

Wytwarzanie i charakteryzacja elektroprzędzonych nanowłókien PVP/hematyt

M. Zaborowska^a W. Matysiak^b, T. Tański^b

^b Studenckie Koło Naukowe „NANO-Tech”, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych
email: wiktormatysiak@polsl.pl

^a Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych, Zakład

Streszczenie: Tlenek żelaza (III), znany również jako hematyt zyskał popularność wśród inżynierów materiałowych ze względu na swoje właściwości, w tym aktywność fotokatalityczną. Obecnie przeprowadza się badania w celu potwierdzenia potencjalnego wykorzystania nanomateriałów Fe_2O_3 , w szczególności nanowłókien i nanodrutów w takich urządzeniach jak czujniki chemiczne, rezonanse magnetyczne, superkondensatory i tranzystory. Inną ważną cechą hematytu jest jego stabilność, udowodniono, że jest to najbardziej trwały rodzaj tlenku żelaza. Biorąc pod uwagę powyższe, celem niniejszej pracy było wytworzenie kompozytowych nanowłókien z matrycą polimerową przy użyciu poli (winylopirolidonu) z fazą domieszkowaną $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (30% wag.), przy użyciu kombinacji metod zol-żel i procesu elektroprzędzenia. Końcowe włókniste maty zostały scharakteryzowane za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM), w celu określenia wpływu nanocząstek tlenku żelaza na morfologię nanowłókien PVP/hematyt i spektroskopii UV-Vis, w celu zbadania właściwości optycznych nanowłókien i określenia, czy takie włókna mogą stanowić pierwszy etap w procesie wytwarzania krystalicznych nanodrutów tlenku żelaza (III).

Abstract: Iron oxide (III) or also known as hematite gained their popularity of material science engineers due to its properties, including photocatalytic activity. Nowadays, some research is being carry out to confirm the potential use of Fe_2O_3 nanomaterials, in particular nanofibers and nanowires in such devices as chemical sensors, magnetic resonances, supercapacitors and transistors. Another important property of hematite is its stability, it has been proved that it is the most durable iron oxide type. Taking into consideration the above, the aim of this work was to produce composite nanofibers with polymer matrix using poly(vinylpyrrolidone) with the doping phase of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (30% wt.) using combining method of sol-gel technique and electrospinning process. Final fiber mats were characterized by scanning electron microscope (SEM), to determine the influence of iron oxide nanoparticles

on the morphology of PVP/hematite nanofibers and UV-Vis spectroscopy to measure the optical properties of nanofibers and determine whether such obtained fibers can be used in manufacturing process of iron oxide (III) crystal nanowires.

Słowa kluczowe: elektroprzędzenie, hematyt, nanowłókna, PVP, własności optyczne

1. WSTĘP

Nanowłókna kompozytowe stały się atrakcyjne z wielu powodów, zarówno przemysłowych, jak i ekonomicznych. Najważniejszą własnością takich włóknistych kompozytów jest wysoki stosunek powierzchni do ich objętości, który z powodzeniem jest stosowany w produkcji czujników chemicznych i barwnikowych ogniw słonecznych, gdzie wzrost powierzchni właściwej odgrywa istotną rolę w wydajności takich urządzeń [1-3]. Innymi zaletami metody wytwarzania nanowłókien jest jego prostota oraz niskie koszty. W porównaniu do innych procesów wytwarzania nanomateriałów, elektroprzędzenie charakteryzuje się wysokimi wskaźnikami produkcji, co czyni go doskonałą techniką do produkcji wielkoskalowej [4]. Co ważne, przedzenie w polu elektrostatycznym cechuje łatwość kontrolowania morfologii i innych właściwości końcowych włókien, takich jak wielkość porów, struktura i inne cechy fizyczne i chemiczne [5-7].

