

製備交聯式層狀水滑石之奈米纖維於熱穩定性研究

張博學¹ 林鈺翔¹ 朱若瑜¹ 陳邦旭¹ 王國平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

本研究以共沉澱水熱反應法合成不同金屬之鋅/鈷/鋁層狀雙氫氧化合物(ZnCoAl-LDHs)，並利用電紡絲以 In-Situ 方式將其上述 ZnCoAl-LDHs 成功製備奈米複合金屬纖維材料。本實驗主要分為兩部分，首先以不同莫爾比例之硝酸鋅、硝酸鋁、硝酸鈷經由共沉澱水熱法，調控其不同反應溫度與時間進行合成 ZnCoAl-LDHs 粉末。第二步驟為，取 ZnAl-LDHs 與 ZnCoAl-LDHs 粉末以不同重量比例摻入聚乙烯醇再以不同時間進行混摻反應後，進行靜電紡絲製程。為探討 ZnAl-LDHs 與 ZnCoAl-LDHs 之奈米粉末與纖維結構之差異性，故本研究利用 X 光繞射儀鑑定晶體結構；以傅立葉轉換紅外光譜儀分析材料特性；使用掃描式電子顯微鏡觀察粉末與奈米纖維表面形態。最後藉由熱重分析儀驗證不同 ZnAl-LDHs 與 ZnCoAl-LDHs 之金屬種類與莫爾比例對於熱穩定的影響。然而，經由 SEM 觀察得知以靜電紡絲製備之 ZnAl-LDHs 以及 ZnCoAl-LDHs，其形態呈現支狀纖維結構；由此結果研判 LDHs 均勻分散之高分子溶劑中並透過電紡絲使之均勻分散纖維結構中，藉此強化結構之穩定性並提升熱性質。

關鍵字：共沉澱法、聚乙烯醇、靜電紡絲、混摻反應、鋅鈷鋁層狀雙氫氧化合物

Studies on Thermal Stability of Crosslinked Zn-Co-Al Layered Double Hydroxide Nanofiber

Po-Hsueh Chang^{1*} Yu-Xiang Lin¹ Rou-Yu Jhu¹ Pang-Shiu Chen¹ Gaw-Pying Wang¹ 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

In this study, Zn/Co/Al Layered Double Hydroxides of different metals using the co-precipitation hydrothermal reaction method and ZnCoAl-LDHs nanofiber synthesized by in-situ electrospinning. This experiment is mainly divided into two parts. Firstly, ZnCoAl-LDHs powder was synthesized using the co-precipitation hydrothermal method with zinc nitrate, aluminum nitrate, and cobalt nitrate in different molar ratios with the reaction temperature and time were controlled. In the second step, ZnAl-LDHs and ZnCoAl-LDHs powders were mixed with polyvinyl alcohol in different weight ratios and then mixed at various times to carry out the electrospinning process. The X-ray diffraction (XRD) was used to identify the crystal structures to investigate the differences between ZnCoAl-LDHs and ZnAl LDHs nanopowders and fiber structures. The material properties were analyzed by fourier transform infrared (FTIR) spectrometer. The surface morphology of powder and nanofiber was observed by scanning electron microscope (SEM). Finally, the influence of different ZnAl-LDHs and ZnCoAl-LDHs metal types and molar ratio on thermal stability was verified by the thermogravimetric analyzer (TGA). However, the morphology of ZnAl-LDHs and ZnCoAl-LDHs prepared by electrospinning showed branching fiber structure by SEM observation. The results show that LDHs can be uniformly dispersed in polymer-solvent and dispersed into fiber structures by electrospinning to strengthen the stability and improve the thermal properties.

Keywords: Co-precipitation , Polyvinyl alcohol , Electrospinning , Blending reaction , Zn-Co-Al Layered Double Hydroxides

* 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

一、研究目的與動機

本論文以 ZnAl-LDH 為前驅體，並採用兩種方式來提升熱穩定性，有效地彌補單一材料的缺點，並產生單一材料無法達到的新性能；而兩種或兩種以上物理和化學性質不同的物質組合而成的一種多相固體材料，各種組成材料在性能上能互相取長補短，因而產生協同效應，來合成複合性材料。

1. 將 ZnAl-LDH 通過水熱法將第三金屬 Co^{2+} 加入其中，合成 ZnCoAl-LDH
2. 以 ZnAl-LDH 與 ZnCoAl-LDH 使用靜電紡絲產生奈米纖維，來觀察粉末與纖維之熱穩定性差異

二、實驗

(一) 實驗藥品

1. 硝酸鈷 (Cobalt nitrate, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$)，景明化工。
2. 硝酸鋁 (Aluminum nitrate, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$)，景明化工。
3. 硝酸鋅 (Zinc nitrate, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$)，景明化工。
4. 尿素 (urea, NH_2CONH_2)，潤捷科技。
5. 聚乙烯醇 (Polyvinyl alcohol, PVA)，景明化工。

(二) 儀器設備

1. 高速型離心機 (High-speed centrifuge, UNIVERSAL-320)
2. 研究型電紡絲 (Electrospinning Equipment, FES-COL)
3. 觀察攝影機 (Micro camera)
4. X 光繞射分析儀 (X-ray Diffractometer, XRD, Shimadzu LabX XRD-6000)
5. 掃描式電子顯微鏡 (Scanning Electron Microscop, SEM, JSM-6700)
6. 傅立葉轉換紅外光譜儀 (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR)
7. 熱重分析儀 (Thermogravimetric Analysis, TGA, TGA-50)

