

2018 年臺灣國際科學展覽會 優勝作品專輯

作品編號	100012
參展科別	工程學
作品名稱	以陽極處理法探討二氧化鈦奈米管之最佳 製備參數及應用發展
得獎獎項	大會獎：四等獎

就讀學校 高雄市立高雄女子高級中學

指導教師 王俊豪、陳佳琪

作者姓名 林品汝

關鍵詞 二氧化鈦奈米管、陽極處理法、降解

作者簡介



我是林品汝，今年 16 歲，是一個抱著大大夢想的高雄小孩。從小就充滿好奇心，也自小學開始作研究至今，每每挑戰新題目皆覺得無比雀躍，非常喜歡待在實驗室裡消磨時光，喜歡做研究的孤獨、也喜歡跟同學好友團隊合作的氛圍。活潑外向，善於交朋友，對人生充滿熱情就是我的寫照。

摘要

在本實驗中，以穩流增壓陽極處理法生長二氧化鈦奈米管，找出最佳生長奈米管之電壓與電流，經退火形成的銳鈦礦相能有效進行降解。本方法最佳生長二氧化鈦奈米管參數及降解亞甲基藍之條件為：氟化銨 0.6 wt%、水量 2 mL 和兩小時的陽極處理反應時間。結果顯示，此參數下降解亞甲基藍在 60 min 內已超過 50%，甚至在 90 min 可達近 100%，降解的效果極佳，而實驗中的鈦片只有 20 x 20 mm² 大小，未來發展空間相當大。最後以奈米銀處理後在可見光下有良好的降解效果。本研究三大優點：(1)製作奈米管以穩流增壓陽極處理法能得到較佳的二氧化鈦奈米管，並能有效進行降解。(2)不需複雜的試劑或過程，符合綠色環保。(3)可進行表面光敏劑(奈米銀)的塗覆，在紫外線及可見光下均有更佳的降解效果。(4)屬於固態表面催化，操作簡單易回收且重覆使用性高。

Abstract

In this study, anodization process is used to obtain optimal electric voltage and current to produce titanium dioxide nanotubes in addition of obtaining the best anatase face after degradation by annealing temperature. Anodization process is also used to control the concentration, H₂O volume, and process time of electrolyte to produce optimal degradation of titanium dioxide nanotubes. The parameters of producing best nanotubes in the study are: 0.6wt% of electrolyte concentration, 2 mL of H₂O volume, and 2 hours of anodization process time. These parameters of the best result indicate methylene blue is degraded over 50 % within 60 minutes, nearly 100% within 90 minutes by the produced titanium sheets. Although the area of a titanium sheet is 20 X 20 mm², the effect of degradation is the best. In other words, the potential usage of titanium is great. After the study, the self-made degradation equipment is assembled to get best results. There are three advantages in the anodization process: (1) The nanotubes are made in room temperature with electricity supplied by the power chargers in addition the complex reagents or process are not required. This process is better for green environmental protection. (2) The degradation process is fast and effective by using UV light only. (3) The anodiazation process is considered as a solid surface catalysis, it is easy to operate and to reuse.

壹、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。常常在新聞中看到經濟發展與綠能環保衝突不斷，這些染料當中約會有 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來源。經查閱文獻後發現，處理染料廢水以使用光觸媒進行光催化處理法最佳，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，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、不同氟化銨重量、不同陽極處理時間，其生長的管長、管徑和表面積差異及降解亞甲基藍的最佳條件
- 四. 探討不同的 pH 值及溫度對亞甲基藍降解效率的影響
- 五. 探討在二氧化鈦奈米管上不同方法塗附銀之差異及塗附銀後對亞甲基藍降解效率的影響

參、研究藥品及器材

一、藥品

鈦片(Ti)、乙二醇、氟化銨、氮氣、丙酮、氫氟酸(HF)、亞甲基藍($C_{16}H_{18}ClN_3S$)、胭脂紅($C_{20}H_{11}N_2Na_2O_{10}S_3$)、鹽酸(HCl)、氫氧化鈉(NaOH)。

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(254nm)、電源供應器(最高可供應電壓至 60V)、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。

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 V(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，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 3.2eV，金紅石為 3.0eV。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。

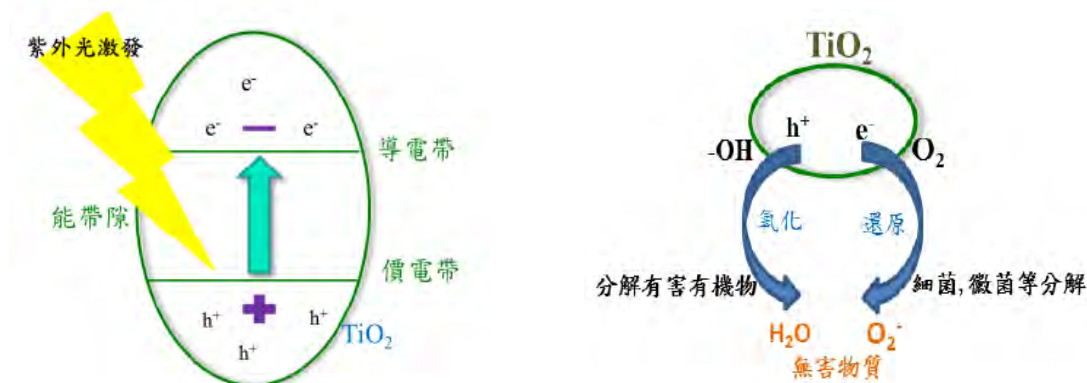


圖 1 光觸媒分解有機污染物之機制

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，有高深寬比即表面積大的特性，因此具有更好的光催化效果。

	結構	優點	缺點
水熱法	奈米線	<ol style="list-style-type: none"> 1. 無須高溫處理 2. 避免晶粒成長和雜質之困擾 	<ol style="list-style-type: none"> 1. 實驗需長時間操作進行 2. 密閉壓力 3. 奈米結構雜亂無序，操作過程複雜
化學氣象沉積法	奈米粒子	<ol style="list-style-type: none"> 1. 薄膜厚度均勻 2. 顆粒大小可以受實驗條件控制 	<ol style="list-style-type: none"> 1. 製成、設備複雜昂貴 2. 基板材質受限制
溶膠凝膠法	奈米線	<ol style="list-style-type: none"> 1. 尺寸較不受到限制 2. 可以有較大之表面積 3. 可以用溫度操控觸媒活性 	<ol style="list-style-type: none"> 1. 需高溫鍛燒定型 2. 有廢液造成環境汙染 3. 基板材質受限制
陽極處理法	奈米管	<ol style="list-style-type: none"> 1. 奈米管結構穩固，高度整齊排列，長寬深可由實驗參數自行控制 2. 操作過程簡單、成本低 3. 操作時間短、效率高 	<ol style="list-style-type: none"> 1. 為非結晶之奈米管 2. 須經高溫熱處理

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) 氟離子化學蝕刻兩部分。

陽極的二氧化鈦薄膜會局部溶解成 $[TiF_6]^{2-}$ ，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。

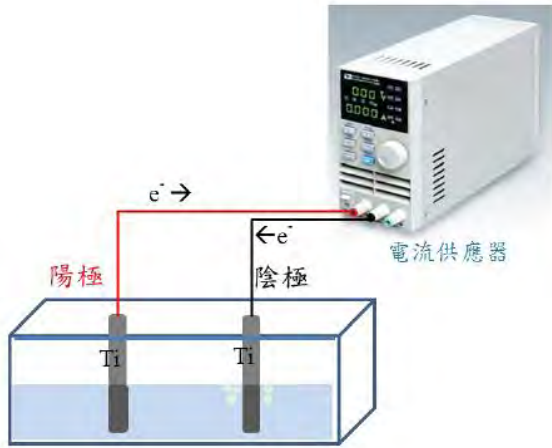


圖 2 陽極處理法示意圖

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
溶膠凝膠模版法	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 3 不同處理法的二氧化鈦奈米管參數

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,

最大吸收度的波長位置將會影響染料的顏色深淺變化, 波長位置愈大顏色越深, 波長位置愈小顏色越淺。

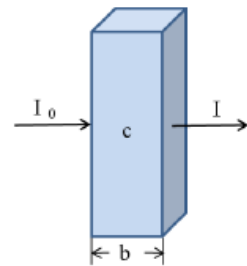
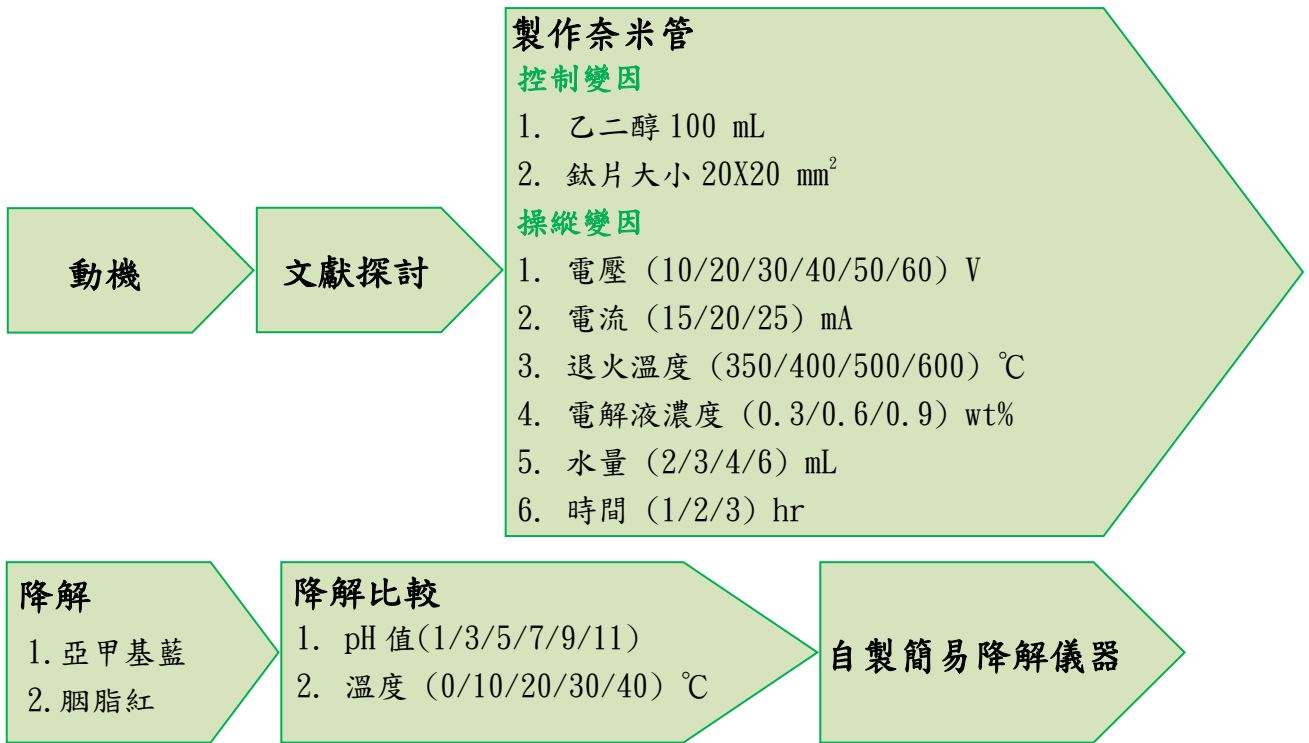


