

行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

奈米一維陶瓷粉體水熱法合成與特性分析

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：NSC92-2622-E-002-010-CC3

執行期間：92年06月01日至93年05月31日

執行單位：國立臺灣大學化學工程學系暨研究所

計畫主持人：呂宗昕

報告類型：精簡報告

處理方式：本計畫為提升產業技術及人才培育研究計畫，不提供公開查詢

中 華 民 國 93 年 9 月 7 日

九十三年度 研究計畫—精簡報告

計畫名稱：奈米一維陶瓷粉體水熱合成與特性分析

計畫編號：NSC-92-2622-A002-010-CC3

執行期間：92/06-93/5/31

計畫主持人：呂宗昕 台大化工系教授

摘要

本研究利用水熱法，製備二氧化鈦奈米管粉體。於鹼性的環境之下，在高溫高壓的水熱環境中，改變 TiO_2 粉體粒徑時，發現當 TiO_2 粉體粒徑較小時，有利於奈米 TiO_2 管狀粉體的生成。經過改質的二氧化鈦粉體，由於經過水熱處理之後，於粉體表面會出現大量缺陷，因此在 UV-vis 吸收光譜當中，於可見光區域會產生微量的吸收。另外，當粉體形態由球狀改變為管狀時，其比表面積會有大幅的提昇，因此在光觸媒活性方面，經過水熱法改質的 TiO_2 奈米管狀粉體均具有較強的光觸媒活性。

計畫緣由與目的

日本 Fujishima 等人發現 TiO_2 在照射 UV 光後可分解水之後[1], 有關 TiO_2 之光觸媒特性便受到廣泛的研究[2-4]。 TiO_2 主要有兩種晶相，分別為銳鈦礦相（anatase）與金紅石相（rutile），其中以 anatase 的光觸媒效果較佳，故光觸媒的研究方面以 anatase 為主[5, 6]。 TiO_2 光觸媒具有光學活性佳、物理化學性質穩定、價格便宜以及容易製備等優點[7, 8]。 近年來因為奈米科技的發達，於過去的研究顯示奈米級 TiO_2 光觸媒具有相當優良的

光催化活性[9, 10]，經由粉體奈米化大大增加其表面積，並提升了光催化活性。

研究方法

本研究使用商用二氧化鈦粉體，以水熱法在鹼性的環境中加以改質。所得粉體以去離子水清洗數次後，經過濾乾燥便可獲得奈米管狀 TiO_2 粉體。特性分析使用 X 光繞射（XRD）來分析粉體的晶相，而所得到的 X 光繞射圖譜經 Debye-Scherrer's equation 計算可以得到粉體的平均晶粒大小。粉體的紫外光-可見光光譜由 UV-vis 光譜儀分析而得，其結果經過吸收度的計算可以得到粉體能隙大小。粉體的形態與一次粒子大小則由穿透式電子顯微鏡（TEM）觀察而得。粉體的比表面積則由 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 氮氣吸收法測得。二氧化鈦之光觸媒活性則經由亞甲基藍溶液降解反應而得，根據比爾定律可推得亞甲基藍溶液的濃度變化情形，進而比較得知光觸媒活性之優劣。

目前之研究成果

圖一為商用粉體於的鹼源下，於 150 下反應 12 小時所得之 XRD 結果。其中圖一(a)、(b)分別為未經過水熱以及經過水熱處理的 TiO_2 粉體。經由所得 XRD 結果發現，商用粉體在經過水熱處理之後，其粉體之 XRD 繞

射峰強度稍微變弱，表示經過水熱處理所得粉體之結晶性變差。

圖二為原粉體與經過水熱處理所得粉體之 UV-vis 結果，其中圖二(a)、(b)分別為未處理以及經過水熱處理之光觸媒粉體。發現三種粉體於經過水熱處理之後，對於可見光 400nm 波常以上的光源，其吸收度均有所提高。然而，觀察所得粉體之顏色可以發現，在經過水熱處理之後所得的粉體，其顏色均由原本的白色轉變為淡黃色，且其淡黃色的程度反應於 UV-vis 結果上。這可能是由於粉體在高溫高壓且強鹼的環境之下反應之後，所得粉體之結構上產生了缺陷所導致。在經過 band gap 的計算之後，發現 TiO₂ 粉體經水熱處理都發現能隙變小。

