

有序性之奈米複合纖維材料:合成與特性研究

張博學¹ 張樹峰¹ 賴傳威¹ 陳邦旭¹ 彭政雄^{1*}

1: 明新科技大學化學工程與材料科技系 地址: 30401 新竹縣新豐鄉新興路 1 號

摘要

本研究藉由共沉澱水熱法合成 Co-Al 層狀雙氫氧化合物搭配靜電紡絲技術製備具順向性之層狀雙氫氧化合物/聚乙烯醇(LDHs/PVA)奈米纖維材料。本實驗將聚乙烯醇(Polyvinyl Alcohol, PVA)與 Co-Al 層狀雙氫氧化合物(Co-Al Layered Double Hydroxids, LDHs)均勻混合成溶液中, 藉由自製雙電極鋁片, 利用其電場控制紡絲纖維的收集具有定向排列。主要探討無序排列性與有序排列性纖維對於形貌與分布於纖維表面 Co-Al LDHs 之結構與特性。實驗中利用硝酸鈷 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 與硝酸鋁 $(\text{Al}(\text{NO}_3)_3)$ 生成 Co-Al LDHs 粉末, 再將其分別以 4 wt%、8 wt%、16 wt% 摻入 PVA 10 wt% 高分子溶液並充分攪拌, 配置完成前驅物, 並進行靜電紡絲。實驗藉由 X 光繞射儀(XRD)檢測晶體結構、掃描式電子顯微鏡(SEM)觀測纖維排列趨勢及成長於纖維上 LDHs 表面形貌, 熱重分析儀(TGA)檢測樣品之熱穩定性、最後利用傅里葉轉換紅外光譜(FTIR)檢測樣品於不同含量混摻前後其性質之改變。研究中經由 SEM 的觀察發現摻入 PVA 之 Co-Al LDHs 16 wt%, 以靜電紡絲後所呈現定向性串珠狀纖維結構; 由此現象研判 Co-Al LDHs 均勻分散於高分子溶液中透過紡絲技術使團聚之 Co-Al LDHs 可均勻的分佈於纖維中藉此大幅提升 Co-Al LDHs 比表面積, 未來可充分運用此特性應用於相關之氣敏材料, 藉此改善氣體感測器用於工廠設備之安全監控、危害環境之環境檢測、室內外空氣品質、電子醫療照顧等等, 並探討其發展之可行性及潛力。

關鍵字: 聚乙烯醇、靜電紡絲、層狀雙氫氧化合物、有序排列性

Preparation of orientation Co-Al LDHs nanofiber: synthesis and characterization

Po-hsueh Chang^{1*} Shu-feng Zhang¹ Chuan-wei Lai¹ Pang-Shiu Chen¹ Cheng-Hsiung Peng¹

¹ : Department of Applied Material Science and Technology, Minghsin University of Science and Technology, No.1, Xinxing Rd., Xinfeng Hsinchu 30401, Taiwan (R.O.C)

Abstract

This study prepared a layered double hydroxide/polyvinyl alcohol (LDHs/PVA) nanofiber material with a forward orientation by coprecipitation hydrothermal synthesis of Co-Al layered double hydroxide and electrospinning technique. In this experiment, (Polyvinyl Alcohol, PVA) and (Ca-Al Layered Double Hydroxids, LDHs) were uniformly mixed into a solution, and self-made two-electrode aluminum sheets controlled the electric field. The collection of spun fibers has an oriented arrangement. This paper mainly discusses the structure and characteristics of disordered and ordered fibers on the morphology and distribution of Co-Al LDHs on the fiber surface. In the experiment, Co-Al LDHs powder was formed by using cobalt nitrate $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ and aluminum nitrate $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, and then blended into PVA 10 wt% with 4 wt%、8 wt%、16 wt%, respectively. The molecular solution was thoroughly stirred, the precursor was configured, and electrospinning was performed. The experiment was carried out by X-ray diffraction (XRD) to detect the crystal structure, scanning electron microscope (SEM) to observe the fiber alignment trend and the surface morphology of the LDHs grown on the fiber. The thermogravimetric analyzer (TGA) was used to detect the thermal stability of the sample. Finally, Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) was used to detect the change of the properties of the samples before and after mixing. However, SEM observed that 16 wt% of Co-Al LDHs doped with PVA exhibited a directional beaded fiber structure after electrospinning. From this phenomenon, Co-Al LDHs were uniformly dispersed in a polymer solution.

The Co-Al LDHs agglomerated by the spinning technique can be uniformly distributed in the fibers

* 通訊作者：彭政雄 地址：30401 新竹縣新豐鄉新興路 1 號 Tel：(03)5593142 轉 2119
E-mail：chpeng@must.edu.tw

to increase the specific surface area of Co-Al LDHs significantly. This property can be fully utilized in the future. It is applied to related gas-sensitive materials to improve the safety monitoring of gas sensors for industrial equipment, environmental testing for environmental hazards, indoor and outdoor air quality, electronic medical care, etc., and to explore the feasibility and potential of its development.

Keywords : Polyvinyl Alcohol, Electrospinning, Layered Double Hydroxide, Orderly alignment

一、前言

由於奈米科技日益蓬勃發展，眾多領域也開始運用奈米材料去發展出多元化的產品。其中層狀雙氫氧化合物(Layered Double Hydroxides, LDHs)優點較為突出，LDHs是由帶正電荷之金屬陽離子及氫氧化物構成其基本架構，為了達到電荷平衡其層間區域中需插入水分子及帶負電之陰離子，且 LDHs 可經由調控層間陰離子、層板化學組成以及粒徑大小，具有良好穩定性、高生物相容性及高生物降解性，可作為優良功能性之奈米添加物，且常用來當作奈米高分子複合材料之無機層材料。此外，高分子纖維化的技術可經由不同的方法製備而成，如拉伸(Drawing)、自組裝(Self-Assembly)、相分離(Phase Separation)、模板合成法(Template Synthesis)以及靜電紡絲(Electrospinning)，透過纖維化的處理使其纖維達到微觀結構甚至是奈米級的結構，奈米纖維其特色具備高比表面積、微孔化結構、高孔隙率、質量輕及材料多元化等；而靜電紡絲技術之優點在於其製程簡便以及高通用性，只需通以高壓電施加於積累的液滴，即可將高分子纖維收集到接地好的收集器上。

有鑒於此，可將不同材料摻入前驅液中，如金屬材料、陶瓷材料以及生物材料等，從而製造出多功能性纖維，使纖維附加價值能夠有效提升。

複合材料(Composite)是用不同的材料結合來互相截長補短，以此提升或改變材料性質，藉此獲得更佳良好的材料，本研究為了追求高效能性奈米纖維複合材料，藉由靜電紡絲之技術；其優點如前述所說製程簡單及通用性廣泛，能輕易的製備出奈米複合材料，將 PVA 溶於溶劑配置成高分子溶液再摻入層狀雙氫氧化合物，此材料其結構特性除了能替

換層間之陰離子，亦可進行吸附功能及煅燒後之記憶效應等特性。為了讓 LDHs 能夠均勻的分佈於纖維上，本研究將不同含量 LDHs 混入配置好的 PVA 高分子溶液，且均勻的分散於溶液中將其紡出，另外進行紡絲過程也利用電場的控制，影響紡絲纖維之排列，探討能否使其充分運用 LDHs 可吸附之面積，不會因團聚現象而大大的限制 LDHs 之吸附效果，以及 LDHs 與 PVA 溶液混合後有何改變。

二、實驗介紹

(一) 實驗流程圖

1. 合成LDHs奈米層狀雙氫氧化合物

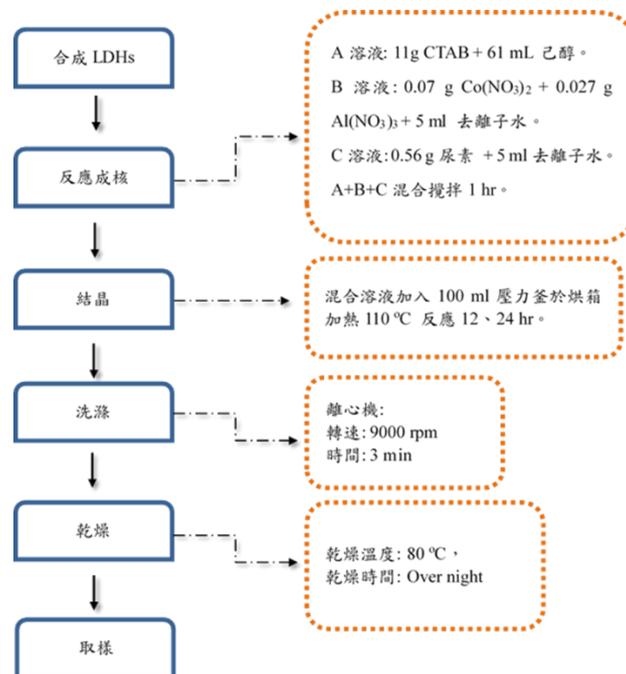


圖2.1 實驗流程圖(LDHs合成)

