

景美女子高級中學 113 學年度科學展覽會 作品說明書

科別：化學

作品名稱：極性溶劑誘導自組裝石墨烯聚偏二氟乙烯複合薄膜晶型組成之研究

作者：林邑軒。景美女中。高二愛班。座號六號

林稚晏。景美女中。高二愛班。座號十號

指導：洪維松教授、江選毅老師、雷文晴學姊

摘要

本研究目的為透過極性溶劑（如TEP、TMP、NMP、DMF、DMAC）以及石墨烯的添加，誘導聚偏二氟乙烯（PVDF）從 α 相晶型轉變為具有壓電特性的 β 相和 γ 相。實驗包括六個主要步驟：配製鑄膜液、均質攪拌、加入石墨烯並進行震盪、刮膜、入水靜置後使其固化並形成薄膜，最後使用X光繞射儀(XRD)、傅立葉轉換紅外光光譜(FTIR)、掃描電子顯微鏡(SEM)分析薄膜的晶型相態。從數據中可以發現，極性高的溶劑能誘導PVDF產生更多 β 和 γ 相晶型，而石墨烯的添加也能進一步提升這兩種晶型的比例。此外，在研究中也探討了溶劑與非溶劑的相互作用對PVDF晶型轉變的機制。

壹、研究動機

隨著現代科技的發展，壓電材料在各種電子設備中的應用越來越廣泛，尤其在傳感器、能源收集和柔性電子等領域。本實驗想透過不同種有機溶劑或石墨烯添加，觀察PVDF在哪一種配方的添加下能夠獲得較良好的壓電性能。

貳、研究目的

為了使 PVDF 獲得壓電性能，本實驗選用 TEP、TMP、NMP、DMF、DMAC 五種較為安全的有機溶劑或額外添加石墨烯，藉此誘導 PVDF 中 α 相晶型轉變為 β 相與 γ 相晶型，並探討其對晶型的影響。

(一)配置五種不同溶劑的 PVDF 溶液：

目的：比較不同極性溶劑對 PVDF 晶型的影響。

(二)將配置好的五種不同溶劑的 PVDF 溶液中加入石墨烯：

目的：比較薄膜在石墨烯加入的前後對晶型的影響。

(三)利用儀器鑑定製成的薄膜：

目的：斷定出哪一種配方的 PVDF 溶液具有最佳的壓電性能。

參、研究設備及器材

一、器材與藥品：

1. 實驗器材：

強力磁鐵、試管、磁石、標籤紙、秤、藥杓、刮膜機、廣口試藥瓶、加熱攪拌器、止屑帶、塑膠盆、冰塊、冰磚、均質機、超音波洗淨機、刮刀、玻璃板、hood(通風櫃)、手套、A4白紙、雙面膠

2. 藥品：

PVDF高分子(粉末狀)、試劑水、丙酮(清潔用)

極性溶劑- 低極性: TEP(液態)、TMP(液態)

中高極性: NMP(液態)、DMAC(液態)、DMF(液態)

3. 鑑定用器材：

名稱	圖片
傅立葉轉換紅外光光譜(FTIR)	 圖1-1
掃描電子顯微(SEM)	 圖1-2
X光繞射儀(XRD)	 圖1-3

二、名詞解釋：

1. 壓電效應:為介電質材料中一種機械能與電能互換的現象，分成正壓電與逆壓電。本實驗主要探討的是正壓電效應。

I. 正壓電：

當壓電材料受到外力作用，使材料的電偶極矩縮短，此時材料會抵抗變化，故會在材料表面產生相對應的等量電荷，以保持原狀，此時，電荷會分布不均進而產生電位差。若在材料上連接電極，自由電子便可因電位差驅動產生電流，在電荷平衡時停止電流，故欲使系統持續產生電流便須不斷施加外力使材料形變。

➤ 圖 2 為正壓電效應中材料受應力的示意圖

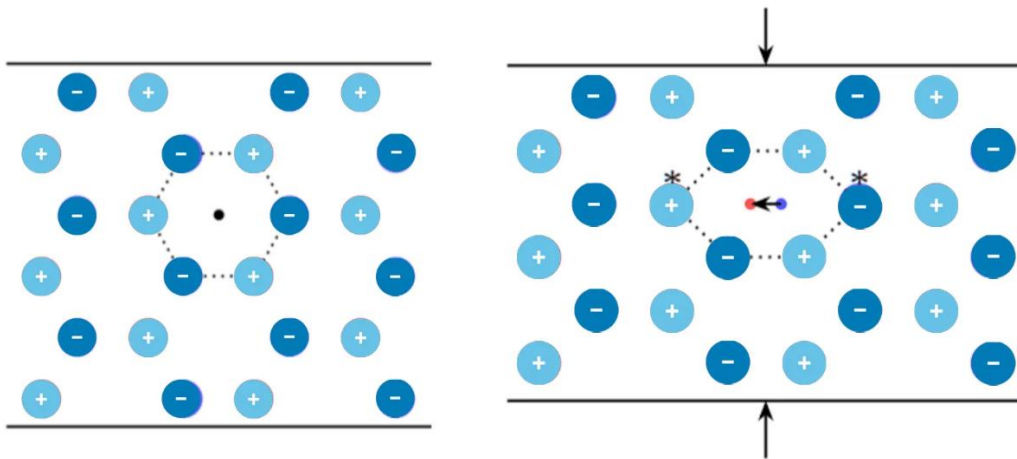


圖 2

II. 逆壓電：

在壓電材料上施加電場後，材料的電偶極矩會被拉長，此時材料為了抵抗變化而產生形變。

2. 聚偏二氟乙烯（PVDF）：

為一種高分子聚合物聚，因其基態 α 相晶型結構在誘導成 β 相和 γ 相晶型結構時具有壓電性能，成為了具應用潛力的材料。

3. 阻抗值(Resistivity)：

亦為比阻抗值(單位： $\Omega \cdot m - cm$)表示電子流動困難程度。與導電率(Conductivity)互為倒數，當自來水中的離子數減少時，會使阻抗值提升，導電率下降。

