

臺灣二〇〇三年國際科學展覽會

科 別：環境科學科

作品名稱：溪水清清-溶膠凝膠法製備二氧化鈦奈米粒子及
其在環境保護應用研究

學 校：國立桃園高級中學

作 者：莊皓鈞、吳泓寬

溪水清清一

溶膠凝膠法制備二氧化鈦奈米粒子及其在環境保護應用研究

中文摘要：

本文利用溶膠－凝膠法 (Sol-Gel method) 製備二氧化鈦奈米粒子 (Anatase 晶相)，測定廷得耳效應判斷其是否為奈米粒子，並以二氧化鈦奈米粒子加入水中，以紫外光照射測試其光催化分解水反應的活性，並測試其分解南崁溪河川廢水的能力。結果顯示自製二氧化鈦奈米粒子具有明顯的廷得耳效應，光催化分解水反應因紫外光源功率過低未能呈現，有待改進；分解河川廢水的能力仍在進行中。

關鍵字: 二氧化鈦、溶膠-凝膠法、光催化

Abstract

This experiment produces Titanium dioxide nano-particles (Anatase crystal phase) by using Sol-Gel method. We prove the particles as nano-order by the Tyndall effect. And adds Titanium Dioxide into water, illuminate it with special wavelength ultraviolet radiation. The activity of its light catalysis reaction to water was tested. The capability of the treatment of wastewater in Nancan River by nano-titanium particles was also studied. The results show that the powder prepared by this experiment has apparently Tyndall effect, the photo-catalysis reaction of water is failed due to the weak power of UV light sources. The test of wastewater treatment is still processed.

壹、 研究動機：

隨著科技的進步，我們的環境也逐漸被破壞，所以，如何防止其破壞擴大，乃目前急需完成的事。二氧化鈦可利用在很多方面，如顏料、食品添加物（已由美國 FDA 食品檢驗中心認可）、化妝品（UV 吸收劑）、或用來絕熱……等，其中最重要的是二氧化鈦的光催化反應性，利用其光催化反應性，可用來分解水中的有機物、污染性物質……，比傳統處理方法，有快速反應、低成本、不會造成二次污染……等，將二氧化鈦與奈米科技作結合，製出奈米級二氧化鈦，使其光催化反應活性有明顯的提昇。

本校桃園高中位於南崁溪的西側，其上游為龜山工業區，南崁溪受其工業廢水污染，所以在這次的實驗中，我們打算拿位於龜山工業區下游的南崁溪，利用製備出的的奈米二氧化鈦來分解溪水中的污染性物質，期望對環境的改善有很大的幫助，此外光催化反應除了以上的應用外，更可以分解水產生氫氣（H₂）及氧氣（O₂），作為乾淨的能源來源，望未來能大量生產，以取代石油、煤等對環境有較大污染的燃料。

貳、 研究目的：

- 一、溶膠－凝膠法製備二氧化鈦奈米粒子
- 二、利用廷得爾效應檢測其製備的二氧化鈦是否為奈米二氧化鈦
- 三、水分解光催化性能
- 四、二氧化鈦奈米粒子在南崁溪溪水中淨化

參、 文獻回顧：

一、奈米粒子的特性^[1-5]：

奈米是一個長度的單位，一奈米相當於 10⁻⁹ 公尺，所謂奈米技術討論的長度範圍是 1nm 至 100nm 之間，當物質縮小至 100nm 以下時，會出現奈米粒子主要的四大效應：

（一）、表面效應：

球形顆粒的表面積與直徑平方成正比，體積與直徑的立方成正比，因此比表面積（表面積/體積）與直徑成反比，隨著顆粒直徑變小，比表面積將會顯著增大，說明表面原子所佔的百分數將顯著增加。對直徑大於 0.1 微米的顆粒表面效應可忽略不計，當尺寸小於 0.1 微米時，其表面原子百分比急劇增長，甚至 1 克超微顆粒表面積的總和可達 100 平方公尺，這時的表面效應將不可忽視。由於表面原子的周圍缺少相鄰的原子，使得顆粒出現大量剩餘的懸鍵而有不飽和的性質，

同時，表面原子具有高的活性，極不穩定，他們容易和外來的原子結合，行成穩定的結構，所以表面原子和內部原子相比具有更大的化學活性和表面能。

表一：顆粒直徑及其比表面積比較^[1]

顆粒直徑 (nm)	比表面積 (m ² /g)	表面原子占總原子的百分比
10	90	20%
5	180	40%
2	450	80%
1	900	99%

(二)、小尺寸效應：

隨著顆粒尺寸的量變，在一定條件下會引起顆粒性質的質變，由於顆粒尺寸變小引起的宏觀物理性質的變化，稱為小尺寸，對超微顆粒而言，尺寸變小其比表面積也會顯著增加，進而產生以下一系列新的性質變化：

1、特殊的光學性質：

當黃金備細分到小於光波波長尺寸時，失去原有的光澤而成黑色，事實上，所有的金屬在超微顆粒狀態都呈現黑色。尺寸愈小，顏色愈黑，銀白色的鉑(白金)變成鉑黑，由此可見，金屬超微粒對光的反射率很低甚至可低於百分之一，大約幾微米的厚度就能完全消失^[2]，利用這個特性可以做為高效率的光熱光電等轉換材料，可以高效率地將太陽能轉變為熱能或電能，也可應用於紅外線敏感元件紅外線隱形技術等。

2、特殊的熱性質：

固態物質在其型態為大尺寸時熔點是固定的，超細微化後熔點將顯著降低當顆粒小於 10 奈米量級時尤其顯著，因此，超細銀分製成的導電漿料可以進行低溫燒結，此時元件的基板不必採用耐高溫的陶瓷材料，甚至可以用塑膠。採用超細銀粉漿料，可使膜厚均勻，覆蓋面積大，既省料又具有高品質，日本川崎製鐵公司採用 0.1 至 1 微米的銅，鎳超微顆粒製成導電漿料，可代替鈮與銀等貴金屬，超微顆粒熔點下降的性質對粉磨冶金工業具有一定的吸引力，如，在鎢顆粒中附加 0.1 至 0.5 重量比的超微顆粒後，可使燒結溫度從攝氏 3000 度降低到 1200 度至 1300 度，以致可在較低的溫度下燒至成大功率半導體基板。

3、特殊的磁學性質：

磁性超微顆粒實質上是一個生物磁羅盤，生活在水中的趨磁細菌依靠他游向營養豐富的水域透過電子顯微鏡的研究表示，在磁細菌體內通常含有 2 微米的磁性氧化物顆粒，超微粒顆粒磁性與大塊材料顯著不同，利用磁性超微顆粒的高矯頑力特性，已作成高儲存密度的磁紀錄磁粉，大量應用於磁帶磁片磁卡以及磁性鑰匙等，利用超順磁性，人們以將磁性超微顆粒製成用途廣泛的磁性液體。