2. 製備LDHs/PVA複合奈米纖維

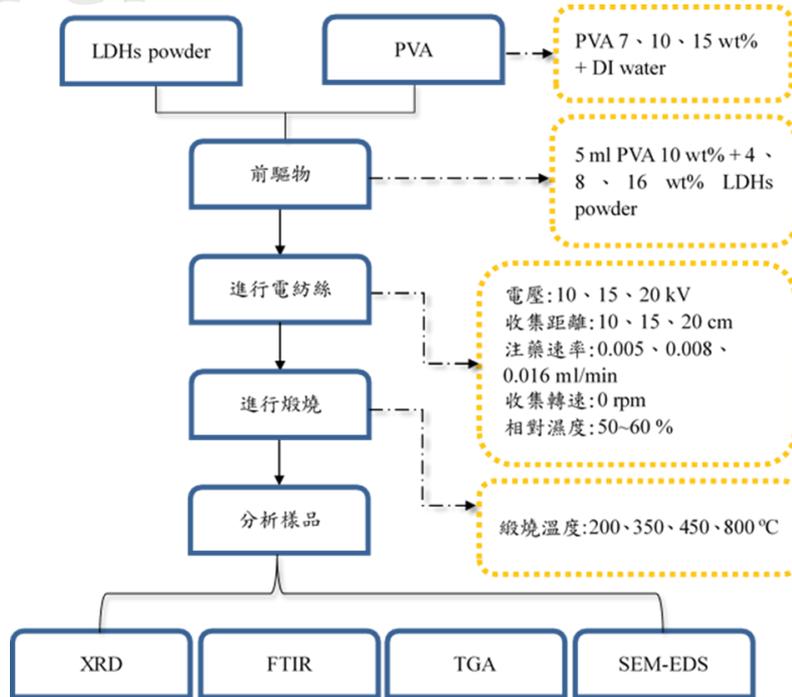


圖2.2 實驗流程圖(LDHs/PVA纖維)

3. 實驗參數與代號說明

表2.1、不同電紡絲參數之樣品編號

電紡絲參數編號	PVA 濃度(A) (wt%)	電壓(V) (kV)	注射速率(R) (ml/min)	注射距離(M) (cm)
A1	7	15	0.008	15
A2	10			
A3	15			
V1	10	10	0.008	15
V2		20		
R1	10	20	0.005	15
R2			0.016	
M1	10	20	0.008	10
M2				20

表2.2、不同Co-Al LDHs反應時間之樣品編號

LDHs powder (L)	反應溫度(°C)	反應時間(hr)	煅燒溫度(°C)	
L1	110	12	C350	C450
L2	110	24	C350	C450

表2.3、不同LDHs/PVA纖維之樣品編號

電紡絲參數	樣品編號	反應時間 (hr)	LDH (wt%)	導體間距 (cm)	碳化溫度 (°C)			
					C350	C450	C200	C800
A2	P111-A2	12	4	1	C350	C450		
	P121-A2	12	8	1	C350	C450		
	P131-A2	12	16	1	C200	C350	C450	C800
	P112-A2	12	4	2	-			
	P113-A2	12	4	3	-			

三、結果與討論

(一) 以PVA製備不同奈米纖維

1. 微觀攝影機觀察泰勒錐型態

研究中將調配好的聚乙烯醇溶液，以操作電壓20 kV，注射速率0.008 ml/min，工作距離為20 cm 進行實驗，而溶液濃度分別以7、10以及15 wt%比較討論，實驗結果以微觀攝影機觀察並拍攝。由圖3.1得知PVA溶液濃度過低，而表面張力不夠無法維持其形成圓錐狀；濃度太高時，則無法輕易突破表面張力，當 PVA濃度10 wt%液滴較穩定且形態呈現錐噴流模態，後續實驗均以此濃度作為紡絲溶液。

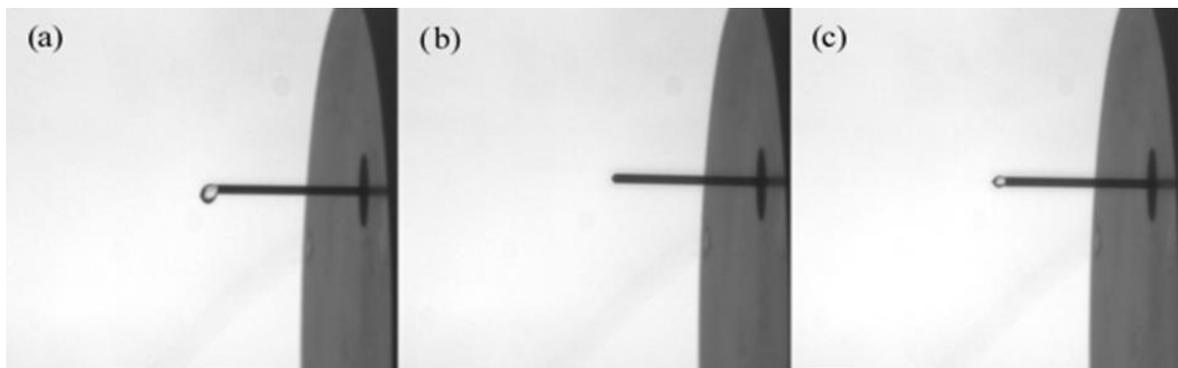


圖 3.1(a) 7 wt%，樣品編號 A1; (b) 10 wt%，樣品編號 A2; (c) 15 wt%，樣品編號 A3

以不同電壓10、15以及20 kV比較討論，其餘參數以相同濃度10 wt%，注藥速率0.008 ml/min，工作距離為15cm 進行實驗。由圖3.2得知，隨著電壓的提升至20 kV，液滴型態從滴落模態漸漸轉變為推噴流模態，研判電壓太低影響著泰勒錐形成及維持其型態，故相同溶液下其電壓之調整應與注藥速率與工作距離作搭配。

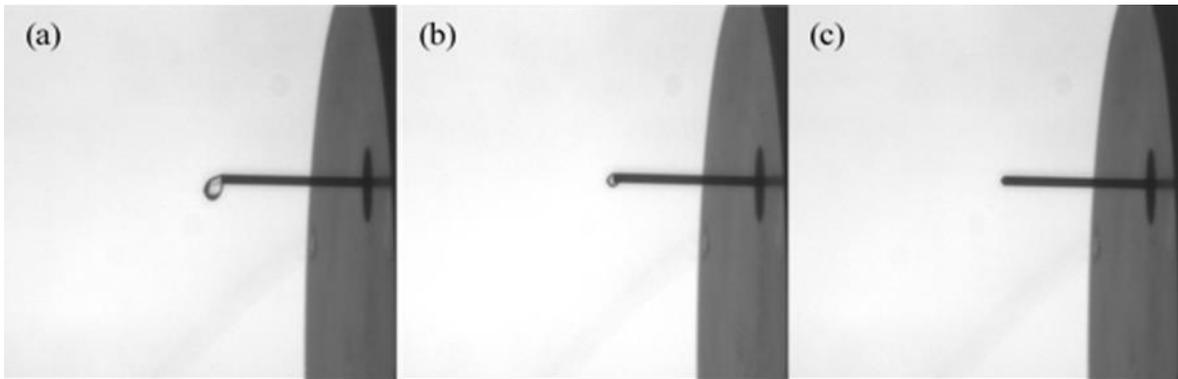


圖 3.2 (a) 10 kV，樣品編號 V1; (b) 15 kV，樣品編號 V2; (c) 20 kV，樣品編號 A2

若以不同注藥速率 0.005、0.008 以及 0.016 ml/min 比較討論，其餘參數以相同濃度 10 wt%，電壓 20 kV，工作距離為 15cm 進行實驗。由圖 3.3 得知，注藥速率太高，會導致供過於求的情況，反之太低則導致供不應求的情形，故溶液流量的控制需和電壓搭配，才可穩定射流並維持其錐噴流型態。

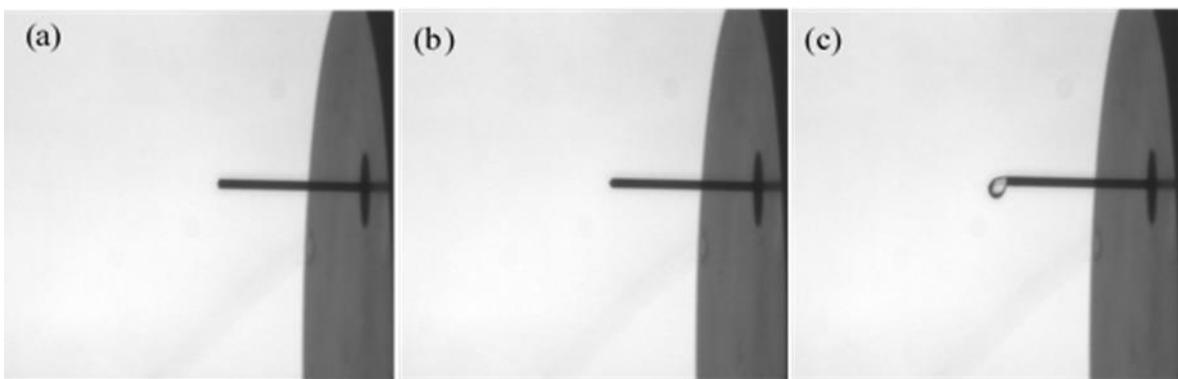


圖 3.3(a) 0.005 ml/min，樣品編號 R1; (b) 0.008 ml/min，樣品編號 A2; (c) 0.016 ml/min，樣品編號 R2

以不同工作距離 10、15 及 20 cm 比較討論，其餘參數以相同濃度 10 wt%，電壓 20 kV，注藥速率為 0.008 ml/min 進行實驗。如圖 3.4 所示，當工作距離 10 cm 時，針尖液

滴所受到電場強度能夠提高，以至於加速射流到收集器上，但距離太近溶液表面張力不足支撐形成錐噴流模態。當工作距離 15 cm 時，所受到電場強度與其他參數達成一定平衡，故而能形成錐噴流模態。當工作距離 20 cm 時，針尖液滴反而遠離電場之影響，靜電力拉伸作用相對減弱，從而導致溶液逐漸累積，無法突破表面張力。