參、研究過程與方法

一、研究架流程構圖：

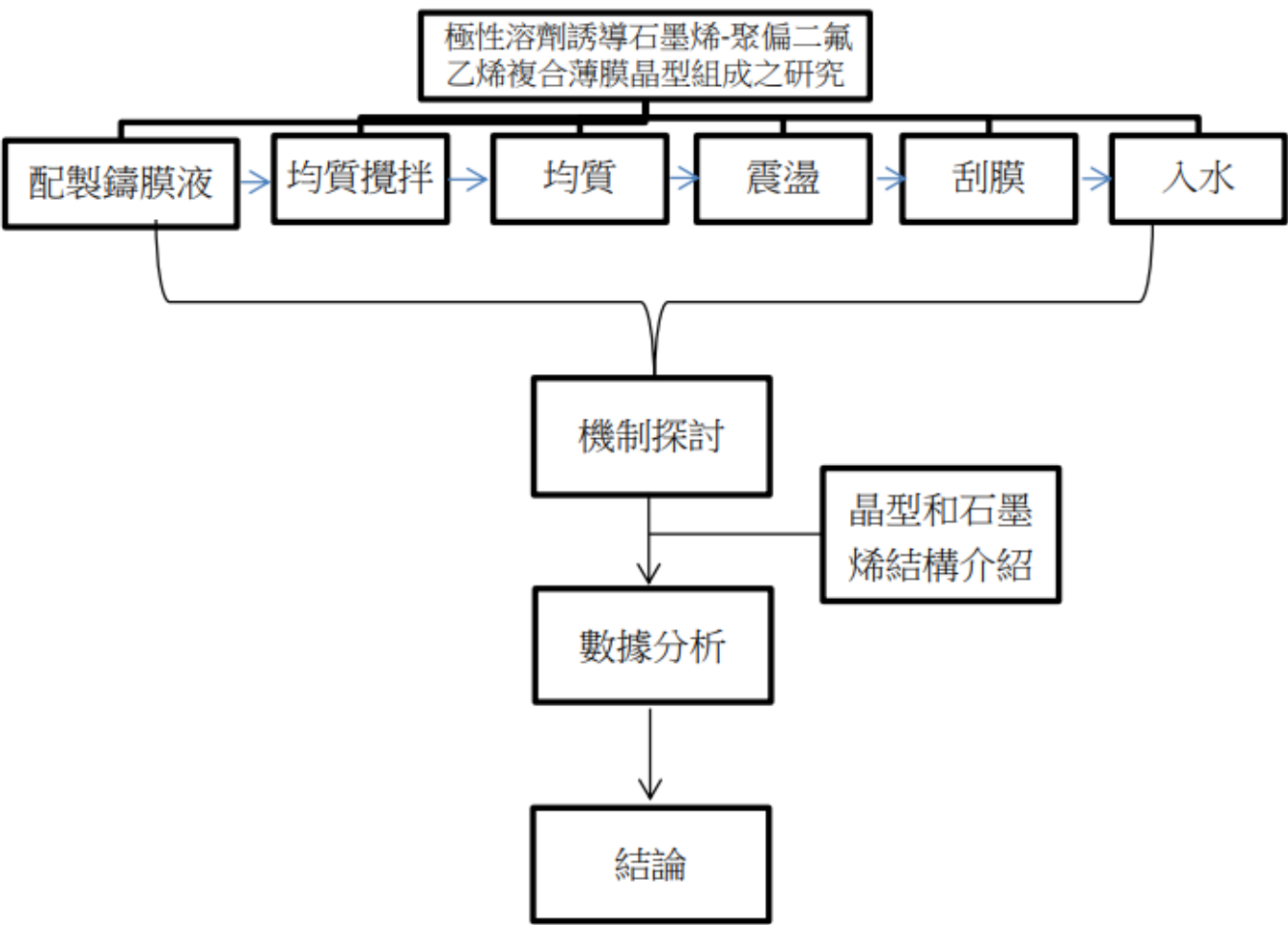


圖 3-1

二、實驗方法：

分別在 PVDF 中加入 TEP、TMP、NMP、DMF、DMAC 這五種極性溶劑，並配置成五種鑄模液各兩份，並在其中一份當中加入石墨烯，藉此配置成 10 種不同類配方的鑄模液。最後探討這 10 種不同的組合對 PVDF 晶型的影響。

三、實驗架流程構圖：

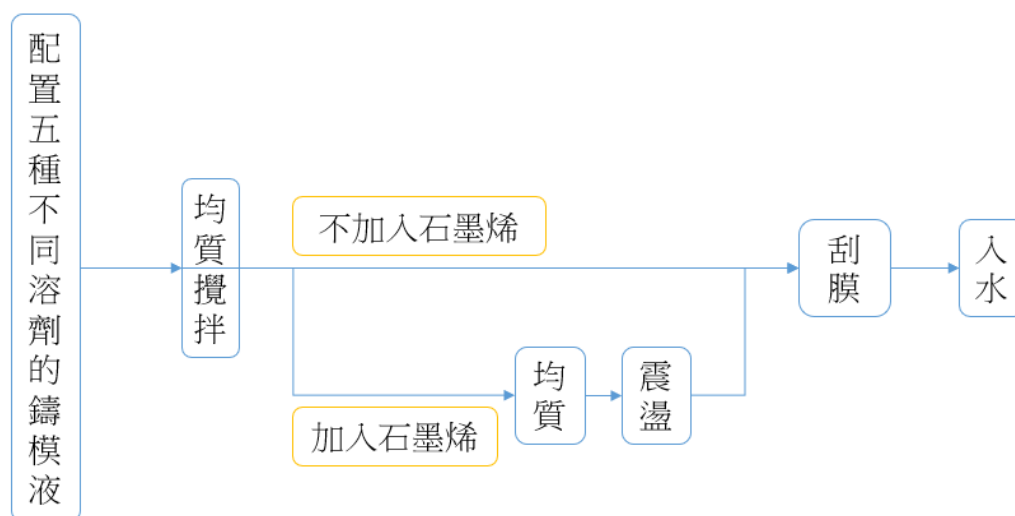


圖 3-2

四、實驗流程：

1. 配製鑄膜液：

在廣口瓶內配置重量百分濃度八 wt% 的 PVDF 溶液 50g，放入磁石後將止屑帶纏在廣口瓶的瓶口上並蓋上蓋子，以避免溶液流漏。最後利用強力磁鐵將磁石吸至瓶身，在瓶身上繞幾圈，藉由磁石將殘留在瓶身上的粉末推入溶液中，如圖 4-2 所示。

