

การสังเคราะห์เส้นใยอะลูมินาขนาดนาโนด้วยเทคนิคโซลเจลผสมกับการปั่นเส้นใยด้วยไฟฟ้าสถิต



นายพัฒนาศักดิ์ นักสอน

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี

คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2550

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ALUMINA NANOFIBER SYNTHESIS BY COMBINED SOL-GEL AND
ELECTROSPINNING TECHNIQUES

Mr. Pattanasak Nuksawn

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Engineering Program in Chemical Engineering

Department of Chemical Engineering

Faculty of Engineering

Chulalongkorn University


Academic Year 2007

Copyright of Chulalongkorn University


501607


Thesis Title ALUMINA NANOFIBER SYNTHESIS BY COMBINED
SOL-GEL AND ELECTROSPINNING TECHNIQUES
By Mr. Pattanasak Nuksawn
Field of study Chemical Engineering
Thesis Advisor Assistant Professor Varong Pavarajarn, Ph.D.
Thesis Co-Advisor Associate Professor Pitt Supaphol, Ph.D.


Accepted by the Faculty of Engineering, Chulalongkorn University in Partial
Fulfillment of the Requirements for the Master's Degree



..... Dean of the Faculty of Engineering
(Associate Professor Boonsom Lerdkhironwong, Dr.Ing.)

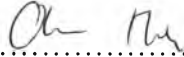
THESIS COMMITTEE


..... Chairman
(Associate Professor Tawatchai Charinpanitkul, D.Eng.)


..... Thesis Advisor
(Assistant Professor Varong Pavarajarn, Ph.D.)


..... Thesis Co-Advisor
(Associate Professor Pitt Supaphol, Ph.D.)


..... Member
(Akawat Sirisuk, Ph.D.)


..... External Member
(Assistant Professor Okorn Mekasuwandumrong, Ph.D.)

พัฒนาศักดิ์ นักสอน : การสังเคราะห์เส้นใยอะลูมินาขนาดนาโนด้วยเทคนิคโซลเจลผสม
กับการปั่นเส้นใยด้วยไฟฟ้าสถิต. (ALUMINA NANOFIBER SYNTHESIS BY
COMBINED SOL-GEL AND ELECTROSPINNING TECHNIQUES)
อ.ที่ปรึกษา: ผศ.ดร.วรงค์ ปวรอาจารย์, อ.ปรึกษาร่วม: รศ.ดร.พิชญ์ สุภผล, 63 หน้า.

เส้นใยอะลูมินาขนาดนาโนสามารถที่จะสังเคราะห์ได้โดยใช้เทคนิคโซลเจลผสมกับการ
ปั่นเส้นใยด้วยไฟฟ้าสถิต อะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์ถูกใช้เป็นแหล่งของอะลูมินา และพอลิไ
นิลแอลกอฮอล์ถูกใช้เพื่อเป็นตัวช่วยสำหรับการผลิตเส้นใย ในขั้นตอนการเตรียมสารละลายเพื่อ
นำไปผลิตเป็นเส้นใยนั้น อะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์จะทำปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสกับน้ำ
สารละลายที่ได้จะถูกกวนจนได้เวลาที่เหมาะสม หลังจากนั้นพอลิไวนิลแอลกอฮอล์จะถูกเข้าไปเพื่อ
ควบคุมความหนืดของสารละลายให้อยู่สภาวะที่เหมาะสม ซึ่งจะทำให้ได้สารละลายที่เป็นเนื้อ
เดียวกันเพื่อนำไปใช้ในขั้นตอนของการปั่นเส้นใยด้วยไฟฟ้าสถิต เส้นใยที่ได้จากการปั่นด้วยไฟฟ้า
สถิตนั้นจะเป็นเส้นใยคอมพอสิตระหว่างโพลีไวนิลแอลกอฮอล์ ซึ่งจะสามารถ
เปลี่ยนเป็นอะลูมินาในเฟสของอัลฟาเมื่อผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 1,200 องศาเซลเซียส ผลจากการ
วิเคราะห์พบว่าขนาดผลึกของเส้นใยที่ได้จากการปั่นด้วยไฟฟ้าสถิตนั้น จะมีขนาดที่เล็กกว่าผง
อะลูมินาที่ได้จากสารละลายเดียวกัน เนื่องมาจากสัณฐานของเส้นใยขนาดนาโนจะควบคุมการโต
ของผลึกในอยู่ในทิศทางเดียว จากการทดลองพบว่า ค่าความหนืดของสารละลายที่ใช้จะมีผลสำคัญ
ต่อความเป็นรูปแบบเดียวกันของเส้นใย โดยค่าความหนืดนั้นจะมีการเปลี่ยนแปลงอย่างมากเมื่อ
เปลี่ยนเวลาในการปั่นกวนสารละลายจาก 24 เป็น 48 ชั่วโมง นอกจากนี้ยังพบอีกว่าอุณหภูมิใน
การเปลี่ยนเฟสของอะลูมินาจะสูงขึ้นเมื่อมีการเพิ่มปริมาณกรดให้กับสารละลาย ซึ่งจะส่งผลอย่าง
ชัดเจนสำหรับผลิตภัณฑ์ที่อยู่ในรูปของเส้นใย

