

## Research Paper

# An Investigation on the Effect of Barium Titanate Nanoparticles on the Properties of Electrospun PVDF Fibers

Neda Askarzadeh<sup>1</sup>, Zahra Sherafat<sup>1\*</sup>,

1. Department of Materials Science and Engineering, School of Engineering, Shiraz University, Shiraz, Iran.

Received: 10/08/2022

Revised: 06/11/2022

Accepted: 14/12/2022

Use your device to scan and read the article online



DOI:

10.30495/jnm.2022.30838.1970

### Keywords:

Piezoelectric composite,  
Polyvinylidene fluoride, barium  
titanate nanoparticles,  
Electrospinning.

### Abstract

**Introduction:** Polyvinylidene fluoride (PVDF) is a semi-crystalline polymer that has received a great deal of interest. PVDF crystallizes in five different phases. The  $\beta$  phase is the most important PVDF phase with the highest piezoelectric properties. Therefore, increasing the  $\beta$  phase fraction in this polymer is crucial. Various methods can be used for increasing  $\beta$  phase fraction in PVDF, amongst which electrospinning and introducing certain nanoparticles are worth mentioning.

**Methods:** PVDF solution containing different amounts of barium titanate (BT) nanoparticles were prepared and electrospun. Finally, the obtained fibers were heat treated at 155°C for 2 h.

**Findings:** Morphology observations showed the formation of uniform and beaded nanocomposite fibers. In addition, increasing the amount of BT nanoparticles decreased the average fiber diameter. The EDS results showed that BT nanoparticles were homogeneously distributed in the composite fibers. XRD patterns showed that the electrospinning method can induce  $\beta$ -phase formation in PVDF. Calculating the  $\beta$ -phase fraction showed an increasing trend up to 4 wt. % BT content due to the effective interaction between BT nanoparticles and PVDF chains. The  $\beta$  phase content reached 94.43% in PVDF-4%BT sample. Beyond that, nanoparticles agglomeration and the increased viscosity of the polymer colloid hinder  $\beta$ -phase formation. The contact angle of PVDF fibers decreased by increasing the BT content, and in the presence of 6 wt. % BT, the lowest contact angle, 126.8°, was obtained. The results of piezoelectric test showed that by adding 4 wt. % barium titanate to PVDF, the piezoelectric charge output of PVDF fibers increased from 6.34 pC/N to 8.85 pC/N.

**Citation:** Neda Askarzadeh, Zahra Sherafat, An Investigation on the Effect of Barium Titanate Nanoparticles on the Properties of Electrospun PVDF Fibers, Quarterly Journal of New Materials. 2022; 13 (47): 39-52.

\*Corresponding author: Zahra Sherafat

**Address:** Department of Materials Science and Engineering, School of Engineering, Shiraz University, Shiraz, Iran.

**Tell:** +989173170158

**Email:** zsherafat@shirazu.ac.ir

## Extended Abstract

### Introduction

Polyvinylidene fluoride (PVDF) is a semi-crystalline polymer with significant properties including excellent piezoelectricity, excellent mechanical properties, high chemical and thermal resistance, high flexibility, and reasonable price that has received a great deal of interest. PVDF crystallizes in five different phases of  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\epsilon$ , and  $\delta$ , each having specific properties and applications. The  $\beta$  phase is the most important PVDF phase with the highest piezoelectric properties due to its significant remnant polarization. Therefore, increasing the fraction of the  $\beta$  phase in this polymer is very important. There are a variety of methods for increasing  $\beta$  phase fraction in PVDF, amongst which electrospinning and the introducing certain nanoparticles are worth mentioning. Among different nanoparticles, piezoelectric ceramics are especially interesting due to the additional piezoelectric effect they might add to the composite. Barium titanate (BT) has a perovskite structure with  $\text{BaTiO}_3$  chemical formula that renders a strong piezoelectric and ferroelectric properties below its Curie temperature at  $125^\circ\text{C}$ . Herein, BT nanoparticles were introduced to PVDF aiming to facilitate  $\beta$ -phase formation by providing proper nucleation sites.

### Findings and Discussion

PVDF as matrix and BT nanoparticles with an average particle size of less than 100 nm and a purity of 99% were obtained from Kynar and Sigma, respectively. The average density and molecular weight of the purchased PVDF were about  $1.78 \text{ g/cm}^3$  and  $156,000 \text{ g/mol}$ , respectively. Dimethylformamide (DMF, Merck) was used as the solvent. First, different amounts of barium titanate nanoparticles (0, 2, 4, 6 wt. %) were dispersed in DMF for 30 minutes using an ultrasound bath. Then, PVDF was added to the suspension and stirred at  $60^\circ\text{C}$  to obtain a 20 wt. % PVDF concentration. The prepared polymer colloids were loaded in a 5 ml syringe for electrospinning. The electrospun fibers were collected at room temperature on an aluminum foil and subsequently heat-treated at  $155^\circ\text{C}$  for 2 hours to improve the mechanical properties of the fibers. A scanning electron microscope (SEM, TESCAN-Vega3JK) was used to study the morphology of nanocomposite fibers. Fourier transformed

infrared spectroscopy (FTIR, II Tensor, Bruker, Germany) was used to estimate the amount of  $\beta$  phase in the samples. The crystal structure of the samples and phase identification were investigated using X-ray diffraction (XRD, Bruker). The wettability of the membranes was also measured using a contact angle device (Jikan, Iran) and droplets were photographed on the sample. Investigating the obtained SEM images of nanocomposite fibers showed a uniform fiber morphology in all samples implying the proper choice of process parameters. According to the EDS results, it can be understood that the composite has a completely uniform and homogeneous structure in terms of BT distribution. However, the average fiber diameter decreased with increasing BT weight percent. The average fiber diameter of PVDF nanofibers was  $414 \pm 17 \text{ nm}$ , while this value decreased to  $265 \pm 11$ ,  $198 \pm 12$ , and  $136 \pm 8 \text{ nm}$  in the presence of 2, 4, and 6 wt. % of BT nanoparticles, respectively. This significant decrease is due to the increased conductivity of the solution in the presence of BT nanoparticles. The obtained FTIR spectra showed that the  $\beta$ -phase fraction is affected by the amount of BT nanoparticles in the nanocomposite. The fraction of the electroactive phase increased up to 4 wt. % BT due to the effective interaction between BT nanoparticles and PVDF. However, beyond 4 wt. % BT, nanoparticles agglomeration and increased viscosity of the primary polymer solution hinder  $\beta$ -phase formation leading to a decrease in  $\beta$ -phase content. The contact angle test results showed that the presence of BT nanoparticles improves the surface wettability of PVDF fibers due to their hydrophilic nature with a contact angle value of less than  $35^\circ$ . The contact angle value of neat PVDF fibers was measured to be  $133.7^\circ$ . The contact angle decreased to  $132.6^\circ$ ,  $127.7^\circ$ , and  $126.8^\circ$  at 2, 4, and 6 wt. % BT nanoparticles, respectively. The XRD patterns showed that the electrospinning method can effectively induce the  $\beta$  phase in PVDF. Also, the strongest diffraction peak of crystalline BT can be observed in the PVDF-4%BT composite. The results of piezoelectric test showed that by adding 4 wt. % barium titanate to PVDF, the piezoelectric charge output of PVDF fibers increased from  $6.34 \text{ pC/N}$  to  $8.85 \text{ pC/N}$ .

