

# 中華民國 第 49 屆中小學科學展覽會

## 作品說明書

---

高中組 化學科

佳作

040214

江山鈦有人才出一以氮化鈦製備光觸媒

學校名稱：國立臺中女子高級中學

作者： 高二 王柔勻 高二 陳慶芝	指導老師： 李霽芳
-------------------------	--------------

關鍵詞：氮化鈦、水熱—化學電池法、光觸媒

## 摘要

本實驗以氮化鈦為基材，利用「水熱－化學電池法」製備網狀光觸媒薄膜，相較於傳統水熱法需高溫高壓環境，此方法可在低溫常壓下製備薄膜。XRD 結果顯示，試片表面的氧化鈦膜應是以非晶形的鈦氧化物為主，僅部分試片會生成稀少的  $\text{TiO}_2$  銳鈦礦相及金紅石相。以 FE-SEM 分析試片表面結構，發現生成的氧化鈦膜為網狀結構，其膜厚隨反應濃度增大或反應時間加長而增大，但膜厚有其極限，若反應時間過長，原本生成的膜會被溶液腐蝕。經過檢測，我們的試片有極佳的光觸媒性質：在分解亞甲基藍染劑的實驗，照射紫外光一小時後，亞甲基藍分解率可達 30%，與文獻中結晶良好的銳鈦礦相二氧化鈦效果相近；在紫外光照射下測量其水接觸角，在 30 分鐘內可達  $10^\circ$  以下，具超親水性。

## 壹、研究動機

近年來二氧化鈦( $\text{TiO}_2$ )的應用著重於與人類生活最直接相關的水和空氣的淨化與處理。由於其氧化還原能力強、化學安定性佳、無毒且價格低廉，為使用最廣泛的光觸媒，並連帶發展出一系列相關商品。一般製備二氧化鈦粉末或薄膜的技術有沉澱法、水熱法、溶膠-凝膠法和氣相反應等方式。

我們從學姊處得知，她們研究了新穎的「水熱－化學電池法」，並使用 Ti 膜/Si，可以低溫且環保的方式製備二氧化鈦；在查閱資料後，我們發現有人使用 TiN 這種導電陶瓷取代 Ti 來製備鈦酸鋇，結果良好。因此我們決定採用 TiN 膜/Si，探討其製備光觸媒的可行性。

## 貳、研究目的

- 一、分析「水熱－化學電池法」所生成之氧化鈦膜的結晶相及表面結構
- 二、探討電解液濃度對生成氧化鈦膜光觸媒性質之影響
- 三、探討反應時間對生成氧化鈦膜光觸媒性質之影響
- 四、尋找以 TiN 膜/Si 為基材時「水熱－化學電池法」製備氧化鈦膜光觸媒之最佳條件

## 參、研究器材與設備

### 一、器材

#### (一) 實驗裝置

500 mL 燒杯	一個	試片座	一組
白金片	一片	銅導線	一條
鱷魚夾	兩個	鐵氟龍上蓋	一個
溫度計	一支	攪拌磁石	一個

#### (二) 試片座

鐵氟龍凹槽	一個	鐵氟龍模具	一個
TiN 膜/Si 試片 (1.7 cm×1.7 cm)	一片	鋁墊片	一個
O 型環 (O-ring)	一個	止瀉帶	適量
鋁箔	適量		

#### (三) 恆溫裝置

加熱攪拌器	一台	環型加熱器	一個
甘油	適量	攪拌器	一個
不鏽鋼鍋	一個	恆溫控制器	一台

#### (四) 輔助器材

超音波洗淨機	一台	空氣壓縮幫浦(Air Compressor)	一台
三用電表	一台	刮勺	一個
電子天平	一台	鎢鋼筆	一支
50 mL 燒杯	一個	酒精	少許
塑膠培養皿	六個	乳頭滴管	七支
25 mL 量筒	一個	微量吸液管(Top Pipette)	一支
石英管	兩個	計時器	一個

### 二、使用藥品

NaOH、亞甲基藍 (Methylene Blue) 染劑 ( $10^{-3}$  M)

### 三、分析儀器

(一) X 光繞射分析儀 (X-ray diffractor, XRD, AC MXP III)

(二) 場發射掃描式電子顯微鏡 (Field-emission scanning electron microscopy, FESEM, EOL JSM-6700F)

(三) UV-visible 分光光譜儀 (UV-Vis Spectrophotometer, HITACHI-U3010)

(四) 水接觸角測量儀 (Contact Angle Measurement System, First Ten Angstro-FTA2000)

## 肆、研究過程與方法

### 一、實驗原理

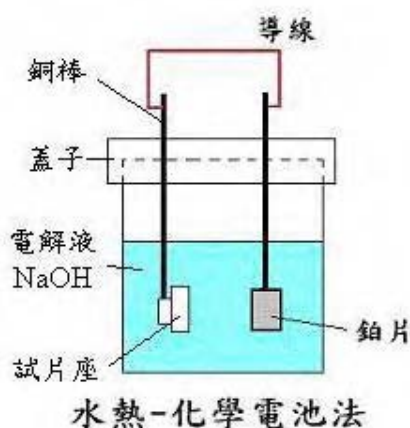
#### (一) 水熱-化學電池法(Hydrothermal-galvanic couple method)

水熱法合成晶體的研究，可分為熱液法(solvothermal Method)及水熱法(Hydrothermal Method；HT)兩種。熱液法的主要原理在於利用溶劑因高溫、高壓條件而達到臨界點時，對固體物質的溶解度會增加，因而達到加速反應進行的效果，其優勢在於許多的材料在溫度和壓力達臨界點時皆可溶解，因此可以適用於各種固體材料之奈米材料製備。

水熱法則是在密封的高溫高壓容器中，以水為溶劑進行的化學反應，可說是熱液法的一種，然而相較於熱液法，水熱法最大之優點在於以水為主要溶劑較為環保，對環境危害較小。

水熱法製備三元金屬氧化物的反應機制，至少有兩種，一是酸鹼反應，二是利用凝膠原理。酸鹼反應是用有機金屬化合物做為起始物，先水解為帶負電荷的氫氧化物，再與另外的金屬陽離子中和、生成產物，凝膠法則是有機金屬化合物水解，再與另一個金屬氫氧化物反應形成凝膠，最後排除水分子生成產物。