ภาควิชา.....วิศวกรรมเคมี.....ลายมือชื่อนิสิต.....
สาขาวิชา.....วิศวกรรมเคมี.....ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....
ปีการศึกษา.....2550.....ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....

4970469121: MAJOR CHEMICAL ENGINEERING

KEY WORD: ALUMINA / ELECTROSPINNING / NANOFIBER / PHASE
TRANSFORMATION / SYNTHESIS

PATTANASAK NUKSAWN: ALUMINA NANOFIBER SYNTHESIS BY
COMBINED SOL-GEL AND ELECTROSPINNING TECHNIQUES.

THESIS ADVISOR: ASST. PROF. VARONG PAVARAJARN, Ph.D.,

THESIS CO-ADVISOR: ASSOC. PROF. PITT SUPAPHOL, Ph.D.

63 pp.

The combination of sol-gel and electrospinning techniques was used to produce alumina nanofibers. Aluminum isopropoxide (AIP) was used as an alumina source and Polyvinyl alcohol (PVA) was used as a spinning aid. For the preparation of the spinning solution, AIP was first hydrolyzed with water. The solution was further stirred for desired period of aging time. Then, PVA was added after the mixture became slurry to control solution viscosity. The homogenous solution thus prepared was used for electrospinning. The as-obtained electrospun fibers were in boehmite/PVA composite that could be converted into α -alumina via calcination at 1,20°C. The results show that the crystallite size of the electrospinning products is smaller than the products in powder form because the morphology as the nanofiber control in crystal growth into one dimension. Viscosity of the spinning solution was found to be an important factor affecting uniformity of the obtained fibers. The viscosity of the spinning solution changes strikingly within a short period of time from 24 to 48 hrs. In addition, it was found that the phase transformation of alumina within the products is greatly influenced by the amount of acid added into the spinning solution. The effect of the acid is more pronounced for the product in fiber form.

Department...Chemical Engineering..... Student's signature.....
Field of study...Chemical Engineering...Advisor's signature.....
Academic year.....2007.....Co-advisor's signature.....

ACKNOWLEDGEMENTS

The author would like to express his greatest gratitude to his advisor, Assistant Professor Varong Pavarajarn, for his help, invaluable suggestions and guidance throughout the entire of this work. His precious teaching the way to be good in study and research has always been greatly appreciated. Although this work had obstacles, finally it could be completed by his advices. In addition, his friendliness motivated the author with strength and happiness to do this work. He would also like to gratefully acknowledge his co-advisor, Associate Professor Pitt Supaphol from The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, for a number of suggestions and kindness understanding.

