

Crystallization of the NiZn ferrite nanofibers fabricated by electrospinning method

Kyeong-Han Na*, Sun-Ho Yoo*, Tae-Hyub Song**, Sung-Wook Kim** and Won-Youl Choi*.,***,†

*Dept. of Advanced Materials Engineering, Gangneung-Wonju National University, Gangneung 25457, Korea

**Korea Institute of Civil Engineering and Building Technology, Goyang 10223, Korea

***Research Institute for Dental Engineering, Gangneung-Wonju National University, Gangneung 25457, Korea

(Received October 15, 2020)

(Revised October 30, 2020)

(Accepted November 15, 2020)

Abstract Polyvinyl pyrrolidone nanofibers including nickel, zinc, and iron precursors were fabricated via the electrospinning method. To convert as-spun nanofibers to $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ oxide nanofibers which is capable of shielding an electromagnetic wave, heat treatment conditions were optimized. To obtain the heat treatment condition that can exclude amorphous carbon black and secondary crystal phase, samples were taken at each temperature while the calcination process and analyzed. According to the X-ray diffraction (XRD) analysis, the $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ crystal phase started to appear from 300°C, but it was confirmed through energy dispersive spectroscopy (EDS) analysis that heat treatment of 500°C or more was required to remove most of the carbon black. When the calcination temperature exceeds 650°C, crystal nuclei starts to grow and the fiber surface condition becomes rough, so it was confirmed that the heat treatment conditions should be selectively determined according to the application field.

Key words Nanofibers, Electrospinning, Ferrite, $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$

전기방사법을 이용해 제조된 NiZn ferrite 나노 섬유 함유의 결정화

나경한*, 유선호*, 송태협**, 김성욱**, 최원열*.,***,†

*국립강릉원주대학교 신소재공학과, 강릉, 25457

**한국건설기술연구원, 고양, 10223

***국립강릉원주대학교 치공학연구소, 강릉, 25457

(2020년 10월 15일 접수)

(2020년 10월 30일 심사완료)

(2020년 11월 15일 게재확정)

요약 전기방사 공정을 이용하여 니켈, 아연, 철 전구체를 포함하는 Polyvinyl pyrrolidone 나노 섬유를 제조하였다. 이를 전자파 차폐에 사용할 수 있는 $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 산화물 나노 섬유로 전환하기 위하여 열처리 조건을 제어하였다. 비정질 카본 블랙이나 의도치 않은 제2상 등을 배제하고 1차원 미세구조를 유지하면서 산화물 나노 섬유로 만들기 위하여 열처리 중 실시간으로 샘플을 채취해 공정 중 샘플 변화를 추적하였다. X-ray diffraction(XRD) 분석 결과 결정화된 $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 의 회절 패턴은 300°C부터 나타나기 시작하였으나, energy dispersive spectroscopy(EDS) 결과 상 카본 블랙이 대부분 사라지기 위해서는 500°C 이상의 열처리를 필요로 하였다. 650°C 이상의 온도부터는 본격적으로 결정 핵 성장이 진행되어 섬유 표면 상태가 매끄럽지 않아지므로, 적용 분야에 따라 선택적으로 열처리 조건을 결정해야 함이 확인되었다.

1. 서론

최근 각종 전자기기의 휴대성이 강조되고 크기가 작아지면서, 회로의 집적도가 높아지고 있다. 전자 장비에 사

용되는 각종 소자의 간격이 가까워질수록 사용되는 무선 신호 및 노이즈의 간섭에 취약해지는 경향이 있고, 인체가 장기간 전자기기에 노출되면 각종 질병에 노출된다는 사회적 불안감이 대두되어 전자파 장애(electromagnetic interference)의 관리 기준은 점차 강화되는 것이 세계적 추세이다. 이에 따라 기존보다 성능이 개선된 차폐 필름이나 패널과 같은 전자파 장애 대책의 수요가 있으나,

