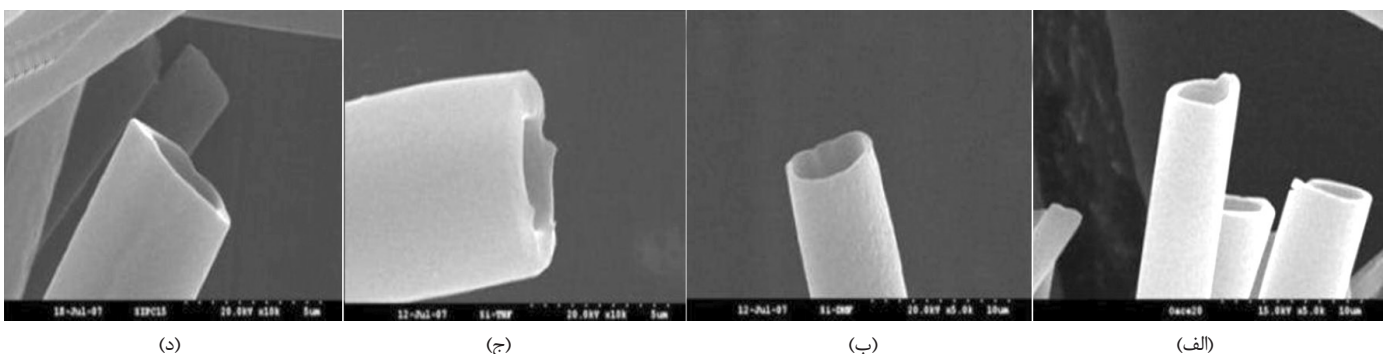
شکل ۲۶- تصویر میکروسکوپ الکترونی پویشی از نانوالیاف توخالی سیلیکون دی‌اکسید [۵۱].



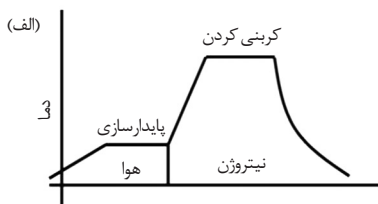
شکل ۲۹- (الف) الکتروریسی هم‌محور نانوالیاف هسته-پوسته پلیمر، (ب) پوشش دهی لایه خارجی هیدروژل در معرض UV، (ج) طرح کلی سامانه دارورسانی بر پایه سامانه هم‌محور هوشمند در مقیاس نانو و (د) سطح مقطع یک لیف دارورسان سه‌لایه در جهت طولی [۵۲].

نتایج حاصل نشان داد، حسگرهای ساخته شده با الیاف تیتانیم دی‌اکسید معمولی حساسیت کمتری نسبت به نانوالیاف توخالی تیتانیم دی‌اکسید دارند، نانوالیاف توخالی حاصل دارای نسبت سطح به حجم تقریباً دو برابر و موقعیت‌های جذب سطحی بیشتری برای مولکول‌های گاز است که این خواص مطابق با نتایج تجزیه و تحلیل برون‌آور-امت-تلاز است [۵۴]. Lee و همکاران با استفاده از پلی‌آکریلونیتریل به عنوان پوسته و استیرین به همراه آکریلونیتریل به عنوان هسته، نانوالیاف توخالی را به روش الکتروریسی تولید کردند. برای جمع‌آوری نانوالیاف روی صفحه جمع‌کننده در فاصله ۱۵ cm از نوک سوزن، ولتاژ ۱۸ kV برای سرعت‌های تغذیه ۰/۵ و ۱ mL/h (به ترتیب برای محلول داخلی و خارجی) اعمال شد. نانوالیاف هسته-پوسته حاصل (شکل ۳۳) برای پایدارسازی و کربنی‌شدن پوسته، تحت عمل‌آوری گرمایی قرار گرفت که طی این فرایند پایدارسازی پلی‌آکریلونیتریل به مدت ۱ h در هوا و دمای ۳۰۰-۲۷۰°C انجام شد. به دلیل فرایند کربنی‌شدن، مولکول‌های خطی پلی‌آکریلونیتریل به وسیله حلقوی‌شدن و هیدروژن‌زدایی به پلیمرهای نردبانی تبدیل شدند. سپس برای بررسی دمای کربنی‌شدن بر میکروساختار نانوالیاف توخالی کربن و

جمع‌کننده که در فاصله ۲۰ cm از نوک سوزن قرار داشت، جمع‌آوری شد (شکل ۳۱) [۵۴].
 برای حذف روغن معدنی، الیاف حاصل به مدت ۱۲ h در اکتان غوطه‌ور شد و پس از آن برای خشک‌شدن ۶ h در دمای محیط و به مدت ۲ h در ۶۰۰°C در عملیات تکلیس قرار گرفت و در نتیجه، نانوالیاف توخالی تیتانیم دی‌اکسید تولید شد. برای کنترل قطر لیف توخالی در سرعت تغذیه محلول پیش‌ماده و ولتاژ تغییراتی ایجاد شد. ولی تغییرات قطر خیلی آشکار نبود. از این رو، در گرانی محلول پیش‌ماده تغییراتی داده شد که منجر به ایجاد تفاوت آشکاری در ضخامت دیواره و قطر لیف شد. غلظت‌های مختلفی بر مبنای اضافه کردن پلی‌وینیل پیرولیدون موجود در محلول پیش‌ماده، تهیه و در نتیجه الیاف‌هایی با قطرهای ۲۰۰-۲۰۰۰ nm (شکل ۳۲) تولید شد. تصاویر FE-SEM الیاف توخالی با قطرهای مختلف را نشان می‌دهد که بیانگر محصوربودن یکنواخت و مداوم فاز روغن و حذف یکنواخت آن در هسته است [۵۴].
 برای بررسی تفاوت‌ها و کارایی‌های لیف توخالی تولید شده، ابتدا الیاف تیتانیم دی‌اکسید معمولی و سپس حسگرهایی از این دو لیف تهیه شد.



شکل ۳۰- ریزنگارهای میکروسکوپ الکترونی پوششی از الیاف توخالی پلی‌متیل متاکریلات هم‌محور الکتروریسی شده با حلال‌های مختلف: (الف) استون، (ب) دی‌متیل فرامید، (ج) تتراهیدروفوران و (د) فرمیک اسید [۵۳].



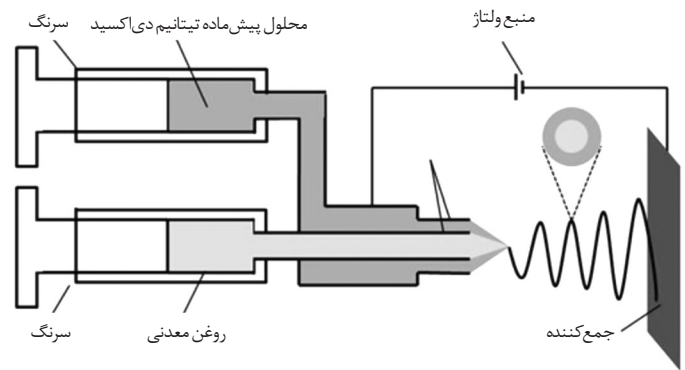
شکل ۳۳- (الف) نیم‌رخ عمل‌آوری گرمایی و (ب) تحول ساختاری در طول عمل‌آوری گرمایی [۵۵].

