

逢甲大學學生報告 ePaper

靜電紡絲法製備二氧化鈦之奈米纖維表徵及形態

**Characterization and Morphology of Prepared
Titanium Dioxide Nanofibers by Electrospinning**

作者：陳 頡

系級：材料三甲

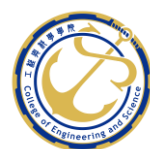
學號：D0613994

開課老師：駱榮富

課程名稱：專題討論

開課系所：材料科學與工程學系

開課學年：108 學年度 第 2 學期



中文摘要

以聚乙烯吡咯烷酮(Polyvinyl pyrrolidone; PVP)作為靜電紡絲之基材，與溶膠凝膠法所製備出的二氧化鈦微球均勻混合，並透過靜電紡絲法(electrospinning; ESP)製備出線徑均一的奈米級纖維，藉由改變工作距離、施加電壓、收集器轉速及溶液濃度等各項製成參數，以探討這些參數對 PVP 紡絲纖維形貌與結構之影響，並使用材料分析儀器如掃描式電子顯微鏡(SEM)、傅立葉轉換紅外光譜儀(FTIR) 和 X 光繞射儀(XRD)進行樣品顯微結構分析。

關鍵字： 二氧化鈦、溶膠凝膠法、聚乙烯吡咯烷酮、靜電紡絲法。



Abstract

Polyvinylpyrrolidone (Polyvinylpyrrolidone; PVP) is used as the substrate for electrospinning, and it is evenly mixed with the titanium dioxide microspheres prepared by the sol-gel method, and the wire diameter is prepared by electrospinning (electrospinning; ESP) Uniform nano-grade fiber, by changing the working distance, applied voltage, collected voltage, collector conversion and solution concentration and other conversion parameters, and according to these parameters on the PVP spinning fiber morphology and structure, and use material analysis equipment Such as scanning electron microscope (SEM), Fourier transform infrared spectrometer (FTIR) and X-ray diffractometer (XRD) to analyze the microstructure of the sample.

Keyword : titanium dioxide, sol-gel method, polyvinylpyrrolidone, electrospinning method

目 錄

一、	研究主題現況或問題	4
二、	實驗構想或突破創意	4
三、	基本理論	5-6
四、	實驗方法	6-7
五、	實驗結果	7-9
六、	研究成果之貢獻或應用	10
七、	評估及後續發展	10
八、	結論	10-11
九、	參考文獻	12
十、	口頭報告資料	13-22
十一、	問題與討論	23

一、研究主題現況或問題

隨著靜電紡絲技術發展日漸蓬勃，已逐漸成為熱門製程技術之一。相較於傳統紡絲技術，現今的電紡絲法製作過程簡單，纖維線徑細小，可達奈米級，且奈米絲應用方面也相當廣泛，包括奈米感測器、軍事化學防護衣、空氣過濾材料、傷口貼布、組織工程、藥物釋放控制等，顯然奈米絲的發展潛力不容小覷，因此亦提升奈米科技產品的地位及其多功能性與應用性。

二、實驗構想或突破創意

此篇文獻中，選用二氧化鈦之原因為：(1)金屬氧化物的奈米結構；(2)奈米技術的潛在應用；(3)性質的優越性。

在過渡金屬氧化物中，二氧化鈦具有良好的化學穩定性、熱穩定性及光催化性質，其無毒且生物相容性高，因 TiO_2 易於吸收紫外光(UV-light)，故常作為防曬劑，並製成化妝品。它有三種不同的晶體結構，分別為銳鈦礦(anatase)、金紅石(rutile)及板鈦礦(brookite)，其中以銳鈦礦及金紅石相結構較為常見，板鈦礦相結構則較罕見。圖 1 為 TiO_2 藥品。



圖 1. 二氧化鈦白色粉末

三、基本理論

3.1 靜電紡絲法原理

靜電紡絲技術(Electrospinning; ESP)是指在一個高壓電場下，使高分子溶液表面帶有電荷，並藉由相同電荷間的相互斥力，令帶電高分子溶液受到靜電場的牽引作用而噴出，經快速乾燥固化後，最終沉積在收集器表面上。圖 2 表示滾桶收集器及靜電紡絲裝置示意圖。