†Corresponding author
E-mail: cwy@gwnu.ac.kr

기기 자체의 크기는 점점 작아지므로 그 부피와 무게는 경박단소해져야 한다는 특징이 있다. 전자파 차폐/흡수체는 기체에 따라 도전손실형, 유전손실형, 자성손실형으로 구분할 수 있으며 기존에 상용화된 제품의 대부분은 전도도가 높은 구리, 알루미늄 따위의 금속을 이용한 도전성 차폐에 해당한다[1]. 이 경우 보호 대상의 외부에 설치된 금속패널이나 박막 표면에서 입사 전자파를 반사 및 산란시켜 차폐능을 달성하게 되는데 이 경우 반사파의 재입사 또는 기기 내부에서 발생하는 노이즈에 의한 간섭을 해결할 수 없다. 또한 금속으로 외부를 감싼다는 전제 상 필연적으로 무게와 부피가 커지는 결과를 낳으므로 포터블 기기의 회로를 위한 차폐대책으로는 적합하지 않다. 따라서 입사 전자파를 흡수하여 열에너지로 소산시키는 다양한 유전, 자성손실 재료를 이용한 전자파 흡수 필름의 연구가 연구되어지고 있고[2-5], 이들은 대체로 기능성 충전제가 고분자 기지에 분산된 판상 및 피막 상의 형태로 무게와 부피가 크지 않은 특징을 갖는다. 이러한 소재들의 개발은 대체로 고효율 기능성 충전제의 개발에 주안점을 두고 있으며 자성손실 전자파 흡수재료 페라이트계 소재가 많이 연구된다. MeFe_2O_4 로 표현되는 스피넬 페라이트에서 2가 금속에 해당하는 Me 격자점에는 주로 Ni, Mn, Zn, 그리고 Cu 등이 포함되며 이들의 함량 및 조성을 변화시켜 투자율, 전자파 흡수 특성 및 대역을 목적에 맞게 조율한다. 기능성 충전제의 결정 크기와 미세구조 역시 중요한 요소이며 이를 위해 동일한 조성에서도 다양한 제조공정이 연구되어왔다. 전기방사는 정전기력을 이용하여 폴리머가 분산된 점성용액을 순간적으로 연신 시켜 나노 섬유를 얻는 기술이며, 필요한 장비의 구성이 간단하다는 장점을 갖는다. 근래 고분자 분산 용액을 방사하여 폴리머 나노 섬유 스캐폴드를 얻는 기존의 방식에서, 분산 용액에 금속 전구체를 포함시킨 뒤 금속이온을 포함한 고분자 나노 섬유를 얻고 이를 하소하여 휘발 성분을 제거하여 산화물, 황화물 등의 세라믹 나노 섬유를 제조, 응용하는 연구가 다수 이루어지고 있다[6-8]. 나노 섬유는 나노 입자 특유의 크기 효과(size effect)를 누릴 수 있을 만큼 작으면서도 1차원 구조에 의해 축 방향으로 우수한 전하 캐리어 수송 능력을 갖기 때문에[9,10], 자성 전자파 흡수체의 미세구조로 적합한 성능을 나타낼 수 있을 것으로 기대된다. 적절한 전기방사 환경에서 금속 이온을 포함한 고분자 나노 섬유를 수득하더라도, 하소 공정을 통해 잔류 휘발성 용매와 기지 고분자를 제거하는 동안 미세구조가 깨어져 설계한대로의 나노 섬유를 얻지 못할 수 있으므로 적절한 열처리 조건의 도출 또한 중요하다.

이 연구에서는 적절한 용매와 니켈, 아연, 철 등의 금속 염을 활용하여 제조된 전구체 용액을 전기 방사하고, 이를 하소하여 as-spun 나노 섬유가 $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 스

피넬 페라이트 결정상을 갖는지 확인하였다. 최적의 열처리 공정 조건을 확립하고자, 열처리 과정에서 시료를 채취하여 온도 구간별 미세조직과 화학조성, 결정성 변화를 분석하였다.