به ترتیب ۰/۶ و ۰/۳ mL/h بین صفحه آلومینیومی و نوک سوزن که به فاصله ۱۵ cm قرار داشت، اعمال شد. سپس نانوالیاف ریسیده شده به کوره انتقال یافت و به مدت ۱h در دمای ۵۰۰°C گرما داده شد و نانوالیاف توخالی قلع دی‌اکسید-تیتانیوم دی‌اکسید حاصل، بدون هیچ‌گونه عامل رسانایی، به عنوان الکتروده به کار گرفته شد [۵۶]. با توجه به جدول ۴ که درباره تهیه نانوالیاف توخالی با استفاده از روش الکتروریسی با دو سوزن هم‌محور است، می‌توان شرایط و روش تولید این الیاف را با هم مقایسه کرد. در جدول ۵ تحلیل‌های انجام شده روی نانوالیاف توخالی تولید شده به روش الکتروریسی با دو سوزن هم‌محور در شرایط مختلف آمده است. در جدول ۶ شرایط خاص برای تولید و نیز ویژگی‌ها و کاربرد نانوالیاف توخالی تولید شده به روش الکتروریسی با دو سوزن هم‌محور آمده است.

الکتروریسی با کانال‌های هم‌محور به جای سوزن هم‌محور

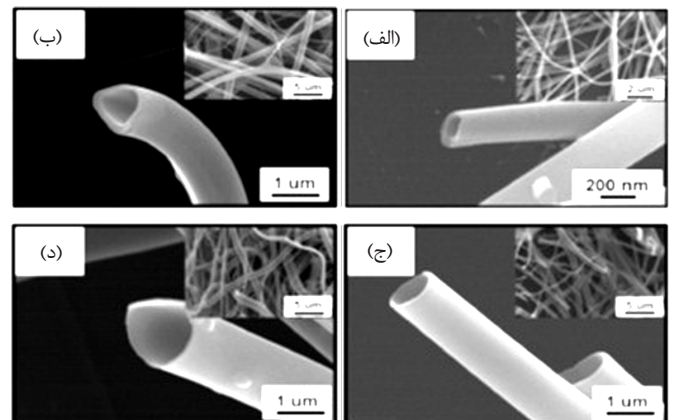
الکتروریسی تک‌لیف با استفاده از کانال‌های هم‌محور به جای سوزن: Srivastava و همکاران توانستند نانوالیاف توخالی پلی‌وینیل پیرولیدون-تیتانیوم دی‌اکسید را از راه الکتروریسی و روش هم‌مرکز کردن مایع و با استفاده از میکروکانال‌های ویژه از جنس پلی‌دی‌متیل سیلوکسان، تولید کنند (شکل ۳۵) [۵۷]. با انجام فرایند ریسندگی قطر کاهش یافت.

مزایای استفاده از این شبکه‌ها برای الکتروریسی شامل کنترل فضایی و زمانی ورودی، سهولت ساخت و کنترل ابعاد میکروکانال‌ها و نیز قابلیت هم‌مرکز کردن جریان هسته درون لایه پوسته بدون نیاز به سوزن‌های حلقوی پیچیده و عدم گرفتگی مجاری است. پس از تهیه کانال‌ها مایع پوسته که حاوی محلول پلی‌وینیل پیرولیدون در اتانول و تیتانیوم ایزوپروپوکسید در اتانول و استیک اسید بود، از راه کانال‌های A، C و D تغذیه شد و روغن معدنی سنگین به کانال B وارد شد. فشار کافی مایع پوسته برای جداسازی فاز هسته از دیواره‌های پلی‌دی‌متیل سیلوکسان آبگریز، حفظ و نگهداری جریان هسته متمرکز شده برای جلوگیری از پارگی، عوامل مؤثر بر متمرکز کردن دو محلول در کانال است. از این رو، سرعت جریان هسته ۲ μL/min و پوسته ۱۵ μL/min تنظیم شد که مانع از جدا شدن ناقص هسته از دیواره کانال یا برگشت محلول روغنی هسته به ورودی کانال شد و پس از اعمال ولتاژ ۱۵ kV، نانوالیاف روی صفحه

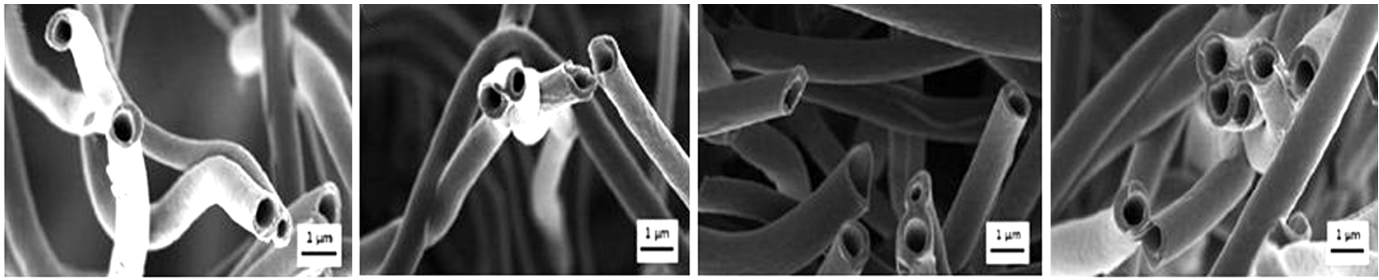


شکل ۳۱- طرح کلی دستگاه الکتروریسی با سوزن هم‌محور [۵۴].

عملکرد شیمیایی آن، کربنی شدن در دماهای ۱۶۰۰-۸۰۰°C به مدت ۱h در اتمسفر نیتروژن انجام شد [۵۵]. افزایش دمای کربن کردن تا ۱۲۰۰°C (شکل ۳۴) باعث کاهش قطر لیف و تا ۱۶۰۰°C باعث افزایش کمی در قطر شد. این پدیده می‌تواند مربوط به تکامل میکروساختارهای نانوالیاف توخالی کربن به شکل نردبان و ترکیبات درونی لایه‌های گرافیتی، باشد. شکل‌شناسی و میکروساختار نانوالیاف توخالی کربن حاصل به وسیله تصاویر میکروسکوپ الکترونی پوششی و میکروسکوپ عبوری با قدرت تفکیک زیاد بررسی شد و از ظیف رامان و پراش پرتو X برای بررسی ساختار کربن شده و از تجزیه و تحلیل بروناور-امت-تلر برای تعیین مناطق سطحی و تخلخل نانوالیاف توخالی کربن استفاده شد. در نهایت، لیف تولیدی را می‌توان برای کاربردهایی الکتروشیمیایی مانند ساخت الکترودهای مرکب حاوی مواد فعال فلزی یا سرامیکی استفاده کرد [۵۵]. Park و همکاران نانوالیاف توخالی تیتانیوم دی‌اکسید حاوی نانوذرات قلع دی‌اکسید کپسولی شده درون آن را با استفاده از روش الکتروریسی هم‌محور تولید کردند. محلول داخلی حاوی تترابوتیلن و روغن معدنی و محلول خارجی حاوی تیتانیوم ایزوپروپوکسید حل شده در استیک اسید و اتانول و پلی‌وینیل پیرولیدون حل شده در اتانول، در سرنگی با قطر سوزن داخلی ۰/۵ mm و قطر سوزن خارجی ۱/۲ mm بارگذاری شد. برای جمع‌آوری الیاف، ولتاژ ۲۰ kV با سرعت خروج محلول داخلی و خارجی



شکل ۳۲- تصاویر میکروسکوپ الکترونی پوششی از الیاف توخالی تیتانیوم دی‌اکسید پس از تکلیس در ۶۰۰°C به مدت ۲h با غلظت‌های مختلف از پلی‌وینیل پیرولیدون: (الف) ۰/۰۴، (ب) ۰/۰۶، (ج) ۰/۰۸ و (د) ۰/۱ g/mol [۵۴].