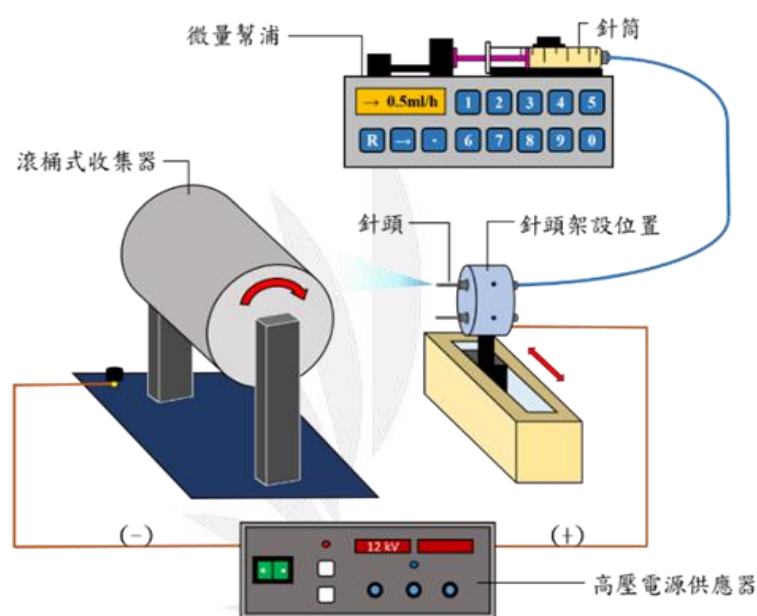


圖 2. 靜電紡絲製備 TiO₂ 奈米纖維之裝置^[1]。

3.2 靜電紡絲技術(Electrospinning; ESP)

靜電紡絲技術的形成可以追溯自十六世紀末，由 William Gilbert 第一次觀察紀錄到電噴技術(Electrospray)的物理現象^[2]，在 1882 年由 Rayleigh 研究導電液體於電場中的行為^[3]，以及在 1902 年由 J.F Cooley 與 W.J. Morton 取得靜電紡絲程序的專利(Electrospinning; ESP)^[4]，在 1964 年 G. I. Taylor 利用光學攝影的方式發現在特定電壓下與液滴作用之間的關係，且定義出了泰勒圓錐(Taylor cone)^[5]，傳統靜電紡絲設備演變至今有樣品收集裝置可依需求轉動、射流針頭可移動等改

靜電紡絲法製備二氧化鈦之奈米纖維表徵及形態

變，在紡絲成果進一步達到奈米尺寸等級。

3.3 溶膠凝膠法原理

溶膠凝膠法是以金屬的有機與無機化合物均勻混和，藉由在液相下與水分子接觸進行聚縮合反應，產生可溶解的金屬氧化物或水氧化物微粒子，其中具有溶解性的溶膠(sol)經過陳化膠粒間緩慢聚合，而形成三維空間網絡結構之凝膠(gel) [6]。

四、實驗方法

4.1 實驗藥品

異丙醇鈦(TIP)、乙醇(C_2H_5OH)、乙酸 (CH_3COOH)、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)

4.2 製備PVP/ TiO_2 複合奈米纖維

首先以溶膠凝膠法將 6 mL 異丙醇鈦、12 mL 乙醇、12 mL 乙酸加入圓底燒瓶中，並利用加熱方式將反應溫度調控至 $60^\circ C$ 持續 1 hr，使溶液均勻的混合，再由磁石攪拌 24 hr 後，經離心即可得二氧化鈦微球。

將上述所得之 TiO_2 微球加入 30 mL 乙醇和 10 wt % PVP 的溶液中，並置於加熱板上攪拌至室溫後裝於玻璃針筒中，排出溶液中多餘氣泡，避免在靜電紡絲過程中產生射流不連續現象，即可得 PVP/ TiO_2 複合奈米纖維，接著將所得之纖維選擇是否進行鍛燒的步驟，最後進行各項儀器之分析。此實驗製備聚乙烯吡咯烷酮複合二氧化鈦微球實驗流程圖如圖 3 所示。

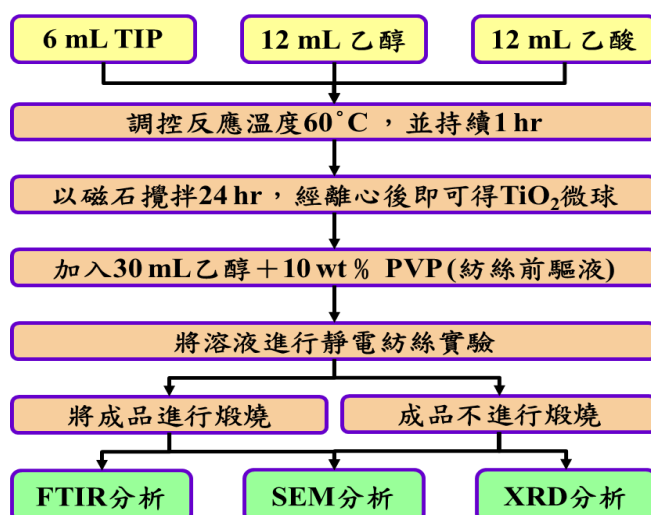


圖 3. 靜電紡絲法製備 PVP/ TiO₂ 纖維之流程圖。

五、實驗結果

5.1 溶液濃度對PVP纖維之影響

在僅改變溶液濃度的條件下，圖 4 為四種不同溶液濃度所製得 PVP 奈米纖維之 SEM 分析顯微圖像，其中(a) 3 wt %，(b) 5 wt %，(c) 8 wt %，(d) 10 wt %。由實驗結果顯示當溶液濃度太低，會產生株結狀之纖維；當溶液濃度增加，仍有些許株結狀纖維，射流不穩定；當增加至 10 wt % 時，射流較穩定，且無株結狀纖維，線徑較均一。