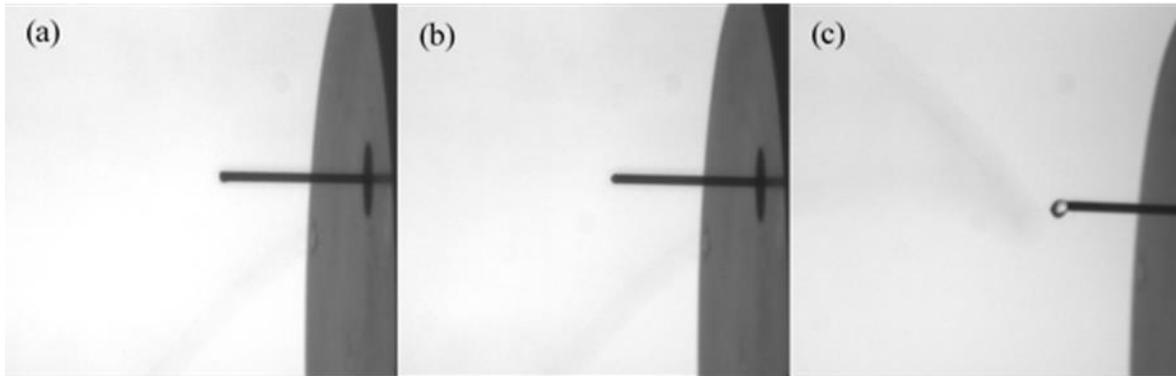


圖 3.4(a) 10 cm，樣品編號 M1; (b) 15 cm，樣品編號 A2; (c) 20 cm，樣品編號 M2

2. 製備順向纖維之排列

本研究於收集器上加裝兩個電極當作收集端，使纖維靠近時，則受到靜電力的影響，由於纖維被庫倫力向及凡德瓦力影響，以至於纖維最終以垂直於電極方向排列，經由圖3.5得知，藉由電場可有效改變紡絲纖維的排列，不同電壓也會影響纖維排列趨勢，雖然圖(b)以15 kV來看是較為明顯，但纖維型態較不均一且又彎曲，而圖(c)以20 kV比較雖然纖維排列趨勢下降，卻改善了纖維型態，還保有一定的排列趨勢，故而採用此一參數以不同電極間距來比較其纖維排列趨勢所受到電場影響之大小，分別以1 cm、2 cm及3 cm作為比較，皆有摻入4 wt% LDHs。如圖3.6所示，當電極間距為1 cm時，發現纖維排列最為均一及整齊，所受到電場牽引力最大。當電極間距為2 cm時，雖然纖維排列還是具有一定方向性，但排列趨勢稍微下降，且少量顯現其他纖維之排列方向，當電極間距為3 cm時，纖維排列趨勢相較其他所受到電場牽引力最小，纖維趨顯現出較多其他方向之排列纖維。由上述結果，研判電極間距會隨著距離越近，從而導致纖維所收到電場之牽引力越大，故而圖(a)最為明顯之纖維排列方向。

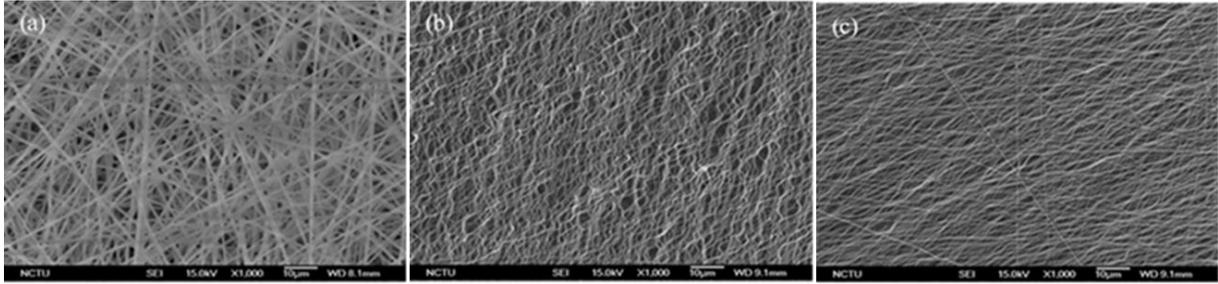


圖3.5 SEM PVA 10 wt% (a)15 kV，無電極; (b)15 kV，加電極; (c)20 kV，加電極

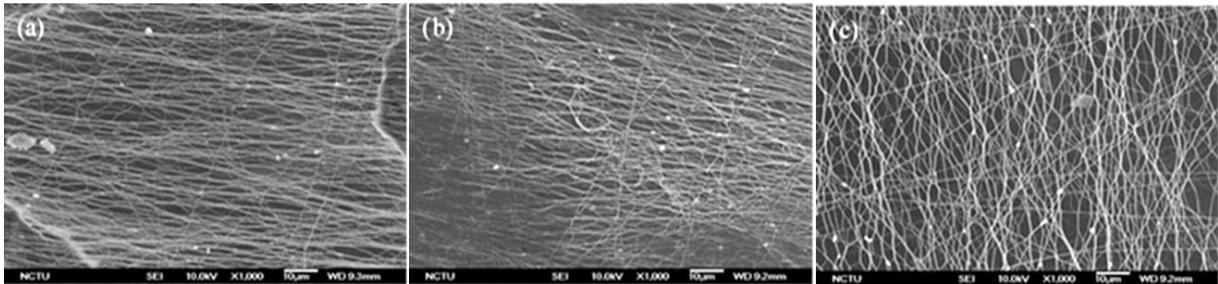


圖3.6 SEM PVA-LDH 4 wt%，固定電壓20 kV，(a) 1 cm; (b) 2 cm; (c) 3 cm

3. PVA纖維不同濃度及煅燒溫度之結構與特性分析

由 PVA 10 wt% 以不同煅燒溫度 350 °C 和 450 °C，透過 XRD 分析比較其結構特性，PVA 10 wt% 煅燒前顯示約 $2\theta=19^\circ$ 峰值最高，此一半高寬屬於寬峰，故而 PVA 為非晶材料，將 PVA 10 wt% 經由煅燒 350 °C 和 450 °C 煅燒後皆為非晶峰，發現半高寬改變，研判 PVA 煅燒後開始裂解，最後只剩下碳如圖 3.7 所示。圖 3.8 為不同濃度 7、10、15 wt% PVA 之熱重損失比較，由圖中得知，三個樣品皆經由 200 °C 過後開始裂解，使重量開始下降，而 7 wt% 於 425 °C 損失重量急劇下降至 430 °C 持平; 10 wt% 於 470 °C 損失重量急劇下降至 480 °C 持平; 15 wt% 於 486 °C 損失重量急劇下降至 495 °C 持平，此一結果發現除了隨著濃度越高，需要越高溫度才能夠使其裂解完，且最終剩餘重量也越高。圖 3.9 為 PVA 10 wt% 以不同煅燒溫度 350 °C 和 450 °C 比較，由下圖得知，PVA 官能基有 C-O、C-C、C=O、C-H、O-H 而吸收峰分別為 1095、1255、1733、2940、3367 cm^{-1} ，經由 350 °C 煅燒後發現剩餘官能基 C-O 和 C-H，且吸收峰皆因裂解而減弱，然而 2330、2359 cm^{-1} 較強吸收峰，研判此吸收峰為二氧化碳，煅燒溫度為 450 °C 後，C-O 官能基

移至 1066 cm^{-1} 而 1384 cm^{-1} 位置吸收峰增強，吸收峰 2345 cm^{-1} 與 2371 cm^{-1} 反而減弱，由此研判部分二氧化碳跑去 C-O，從而導致此吸收峰變強。