شکل ۳۴- تصاویر میکروسکوپ الکترونی از نانوالیاف کربن توخالی کربنی شده در دماهای متفاوت: (الف) ۸۰۰°C، (ب) ۱۰۰۰°C، (ج) ۱۲۰۰°C و (د) ۱۶۰۰°C [۵۵].

جمع کننده که در فاصله ۱۵ cm از خروجی کانال بود، جمع‌آوری شد. برای حذف هسته روغنی، نانوالیاف حاصل در اکتان غوطه‌ور شد. سپس، رطوبت هوا موجب آبکافت سریع تیتانیوم ایزوپروپوکسید موجود در پوسته به تیتانیوم دی‌اکسید شد و نانوالیاف توخالی تیتانیوم دی‌اکسید - پلی‌وینیل

جدول ۴- جزئیات شرایط و روش تولید نانوالیاف توخالی با استفاده از روش الکتروریسی با دو سوزن هم‌محور.

مرجع	شکل شناسی نانوالیاف توخالی	قطر لیف (nm)	شرایط محیطی	شرایط فرایند		ولتاژ (kV)	پیش ماده		
				فاصله (cm)	سرعت تغذیه (mL/h)		هسته	پوسته	
					هسته				پوسته
[۵۰]		۳۰۰-۱۵۰	۱ h در هوا برای آبکافت ترابوتوکسید، ۶ h در دمای ۲۰۰°C برای حذف هسته، عملیات تکلیس و حذف مواد آلی هسته، ۶ h در دمای ۶۰۰°C	۱۵	۱۲/۵	۰/۴	۱۲/۵	پلی‌وینیل پیرولیدون و تیتانیوم -N بوتیل اکسید	پلی‌وینیل پیرولیدون- نانوذرات نقره
[۵۱]		۴۰۰-۲۰۰	عملیات تکلیس طی ۴ h در دمای ۵۰۰°C برای حذف هسته روغنی	۲۰	۲۰	۲۰ در هر دقیقه	۲۵	روغن ماشین	پلورونیک ۱۲۳- تترائوکسی سیلان
[۵۲]		قطر هسته: ۳۰۰ ضخامت لایه میانی: ۴۲۰ ضخامت لایه خارجی: ۴۸۰	پوشش دهی آکریل اسید-۲-هیدروکسی اتیل متاکریلات-اتیلن گلیکول دی‌متاکریلات-۲،۲-دی‌متوکسی-۲-فنیل استوفنون روی لیف	۱۲	۰/۲	۱۰/۵	<input checked="" type="checkbox"/>	داروی دگزامتازون- آبی درخشان G	پلی (DL-لاکتید)
[۵۳]		۹۰۰-۱۸۰	یک شبهانه روز غوطه‌وری در -N-هگزان برای حذف هسته	۱۵	۰/۲	۰/۲	۲۰	روغن سیلیکونی	پلی‌متیل متاکریلات
[۵۴]		۲۰۰۰-۲۰۰	۱۲ h غوطه‌وری در اکتان برای حذف هسته و پس از آن عملیات تکلیس در دمای ۶۰۰°C به مدت ۲ h	۲۰	۰/۱	۰/۱	۳۰	روغن معدنی سنگین	پلی‌وینیل پیرولیدون- روی استات - قلع کلرید
[۵۵]		-	عمل‌آوری گرمایی در دمای ۳۰۰-۲۷۰°C به مدت ۱ h برای پایدارسازی پلی‌اکریلونیتریل و پس از آن قرار گرفتن برای عملیات کربنی شدن در جونیتروزن در دمای ۸۰۰-۱۶۰۰°C به مدت ۱ h	۱۵	۰/۵	۱	۱۸	استیرین به همراه پلی‌اکریلونیتریل	پلی‌اکریلونیتریل
[۵۶]		-	انجام عمل‌آوری گرمایی به مدت ۱ h در دمای ۵۰۰°C برای حذف هسته روغنی	۱۵	۰/۶	۰/۳	۲۰	تترابوتیلن-روغن معدنی	تیتانیوم ایزوپروپوکسید- پلی‌وینیل پیرولیدون

جدول ۵- تجزیه و تحلیل‌های انجام شده روی نانوالیاف توخالی تولید شده به روش الکتروسی با دو سوزن هم‌محور.

مرجع	کربن	TiO ₂ (SnO ₂)	TiO ₂ (AgNPs)	سیلیکون دی‌اکسید	تیتانیم دی‌اکسید	پلی‌متیل متاکریلات
SEM, FE-SEM	تأیید ساختار توخالی نانوالیاف کربن پس از تخریب هسته	تأیید قطر نانوالیاف در حدود ۲۵۰ nm	قطر ۵۰۰-۳۰۰ nm پیش از تکلیس و قطر ۱۵۰-۳۰۰ nm پس از آن	تصاویر سطح مقطع و نیز کاهش قطر و ضخامت پوسته لیف توخالی پس از تکلیس	تصاویر سطح مقطع تأییدکننده ساختار توخالی است. افزایش غلظت پلیمر منجر به افزایش قطر و ضخامت نانوالیاف توخالی می‌شود.	تأییدی بر ساختار توخالی لیف و نیز کاهش ثابت دی‌الکتریک حلال بوده و منجر به افزایش قطر لیاف توخالی شده است.
HRTEM	تأیید ساختار توخالی نانوالیاف کربن	Ri = ۲۰۰ nm Ro = ۲۳۰ nm تأیید حفظ ساختار بلوری پوسته TiO ₂	تأیید وجود ذرات آناز Ag در سطح داخلی نانوالیاف توخالی و ساختار بلوری شامل فاز آناز TiO ₂	تصاویر تأییدی بر ساختار لوله‌ای و نیز وجود تخلخل مزو و میکرو در نانوالیاف توخالی	✓	✓
XRD	✓	تأیید فاز آناز برای TiO ₂ و فاز روتیل چهارگوشه‌ای برای TiO ₂	شکل‌گیری TiO ₂ آناز و تقویت ساختار آناز	توزیع تصادفی و نیز کاهش تخلخل‌های مزو در نانوالیاف توخالی و همچنین تغییر پس از تکلیس، نشان‌دهنده ماهیت بی‌شکل دیواره نانوالیاف توخالی.	تأیید ساختار توخالی از فاز آناز TiO ₂	✓
BET	تأیید کاهش حجم منافذ	✓	✓	مقدار مناطق سطحی برابر با ۴۶۸ m ² g ⁻¹ که نشان‌دهنده وجود تخلخل‌های میکرو پس از تکلیس، بیشتر از تخلخل‌های مزو است.	تأییدی بر بیشتر شدن مناطق سطحی لیاف پس از تکلیس که منجر به توخالی شدن لیف نسبت به لیاف معمولی است.	مناطق سطحی لیاف توخالی تولید شده بسیار زیاد بوده و با افزایش وزن مولکولی محلول پیش‌ماده، اندازه منافذ افزایش یافته است.
RAMAN	تأیید شکل‌گیری ساختار کربنی	✓	✓	✓	✓	✓
SAED	✓	تأیید حفظ ساختار بلوری پوسته TiO ₂ و تجزیه بلوری TiO ₂	✓	✓	✓	✓
FTIR	✓	✓	تأیید تشکیل پیوندهای Ti-O و حذف گروه‌های فعال پلیمر قالب	حذف پیک گروه هیدروکسیل ظهور یک پیک قوی پس از تکلیس که در نتیجه آب جذب شده در تخلخل‌های مزو و میکرو است.	✓	✓
EDX	✓	✓	تجزیه اتمی ذرات تیتانیم و نقره	✓	✓	✓
WAXD	تشکیل موفق میکروساختار کربن شده نانوالیاف توخالی کربن	✓	✓	✓	✓	✓
STEM	✓	تشخیص وجود عناصر در سطح و لایه داخلی نانوالیاف توخالی	✓	✓	✓	✓