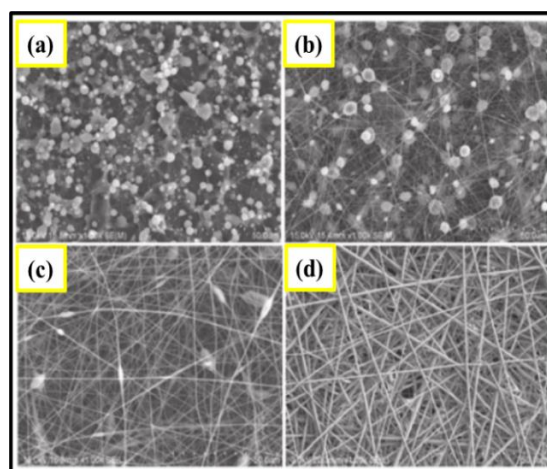


圖 4. 不同溶液濃度對纖維形貌之 SEM 圖。

5.2 PVP/TiO₂纖維在不同煅燒溫度之SEM分析

在不同煅燒溫度條件下，將製備出的PVP/TiO₂纖維進行煅燒，圖5為四種不同煅燒溫度所製得PVP/TiO₂奈米纖維之SEM分析顯微圖像，其中(a) 500°C, (b) 600°C, (c) 700°C, (d) 800°C。實驗結果顯示當煅燒溫度為500°C時，纖維表面粗糙度增加，代表有TiO₂結晶，600°C時，出現節狀結構，且隨著煅燒溫度增加，節狀更加明顯，達800°C可清楚看見纖維是由多晶結構所組成，證實PVP/TiO₂纖維結構會隨煅燒溫度增加而結晶度上升。

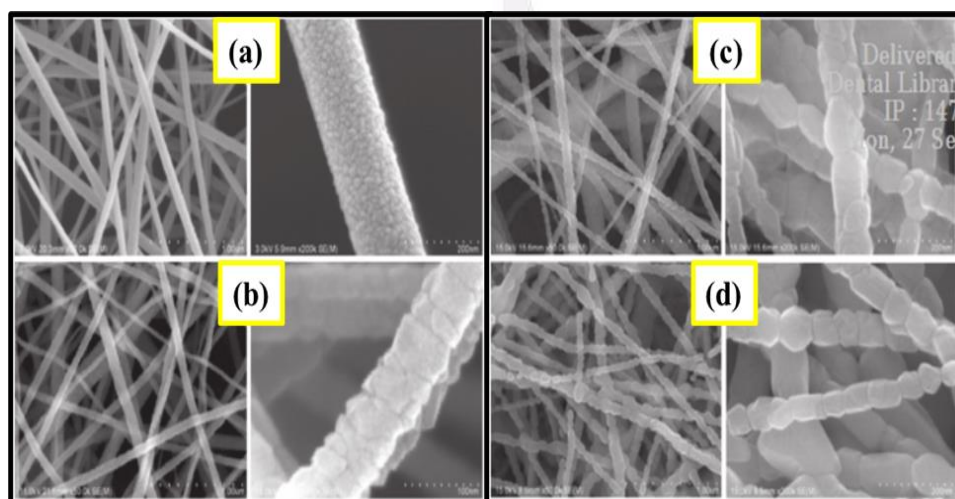


圖 5. 不同煅燒溫度對 PVP/ TiO₂ 纖維形貌之 SEM 圖

5.3 PVP/TiO₂纖維在不同煅燒溫度之XRD分析

圖6為PVP/TiO₂奈米纖維在四種不同煅燒溫度下之XRD分析顯微圖像。由XRD顯微分析圖可得知TiO₂晶體之相位，當煅燒溫度為500°C時，顯示出銳鈦礦相和金紅石相，而煅燒溫度增加至600°C時，僅能觀察到金紅石相，及其相位位於(110)、(101)和(111)。

