

臺灣二〇〇八年國際科學展覽會

科 別：化學

作 品 名 稱：鈦鈦相傳-以新穎水熱-化學電池法製備二氧化鈦

學校 / 作者：國立臺中女子高級中學
國立臺中女子高級中學

黃琢懿
林珍如

目次

作者簡介	3
Abstract	5
中文摘要	6
壹、研究動機與目的	7
一、研究動機	7
二、研究目的	7
貳、研究方法與過程	8
一、實驗原理	8
二、研究方法	10
三、分析儀器	14
參、研究結果與討論	20
一、FE-SEM	20
二、XRD	27
三、光觸媒表面效應—分解功能與親水功能測試	29
1.光觸媒薄膜分解亞甲基藍實驗	29
2.水接觸角	30
肆、結論與應用	31
伍、參考文獻	33
陸、附錄	34

作者簡介



黃琢懿，

最基本的人格特質是矛盾；最與生俱來的是開朗樂觀；最常掛在臉上的是燦爛笑靨；最溫柔的角落是細膩心思。

最小的優點是心地善良；最大的缺點是吹毛求疵。

最普通的是長相；最耀眼的地方是自信；最不正常的是腦袋瓜；最豐沛的是好奇心；最發達的是想像力。

最享受的過程是思考；最蠢蠢欲動的是問為什麼；最歡迎的是挑戰；最醺醉欲醉的是成就感。

最幸福的時刻是品嚐美食；最難以忍受的是生離死別；最突破性的成長是學會享受孤寂。

最簡單的人生哲學是活得快樂；最想擁有的是一雙翅膀；最不可能達成的狂想是成爲一個完人。

不甘於平淡，卻又深深體認到身爲一個人類的渺小，期望在平凡中讓自己成爲一簇燦爛飛騰的煙火。

作者簡介



我叫林珍如，台中女中二年級，從小就讀數理班，有很多做實驗、操作各種儀器、學習科學的機會。在製作科展的過程中，我學習到應有的實驗習慣與實驗精神、資料收集與統整……等，過程從找題目，到進而完成一份完整的研究報告，對我來說是一項全新的體驗與挑戰，快樂中摻雜著苦與悶，艱辛中摻雜著欣與喜，我就是抱著這份矛盾的心情，一步步向前邁進，享受箇中的滋味。

Abstract

In our experiment, the novel hydrothermal-galvanic couple method is used to produce nanostructured TiO₂ thin film. Compared with the traditional hydrothermal method, whose process is conducted under high temperature and high pressure, the hydrothermal-galvanic couple method is a thermally and electrochemically driven process. The titanium atom is gradually oxidized on the surface driven by potential difference, and eventually become nanostructured TiO₂. The advantages of the hydrothermal-galvanic couple method are numerous : they are simple, environment-friendly and energy-saving. Experimental parameters include time, concentration and types of solution. The hydrothermal method is used for comparison. By the cross-section and surface pictures of Field-emission scanning electron microscopy (FE-SEM), we can clearly observe that there is obvious change on the titanium surface, along with increased thickness and altered surface structure. The film of hydrothermal-galvanic couple method is thicker than that of hydrothermal method. Thickness increases with time and concentration as well. Both the hydrophile and decomposition of methylene blue examination indicate that the product on the surface contains photocatalyst-like feature.

中文摘要

我們利用新穎水熱-化學電池法製備奈米級二氧化鈦薄膜。相較於一般傳統水熱法高溫高壓的製程，水熱-化學電池法結合了熱能與化學電能，讓鈦原子在電位差的驅動下於表面逐步氧化，最終形成奈米級二氧化鈦粒子，具備簡易、環保、省能的優點。實驗參數包括時間、濃度、溶液種類，並以水熱法作為對照組。由 FE-SEM 橫截面圖及表面圖可清楚看到鈦的表面有明顯變化，膜厚增加、表面結構改變；以水熱-化學電池法所得的薄膜明顯較水熱法厚，而其厚度隨著濃度及時間的增加也有增加的趨勢，由試片親水性測試與亞甲基藍吸光度測試，皆顯示試片的表面產物具有類似光觸媒的性質。

壹、研究動機與目的

一、研究動機

近年來 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 TiO_2 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法。

在科學文獻探討中我們得知，早在 1882 年科學家就開始了水熱法合成晶體的研究。最初始於模擬自然界成礦作用，最早獲得成功的是合成水晶，並建立了水熱合成理論，然後開始轉向功能材料的研究。目前用水熱法已製備出百餘種晶體，而奈米纖維、奈米陶瓷以及奈米薄膜等材料配方以及合成技術的開發，仍在發展中。

水熱法合成晶體是在高溫高壓的條件下進行的化學反應，亦可視為一種複雜的結晶相態的變化過程，假如能結合電化學的原理，或許能獲得最佳的結晶效果。在一次到大學材料系的拜訪中，我們得知有一種新的鍍膜方法，稱作「水熱-化學電池法」，其製程簡易、設備便宜，且屬較環保的低溫製程，可有相當寬廣之應用。實驗室曾利用此方法製備 BaTiO_3 膜，尚未運用於製備 TiO_2 ，於是我們選擇以水熱-化學電池法製備 TiO_2 作為研究主題。

二、研究目的

以水熱化學電池法製備二氧化鈦，比較其與一般製備方法的差異，期能找到最佳的條件，提供省能環保的製程。

貳、研究方法與過程

一、實驗原理

1. 當金屬置入電解液中，溶解的金屬陽離子，受電解液中的極性分子吸引，往電解液方向移動。而金屬中的自由電子亦有吸引陽離子的作用，使金屬陽離子聚積在金屬與電解液界面附近，形成「電雙層」(Electrical double layer)，產生了電壓，即金屬的電極電位。

金屬的電極電位，可視為金屬釋出電子能力的電化學位能，金屬釋出電子傾向愈大，其電化學位能愈高，金屬的電極電位絕對值無法測定，通常以相對於氫標準電極零電位比較而得。



按照能士特方程式(Nernst equation)

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_M}{a_{M^{n+}}} \right)$$

在25°C時，並假設金屬為標準熱力狀態($a_M=1$)

$$E = E^0 + \frac{0.059}{n} \log a_{M^{n+}}$$

當兩相異金屬置於導通電解液中時，因兩金屬的電極電位不同，而與電解質中的成分粒子競相得失電子，因而產生自發性的氧化還原反應。驅動電子移動的作用力可視為兩半電池間的電位差 (Electromotive force, 電動勢)，電池的電動勢(ΔE^0)可定義為陽極氧化電位(E°_{ox})與陰極還原電位(E°_{re}) 之和或陰、陽極氧化電位之差。電池的電動勢亦可由能士特方程式求得：

$$\Delta E = \Delta E^0 - \frac{0.0591}{n} \times \log \left(\frac{a_{\text{生成物}}}{a_{\text{反應物}}} \right)$$

(ΔE 表非標準狀態下的電位差， ΔE^0 表標準狀態下的電位差)

2. 金屬鈦及其氧化物穩定性

鈦在水溶液中的反應包含一系列的氧化還原過程，氧化電位(E^{\cdot})與溶液的 pH 值有關，如式(1)~(7)所列，說明兩固相（共軛氧化還原對）間的相對穩定性，隨 pH 值改變而不同。





式(8)~(13)說明當鈦被氧化為 Ti^{2+} 後，可能進一步再被氧化，其離子與固態產物間的相對穩定性，亦隨 pH 值改變而不同。



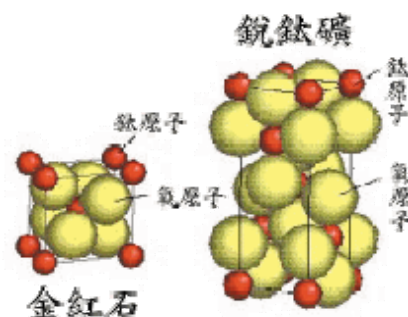
式(14)~(17)說明同價數鈦溶液相與固相間的平衡仍然受 pH 值影響。



3. 二氧化鈦有兩種常見結晶型態，一種是金紅石相(rutile)，另一種是銳鈦礦相(anatase)。就顏料性能而言，金紅石相較為優異，而銳鈦礦相的二氧化鈦具有較優良的光觸媒活性。

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。在光源方面，由於銳鈦礦相二氧化鈦的能隙大小約為 3.2 電子伏特，相當於波長為 387.5 奈米 (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 奈米的紫外線光源，才能使二氧化鈦產生光觸媒反應。



圖一 二氧化鈦

4. 水熱-化學電池法 (Hydrothermal-galvanic couple method)

水熱法合成晶體的研究，最初始於模擬自然界成礦作用，然後朝向功能材料，如奈米纖維、奈米陶瓷以及奈米薄膜等材料配方以及合成技術的開發，其合成技術可分為熱液法 (solvothermal Method) 及水熱法 (Hydrothermal Method) 兩種，皆屬液相化學法的範疇。熱液法 (solvothermal Method) 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。利用熱液法製備奈米線材的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(Hydrothermal Method)是指在密封的壓力容器中，以水為溶劑，在高溫高壓的條件下進行的化學反應。因此水熱法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，因此較環保，對自然環境之危害較小。水熱法早期被用來合成低維度固態材料為主，在密封加熱的反應條件下，增加固態材料對水溶液的溶解度，而緩慢成長出低維度固態材料，最近水熱法也成為製備奈米線常用的方法之一。

一般製備奈米級二氧化鈦水熱法，即以水為介質，外加適當的溫度，在密閉的反應器內產生壓力，進行反應。水熱法製造三元金屬氧化物的反應機制，至少有兩種，一種是酸鹼反應，另一種是利用凝膠原理。酸鹼反應的機制，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。凝膠法則是把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。

過去實驗室曾以 Pt 當作陰極 (Cathode)，以 TiN 當作陽極 (Anode)，將兩電極以導線串接起來，以 0.5 M 醋酸鋇和 2 M 氫氧化鈉之鹼性 (pH>13) 混合液當做反應溶液，加熱溶液溫度於 55°C 以上，發現兩電極有一明顯電位存在。而我們將此方法應用於製備 TiO₂ 膜之成長速度明顯要比單純利用水熱法要來的快，此乃因為兩者之電位差形成一加速離子遷移之驅動力進而促使氧化還原加速進行，且可有效的降低傳統水熱法的水熱溫度與時間。

因反應過程中加熱鹼性水溶液 (pH>13)當作反應溶液，且經導線接通後以數位電表量測有明顯電位差發生，並用實驗室之電流監控器監控，發現反應過程中有微電流產生，故此系統即構成一化學電池機制，因而將此方法稱之為水熱-化學電池法 (Hydrothermal-galvanic couple method)。

二、研究方法

1. 實驗參數

本研究主要是利用水熱-化學電池法，以鍍著鈦的矽晶片(Ti/Si)為基材，進行 TiO₂ 膜的製備，並且和水熱法的製備結果做比較。除此之外，也改變時間、溶液濃度、溶液種類、有無導線……等不同變因，來進行 TiO₂ 膜的製備與討論。

表一 實驗參數

變因	參數
時間(hr)	2、6、12、18、24
溶液種類	NaOH、KOH、 Na ₂ SO ₄ 、H ₂ SO ₄
溶液濃度(M)	1、2、4
有無導線	有、無