(三) 實驗流程圖

1. 合成 ZnAl-LDHs 奈米層狀雙氫氧化物

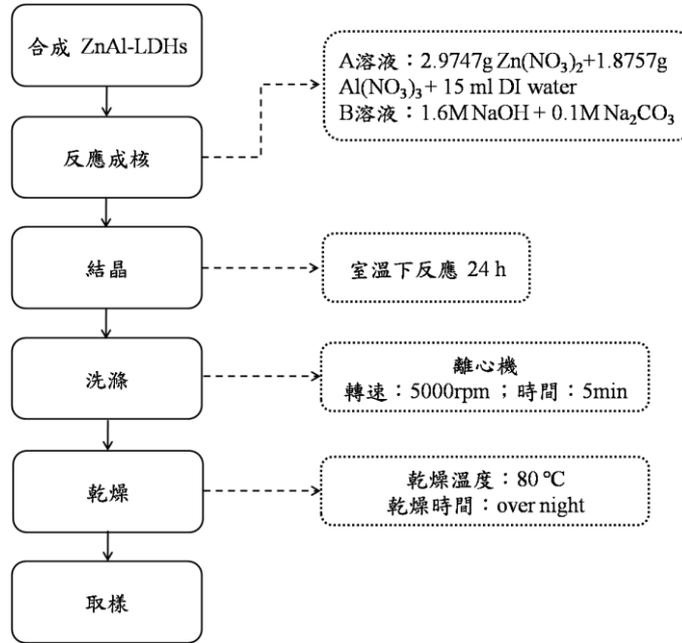


圖 2.1、ZnAl-LDHs 合成實驗流程圖

2. 合成 ZnCoAl-LDHs 奈米層狀雙氫氧化物

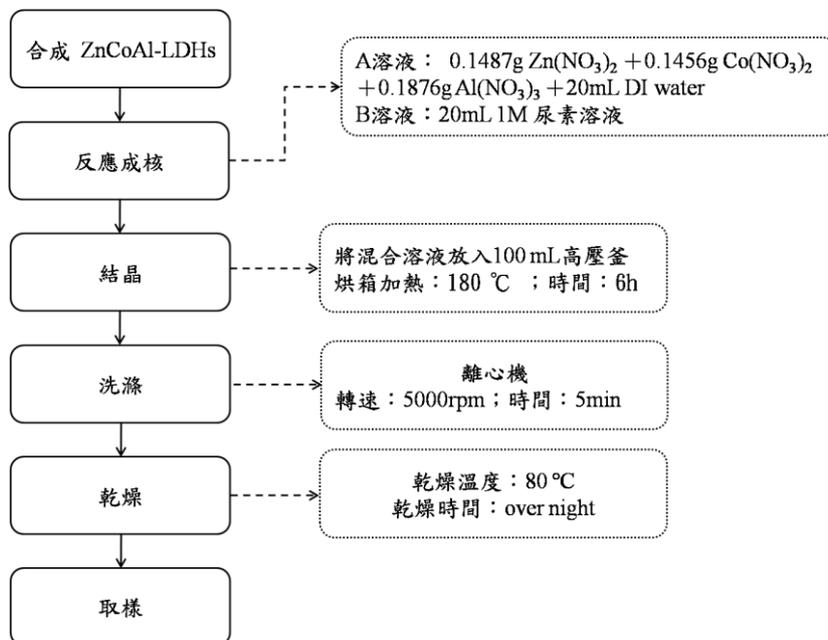


圖 2.2、ZnCoAl-LDHs 合成實驗流程圖

3. 製備 LDHs 摻入 PVA 複合奈米纖維

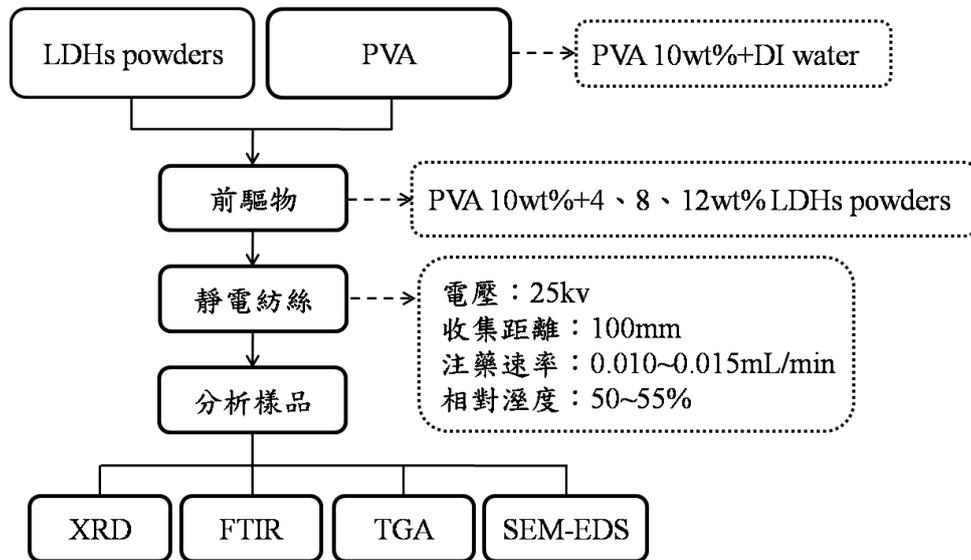


圖 2.3、LDHs 摻入 PVA 合成實驗流程圖

三、結果與討論

(一) 不同比例 PVA 之奈米纖維

本研究採用靜電紡絲法製備 PVA 奈米纖維，過程中其受到濃度、電壓、注射距離和注射速率影響，而當 PVA 濃度為 10 wt% 時，可獲得直徑均勻的奈米纖維。將調配好的聚乙烯醇溶液，以操作電壓 25kV，注射速率 0.010ml/min，工作距離為 50cm 進行實驗。

1. 不同重量比例 PVA 之纖維結構分析

圖 3.1 為以 Pure PVA、7wt%、10wt% 與 15 wt% 之 PVA fiber 比較其結構，經由分析得知，Pure PVA 其繞射位置 $2\theta=13.26^\circ$ 、 19.50° 、 40.80° ，其晶面為(100)(101)(111)；則 7wt%、10wt% 與 15 wt% 之 PVA fiber 其繞射位置 $2\theta=19.50^\circ$ ，其晶面為(101)，當濃度越高，結晶性越好，而從 13.26° 與 40.80° ，可知紡絲拉伸後消失，朝單一晶相發展。

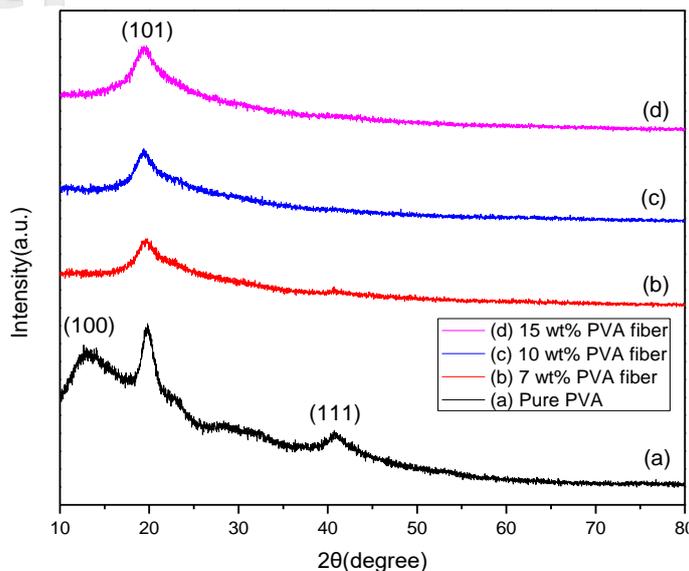


圖 3.1 不同重量比例 PVA 纖維之 XRD 圖

2. 不同重量比例 PVA 之特性分析

圖 3.2 為 7wt%、10wt%及 15wt%之 PVA 比較，其特徵峰為 3391cm^{-1} 、 2935cm^{-1} 、 1726cm^{-1} 、 1644cm^{-1} 、 1427cm^{-1} 、 1249cm^{-1} 、 1092cm^{-1} 、 845cm^{-1} 處，可觀察得知 PVA 之主峰，其之特徵峰分別對應為 O-H、C-H、C=O、C=C、O-H、C-H、C-O 其 C-C，並由圖得知當 PVA 重量越大，其特徵峰越強。

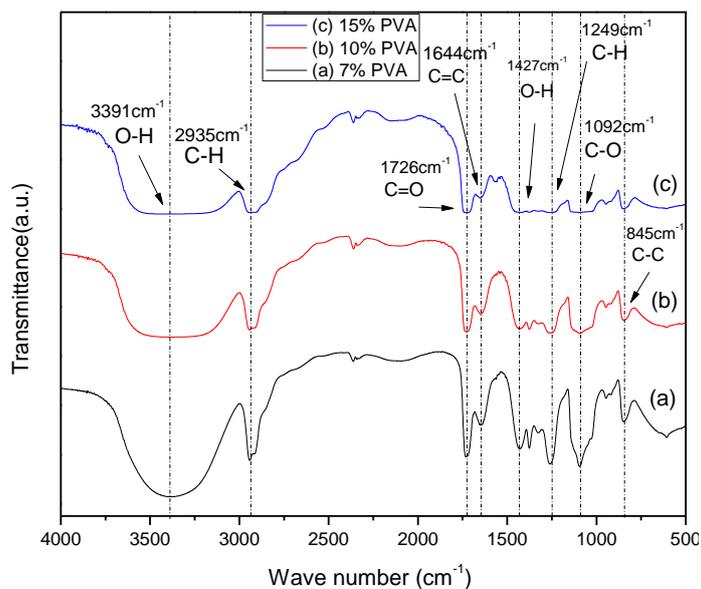


圖 3.2 不同重量比例 PVA 之 FTIR 圖

(二) 不同金屬莫爾比 LDHs

1. 不同金屬莫爾比 LDHs 之結構分析

由圖 3.3 可觀察 ZnCoAl-LDHs 及 ZnAl-LDHs 比較結構，可知 ZnCoAl-LDHs 其繞射位置為 $2\theta=11.77^\circ$ 、 23.60° 、 34.68° 、 39.34° 、 46.80° ；ZnAl-LDHs 其繞射位置為 $2\theta=11.61^\circ$ 、 23.43° 、 34.52° 、 39.11° 、 46.65° ，其晶面分別為(003)、(006)、(009)、(012)、(018)。分析結果可證實 ZnCoAl-LDHs 及 ZnAl-LDHs 皆有 LDHs 晶面，故 ZnCoAl-LDHs 峰值皆有往右移現象，是因為 Co^{2+} 的原子半徑比 Zn^{2+} 小。