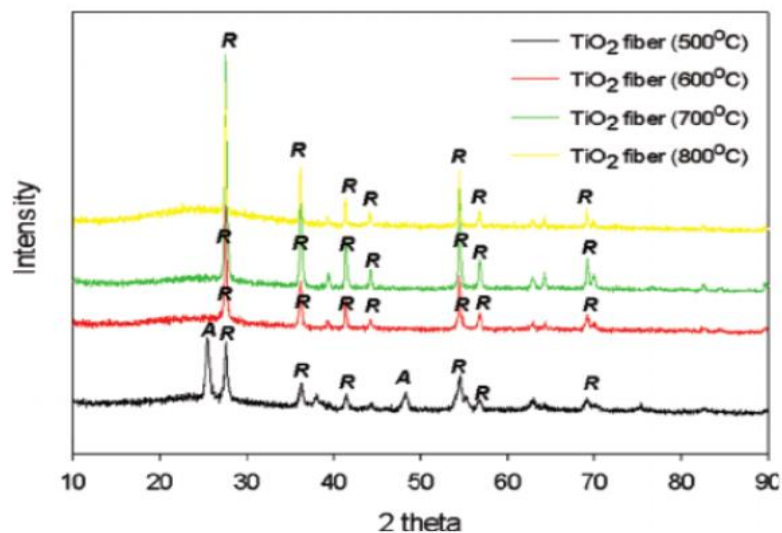


圖 6. PVP/TiO₂ 奈米纖維在不同煅燒溫度下之 XRD 圖

5.4 PVP/TiO₂ 纖維在不同煅燒溫度之 FTIR 分析

圖 7 為 PVP/TiO₂ 奈米纖維在不同煅燒溫度下之 FTIR 分析顯微圖像，其中 (a) 500°C, (b) 600°C, (c) 700°C, (d) 800°C。當波數大約在 470 cm⁻¹ 時，銳鈦礦相 (500°C) 的 O-Ti-O 鍵會振動，而波數大約在 700 cm⁻¹ 時，金紅石相 (500°C) 的 O-Ti-O 鍵會振動，並隨著煅燒溫度達 800°C，470 cm⁻¹ 附近的譜帶消失。

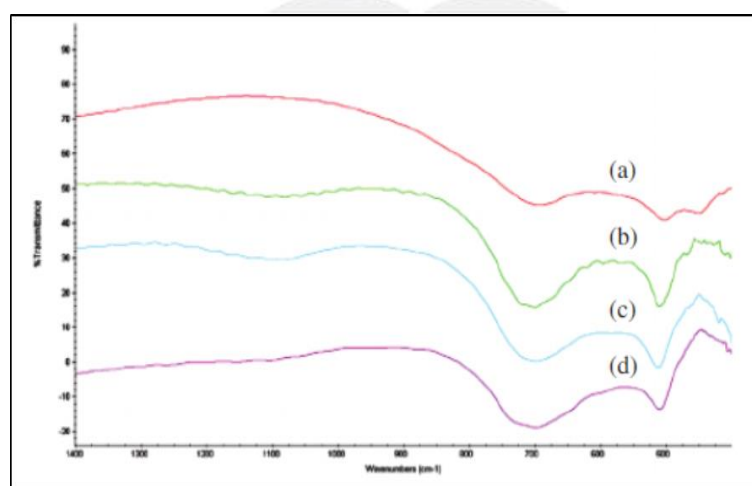


圖 7. PVP/TiO₂ 奈米纖維在不同煅燒溫度下之 FTIR 圖

六、研究成果之貢獻或應用

在本篇文獻中，作者將 TiO_2 微球摻雜在 PVP 高分子材料中，並使用掃描式電子顯微鏡(SEM)、傅立葉轉換紅外光譜儀(FTIR) 和 X 光繞射儀(XRD)進行樣品顯微結構分析及探討纖維形貌以外，二氧化鈦添加使 PVP 纖維附有生物相容性高且穩定的性質，因此多應用於光觸媒、感測器及生醫材料上，其中光觸媒是作者用來應用及研究的部分，其可以應用於空氣清淨、浴室殺菌除臭、建築防蝕與脫落、防止汽車玻璃霧化、醫療用品抗菌...等，不僅增加了人類的福祉，還創造了無限的商機。

七、評估及後續發展

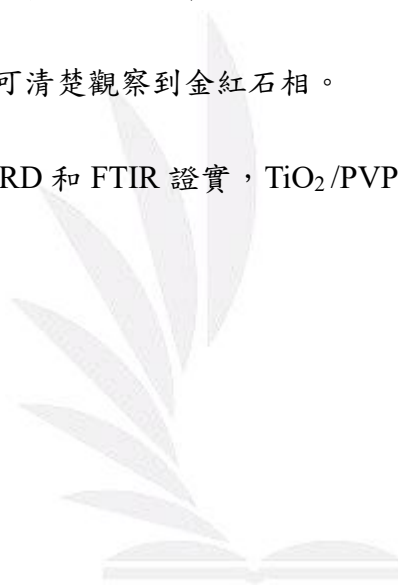
本文獻目前主要研究方向為探討溶膠凝膠法搭配靜電紡絲技術製備出線徑均一的 PVP/ TiO_2 奈米纖維之結構與特性分析。未來，二氧化鈦光催化效率的提升及奈米科技的發展，對 PVP/ TiO_2 奈米纖維產生重要的影響，可預見在不久的將來，奈米光觸媒科技必將有效地改善我們的居家環境，以提高生活品質，並可利用光觸媒反應，分解一些污染物質、去除空氣中的臭味或分解水中的雜質，進而達到去污、除臭、淨水等功效，使 PVP/ TiO_2 奈米纖維成為具潛力的綠色環保材料。

八、結論

本實驗主要探討將二氧化鈦微球加入紡絲前驅液中，藉由改變前驅液濃度以觀察 PVP/ TiO_2 靜電紡絲複合纖維材料形貌與結構之影響，最後將樣品在不同溫

度下進行煅燒，以形成銳鈦礦相及金紅石相兩種結晶相，並透過 SEM、XRD、FTIR 顯微儀器進行材料結構與特性分析。吾人將此文獻研究所獲之結果彙整並作出如下之結論：

