

中華民國第 57 屆中小學科學展覽會

作品說明書

高級中等學校組 工程學科(二)科

第一名

052406

「陽極」變魔術，「鈦」舊換新

--以陽極處理法探討 TiO_2 奈米管最佳形成與應用

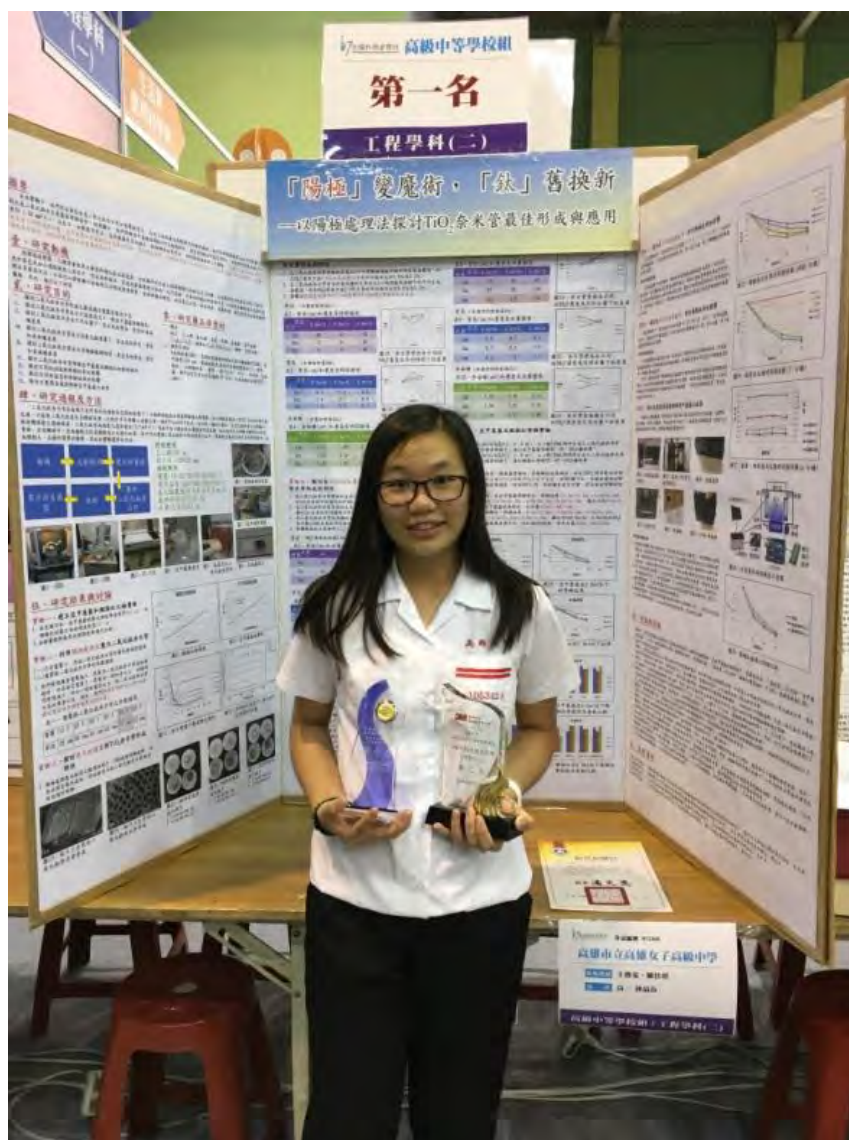
學校名稱：高雄市立高雄女子高級中學

作者： 高一 林品汝	指導老師： 王俊豪 陳佳琪
-------------------	-----------------------------

關鍵詞：自製儀器、二氧化鈦奈米管、陽極處理法

得獎感言

記得當主持人喊出第一名是高雄女中時心中的悸動感，狠狠地撞擊著我的思緒，當拿到獎杯的同時，除了臉上藏不住的笑靨，手緊緊的抓住這個辛苦和淚水幻化的獎座，我，終於做到了。其實這已經是我第三度來參加全國科展，好玩的是，每次參加的科別都不一樣。因為我非常喜歡探索自己並挑戰極限，這次，更是一人獨挑大樑，這份對科學的熱忱，沒有被過程的苦和累澆熄，反而更加茁壯。當初在選擇題目時，因為政府的經濟部門和民間環保團體因工廠的廢水問題爭吵不休，所以就開始產生了興趣。後來閱讀相關文獻之後更驚覺這是一個相當不簡單的任務，所以就充滿好奇心的想要挑戰。在將近一年的研究過程中，往往要熬夜查不太懂得文獻(當然後來就懂了阿，那時候還沒開始研究呢)、跟老師不斷反覆修正實驗結果和方向；曾經在實驗室裡面累到睡著然後忘記時間、趴在電腦前面那雙熬紅的雙眼更是家常便飯；有時候太累，突然打溼眼眶的淚水也不知道是因為要潤滑眼睛還是無助所留下的。但是，實驗過程中的每個新發現都給予我滿滿的希望，越做就發現越多樂趣藏在背後，多做科展雖然很辛苦，但是我卻慶幸自己選了一條正確的道路。雖然是一人獨做，說不孤單都是騙人的，還有一次因為配錯濃度整個要重來而崩潰的在實驗室大聲鬼叫，但是抱怨歸抱怨，最後我卻堅持完成它(所以我那天總共超過 10 個小時都在做實驗哈哈)，當那些新發現、新體驗衝擊我原本的舊觀念時，真的激動的要發狂了！原來，科學研究的樂趣，就是要自己走過一遭，回頭再說時才多了一份情感。現在我的研究就像我自己的小孩一樣，我一心一意的想著如何讓它發育得更好、長得更快、效果更顯著，怎樣才可以真正的改善我們的生活和汙染問題，辛苦跟累，早就被拋諸腦後了。一年之後站上這裡，回想著在實驗室發生的一切趣事，還有指導老師殘忍的指導、教授們恐怖的質疑、自己努力的整個研究，臉上不自覺地散發出真正屬於自己的光彩，從一個懵懂的高中生，似乎終於有一些小小科學家的樣子了！科學的路沒有終點，期許自己，抱持這樣的熱忱，繼續用心盡力在我所這愛的事情---研究與發現---上面耕耘，並能夠幫助到社會上的弊病與問題。



圖一、開心的拿著獎盃跟看板合照



圖二、感謝老師們的諄諄教誨，讓我可以再實驗的過程中有所成長！

摘要

在本實驗中，我們找出最佳生長二氧化鈦奈米管的電壓與電流，經退火後產生降解效果最佳的銳鈦礦相。利用陽極處理法在不同參數下找到生成二氧化鈦奈米管最佳降解條件，結果顯示，我們降解亞甲基藍在 60 min 內已超過 50%，甚至在 90 min 可達近 100%，而我們所使用的鈦切片只有 $30 \times 30 \text{ mm}^2$ 大小，這表示，如果製作更大的鈦片，或是放入數量更多的鈦片，降解的效果更佳。實驗過後更自行組裝一台能夠有效降解的儀器。我們處理過程有三大優點：(1)製作二氧化鈦奈米管只在常溫下利用電壓供電，且不需要許多試劑或是複雜的過程，符合綠色環保。(2)降解過程十分快速有效，只要在紫外線照射下，即可以降解。(3)屬於固態表面催化，操作簡單易回收且重覆使用性高。

壹、研究動機

經濟迅速發展，人類經常使用大量染料增加產品的色彩。全球每年所生產之染料種類大約將近 10,000 種，這些染料當中約有 10%~15% 流失於染色及加工過程之放流水中，形成染料廢水，是造成嚴重環境污染的一大污染源。目前染料廢水的處理方式，以使用光觸媒進行光催化處理法是最佳方法。不但可以將有機污染物氧化分解成無害物質，使染料廢水脫色，而且氧化力強、節省能源、反應快速、操作簡單且成本低廉等優點。因此，進行以下研究…

貳、研究目的

- 一、探討二氧化鈦奈米管生長最佳的電壓及電流
- 二、探討二氧化鈦奈米管在不同溶劑下，其最佳的生長條件
- 三、探討二氧化鈦奈米管在不同溫度退火下，對亞甲藍降解情形
- 四、探討二氧化鈦奈米管在不同水量下，其生長的管長及管徑差異
- 五、探討二氧化鈦奈米管在不同氟化銨重量下，其生長的管長及管徑差異
- 六、探討二氧化鈦奈米管在不同陽極處理時間，其生長的管長及管徑差異
- 七、探討二氧化鈦奈米管降解亞甲藍及胭脂紅的最佳條件
- 八、自行製作簡易的降解裝置

參、研究藥品及器材

一、藥品：

鈦片、乙二醇、氟化銨、氮氣、丙酮、氫氟酸、亞甲基藍($C_{16}H_{18}N_3ClS$)、胭脂紅($C_{20}H_{11}N_2Na_2O_{10}S_3$)

二、儀器及器材

X 光繞射儀(XRD)、高解析度場發射掃描電子顯微鏡暨能量散佈分析儀(SEM & EDS)、紫外燈管(275 nm)、電流供應器(最高可供應電壓至 60 V)、滴管、燒杯、加熱攪拌器、量筒、電子天平、刮勺、計時器、高溫爐。

相關文獻：

一、二氧化鈦奈米管

二氧化鈦表面電子在外來的光源提供足夠的能量下，才能跨越能隙由價帶躍遷至導帶。因為光源的能量 E 與波長 λ ，之間具有反比關係： $E = hc/\lambda$ ，(h 是普朗克常數(Planck constant)， c 是光速)。銳鈦礦結晶相二氧化鈦的能隙大小約為 3.2 電子伏特(eV)，相當於波長為 387.5 nm 的光波所攜帶的能量，故欲將二氧化鈦的電子自價帶激發至導電帶，必須提供波長小於 387.5 nm 的紫外線光源，才能使二氧化鈦產生光觸媒反應。比起許多半導體之金屬元素，雖然可以利用可見光，但只有一種氧化電位，在受光後將產生金屬離子，致使觸媒發生腐蝕現象，二氧化鈦有兩個氧化還原電位(Ti^{3+} 和 Ti^{4+})，因此可自行發生氧化還原的可逆反應，故比起其他半導體光觸媒更加受到青睞。

二氧化鈦具有板鈦礦 (Brookite)、銳鈦礦(Anatase) 及金紅石(Rutile)三種結晶結構，如表 1 為二氧化鈦三種結晶結構比較表。由於結晶構造之不同，所以有不同的能隙大小，pH=7 的中性環境下銳鈦礦及金紅石結構能階位置，銳鈦礦為 3.2 eV，金紅石為 3.0 eV。銳鈦礦的導電帶高於金紅石，且價電帶低於金紅石，因此銳鈦礦較金紅石氧化還原能力更強。此外，銳鈦礦擁有較金紅石強的吸附氧氣之能力。氧氣是極佳的電子捕捉劑，因此可以抑制電子 - 電洞之再重組，故銳鈦礦具有較佳之光催化活性。因為銳鈦礦結構具有較佳的光觸媒特性。

當二氧化鈦光觸媒受到大於二氧化鈦能隙寬度的光線照射後，電子會從價帶躍遷至導電

帶，因而產生電子－電洞對。其中電子具還原性，電洞具氧化性，電洞會和二氧化鈦表面上的 OH^- 反應生成氧化性很高的 $\cdot\text{OH}^-$ 自由基，電子則會和氧分子結合形成超氧離子 ($\cdot\text{O}_2^-$)，活潑的 $\cdot\text{OH}^-$ 自由基和超氧離子可以把有機物分解，變為二氧化碳和水，因而達到淨化效果。

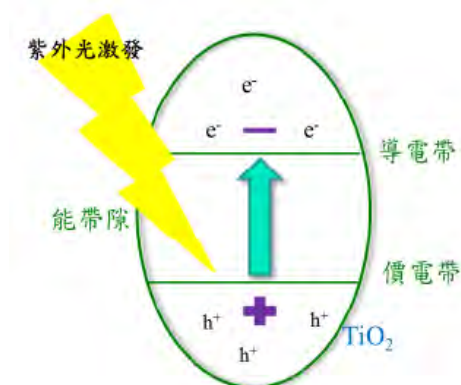


圖 1-1 二氧化鈦奈米管照射紫外光後，電子自價帶激發至導電帶



圖 1-2 二氧化鈦奈米管形成 $\cdot\text{OH}^-$ 與 $\cdot\text{O}_2^-$ 的機制

二、陽極處理法合成二氧化鈦奈米管之機制

在光觸媒中因為奈米管相對於其他結構，有長深寬比即表面積大的特性，因此具有更好的光催化效果。其中陽極處理法具有高度整齊排列，奈米管長深寬比控制操作簡單等優點，所以本實驗選用此種方法。陽極處理法裝置如圖 1 所示，本實驗將鈦片放置於陽極及陰極，施加一個固定偏壓，使電解液中的離子因電場作用下分別向陰極、陽極移動。在陽極的反應可分為(1)生成二氧化鈦，(2) F^- 離子化學蝕刻兩部分。