The author wishes to express his thanks to Associate Professor Tawatchai Charinpanitkul who has been the chairman of the committee for this thesis, as well as Dr. Akawat Sirisuk and Assistant Professor Okorn Mekasuwandumrong, who have been his committee members. In addition, the many others, not specifically named, in Center of Excellence on Catalysis and Catalytic Reaction Engineering, Department of Chemical Engineering, who have provided her with encouragement and co-operate along this study, please be ensured that he thinks of you.

Moreover, the author would like to thank the National Metal and Materials Technology Center for his fee discount of Transmission Electron Microscope (TEM) analysis. Finally, he would like to dedicate the achievement of this work to his dearest parents. Their unyielding support and unconditional love have always been in his mind.

CONTENTS

	Page
ABSTRACT (THAI)	iv
ABSTRACT (ENGLISH)	v
ACKNOWLEDGMENTS	vi
CONTENTS	vii
LIST OF TABLES	ix
LIST OF FIGURES	x
CHAPTER	
I INTRODUCTION	1
II THEORY AND LITERATURE SURVEY	3
2.1 Crystal Structure of Alumina.....	3
2.1.1 Alpha-alumina.....	3
2.1.2 Boehmite.....	4
2.1.3 Phase Transformation.....	5
2.2 Sol-gel Process.....	6
2.2.1 Fundamental of Sol-gel Processing.....	6
2.2.2 Alumina Synthesis via Sol-gel Process.....	8
2.3 Electrospinning.....	10
2.3.1 Parameter Affecting Fiber Formation.....	11
2.3.2 Applications of Electrospun Nanofibers.....	12
2.3.3 Alumina Nanofibers via Electrospinning.....	12
III EXPERIMENTAL	14
3.1 Chemicals.....	14
3.2 Experimental Procedures.....	14
3.2.1 Preparation of Spinning Solution.....	14
3.3.1 Preparation of Alumina Composite Fibers.....	15
3.3 Characterizations.....	16
3.3.1 X-ray Diffractometry (XRD).....	16

	Page
CHAPTER	
3.3.2 Scanning Electron Microscopy (SEM).....	16
3.3.3 Fourier transforms infrared spectroscopy (FTIR).....	16
3.3.3 Thermogravimetric and Differential Thermal Analysis (TG- DTA).....	16
3.4.4 Transmission Electron Microscope (TEM).....	17
3.4.5 Viscosity Measurement.....	17
IV RESULTS AND DISCUSSION.....	18
4.1 Preliminary Experiments.....	18
4.2 Effect of Morphology on Phase Transformation.....	25
4.3 Effects of Aging Time.....	36
4.4 Effects of Acid During Sol-gel process.....	39
V CONCLUSIONS AND RECOMMENDATION.....	48
5.1 Conclusions.....	48
5.2 Recommendations for Future Work.....	49
REFERENCES.....	50
APPENDICES.....	55
APPENDIX A: SYNTHESIS ALUMINA POWDER FROM SOL- GEL PROCESS WITH DIFFERENT PRESURSORS.....	56
APPENDIX B: LIST OF PUBLICATIONS.....	58
VITA.....	63

LIST OF TABLES

TABLE		Page
4.1	Average crystallite size of alumina in products synthesized in powder and fiber form	31