圖三為於鹼源下，經過水熱反應所得粉體之 TEM 結果。發現經過水熱處理之後，較大的 TiO₂ 粉體其形態除了表面稍有溶解之外其餘並無太大的改變，而較小的 TiO₂ 粉體在經過水熱反應後可獲得奈米管狀之 TiO₂ 粉體，但在這其中仍然有部份粉體未反應完全。

表一為粉體於處理前和處理後之 BET 結果，其中*號代表經過水熱處理之 sample。由此結果發現，所得粉體在經過水熱處理之後，其 BET 比表面積大小均有變大的趨勢。

圖四、五、六則為 A 與 B 兩種粉體經過水熱處理之後，對亞甲基藍之光催化活性的比較。發現經過水熱處理的 Powder B 粉體具有較強的光觸媒活性，在經過 20min 的照光之後便可將亞甲基藍完全分解，推測是因為比表面積較大導致其光觸媒活性增強。

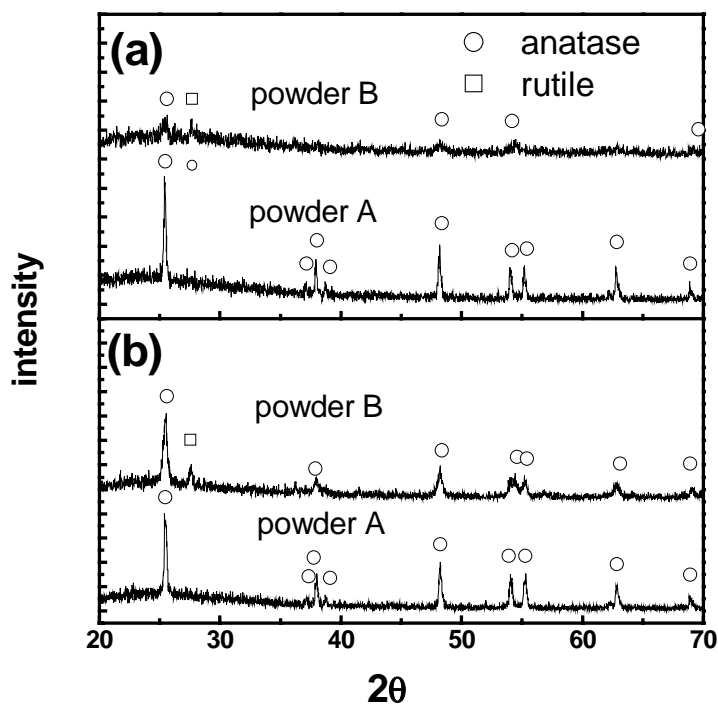
結論

本研究已成功地使用水熱法製備奈米管狀 anatase 二氧化鈦粉體。利用鹼性的溶液與 TiO₂ 混合，在水熱的環境下將先驅物反應生成奈米管狀二氧化鈦。粉體初始的粒徑大小對最終的形態與大小有顯著的影響。另外，相對於圓球狀粉體來說，管狀結構粉體具有較高的能隙、較大的比表面積與較佳的光觸媒活性。

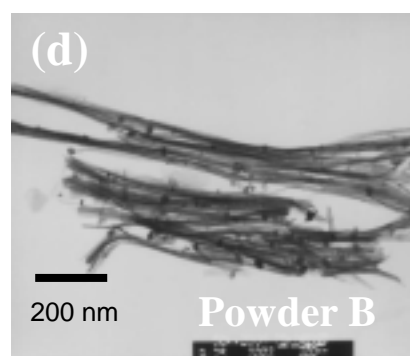
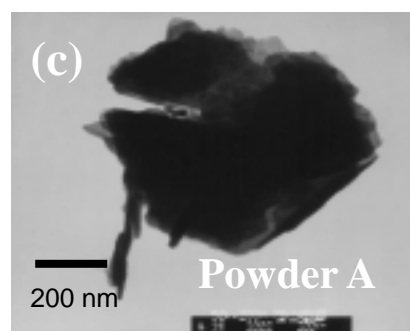
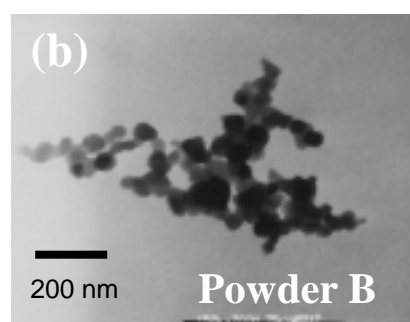
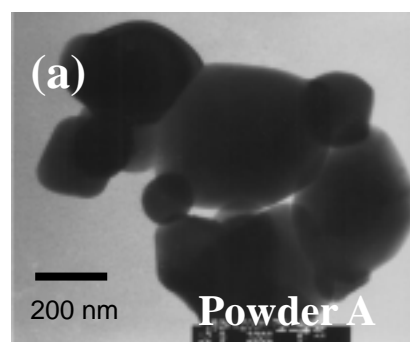
參考文獻