而水熱-化學電池法(Hydrothermal-galvanic couple method；HT-GC)則是在傳統水熱法酸鹼反應的基礎下加上一條導線，使其產生正負極電位差，而加速驅動離子，加速氧化還原反應進行。可有效降低傳統水熱法的溫度與時間，達到節省能源的效果。

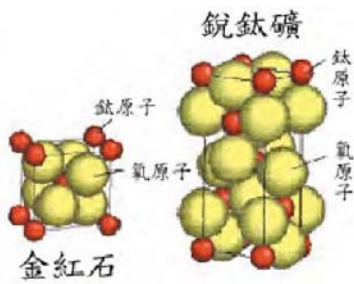


圖一 水熱-化學電池法製備光觸媒之示意圖

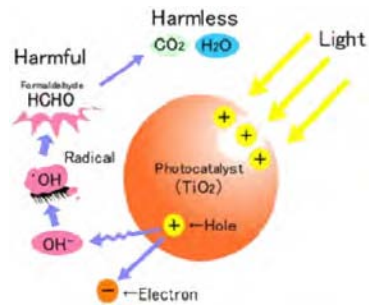
#### (二) 二氧化鈦光觸媒效應

二氧化鈦是近年來常常被當作光觸媒的材料，它有三種相分別是銳鈦礦型(Anatase)、金紅石型(Rutile)和板鈦礦型(Brookite)。(如圖二)其中板鈦礦型因罕見所以不常被利用。而用來作為光觸媒材料的二氧化鈦為銳鈦礦結晶或銳鈦礦與金紅石的混合結晶。

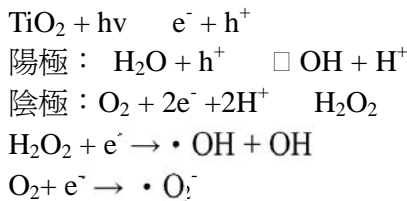
二氧化鈦光觸媒的原理如圖三所示：當紫外光照射到光觸媒，提供能量使電子由價帶躍遷到導電帶而在原處留下一個空洞(電洞)。躍遷出的電子會和附近的  $O_2$  結合成為活性極大的超氧離子 ( $O_2^-$ )，而電洞會將由附近水分子游離出的氫氧基 ( $OH^-$ ) 氧化使其形成活性很大的氫氧自由基 ( $OH$  radical)；此自由基一旦遇上有機物質便會將電子奪回，使有機分子崩潰解散，變成單純的水和二氧化碳，達到潔淨、除菌的效果。



圖二 銳鈦礦型(Anatase)、金紅石型(Rutile)之二氧化鈦結構



圖三 二氧化鈦光觸媒原理



為了測量我們所做出之鈦氧化膜的光觸媒性質，我們進行以下兩個實驗：

### 1. 亞甲基藍 (Methylene Blue) 染劑分解實驗

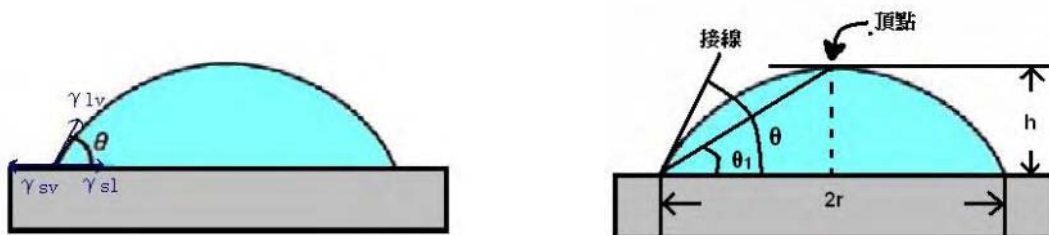
二氧化鈦經紫外光照射後會產生光觸媒性質而分解有機物，我們利用亞甲基藍 (Methylene Blue) 這種常見的染劑來檢測氧化鈦膜的光觸媒性質。亞甲基藍是一種藍色染料，其特色為不易因照光而分解及容易吸附於物質表面，因此很適合用來做光觸媒的實驗。以 UV-visible 分光光譜儀來測試亞甲基藍染劑的吸收光譜，發現在有 665nm 最大吸收峰。

這個實驗是要檢測光觸媒分解亞甲基藍染劑的能力。利用 UV-visible 分光光譜儀來測定經照紫外光照射的光觸媒作用後的亞甲基藍染劑吸收光譜，經由比較其亞甲基藍分解率來比較各種氧化鈦膜的光觸媒性質。

$$\text{亞甲基藍分解率}\% = 1 - \frac{\text{經UV照射後染劑的吸收值}A}{\text{未經UV照射之染劑的吸收值}A_0} = 1 - \frac{\text{經UV照射後染劑的濃度}C}{\text{未經UV照射之染劑的濃度}C_0}$$

### 2. 水接觸角實驗

接觸角為液體表面張力、固體表面張力及固-液介面張力三力平衡所造成。接觸角是以通過頂點及端點之連線方式測量出來，如圖四，接觸角  $\theta_1$



$$\gamma_{sv} = \gamma_{lv} \cos \theta + \gamma_{sl}$$

$\gamma_{sv}$  為固體表面張力  
 $\gamma_{sl}$  為固-液介面張力  
 $\gamma_{lv}$  為液體表面張力

$$\theta_1 = 2 \tan^{-1}(h/r)$$

圖四 水接觸角示意圖

二氧化鈦光觸媒經紫外光照射後會產生電子-電洞對，使原本疏水性質變為親水性質。水接觸角越小，親水性越高，表示光觸媒性質越好。我們利用這個實驗來測試不同基材所製備的光觸媒效果。