جریان‌های چند فازی ساخت [۵۷].

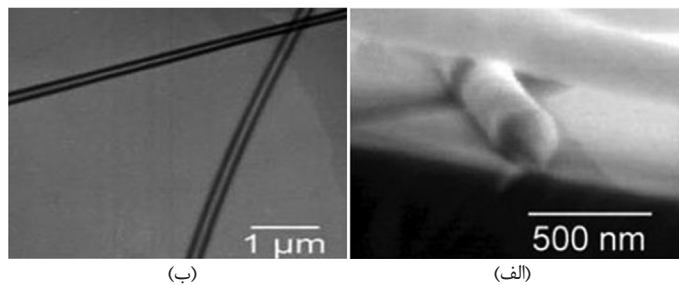
الکتروسی هم‌زمان چند لیف با استفاده از کانال‌های هم‌محور به‌جای سوزن: Srivastava و همکاران توانستند به‌طور هم‌زمان چند لیف توخالی را به شکل موازی و با استفاده از کانال‌های چند شاخه از جنس پلی‌دی‌متیل سیلوکسان (شکل ۳۷) ریسندگی کنند [۵۸].

طی فرایند الکتروسی، از پلی‌وینیل پیرولیدون به‌دلیل انحلال‌پذیری خوب در حلال‌های قطبی و قابلیت مخلوط‌شدن با سایر مواد عامل‌دار مانند تیتانیم ایزوپروپوکسید، به عنوان پلیمر پایه استفاده شد. بدین ترتیب که محلول داخلی شامل روغن معدنی سنگین به میکروکانال‌های بالا و محلول پوسته حاوی پلی‌وینیل پیرولیدون در اتانول و تیتانیم

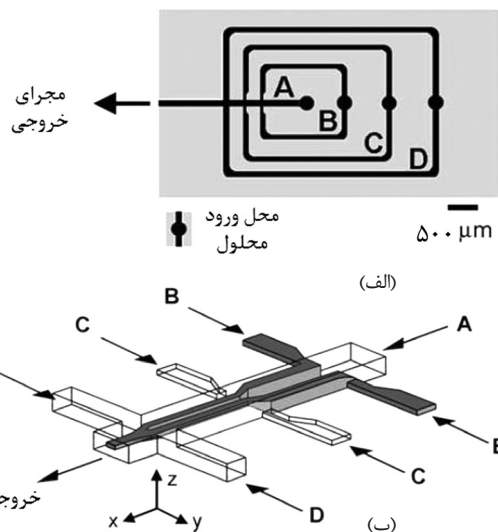
جدول ۶- بررسی شرایط خاص برای تولید و نیز ویژگی‌ها و کاربرد نانوالیاف توخالی تولید شده به روش الکتروریسی با دوسوزن هم‌محور.

مرجع	کاربرد	ویژگی منحصر به فرد	تغییرات حاصل پس از اعمال شرایط محیطی	نانوالیاف توخالی
[۵۰]	☑	☑	کاهش قطر لیف با انجام عمل‌آوری گرمایی تکلیس به دلیل سوختن ترکیبات آلی و تجزیه پلی‌وینیل پیرولیدون	تیتانیوم دی‌اکسید پر شده با نانوذرات نقره
[۵۱]	☑	به دلیل سطح تماس زیاد کاربرد به عنوان نانواپزها، مینی راکتورها و نیز دارورسانی	کاهش قطر لیف با انجام عمل‌آوری گرمایی تکلیس به دلیل سوختن ترکیبات آلی و تجزیه پلی‌وینیل پیرولیدون	سیلیکون دی‌اکسید
[۵۲]	رهایش دارو	رهایش دارو با تهیه لیفی با هسته مایع و پوشش خارجی از لایه هیدروژل محرک به pH و قند خون	بیشتر شدن مقدار آزادسازی مولکول‌های دگرآمتازون با افزایش ولتاژ چون ماده پوشش داده شده حساس به دما و الکترونیک بوده که می‌تواند با تحریک آنها هسته را خارج کرد تا رهاسازی دارو انجام شود.	پلی (DL-لاکتید)
[۵۳]	☑	با توجه به بیشترین سطح ممکن در نانوالیاف توخالی متخلخل کاربردی چون فیلتر کردن، مهندسی بافت، کاتالیزورها، ذخیره‌سازی گاز، دارورسانی و حسگر گاز می‌تواند داشته باشند.	افزایش قطر لیف با افزایش غلظت محلول پیش‌ماده و کاهش قطر لیف با افزایش ثابت دی‌الکتریک حلال و افزایش گرانیوی روغن سیلیکونی منجر به افزایش گرانیوی محلول پوسته شده که در نهایت منجر به تولید لیفی با قطر بیشتر می‌شود. استفاده از حلال فرار سبب ایجاد حفره روی سطح و ایجاد لیفی متخلخل می‌شود و با افزایش گرانیوی محلول، قطر و اندازه منافذ زیاد می‌شود.	پلی‌متیل متاکریلات
[۵۴]	حسگر گاز	با توجه به اینکه نانوالیاف توخالی سطح به حجم تقریباً دو برابر نسبت به نانوالیاف معمولی دارند پس موقعیت‌های جذب سطحی برای مولکول‌های بیشتری در دسترس دارند که می‌توانند به‌عنوان حسگر گاز به کار روند.	کاهش قطر لیف با افزایش غلظت و گرانیوی محلول پیش‌ماده	تیتانیوم دی‌اکسید
[۵۵]	باتری یون لیتیم و الکترودهای مرکب حاوی مواد فعال فلزی یا سرامیکی	☑	کاهش قطر لیف با افزایش دمای کربن شدن تا ۱۲۰۰ °C و پس از آن تا حدودی زیاد شدن تا دمای ۱۶۰۰ که مرتبط با تشکیل لایه‌های درونی گرافیت است.	کربن
[۵۶]	باتری یون لیتیم	بدون هیچ‌گونه عامل رسانایی به‌عنوان الکتروده برای باتری یون لیتیم به کار می‌رود.	☑	تیتانیوم دی‌اکسید حاوی نانوذرات قلع دی‌اکسید کبسولی شده درون آن