2. 試片準備

本研究所使用的 Ti 基材其矽晶圓上 Ti 膜沉積厚度大約 300nm。

表二 Ti/Si 的鍍著參數

鍍著方式	反應式直流濺鍍
靶材	Ti(99.99%)
功率【W】	300
通入氣體	Ar
工作壓力【torr】	10
鍍著溫度	常溫

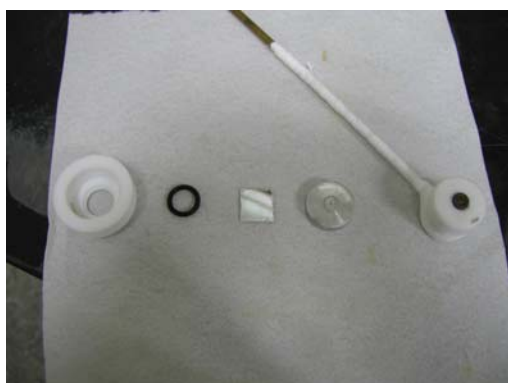
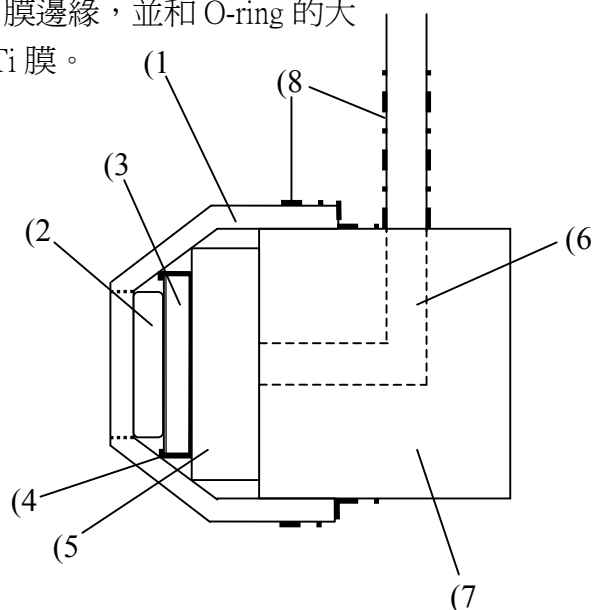
表三 Ti 的基本性質

原子量 [g/mol]	47.90
相對密度 [g/cm ³]	4.507
熔點 [°C]	1660±10
比熱 [J/gK]	0.522
電阻率 [MΩ-cm]	40
色澤	銀金屬色

3.原始試片處理

將本研究所使用的基材 Ti/Si，裁成 1.7cm×1.7cm 的大小後，爲了使基材可以和鐵弗龍模具的銅棒導通，先用鋁箔紙包覆 Si 底材，延至 Ti 膜邊緣，並和 O-ring 的大小(直徑 1.5cm)做比較，確定只會露出要進行反應的 Ti 膜。

- (1)鐵弗龍凹槽
- (2)O 型環(O-ring)
- (3)試片
- (4)鋁箔
- (5)鋁塊
- (6)銅棒
- (7)鐵弗龍
- (8)止洩帶(thread seal tape)



圖二 模具示意圖及實物照

4.反應溶液配置

將大約 250ml 的去離子水加熱到 80°C~100°C 之間後，倒入裝有 10g NaOH 和磁攪拌子的 500ml 燒杯中，充分攪拌使固體溶化，製成 1M 的氫氧化鈉鹼性溶液(pH≐14)。

5.水熱－化學電池法製備 TiO₂之方法

本研究主要以水熱-化學電池法製備 TiO₂ 膜，圖四爲裝置示意圖。由於實驗設定的溫度環境在 100°C (水的沸點) 以下，而甘油的沸點約爲 290°C，且對人體及環境的毒性低，不

易蒸發有助於溫度的穩定性，因此本實驗使用甘油作為油浴之熱媒，亦使用電動攪拌器使甘油均勻受熱，以控制反應溫度。

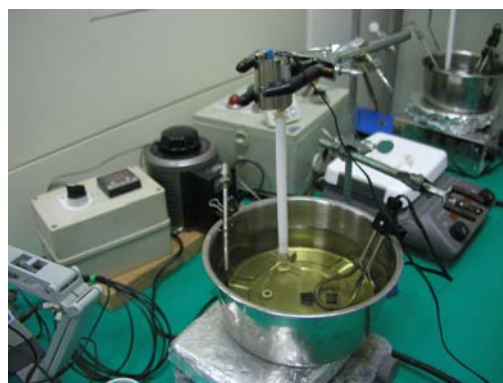
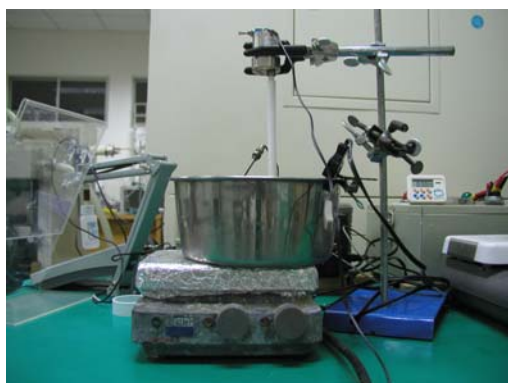
本裝置使用環形加熱器和無段調整型交流變壓器來加熱甘油，而甘油的溫度以搭配裝有 K-type 熱電偶之 PID 溫控裝置加以控制。

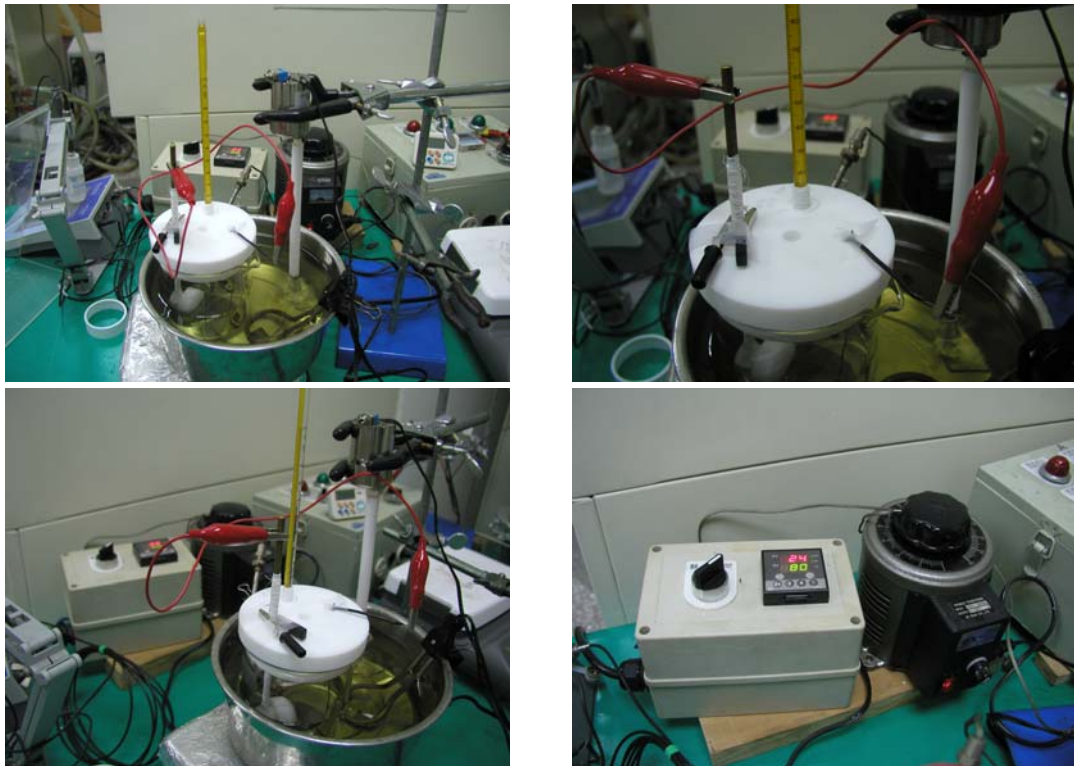
在鐵氟龍凹槽中依序放入 O-ring(O 型環)、試片(Ti 膜面朝洞口)、鋁墊片，把鐵氟龍夾具鎖上(不可鎖過緊，避免造成試片破裂)，確定只有 Ti 膜露出，用止洩帶纏繞於鐵氟龍和銅棒上，以及鐵氟龍模具的接合處，防止實驗進行時，實驗溶液滲入。鐵氟龍模具前端有一直徑約為 1.5cm 之開口，使 Ti 膜面裸露，能與溶液接觸，而且又以 O-ring 防止反應溶液與 Si 底材或鋁箔紙發生反應

取一個鐵氟龍上蓋，將準備就緒的鐵氟龍模具和白金片，用夾子和膠帶固定在鐵氟龍蓋上，白金片和 Ti 膜要兩面相對，另外再固定一支標準的溫度計，銅棒和白金片用導線連接，將鐵弗龍上蓋放置於一空白燒杯上。

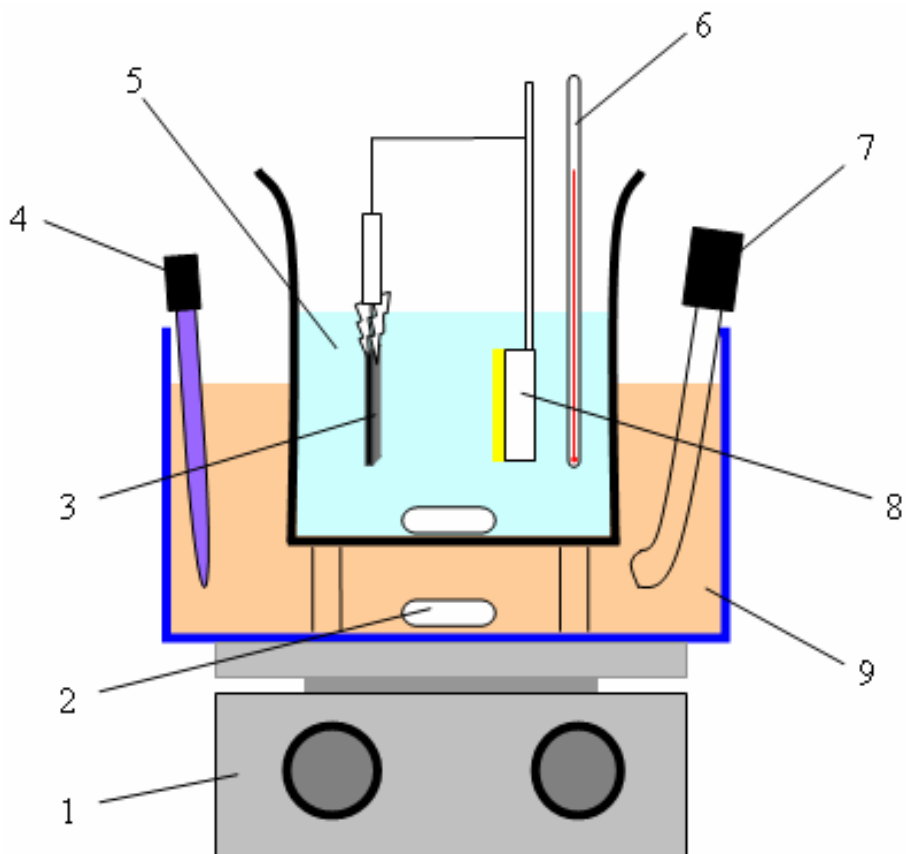
當甘油達到設定溫度時，將配置好的反應溶液燒杯放置於甘油中，以水銀溫度計量測溫度，等到溫度平衡、穩定後，將鐵弗龍上蓋裝置放上溶液燒杯進行反應，使白金片及試片夾具均浸入溶液，但以不影響磁石轉動的高度為準，啟動磁石攪拌器。反應過程中溶液溫度皆控制在所設定溫度 $\pm 1^{\circ}\text{C}$ 的變化範圍內。