陽極的二氧化鈦薄膜會局部溶解成 $[\text{TiF}_6]^{2-}$ ，所以表面首先產生一些小孔洞，並在孔洞底部形成阻障層。底部的阻障層相對於其他地方的較薄，所以底部比其他區域產生的電場強度相對強，而發生擴孔現象。孔洞上端並不受到電場輔助溶解的影響，因此孔洞下方電場輔助溶解愈劇烈，即孔洞下方侵蝕速率大於孔洞上方而形成扇形結構。然而孔洞逐漸加深時，突出物的電場會增加電場輔助溶解效應，因此管與管之間的空隙就開始產生，使管與管之間分離開來。接下來孔隙與奈米管的成長達到一個平衡。當管底電化學蝕刻速率及管頂化學溶解速率之間達到平衡時便是奈米管的管長。

因此我們針對二氧化鈦光觸媒，進行陽極處理法，並探討施加的電壓大小、反應時間、電解液濃度組成、pH 值、攪拌速率等，都會對於生成奈米管的管徑、管長、管壁等結果有著顯著的影響。

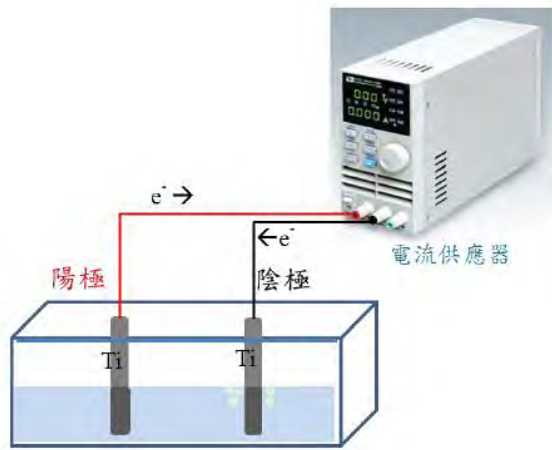


圖 2-1 陽極處理法示意圖

方法	內管徑(mm)	外管徑(mm)	管長度
模版製造法	70~100	140~180	8 μm
水熱合成法	5	8	100
	5.3	8~10	數十~數百奈米
	5~25	10~30	60~250
溶膠凝膠法	2.5~5	20~40	數百奈米
溶膠凝膠膜版法	50~150	200	數微米
	100~150	200~250	8 μm
陽極處理法	10~130	40~150	50 nm ~1000 μm

圖 2-2 不同處理法的二氧化鈦奈管米參數^(文獻3)

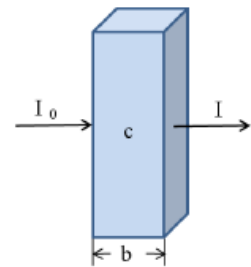
三、比色法

$$A = \log(I_0/I) = abc$$

A =吸收度, I_0 =入射光強度, I =透射光強度

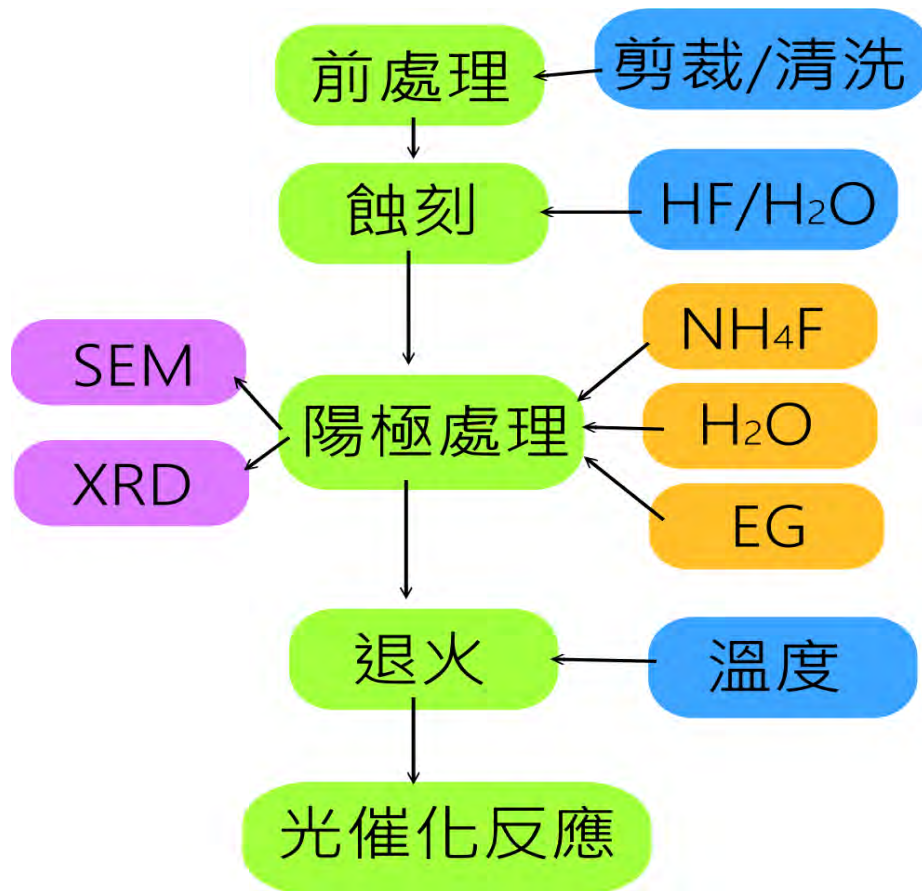
a =吸光常數, b =光穿透液體的長度(樣品槽管徑), c =樣品的濃度

在稀薄有色溶液下，溶液的吸光度與染料濃度與溶液厚度成正比。 a 為吸光常數，值越大表示染料溶液吸光性質越強。在吸收光譜中，利用最大吸收度波長位置來偵測染料濃度大小的變化，濃度愈大吸收越大，濃度越小吸收越小。



肆、研究步驟及流程

一、流程圖：



- 1.實驗流程分為四個部分，包含(1)前處理、蝕刻；(2)陽極處理生長二氧化鈦奈米管；(3)退火及(4)光催化反應，
- 2.前處理包含鈦片的清洗、裁剪及蝕刻。
- 3.陽極處理中電解參數為 NH₄F (0.3/0.6/0.9 wt%)、H₂O (2/3/4 mL)、乙二醇 100ml 及陽極處理時間(1/2/3Hr)等三個變因。
- 4.退火溫度為(350°C / 400°C / 500°C / 600°C)，退火時間均為 1 小時。
- 5.光催化反應分別進行兩組實驗，分別探討亞甲基藍及胭脂紅降解實驗。

伍、實驗結果與討論

一、實驗步驟

(一)、建立亞甲基藍及胭脂紅的檢量線

1. 稱取適量的亞甲基藍，並加水調製成濃度分別為 1、2、3...10 ppm 的亞甲基藍標準液。
2. 利用紫外光 - 可見光光譜儀(UV/VIS)偵測其吸收度。
3. 製作亞甲基藍標準液檢量線。
4. 重覆上述步驟，配製胭脂紅濃度分別為 1、2、3...10 ppm，並製作胭脂紅標準液檢量線。

二、實驗結果

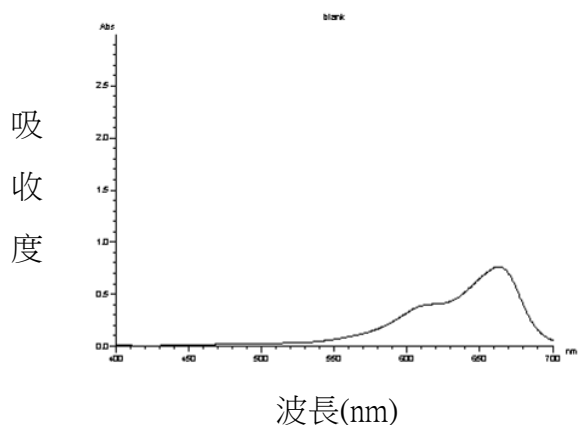


圖 3 亞甲基藍的紫外-可見光譜

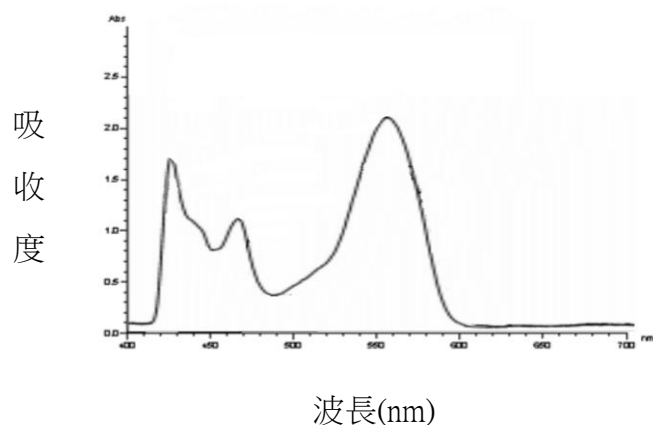


圖 4 胭脂紅的紫外-可見光譜

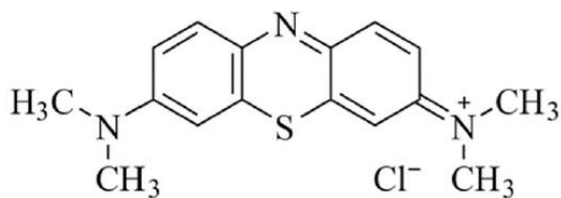


圖 5 亞甲基藍的結構圖

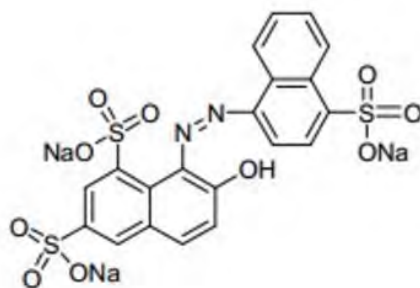


圖 6 胭脂紅的結構

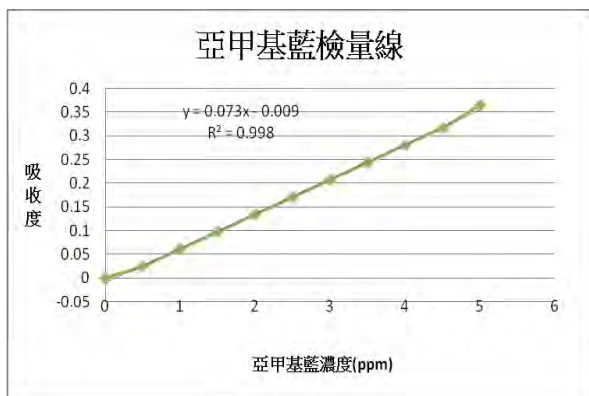


圖 7 亞甲基藍的檢量線(波長 663 nm)

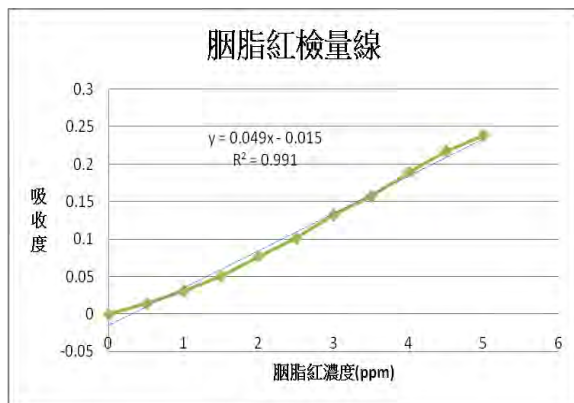


圖 8 胭脂紅的檢量線(波長 507 nm)

三、結果討論：

- 1.由光譜可知，亞甲基藍的最大吸收峰波長 663 nm，而胭脂紅的最大吸收峰波長 507nm。
- 2.由檢量線的圖形可知，其兩種色素的濃度對於紫外可見光譜的吸收度呈現高度相關，在亞甲基藍的檢量線中，其關係式為：吸收度 $A=0.073 * [\text{亞甲基藍濃度 ppm}] - 0.009$ ，相關係數為 0.998。
- 3.在胭脂紅的檢量線中，其關係式為：吸收度 $A=0.049 * [\text{胭脂紅濃度 ppm}] - 0.015$ ，相關係數為 0.991。