4、特殊的力學性質：

陶瓷材料在一般情況下呈脆性，由奈米超微顆粒壓制成的奈當混亂，原子在外力變形的條件下很容易遷移，因此表現出甚佳的韌性與穩定的延展性，使陶瓷材料具有新奇的力學性質。氧化氟鈣奈米材料在室溫下可以大幅度彎曲而不彎裂。研究表明，人的牙齒之所以具有很高的強度，是因為它是由磷酸鈣所構成的，呈奈米晶粒的金屬要比傳統的粗金屬硬 3 至 5 倍，至於金屬陶瓷等複合奈米材料則可在更大的範圍內改變材料的力學性質，其應用前景十分寬廣，超微力的小尺寸效應還表現在超導電性，介電性能、聲學特性以及化學性能等方面。

(三)、量子效應：

各種元素的原子具有特定的光線譜，如鈉作用具有黃色的光譜線，原子模型與量子力學已用能階就合成能帶，由於電子數目很多，能帶中能階的間距很小，因此可以看作是連續的，從能帶理論出發成功地解釋了大塊金屬、半導體、絕緣體之間的聯繫與區別，對介於原子分子與大塊固體之間的超微顆粒而言，大塊材料中連續的能帶將分裂量子尺寸效應。例如，導電的金屬再超微顆粒時可以變成絕緣體，磁距的大小和顆粒中電子是奇數還是偶數有關，比熱亦會反常變化，光譜線會產生向短波長方向移動，這就是量子尺寸效應的宏觀表現，原有宏觀規律已不成立。

(四)、宏觀量子隧道效應：

電子具有粒子性又具有波動性，因此存在穿隧效應，近年來，人們發現一些宏觀物理量，如超微顆粒的磁化強度，量子相干器件中的磁通量等亦顯示出穿隧效應，稱之為宏觀的量子穿隧效應，宏觀量子穿隧效應將會是未來微電子，光電子器件的基礎，它確立了現存微電子器件進一步微型化的極限，當微電子器件進一步微型化時必須考慮上述的量子效應，例如，在製造半導體積體電路時，當電路的尺寸非常接近電子的波長時，電子就透過穿隧效應而溢出器件，使器件無法正常工作，傳統電路的極限尺寸大概在 0.25 微米，目前研發的量子共震穿隧電晶體就是利用量子效應製成的新一代器件。

(五)、結論：

以上四種效應構成奈米顆粒和奈米固體的基本特性，使他們呈現許多奇特的物理和化學性質，出現一些不同於其他大塊材料的（反常現象）例如：金屬是導體，但是納米金屬顆粒在低溫時由於量子尺效應會呈現出電絕緣性；納米磁性金屬的磁化率是普通金屬的 20 倍；化學惰性的金屬鉑製成納米顆粒後，卻成為活性極好的催化劑；當顆粒直徑為十幾納米的氮化矽顆粒組成納米陶瓷時，已不具有典型的共價鍵特徵，界面鍵結構出現部份極性，在交流電下電阻很小，除此之外，納米鐵晶體材料的斷裂硬力比一般多晶鐵材料提高 12 倍；氣體在納米材料中擴散速度比在一般材料中的速度快數千倍；納米銅材料比普通銅材料兼顧 5

倍，比熱提高 1 倍，並且其硬度隨著顆粒尺寸的減小而增大；納米金固體材料的熱膨脹提高 1 倍；納米銀晶體做為稀釋至冷機的熱交換器效率較傳統高百分之三十；納米磁性金屬材料的磁化率是普通金屬材料的 20 倍而飽和磁矩是普通金屬材料的二分之一。

二、溶膠－凝膠法制備二氧化鈦奈米粒子^[6-10]：

(一) 溶膠凝膠法簡介：

溶膠－凝膠法的基本原理是：以易溶於水的金屬結合物（金屬烷氧化物或金屬鹽類）為原料，使之在麼種溶劑中與水發生反應，經過水解和縮聚過程逐漸凝膠化，再經乾燥和鍛燒到所需氧化物奈米粉末。

溶膠－凝膠法可製備不同型式的氧化物材料，如：粉體、塊體及薄膜……等氧化物，溶膠－凝膠法因其起始反應物的不同，可分為金屬烷氧化物及金屬鹽類兩種。

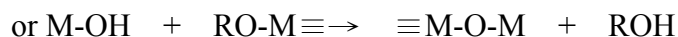
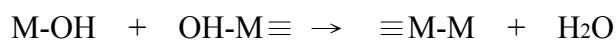
1. 金屬烷氧化物：

把金屬烷氧化物（Alkoxide,通式為 MOR，R 為烷基、X 為 1~6 的整數）容於水溶液中金屬烷氧化物將進行水解及縮合反應，其過程如下：

水解：



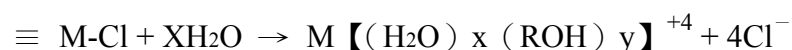
縮合：



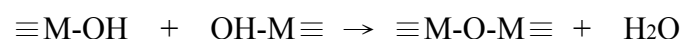
2. 金屬鹽類：

把金屬鹽類（硝酸鹽類或氯化鹽類）加入含水溶液中，在水解反應後，加入含基或可釋出基之化合物，將促使其進行縮合反應，其過程如下：

水解：



縮合：



比較金屬烷氧化物及金屬鹽類兩種製法，兩種均有：再室溫可製備、能製出均勻、高純度的氧化物之優點。金屬烷氧化物溶膠－凝膠法雖可製出粒徑均勻的粉末，但成本較高且其極不穩定、不易製備取得及容易與空氣中的水分子反

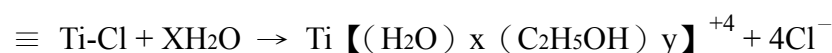
應……等缺點。反觀金屬鹽類溶膠－凝膠法，其有低成本及容易取得等優點，但反應過程中會引入額外的陰離子須加以除去。

由於金屬烷氧化物原料昂貴，加以操作複雜，所以未大量推廣，目前以金屬鹽類為原料的結合物溶膠－凝膠法開始大量採用，但其製備出的二氧化鈦粉末基本上為團聚的。

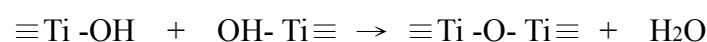
(二) 溶膠－凝膠法制備二氧化鈦：

上文提到以金屬鹽類製備奈米二氧化鈦，具有低成本、原料容易取得及能製備出為結構佳的氧化物……等，即有文獻中利用金屬鹽類溶膠－凝膠法制備二氧化鈦，其將四氯化鈦加入醇水（文獻中使用乙醇）溶液，讓四氯化鈦水解加入再加入含羥基或可釋出羥基之化合物（文獻中使用氨水）促使其縮合，其水解縮合過程反應是如下：