反應時間到達時，將裝置取出，停止反應。





圖三 實驗裝置設備實景圖



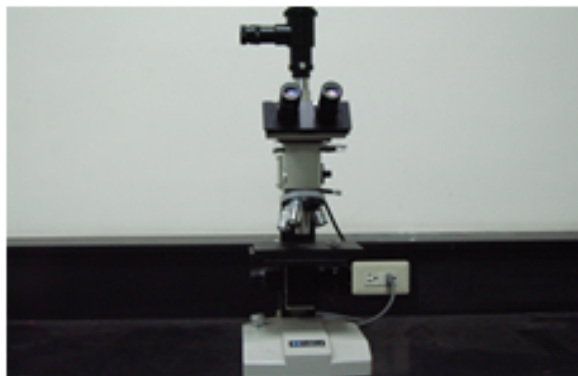
- | | | | |
|----------|---------|----------|----------------|
| (1)加熱攪拌器 | (2)磁攪拌子 | (3)白金片 | (4) K-type 熱電偶 |
| (5)浸泡液 | (6)溫度計 | (7)環型加熱管 | (8)試片座及試片 |
| (9)甘油 | | | |

圖四 實驗裝置示意圖

三、分析儀器

1.光學顯微鏡 (Optic microscope, OM)

光學顯微鏡可用來做試片的巨觀分析，觀察試片反應前後，其表面形貌與顏色變化的情況。光學顯微鏡成像原理是利用可見光照射在試片的表面，造成局部散射或反射來形成不同的對比之影像，相對於肉眼，可以得到較高的解析度，因此藉由光學顯微鏡可以得到材料初步的資料。



2.X 光繞射分析儀 (X-ray diffractor, XRD)

X 光繞射分析儀分析試片表面反應前後之結晶結構變化。其原理在於當 X 光源照射在一平行結晶面 (hkl) 上時，兩鄰近面在入射及繞射光之光程差為波長的整數倍時，會呈現建設性干涉，即符合布拉格公式的關係 (Bragg's Law)

$$2d\sin\theta = nS \quad (3-1)$$

其中， d 為鄰近平行結晶面 (hkl) 兩平行面間的距離， θ 為入射光與繞射平面的夾角， S 為 X 光源的波長， n 為任意整數。當光程差是 S 的整數倍時，為建設性干涉；而若光程差非 S 之整數倍時，為破壞性干涉，因此可預期繞射峰另在特定的 θ 產生，以此可廣泛應用於材料結晶構造鑑定，且又屬於非破壞性測試，所以成為分析材料的一大利器。



3.拉曼散射光譜儀 (Micro Raman scattering spectrometer)

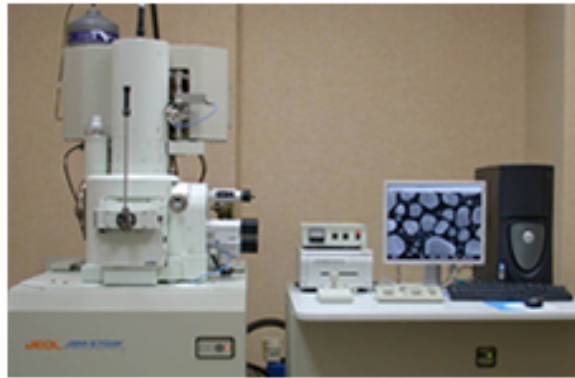
本實驗利用拉曼來解析試片表面是否產生 TiO_2 ，或其他含 Ti 之產物，用以做為輔助判定依據。其原理在於當光束入射到試片時，光子會與試片內的分子發生碰撞，產生兩種碰撞過程。若為彈性碰撞時，只有動量改變，而能量部分維持不變，即光的頻率為一固定常數值，稱之為瑞萊散射 (Reyleigh Scattering)，但是，若為非彈性碰撞，亦即光子與分子有能量上的交換，造成分子振動的動能有所差異，使得光的頻率升高或降低產生變化，稱之為

拉曼散射 (Raman Scattering)。拉曼散射只是測量光子能量的改變量，也就是光子的能階差。

4.場發射掃描式電子顯微鏡 (Field-emission scanning electron microscopy,FE-SEM)

JEOL JSM-6700F，加速電壓 0.5~30KV，電子槍型式為冷場發射，放大倍率 25~650,000 倍，解析度 1nm(15V)。

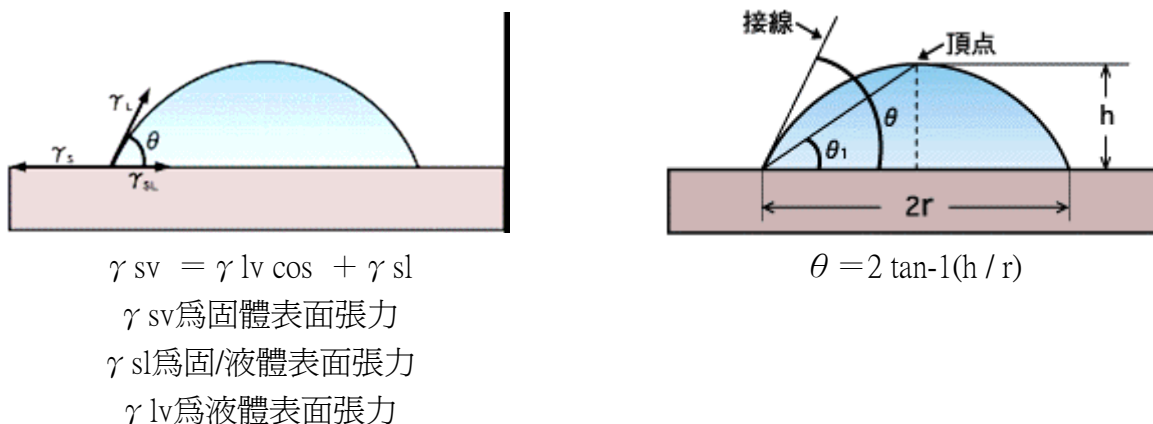
本實驗利用場發射掃描式電子顯微鏡觀察試片表面生成物質之結構，以及試片斷面之結構，用以判斷是否為 TiO₂。電子顯微鏡是利用電子束照射在試片上產生的二次電子、反射電子、特性 X 光等成像。其中試片原子受到電子撞擊所釋放出的弱鍵結電子，稱為二次電子，產生的範圍在 50~500 Å 之深度範圍，二次電子的數量會因試片表面的起伏而有所影響，由二次電子影像 (Secondary electron image, SEI) 可觀察試片表面形貌特徵；反射電子則是入射電子與試片原子發生彈性碰撞，而逃離試片表面之高能電子，反射電子產生的量會因試片種類不同而有差異，平均原子序越高，釋放出來的反射電子越多，在反射電子影像 (Backscattered electron image, BEI) 上也越亮。



5.水接觸角

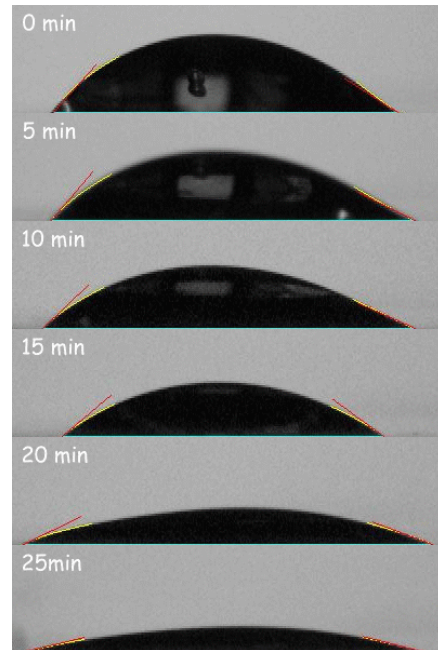
First Ten Angstro FTA2000 (接觸角量測範圍：0~180°；最小讀值 ≤ 0.01°，讀取精度 ≤ 0.1°)。攝影機採用電腦控制 CCD 相機，取像速度達 60 像/秒，可控制對比、亮度、自動對焦，設置自動 Trigger 位置，動態連續取像用，以及即時動態體積量測(Live pendent volume)，並將實驗結果轉換為影像檔。

接觸角是潤濕現象的重要物理特性，主要由材料表面張力、液滴表面張力及固-液介面張力三種力平衡而來。而接觸角是以通過頂點及端點之連線方式測量出來，如圖所示，接觸角 $\theta \doteq 2\theta_1$ 。



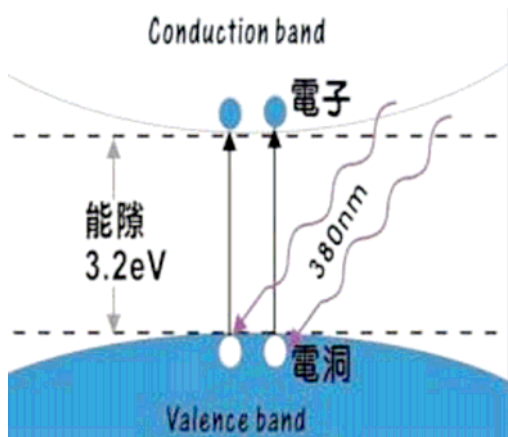
圖五 水接觸角示意圖

TiO₂本身具疏水性，當照紫外光時，表面產生電子電洞對，使得原本疏水的性質便成親水的性質，親水的角度越小，光觸媒的性質也越好。本實驗藉著這樣的方式來證明所做的TiO₂光觸媒薄膜因製程方法而得以改善。

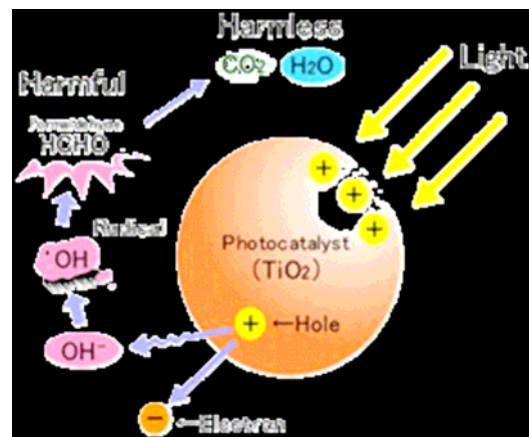


6.光觸媒薄膜分解亞甲基藍實驗

二氧化鈦光觸媒，在紫外光照射下，具有極強之氧化能力。光觸媒是一種半導體結晶材料，被光照射以後，材料中的電子會跳出來，並留下一個具有強大氧化能力的帶正電孔洞，這些電子與電洞在化學上稱為「電子－電洞對」，如圖六。

