

# 改變煅燒溫度及前軀體比例對奈米氧化鋯纖維物性影響之研究

Nano-zirconia fiber physical property by change the calcine temperature and ratio of precursor

許雅惠, 潘毅鈞\*, 邢文灝

Y. H. Hsu Y. J. Pan\* W. H. Hsing

中國文化大學紡織工程學系, 亞東技術學院材料與纖維系\*

Department of Textile Engineering, Chinese Culture University

\*Department of Material and Fiber, Oriental Institute of Technology

Y. J. Pan : fc003@mail.oit.edu.tw

## 摘要

本實驗利用靜電紡絲法製備  $ZrOCl_2/PAN$  複合奈米纖維, 選用電壓 16 kV、距離 10 cm、流量: 0.5 mL/hr、電紡時間 15 hr、滾筒速度 40 rpm, 再進行 700、800、900、1000°C 燒結處理, 以得到不同結構之  $ZrO_2$  奈米陶瓷纖維材料。運用掃描式電子顯微鏡(SEM)進行纖維外觀分析, 以及研究  $ZrOCl_2/PAN$  複合奈米纖維的熱性能和燒結處理過程, 並由 X-射線粉末繞射(XRD)驗證了  $ZrO_2$  奈米陶瓷纖維的生成。由實驗結果得知, 所製備的  $ZrOCl_2/PAN$  複合奈米纖維外觀良好, 燒結處理後得到單斜晶型和四方晶型混合體系的  $ZrO_2$  奈米纖維, 且和商業用  $ZrO_2$  比較, 30%  $ZrOCl_2/PAN$  奈米陶瓷纖維更具有散熱能力。

**關鍵詞:** 靜電紡絲、二氯氧化鋯、聚丙烯腈

## Abstract

$ZrOCl_2/PAN$  composite nanofibers were prepared by electrospinning, through 700、800、900、1000°C calcinations  $ZrO_2$  ceramic nanofibers was fabricated. X-ray diffractometry (XRD) proved that  $ZrO_2$  ceramic nanofibers generated. The microstructure of  $ZrOCl_2/PAN$  composite nanofibers were characterized using scanning electron microscopy (SEM). The study has showed that: The morphology and formation of  $ZrOCl_2/PAN$  composite nanofibers,  $ZrO_2$  ceramic nanofibers of the monoclinic phase was mixed with tetragonal phase was fabricated. To compare commerce  $ZrO_2$  the 30% $ZrOCl_2/PAN$  ceramic nanofibers have heat radiation.

**Keywords:** electrospinning, polyacrylonitril, zirconium oxychloride

## 1. 前言

隨著現代複合材料開發及高新技術領域應用，人們對纖維材料給予極大關注，在光通訊、航空和軍事等當今高科技和尖端技術領域中，無機纖維材料更為重要。常見無機纖維包含氧化鋁纖維、玻璃纖維、氧化鋯纖維、氮化硼纖維及金屬纖維。除氧化鋯纖維外的其他纖維，也分別存在強度低、使用溫度低、耐腐蝕性差、導熱係數大等缺點[1]。

而在 1992 年的美國 National Research Council 報告中，將陶瓷纖維材料的研發和生產提升到美國國家安全的戰略軍事地位。近年來  $ZrO_2$  陶瓷複合材料及  $ZrO_2$  奈米陶瓷纖維成為研究熱點 [2]。

氧化鋯纖維秉承了氧化鋯陶瓷本身的優良性能，具有高熔點、高強度、韌性好、耐高溫、抗氧化、耐酸鹼腐蝕、抗熱震性好和隔熱性好等優點，特別是纖維抗拉強度(目前已達 2.6GPa 以上)和最高使用溫度(可使用至 2200°C)均極高，導熱係數和高溫蒸氣壓在陶瓷材料中均最小，是一種綜合性能優良的防熱、絕熱材料和增強材料，具有許多重要的潛在用途[3]。

$ZrO_2$  是一種多晶型氧化物，在高溫處理過程中存在三種晶型，單斜晶型(m- $ZrO_2$ )，四方晶型(t- $ZrO_2$ )，立方晶型(c- $ZrO_2$ ) [2]。FSZ 稱全穩定的  $ZrO_2$ ，因在高溫度下保持立方晶型。主要用人工寶石、感應頭、耐火材料和顏料等。TZP 稱四方晶型  $ZrO_2$ ，因在溫度下保持四方晶型。且具優良的力學性能、低導熱係數和良好抗熱性，有陶瓷鋼之美稱。可作為重要的結構材料。本實驗以 PSZ 稱為部分穩定的  $ZrO_2$ ，同時含有單斜晶型、四方晶型和立方晶型的多晶結構，且具有優秀的導熱性，通常被用於導熱材料[4,5]。