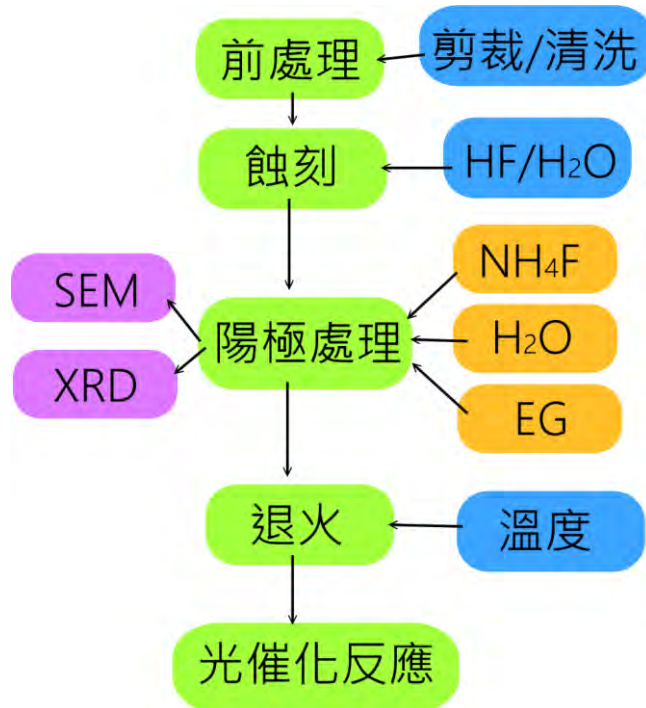
圖 4 比色法示意圖

肆、研究步驟及流程

一、流程圖：
(一)研究流程



(二)製作奈米管流程



伍、實驗結果與討論

實驗一、建立亞甲基藍及胭脂紅的檢量線

一、實驗步驟

1. 稱取適量的亞甲基藍，並加水調製濃度分別為 1、2、3...10ppm 的亞甲基藍標準液。
2. 並利用紫外光-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...10ppm，並製作胭脂紅標準液檢量線。

二、實驗結果

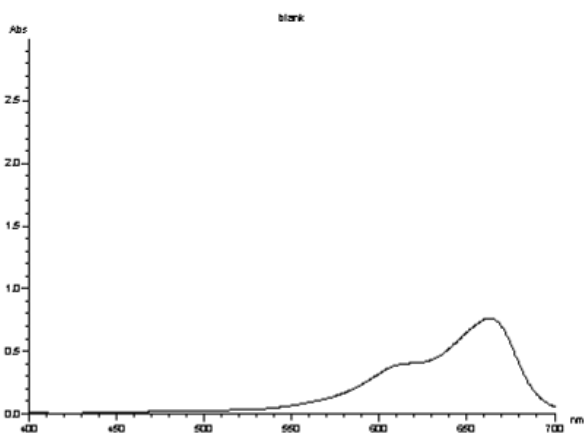


圖 5 亞甲基藍的紫外-可見光譜

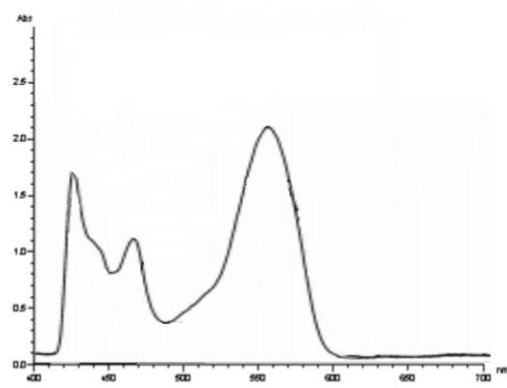


圖 6 胭脂紅的紫外-可見光譜

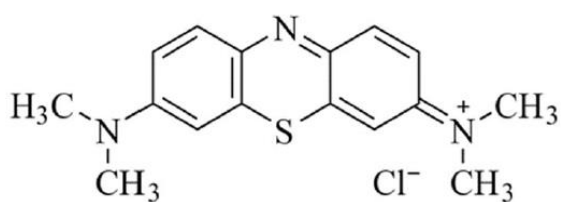


圖 7 亞甲基藍結構圖

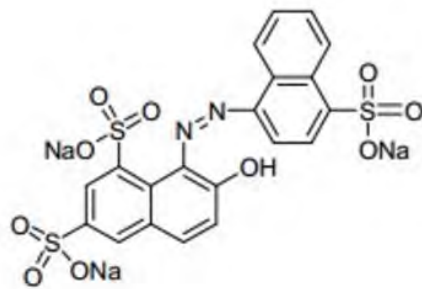


圖 8 胭脂紅結構圖

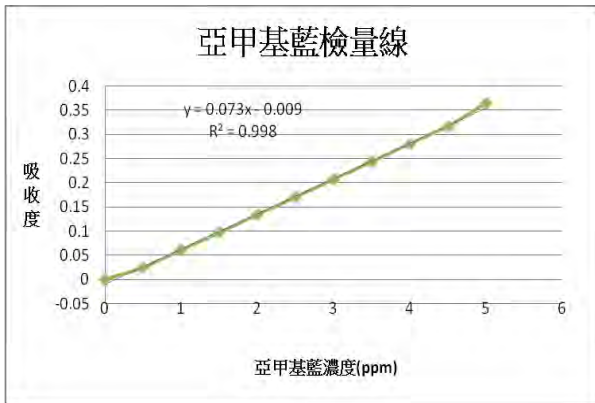


圖 9 亞甲基藍的檢量線(波長 663 nm)

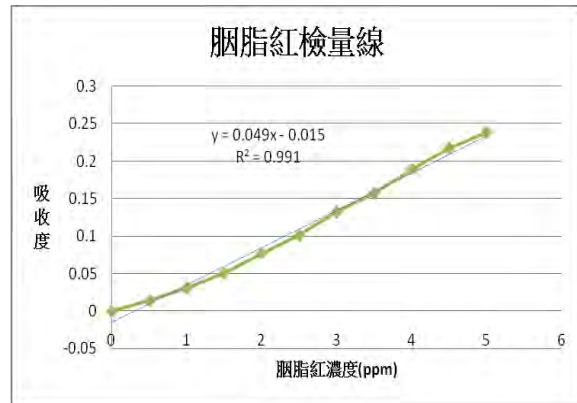


圖 10 胭脂紅的檢量線(波長 507 nm)

三、結果討論：

1. 由光譜可知，亞甲基藍的最大吸收峰波長為 663 nm，而胭脂紅的最大吸收峰波長為 507 nm。
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」=0.073*「亞甲基藍濃度 ppm」-0.015，決定係數為 0.998。
3. 在胭脂紅的檢量線中，其關係式為：「吸收度」=0.049*「胭脂紅濃度 ppm」-0.009，決定係數為 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. 將鈦片放置於 10% 的氫氟酸(HF)中約 30 秒將氧化部分蝕刻。
3. 處理後，再使用去離子水(DI)及丙酮($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$)沖洗殘存的水分，最後用氮氣(N_2)將其吹乾。
4. 以 100 mL 的乙二醇($\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$)加入若干毫克(視研究條件調整)之氟化銨(NH_4F)，將電解液配置成不同濃度，加入若干毫升(視研究條件調整)的水後一起置於加熱攪拌器上約 20 min 使溶液均勻。
5. 將處理過的鈦片放置陽極，並放入電解液中，負極則是使用未處理的鈦片，其中陽極與陰極之間隔約為 20 mm。
6. 開始調整電壓/電流通電，並開始計時(1/2/3)Hr 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. 拍攝 XRD 確認其結晶礦相。
9. 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 11 設定電壓/電流