## Conclusion

In this study, the effect of BT nanoparticles weight percent on the properties of electrospun PVDF fibers was investigated. The obtained results showed that introducing BT nanoparticles to PVDF can decrease the fiber diameter due to the dominant effect of the increased solution conductivity compared to the higher viscosity of the polymer colloid. Moreover, due to the effective interaction between BT nanoparticles and PVDF polymer chains, the  $\beta$ -phase fraction in PVDF increased by BT weight percent up to 4 wt.%. Further increase in BT content, hindered the formation of  $\beta$  phase during electrospinning due to the combined effects of nanoparticles agglomeration and increased solution viscosity. As a result, the PVDF-4%BT nanocomposite showed an improved piezoelectric charge output of 8.85 pC/N. The wettability of the nanocomposite fibers was also improved with the ceramic nanoparticles content. The XRD patterns confirmed the efficiency of the electrospinning method in facilitating  $\beta$ -phase formation. While, PVDF powder was crystallized in  $\alpha$  form, the crystalline structure of electrospun PVDF fibers was the electroactive  $\beta$ -phase. In addition, the strongest diffraction peak of BT can also be observed in diffraction pattern of the PVDF-BT nanocomposite.

## Ethical Considerations compliance with ethical guidelines

The cooperation of the participants in the present study was voluntary and accompanied by their consent.

## Funding

Shiraz University financially supported this research.

## Authors' contributions

Design experiments and perform: Neda Askarzadeh

Results and Data analysis: Neda Askarzadeh, Zahra Sherafat

Supervision and final writing: Zahra Sherafat

## Conflicts of interest

The authors declared no conflict of interest.

## مقاله پژوهشی

## بررسی اثر افزودن نانوذرات تیتانات باریم بر خواص الیاف الکترورسی شده PVDF

ندا عسکرزاده<sup>۱</sup>، زهرا شرافت<sup>\*</sup><sup>۱</sup> بخش مهندسی مواد، دانشکده‌ی مهندسی، دانشگاه شیراز، شیراز، ایران.

## چکیده

**مقدمه:** پلی‌وینیلیدین فلوراید (PVDF) یک پلیمر نیمه‌بلورین است که به دلیل خواص ویژه بسیار مورد توجه قرار گرفته است. این پلیمر دارای پنج ساختمان بلوری است که فاز  $\beta$  به دلیل دارا بودن خاصیت پیزوالکتریک مهم‌ترین فاز PVDF به شمار می‌آید. راه‌های زیادی برای افزایش فاز  $\beta$  وجود دارد که از آن جمله می‌توان به استفاده از الکترورسی به عنوان روش ساخت و همچنین افزودن نانو ذراتی مانند تیتانات باریم (BT) اشاره کرد.

**روش:** محلول PVDF حاوی درصد‌های وزنی مختلف نانوذرات تیتانات باریم تهیه و الکترورسی شدند. الیاف نانوکامپوزیتی تولید شده سپس در دمای ۱۵۵ درجه سانتی‌گراد به مدت دو ساعت عملیات حرارتی شدند.

**یافته‌ها:** بررسی مورفولوژی نمونه‌های حاوی مقادیر مختلف BT با استفاده از تصاویر SEM نشان داد که الیاف نانوکامپوزیتی به دست آمده کاملاً یکنواخت و بدون بید بودند. علاوه بر این، افزایش مقدار نانوذرات BT سبب کاهش قطر الیاف شد. با توجه به نتایج EDS می‌توان فهمید که نمونه‌ی کامپوزیتی ساختاری کاملاً یکنواخت و همگن از نظر توزیع BT دارد. با توجه به نتایج FTIR، با افزایش درصد نانوذرات BT تا ۴ درصد وزنی، فاز  $\beta$  افزایش یافته است که دلیل این امر، برهمکنش مؤثر بین نانوذرات BT و PVDF است. با افزایش مقدار نانوذرات به بیشتر از ۴ درصدوزنی، تشکیل فاز  $\beta$  حین الکترورسی تحت تاثیر دو عامل افزایش آگلومره‌های BT و افزایش ویسکوزیته کاهش می‌یابد. اندازه‌گیری زاویه تماس الیاف PVDF-BT نشان داد که با افزایش درصد وزنی BT، ترشوندگی الیاف نانوکامپوزیت بهبود می‌یابد. نتایج XRD نشان داد که روش الکترورسی باعث ایجاد فاز  $\beta$  در PVDF می‌شود. همچنین در الگوی پراش کامپوزیت PVDF-BT، شدیدترین پیک BT مشاهده شد. در نهایت نمونه‌ی PVDF-4% BT خاصیت پیزوالکتریک بیشتری نسبت به PVDF خالص از خود نشان داد.

**نتیجه‌گیری:** نتایج حاصل از پژوهش حاضر نشان داد که افزودن BT در مقدار بهینه ۴ درصد وزنی می‌تواند سبب بهبود خواص الیاف PVDF-BT شود. در این میزان از تیتانات باریم، ۹۴/۴۳ درصد فاز  $\beta$  که بیش‌ترین میزان فاز  $\beta$  است، به دست آمد. همچنین با توجه به نتایج آزمون پیزوالکتریک مشخص شد که با افزودن ۴ درصد وزنی تیتانات باریم به محلول PVDF، بار خروجی پیزوالکتریک الیاف PVDF از ۶/۳۴ pC/N به ۸/۸۵ pC/N افزایش یافته است.

تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۰۵/۱۹

تاریخ داوری: ۱۴۰۱/۰۸/۱۵

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۰۹/۲۳

از دستگاه خود برای اسکن و خواندن مقاله به صورت آنلاین استفاده کنید



DOI:

10.30495/jnm.2022.30838.1970

## واژه‌های کلیدی:

کامپوزیت پیزوالکتریک، پلی‌وینیلیدین فلوراید، نانو ذرات تیتانات باریم، الکترورسی.

\* نویسنده مسئول: زهرا شرافت

نشانی: بخش مهندسی مواد، دانشکده‌ی مهندسی، دانشگاه شیراز، شیراز، ایران.

تلفن: ۰۹۱۷۳۱۷۰۱۵۸

پست الکترونیکی: zsherafat@shirazu.ac.ir

## مقدمه

پلی‌وینیلیدین‌فلوراید (PVDF) یک پلیمر نیمه کریستالی است که معمولاً حاوی ۵۹/۴ درصد وزنی فلورین و ۳ درصد وزنی هیدروژن است. به طور کلی، PVDF تجاری با پلیمریزاسیون در امولسیون یا سوسپانسیون با استفاده از آغازگرهای رادیکال آزاد تولید می‌شود و از واحدهای تکرار شونده -CF<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>- تشکیل شده است. آرایش فضایی گروه‌های CH<sub>2</sub> و CF<sub>2</sub> در امتداد زنجیره‌های پلیمری می‌تواند به خواص منحصر به فرد PVDF کمک کند [۱]. امروزه PVDF به‌عنوان یک پلیمر پیزوالکتریک کاربرد فراوانی در میکروفون‌ها، هدفون‌ها، بلندگوها و ... دارد و با توجه به مزایایی که دارد، بخش مهمی از ساخت حسگرهای پیزوالکتریک را در این صنایع به خود اختصاص داده است [۲].

پلی‌وینیلیدین‌فلوراید به علت دارا بودن خواص الکتریکی خوب، مقاومت شیمیایی و حرارتی بالا، قابلیت پوشش‌دهی، فرآیند پذیری، انعطاف پذیری و قیمت مناسب یکی از پلیمرهای پیزوالکتریک مورد مطالعه در دو دهه اخیر بوده است. برای این پلیمر تاکنون پنج ساختمان بلوری شناسایی شده است که عبارت‌اند از:  $\alpha$ ،  $\beta$ ،  $\gamma$ ،  $\delta$  و  $\epsilon$ . رایج‌ترین شکل بلوری PVDF فاز  $\alpha$  است که ساختار غیرقطبی با آرایش فضایی 'TGTG' دارد. فازهای  $\beta$  و  $\gamma$  به ترتیب دارای چیدمان فضایی 'TTTT' و 'TTTGTGTTT' می‌باشند که سبب ایجاد قطبش در ساختار می‌شود [۳]. فرم بلوری  $\beta$  به دلیل دارا بودن خاصیت پیزوالکتریسیته بالا، مهم‌ترین فرم بلوری PVDF به شمار می‌آید و این فرم بالاترین میزان قطبش شبکه را دارد [۴]. از این رو، استفاده از روش‌هایی که منجر به افزایش میزان فاز  $\beta$  در پلیمر شود، بسیار اهمیت دارد.