高壓靜電紡絲技術又稱為電紡絲技術，是近年來迅速發展製備奈米纖維材料的一種方法，具有操作簡單、纖維外觀均勻、成本低廉、通用性高等優點，隨著不斷的發展，漸漸開始在陶瓷纖維的研究領域，逐漸用來製備金屬氧化物/奈米陶瓷纖維的製備方面，且具有巨大的應用前景和發展潛力[6]。

本實驗以靜電紡絲法製作奈米陶瓷材料，主要將  $ZrOCl_2$  加在所製備的可紡性前驅體聚合物溶液中，以靜電紡絲法製成前驅體後，再經高溫燒結去除其中高聚物成分，而形成無機奈米陶瓷材料，再觀察其晶型的變化，和散熱分析，得到結果應用於散熱材。

## 2. 理論

### 2-1 靜電紡絲理論

是利用高電壓使高分子溶液或熔體帶有電荷，且將噴出來的的奈米纖維乾燥固化，並將其中一個電極連接紡絲液或熔體，另一個電極則連接到收集器。而電場則容易產生於毛細管端靠表面張力支撐的高分子流體上，包括液體表面的電荷，使相同電荷產生排斥力相反於表面張力，當電場強度逐漸增強後，在毛細管尖端的半球形流體表面便會延伸，而形成圓錐狀，稱之為泰勒圓錐形。此時再增強電場強度，當達到臨界值且靜電排斥力超過流體表面張力時，泰勒圓錐狀尖端的帶電荷流體就會產生噴射現象，高分子溶液的噴射是屬於鞭動性的，須使溶劑蒸發固化，才能在收集器上留下隨意排列的帶電荷高分子奈米纖維。[1]

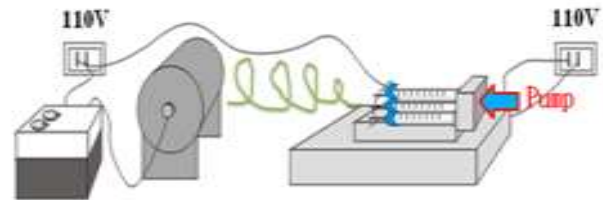


圖1 靜電紡絲示意

## 3. 實驗

### 3-1 實驗材料

- (1) 聚丙烯腈粉末 (polyacrylonitrile) PAN —  $CH_2CHCN$   
分子量：30000~50000g/mole  
(浙江上虞吳越經貿有限公司)
- (2) 二甲基乙醯胺 (Dimethylacetamide) DMAc —  $CH_3CON(CH_3)_2$   
分子量：87.12g/mole、純度 99.9%  
(培基化工實業有限公司)
- (3) 二氯氧化鋯 (zirconium oxychloride)  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$   
分子量：322.25g/mole  
(培基化工實業有限公司)

### 3-2 實驗儀器

- (1) 靜電紡絲機, 江南大學製
- (2) 高壓電供應器
- (3) 熱風循環式烘箱, ST-6413, Cherng Huei

- (4) 磁石攪拌器,PC-420D,CORNING
- (5) 掃描式電子顯微鏡 SEM  
,JSM-6335F,JEOL
- (6) 高溫爐,CH-760,奇焯科技有限公司
- (7) X-射線粉末繞射(XRD),D8 Advance 型,德國  
Bruker AXS 公司
- (8) 紅外線熱影像儀
- (9) 黏度測試儀

### 3-3 實驗流程



### 3-4 實驗方法

#### 3-4-1 前驅體紡絲液的配製

- (1) PAN 紡絲液的配製:稱取  $5\pm 0.1\text{g}$  的聚丙烯腈,溶解在  $45\pm 0.1\text{g}$  的 DMAc 中,磁石攪拌 8 小時,將得重量百分率濃度為 10% 的 PAN/DMAc 紡絲液。
- (2)  $\text{ZrOCl}_2 + \text{PAN/DMAc}$  紡絲液的配製:分別添加  $0.5、1.0、1.5\pm 0.1\text{g}$   $\text{ZrOCl}_2$  溶解於固成分為 10% 的 PAN/DMAc 紡絲液,利用磁石攪拌溶解 1 小時,得到 10、20、30%  $\text{ZrOCl}_2 + \text{PAN/DMAc}$  紡絲液。

#### 3-4-2 $\text{ZrOCl}_2/\text{PAN}$ 複合奈米纖維的製備

將 10、20、30%  $\text{ZrOCl}_2 + \text{PAN/DMAc}$  紡絲液加入到針頭的注射器內,放置到靜電紡絲機器平臺與高壓電源供應器,正極相接,利用鋁箔滾筒轉動接收  $\text{ZrOCl}_2/\text{PAN}$  複合奈米纖維膜。紡絲電壓為 16kV,接收距離為 15cm,溶液的流量速度為 0.5 mL/h,紡絲速度 40rpm,電紡時間 15hr。