實驗二 利用陽極處理法製作二氧化鈦奈米管

一、實驗步驟

1. 將鈦片裁成 $20 \times 20 \text{ mm}^2$ 的大小，並用去離子水清洗鈦片。
2. 並將鈦片放置於 10% 的氫氟酸中約 30 秒將氧化部分蝕刻。
3. 處理後，再使用去離子水及丙酮沖洗殘存的水分，最後用氮氣將其吹乾。
4. 以 100 mL 的乙二醇($\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$)加入氟化銨(NH_4F)，將電解液配置成 0.3wt%，加入 2 mL 的水後一起置於加熱攪拌器上約 20 分鐘使溶液均勻。
5. 將處理過的鈦片放置陽極，並放入電解液中，負極則是用未處理的鈦片，其中陽極與陰極之間隔約為 20 mm。
6. 開始調整電壓通電，以 2 秒向上調約 1 伏特電壓之速度調至 50 伏特，並開始計時 2 小時生長二氧化鈦奈米管。
7. 以去離子水沖洗，接著再用無水酒精清洗，最後使用氮氣將試片表面完全吹乾。
8. 以 SEM 進行觀察，探討奈米管表面及截面的形貌與差異來進行比較。



圖 9 調整逐步調整電壓



圖 10 利用高溫爐進行退火



圖 11 陽極處理法裝置

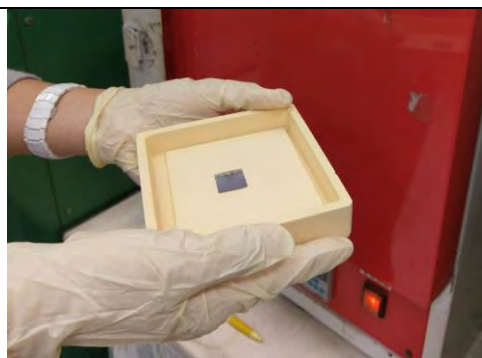


圖 12 完成退火的二氧化鈦奈米管

二、實驗結果：

(一)不同電壓下，形成二氧化鈦奈米管的電流的時間關係

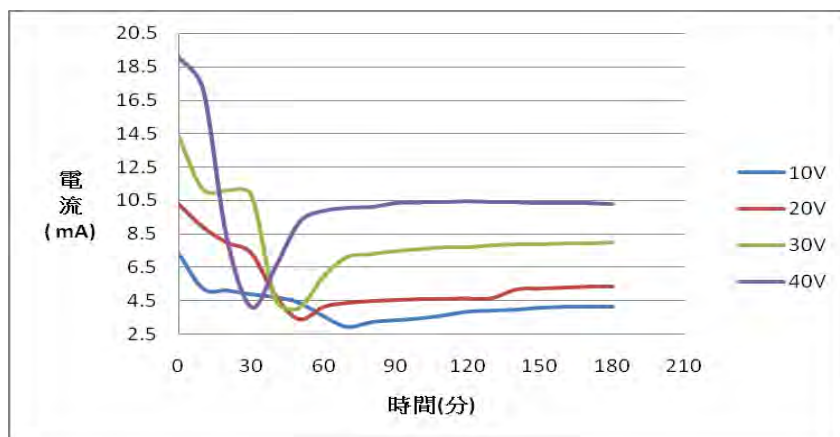


圖 13 在固定電壓下，其電流的變化情形

(二)電壓與二氧化鈦奈米管的參數關係

電壓(V)	10	20	30	40	50	60
管徑(nm)	20	34	41	45	57	53

三、結果討論：

- 1.操作電位10 V時，製備出之奈米管管徑較小，約在20 nm左右，成長的奈米管較不明顯，有裂痕的現象產生。
- 2.操作電位 20 V 時，隨著電位較高，奈米管的管徑變大在 34nm，長出奈米管也相較為明顯。
- 3.操作電位30 V時，表面形態已經可觀察出奈米管，形狀較為完整。
- 4.我們發現隨電壓越大，其製作二氧化鈦奈米管的效果越好，但在固定電壓下，其電流一開始會太大，而隨時間慢慢減少，但如一開始電流太大，則二氧化鈦奈米管生長效果會不佳，因此，我們採用每兩秒向上調1伏特，保持電流大小，直到穩定後，電壓加到50 V。

實驗三、探討退火的溫度對 TiO₂ 奈米管形成的特性

一、實驗步驟：

1. 首先將鈦片裁切為 20 x 20 mm² 大小，按照實驗二的步驟，施加固定電壓 50 V，處理溫度固定於室溫。
2. 操作條件 NH₄F(0.3 wt%)、H₂O(2 mL)、乙二醇 100 mL。再分別以處理時間進行陽極處理反應，生長二氧化鈦奈米管。
3. 將上述奈米片置入高溫爐中，以升溫速率為 10°C/min 進行升溫，加熱 500°C 退火溫度後，持溫 1 小時進行退火處理，接著自然降溫至室溫。
4. 對退火後的奈米管試片進行 XRD 分析，探討二氧化鈦的結晶相變化。
5. 另外，其他各片也分別加熱至以下各退火溫度(350°C /400°C /500°C /600°C)後，持溫 1 小時進行退火處理，接著自然降溫至室溫，三階段的退火處理溫度曲線圖如圖所示。
6. 接著將對退火後的奈米管試片進行 XRD 分析，探討二氧化鈦的結晶相變化。

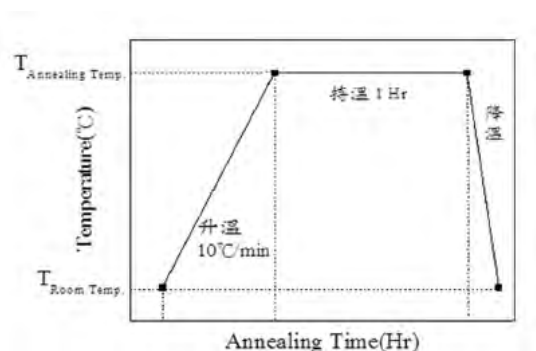


圖 14 三階段的退火處理溫度曲線圖

二、實驗結果

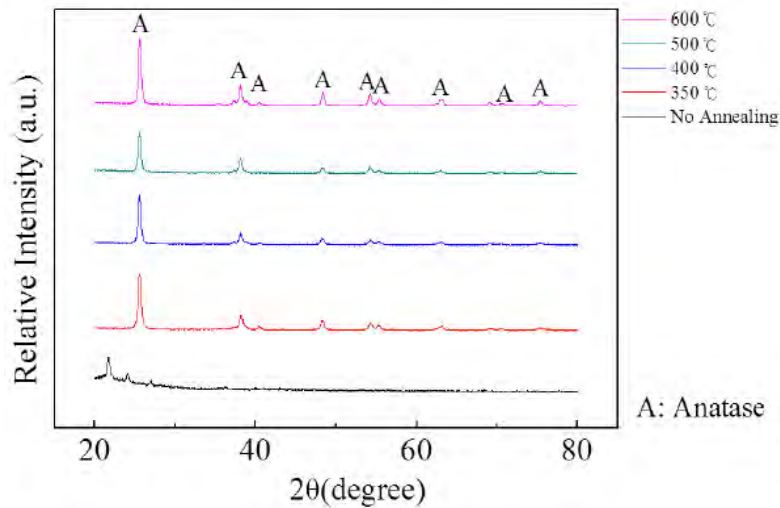


圖 15 不同退火溫度下的二氧化鈦奈米管試片的 XRD 分析圖

三、結果討論

1. 陽極處理後未經退火處理(0°)的試片，XRD 並無明顯波峰，代表此時呈現非晶相，因此無退火的二氧化鈦奈米管無法有效進行降解。
2. 當試片經 350~600°C 退火處理後，試片在 2θ 在 25.28°、36.94°、37.80°、38.57°、48.05°、53.89°、55.06°、62.69°、68.76°、70.3°、75.03° 位置，皆出現銳鈦礦相(anatase)之特徵波峰。

實驗四、探討在不同的 NH_4F 濃度與不同處理時間下，對於 TiO_2 奈米管形成的特性

一、實驗步驟

- 1.以固定水量 2 mL 加入 100 mL 的乙二醇($\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$)。
- 2.加入不同重量的氟化銨(NH_4F)，將電解液配置成不同的濃度(0.3、0.6、0.9 wt%)。
- 3.置於加熱攪拌器上約 20 分鐘使溶液均勻。
- 4.重覆上述的電極處理，並分別以不同時間處理(1 小時、2 小時、3 小時)。
- 5.加熱至退火溫度(500°C)