✧ 此步驟的操作範圍皆在通風櫃內

✧ 圖 4-1 為配置好的鑄模液



圖 4-1



圖 4-2

2. 均質攪拌：

將配置好的鑄模液浸入一盆放在加熱攪拌器上的油中(由於水十分容易蒸發，故利用油來代替)，在 80°C 下隔水加熱 12 個 hr，如圖 4-3 所示。

✧ 攪拌的機制:利用加熱攪拌器上產生的磁力驅動磁石轉動使其攪拌溶液。

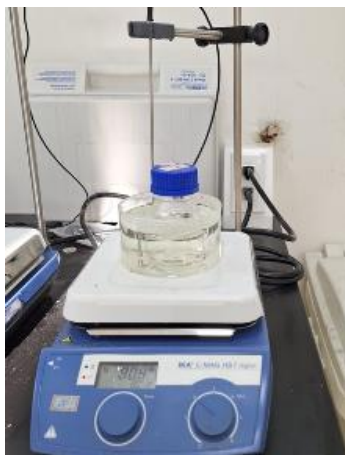


圖 4-3

3. 均質：

將磁石從均質好的鑄模液中取出並拆下止屑帶後，加入 4g 的石墨烯。由於石墨烯的重量十分的輕，故須用手將瓶身緊扣並用力的向下甩，藉由重力將粉末甩入瓶中。最後，把加入石墨烯的鑄模液放到均質機下以轉速 5600rpm 均質 1hr，如圖 4-4、圖 4-5 所示。

- ✧ 由於在均值的過程中會放熱，故鑄模液的周圍要放冰塊降溫。
- ✧ 在均值的過程中，瓶口與均值機的攪拌棒間需用保鮮膜密合以免水滲入(水的滲入會使鑄模液固化)。



圖 4-4



圖 4-5

4. 震盪：

將均值過後的鑄模液放入超音波洗淨機內震盪 1hr，使在均質的過程中產生的氣泡消除。

- ✧ 由於在震盪的過程中會放熱，震盪機內需放入冰磚降溫，如圖 4-6 所示。
- ✧ 放入 50°C 的烘箱內約莫 1hr 亦可達到除泡的效果。



圖 4-6

5. 刮膜：

利用丙酮將玻璃板與桌面消毒過後，將面積大於玻璃板並裁去四角的不織布平放在桌面上並將玻璃板放在上面。之後沿著玻璃板的邊緣將多出的部分往內折，並用雙面膠將其固定在玻璃板上後將多餘的不織布裁下，如圖 4-7 所示。最後將其放上刮磨機後在前端放上能刮出膜的厚度 $400\mu\text{m}$ 的刮刀，在刮刀附近均勻的倒上鑄模液後啟動刮磨機，如圖 4-8 所示。

- ✧ 玻璃板不一定要包上不織布，但當玻璃板包上不織布後刮出來的膜較沒有包不織布的膜平整且不易損毀(玻璃板包上不織布後刮出來的膜在固化後會附著在不織布上，但不會影響鑑定結果)
- ✧ 當方形的不織布沿著玻璃板的邊緣將多出的部分內折時會在四個角處產生多於重疊之部分，使玻璃板的整體並非平整(會影響膜的平整度)，故須在包玻璃板前將不織布的四角裁去。
- ✧ 圖 4-9 為刮膜機

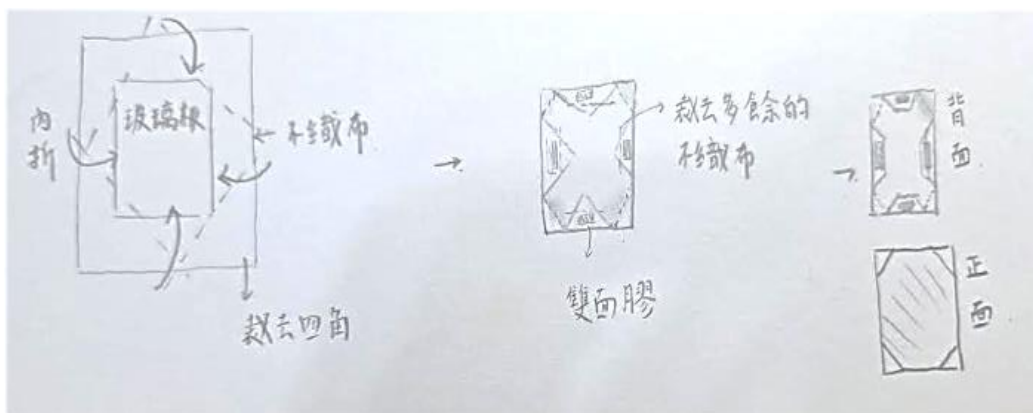


圖 4-7



圖 4-8

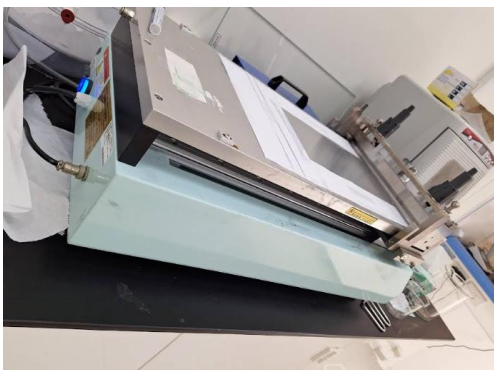


圖 4-9

6. 入水：

在水盆內裝入約 3cm 深的阻抗值 $18.2(\Omega \cdot \text{m} \cdot \text{cm})$ 以上的過濾水後，將刮上膜的玻璃板微微傾斜，並緩緩放入水中靜置 24hr，使溶劑與水充分交換，如圖 4-10 所示。而當入水後的鑄膜液徹底成膜後便可將其從水中取出，大致擦乾後便可將其貼在紙上(膜的空氣面朝下)如圖 4-11 所示。最後放入 50°C 的烘箱內約莫 24hr，直到水份徹底蒸發後便可取出。



圖 4-10



圖 4-11

五、 機制探討:

圖 5 主要是針對 PVDF 在入水之後，透過極性溶劑誘導相變的過程示意圖。主要為 PVDF 從無定形的液態薄膜過渡到具有特定晶體相（特別是 β 相）的固態結構的過程，總共分成五種步驟。