- [1] A. Fujishima and K. Honda, Nature 238, 37(1972).
- [2] S. Klosek and D. Raftery, J. Phys. Chem. B 105, 2815 (2001).
- [3] R. Asahi, T. Morikawa, K. Aoki, and Y. Taga, Science 293, 269 (2001).
- [4] X.Z. Li, F.B. Li, C.L. Yang, and W.K. Ge, J. Photochem. Photobio. A 141, 209 (2001).
- [5] Q.H. Zhang, L. Gao, and J.K. Guo, Appl. Catal. B-Environ. 26, 207 (2000).
- [6] Z. Ding, G.Q. Lu, and P. F. Greenfield, J. Phys. Chem. B 104, 4815 (2000).
- [7] M.O. Abou-Helal and W.T. Seeber, Appl. Surf. Sci 195, 53 (2002)
- [8] A. Fujishima, K. Hashimoto, and T. Watanabe, TiO₂ Photocatalysis Fundamentals and Applications (1999)
- [9] D.S. Seo, H. Kim, H.C. Jung, J.K. Lee, and A. Lee, J. Mater. Res. 18, 571 (2003).
- [10] G. Goutailler, C. Guillard, S. Daniele, and L. G. Hubert-Pfalzgraf, J. Mater. Chem. 13, 342 (2003)