راه‌های زیادی برای افزایش فاز  $\beta$  وجود دارد که می‌توان به روش‌های قالب‌گیری مذاب<sup>۱</sup>، آنیل کردن، کشش مکانیکی، قطبش تحت میدان الکتریکی قوی، اضافه کردن نانو ذرات و الکتروریسی اشاره کرد [۵]. در روش الکتروریسی ایجاد میدان الکتریکی حین فرآیند، باعث افزایش قطبش شدن PVDF می‌شود. در این روش از یک سرنگ و جمع‌کننده استفاده می‌شود که بین آن‌ها اختلاف پتانسیل شدید برقرار می‌شود. با ایجاد اختلاف پتانسیل بین نوک سوزن و جمع‌کننده، محلول پلیمری از سر سوزن کشیده شده و به صورت الیاف روی جمع‌کننده قرار می‌گیرد [۶].

علاوه‌براین، اضافه کردن نانوذراتی از جمله سیلیکا، اکسید تیتانیوم، تیتانات باریم، نانولوله کربنی و ... باعث افزایش فاز  $\beta$  می‌شود [۵]. برهم‌کنش سطحی بین ذرات افزودنی و PVDF سبب تسهیل ایجاد فاز  $\beta$  می‌گردد. تیتانات باریم (BT) دارای ساختار پرووسکایت است که به دلیل عدم تقارن در ساختار، اثر پیزوالکتریک بالایی از خود نشان می‌دهد. این ماده یک سرامیک با فرمول شیمیایی BaTiO<sub>3</sub> و دمای کوری ۱۲۵ درجه سانتی‌گراد می‌باشد. تیتانات باریم در بالاتر

از دمای کوری ساختار مکعبی دارد و به دلیل تقارن بودن ساختار آن، یک ماده پارا الکتریک است و از خود خاصیت پیزوالکتریک یا فروالکتریک نشان نمی‌دهد؛ اما در پایین‌تر از دمای کوری، در اثر جابجایی کوچکی که در محل یون‌ها اتفاق می‌افتد، مراکز بار مثبت و منفی از هم فاصله می‌گیرند و در نتیجه، ماده خاصیت پیزوالکتریک و فروالکتریک از خود نشان می‌دهد. در کامپوزیت‌های PVDF-BT، علاوه بر تسهیل استحاله  $\alpha$  به  $\beta$  در PVDF، حضور نانوذرات تیتانات باریم در زمینه پلیمری خواص دیگری مانند استحکام و آب‌دوستی کامپوزیت را نیز بهبود می‌بخشد [۷].

چندین گزارش نشان داده است که افزودن تیتانات باریم به الیاف PVDF و انجام فرآیند الکتروریسی می‌تواند باعث افزایش بیشتر فاز  $\beta$  شود. دنک<sup>۲</sup> و همکارانش، نانو کامپوزیت‌های سه فازی PVDF/BT-HA را با توزیع ذرات HA و BT در PVDF تولید کردند. آن‌ها دریافتند که به دلیل حضور ذرات BT در این نانو کامپوزیت خاصیت پیزوالکتریک کامپوزیت PVDF/HA افزایش یافته است [۸]. احمدی و همکارانش، برای بهبود فعالیت زیستی و استفاده از خاصیت پیزوالکتریک PVDF، داربست PVDF-Ba<sub>0.9</sub>Ca<sub>0.1</sub>TiO<sub>3</sub>/PVA را با ساختار هسته-پوسته به روش الکتروریسی تولید کردند. نانو ذرات Ba<sub>0.9</sub>Ca<sub>0.1</sub>TiO<sub>3</sub> به‌طور یکنواخت در هسته‌ی PVDF پراکنده شده و PVA پوسته را تشکیل می‌دهد. آن‌ها به این نتیجه رسیدند که حضور BT باعث افزایش فعالیت زیستی، جذب پروتئین و خصوصیات مکانیکی الیاف PVDF/PVA می‌شود [۹].

هدف از این پژوهش ساخت کامپوزیت پیزوالکتریک PVDF-BT به روش الکتروریسی می‌باشد. برای افزایش بیشتر فاز  $\beta$  و خاصیت پیزوالکتریک PVDF، نانو ذرات BT به محلول PVDF اضافه شد. بعد از ساخت کامپوزیت، مورفولوژی، ساختارهای فازی و خواص پیزوالکتریک مورد ارزیابی قرار گرفت.

## مواد و روش‌ها

### ۱-۲. مواد اولیه

پلی‌وینیلیدین‌فلوراید (PVDF) به عنوان زمینه و نانوذرات BT با متوسط اندازه ذرات کمتر از ۱۰۰ نانومتر و خلوص  $\geq 99\%$  به ترتیب از شرکت‌های Kynar و Sigma تهیه شدند. میانگین چگالی و وزن مولکولی PVDF خریداری شده به ترتیب حدود ۱/۷۸ گرم بر سانتی‌متر مکعب و ۱۵۶۰۰۰ گرم بر مول بود. همچنین دی‌متیل فرم‌امید (DMF) به عنوان حلال از شرکت Merck آلمان تهیه شد.

<sup>2</sup>- Dang

<sup>1</sup>-Melt molding



## ۲-۲. تهیه الیاف PVDF-BT

آلمان) استفاده شد. ساختار بلوری نمونه‌ها و شناسایی فازها با استفاده از آزمون پراش اشعه ایکس (Brucker، XRD) با استفاده از لامپ Cu- $k\alpha$  در محدوده‌ی ۵ تا ۸۰ درجه و با اندازه گام  $0.05^\circ$  مورد بررسی قرار گرفتند. همچنین زاویه تماس کامپوزیت‌های تولید شده با استفاده از دستگاه زاویه تماس (Jikan-CAG10، ایران) اندازه‌گیری شد. برای این منظور قطره آبی به حجم  $5 \mu\text{l}$  روی سطح نمونه قرار داده شد و از نحوه قرارگیری آن روی نمونه عکس‌برداری شد. به منظور بررسی خاصیت پیزوالکتریک نمونه‌ها از دستگاه پیزومتر استفاده شد و با اعمال نیروی ضربه‌ای ۲ نیوتن در فرکانس ثابت ۵Hz، خروجی پیزوالکتریک نمونه‌ها اندازه‌گیری شد.

## نتایج

### ۳-۱. بررسی اثر درصد وزنی نانوذرات BT بر

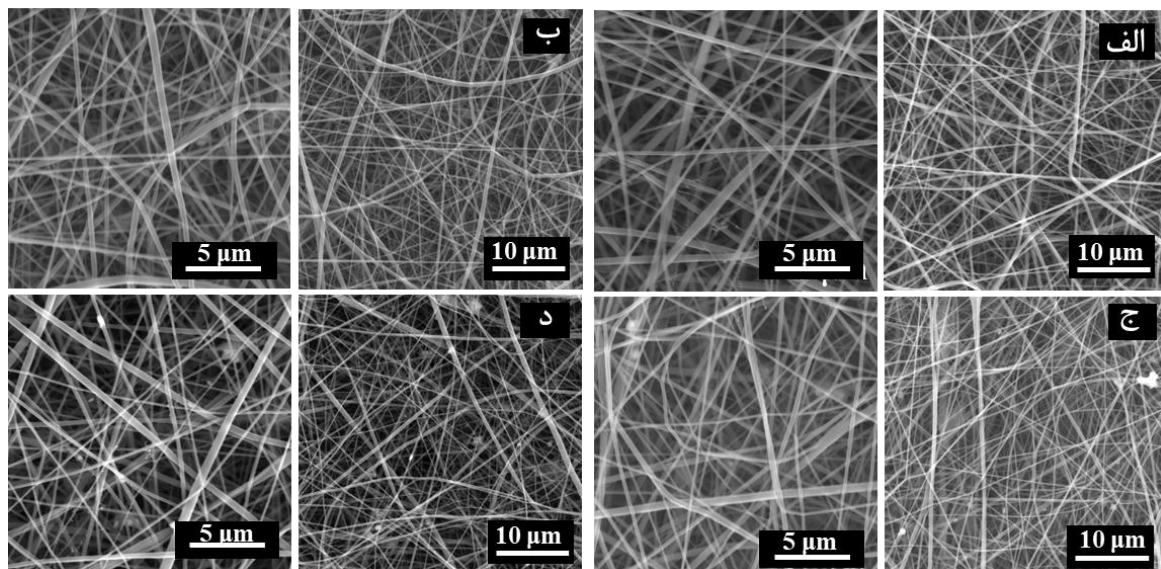
#### مورفولوژی الیاف الکتروریسی شده PVDF-BT