1. 液態薄膜的形成：

PVDF和溶劑混合後，在玻璃板上形成液態薄膜，此時，PVDF分子在溶劑中自由移動，大多處於無定形狀態。

2. 浸入非溶劑水浴：

溶劑與非溶劑之間開始進行轉移，非溶劑開始進入薄膜，而溶劑則逐漸被替換出來。

3. 液-液相分離和液-固相分離：

隨著非溶劑的進一步滲透，PVDF薄膜中的聚合物濃度增加，引發液-液相分離，隨後發生液-固相分離，形成多孔的固態結構。

4. 聚合物鏈的重排和晶體相的形成：

在水的作用下，PVDF分子鏈開始重新排列。聚合物鏈從無定形的雜亂狀態轉變為有序的，晶體相態也從 α 相變為 β 相或 γ 相的晶體結構。

5. 「雙向拉伸」效應：

PVDF 需要受到一定的力才會重新排列並生晶體相變，而這個力的來源是源自於，當 PVDF 入水後，水會進入薄膜，與 PVDF 分子的氟原子 ($-\text{CF}_2$) 形成氫鍵($\text{C}-\text{F}\cdots\text{H}-\text{O}$)。這種氫鍵的形成傾向於使 CF_2 基團向下（朝向水分子的移動方向）定向排列，產生向下的拉力，而殘留在薄膜中的溶劑分子也與 PVDF 分子中的氫原子($-\text{CH}_2$)進行偶極相互作用。這種相互作用傾向於使 CH_2 基團向上（朝向溶劑分子的離開方向）定向排列，產生向上的拉力，形成「雙向拉伸」的效應。

➤ α 到 γ 相的轉變：

由於溶劑和非溶劑對 PVDF 分子的拉伸作用不足以完全達到 β 相的全反式排列，但足以改變原有的 α 相結態，所以變為中間相態的 γ 相。

➤ β 到 γ 相的轉變：

由於 β 相極度的不穩定，所以在特定的條件之下可能會轉變為 γ 相。例如，當 PVDF 還未成膜時，若遇到高溫的環境或是在快速的相分離過程，其中 PVDF 分子鏈的部分區域無法維持全反式的穩定性，而轉向了中間的 γ 相。在這個過程中，「雙向拉伸」效應仍然是決定 PVDF 分子鏈如何重排以形成不同的晶體結構的關鍵。

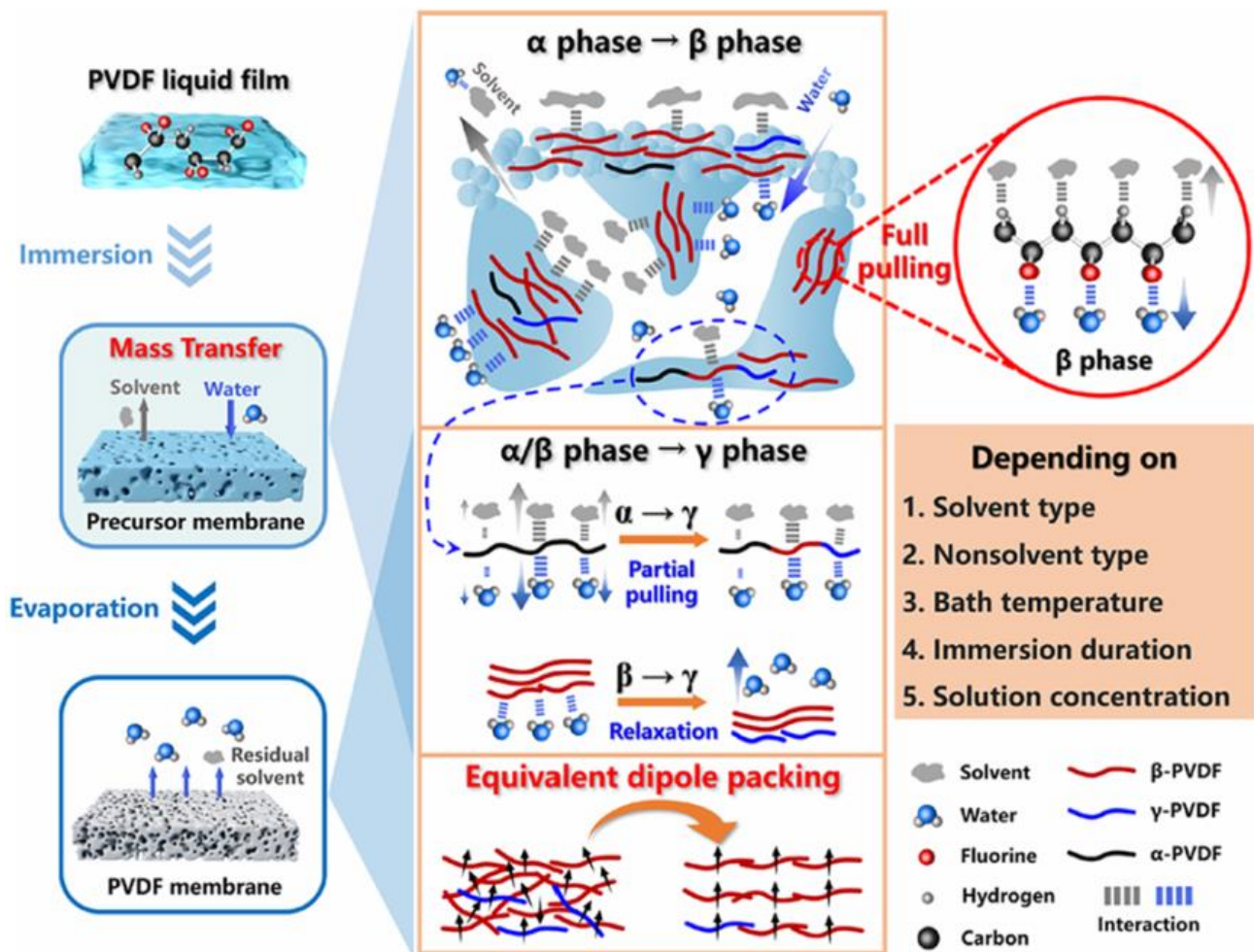


圖 5

➤ 晶型介紹:

I. 圖 6 為 PVDF 的晶型，由於 PVDF 為 (C-C) 單鍵的高分子鏈，故易受外力的影響而產生轉動的現象，為晶體相變的原理之一。PVDF 高分子鏈本身有五種晶體相態，分別為 α 相、β 相、γ 相、δ 相、ε 相晶型，而本次實驗我們只注重於 α 相、β 相、γ 相晶型。

➤ α 相晶型:

作為 PVDF 的基態，動力學最穩定，且不具壓電特性與極性的相態。其分子結構排列為 trans-gauche (TGTG)。

➤ β 相晶型:

動力學最不穩定，具強烈的壓電特性與極性，分子結構排列為 trans(TTTT)，呈規則排列。

➤ γ 相晶型:

分子結構排列為 T3GT3G。為 β 和 α 的混合相態，壓電與極性較 β 相晶型弱。

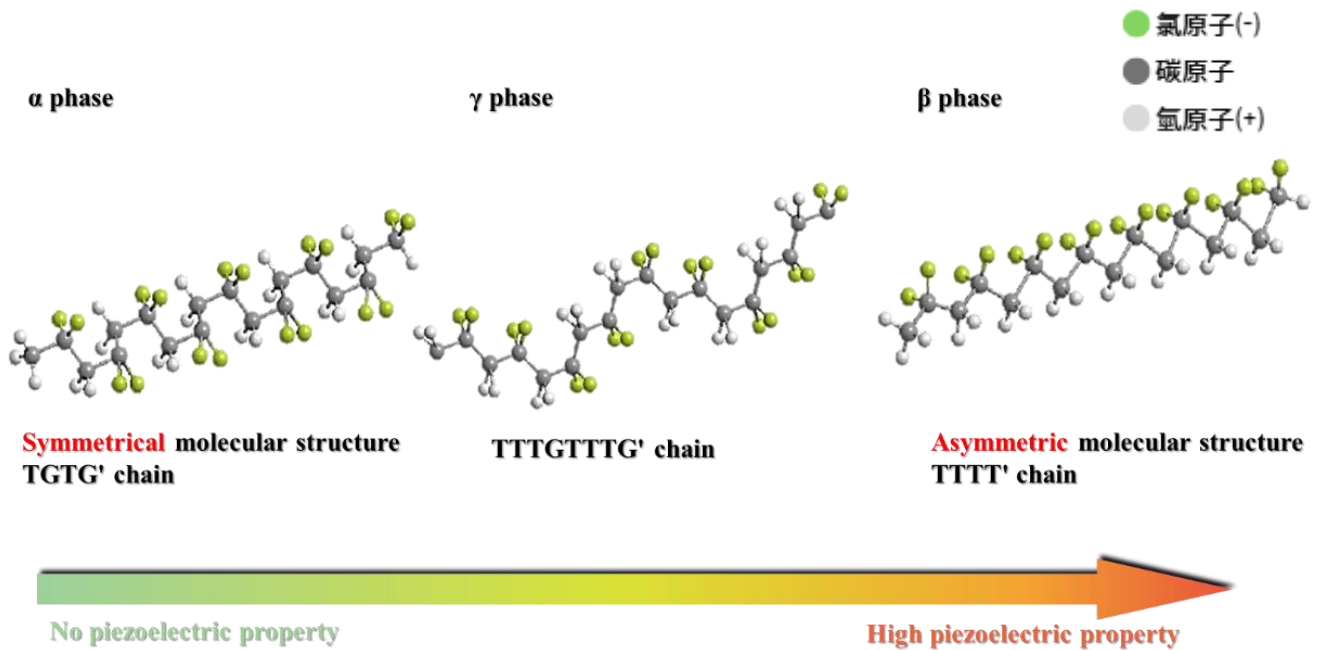


圖 6

II. 圖 7 為當石墨烯加入 PVDF 後的排列結構，由圖可知石墨烯與 PVDF 高分子鏈在薄膜中為層層交錯的結構，由於石墨烯具有負的表面電位，故亦會對高分子鏈中的氫造成拉伸的作用。

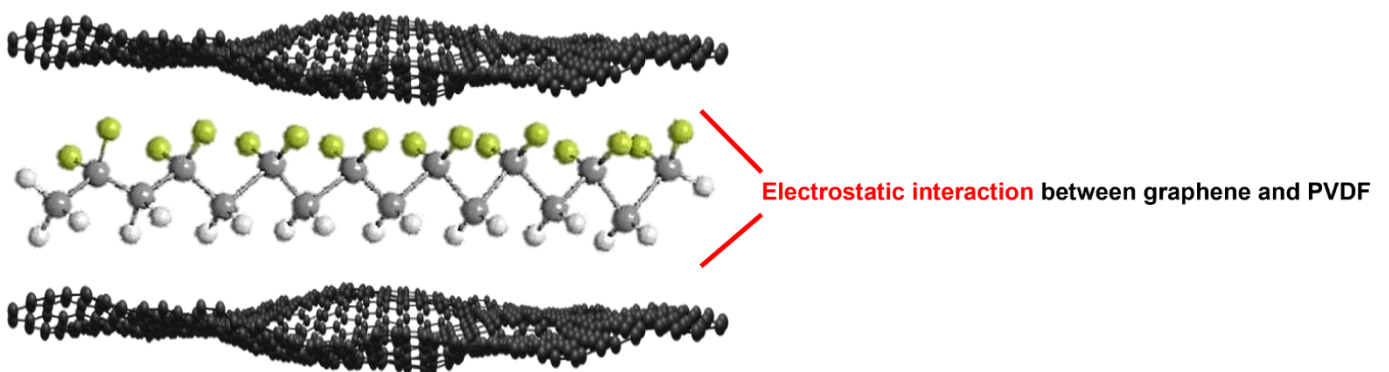


圖 7

伍、實驗數據

一、Viscosity(黏度)：

1. 由圖8可知，黏度的大小關係是TMP>TEP>NMP>DMAC>DMF

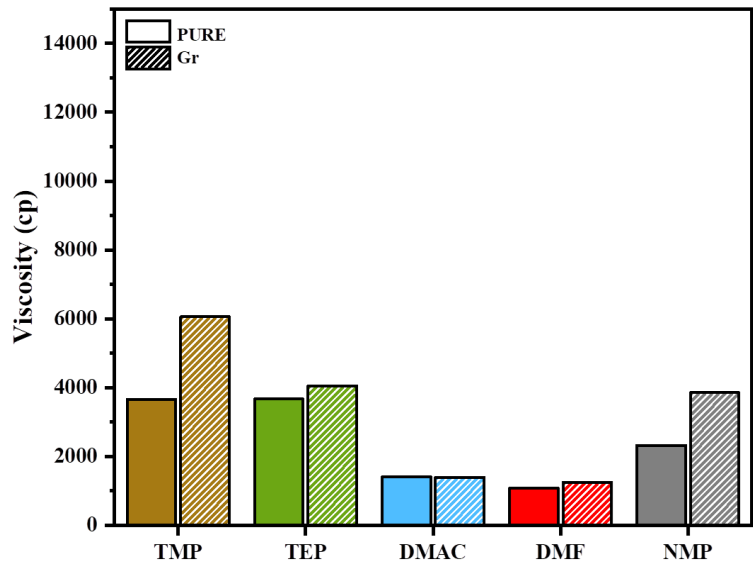


圖 8

2. SEM (掃描電子顯微鏡)：

原理是利用被反射或樣品中被擊落的電子產生圖像。

➤ 圖9-1 是膜的表面，上半部分是純膜的表面。下半部分則是有加石墨烯的膜的表面，可以看到一些石墨烯的片層。

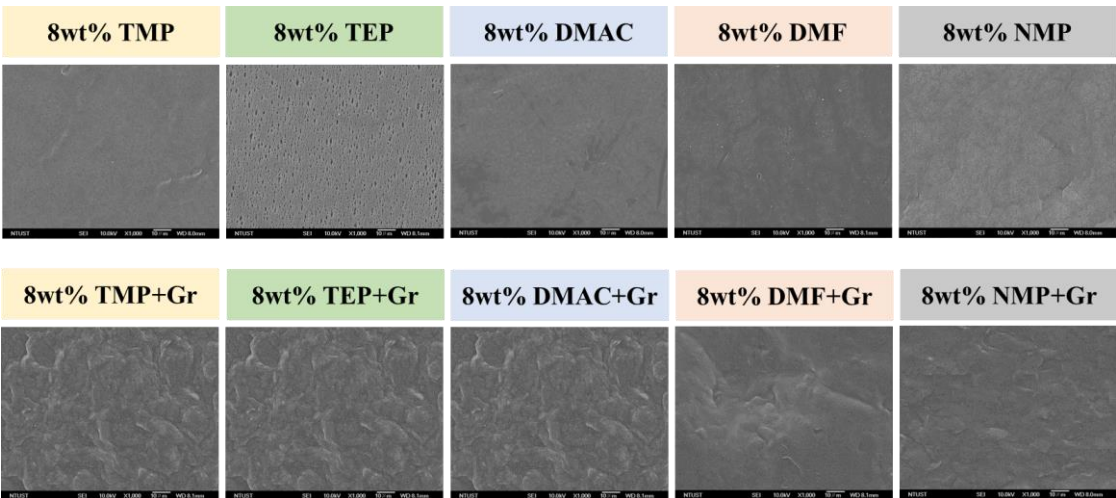


圖 9-1