#### 3-4-3 $\text{ZrO}_2$ 奈米陶瓷纖維製作

先將  $\text{ZrOCl}_2/\text{PAN}$  複合奈米纖維膜放置  $50^\circ\text{C}$  烘箱恆溫 2 小時,再將  $\text{ZrOCl}_2/\text{PAN}$  複合奈米纖維膜放入高溫爐(CH-760)中,以  $2^\circ\text{C}/\text{min}$  的速率升溫,溫度分別為 700、800、900、 $1000^\circ\text{C}$ ,在分別恆溫 3 小時,緩慢降溫 15 小時,後得到  $\text{ZrO}_2$  奈米陶瓷纖維。

## 4. 結果與討論

### 4-1 紡絲條件的探討

#### 4-1-1 不同配比 $\text{ZrOCl}_2/\text{PAN}$ 溶液之黏度

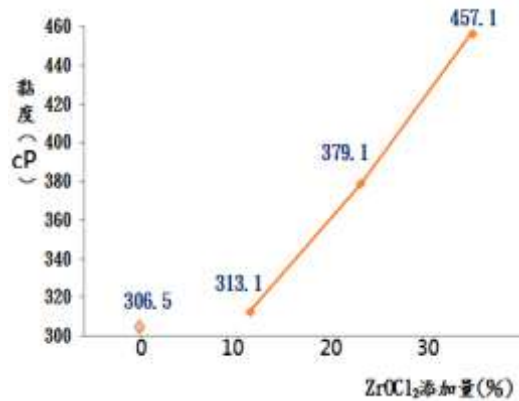


圖2 不同配比 $\text{ZrOCl}_2/\text{PAN}$ 之黏度曲線(溶劑DMAc)

從圖 2 可看出,當未添加  $\text{ZrOCl}_2$  時黏度值為 306.5cP,  $\text{ZrOCl}_2$  的添加量增大時,溶液中的固液比例也增大,從而使溶液的黏度增加。

#### 4-1-2 不同配比 $\text{ZrOCl}_2/\text{PAN}$ 溶液之導電率

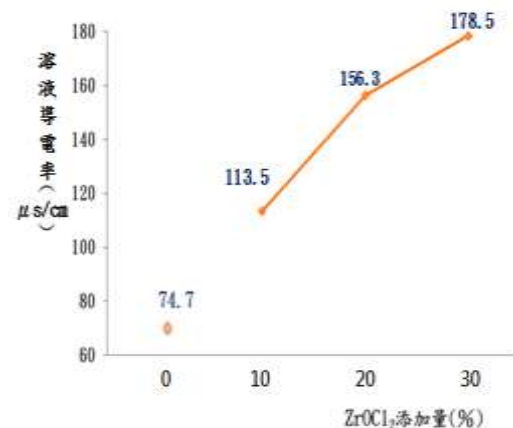


圖3 不同配比 $\text{ZrOCl}_2/\text{PAN}$ 溶液之導電率曲線

從圖 3 可看出,當未添加  $\text{ZrOCl}_2$  時導電率為  $74.7\ \mu\text{s}/\text{cm}$ ,當  $\text{ZrOCl}_2$  的添加量增大,紡絲液的離子數量增加,使得紡絲液的帶電量增加,從而使溶液電導率增加。

4-2 PAN 奈米纖維外觀分析

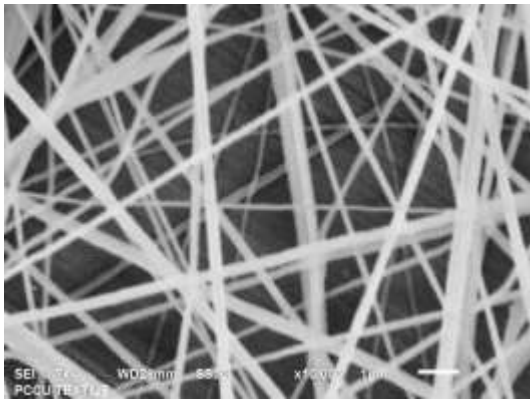


圖4 PAN奈米纖維外觀

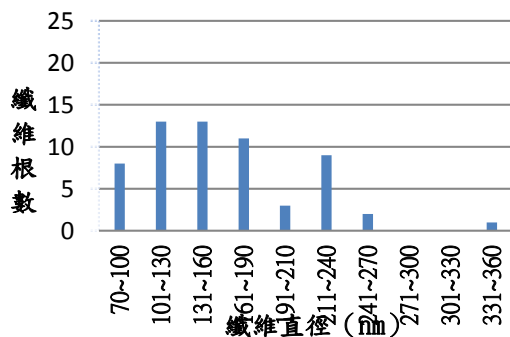


圖5 PAN奈米纖維直徑分佈

本實驗先製備出未添加  $ZrOCl_2$  的 PAN，以做為原樣和添加過後的做比較，從圖 4、5，可以看出 10%PAN 奈米纖維外觀良好，表面光滑無黏連，纖維平均直徑為 114.3nm，其直徑分佈集中在 70-240nm 之間。