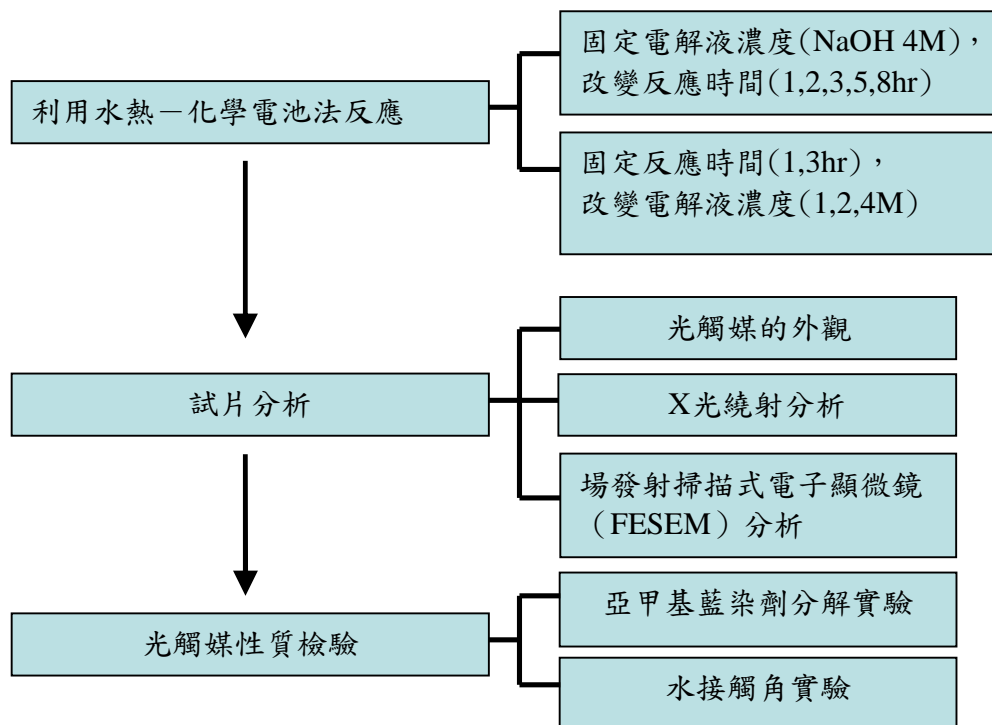
### (三) X 光繞射分析儀 (X-ray diffractor, XRD)

X 光繞射分析法的光源為 X 光射線，X 光是一種短波長電磁輻射，其波長約為  $10^{-10}\text{m}$  左右，穿透力大，空間解析度高。如果 X 光對單一原子散射，由於原子在空間中佔有一定的體積，故散射光之間有路線差（即相位差）產生；如果 X 光對單一電子散射時，由於原子在空間中幾乎不佔有體積，故散射光之間不會因為電子的體積而產生相位差。如果將 X 光對原子的散射振幅與電子的散射振幅比叫做  $f$ ，則  $f$  是  $\sin \theta$  的函數，這裡  $2\theta$  為入射光與散射光的夾角， $\lambda$  為波長，亦稱布拉格角。將此技術用在分析晶格物質上就可以它的繞射峰的峰形分析它是何種材料。

### (四) 場發射掃描式電子顯微鏡(Field-emission scanning electron microscopy, FESEM)

掃描式電子顯微鏡的成像原理是利用一束具有 5~30 kV 之電子束掃描試片的表面，接收表面產生之訊號(包括二次電子、背向反射電子、吸收電子、X 射線等)後即可顯現試片圖形的影像，由於可拍攝相當長的景深，非常方便觀察立體的晶體表面結構。

## 二、實驗流程



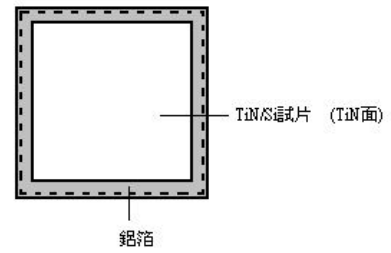
### 三、實驗步驟

#### (一) 鈦氧化膜的製備

##### 1. 試片處理

氮化鈦膜矽晶片 (將氮化鈦鍍於矽上) (TiN/Si)

- (1) 用錐鋼筆將其切成  $1.7\text{ cm} \times 1.7\text{ cm}$  大小。
- (2) 將鋁箔剪成適當大小包覆在試片的 Si 側，鋁箔包覆到 TiN 外側使其可導電 (如圖五)。



圖五 TiN/Si 試片

##### 2. 配製反應溶液

- (1) 將去離子水加入燒杯中，加熱到  $80^\circ\text{C}$ 。
- (2) 將磁石放入  $500\text{ mL}$  燒杯中，至於電子天平上量取  $10$ 、 $20$ 、 $40$  克的  $\text{NaOH}$ 。
- (3) 先用少許加熱的去離子水溶解  $\text{NaOH}$ ，再將水加至  $250\text{ mL}$ ，配成  $1$ 、 $2$ 、 $4\text{ M}$  的  $\text{NaOH}$  溶液。

##### 3. 試片座組裝

- (1) 將 O 型環、試片、鋁墊片依序放入鐵氟龍凹槽中，鎖上鐵氟龍模具。
- (2) 用止瀉帶包裹鐵氟龍凹槽、模具及銅棒，以防止實驗中溶液滲入溶液。

##### 4. 實驗操作

- (1) 打開恆溫控制器、環型加熱器及攪拌器，讓甘油溫度維持在  $80^\circ\text{C}$ 。
- (2) 將試片座、溫度計及白金片固定在鐵氟龍上蓋，試片和白金片相對，在試片座和白金片間用鱷魚夾連上導線。
- (3) 將反應溶液 (連同磁石) 放入恆溫裝置，打開加熱攪拌器讓磁石旋轉。
- (4) 將鐵氟龍上蓋裝置架上反應溶液，始試片座及白金片均能浸在反應溶液中，開始計時，並控制溫度在  $\pm 1^\circ\text{C}$  間。

