

行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

氣相燃燒合成 SiO₂ 及 TiO₂ 奈米複合材料之研究 研究成果報告(精簡版)

計畫類別：個別型

計畫編號：NSC 95-2221-E-002-337-

執行期間：95 年 08 月 01 日至 96 年 07 月 31 日

執行單位：國立臺灣大學機械工程學系暨研究所

計畫主持人：馬小康

計畫參與人員：博士班研究生-兼任助理：楊雄安

碩士班研究生-兼任助理：許嘉政

處理方式：本計畫可公開查詢

中 華 民 國 96 年 08 月 01 日

行政院國家科學委員會計畫成果報告

氣相燃燒合成 SiO_2 及 TiO_2 奈米複合氧化物之研究

計畫類別：一般型研究計畫(個別型)

計畫編號：NSC 95-2221-E-002-337-

執行期間：95 年 8 月 1 日至 96 年 7 月 31 日

執行單位：臺灣大學機械工程系

計畫主持人：馬小康 教授

中華民國九十六年七月三十一日

中文摘要

本研究係於預混甲烷火焰，加入 TTIP 和 HMDSO 前置物以燃燒合成方式形成 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 之複合氧化物。實驗條件包括調整當量值、氧氮比和不同前置物濃度，從火焰觀察、火焰溫度、產物晶相和顆粒大小，探討 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 複合氧化物之形成機制。

在火焰觀察方面，可經由調整兩種前置物(Precursors)之不同比例得知火焰顏色變化，只受 TTIP 影響，火焰顏色會由藍色轉為紅色，而在燃燒反應中 HMDSO 並不會使火焰顏色變化。在火焰溫度方面，隨著兩前置物的添加，火焰溫度會比之前未加入前置物之火焰溫度還低，這是由於兩前置物之加入燃燒反應為吸熱反應，其中 HMDSO 之吸熱反應大於 TTIP。

在晶相觀察方面，當固定兩前置物之流量比時，在任何當量值、氧氮比和收集高度時，燃燒合成 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 之複合氧化物在 XRD 之晶相觀察下可知 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 複合氧化物中之 TiO_2 全為 Rutile 相，而在當量比、氧氮比和收集高度之提升時，則會造成合成 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 複合氧化物中 Rutile 的含量的增加。在 TEM 之觀察下，可知 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 複合氧化物中無定形的 SiO_2 均勻地包覆在 TiO_2 顆粒表面形成核殼結構，加入少許 SiO_2 會有效抑制 TiO_2 晶粒的成長，當量值和氧氮比之提升，而造成火焰溫度的提高，也都會使 TiO_2 晶粒的粒徑變大，而收集高度的提高也會使 TiO_2 晶粒的粒徑變大。

關鍵字: $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 複合氧化物、前置物、TTIP、HMDSO、Rutile

Abstract

The study focuses on premixed $\text{CH}_4 + \text{O}_2 + \text{N}_2$ flame and adjusted ratio of TTIP/HMDSO for composing Titania/silica complex oxides ($\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$). The experimental conditions include the equivalence ratio, the ratio of oxygen/nitrogen, the collecting height and the concentration of different precursors. The composing Titania/silica complex oxides mechanisms are studied by the flame observation, flame temperature, crystalline phase and particle sizes.

Flame color is affected by adjusting the ratio between two precursors. The main reason is that the TTIP changes the flame color from blue to red. However, HMDSO does not change the flame color. The higher equivalence ratio and the oxygen/nitrogen ratio cause higher flame temperatures. When two precursors are added, the flame temperature decreases due to both precursors causing endothermic reactions.

When the equivalence ratio, the ratio of oxygen/nitrogen and collecting height increase, the composite result of TiO_2 phase of titania/silica complex oxides ($\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$) is Rutile phase. Also, the amount of Rutile is increasing. In the aspect of particle size analysis, the higher equivalence ratio and the oxygen percentage cause temperature rise and more collision chances that lead to bigger particle size. Heterogeneous nucleation of SiO_2 on the surface of TiO_2 is the main reason of core-shell nanocomposites formation. In addition, the size of TiO_2 nanoparticles of titania/silica complex oxides increases with the collecting height in the flame.

Keywords: Titania/silica complex oxides, Precursors, TTIP, HMDSO, Rutile.

目錄

中文摘要.....	I
Abstract.....	IV
目錄.....	V
圖目錄.....	VIII
表目錄.....	XII
符號表.....	XIII
第一章 導論.....	- 1 -
1.1 前言.....	- 1 -
1.1.1 奈米材料種類及應用.....	- 1 -
1.1.2 奈米材料特性.....	- 4 -
1.1.3 奈米複合材料種類及特性.....	- 6 -
1.1.4 奈米科技產業.....	- 8 -
1.2 研究背景.....	- 9 -
1.3 研究目的.....	- 12 -
第二章 化學反應機構原理與相關文獻回顧.....	- 14 -
2.1 化學反應機構簡介.....	- 14 -
2.1.1 化學反應機構的基本簡介.....	- 14 -
2.1.2 反應機構與化學反應速率的關係.....	- 15 -
2.1.3 甲烷燃燒化學反應機構的介紹.....	- 16 -
2.2 文獻回顧.....	- 18 -
2.2.1 二氧化鈦之相關文獻.....	- 18 -
2.2.2 二氧化矽之相關文獻.....	- 23 -
2.2.3 二氧化鈦與二氧化矽複合氧化物之相關文獻.....	- 27 -
第三章 實驗研究方法.....	- 29 -

3.1 實驗架構與說明.....	- 29 -
3.1.1 實驗基本架構.....	- 29 -
3.1.2 實驗操作參數.....	- 29 -
3.1.3 TTIP 和 HMDSO 之介紹.....	- 31 -
3.2 燃燒設備.....	- 31 -
3.2.1 改良式預混式燃燒器.....	- 31 -
3.2.2 燃料輸送系統.....	- 32 -
3.2.3 其他儀器設備.....	- 33 -
3.3 儀器校正.....	- 34 -
3.3.1 浮球式流量計之校正.....	- 34 -
3.3.2 熱電偶之校正.....	- 35 -
3.4 實驗步驟.....	- 36 -
3.4.1 實驗前之準備.....	- 36 -
3.4.2 火焰溫度場之量測及現象觀察.....	- 37 -
3.4.3 燃燒產物的收集與分析.....	- 37 -
第四章 結果與討論.....	- 38 -
4.1 前置物之揮發量量測.....	- 38 -
4.2 火焰之觀測.....	- 38 -
4.2.1 未加入前置物之火焰觀測.....	- 38 -
4.2.2 加入前置物之火焰觀測.....	- 39 -
4.3 火焰溫度之分佈.....	- 40 -
4.3.1 當量值對火焰溫度之影響.....	- 40 -
4.3.2 氧氮比對火焰溫度之影響.....	- 41 -
4.3.3 前置物對火焰溫度之影響.....	- 41 -
4.4 產物晶相之分析.....	- 43 -
4.4.1 當量比和氧氮比對單一前置物之晶相分析.....	- 44 -

4.4.2 調整前置物比例對產物晶相之影響.....	- 45 -
4.4.3 當量值對產物晶相純度之影響.....	- 46 -
4.4.4 氧氮比對產物晶相純度之影響.....	- 46 -
4.4.5 產物收集高度對產物晶相之影響.....	- 47 -
4.5 產物粒徑之分析.....	- 47 -
4.5.1 調整前置物比例對產物粒徑之分析.....	- 47 -
4.5.2 當量值對產物粒徑之影響.....	- 49 -
4.5.3 氧氮比對產物粒徑之影響.....	- 49 -
4.5.4 粉末收集高度對產物粒徑之影響.....	- 50 -
第五章 結論與建議.....	- 51 -
5.1 結論.....	- 51 -
5.1.1 前置物之揮發量量測.....	- 51 -
5.1.2 火焰之觀測.....	- 51 -
5.1.3 火焰溫度之量測.....	- 51 -
5.1.4 產物晶相之分析.....	- 52 -
5.1.5 產物之粒徑分析.....	- 52 -
5.2 建議.....	- 53 -
參考文獻.....	- 54 -
圖目錄.....	- 61 -
表目錄.....	- 94 -
附錄.....	- 106 -
A.電子流量計之保證書.....	- 106 -
B.相關精密儀器的介紹.....	- 107 -
B.1 XRD , X-ray diffraction(X 射線粉末繞射儀).....	- 107 -
B.2 TEM(穿透式電子顯微鏡).....	- 109 -

圖目錄

圖 1 實驗設備之流程圖	- 61 -
圖 2 改良式燃燒器	- 61 -
圖 3 改良式燃燒器進出之液氣體示意圖	- 62 -
圖 4 電子流量計	- 62 -
圖 5 預混器	- 63 -
圖 6 三軸電腦自動化定位平移台	- 64 -
圖 7 R TYPE 之熱電偶	- 64 -
圖 8 溫度顯示器	- 65 -
圖 9 超音波震盪器	- 65 -
圖 10 加熱器	- 66 -
圖 11 自製水蒸氣攜帶器	- 66 -
圖 12 由氮氣所攜帶前置物之揮發量每分鐘之毫克圖	- 67 -
圖 13 由氮氣所攜帶前置物揮發量之莫耳比例圖	- 67 -
圖 14 在未加入任何前置物時當量值為 1.0 且調整氧氮比之火焰圖	- 68 -
圖 15 在 $\Psi = 1$ 且氧氮比為 30/70 各自加入單一前置物揮發量比之火焰圖	- 68 -
圖 16 在 $\Psi = 1$ 且氧氮比為 30/70 下之調整不同前置物揮發量比例之火焰圖	- 69 -
圖 17 在 $\Psi = 1.0$ 時改變氧氮比之火焰溫度圖	- 70 -
圖 18 在 $O_2/N_2 = 20/80$ 時不同當量比之火焰溫度圖	- 70 -
圖 19 在 $O_2/N_2 = 30/70$ 時不同當量比之火焰溫度圖	- 71 -
圖 20 在 $O_2/N_2 = 20/80$ 且 $\Psi = 1$ 值之不同之前置物揮發量比之火焰溫度圖	- 71 -
圖 21 在 $O_2/N_2 = 40/60$ 且 $\Psi = 1$ 值之不同之前置物揮發量比之火焰溫度圖	- 72 -
圖 22 在 $\Psi = 1$ 且 TTIP:HMDSO = 50:50 下不同氧氮比之火焰溫度圖	- 72 -
圖 23 在 $\Psi = 1$ 且 TTIP:HMDSO = 100:50 下不同氧氮比之火焰溫度圖	- 73 -
圖 24 矽鈦氧之相圖	- 73 -

