



Reg. Code: NANO-76792217533
Reg. Date: 22-Sep-21
Article Code: NANO041351171

Certificate

Article Acceptance and Presentation

Fourth International Conference on Interdisciplinary Studies in Nanotechnology

22-Sep-21, Tehran, I. R. IRAN

This is to certify that the paper entitled

Synthesis and characterization of polyvinyl alcohol / cobalt ferrite nanocomposite by electrospinning method

By

Zahra Yousrfi, Seyed Abdolkarim Sajjadi, Samaneh Sahebian Saghi

has been accepted (and presented) in Fourth International Conference on Interdisciplinary Studies in Nanotechnology as Poster



Secretary of congress
Sajad Jalilian



Accept authenticity of this certificate should be verified through vcert.ir and <http://nano.bcnf.ir>

سنتز و مشخصه‌یابی نانوکامپوزیت الیاف پلی‌وینیل‌الکل / فریت کبالت سنتز شده به روش الکتروریسی

زهرا یوسفی^۱، سید عبدالکریم سجادی^۲، سمانه صاحبیان^۳

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشگاه فردوسی مشهد، گروه مهندسی مواد و متالورژی

۲- استاد، دانشگاه فردوسی مشهد، گروه مهندسی مواد و متالورژی

۳- استادیار، دانشگاه فردوسی مشهد، گروه مهندسی مواد و متالورژی

خلاصه

کامپوزیت پلی‌وینیل‌الکل/نانوذرات فریت کبالت (PVA/CoFe₂O₄)، کامپوزیتی مغناطیسی است. به دلیل زیست‌سازگاری پلی‌وینیل‌الکل و پایداری شیمیایی فریت کبالت، کامپوزیت مزبور گزینه‌ی مناسبی برای کاربردهای پزشکی است. این کامپوزیت علاوه بر خواص مغناطیسی به دلیل ساختار الیافی و فضای متخلخل میان الیاف به عنوان یک پوشش جاذب تداخل الکترومغناطیس می‌تواند مورد استفاده قرار گیرد. به منظور مشخصه‌یابی کامپوزیت، آنالیزهای پراش پرتوی ایکس (XRD)، طیف‌سنجی مادون قرمز (FTIR)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و مغناطیس‌سنج نمونه‌ی نوسانی (VSM) انجام شد. نتایج بیانگر سنتز موفق نانو کامپوزیت پلی‌وینیل‌الکل / فریت کبالت به روش الکتروریسی بود. بررسی تصاویر میکروسکوپ الکترونی نشان داد که متوسط قطر الیاف ۳۷۰ nm و متوسط اندازه‌ی بلورک‌های فریت کبالت ۹۵ nm است. همچنین طبق منحنی پسماند، مغناطش اشباع نانوذرات فریت کبالت و نانوالیاف کامپوزیتی به ترتیب ۷۴ emu/g و ۲۲/۶ emu/g تعیین گردید.

کلمات کلیدی: نانوکامپوزیت، الیاف کامپوزیتی، الکتروریسی، نانوذرات فریت کبالت، پلی‌وینیل‌الکل.

۱. مقدمه

با گسترش فناوری نانو و تولید نانوکامپوزیت‌ها و به ویژه نانوکامپوزیت‌های پلیمری، عصر تازه‌ای برای مواد مهندسی آغاز شده است. اصطلاح نانوکامپوزیت برای نخستین بار در سال ۱۹۸۲-۱۹۸۳ توسط روی کامارنینی و همکارانش مطرح شد [1]. نانوکامپوزیت‌ها موادی هستند که حداقل یک جزء آن در ابعاد نانو باشد [2]. امروزه نانوکامپوزیت‌ها در حوزه‌های مختلف مانند، صنایع اتومبیل‌سازی، صنایع هوافضا [3]، تصفیه‌ی آلاینده‌های محیط زیستی [4] و ذخیره‌سازی انرژی [5] به کاربرده می‌شوند؛ همچنین این مواد در توسعه‌ی فناوری‌های زیستی مانند، مهندسی بافت و استخوان‌های ترمیم‌شونده نقش به سزایی داشته‌اند [6].