二、實驗結果：

(一)SEM 圖-管徑及管長

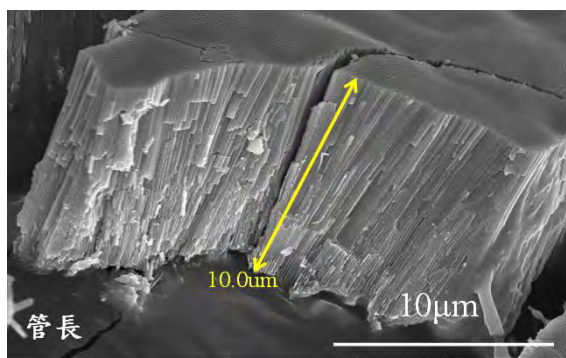


圖 16 鈦片上生長的二氧化鈦奈米管管長

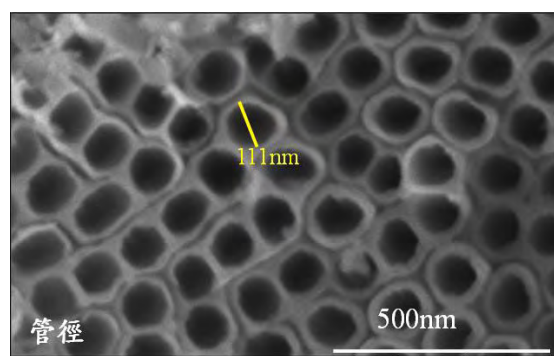


圖 17 鈦片上生長的二氧化鈦奈米管管徑

(二)二氧化鈦奈米管的管徑、管長及表面積關係

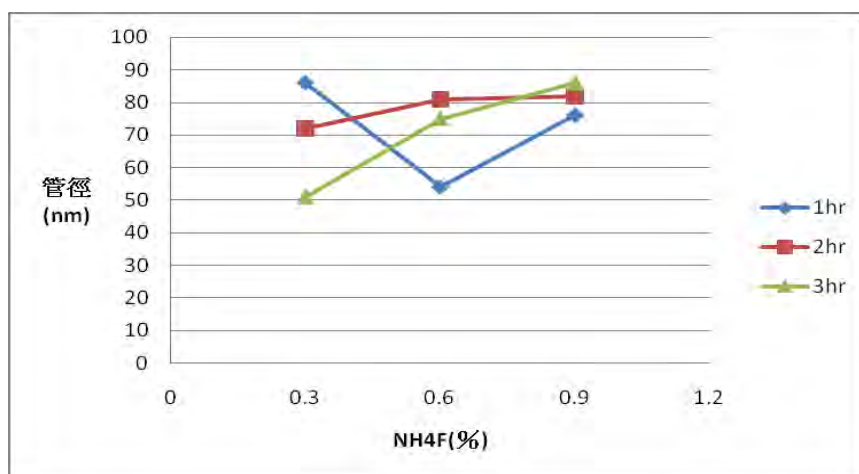


圖 18 二氧化鈦奈米管管徑在不同 NH_4F 濃度及不同處理時間下的差異

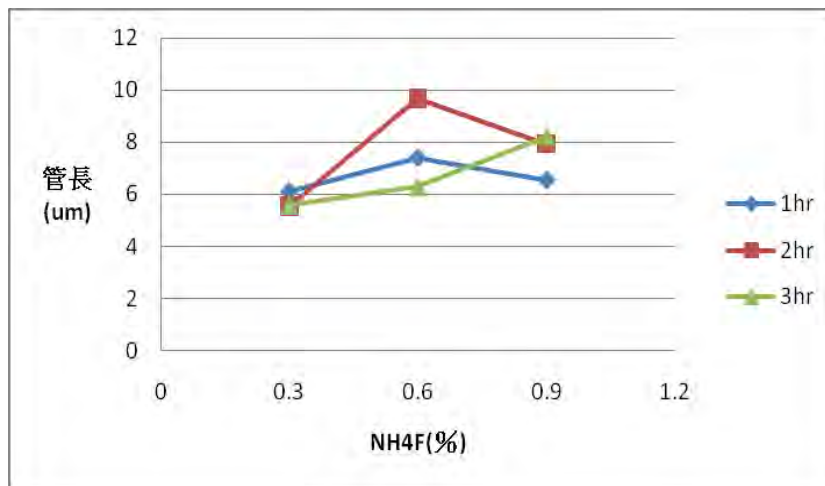


圖 19 二氧化鈦奈米管管長在不同 NH_4F 濃度及不同處理時間下的差異

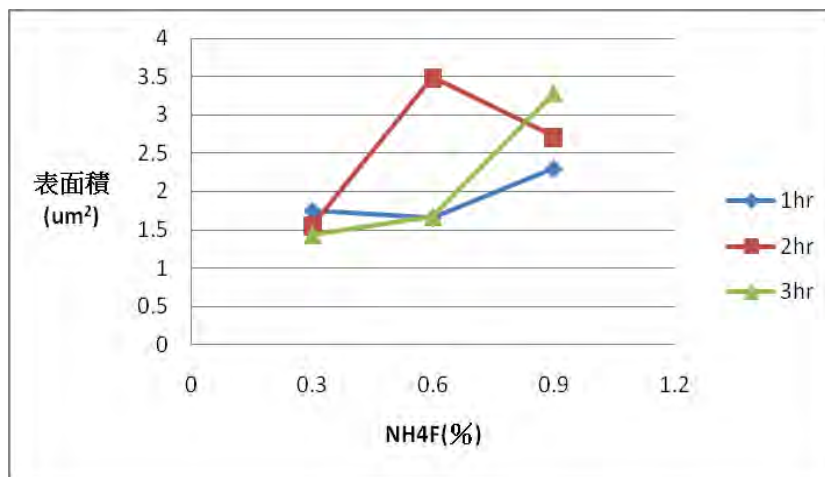


圖 20 二氧化鈦奈米管表面積在不同 NH_4F 濃度及不同處理時間下的差異

三、實驗討論

- 1.在二氧化鈦奈米管管徑的生長以 2 小時間處理過程中的平均生長值最高。而 NH_4F 濃度在 0.9% 生長的穩定度及平均值均大於 0.6% 及 0.3%。
- 2.在二氧化鈦奈米管管長的生長仍以 2 小時間處理過程中的平均生長值最高。而 NH_4F 濃度在 0.6% 生長的平均值均大於 0.9% 及 0.3%。
- 3.在二氧化鈦奈米管表面積的生長也是以 2 小時間處理過程中的平均生長值最高。而 NH_4F 濃度在 0.9% 生長的穩定度及平均值均大於 0.6% 及 0.3%。
- 4.整體最佳的生長條件以 2 小時處理在 0.6% NH_4F 濃度得到最佳值。

實驗五、探討在不同的水量與不同處理時間下，對於 TiO₂ 奈米管形成的特性

一、實驗步驟

- 1.以固定重量的氟化銨(NH₄F)形成 0.6wt%的濃度，並加入 100ml 的乙二醇(C₂H₄(OH)₂)。
- 2.加入不同水量(2、3、4ml)。
- 3.置於加熱攪拌器上約 20 分鐘使溶液均勻。
- 4.重覆上述的電極處理，並分別以不同時間處理(1 小時、2 小時、3 小時)。
- 5.加熱至退火溫度(500°C)

二、實驗結果

(一)二氧化鈦奈米管的管徑、管長及表面積關係

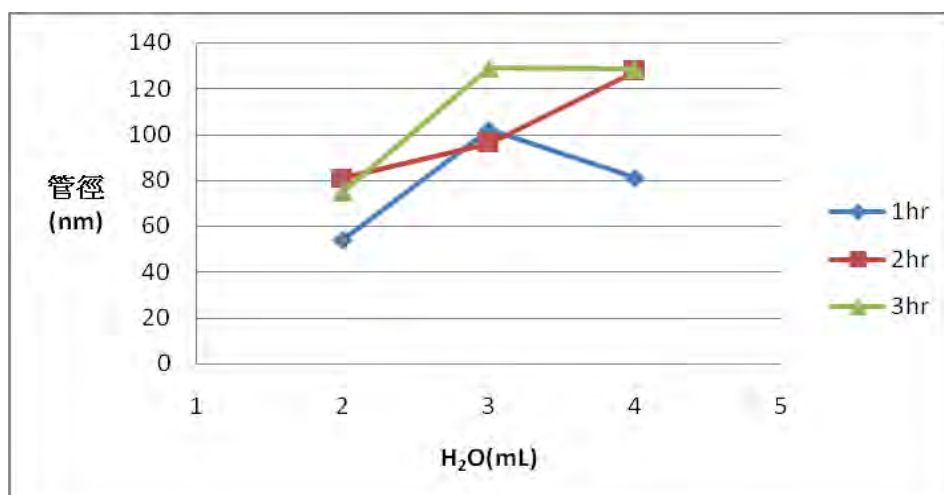


圖 21 二氧化鈦奈米管管徑在不同水量及不同處理時間下的差異

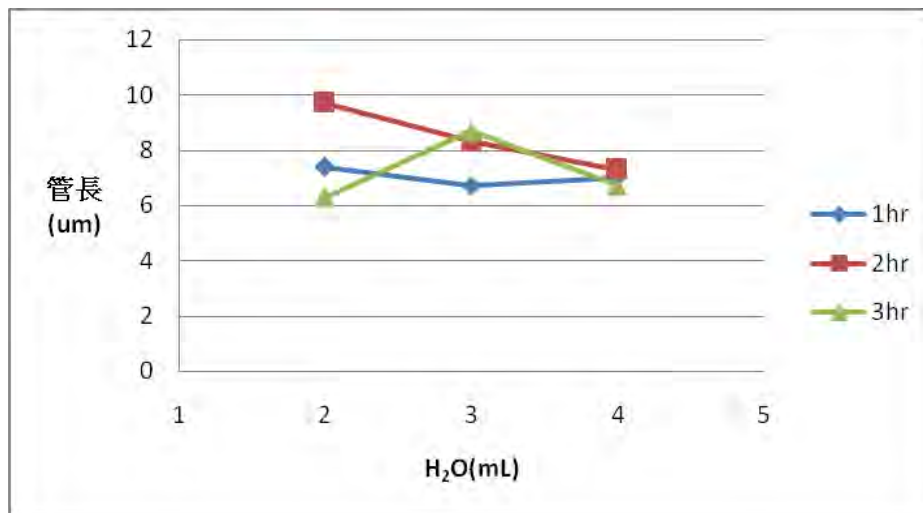


圖 22 二氧化鈦奈米管管長在不同水量及不同處理時間下的差異

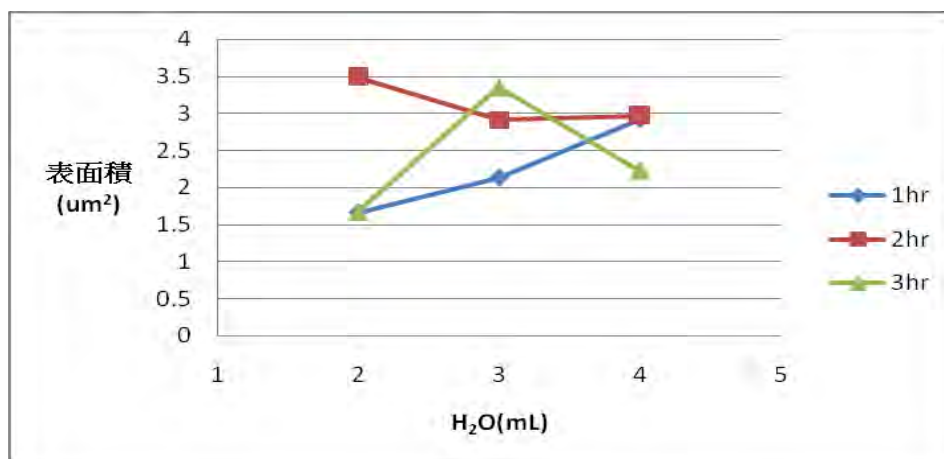


圖 23 二氧化鈦奈米管表面積在不同水量及不同處理時間下的差異

三、實驗討論

- 1.在二氧化鈦奈米管管徑的生長以 3 小時間處理過程中的平均生長值最高。而水量以 4mL mL 生長的平均值均大於 2 mL 及 3 mL。
- 2.在二氧化鈦奈米管管長的生長仍以 2 小時間處理過程中的平均生長值最高。而水量以 2 mL 生長的平均值均大於 3 mL 及 4 mL。
- 3.在二氧化鈦奈米管表面積的生長也是以 2 小時間處理過程中的平均生長值最高。而水量以 3 mL 生長的平均值均大於 4L 及 2 mL。。
- 4.整體最佳的生長條件以 2 小時處理能得到最佳值。

實驗六、探討在不同的水量與不同 NH_4F 濃度下，對於 TiO_2 奈米管形成的特性

一、實驗步驟

1. 以固定處理時間 2 小時，來進行電極處理
2. 加入不同重量的氟化銨(NH_4F) 加入 100 mL 的乙二醇($\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$)，將電解液配置成不同的濃度(0.3、0.6、0.9 wt%)。
3. 加入不同水量(2、3、4 mL)。
4. 置於加熱攪拌器上約 20 分鐘使溶液均勻。
5. 加熱至退火溫度(500°C)