Dzięki dynamicznemu rozwojowi nanotechnologii i technikom wytwarzania nanomateriałów, znacząco rozwinął się również proces elektroprzędzenia. Obecnie istnieje kilka rodzajów nanowłókien kompozytowych. Wyróżnia się włókna polimer/polimer, polimer/nanocząstki oraz włókna fazy polimerowej/nieorganicznej i ich kombinacje. Nie jest zaskakujące, że istnieje ogromny potencjał wykorzystania włóknistych mat w wielu dziedzinach, na przykład w zastosowaniach biomedycznych, gdzie w inżynierii tkankowej nanowłókna odgrywają rolę rusztowań dla komórek hodowli tkankowej [8], ale również mogą być używane do wytwarzania nowatorskich bandaży do gojenia ran o właściwościach przeciwdrobnoustrojowych [9]. Wygoda w takich zastosowaniach polega na tym, że prawie każdy znany polimer można rozpuszczać i stosować jako prekursor w procesie elektroprzędzenia, w tym także biokompatybilne polimery [10]. Nie tylko biomedycyna czerpie korzyści z procesu wytwarzania nanowłókien, także przemysł elektroniczny może zostać zrewolucjonizowany. Dowiedziono, że na bazie złożonych nanowłókien można wytworzyć superkondensatory i nanogeneratory [11-13].

Hematyt, będący jednym z najtrwalszych rodzajów tlenku żelaza, jest szeroko stosowany w hutnictwie i szklarstwie. Jeśli chodzi o skalę nano $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, zyskuje on kilka innych specyficznych cech. Tlenek żelaza (III) jest typowym półprzewodnikiem typu n o szerokości przerwy energetycznej równej 2,2 eV, chemicznie stabilny i odporny na korozję [14]. Przeprowadzono badania, w celu znalezienia zastosowania hematytu w procesach fotokatalizy, ze względu na obecność związku reagującego na światło widzialne [15]. Dodatek nanocząstek hematytu do matrycy polimerowej w procesie elektroprzędzenia powoduje, że nanowłókna kompozytowe PAN/ Fe_2O_3 mogą być stosowane w czujnikach gazu CO_2 , jak to opisano w pracy [16]. Ponadto, ze względu na wzrost poziomu absorpcji włóknistych mat PAN/hematyt, taki materiał może być stosowany w ekranach chroniących przed promieniowaniem elektromagnetycznym, w szczególności promieniowaniem ultrafioletowym [17].

W niniejszym artykule autorzy przedstawili proces wytwarzania kompozytowych nanowłókien PVP/ α -Fe₂O₃ poprzez kombinację metod techniki zol-żel i elektroprzędzenia. Fazę domieszkowaną stanowiły nanocząstki hematytu o stężeniu 30% (wag.) w stosunku do masy polimeru w roztworach przędzalniczych. Aby porównać strukturę i właściwości fizyczne, wytworzono nanowłókna czystego polimeru PVP. W celu zbadania wpływu nanostruktur tlenku żelaza (III) na nanowłókna kompozytowe, zastosowano skaningową mikroskopię elektronową (SEM), aby zbadać morfologię włóknistych mat, a do pomiaru absorpcji wytworzonych kompozytów zastosowano spektroskopię UV-Vis. Uzyskane wyniki mogą świadczyć o potencjalnym wykorzystaniu opisanej techniki do wyprodukowania nanodrutów tlenku żelaza (III), nowatorskiego procesu wytwarzania nanodrutów, który został wcześniej opisany [18, 19].