- 圖9-2 是膜的厚度，上半部分是純膜的厚度，厚度大小與黏度有相關，當黏度大時，流動性低；反之黏度小時，流動性高。下半部分則是有加石墨烯的膜厚，可以發現 TMP、TEP、NMP 加入石墨烯後膜變得比較緊密而且孔洞變小，而 DMAC、DMF 變得比較厚。

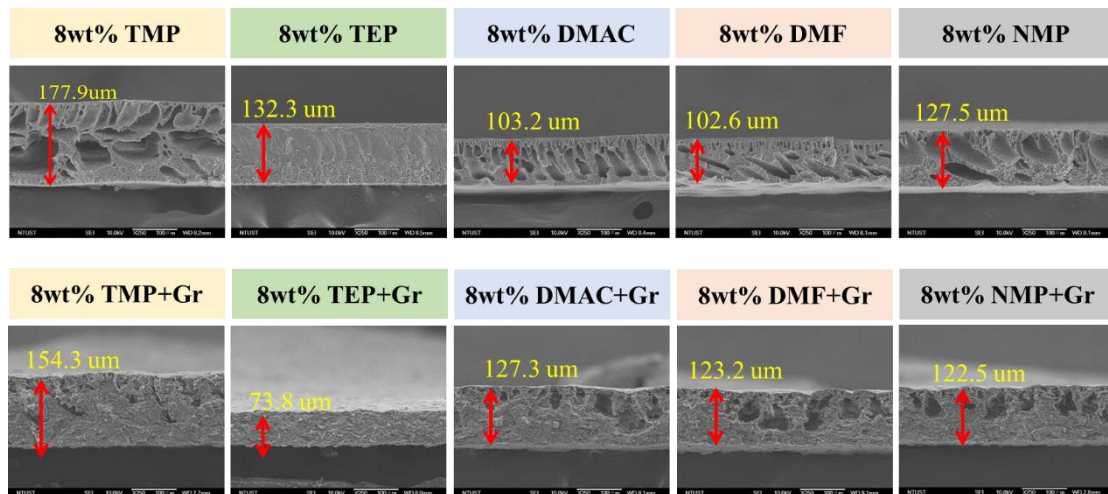


圖 9-2

3. FTIR (傅立葉轉換紅外光光譜)：

原理是利用單色光照射在樣品上，看它的吸收光指在不同波長下持續進行，再由電腦整合數據，得到紅外光吸收光譜。

- 圖10-1 的樣品為純膜，圖 10-2 的樣品為有加石墨烯的膜（兩張圖的橫軸表示波長，不同的晶型會對應到不同的波長）比較這兩張圖後可以發現，在波長 1275cm 的 β 相、1234cm γ 相、840cm β/γ 相，有加石墨烯的膜會比純膜比例還要高出很多；在波長 795cm、763cm 的 α 相，再加入石墨烯後比例下降很多。
- 圖 10-3 是運用公式算出來的極性向比例總和圖，由圖可知，有加石墨烯的膜會比純膜極性向比例高出很多，但其實在沒有加石墨烯的情況下中高級性的溶劑誘導出的極性相比比例也很多。