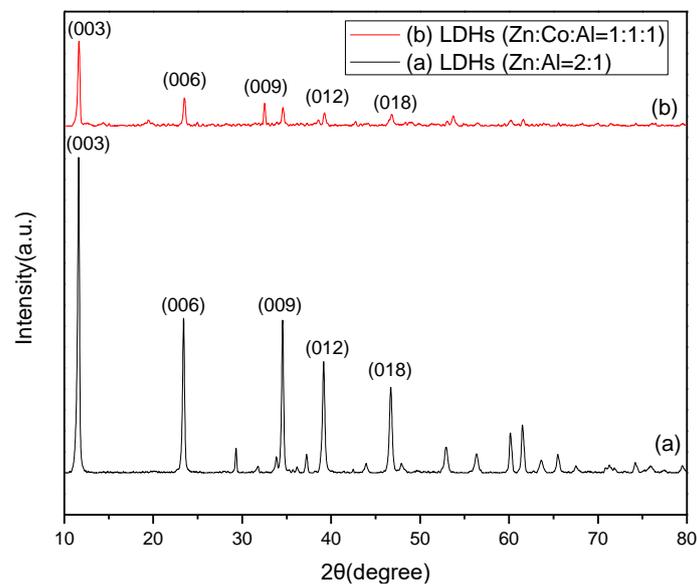


圖 3.3 不同金屬莫爾比 LDHs 之 XRD 圖

2. 不同金屬莫爾比 LDHs 之特性分析

以圖 3.4 觀察出 ZnCoAl-LDHs 之特徵峰 3423cm^{-1} 、 1627cm^{-1} 與 1360cm^{-1} ，其 3423cm^{-1} 為 LDHs 中層間水分子的 O-H 拉伸， 1627cm^{-1} 水分子的彎曲振動，可知 LDHs 中間層中存在水分子，而 1360cm^{-1} 之特徵峰為 NO_3^- 層間陰離子，可知 ZnCoAl- NO_3^- -LDHs 之結構；其 ZnAl-LDHs 之特徵峰為 3423cm^{-1} 、 1636cm^{-1} 和 1360cm^{-1} ，可知 3423cm^{-1} 與 1627cm^{-1} 為水分子的拉伸與彎曲振動，而 1360cm^{-1} 為 CO_3^{2-} 層間陰離子，可知其結構為 ZnAl- CO_3^{2-} -LDHs，而兩者 $900\text{-}400\text{cm}^{-1}$ 之特徵峰，則歸因於 M-OH(M=Zn 和 Al)振動。

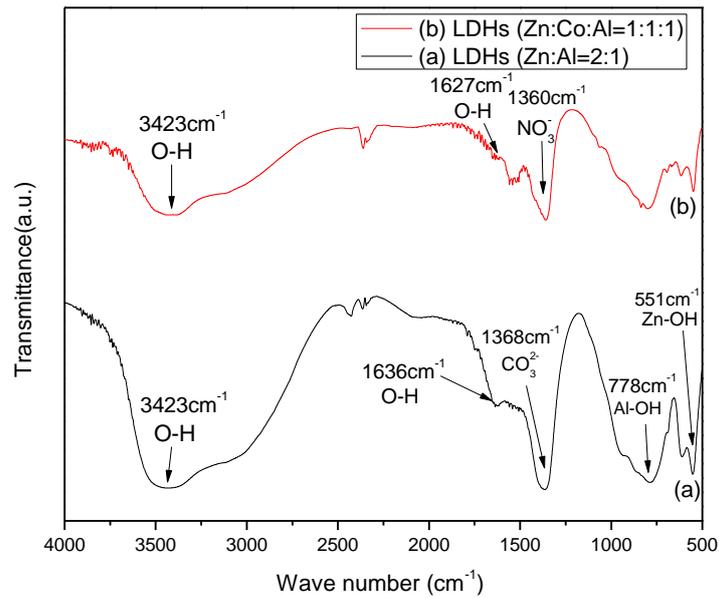


圖 3.4 不同金屬莫爾比 LDHs 之 FTIR 圖

由圖 3.5 可觀察得知 ZnAl-LDHs 以(a)為低倍率可知有塊狀堆積結構，而(b)為低倍率 ZnCoAl-LDHs 可知有大型塊狀堆積結構，其(c)高倍率可觀察 ZnCoAl-LDHs 為片狀堆積結構。

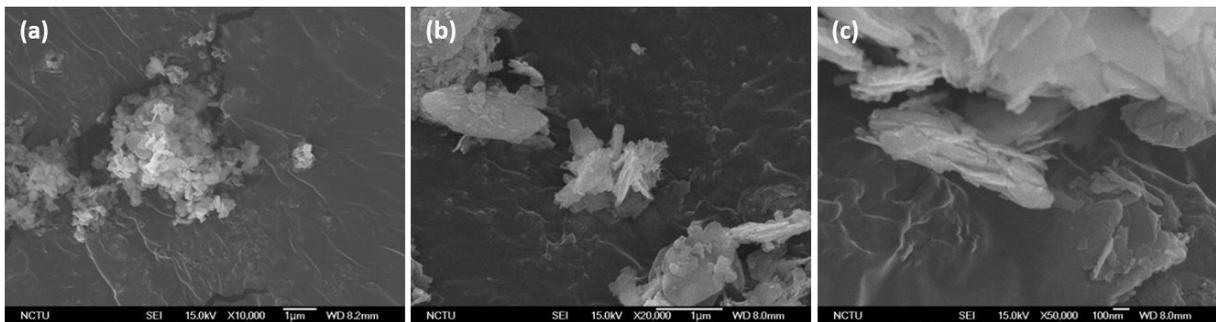


圖 3.5 不同金屬莫爾比之表面形貌圖，(a)為 LDHs powder(Zn:Al=2:1)、(c)與(d)為 LDHs powder(Zn:Co:Al=1:1:1)

(三) 不同金屬莫爾比 LDHs 之奈米纖維探討

1. 不同金屬莫爾比 LDHs 之奈米纖維結構分析

圖 3.6 將不同金屬莫爾比 LDHs powder 添加到 PVA 中，樣品(a)添加 ZnAl-LDHs powder(Zn:Al=2:1)、樣品(b)添加 ZnCoAl-LDHs powder (Zn:Co:Al=1:1:1)。

觀察得知 11.84° 、 23.66° 為 LDHs (003) 和 (006) 晶面，而 19.74° 為 PVA(101) 晶面，得知其複合材料還保有各自結構特性。