圖 25 在 $O_2/N_2 = 30/70$ 下 $TTIP = 200$ 純 $TiO_2(RUTILE)$ 之 XRD 圖	- 74 -
圖 26 在 $\Psi = 1$ 下 $TTIP = 200$ 純 $TiO_2(RUTILE)$ 之 XRD 圖	- 75 -
圖 27 在 $\Psi = 1$ 且 $O_2/N_2 = 30/70$ 下 $HMDSO = 10$ 純 SiO_2 之 XRD 圖	- 76 -
圖 28 XRD 圖譜中之 SiO_2 之 XRD 圖	- 76 -
圖 29 在 $\Psi = 0.8$ 且在氧氮比 $= 30/70$ 下調整 $TTIP$ 和 $HMDSO$ 比例	- 77 -
之 XRD 發展圖	- 77 -
圖 30 在 $\Psi = 1.0$ 且在氧氮比 $= 30/70$ 下調整 $TTIP$ 和 $HMDSO$ 比例	- 78 -
之 XRD 發展圖	- 78 -
圖 31 在 $\Psi = 1.2$ 且在氧氮比 $= 30/70$ 下調整 $TTIP$ 和 $HMDSO$ 比例	- 79 -
之 XRD 發展圖	- 79 -
圖 32 在氧氮比 $= 30/70$ 且固定 $TTIP$ 和 $HMDSO$ 之比例在不同之 Ψ 下	- 80 -
之 XRD 發展圖	- 80 -
圖 33 在相同 Ψ 且固定 $TTIP$ 和 $HMDSO$ 之比例調整不同氧氮比之下	- 81 -
之 XRD 發展圖	- 81 -
圖 34 在一定條件下不同收集高度之之 XRD 發展圖	- 82 -
圖 35 在 $\Psi = 0.8$ 且在氧氮比 $= 30/70$ 下 $TTIP = 200$	- 83 -
之 TEM 圖	- 83 -
圖 36 在 $\Psi = 1.0$ 且在氧氮比 $= 30/70$ 下 $TTIP = 200$	- 84 -
之 TEM 圖	- 84 -
圖 37 在 $\Psi = 0.8$ 且在氧氮比 $= 30/70$ 下 $HMDSO = 10$	- 85 -
之 TEM 圖	- 85 -
圖 38 在 $\Psi = 1.0$ 且在氧氮比 $= 30/70$ 下 $HMDSO = 10$	- 86 -
之 TEM 圖	- 86 -
圖 39 在 $\Psi = 0.8$ 且在氧氮比 $= 30/70$ 下 $TTIP : HMDSO = 200 : 5$	- 86 -
之 TEM 圖	- 86 -
圖 40 在 $\Psi = 0.8$ 且在氧氮比 $= 30/70$ 下 $TTIP : HMDSO = 200 : 10$	- 87 -

之 TEM 圖	- 87 -
圖 41 在 $\Psi=1.0$ 且在氧氮比=30/70 下 TTIP : HMDSO = 200 : 10.....	- 87 -
之 TEM 圖	- 87 -
圖 42 在 $\Psi=1.0$ 且在氧氮比=30/70 下 TTIP : HMDSO = 200 : 100.....	- 88 -
之 TEM 圖	- 88 -
圖 43 在 $\Psi=1.2$ 且在氧氮比=30/70 下 TTIP : HMDSO = 200 : 5.....	- 89 -
之 TEM 圖	- 89 -
圖 44 在 $\Psi=1.2$ 且在氧氮比=30/70 下 TTIP : HMDSO = 200 : 10.....	- 90 -
之 TEM 圖	- 90 -
圖 45 在 $\Psi=1.0$ 且在氧氮比=25/75 下 TTIP : HMDSO = 200 : 10.....	- 91 -
之 TEM 圖	- 91 -
圖 46 在 $\Psi=1.0$ 且在氧氮比=35/65 下 TTIP : HMDSO = 200 : 10.....	- 92 -
之 TEM 圖	- 92 -
圖 47 在 $\Psi=1.0$ 且在氧氮比=30/70 下 TTIP : HMDSO = 200 : 10.....	- 92 -
收集高度為 1.0 cm 之 TEM 圖.....	- 92 -
圖 48 T 在 $\Psi=1.0$ 且在氧氮比=30/70 下 TTIP : HMDSO = 200 : 10.....	- 93 -
收集高度為 2.0 cm 之 TEM 圖.....	- 93 -

表目錄

表 1-1 TiO ₂ -SiO ₂ 之應用	- 94 -
表 2-1 甲烷-空氣之 25 條主要反應機構	- 95 -
表 2-2 CH ₄ /O ₂ REACTION SYSTEM 4 條主要機構	- 97 -
表 2-3 H ₂ /O ₂ REACTION SYSTEM 主要機構	- 98 -
表 2-4 HMDSO 燃燒分解與 SiO ₂ 生成反應的簡化反應機構	- 99 -
表 2-5 在 600K 下，HMDSO 簡化反應機構的正反應速率常數	- 100 -
表 3-1 實驗之參數表	- 101 -
表 3-2 前置物之介紹	- 103 -
表 4-1 前置物之揮發量表	- 104 -
表 5-1 各種條件下之顆粒粒徑大小	- 105 -

符號表

ϕ	當量比
C	濃度
α 、 β	反應成分速率階數
K_c	平衡常數
K_f	正反應速率常數
K_r	逆反應速率常數
A	對數常數
n	溫度指數
E_a/R	活化溫度
ω	反應速率
Y_A	anatase 相之重量百分率
I_R	rutile 二氧化鈦最強的 XRD 波峰強度
I_A	anatase 二氧化鈦最強的 XRD 波峰之強度
Q_a	標準狀況下的氣體流量
Q_g	被量測氣體的流量
G	被量測氣體相對於空氣的比重
T_a	流動狀態之絕對溫度
T_s	標準狀態之絕對溫度
P_a	流動狀態之壓力
P_s	標準狀態之壓力
h	熱對流係數

T_f	實際火焰溫度
T_{TC}	由熱電偶量得之溫度讀值
σ	史蒂芬-波茲曼常數
ε	披覆 TiO_2 之 R-型熱電偶的放射率
T_∞	環境溫度
d_{TC}	特徵長度
k	流體之熱導係數
I	繞射 X 光中單位長度的積分強度
K	為與試量的量及種類無關的常數
Vol	單位晶包的體積
J	多種度的因子
F	構造因子
L.P.	Lorentz 偏光因子
e^{-M}	溫度因子
$V_j J$	成分的體積比
$\bar{\mu}$	N 種成分的平均線吸收係數
C_i^{unk}	在待測試片中元素 I 的重量比
K_i^{unk}	在待測試片中元素 I 的峰值相對強度
I_i^{unk}	在待測試片中元素 I 的峰值淨強度
I_i^{STD}	標準試片元素 I 的峰值強度

第一章 導論

1.1 前言

最近幾年，複合材料在各種方面之應用上受到很多使用，這是因為這些複合材料俱有許多改良的性能，如張力強度、熱變形溫度和模數等，因而在結構上的應用有重大的發展。複合材料已有數十年歷史，例如熱塑性塑膠(thermoplastics)與熱固性樹脂(thermosets)加入礦物填充料、金屬及纖維物質形成，各種有關複合材料之技術也愈來愈成熟，在複合材料方面是結合了個別混成材料的特徵與性質，所形成的複合材料相形態 (phase morphology) 及界面性質 (interfacial properties)，影響複合材料的整體性能甚巨，欲增強複合材料的界面作用力，需利用不同的材料有高度的混合或互穿透 (interpenetration) 效果，以消弭明顯的界面區域。在此論文中可知由於各種氧化物各有不同的優缺點，為了統合各種氧化物的特性，將兩種或兩種以上的氧化物混合熔融在一起，研究其材料特性，我們稱所得到的氧化物為複合氧化物，此複合氧化物隨著分散粒徑尺寸的遞減，混合的效果越好，界面作用力也隨著增加，所以在此奈米複合氧化物材料而言，當分散粒徑越小時，其力學補強加成的效果越好，所達到的機械強度及機械性質也更為優異，綜合來說奈米複合氧化物有下列優點(1)機械强度高(2)耐高溫(3)難燃性(4)尺寸安定性(5)阻氣性(6)防腐性，故本文將以氣相燃燒法合成出奈米級 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 之複合材料為目地。

1.1.1 奈米材料種類及應用

所謂奈米材料簡單的定義就是材料的某一特徵尺寸達奈米等級，也就是 10^{-9} 米，然而當材料為奈米的尺寸時，將有別一般材料的性質的差異，或者存在此奈米材料內特有的材料性質。依據種類形狀結構的不同，奈米材料的種類大致可分

為奈米粉末、奈米纖維、奈米薄膜和奈米塊體等四類，奈米粉末在空間上三個方向(X, Y, Z)的特徵尺寸皆為奈米級，此稱為奈米零維材料，但對一根奈米碳管來說，在碳管橫截面的兩個方向為奈米級，但在沿著管子的軸線方向可從奈米延伸到毫米級，此稱為奈米一維材料，若是在一基材(substrate)上所鍍的奈米薄膜則是在厚度上為奈米級，但是在寬度與長度仍為厘米級，此稱為奈米二維材料，但若推及更廣的層面與應用，在製作通信元件的砷化鎵晶圓上的表面粗糙度須在一奈米以下，雖然此晶圓的長寬厚都在毫米級以上，但就在表面粗糙度而言卻要求在奈米級的範圍內，或者整個塊材由奈米顆粒所組成，此類材料稱為奈米三維材料，其中奈米粉末開發時間最長、技術最為成熟，是生產其他三類產品的基礎。而其用途分述如下[1-4]:

- (1) 奈米粉末(Nano Powder)：又稱為超微粉或超細粉，粒徑在 100 奈米以下的粉末或顆粒，是一種介於原子、分子與宏觀物體之間處於中間物態的固體顆粒材料。可用於高密度磁記錄材料、吸波隱身材料、磁流體材料、防輻射材料、單晶矽和精密光學器件拋光材料、微晶片導熱基片與布線材料、微電子封裝材料、光電子材料、先進的電池電極材料、太陽能電池材料、高效催化劑、高效助燃劑、敏感元件、高韌性陶瓷材料、人體修復材料、抗癌劑等用途。
- (2) 奈米纖維(Nano Fiber)：指直徑為奈米尺度而長度較大的線狀材料。可用於微導線、微光纖材料、新型鐳射或發光二極管材料、奈米碳管(Carbon nanotube)、奈米纖維、奈米柱等用途。
- (3) 奈米薄膜(Nano Film)：奈米薄膜分為顆粒膜與緻密膜。顆粒膜是奈米顆粒粘在一起。中間有極為細小的間隙的薄膜。緻密膜指膜層緻密但晶粒尺寸為奈米級的薄膜。可用於氣體催化材料、氣體感測材料、過濾器材料、高密度磁記錄材料、光敏材料、平面顯示器材料、超導材料等用途。
- (4) 奈米塊體(Nano Bulk)：是將奈米粉末高壓成型或控制金屬液體結晶而得到的奈米晶粒材料。主要用途為超高強度材料、智慧金屬材料。

而奈米粉末材料的製造方式分為物理法與化學法二種[1]：

物理法：

氣相冷凝法：真空蒸發、加熱、高頻感應等方法使原料氣化或形成等粒子體，然後驟冷。其特點純度高、結晶組織好、粒度可控，但技術設備要求高。

- (1) 物理粉碎法：通過機械粉碎、電火花爆炸等方法得到奈米粒子。其特點操作簡單、成本低，但產品純度低，顆粒分佈不均勻。
- (2) 機械球磨法：採用球磨方法，控制適當的條件到純元素、合金或復合材料的奈米粒子。其特點操作簡單、成本低，但產品純度低，顆粒分佈不均勻。
- (3) 熱分解法：利用加熱到高溫的方式將複合物分解以製備奈米複合材料，如在真空狀態下，以約 300 度 C 的高溫熱分解複合物 $\text{Si}_8\text{O}_{12}\text{H}_6 \cdot (\text{CoCCo}_4)_2$ 可得到包含有 Co_2C 奈米微粒的非晶體矽複合材料。

化學法：

- (1) 化學氣相沈積法：利用金屬化合物蒸氣的化學反應合成奈米材料。其特點產品純度高，粒度分佈窄。
- (2) 沈澱法：把沈澱劑加入到鹽溶液中反應後，將沈澱熱處理得到奈米材料。其特點簡單易行，但純度低，顆粒半徑大，適合制備氧化物。
- (3) 水熱合成法：高溫高壓下在溶液或蒸汽等流體中合成，再經分離和熱處理得奈米粒子。其純度高，分散性好、粒度易控制。
- (4) 溶膠凝膠法：金屬化合物經溶液、溶膠、凝膠而固化，再經低溫熱處理而生成奈米粒子。其特點反應物種多，產物顆粒均一，過程易控制，適於氧化物和 II~VI 族化合物的制備。
- (5) 微乳液法：兩種互不相溶的溶劑在表面活性的作用下形成乳液，在微泡中經成核、聚結、團聚、熱處理後得奈米粒子。其特點粒子的單分散和介面性好，II~VI 族半導體奈米粒子多用此法制備。

綜觀來看，使用物理法製造奈米粉末，其原理簡單設備要求低，產率較高，

但顆粒尺度大，難於達到 100 奈米以下，並且粒度分佈範圍寬、表面污染嚴重、活性較低。化學法製造產率高、成本較低，但適用材料種類卻有限，且粉末表面因容易受雜質污染而使純度下降。而使用氣相燃燒合成法來製造奈米粉末，可得到 2~100 nm 的奈米級微細顆粒，並具有在火焰的高溫環境下有自我純化 (Self-purifying)、同質成核 (Homologous nucleation) 的特性，操作條件 (溫度、反應物濃度等) 及產物特性可調整設計的範圍廣，具有可連續式生產，產物均質度較高等眾多優點。

1.1.2 奈米材料特性

奈米材料的特徵尺度在奈米級，當特徵尺寸降低至奈米級時，許多在大尺寸系統或元件內無須考量的因素將變得十分重要，而要考慮的效應可分為下列五種[1]:

- (1) 界面效應: 當微粒的尺寸較大時，表面原子數比上內部原子數的值會遠低於奈米微粒，奈米微粒將比大尺寸粒子有較高的表面活化能，這些奈米微粒相對於大尺寸粒子將會顯得非常不穩定，一旦奈米微粒有機會互相接合在一起以降低表面活化能。
- (2) 微尺寸效應: 在微尺寸效應下，有幾個尺度必須考量的是原(分)子的平均自由路徑、光波波長及傳導電子的迪伯格利波長(de Broglie wavelength)。當微粒或系統特徵尺寸與原(分)子的平均自由路徑接近或更小時，原(分)子的碰撞時間並非趨近於零，古典的連續流體或固體力學不再適用，必須應用統計力學或分子動力學來預測系統內的現象。若當微粒或系統特徵尺寸與光波波長及傳導電子的迪伯格利波長相近時，光波等不再能被視為週期性的現象，因而導致光、電、熱與力學均會出現與大尺寸不同的特性，甚至連統計力學也無法適用，必須採用量子力學的理论模式。
- (3) 量子尺寸效應: 導體與半導體內電子的能階是可以量化成不同的能階狀態

(state)，能階與能階間是不連續的，能量較低的電子能階群稱為價帶(valence band)，能階較高者稱為導帶(conduction band)，導體與半導體的差別在於原子的外圍電子須獲得多少能量方能成為自由電子，來傳導電流。當粒子尺寸降到某一值時，金屬費米能階附近的電子能階由連續變成離散現象和奈米半導體微粒存在不連續的最高被佔據分子軌道及最低未被佔據分子軌導能階，即能階變寬現象則稱為量子尺寸現象。

- (4) 穿隧效應：奈米粒子具有貫穿電位障(potential barrier)的能力稱為穿隧效應，當一探針的探尖只有幾個原子的大小，若將探針移至距離探測表面只有幾個原子時，因為量子效應，電子會從物體表面移動至探針上，故可利用此電子穿隧效應可以測得物體表面微小的高度變化。
- (5) 時間尺寸效應：由於奈米微粒的尺度極小，因此當外在環境改變所造成之光、熱、與電性質的變化都可以在極短的時間內完成，而在巨觀系統內在極短時間內的變化些微的脈衝變化或許可以忽略，如 Nd-YAG 雷射的脈衝加熱，可視為均勻脈衝，在瞬間到達其最大的加熱量，但在微小的時間尺度下，脈衝雷射的加熱時間雖只有幾奈秒，但在幾個奈秒內雷射能量不均勻的變化，在作用於奈米材料時都必煩考量對能量傳遞的影響。

奈米粒子由於尺寸小、比表面積極大而產生一些特性；低溫燒結性提升、硬度提高、膠體懸浮顆粒小、導磁與介電性質較佳、光電性質提升及具有量子尺寸效應，使其具有一般塊材 (Bulk material) 不具備的特殊性能，在光學性質、熱學性質、電磁性質、力學性質及其它功能特性等方面展現出引人注目的應用潛力，其特性分述如下[1-4]:

- (1) 光學性質：微粒尺寸縮小時，光吸收度或微波吸收度都顯著增加，並且產生吸收峰等離子的共振頻移，產生新的光學特性，如對紅外線有吸收和發射作用，但對紫外線有遮蔽作用。而粒子對光的反射及散射能力大減，不同材料的遮蔽力將隨光波長大小而有所不同。如 Al_2O_3 、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 TiO_2 等奈米材料均

可作透明及隱身的材料。

- (2) 熱學性質：奈米材料表面原子的振幅約為內部原子的 1 倍，粒粒徑逐漸減小，表面原子的比例也逐漸日增，奈米材料的熔點將會降低。奈米微粒在低溫時，其熱阻變小，熱導性提高，可做為低溫導熱材料。
- (3) 磁學性質：由於奈米材料的小尺寸效應，使得磁有序態轉變成磁無序態，超導相轉變為正常相，因而產生新的磁學特性。當顆粒粒徑減小時，其磁化率隨溫度降低而逐漸減少。由於表面積增大使得活體性增加，訊號敏感性因而變強，粒徑變小導致孔隙度縮小，導致訊號傳遞迅速不受干擾，使得訊雜比增強。
- (4) 力學性質：由於奈米材料表面原子的配位不足，再加上極強的凡得瓦力的作用下，使得奈米複合材料的強度、耐磨性、韌性、耐壓性、抗老化性、緻密性與防水性等特性大為增加和改善。奈米粒子體積非常小，材料表面原子與整體材料原子的個數比例值就變得非常顯著，固體表面原子的熱穩定性與化學穩定性都要比內部原子要差，大表面積增高了表面原子與內部原子比，使得催化能力相對提高。

1.1.3 奈米複合材料種類及特性

奈米級複合材料與一般複合材料相較之下，其具有下列主要優點：

- (1) 可使線性膨脹係數降低，尺寸安定性良好。
- (2) 熱穩定性提高。
- (3) 機械性質增加。
- (4) 吸水率降低。
- (5) 氣體阻隔性提高。
- (6) 透明度較好。

除此之外，奈米級複合材料當中也會表現出特殊的電性、磁性、化學、物理、

量子和光學等其他機能特性，在開發應用上極具潛力。此外分散相粒徑尺寸的遞減，混成效果愈好，界面的作用力也會增加，進而力學補強加成的效果會愈好，複合材料達到的機械強度及機械性質也更為優異。

而現今當看到的奈米複合材料有下列重要五種：

- (1) 高分子奈米複合材料：高分子已成功地利用玻纖和其他無機物來強化其性質，這些強化複合材料在奈米尺度下，高分子添加物其實並沒有均勻的分散。它們如果能完成奈米級分散，則其機械性質大為提昇，或得到不可預期之特殊效果，高分子奈米複合材料具有許多傳統複合材料所沒有的特性，如高阻氣性、低吸濕性，且分散尺度在奈米級，對傳統高分子性質提升甚大。
- (2) 有機/無機奈米複合材料：運用奈米混成技術將有機與無機奈米尺寸材料結合形成超越原有材料特性的新世代混成複合材料系統已提供未來材料發展的新契機，運用有機無機奈米混成複合材料技術可將無機材料優異的機械、電氣、耐熱或光學特性與有機材料易加工高界面相容性結合而獲得具相乘效應的特性效果，在未來的複合機能塗料、光電材料、電子材料及高強度複合材料等應用領域中具極大的發展潛力。
- (3) 聚合物/無機物奈米複合材料：奈米材料是繼單組分材料、複合材料和梯度材料之後的第四代材料，聚合物/無機物奈米複合材料的研究已成為當今高分子化學與物理、無機化學和材料化學等許多交叉學科的前沿領域，聚合物和無機物在納米及分子水準上的複合，將使各自的優勢得到最充分的體現。
- (4) 聚苯乙烯系有機-無機奈米複合材料：有機-無機奈米複合材料作為奈米複合材料的重要組成部分，近 20 年來發展異常迅速。已有溶膠-凝膠法、插層複合法等多種製備方法問世。各種體系的有機-無機奈米複合材料被廣泛研究。聚苯乙烯（PS）是應用最廣泛的通用塑膠之一。近幾年來，人們已經製備出多種以 PS 為有機相，各種無機納米粒子為無機相的 PS/無機奈米複合材料。
- (5) 聚醯亞胺/無機物奈米複合材料：聚醯亞胺（PI）是一種工業上廣泛應用的耐