水解：



縮合：



其中 $\equiv \text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}\equiv$ 即為所需的產物，再經過烘乾及鍛燒等步驟，即可製備出奈米二氧化鈦。

三、二氧化鈦奈米粒子及二氧化鈦光觸媒^[11-15]：

(一) 二氧化鈦簡介：

二氧化鈦，俗稱鈦白，為一 n 形半導體，化學式為 TiO_2 ，熔點為 $1830\sim 1850^\circ\text{C}$ 、沸點為 $2500\sim 3000^\circ\text{C}$ ，二氧化鈦本身無毒、化學穩定性非常高、容易取得……等，在日常生活中，應用於工業顏料（鈦白粉）、食品添加物（美國 FDA 食品檢驗中心認可）、油漆、塗料、塑膠、橡膠、造紙、油墨、陶瓷……等，而現在以二氧化鈦光觸媒的研究最為熱門。

(二) 二氧化鈦晶相：

二氧化鈦在自然界中存在三種不同的晶相，分別為：銳鈦礦（Anatase）、金紅石（Rutile）及板鈦礦（Brookite）三種晶礦中，以金紅石最常見到，也最為穩定，但銳鈦礦（Anatase）及板鈦礦（Brookite）為目前世界上最常使用的二氧化鈦晶相〔 〕，利用其單獨使用或混合使用，可作為上述用途中的工業顏料（鈦白粉）食品添加物（美國 FDA 食品檢驗中心認可）、化妝品（UV 吸收劑）……等，

而銳鈦礦 (Anatase)、金紅石 (Rutile) 晶相最常利用於光觸媒的製造，低溫時，二氧化鈦以 Anatase 晶相存在，但加熱至 600°C 左右，Anatase 晶相會轉變為 Rutile 晶相，其中以銳鈦礦 (Anatase) 晶相活性較金紅石 (Rutile) 晶相大 []。

(三) 二氧化鈦奈米粒子：

隨著奈米時代的來臨，人們已經可製備出各種的奈米粒子，利用物理或化學方法可製備出二氧化鈦奈米粒子，並利用儀器檢驗其物性及化性，發現二氧化鈦奈米粒子有下列幾項優點：1、比表面積大 2、熔點低 3、磁性強 4、光吸收性能好 []，利用其特性，二氧化鈦奈米粒子可改善常態二氧化鈦的缺點。

(四) 光觸媒：

光觸媒，概括地說就是經過光的照射，自身雖不起變化，卻可以促進化學反應的物質。舉例來說，植物的光合作用是眾所周知的，而在光合作用起重要作用的葉綠素，即為光觸媒。光觸媒分為有機金屬錯體 (色素) 和半導體。半導體光觸媒經過光的照射，能控制化學反應。它所產生功能即為消臭、殺菌、抗菌、防污和除去有害物質等等。把這些機能應用於生活中，是研究和開發光觸媒的最大目的。

(五) 二氧化鈦光觸媒：

近幾年出現的二氧化鈦是比較有名光觸媒，二氧化鈦態勢再 1869 年登上歷史舞台，二氧化鈦光觸媒就是利用其較佳的光吸收性能，受光激發後產生電子—電洞對，而有催化的能力；而其催化能力較早使用的光觸媒—二氧化銻佳，原因為其有較佳的能帶結構及不受光子激發後活性衰退等特性，因此更適合作為光觸媒，而在光催化活性上，奈米級二氧化鈦的活性較商用的二氧化鈦高出許多，原因是二氧化鈦奈米粒子有較商用二氧化鈦 { $9.6\text{m}^2/\text{g}$ } 高出許多的比表面積，其比表面積對活性有很大的影響，下表 (表二) 即為商用二氧化鈦與二氧化鈦奈米粒子的光催化活性比較：

表二：商用二氧化鈦及奈米二氧化鈦在光催化活性上的比較^[11]

反應時間 類別	二小時轉化率	三小時轉化率	四小時轉化率
二氧化鈦【還原】	29.0%	62.3%	99.8%
奈米二氧化鈦【還原】	96.0%	99.8%	99.8%
二氧化鈦【氧化】	7.11%	5.0%	21.0%
奈米二氧化鈦【氧化】	82.3%	99.6%	99.8%

從上表即可得知比表面積的大小，對其光催化活性有舉足輕重的地位，除了縮小其表面機能增大活性，奈米二氧化鈦配合有效的金屬負載或反應物的不同，

其活性也有改變，如下表（表三、四）所示。

表三：金屬負載銅與於無金屬負載的比較^[11]

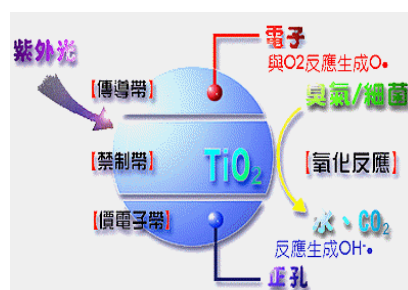
型態	最終產量 (μ mole)	開始速率 (μ mole/hr)	銅含量 (wt.%)
二氧化鈦金屬負載銅	1.79	0.53	0.1
二氧化鈦奈米粒子	0.57	0.14	—

表四：不同反應物的比較^[11]

種類	最終產量 (μ mole)	開始速率 (μ mole/hr)
二氧化鈦分解醇水	774.94	241.31
二氧化鈦分解水	0.57	0.14

(六) 二氧化鈦光催化機制：

二氧化鈦碰上超過一定能量的紫外線，成分中的價電子被激發後，價電子會被激發至傳導帶，如下圖（圖一）所示，變成較高水準的傳導帶的電子，此狀態即為半導體的光激發狀態，價電子帶與傳導帶之間的能量差，被稱為禁帶寬度，藉由公式的計算，可算出激發價電子所需的能量，如果電子在傳導帶上被光激發，價電子帶中會產生電子穿過的電洞。穿過的電子與電洞能導致光觸媒反應。

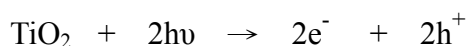


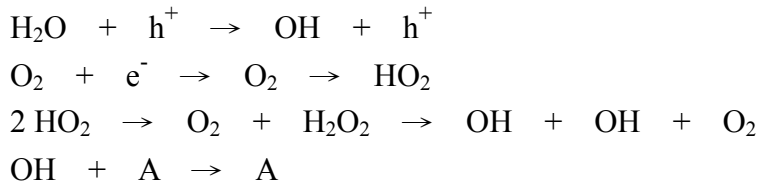
二氧化鈦在一定波長的紫外光照射下，會產生電子—電洞對，其電子具還原能力，而電洞具有氧化能力，而二氧化鈦在光催化反應過程如下^[12]：