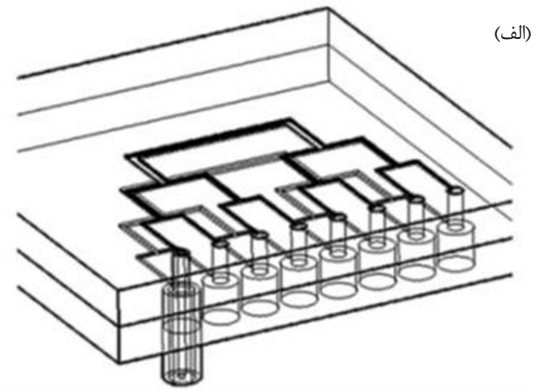
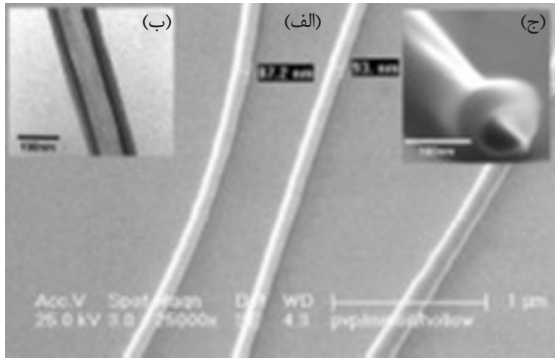
ایزوپروپوکسید در اتانول و استیک اسید به میکروکانال‌های لایه پوسته پایین تزریق شد. هر دو جریان به‌طور مستقل با سرعت‌های ۰/۰۱ و ۰/۰۵ μL/min (به ترتیب برای محلول‌های پوسته و هسته) و اعمال ولتاژ ۱۵ kV شد. طی ریسندگی به دلیل نیروهای کولنی جت‌های مجاور، جت‌ها از همدیگر دفع شده و مانع از چسبیدن آنها به هم شدند. پس از تهیه نانوالیاف هسته-پوسته به وسیله دستگاه دارای هشت ریسنده، هسته روغنی با استفاده از اکتان حذف شد و به وسیله رطوبت هوا تیتانیوم ایزوپروپوکسید به سرعت آبکافت شد که منجر به تشکیل شبکه پیوسته تیتانیوم دی‌اکسید در لایه پوسته پلی‌وینیل پیرولیدون شد و



شکل ۳۶- (الف) تصویر میکروسکوپ الکترونی پویشی از نانوالیاف توخالی پلی‌وینیل پیرولیدون - دی‌اکسید تیتانیوم و (ب) تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری از نانوالیاف توخالی پلی‌وینیل پیرولیدون - تیتانیوم دی‌اکسید [۵۷].



شکل ۳۵- (الف) طرح بالا به پایین چیدمان میکروکانال در دستگاه هم‌مرکز دوبعدی پلی‌دی‌متیل سیلوکسان، (مایع پوسته از راه ورودی A، C، D و مایع هسته از راه ورودی B تغذیه می‌شوند) و (ب) تصویر دوبعدی فرایند هم‌مرکزکننده سیال در کانال دستگاه (مایع هسته در مرکز میکروکانال در محل اتصال A-B وارد می‌شود، در ابتدا در جهت عمودی در محل اتصال A-C و سپس درون یک جریان واحد در محل اتصال A-D پیش از خروج از دستگاه متمرکز می‌شود [۵۷]).



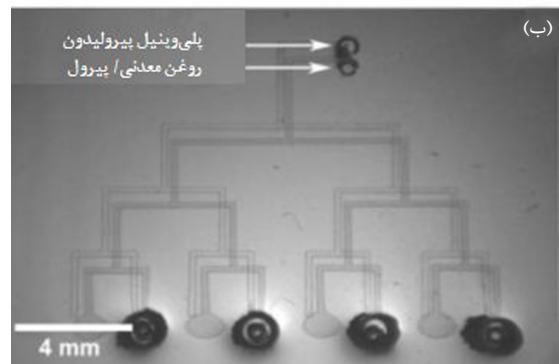
شکل ۳۸- تصویر: (الف) میکروسکوپ الکترونی پویشی، (ب) میکروسکوپ الکترونی عبوری و (ج) میکروسکوپ الکترونی پویشی از سطح مقطع نانوالیاف توخالی پلی‌وینیل پیرولیدون - تیتانیوم دی‌اکسید [۵۸].

به روش الکتروریسی با کانال هم‌محور در شرایط مختلف است. در جدول ۹ شرایط خاص برای تولید و نیز ویژگی‌ها و کاربرد نانوالیاف توخالی تولید شده به روش الکتروریسی با کانال هم‌محور آمده است.

نانوالیاف توخالی رسانا

با استفاده از پلیمرهای رسانا در درون ساختار توخالی و با توجه به افزایش سطح (سطح داخلی و سطح خارجی) و مقدار الکترون‌های آزاد آن، می‌توان نانوالیاف توخالی رسانا تولید کرد که ساختار نانوساختارهایی با کاربرد پیچیده را امکان‌پذیر می‌سازد. در مقایسه با سایر نانوساختارهای یک‌بعدی (نانومیله‌ها و نانوسیم‌ها)، نانوالیاف توخالی مساحت سطح بیشتری (درونی و بیرونی) دارند که سبب افزایش تعداد مراکز جذب فعال شده و مولکول‌ها به آسانی می‌توانند روی سطح جذب شوند.

Kim و همکاران الیاف توخالی پلی‌ایمید را با استفاده از روش الکتروریسی تهیه کردند. ابتدا محلول پیش‌ماده حاوی بنزن تتراکربوکسیلیک دی‌ان‌هیدرید و ۴،۴-اکسی‌دی‌آنیلین در تتراهیدروفوران و متانول تهیه شد و به عنوان ماده پوسته به بخش بیرونی دستگاه و روغن معدنی به عنوان هسته به بخش داخلی دستگاه الکتروریسی هم‌محور تزریق شد. با اعمال ولتاژ ۱۵ kV و با در نظر گرفتن دو نیروی الکتروستاتیک، لیف هم‌محور باردار شده به‌طور مؤثر کشیده شد و الیاف روی یک جفت



شکل ۳۷- (الف) طرح کلی دستگاه با استفاده از طراحی میکروکانال‌های شاخه‌ای و ریسندگی هم‌محور برای الکتروریسی نانوالیاف توخالی و هسته-پوسته و (ب) تصویر میکروسکوپ نوری کانال‌های ریسندگی هم‌محور و رابط متصل به تغذیه محلول پوسته (پلی‌وینیل پیرولیدون) و هسته (روغن معدنی سنگین + پیرول + پلی‌وینیل پیرولیدون) [۵۸].

در نهایت نانوالیاف توخالی پلی‌وینیل پیرولیدون - تیتانیوم دی‌اکسید با قطری حدود ۳۵۰-۸۵ nm (شکل ۳۸) تولید شد. مزایای استفاده از این دستگاه سهولت ساخت، کنترل ابعاد و هندسه، قابلیت ریسیدن چند لیف به‌طور موازی و استفاده از الکتروریسی چند منبعی است [۵۸]. با توجه به جدول ۷ که درباره تهیه نانوالیاف توخالی به روش الکتروریسی با کانال هم‌محور است، می‌توان شرایط و روش تولید این الیاف را با هم مقایسه کرد. جدول ۸ درباره تحلیل‌های انجام شده روی نانوالیاف توخالی تولید شده

جدول ۷- جزئیات شرایط و روش تولید نانوالیاف توخالی به روش الکتروریسی با کانال هم‌محور.