4-3  $ZrOCl_2$ /PAN 複合奈米纖維外觀分析(SEM)

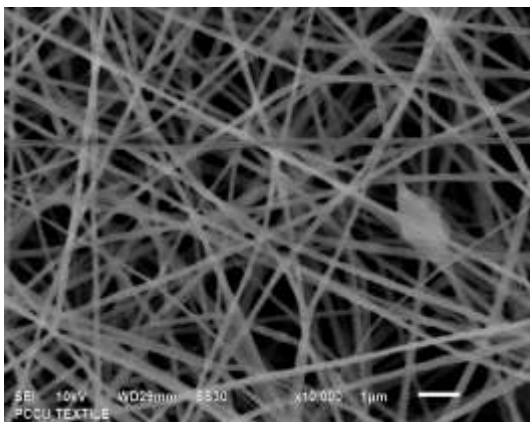


圖6 10%  $ZrOCl_2$ /PAN複合奈米纖維外觀

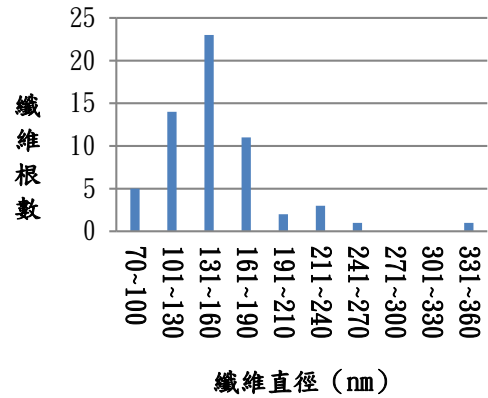


圖7 10% $ZrOCl_2$ /PAN複合奈米纖維直徑分佈

從圖 6、7 得知，10% $ZrOCl_2$ /PAN 複合奈米纖維外觀良好，表面纖維光滑無粘黏，沒有粗節出現，纖維的平均直徑為 137.2nm，纖維直徑集中分佈在 101-190nm 間。

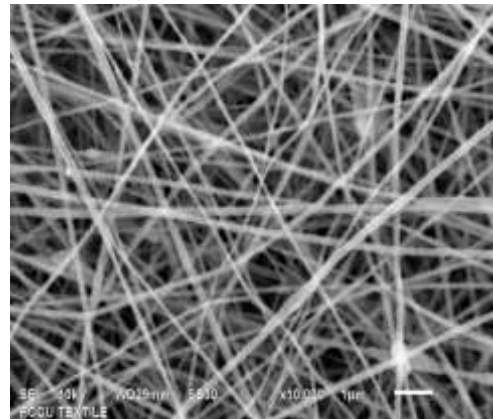


圖8 20%  $ZrOCl_2$ /PAN複合奈米纖維外觀

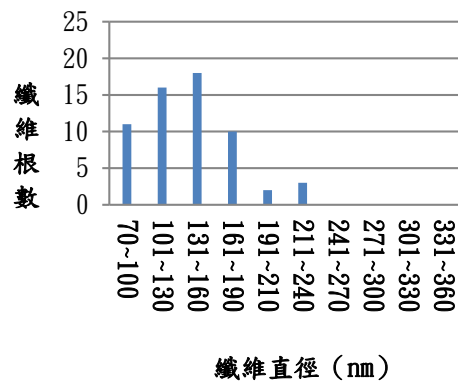


圖9 20%  $ZrOCl_2$ /PAN複合奈米纖維直徑分佈

如圖 8、9 得知 20% $ZrOCl_2$ /PAN 複合奈米纖維出現射流不穩，纏結也增加，外觀明顯較 10% $ZrOCl_2$ /PAN 複合奈米纖維差。平均直徑為 148.9nm，纖維直徑分佈在 70-240nm 之間。

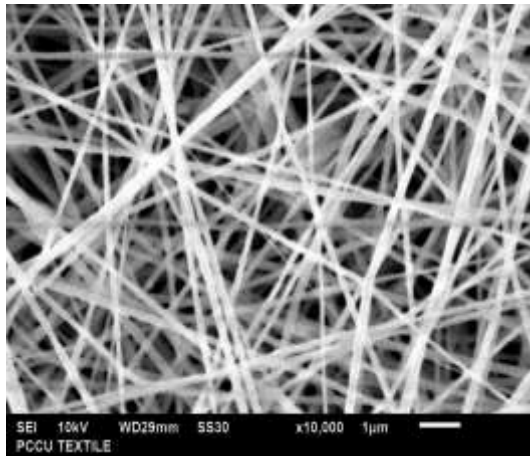
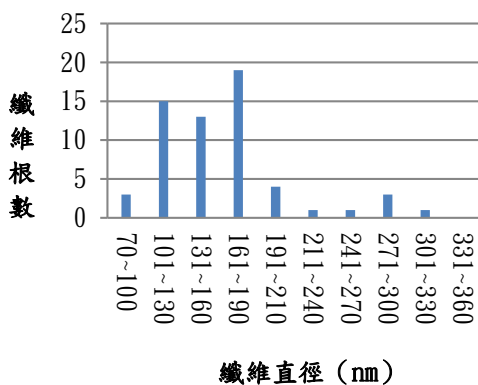