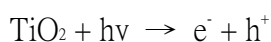


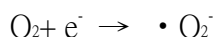
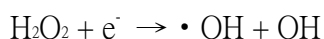
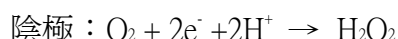
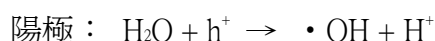
圖六 二氧化鈦電子受激躍遷示意圖



圖七 光觸媒之催化反應機制圖

當電子與空氣中的氧分子 (O₂) 相遇時，即生成反應性很強的超氧分子 (·O₂⁻)；當電洞與空氣中的水氣 (H₂O) 相遇時，會透過光化學反應搶奪水中氫氧基的電子，此時，失去電子的氫氧基立刻變成不安定的氫氧自由基 (·OH)。一旦不安定的氫氧自由基遇到外來的、附在物體表面上的有機物時，又會藉由搶奪對方電子的方式使自己趨於穩定。如此一來，有機物即被氧化，變成水和二氧化碳，消散在空氣中，如圖七。



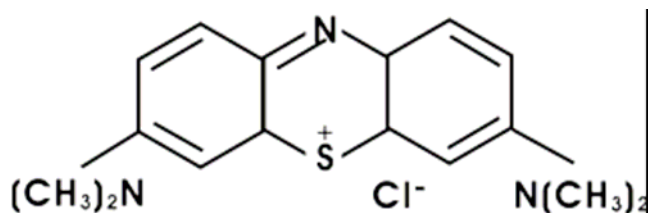


產生的活性氧成分具有很強的反應性，能夠輕易破壞碳氫化合物內之共價鍵，使有機化合物分解。

亞甲基藍(Methylene Blue)是一種藍色染料，對許多物質的表面都能產生相當的吸附作用，且不容易因照光而分解，因此很適合用來做光觸媒分解實驗的研究。以 UV-VIS 測試的亞甲基藍(Methylene blue)吸收光譜可看出四個明顯的吸收峰，分別在波長為 665nm、610nm、292nm 及 246nm，其中 665 是最大的吸收峰，因此文獻大多選擇此峰來定量分析亞甲基藍的濃度。有關亞甲基藍的特性如表所示。

表四 Methylene blue的性質

Formula	Max. abs. Wavelength(nm)	m.w. (g/mol)	m.p. (°C)
C16H18ClN3S	665	319.5	> 280



圖八 亞甲基藍結構式

本實驗主要探討TiO₂光觸媒在紫外光照射下分解亞甲基藍的現象。本實驗用來測量亞甲基藍濃度變化的儀器為UV-visible分光光譜儀，利用Methylene blue在665nm特定波長下吸收度的變化而求得濃度的變化，其理論基礎為Beer-Lambert Law。

所謂Beer-Lambert Law是指，當一束單色光穿過一可吸收輻射的溶液時，則有一部份光會被吸收，而一部份會穿透過去。如果入射於此溶液之光的強度為I_{in}，穿過溶液後光強度變為I_{out}，則我們定義I_{in} 跟I_{out} 的比值為穿透度(Transmittance)T，即：

$$T = \frac{I_{in}}{I_{out}}$$

吸收度A (Absorbance) 則定義為穿透度的對數值的負值，即：

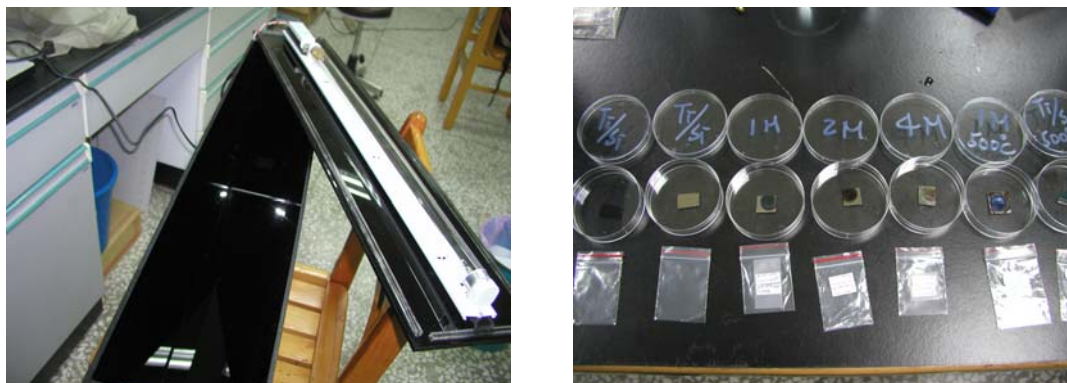
$$A = -\log T = -\log\left(\frac{I_{in}}{I_{out}}\right) = \log\left(\frac{I_{out}}{I_{in}}\right)$$

而Beer-Lambert Law 指出溶液的吸收度A跟溶液的濃度及光線貫穿的長度成正比。

$$A = \epsilon lc$$

其中l 為光線貫穿的長度，c為溶液的濃度，而ε 為一比例常數，稱之為莫耳吸收率(Molar

absorptivity)。因此，只要光線貫穿的長度固定，且溶質溶液相同，那麼溶液的濃度就會正比於吸收度，所以只要我們知道溶液的初始濃度，那麼濃度的變化就可從吸收度的變化來得知。



圖九 光觸媒薄膜分解亞甲基藍實驗裝置實景圖

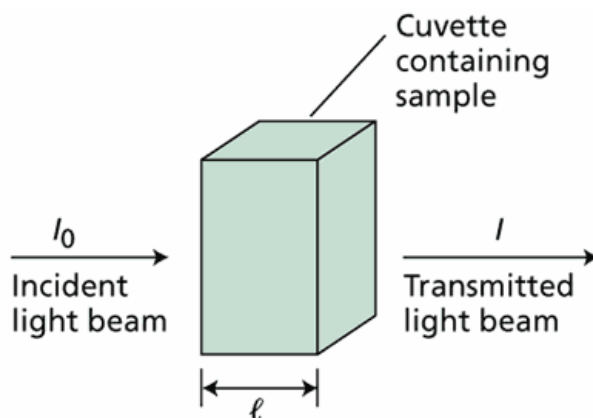
7. 紫外/可見光光譜儀(UV-Vis Spectrophotometer)

Hitachi U3010 (190~900nm)。

儀器性能作為定量分析、(多)波長掃描的用途，其基本原理為偵測光波長在200~800 nm的範圍內化合物分子外層軌道電子躍遷的能量，一般可做定性、定量(液態)分析。量測過程中，光的吸收量與偵測物濃度之間的關係，可以比爾-蘭伯特(Beer-Lambert)定律表示，如下式：

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

其中A為吸收度， I_0 為入射光強度，I為透射光(transmitted light)強度，a為消光係數(extinction coefficient)，或稱莫耳吸收度(molar absorptivity)，b為光路徑長度(light path)，通常以cm為單位，c為待測樣品的莫耳濃度(molar concentration)。



在不同濃度下，測定樣品光譜波峰的吸收度，根據(1)式兩者應呈線性關係，因此以A對c做圖，應得一直線且斜率為a的校正曲線(calibration curve)。代測物質吸收波峰之消光係數為定值，只要此物質之波峰及消光係數經由校正圖取得斜率資料，即可利用比爾-蘭伯特定律，從光譜吸收得知未知溶液中該物質的含量。

光入射至某個材料時，有部分光會被反射，也會穿透材料的，這些材料本身的吸收係數有關。利用量子理論推導可得到吸收係數與能隙的關係為：

$$\alpha = B[(h\omega/2\pi) - E_g]^{1/2}$$

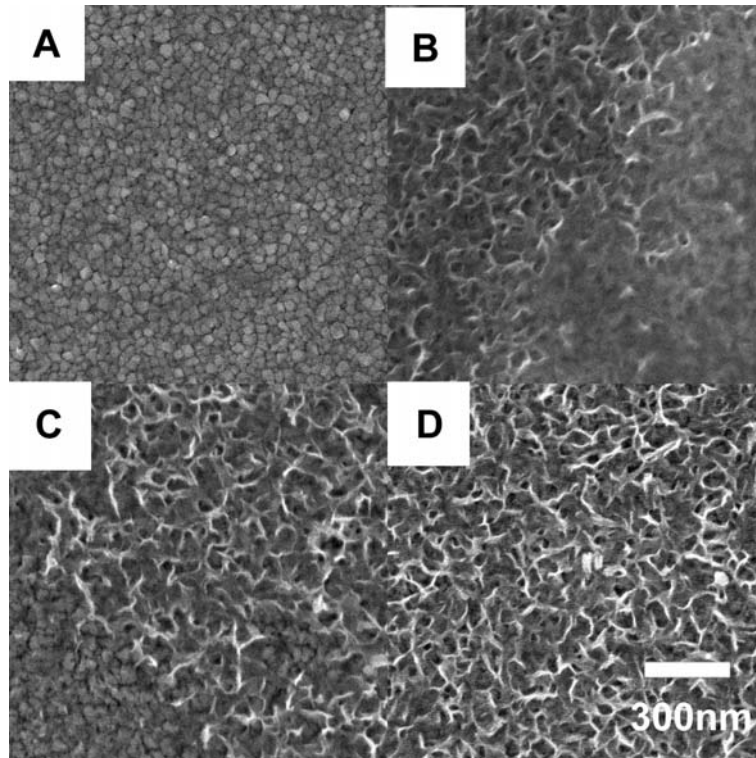
其中B為比例常數， $h\omega/2\pi$ 為入射光子能量。

在本實驗中對能隙值以下式方法決定，先將吸收光譜上的較平坦區段，即所謂Kane高原區(Kane plateau)以上式曲線吻合(縱軸採對數座標)，而此Kane高原區與Urbach邊緣接近的轉折點能量值即定義為能隙值。前者代表電子帶際躍遷的吸收型式，而後者代表能帶尾部的吸收，當吸收邊緣結束而帶際躍遷開始的地方即為能隙的對應點。



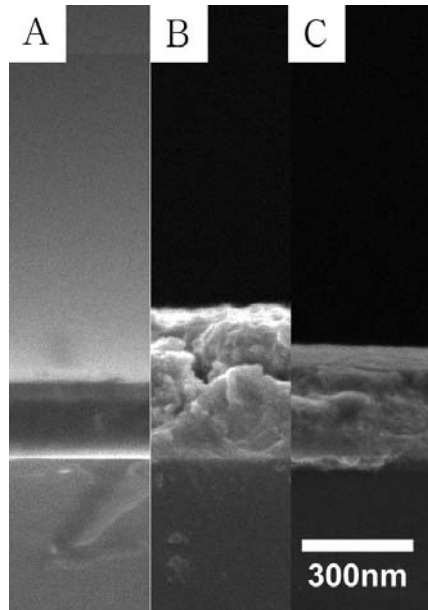
參、研究結果與討論

一、 FE-SEM



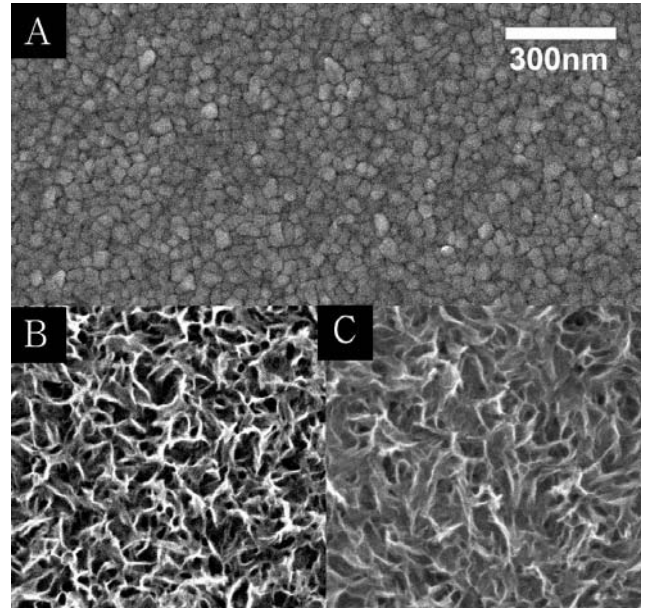
圖十 80°C，1M，NaOH，不同反應時間(5mins、15mins、30mins)之 FE-SEM 表面圖
(A：Ti/Si B：5mins C：15mins D：30mins)