- (1) 由結果得出，10 wt % 的 PVP 濃度可得到無株結狀、線徑較均一的纖維。
- (2) 當 PVP 濃度增加，株結狀纖維會逐漸消失。
- (3) 隨著煅燒溫度增加，晶體在纖維表面生長愈明顯。
- (4) 銳鈦礦相和金紅石混合相大約出現在 500°C 左右。
- (5) 煅燒至 600°C 以上，可清楚觀察到金紅石相。
- (6) 根據 SEM 的結果，XRD 和 FTIR 證實，TiO₂/PVP 纖維具有非晶質結構。



九、參考文獻

- [1] 張競中,“聚偏二氟乙烯/鈦酸鈉鉀/氧化鋅/石墨烯之高順向性靜電紡絲複合壓電纖維,” 逢甲大學碩士論文 (2019)
- [2] Gilbert, W. De Magnete, Magneticisque Corporibus, et de Magno Magnete Tellure
“On the Magnet and Magnetic Bodies, and on That Great Magnet the Earth,”
London, Peter Short, **14** (1882) 184-186
- [3] X. Lord Rayleigh, “On the equilibrium of liquid conducting masses charged with
electricity,” London, Edinburgh, and Dublin Phil. Mag. **44** (1882) 184-188
- [4] J.F Cooley, “Apparatus for Electrically Dispersing Fluids,” U.S. Patent 692631A (1902)
- [5] G. I. Taylor, “Disintegration of water drops in an electric field,” Proc. R. Soc. London,
Ser., **A280** (1964) 383-397.
- [6] 陳建宏,“鋁摻雜氧化鋅微球自組裝於鎳反蛋白石結構基板及其醇類氧化電催化活性之研究,” 逢甲大學碩士論文 (2019)

十、口頭報告資料




Characterization and Morphology of Prepared Titanium Dioxide Nanofibers by Electrospinning

靜電紡絲法製備二氧化鈦之奈米纖維表徵及形態

報告日期: 2020. 04. 20
指導教授: 駱榮富教授
報告人: 陳韻



Materials Science Engineering; MSE **1**



摘要

1. 以**乙醇(C₂H₅OH)**作為聚乙炔吡咯烷酮(分子量=1.3×10⁶)高分子之**溶劑**，並製備出PVP高分子靜電紡絲前驅液。
2. 以**溶膠—凝膠法(sol-gel)**製備二氧化鈦微球。
3. 將**二氧化鈦(TiO₂)微球**加入紡絲前驅液中，探討PVP/TiO₂靜電紡絲複合纖維材料的形貌與結構之影響。
4. 藉由改變各項製程參數，以探討這些參數對PVP紡絲纖維結構之影響，並使用**SEM**、**XRD**、**FTIR**進行樣品分析。

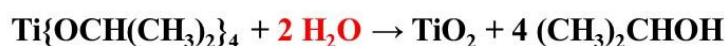
Materials Science Engineering; MSE **2**



前言

從文獻中指出

- (1) 聚乙烯吡咯烷酮(Polyvinyl pyrrolidone; **PVP**)有良好的**溶解性**，可溶於酒精或乙酸中。
- (2) 在製作微球的過程中，加入**乙酸**可穩定溶液，並控制異丙醇鈦(TIP)的水解反應。
- (3) 異丙醇鈦(二氧化鈦溶膠凝膠前體)可**水解**生成二氧化鈦。



本文獻中所使用之材料：聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)、異丙醇鈦(TIP)、二氧化鈦(TiO_2)、乙酸(CH_3COOH)

Materials Science Engineering; MSE

3



二氧化鈦簡介

- a) 又名**氧化鈦**或**鈦白**，俗稱**鈦白粉**，呈**白色固體**或**粉末狀**，且**無毒**，不溶於水。
- b) 常見三種結晶相，分別為**金紅石相**、**銳鈦礦相**或**鈦鐵礦相**。
- c) 良好的**化學穩定性**與**熱穩定性**
- d) 因有良好的**紫外線掩蔽作用**，所以常作為**防曬劑**，並摻入**紡織纖維**中，製成**防曬化妝品**。



Materials Science Engineering; MSE

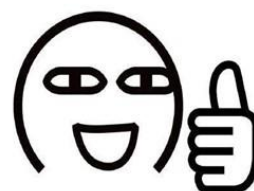
4



介紹

- 隨著靜電紡絲技術發展日漸蓬勃，已逐漸成為熱門製程技術之一。相較於傳統紡絲技術，現今的電紡絲法有以下**五大優點**：

- (1) 設備與製程**簡單**
- (2) 產量**高**
- (3) 成本效益**高**
- (4) 高分子種類選擇**多**
- (5) 由**實驗參數**可調控纖維尺寸