圖一：二氧化鈦受此外光激發圖【11】

1. 被分解的物質，氧氣及水分子附著在二氧化鈦的表面上。
2. 在紫外光照射下，產生電子—電洞對。
3. 電子及電洞因備捕捉而分開並存在二氧化鈦表面。
4. 電子及電洞分別與氧氣及水分子反應，產生氫氧自由基。
5. 氫氧自由基與欲解離的反應物進行氧化作用
6. 產物脫離二氧化鈦表面。

而整個反應式如下：





利用二氧化鈦光催化機制，二氧化鈦可用於【5】：

1. 污染物分解 ($\text{NO}_x \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}_2$)
2. 有機化合物分解 ($\text{C}_x \text{H}_x \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \dots$)
3. 無機化合物之光氧化反應 ($\text{Hg} \rightarrow \text{HgO}$ or $\text{CN} \rightarrow \text{CNO}$)
4. 二氧化碳的去除 ($\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$)
5. 製造能源 ($\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{O}_2$)

(七) 二氧化鈦奈米粒子的製備：

目前製備二氧化鈦奈米粒子有許多方法，例如溶膠－凝膠法、水熱法、氣象凝結法、化學氣象凝結法……等，其中以溶膠－凝膠法為較佳，溶膠－凝膠法廣泛用於製造氧化物，其具有低成本，低操作溫度、低能源消耗、產品品質佳等優點。

(八) 二氧化鈦光觸媒應用：

二氧化鈦光觸媒因有強大的氧化能力，而具有以下的特點：

1、殺菌、滅菌：

TiO_2 的氧化能力〔氫氧自由基〕破壞細胞的細胞膜使細菌質流失造成細菌死亡；凝固病毒的蛋白質，抑制病毒的活性，並且捕捉、殺除空氣中的浮游細菌，其能力高達 99.997%（以通過 TiO_2 清淨處理機的空氣）。

2、脫臭：

因 TiO_2 所產生的氫氧自由基會先行破壞有機氣體分子的化學鍵，使有機氣體成為單一的氣體分子，加快有機物質、氣體的分解，故提高空氣清淨效率。

TiO_2 脫臭能力根據歐美國家權威實驗室測試，每一平方公分的 TiO_2 與每一平方公分的高效能纖維活性碳比較， TiO_2 的脫臭能力為高效能纖維活性碳的 150 倍，相當 500 個活碳冰箱除臭劑。

3、親水性：

TiO_2 可經特殊處理後濺鍍於玻璃上，形成薄膜，使具有防霧功能，其透明度、表面硬度與玻璃相似，更可耐溫至 +400°C。當玻璃遇水且接受光源時表面不結水滴而形成水膜，且當玻璃乾燥後不會造成水痕。

4、自淨性：

當灰塵落於經 TiO_2 處理後之物體上，只需以清水清洗便會因 TiO_2 本身的親水性與地心引力配合，灰塵會隨清水一起脫落而無須另行清洗。

三、廷得耳效應^[16]：

在均勻的的溶液中，若存在著懸浮微粒，由於這些微粒都式無規律的隨機分佈，所以當光源通過時，可作為次源波；又因各粒子間の間隔遠大於光的波長，次波之間並無固定的周相關係，所以不會出現干涉相消的現象，而會出現向各方向傳播的散射光，此為廷得耳效應。

當光線通過膠體溶液時，因為廷得耳效應，所以會在溶液中顯出一條明顯的光束，在真溶液中並無此現象。不同的粒徑的膠體粒子所散射的光頻率會不同，能使可見光發生色散現象的微粒通常為奈米粒子。

肆、研究設備器材：

一、儀器：

本實驗，應利用 X-ray 繞射法 (XRD) 來檢測被測物的晶型結構，並用 XRD 圖中的特徵性波峰經 Debye-Scherrer's equation 估算被測物的晶粒大小，在光催化反應後，利用氣相層析儀 (Gas Chromatography, GC) 分離反應後產物，由於本校並無上述之儀器，所以利用奈米粒子在溶液中，會有廷得耳效應，於是以一紅色雷射筆，照射含有奈米粒子的的溶液，觀察其是否有色散的現象。以燃燒產物的方式，來取代氣相層析儀，檢測其成分。

二、實驗藥品：

藥品名稱	分子式	純度	來源
四氯化鈦	TiCl_4	99.9%	ACROS
二氧化鈦	TiO_2	99%	島九藥品株式會社
氨水	NH_4OH	28%	島九藥品株式會社
甲醇	CH_3OH	99%	島九藥品株式會社
乙醇	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	95%	島九藥品株式會社
氫氧化鉀	KOH	85%	島九藥品株式會社

三、實驗設備：

儀器	廠牌
電磁攪拌機	Corning
水流抽氣過濾器	

抽氣馬達	群冠儀器有限公司
烘箱	Risen
高溫爐	Eurotherm
電子秤	
紫外光燈管	東亞

伍、實驗步驟：

一、奈米二氧化鈦的製備方法（小量製備）：

- (一) 取 100ml 乙醇和 25ml 的去離子水混合均勻。
- (二) 將 1.5ml 的四氯化鈦用乾燥的滴管吸取，緩緩加入於 100ml 的乙醇和 25ml 的去離子水的混合溶液。
- (三) 為促進其水解縮合反應的進行，再溶膠中加入 28% 的氨水，並且為防止二氧化鈦團塊的產生而導致後續的氫離子除去動作不易進行，以逐滴的方式加入 28% 的氨水，且不斷的攪拌，此時會產生白色沉澱物。氨水的加入直到溶液的 PH 值上升到 7~8 時（廣用式紙變藍），即停止加入。
- (四) 用水流抽氣過濾器過濾溶膠三次，在過濾中加入去離子水沖洗白色沉澱物數次，以除去氫離子。
- (五) 將過濾過的白色沉澱物置入烘箱中乾燥去水，烘箱溫度設定至 65°C。
- (六) 乾燥後研磨成粉。
- (七) 將研磨後的粉末置入高溫爐內鍛燒。通入空氣，以 100°C/hr 的速率加熱至 600°C 即可，持溫一個小時後自然降溫至室溫，再將研顆粒磨成粉。