圖 12 利用高溫爐進行退火



圖 13 陽極處理法裝置

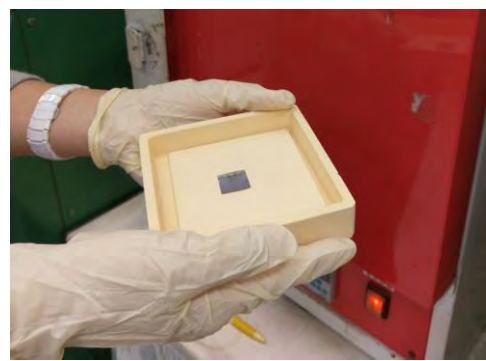


圖 14 完成退火的二氧化鈦奈米管

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

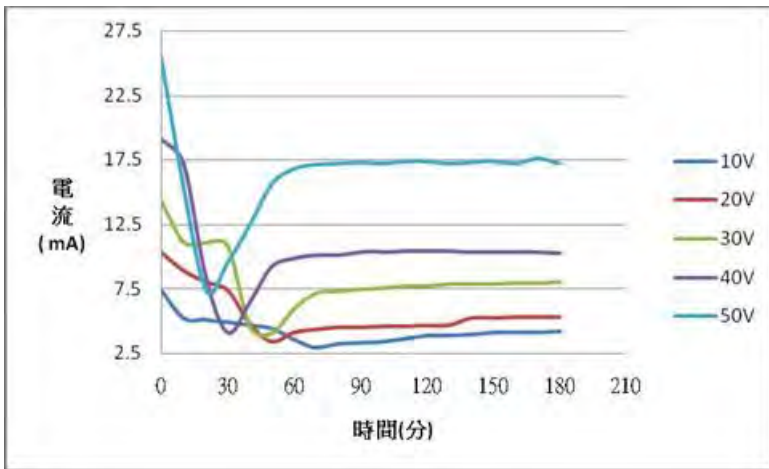


圖 15 在固定電壓下，其電流的變化情形

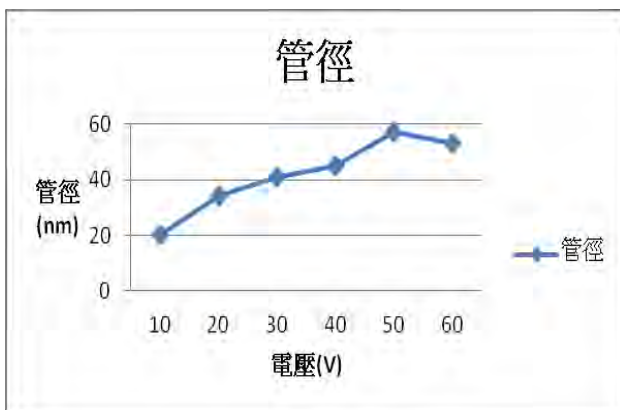


圖 16 在不同電壓下管徑生長情形

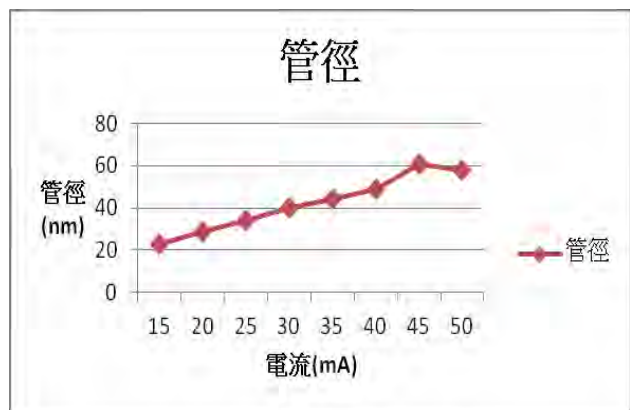


圖 17 在不同電流下管徑生長情形

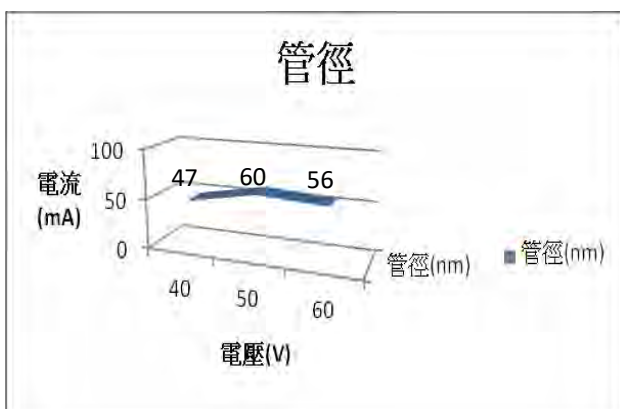


圖 18 穩定電流、調整電壓下管徑生長情形(圖上標示數字為管徑大小)

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 34 nm，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. 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，採用每兩秒向上調1V，保持電流大小，直到穩定後，電壓加到50 V。
5. 經過定電壓的實驗之後發現他的最佳生長電壓為 50 V，探求原因之後發現，影響生長快慢和結構穩定性之最大因素應為電流之穩定性。因此另外做了一組定電流的實驗進行比對，實驗後發現，在管徑的部分，定電流的確表現的較定電壓好，但是一旦電流超過 45 mA，便會因為電流過大而導致結構不完整，進而讓降解效率變差。
6. 因此綜合了兩個實驗，以調整電壓、穩定電流的方式進行生長奈米管之實驗。結果發現，此組管徑較其他兩者為大，降解效果也較佳，因此使用以穩定電流為主，逐步調整電壓至 50 V 來進行以下實驗。

實驗三、奈米管生長時不同供電方式對生長之鈦片降解效果比較

由實驗二之實驗結果顯示，和定電壓、定電流相較之下，用「調整電壓，穩定電流」的方式可以有效的讓奈米管之管徑來到最大，並有最佳的降解效果。本實驗實際用降解效果來比較，來了解不同電壓電流對於奈米管生長的影響。

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. 將鈦片放置於 10% 的氫氟酸(HF)中約 30 秒將氧化部分蝕刻。
3. 處理後，再使用去離子水(DI)及丙酮($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$)沖洗殘存的水分，最後用氮氣(N_2)將其吹乾。
4. 以 100 mL 的乙二醇($\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$)加入若干毫克(視研究條件調整)之氟化銨(NH_4F)，將電解液配置成不同濃度，加入若干毫升(視研究條件調整)的水後一起置於加熱攪拌器上約 20 min 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. 開始通電，以不同(視研究條件調整)方式，並計時 2 Hr 生長二氧化鈦奈米管。
7. 以去離子水沖洗，再用無水酒精清洗，最後使用氮氣將試片表面完全吹乾。
8. 進行照射紫外燈，降解亞甲基藍溶液(5 ppm)之實驗(30/60/90) min。

二、實驗結果比較

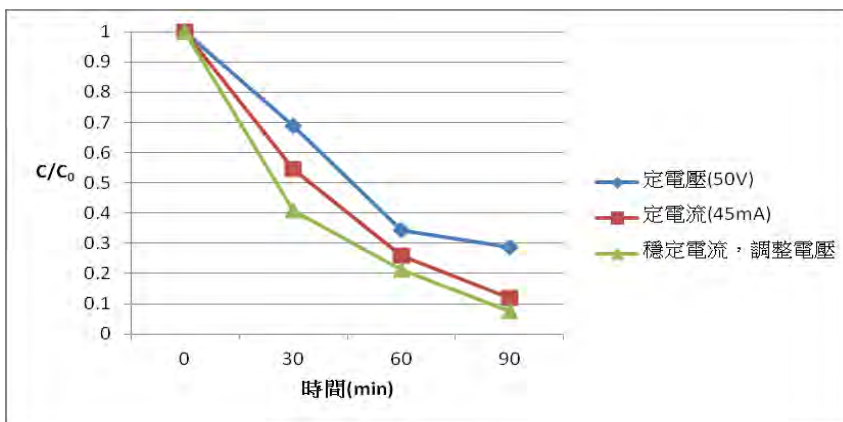


圖 19 固定電流製備之二氧化鈦奈米管降解結果

三、結果討論：

1. 由圖表中可以顯示，隨著電流的增加，降解效率也越來越好，但和逐步調整電壓相比，仍較為遜色。推論為奈米管生長過程仍須以一定強度之電壓進行供電，單單控制電流不足以達到此效果。因此此後之實驗皆以穩定電流，調整電壓至 50 V 的方式進行。
2. 折線圖中可以發現，使用穩定電流、調整電壓的方式，可以使它表面積增加，降解效果更進步，而到 90 min 的時候，因為尚須被分解的離子濃度下降，所以相對而言就表現差異不大。

實驗四、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，按得實驗二的步驟，施加固定電壓 50 V 來進行，處理溫度固定於室溫(25°C)。
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 12.5°C / 1 min 進行升溫，加熱至退火溫度後，持溫 1 Hr 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 / 400 / 500 / 600)°C 後，持溫 1 Hr 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。

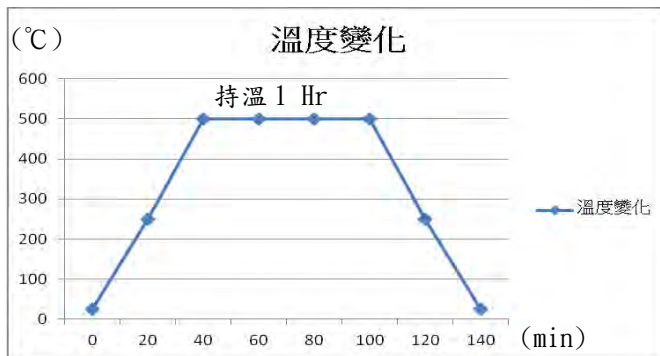


圖 20 三階段的退火處理溫度曲線圖

二、實驗結果

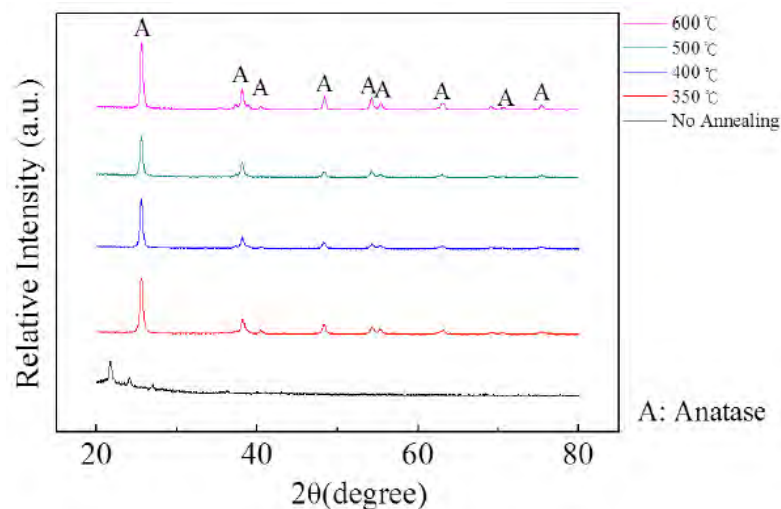


圖 21 不同退火溫度下的二氧化鈦奈米管試片的 XRD 分析圖

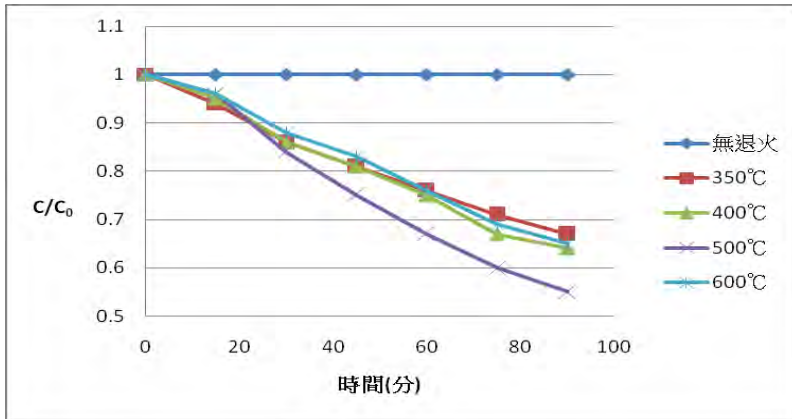


圖 22 不同退火溫度之下降解效果比較

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°C ~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。
3. 從上面降解效果圖中可以發現，退火溫度為 500°C 表現最佳，因為一旦溫度來到 600°C，原本具有最佳降解效果之銳鈦礦相便會逐漸轉變為金紅石礦相，降解效果大幅下降，因此控制退火溫度為 500°C 可使奈米管有結晶可進行光催化反應卻具最佳效果。因此，此後之實驗退火溫度皆控制為 500°C。