介紹

溶膠-凝膠法(Sol-Gel) **優點**：

1. 在低溫合成可大幅**降低設備成本**。
2. 所需之**儀器設備少**。
3. 有機與無機物的**比例**可依材質所需而**自由調整**。
4. 產物容易達成**均一性**等特性。
5. 易在**表面積大之基材**上**覆蓋**。

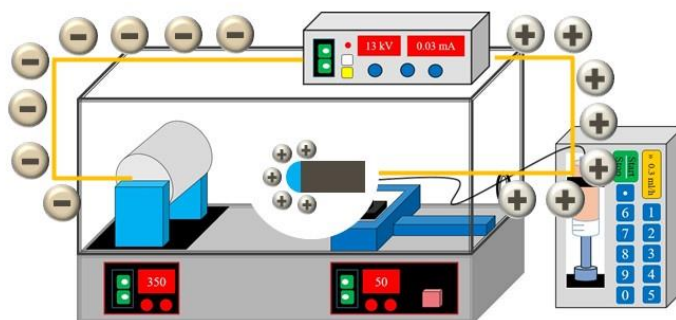


溶膠-凝膠法(Sol-Gel) **缺點**：

1. **原料成本高**
2. **合成時間長**



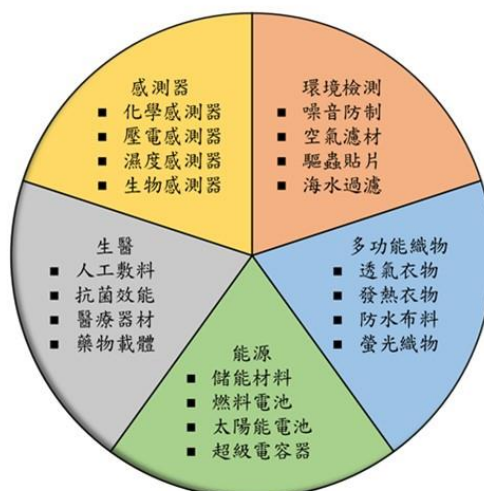
靜電紡絲原理



在高壓電場下，使高分子溶液表面帶有電荷，藉由相反電荷的牽引作用，將絲噴製滾桶上。

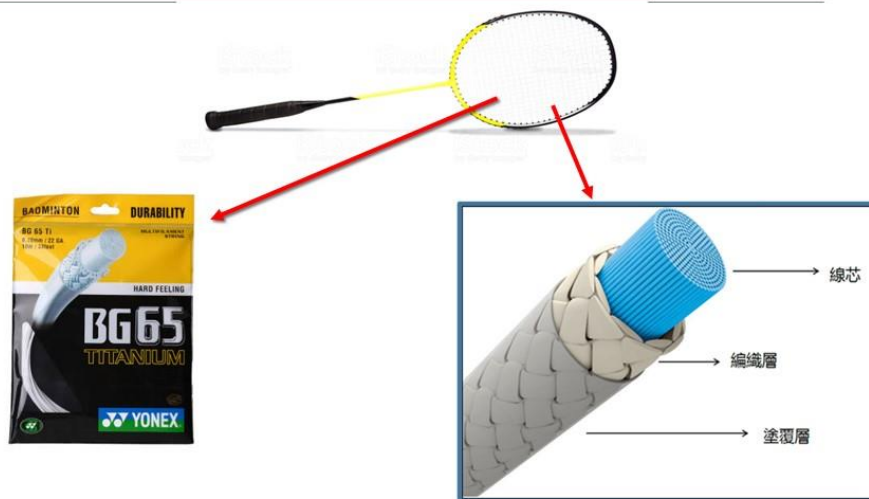


靜電紡絲技術製備奈米纖維在生活中的應用



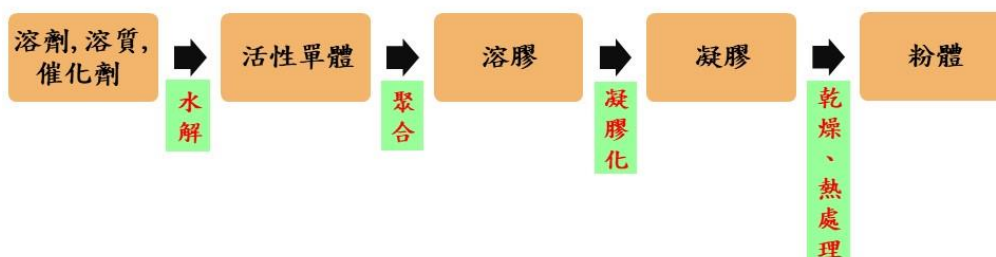


奈米纖維在運動方面的應用



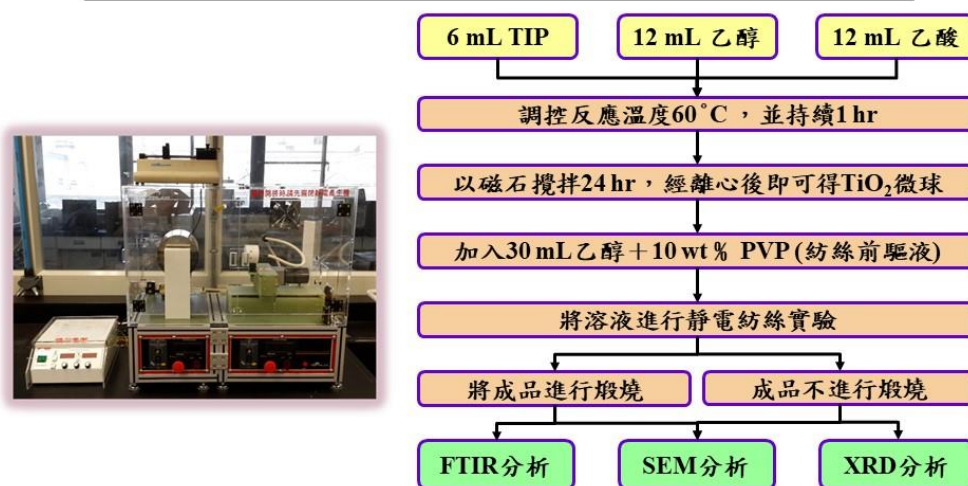
溶膠凝膠法原理

溶膠凝膠法(Sol-Gel)是指有機金屬或無機化合物經過**溶膠**、**凝膠**而**固化**，再經**熱處理**而成氧化物或其他化合物固體的方法。

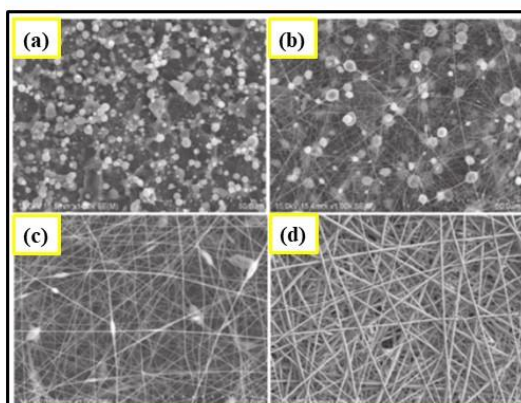




實驗步驟



改變濃度對PVP纖維之影響



改變濃度製備PVP纖維之SEM圖

圖(a)與(b)溶液濃度太低，而產生株結狀的纖維。

圖(c)溶液濃度增加，仍有些許株結狀纖維，射流不穩定。