(二) 以 X 光繞射分析儀檢測薄膜結構與結晶相

(三) 以場發射掃描式電子顯微鏡檢測試片表面及橫截面的微結構

(四) 亞甲基藍染劑分解實驗

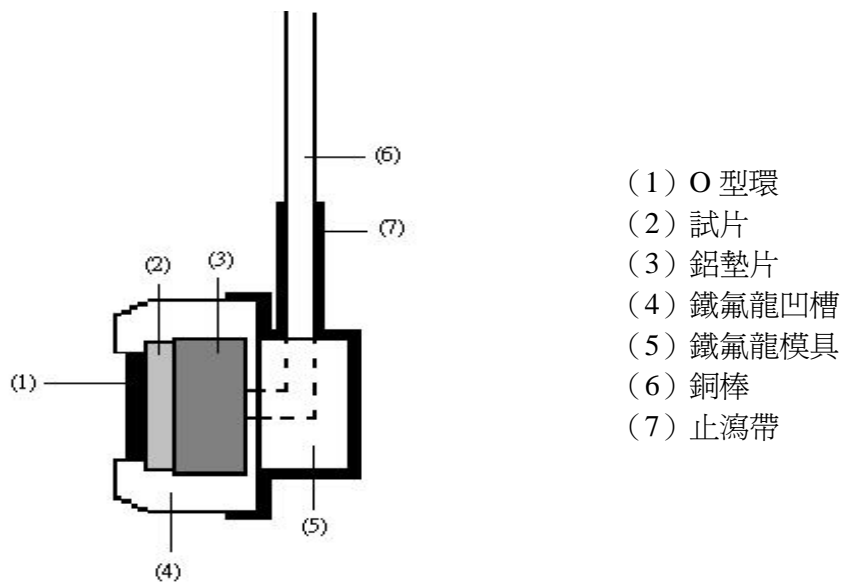
1. 配置  $5 \times 10^{-6}\text{ M}$  亞甲基藍染劑溶液  $100\text{ mL}$ ，分裝至六個塑膠皿中，每一個塑膠皿  $15\text{ mL}$ ，同時放入待測試片，對照組為未照光的亞甲基藍染劑。剩餘的亞甲基藍溶液裝入石英管，測量起始值。
2. 以紫外光持續照射一個半小時，每半小時吸取  $2\text{ mL}$  亞甲基藍以 UV-visible 分光光譜儀檢測光的吸收度，藉此得知亞甲基藍的濃度改變。

(五) 水接觸角測量

1. 以水接觸角測量儀用  $0.04\text{ mL/s}$  的下滴速度，滴去離子水於試片上，測量水接觸角。
2. 以紫外光照射試片五分鐘後，測量水接觸角。
3. 重複步驟 2，直到三十分鐘結束。

#### 四、實驗裝置圖

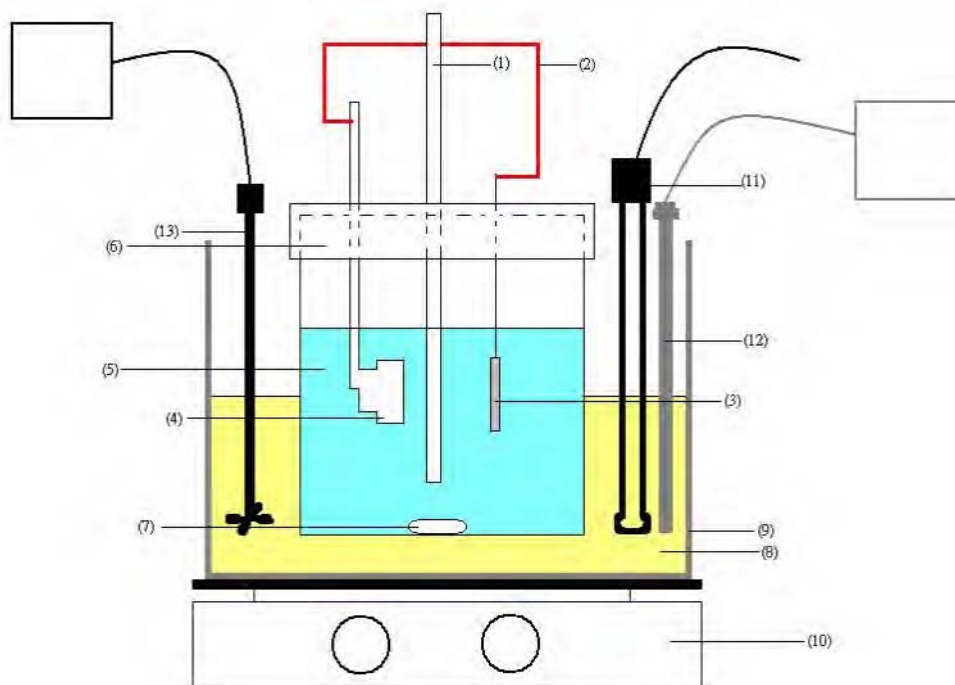
##### (一) 試片座



- (1) O 型環
- (2) 試片
- (3) 鋁墊片
- (4) 鐵氟龍凹槽
- (5) 鐵氟龍模具
- (6) 銅棒
- (7) 止瀉帶

圖六 試片座的配置

##### (二) 水熱 化學電池法裝置圖

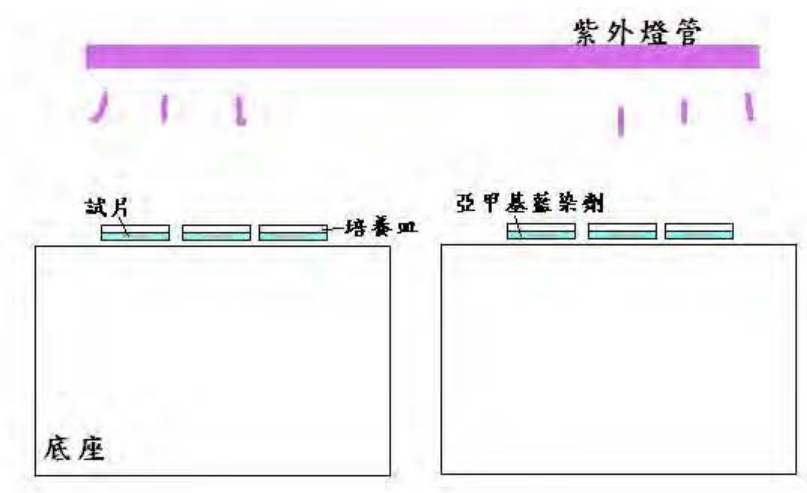


- |             |            |            |            |
|-------------|------------|------------|------------|
| (1) 溫度計     | (2) 導線     | (3) Pt 片   | (4) 試片座    |
| (5) NaOH 溶液 | (6) 鐵氟龍上蓋  | (7) 攪拌磁石   | (8) 甘油     |
| (9) 不鏽鋼鍋    | (10) 加熱攪拌器 | (11) 環型加熱器 | (12) 恆溫控制器 |
| (13) 攪拌器    |            |            |            |