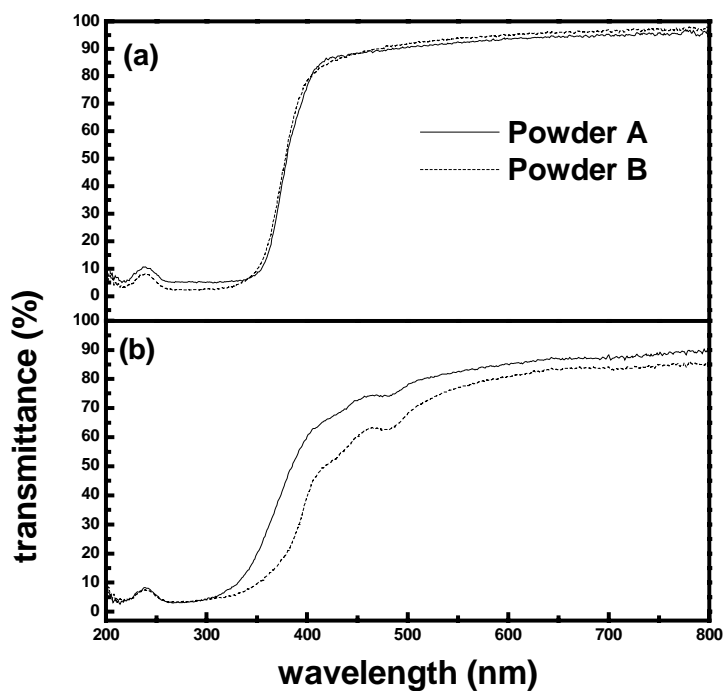
圖表說明



圖一 商用粉體於鹼源下，經水熱反應所得之 XRD 結果



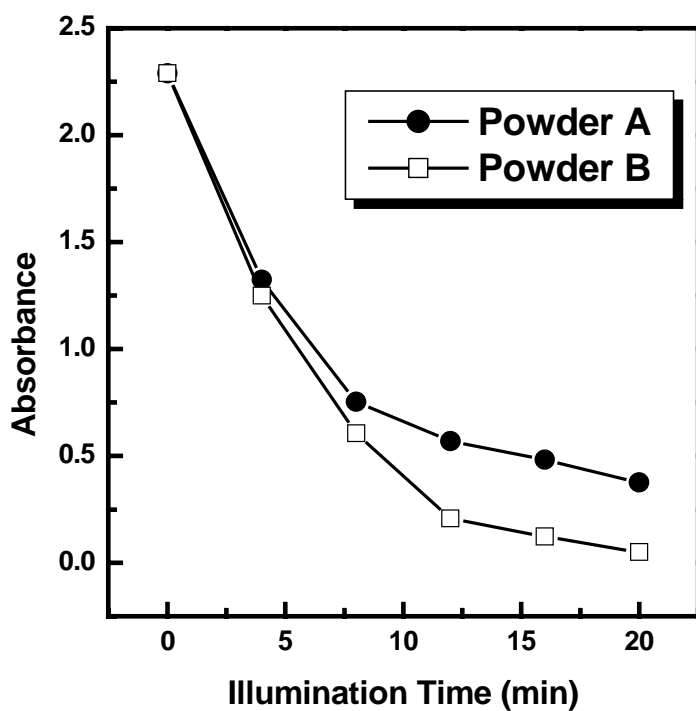
圖三 於鹼源下，經過水熱反應所得粉體之 TEM 結果



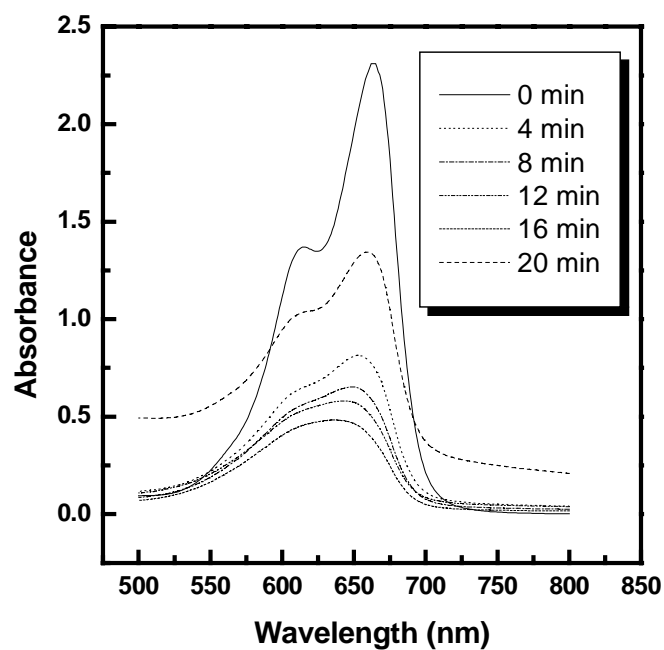
圖二 原粉體與經過水熱處理所得粉體之 UV-vis 結果

表一 各系統下所得粉體之 BET 比
表面積之比較

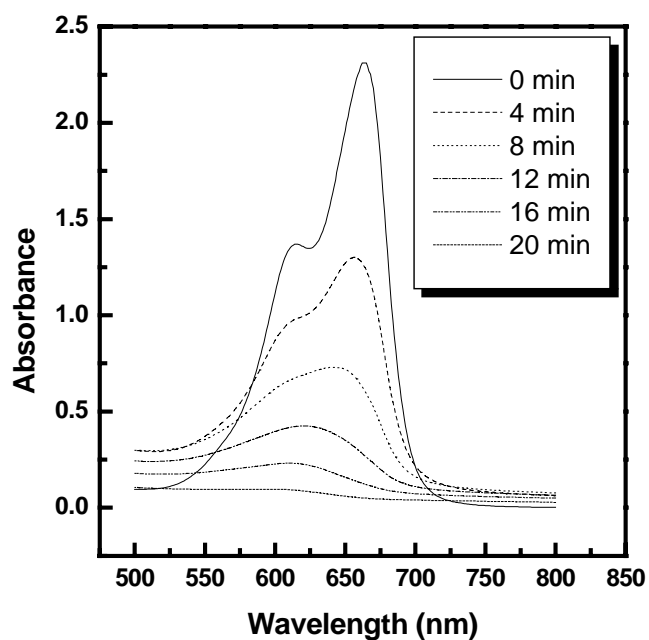
Sample Name	BET Surface Area (m ² /g)
Powder A	9.868 ±0.01708
Powder B	48.14 ±0.2441
Powder A *	33.33 ±0.1183
Powder B *	117.8 ±0.8993



圖四 TiO₂粉體經過水熱處理之後，對
亞甲基藍之光催化活性的比較



圖五 Powder A 對亞甲基藍分解的 UV-vis
吸收光譜



圖五 Powder B 對亞甲基藍分解的 UV-vis
吸收光譜