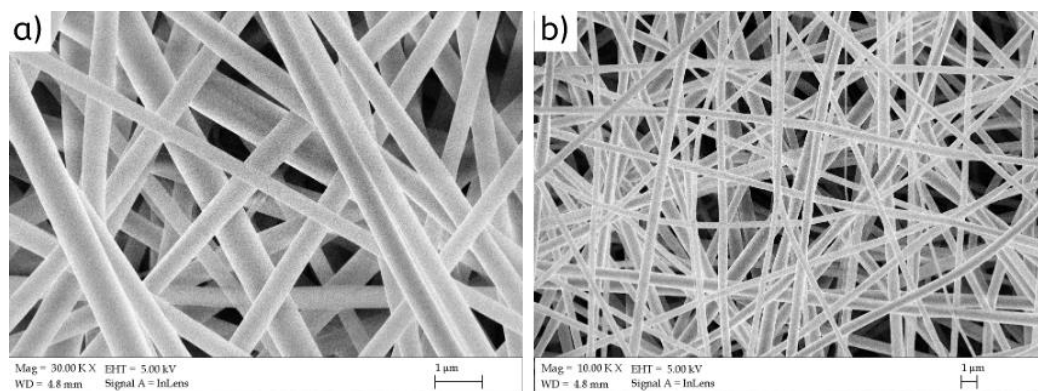
2. MATERIAŁ I METODYKA BADAŃ

Roztwory przędzalnicze przygotowano w następujący sposób: PVP (poli(winylopirolidon), $M_w = 1\,300\,000$ g/mol, czystość 99%, Sigma Aldrich) rozpuszczono w etanolu (EtOH, czystość 99,8%, Sigma Aldrich) w celu przygotowania roztworu polimerowego o stężeniu 10% (wag.), następnie zawiesinę nanocząstek hematytu i etanolu poddano procesowi sonikacji przez 15 minut, po którym odmierzona ilość proszku polimerowego została dodana do gotowej zawiesiny. Roztwory mieszano przez 24 godziny, a następnie gotowe roztwory: PVP/EtOH oraz PVP/ α -Fe₂O₃ (30% (wag.)) poddano procesowi elektroprzędzenia na urządzeniu FLOW – Nanotechnology Solutions Electrosprinter 2.2.0 – 500 i zastosowano następujące parametry: szybkość przepływu roztworów przędzalniczych – 4,5 ml/h, odległość pomiędzy elektrodą dodatnią a ujemną – 12,5 cm oraz przyłożone napięcie pomiędzy elektrodami – 15 kV. Otrzymane włókniste maty pozostawiono do wysuszenia w temperaturze pokojowej przez 24 godziny.

3. WYNIKI I DYSKUSJA

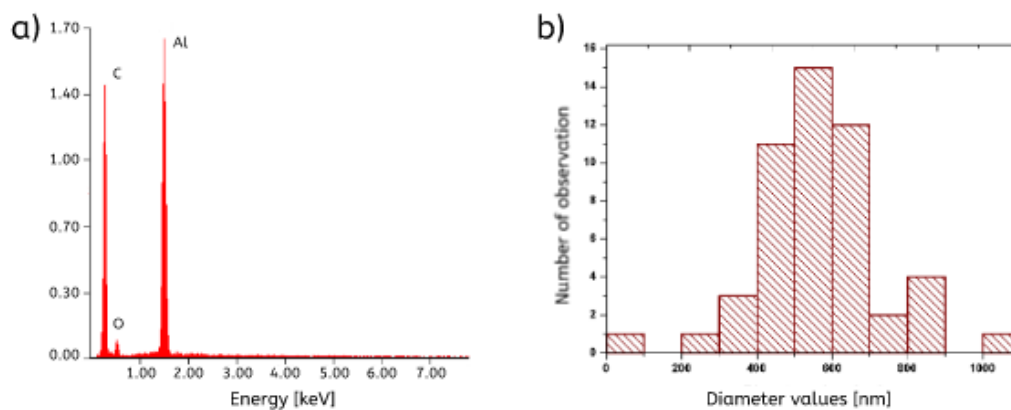
3.1 Badania morfologii nanowłókien PVP oraz PVP/hematyt

Na Rys. 1-2 przedstawiono obrazy ze skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) wraz z wykresami EDS oraz histogramy rozkładu średnic nanowłókien. Analiza morfologii wykazała, że zastosowane parametry procesu elektroprzędzenia pozwoliły na wytworzenie gładkich i o równomiernych średnicach na całej długości włókien polimerowych i kompozytowych. Ponadto, otrzymane nanostruktury charakteryzowały się brakiem defektów strukturalnych na całej swojej długości. Średnia wartość średnic włókien PVP wyniosła 565 nm. Przy czym, największy odsetek wartości średnic włókien polimerowych mieścił się w przedziale od 200 do 900 nm. Badanie detektorem EDS wykazało obecność kilku pierwiastków chemicznych, obecnych w badanej próbce, węgiel (C) oraz tlen (O), charakterystyczne dla cząsteczki poli(winylopirolidonu), a także glin (Al), który stanowił kolektor dla finalnych włóknistych mat.