LIST OF FIGURES

FIGURE		Page
2.1	The hexagonal close-packed structure of α -alumina	3
2.2	Basal (0001) and prismatic (0110) phases in a hexagonal structure of α -alumina.....	4
2.3	Transformation sequence of aluminum hydroxides.....	5
4.1	XRD pattern of dried powder obtained from sol-gel process, before calcination.....	19
4.2	XRD pattern of powder obtained from sol-gel process and subsequently calcined at 1,200°C for 2 hrs.....	19
4.3	TEM micrographs of dried powder obtained from sol-gel process: (a) low-magnification TEM image.....	20
4.4	XRD patterns of as-spun fibers obtained from electrospinning process and fibers calcined at 1,200°C for 2 hrs.....	21
4.5	Thermogravimetric curves of the pure PVA analyzed in oxygen atmosphere.....	22
4.6	SEM images of the as-spun composite fiber.....	23
4.7	SEM images of the fibers calcined at 1,200°C for 2 hrs.....	23
4.8	TEM micrographs of as-spun fibers calcined at 1,200°C for 2 hrs.....	24
4.9	Thermogravimetric curves of the boehmite powder analyzed in oxygen atmosphere	25
4.10	Thermogravimetric curves of the as-spun fibers analyzed in oxygen atmosphere.....	26
4.11	Derivatives of thermogravimetric curves for boehmite powders from sol-gel process and as-spun fibers from electrospinning techniques	26
4.12	XRD patterns of boehmite powders calcined at various temperatures.....	28

FIGURE	Page
4.13 XRD patterns of electrospun fibers calcined at various temperatures.....	30
4.14 TEM micrographs of as-spun fibers calcined at 1,000°C, 1,100°C, and 1,200°C for 2 hrs.....	33
4.15 TEM micrographs of electrospun fibers calcined at 1,200°C for 2 hrs.....	35
4.16 Viscosity of electrospinning solution with 5.75wt% PVA after aged for different periods of time.....	36
4.17 Size distribution and SEM image for fibers electrospun after aged for 8 hrs.....	38
4.18 Size distribution and SEM image for fibers electrospun after aged for 24 hrs.....	38
4.19 XRD patterns of dried boehmite powders prepared from the solution with acid-to-AIP molar ratio of 0.15:1 and 1.5:1.....	39
4.20 XRD patterns of boehmite powders prepared with acid-to-AIP molar ratio of 0.15:1, after calcined at 1,200°C and 1,100°C for 2 hrs and that of the powders prepared with acid-to-AIP molar ratio of 1.5:1, after calcined at 1,200°C and 1,100°C for 2 hrs...	40
4.21 XRD patterns of electrospun nanofibers prepared with acid-to-AIP molar ratio of 0.15:1, after calcined at 1,200°C and 1,100°C for 2 hrs and that of the powders prepared with acid-to-AIP molar ratio of 1.5:1, after calcined at 1,200°C and 1,100°C for 2 hrs.....	41
4.22 TEM micrograph of the composite fibers prepared with acid-to-AIP molar ratio of 0.15:1 and calcined at 1,100°C for 2 hrs..	43
4.23 TEM micrograph of the composite fibers prepared with acid-to-AIP molar ratio of 0.15:1 and calcined at 1,200°C for 2 hrs..	43
4.24 TEM micrograph of the composite fibers prepared with acid-to-AIP molar ratio of 1.5:1 and calcined at 1,100°C for 2 hrs...	44
4.25 TEM micrograph of the composite fibers prepared with acid-to-AIP molar ratio of 1.5:1 and calcined at 1,200°C for 2 hrs...	44

FIGURE		Page
4.26	Normalized FTIR spectra of boehmite powders prepared with acid-to-AIP molar ratio of 0.15:1 and 1.5:1.....	46
4.27	Normalized FTIR spectra of the fibers prepared with acid-to-AIP molar ratio of 0.15:1, after calcined at 1,200°C and 1,100°C for 2 hrs and that of the fibers prepared with acid-to-AIP molar ratio of 1.5:1, after calcined at 1,200°C and 1,100°C for 2 hrs.....	47
A1	XRD pattern of powder obtained from drying of electrospinning solution by using aluminum isopropoxide and aluminum tri-sec-butoxide as precursor.....	56
A2	XRD pattern of powder obtained from drying of electrospinning solution and subsequently calcined α -Al ₂ O ₃ powders at 1,200°C for 2 hrs by using aluminum isopropoxide and aluminum tri-sec-butoxide as precursor.....	57