實驗五、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 min 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 /2 /3) Hr。
5. 加熱至退火溫度(500°C)。

二、實驗結果：

(一)SEM 圖-管徑及管長

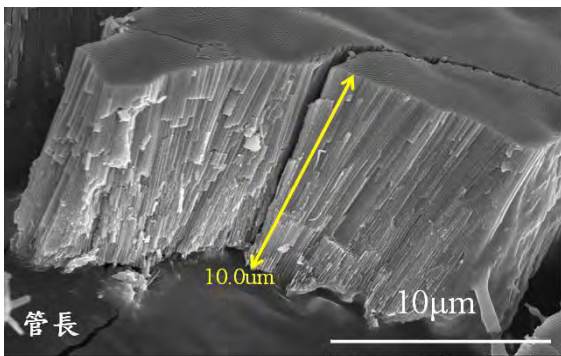


圖 23 鈦片上生長的二氧化鈦奈米管管長

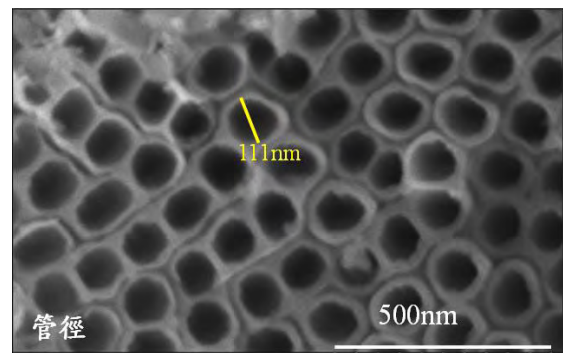


圖 24 鈦片上生長的二氧化鈦奈米管管徑

(二)二氧化鈦奈米管的管徑、管長及表面積關係

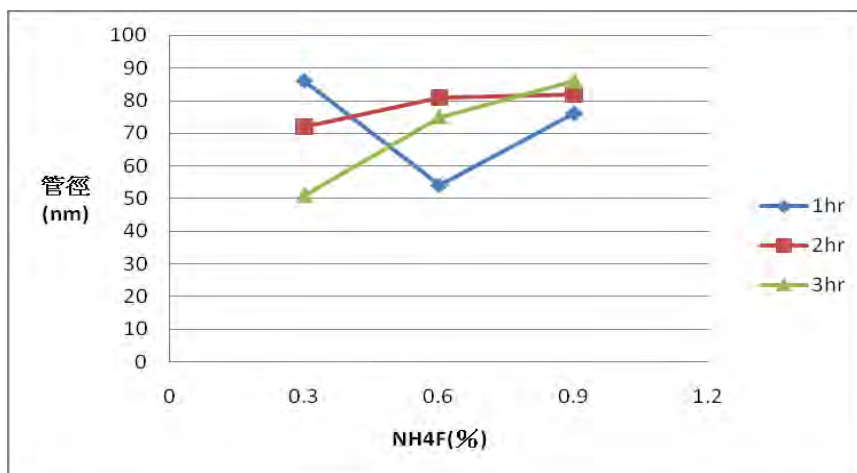


圖 25 二氧化鈦奈米管管徑在不同 NH_4F 濃度及不同處理時間下的差異

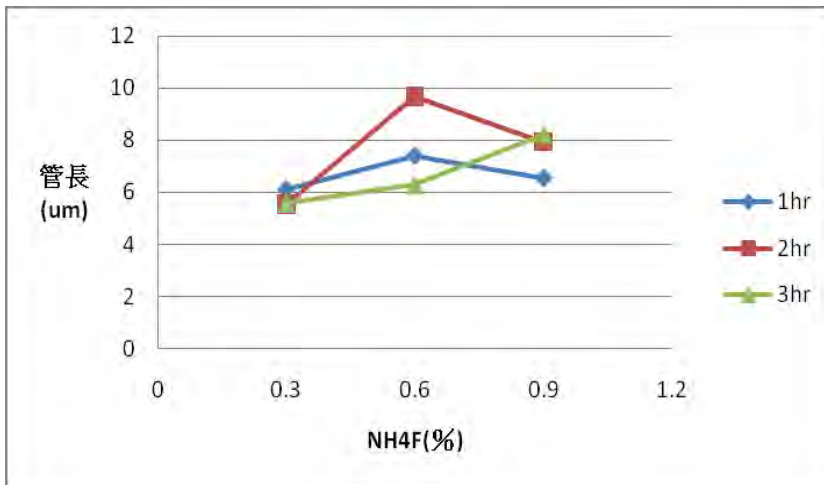


圖 26 二氧化鈦奈米管管長在不同 NH₄F 濃度及不同處理時間下的差異

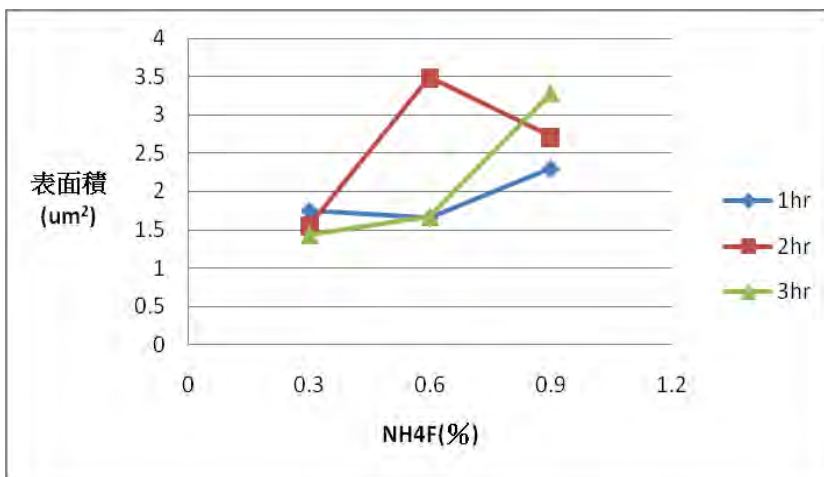


圖 27 二氧化鈦奈米管表面積在不同 NH₄F 濃度及不同處理時間下的差異

三、實驗討論

1. 在二氧化鈦奈米管管徑的生長以 3 Hr 間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的生長仍以 2 Hr 間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% 生長的平均值均大於 0.6% 及 0.3%，但是在 0.6% 實有最佳值。
3. 在二氧化鈦奈米管表面積的生長也是以 2 Hr 間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% 但是在 0.6% 實有最佳值。
4. 整體最佳的生長條件以 2 Hr 處理在 0.6% NH₄F 濃度得到最佳值。

實驗六、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 100 mL 的乙二醇(C₂H₄(OH)₂)。
2. 加入不同水量(2/3/4) mL。
3. 置於加熱攪拌器上約 20 min 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(1/2/3) Hr。
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