با توجه به نتایج به‌دست آمده در پژوهش‌های قبلی، غلظت ۲۰ درصد وزنی از PVDF به عنوان غلظت بهینه برای محلول‌های الکتروریسی انتخاب شد [۱۰]. به منظور بررسی مورفولوژی و ریزساختار الیاف PVDF الکتروریسی شده حاوی ۰، ۲، ۴ و ۶ درصد وزنی BT، از نمونه‌ها تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) گرفته شد. همان‌طور که در شکل ۳ مشاهده می‌شود، الیاف الکتروریسی شده، یکنواخت و بدون بید هستند که بیانگر انتخاب صحیح پارامترهای الکتروریسی است. از عوامل مهم تشکیل بید می‌توان به نرخ چگالی بار جت و غلظت محلول پلیمری اشاره کرد. در صورتی که غلظت محلول پلیمری و ولتاژ اعمالی با نرخ تزریق سرنگ متناسب نباشد، حلال فرصت تبخیر پیدا نمی‌کند و الیاف کشیده نمی‌شوند و احتمال تشکیل بید افزایش می‌یابد [۱۱].

ابتدا درصدهای وزنی مختلف نانو ذرات تیتانات بارییم (۰، ۲، ۴ و ۶ درصد وزنی) با استفاده از حمام آلتراسونیک به مدت ۳۰ دقیقه در DMF پراکنده شدند تا آگلومره‌های ذرات به طور کامل شکسته شوند. سپس مقدار لازم از پودر PVDF به آن اضافه شد تا غلظت محلول به ۲۰ درصد وزنی برسد. محلول‌سازی در دمای ۶۰ درجه تا انحلال کامل PVDF ادامه پیدا کرد. به منظور اطمینان از توزیع یکنواخت نانوذرات در محلول پلیمری، پس از حل شدن PVDF، محلول حاصل مجدداً به مدت ۳۰ دقیقه آلتراسونیک شد. پس از آن محلول پلیمری آماده شده، در سرنگ ۵ ml قرار داده شد و در پمپ درون دستگاه الکتروریسی قرار گرفت. پارامترهای الکتروریسی با توجه به بهینه‌سازی‌های انجام شده در پژوهش‌های گذشته انتخاب گردید. بر این اساس، فرآیند الکتروریسی در ولتاژ ۱۶ kV، فاصله‌ی ۱۴ سانتی‌متری نوک سوزن از جمع‌کننده‌ی چرخان و با نرخ تغذیه  $0.2 \text{ ml/h}$  انجام شد. الیاف الکتروریسی شده در دمای اتاق و روی فویل آلومینیومی جمع شدند. در نهایت الیاف به دست آمده به مدت ۲ ساعت در دمای ۱۵۵ درجه سانتی‌گراد عملیات حرارتی شدند تا خواص مکانیکی آن‌ها بهبود یابد.

### ۳-۲. روش‌های مشخصه‌یابی

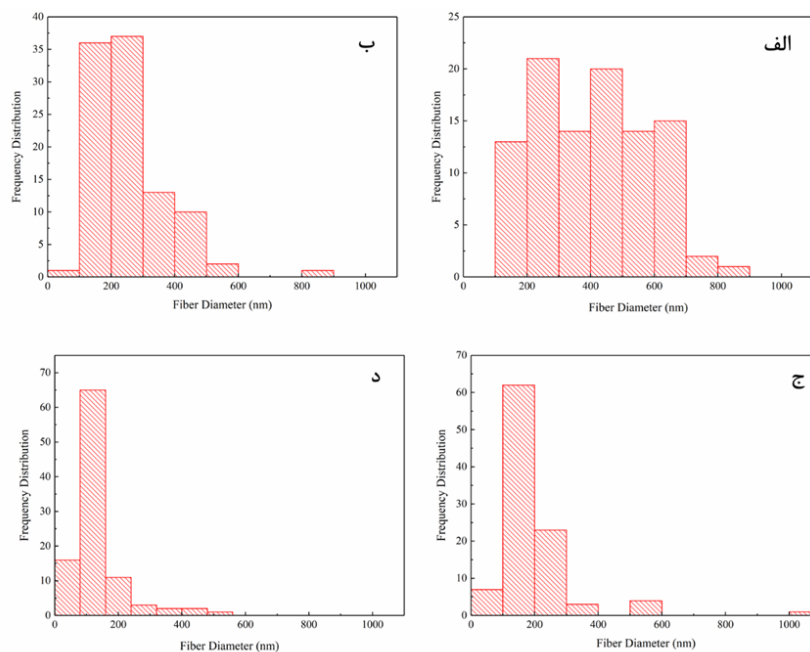
برای بررسی مورفولوژی الیاف و همچنین توزیع ذرات سرامیکی در زمینه پلیمری، از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) (TESCAN-Vega3JK) استفاده شد. تصاویر به‌دست آمده از SEM برای اندازه‌گیری قطر الیاف الکتروریسی شده توسط نرم افزار Image J تحلیل شدند. به منظور بررسی چگونگی توزیع عناصر مختلف در نمونه‌های کامپوزیتی از آزمون EDS استفاده گردید. برای بررسی میزان فاز بتا ( $\beta$ ) در نمونه‌ها با تغییر درصد وزنی BT، از طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR، Bruker II Tensor ساخت کمپانی



شکل ۳- تصاویر SEM الیاف الکتروریسی PVDF با درصدهای مختلف BT در بزرگنمایی‌های مختلف (الف) الیاف الکتروریسی PVDF (ب) الیاف الکتروریسی ۲٪ BT (ج) الیاف الکتروریسی ۴٪ BT (د) الیاف الکتروریسی ۶٪ BT (ه) الیاف الکتروریسی ۸٪ BT

ویسکوزیته می‌شود. این امر باعث می‌شود که مقاومت در برابر نیروی الکترواستاتیک بیشتر شده، الیاف کمتر کشیده شوند و قطر الیاف الکتروریسی شده افزایش یابد [۱۲، ۱۳]. از طرف دیگر، با افزایش رسانایی الکتریکی محلول، بارهای بیشتری توسط جت الکتروریسی حمل می‌شود که باعث افزایش طول الیاف و در نتیجه کاهش قطر آن‌ها می‌شود [۱۴، ۱۵]. در حقیقت، بین ویسکوزیته محلول و رسانایی آن در تعیین قطر الیاف نوعی رقابت وجود دارد. در این جا با افزایش درصد نانوذرات BT، اثر افزایش رسانایی محلول بر ویسکوزیته غلبه کرده و باعث شده است که میانگین قطر الیاف کاهش یابد.