مرجع	شکل‌شناسی نانوالیاف توخالی	قطر لیف (nm)	روش				پیش‌ماده		
			شرایط محیطی	شرایط فرایند		ولتاژ (kV)	هسته	پوسته	
				فاصله (cm)	سرعت تغذیه				هسته
[۵۷]		۲۵۰	غوطه‌وری در اکتان برای حذف هسته روغنی و سپس قرارگیری در هوا برای آبکافت تیتانیوم ایزوپروپوکسید به تیتانیوم دی‌اکسید	۱۵	۲ μL/min	۱۵ μL/min	۱۵	روغن معدنی سنگین	پلی‌وینیل پیرولیدون - تیتانیوم ایزوپروپوکسید
[۵۸]		۸۵ - ۳۵۰	غوطه‌وری در اکتان برای حذف هسته روغنی و سپس قرارگیری در هوا برای آبکافت تیتانیوم ایزوپروپوکسید به تیتانیوم دی‌اکسید	-	۰/۰۰۵ mL/min	۰/۰۱ mL/min	۱۵	روغن معدنی سنگین	پلی‌وینیل پیرولیدون - تیتانیوم ایزوپروپوکسید

جدول ۸- بررسی خواص ساختاری نانوالیاف توخالی تولید شده به روش الکترووریسی با کانال هم‌محور.

پلی‌وینیل پیرولیدون - تیتانیوم دی‌اکسید	پلی‌وینیل پیرولیدون - تیتانیوم دی‌اکسید	نانوالیاف توخالی
تعیین قطر و تأیید ساختار توخالی نانوالیاف	تعیین قطر نانوالیاف توخالی	FESEM-SEM
تأیید ساختار توخالی نانوالیاف	اثبات ساختار توخالی نانوالیاف	TEMHR-TEM
[۵۸]	[۵۷]	مرجع

رسانا، یون‌های اکسیژن (O_2^- یا O^{2-} ، O^-) را تشکیل دهند (این نتایج در مقاومت زیاد در هوا به‌دست آمده است). سپس، با قرار گرفتن نانوالیاف توخالی در معرض تولوئن در دمای مناسب ($190^\circ C$)، گونه‌های اکسیژن جذب شده می‌توانند با کاهش یافتن گاز و آزاد شدن الکترون‌ها با نانوالیاف واکنش دهند. افزون بر این، خواص مطلوب حسگر در برابر تولوئن، مانند دمای عملیاتی کم، حساسیت زیاد به تولوئن و پایداری خوب، مربوط به ساختار توخالی نانوالیاف است. نانوالیاف توخالی یک‌بعدی شامل بسیاری از ذرات بلوری است که به‌ندرت فشرده شده و می‌توانند کانال‌های گاز بیشتری را فراهم کنند، این ویژگی سبب تسهیل انتقال جرم مولکول‌های تولوئن و در نتیجه بهبود مقدار حامل‌های بار برای گذشتن از موانع در طول نانوالیاف توخالی شده است و پایداری مناسب ممکن است، در نتیجه ریزساختارهای پایدار نانوالیاف توخالی مانند فشرده‌گی کمتر و حفظ بهتر شکل شناسی باشد [۳۹].

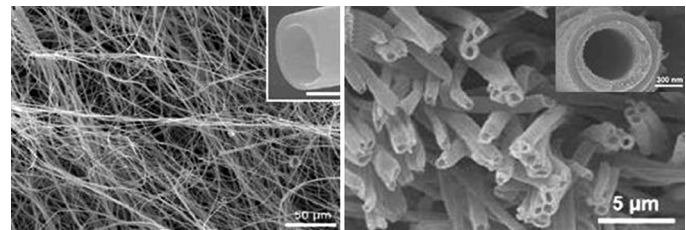
نتیجه‌گیری

نانوالیاف توخالی رسانا، الیافی هستند که ناحیه مغزی آن‌ها در طول فرایند حذف شده است و به دلیل وجود پلیمر رسانا در لایه پوسته که شامل دو بخش بیرونی و درونی و نیز وجود سطح دو برابر با رسانایی فوق‌العاده نسبت به الیاف معمولی است، دارای قابلیت‌های ویژه در حبس هوا، ذخیره‌کردن مواد، وزن کمتر، سرعت جذب و دفع رطوبت زیاد است. روش‌های مختلفی برای تولید این الیاف وجود دارد که روش الکترووریسی راحت‌ترین روش است.

با طراحی ریسند مناسب می‌توان لیف توخالی را با روش‌های سریع‌تر مانند سوزن هم‌محور یا کانال‌های هم‌محور برای تسلط بیشتر روی قطر لیف به کار برد. در نهایت می‌توان از نتایج پژوهش‌های مرور شده در مقاله حاضر برای رسیدن به روشی بهینه برای تولید الیاف توخالی با قطر و خواص مختلف و با تأکید بر کاربرد نهایی در مهندسی بافت، داروسازی، حسگرها و فیلتر کردن استفاده کرد.

الکترووریسی مسی مخروطی شکل، تشکیل شد. سپس، برای حذف هسته، الیاف حاصل به مدت ۱۲ h در اکتان غوطه‌ور شد و الیاف توخالی شکل گرفت. الیاف توخالی پلی‌آمیک اسید برای تبدیل به الیاف پلی‌ایمید، در عملیات گرمایی قرار گرفت. سپس، لیف برای انجام فرایند پلیمر شدن، به مدت ۲۴ h در محلول حاوی کلریدریک اسید، آنیلین و آمونیوم پرسولفات قرار گرفت. شکل ۳۹ نشان می‌دهد، لیف توخالی پلی‌ایمید به‌طور یکنواخت با پلی‌آنیلین پوشش داده شده‌اند. قطر داخلی الیاف با دو عامل تغییر رسانایی یونی محلول پیش‌ماده و مقدار تغذیه محلول هسته قابل کنترل است که ارتباط مستقیم با ضخامت پوشش پلی‌آنیلین دارد [۵۹]. در نهایت، الیاف توخالی پلی‌ایمید که دارای خواص ثبات شیمیایی، پایداری گرمایی، نسبت سطح به حجم زیاد و قالب خوب پوشش‌دهی پلیمرهای رسانا مانند پلی‌آنیلین در دو سطح داخلی و خارجی است، می‌تواند سبب افزایش بازده عملیات شارژ - دشارژ و ظرفیت آن افزون بر تولید رسانایی الکتریکی ۱۱/۵ زیمنس در هر متر شود [۵۹].

Wei و همکاران توانستند نانوالیاف توخالی قلع دی‌اکسید-روی اکسید را با استفاده از روش الکترووریسی با یک سوزن تولید کنند. به دلیل خواص سطح و نیز شکل شناسی توخالی نانوالیاف مزبور می‌تواند به عنوان حسگر تولوئن به کار گرفته شود. بدین ترتیب، با قرار گرفتن نانوالیاف توخالی حاصل در معرض هوا، مولکول‌های اکسیژن توانستند روی سطح داخلی و خارجی نانوالیاف جذب شده و با تصرف الکترون‌های آزاد گروه‌های



شکل ۳۹- تصویر میکروسکوپ الکترونی پوششی: (الف) از الیاف توخالی پلی‌آمیک اسید به همراه سطح مقطع و (ب) از الیاف توخالی پلی‌ایمید پوشش داده شده با پلی‌آنیلین به همراه ساختار توخالی و نمایش سطح داخلی و خارجی آن [۵۹].