خواص مواد نانوکامپوزیتی به خواص زمینه و ماده‌ی تقویت‌کننده آن وابسته است. هدف این پژوهش ساخت کامپوزیتی با خواص مغناطیسی است. کامپوزیت‌هایی حاوی نانوذرات بر پایه‌ی آهن مانند مگنتیت، هماتیت و اکسیدهای آهن با ترکیب شیمیایی MFe₂O₄ می‌توانند گزینه‌ی مناسبی برای ساخت و طراحی نانوکامپوزیت‌های مغناطیسی باشند [4]. در این پژوهش از نانوذرات مغناطیسی فریت کبالت به دلیل سختی مکانیکی، پایداری شیمیایی بالا و سهولت فرایندهای سنتز نسبت به مگنتیت استفاده شده است. نانوذرات فریت کبالت دارای مغناطش اشباع متوسط، نیروی وادارندگی و ناهمسان‌گردی مغناطیسی بالایی است [7] و از این رو می‌تواند گزینه‌ی مناسبی برای کاربردهای مغناطیسی مانند ساخت تجهیزات تصویربرداری رزونانس مغناطیسی و ساخت جاذب‌های الکترومغناطیس مخرب باشد [8]. کامپوزیت‌های حاوی نانوذرات فریت

کبالت، به دلیل خواص فوتوکاتالیستی در تصفیه‌ی آب و ساخت حسگرهای زیستی و نیمه‌رسانا استفاده می‌شوند[9]؛ همچنین به دلیل خواص نوری جالب توجه، برای ساخت وسایل مغناطیس نوری و فیبرهای نوری مورد استفاده قرار می‌گیرند[10].

نانوکامپوزیت‌ها به صورت تک بعدی، دو بعدی و سه بعدی به روشهایی مانند قالب‌گیری تحت فشار، آسیاکاری مکانیکی، روش‌های سنتز درجا و سل-ژل ساخته می‌شوند. امروزه مواد نانوساختار تک بعدی مانند نانوالیاف به دلیل خواص منحصر به فرد فیزیکی و شیمیایی مورد توجه محققان قرار گرفته اند[11]. نانوالیاف را می‌توان به روش‌های مختلفی مانند روش‌های شیمی تر، رسوب‌دهی بخار شیمیایی و خودآرایی مولکولی تولید کرد[5]. در این میان الکتروریسی روشی آسان، سریع و تکرارپذیر، با قابلیت سنتز الیاف منظم و پارامترهای قابل کنترل برای تولید انواع نانوالیاف پلیمری، سرامیکی و کامپوزیتی در ابعاد میکرو و نانو می‌باشد[12]. الکتروریسی فرایندی است که در آن مذاب یا محلول پلیمری یا کامپوزیتی مورد نظر تحت میدان الکتریکی قوی بعد از خروج از نازل به صورت رشته‌ای بر روی صفحه جمع‌کننده می‌نشیند[13]. الیاف نانوکامپوزیتی دارای نسبت سطح به حجم و واکنش‌پذیری قابل توجه، استحکام بالا و وزن کم، انتخاب مناسبی برای ساخت و طراحی وسایل الکتریکی، کاربردهای کاتالیستی نظیر تصفیه‌ی آب است[14].

در این پژوهش، از الیاف پلی‌وینیل‌الکل به عنوان زمینه‌ی نانوکامپوزیت بهره گرفته شده است. پلی‌وینیل‌الکل، ترموپلاستیکی مصنوعی، قابل انحلال در آب و الکل، بدون بو و مزه، زیست تخریب‌پذیر و غیر سمی است؛ این پلیمر کاربردهای فراوان در حوزه‌ی پزشکی، بسته‌بندی مواد غذایی و صنایع مختلف دارد[15]. کامپوزیت الیاف پلی‌وینیل‌الکل/فریت کبالت یک نانوکامپوزیت با خواص مغناطیسی است. این کامپوزیت به دلیل نفوذپذیری مغناطیسی، حجم بالای فضای خالی میان الیاف و کوچک بودن این فضاها، می‌تواند گزینه‌ی مناسبی برای تولید جاذب‌های الکترومغناطیس مخرب با ضخامت پایین باشد[16][17]. بدین سبب در تحقیق حاضر به بررسی ساخت کامپوزیت مذکور به روش الکتروریسی پرداخته شده است.