Rysunek 1. Obrazy SEM nanowłókien PVP: a) powiększenie 30 000 x, b) powiększenie 10 000 x

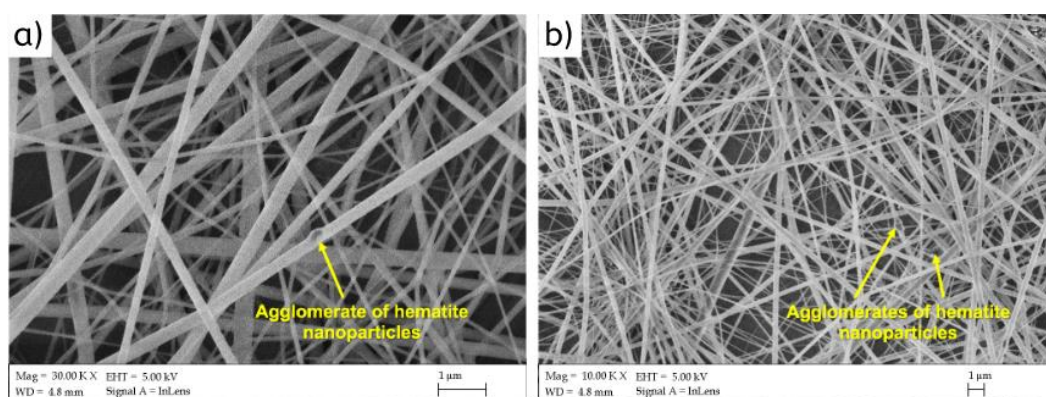
Figure 1. SEM images of PVP nanofibers: a) magnification of 30k X, b) magnification of 10k X



Rysunek 2. Nanowłókna polimerowe PVP: a) analiza EDS, b) histogram z rozkładem wartości średnic nanowłókien

Figure 2. PVP nanofibers: a) EDX spectrum, b) histogram with fibers diameter values distribution

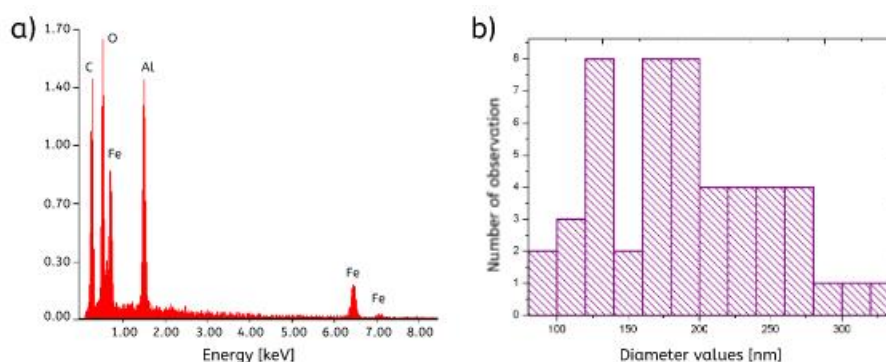
Na podstawie histogramu rozkładu wartości średnic nanowłókien PVP/ α -Fe₂O₃, można zauważyć, że dodatek nanocząstek tlenku żelaza (III) spowodował spadek wartości średnic włókien kompozytowych. Obrazy SEM włókien PVP/hematyt zostały przedstawione na Rys. 3, wykres analizy EDS oraz histogram z rozkładem wartości średnic włókien na Rys. 4.



Rysunek 3. Obrazy SEM nanowłókien PVP/ α -Fe₂O₃: a) powiększenie 30 000 x, b) powiększenie 10 000 x

Figure 3. SEM images of PVP/ α -Fe₂O₃ nanofibers: a) magnification of 30k X, b) magnification of 10k X

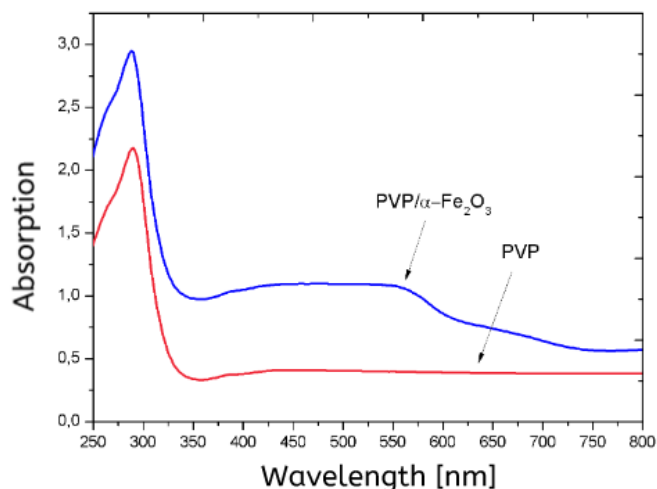
Nanowłókna kompozytowe charakteryzują się jednolitymi średnicami włókien na całej długości. Dodatek nanocząstek tlenku żelaza (III) spowodował powstanie pojedynczych aglomeratów hematytu (Rys. 3). Najważniejszą, zauważalną własnością nanowłókien PVP/ α -Fe₂O₃ jest spadek wartości średnic włókien w porównaniu do średnic włókien polimerowych. Spadek wartości średnic spowodowany jest dodatkiem półprzewodnikowej fazy domieszkowanej, która zmieniła ruch oraz wydłużyła strumień stugi roztworu przędzalniczego. Bazując na histogramie z rozkładem wartości średnic włókien kompozytowych (Rys. 4), średnia średnic włókien wyniosła 165 nm. Ponadto, wartości średnic włókien PVP/hematyt były rozłożone bardziej równomiernie od wartości średnic włókien PVP, w przedziale od 100 do 330 nm. Biorąc pod uwagę powyższe, dodatek fazy domieszkującej w postaci nanocząstek hematytu do włókien polimerowych spowodował prawie 3-krotny spadek wartości średnic włókien. Analiza EDS potwierdziła występowanie pierwiastków chemicznych charakterystycznych dla badanego materiału, czyli węgiel (C) oraz tlen (O), a także żelazo (Fe) oraz glin (Al), ostatni pochodzący od kolektora wytwarzanych włókien.