由圖十顯示，反應進行 5 分鐘時，試片表面部分的區域皆已有網狀氧化物生成；反應進行 15 分鐘時，試片上大部分佈滿網狀氧化物；當反應進行 30 分鐘時，試片上佈滿了網狀氧化物。



圖十一 80°C，1M，2hrs，NaOH
水熱法與水熱-化學電池法
之 FE-SEM 橫截面圖。

(A : Ti/Si B : hydrothermal-galvanic couple
C : hydrothermal)



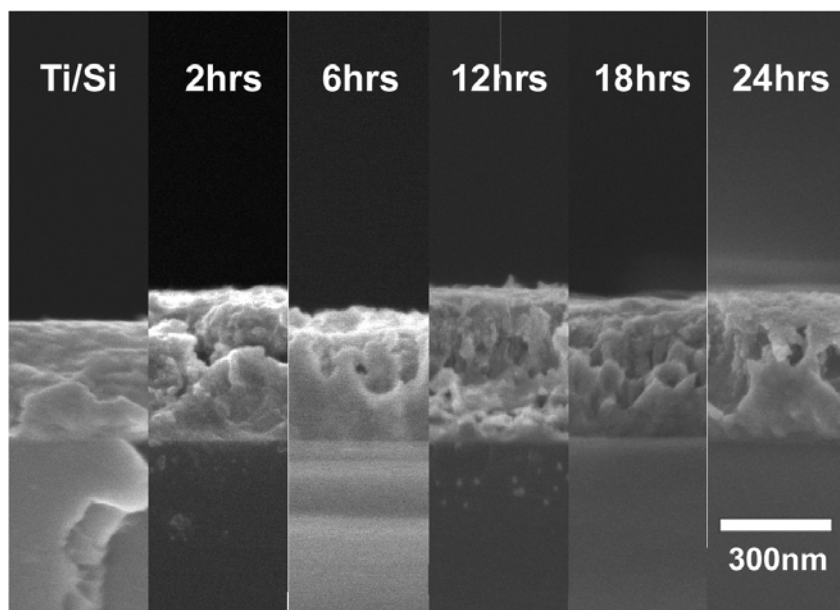
圖十二 80°C，1M，2hrs，NaOH
水熱法與水熱-化學電池法
之 FE-SEM 表面圖

(A : Ti/Si B : hydrothermal-galvanic couple
C : hydrothermal)

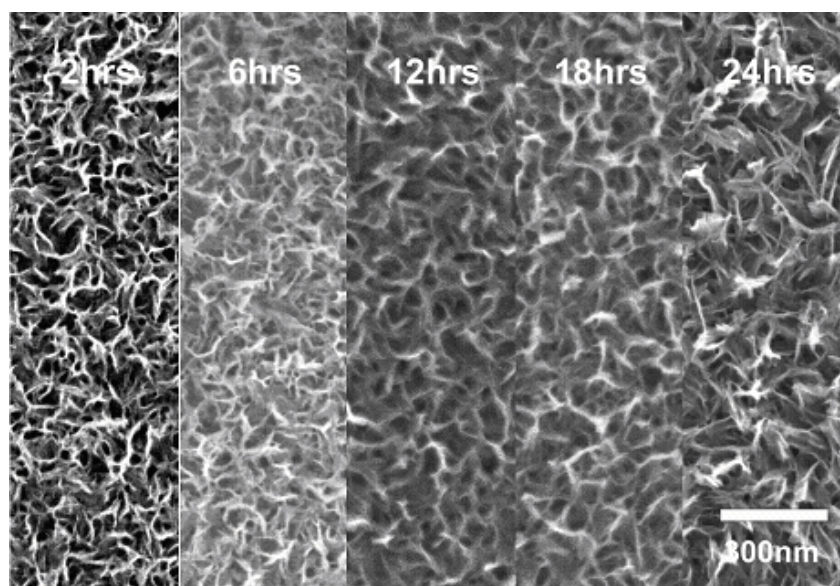
由圖十一顯示，在相同條件下，無論是水熱法或水熱-化學電池法兩者膜厚皆有明顯增加，且截面結構改變，推斷有氧化物生成。比較兩者膜的厚度，水熱-化學電池法較厚，顯示水熱-化學電池法比水熱法成效較佳。

圖十二顯示，原始基材 Ti/Si 的剖面為柱狀結構。反應過後，無論水熱法或水熱-化學電池法氧化物膜皆呈網狀結構。水熱-化學電池法的網狀較密，較水熱法的試片佳。

依本實驗參數，若無接導線，屬於低溫水熱法的反應條件，作為本實驗的對照組，接導線後，利用兩極電位差，提供更多能量進行反應，有利於鈦的氧化物生成。



圖十三 80°C，1M，NaOH，不同反應時間(2hrs、6hrs、12hrs、18hrs、24hrs)之 FE-SEM 橫截面圖



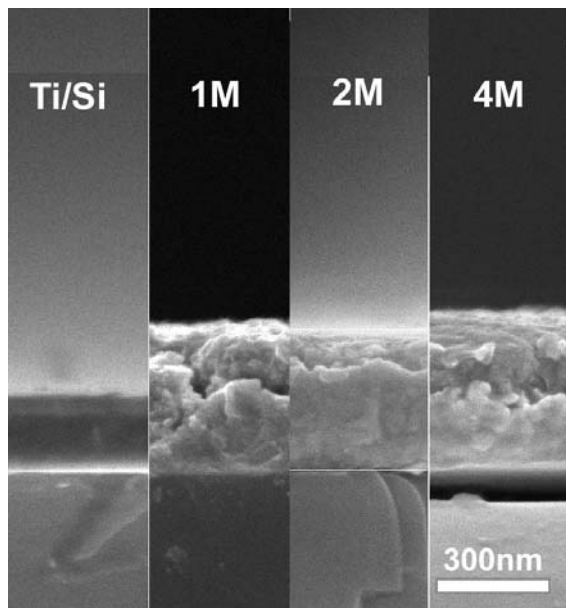
圖十四 80°C，1M，NaOH，不同反應時間(2hrs、6hrs、12hrs、18hrs、24hrs)之 FE-SEM 表面圖

圖十三顯示，在相同條件、不同時反應間下，實驗組相較於 Ti/Si 原始膜厚有明顯增厚，推斷有氧化物生成，且無論反應時間多寡，膜厚不再成長。文獻記載，鈦的四價氧化物在水溶液中具有較高的熱力學穩定性 (thermodynamical stability)，因此推斷在兩小時內鈦金屬表面已形成氧化物薄膜而成鈍性，故膜厚不隨間成長。

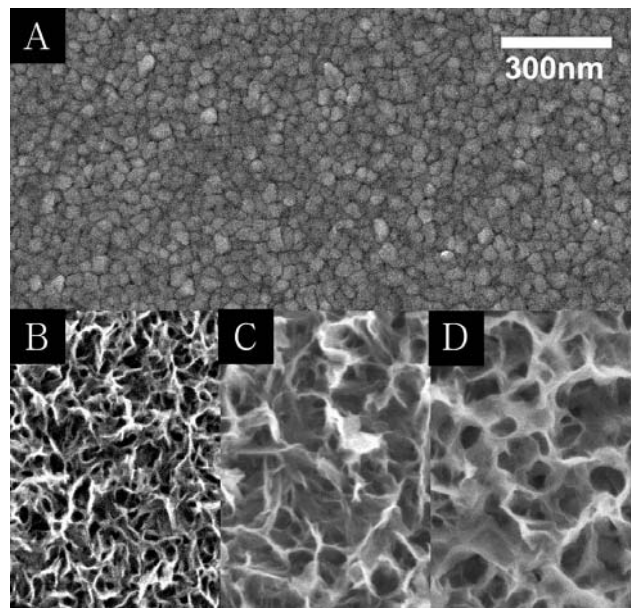
圖十四顯示，無論反應時間的多寡氧化物膜皆呈網狀結構。

	2hrs	6hrs	12hrs	18hrs	24hrs
網狀結構	是	是	是	是	是
網狀密度(相對)	密	密	疏	疏	疏

根據以上數據顯示，隨著反應時間增加，生成氧化物膜表面之網狀結構密度降低。

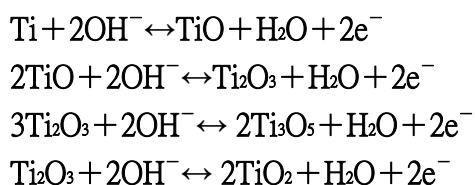


圖十五 80°C，2hrs，NaOH，不同反應濃度 (1M、2M、4M) 之 FE-SEM 橫截面圖

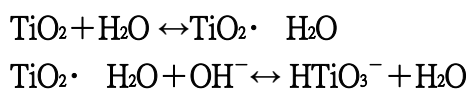


圖十六 80°C，2hrs，NaOH，不同反應濃度 (1M、2M、4M) 之 FE-SEM 表面圖 (A：Ti/Si B：1M C：2M D：4M)

由圖十五顯示，在相同條件、不同濃度下，實驗組相較於Ti/Si原始試片膜厚明顯增加，且截面結構改變，推斷有氧化物生成。相同時間，濃度越大者膜厚也越大，乃因NaOH溶液濃度增加反應傾向右方，且碰撞速率變大，反應速率也增加，故膜厚隨之增加。



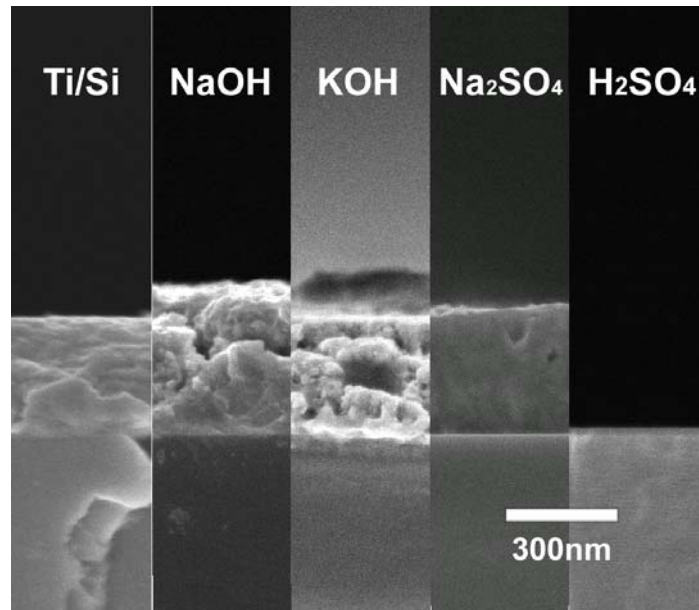
依據文獻記載，無水 TiO_2 在水溶液中與其部分脫水物 $\text{TiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (metatitamic acid)，皆有其熱力學穩定性，兩者處於一平衡狀態，強鹼濃度增大，反應向右，膜厚增加，直到呈鈍性。