۲. روش انجام کار

سنتز نانوذرات فریت کبالت

به منظور ساخت نانوذرات مغناطیسی فریت کبالت، محلول ۱ مولار پتاسیم کلرید در دمای 70°C به محلول نمکی شامل کلرید کبالت به غلظت ۱ مولار و کلرید آهن با غلظت ۲ مولار در دمای 110°C به صورت قطره قطره اضافه شد. نانوذرات پس از ته‌نشینی، جمع‌آوری و شست و شو گردید و در دمای 80°C خشک شد.

ساخت محلول و الکتروریسی

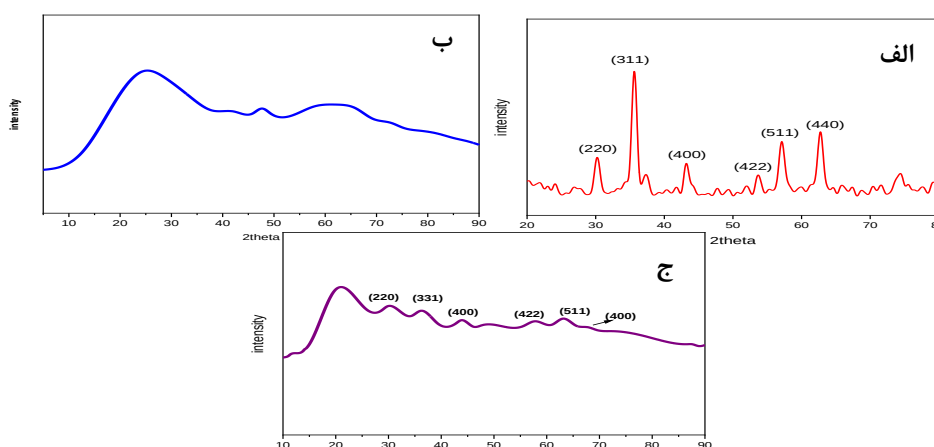
نانوذرات با غلظت ۱۰ wt% به ۱۰ ml آب دی‌یونیزه اضافه و به کمک التراسونیک پرابی به صورت همگن در آب پراکنده شد. سپس پلی‌وینیل‌الکل با غلظت ۱۰ wt% به آن افزوده و محلول‌سازی به مدت ۱۰ ساعت در دمای 80°C انجام شد. سپس محلول، تحت ولتاژ ۱۸ kv، فاصله‌ی نازل تا صفحه‌ی جمع‌کننده ۱۵ cm، نرخ تزریق ۰.۷-۱ ml/h و به مدت چهار ساعت بر روی فویل آلومینیومی الکتروریسی شد.

مشخصه یابی

به منظور بررسی مورفولوژیکی نانوذرات و نانوالیاف کامپوزیتی تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی تهیه گردید. آنالیزهای پراش پرتوی ایکس مدل (GNR Italy-Explorer XRD) و طیف سنجی مادون قرمز (FTIR - Thermo Nicolet AVATAR 370) همچنین آنالیز مغناطیس‌سنج نمونه‌ی ارتعاشی از نانوذره‌ی فریت کبالت و نانوالیاف به منظور بررسی خواص مغناطیسی (ساخت شرکت دانش پژوه مغناطیس کاشان- مدل VSMF، دقت 1 emu/g) انجام شد.