熱等級最高的高分子材料。它除具有優良的機械強度和韌性外，還具有低吸水性，低膨脹係數和氣體阻隔性等特性。隨著現代化工業的飛速發展，對材料性能的要求也越來越高。聚合物/無機物奈米複合材料概念的提出及大量研究成果的報導，促使研究者對聚醯亞胺/無機物奈米複合材料也進行了研究，並取得了一定的成果。該複合材料主要是通過插層複合法和溶膠-凝膠法製備，其性能較純聚醯亞胺有所提高，並由於二者的奈米級複合使材料獲得突出的性能。

1.1.4 奈米科技產業

奈米粒子具有上述特性，而廣泛被應用在以下各領域中[2、4-5]；

- (1) 汽車、航太、建築業等之結構材料之應用：奈米結晶材料薄膜可提高表面之硬度、降低磨擦、提高耐熱性、耐化學腐蝕性等，可應用於汽車、航空業等之機械系統，奈米複合材料也常應用在這些工業上。
- (2) 纖維工業：如工業刷毛、濾布、生化用濾膜、繩索，具有提昇剛性、強度、耐溫熱特性。
- (3) 包裝材料：如保鮮膜、生鮮食品包裝，充分利用奈米材料耐熱性、阻氧性、透明特性。
- (4) 塗布工業：材料耐黃變性、高附著性、防蝕性、電著塗料均是奈米阻絕性之應用。
- (5) 電子封裝業：積體電路 IC 晶片的是非常重要的，而破壞封裝主因是因封裝材料樹脂在吸水後，水氣膨脹與樹脂熱膨脹係數與矽晶片、金屬熱膨脹係數差異過大造成脫層現象，因此提昇高分子的耐吸濕性、耐熱性、降低高分子與矽晶片和金屬熱膨脹係數差異，是精密封裝材料發展趨勢。
- (6) 環境與能源上的應用：鉛酸蓄電池專用奈米矽基氧化物複合粉體、奈米技術參與環境保護、資源利用持續化、汽車尾氣排放無害化、污水處理純淨化。

(7) 醫療及藥學上的應用：美容美髮護理劑、疾病檢測指示劑、抗菌劑、奈米礦物中藥、奈米導向劑。

(8) 其他：如奈米觸媒類、奈米磁性材料(如磁紀錄媒體、磁性流體油封等)、高分子超微粉體(如液晶高分子超微粉體、工程塑膠超微粉體等)、量子光學裝置、化學機械研磨液、光學纖維、多層陶瓷電容器、螢光物質、太陽電池、切削刀具、催化劑、電子基材、摩潤材料、磁碟讀寫頭、高溫超導體、太陽能電池等。

目前商業上主要開發的奈米微粉材料多為單一型的金屬氧化物，包含有二氧化矽 (SiO_2)、二氧化鈦 (TiO_2)、氧化鋁 (Al_2O_3)、氧化鐵 (Fe_3O_4 、 Fe_2O_3) 等。而銦錫氧化物 ($\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$)、銻錫氧化物與鈦酸鋇 (BaTiO_3) 等奈米材料的市場也逐漸受到重視。其中二氧化鈦 (TiO_2) 和二氧化矽 (SiO_2) 的應用相當廣泛，如二氧化鈦 (TiO_2) 應用在光觸媒、化妝品和塗料等，二氧化矽 (SiO_2) 應用在光纖、催化劑載體、微電子材料拋光劑、矽樹脂填充物、複合材料補強等[6-7]。

1.2 研究背景

本實驗以利用氣相燃燒合成(Gas-Phase Combustion Synthesis)法在火焰中合成 TiO_2 和 SiO_2 之奈米級複合氧化物，此法乃利用燃燒火焰或調整氧氮比等，且對系統供應的金屬化合物蒸氣加熱，並與其產生化學反應而生成奈米微粒，一般可合成粒徑 100 nm 以下的氧化物奈米粉體，此方法不但操作容易且實驗設備成本較低，而且產物產量也比較純，所以相當適合用於奈米粉體之生產。氣相燃燒合成法製造奈米氧化物粉體，使用金屬烷氧化合物當作前驅物，與混合的氧氣和燃料一起輸送到燃燒器中，反應過程中先將前置物加熱，產生的蒸氣由攜帶氣體輸送到氧氣與燃料混和通過火焰行程奈米級的氧化物之粉體，在現今由氣相燃燒合成之氧化物，有如二氧化矽 (SiO_2)、氧化鋁 (Al_2O_3)、二氧化鈦 (TiO_2)、和其他金屬的氧化物、氮化鋁 (AlN) 以及非氧化物等之材料，所合成的顆粒大小

皆在 300 奈米以下。

複合材料乃是由兩種或兩種以上取其各自之優點所結合而成的材料，複合材料不僅具備個別組成材料原本的性質特性，且具有更好的加成特性之新材料，所形成的複合材料之型態、介面性質及其分散相尺寸，更是決定整體複合材料的關鍵因素，所以在下面敘述有關 TiO_2 與 SiO_2 的性質和應用。

目前二氧化鈦 (TiO_2) 在工業上的運用相當廣泛，如電子陶瓷 (electronic ceramic)、催化劑 (catalyst)、高級塗料 (paint)、化妝品 (cosmetics) 等方面，有著極其廣泛的用途。在某些應用中， TiO_2 顆粒尺寸是影響其性能的一個重要因素。氧化鈦光催化 (photocatalysis) 材料是近十年來發展起來的一種新型材料，提高氧化鈦光催化活性有兩種方法，為增大催化劑的比表面積和減小其粒徑。

氧化鈦是一種化合物半導體，粒徑小的奈米氧化鈦粉體能有效地阻止光生電子和光生電洞 (hole) 的復合 (recombination)，使更多的電子和電洞能參與氧化 (oxidation)、還原 (reduction) 反應。同時奈米氧化鈦粉體巨大的比表面能 (specific surface energy) 將反應物吸附於其表面也有利於光催化反應的進行。因此，在光催化反應中，奈米粒子的尺寸效應和表面效應是顯著的。 TiO_2 主要用於電子陶瓷，以超細的 TiO_2 奈米粉體為原料，可望降低其燒結 (sinter) 溫度，得到 TiO_2 奈米陶瓷。

最早開發出超微粒粉末狀二氧化鈦的是德國的德古薩公司 (Degussa)。目前日本大部分的二氧化鈦生產廠商都有能力自己生產和銷售這種超微粒二氧化鈦。現在市場上所銷售的超微粒二氧化鈦，基本上粉末粒徑都在一微米 (μm) 以下，而製造方法主要有兩種：

- (1) 將鈦鹽及有機鈦化合物與水反應，生成偏鈦酸 ($\text{TiO}(\text{OH})_2$) 或過氧化鈦後，在高溫加熱生成二氧化鈦。
- (2) 在高溫、有氧的條件下，使四氯化鈦 (TiCl_4) 加熱燃燒生成二氧化鈦。

但由於 TiCl_4 具有高揮發性，暴露至大氣中極易與水分子進行反應，產生腐

蝕性強的物質，對於環境及操作人員造成極大的傷害，在生產設備方面，也需提高抗腐蝕等級，無形中反而增加生產成本，而近年來，環保意識抬頭，則利用較環保的有機化合物 TTIP (Titanium Tetraisopropoxide)，來取代傳統的前置物 TiCl_4 ，用來合成 TiO_2 之材料。

目前大量合成 SiO_2 的工業技術然以氧化還原的方式產生，但在氣相燃燒合成具備有連續性和產生高純度產物的優點[8]，同時經由火焰燃燒過程中之氣態化學反應，所合成的顆粒大小約在 2-100 奈米(nm)之間[9-10]，明顯比一般的合成顆粒小，故氣相燃燒合成法是奈米級產物上不錯選擇的製程方法。

由於 SiO_2 在工業上的運用相當廣泛，如半導體產業及陶瓷業等。尤其於半導體工業製程上多利用燃燒氫氣或氣態碳氫化合物的火焰來氧化 SiH_4 (silane)或 SiCl_4 (silicon)，以達成 SiO_2 之合成，但卻造成下列幾項隱憂：如(1) SiH_4 具有毒性和自發點火(hypergolic)的危險性，(2) SiCl_4 也具有毒性，(3) 燃燒的過程會產生污染及有毒物質，(4) 成本較高。為了克服以上困難，本論文將採用便宜且較安定的有機矽化合物 $\text{C}_6\text{H}_{18}\text{OSi}_2$ (Hexamethyldisiloxane，簡稱 HMDSO)，來取代傳統的 SiH_4 及 SiCl_4 ，利用 HMDSO 之蒸氣在火焰中反應來達到產生碳化矽為粒子的目的。

在微粒子生成的理論模式研究上，分子結合成微粒子(coagulation)的現象可區分為兩個機構[11]。第一個機構為自由分子霧狀(free molecule aerosol regime)現象，也就是說分子的平均自由路徑(mean-free path)和粒子直徑的比例大於 10，亦即所謂的 Knudsen 數大於 10。在此種結合機構下，分子的碰撞頻率可以利用動力學理論來求得，又由於化學反應的時間與成核時間(nucleation time)相當短，因此第一類型微粒子的生成速率可用 Brownian 碰撞凝聚(collision-coalescence)模式來探討[12-15]，如火焰中的粒子濃度、顆粒大小的計算、顆粒大小與生成時間的關係等均可由理論模式來推算。