圖(d)射流較穩定，無株結狀的纖維產生，且線徑較均一。

調控不同濃度對纖維形貌之SEM圖
(a) 3 wt %、(b) 5 wt %、(c) 8 wt %、
(d) 10 wt %



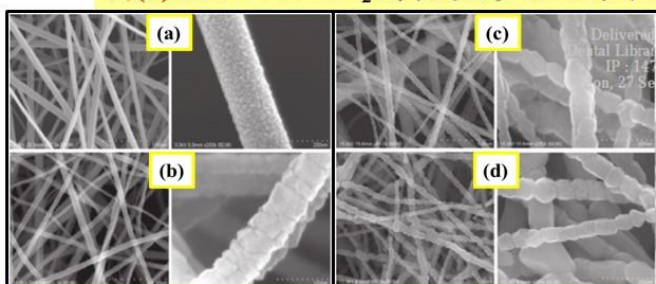
PVP/ TiO₂纖維在不同煅燒溫度之結果

圖(a) 顯示PVP/ TiO₂纖維表面的粗糙度增加(TiO₂結晶)。

圖(b) 顯示PVP/ TiO₂纖維表面出現節狀。

圖(c) 顯示PVP/ TiO₂纖維節狀更加明顯。

圖(d) 顯示PVP/ TiO₂纖維是由多晶結構所組成。



調控不同煅燒溫度對纖維形貌之SEM圖

- (a) 500 °C
- (b) 600 °C
- (c) 700 °C
- (d) 800 °C

PVP/TiO₂纖維在不同煅燒溫度的SEM圖

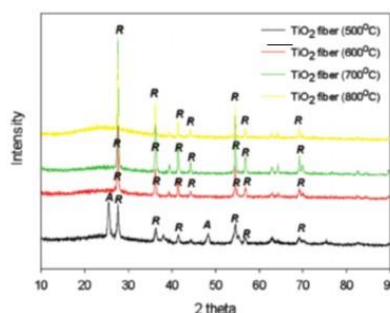


PVP/ TiO₂纖維在不同煅燒溫度之XRD圖

由XRD圖可得知

1.PVP/ TiO₂纖維在500 °C下煅燒時，顯示出銳鈦礦相和金紅石相。

2.PVP/ TiO₂纖維在600 °C下煅燒後，僅觀察到金紅石相，及其相位(110)、(101)和(111)。

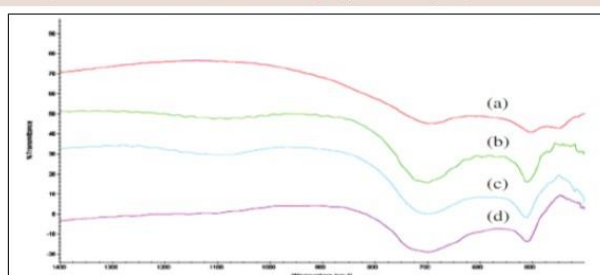




PVP/TiO₂纖維在不同煅燒溫度之FTIR圖

由FTIR圖可得知

1. 波數大約在470 cm⁻¹，銳鈦礦相(500°C)的O-Ti-O鍵會振動。
2. 波數大約在700 cm⁻¹，金紅石相(500°C)的O-Ti-O鍵會振動。