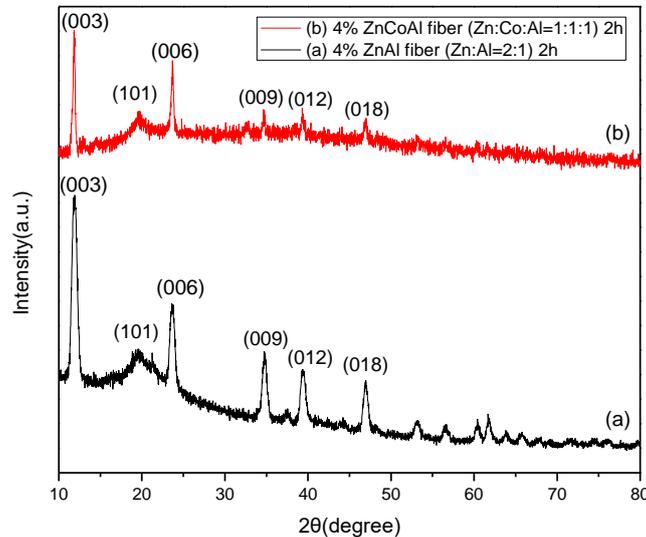


圖 3.6 不同金屬莫爾比 LDHs 奈米纖維之 XRD 圖

2. 不同金屬莫爾比 LDHs 之奈米纖維特性分析

圖 3.7 顯示，其 4 wt% 之 ZnCoAl-LDHs fiber 與 ZnAl-LDHs fiber 摻入 PVA 可觀察的之特徵峰為 3423cm^{-1} 、 1382cm^{-1} ，對應 O-H、 CO_3^{2-} 及 NO_3^- ，皆為 LDHs 特徵峰，而 3423cm^{-1} 、 2940cm^{-1} 、 1731cm^{-1} 與 1090cm^{-1} ，O-H、C-H、C=O、C-O 為 PVA 特徵峰，從此得知 ZnCoAl-LDHs 與 ZnAl-LDHs 均有成功合成奈米纖維。

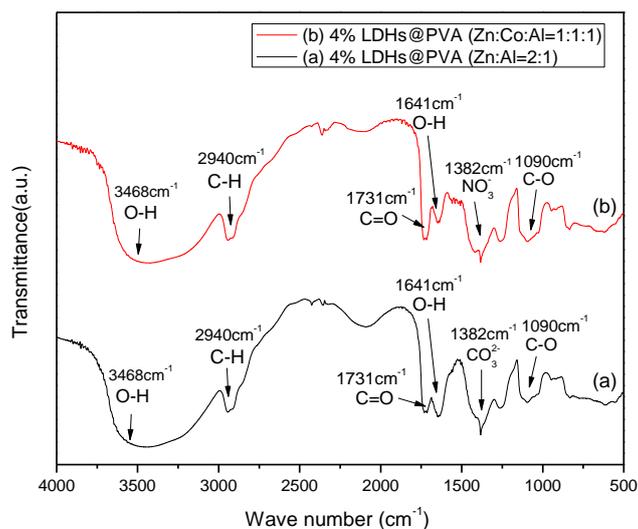


圖 3.7 4wt% 不同金屬莫爾比 LDHs fiber 之 FTIR 圖

3. 不同重量比金屬莫爾比 LDHs 之奈米纖維結構分析

由圖 3.8，可知將不同重量比例的 LDHs 摻入 PVA 中，透過 XRD 分析其結構特性，樣品(a)、(b)和(c)分別加入 LDHs 為 4wt%、8wt%和 12wt%，可觀察得之 LDHs 其特徵繞射峰為 $2\theta=11.61^\circ$ 和 23.43° ，其為(003)和(006)晶面，由此可知其摻入 LDHs 後還是保有其結構特性，此外隨著 LDHs 重量比例增加，其特徵繞射峰隨著變強，研判 LDHs 含量增加於 PVA 是有助提升結晶性。

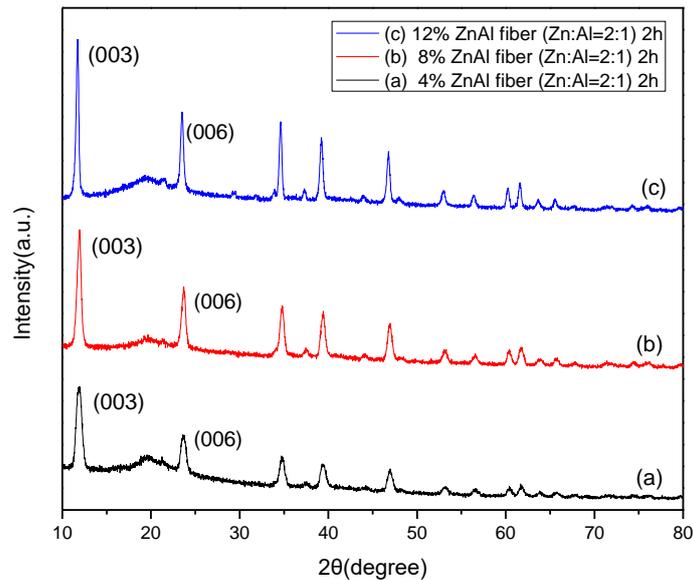


圖 3.8 不同重量比例 ZnAl fiber 之 XRD 圖

圖 3.9、為不同重量比例 ZnCoAl fiber 之 XRD 圖，可知將不同重量比例的 LDHs 摻入 PVA 中，透過 XRD 分析其結構特性，樣品(a)、(b)和(c)分別加入 LDHs 為 4wt%、8wt%和 12wt%，可觀察得之 LDHs 其特徵繞射峰為 $2\theta=11.87^\circ$ 和 23.69° ，其為(003)和(006)晶面，由此可知其摻入 LDHs 後還是保有其結構特性，此外隨著 LDHs 重量比例增加，其特徵繞射峰也隨著變強，研判 LDHs 含量增加於 PVA 是有助其結晶性提升。

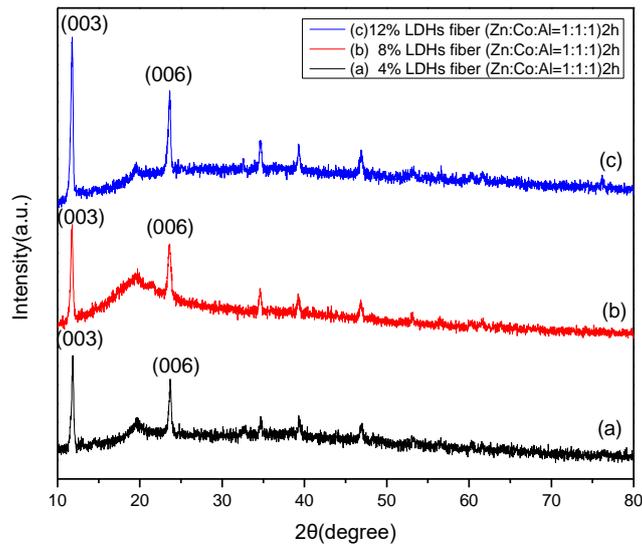


圖 3.9 不同重量比例 ZnCoAl fiber 之 XRD 圖

4. 不同重量比金屬莫爾比 LDHs 之奈米纖維特性分析

圖 3.10 顯示為將不同重量比例(4 wt%、8 wt%、12 wt%)ZnAl- LDHs 摻入 PVA 中之特徵峰為 3590cm^{-1} 、 2934cm^{-1} 、 1723cm^{-1} 、 1376cm^{-1} 、 1126cm^{-1} ，對應出 O-H、C-H、C=O、 CO_3^{2-} 、C-O 等特徵峰，而 ZnAl@PVA(ZnAl=2:1)可了解到前期熱穩定性，依照不同層間陰離子都隨著 LDHs 重量比增加而增強前期熱穩定性；其中並對應到當位於 2934cm^{-1} 處 PVA 之 C-H 特徵峰，當特徵峰越強熱穩定性越高，其中 4% ZnAl@PVA(Zn:Al=2:1)熱穩定性越強。