圖 10

30% ZrO<sub>2</sub>/PAN 複合奈米纖維外觀圖11 30% ZrO<sub>2</sub>/PAN 複合奈米纖維直徑分佈

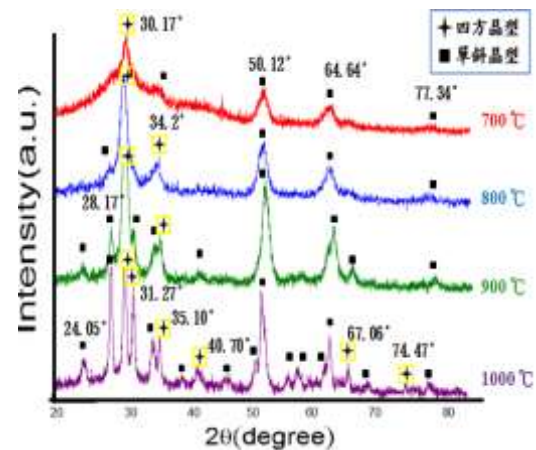
如圖 10、11 得知，30%ZrO<sub>2</sub>/PAN 複合奈米纖維的平均直徑為 161.9nm，纖維直徑分佈在 101-190nm 之間，但有少許分佈到 211-330nm，直徑分佈明顯變的更寬，說明纖維的直徑的離散程度增加，直徑不均勻率變大。

在溶液其他物性條件不變的情況下，溶液的電導率相對於溶液黏度，對於靜電紡絲纖維外觀的影響較小，但仍然對纖維直徑有著影響，當溶液的電導率增加，會使紡絲液射流具有更大的電荷攜帶能力，在噴射過程中受到的電場力作用變大，纖維受到的拉伸作用增強，會使纖維射流在電場力的作用下發生劇烈搖擺變得更加不穩定，使得纖維質經分佈範圍變寬。

當紡絲液黏度增加，電場力對纖維拉身時所受到的黏滯阻力也增強，纖維受到拉身作用被減弱，從而降低纖維的可紡性，並且使纖維有變粗的趨勢。由於射流牽伸的減弱，射流的穩定性將降低，使得纖維直徑的不均勻性降低，最終導致纖維直徑分部變寬。

#### 4-4 ZrO<sub>2</sub> 奈米陶瓷纖維晶型分析(XRD)

##### 4-4-1 不同溫度燒結 ZrO<sub>2</sub> 奈米陶瓷纖維晶型分析

圖12 不同溫度燒結ZrO<sub>2</sub>奈米陶瓷纖維的XRD

從 XRD 圖中可以看出，ZrO<sub>2</sub> 奈米纖維經過不同溫度燒結後，由主要的單斜晶型轉為單斜相和四方相的多相體系。

當燒結溫度低於 1000°C 時，ZrO<sub>2</sub> 顆粒粒徑很小，其比表面積很大，使得高溫相的四方相可在較低溫度下介穩存在，從而使得在 700°C、800°C 和 900°C 條件下燒結的 ZrO<sub>2</sub> 奈米纖維中有大量的四方相。

當燒結溫度提高到 1000°C 時，ZrO<sub>2</sub> 奈米纖維仍為混合多相體系，但以單斜晶相為主。所以燒結溫度和 ZrO<sub>2</sub> 顆粒的尺寸密切著變化影響著 ZrO<sub>2</sub> 晶型變化。

##### 4-4-2 商業用 ZrO<sub>2</sub> 和 ZrO<sub>2</sub> 奈米纖維晶型分析

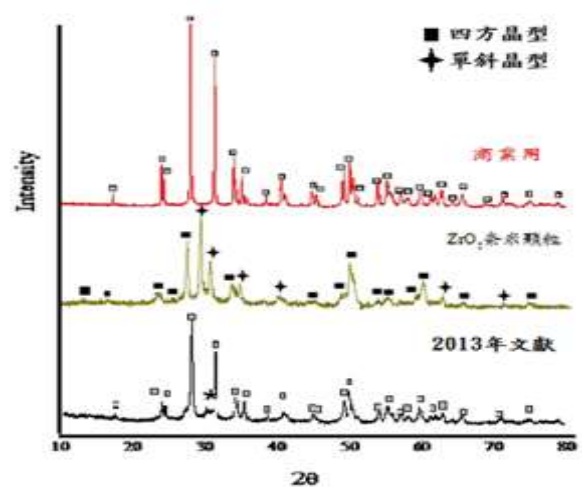
圖13 商業用ZrO<sub>2</sub>和ZrO<sub>2</sub>奈米顆粒的XRD