第二類型的微粒生成現象稱為連續(continuum)機構，也就是說分子的平均自由

路徑(mean-free path)和粒子直徑的比例小於 1，亦即所謂的 Knudsen 數小於 1。在 Swift and Friedlander [16]的研究論文中指出，當粒子直徑大到相當於流場中的剪力層(shear fields)時，流場中的紊流現象將會影響分子的碰撞頻率。

1.3 研究目的

目前 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 複合氧化物之應在很多方面，由表 1-1 可知應用在低熱膨脹玻璃、電鍍在抗疲勞強度的光纖維上和做為觸媒等方面[17-19]，在工業上也常看到把 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 複合氧化物做為底塗及頂塗的液晶顯示器，其為利用低溫離子輔助電子槍蒸鍍或濺鍍製程製作 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 複合膜做為液晶顯示器之鹼玻璃和塑膠透明導電電極的底塗與頂塗，同時可以做為保護塑膠透明導電基材外表面的硬化塗層。其所使用之 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 複合膜層的絕緣性相當良好，硬度極高，表面非常平滑，鍍製此 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 複合膜層可以(1)阻止鈉不純物從鹼玻璃擴散至液晶內，破壞液晶的物性；(2)防止大小如兩電極間隙的導電性不純物造成電極間的短路；(3)當做硬化層，保護塑膠基材表面，避免受到刮傷；(4)當做水和氣體的隔離層，防止真空蒸鍍時水和氣體從塑膠基材滲出，造成膜層附著不良；(5)當做結合層，防止 ITO 鍍層與塑膠基材間因熱膨脹的差異造成膜層龜裂；(6)當做增透層，增加液晶顯示器之玻璃和塑膠透明導電電極對可見光的穿透率。

有鑑於 TiO_2 和 SiO_2 之奈米級複合材料在工業上使用及其特性，有很多性質都還未了解，本實驗主要是針對採用新的前置物 TTIP 和 HMDSO 來代替傳統較具毒性且昂貴的 TiCl_4 和 SiCl_4 ，以預混甲烷火焰來燃燒合成 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 之奈米級的複合氧化物，故本論文之主要目的可分為下列：

- (1) 設計及建立一火焰燃燒系統和蒸氣產生與傳送系統。
- (2) 火焰結構的定性觀察。
- (3) 研究前置物在高溫下的反應機制。
- (4) 探討火焰溫度、燃料和氧化劑的比例 (Fuel/Oxidizer Ratio) 的比例、產物顆

粒大小，產物合成的狀態等條件。

(5) 調整上述參數，精確的控制火焰中合成 TiO_2 和 SiO_2 之奈米級複合材料之晶相。

(6) 建立合成 TiO_2 和 SiO_2 之複合材料之奈米顆粒粒徑大小之生成機制。

第二章 化學反應機構原理與相關文獻回顧

2.1 化學反應機構簡介

2.1.1 化學反應機構的基本簡介

一個化學反應的發生，從最簡單的氫氧合成水，到複雜的生化反應在描述上多半都以一些簡單的反應式子來呈現，例如水，簡單的 H_2O 的生成而言，絕非單純的 $\text{H}_2 + \text{O}_2$ 這樣單純的反應而已，這樣的反應來描述整個反應過程中整個化學動力，未免太單薄而且失真，一般來說， $\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ 的反應要包含起碼六個以上的子反應才能完整的呈現出來整個反應的細部情形，這六個反應，就是氫氧反應變成水的反應機構。當然，反應機構當中應當會有一些非預測的化合物會出現其中，一般來說有兩種，一種是所謂的活化錯合物，一種是中間產物，對於活化錯合物（Activated Complex）而言，主要是一種過渡狀態，因為根據化學反應為碰撞原理的事實，兩個或兩個以上的分子要反應必須要碰撞，當然碰撞的速度、角度也是決定有效碰撞的原因，而所謂活化錯合物而言，就是當所有粒子碰在一起的一個時間相當短暫的過渡狀態，它的產生決定了有多少分子可以有效反應。另外一個就是所謂的中間產物（Reaction Intermediates），中間產物在反應機構來說就是在前幾個反應生成且在最後幾個反應用掉，在原本反應物和最終生成物沒有的化合物。一般來說，活化錯合物和中間產物是不相同的東西，活化錯合物沒辦法分離出來供實驗量測，其構造通常只能用一些確定的反應機構裡去推，而中間產物是可以實驗量測的到，並且對一般的暫態不完全反應而言，中間產物通常也算是一種副產物。

2.1.2 反應機構與化學反應速率的關係

對於一個化學反應而言，反應速率的求得在某些狀況變成相當的重要，對於一些緊密與時間相關的化學反應。一般來說，反應速率的量測與計算提供了一些對整個反應的基本預測，尤其是類似像燃燒反應這麼快的反應，通常數值研究的對象必須就要對整個反應的主要以及細部的反應速率著手，才能比較精確的模擬整個反應中各成分濃度、溫度、速度、壓力及密度場等等。對於像 $A+B \rightarrow C+D$ 的簡單反應而言，反應的速率可以這樣寫：

$$\frac{dc}{dt} = K[A]^\alpha[B]^\beta \quad (2-1)$$

其中 c 是濃度， $[]$ 的意思也指該括弧裡面分子的濃度， α 、 β 分別代表 A 產物和 B 產物在反應機構的反應次數，而 $\alpha + \beta$ 就是整個反應的階數，這個式子為一般化學反應式的速率表示法。一般來說， K 、 α 、 β 的求得可以簡單的從實驗來得到驗證，對於反應機構來說，他包含了數個反應也同時包含了同樣個數的反應速率式，在一連串的反应機構中，有一個反應相當重要，那就是速度最慢的步驟，稱為速率決定步驟，整個反應能不能完全反應完成端看該反應有沒有完成，故從一連串反應找到速率決定步驟是相當重要的工作。而從上式也不難發現對整個化學反應、數個反應速率式而言，就是一個基本的一階非線性聯立微分方程式，所以化學機構的數值方法的重點就是來解這個微分方程組來模擬任何特定時間時，每個成分化合物的濃度大小。

另外，對於大部分的反應，都有所謂反應平衡常數的存在，換句話說，整個機構都有正反應與逆反應的存在，正逆反應的考量與否只要是看反應平衡常數的大小，以及反應的時間。一般來說，平衡常數的值 $k_c = \frac{k_f}{k_r}$ （其中 k_f 為正反應速率常數， k_r 為逆反應速率常數），而通常就化學反應動力學的基本理論，一般可以從化學反應式裡每個反應物和生成物的熱力性質和化學鍵節性質來理論算出 k_c 的量值。實際的反應 k_c 和用鍵節能理論算出來的 k_c 不會差太遠也廣為被一般化學

研究者所取信，而實驗的部分只要算正反應或是逆反應速率常數其中之一，另外一個反應速率常數就可以簡單的從平衡常數去乘除求得。不過，對於一組溫度變化極大的反應而言。例如燃燒反應，一些基本的常數 k_c 、 k_f 、 k_r 當然不可能獨立於溫度，所以一般在化學動力學理比較精確的反應速率式表示法為 Arrhenius 所推出：

$$k_f = AT^n e^{-E_a/RT} \quad (2-2)$$

其中

A : pre-exponential constant

n : temperature exponent

$$T_a = \frac{E_a}{R} : \text{activation temperature}$$

這個反應常數的式子為一般化學模擬者愛用的式子，當然原本公示也有針對相當多不同的反應狀況和特性做修正，不過，我們把重點先放在原本的聯立微分方程式上，所以 Arrhenius form 的加入讓原本的式子多了一個溫度的變數，當然模擬的結果就不單純只是濃度的大小對時間的關係，而會更進一步的算出反應溫度對時間的關係，就下例基本反應而言，反應速率式的表達將會更改如下：



上式的化學反應速率式將更改如下

$$\dot{\omega} = A_v T^n e^{-E_a/(RT)} [A]^\alpha [B]^\beta \quad (2-4)$$

2.1.3 甲烷燃燒化學反應機構的介紹

基本燃料甲烷(CH_4)、乙炔(C_2H_2)、丙烷(C_3H_8)、氫氣(H_2)等等的反應機構的相關研究討論已經持續了數十年，不管是數值的模擬或者是實驗的求證，到目前已有相當的發展以及統一性。一般來說，包括 H_2 、 CH_4 、 C_2H_2 、 C_3H_8 的反應主要

的反應機構的基礎就是屬於 1971 到 1991 這 20 年間 32 篇重要化學反應動力學文獻的實驗結果所彙集整理出來的相當有系統的“Full mechanism selected for hydrogen, hydrocarbon and methanol flames”，裡面總共有 25 條包括有正逆反應的反應式和 Arrhenius 形式的正反應速率的相關常數，這些反應便是本實驗甲烷(CH_4)火焰化學動力的反應式的基礎，可見表 2-1。

由於此 25 此反應機構方程把所有 C_1 以下可能的碳氫化合物的相關反應都收集在內，而且互相都或多或少有關係，所以最正確的就是把 25 條全部考慮，解 25 條非線性聯立微分方程式。單純的解聯立微方並不是難事，只是一些基本的數值矩陣方法罷了。不過，如果要和熱傳方程，流力方程等偏微分方程結合在一起，反應機構此時的簡化就相當的重要，因為其統御方程式若是以偏微分方程式主導，那求解的話，以數值方法的角度來說，其他部分的方程式能簡化就要簡化，要不然，電腦模擬不是很容易收斂就是非常的花時間的。一般來說，在比較簡單的氫氣、甲烷及丙烷燃料中，已經有好幾篇簡化的反應機構，對於本實驗的甲烷來說，就有 9-step、6-setp、4-setp 三種不同的簡化反應機構，在實際的實驗和數值的驗證上面，此三種反應機構都和 25 條反應式全部模擬所得出來的結果差不太多，所以可行性相當的高。一般來說，簡化最基本也是最重要的方法就是設穩態分子(Steady State)，在原始反應中，例如反應機構上面可以直接發現的中間產物，或是實驗精密量測所測出的濃度極小分子，一般來說，都可以設成穩態，這樣一來整個微分方程會變的相當的簡單，相互的關係變成是簡單的多項式方程式關係，就本實驗所採用的 4-step 方程式(表 2-2)而言，根據 Nobert 與 Bernd [20]所提供的“Full mechanism selected for hydrogen, hydrocarbon and methanol flames”的 25 組反應，先取出跟 CH_4 有關的反應方程先消掉一些相關性很低的方程式，對於其中 7 個化合物做 steady state 的假設，分別是(CH_3 、 CH_2O 、 CH_2 、 CH 、 CHO 、 H_2O_2 、 HO_2)，剩下了 O_2 、 CO 、 H_2 、 H_2O 和 CO_2 這六個非穩態的分子、於是成為 4 個簡化方程式，而個別方程式的反應速率常數計算方法如下。