Rysunek 4. Nanowłókna PVP/hematyt: a) analiza EDS, b) histogram z rozkładem wartości średnic nanowłókien

Figure 4. PVP/hematite nanofibers: a) EDX spectrum, b) histogram with fibers diameter values distribution

3.2 Analiza poziomu absorpcji nanowłókien polimerowych i PVP/hematyt



Rysunek 5. Wykres absorpcji w funkcji długości fali włókien PVP oraz PVP/tlenek żelaza (III)

Figure 5. UV-Vis spectrum of PVP and PVP/ α -Fe₂O₃ fibrous mats

W celu określenia wpływu nanocząstek tlenku żelaza (III) na własności optyczne otrzymanych nanowłókien kompozytowych i porównania absorpcji włókien PVP i PVP/hematyt, wykonano badanie spektroskopii UV-Vis (Rys. 5). Na podstawie wykresów absorpcji w funkcji długości fali, można zauważyć spadek stopnia absorpcji włókien kompozytowych w porównaniu do absorpcji włókien polimerowych. Maksimum absorpcyjne dla włókien PVP wynosi 310 nm, podczas gdy dla włókien PVP/hematyt wartość wynosi około 560 nm [17]. Otrzymane wyniki świadczą o tym, że faza domieszkowana w nanowłóknach kompozytowych spowodowała wyższą absorpcję w regionach światła widzialnego promieniowania elektromagnetycznego, co może zostać wykorzystane w procesach fotokatalizy [20]. Ponadto, wyższy stopień absorpcji w regionie światła ultrafioletowego wskazuje na potencjalne zastosowanie otrzymanych włókien PVP/ α -Fe₂O₃ w ekranach ochronnych przed promieniowaniem UV.

4. WNIOSKI

Autorzy zaprezentowali metodę wytwarzania nanowłókien PVP oraz PVP/hematyt przy użyciu kombinacji techniki zol-żel i procesu elektroprzędzenia z roztworów. Na podstawie analizy morfologii przeprowadzonej przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego, faza domieszkowana w postaci nanocząstek tlenku żelaza (III) spowodowała prawie 3-krotny spadek wartości średnic nanowłókien kompozytowych w porównaniu do polimerowych włókien. Otrzymane wyniki świadczą o większej powierzchni właściwej nanowłókien PVP/hematyt. Wraz z dodatkiem cząstek hematytu, rośnie stopień absorpcji włókien domieszkowanych w porównaniu do czystych włókien polimerowych. Wytworzone nanostruktury mogą stanowić pierwszy etap w produkcji krystalicznych nanodrutów tlenku żelaza (III) o dobrych własnościach fotokatalitycznych.

PODZIĘKOWANIA

The research presented in this article was financed by the National Science Centre, Poland based on the decision number 2016/23/B/ST8/02045.