圖 13 為商業用 ZrO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub> 奈米顆粒和 2013 年文獻，在 1000°C 燒結處理得到的比較圖。圖中可看

出目前商業上使用的  $ZrO_2$  和 2013 年文獻的特徵峰位置都和單斜晶型的  $ZrO_2$  相對應，所以目前商業上使用的  $ZrO_2$  為單斜晶型，而本實驗在直接燒結得到的  $ZrO_2$  奈米顆粒出現大量單斜晶型，但在  $30.2^\circ$  出現了四方晶型特徵峰，說明直接燒結的  $ZrO_2$  奈米顆粒的晶型為單斜晶型和四方晶型的混合相體系。

#### 4-5 $ZrO_2$ 奈米陶瓷纖維外觀分析(SEM)

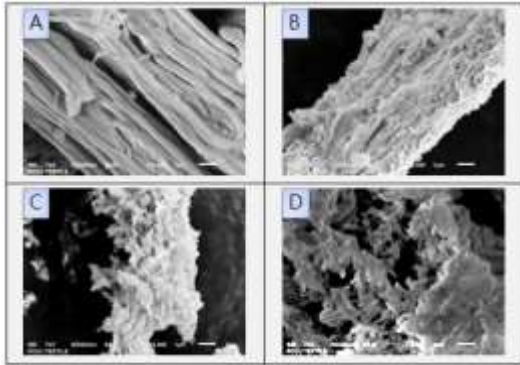


圖14 10%  $ZrO_2$ 奈米陶瓷纖維在不同煅燒溫度下對  $ZrO_2$  奈米陶瓷纖維之外觀分析 (A)700°C(B)800°C(C)900°C(D)1000°C

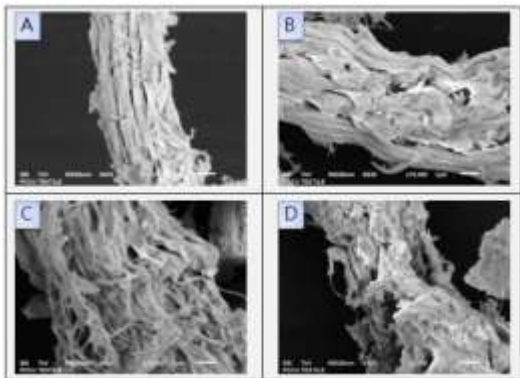


圖15 20%  $ZrO_2$ 奈米陶瓷纖維在不同煅燒溫度下對  $ZrO_2$  奈米陶瓷纖維之外觀分析 (A)700°C(B)800°C(C)900°C(D)1000°C

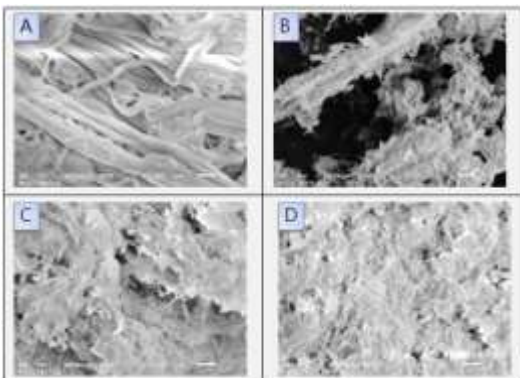


圖16 30%  $ZrO_2$ 奈米陶瓷纖維在不同煅燒溫度下對  $ZrO_2$  奈米陶瓷纖維之外觀分析 (A)700°C(B)800°C(C)900°C(D)1000°C

從圖 14、15、16 圖中可以看出， $ZrOCl_2/PAN$  複合奈米纖維經過燒結後得到的  $ZrO_2$  陶瓷材料，仍保持纖維絲狀。燒結溫度為  $700^\circ C$   $ZrO_2$  奈米陶瓷纖維的外觀最好，表面沒有裂紋產生，纖維相互交錯。這說明在升溫過程中，有機物不斷的分解，但  $ZrO_2$  能夠以前驅體纖維作為生長模板按照一定的方向成長排列，保持著纖維結構，但隨著溫度不斷升高，纖維外觀從原本的纖維絲狀改變成塊狀。

隨著燒結溫度的提高， $ZrO_2$  奈米陶瓷纖維的纖維結構受到不斷的破壞，這是由於在升溫過程中單斜晶型，四方晶型的相互轉變，而致使  $ZrO_2$  晶粒在高溫燒結時會不斷的膨脹或收縮，且  $ZrO_2$  晶粒的粒徑變大，也影響著  $ZrO_2$  纖維的相貌的保持。

$ZrOCl_2$  的添加量越大，纖維保持越差，同時纖維直徑也增大。燒結溫度越低，纖維結構越容易保持，但燒結溫度不能低於  $ZrO_2$  結構形成的溫度和 PAN 完全分解溫度 ( $550^\circ C$ )。經  $1000^\circ C$  燒結後，因為溫度過高纖維呈顆粒狀。