با تغییر درصد وزنی نانوذرات BT در محلول PVDF، قطر الیاف نیز تغییر می‌کند. به منظور بررسی تغییرات قطر الیاف، تصاویر SEM تهیه شده از هر نمونه با نرم‌افزار Image J آنالیز شد. نمودار توزیع قطر الیاف الکتروریسی شده در شکل ۴ نشان داده شده است. برای مقایسه بهتر، میانگین قطر الیاف الکتروریسی شده PVDF حاوی درصدهای مختلف BT در جدول ۱ گزارش شده است. همان‌طور که دیده می‌شود، با افزایش مقدار نانوذرات BT، میانگین قطر الیاف کاهش پیدا کرده است. علاوه بر این، نمودارهای ارائه شده در شکل ۴ نشان می‌دهد که با افزایش درصد نانوذرات BT، الیاف همگن‌تر و توزیع قطر آن‌ها باریک‌تر شده است. قطر الیاف الکتروریسی شده در حضور نانو ذرات BT تحت تاثیر دو عامل مهم رسانایی و ویسکوزیته محلول قرار می‌گیرد. از یک طرف، حضور نانوذرات BT در الیاف PVDF باعث افزایش



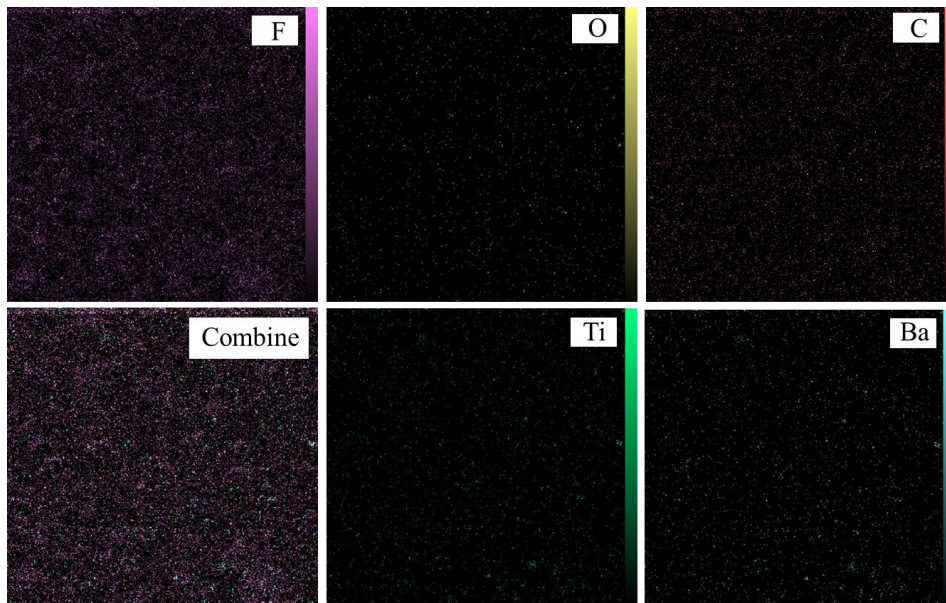
شکل ۴- نمودارهای توزیع قطر الیاف الکتروریسی شده (الف) PVDF (ب) PVDF-2%BT (ج) PVDF-4%BT (د) PVDF-6%BT

### ۲-۳. بررسی نتایج آزمون EDS

به منظور بررسی چگونگی توزیع عناصر مختلف در نمونه‌های کامپوزیتی از آزمون EDS استفاده گردید. این آزمون بر روی نمونه ۴ درصد وزنی BT انجام شد و نتایج آن در شکل ۵ آورده شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود عناصر موجود، توزیعی یکنواخت در سرتاسر نمونه داشته‌اند. پس می‌توان ادعا کرد که مخلوط‌سازی به خوبی انجام شده و نمونه‌ی کامپوزیتی ساختاری کاملاً یکنواخت و همگن از نظر توزیع BT دارد.

جدول ۱- میانگین قطر الیاف الکتروریسی شده

میانگین قطر الیاف (nm)	نمونه
17±414	PVDF
11±265	PVDF-2%BT
12±198	PVDF-4%BT
8±136	PVDF-6%BT

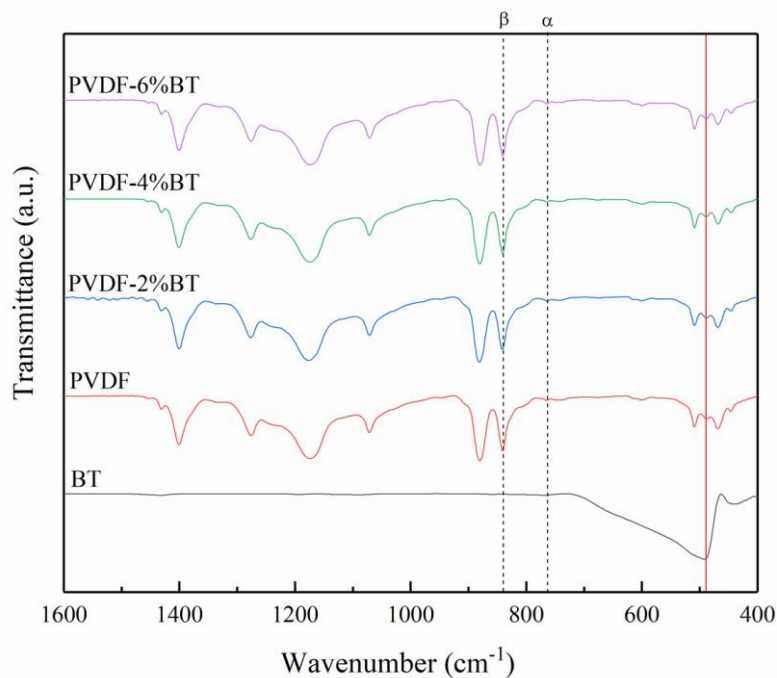


شکل ۵- نقشه توزیع عناصر نمونه‌ی PVDF-4%BT بر اساس آزمون EDS

اصلی طبقه‌بندی می‌شوند: ۱) پیک‌های مشترک که در هر سه فاز ظاهر می‌شوند. به طور کلی پیک‌هایی در محدوده‌ی ۸۸۵-۸۷۶، ۱۰۷۵-۱۰۶۷، ۱۱۷۱-۱۱۸۲ و ۱۴۰۴-۱۳۹۸ بر سانتی‌متر ( $\text{cm}^{-1}$ ) برای هر سه فاز مشاهده می‌شوند. ۲) پیک‌های اختصاصی که تنها در یکی از سه فاز پدیدار می‌شوند و برای شناسایی فازهای مربوطه استفاده می‌شوند. ۳) پیک‌هایی که در دوفاز مشترک هستند. پیک‌های مشخصه  $\alpha$ ،  $\beta$  و  $\gamma$  در جدول ۲ آورده شده است [۱۶].

### ۳-۳. بررسی میزان فاز $\beta$ در الیاف PVDF حاوی مقادیر مختلف نانوذرات BT

طیف حاصل از آنالیز FTIR انجام شده روی نانوذرات BT و الیاف PVDF الکتروریسی شده حاوی ۰، ۲، ۴ و ۶ درصد وزنی BT در شکل ۶ آورده شده است. با استفاده از طیف FTIR الیاف PVDF-BT و بررسی پیوندهای موجود در آن می‌توان فازهای موجود در PVDF را شناسایی کرد. خطوط جذب FTIR موجود در فازهای اصلی  $\alpha$ ،  $\beta$  و  $\gamma$  پلیمر PVDF در سه دسته‌ی



شکل ۶- نمودار FTIR نانوذرات BT و الیاف PVDF الکتروریسی شده حاوی ۰، ۲، ۴ و ۶ درصد وزنی BT



جدول ۳- میزان فاز  $\beta$  نمونه‌های PVDF حاوی درصد‌های

مختلف BT

$f_{\beta} \times 100$	A <sub>840</sub>	A <sub>763</sub>	نمونه
۹۱/۴۰	۰/۱۳۱۵۷۲	۰/۰۰۹۸۱۴	PVDF
۹۱/۶۲	۰/۰۸۰۴۴۳	۰/۰۰۵۸۳۴	PVDF-2%BT
۹۴/۴۳	۰/۱۲۴۸۸۳	۰/۰۰۵۸۴	PVDF-4%BT
۹۱/۸۶	۰/۱۳۴۵۹۶	۰/۰۹۴۵۷	PVDF-6%BT