(a) 500°C、(b) 600°C、(c) 700°C、(d) 800°C

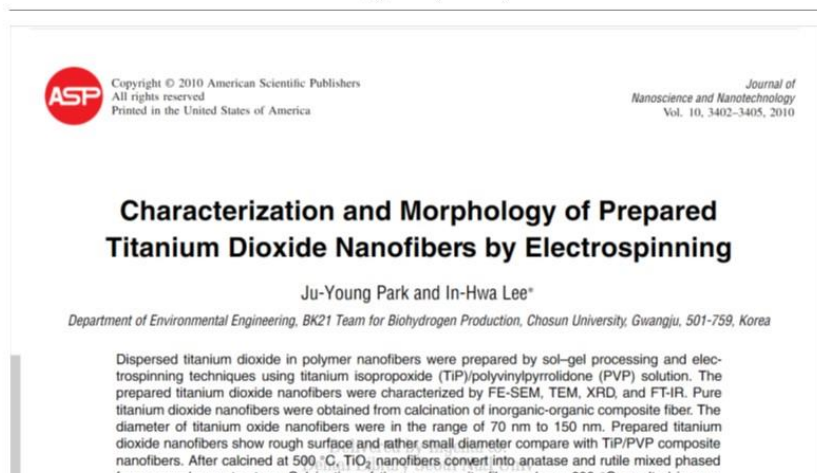


結論

1. 結果得出，**10 wt%** 的PVP濃度可得到無株結狀、線徑較均一的纖維。
2. 當PVP濃度增加，株結狀纖維會逐漸消失。
3. 隨著煅燒溫度增加，晶體在纖維表面生長愈明顯。
4. 銳鈦礦相和金紅石混合相大約出現在500°C左右。
5. 煅燒至600°C以上，可清楚觀察到金紅石相。
6. 根據SEM的結果，XRD和FTIR證實，TiO₂/PVP纖維具有非晶質結構。



文獻來源



參考資料

- D. Li and Y. Xia, *Nano Lett.* **3**, 555 (2003).
- A. K. Alves, F. A. Berutti, F. J. Clemens, T. Graule, and C. P. Bergmann, *Mater. Res. Bull.* **44**, 312 (2009).
- B. Ding, H. Y. Kim, C. K. Kim, M. S. Khil, and S. J. Park, *Nanotechnol.* **14**, 532 (2003).
- B. Ding, C. K. Kim, H. Y. Kim, M. K. Seo, and S. J. Park, *Fibers and Polymer* **5**, 105 (2004).
- M. Macias, A. Chacko, J. P. Ferrais, and K. J. Balkus, *Microporous Mesoporous* **86**, 1 (2005).
- P. K. Panda and S. Ramakrishna, *J. Mater. Sci.* **42**, 2189 (2007)



FENG CHIA UNIVERSITY

Q&A



Materials Science Engineering: MSE **19**



FENG CHIA UNIVERSITY

Thanks for your attention



Materials Science Engineering: MSE **20**

十一、問題與討論

1. 溶膠與凝膠差別？

答：溶膠 (Sol) 是具有液體特徵的膠體體系

凝膠 (Gel) 是具有固體特徵的膠體體系

溶膠	無固定形狀	固相粒子自由運動
凝膠	固定形狀	固相粒子按一定網架結構 固定不能自由運動

2. FTIR、XRD 差異？

答：X 射線繞射儀 (XRD) 是利用 X 射線繞射原理研究物質內部結構的一種大型分析儀器，其主要分析材料結構、相位及晶體取向。傅立葉轉換紅外光譜 (FTIR) 是一種用來獲得固體、液體或氣體的紅外線吸收光譜和放射光譜的技術，其主要鑑別有機官能基團，並分析其特性。

3. 紡絲的線徑除了 PVP 濃度會影響以外，還有什麼參數會影響纖維的線徑？

答：除了 PVP 濃度會影響紡絲線徑以外，在進行靜電紡絲實驗時，滾筒的轉速、電壓的大小及工作距離等參數都會影響紡絲的線徑。

4. 何謂非晶質結構？

答：非晶質結構，又稱非晶體或非晶形固體，是指其中的原子不按照一定空間順序排列的固體，與晶體相對應。常見的非晶質包括玻璃和很多高分子化合物如聚苯乙烯等。