#### 4-6 $ZrO_2$ 奈米陶瓷纖維散熱性能分析

本實驗將  $ZrO_2$  奈米顆粒添加於石膏裡做為樣本基材，取  $25 \pm 0.1g$  水、 $20 \pm 0.1g$  石膏和  $1 \pm 0.1g ZrO_2$  奈米顆粒，在使用熱電偶感測和紅外線熱影像儀測量溫度變化，設定升溫四十五分鐘，降溫四十五分鐘，每三分鐘記錄一次。T1 為空腔內鋁板下方溫度、T2 鋁板和材料之間的溫度、T3 表面溫度變化、T4 紅外線熱影像儀側的平均溫度。

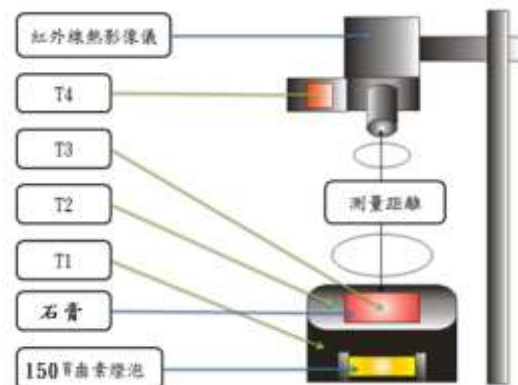


圖17 散熱示意圖

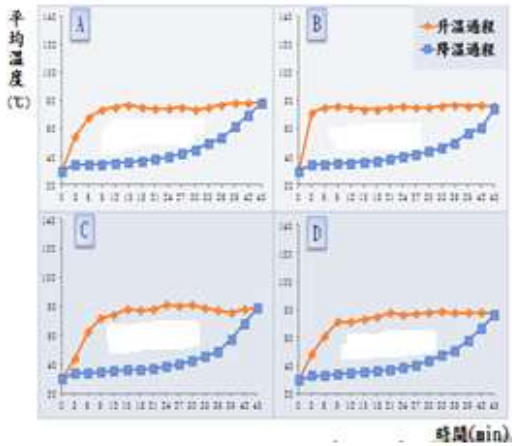


圖18 10%ZrO<sub>2</sub>奈米陶瓷纖維之散熱比較(A)700°C (B)800°C(C)900°C(D)1000°C

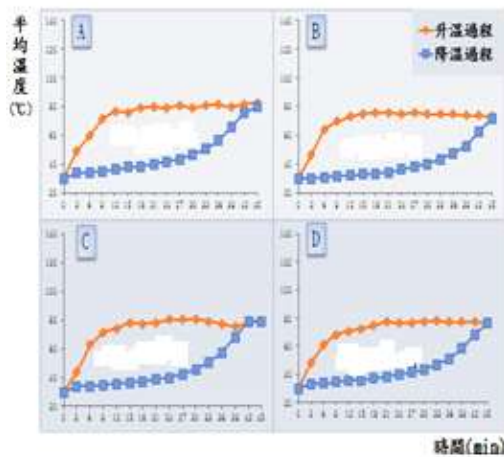


圖19 20%ZrO<sub>2</sub>奈米陶瓷纖維之散熱比較(A)700°C (B)800°C(C)900°C(D)1000°C

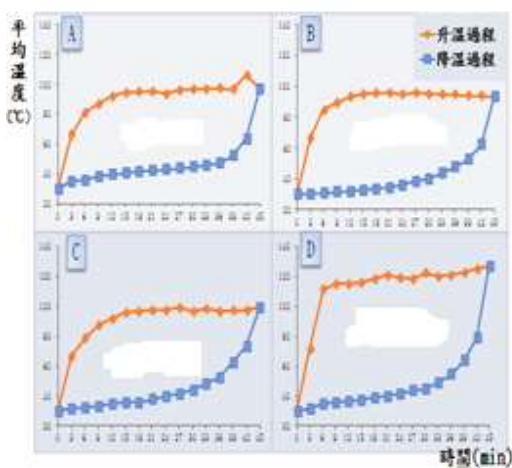


圖 20 30%ZrO<sub>2</sub> 奈米陶瓷纖維之散熱比較(A)700°C (B)800°C(C)900°C(D)1000°C

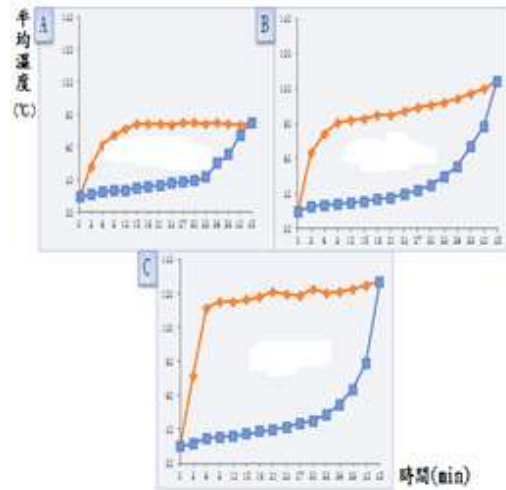


圖21 ZrO<sub>2</sub>奈米陶瓷纖維之散熱比較(A)石膏(B)商業用ZrO<sub>2</sub>(C)30%ZrO<sub>2</sub>燒結1000 °C