2. 실험 방법

Ni, Zn, 그리고 Fe 이온을 포함한 나노 섬유의 제조는 전형적인 전기방사 장비를 이용하여 이루어졌으며, Fig. 1에 그 구성을 나타냈다. 전기방사 용액의 제조를 위하여, Polyvinyl pyrrolidone(PVP, M.W. 1,300,000, Alfa aesar Co., US), N, N-dimethylformamide(DMF, EP, Daejung chemicals, Korea), $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (EP, Samchun chemicals, Korea), $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (EP, Daejung chemicals, Korea), 그리고 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (GR, Kanto chemical, Japan)가 사용되었다. 먼저, 10 wt% PVP/DMF 솔루션을 만들기 위해 비커에 DMF 90 g, PVP 10 g을 투입하고, 자력 교반계를 이용하여 4시간 상온 교반하였다. 충분히 교반되어 용액이 투명해지고, 육안으로 잔류 부유물이 관측되지 않게 된 이후 화학 양론비에 따라 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} : \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} : \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} = 1.5 \text{ mmol} : 1.5 \text{ mmol} : 6 \text{ mmol}$ 로 총 9 mmol의 금속 염을 투입하였다. 이후 2시간 자력 교반계에서 혼합하여 전구체 용액을 제조한 뒤, 제조된 용액을 폴리프로필렌 시린지에 장입하여 전극간 거리 20 cm, 인가전압 22.5 kV, 23 게이지 캐필러리와 평면형 알루미늄 포일 콜렉터 환경에서 전기 방사하였다. 용액 이송은 0.2 ml/h의 유속으로 펌프를 이용하여 이루어졌다. 환경변수 통제를 위해 전기방사는 25°C 전후의 온도와 40% 미만의 상대습도에서 진행되었다. 전기방사 이후 포집된 나노 섬유는 콜렉터에서 분리, 80°C로 가열된 드라이오븐에서 2시간 건조하

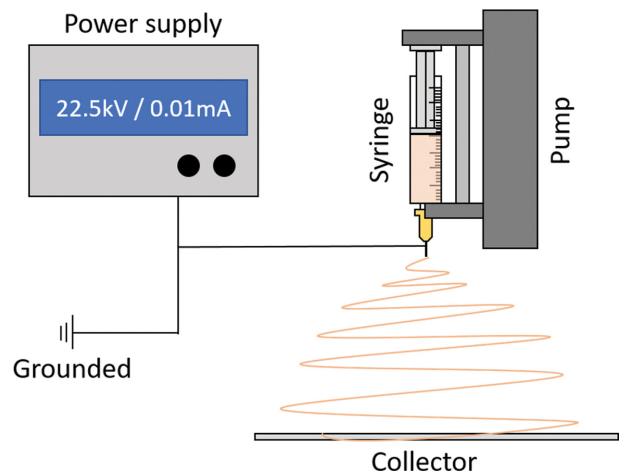


Fig. 1. Scheme of the electrospinning equipment component.

였다. 이후 하소를 위해 튜브로를 이용하여 일반 대기 하에서 2.5°C/min의 승온 속도로 650°C까지 가열하였으며 100°C, 200°C, 300°C, 400°C, 500°C, 650°C 마다 도가니에서 일정량의 시료를 채취하여 각 분석이 시행되었다. 건조 이전 단계의 시료와 열중량분석기(TGA-DTA, STA 409, NETZSCH, Germany)를 이용하여 열 중량 분석(Thermogravimetric Analysis) 및 시차 열 분석(Differential Thermal Analysis)을 수행하였다. 이후 하소 공정 진행 단계별 나노 섬유 구조 및 직경 변화, 화학조성 변화를 확인하기 위하여 field-emission scanning microscope(FE-SEM, Inspect F, FEI Co., USA)와 액세서리를 이용하여 이미지 분석 및 energy dispersive spectroscopy(EDS)를 함께 수행하였다. 이후 X-ray diffractometer(XRD, D8, Bruker Co., USA)를 이용하여 결정성 변화를 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