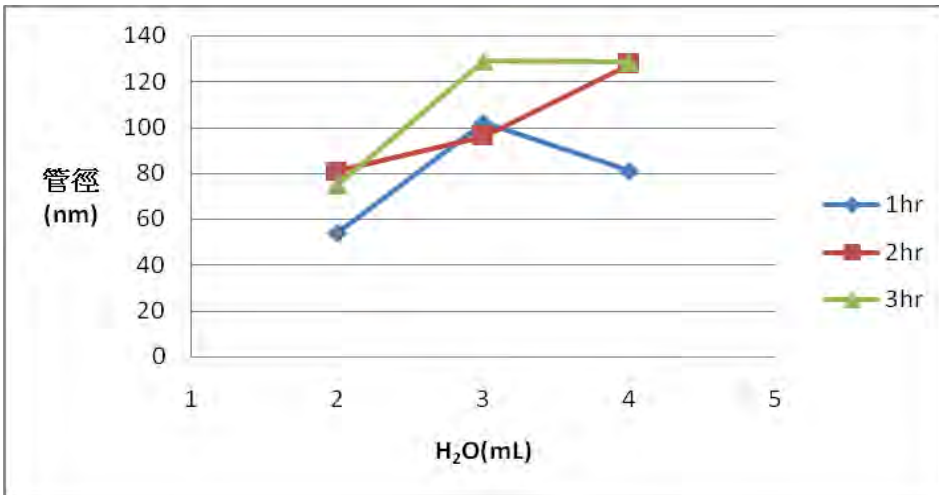


圖 28 二氧化鈦奈米管管徑在不同水量及不同處理時間下的差異

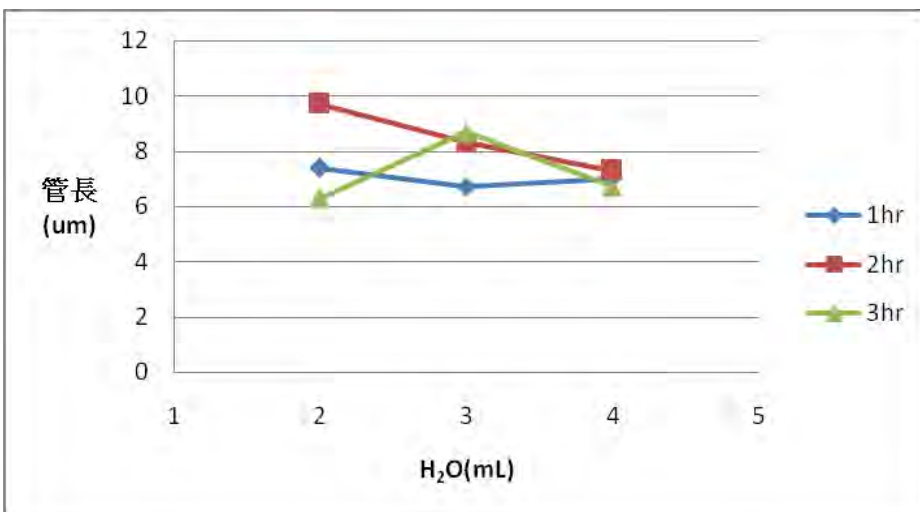


圖 29 二氧化鈦奈米管管長在不同水量及不同處理時間下的差異

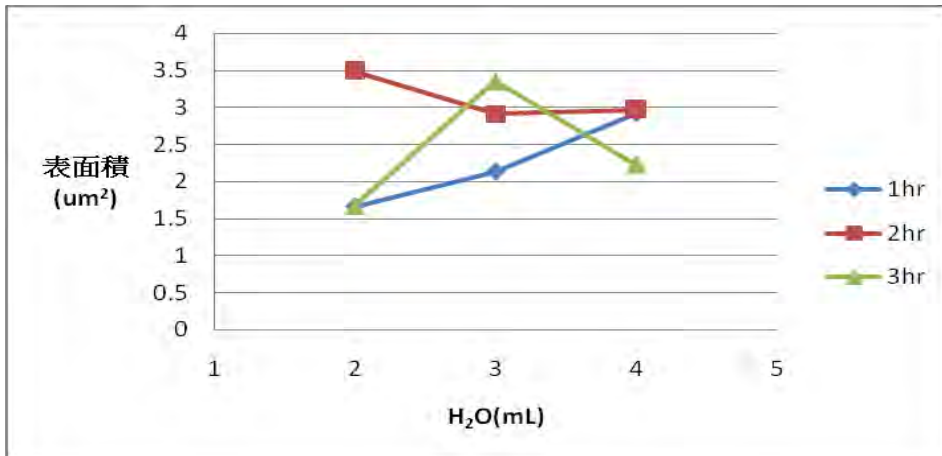


圖 30 二氧化鈦奈米管表面積在不同水量及不同處理時間下的差異

三、實驗討論

1. 在二氧化鈦奈米管管徑的生長以 3 Hr 間處理過程中的平均生長值最高。而水量以 4 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 Hr 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 Hr 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 4 mL 及 2 mL。
4. 整體最佳的生長條件以 2 Hr 處理能得到最佳值。

實驗七、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 Hr，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 min 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

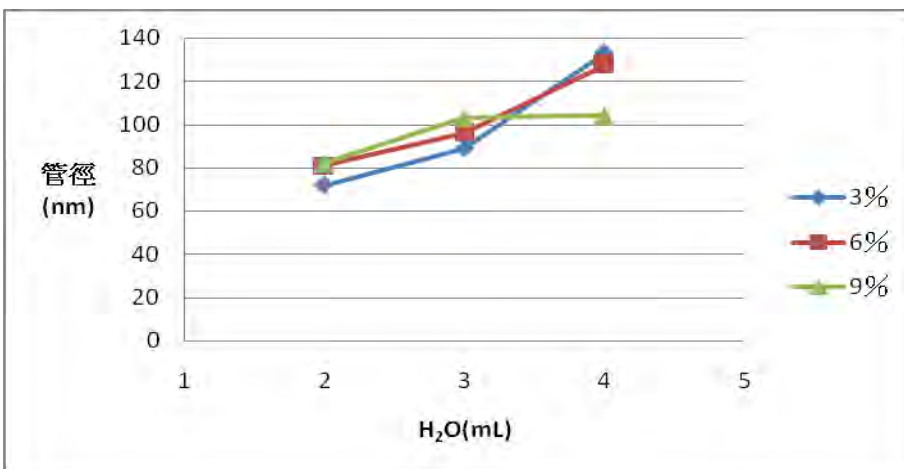


圖 31 二氧化鈦奈米管管徑在不同水量及不同 NH_4F 濃度的差異

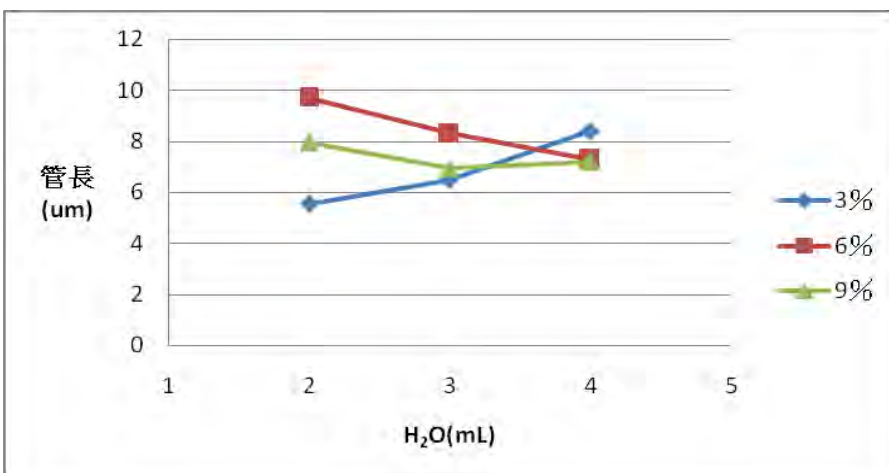


圖 32 二氧化鈦奈米管管長在不同水量及不同 NH_4F 濃度的差異

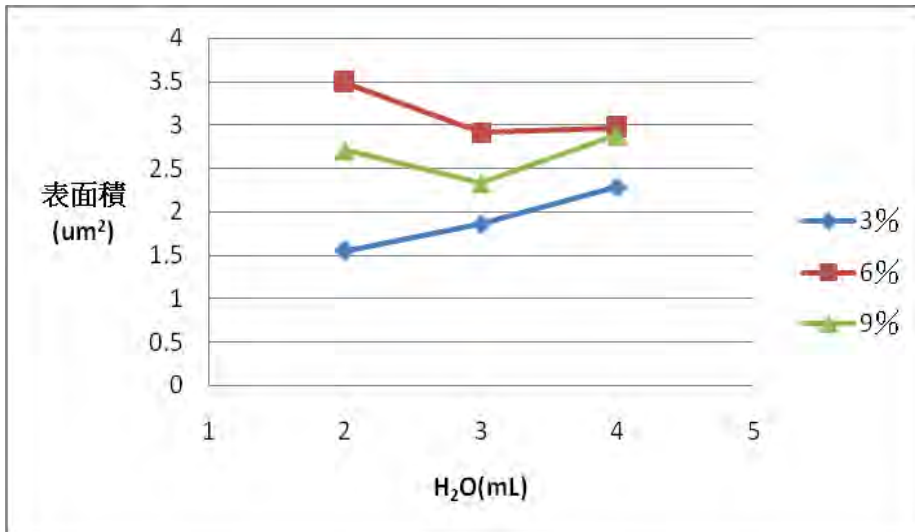


圖 33 二氧化鈦奈米管表面積在不同水量及不同 NH₄F 濃度的差異

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 Hr 處理下在 0.6% NH₄F 濃度得到最佳值生長值。
5. 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. 綜合以上實驗結果。所得到的生長二氧化鈦奈米管之參數為濃度 0.6wt%、水量 2 mL、處理時間 2 Hr。降解效果則仍需再研究(實驗七)。
7. 最後，扣除 0.3% NH₄F 濃度下，二氧化鈦奈米管的生長效果最不佳，因此，以下針對濃度 0.6%、0.9% 氟化銨(NH₄F)及水量 (2/4/6) mL 在最佳處理時間 2Hr 處理下，進行亞甲基藍與的胭脂紅降解。

實驗八、亞甲基藍及胭脂紅降解實驗

一、實驗步驟：

1. 以固定水量加入 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 Hr 進行陽極處理反應，生長二氧化鈦奈米管，並進行退火溫度 $500^{\circ}C$ 處理後，利用紫外燈管照射下，進行亞甲基藍降解。
4. 進行亞甲基藍降解，每 15 min 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，進行亞甲基藍降解(30/60/90) min 結果。
6. 以 NH_4F 0.9 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，進行胭脂紅降解(30/60/90) min 結果。