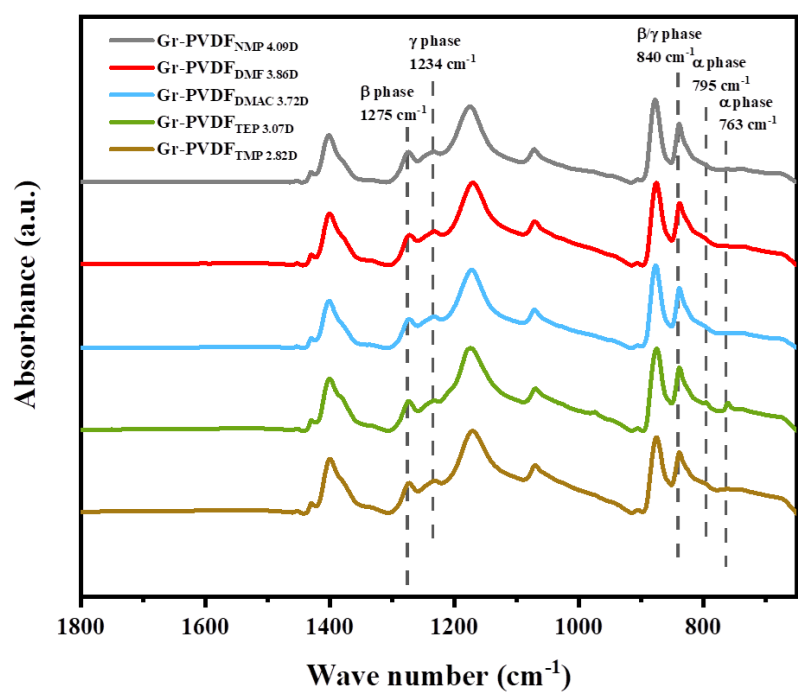


圖 10-1

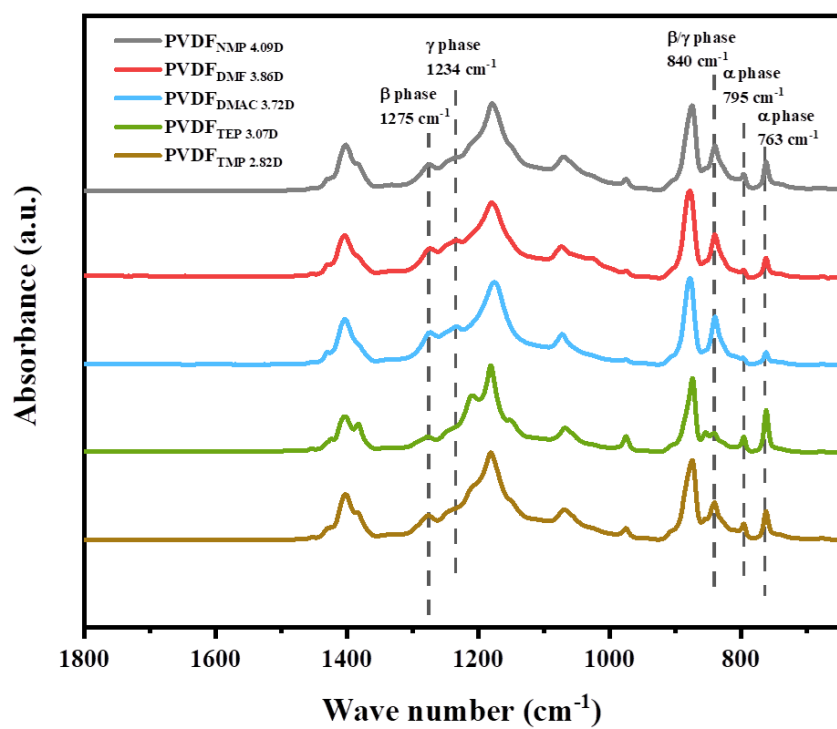


圖 10-2

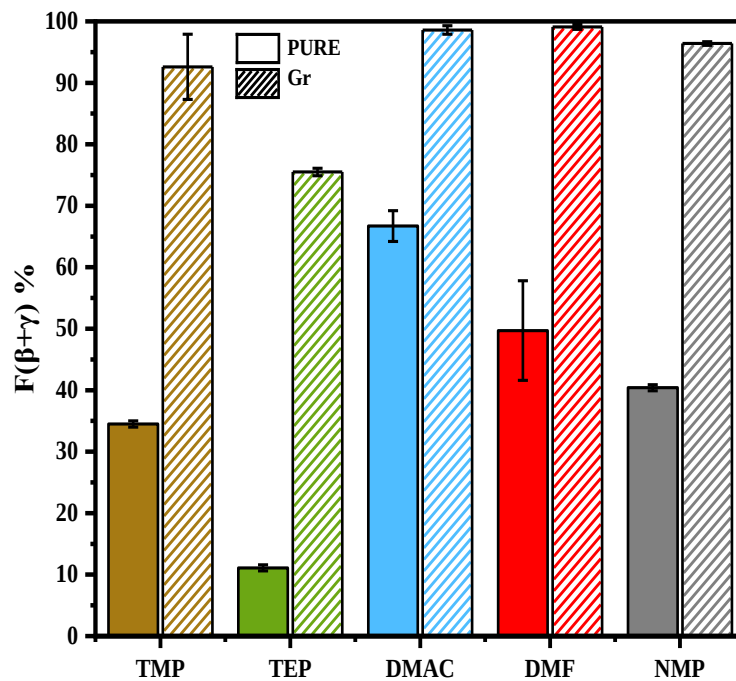


圖 10-3

4. XRD (X光繞射儀)：

原理是利用X光跟晶體的繞射來產生圖譜，再去比對圖譜資料庫，推論出樣品的型態。

- 圖 11-1 的樣品為純膜，圖 11-2 的樣品為有加石墨烯的膜，這兩張圖的橫軸是角度不同的晶型會對應到不同的角度。純膜的圖 γ 和 α 相居多，有加石墨烯的圖 β 居多。