۳. بحث و نتایج

شکل ۱ نمودار پراش پرتوی ایکس نانوذرات مغناطیسی فریت کبالت (CoFe_2O_4)، الیاف پلی‌وینیل‌الکل (PVA) و نانوالیاف کامپوزیتی پلی‌وینیل‌الکل ($\text{PVA/CoFe}_2\text{O}_4$) را نشان می‌دهد. شکل ۱-الف) الگوی پراش نانوذرات CoFe_2O_4 را نشان می‌دهد. بر اساس این الگو قله‌هایی در زوایای 30.2° ، 35.61° ، 43.62° ، 57.74° و 62.74° به ترتیب مربوط به صفحات بلورین (۲۲۰)، (۳۱۱)، (۴۰۰)، (۵۱۱) و (۴۴۰) است. شکل ۱-ب) الگوی پراش الیاف PVA را نشان می‌دهد، که دارای دو قله در زوایای 25.5° و 45.6° است. پیک مشاهده شده در قله‌ی 25.5° مشخصه‌ی ساختار نیمه بلوری پلیمر است [18]. شکل ۱-ج) الگوی پراش نمونه‌ی کامپوزیتی است. در این نمودار قله‌ی مربوط به ساختار نیمه‌بلوری پلی‌وینیل‌الکل در زاویه‌ی 25.5° مشاهده می‌گردد. همچنین، قله‌های شاخص نانوذرات فریت کبالت، در زوایای 30.2° ، 35.61° ، 43.62° و 57.74° ظاهر شده‌است. قله‌ی مربوط به صفحه‌ی بلورین (۴۴۰) در زاویه‌ی 62.74° با شدت کم مشاهده می‌شود.



شکل ۱- نمودار پراش پرتوی ایکس الف) نانوذرات CoFe_2O_4 ب) الیاف PVA ج) الیاف کامپوزیتی $\text{PVA/CoFe}_2\text{O}_4$

شکل ۲- نمودار مادون قرمز فریت کبالت و الیاف کامپوزیتی پلی‌وینیل‌الکل/فریت کبالت را نشان می‌دهد. طبق شکل ۲-الف)، نمودار دو قله $595/5 \text{ cm}^{-1}$ و $438/53 \text{ cm}^{-1}$ به ترتیب نشان‌دهنده‌ی پیوندهای $(\text{Co}^{+2}, \text{Fe}^{+2})-\text{O}^{2-}$ در فضای تتراهدرال و اوکتاهدرال است. قله‌های 1649 cm^{-1} و 1480 cm^{-1} مشاهده شده در نمودار مربوط به پیوندهای H-O-H و قله مشاهده شده در 3340 cm^{-1} نشان‌دهنده‌ی پیوند O-H در ساختار است.

در شکل-۲ (ب)، طیف مادون قرمز الیاف کامپوزیتی در طول موج 3354.66 cm^{-1} قله‌ی مربوط به پیوند O-H مشاهده می‌شود. همچنین، قله‌هایی در طول موج‌های 2931.95 cm^{-1} مربوط به پیوند متقارن CH_2 ، 1718.16 cm^{-1} مربوط به پیوند C=O ، 1480 cm^{-1} مربوط به پیوندهای C-O ، 1377.07 cm^{-1} و 1089.5 cm^{-1} مشاهده می‌شود. قله‌های موجود در طول موج‌های 891.56 cm^{-1} و 610.5 cm^{-1} مربوط به پیوندهای C-C و C=C است. پیک‌های مشاهده شده در طول موج‌های 438.53 cm^{-1} و 595.5 cm^{-1} مربوط به پیوندهای $\text{O}^{2-}(\text{Co}^{+2}, \text{Fe}^{+2})$ در فضای تتراهدرال و اوکتاهدرال شبکه‌ی اسپینلی نانوذرات فریت کبالت است.