포집 및 분리된 샘플의 열 중량 분석 결과가 Fig. 2에 도시 되어있다. 열 중량 및 시차 열분석은 20°C에서 800°C까지 일반대기 가스를 사용하여 5°C/min의 승온 속도로 수행되었다. 가열 중 주목할 만한 열반응이 시작 되는 데이터 포인트는 대략 100°C, 210°C, 250°C, 340°C 이후 구간으로 확인된다. 100°C 구간의 경우 흡열반응이며 중량 손실은 약 6 wt%로, 나노 섬유 스캐폴드의 특성상 흡착되기 쉬운 공기중 수분과 잔류 용매가 증발하며 발생하는 반응으로 판단할 수 있다. 210°C 전후로 발생하는 열 반응은 전반적으로 발열반응이나 부분적인 흡열반응을 수반하는데, 이는 고온 하에서 지속적인 열

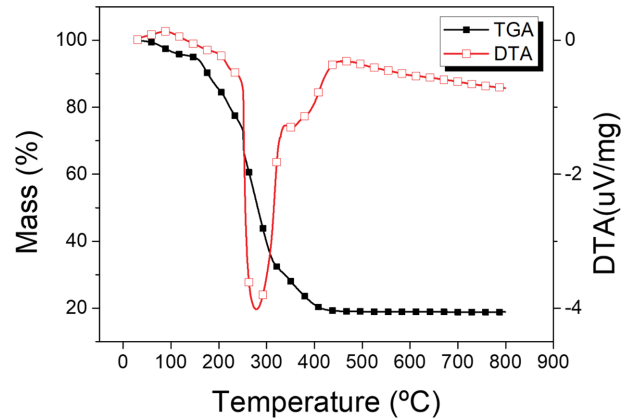


Fig. 2. TGA and DTA curve of electrospun nanofibers.

분해로 전체 중량이 감소하나 210°C 인근에서 PVP가 유리화 하며 일시적으로 흡열반응을 압도하는 것으로 이해할 수 있다. 이 구간에서의 중량 손실은 약 20 wt%이다. 이후 250°C에서 급격한 중량 감소와 동시에 큰 발열 반응이 발생하는데, 이는 샘플이 발화하여 연소하면서 내는 급격한 발열 반응임을 알 수 있다. 실제로 해당 온도 구간에서 육안으로 연소 반응을 관측할 수 있다. 이후 340°C까지의 구간에서 40 wt%에 달하는 질량 손실이 발생한다. 340°C부터 400°C 이후까지 꾸준히 15% 가량의 질량 감소를 수반하는 발열반응이 발생하는데, 이는 잔류 카본 블랙과 무기 성분의 산화, 결정화에서 발생하는 것으로 판단된다. 하소 과정에서의 질량 손실 분은 전체 무게의 81% 정도로 방사 직후 대비 19 wt% 정도만이 $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 나노섬유로 수득 된다.

Figure 3과 Fig. 4에는 각 온도에서 채취된 샘플의 저 배율 및 고 배율 FE-SEM 이미지를 보여주고 있다.