二、實驗結果

(一) 二氧化鈦奈米管的管長跟管徑及表面積關係

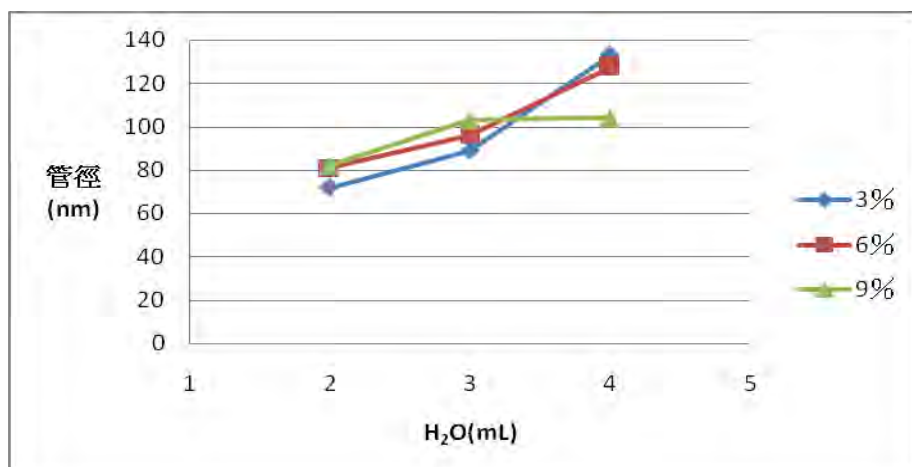


圖 24 二氧化鈦奈米管管徑在不同水量及不同 NH_4F 濃度的差異

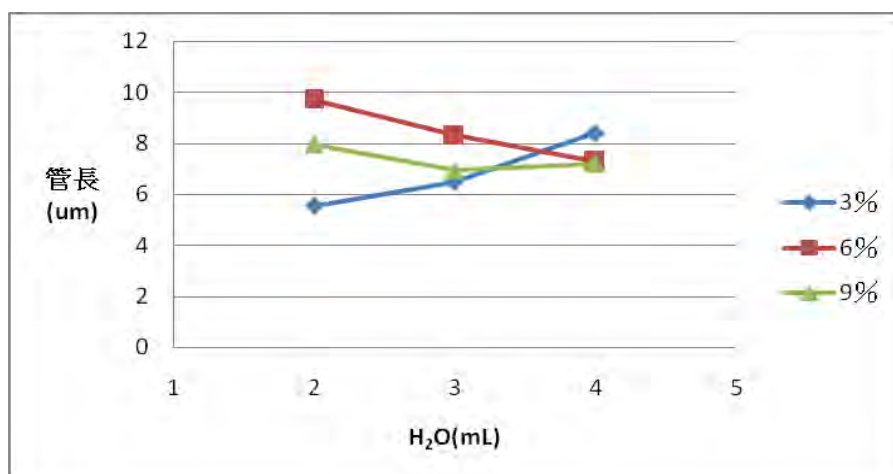


圖 25 二氧化鈦奈米管管長在不同水量及不同 NH_4F 濃度的差異

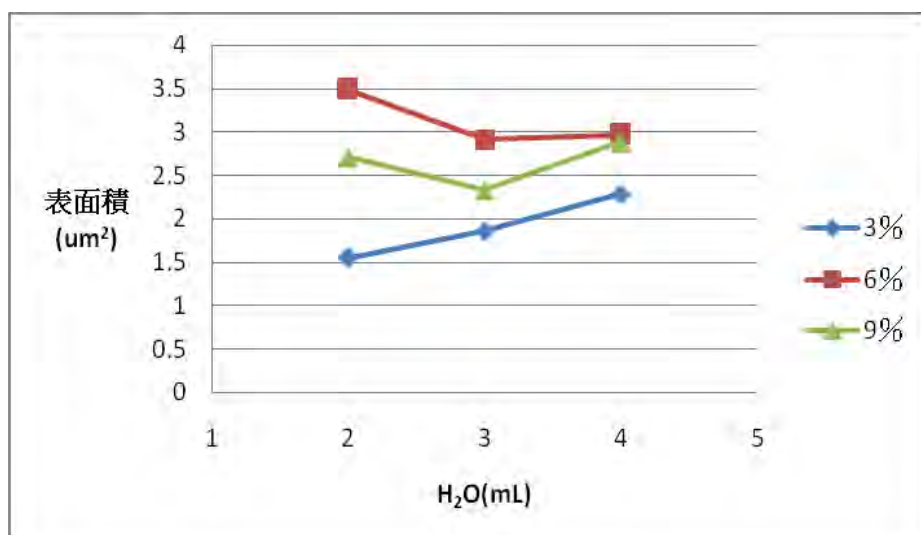


圖 26 二氧化鈦奈米管表面積在不同水量及不同 NH₄F 濃度的差異

三、實驗討論

1. 在二氧化鈦奈米管管徑的生長以 4 mL 水量的平均生長值最高。而 NH₄F 濃度在 0.9% 及 0.6% 生長的穩定度及平均值均大於 0.3%。
2. 在二氧化鈦奈米管管長的生長仍以 2 mL 水量的平均生長值最高。而 NH₄F 濃度在 0.6% 生長的平均值均大於 0.9% 及 0.3%。
3. 在二氧化鈦奈米管表面積的生長也是以 2 mL 水量的平均生長值最高。而在 NH₄F 濃度在 0.6% 生長的穩定度及平均值均大於 0.9% 及 0.3%。
4. 因此綜觀整體反應條件而言，最佳二氧化鈦奈米管的生長條件以 2 小時處理下在 0.6% NH₄F 濃度得到最佳值生長值。
5. 綜合以上，在固定電解液 H₂O 含量 2 mL，以 NH₄F 濃度變化對管長及管壁厚度作圖。可以觀察到隨 NH₄F 濃度增加，不管為 1 Hr、2 Hr、3 Hr 的處理時間，管壁厚度都逐漸下降。另外，並非時間越長，管長就越長，主要是氟化銨要能夠分解出離子，才有可以進行 TiO₂ 管成長。這也表示提升氟離子濃度可以改變 TiO₂ 管長度及管壁厚度，氟離子確實在陽極中扮演著侵蝕反應的重要角色。而最佳之 TiO₂ 奈米管成長條件，要在時間、水量、氟化銨中尋找出一個最佳條件。
- 6 最後，我們扣除 3% NH₄F 濃度下，二氧化鈦奈米管的生長效果最不佳外。因此，以下我們針對濃度 6%、9% 氟化銨(NH₄F)及水量 (2、4、6 mL) 在最佳處理時間 2 小時處理下，進行亞甲基藍與的胭脂紅降解。

實驗七、亞甲基藍及胭脂紅降解實驗

一、實驗步驟：

1. 以固定水量 2 mL 加入 100 mL 的乙二醇($C_2H_4(OH)_2$)。
2. 加入不同重量的氟化銨(NH_4F)，將電解液配置成不同的濃度(0.6、0.9 wt%)。
3. 以處理時間 2 小時進行陽極處理反應，生長二氧化鈦奈米管，並進行 350°C、400°C、500°C、600°C 退火處理後，利用紫外燈管照射下，進行亞甲藍降解。
4. 進行亞甲基藍降解，每 15 分鐘停止照光，並取出 5 mL 利用分光光度計進行吸光值偵測。
5. 以 NH_4F 0.6 wt% 在 H_2O (2、4、6 mL)、乙二醇 100 mL 時所生成之二氧化鈦奈米管，並利用紫外燈管照射下，進行亞甲藍降解 30、60、90 分鐘結果。
6. 以 NH_4F 0.9wt% 在 H_2O (2、4、6 mL)、乙二醇 100 mL 時時所生成之二氧化鈦奈米管，並利用紫外燈管照射下，進行胭脂紅降解 30、60、90 分鐘結果。

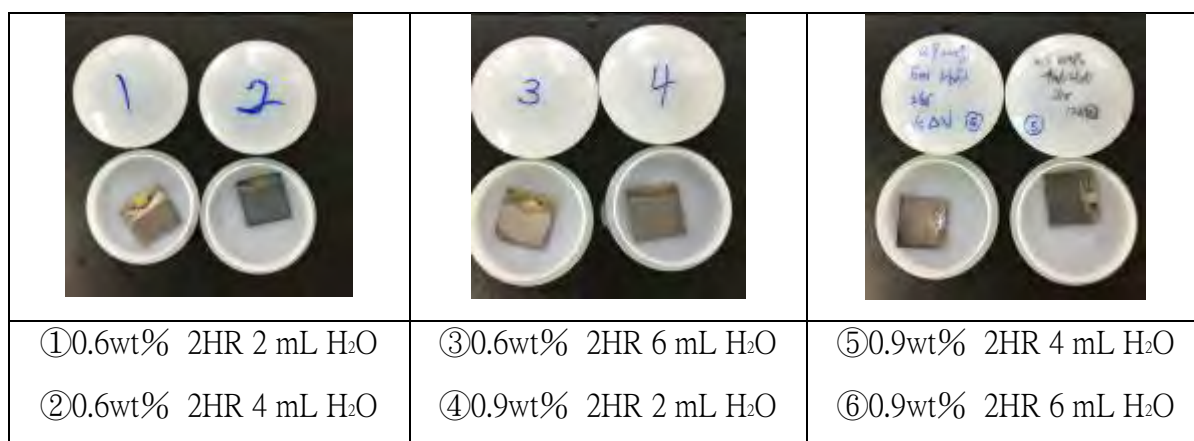


圖 27 不同條件下生成之二氧化鈦奈米管的鈦片

二、實驗結果：

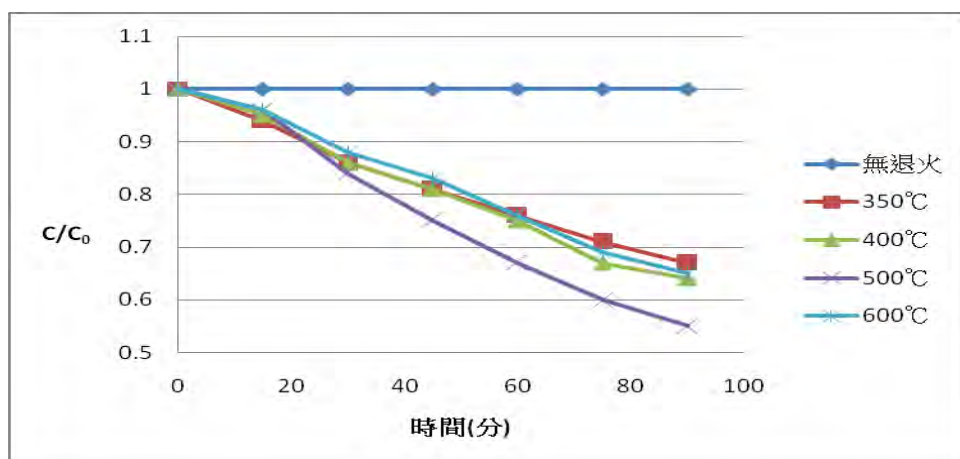


圖 28 各退火溫度的二氧化鈦奈米管之光催化亞甲基藍降解率比較

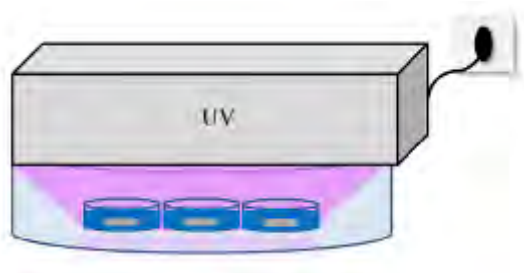


圖 29 亞甲藍降解裝置圖

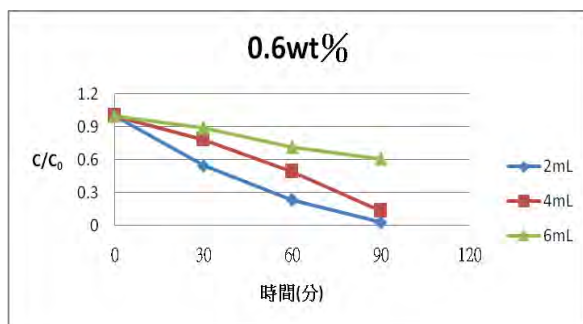


圖 30 亞甲藍在 0.6 wt% 下降解結果

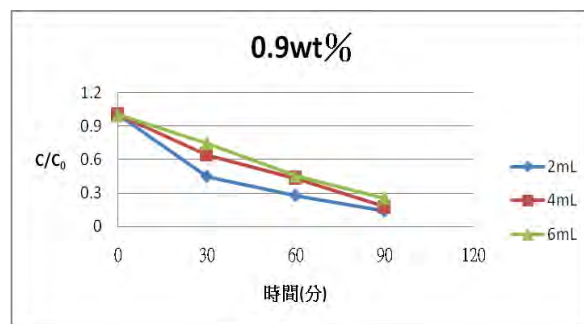


圖 31 亞甲藍在 0.9 wt% 下降解結果

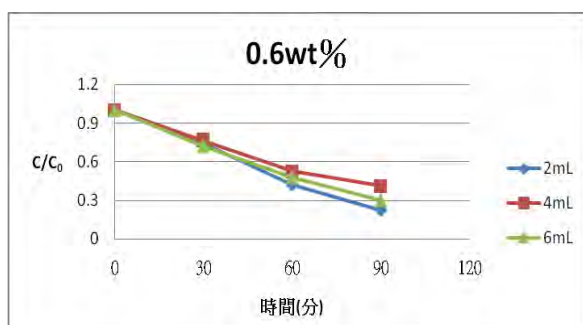


圖 32 胭脂紅在 0.6 wt% 下降解結果

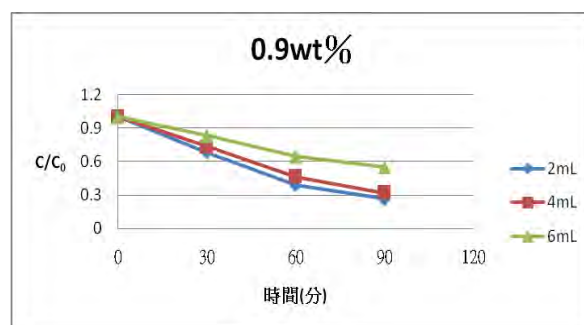


圖 33 胭脂紅在 0.9 wt% 下降解結果

三、實驗討論

1. 就退火溫度來說，隨著溫度增加，其降解的效果漸佳，而在 500°C 時有較佳的降解效果，在 90 分鐘約可以降解 45% 的亞甲藍。由 XRD 圖可知，其銳鈦礦相的峰越明顯，但在 600°C，其結構有產生改變，因此造成降解的效果降低。
2. 實驗結果發現，在亞甲藍降解部分，降解效果：0.6% 4 mL > 0.9% 2 mL > 0.9% 4 mL > 0.9% 6 mL > 0.6% 2 mL > 0.6% 6 mL，顯示平均 9 wt% 的 NH_4F 降解亞甲藍效果較佳，而水量以 4 mL > 2 mL > 6 mL。
3. 在胭脂紅降解部分，降解效果：0.6% 2 mL > 0.9% 2 mL > 0.6% 6 mL > 0.9% 4 mL > 0.6% 4 mL > 0.9% 6 mL，顯示平均 6 wt%、9 wt% 的 NH_4F 降解亞甲藍效果差異不大，而 6 wt% 略佳，其中水量以 2 mL > 4 mL 及 6 mL。

實驗八、自製簡易降解儀器

根據以上實驗數據，我們找出了最佳的二氧化鈦奈米管生長參數，並實際進行降解，效果十分顯著，因此自行設計了一個簡易的降解裝置，希望可以隨時隨地降解污染物，並傳送數據至電腦提供分析。