همان‌طور که مشخص است با افزایش درصد نانوذرات BT تا ۴ درصد وزنی، فاز  $\beta$  افزایش یافته است؛ که دلیل این امر، برهم‌کنش مؤثر بین نانوذرات BT و PVDF می‌باشد. با افزایش مقدار نانوذرات به بیش‌تر از ۴ درصدوزنی، تشکیل فاز  $\beta$  حین الکتروریسی می‌تواند تحت تاثیر دو عامل قرار گیرد که هر دو می‌توانند سبب کاهش فاز فعال الکتریکی شوند. نخست، با افزایش مقدار نانوذرات BT در محلول پلیمری، احتمال آگلومره شدن ذرات افزایش می‌یابد. از این‌رو، با کاهش برهم‌کنش مؤثر نانوذرات با زنجیره‌های پلیمری مقدار فاز  $\beta$  کاهش می‌یابد. از طرف دیگر، افزایش ویسکوزیته ناشی از افزایش میزان ذرات سرامیکی سبب می‌شود نیروی بیش‌تری برای تغییر چیدمان مولکولی زنجیره‌های پلیمری مورد نیاز باشد. با توجه به این‌که تمامی نمونه‌ها در ولتاژ ثابت الکتروریسی شده بودند، افزایش بیش از حد ویسکوزیته می‌تواند کاهش فاز  $\beta$  را به همراه داشته باشد [۱۹]. با توجه به نتایج FTIR و SEM می‌توان نتیجه گرفت که مقدار ۴ درصد وزنی تیتانات باریم برای کامپوزیت PVDF، مقدار بهینه است که منجر به تشکیل بالاترین میزان فاز فعال الکتریکی می‌شود.

### ۳-۴. بررسی میزان ترشوندگی الیاف PVDF حاوی

#### درصد‌های مختلف نانوذرات BT

زاویه تماس یک معیار مناسب برای اندازه‌گیری کمی ترشوندگی یک سطح است و می‌تواند هرگونه آبدوست یا آب‌گریز بودن نمونه را تشخیص دهد. در این تست، ابتدا توسط دستگاه یک قطره با حجم مشخص روی نمونه قرار داده می‌شود و سپس زاویه قرارگیری قطره با سطح توسط نرم‌افزارهای آنالیز تصویر اندازه‌گیری می‌شود. مقادیر زاویه تماس برای نمونه‌های PVDF حاوی درصد‌های وزنی متفاوت BT در شکل ۷ نشان داده شده است. اندازه زاویه تماس برای الیاف PVDF بدون نانوذرات تیتانات باریم ۱۳۳/۷ درجه می‌باشد. نانوذرات تیتانات باریم بسیار آبدوست هستند و زاویه تماس کمتر از ۳۵ درجه دارند [۲۰]. به همین دلیل با افزودن نانوذرات BT در درصد‌های وزنی ۲، ۴ و ۶ درصدوزنی، زاویه تماس نانوکامپوزیت‌های الیافی به ترتیب به ۱۳۲/۶، ۱۲۷/۷ و ۱۲۶/۸ درجه کاهش یافته است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، با افزایش مقدار ذره سرامیکی، زاویه تماس کمتر شده و ترشوندگی PVDF بهبود پیدا کرده است.

### جدول ۲- پیک‌های مشخصه $\alpha$ ، $\beta$ و $\gamma$

[16].

فاز	پیک‌های مشخصه
$\alpha$	۱۱۴۹-۱۲۰۹-۱۳۸۳-۱۴۲۳ -۶۱۴-۷۶۳-۷۹۵-۸۵۴-۹۷۵ ۴۱۰-۴۸۹-۵۳۲ $\text{cm}^{-1}$
$\beta$	۴۴۵-۴۷۳-۱۲۷۵ $\text{cm}^{-1}$
$\gamma$	۴۳۱-۴۸۲-۸۱۱-۱۲۳۴ $\text{cm}^{-1}$

پیک‌های مشترک بین فازهای  $\beta$  و  $\gamma$  در محدوده‌های  $841-837 \text{ cm}^{-1}$  و  $508-512 \text{ cm}^{-1}$  می‌باشند. پیک  $840 \text{ cm}^{-1}$  در صورت وجود پیک در طول موج  $1275 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به فاز  $\beta$  و در صورت وجود پیک در طول موج  $1234 \text{ cm}^{-1}$  نشان دهنده فاز  $\gamma$  می‌باشد. بررسی پیک‌های موجود نشان می‌دهد که در این نمونه‌ها فاز  $\beta$  وجود دارد. با در نظر گرفتن پیک  $840 \text{ cm}^{-1}$  به عنوان پیک مشخصه فاز  $\beta$  و پیک  $cm^{-1} 763$  به عنوان پیک مشخصه فاز  $\alpha$  می‌توان با استفاده از رابطه ۱ میزان فاز  $\beta$  را محاسبه کرد.

$$F_{\beta} = \frac{A_{\beta}}{((1.26 \times A_{763}) + A_{\beta})} \quad (1)$$

در این رابطه  $A_{763}$  بیانگر میزان جذب در عدد موج  $763 \text{ cm}^{-1}$  و  $A_{\beta}$  بیانگر میزان جذب در عدد موج  $840 \text{ cm}^{-1}$  می‌باشد که از رابطه‌ی ۲ به‌دست می‌آید.

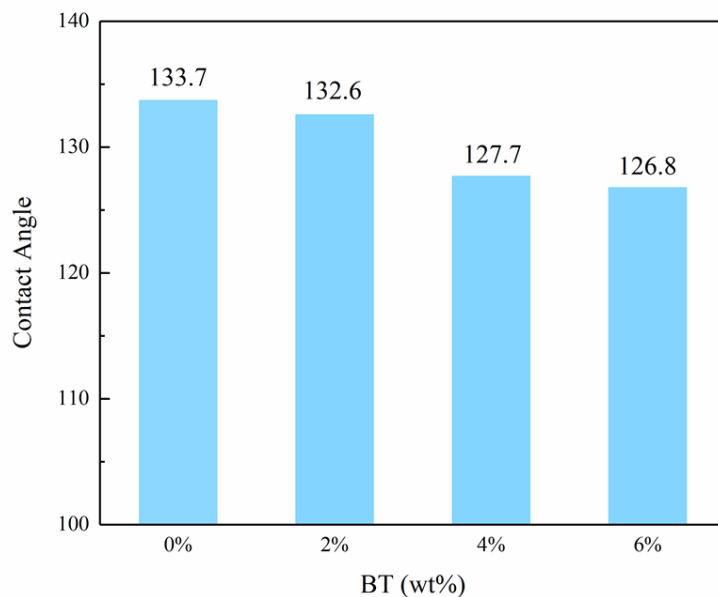
$$A_{\beta} = \log \left( \frac{I_{\beta}}{I_{\beta}^0} \right) \quad (2)$$

در این رابطه  $I_{\beta}$  و  $I_{\beta}^0$  به ترتیب میزان شدت پرتوی اولیه و شدت پرتوی عبوری می‌باشند [۱۶].

در طیف FTIR مربوط به BT، در محدوده عدد موج  $485 \text{ cm}^{-1}$  پیکی دیده می‌شود که مربوط به پیوندهای Ba-O است [۱۷]. در طیف FTIR مربوط به PVDF نیز پیکی در نزدیکی این محدوده عدد موج که مربوط به پیوندهای  $\text{CF}_2$  است، وجود دارد [۱۸]. موقعیت این دو پیک که باهم همپوشانی دارند در شکل ۶ با خط قرمز نشان داده شده است.

در نمونه‌های کامپوزیتی شدت نسبی پیک  $485 \text{ cm}^{-1}$  بیش‌تر شده و مقدار کمی به سمت عدد موج‌های بالاتر جابه‌جا شده است که نشان‌دهنده‌ی برهم‌کنش نانو ذرات BT با زنجیره‌های PVDF در ساختار است.