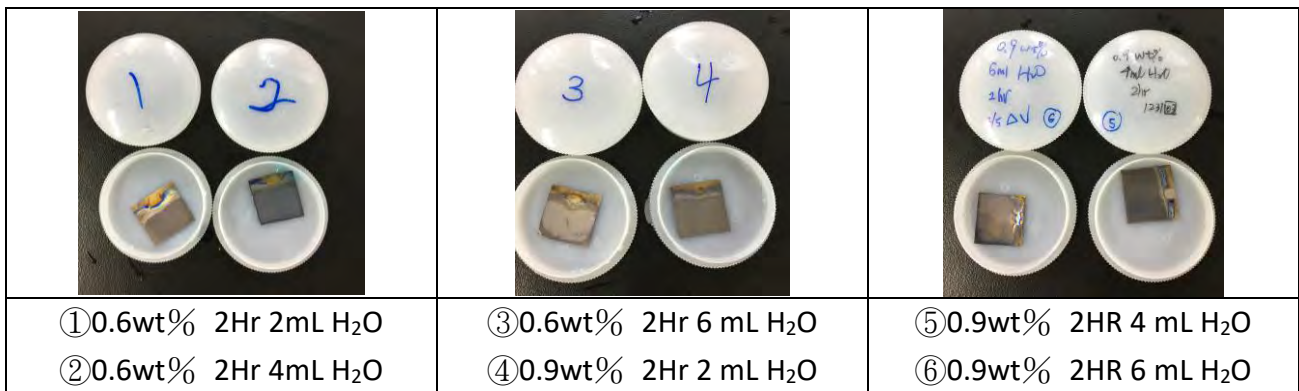


圖 34 不同條件下生成之二氧化鈦奈米管的鈦片

二、實驗結果：

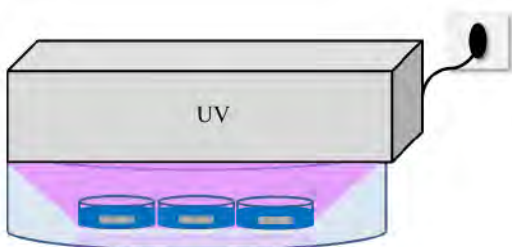


圖 35 亞甲基藍降解裝置圖

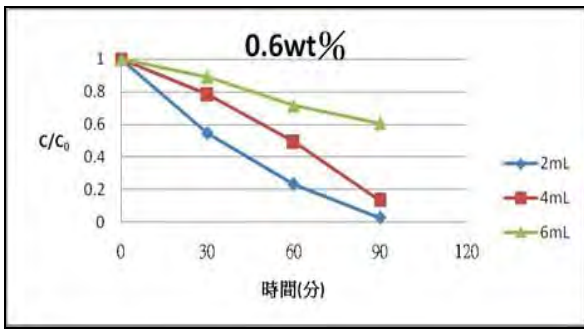


圖 36 亞甲基藍在 0.6wt%下降解結果

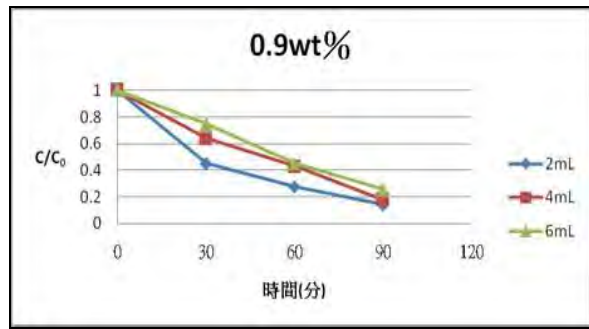


圖 37 亞甲基藍在 0.9wt%下降解結果

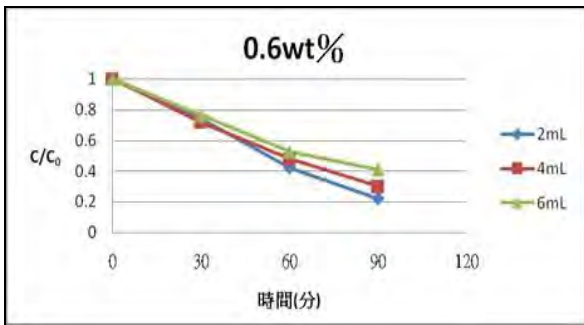


圖 38 胭脂紅在 0.6wt%下降解結果

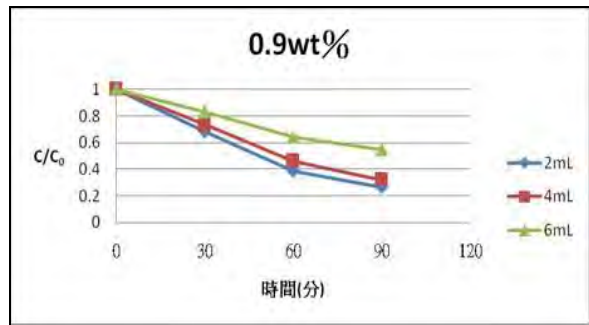


圖 39 胭脂紅在 0.9wt%下降解結果

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 min 約可以降解 45% 的亞甲基藍。由 XRD 圖可知，其銳鈦礦相的峰越明顯，但在 600 °C，其結構有產生改變，因此造成降解的效果下降。
2. 實驗結果發現，在亞甲基藍降解部分，降解效果：0.6%2 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 NH₄F 降解亞甲基藍效果較佳，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 0.6 wt%、0.9 wt% 的 NH₄F 降解亞甲基藍效果差異不大，而 0.6wt% 略佳，其中水量以 2 mL > 4 mL 及 6 mL。

四、降解效果比較

	研究一	研究二	本實驗
文獻來源	文獻五	文獻六	無
製作奈米管方式	水熱法	溶膠凝膠法	陽極處理法
亞甲基藍濃度(ppm)	1.5X10 ⁻⁶	10	5
所需時間(min)	90	720	90
降解百分比(%)	90	60	97

由其他文獻可以比較發現，使用本實驗之陽極處理法能夠快速有效降解亞甲基藍溶液，90min 內即可以降解近 100%，如使用其他的方法操作時間需要 8-10Hr 不等，較沒有辦法及時分解污染物達到快速潔淨的效果。

實驗九、探討不同的 pH 值之下，對於降解效率的影響

一、實驗步驟

在本實驗當中，用上述實驗之最佳生長二氧化鈦奈米管參數，以 5 ppm 的亞甲基藍濃度，分別調整亞甲基藍溶液至不同的 pH 值(1、3、5、7、9、11、13)，再照射紫外燈降解(30、60、90)min，來了解酸鹼度對降解效率之影響。

二、實驗結果

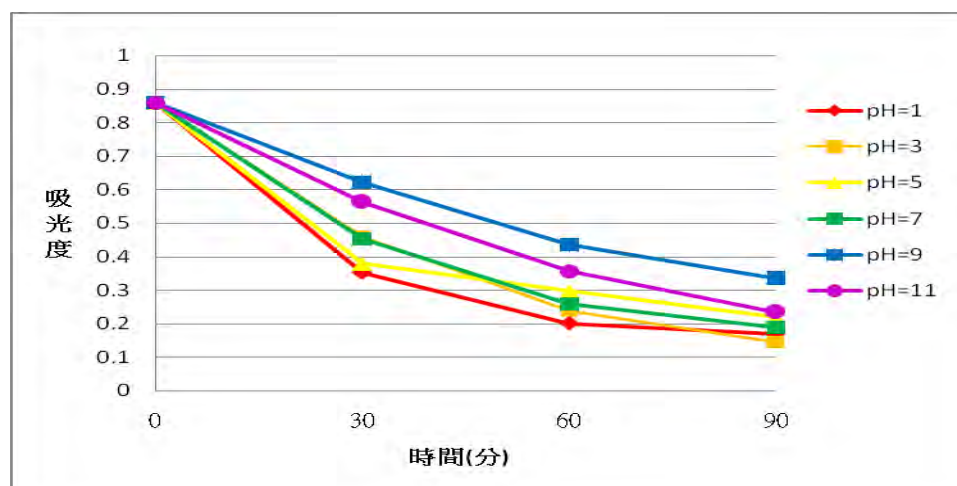


圖 40 酸鹼值及反應時間關係圖(pH 值/min)

三、實驗討論

1. 從研究結果中可以發現，酸性的降解效率明顯比鹼性還要來得高，酸性方面 pH=3 和 pH=1 表現差異不大，pH=3 略佳，因此在下一個實驗中使用 pH=3 來進行溫度對降解情形影響之比較。
2. 根據實驗結果推測，溶液呈酸性的降解效果較佳是因為亞甲基藍的結構中有氯離子 (Cl⁻)，因此較喜歡和氫離子結合，更容易被有效分解。當 pH 值來到 13 的時候，亞甲基藍正好到變色的臨界點，因此無法納入進行比較。

實驗十、探討不同的溫度之下，對於降解效率的影響

一、實驗步驟

在本實驗當中，用上述實驗之最佳生長二氧化鈦奈米管參數形成之鈦片來進行降解，使用不同的溫度(0、10、20、30、40)°C，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)min，來了解溫度對降解效率之影響。

二、實驗結果

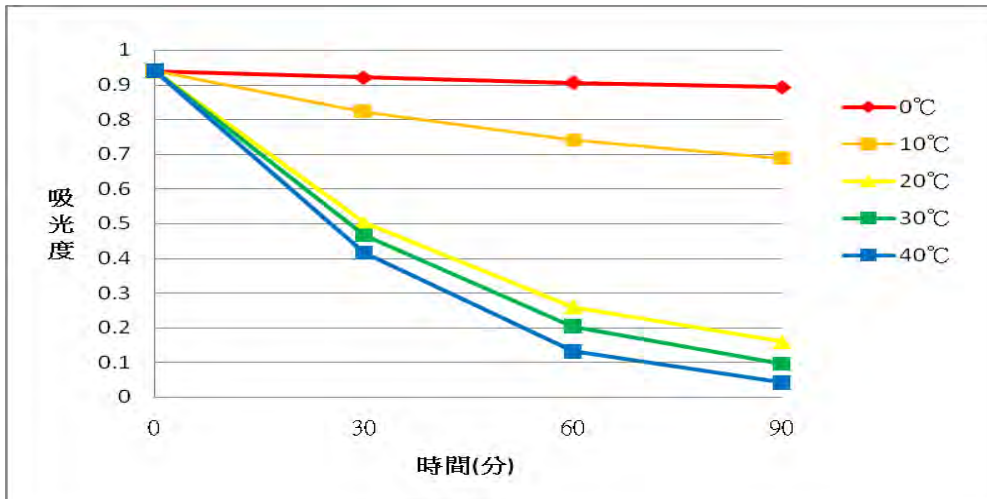


圖 41 溫度及反應時間關係圖(°C/min)

三、實驗討論

1. 研究結果顯示，溫度為 0°C 時幾乎沒有降解效果，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。
2. 另外，作者也想了解過酸或過鹼會不會破壞奈米管的結構，間接導致其降解效果變差，在作者詳細記錄重複之數據並進行比較後，發現無論是重量或降解效果上都沒有顯著差異，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。