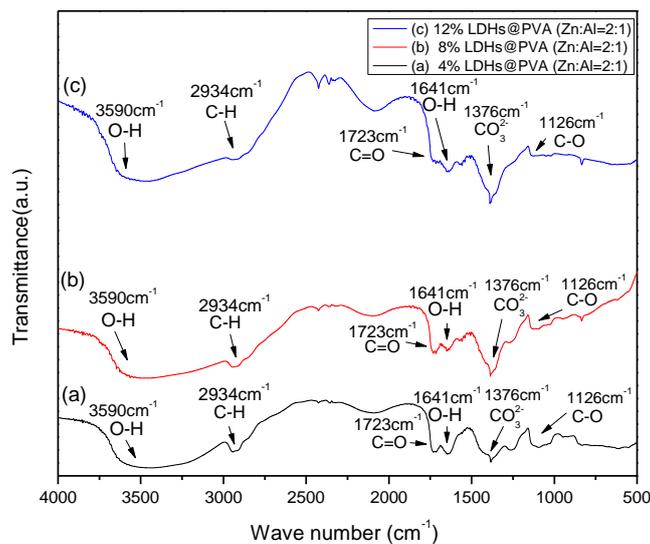


圖 3.10 不同重量比例 ZnAl fiber 之 FTIR 圖

圖 3.11 顯示將不同重量比例(4 wt%、8 wt%、12 wt%) ZnCoAl- LDHs 摻入 PVA 中，而 PVA 中之特徵峰為 3590cm^{-1} 、 2917cm^{-1} 、 1721cm^{-1} 、 1385cm^{-1} 與 1133cm^{-1} ，對應出 O-H、C-H、C=O、 NO_3^- 、C-O 等特徵峰，而 ZnAl@PVA(Zn:Al=2:1)可了解到前其熱穩定性，依照不同層間陰離子都隨著 LDHs 重量比增加而增強潛期熱穩定性；其中並對應到位於 2917cm^{-1} 處 PVA 之 C-H 特徵峰，當特徵峰越強熱穩定性越高，其中 4%ZnCoAl@PVA(Zn:Co:Al=1:1:1)熱穩定性越強。

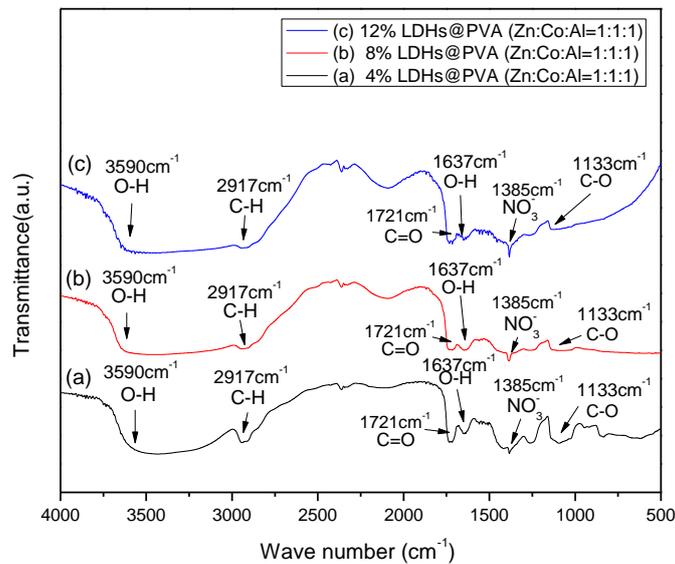


圖 3.11 不同重量比例 ZnCoAl fiber 之 FTIR 圖

5. 不同重量比金屬莫爾比 LDHs 之奈米纖維表面分析

圖 3.12 為不同重量比例 LDHs 摻入 PVA 其紡絲後表面型態，圖(a、d)為摻入 4wt% LDHs，圖中觀察已經有 LDHs 成功嵌入纖維中，圖(b、e)為摻入 8wt% LDHs，呈現串珠狀，圖(c、f)為摻入 12wt% LDHs，隨重量比例增加，漸漸呈團狀現象產生。

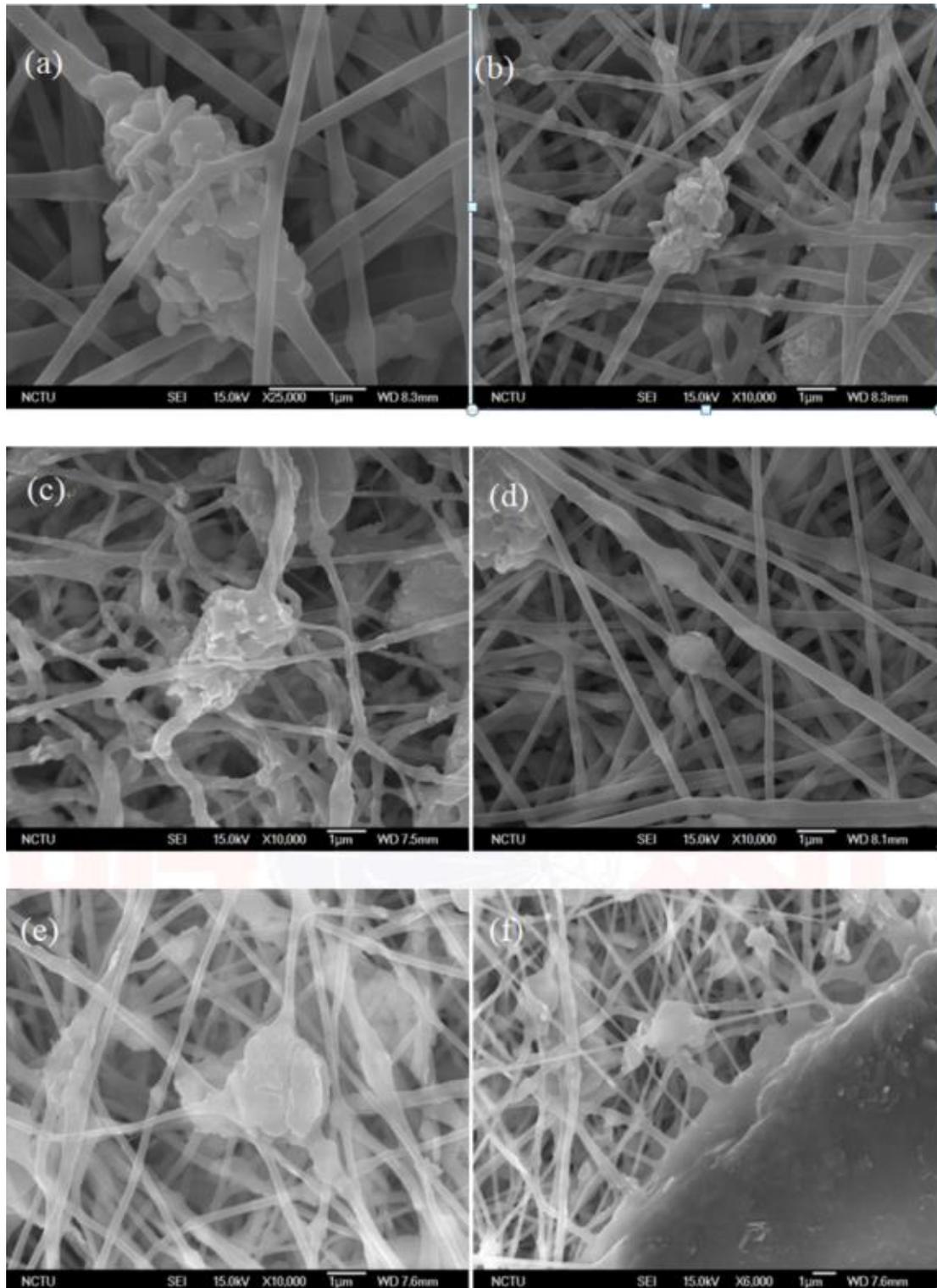


圖 3.12 不同重量比例金屬莫爾比之表面形貌圖，(a-c)為 4wt%、8wt%、12wt%LDHs powder(Zn:Al=2:1)、(d-f)為 4wt%、8wt%、12wt%LDHs powder(Zn:Co:Al=1:1:1)

圖 3.13 為 12wt% LDHs fiber (Zn:Co:Al=1:1:1)4h 之 EDS 分析，經由 EDS 分析之成分分布圖紅色為 Al^{3+} 、綠色為 Co^{2+} 和藍色為 Zn^{2+} ，並從分布圖可以了解到 ZnCoAl-LDHs 以均勻分散。