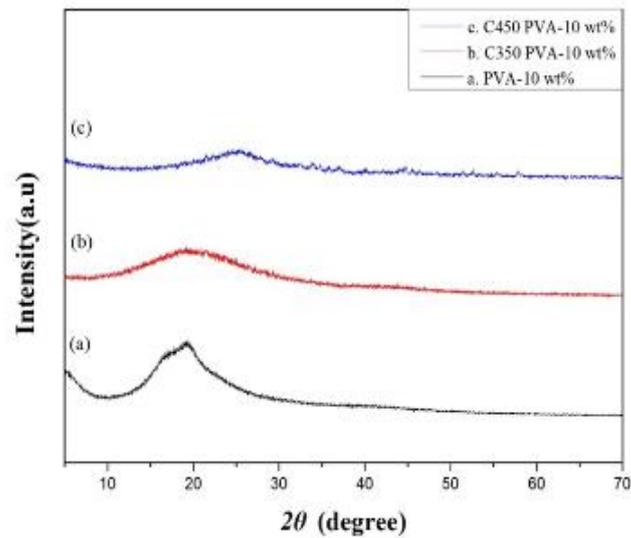


圖 3.7、PVA 於不同煅燒溫度之 XRD 圖

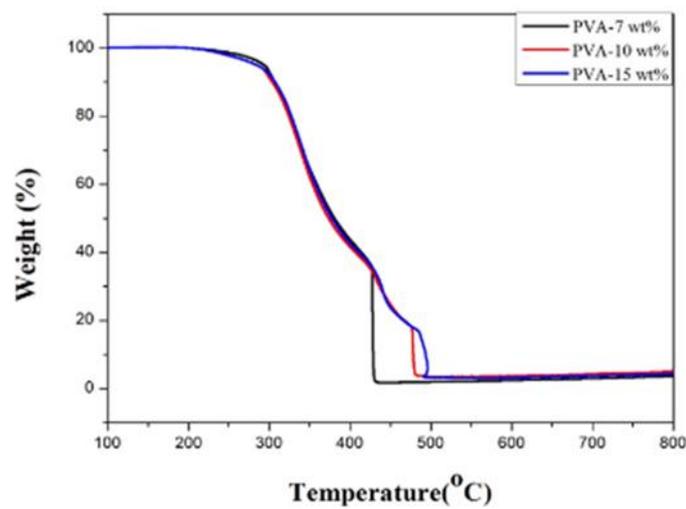


圖 3.8、PVA 於不同濃度之 TGA 圖

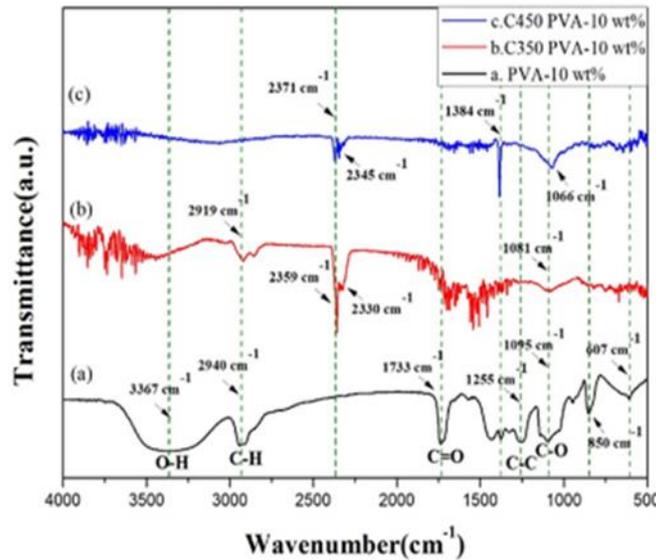


圖 3.9、PVA 於不同煅燒溫度之 FTIR 圖

(二) 以水熱法合成 Co-Al LDHs

1. 不同 LDHs 反應時間之結構分析

對圖 4.10 為合成 LDHs 不同反應時間 12 hr 和 24 hr 比較其結構，經由 XRD 分析得知，LDHs-12hr 其繞射峰位置為 $2\theta = 11.62^\circ$ 、 23.22° 、 34.66° 、 36.96° 、 39.44° ；則 LDHs-24 hr 為 11.66° 、 23.44° 、 34.68° 、 36.88° 、 39.81° ，兩者其晶面位置分別皆為 (003)、(006)、(012)、(104)、(015)，此一結果說明，經由分析結果可除了證實成功合成出 LDHs 亦說明較長之反應時間其具有較強結晶性。

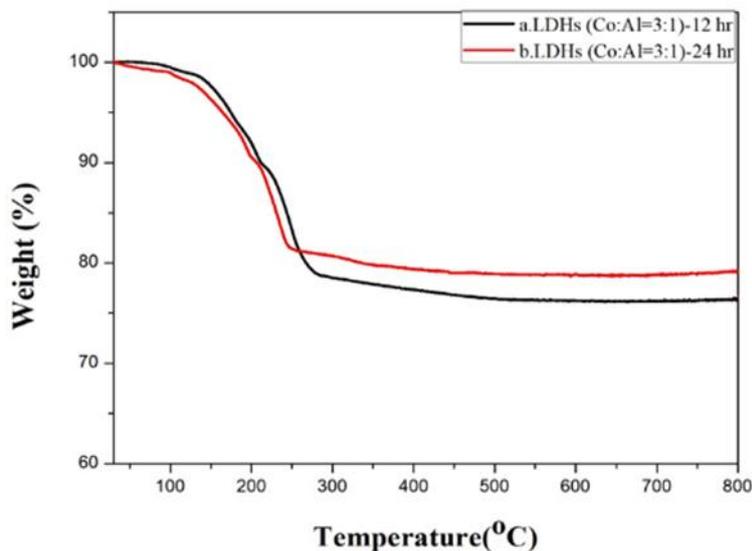


圖 4.10、LDHs 於不同反應時間之 XRD 圖

2. 不同LDHs反應時間及煅燒溫度之特性分析

圖 3.12 以 FTIR 分析不同反應時間之 LDHs，分析 12 hr 及 24 hr 後皆顯現 C-O、O-H 之官能基以及 NO_3^- 層間陰離子，而 1360 cm^{-1} 、 2359 cm^{-1} 、 3446 cm^{-1} 為 12 hr 之特徵吸收峰；24 hr 特徵吸收峰位置為 1361 cm^{-1} 、 2360 cm^{-1} 、 3446 cm^{-1} ，此一實驗結果得知，即使改變合成反應時間也不影響其性質之改變。將 LDHs-12 hr 與 24 hr 以不同煅燒溫度分析其材料特性改變，如圖 3.13 及圖 3.14 所示，當 350°C 和 450°C 煅燒後，研判 C-O 和 O-H 官能基以及 NO_3^- 因高溫而裂解，導致吸收峰減弱，甚至完全裂解而消失。而 LDHs-12 hr 之吸收峰 668 cm^{-1} 和 564 cm^{-1} 以及 LDHs-24 hr 之吸收峰 668 cm^{-1} 和 566 cm^{-1} 則會隨著煅燒溫度提高其吸收峰強度也隨之增強，由此結果推測 C-O 可能與此互相作用，從而導致吸收峰的增強。

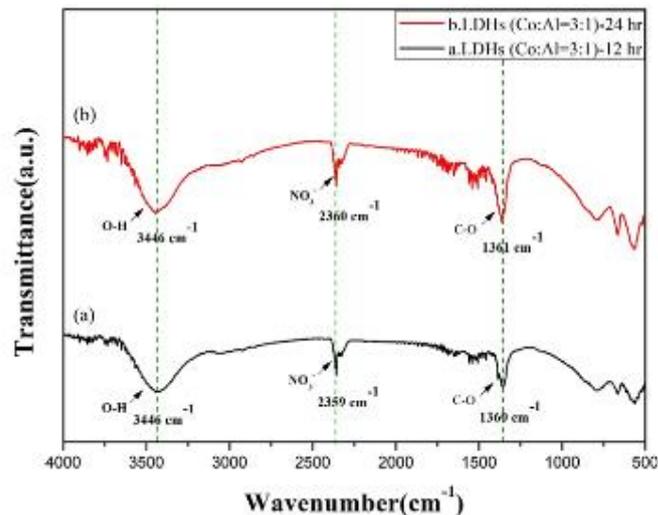


圖 3.12、LDHs 於不同合成反應時間之 FTIR 圖

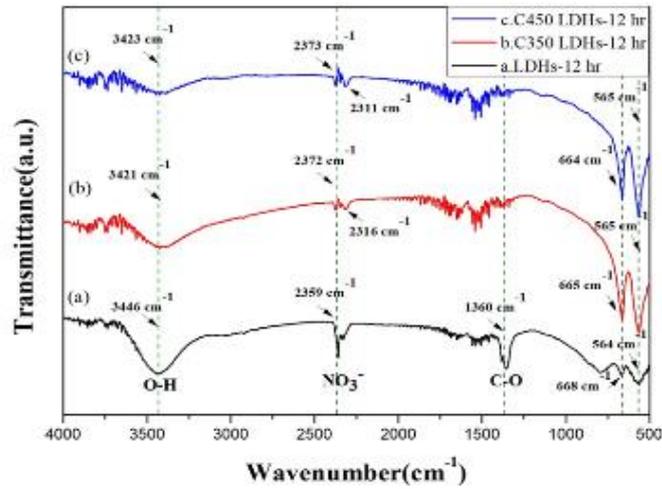


圖 3.13、LDHs-12 hr 於不同煅燒溫度之 FTIR 圖

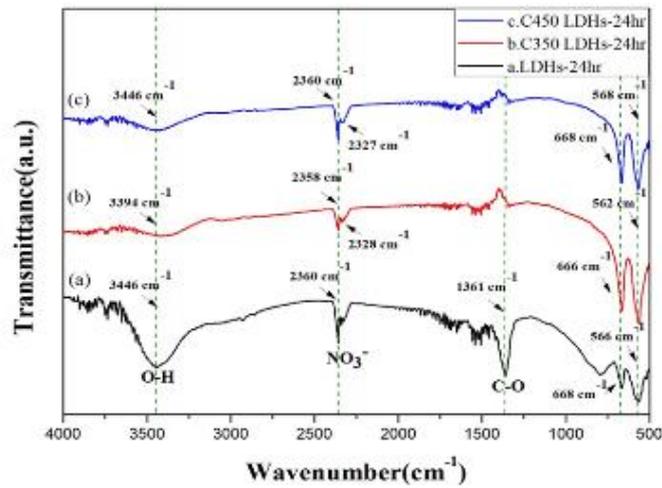


圖 3.14、LDHs-24 hr 於不同煅燒溫度之 FTIR 圖

圖 3.15 LDHs (a~c)皆為反應時間 12 hr，分別以煅燒前和煅燒 350 °C 及 450 °C; (d~f) 皆為反應時間 24 hr，分別以煅燒前和煅燒 350 °C 及 450 °C，由圖中可發現 LDHs 呈現片狀結構，由於反應時間越久，導致結晶越多以至於厚度也隨之增加，此外當煅燒溫度為 450 °C 時，兩者之片狀結構皆開始有坍塌的跡象。