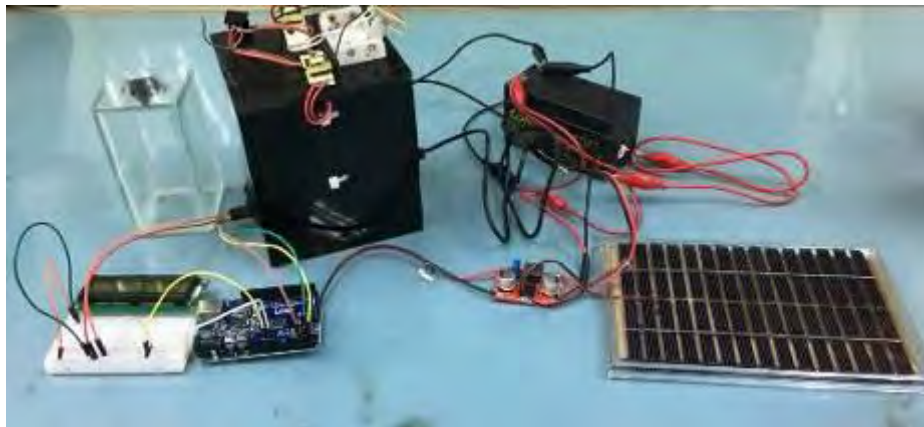


圖 34 自製降解儀器全貌



圖 35 設計草圖



圖 36 蓄電設備-我們使用 12V 之太陽能板，在接上鉛蓄電池使其供電穩定



圖 37 裝置正上方貌 裝置側邊紫外燈電源供應(使用電池)

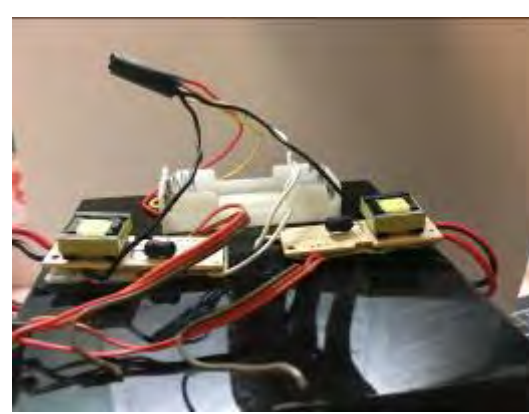


圖 38 裝置正上方貌 裝置側邊紫外燈電源供應(使用電池)



圖 39 裝置內部玻璃槽蓋，上方黑夾可夾住鈦片，使其兩面皆可照光反應



圖 40 裝置內部玻璃槽，可注入汙染物並照射紫外光進行降解



圖 41 裝置內下側之 LED 燈，照射後可經由光穿透度換算為玻璃槽內的溶液濃度，了解降解結果



圖 42 裝置內下側之光感應器，接收 LED 燈之光強度，了解降解結果



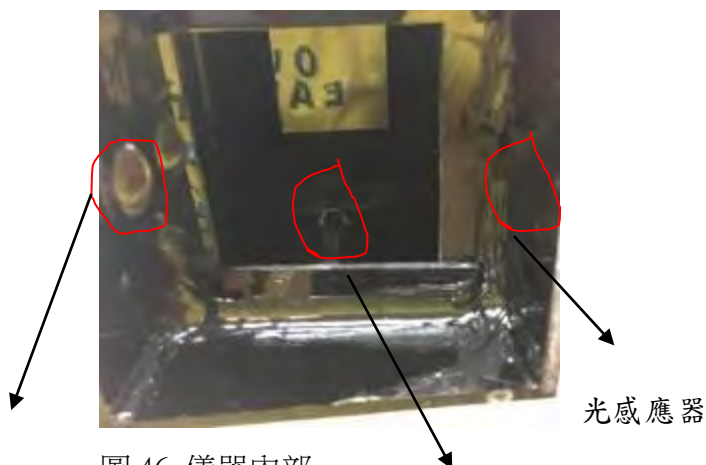
圖 43 Arduino，控制光感應器，可接上電腦分析數據或是右圖之顯示面板進行記錄



圖 44 顯示面板



圖 45 儀器側面圖



LED 燈

圖 46 儀器內部

光感應器

紫外燈管(另一側還有)增加
降解面積

實驗討論：

- 1.我們將本實驗中(0.6wt% 2 mL 水)的二氧化鈦奈米管，放在太陽底下曝曬(中午 11~13)兩小時進行降解，結果發現其降解效率只有 46.3%，探討其原因可能是因為太陽的紫外光大部分被大氣吸收，而照射地表的較少，因此無法提供足夠的能量充分降解，結果較實驗室裡來得差。
- 2.為了改善太陽光的影響，我們利用太陽能板配合蓄電池的裝置，利用裝置將太陽光轉成紫外光；更自製玻璃降解槽，將鈦片直立，兩面受光，大大增加降解面積；配合變壓器和 Arduino 裝置等光感應器和數位顯示器製作一台方便攜帶、隨時隨地都可以偵測的自製簡易降解儀器。
- 3.實驗結果發現，自製降解儀器在 30 分鐘內效率可達 62.1%，不但有效改善太陽光的降解效果，也達到節能的目的，符合綠色化學。

陸、結論

- 一、實驗一，在亞甲基藍波長 663 nm 下及胭脂紅波長 507 nm 建立其檢量線。在亞甲基藍的檢量線中，其關係式為：「吸收度」=0.073*「亞甲藍濃度 ppm」-0.009，相關係數為 0.998。在胭脂紅中，其關係式為：「吸收度」=0.049*「胭脂紅濃度 ppm」-0.015，相關係數為 0.991。兩者均呈現高度正相關。
- 二、實驗二，我們找出最佳生長二氧化鈦奈米管的電壓與電流，奈米管的生長與電壓有關，而電流太大則無法長較佳的二氧化鈦奈米管，因此我們利用每兩秒向上調 1 伏特，保持

電流大小，直到穩定後，電壓加到 50V，以生成最佳的二氧化鈦奈米管。

三、實驗三，由 XRD 分析圖，當試片經 350~600°C 退火處理後，我們都可發現有銳鈦礦相 (anatase) 之特徵波峰，代表二氧化鈦奈米管經退火過程時，已能形成銳鈦礦相二氧化鈦。

因此，我們發現在 500°C 的時候所形成二氧化鈦奈米管的銳鈦礦相降解效果最佳。

四、實驗四~六，我們利用不同條件下的 NH_4F 濃度(3、6、9%)、水量(2、3、4 mL)、陽極處理法的時間(1、2、3 小時)下，找出最佳二氧化鈦奈米管管長、管徑及表面積。結果發現，除 3% NH_4F 濃度下，其二氧化鈦奈米管的生長效果較不佳之外。因此，以下我們針對濃度 6%、9% 氟化銨(NH_4F)及水量 (2、4、6 mL)在最佳陽極處理 2 小時的時間下，進行亞甲基藍與的胭脂紅降解。

五、實驗七，由降解的圖可知，在 60 min 內我們已經可以降解超過 50%，甚至在 90 min 亞甲藍 可以降解接近 100%，而我們所使用的鈦切片只有 30 x 30 mm² 大小，這表示，如果製作更大的鈦片，或是數量多一些的鈦片，則降解的效果更佳。

六、我們處理過程有三大優點：(1)製作二氧化鈦奈米管只在常溫下利用電壓供電，且不需要許多試劑或是複雜的過程，符合綠色環保。(2)降解過程十分快速有效，只要在紫外線，即可以降解。(3)屬於固態表面催化，操作簡單易回收且重覆使用性高。

七、關於自製儀器的部分，(1)可以有效改善太陽光的降解效率；(2)自製降解槽，增加反應面積；(3)結合新科技 Arduino 裝置，將數據輸出至電腦或顯示器上面記錄，不但節能環保，更符合綠色化學。

柒、未來展望

一、未來的實驗中可以直接和其他製備方式進行比較和改進，期能製出具最佳降解效果之鈦片。

二、以更多方面，像是溶劑的改變和電流、溫度控制等，來找出最佳生長條件。

三、可以嘗試以不同酸鹼度之染料進行降解，並實際和其他的降解效果進行比較和改進。

四、繼續鑽研儀器之改良，實際進行運用並與實驗數據比較結果。

五、由於台灣의空氣品質不佳，也希望可以再增加淨化空氣的功能，讓二氧化鈦發揮最大效益。

六、試圖找出更好的轉換方式，能夠直接使用太陽能進行反應。

捌、參考資料

- 一、南區奈米科技 K-12 教育發展中心， "奈米科技_基礎、應用與實作"(2005)．台北市：高立圖書有限公司。
- 二、宋大崙(2004)． 奈米二氧化鈦製品之台灣市場研究．行政院國家科學委員會科學技術資料中心．；台北市．．； 第 3~39 頁
- 三、呂怡萱(2005)． 二氧化鈦奈米管於染料敏化太陽能電池之探討． 第 6~50 頁

【評語】 052406

本作品合成二氧化鈦奈米管，並經陽極處理及退火，得銳鈦礦相二氧化鈦，並應用於紫外光降解亞甲基藍及胭脂紅染料，減低使用化學藥品，符合綠色環保精神。作者嘗試不同電壓、電解液濃度、處理時間及退火溫度等變因，找到製備二氧化鈦奈米管之電壓與電流最佳條件。以 XRD 分析二氧化鈦晶相，以 UV/Vis 光譜儀分析廢水染料濃度。並自行設計簡易紫外光降解反應器，提升降解效率。紫外光降解反應器可增設攪拌器，降低質傳阻力，以提升降解速率。

作品海報

摘要

在本實驗中，我們找出最佳生長二氧化鈦奈米管的電壓與電流，經退火後能產生降解最佳的銳鈦礦相。我們利用陽極處理法在不同參數下找到生成二氧化鈦奈米管最佳降解條件。結果顯示，我們降解亞甲基藍在60min內已超過50%，甚至在90min可達近100%，而我們所使用的鈦片只有20 x 20 mm²大小，這表示，如果製作更大、或是數量更多的鈦片，則降解的效果更佳。我們處理過程有三大優點：(1)製作二氧化鈦奈米管只在常溫下利用電壓供電，且不需要許多試劑或是複雜的過程，符合綠色環保。(2)降解過程十分快速有效，只要在紫外線，即可以降解。(3)屬於固態表面催化，操作簡單易回收且重複使用性高。

壹、研究動機

經濟迅速發展，人類皆會使用大量染料增加產品的色彩。全球每年所生產之染料種類大約將近10,000種，這些染料當中約會有10%-15%流失於染色及加工過程後放入流水中，形成染料廢水，是造成嚴重環境污染的一大污染源。目前染料廢水的處理方式，以使用光觸媒進行光催化處理法是最佳方法。不但可以將有機污染物氧化分解成無害物質，使染料廢水脫色，而且氧化力強、節省能源、反應快速、操作簡單且成本低廉等優點。因此，進行以下研究

貳、研究目的

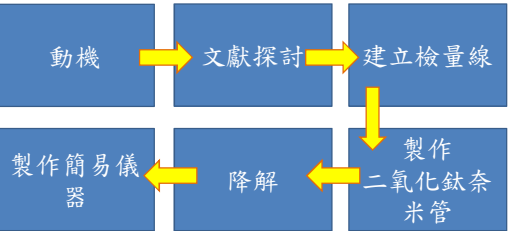
- 一. 探討二氧化鈦奈米管形成之最佳穩定電壓及電流方法
- 二. 探討二氧化鈦奈米管在不同溫度退火下，對亞甲基藍降解情形
- 三. 探討二氧化鈦奈米管在不同水量下，其生長的管長、管徑和表面積差異
- 四. 探討二氧化鈦奈米管在不同氟化銨重量下，其生長的管長、管徑和表面積差異
- 五. 探討二氧化鈦奈米管在不同陽極處理時間，其生長的管長、管徑和表面積差異
- 六. 探討二氧化鈦奈米管降解亞甲基藍及胭脂紅的最佳條件
- 七. 探討不同的pH值對降解效率的影響
- 八. 探討不同的溫度對降解效率的影響
- 九. 探討自製簡易儀器降解亞甲基藍之效果

參、研究藥品與器材

- 一、藥品
鈦片、乙二醇、氟化銨、氬氣、丙酮、氬氨酸、亞甲基藍(C₁₆H₁₈ClN₃S)、胭脂紅(C₂₀H₁₁N₂Na₃O₁₀S₃)、鹽酸、氬氧化鈉。
- 二、儀器及器材
X光繞射儀(XRD)、高解析度場發射掃描式電子顯微鏡(FESEM)、紫外燈管(254 nm)、電源供應器(最高可供應電壓至60 V)、滴管、燒杯、加熱攪拌器、量筒、電子天平、刮勺、計時器、高溫爐、紫外光可見光分光光譜儀(UV-VIS)、比表面積分析儀(BET)、pH計。