مراجع

- Liu T., Burger C., and Chu B., Nanofabrication in polymer matrices, *J. Polym. Sci.*, 28, 6-26, 2003.
- Smith L.A. and Ma P.X., Nano-fibrous scaffolds for tissue engineering, *J. Colloid. Surf. B.*, 39, 125-131, 2004.
- Xie X.N., Chung H.J., Sow C.H., and Wee A.T.S., Nanoscale materials patterning and engineering by atomic force micros-

- copy nanolithography, *Mater. Sci. Eng.*, 54, 1-4, 2006.
4. Zhang S., Fabrication of novel biomaterials through molecular self-assembly, *Nat. Biotechnol.*, 21, 1171-1178, 2003.
 5. Ondarchu T. and Joachim C., Drawing a single nanofiber over hundreds of microns, *Europhys. Lett.*, 42, 215-22, 1998.
 6. Feng L., Li S., Li H., Zhai J., Song Y., Jiang L., and Zhu D., Super-hydrophobic surface of aligned polyacrylonitrile nanofibers, *Angew. Chem. Int. Edit.*, 41, 1221-1223, 2002.
 7. Ma P.X. and Zhang R., Synthetic nano-scale fibrous extracellular matrix, *J. Biomed. Mater. Res.*, 46, 60-72, 1999.
 8. Ramakrishna S., Fujihara K., Teo W.E., Lim T.C., and Ma Z., *An Introduction to Electrospinning and Nanofibers*, World Scientific, Singapore, 2005.
 9. Beachley V. and Wen V., Polymer nanofibrous structures: Fabrication, biofunctionalization, and cell interactions, *Prog. Polym. Sci.*, 35, 868-892, 2010.
 10. Moghe A.K. and Gupta B.S., Co-axial electrospinning for nanofiber structures: Preparation and applications, *Polym. Rev.*, 48, 353-377, 2008.
 11. Li D., McCann J.T., and Xia Y., Electrospinning: A simple and versatile technique for producing ceramic nanofibers and nanotubes, *J. Am. Ceram. Soc.*, 89, 1861-1869, 2006.
 12. Loscertales I.G., Márquez M., Spretz R., Velarde-Ortiz R., and Larsen G., Electrically forced coaxial nanojets for one-step hollow nanofiber design, *J. Am. Chem. Soc.*, 126, 5376-5377, 2004.
 13. Nagamine S., Tanaka Y., and Ohshima M., TiO₂ hollow nanofibers templated by electrospun polyethylene oxide (peo) aqueous solutions, *AICHE Annual Meeting*, 2008.
 14. Yu J.H., Fridrikh S.V., and Rutledge G.C., Production of sub-micron diameter fibers from difficult-to-process materials by two-fluid electrospinning, *J. Adv. Mater.*, 16, 1562-1566, 2004.
 15. Song T., Zhang Y.Z., and Zhoua T.J., Fabrication of magnetic composite nanofibers of poly(ϵ -caprolactone) with FePt nanoparticles by coaxial electrospinning, *J. Magn. Magn. Mater.*, 303, 286-289, 2006.
 16. Greiner A., Wendorff J.H., Yarin A.L., and Zussman E., Bio-hybrid nanosystems with polymer nanofibers and nanotubes, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 71, 387-393, 2006.
 17. Neo Y., Ray S., Eastal A.J., Nikolaidis M.G., and Quek S.Y., Influence of solution and processing parameters towards the fabrication of electrospun zein fibers with sub-micron diameter, *J. Food Eng.*, 109, 645-651, 2012.
 18. Haghi A.K., *Electrospun Nanofibers Research: Recent Developments*, Nova, USA, 2009.
 19. Tana S.H., Inai R., Kotaki M., and Ramakrishna S., Systematic parameter study for ultra-fine fiber fabrication via electrospinning process, *Polymer*, 46, 6128-6134, 2005.
 20. Shenoya S.L., Bates W.D., Frisch H.L., and Wnek G.E., Role of chain entanglements on fiber formation during electrospinning of polymer solutions: Good solvent, non-specific polymer-polymer interaction limit, *Polymer*, 46, 3372-3384, 2005.
 21. Fong H., Chun I., and Reneker D.H., Beaded nanofibers formed during electrospinning, *Polymer*, 40, 4585-4592, 1999.
 22. Andraday A.L., *Science and Technology of Polymer Nanofibers*, John Wiley and Sons, 2008.
 23. Son W.K., Youk J.H., Lee T.S., and Park W.H., The effects of solution properties and polyelectrolyte on electrospinning of ultrafine poly(ethylene oxide) fibers, *Polymer*, 45, 2959-2966, 2004.
 24. Deitzel J.M., Kleinmeyer J., Harris D., and Beck Tan N.C., The effect of processing variables on the morphology of electrospun nanofibers and textiles, *Polymer*, 42, 261-272, 2001.
 25. Zhao S., X., Wang L., and Huang Y., Electrospinning of ethyl-cyanoethyl cellulose/tetrahydrofuran solutions, *J. Appl. Polym. Sci.*, 91, 242-246, 2004.
 26. Megelski S., Stephens J.S., and Chase D.B., and Rabolt J.F., Micro- and nanostructured surface morphology on electrospun polymer fibers, *Macromolecules*, 35, 8456-8466, 2002.
 27. Casper C.L., Stephens J.S., Tassi N.G., Chase D.B., and Rabolt J.F., Controlling Surface morphology of electrospun polystyrene fibers: Effect of humidity and molecular weight in the electrospinning process, *J. Macromol.*, 37, 573-578, 2004.
 28. Baughman R.H., Conducting polymer artificial muscles, *Synth. Met.*, 78, 339-353, 1996.
 29. Rudge A., Davey J., Raistrick I., and Gottesfeld S., Conducting polymers as active materials in electrochemical capacitors, *J. Power Sources*, 47, 89-107, 1994.
 30. Snook G.A., Kao P., and Best A.C., Conducting-polymer based supercapacitor devices and electrodes, *J. Power Sources*, 196, 1-12, 2011.
 31. Wang Y., Li H., and Xia Y., Ordered whiskerlike polyaniline grown on the surface of mesoporous carbon and its electrochemical capacitance, *Adv. Mater.*, 18, 2619-2623, 2006.
 32. Cho S. and Lee B.S., Fast electrochemistry of conductive polymer nanotubes: Synthesis, mechanism, and application, *Chem. Res.*, 41, 699-707, 2008.
 33. Simon P. and Gogotsi Y., Materials for electrochemical capacitors, *Nat. Mater.*, 7, 845-854, 2008.
 34. Li D., McCann J.T., and Xia Y., Use of electrospinning to directly fabricate hollow nanofibers with functionalized inner