圖七 實驗裝置示意圖



(三) 亞甲基藍染劑分解實驗裝置圖



▲ 圖八 亞甲基藍染劑分解實驗示意圖



圖九 實驗裝置



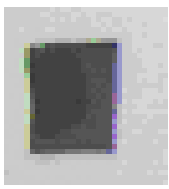
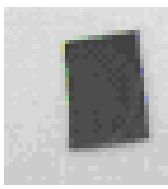
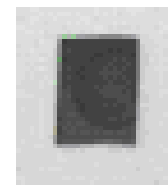
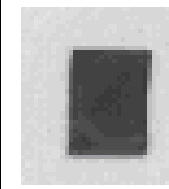
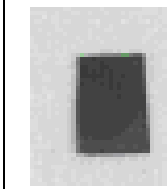
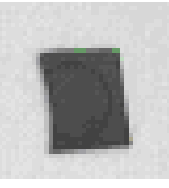
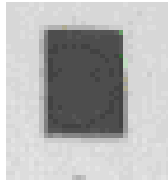
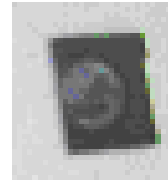
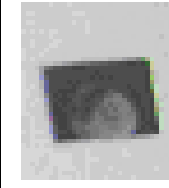
圖十 紫外光燈箱外觀

## 伍、研究結果與討論

### 一、氧化鈦膜的外觀

改變不同實驗參數，以 TiN 膜/Si 作為基材，應用水熱 化學電池法 (HT-GC) 製備光觸媒。

表一 氧化鈦膜的外觀及實驗參數

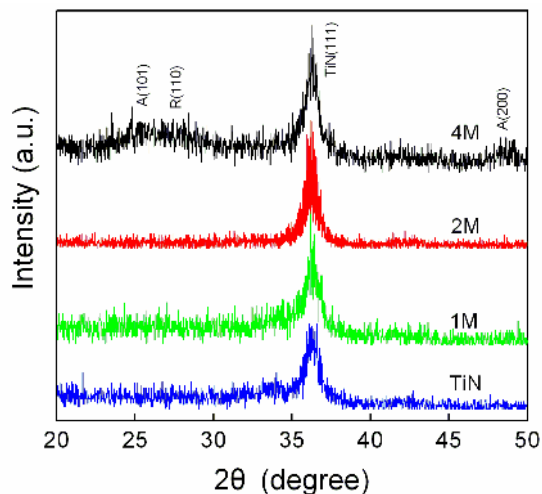
編號	A	B	C	D	E
外觀					
電解液濃度	1M	1M	2M	2M	4M
反應時間	1 hr	3 hr	1 hr	3 hr	1 hr
編號	F	G	H	I	
外觀					
電解液濃度	4M	4M	4M	4M	
反應時間	2 hr	3 hr	5 hr	8 hr	

反應過後，試片的表面會生成深色的膜，但試片 H、I、P 表面的膜已被侵蝕露出底層的矽（淺色部份）。

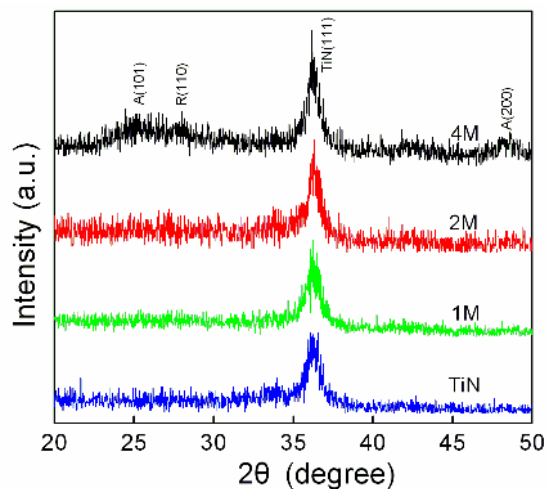
## 二、X 光繞射分析 (XRD)

### (一) 以水熱-化學電池法製得之氧化鈦膜 X 光繞射分析

1. 由圖十一、圖十二顯示，以 4M NaOH 製得之氧化鈦膜，在  $2\theta = 25^\circ$ 、 $27^\circ$ 、 $48^\circ$  都有微弱的繞射峰，經文獻對照該訊號分別代表的是  $\text{TiO}_2$  Anatase(101)、 $\text{TiO}_2$  Rutile(110) 及  $\text{TiO}_2$  Anatase(200)。繞射峰訊號雖不明顯，但有輕微突起。可見試片上的氧化鈦膜應是以非晶形的鈦氧化物為主，摻雜少量的二氧化鈦結晶。其餘的試片應是由於反應濃度不足，所以也沒有非晶形鈦氧化物的訊號。



圖十一 氧化鈦膜之 XRD 圖 (1hr)



圖十二 氧化鈦膜之 XRD 圖 (3hr)

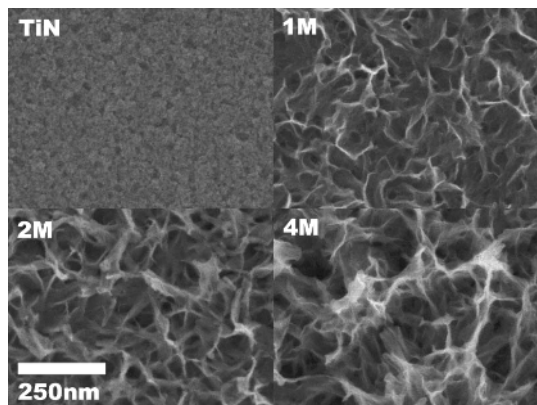
註：圖中「A」代表  $\text{TiO}_2$  Anatase，「R」代表  $\text{TiO}_2$  Rutile。

根據文獻，若試片表面形成晶型二氧化鈦，應會有明顯的訊號峰，但我們的試片訊號比較微弱，只有 TiN 的明顯訊號，可以明顯確定，構成試片表面的氧化膜主要應為非晶形的鈦氧化物，摻雜少量的二氧化鈦金紅石相及銳鈦礦相結晶。