LITERATURA

1. G. Wang, T. Liu, X. Sun, P. Li, et al., Flexible pressure sensor based on PVDF nanofiber *Sensors and Actuators A: Physical* 280 (2018) 319-325
2. Y. Sun, Z. Wang, W. Wang, G. Li, et al., Electrospinning preparation of Pd@Co₃O₄-ZnO composite nanofibers and their highly enhanced VOC sensing properties *Materials Research Bulletin* in press, accepted manuscript (2018)
3. F. Zheng, Z. Zhu, Preparation of the Au@TiO₂ nanofibers by one-step electrospinning for the composite photoanode of dye-sensitized solar cells *Materials Chemistry and Physics* 208 (2018) 35-40
4. Q. Wei, *Functional Nanofibers and their Applications* 415-427
5. T. Tański, W. Matysiak, B. Hajduk, Manufacturing and investigation of physical properties of polyacrylonitrile nanofibre composites with SiO₂, TiO₂ and Bi₂O₃ nanoparticles, *Beilstein J. Nanotechnol.* 7 (2016) 1141-1155
6. T. Tański, W. Matysiak, Ł. Krzemiński, Analysis of optical properties of TiO₂ nanoparticles and PAN/TiO₂ composite nanofibers, *Mater. Manuf. Process.* 32 (2016) 1218-1224
7. T. Tański, W. Matysiak, Ł. Krzemiński, P. Jarka, K. Gołombek, Optical properties of thin fibrous PVP/SiO₂ composite mats prepared via the sol-gel and electrospinning methods, *Applied Surface Science* 424 (2017) 184-189
8. Y. Wang, W. Cui, J. Chou, S. Wen, Y. Sun, et al., Electrospun nanosilicates-based organic/inorganic nanofibers for potential bone tissue engineering *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 172 (2018) 90-97
9. M. Liu, X. Duan, Y. Li, D. Yang, et al., Electrospun nanofibers for wound healing *Materials Science and Engineering: C* 76 (2017) 1413-1423
10. H. Urena-Saborio, W. Alfaro-Viquez, D. Esquivel-Alvarado, et al., Electrospun plant mucilage nanofibers as biocompatible scaffolds for cell proliferation *International Journal of Biological Macromolecules* 115 (2018) 1218-1224
11. M. Nowak, M. Kępińska, T. Tanski, W. Matysiak, P. Szperlich, D. Stroz, Optical properties of nanocomposite fibrous polymer mats containing SbSeI nanowires, *Optical Materials* (zaakceptowany 05.07.2018)
12. M. Nowak, T. Tański, P. Szperlich, W. Matysiak, M. Kępińska, D. Stróż, B. Toroń, Using of sonochemically prepared SbSI for electrospun nanofibers, *Ultrasonics Sonochemistry* 38 (2018) 544-544
13. X. Liu, M. Marlow, S. Cooper, B. Song, et al., Flexible all-fiber electrospun supercapacitor *Journal of Power Sources* 384 (2018) 264-269
14. F. Achouri, S. Corbel, A. Aboulaich, L. Balan, et al., Aqueous synthesis and enhanced photocatalytic activity of ZnO/Fe₂O₃ heterostructures *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 75 (2014) 1081-1087
15. M. L. Maya-Trevino, J. L. Guzman-Mar, L. Hinojosa-Reyes, et al., Activity of the ZnO-Fe₂O₃ catalyst on the degradation of Dicamba and 2,4-D herbicides using simulated solar light *Ceramics International* 40 (2014) 8701-8708

16. Y. Kim, E. Park, D. Young Lee, M. Lee, et al., Electrospun nanofibrous polyacrylonitrile(PAN)/Fe₂O₃ membrane as CO₂ gas sensor *Journal of the Korean Ceramic Society* 44 (2007) 194-197
17. T. Tański, W. Matysiak, P. Witek UV-Vis analysis of composite polyacrylonitrile/iron oxide nanoparticles thin fibrous mats *Applied Engineering Letters* 2 (2017) 54-59
18. W. Matysiak, T. Tański, M. Zaborowska, Manufacturing process, characterization and optical investigation of amorphous 1D zinc oxide nanostructures *Appl. Surf. Sci.* 442 (2018) 382-389
19. T. Tański, W. Matysiak, Synthesis of the novel type of bimodal ceramic nanowires from polymer and composite fibrous mats *Nanomaterials* 8 (2018) art. no. 179
20. L. Cheng, L. Liu, R. Li, et al., Liquid phase deposition of α -Fe₂O₃/ZnO heterojunction film with enhanced visible-light photoelectrocatalytic activity for pollutant removal *Journal of The Electrochemical Society* 164 (2017) H726-H733