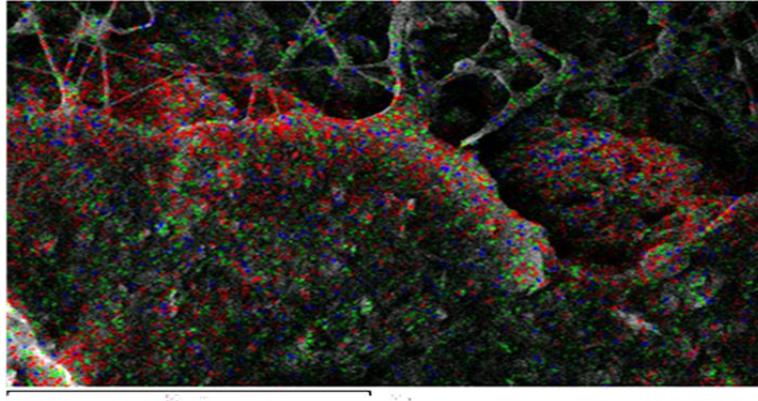


圖 3.13 12wt% LDHs fiber (Zn:Co:Al=1:1:1) 4h 之 EDS 分析

6. 不同時間金屬莫爾比 LDHs 之奈米纖維表面分析

圖 3.14 顯示為 8wt% LDHs fiber 靜電紡絲於不同時間下之表面形貌，觀察得知纖維皆呈現串珠狀，其中串珠結構為 ZnCoAl-LDHs 與 ZnAl-LDHs，並且交纏程度相當，研判紡絲時間只會影響厚度不影響熱穩定性與結構。

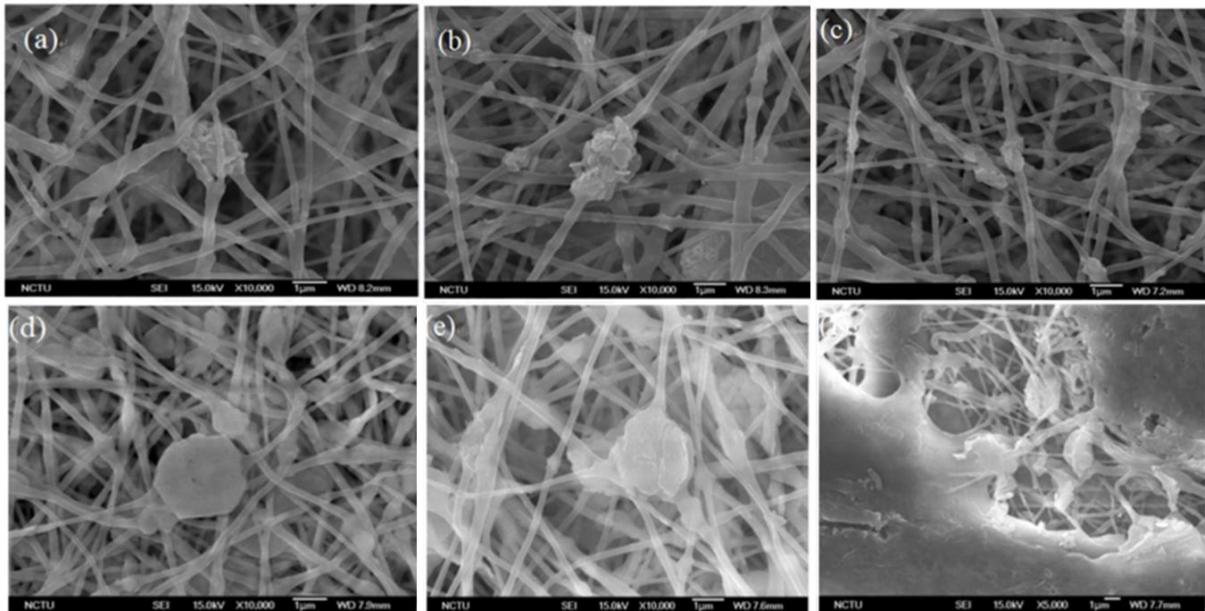


圖 3.14 不同時間 8wt% 金屬莫爾比之表面形貌圖，(a-c) 為 2h、4h、8h LDHs fiber (Zn:Al=2:1)、(d-f) 為 2h、4h、8h LDHs fiber (Zn:Co:Al=1:1:1)

(四) 不同金屬莫爾比 LDHs 之熱穩定分析

由圖 3.15 實驗結果得知，不同金屬莫爾比之 ZnAl-CO_3^{2-} -LDH 及 ZnCoAl-NO_3^- -LDHs 透過熱重損失分析，前期溫度 50°C - 150°C 部分之熱損失，以 ZnAl-CO_3^{2-} -LDHs 下降緩慢，可研判為 ZnAl-CO_3^{2-} -LDHs 與層間水分子氫鍵較強，導致水分子移動性降低；反之 ZnCoAl-NO_3^- -LDHs 與層間水分子氫鍵較弱，因此水分子移動性較高，較容易散失水分子。後期熱損失之 300°C 時，因陰離子散失後，其結構崩塌，可知 ZnCoAl-LDHs 熱穩定性較 ZnAl-LDHs 佳，故可知 Co^{2+} 金屬成功合進 ZnAl-LDHs 之結構，並使熱穩定性提升，剩餘重量較重，判斷剩餘金屬氧化物內含金屬物較多。

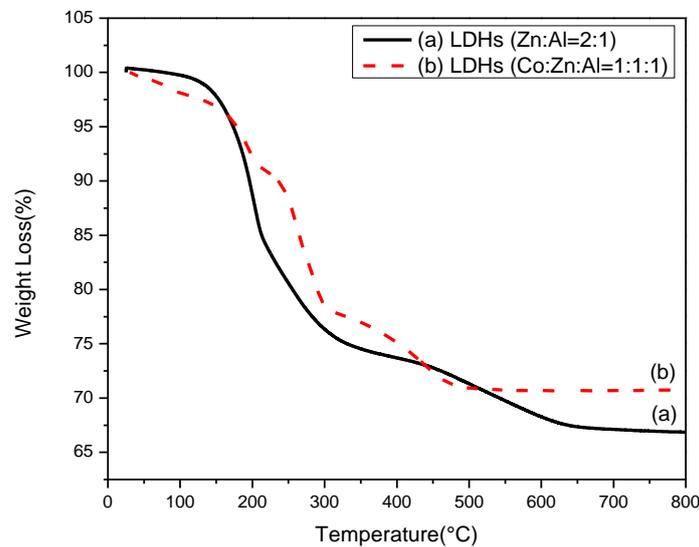


圖 3.15 不同金屬莫爾比 LDHs 之 TGA 圖

1. 不同金屬莫爾比 LDHs 奈米纖維在 2h 下之熱穩定分析

圖 3.16 顯示以 4wt% 不同金屬莫爾比摻入 PVA 中進行靜電紡絲 2h，藉由熱重分析得知，其結果可知後期熱穩定 ZnAl-LDH 為 396°C ，而 ZnCoAl 為 423°C ，結果顯示不同金屬莫爾比 LDHs 對奈米複合材料熱穩定性差異在於 LDHs 裂解成熱穩定性炭，防止 PVA 進一步裂解，如上述所說，不同 LDHs 焦炭形成溫度順序為 $\text{ZnCoAl-LDHs} > \text{ZnAl-LDHs}$ 。