其中反應速率為，(w_n 代表”Full mechanism selected for hydrogen, hydrocarbon and methanol flames”裡第 n 反應的正反應 Arrhenius 速率式)

$$w_I = w_{13} + w_{18}$$

$$w_{II} = w_9$$

$$w_{III} = w_5 - w_{10} + w_{16} - w_{20} + w_{24} + w_{25}$$

$$w_{IV} = w_1 - w_7 - w_8 + w_{10} - w_{16} + w_{18} + w_{20} - w_{24} - w_{25}$$

雖然 H_2 的存在性是有質疑，不過我們可以進一步的利用表 2-3 的 H_2/O_2 的完整機構反應來完整模擬 H_2 的生成情形。

2.2 文獻回顧

2.2.1 二氧化鈦之相關文獻

早期於火燄中生成 TiO_2 細微顆粒的相關研究中，一般都以具腐蝕性的前置源 $TiCl_4$ 來生成 TiO_2 微粒。藉由不同的操作條件，如常用的燃料有：甲烷、丙烷、氫氣等，加上不同的燃燒器，不同的前置物與反應氣體，其火焰特性皆大不相同，進而導致所生成的產物特性差異性大。利用有機鈦化合物 TTIP（化學式為 $C_{12}H_{28}O_4Ti$ ）作鈦的前置物是較新的嘗試。以下陸續介紹有關二氧化鈦之相關研究文獻：

1957 年，Spurr 和 Myers [21] 對於 TiO_2 中兩種常見的晶相 Anatase 與 Rutile 提出一更精準的 X 光繞射測定數學方程式，可用來計算分析 Anatase 與 Rutile 混合物之重量百分比。其計算方程式如下：

$$Y_A = \frac{1}{1 + 1.26 \frac{I_R}{I_A}} \quad (2-5)$$

其中 Y_A ：為 Anatase 晶相之重量百分率。

I_R ：為 Rutile 晶相最強之 XRD 波峰強度。

I_A ：為 Anatase 晶相最強之 XRD 波峰強度。

1985 年，Suyama 和 Kato[22]藉由加入小於 10mol%添加劑 FeCl_3 與 AlBr_3 來促進前驅物 TiCl_4 氧化成 TiO_2 ，而使用 SiCl_4 與 ZrCl_4 來抑制 TiCl_4 氧化，從中發現，加入添加劑因為會附著在 TiO_2 的表面，所以影響它的持續成長，使主要粉末顆粒 TiO_2 尺寸縮小為原來的 1/5~1/2 左右，且相對於不加添加劑主要顆粒較為均勻，另一方面，除了添加劑 ZrCl_4 ，其餘三種皆會使 TiO_2 改變顆粒形態為圓球狀。

1991 年，Akhtar 等人[23]使用陶瓷材料(Al_2O_3)作為反應室，導入 TiCl_4 進行加熱反應，生成 TiO_2 粉體，操作溫度為 1200~1723k。由實驗結果獲得，溫度之提升，有助於晶相 Rutile 的形成；而溫度越高， TiO_2 粒徑越大。若提高前趨物 TiCl_4 濃度時， TiO_2 粒徑也會變大；隨著反應室的滯留時間愈久， TiO_2 粒徑有成長的現象產生。

1992 年，Akhtar 和 Pratsinis[24]以 SiCl_4 、 POCl_3 和 BCl_3 作為燃燒合成 TiO_2 過程的添加劑，發現其添加劑使 TiO_2 顆粒由多面體變為球體，且當添加劑微粒於主要顆粒 TiO_2 表面附著時，妨礙了 TiO_2 的持續成長，使主要顆粒 TiO_2 粒徑因此縮小，另一方面，這三種添加劑也有抑制 TiO_2 晶相由 Anatase 轉變為 Rutile 的功效。

1994 年，Akhtar 和 Pratsinis[25]以 TiCl_4 和 AlCl_3 作為前驅物，利用乾燥 Ar 進入容器內攜帶引入燃燒器，結果發現當反應溫度提升時，有效碰撞增加造成燒結快速，主要顆粒因此而成長，而且 TiO_2 晶相有轉換的現象，Rutile 含量會增多；若加入少量的含鋁添加劑，可使 TiO_2 晶相由 Anatase 轉換成 Rutile，另一方面，

如果前趨物濃度增加時，顆粒也會因碰撞機會增加而跟著變大。在兩種前驅物混合過程中，當 $\text{AlCl}_3/\text{TiCl}_4 = 0.4$ 、火燄溫度超過 1700K，會發現有另一種複合材料 (Al_2TiO_5) 產生。

1995 年，Vemury 和 Pratsinis[26]利用添加劑 SiCl_4 來抑制 TiO_2 晶相由 Anatase 轉換成 Rutile，實驗結果發現 SiO_2 造成 TiO_2 氧化合成速率變慢，因此使主要顆粒 TiO_2 尺寸縮小，當加入添加劑 SnCl_4 ，則促進了晶相 Rutile 的形成，但 SnO_2 並不會影響 TiO_2 之顆粒尺寸；而加入添加劑 AlCl_3 時，也有類似 SnCl_4 的效果，使 TiO_2 晶相由 Anatase 轉變為 Rutile。

1995 年，Jang[27]等人探討溫度對於氣相生成奈米 TiO_2 的粒徑影響，利用 TiCl_4 為前置源，指出成核作用完全取決於溫度的大小，發現溫度增加其粒徑會些微的下降，同時利用流量的改變來控制停滯時間，其結果顯示流量越小，停滯時間越長，粒徑也越大。研究中發現，改變氧氣的莫爾分率對於產物粒徑並無明顯的影響，但溫度越高粒徑越小，且 Rutile 晶相含量增加。

1995 年，Eng 與 Zhu[28]等人研究平板火焰之流量、溫度，對火焰穩定性之研究，發現流量增加其溫度也跟著上升，而平板火焰的溫度分佈趨勢為出口處至 1.0 cm 處溫度急劇上升，之後便維持一平穩的溫度分佈，也是火焰中溫度最高的區段，溫度約 1600K。

1996 年，Pratsinis[29]等人利用 TiCl_4 為前置物於擴散火燄中生成 TiO_2 ，主要針對不同的進氣位置與不同的前置物攜帶管路來觀察其結果。發現當前置物由空氣攜帶進入時，其溫度較低，粒徑也較小，若再增大空氣流量，火焰高度與停留時間皆會下降，則可得到更細的 TiO_2 ，若前置物由甲烷攜帶時，因為其較高的火焰溫度與高度，其反應時間也相對較長，所得之粒徑較大，其 Rutile 的含量也較高。另外，若增加前置物濃度亦會增加 TiO_2 粒徑。

1996 年，Rulison[30]等人於擴散火燄對衝式燃燒器中生成 SiO_2 與 TiO_2 ，以前置物 TiCl_4 為例，當前置物由氧化劑攜帶進入燃燒時，其產物大部分為 Anatase

晶相的 TiO_2 ，若由燃料攜帶時，則產物大部分為 Rutile 晶相的 TiO_2 。實驗中利用調整惰性氣體氬氣的量來控制溫度。針對粉體的收集也設計了一套完整的系統，於收集器內通入較低溫的 N_2 來降溫，收集的顆粒晶相與粒徑便不再受到高溫的影響。雖然 Rutile 晶相比 Anatase 晶相穩定，但 Anatase 於低溫下結晶較為快速。若欲將 Anatase 晶相轉變為 Rutile 晶相，於 $500^\circ\text{C}\sim 600^\circ\text{C}$ 下需加熱 8 小時，而在 1200°C 下只需 1 秒。實驗結果亦提及產物造成的輻射冷卻會降低火焰溫度並影響結果。

1997 年，Chen 與 Glumac[31]等人利用側向平板燃燒器來生成 SiO_2 、 TiO_2 、與 Al_2O_3 ，主要針對產物的生產率作探討。其產物離開火焰後會先經過一冷卻基底，使其溫度下降並停止顆粒的凝合，基底後方為一自動滾筒式設備，用以收集生成之產物。希望能收集到非凝聚的奈米微粒，因為非聚集的奈米微粒尺寸較小，且要將聚集的奈米等級微粒分散是很困難的，所以希望收集非聚集的奈米微粒，因為其利用價值大於聚集的奈米微粒。其結果顯示收集的產物粒徑大小為 $3\sim 50\text{nm}$ 的非聚集奈米微粒，且於直徑 2.5 吋的平板燃燒器下可達每小時 50 公克的奈米微粒生成量。

1998 年，Wooldridge[32]與 Pratsinis[33]，皆將前人的氣相燃燒合成奈米微粒理論與實驗研究做一完整統整，包含不同的火焰型態、不同氧化劑、與不同前置物所生成的產物詳細列表，對於想投入相關領域研究的人有很大的參考價值。Pratsinis 更特別針對 SiO_2 、 TiO_2 、 Al_2O_3 等三種陶瓷粉體，而所有整理的結果都有著相同的趨勢，前置物濃度越大，碰撞機會越多，產物的粒徑越大，而當溫度越高，燒結作用也越快發生。

1999 年，Skandan[34]等人，利用平板燃燒器，使燃燒器開口向下於 0.03 大氣壓的低壓的環境中合成 SiO_2 、 TiO_2 、 Al_2O_3 粉體。其軸向溫度分佈呈現凹口向下的門字型趨勢， TiO_2 產物平均粒徑為 15nm ，比表面積為 $80\text{ m}^2/\text{g}$ 。而 TiO_2 的晶相方面，剛生成的粉體為 30% 的 Anatase，70% 的 Rutile，當粉體於溫度 1070K

以上持續停留時，Anatase 晶相則幾乎全部轉為 Rutile 晶相。

1999 年，Glumac[35]等人利用平板燃燒器生成奈米微粒，將其燃燒器開口向下，並以冷卻的基底於燃燒器開口下方收集粉體。同樣藉著調整收集高度與前置物濃度來觀察其產物粒徑變化，結果顯示當前置物濃度增加時，其產物粒徑卻下降，此結果與之前無架設冷卻基底的研究文獻相反，作者推論是其較短的收集高度與快速碰撞冷卻基底的影響，因為其驟降的溫度使產物瞬間結束反應並凝聚於基底上。所收集的粒徑大小範圍為 10nm~30nm，且發現流量越大其產物粒徑越小。