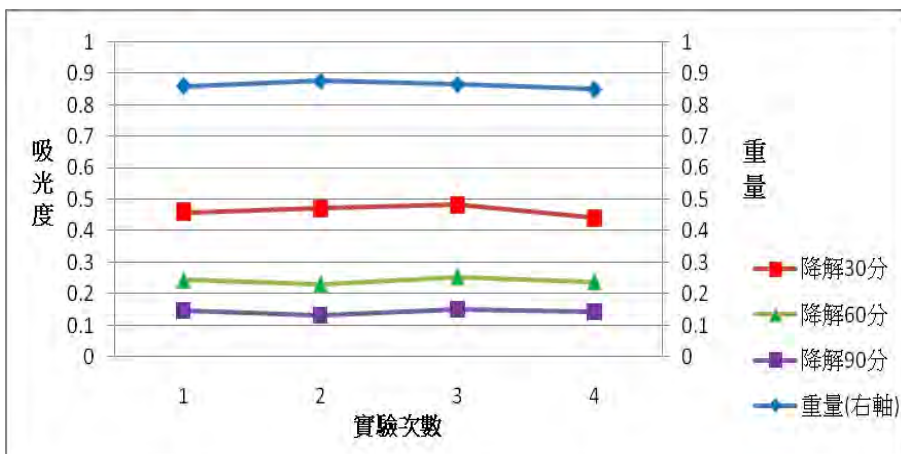


圖 42 重量、吸收度及反應時間關係圖(g/min)

實驗十一、自製簡易降解儀器降解亞甲基藍之效果

根據以上實驗數據，作者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 43 自製降解儀器全貌

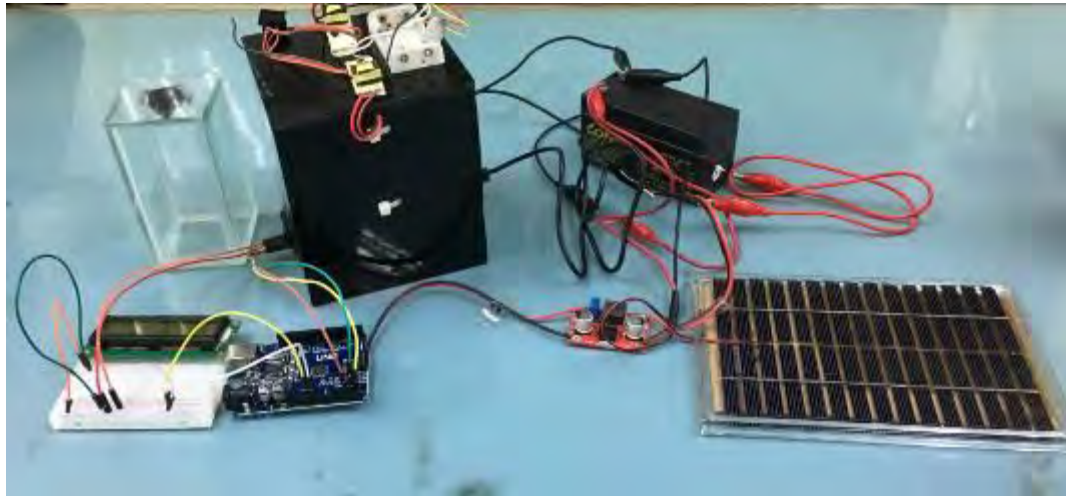


圖 44 設計草圖

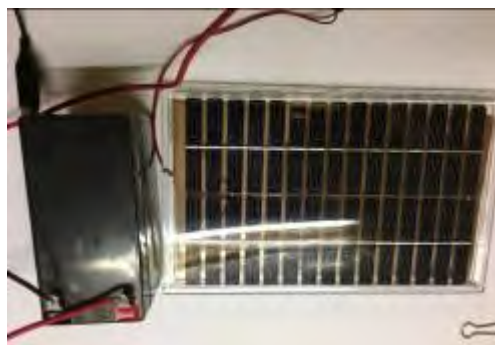


圖 45 蓄電設備

使用 12V 之太陽能板，再接上鉛蓄電池使其供電穩定



圖 46 裝置正上方貌 裝置側邊紫外燈電源供應(使用電池)

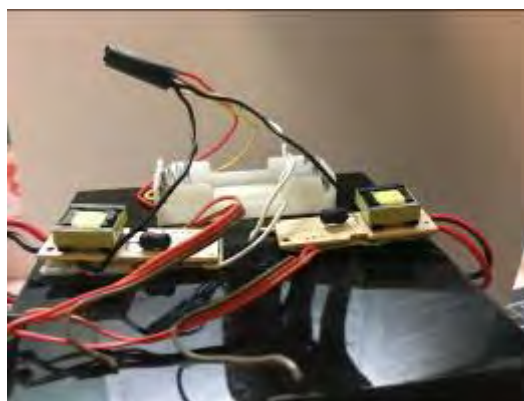


圖 47 裝置正上方貌 裝置側邊紫外燈電源供應(使用電池)



圖 48 上方之玻璃蓋，夾子可夾住鈦片並使其成直立狀，和紫外燈管平行，兩側皆可照射到紫外光



圖 49 裝置內部壓克力反應槽，可注入汙染物並照射紫外光進行降解



圖 50 裝於黑盒子內下側的 LED 燈本裝置是藉由光穿透度的改變換算成濃度的變化再進行記錄



圖 51 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 52 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 53 顯示面板



圖 54 儀器側面圖

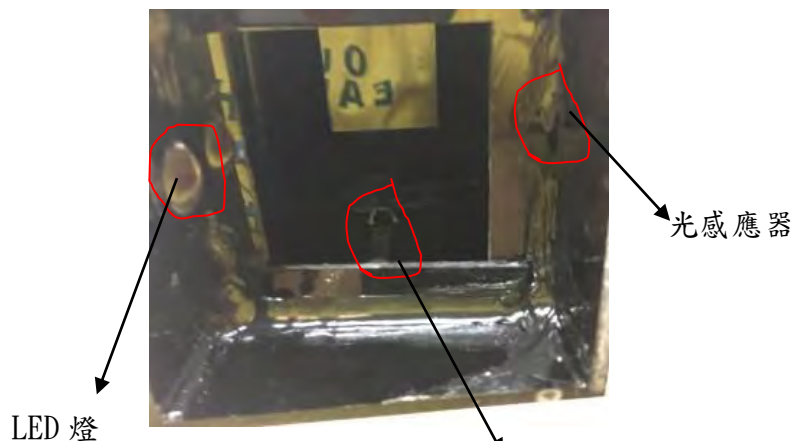


圖 55 儀器內部

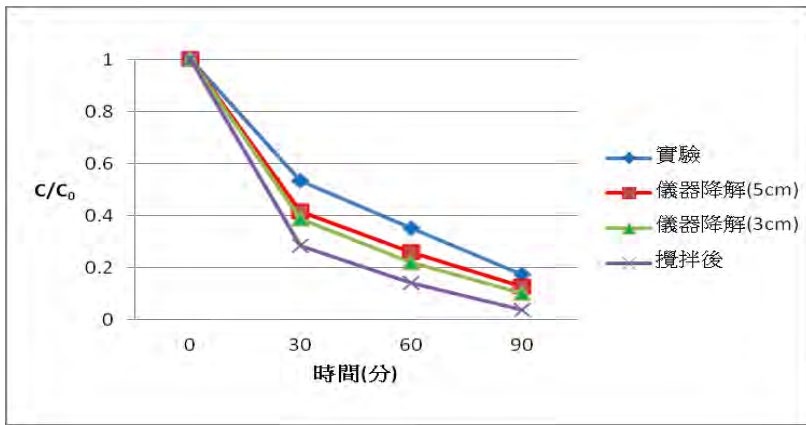


圖 56 實驗(無攪拌)、攪拌和儀器之降解效果比較

三、實驗討論：

1. 將本實驗中(0.6 wt% 2 mL 水)的二氧化鈦奈米管，放在太陽底下曝曬(11 時~13 時)兩 Hr 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，效果較實驗室裡來得差。
2. 為了改善太陽光的影響，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. 另外，也在降解的過程加入攪拌，增加鈦片與有機污染物分子的碰撞機會，因此效率更高。
4. 實驗結果發現，自製降解儀器在 30min 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。

實驗十二、探討在二氧化鈦奈米管上塗附銀離子之效果

在本實驗當中，為了使二氧化鈦在可見光照射下亦可以有效的分解污染物，因此嘗試在二氧化鈦奈米管之表面塗附銀離子並測試其效果。

一、實驗步驟

1. 經前述之實驗方式製作二氧化鈦奈米管，其參數為(電解液 0.6 wt%/ H₂O 2mL/ 2Hr)。
2. 配置 0.4M 之硝酸銀溶液(AgNO₃ (aq))50 mL。
3. 將二氧化鈦奈米管泡在硝酸銀溶液中 1 小時，並照射紫外光協助其塗附。
4. 將泡過和未泡硝酸銀溶液之鈦片放在紫外光之下分解亞甲基藍溶液 1 小時並比較結果。
5. 拍 XRD 及 SEM 比較其結晶和生長之差異。