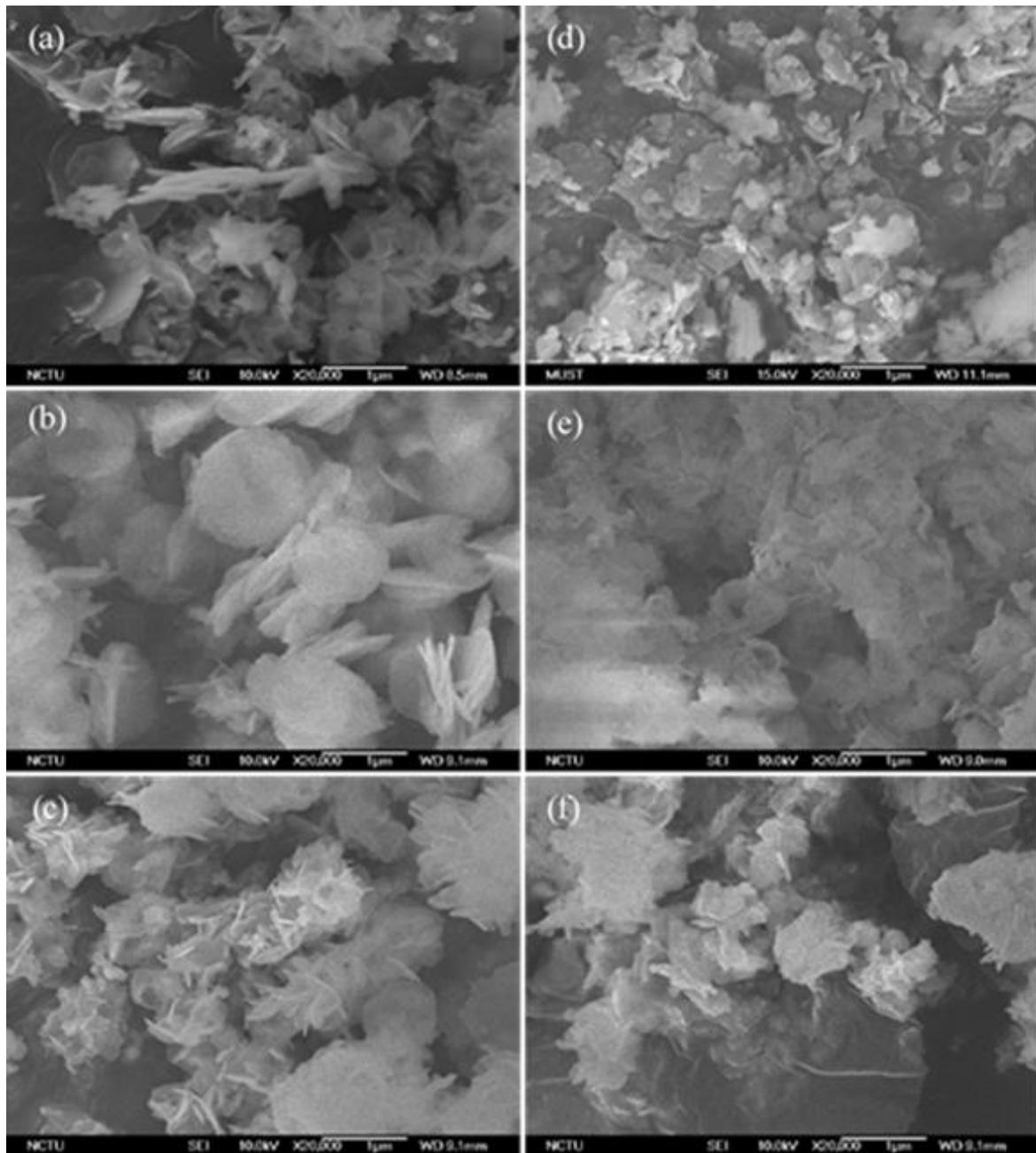


圖 3.15、LDHs 不同反應時間及煅燒溫度之表面形貌圖，(a~c) 分別為 LDHs-12 hr 燒前、350 °C 及 450 °C；(d~f)分別為 LDHs-24 hr 燒前、350 °C 及 450 °C 圖

(三)製備不同PVA-LDH複合纖維分析

1. 不同PVA-LDH複合纖維之結構分析

圖 3.16 將不同含量 LDHs 摻入 PVA 中，透過 XRD 分析其結構特性，樣品編號 P113-A2、P123-A2、P133-A2 皆是加入 LDHs 分別為 4 wt%、8 wt%及 16 wt%，於圖中皆呈

現出 LDH 其特徵繞射峰，其(003)和(006)晶面位置，由此可知，摻入後 LDHs 還是保有其結構特性，此外隨著 LDHs 含量增加，其特徵繞射峰強度也隨著變強，研判加入越多 LDHs 於 PVA 是有助其結晶性之提升。

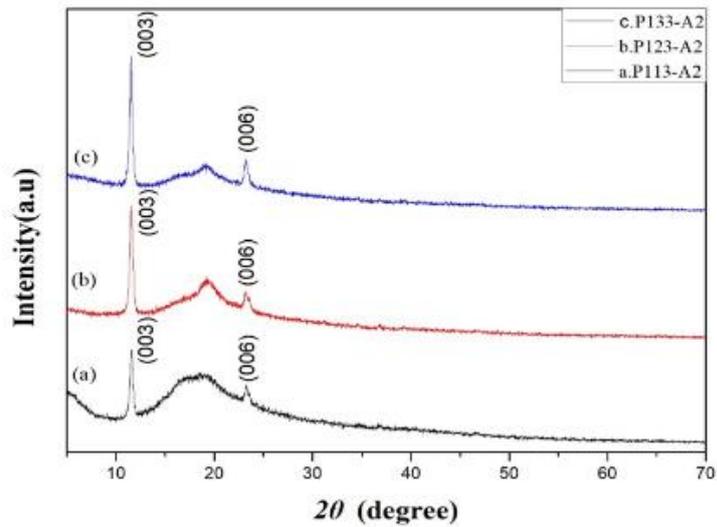


圖 3.16、LDHs/PVA 於不同摻入比例之 XRD 圖

圖 3.17 和圖 3.18 以不同 LDHs/PVA 比例經由 350°C 及 450°C 煅燒後，皆發現 Co-Al LDHs 其特徵繞射峰消失，顯現出 $2\theta=18.96^\circ$ 、 31.3° 、 36.88° 、 38.58° 、 44.84° 、 55.72° 、 59.42° 、 65.28° 之特徵繞射峰，分別對應 Co_3O_4 的 JCPDS(卡號: 42-1467) (111)、(220)、(311)、(222)、(400)、(422)、(511)、(440)晶面位置，依此可說明 LDHs 結構已開始塌陷，最終形成相對應之金屬氧化物，接下來圖 4.19~4.21 實驗得知，隨著煅燒溫度的提升其特徵峰強度也隨之增加，研判樣品結晶度隨著煅燒溫度提升而增大。

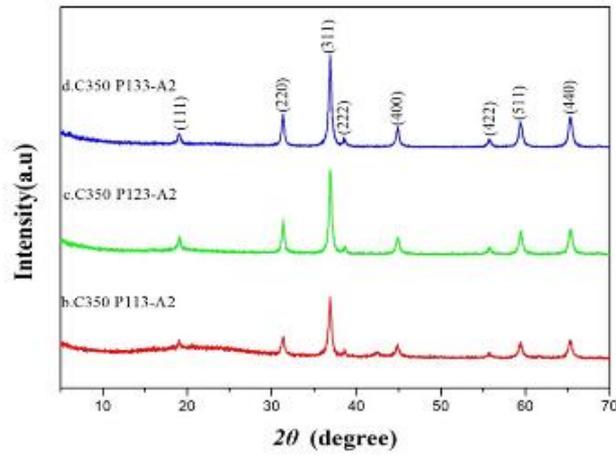


圖 3.17、以不同摻入比例煅燒 350 °C 之 XRD 圖

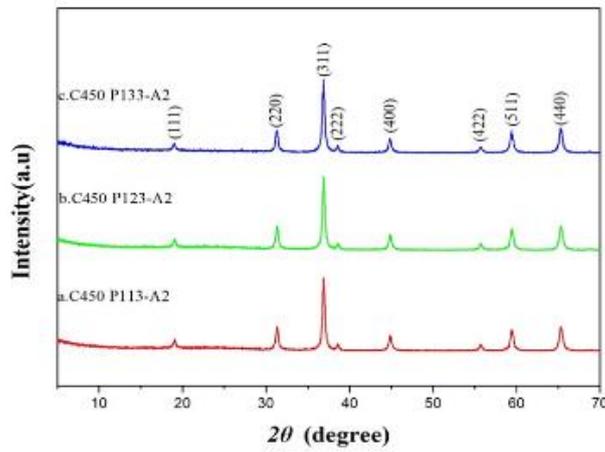


圖 3.18、以不同摻入比例煅燒 450 °C 之 XRD 圖

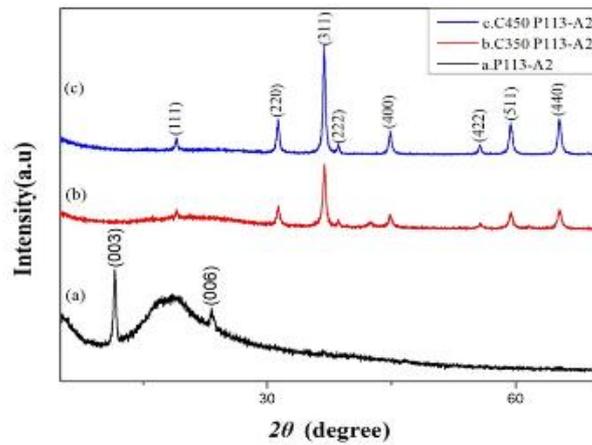


圖 3.19、以 P113-A2 不同煅燒溫度之 XRD 圖

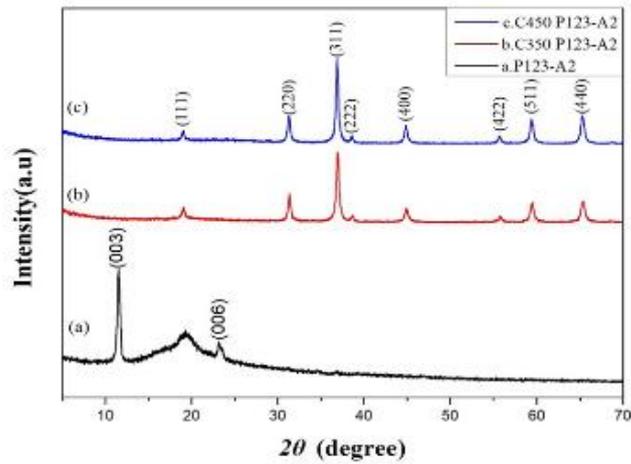


圖 3.20、以 P123-A2 不同煅燒溫度之 XRD 圖

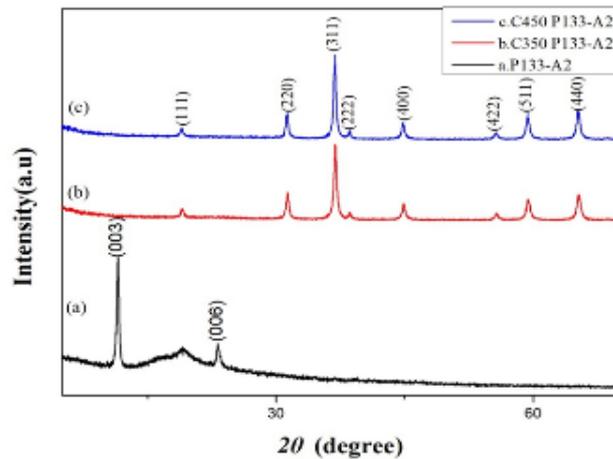


圖 3.21、以 P133-A2 不同煅燒溫度之 XRD 圖

2. 不同PVA-LDH複合纖維之特性分析

圖3.22 將不同LDHs含量4 wt%、8 wt%、16 wt%摻入PVA，經由熱重損失分析，溫度100 °C~200 °C之間熱重損失為一些水分蒸發以及少部分裂解，而200 °C開始緩慢下降至300 °C，可觀察到LDHs含量最少時，其下降越緩慢，但損失重量越多，當溫度到達400 °C時，LDHs含量8 wt%和16 wt%卻急遽下降，而含量4 wt%則緩慢下降至500 °C才開始持平，研判 LDHs含量達到一定程度以上，LDHs會與PVA相互作用，從而導致400 °C時，加快裂解速度。