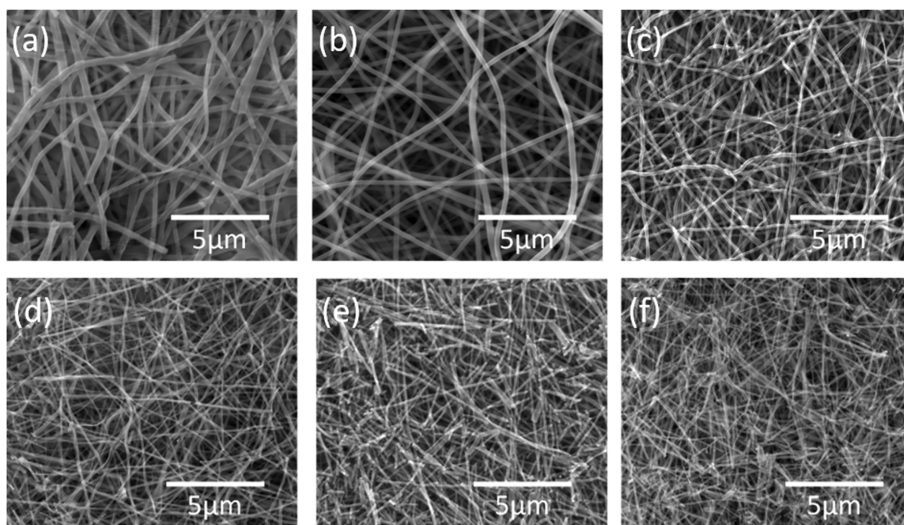


Fig. 3. Low magnification FE-SEM images of electrospun nanofibers calcined at various temperatures: (a) 100°C, (b) 200°C, (c) 300°C, (d) 400°C, (e) 500°C, and (f) 650°C.

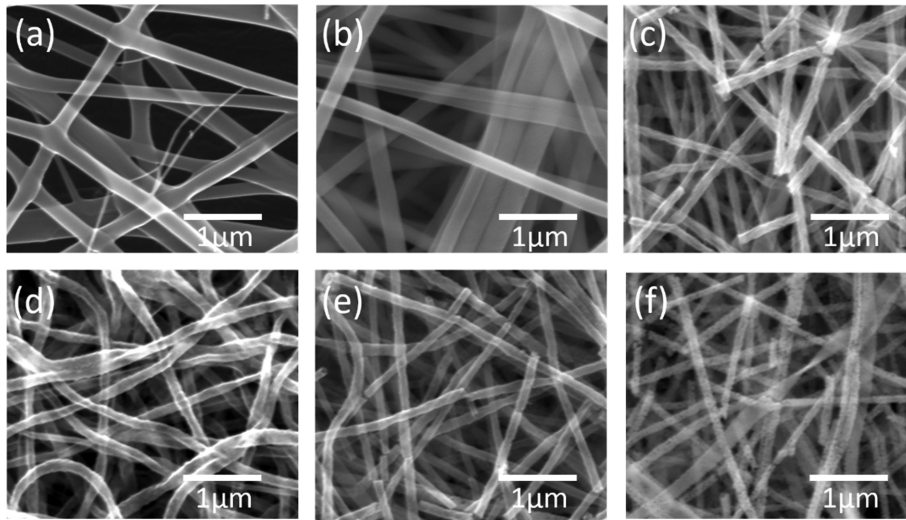


Fig. 4. High magnification FE-SEM images of electrospun nanofibers calcined at various temperatures: (a) 100°C, (b) 200°C, (c) 300°C, (d) 400°C, (e) 500°C, and (f) 650°C.

Figure 3에서 하소 과정 중 실시간으로 발생하는 나노 섬유 미세조직의 변화와 직경 변화를 관찰할 수 있다. 기지 고분자가 분해 및 휘발되면서 나노 섬유의 직경은 지속적으로 감소하며, 연소 구간인 200°C에서 300°C까지의 온도 구간에서 눈에 띄는 변화를 확인할 수 있다. 대부분의 함량을 차지하는 기지 고분자는 해당 구간에서부터 연소하기 시작하여 조직 전체에서 수축이 일어나고, 무기 성분으로 이루어진 잔류 조직의 중간중간 내부 응력에 의해 단절부가 발생하는 것을 관측할 수 있다. 이러한 경향은 열처리가 진행되어 온도가 높아질수록 심화된다. Figure 4의 고 배율 이미지에서 개별 섬유의 변화를 조금 더 자세히 관찰할 수 있다. 200°C까지 기지 고분자가 존재하므로 치밀하고 매끄러운 조직을 유지하던 나노 섬유는 연소과정을 거치면서 유기 성분의 이탈과 잔류 조직의 결정화로 인해 울퉁불퉁한 표면을 나타내는 것을 확인할 수 있다. 이후 점차 고온의 열처리 과정을 거치면서, 결정화가 진행되어 발생한 결정핵을 위주로 성장하게 되고 최종적으로 결정립 연속체의 형태를 갖게 되는 것을 알 수 있다. 내부 응력 및 결정화에 의해 점진적으로 섬유의 단절부와 결함은 증가하는 것을 확인할 수 있다.