二、奈米二氧化鈦的製備方法（大量製備）：

- (一) 取 400ml 的乙醇和 100ml 的去離子水混合均勻。
- (二) 將 6ml 的四氯化鈦用乾燥的滴管吸取，緩緩加入於 400ml 的乙醇和 100ml 的去離子水的混合溶液。
- (三) 二為促進其水解縮合反應的進行，再溶膠中加入 28% 的氨水，並且為防止二氧化鈦團塊的產生而導致後續的氫離子除去動作不易進行，以逐滴的方式加入 28% 的氨水（如上圖），且不斷的攪拌，此時會產生白色沉澱物。氨水的加入直到溶液的 PH 值上升到 7~8 時（廣用式紙變藍），即停止加入。
- (四) 以抽器馬達取代水流抽氣過濾器過濾溶膠過濾三次，過濾中加入去離子水沖洗白色沉澱物數次，以除去氫離子。
- (五) 將清過的白色沉澱物置入烘箱中乾燥去水，烘箱溫度設至 65°C。
- (六) 乾燥後研磨成粉。
- (七) 將研磨後的粉末置入高溫爐內鍛燒。通入空氣，以 100°C/hr 的速率加熱至 600°C 即可，持溫一個小時後自然降溫至室溫，再將研顆粒磨成粉。

實驗流程圖：

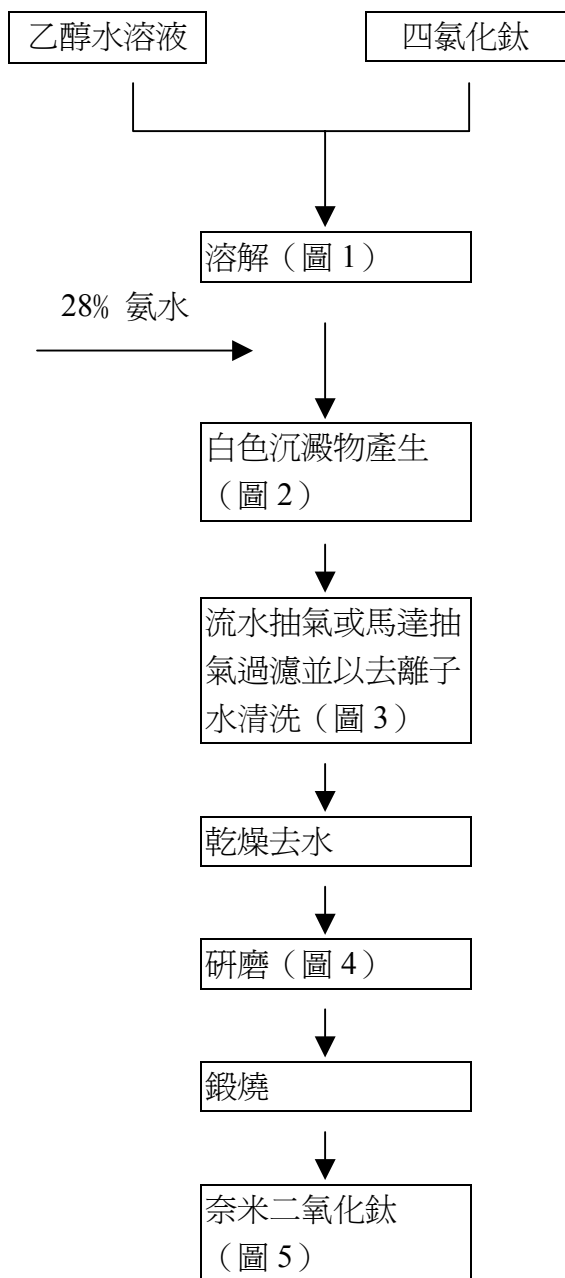


圖 1：四氯化鈦/乙醇/水的溶液加入氨水



圖 2：二氧化鈦膠體生成



圖 3：流水抽氣過濾二氧化鈦膠體



圖 4 磨成粉末



圖 5：600°C 鍛燒 1 小時

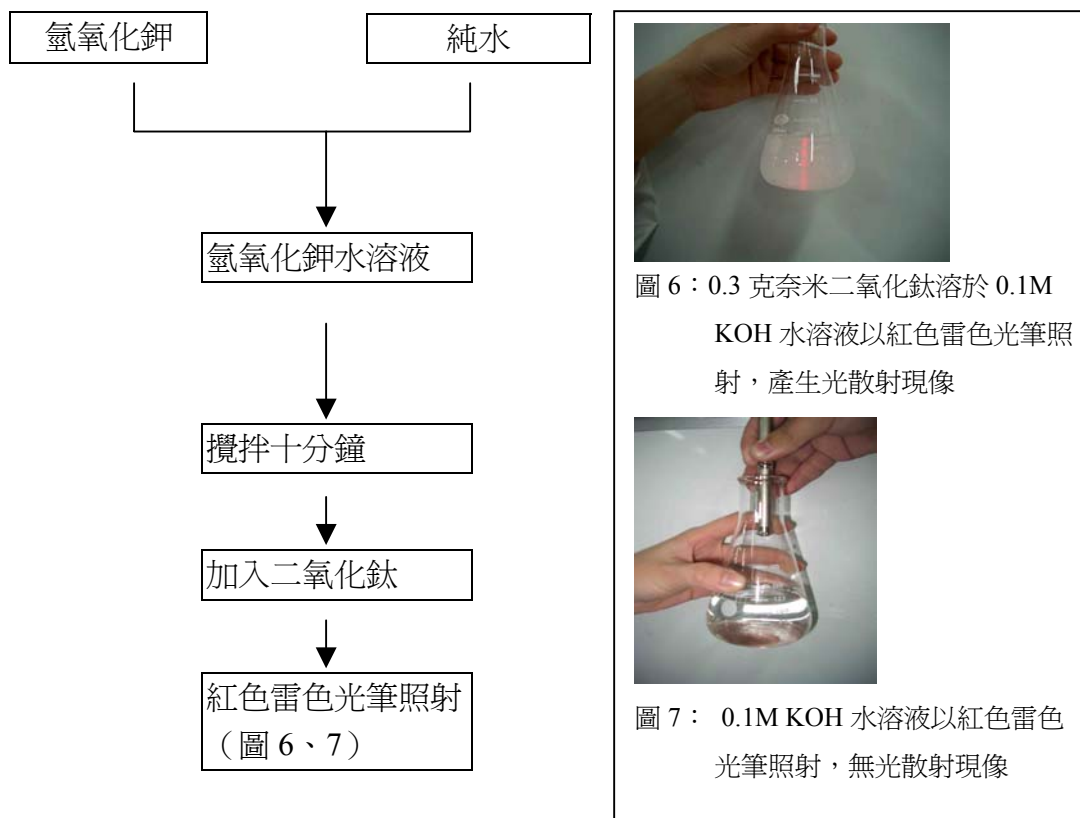
四、光學反應實驗步驟：

(一) 分解氫氧化鉀：

1. 取一有測的錐形瓶，瓶口以橡皮塞塞住。測管出口連接導管至取樣裝置（排水集氣法）。
2. 取 0.3 克的二氧化鈦與 120ml 0.1M 的氫氧化鉀水溶液混合。