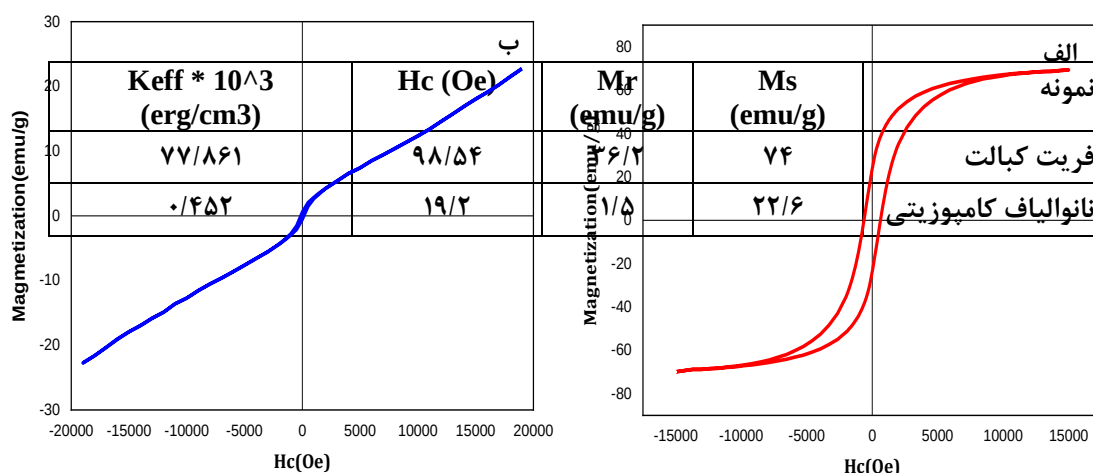


شکل ۲- طیف مادون قرمز الف) نانوذرات CoFe_2O_4 ، ب) نانوالیاف کامپوزیتی $\text{PVA/CoFe}_2\text{O}_4$

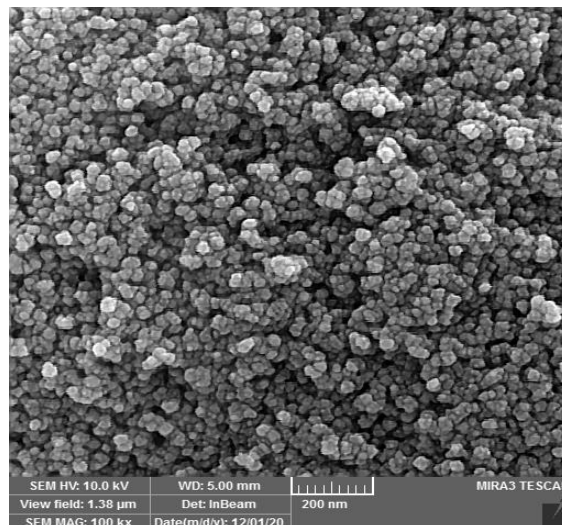
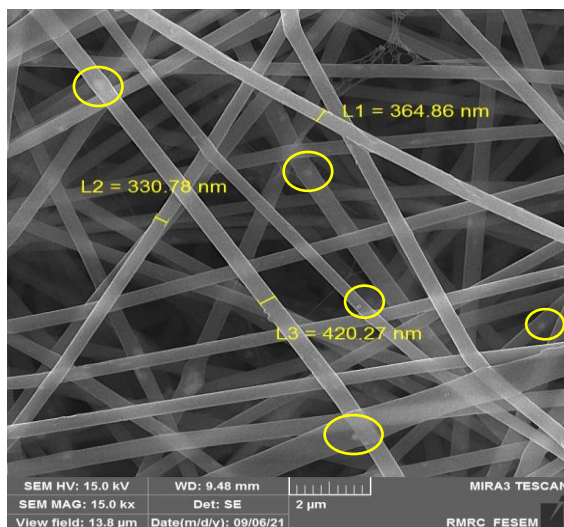
شکل-۳ حلقه‌ی پسماند نانوذرات فریت کبالت و نانوالیاف کامپوزیتی را نشان می‌دهد. پارامترهای مغناطیسی دو نمونه در جدول ۱ گزارش شده است. بر اساس حلقه‌ی پسماند، مغناطش اشباع (M_s) نانوذرات و نانوکامپوزیت به ترتیب 74 emu/g و $22/5$ اندازه‌گیری شده است؛ همچنین مغناطش باقی مانده (M_r) در نانوذرات فریت کبالت $36/5 \text{ emu/g}$ و در نانوالیاف کامپوزیتی $1/5 \text{ emu/g}$ و نیروی وادارندگی (H_c) در نانوالیاف کامپوزیتی $19/2 \text{ Oe}$ و در نانوذرات فریت کبالت $98/54 \text{ Oe}$ است. کوچک شدن حلقه‌ی پسماند در نمونه‌ی کامپوزیتی $\text{PVA/CoFe}_2\text{O}_4$ به دلیل عدم آگلومره شدن نانوذرات طی فرایندهای کامپوزیت‌سازی است. نانوذرات مغناطیسی فریت کبالت به دلیل مغناطش اشباع بالا و نانو مقیاس بودن تمایل شدید به آگلومره شدن دارند؛ وجود پهنای کوچک در حلقه‌ی پسماند به دلیل افزایش اندازه ناشی از آگلومره شدن است. فریت کبالت، ماده‌ی مغناطیسی ناهمسانگرد است. جهت آسان برای چرخش ممان‌های مغناطیسی، در شبکه‌ی بلوری مکعبی فشرده جهت بلوری $\langle 111 \rangle$ است. نیروی ناهمسانگردی مغناطیسی طبق فرمول ۱ به میزان مغناطش اشباع و وادارندگی مغناطیسی مرتبط است.