二、實驗結果

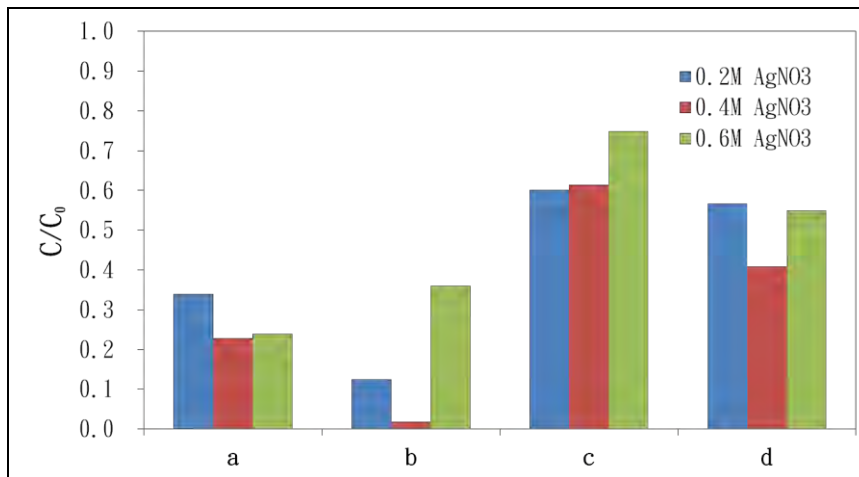


圖 57 不同濃度富銀後降解效果比較

- a. 未附銀/紫外光降解 b. 附銀/紫外光降解
c. 未附銀/可見光降解 d. 附銀/可見光降解

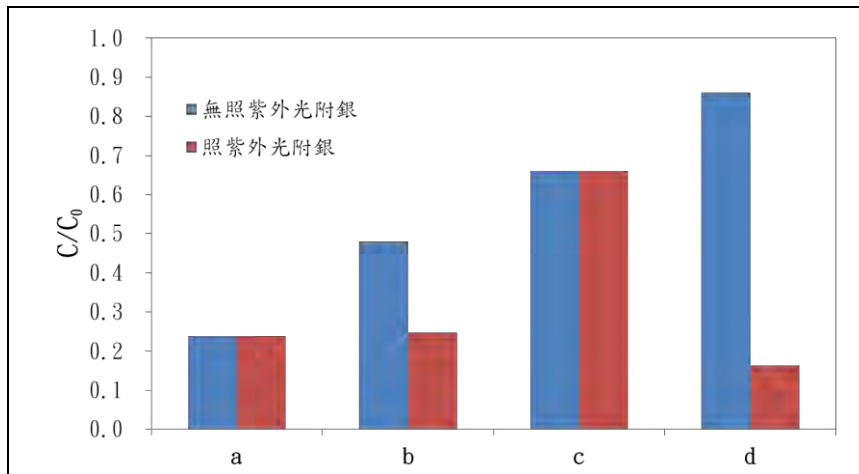


圖 58 有無照光附銀對降解效果比較

- a. 未附銀/紫外光降解 b. 附銀/紫外光降解
 c. 未附銀/可見光降解 d. 附銀/可見光降解

三、 實驗討論

1. 塗附銀之後降解效果皆較原本來得好。
2. 浸泡之硝酸銀溶液濃度越高，時間內附著之銀越多，如若附著的銀後度過厚，則會遮蔽下面的二氧化鈦奈米管使其無法有效的分解污染物，因此硝酸銀溶液濃度仍有一定之限制。
3. 附銀時有照射紫外光，其後降解效果會比直接浸泡要來得好。直接浸泡硝酸銀溶液之鈦片顏色較深，而其生長於表面之銀因尺度關係會遮住下面的二氧化鈦奈米管，降解效果較差。

實驗十三、探討在二氧化鈦奈米管上使用不同方法塗附銀離子之差異

本實驗使用了不同的兩種方式塗附銀離子，分別為無光浸泡和照射紫外光浸泡，另在做實驗的過程中作者發現間歇性的塗附銀效果似乎比持續還要來得好，亦另外拿出來特別說明。間歇性照光和連續性照光之比較

(一)實驗步驟

1. 經前述之實驗方式製作二氧化鈦奈米管，其參數為(電解液 0.6 wt%/ H₂O 2mL/ 2Hr)。
2. 配置 0.4M 硝酸銀溶液 50 mL，並將鈦片分別放入培養皿中塗附銀離子。其中一組連續照紫外光 80 分鐘；另一組則分(5/10/20/40/80)分鐘間歇性的照射紫外光。
3. 將塗附完銀離子之後的鈦片放在紫外光之下分解亞甲基藍溶液 1 小時並比較結果。

(二)實驗結果

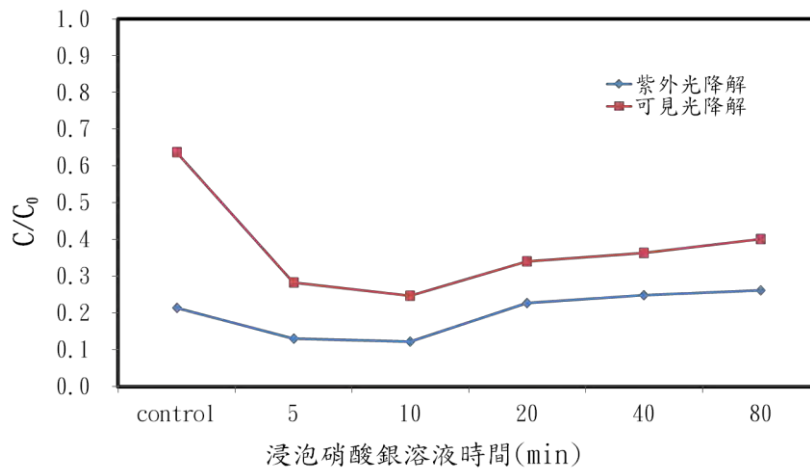


圖 59 不同之浸泡硝酸銀溶液時間對降解效果比較

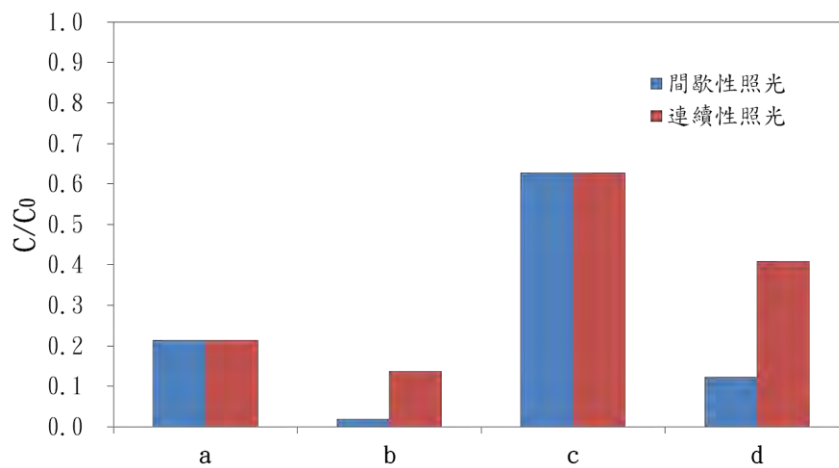


圖 60 附銀時照光狀況對降解效果比較

- a. 未附銀/紫外光降解 b. 附銀/紫外光降解
c. 未附銀/可見光降解 d. 附銀/可見光降解

(三)實驗討論

1. 二氧化鈦奈米管之浸泡硝酸銀溶液時間以 10 分鐘為最佳。而附銀之後的紫外光和可見光降解皆較原本好，紫外光降解效果仍比可見光佳。
2. 以間歇性(每照光五分鐘停五分鐘)照紫外光附銀之降解效果較連續照光(60 分鐘)效果佳。

陸、結論

1. 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。
2. 實驗二、三，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，因此作者利用每兩秒向上調 1V，以穩定電流為主，電壓上調到 50V，以生成最佳的二氧化鈦奈米管。經與穩定電流之實驗比對降解效果後發現，雖然隨著電流的升高效果越好，卻不及調整電壓至 50V，穩定電流的做法，因此之後的實驗仍以調整電壓、穩定電流為主。
3. 實驗四，由 XRD 分析圖，當試片經 350°C ~600°C 退火處理後，作者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，作者發現在 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。
4. 實驗五~七，利用不同條件下的 NH₄F 濃度(0.3、0.6、0.9%)、水量(2、3、4mL)、陽極處理法的時間(1、2、3Hr)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 0.3%NH₄F 濃度下，其二氧化鈦奈米管的生長效果較不佳。而所研究出的二氧化鈦奈米最佳生長參數應為(濃度 0.6wt%、水量 2mL、處理時間 2Hr)。
5. 實驗八，由降解的圖可知，在 60min 內已經可以降解超過 50%，甚至在 90min 亞甲基藍 可以降解接近 100%，而作者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。
6. 實驗九，酸性的降解效率明顯比鹼性還要來得好 pH=3 是最佳之 pH 值。
7. 實驗十，從圖中可以看到，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，作者更詳列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、酸鹼度的有機污染物中，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。
8. 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。
9. 實驗十一，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。
10. 有塗附銀離子在表面之二氧化鈦奈米管在紫外光或可見光下降解效果皆較原本好很多，尤其是可見光。而在附銀的方法上，若能夠在浸泡硝酸銀溶液過程中照射紫外光協助其附著則降解效果效果將顯著許多；浸泡硝酸銀溶液之時間也應以 5-10 分鐘為佳，浸泡過久降解效率反而持平。特別的是，附銀過程中，一樣照光時間之下，間歇性照光附銀之降解效率遠較連續性佳。

柒、參考資料

1. 張至信(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. 路又瀧(2015)。《陽極處理二氧化鈦奈米管應用於高靈敏度高半胱胺酸感測器之研究》。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模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/可見光分解水之效應》。國立交通大學研究所論文。新竹市。
5. 王柔勻、陳慶芝(2009)。《江山鈦有人才出一以氮化鈦製備光觸媒》。國立台中女子高級中學。台中市。
6. 郭畊甫(2009)。《不同 TiO₂ 鍍膜系統對亞甲基藍光降解與親水性之影響》。私立大同大學研究所論文。台北市。
7. 邵冠鈞、鄭丞凱、蔡詠丞(2013)。《鈦鐵磁性複合材料去除有機物之探討》。國立臺南第一高級中學。台南市。
8. M. N. Subramaniam, P. S. Goh, N. Abdullah, W. J. Lau, B. C. Ng, A. F. Ismail(2017) "Adsorption and photocatalytic degradation of methylene blue using high surface area titanate nanotubes (TNT) synthesized via hydrothermal method."
9. Nannan Zhen, Yubin Tang, Wei Teng(2015) "Preparation of organic-phased TiO₂ nanotube array electrode with higher quantum efficiency and its catalytic degradation on Methylene blue."
10. Xinling Luan, Ying Wang (2014) "Preparation and photocatalytic activity of Ag/bamboo-type TiO₂ nanotube composite electrodes for methylene blue degradation."

【評語】 100012

作者完成了相當多的參數實驗，也有一定之發現，只是二氧化鈦奈米管之研發製造已相當成熟，所以後人的研究只要能集中一點有創意，就不錯了。