- and outer surfaces, *Small*, 1, 83-86, 2005.
35. Pan C., Ge L.Q., and Gu Z.Z., Fabrication of multi-walled carbon nanotube reinforced polyelectrolyte hollow nanofibers by electrospinning, *Compos. Sci. Technol.*, 67, 3271-3277, 2007.
 36. Afzal R.M., Robinette E.J., Chen H., Elabd Y.A., and Palmese G.R., Plasma assisted synthesis of hollow nanofibers using electrospun sacrificial templates, *Nucl. Instrum. Meth. B*, 265, 23-30, 2007.
 37. Cui Q., Dong X., Wang J., and Li M., Direct fabrication of cerium oxide hollow nanofibers by electrospinning, *J. Rare Earths*, 26, 664-669, 2008.
 38. Choi J.K., Hwang I.S., Kim S.J., Park J.S., Park S.S., Jeong U., Kang Y.C., and Lee J.H., Design of selective gas sensors using electrospun Pd-doped SnO₂ hollow nanofibers, *Sensor. Actuat. B: Chem.*, 150, 191-199, 2010.
 39. Wei S., Zhang Y., and Zhou M., Toluene sensing properties of SnO₂-ZnO hollow nanofibers fabricated from single capillary electrospinning, *Solid. State. Commun.*, 151, 895-899, 2011.
 40. Wei S., Zhou M., and Du W., Improved acetone sensing properties of ZnO hollow nanofibers by single capillary electrospinning, *J. Sensor. Actuat. B: Chem.*, 160, 753-759, 2011.
 41. Cho N.G., Yang D.J., Jin M.J., Kim H.G., Tuller H.L., and Kim I.D., Highly sensitive SnO₂ hollow nanofiber-based NO₂ gas sensors, *Sensor. Actuat. B: Chem.*, 160, 1468-1472, 2011.
 42. Xia X., Dong X.J., Wei Q.F., Cai Y.B., and Lu K.Y., Formation mechanism of porous hollow SnO₂ nanofibers prepared by one-step electrospinning, *J. Express. Polym. Lett.*, 6, 169-176, 2012.
 43. Zhang K., Wang X., Yang Y., Wang L., Zhu M., Hsiao B.S., and Chu B., Aligned and molecularly oriented semihollow ultrafine polymer fiber yarns by a facile method, *J. Polym. Sci., Poly. Phys.*, 48, 1118-1125, 2010.
 44. Wang W., Zhou J., Zhang S., Song J., Duan H., Zhou M., Gong C., Bao Z., Lu B., Li X., Lan W., and Xie E., A novel method to fabricate silicananotubes based on phase separation effect, *Mater. Chem.*, 20, 9068-9072, 2010.
 45. Lorie-Bastarrachea M.I., Herrera-Kao W., Cauich-Rodríguez J.V., Vázquez-Torres H., and Ávila-Ortega A., A TG/FTIR study on the thermal degradation of poly(vinyl pyrrolidone), *J. Therm. Anal. Calorim.*, 104, 737-742, 2010.
 46. Tang K., Mu X., van Aken P.A., Yu Y., and Maier J., Nano-Pearl-String™ TiNb₂O₇ as anodes for rechargeable lithium batteries, *Adv. Energ. Mater.*, 3, 49-53, 2013.
 47. Tang K., Yu Y., Mu X., van Aken P.A., and Maier J., Multi-channel hollow TiO₂ nanofibers fabricated by single-nozzle electrospinning and their application for fast lithium storage, *Electrochem. Commun.*, 28, 54-57, 2013.
 48. Bazilevsky A.V., Yarin, A.L., and Megaridis C.M., Co-electrospinning of core-shell fibers using a single-nozzle technique, *Langmuir*, 23, 2311-2314, 2007.
 49. Han H., Song T., Bae J.Y., Nazar L.F., Kim H., and Paik U., Nitridated TiO₂ hollow nanofibers as an anode material for high power lithium ion batteries, *Energ. Envi. Sci.*, 4, 4532-4536, 2011.
 50. Chang G., Zheng X., Chen R., Chen X., Chen L., and Chen Z., Silver nanoparticles filling in TiO₂ hollow nanofibers by coaxial electrospinning, *Acta Phys-Chim. Sin.*, 24, 1790-1797, 2008.
 51. Zhan S., Chen D., and Jiao X., Co-electrospun SiO₂ hollow nanostructured fibers with hierarchical walls, *J. Colloid. Interfac. Sci.*, 318, 331-336, 2008.
 52. Yang H. and Dong L., Smart drug delivery using electrospun hollow nanofibers, 2010 IEEE 23rd International Conference on Micro Electro Mechanical Systems (MEMS), Hong Kong, 24-28 January, 2010.
 53. Lee G.H., Song J.C. and Yoon K.B., Controlled wall thickness and porosity of polymeric hollow nanofibers by coaxial electrospinning, *Macromol. Res.*, 18, 571-576, 2010.
 54. Zhang J., Choi S.W., and Kim S.S., Micro- and nano-scale hollow TiO₂ fibers by coaxial electrospinning: Preparation and gas sensing, *J. Solid State Chem.*, 184, 3008-3013, 011.
 55. Lee B.S., Son S.B., Park K.M., Yu W.R., Oh K.H., and Lee S.H., Anodic properties of hollow carbon nanofibers for Li-ion battery, *J. Power Source*, 199, 53-60, 2012.
 56. Park, H., Song T., Han H., Devadoss A., Yuh J., Choi C., and Paik U., SnO₂ encapsulated TiO₂ hollow nanofibers as anode material for lithium ion batteries, *Electrochem. Commun.*, 22, 81-84, 2012.
 57. Srivastava Y., Rhodes C., Marquez M., and Thorsen T., Electrospinning hollow and core/sheath nanofibers using hydrodynamic fluid focusing, *Microfluid Nanofluid*, 5, 455-458, 2008.
 58. Srivastava Y., Loscertales I., Marquez M., and Thorsen T., Electrospinning of hollow and core/sheath nanofibers using a microfluidic manifold, *Microfluid Nanofluid*, 4, 245-250, 2008.
 59. Kim S.H., Shin M.K., and Kim S.J., Electrically conducting composite hollow fibers, 18th International Conference on Composite Materials, Scotland, July 2009.

Development and Characterization of Hollow Nanofibers: A Review

Elaheh Tajary Sarab and Vahid Mottaghtalab

Department of Textile Engineering, Faculty of Engineering, University of Guilan, Rasht, Iran

Received 15 October 2013; Accepted 1 December 2013

Abstract

Electrospinning is a novel and efficient method by which fibers with nanoscale diameters are produced in a simple and sophisticated manner. In fact, this technique is the most popular route for producing nanofibers in variety of profiles including core/shell, porous and hollow nanofibers. Amongst numerous profiles, the hollow nanofibers due to higher specific area compared to normal nanofiber have found extensive applications in different areas such as sensors, solar cells, fuel cells, catalysts and also drug delivery. The current paper attempts to present a comprehensive review on different approaches for producing hollow nanofibers based on electrospinning with no nozzle and equipped with one needle and coaxial needle. In the final part, a specific attention has been paid on conductive hollow nanofibers. Furthermore, the classified information regarding various characterization techniques including microscopy and spectroscopy is reported for detail investigation on hollow nanofiber. Diverse applications of hollow nanofiber based on appropriate studies are also presented.

Keywords

coaxial electrospinning,
hollow nanofibers,
core/shell nanofibers,
conductive hollow
nanofibers

(*) Address Correspondence to V. Mottaghtalab, Email: motaghtalab@guilan.ac.ir