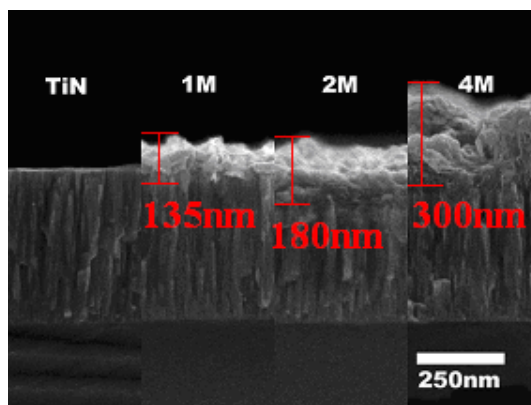
### 三、場發射掃描式電子顯微鏡分析 (FESEM)

(一) 以水熱-化學電池法、不同電解液濃度製得之氧化鈦膜 FESEM 分析

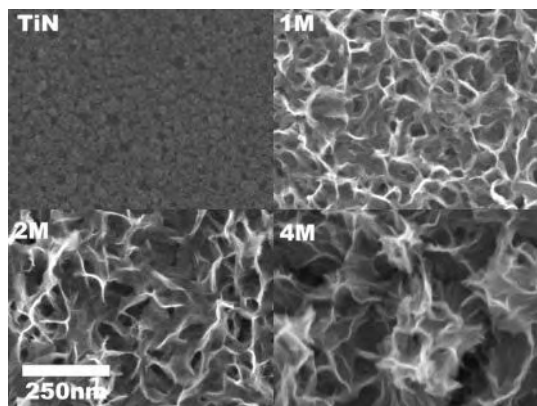
1. 由圖十二及圖十四，得知試片表面生成的氧化鈦膜為網狀結構。
2. 由圖十三及圖十五，可看出氧化鈦膜由表面開始反應，再生出網狀結構。反應時間 1hr 的試片膜厚經計算分別為 135nm、180nm 及 300nm，反應時間 3hr 的試片膜厚經計算為 150nm、270nm 及 405nm，可見電解液濃度越高，膜厚漸增。



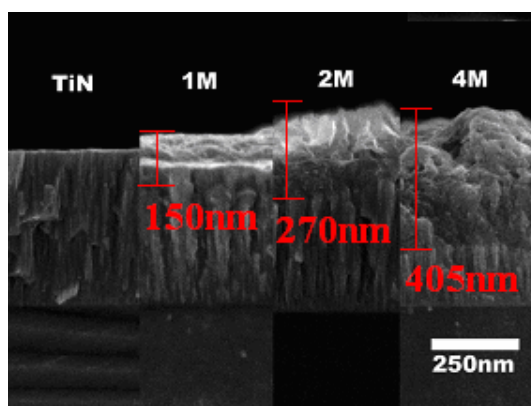
圖十二 氧化鈦膜 FESEM 表面圖 (1hr)



圖十三 氧化鈦膜 FESEM 截面圖 (1hr)



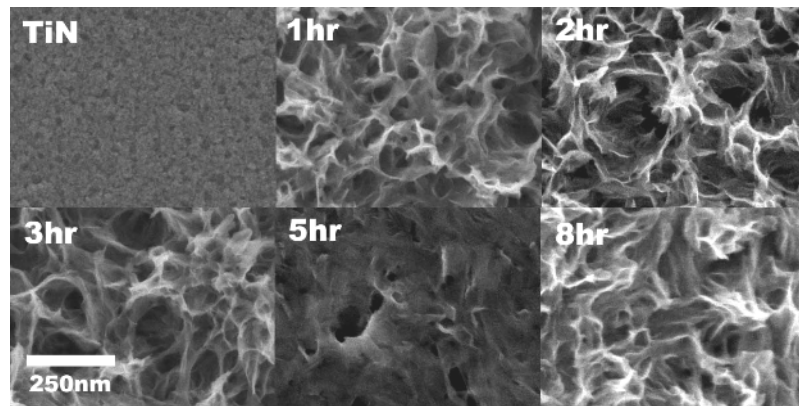
圖十四 氧化鈦膜 FESEM 表面圖 (3hr)



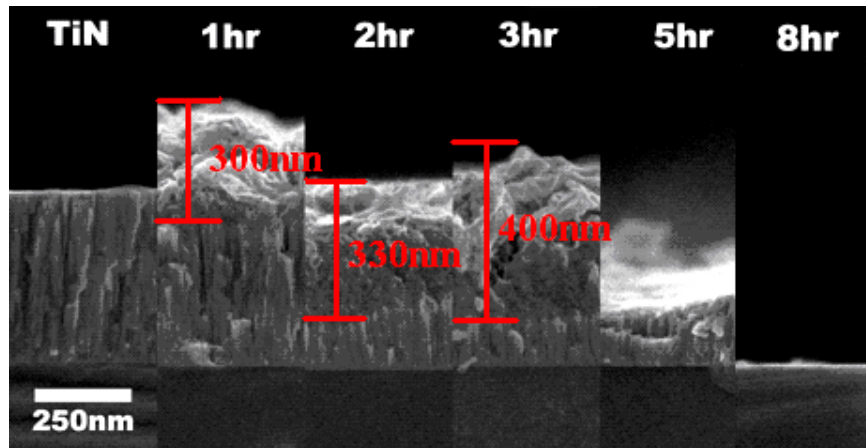
圖十五 氧化鈦膜之 FESEM 截面圖 (3hr)

(二) 以水熱－化學電池法、不同反應時間製得之氧化鈦膜 FESEM 分析

1. 由圖十六，可看到 1hr 到 3hr 的試片具有網狀結構，但 5hr 的試片可明顯看到生成的氧化鈦膜被侵蝕殆盡，8hr 的 TiN 膜/Si 根據截面圖推測則是侵蝕後僅餘的氧化鈦膜，故沒有網狀結構。
2. 由圖十七，可看到 TiN 膜/Si 先被向下侵蝕，再生成氧化鈦膜，隨著反應時間漸長，膜厚由 300nm 成長到 330nm 及 400nm，到了 5hr 時被侵蝕的狀況則格外明顯，餘下的 TiN 膜/Si 厚度約與 3hr 相當，估計大約從 3hr 後，即不再進行水熱 化學電池反應，而開始被 NaOH 溶液侵蝕。



圖十六 氧化鈦膜之 FESEM 表面圖 (4M)