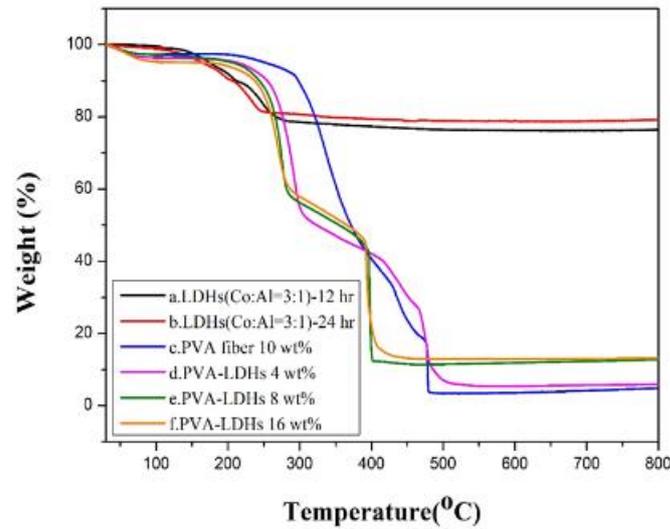


圖3.22、LDHs/PVA 不同摻入比例之TGA圖

圖3.23 以不同LDHs含量4 wt%、8 wt%、16 wt%摻入PVA後，經由FTIR分析其材料特性，由實驗結果得知，皆有顯示出C=O、NO³⁻、C-H、O-H其特徵吸收峰，研判此結果，層間陰離子之NO³⁻會隨著LDHs含量增加而增強其特徵吸收峰。圖3.24以不同樣品經由350 °C煅燒處理後，透過FTIR分析比較，發現所有樣品2300~2400 cm⁻¹吸收範圍皆顯現較強吸收峰，當450 °C煅燒後，於569、669、1084、1384、2344、2358 cm⁻¹皆呈現其特徵吸收峰位置，如圖4.25所示。以相同樣品不同煅燒溫度比較，當摻入LDH 4 wt%、8 wt%、16 wt%時，發現568和671 cm⁻¹吸收峰位置會隨著煅燒溫度上升，而隨之增加其吸收峰強度，此外2336、2663 cm⁻¹吸收峰強度則雖著煅燒溫度上升而減弱，如圖3.26~3.28所示。

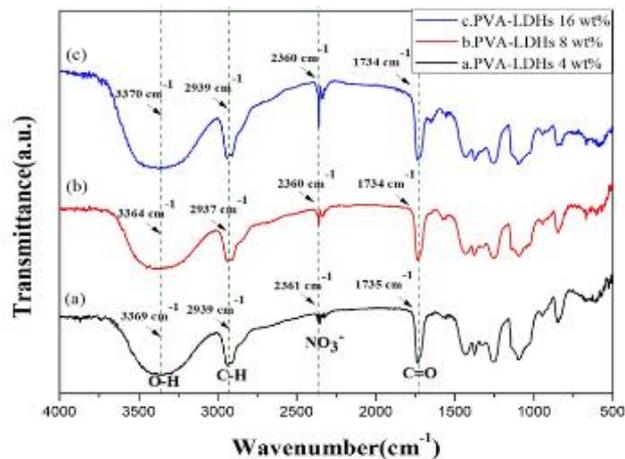


圖3.23、LDHs/PVA 不同摻入比例之FTIR圖

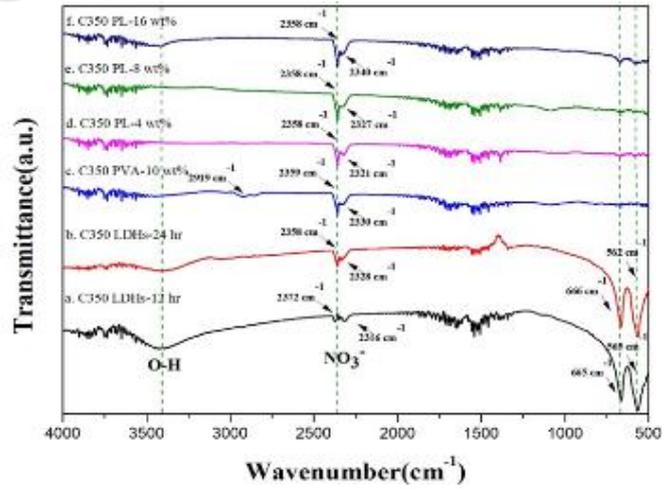


圖3.24、不同樣品以350 °C煅燒溫度之FTIR圖

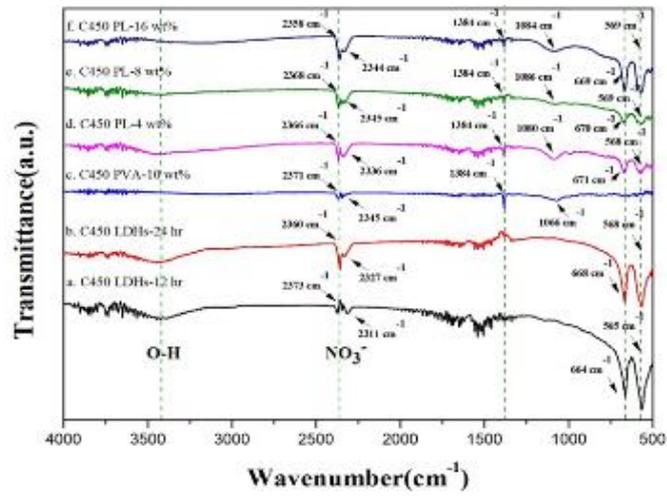


圖3.25、不同樣品以450 °C煅燒溫度之FTIR圖

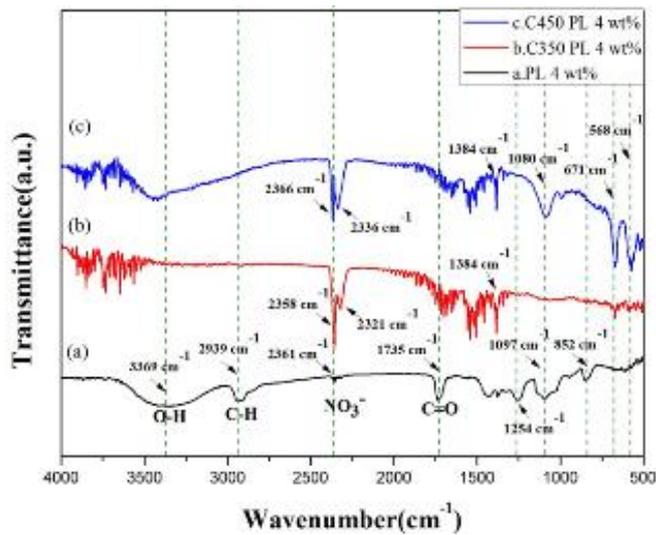


圖3.26、PL-4 wt% 不同煅燒溫度之FTIR圖

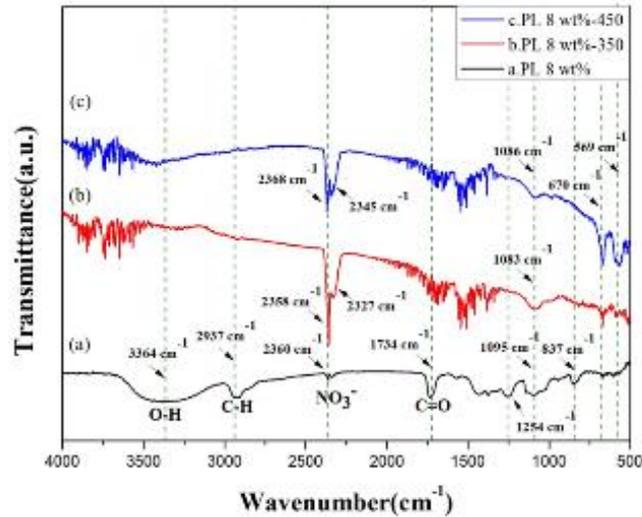


圖3.27、PL-8 wt%不同煅燒溫度之FTIR圖

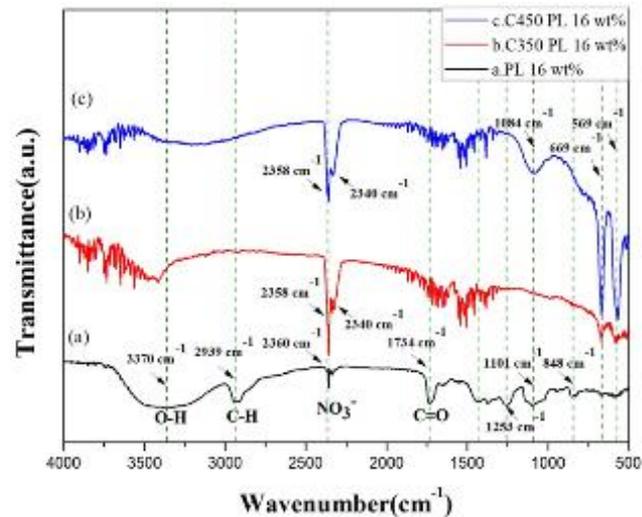


圖3.28、PL-16 wt%不同煅燒溫度之FTIR圖

圖4.29以比較不同摻入LDHs比例其紡絲後其表面型態，圖(a~c)為摻入4 wt% LDHs，圖中可觀察到已有少量LDHs成功嵌入纖維中，圖(d~f)為摻入8 wt% LDHs，LDHs嵌入纖維中數量增加，圖(g~i)當摻入16 wt% LDHs時，發現LDHs於同條纖維上嵌入其中，從而呈現串珠之現象。