肆、研究過程及方法

二氧化鈦奈米管表面電子在外來的光源提供足夠的能量下，才能跨越能隙由價電帶躍遷至導電帶。故必須提供波長小於387.5奈米的紫外線光源，才能使二氧化鈦產生光觸媒反應。比起許多半導體之金屬元素，雖然可以利用可見光，但只有一種氧化電位，在受光後將產生金屬離子，致使觸媒發生腐蝕現象，二氧化鈦有兩個氧化還原電位(Ti³⁺和Ti⁴⁺)，因此可自行發生氧化還原的可逆反應，故比起其他半導體光觸媒更加受到青睞。在光觸媒中，表面積較大則具備較佳之光催化效果，其中可以製備二氧化鈦奈米管的眾多方法中，陽極氧化處理法具有高度整齊排列，表面積較大，且操作簡單的優點，因此本實驗選用此方法。



控制變因
乙二醇100 mL
鈦片大小20*20 mm²
操縱變因
電壓(10/20/30/40/50/60) V
退火溫度(350/400/500/600)°C
氟化銨濃度(0.3/0.6/0.9)wt%
處理時間(1/2/3) hr
水量(2/3/4/6) mL



圖6、陽極處理法裝置



圖7、逐步調整電壓



圖8、高溫爐退火

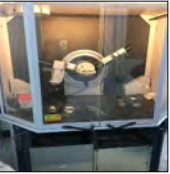


圖1、XRD



圖2、SEM



圖3、UV-VIS



圖4、亞甲基藍粉末



圖5、未退火之二氧化鈦奈米管

伍、研究結果與討論

實驗一、建立亞甲基藍和胭脂紅之檢量線

- 1. 由光譜可知，亞甲基藍的最大吸收峰波長是663 nm，而胭脂紅的最大吸收峰波長是507 nm。
- 2. 由檢量線對後來的降解效果進行比較。

實驗二、利用陽極處理法製作二氧化鈦奈米管

- (一)不同電壓下，形成二氧化鈦奈米管的電流的時間關係
- (二)電壓與二氧化鈦奈米管的參數關係
- 1. 我們發現隨著電壓越大，其製作二氧化鈦奈米管的效果越好，但在固定電壓下，其電流一開始會太大，而隨時間慢慢減少，但如一開始電流太大，則二氧化鈦奈米管生長效果會不佳，因此，我們採用約兩秒向上調1伏特，穩定電流逐步調整電壓至50伏特。

表一、電壓與二氧化鈦奈米管之參數關係

電壓	10 V	20 V	30 V	40 V	50 V	60 V
管徑	20 nm	34 nm	41 nm	45 nm	57 nm	53 nm

實驗三、探討退火的溫度對TiO₂奈米管形成的特性

- 1. 陽極處理後未經退火處理的試片，XRD並無明顯波峰，代表此時呈現非晶相，因此無退火的二氧化鈦奈米管無法有效進行降解。

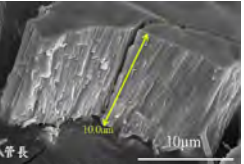


圖13、鈦片上生長的二氧化鈦奈米管管長

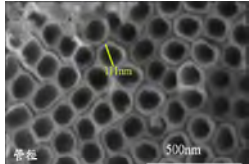


圖14、鈦片上生長的二氧化鈦奈米管管徑

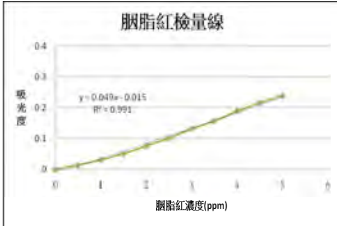


圖9、胭脂紅檢量線

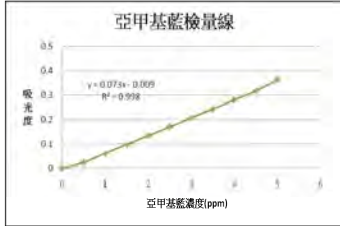


圖10、亞甲基藍檢量線

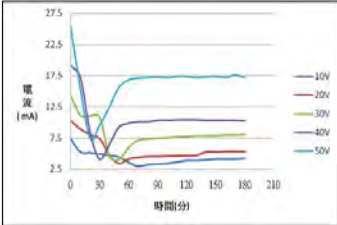


圖11、固定電壓下電流變化情形

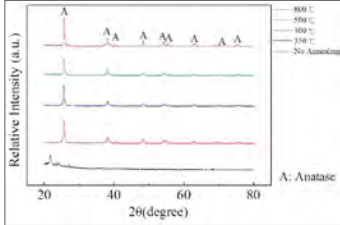


圖12、不同退火溫度下二氧化鈦奈米管XRD分析圖



圖15、經研究後製成之鈦片
1. 0.6wt%/2mL H₂O
2. 0.6wt%/4mL H₂O



圖16、經研究後製成之鈦片
3. 0.6wt%/6mL H₂O
4. 0.9wt%/2mL H₂O

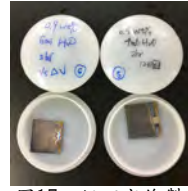


圖17、經研究後製成之鈦片
5. 0.9wt%/4mL H₂O
6. 0.9wt%/6mL H₂O

實驗四、探討在不同的NH₄F濃度與不同處理時間下，對於TiO₂奈米管形成的特性

- 1. 在二氧化鈦奈米管管徑的生長以2小時處理過程中的平均生長值最高。而在NH₄F濃度的濃度方面0.9%生長的穩定度及平均值均大於0.6%及0.3%。
- 2. 在二氧化鈦奈米管管長和表面積的生長仍以2小時處理過程中的平均生長值最高。而在NH₄F濃度的濃度方面0.6%生長的平均值均大於0.9%及0.3%。
- 3. 整體最佳的生長條件以2小時處理在0.6%NH₄F濃度得到最佳值。

管徑 (水量控制為2mL)

表2、管徑(nm)和濃度及時間關係

時間\濃度	0.3wt%	0.6wt%	0.9wt%
1hr	86	72	51
2hr	54	81	75
3hr	76	82	86

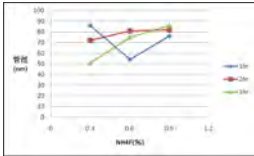


圖18、奈米管管徑在不同的NH₄F濃度及不同時間下的差異

管長 (水量控制為2mL)

表3、管長(um)和濃度及時間關係

時間\濃度	0.3wt%	0.6wt%	0.9wt%
1hr	6.1	7.4	6.6
2hr	5.6	9.7	8.0
3hr	5.6	6.3	8.2

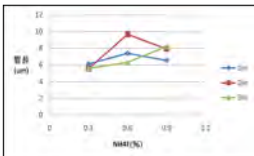


圖19、奈米管管長在不同的NH₄F濃度及不同時間下的差異

表面積 (水量控制為2mL)

表4、表面積(um²)和濃度及時間關係

時間\濃度	0.3wt%	0.6wt%	0.9wt%
1hr	1.75	1.66	2.30
2hr	1.55	3.49	2.71
3hr	1.43	1.67	3.29

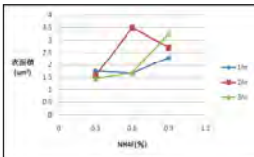


圖20、奈米管表面積在不同的NH₄F濃度及不同時間下的差異

實驗五、探討在不同的水量與不同處理時間下，對於TiO₂奈米管形成的特性

- 1. 在二氧化鈦奈米管管徑的生長以3小時處理過程中的平均生長值最高。而水量以4mL生長的平均值均大於2mL及3mL。
- 2. 在二氧化鈦奈米管管長的生長仍以2小時處理過程中的平均生長值最高。而水量以2mL生長的平均值均大於3mL及4 mL。
- 3. 在二氧化鈦奈米管表面積的生長也是以2小時處理過程中的平均生長值最高。而水量以3mL生長的平均值均大於4l及2 mL。。
- 4. 整體最佳的生長條件以2小時處理、2mL水能得到最佳值。

管徑 (NH₄F濃度控制為0.6wt%)

表5、管徑(nm)和水量及時間關係

時間\水量	2mL	3mL	4mL
1hr	54	102	81
2hr	81	96	127
3hr	75	129	128

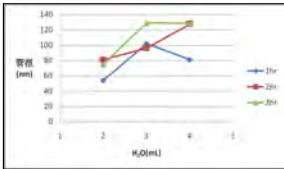


圖21、奈米管管徑在不同的水量及不同時間下的差異

管長 (NH₄F濃度控制為0.6wt%)

表6、管長(um)和水量及時間關係

時間\水量	2mL	3mL	4mL
1hr	7.4	6.7	7.0
2hr	9.7	8.3	7.3
3hr	6.3	8.7	6.7

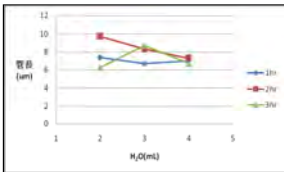


圖22、奈米管管長在不同的水量及不同時間下的差異

表面積 (NH₄F濃度控制為0.6wt%)

表7、表面積(um²)和水量及時間關係

時間\水量	2mL	3mL	4mL
1hr	1.66	2.13	2.92
2hr	3.49	2.91	2.97
3hr	1.67	3.35	2.23

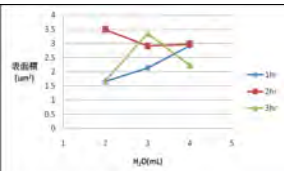


圖23、奈米管表面積在不同的水量及不同時間下的差異

實驗六、探討在不同的水量與不同NH₄F濃度下，對於TiO₂奈米管形成的特性

- 1. 在二氧化鈦奈米管管徑的生長以4 mL水量的平均生長值最高。而在NH₄F濃度的濃度方面0.9%及0.6%生長的穩定度及平均值均大於0.3%。
- 2. 在二氧化鈦奈米管管長的生長仍以2 mL水量的平均生長值最高。而在NH₄F濃度的濃度方面0.6%生長的平均值均大於0.9%及0.3%。
- 3. 在二氧化鈦奈米管表面積的生長也是以2 mL水量的平均生長值最高。而在NH₄F濃度的濃度方面0.6%生長的穩定度及平均值均大於0.9%及0.3%。
- 4. 因此綜觀整體反應條件而言，最佳二氧化鈦奈米管的生長條件以2小時處理下在0.6%NH₄F濃度得到最佳值。
- 5. 最後，我們扣除0.3%NH₄F濃度下，二氧化鈦奈米管的生長效果最不佳外。因此，以下我們針對濃度0.6%、0.9%氟化銨(NH₄F)及水量(2、4、6 mL)在最佳處理時間2小時處理下，進行亞甲基藍與的胭脂紅降解。

管徑 (反應時間控制為2hr)

表8、管徑(nm)和濃度及水量關係

水量\濃度	0.3wt%	0.6wt%	0.9wt%
2mL	72	81	82
3mL	89	96	103
4mL	133	128	104

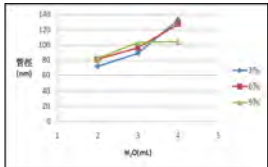


圖24、奈米管管徑在不同的NH₄F濃度及不同水量下的差異

管長 (反應時間控制為2hr)

表9、管長(um)和濃度及水量關係

水量\濃度	0.3wt%	0.6wt%	0.9wt%
2mL	5.6	9.7	8.0
3mL	6.5	8.3	7.0
4mL	8.4	7.3	7.2

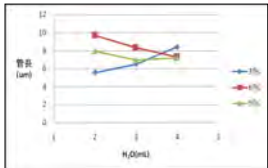


圖25、奈米管管長在不同的NH₄F濃度及不同水量下的差異

表面積 (反應時間控制為2hr)

表10、表面積(um²)和濃度及水量關係

水量\濃度	0.3wt%	0.6wt%	0.9wt%
2mL	1.55	3.49	2.71
3mL	1.86	2.91	2.33
4mL	2.28	2.97	2.88

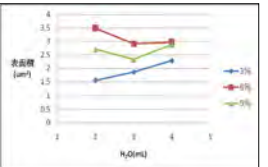


圖26、奈米管表面積在不同的NH₄F濃度及不同水量下的差異

實驗七、亞甲基藍及胭脂紅降解實驗

實驗步驟

- 1. 以NH₄F0.6 wt%在H₂O(2、4、6 mL)、乙二醇100 mL時所生成之二氧化鈦奈米管，並利用紫外燈管照射下，進行亞甲基藍降解30、60、90分鐘結果。
- 2. 以NH₄F 0.9 wt%在H₂O(2、4、6 mL)、乙二醇100 mL時所生成之二氧化鈦奈米管，並利用紫外燈管照射下，進行胭脂紅降解30、60、90分鐘結果。