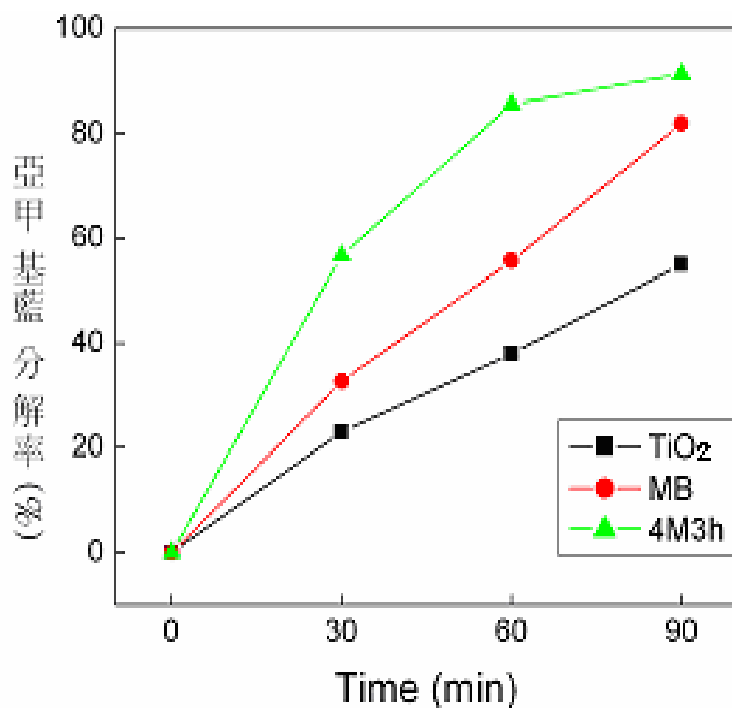


圖十七 氧化鈦膜之 FESEM 截面圖 (4M)

#### 四、亞甲基藍分解實驗

##### (一) 以水熱－化學電池法製得之氧化鈦膜亞甲基藍分解能力

1. 由圖十八，可看出以水熱－化學電池法製得之氧化鈦膜的亞甲基藍分解率遠大於文獻中結晶良好的  $\text{TiO}_2$  光觸媒，但是考慮到亞甲基藍本身在紫外光照射下也會分解，因此，真正因為試片而分解的亞甲基藍，應為「測得數據」減去「亞甲基藍本身的分解率」，也就是綠色曲線減去紅色曲線，在 60 分鐘時分解率為 30.1%。文獻中並沒有提及亞甲基藍自身分解率，但我們可以確定  $\text{TiO}_2$  的亞甲基藍分解率之實際數際應比圖中所示低，在 60 分鐘時約為 30-35%，因此我們可以推估我們所製得的氧化鈦膜之光觸媒性質與結晶良好的  $\text{TiO}_2$  光觸媒相近。



圖十八 氧化鈦膜之亞甲基藍分解率圖 (4M/3hr)

註：文獻中之  $\text{TiO}_2$  乃結晶良好之銳鈦礦相(Anatase)

(二) 不同 NaOH 濃度製得之氧化鈦膜亞甲基藍分解能力比較

1. 由表二，可看出 NaOH 濃度越高 (1-4M)，亞甲基藍分解率越大，光觸媒性質越好。

▼表二 亞甲基藍染劑經 UV 照射 1hr 後分解率 (1hr)

反應濃度	分解率(%)
1M	13.97
2M	16.64
4M	20.48

註：表中分解率已扣除亞甲基藍本身分解率，下表同。

(三) 不同反應時間製得之氧化鈦膜亞甲基藍分解能力比較

1. 由表三，可看出反應時間越長 (1-3hr)，亞甲基藍分解率越大，光觸媒性質越好。

▼表三 亞甲基藍染劑經 UV 照射 1hr 後分解率 (4M)

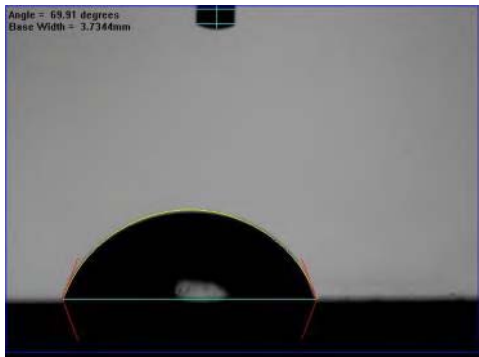
反應時間	分解率(%)
1hr	20.48
2hr	29.93
3hr	32.13

以水熱化學電池法製得的氧化鈦膜與銳鈦礦相 TiO<sub>2</sub> 光觸媒之分解亞甲基藍能力相當。當 NaOH 濃度越高，反應時間越長，其亞甲基藍分解率越大。

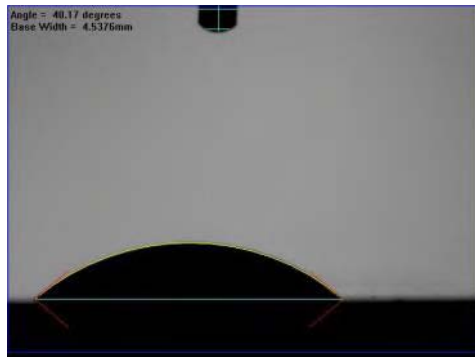
## 五、水接觸角實驗

### (一) 水接觸角照片

1. 由圖十九到圖二十五，可清楚觀察到試片表面的水接觸角隨著時間而遞減，在第三十分鐘時已達到 0 度角。



▲圖十九 0min (4M/1hr) 69.91°



▲圖二十 5min (4M/1hr) 40.17°



▲圖二十一 10min (4M/1hr) 32.90°



▲圖二十二 15min (4M/1hr) 25.67°



▲圖二十三 20min (4M/1hr) 17.93°



▲圖二十四 25min (4M/1hr) 9.75°



▲圖二十五 30min (4M/1hr) 1.30°



(二) 不同 NaOH 濃度製得之氧化鈦膜水接觸角比較

1.由表四，0 分鐘時為起始角度，此後的第五分鐘到第三十分鐘的水接觸角在紫外光的照射下遞減，可觀察到電解液濃度越高，試片的水接觸角越小，此三試片皆達到 30 度以下具有親水性，但只有 2M 及 4M 的試片具有 10 度角以內的超親水性。