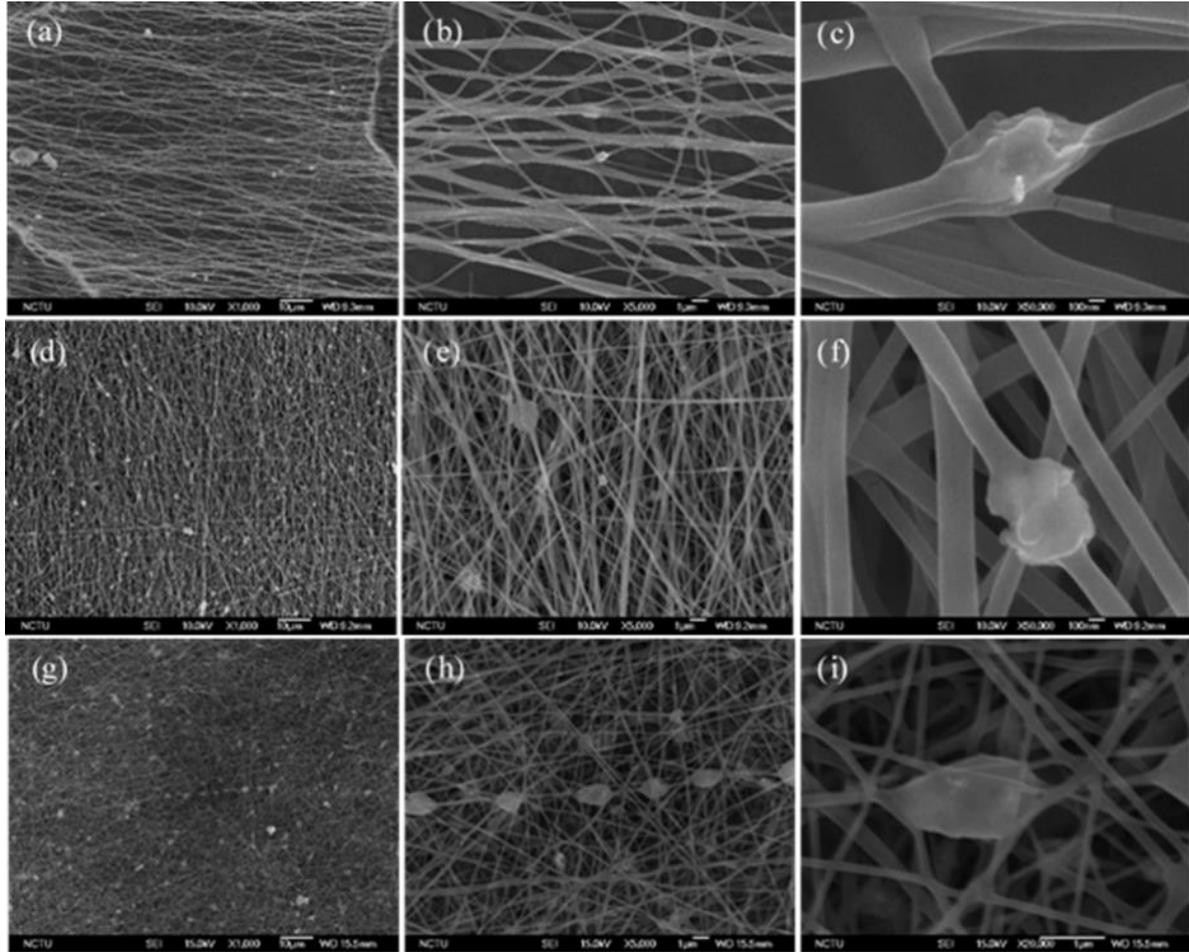


圖3.29、LDHs/PVA不同混摻比例之表面形貌(a~c) P111-A2; (d~f) P121-A2; (g~i) P131-A2

圖3.30 當PVA-LDH 16 wt%以空氣下200 °C，上升速率5 °C/min時，發現PVA纖維已融化，而無法維持原本纖維狀，且LDHs嵌入其中呈現片狀結構，當氮氣下800 °C，上升速率5 °C/min時，則顯現纖維完全崩壞情況，而無法觀察到LDHs原有的片狀結構，研判LDHs因高溫下層狀結構塌陷而逐漸形成奈米顆粒。

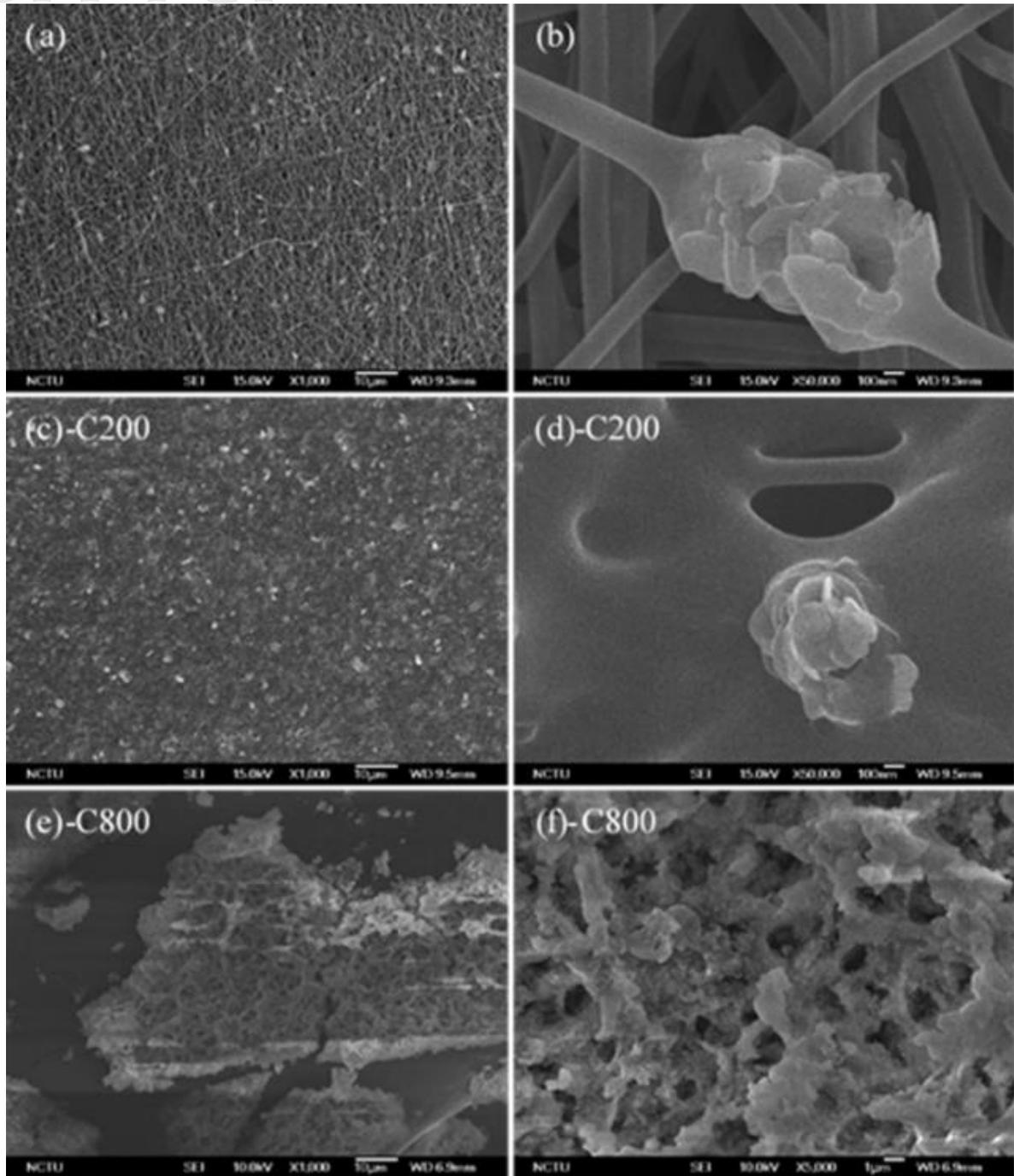


圖4.30、以P131-A2不同煅燒溫度之表面形貌圖(a-b)煅燒前; (c-d) 200 °C; (e-f) 800 °C

圖3.31為PVA-LDHs 16wt%經由EDS分析所呈現之成分分布圖，而圖中所偵測範圍其Al和Co重疊顯現綠色部分，藍色分布為Al，紅色分布為Co，分子量Co為 2.28，而Al為 0.58，可粗估推測其莫爾比為3:1。