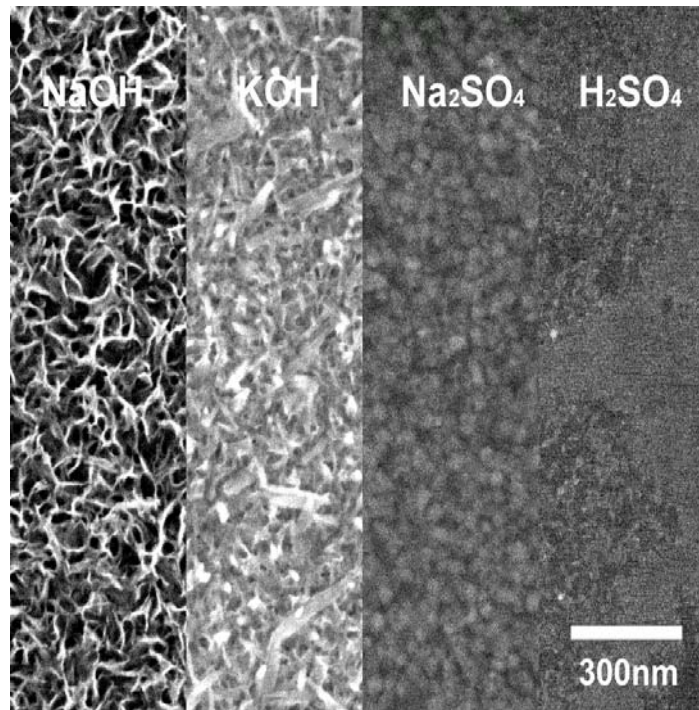
圖十六顯示，反應過後，無論反應濃度的大小氧化物膜皆呈網狀結構。

	1M	2M	4M
網狀結構	是	是	是
網狀密度(相對)	密	疏	更疏

根據以上數據顯示，隨著溶液濃度增加，生成氧化物膜表面之網狀結構密度降低。



圖十七 80°C，1M，2hrs，不同溶液種類(NaOH、KOH、Na₂SO₄、H₂SO₄)之 FE-SEM 橫截面圖。



圖十八 80°C，1M，2hrs，不同反應溶液(NaOH、KOH、Na₂SO₄、H₂SO₄)之 FE-SEM 表面圖

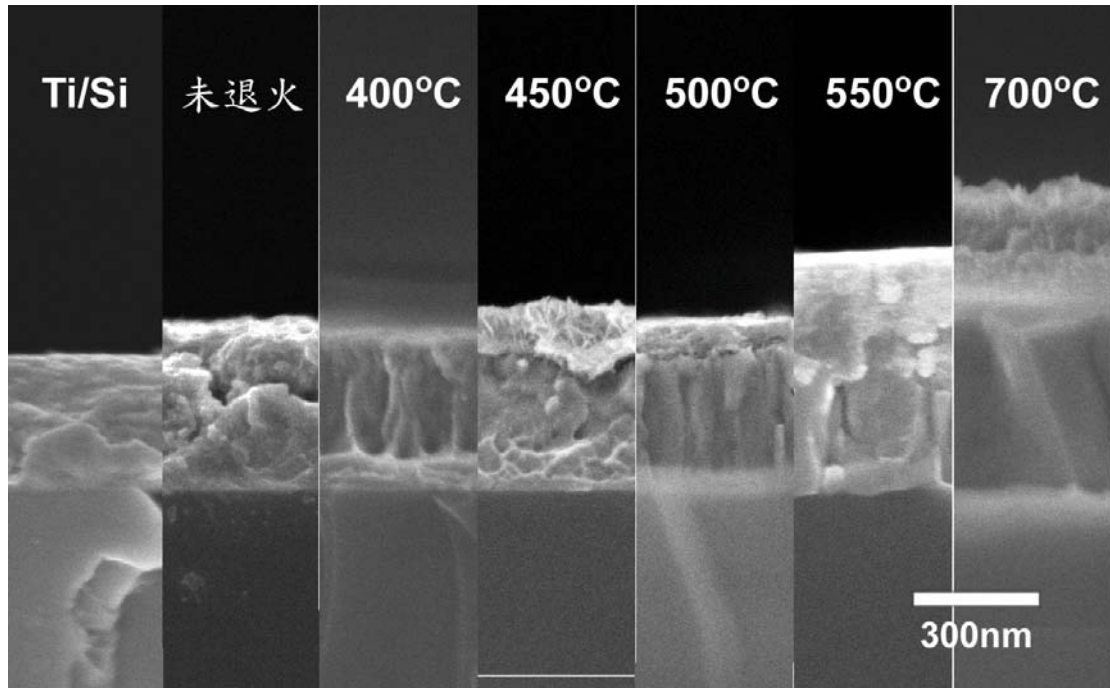
由圖十七顯示，相較於原 Ti/Si 試片，以 NaOH、KOH 為電解液的試片膜厚皆有明顯增厚的現象，且截面結構改變，推斷有氧化物生成；Na₂SO₄的膜厚與原始試片 Ti/Si 差不多，且無明顯分層，推測無氧化物生成；由 H₂SO₄的截面顯示，試片上不但沒有氧化物生成，原先在 Si 上的 Ti 膜消失了，推測 Ti 膜已被 H₂SO₄ 侵蝕殆盡。另由圖十八顯示，反應過後，僅 NaOH 為電解液的試片生成網狀膜。

以 KOH 溶液反應，生成氧化物膜並沒有形成網狀結構；利用 Na₂SO₄ 溶液反應，其表面與 Ti 表面圖(圖十之 A)相似，幾乎沒有發生反應，無生成氧化物；利用 H₂SO₄ 溶液反應，原

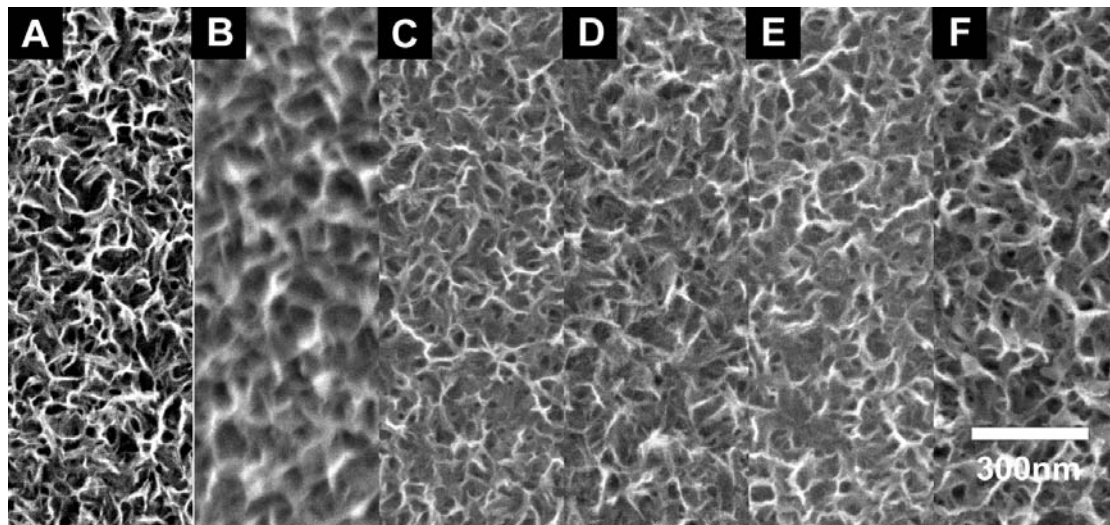
Ti 膜表面已被侵蝕，所見應為 Si 底材表面，無氧化物生成。

實驗完成後，由肉眼觀察各組試片表面，溶液為 NaOH 時，其表面為深色，隨著觀察角度不同，能看見不同顏色的反光，溶液為 KOH 時，其表面呈現淡褐色；溶液為 Na₂SO₄ 時，其表面與未反應之原始試片 Ti/Si 無異；溶液為 H₂SO₄ 時，其表面呈灰色。

綜合上述，推論水熱-化學電池法在鹼性溶液中有氧化物產生，其中以 NaOH 的效果最佳；在中性溶液中無法反應生成氧化物質；在酸性溶液中 Ti 膜被酸性溶液溶解、侵蝕，無生成物產生。



圖十九 80°C，1M，NaOH，2hrs，
不同溫度(400°C、450°C、500°C、550°C、700°C)進行真空燒結（退火）一小時
之 FE-SEM 橫截面圖



圖二十 80°C，1M，2hrs，
不同溫度 (400°C、450°C、500°C、550°C、700°C) 進行真空燒結（退火）一小時
之 FE-SEM 表面圖

(A：未退火 B：400°C C：450°C D：500°C E：550°C F：700°C)