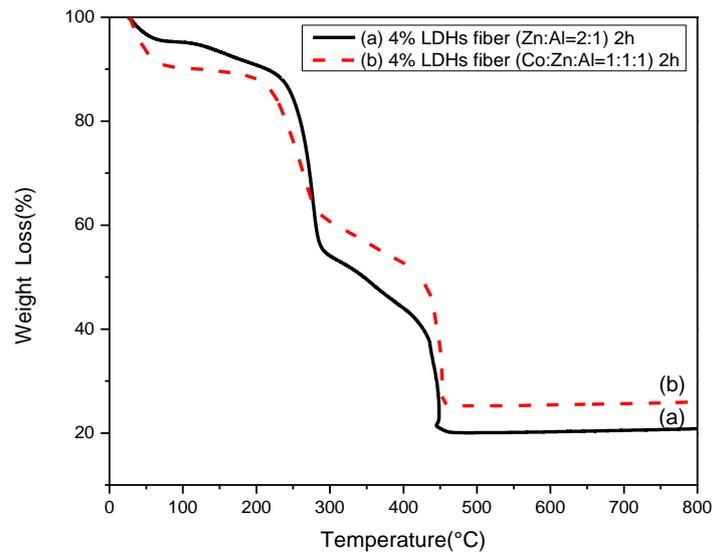


圖 3.16 4wt %不同金屬莫爾比 LDHs fiber 之 TGA 圖

2. 不同重量比例 LDHs 奈米纖維在 4h 下之熱穩定性分析

圖 3.17 顯示將不同重量比例(4 wt%、8 wt%、12 wt%)ZnAl-LDHs 摻入 PVA 中之熱重損失分析，第一段熱損失為 100°C~200°C之間，以部分水分蒸發的熱重損失為主，可觀察到 LDHs 重量比越高，下降越緩慢；於第二階段熱損失可依研究發現，當 200°C升溫至 300°C為水分完整蒸發及 PVA 部份裂解，300°C至 450°C則是陰離子散失，其中 ZnAl fiber 為 CO_3^{2-} 陰離子，而 450°C後為 PVA 完全裂解。

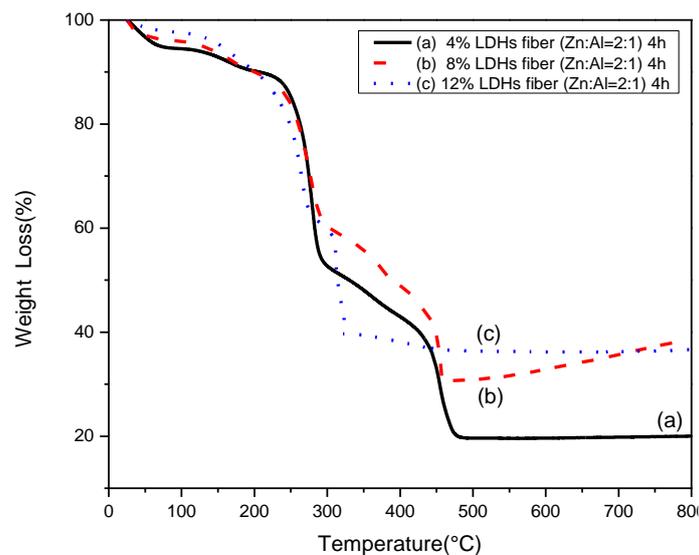


圖 3.17 不同重量比例 ZnAl fiber 之 TGA 圖

圖 3.18 將不同重量比例(4 wt%、8 wt%、12 wt%) ZnCoAl- LDHs 摻入 PVA 中之熱重損失分析，第一段熱損失為 150°C~235°C之間，以部分水分蒸發的熱重損失為主，可觀察到 LDHs 重量比越高，下降越緩慢；於第二階段熱損失可依研究發現，當 200°C升溫至 300°C為水分完整蒸發及 PVA 部份裂解，300°C至 450°C則是陰離子散失，其中 ZnCoAl fiber 為NO₃⁻陰離子，而 450°C後為 PVA 完全裂解。

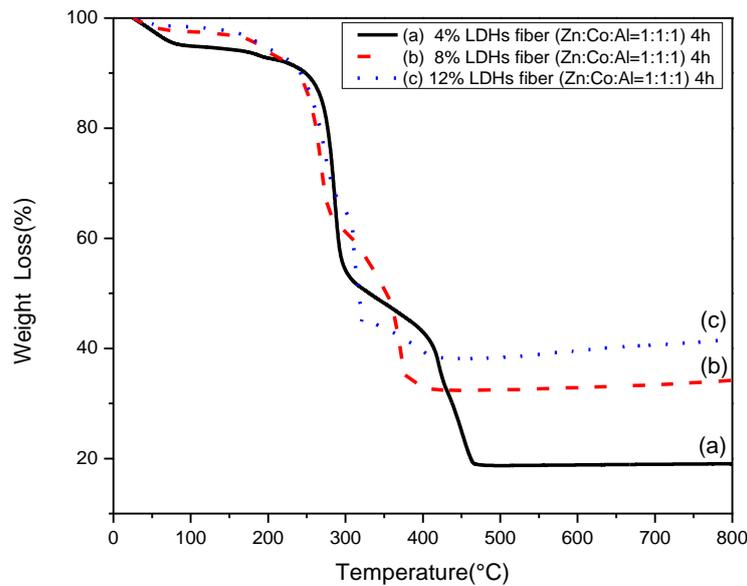


圖 3.18 不同重量比例 ZnCoAl fiber 之 TGA 圖

3. 不同時間 LDHs 奈米纖維之熱穩定性分析

由圖 3.19 之實驗結果得知，以 2h、4h 和 8h 而言，對於第一階段熱損失為 100°C-200°C部分水分散失，其 250°C為水分完全散失及部分 PVA 裂解，並於第二階段熱損失為 300°C-450°C，因陰離子散失使結構崩塌轉變為 CO₂，最後為 450°C後為 PVA 完全裂解，由此可知，此結果得知時間其影響其厚度並不會影響熱穩定性。

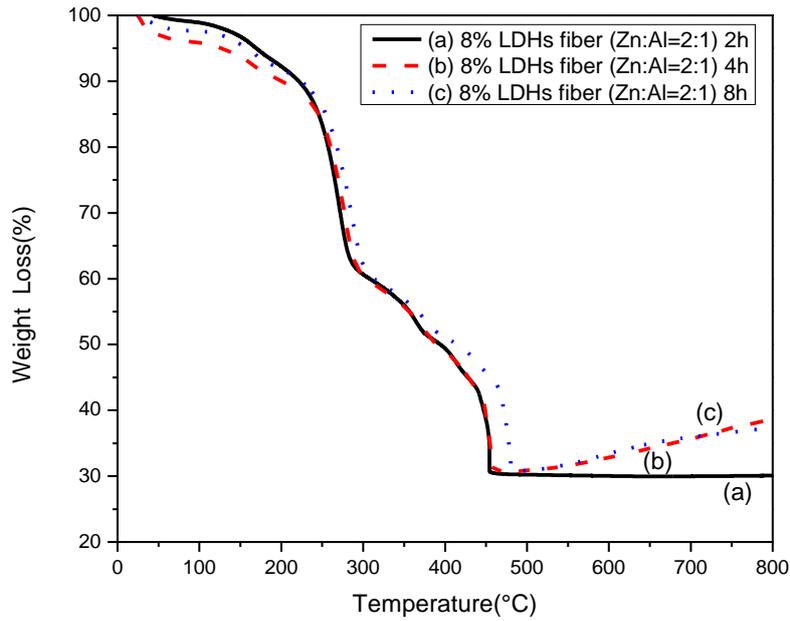


圖 3.19 8wt % ZnAl fiber 在不同時間下之 TGA 圖

由圖 3.20 得知，以 2h、4h 和 8h 而言，對於第一階段熱損失為 100°C-250°C 部分水分散失，其 250°C 為水分完全散失及部分 PVA 裂解，並於第二階段熱損失為 300°C-435°C，因陰離子散失使結構崩塌轉變為 CO₂，最後為 450°C 後為 PVA 完全裂解，由此可知，此結果得知 ZnCoAl fiber 之時間其影響其厚度並不會影響熱穩定性。