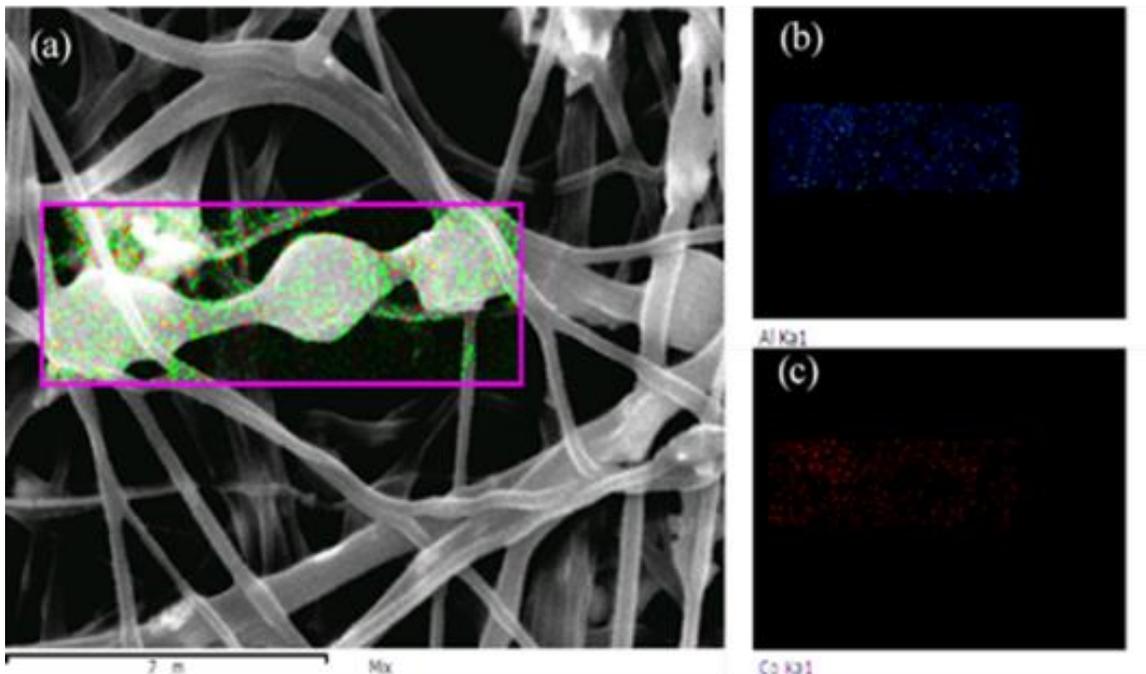
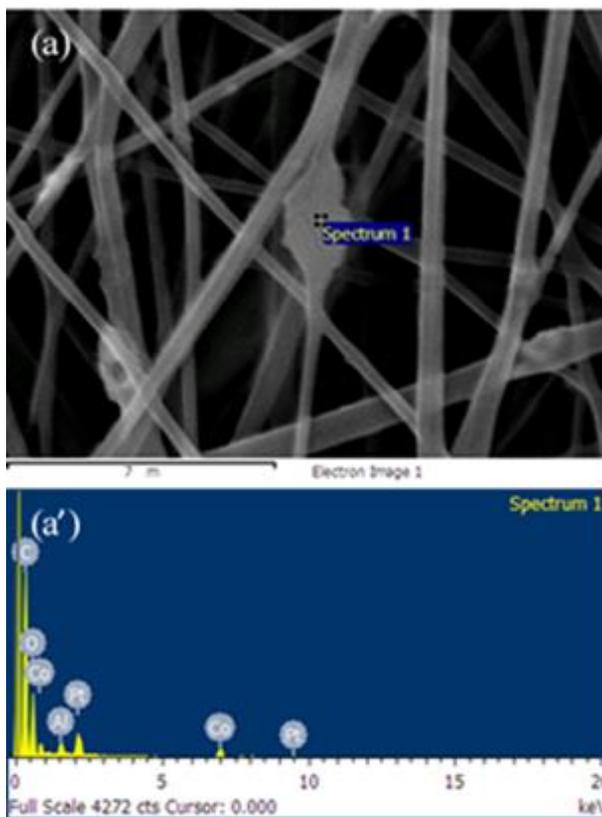


圖3.31、EDS (mapping)分析PVA-LDHs 16 wt%



Spectrum processing :
 No peaks omitted
 Processing option : All elements analyzed (Normalised)
 Number of iterations = 5
 Element Weight% Atomic%

Element	Weight%	Atomic%
C K	56.59	71.19
O K	26.94	25.44
Al K	1.04	0.58
Co K	8.88	2.28
Pt M	6.55	0.51

圖3.32、EDS (point)分析PVA-LDHs 16 wt%

四、結論

本研究以水熱法合成出CoAl-LDHs，以不同反應時間比較發現，較長之反應時間其具有較強結晶性，其表面形態亦從薄片結構轉變為較厚片狀結構。經由靜電紡絲製備出奈米複合纖維材料，以不同比例LDHs摻入PVA溶液中，除了發現XRD分析顯示比例的提升有助於其結晶性之提高，此外TGA分析顯示從300 °C ~400 °C區間，其4 wt%、8 wt%以及16 wt%下降趨勢減緩且開始趨近於，當溫度400 °C~500 °C時，摻入的比例越高會進一步導致其裂解速率變快，因此將不同比例由350 °C和450 °C煅燒並經由FTIR分析顯現其中C=O與C-H煅燒後裂解而消失，而NO⁻³和O-H也隨著溫度的提升其吸收峰強度減弱，代表LDHs層間水和層間陰離子受到一定溫度而裂解減少，從此也可判斷煅燒後XRD分析判斷(003)與(006)特徵繞射峰的消失，是因為LDHs結構之崩壞，最終形成氧化鈷和氧化鋁。

此外，藉由電場成功控制纖維的排列，從實驗結果得知電極間距為1 cm時，纖維排列方向性最一致其效果最為顯著，接著觀察PVA-LDH 16 wt%所紡出之纖維，發現LDHs成功嵌入纖維中並呈現如串珠狀的結構，再將其以氮氣氣氛下800 °C煅燒後透過SEM觀察其表面形貌，則纖維結構皆已燒毀，無法維持其纖維狀，且表面呈現許多的孔洞與孔隙。

參考文獻

- [1] G. Taylor(1964), “Disintegration of Water Drops in an Electric Field.” Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, Vol. 280, Pages 383–397.
- [2] J. R. Melcher and G. Taylor(1969), “Electro hydrodynamics: A Review of the Role of Interfacial Shear Stresses.” Annual Review of Fluid Mechanics. Vol. 1, Pages 111.
- [3] 張峰瑋(2010)，靜電紡絲纖維排列均齊性之研究中，國文化大學，材料科學與奈米科技研究所，碩士論文。
- [4] 鄧吉雄(2004)，微電灑晶片之發展與研究，國立成功大學，微機電系統工程研究所，碩士論文。
- [5] 黃宣諭(2009)，以電氣紡絲法製備具方向性纖維支管狀結構，國立交通大學，機械工程學系所，碩士論文。
- [6] 徐武軍(2012)，高分子材料導論，台北市，五南圖書出版股份有限公司。
- [7] W. D. Callister, D. G. Rethwisch (2016),“Materials Science and Engineering”,高立圖書有限公司
- [8] Callister, D. William(1997), “Materials Science and Engineering.” New York, John Wiley & Sons, Inc.
- [9] A. W. Birley(1976), “Handbook of Plastics and Elastomers.” Edited by C. A. Harper, McGraw-Hill, Maidenhead and New York, British Polymer Journal, Vol. 8, Pages 99–99.
- [10] J. C. Park(2010), “Electrospun poly (vinyl alcohol) nanofibers: effects of degree of hydrolysis and enhanced water stability.” Polymer Journal, Vol. 42, Pages 273–276.
- [11] N. B. Halima(2016), “Poly(vinyl alcohol): review of its promising applications and insights into biodegradation. RSC Advances, Vol. 6, Pages 39823–39832.

- [12] K. H. Goh(2008), "Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions: A review." *Water Res*, Vol. 42, Pages 1343 – 1368.
- [13] H. Chen(2003), "Physicochemical Properties and Electrochemical Performance of Al-substituted α -Ni(OH)₂ with Additives for Ni-Metal Hydride Batteries." *J. Electro chem. Soc.* Vol. 150, Pages A1399–A1404.
- [14] T. Nishimura(2000), "Palladium (II)-supported hydrotalcite as a catalyst for selective oxidation of alcohols using molecular oxygen." *Chem. Commun.* Vol. 14, Pages 1245–1246.
- [15] J. C. A. A. Roelofs(2001), "On the Structure of Activated Hydrotalcites as Solid Base Catalysts for Liquid-Phase Aldol Condensation." *J. Catal.* Vol. 203, Pages 184–191.
- [16] A. E. Palomares,(2004), "Using the memory effect of hydrotalcites for improving the catalytic reduction of nitrates in water." *J. Catal.* Vol. 221, Pages 62–66.
- [17] J. Das(2006), "Adsorption of phosphate by layered double hydroxides in aqueous solutions." *Appl. Clay Sci.* Vol. 32, Pages 252–260.
- [18] L. Yang(2005), "Removal of Trace Levels of Arsenic and Selenium from Aqueous Solutions by Calcined and Uncalcined Layered Double Hydroxides (LDH)." *Ind. Eng. Chem. Res.* Vol. 44, Pages 6804–6815.
- [19] P. A. Terry(2004), "Characterization of Cr ion exchange with hydrotalcite." *Chemosphere*, Vol. 57, Pages 541–546.
- [20] T. You(2001), "Selenium adsorption on Mg–Al and Zn–Al layered double hydroxides." *Appl. Clay Sci*, Vol. 20, Pages 13–25.
- [21] N. N. Das(2004), "Adsorption of Cr(VI) and Se(IV) from their aqueous solutions onto Zr⁴⁺-substituted Zn-Al/Mg-Al layered double hydroxides: effect of Zr⁴⁺ substitution in the layer. *J. Colloid Int erf. Sci*, Vol. 270, Pages 1–8.