3. 以磁石攪拌器攪拌十分鐘後，先以雷射筆照射，觀察是否有射散的現象，再來開啓 UV 光源，反應開始。反應時間分別爲 10 分鐘、30 分鐘、60 分鐘、90 分鐘。
4. 以火材點火將樣品燃燒，測定燃燒時間與產物重量。

實驗流程圖：



四、光學反應實驗步驟：

(二) 分解氫氧化鉀：

1. 取一有測的錐形瓶，瓶口以橡皮塞塞住。測管出口連接導管至取樣裝置（排水集氣法）。
2. 取 0.3 克的二氧化鈦與 120ml 0.1M 的氫氧化鉀水溶液混合，
3. 以磁石攪拌器攪拌十分鐘後，先以雷射筆照射，觀察是否有射散的現象，再來開啓 UV 光源，反應開始。反應時間分別爲 10 分鐘、30 分鐘、60 分鐘、90 分鐘。
4. 以火材點火將樣品燃燒，測定燃燒時間與產物重量。

實驗流程

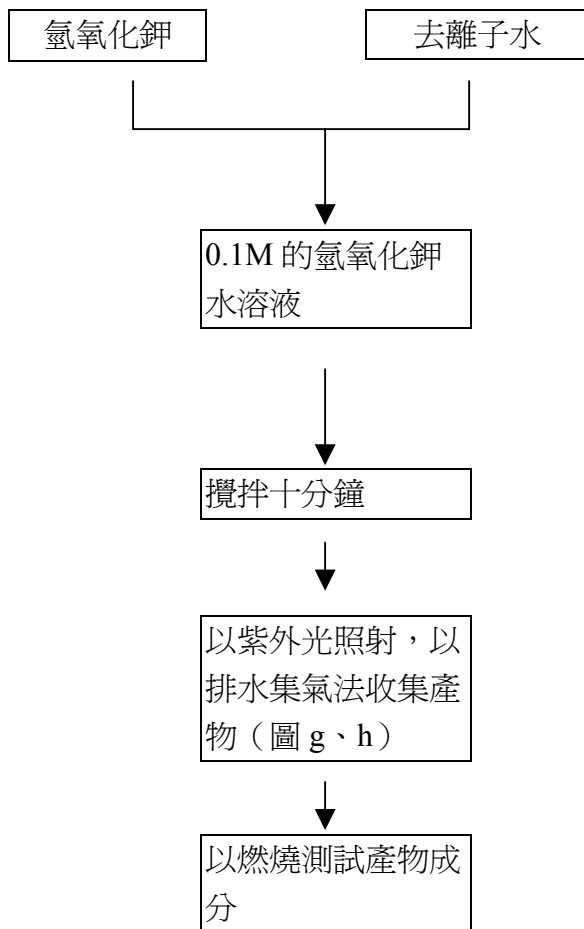


圖 8：0.3 克奈米二氧化鈦溶於 0.1M KOH 水溶液，以 1.5 瓦紫外光照射進行光催化反應



圖 f：0.3 克奈米二氧化鈦溶於 0.1M KOH 水溶液，以 1.5 瓦紫外光照射進行光催化反應

(三) 分解桃園南崁溪中之廢水：

1. 到桃園高中附近的南崁溪中，取 500ml 的溪水。
2. 取 0.3 克的的二氧化鈦與 120ml 的溪水混合
3. 以磁石攪拌器攪拌十分鐘後，開啓 UV 光源，反應開始。反應時間分別為 10 分鐘、30 分鐘、60 分鐘、90 分鐘。
4. 分別測試其 BOD 值及 COD 值

陸、實驗結果與討論：

一、二氧化鈦奈米粒子的製造：

由於這是我們第一次作溶膠凝法製備奈米二氧化鈦的實驗，所以先作小量生產的實驗，熟悉其實驗步驟，完成後，再進行大量生產的實驗，在兩次實驗完成後，我們已成功的製備出奈米二氧化鈦，其兩次實驗比較及反應現象如下表（表 1 及表 2）：

表 1：實驗比較

實驗名稱	加入物	加入量	反應溶液及容量
一 奈米二氧化鈦的製備（小量製備）	1.四氯化鈦 2.氨水	1. 1.5ml 2. 約 15ml	100ml 乙醇和 25ml 的去離子水混合溶液
二 奈米二氧化鈦的製備（大量製備）	1.四氯化鈦 2.氨水	1. 6ml 2. 約 15ml	400ml 乙醇和 100ml 的去離子水混合溶液

接上表

反應時間	過濾器名稱及數量	過濾時間	產量
約 25 分鐘	流水抽器過濾器 x2	約 3.5 小時	
約 30 分鐘	抽氣馬達x2	約 2.5 小時	

表 2

實驗名稱	反應現象
一 奈米二氧化鈦的製備（小量製備）	1. 加入四氯化鈦至乙醇水溶液中，有一些黃綠色的顆粒浮在溶液中及在煙櫃中有白色氣體出顯。 2. 待氨水加入後，黃綠色的顆粒消失不見，而有一些氣體冒出，同時在溶液上層有白色混合物產生。 3. 隨攪拌的時間增長，原本透明的溶液，變成白色混合溶液，有白色物質沉澱。
二 奈米二氧化鈦的製備（大量製備）	同上

討論：

在反應的現象中，我們發現四氯化鈦有強烈的水解性，其一碰到水即發生水解，產生白色氣體及黃綠色固體，其氣體的味道有刺激性；在四氯化鈦加入後，再加入氨水，又會產生白色氣體，由於氨水容易揮發，所以我們判斷其白色氣體應該為氨氣，再氨水加入後，有白色沉澱物時產生，這應該是四氯化鈦水解縮合反應後的產物。

在這兩次實驗中，最主要的差異再於其原料的使用量，利用不同用量的原料來作相同的實驗，由表 a 中的反應時間，我們有個結論：就是不管其原料的用量大或小，其水解縮合的反應速率是差不多的，時間的差異是在為了攪拌均勻，容量大的所需時間較久，若此結論是成立的，則此實驗將可用於大量生產奈米二氧

化鈦，其具有成本較低，反應快速……等優點。

整個實驗最耗時的地方就是在過濾其反應後的膠體及沉澱物，再第一個實驗（小量生產）時以兩個流水抽器過濾器同時過濾反應後產物三次，所花的時間接近四小時，而在第二個實驗裡，以兩個抽氣馬達取代兩個流水抽器過濾器，其過濾時間有明顯的縮短，但還是太長了，因此應該還有別種過濾的方法，使其過濾時間能夠縮短。

二、廷得耳效應檢測二氧化鈦：

由於本校無原子力顯微鏡，無法得知其製備出的產物是否為奈米級的，所以我們設計一個小實驗，先把二氧化鈦加入氫氧化鉀水溶液中，用紅色雷射光筆檢測溶於水溶液的二氧化鈦是否廷得耳效應，其實驗表格如下表（表 3）