1999 年及 2001 年，Singhal[36]與 Skandan[37]等人為了減小因凝聚效應所造成的較大粒徑，利用側向的平板燃燒器生成奈米陶瓷粉體，粉體的收集方式為一滾筒置於燃燒器出口，粉體生成後附著於滾筒上，滾筒經過一刮除的設備將粉體自滾筒上分離，使粉體不再受到火焰末端高溫的影響，進而減小凝聚的作用，所生成的最小主要粒徑約為 25nm，而其聚合的平均大小則約為均勻的 100nm。

2003 年，Wegner 和 Pratsinis[38]等人使用不同尺寸的擴散式燃燒器合成 SiO_2 與 TiO_2 並比較生成的產物結果，燃燒器直徑最大為 2.7cm，最小為 0.5cm。發現大尺寸的燃燒器所生成的粒徑較小尺寸的要小，同時氧氣含量越大，粒徑越小；停滯時間越久，粒徑越大，當反應時間為 1m/s，其最小粒徑約為 100nm；而反應時間為 20m/s 時，粒徑大小則約只有 10nm。

2003 年，Yeh[39]藉由實驗結果得知，火焰溫度會隨著氧/氮莫耳分率的增加而增加且火焰溫度也會隨著 TTIP 濃度增加而增加。而火焰合成出之二氧化鈦產物是由 Anatase 與 Rutile 這兩種結晶相所組成的。在當量比等於 1 時，產物中 Rutile 的含量會隨著氧化劑混合物中氮莫耳分率之減少而減少。當 TTIP 濃度較高時，導致 rutile 含量也較高尤其是火焰中有較高的氧莫爾分率，二氧化鈦（於燃燒器出口上方 7.5 公分處收集顆粒）在 TEM 顯微照相顯示為球面體且顆粒大小大約 200-250 nm。

2004 年，Lin[40]是以藉由預混甲烷火焰，燃燒合成 TiO_2 、 Al_2O_3 以及 TiO_2

• Al_2O_3 陶瓷粉末。利用 0.32% 之鈦前置物 TTIP，調整不同的氧氮比，實驗結果顯示，當氧氮體積比 4:6 時， TiO_2 之 Anatase 晶相可占總重量的 97.7%；相反地，當降低氧含量時，Anatase 晶相則逐漸轉換成 Rutile。同時也證實了在燃燒合成 TiO_2 的過程中，除了溫度之影響外，氧氣之含量也可控制晶相的轉換。使用鋁前置物 AIP=1.22%，由實驗結果獲得氧化鋁亦有晶相之變化（ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\gamma\rightarrow\delta\rightarrow\theta\rightarrow\alpha$ ）。在粒徑分析方面，於多氧的條件下，會使火焰溫度上升，溫度上升的結果將導致產物粒子碰撞機會增加，因此產物之粒徑相對的較大。而以本文所使用之設備可產出粒徑 300~500nm 的 TiO_2 粉體以及粒徑 100~200nm 的 Al_2O_3 粉體，相較之下， Al_2O_3 粒徑較 TiO_2 小，且也可發現本實驗所製作的兩種粉體，當降低收集高度時，粒晶皆有縮小的趨勢。

2.2.2 二氧化矽之相關文獻

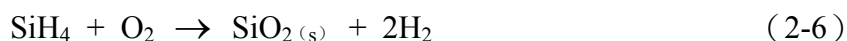
早期在使用氣相燃燒合成法生成奈米微粒的研究中，一般都是使用 SiH_4 或 SiCl_4 做為矽前置源，用以在火焰中燃燒合成 SiO_2 的顆粒，然而 SiH_4 卻有自燃性、毒性及高燃燒速度等缺點，而 SiCl_4 亦具有腐蝕性。使用其他有機矽化合物來取代 SiH_4 和 SiCl_4 是使用氣相燃燒合成法生成奈米微粒的新課題，本論文則是用 HMDSO 來當生產 SiO_2 材料的前置物，下列是氣相合成燃燒合成 SiO_2 之相關文獻。

1970~1980 年，Ulich[41-43]利用 SiCl_4 作了一系列的 SiO_2 微粒生成研究，作者認為在產物生成反應過程中，顆粒形成的凝合機制（Coalescence）比成核機制（Nucleation）來的影響較大。產物生成的整個過程皆在火燄中生成，故不同的火焰特性對產物皆會有所影響，於作者的相關研究中，指出影響 SiO_2 粒徑大小最大的幾個因素為：前置源濃度、火焰溫度、與停滯時間（Residence time）。停滯時間為產物在火燄反應區內所停留的時間，並指出前置源濃度越大，其比表面積越小，也就是顆粒粒徑越大，而隨著停滯時間的增長，凝合現象也更趨明顯。

1984 年，Ulich[44]再提出凝聚產物的尺寸與留滯時間和前置源濃度有關，對主要顆粒粒徑影響最大的因素為火焰溫度、留滯時間與前驅物濃度，若留滯時間越長、前驅物濃度越高使得碰撞程度加強，使得產物粒徑上升，比表面積隨之下降而溫度與停滯時間決定著產物主要顆粒（Primary particles）的大小，即剛生成可辨識的最小顆粒。

1985 年，Chung 等人[45]使用 $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ 對衝擴散式火焰燃燒器合成 SiO_2 顆粒。觀察到單純的氫氧火焰呈淡藍色，在通入少量 SiH_4 後，火焰轉為微亮的淡黃色，隨濃度提高火焰越亮，通入 SiH_4 的流量到一定量後，氫氣入口端的火焰區會出現橘紅色的二次火焰區，由原位散射量測分析，並量測火焰區內 SiO 分壓和計算 SiO_2 分壓的變化情形，Chung 等人認為在二次火焰區內出現的顆粒，應是自火焰中生成的 SiO_2 。

1986 和 1988 年，Koda 與 Fujiwara[46-47] 做了使用 SiH_4 做為前置源的對衝擴散式火焰的實驗，提出了 SiH_4 氧化生成 SiO_2 的兩條總反應式：



SiH_4 的濃度影響了反應式的進行，在低 SiH_4 濃度時反應會偏向（2-6）式，而在濃度超過 4% 時火焰會出現橘色亮光，推斷是 SiO_2 顆粒在火焰之高溫環境中發出的黑體輻射光。Koda 與 Fujiwara 又外加了三類氣體，觀察外加氣體對 SiH_4 燃燒的影響。第一類是非燃料且不參與反應過程的 N_2 、 CO_2 與 CF_4 ；第二類是非燃料會影響反應過程的 CF_3Br 以及 CF_3H ，加入後會使火焰溫度降低、改變火焰顏色並大量產生氫氣，但不會影響點火及熄滅的相關性質，額外參與反應使得氧氣量不足，阻礙了（2-7）式的反應；最後是額外的燃料 C_2H_4 ，影響了（2-7）式的反應，使得火焰的點燃並產生困難，並使 SiH_4 在濃度過低時無法繼續燃燒。

1989 年，Zachariah 等人[48]使用了 SiH_4 作為前置源。他們將火焰中主要顆粒

的成長區分為同質成核以及表面成長等過程。增加矽源的濃度後，會使得產物粒徑的上升比表面積下降，在顆粒密度不變的情形下，質量隨著矽源濃度提高而增加。當火焰溫度較高時，所形成的主要顆粒直徑較小、較接近圓形但聚集現象較明顯。

1991 年，Chung 等人[49]在對衝擴散式火焰燃燒器中通入少量不同的前置源 SiH_4 或 SiCl_4 。當使用 SiH_4 為矽源時，隨著濃度與火焰溫度改變合成產物特性有所差異。在低濃度或是火焰溫度較高時主要產物為 SiO_2 ，在高濃度或是火焰溫度較低時產物為 SiO_x (x 介於 0~2 之間)。若以 SiCl_4 為矽前置物時，所有的實驗條件下產物均是 SiO_2 。使用 SiH_4 所得產物由小顆粒 (20~40 nm) 混雜著較大的顆粒 (80~150 nm) 相互聚集而成；而 SiCl_4 產物則是直徑 20~30 nm 的顆粒聚集而得，前置物的選擇對產物有所影響。

1996 年，Chagger 等人[50]以 HMDSO 為矽前置源，在甲烷對衝擴散式火焰中生成 SiO_2 ，火焰顏色會由會在加入 HMDSO 後，由純甲烷火焰的淡藍色改變為亮粉紅色，且有白色煙由擴散火焰中產生，在燃燒區下游收集到的顆粒為白色，靠近火焰的位置則摻雜著棕色粉末，推斷白色粉末為 SiO_2 ，棕色粉末則為 SiO 。而透過放射光譜的量測，證實燃燒區中存在 Si-H、Si-O 鍵，進一步提出由 190 條化學反應方程式縮減得到的 12 條 HMDSO 氧化反應的簡化機構(表 2-4)，由數值運算的結果與實驗數據的比較，其相符的結果映證了簡化機構的可信度。

1998 年，Briesen 等人[51]比較不同矽前置源在甲烷擴散火焰中的差異，所使用的前置源有 OMCTS (Octamethylcyclotetra- siloxane)、 SiCl_4 與 HMDSO，使用不同比例的氧-氮混合氣做為氧化劑。相同條件下使用 SiCl_4 可生成較大的比表面積產物，HMDSO 次之，OMCTS 比表面積最小。隨總流量上升時流速加快，初始產物顆粒濃度的降低以及高溫區域內留滯時間的縮短，會使得 SiO_2 的比表面積增大。若是提高氧化劑內氧氣的比例，則火焰長度縮短進而減少留滯時間，可得到較小粒徑產物。

2001 年，Glumac[52]在低壓環境下通入 HMDSA 於預混式氫-氧平板火焰燃燒器中，分析火焰中 SiO 濃度的變化情形，由實驗中得知 SiO 在火焰溫度約 1100K 的上游區域終生成，而其濃度值隨著矽源濃度改變，而當量比的增加使火焰溫度的升高，使 SiO 濃度增高。然而，在氧化矽的濃度分佈曲線出現了兩個峰值，Glumac 認為 SiO 的生成是氣相火焰法合成 SO_2 的重要中間步驟。