$$K_{eff} = \frac{H_c M_s}{0.96}$$

فرمول ۱-

جدول ۱- مشخصات مغناطیسی الف) نانوذرات CoFe_2O_4 ، ب) نانوالیاف $\text{PVA/CoFe}_2\text{O}_4$ شکل ۳- حلقه‌ی پسماند مغناطیسی الف) نانوذرات فریت کبالت ب) نانوالیاف کامپوزیتی $\text{PVA/CoFe}_2\text{O}_4$

شکل ۴. تصاویر میکروسکوپ الکترونی از نانوذرات فریت کبالت و الیاف کامپوزیتی $\text{PVA/CoFe}_2\text{O}_4$ را نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود نانوذرات CoFe_2O_4 ساختار ناهمگن و گوشه‌دار داشته و با توجه به ابعاد نانو و رفتار مغناطیسی ماده ساختار توده‌ای ذرات مشاهده می‌شود. در نمونه‌ی کامپوزیتی $\text{PVA/CoFe}_2\text{O}_4$ ساختار الیافی به خوبی مشاهده می‌شود. ساختار الیاف همگن، بدون چسبیدگی و فاقد زوایید روی الیاف است. بر اساس اندازه‌گیری‌های انجام شده با میکروسکوپ الکترونی متوسط قطر الیاف ۳۷۰ nm است. نانوذرات CoFe_2O_4 به دلیل تفاوت اندازه نانوذرات و الیاف، همچنین حضور درصد کم نانوذرات، به صورت اندک دیده می‌شود که روی شکل نشان داده شده‌است.



شکل ۴- تصویر میکروسکوپ الکترونی الف) نانوذرات CoFe_2O_4 ، ب) الیاف کامپوزیتی $\text{PVA/CoFe}_2\text{O}_4$

۴. نتیجه‌گیری

در این پژوهش کامپوزیت $\text{PVA/CoFe}_2\text{O}_4$ از پیش‌ماده‌های فریت کبالت و پلی‌وینیل‌الکل به روش الکتروریسی ساخته شد. تصاویر میکروسکوپی نشان می‌دهد، الیاف سنتز شده بدون جسیدگی و زواید روی الیاف هستند و متوسط قطر الیاف بر اساس تصویر میکروسکوپ الکترونی 370 nm است. در آنالیز پراش پرتوی ایکس پیک‌های مشخصه ساختار فریت کبالت مشاهده شد. همچنین طیف سنجی مادون قرمز، قله‌هایی در طول موج $610/5$ و $480/53 \text{ cm}^{-1}$ که مربوط به پیوندهای دیده شد. این نتایج حضور نانوذرات فریت کبالت در ساختار را تایید می‌کند.

۵. مراجع

- [1] S. Komarneni, "Nanocomposites," vol. 2, no. 12, pp. 1219–1230, 1992.
- [2] Ö. E. İşmal and R. Paul, "Composite textiles in high-performance apparel," in *High-Performance Apparel*, 2018.
- [3] J. Njuguna and K. Pielichowski, "Polymer Nanocomposites for Aerospace Applications: Properties," *Adv. Eng. Mater.*, vol. 5, no. 11, pp. 769–778, 2003, doi: 10.1002/adem.200310101.
- [4] L. R. Marcelo, J. S. de Gois, A. A. da Silva, and D. V. Cesar, *Synthesis of iron-based magnetic nanocomposites and applications in adsorption processes for water treatment: a review*, vol. 19, no. 2. Springer International Publishing, 2021.
- [5] X. Shi et al., "Electrospinning of Nanofibers and Their Applications for Energy Devices," *J. Nanomater.*, vol. 2015, 2015, doi: 10.1155/2015/140716.
- [6] R. A. Hule and D. . Pochan, "P olymer for Biomedical," *MRS Bull.*, vol. 32, no. April, pp. 354–358, 2007.
- [7] R. Safi, A. Ghasemi, R. Shoja-Razavi, E. Ghasemi, and T. Sodaee, "Rietveld structure refinement, cations distribution and magnetic features of CoFe_2O_4