Figure 5에 FE-SEM 이미지를 기반으로 하소 온도당 200개의 분석 point를 설정하여 측정된 나노 섬유의 평균 직경으로, 하소 온도에 따른 히스토그램으로 나타내었다. 이미지 육안 관찰 결과와 마찬가지로 점진적 평균 직경의 감소와 300°C에서 급격한 직경 감소를 확인할 수 있다.

Table 1에는 EDS를 이용하여 확인된 스펙트럼의 정량 분석 결과이다. 초기 압도적인 기지 고분자 함량에 의하여 탄소와 산소의 특성 X 선만이 확인되고, Ni, Zn, Fe

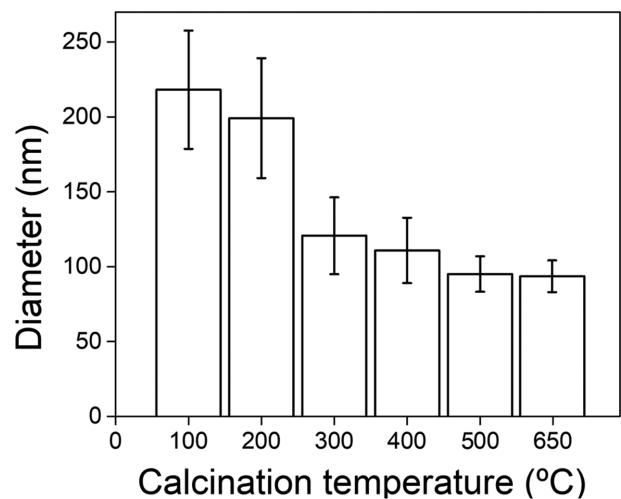


Fig. 5. The histogram of average diameters of NiZn ferrite nanofibers with calcination temperature.

Table 1
The atomic composition of nanofibers obtained from each calcination temperature

Element	Calcination temperature					
	100°C	200°C	300°C	400°C	500°C	650°C
C (at%)	60.58	59.42	22.23	12.14	3.36	
O (at%)	37.46	38.89	58.77	62.37	59.47	60.07
Fe (at%)	1.97	1.69	12.02	16.97	24.79	27.38
Ni (at%)			3.14	4.22	6.52	6.30
Zn (at%)			3.84	4.30	5.86	6.25

등의 무기 성분 함량이 거의 확인되지 않는 것을 알 수 있다. 열처리가 진행되어 유기 성분이 감소할수록 점차 무기물의 함량비가 드러나는데, 투입량대로 1:1:4의 원자 분율을 유지하면서 전체 함량 대비 분율이 증가하

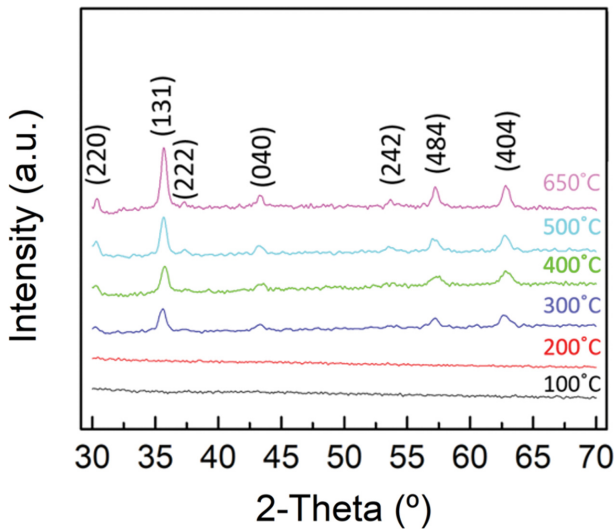


Fig. 6. X-ray diffraction patterns of NiZn ferrite nanofibers at various calcination temperatures.