由圖十九顯示，進行真空退火的溫度越高，其膜厚有逐漸增加之現象，且明顯分層。但
由圖二十，表面結構並沒有明顯改變。

二、XRD

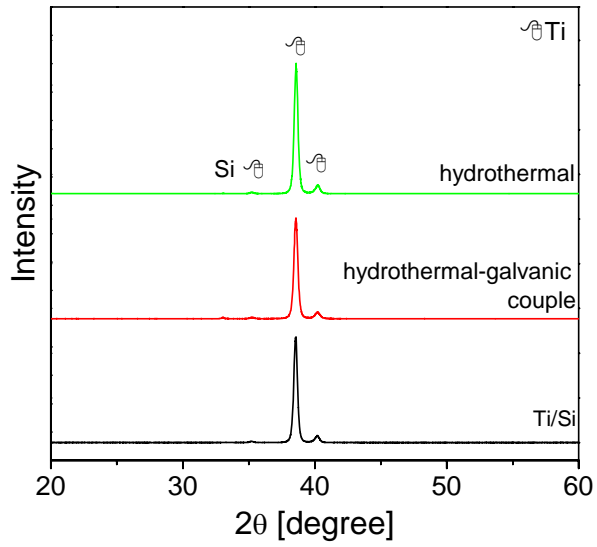


圖 (A) 水熱法和水熱-化學電池法

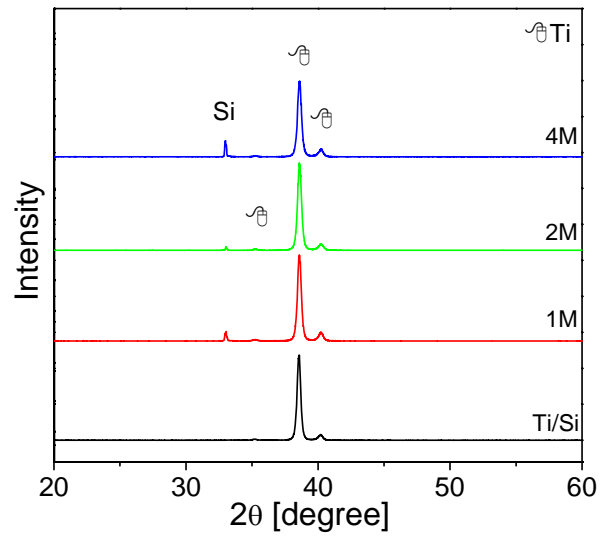


圖 (C) 不同濃度

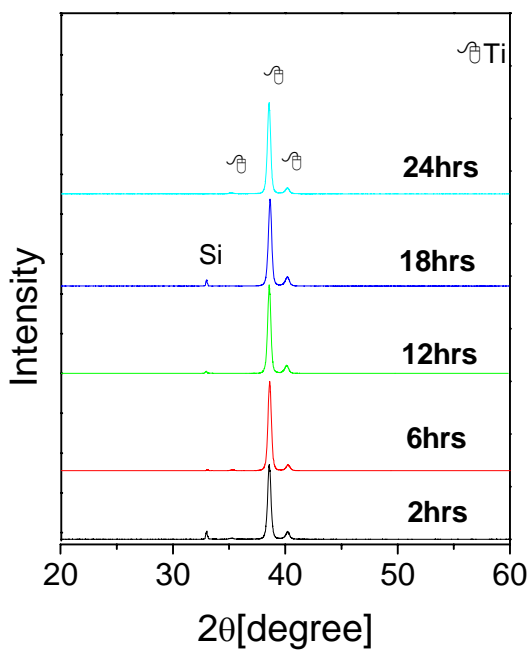


圖 (B) 不同時間

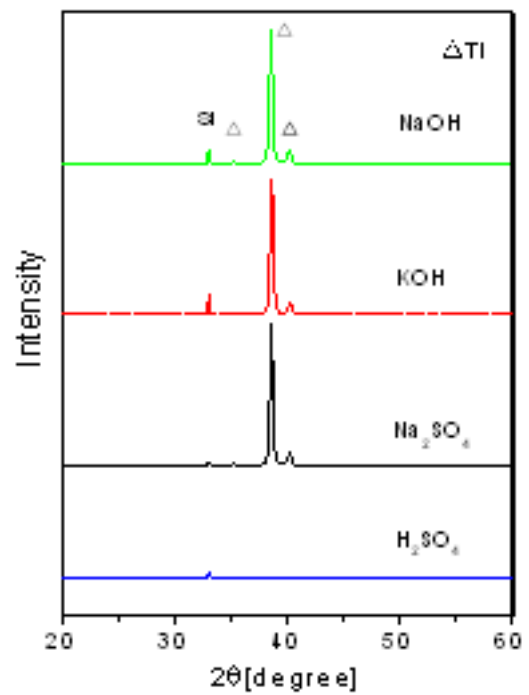


圖 (D) 不同溶液種類

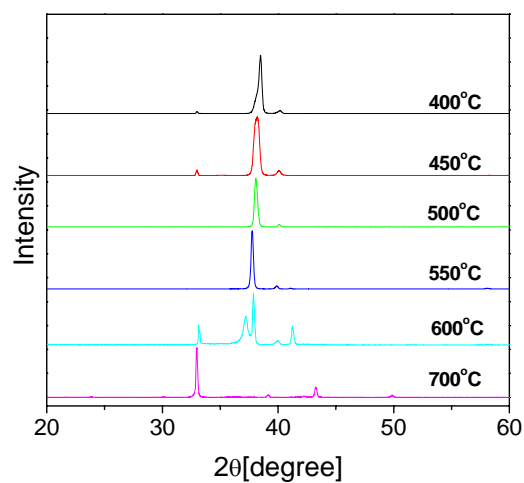


圖 (E) 不同溫度進行真空燒結 (退火) 一小時

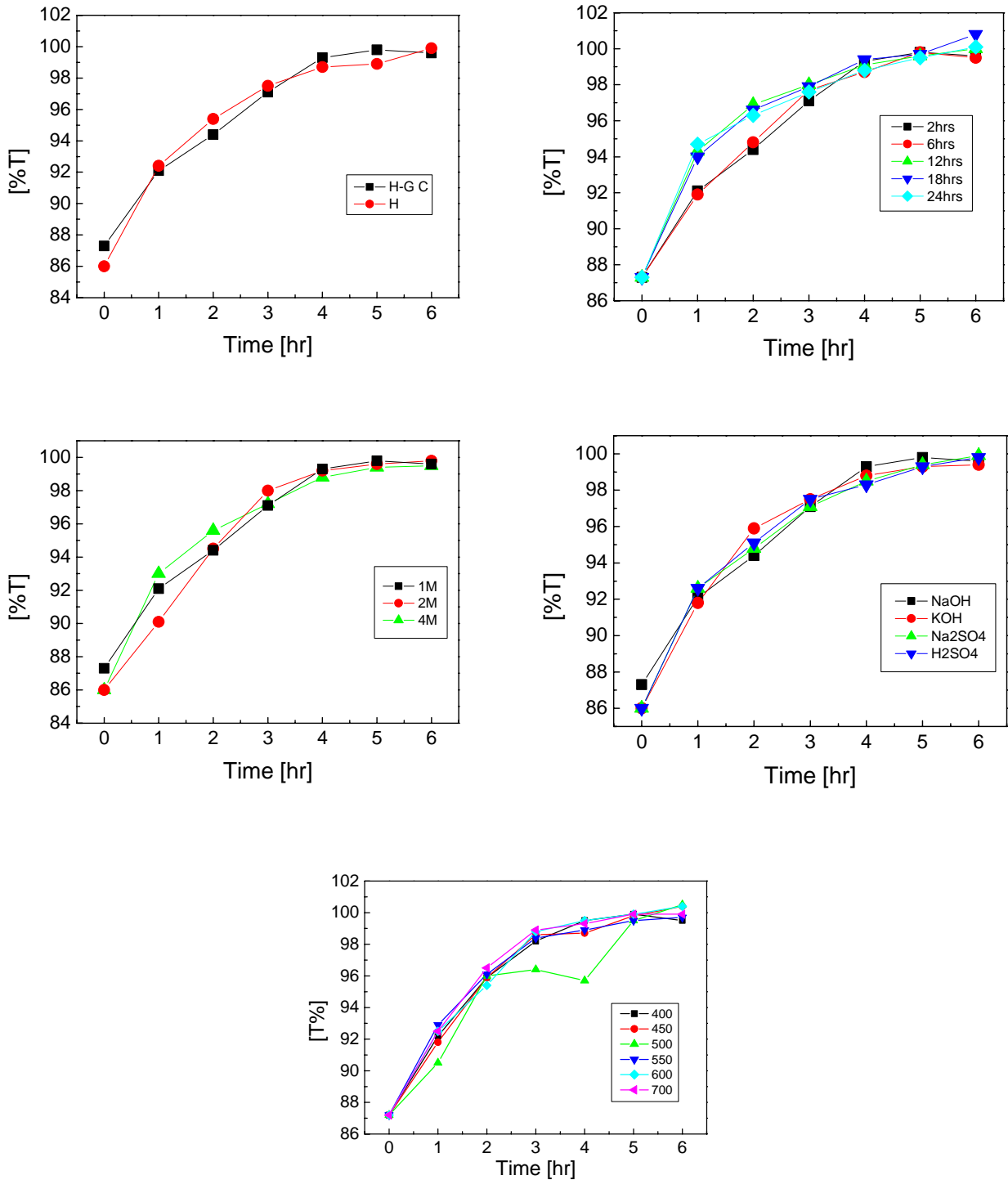
圖二十一 改變不同實驗參數之XRD圖，

由圖二十一，無論反應為水熱-化學電池法或低溫水熱法，橫截面形貌已與先前之未處理的Ti/Si 有異，但是經由XRD圖譜分析並未能如預期，可能是生成物過薄，或是為非晶相之產物而造成XRD偵測不到。

三、光觸媒表面效應—分解功能與親水功能測試

奈米表面效應是奈米材料相當重要的一個特性，當粒子達到奈米尺度時，其表面原子占所有原子的比例變高，導致粒子表面能量升高，因此奈米粒子具有較巨觀材料大的表面活性。實驗中，我們試圖應用電壓的監測，推測鈦金屬表面氧化物的生成，然後測試了奈米級二氧化鈦的分解亞甲基藍能力及超親水性，而我們的試片也有類似的效果。

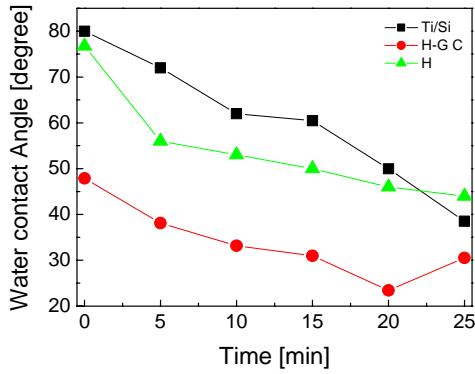
1. 光觸媒薄膜分解亞甲基藍實驗



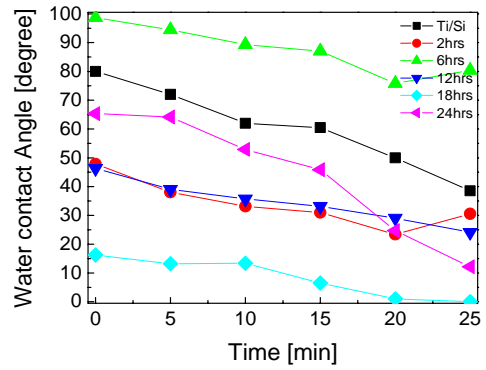
圖二十二 不同實驗參數之 UV 吸收圖

由圖二十二顯示，利用水熱-化學電池法製成之氧化物有分解亞甲基藍染料之效果。

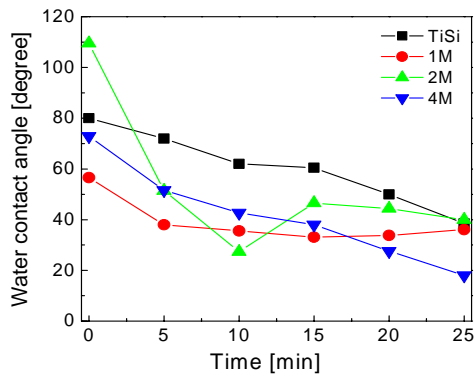
2.水接觸角



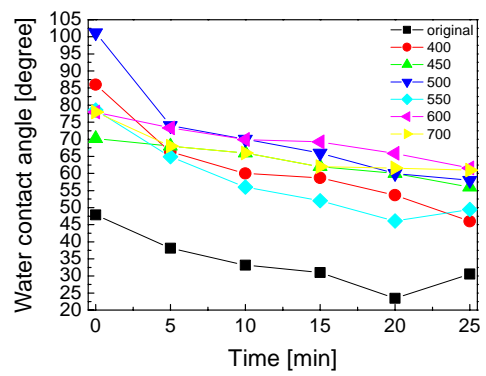
圖(A) 水熱法和水熱-化學電池法之水接觸角比較



圖(B) 不同時間之水接觸角比較



圖(C) 不同濃度之水接觸角比較



圖(D) 不同溶液種類之水接觸角比較

圖二十三 不同實驗參數之水接觸角角度變化圖

圖二十三(A)，可明顯看出經由水熱-化學電池法處理後試片的親水性較水熱法好。

圖二十三(B)，可看出隨著試片實驗時間的增加，水接觸角的效果也越來越好。2hrs、6hrs和12hrs沒有明顯差異，18hrs和24hrs的試片已具有超親水的性質，整體看來18hrs的效果最好。