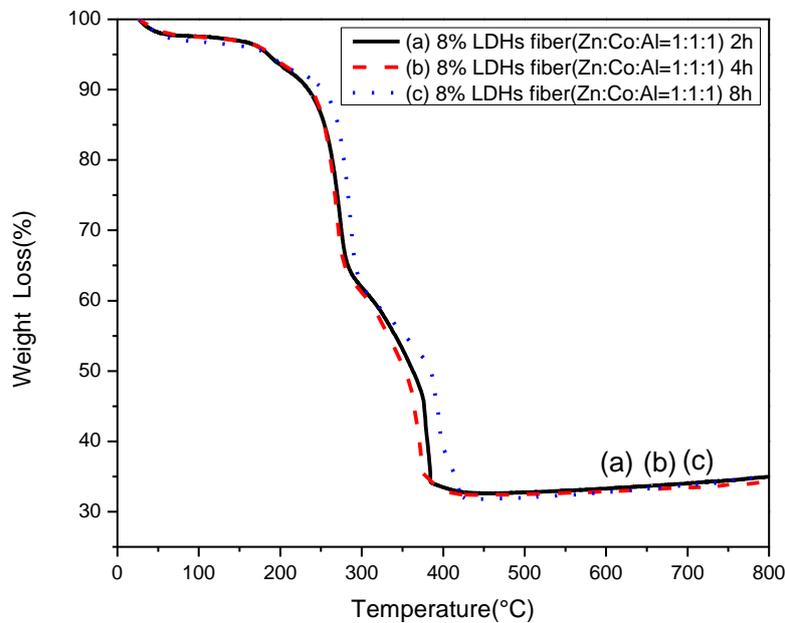


圖 3.20 8wt % ZnCoAl fiber 在不同時間下之 TGA 圖

四、結論

本研究藉由共沉澱水熱反應法合成不同金屬之鋅/鈷/鋁層狀雙氫氧化合物，經由靜電紡絲製成 LDHs fiber 發現。

1. 以 XRD 發現 ZnAl-LDHs 具有較強結晶性，添加了 PVA 後觀察到晶面(003)(006) 可知添加 LDHs 後還保有其結構性，有助於提升結晶性。
2. 以 SEM 其表面形貌 ZnAl-LDHs 為大型塊狀堆積結構；ZnCoAl-LDHs 為片狀堆積結構而結晶性較弱，添加了 PVA 後觀察，LDHs fiber 皆呈現串珠狀。
3. 以 TGA 分析顯示前期 ZnAl-LDHs 熱穩定較佳，陰離子與水分子氫鍵較強，導致水分子移動降低，後期陰離子散失結構崩塌後，因 Co^{2+} 金屬成功合進 ZnAl-LDHs 之結構，藉此提升熱穩定性。
4. 以不同重量比例 (4wt%、8wt%、12wt%) LDHs 摻入 PVA 中，此外從 TGA 分析顯示，第一階段熱損失隨著重量比例增加，下降越緩慢，經由 FTIR 顯示，不同陰離子(CO_3^{2-} 、 NO_3^-)隨著 LDHs 重量比增加而增加，藉此減緩第一階段熱損失下降，PVA 中的 C-H 則會影響後期熱穩定性，當 LDHs 重量比增加，特徵峰反而減弱，而兩者之時間其影響其厚度並不會影響熱穩定性，整體來說 4wt% LDHs fiber 熱穩定性最佳。

五、參考文獻

- [1] B. Djebbari, D. Gonzalez(2014), “Promoting effect of Ce and Mg cations in Ni/Al catalysts prepared from hydrotalcites for the dry reforming of methane.”, *Reac Kinet Mech Cat*, Vol. 111, Pages 259–275.
- [2] 朱美珍(2015), 聚己二酸乙二醇酯/鎂鋁層狀雙氫氧化物奈米複合材料結構與性質研究, 中興大學, 材料科學與工程學系, 博士論文。
- [3] 荊秋葉(2018), 煅燒鋅鋁水滑石及其複合材料的合成及光催化性能, 重慶交通大學, 材料學系, 碩士論文。
- [4] B. Nagendra, C. V. S. Rosely, A. Leuteritz, U. Reuter, E. B. Gowd, (2017), “Polypropylene/Layered Double Hydroxide Nanocomposites: Influence of LDH Intralayer Metal Constituents on the Properties of Polypropylene.”, *ACS OMEGA*, Vol. 2, Pages 1-362。
- [5] 吳貫中(2012), 以靜電紡絲法製備之聚丙烯腈系活性碳奈米纖維作為電雙層電容器之電極材料, 中山大學, 材料與光電科學學系。
- [6] N. Bhardwaj, S. C. Kundu(2010), “Electrospinning : A fascinating fiber fabrication technique.” *Biotechnology Advances* , Vol. 28, Pages 325-347.
- [7] D. Li, Y. Xia,(2004), “Electrospinning of Nanofibers : Reinventing the Wheel ? ” , *Advanced Materials*, Vol. 16, Pages 1143-1230.
- [8] W. D. Callister, D. G. Rethwisch (2016), “Materials Science and Engineering”, 高立圖書有限公司
- [9] 胡詔翔(2013), 以靜電紡絲製備膠原蛋白/聚乙烯醇奈米纖維複合發泡織物之研究, 萬能科技大學, 材料科學與工程學系, 碩士論文。
- [10] 鄭婉君(2014), 以靜電紡絲製備聚乙烯醇/銀/二氧化鈦奈米纖維薄膜於抗菌性之研究, 台北科技大學, 有機高分子系, 碩士論文。
- [11] C. C. Demerlis, D. R. Schoneker(2003), “Review of the oral toxicity of polyvinyl alcohol (PVA)”, *Food and Chemical Toxicology*, Vol. 41, Pages 319-446.
- [12] J. Tronto, A. C. Bordonal, Z. Naal, J. B. Valim (2013), “Conducting Polymers/Layered Double Hydroxide Intercalated Nanocomposites.”, *Materials Science*.
- [13] J. He(2005), “Preparation of Layered Double Hydroxides” , *Structure and*

Bonding, Vol. 119, Pages 89-119.

- [14] M. Ogawa, S. Asai(2000), "Hydrothermal Synthesis of Layered Double Hydroxide-Deoxycholate Intercalation Compounds" Chem. Mater. ,Vol. 12, Pages 3237-3526.
- [15] Z. P. Xu, G. Stevenson, C. Lu, G. Lu, F. Perry.,Bartlett, P. Gray(2006), "Stable Suspension of Layered Double Hydroxide Nanoparticles in Aqueous Solution", J. Am. Chem. Soc. ,Vol. 128, Pages 2-380.
- [16] J. S. Valente(2009), "Method for Large-Scale Production of Multimetallic Layered Double Hydroxides : Formation Mechanism Discernment ", Chemistry of Materials, Vol. 21, Pages 5695-5898.
- [17] 高貴德(2013)，生物可分解的聚丁二酸二丁酯及含少量丁二酸 2-甲基-1,3-二丙酯之共聚酯/層狀雙氫氧化物之奈米複合材料，中山大學，材料與光電科學學系，碩士論文。
- [18] K. L. Erickson(2005), "A study of structural memory effects in synthetic hydrotalcites using environmental SEM", Materials Letters, Vol. 59, Pages 226-229.
- [19] O. J. Min, H. S. Ho, C. J. Ho(2002), "The effect of synthetic conditions on tailoring the size of hydrotalcite particles. ", Solid State Ionics, Vol. 151, Pages 285-291.
- [20] L. Feng, D. Xue(2005), "Applications of Layered Double Hydroxides", Layered Double Hydroxides, Vol. 119, Pages 193-223.
- [21] 劉芳，朱文鳳，王林江等(2012)，溫和條件下硝酸根型 ZnAl-LDHs 的合成與表徵，武漢理工大學學報，Vol. 34，NO. 1.
- [22] Y. Yang(2019), "Urchin-like hierarchical CoZnAl-LDH/RGO/g-C3N4 hybrid as a Z-scheme photocatalyst for efficient and selective CO2 reduction. ", Applied Catalysis B : Environmental, Vol. 255.
- [23] 賴傳威(2019)，順向性奈米複合纖維材料之結構與特性研究，明新科技大學，化學工程與材料科技學系，碩士論文。