با توجه به نتایج FTIR و با استفاده از روابط ۱ و ۲، میزان فاز  $\beta$  برای نمونه‌های مختلف محاسبه شد و نتایج آن در جدول ۳ آورده شده است.



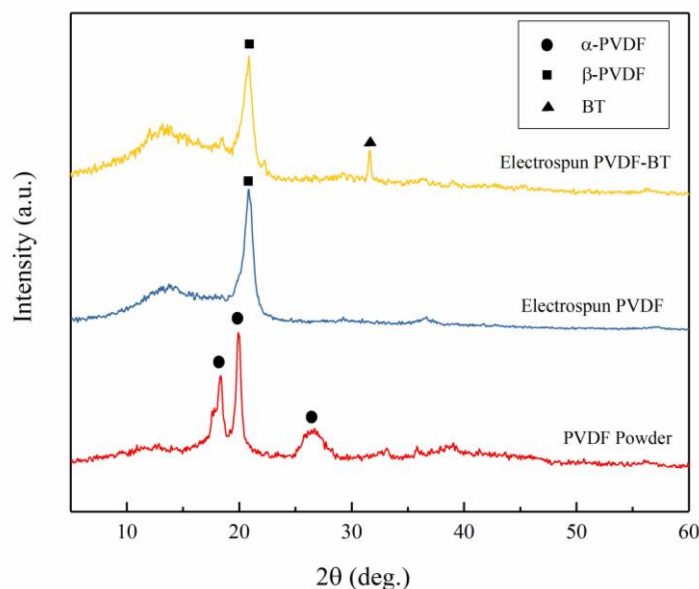
شکل ۷- نمودار زاویه تماس ترشوندگی برحسب درصد وزنی نانوذرات BT

تحت میدان الکتریکی، ایجاد فاز فعال الکتریکی و خاصیت پیزوالکتریک در PVDF تسهیل شده است [۲۲، ۲۳].

به علاوه، در الگوی پراش الیاف PVDF-4%BT، پیک تیتانات باریم مطابق با کد مرجع ICDD 00-031-174 نیز ظاهر شده است. به دلیل مقدار کم BT در کامپوزیت، شدت پیک‌های BT نسبت به PVDF کم‌تر است و فقط شدیدترین پیک BT مشاهده می‌شود. این پیک در زاویه  $31/362^\circ$  درجه مشاهده شده است که مربوط به صفحه‌ی بلوری (۱۱۰) می‌باشد. با توجه به الگوی پراش اشعه X می‌توان نتیجه گرفت که در اثر کامپوزیت سازی فاز جدیدی تشکیل نشده است.

### ۳-۵. بررسی آنالیز XRD الیاف PVDF-BT

به منظور بررسی فازهای تشکیل شده در نمونه کامپوزیتی بهینه PVDF-4%BT، از آزمون XRD در زاویه ۵ تا ۸۰ درجه استفاده شد. الگوی پراش اشعه X این نمونه در شکل ۸ آورده شده است. برای مقایسه بهتر، الگوی پراش پودر PVDF اولیه و همچنین الیاف الکترورسی شده PVDF خالص نیز آورده شده‌اند. نتایج به دست آمده نشان می‌دهد که در الگوی پراش پودر PVDF پیک‌های مشخصه فاز  $\alpha$  در زوایای  $18/4^\circ$ ،  $20^\circ$  و  $26/6^\circ$  درجه ظاهر شده است [۲۱]. ساختار بلوری PVDF بعد از الکترورسی تغییر کرده و به فاز  $\beta$  تبدیل شده است. در روش الکترورسی، به دلیل ایجاد کشش زیاد

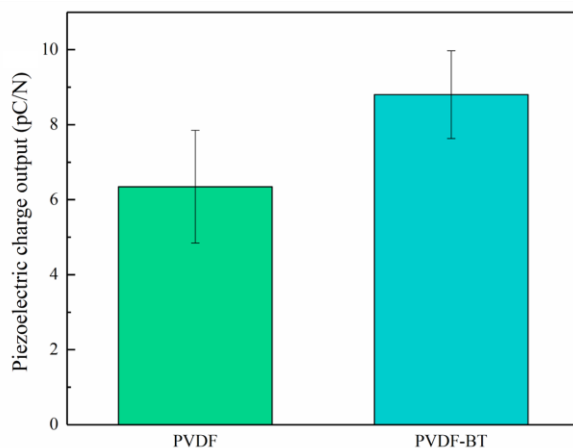


شکل ۸- الگوی پراش اشعه X پودر PVDF، نمونه‌های الکترورسی شده PVDF و PVDF-4%BT

### ۳-۶. بررسی رفتار پیزوالکتریک الیاف PVDF-BT

به منظور بررسی خواص پیزوالکتریک در نمونه کامپوزیتی بهینه PVDF-4%BT، نیروی ضربه‌ای ۲N در فرکانس ثابت ۵Hz به نمونه‌ی PVDF و PVDF-4%BT اعمال شد و بار خروجی پیزوالکتریک اندازه‌گیری شد که نتایج آن در شکل ۹ گزارش شده‌است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، با افزودن نانوذرات BT خاصیت پیزوالکتریک PVDF افزایش می‌یابد. هنگام الکترورسی دوقطبی‌های

نانوذرات BT و الیاف PVDF در جهت میدان اعمالی هم‌راستا می‌شوند و به سمت آن جهت‌گیری می‌کنند که این اتفاق باعث افزایش خروجی ولتاژ می‌شود. علاوه‌براین، حضور نانوذرات BT در الیاف PVDF به عنوان مناطق تمرکز تنش عمل می‌کنند و با اعمال تنش به الیاف الکترورسی شده در برخی مناطق، تنش موضعی بیش‌تر اعمال می‌شود و تغییر فرم بیش‌تری صورت می‌گیرد؛ در نتیجه خروجی ولتاژ با افزودن نانوذرات BT، افزایش می‌یابد [۲۴].



شکل ۹- پاسخ پیزوالکتریک نمونه‌ی PVDF و PVDF-4%BT.

افزایش یافت. نتایج حاصل از این پژوهش نشان داد که کامپوزیت الیافی PVDF-4%BT با ساختار فازی، مورفولوژی و خواص سطحی مناسب می‌تواند به عنوان یک ماده پیزوالکتریک در کاربردهای گوناگون مد نظر قرار گیرد.

### ملاحظات اخلاقی پیروی از اصول اخلاق پژوهش

همکاری مشارکت‌کنندگان در تحقیق حاضر به صورت داوطلبانه و با رضایت آنان بوده است.

### حامی مالی

دانشگاه شیراز از این تحقیق حمایت مالی کرده است.

### مشارکت نویسندگان

انجام آزمایشها: ندا عسکرزاده؛

تحلیل داده‌ها و نتایج: ندا عسکرزاده، زهرا شرافت؛

نگارش نهایی: زهرا شرافت.

### تعارض منافع

بنابر اظهار نویسندگان، مقاله حاضر فاقد هرگونه تعارض منافع بوده است.