本實驗以石膏為基材，分別加入 10、20、30%ZrOCl<sub>2</sub>/PAN 和石膏與商業用 ZrO<sub>2</sub> 比較其散熱分析，從圖 17、18、19、20、21 圖中，可以看出它們的散熱能力在 30%燒結 1000°C時其散熱性能最好，其導熱係數為 59.8W/m.K。

ZrO<sub>2</sub> 奈米陶瓷纖維在升溫過程中能夠幫助熱量向外傳遞，是由於 ZrO<sub>2</sub> 奈米陶瓷纖維由固態纖維與孔隙的組成，同時減少空氣對熱的阻礙作用。

ZrO<sub>2</sub> 奈米陶瓷纖維的添加可以快速散熱，是因為纖維孔隙中的空氣導熱，纖維內部及纖維接觸點之間的傳熱均會因為溫度升高而成比例增加，ZrO<sub>2</sub> 奈米陶瓷纖維使得複合材料中含有很高的孔隙率和很大的孔隙，高孔隙率有利於傳熱，從而提高複合材料的散熱性能。

## 5. 結論

- (1) 當紡絲液未添加 ZrOCl<sub>2</sub> 時黏度為 306.5、導電率 74.7  $\mu$  s/cm，添加後黏度上升至 457.1、導電率 178.5  $\mu$  s/cm，可看出 ZrOCl<sub>2</sub> 添加量增大，電導率和黏度都增加，電導率增加，會使纖維射流在電場力的作用下發生劇烈搖擺變得更加不穩定，使得直徑分佈範圍變寬。黏度增加，電場力對纖維進行拉伸時所收到的黏滯阻力增強，纖維受到的拉伸作用被減弱，而降低纖維的可紡性，使纖維有變粗的趨勢。
- (2) 隨著 ZrOCl<sub>2</sub> 含量的增加，ZrOCl<sub>2</sub>/PAN 複合奈米纖維的外觀變差，纖維平均直徑增大，從

114.3nm 升至 161.9nm。直徑分佈變寬，纖維直徑不勻率變大。相較下 10%  $ZrOCl_2/PAN$  複合奈米纖維外觀好，纖維的平均直徑僅為 137.2 nm，而且纖維直徑分佈較集中。

- (3) 由 SEM 觀察得知， $ZrO_2$  奈米陶瓷纖維由固態纖維狀與孔隙的組成，而纖維內部接觸面之間的傳熱均會因為溫度升高而成比例增加，形成空孔網狀結構纖維材料，影響了有添加  $ZrO_2$  奈米陶瓷纖維複合材料的散熱性能。
- (4) 30% $ZrO_2$  燒結 1000 °C 時導熱係數 59.8W/m.K，而商業用  $ZrO_2$  導熱係數為 35.4W/m.K，相較下 30%燒結 1000°C 散熱效果最好。

## 謝誌

本實驗研究期間感謝亞東技術學院的陳建昇先生、倪浩鑫先生、蔡茗光先生，與文化大學顏嘉良先生和同組成員的幫忙，使本實驗研究順利進行，在此致上最真誠的感謝。

## 參考文獻

- 1 倪浩鑫、潘毅鈞、何婷婷、莊偉聖、陳建昇、王翎峰，靜電紡絲法製作奈米氧化鋯纖維之研究，亞東技術學院應用科技研究所(2013)
- 2 余松林、俞昊、朱美芳、陳彥模，靜電紡陶瓷纖維的研究進展，合成纖維，5~8(2006)
- 3 劉和義、侯憲欽、王彥玲、趙相金、許東，氧化鋯連續纖維的製備進展與應用前景，材料導報，第 18 卷第 18 期，18~21 (2004)
- 4 關宏宇、邵長路、劉益春、韓冬雪、楊興華、于娜，靜電紡絲法製備  $ZrO_2$  納米纖維，高等學校化學學報 1413~1415 (2004)
- 5 張旺璽、袁祖培、王艷芝，氧化鋯纖維的製備、性能和應用，合成技術及應用，第 24 卷第 4 期，31~34(2009)
- 6 Lifeng Yin, Junfeng Niu, Zhenyao Shen, Yueping Bao，Preparation and photocatalytic activity of nanoporous zirconia electrospun fiber mats，*Materials Letters* 3131~3133(2011)