表 3；實驗比較：

實驗名稱	加入物	加入量	反應溶液	使用儀器	結果
廷得耳效應 檢測二氧化鈦 (實驗組)	二氧化鈦	0.3 公克	120ml0.1M 的氫氧化鉀 水溶液	紅色雷射光 筆	出現射散現象
廷得耳效應 檢測二氧化鈦 (對照組)	無	無	120ml0.1M 的氫氧化鉀 水溶液	紅色雷射光 筆	無射散現象

結論：

由上表可以得知，有加入二氧化鈦的實驗組，其以紅色雷射光筆照射，有明顯射散現象，而對照組，由於沒有加入任何物質，在照射後，無射散現象，兩組作對照得知，溶在氫氧化鉀水溶液中的二氧化鈦，其粒徑為奈米級的，所以我們可以確定已成功的製備奈米二氧化鈦。

三、分解氫氧化鉀水溶液：

在上個實驗中，我們已經成功的製備出奈米二氧化鈦，接著先用其來作一些簡單的分解，利用 0.1M 的氫氧化鉀水溶液 120ml 與 0.3 克的二氧化鈦混合，在實驗前，先以紅色雷射光筆照射，測試其是否有廷得爾效應，結果確實有射散的現象，則添加在氫氧化鉀水溶液的二氧化鈦應該是為奈米級的，之後打開紫外燈，進行光催化反應，再 90 分鐘後，卻無任何產物出現，其實驗比較如下表（表 4）

表 4：光催化反應比較

實驗名稱	加入物	加入量	反應溶液	反應時間	使用儀器	產量
分解氫氧 化鉀	二氧化鈦 奈米粒子	0.3g	120ml0.1M 的氫氧化	90 分鐘	15 瓦 紫外燈管	0ml

(實驗)			鉀水溶液			
分解氫氧化鉀 (對照)	—	—	120ml 0.1M 的氫氧化鉀水溶液	90 分鐘	15 瓦 紫外燈管	0ml

表 5：反應時間及產物檢測

樣品編號	反應時間 (min)	燃燒時間 (sec)	產物重量 (ml)	
1	10	0	0	
2	30	0	0	
3	60	0	0	
4	90	0	0	

討論

在實驗完成後，發現奈米二氧化鈦，並未能如先前預期有良好的光催化活性，其在受紫外光照射後，始終無氣體產生（表 5），由於先前使用已檢測出其為奈米二氧化鈦，排除第一個失敗的可能性：製備不出奈米二氧化鈦。於是指向第二個失敗的可能性：紫外光瓦數不足；由上表可知，使用紫外燈管為 15 瓦特的功率，且使用數量只有一台，由於在文獻中，其光催化反應實驗中，使用了 15 瓦的紫外燈管有 16 枝，遠大於本實驗所用的量，所以我們懷疑此實驗的失敗最大的原因在於紫外燈管的瓦數或數量不足。

四、南崁溪溪水之分解：

有鑑於台灣河川日益招受污染，於是我們將製備出的奈米二氧化鈦，並取桃園高中附近的南崁溪之溪水，將二氧化鈦加入，利用其光催化反應，分解水中的污染物，在此實驗中，改進上個實驗的缺點，以足夠的紫外燈管數量或瓦數照射，氣體產生後，分別測其 BOD 值及 COD 值，發現其值有明顯的，其實驗表格如下表（表 6）

表 6：南崁溪溪水之分解

實驗名稱	加入物	加入量	反應溶液	反應時間	使用儀器
南崁溪溪水之分解	二氧化鈦奈米粒子	0.3g	120ml 的南崁溪溪水	90 分鐘	15 瓦紫外燈管 15 枝或同等功率的紫外燈管

接上表

反應前 BOD 值	反應前 COD 值	反應後 BOD 值	反應後 COD 值

討論：

由上表可知，實驗改良後用於南崁溪水之淨化，有良好之成效，加以大量生產奈米二氧化鈦再配合光催化反應及足夠瓦數的紫外光源照射，將可用於大量淨化污染的河川，對環境有極大的幫助；所以在未來，我們將可設計出一個用於河川淨化的設備，如在河川的下游造一個大型蓄水池引入受污染的河水，再放入大量的奈米二氧化鈦，配合足夠的紫外光源照射，即可淨化河川，使河川永保清澈，且成本低廉，反應效率高，沒有二次污染的產生……等，這將是環境保護上的一大突破。

柒、結論：

- 一、奈米二氧化鈦能夠快速的製造出來。
- 二、奈米二氧化鈦在光催化反應活性佳。
- 三、奈米二氧化鈦可應用在分解水中污染物。

捌、未來展望：

- 一、二氧化鈦奈米粒子的金屬負載與 HMDS 表面處理的結合增加其活性。
- 二、大量生產，落實在環境保護上。

玖、參考文獻：

- 一、林正豐 納米二氧化鈦之製備及活性測定－台灣大學化工系碩士論文
- 二、郭清揆、黃俊傑 牟中原金屬納米粒子的製造 <物理雙月刊二十三期>
- 三、盧明獻、陳郁文 二氧化太薄膜製備和應用
- 四、黃德歡 2001 年納米技術與分子電子學重大發展 <科學發展 >，2002 年 5 月 353 期 42-47 頁
- 五、黃德歡 改變世界的那米技術 瀛舟出版社
- 六、白春禮 來自微觀世界的新概念 牛頓出版社
- 七、白春禮 單分子科學與技術 牛頓出版社
- 八、伊邦耀 奈米時代 五南出版社
- 九、龔建華 你不可不知的奈米科技 世茂出版社
- 十、王永康、王立 奈米材料學與技術 <杭州大學>
- 十一、王勝民 新時代的綠色產品—光催化觸媒 <化工資訊月刊>
- 十二、黃慧娟、鄭呈黃 納米入侵 <商業周刊> 780 期 p80-p100
- 十三、經濟部工業局九十一年度工業技術人才培訓計劃講義，講師 吳泰伯 2002.6.17-2002.8.26
- 十四、展亦國際股份有限公司，何謂光觸媒，