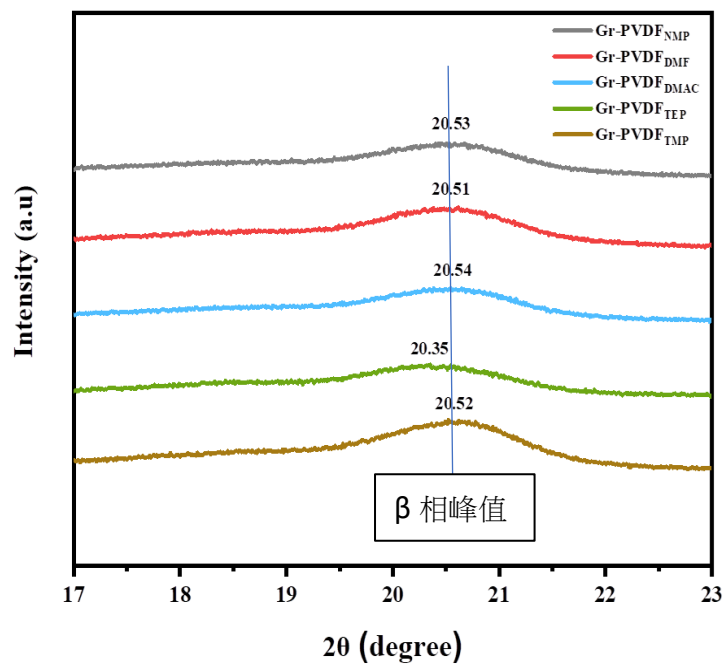


圖 11-1

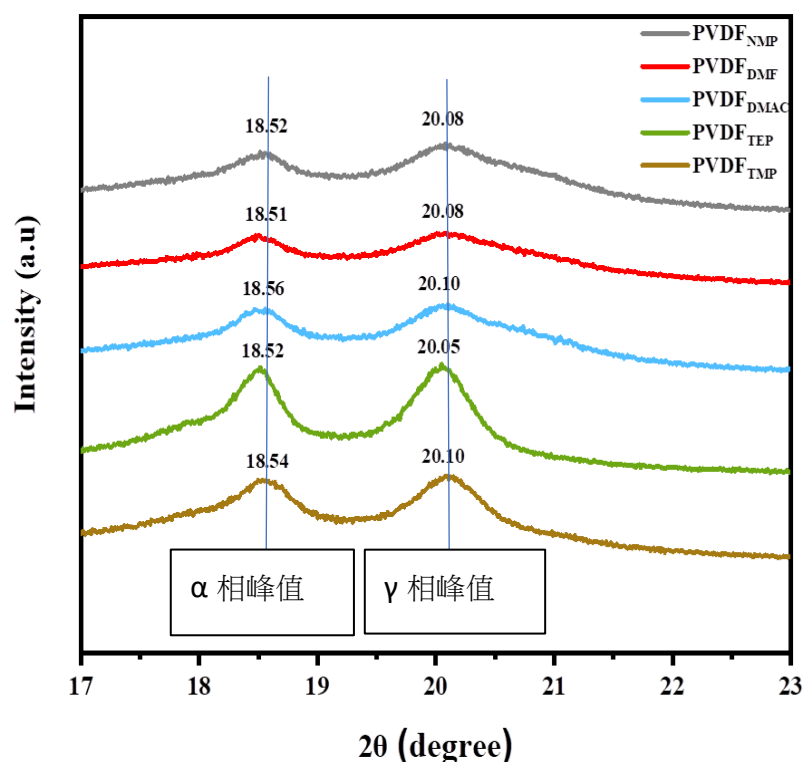


圖 11-2

陸、討論

一、是什麼樣的作用力促使 PVDF 結構改變？

當 PVDF 入水後，水與 PVDF 分子中的氟原子 ($-\text{CF}_2$) 形成氫鍵 ($\text{C}-\text{F} \cdots \text{H}-\text{O}$) 並使 CF_2 基團朝水分子的移動方向產生向下的拉力與殘留在薄膜中的溶劑分子和 PVDF 分子中的氫原子 ($-\text{CH}_2$) 進行偶極相互作用所產生向上的拉力。而這兩種一上一下的拉力便是主要促使 PVDF 結構改變的作用力。

二、已形成的 β 晶型有沒有可能變回 γ 晶型？

是有可能的。當 PVDF 還未成膜時，若遇到高溫的環境或是在快速的相分離過程，其中 PVDF 分子鏈的部分區域無法維持全反式的穩定性，而轉向了中間的 γ 相晶型。

三、極性大小和石墨烯的添加與誘導 PVDF 產生 γ 和 β 相晶型的量有何關係？

由實驗數據中可以得知，當溶劑的極性越大，PVDF 產生 γ 和 β 相晶型則越多，而石墨烯的添加會使 β 晶型大幅增加，並使 α 相晶型大幅減少。

柒、結論

1. PVDF 薄膜在 FTIR&XRD 的鑑定下可得知，較高極性的溶劑更容易誘導 PVDF 同時產生 β 、 γ 相晶型。
2. 石墨烯的添加也證實可以透過與分子間的電性作用力成功誘導 PVDF 具備更多的 β 、 γ 相。
3. 由於本實驗忽略黏度及溶劑交換速率所帶來的影響，雖然影響不大，但當溶劑極性接近時，還是會影響判斷。
4. 製成的薄膜平整度會影響測量出的數據的準確度，當薄膜越平整，儀器測量出來的數值越準確。而入水時的速度對薄膜平整度影響甚大，所以在進行入水這一步驟時須特別小心。
5. 成膜的鑄膜液會變得脆脆的。

捌、未來展望

當溶劑極性接近時，黏度及溶劑交換速率也可能影響晶型結構，因此不僅需探討單一參數，未來更需交互探討了解實際影響晶型之條件。或許可以透過溶劑與 PVDF 間的溶解度參數來探討其間的溶解度是如何影響到 PVDF 的 β 與 γ 相的生成量與生成比例。也期望未來能透過壓電的機制來製作有感應器功能的物品，以下為我們構思的一些雛型想法。

一、手搖手電筒：

利用旋轉握把帶動齒輪，當齒輪每轉一個鋸齒，便會使材料受壓，產生形變。若在材料上連接電線到燈泡，便可使燈泡發亮，如圖 13 所示。

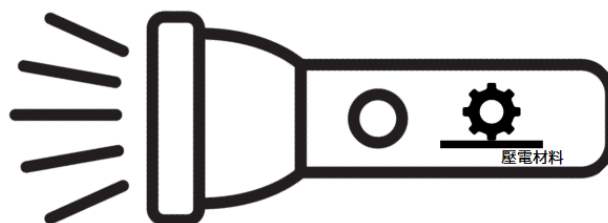


圖 13

二、感應式路燈：

在人少的道路上鋪設壓電材料後安裝電壓放大器，並連接電線到路燈上，當有車經過時會使壓電材料受到壓力並產生形變，使燈泡亮起，繼而節省不必要的電力供應。

- 當白天的車輛經過時產生的電流亦可儲存在電池中，使夜間的供電量更加穩定。

玖、參考來源

1. 維基百科壓電效應
<https://zh.wikipedia.org/zh-tw/%E5%A3%93%E9%9B%BB%E6%95%88%E6%87%89>
2. X 光繞射分析 (XRD)
<https://www.istgroup.com/tw/service/xrd/>
3. 什麼是 SEM?淺談掃描式電子顯微鏡技術
<https://www.kctech.com.tw/what-is-sem/>
4. Properties and Applications of the β Phase Poly(vinylidene fluoride)
<https://pmc.ncbi.nlm.nih.gov/articles/PMC6415445/>
5. 壓電震動能量擷取介紹
http://homepage.ntu.edu.tw/~yichung/piezo_energy_harvesting.pdf
6. 什麼是壓電？
<https://onscale-com.translate.goog/piezoelectricity/what-is-piezoelectricity/? x tr sl=en& x tr tl=zh-TW& x tr hl=zh-TW& x tr pto=sc>
7. 論文：以非洛潮誘導相分離法製備具壓電性質之聚偏二氟乙烯與石墨烯之複合薄膜
8. Germein Magdy, Ahmed H. Hassanin, Ishac Kandas, Nader Shehata,
PVDF nanostructures characterizations and techniques for enhanced piezoelectric response: A review,
Materials Chemistry and Physics,
Volume 325,
2024,
129760,