### نتیجه گیری

در این پژوهش اثر درصد وزنی نانوذرات BT بر خواص الیاف الکترورسی شده PVDF مورد بررسی قرار گرفت. نتایج به‌دست آمده نشان داد که کامپوزیت PVDF حاوی ۴ درصد وزنی تیتانات باریم، دارای الیاف یکنواخت و با توزیع قطر باریک می‌باشد. همچنین نانوذرات BT توزیع یکنواختی در سرتاسر نمونه داشتند. با افزایش درصد نانوذرات BT و غلبه اثر افزایش رسانایی محلول بر ویسکوزیته آن، میانگین قطر الیاف تا ۱۳۶ nm کاهش پیدا کرد. با افزایش درصد نانوذرات BT تا ۴ درصد وزنی، مقدار فاز  $\beta$  تا ۹۴/۴۳ درصد افزایش یافت که دلیل این امر، برهم‌کنش مؤثر بین نانوذرات BT و PVDF است؛ اما با افزایش مقدار نانوذرات به بیشتر از ۴ درصدوزنی، تشکیل فاز  $\beta$  حین الکترورسی تحت تاثیر دو عامل افزایش آگلومره‌های BT و افزایش ویسکوزیته، کاهش می‌یابد. افزودن تیتانات باریم به PVDF زاویه تماس آن را تا ۱۲۶/۸ درجه کاهش داد و ترشوندگی آن نسبت به PVDF خالص، بهبود پیدا کرد. نتایج XRD نشان داد که روش الکترورسی به عنوان یک عامل مؤثر می‌تواند سبب ایجاد فاز  $\beta$  در PVDF شود. علاوه‌براین، شدیدترین پیک BT در کامپوزیت PVDF-BT مشاهده شد. همچنین، در اثر افزودن BT فاز جدیدی تشکیل نشد. نتایج آزمون پیزوالکتریک نشان داد که با افزودن ۴ درصد وزنی BT به محلول PVDF، بار خروجی پیزوالکتریک الیاف PVDF از ۶/۳۴ pC/N به ۸/۸۵ pC/N

## References

- [1] [F. Liu, N. A. Hashim, Y. Liu, M. R. M. Abed, and K. Li, "Progress in the production and modification of PVDF membranes," J Memb Sci, vol. 375, no. 1–2, pp. 1–27, Jun. 2011.](#)
- [2] [B.-E. El Mohajir and N. Heymans, "Changes in structural and mechanical behaviour of PVDF with processing and thermomechanical treatments. 1. Change in structure," Polymer \(Guildf\), vol. 42, no. 13, pp. 5661–5667, Jun. 2001.](#)
- [3] [K. Tashiro, H. Tadokoro, and M. Kobayashi, "Structure and piezoelectricity of poly \(vinylidene fluoride\)," Ferroelectrics, vol. 32, no. 1, pp. 167–175, Jan. 1981.](#)
- [4] [A. Salimi and A. A. Yousefi, "Conformational changes and phase transformation mechanisms in PVDF solution-cast films," J Polym Sci B Polym Phys, vol. 42, no. 18, pp. 3487–3495, Sep. 2004.](#)
- [5] [V. F. Cardoso, D. M. Correia, C. Ribeiro, M. M. Fernandes, and S. Lanceros-Méndez, "Fluorinated Polymers as Smart Materials for Advanced Biomedical Applications," Polymers 2018, Vol. 10, Page 161, vol. 10, no. 2, p. 161, Feb. 2018.](#)
- [6] [F. E. Ahmed, B. S. Lalia, and R. Hashaikeh, "A review on electrospinning for membrane fabrication: Challenges and applications," Desalination, vol. 356. Elsevier, pp. 15–30, Jan. 15, 2015.](#)
- [7] [A. Zaszczynska, P. Sajkiewicz, and A. Gradys, "Piezoelectric Scaffolds as Smart Materials for Neural Tissue Engineering," Polymers \(Basel\), vol. 12, no. 1, p. 161, Jan. 2020.](#)
- [8] [Z.-M. Dang et al., "Potential Bioelectroactive Bone Regeneration Polymer Nanocomposites with High Dielectric Permittivity," Adv Eng Mater, vol. 11, no. 10, pp. B144–B147, Oct. 2009.](#)
- [9] [N. Ahmadi, M. Kharaziha, and S. Labbaf, "Core-shell fibrous membranes of PVDF–Ba 0.9 Ca 0.1 TiO 3 /PVA with osteogenic and piezoelectric properties for bone regeneration," Biomedical Materials, vol. 15, no. 1, p. 015007, Dec. 2019.](#)
- [10] [M. Rasoolzadeh, Z. Sherafat, M. Vahedi, and E. Bagherzadeh, "Structure dependent piezoelectricity in electrospun PVDF–SiC nanoenergy harvesters," J Alloys Compd, vol. 917, p. 165505, Oct. 2022.](#)
- [11] [H. Fong, I. Chun, and D. H. Reneker, "Beaded nanofibers formed during electrospinning," Polymer \(Guildf\), vol. 40, no. 16, pp. 4585–4592, Jul. 1999.](#)
- [12] [G. Eda, "Effects of Solution Rheology on Electrospinning of Polystyrene by," no. April, 2006.](#)
- [13] [J. S. Andrew and D. R. Clarke, "Enhanced Ferroelectric Phase Content of Polyvinylidene Difluoride Fibers with the Addition of Magnetic Nanoparticles," Langmuir, vol. 24, no. 16, pp. 8435–8438, Aug. 2008.](#)
- [14] [N. Bhardwaj and S. C. Kundu, "Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique," Biotechnol Adv, vol. 28, no. 3, pp. 325–347, May 2010.](#)
- [15] م. محمودی رو. حقیقی رم. میرحاج، "ساخت و ارزیابی خواص سطحی و زیست تخریب پذیری داربست نانو فیبری پلی کاپرولاکتون /کراتین حاوی نانولوله کربن برای کاربرد در مهندسی بافت استخوان" فصلنامه علمی - پژوهشی مواد نوین ، دوره ۱۱، شماره ۳۹، اردیبهشت ۱۳۹۹، صفحه ۱۵–۳۰.
- [16] [X. Cai, T. Lei, D. Sun, and L. Lin, "A critical analysis of the  \$\alpha\$ ,  \$\beta\$  and  \$\gamma\$  phases in poly\(vinylidene fluoride\) using FTIR," RSC Adv, vol. 7, no. 25, pp. 15382–15389, Mar. 2017.](#)
- [17] [X.-X. Wei et al., "Advanced visible-light-driven photocatalyst BiOBr–TiO<sub>2</sub>–graphene composite with graphene as a nano-filler," J](#)



[Mater Chem A Mater, vol. 2, no. 13, p. 4667, Apr. 2014.](#)

[18] [R. Asmatulu and A. Jabbarnia, "Synthesis and Characterization of PVdF/PVP-Based Electrospun Membranes as Separators for Supercapacitor Applications," Journal of Material Science and Technology Research, vol. 2, no. 2, pp. 43–51, Jul. 2016.](#)

[19] [Y. P. Su, L. N. Sim, H. G. L. Coster, and T. H. Chong, "Incorporation of barium titanate nanoparticles in piezoelectric PVDF membrane," J Memb Sci, vol. 640, p. 119861, Dec. 2021.](#)

[20] [R. Li, W. Wei, J. Hai, L. Gao, Z. Gao, and Y. Fan, "Preparation and electric-field response of novel tetragonal barium titanate," J Alloys Compd, vol. 574, pp. 212–216, Oct. 2013.](#)

[21] [X. Cai, T. Lei, D. Sun, and L. Lin, "A critical analysis of the  \$\alpha\$ ,  \$\beta\$  and  \$\gamma\$  phases in poly \(vinylidene fluoride\) using FTIR," RSC Adv, vol. 7, no. 25, pp. 15382–15389, Mar. 2017.](#)

[22] [A. D. Hussein, R. S. Sabry, O. Abdul Azeez Dakhil, and R. Bagherzadeh, "Effect of Adding BaTiO<sub>3</sub> to PVDF as Nano Generator," J Phys Conf Ser, vol. 1294, no. 2, p. 022012, Sep. 2019.](#)

[23] [R. K. Singh, S. W. Lye, and J. Miao, "Holistic investigation of the electrospinning parameters for high percentage of  \$\beta\$ -phase in PVDF nanofibers," Polymer \(Guildf\), vol. 214, p. 123366, Feb. 2021.](#)

[24] [K. Shi, B. Sun, X. Huang, and P. Jiang, "Synergistic effect of graphene nanosheet and BaTiO<sub>3</sub> nanoparticles on performance enhancement of electrospun PVDF nanofiber mat for flexible piezoelectric nanogenerators," Nano Energy, vol. 52, pp. 153–162, Oct. 2018.](#)