<http://www.zhanyi.com.tw/tio2/newpage15.htm>

十五、 洪晉穎， 納米材料簡介，

<http://www.mrl.itri.org.tw/finemetals/nano-material.htm/>

十六、 奈米材料應用現況 中國廣東省東方科技論壇之納米科技論壇，

<http://www.bhkaec.org/>HK/paper.na04.htm>

十七、 簡宗奇， 納米的新寵，

http://www.scimonth.com.tw/2000_9/sc_mp_list07d.htm

十八、 鄭小宇， 納米材料與納米技術， 浙江大學出版社，

<http://www.zjupress.com>

十九、 中國科普博覽， 奈米世界，

<http://www.kepu.com.cn/big5/basic/nano/index.html>

二十、 張中太、林元華、唐子龍、張俊英 奈米技術及應用， <材料工程> /

2000 3 期， <http://liuyifeng.diy.163.com/BIG5/index.htm>

二十一、 百科知識網， 二氧化鈦簡介及其晶體介紹

二十二、 <https://www.wordpedia.com>

二十三、 大同公司， 光催化介紹

拾、附錄一：

一、實驗日誌：

日期:11 月 18 日

時間:13:30~15:00

地點:化學實驗室

(一)、 第一次使用本校化學實驗事故熟讀實驗室的安全注意事項:

(二)、 由學長教我們高溫爐的操作方法:方法如下

1.打開總電源及開關

2.按著 P 鍵,副螢幕會先後出現 SP 及 OP,當顯現成 Pr1 時,放開 P 鍵,在由上升和下降建設定速率。

3.在按一下 P 鍵,顯現 PL1 時,由上升和下降鍵設定所要達到的溫度。

4.再按一 P 鍵,顯現 Pd1 時,由上升和下降建設定所須停留的時間。

5.再按一下 P 鍵,顯現 Pr2 時,設定方式同 2。

6.再按一下 P 鍵,顯現 PL2 時,設定方式同 3。

7.再按一下 P 鍵,顯現 Pr2 時,設定方式同 4。

8.以上設定方式如同上。

9.如到 Pd2 停留時間完時,自然降溫結束此程式,其在顯現 Pr3 時,須設定為 Step。

10.在顯現 PL3 時,須設定為常溫以下或 0。

11.在顯現 Pd3 時,須設定為 End。

12. 程式設定完成後約 15 秒,會回到 AUTO 控制模式。
13. 按一下 RUN/HOLD 鍵,副螢幕顯現 Ramp1 表程式已執行。
14. 如要程式暫停進行,則按一下 RUN/HOLD 鍵,副螢幕顯現 HOLD 即可。
15. 再按一下 RUN/HOLD 鍵,副螢幕 HOLD 消失,則表程式又繼續執行。
16. 如要重新輸入新程式,則要同時按上升和下降鍵,副螢幕 Ramp1 消失,表程式 Reset,即可重新輸入。
17. 在程式執行中要修改升降速度,則先按 RUN/HOLD 鍵,副螢幕顯現 HOLD 時,在按 P 鍵,選擇所要修改的那段速率,再設定大小。
18. 在程式執行中要修改停留時間,則先按 RUN/HOLD 鍵,副螢幕顯現 HOLD 時,在按 P 鍵,副螢幕顯現 SP、OP、Time 時,再修改停留時間。

日期:11 月 23 日

時間:8:30~20:00

地點:化學實驗室

(一)、.ph 計的使用方法:

1. 打開蓋子及開關。
2. 浸於去離子水中使其濕潤。
3. 而後至於 ph7 的溶液中校正,校正後在於 ph4 的溶液中校正。
4. ph 計在使用前需先使其保持濕潤。

(二)、二氧化鈦的製備:

1. 先取 100ml 乙醇和 25 ml 去離子水至入 250ml 的錐形瓶內混合。將 100ml 乙醇和 25 子水 100ml 乙醇和 25 ml 去離子水之混合溶液中,並緩緩加入 1.5ml 的四氯化鈦,在磁石攪拌器上均勻攪拌。均勻攪拌後,在以逐滴方式加入 28% 氨水,且不斷的攪拌,此時可看見白色沉澱物。利用廣用試紙測其 ph 值,當廣用試紙呈藍色時,則停止氨水加入。將此白色沉澱物利用水流抽氣法,以去離子水清洗過濾白色沉澱物數次,以除去氯離子,但由於水流抽氣法速度太慢,而改用抽氣馬達來代替水流抽氣。過濾完後將清洗過的白色沉澱物至入烘箱中乾燥去水。乾燥後經研磨成粉。將研磨後的粉末至入高溫爐內鍛燒。通入空氣,以 100°C/hr 生溫速率加熱至 600°C,持溫 1hr 後降至室溫,將顆粒研磨成粉。
2. 先取 400ml 乙醇和 100ml 去離子水至入 250ml 的錐形瓶內混合。將 100ml 乙醇和 25 子水 400ml 乙醇和 100ml 去離子水之混合溶液中,並緩緩加入 6ml 的四氯化鈦,在磁石攪拌器上均勻攪拌。均勻攪拌後,在以逐滴方式加入 28% 氨水,且不斷的攪拌,此時可看見白色沉澱物。利用廣用試紙測其 ph 值,當廣用試紙呈藍色時,則停止氨水加入。將此白色沉澱物利用水流抽氣法,以去離子水清洗過濾白色沉澱物數次,以除去氯離子,但由於水流抽氣法速度太慢,而改用抽氣馬達來代替水流抽氣。過濾完後將清洗過的白色沉澱物至入烘箱中乾燥去水。乾燥後經研磨成粉。將研磨後的粉末至入高溫爐內鍛燒。通入空氣,

以 100°C/hr 生溫速率加熱至 600°C，持溫 1hr 後降至室溫，將顆粒研磨成粉。

拾壹、附錄二：

(一)、高溫爐操作方法

1. 打開總電源及機體電源
2. 獎按 P 鑑不放，進入程式設計自動控制模式。
3. 再按 P 鍵一次，進入設定升降溫速率的模式，以上、下鍵控制 (pr1)
※單位
4. 再按 p 鍵一次，即進入所需最高溫之模式，以上、下兩鍵調整 (pl1)
5. 再按 p 鍵一次，進入最高溫停留時間之模式，也以上、下兩件控制 (pd1) ※單位：分
6. 再按 p 鍵一次，則進入第二輪 (pr2) 開始，其餘方式銅 (3)、(4)、(5) 步驟
7. 若想在一輪完成後，以自然降溫結束程式如下;
8. 再新一輪 prx 時，以下鍵調整製 step
9. 再按 p 鍵一次，出現 plx 時，調整其溫值為室溫或 0°C
10. 再按 p 鍵一次，在 pdx 中，調整為 end
11. 執行程式：
12. 待入結束 15 秒後，回到 atuto 模式
13. 開打爐內電源，按下 run/hold 鍵啓動
14. 再按一次 run/hold 鍵，及暫停啓動
15. 暫停後，同時按下上兩鍵，即可從新設定

(二)、ph 計的使用方法:

1. 打開蓋子及開關。
2. 浸於去離子水中使其濕潤。
3. 而後至於 ph7 的溶液中校正,校正後在於 ph4 的溶液中校正。
4. ph 計在使用前需先使其保持濕潤。