結果與討論

- 1. 就退火溫度來說，隨著溫度增加，其降解的效果漸佳，而在500℃時有較佳的降解效果，在90分鐘可以降解45%的亞甲基藍。由XRD圖可知，其銳鈦礦相的峰越明顯，降解效果越佳。但在600℃時，其結構有產生改變，因此造成降解的效果降低。
- 2. 實驗結果發現，在亞甲基藍降解部分，降解效果：0.6 wt%, 2 mL > 0.9 wt%, 2 mL > 0.9 wt%, 4 mL > 0.9 wt%, 6 mL > 0.6 wt%, 2 mL > 0.6 wt%, 6 mL，顯示平均0.9 wt%的NH₄F降解亞甲基藍效果較佳，而水量以2 mL > 4 mL > 6 mL。
- 3. 在胭脂紅降解部分，降解效果：0.6 wt%, 2 mL > 0.9 wt%, 2 mL > 0.6 wt%, 6 mL > 0.9 wt%, 4 mL > 0.6 wt%, 4 mL > 0.9 wt%, 6 mL，顯示平均0.6 wt%、0.9 wt%的NH₄F降解亞甲基藍效果差異不大，而0.6 wt%略佳，其中水量以2 mL > 4 mL及6 mL。

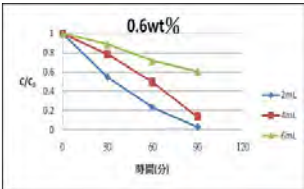


圖27、亞甲基藍在0.6wt%下的降解效果

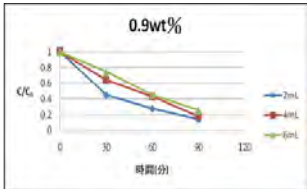


圖28、亞甲基藍在0.9wt%下的降解效果

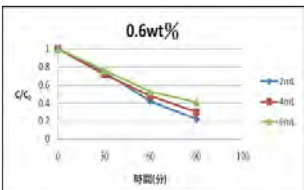


圖29、胭脂紅在0.6wt%下的降解效果

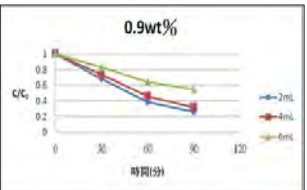


圖30、胭脂紅在0.9wt%下的降解效果

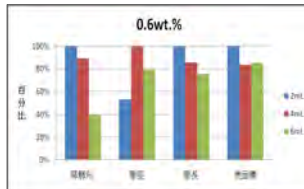


圖31、亞甲基藍在0.6wt%下降降解效果與其他參數比較

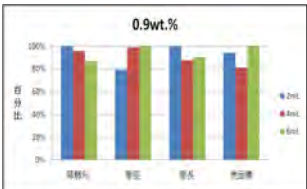


圖32、亞甲基藍在0.9wt%下降降解效果與其他參數比較

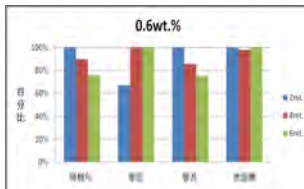


圖33、胭脂紅在0.6wt%下降降解效果與其他參數比較

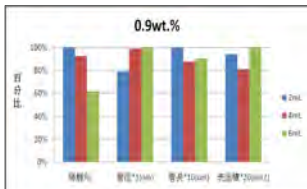


圖34、胭脂紅在0.9wt%下降降解效果與其他參數比較

實驗八、探討在不同的pH值之下，對於降解效率的影響

在本實驗當中，我們使用不同的pH值(1、3、5、7、9、11、13)，5 ppm的亞甲基藍濃度，分別照射紫外燈降解(30、60、90)分鐘，來了解酸鹼度對降解效率之影響。

研究結果與討論

在研究結果中我們發現，酸性的表現明顯比鹼性還要來得好，但是由於pH=13時，亞甲基藍就會有變色的情形發生，導致它看起來降解效果非常的好，所以表格中就沒有放入pH=13來進行比較。酸性方面的話pH=3和pH=1表現得差不多，pH=3略佳，因此在下一個實驗中我們使用pH=3來進行溫度對降解情形影響之比較。

實驗九、探討在不同的溫度之下，對於降解效率的影響

在本實驗當中，我們使用不同的溫度(0、10、20、30、40)℃，相同的pH值(pH=3)，5ppm的亞甲基藍濃度，分別照射紫外燈降解(30、60、90)分鐘，來了解溫度對降解效率之影響。

研究結果與討論

研究結果顯示在溫度的方面，溫度為0℃時幾乎是沒有降解效果的，但是隨著溫度的增加，降解效果也跟著越來越好，因為溫度增加可以使分子運動速度加快，降解效果也就更好。另外，我們也想要了解過酸或是過鹼會不會破壞奈米管而導致它的降解效果變差，在我們詳細記錄重複之數據並進行比較後，發現並沒有顯著差異，代表其結構並不會因為酸(pH=1)或鹼(pH=13)而被破壞，一樣具有降解的效果，因此重複使用率相當高。

實驗十、探討自製簡易儀器降解亞甲基藍之效果

根據以上實驗數據，我們找出了最佳的二氧化鈦奈米管生長參數，並實際進行降解，效果十分顯著，因此我們自行設計了一個簡易的降解裝置，希望可以隨時隨地降解污染物，並傳送數據至電腦分析。



圖38、太陽能板與鉛蓄電池



圖39、儀器上部(紫外燈管開關)



圖40、光感應器



圖41、儀器內部



圖42、降解槽



圖43、外殼+降解槽

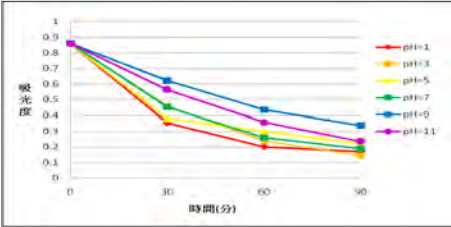


圖35、酸鹼值及反應時間關係圖(pH值/分鐘)

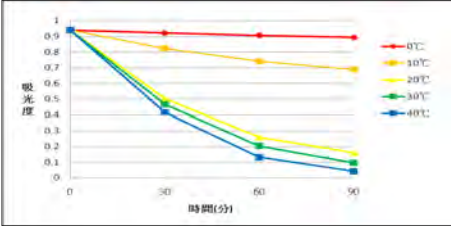


圖36、溫度及反應時間關係圖(℃/分鐘)

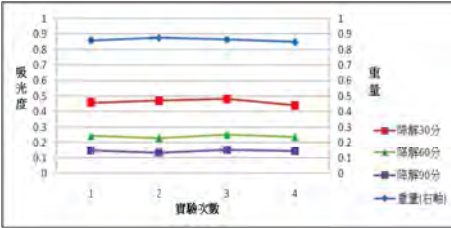


圖37、重量、吸收度及反應時間關係圖(g/分鐘)

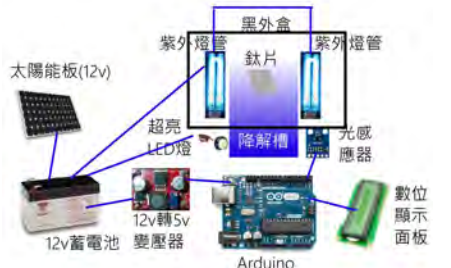


圖44、自製簡易降解儀器示意圖

結果與討論

- 1. 我們將本實驗0.6%, 2mL的鈦片，嘗試將其放置在太陽底下，利用實驗七的降解裝置，反應時間由早上11:00-13:00，在太陽最大的時刻進行2小時的降解反應，結果發現其降解只有46.3%，探討其原因可能是太陽的紫外光部分被大氣吸收，到地表的紫外光部分比較少，因此效果比實驗室的紫外燈來得差。
- 2. 為了改善太陽光的影響，(1)我們利用太陽能配合蓄電池裝置，利用裝置並將太陽光轉成紫外光。(2)自製降解槽，可以利用儀器將鈦片直立，兩面受光，增加降解面積。(3)配合變壓器及Arduino等光感應器及數位顯示器，製作一台方便攜帶，立即偵測的自製簡易降解儀器。
- 3. 實驗結果發現，自製簡易降解儀器在30分鐘可以降解62.1%，一來不但有效改善太陽光降解的效果，二來也節達到節能的效果，符合綠色化學。

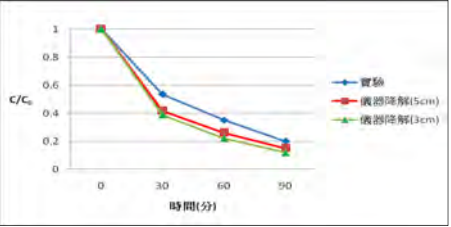


圖45、實驗和儀器之降解比較

陸、討論與結論

- 一、實驗一，在亞甲基藍波長663nm下及胭脂紅波長507 nm建立其檢量線。在亞甲基藍的檢量線中，其關係式為：「吸收度」=0.073*「亞甲基藍濃度ppm」-0.015，相關係數為0.998。在胭脂紅的中，其關係式為：「吸收度」=0.049*「胭脂紅濃度ppm」-0.009，相關係數為0.991。兩者均呈現高度正相關。
- 二、實驗二，我們找出最佳生長二氧化鈦奈米管的電壓與電流，奈米管的生長與電壓有關，而電流太大則無法長較佳的二氧化鈦奈米管，因此我們利用每兩秒向上調1伏特，保持電流大小，直到穩定後，電壓加到50V，以生成最佳的二氧化鈦奈米管。
- 三、實驗三，由XRD分析圖，當試片經350℃-600℃退火處理後，我們都可以發現有銳鈦礦相(anatase)之特徵波峰，代表二氧化鈦奈米管經退火過程時，已能形成銳鈦礦相二氧化鈦。因此，接下來就利用這些退火溫度所形成二氧化鈦奈米管的銳鈦礦相進行降解。
- 四、實驗四～六，我們利用不同條件下的NH₄F濃度(0.3、0.6、0.9)%、水量(2、3、4)mL、陽極處理法的時間(1、2、3)小時下，找出最佳氧化鈦奈米管管長、管徑及表面積。結果發現，除3%NH₄F濃度下，其二氧化鈦奈米管的生長效果較不佳之外。因此，以下我們針對濃度0.6%、0.9%氟化銨(NH₄F)及水量(2、3、4)mL在最佳陽極處理2小時的時間下，進行亞甲基藍與的胭脂紅降解。
- 五、實驗七，由降解的圖可知，在60min內我們已經可以降解超過50%，甚至在90min亞甲基藍可以降解接近100%，而我們所使用的鈦切片只有20 x 20 mm²大小，這表示如果製作更大的鈦片，或是數量多一些的鈦片，則降解的效果更佳。
- 六、實驗八，酸性的表現明顯比鹼性還要來得好，pH=3和pH=1表現得差不多，pH=3略佳。
- 七、實驗九，從表格中可以看到，溫度越低，降解效率越差，反之，溫度越高，降解效率也會大大增加，應是跟分子碰撞的程度有關。另外，我們更詳列表格比較三次數據的差異，可以發現差別不大，代表在不同溫度、濃度、酸鹼度的有機汙染物中，二氧化鈦奈米管並不會因此而有損傷，(除非惡意破壞或是用鑷子直接夾住奈米管)，重複使用率相當高。
- 八、我們處理過程有三大優點：(1)製作二氧化鈦奈米管只在常溫下利用電壓供電，且不需要許多試劑或是複雜的過程，符合綠色環保。(2)降解過程十分快速有效，只要在紫外線，即可以降解。(3)屬於固態表面催化，操作簡單易回收且重複使用性高。
- 九、我們自製簡易降解儀器，(1)可改善太陽光的降解速率。(2)自製降解槽，有效增加降解面積。(3)利用Arduino裝置，製作一台方便攜帶，可立即偵測的降解儀器，不但節能也符合綠色化學。

柒、參考資料

- 1. 張志信(2008)。《陽極處理法製備二氧化鈦奈米管狀結構並應用於染料敏化太陽能電池之研究》。國立台北科技大學研究所論文。台北市。
- 2. 陸精滄(2015)。《陽極處理二氧化鈦奈米管應用於高靈敏度高半胱氨酸測定器之研究》。私立華梵大學研究所論文。新北市。
- 3. 楊宇婷(2015)。《二氧化鈦奈米管陣列貫通膜製備及光催化反應之研究》。私立朝陽科技大學研究所論文。台中市。
- 4. 蕭世明(2009)。《二氧化鈦奈米管在紫外光/可見光分解水的效應》。國立交通大學研究所論文。新竹市。