圖二十三(C)，儘管2M試片的水接觸角最低，但其尚未照射紫外光前的水接觸角已接近10°。從趨勢來看，4M試片下降的角度最多。

圖二十三(D)，進行真空燒結(退火)一小時的親水性效果並沒有比未退火的好。

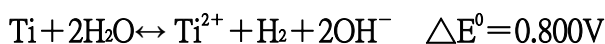
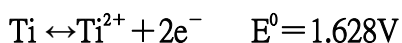
肆、結論與應用

一、以水熱-化學電池法製備奈米級光觸媒，實驗結果顯示具有一定的可行性，我們改良了傳統高溫水熱法，雖然只是一根導線，卻能讓鈦原子在電位差的驅動下，於表面逐步氧化，最終形成奈米級二氧化鈦粒子。我們改變電解液的種類、濃度，也改變反應時間，結果由FE-SEM橫截面圖及表面圖，我們清楚看到鈦的表面有明顯變化，膜厚增加、表面結構改變，雖然可能由於膜厚不足或為非晶相之產物造成XRD偵測不到，但由試片親水性測試與亞甲基藍吸光度測試，皆顯示試片的表面產物具有類似光觸媒的性質。

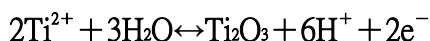
二、探討本次實驗未能如預期獲得膜厚足夠的二氧化鈦，可能的原因有二，這也將是我們未來設法改進實驗的方向。

1.鈦有多種價數的氧化物，其反應機制相當複雜，且在不同pH值、不同導電能力的溶液條件下，穩定存在的氧化物亦不同。

在鹼性溶液中，推測水熱-化學電池法製備二氧化鈦的起始反應為：



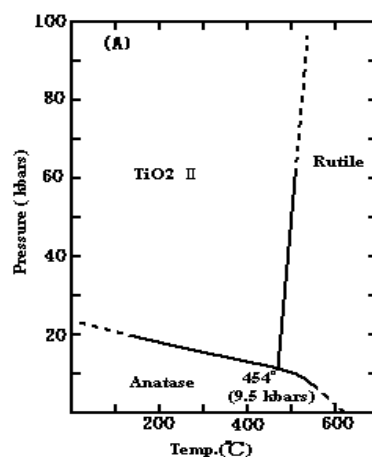
理論上，數種鈦的氧化物皆可能生成



2.試片表面條件無法形成結晶型態，或晶體不是我們所要的銳鈦礦相(anatase)。反應時的瞬間電位、溫度及鈦表面潔淨與否，都可能是影響晶體附著的因素。另外，生成的氫氣也可能造成表面極化的效應，阻礙結晶成型。

未來將選定更多種類電解液，以pH值為操縱變因，並以XRD、拉曼光譜監控可能產物。

三、由二氧化鈦結晶相圖（圖二十四）可知，在合成光觸媒薄膜或粉體時，必須達到400°C以上的高溫退火或煨燒，才能得到具光觸媒活性的銳鈦礦相二氧化鈦結晶。最近有研究指出，利用高壓法所合成的二氧化鈦薄膜，已能把二氧化鈦結晶溫度降低至150°C。若能再把結晶溫度降低，光觸媒方能與各種不同基材，例如塑膠、纖維等不耐熱材料相互結合，應用的範圍將更為廣泛。倘能利用水熱-化學電池法製備光觸媒薄膜，不僅溫度大大降低（100°C以下），且更節省能源。



圖二十四 二氧化鈦結晶相圖

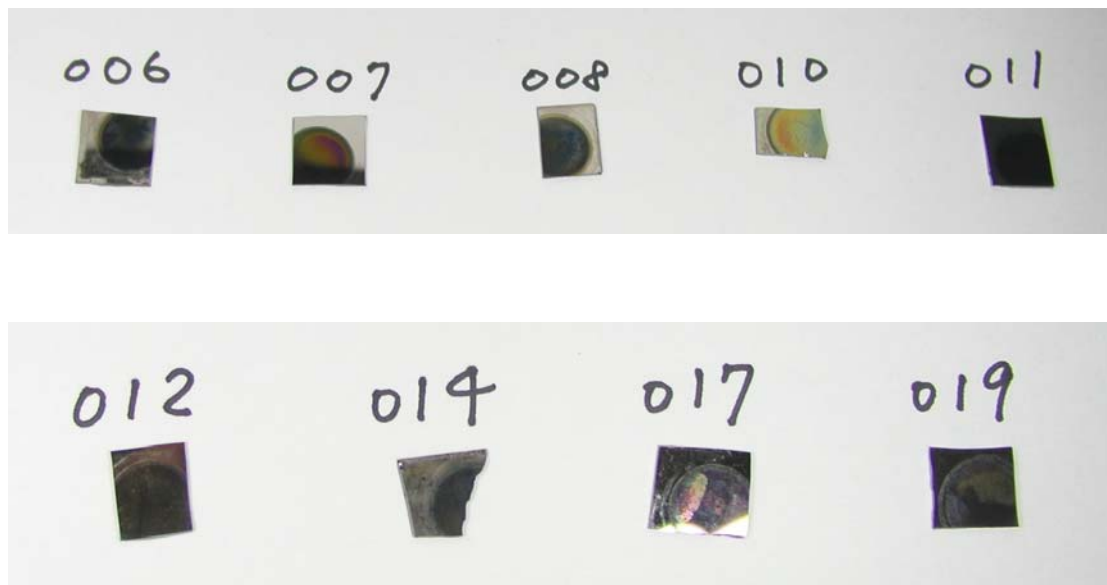
四、奈米材料的製備方法通常分為兩種，一種是由上而下（top down），是把一個巨觀的材料經外力作用，例如研磨方式，把它的尺寸由上而下減至奈米尺度範圍內；另外一種方式則是由下而上（bottom up），是以一種從小到大的方式產生奈米材料，例如化學反應生成等方法，把分子或原子狀態的物質，利用成核、結晶的途徑合成具有奈米尺度的材料。本研究就是嘗試利用電化學原理，在低溫水熱系統中，由下而上，試圖找到製備二氧化鈦薄膜的方法，提供一個節能環保的鍍膜方式，讓二氧化鈦光觸媒的合成與製備更為便捷。

伍、參考文獻

- [1] 汪建民 材料分析 三版 新竹 中國材料科學學會 11~44 頁、121~146 頁、659~670 頁 2004
- [2] 呂嘉竣 2006 以水熱法成長二氧化鈦奈米線之研究
- [3] 周宏邦 2004 濺鍍二氧化鈦與氮摻雜二氧化鈦薄膜之結構與光觸媒性質研究
- [4] 洪錕銘、凌銀霞、楊文都、蔡平賜 2004 應用乳膠沉澱技術製備奈米二氧化鈦光觸媒
- [5] 徐清彬 2003 二氧化鈦薄膜的性質和結構分析與其光觸媒行為
- [6] 陳益國 2003 二氧化鈦光觸媒奈米粉末之製備及其光催化效果之研究
- [7] 黃文魁 奈米級二氧化鈦的液相製備方法探討比較 技術論壇
http://www.ibuyplastic.com/tech_center/tech_paper/tech_detailcontent.phtml?id=264&IBP_SID=ef17768fb9549eb3cb646aef93bd002f
- [8] 掌軒 2003 以低溫燒結法製作二氧化鈦光觸媒薄膜的探討
- [9] 楊敏麒、楊天賜、徐上峰、陳文泰、翁明壽 2005 離子槍輔助電子束蒸鍍系統沉積 TiO_{2-x}C_x 薄膜之光觸媒性質 材料科學與工程 第37卷第3期 117~121頁
- [10] 鄧煥平 2007 以低溫水熱-化學電池法於鍍氮化鈳膜矽基材上製備鈳酸鋇膜之研究
- [11] Marcel Pourbaix Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions 213~222 頁
- [12] Wenjun Dong、Tierui Zhang、Joshua Epstein、Lisa Cooney、Hong Wang、Yanbin Li、Ying-Bing Jiang、Andrew Cogbill、Vijay Varadan、Z. Ryan Tian 2007 Multifunctional Nanowire Bioscaffolds on Titanium

陸、附錄

一、試片外觀



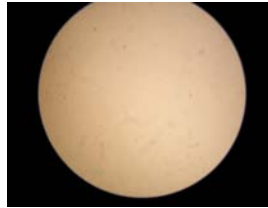
圖十八 試片外觀

表五 實驗條件參數表

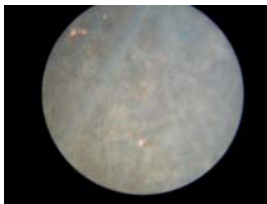
試片編號	006	007	008	010	011	012	014	017	019
溫度 °C	80	80	80	80	80	80	80	80	80
時間 hr	6	2	24	2	2	24	6	2	2
溶液種類	NaOH	NaOH	NaOH	NaOH	NaOH	NaOH	NaOH	NaOH	KOH
濃度 M	1	2	1	1	1	1	1	4	1
註				無導線		無導線	無導線		

二、光學顯微鏡(OM)

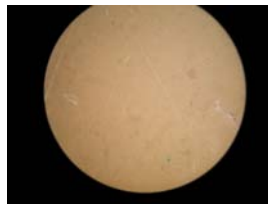
Ti/Si



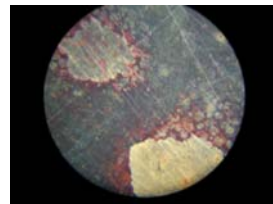
006



007



008



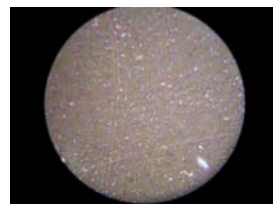
010



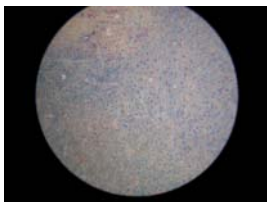
011



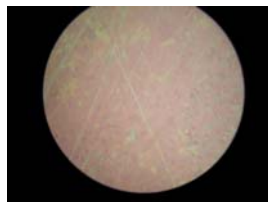
012



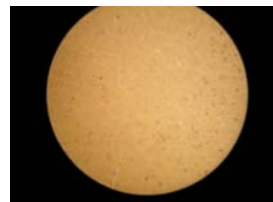
014



017



019



圖十九 光學顯微鏡顯像圖

評語

本研究以電化學法將氧化鈦鍍在 Pt 電極上，學生十分優秀，不過在研究上對於為什麼選擇電解法，以及產生鈦化物的鑑定都應有更進一步的確據與背景資料。