다가 500°C 이후부터 완전히 무기성분만이 남는 것을 확인할 수 있다.

Figure 6에 도시된 X-선 회절 분석의 결과에서 샘플의 결정화 진행도를 확인할 수 있다. X-선 회절 분석은 전압 및 튜브 전류 40 kV, 40 mA 조건에서 발생시킨 Cu 타겟의 K- α_1 /K- α_2 ratio = 0.5, K- α 의 평균 파장($\lambda = 1.54184$ nm)을 광원으로 하여 30°에서 70°까지 측정하였다. 2 theta 법을 적용하여 1 step/sec 및 0.05°/step 조건에서 패턴을 확인하였다. 각 열처리 온도에서 얻어진 피크는 joint committee on powder diffraction standards (JCPDS 52-0278)를 이용하여 동정하였다. 300°C에서부터 스피넬 결정구조의 피크가 관찰되었으며, 온도가 증가할수록 피크의 폭이 좁아지고 세기가 증가하는 것을 통해 결정화도가 증가함을 알 수 있다. 분석 결과는 유의한 피크가 존재하지 않는 공정 직후의 비정질 회절 패턴에서, 기지 고분자의 급격한 감량 이후 산화물 패턴이 나타나는 전형적인 전기방사 나노섬유의 하소공정 결과와 같이 나타난다. 이 때, 비정질 탄화물의 XRD 피크는 확인되지 않는다[11,12]. 300°C에서 650°C까지 얻어진 XRD pattern의 피크는 모두 스피넬 결정구조를 갖는 Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ 페라이트의 (220), (131), (040), (151), (404) 면으로 분석되었고, 스피넬 결정상 이외의 다른 제 2상은 관찰되지 않았다. 최대 피크 강도를 갖는 세 개의 결정면 (131), (151), (404)에 대한 회절 강도와 Scherrer formula($D = (0.94 \cdot \lambda) / (B \cdot \cos\theta)$)를 이용하여 결정립 크기를 계산하였다[13]. 해당 식에서 D는 결정립 크기, λ 는 입사된 Cu K- α 의 평균 파장(1.54184 nm), B는 각 결정면 피크에서의 반치전폭(Full width half maximum, FWHM)을 의미한다. 각 열처리 온도에서 세 개 회절면으로부터 계산된 평균 결정립 크기는 300°C에서 12.34

nm, 400°C에서 11.43 nm, 500°C에서 13.25 nm, 그리고 650°C에서 16.17 nm로 열처리 온도가 상승할수록 결정립 크기도 함께 증가하는 경향을 확인하였다.

4. 결 론

전자기와 차폐용 기능성 도료의 충전제로 페라이트 나노 분말을 사용시 목적에 적합한 차폐 성능과 대역에 알맞도록 조절하는 데에는 화학적 조성만이 아니라 미세조직의 형태나 결정의 평균 크기, 결함도 영향을 준다. 이에 전기방사를 통한 나노섬유의 1차원적 구조가 전자기와 차폐로 활용가능성 매우 크며, Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ 스피넬 페라이트 나노 섬유를 얻기 위해 열처리 조건을 제어하여, as-spun 나노 섬유를 결정화하였다. Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ 스피넬 페라이트 나노 섬유로 결정화를 위한 최적의 온도 구간을 도출하고자, TGA 및 DTA분석을 수행하여 250°C 전후에서는 고분자기지가 급격히 감소함을 확인할 수 있었다. 또한 650°C까지 온도를 승온하여 XRD분석을 수행하였고, 300°C부터 650°C까지의 XRD pattern 으로부터 스피넬 결정구조를 갖는 Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ 페라이트의 (220), (131), (040), (151), (404) 면에 의한 피크를 관찰하였다. 또한 EDS 분석을 통해 잔류 탄소량이 거의 감소되는 것은 500°C부터이고, 열처리 온도가 650°C까지 증가함에 따라 결정립의 성장 및 결정화도의 증가를 확인하였다. 열처리 온도변화에 따라 나노 섬유 평균 직경 및 결정립의 크기를 제어할 수 있으며, 전자기와 차폐를 위해 다양한 평균 직경을 갖는 Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ 페라이트 나노섬유를 제조할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 국토교통부 건설기술연구사업(과제번호: 20SCIP-B146646-03)의 연구비 지원에 의해 수행되었습니다.