- nanoparticles synthesized by co-precipitation, hydrothermal, and combustion methods," *Ceram. Int.*, vol. 42, no. 5, pp. 6375–6382, 2016, doi: 10.1016/j.ceramint.2016.01.032.
- [8] B. J. Rani *et al.*, "Ferrimagnetism in cobalt ferrite (CoFe₂O₄) nanoparticles," *Nano-Structures and Nano-Objects*, vol. 14, pp. 84–91, 2018, doi: 10.1016/j.nanoso.2018.01.012.
- [9] A. Kalam *et al.*, "Results in Physics Modified solvothermal synthesis of cobalt ferrite (CoFe₂O₄) magnetic nanoparticles photocatalysts for degradation of methylene blue with H₂O₂ / visible light," *Results Phys.*, vol. 8, pp. 1046–1053, 2018, doi: 10.1016/j.rinp.2018.01.045.
- [10] M. Vadivel, R. Ramesh Babu, K. Sethuraman, K. Ramamurthi, and M. Arivanandhan, "Synthesis, structural, dielectric, magnetic and optical properties of Cr substituted CoFe₂O₄ nanoparticles by co-precipitation method," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 362, pp. 122–129, 2014, doi: 10.1016/j.jmmm.2014.03.016.
- [11] E. Omanović-Miklićanin, A. Badnjević, A. Kazlagić, and M. Hajlovac, "Nanocomposites: a brief review," *Health Technol. (Berl.)*, vol. 10, no. 1, pp. 51–59, 2020, doi: 10.1007/s12553-019-00380-x.
- [12] C. J. Thompson, G. G. Chase, A. L. Yarin, and D. H. Reneker, "Effects of parameters on nanofiber diameter determined from electrospinning model," *Polymer (Guildf.)*, 2007, doi: 10.1016/j.polymer.2007.09.017.
- [13] H. A. Begum and K. R. Khan, "Study on the Various Types of Needle Based and Needleless Electrospinning System for Nanofiber Production," vol. 6, no. 4, pp. 110–117, 2017, doi: 10.5923/j.textile.20170604.03.
- [14] J. S. Jeong, J. S. Moon, S. Y. Jeon, J. H. Park, P. S. Alegaonkar, and J. B. Yoo, "Mechanical properties of electrospun PVA / MWNTs composite nanofibers," vol. 515, pp. 5136–5141, 2007, doi: 10.1016/j.tsf.2006.10.058.
- [15] Z. Zeng *et al.*, "Flexible and Ultrathin Waterproof Cellular Membranes Based on High-Conjunction Metal-Wrapped Polymer Nanofibers for Electromagnetic Interference Shielding," *Adv. Mater.*, vol. 32, no. 19, pp. 1–7, 2020, doi: 10.1002/adma.201908496.
- [16] I. H. Chen, C. C. Wang, and C. Y. Chen, "Fabrication and characterization of magnetic cobalt ferrite/polyacrylonitrile and cobalt ferrite/carbon nanofibers by electrospinning," *Carbon N. Y.*, vol. 48, no. 3, pp. 604–611, 2010, doi: 10.1016/j.carbon.2009.09.062.
- [17] H. Ji, R. Zhao, N. Zhang, C. Jin, X. Lu, and C. Wang, "Lightweight and flexible electrospun polymer nanofiber/metal nanoparticle hybrid membrane for high-performance electromagnetic interference shielding," *NPG Asia Mater.*, vol. 10, no. 8, pp. 749–760, 2018, doi: 10.1038/s41427-018-0070-1.
- [18] S. Mahendia, A. K. Tomar, R. P. Chahal, P. Goyal, and S. Kumar, "Optical and structural properties of poly(vinyl alcohol) films embedded with citrate-stabilized gold nanoparticles," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 44, no. 20, 2011, doi: 10.1088/0022-3727/44/20/205105.