▼表四 氧化鈦膜的水接觸角比較 (1hr)

時間(min)	1M	2M	4M
0	78.01	94.70	69.91
5	63.72	54.41	40.17
10	56.61	46.13	32.90
15	48.22	38.00	25.67
20	38.95	29.68	17.93
25	29.42	19.85	9.75
30	20.19	10.47	1.30

(二) 不同反應時間製得之氧化鈦膜水接觸角比較

1.由表五，可觀察到反應時間越長，試片的水接觸角越小，此三試片在第 30 分鐘時皆達到 10 度角以內的超親水性，其中 3hr 的試片在第十分鐘時已達到超親水性，在我們的實驗參數中是最佳的條件。

▼表五 氧化鈦膜的水接觸角比較 (4M)

時間(min)	1hr	2hr	3hr
0	69.91	61.33	85.97
5	40.17	22.25	12.49
10	32.90	15.79	10.87
15	25.67	9.26	8.16
20	17.93	1.76	7.82
25	9.75	0.00	0.00
30	1.30	0.00	0.00

在水接觸角測量的分析中，可知 NaOH 濃度越高 (1~4M)、反應時間越長 (1~3hr)，親水性也越好。

## 陸、結論

- 一、我們使用全新的材料 TiN 膜/Si，以新穎的水熱 化學電池法反應製備鈦氧化膜。經由 XRD 分析，試片主要形成非晶型的鈦氧化物，另外有微量的 TiO<sub>2</sub> Anatase(101)、TiO<sub>2</sub> Anatase(200)及 TiO<sub>2</sub> Rutile(110)的混合相。
- 二、檢測反應後 TiN 膜/Si 的光觸媒特性，在亞甲基藍染劑分解實驗及水接觸角測量實驗中，可確定反應濃度越高(1~4M)，反應時間越長(1~3hr)，染劑分解的比例愈高，且水接觸角愈小。TiN 膜/Si 分解亞甲基藍染劑的速率在最佳條件 (4M/3hr) 下，可於一小時內分解 27%的染劑，與文獻中結晶的 TiO<sub>2</sub> 的褪染效果相近。另外水接觸角的測量實驗中，高反應濃度(4M)時在 30 分鐘內就可達到 0 度角。

表六 氧化鈦膜的水接觸角及褪染結果

反應法	水熱 化學電池法 (HT-GC)
材料	TiN 膜/Si
水接觸角 (度) (第三十分鐘)	0.00
亞甲基藍分解率 (%) (第六十分鐘) (扣除染劑自行分解部分)	33.31%

- 三、由 FESEM 照片觀察，網狀結構越完整，孔徑越大，氧化鈦膜越厚的試片，對應起水接觸角測量及亞甲基藍分解速率實驗，其光觸媒特性也越明顯。根據 FESEM 結果，反應時間越長，NaOH 溶液濃度越高，氧化鈦膜越厚。但若是反應時間過長，則會因 NaOH 溶液侵蝕氧化鈦膜表面而導致最後僅餘下底部的矽晶面，若以濃度較高的 4M NaOH 溶液反應時，超過三小時氧化鈦膜即開始被侵蝕。故在我們的實驗中最佳反應條件為 4M NaOH 溶液及三小時的反應時間。

## 柒、未來展望與應用

- 一、我們使用的材料 TiN 膜/Si 及水熱 化學電池法，可在低溫常壓下製備 TiO<sub>2</sub> Anatase(101)、TiO<sub>2</sub> Anatase(200)及 TiO<sub>2</sub> Rutile(110)的混合相，未經燒結也具有光觸媒的性質，相較一般使用的磁控濺鍍或電流電漿來製備二氧化鈦，不但消耗能量不大，用於反應的 NaOH 溶液也不具毒性，方便回收，此種低溫環保的方式值得深入研究。
- 二、現今製備可見光光觸媒的方式，是在二氧化鈦的結構中摻雜氮或鉻，以達到降低二氧化鈦價帶差的目標，我們所採用的 TiN 膜/Si 試片，或可在反應中形成摻雜氮的二氧化鈦晶體，作為可見光光觸媒，這一點有待進一步的研究。
- 三、在亞甲基藍染劑分解實驗中，由於亞甲基藍染劑本身亦會因紫外光或可見光分解，故我們應調高亞甲基藍染劑的濃度，以減少因亞甲基藍染劑自行分解而產生的誤差。

## 捌、參考文獻

- 一、黃琢懿、林珍如，“鈦鈦相傳—以新穎水熱-化學電池法製備TiO<sub>2</sub>”，中華民國第四十八屆中小學科學展覽會，2008年。
- 二、余錦志，“以低溫水熱法及化學電池作用於氮化鈦膜上製被鈦酸鋇之研究”，國立中興大學材料工程所碩士論文，2005年。
- 三、詹佩誼、揭由志、呂福興，“以新穎之低溫水熱—化學電池法於鈦薄膜與鈦塊材上製備鈦酸鋇膜之研究”，防蝕工程，21卷4期，2007年。
- 四、呂宗昕、吳偉宏，“奈米科技與二氧化鈦光觸媒”，科學發展 376期 P.72-P.77，2004年4月。
- 五、汪建民，材料分析 P.660，中國材料科學學會，新竹，2004年。
- 六、蘇俊鐘，“光觸媒”，2003年5月16日  
取自：<http://nano.nchc.org.tw/dictionary/photocatalyst.html>
- 七、“場發射型掃描式電子顯微鏡”，2007年1月2日  
取自：<http://khvic.nsysu.edu.tw/khvic/JL/57.htm>
- 八、“X光繞射分析儀”  
取自：<http://elearning.stut.edu.tw/caster/3/no4/4-1.htm> 教育部高職進修網
- 九、Xianxin Yang、Chundi Cao，“Synthesis of visible-light-active TiO<sub>2</sub>-based photocatalysts by carbom and nitrogen doping”，Journal of Catalysis 260，P.128~P.133，2008。

## **【評語】 040214**

本計畫取氧化鈦與電化學法在表面製備出非晶性氧化鈦，可催化亞甲基藍的氧化，工作有一定的完整度，主題屬前瞻題目，學生的工作及表達俱佳。