References

- [1] Y. Kotsuka, *Electromagnetic Wave Absorbers: Detailed Theories and Applications* (John Wiley & Sons, New Jersey, 2019) p. 8.
- [2] T. Zhao, C. Hou, H. Zhang, R. Zhu, S. She, J. Wang, T. Li, Z. Liu and B. Wei, "Electromagnetic wave absorbing properties of amorphous carbon nanotubes", *Sci. Rep.* 4 (2014) 5619.
- [3] J. Li, Y. Xie, W. Lu and T.-W. Chou, "Flexible electromagnetic wave absorbing composite based on 3D rGO-

- CNT-Fe₃O₄ ternary films”, *Carbon*. 129 (2018) 76.
- [4] X. Chen, Z. Jia, A. Feng, B. Wang, X. Tong, C. Zhang and G. Wu, “Hierarchical Fe₃O₄@carbon@MnO₂ hybrid for electromagnetic wave absorber”, *J. Colloid Interface Sci.* 553 (2019) 465.
- [5] J.-E. Yoo and Y.-M. Kang, “Electromagnetic wave absorbing properties of Ni-Zn ferrite powder-epoxy composites in GHz range”, *J. Magn. Magn. Mater.* 513 (2020) 167075.
- [6] C.-G. Lee, K.-H. Na, W.-T. Kim, D.-C. Park, W.-H. Yang and W.-Y. Choi, “TiO₂/ZnO nanofibers prepared by electrospinning and their photocatalytic degradation of methylene blue compared with TiO₂ nanofibers”, *Appl. Sci.* 9 (2019) 3404.
- [7] Y. Zhang, “Fabrication and characterization of electrospun cadmium sulfide-poly (aryl ether ketone) hybrid nanofibers”, *J. Mater. Sci. Electron.* 31 (2020) 9475.
- [8] N. Ghasemi, H. Ziyadi, M. Baghali and A. Heydari, “Iron tungstate ceramic nanofibres fabricated using the electrospinning method”, *Bull. Mater. Sci.* 43 (2020) 1.
- [9] K. Mukherjee, T.-H. Teng, R. Jose and S. Ramakrishna, “Electron transport in electrospun TiO₂ nanofiber dye-sensitized solar cells”, *Appl. Phys. Lett.* 95 (2009) 12101.
- [10] H. Wu, L. Hu, M.W. Rowell, D. Kong, J.J. Cha, J.R. McDonough, J. Zhu, Y. Yang, M.D. McGehee and Y. Cui, “Electrospun metal nanofiber webs as high-performance transparent electrode”, *Nano Lett.* 10 (2010) 4242.
- [11] S. Chuangchote, J. Jitputti, T. Sagawa and S. Yoshikawa, “Photocatalytic activity for hydrogen evolution of electrospun TiO₂ nanofibers”, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 1 (2009) 1140.
- [12] Y.-W. Ju, J.-H. Park, H.-R. Jung, S.-J. Cho and W.-J. Lee, “Fabrication and characterization of cobalt ferrite (CoFe₂O₄) nanofibers by electrospinning”, *Mater. Sci. Eng., B.* 147 (2008) 7.
- [13] M. George, S. Nair, A.-M. John, P. Joy and M. Anantharaman, “Structural, magnetic and electrical properties of the sol-gel prepared Li_{0.5}Fe_{2.5}O₄ fine particles”, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 39 (2006) 900.