2001 年，Yeh 以及 Zhao 等人[53]添加 HMDS (HMDSA、HMDSO) 於預混火焰中合成 SiO_2 顆粒，使用之燃料為丙烷或氫氣。在貧油燃燒、矽源濃度則控制在 0%~1.2%條件下，得到火焰溫度介於 1350K~1700K。添加 HMDS 前後，火焰顏色由淡藍色變成橘紅色光。當外加之矽源濃度相同時，火焰的結構也十分相似。Yeh 等人使用 EDS、XPS、XRD 等儀器分析，由分析結果得知產物由 SiO_2 與 SiO 所組成。而使用氫氣為燃料之分析結果顯示，Yeh 等人認為水蒸氣是氫-氧燃料合成的影響變因。

2002 年，Wooldridge 等人[54]採用複式擴散燃燒器火焰中合成 SiO_2 顆粒，操作當量比 0.42~1.50，矽甲烷濃度 0.15~0.41。當矽源濃度高時，火焰中會出現由 SiO_2 產物所發出的橘色放射光，由 BET 分析比表面積產物，當量比由 0.84 升高到 1.80 時比表面積下降，粒徑增大 17%。

2003 年，Ma 以及 Zhao 等人[55]引用 Chagger 提出之 HMDSO 化學反應機構做數值模擬，對丙烷預混火焰在氣相燃燒合成過程的溫度場及濃度場做分析並與實驗結果做比對。在溫度方面趨勢上，當當量比小於 1 時火焰溫度隨著當量比增加而升高，在加入 HMDSO 後，火焰平均溫度下降約 16%，與實驗的結果有相同的趨勢。在濃度方面趨勢上，SiO 與 SiO_2 的濃度分佈曲線隨著 HMDSO 通入量增加而升高，而 SiO 主要出現於燃燒器出口附近，並隨高度增加濃度值下降，反之 SiO_2 濃度增加，Ma 等人認為此為 SiO 氧化為 SiO_2 的現象。

2004 年，Lin[56]藉由平板燃燒器火焰結構穩定、火焰溫度分佈平均等特性，

探討當量比與濃度變化對奈米產物粒徑的影響。通入矽前置源後，由於生成顆粒在高溫下產生之黑體輻射，使甲烷火焰由原本的淡藍色變成粉紅色。實驗中提高當量比其火焰溫度上升，提高濃度則火焰溫度下降。無論前置源為 HMDSA 或是 HMDSO，於相同的實驗條件下，具有相似的火焰結構與溫度分佈。儀器分析證實產物中含有 SiO_2 與 SiO ，生成產物粒徑介於 10 ~ 25 nm 之間。由實驗結果得知，提高通入濃度會使產物粒徑上升；提高當量比則產物粒徑下降。在相同操作條件下，使用 HMDSO 比起 HMDSA 有較小的產物粒徑，推論與分子結構中含有氧分子有關。使用平板燃燒器較本生式燃燒器能得到較小的產物粒徑，推斷與平板式火焰有較高的平均溫度，以及火焰長度較短，降低反應碰撞的停滯時間有關。

2.2.3 二氧化鈦與二氧化矽複合氧化物之相關文獻

1970 年，Evan[57]指出 TiO_2 在 SiO_2 中的固溶度可達 10.8%，指出 SiO_2 中加入 7.4% 的 TiO_2 並不會出現兩種不同的相，但是由 XRD 中的 peak 會隨著 TiO_2 含量增加而有明顯的偏移現象，而且折射率也隨 TiO_2 增加而增加。

1989 年，Sankur[58]等人也指出 TiO_2 - SiO_2 複合氧化物中藉由 X 光繞射分析中訊號峰的半高寬(FWHM)作為參數，發現當 TiO_2 的比例越高的情況下其訊號峰半高寬越窄，這代表著其晶粒大小隨著 TiO_2 比例增加而變大。

1992 年，Hung 與 Katz[59]等人於對衝式火焰中合成 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 之混合粉體，結果發現高溫或低 Si/Ti 原子比例時，會使 SiO_2 小微粒附著於 TiO_2 顆粒上，相反的，當較低溫或者高 Si/Ti 原子比例時，則有 TiO_2 被 SiO_2 所包覆的現象，且一般來說，以此方法所製成之粉末， SiO_2 之粒徑皆小於 TiO_2 。

1998 年，Ehrman[19]等人於預混平板火燄中合成單一 SiO_2 、 TiO_2 ，與混合的 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 奈米微粒。提出不同的前置物會有不同的化學反應，產物生成的時間點也不同，以至於反應時間不同，所以產物粒徑上會有些微的差異。在 1500K 時，

SiO₂ 的反應時間略小於 0.1 秒，而 TiO₂ 的反應時間則略大於 0.1 秒。其 SiO₂ 平均粒徑為 10nm，TiO₂ 為 13nm，並利用 Koch 與 Friedlander 於 1990 年提出的碰撞燒結理論來比對實驗結果，TiO₂ 的實驗與理論值趨勢相符，SiO₂ 的實驗值則較理論值來的小。

1998 年，Viswanath[60]在文獻中提到，使用 sol-gel 法製作 TiO₂/SiO₂ 之莫耳比為 10/90、20/80、40/60、50/50、60/40、80/20 等六種不同成分的複合氧化薄膜。對這六種不同成分的氧化薄膜進行 100°C、500°C、900°C、1300°C 的燒結。由其實驗結果可以發現，100°C、500°C、900°C 燒結結果都分為 amorphous 相與 TiO₂ 的 anatase 結晶相，而且結晶溫度隨著 TiO₂ 的比例的升高而降低。在 1300°C 燒結下，各種成分比例都轉變為 Rutile 的 TiO₂ 和 cristobalite 的 SiO₂，此文獻另外以 TEM 分析對 TiO₂-SiO₂ 複合氧化物薄膜的微結構做深入研究。文獻中提出，TiO₂/SiO₂ 比例為 40/60 和 60/40 的氧化物薄膜在結晶後微結構分為兩個部分，一個是球狀的 TiO₂ 顆粒，另一部分為碟狀的 Si-O-Ti 玻璃結構。另外可以發現，當氧化薄膜中所含 TiO₂ 比例增加，結晶後的晶粒大小也會隨之增加。

第三章 實驗研究方法

3.1 實驗架構與說明

3.1.1 實驗基本架構

由圖 1 可知本實驗的流程是首先是利用甲烷、氧氣和氮氣先通入預混器充份的混合，並且再通入預混式燃燒器進行燃燒反應，且在氧氣、氮氣和燃料之預混氣體進入燃燒器時，燃燒器的另一端通入經由氮氣攜帶 TTIP 和 HMDSO 之揮發氣體，藉由燃燒器之燃燒過程來達到 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 複合氧化物之薄膜生成。由於在本實驗中 TTIP 和 HMDSO 之前置物也可以算是燃料之一，也會與氧化劑中的氧氣發生作用而消耗氧氣，所以本實驗的操作條件中必須考慮到 TTIP 和 HMDSO 對於氧氣的需求，值得注意的是本實驗中氮氣之總流量必須為通入預混器之氮氣的流量加上兩個攜帶前置物揮發量之氮氣流量的相加，所以氧化劑 (O_2/N_2) 也就直接提供燃燒系統氧化劑的部分，必須是為總氮氣流量和氧氣流量相加。而在前置物方面，攜帶前置物之氮氣，其一管路是要通入裝有液態 TTIP 錐形瓶中，通入氣體的管路必須深入 TTIP 的液體表面之下，當通入的空氣離開液面時將會在 TTIP 的液體表面形成大量之氣泡，由於 TTIP 液體於室溫下的揮發性較差，故在液體表面只有些微的 TTIP 蒸氣產生，為了增加 TTIP 之蒸氣量，本實驗利用可控溫之加熱器加熱至 $80\text{ }^\circ\text{C}$ ，而這些蒸氣將會隨著氮氣從位於 TTIP 液體表面上的出口排出容器外導入至燃燒器。另一方面，矽前置物(HMDSO)部分也是利用相同的方法，導入至燃燒器進行燃燒反應。

3.1.2 實驗操作參數

本實驗是利用預混式燃燒反應之方式來合成 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 複合氧化物，而表 3-1

為實驗燃燒之操作條件，本實驗相關實驗參數設定如下：(1)不同的當量值 (equivalence ratio, ϕ)，實驗參數設當量值為 0.8、1.0 和 1.2 (2)改變不同的氧氮比，實驗參數氧氮比為 20/80、30/70 和 40/60 (3)改變由氮氣攜帶不同 TTIP 和 HMDSO 揮發物的流量的比例，實驗參數 TTIP 比 HMDSO 之比例分別為 200/0、200/4、200/5、200/8、200/10、200/100 和 0/10，單位為 ml，藉由改變以上這些參數來討論燃燒現象、燃燒溫度、合成複合氧化物的晶相等結果，其中當量比 (equivalence ratios, ϕ) 的定義為甲烷 (F) / 氧 (O) 如 3-1 式所示，由於通入前置物之 TTIP 與 HMDSO 的量並不多，而前置物本身也算是燃料，但因其量和甲烷的量相比之下，算是非常小，故本實驗燃料只計算甲烷的量，並不將前置物 TTIP 與 HMDSO 計算在內。

$$\phi = \frac{(F / O)_{actual}}{(F / O)_{stoichiometric}} \dots\dots\dots (3-1)$$

由於本實驗所通入的前置物 (TTIP、HMDSO) 是利用氮氣攜帶 (Carrying Nitrogen) 進入至燃燒系統之燃燒器內，而在預混式燃燒器中的甲烷/氧氣/氮氣也經由另一個管路進入燃燒器內，兩管路之氣體充份混合後進行燃燒反應，而其中氮氣體的總流量必須為通入預混器之氮氣的流量加上兩個前置物之氮氣流量的相加，在實驗當中氧化劑 (O₂/N₂) 也就直接提供燃燒系統氧化劑的部分，而所通入 TTIP、和 HMDSO 的量是以其與總燃氣之莫耳比例來計算，意即

$$X_{TTIP, HMDSO} = \text{TTIP 或 HMDSO 之莫耳數} / \text{燃氣莫耳數} \dots\dots\dots (3-2)$$

其中，燃氣莫耳數=甲烷莫耳數+氧化劑 (氧與氮) 總莫耳數。

3.1.3 TTIP 和 HMDSO 之介紹

本實驗使用的鈦前置物包括 TTIP (Titanium isopropoxide, $C_{12}H_{28}O_4Ti$, 98% purity, Acros Organics) 與 HMDSO (Hexamethyldisiloxane, $C_6H_{18}OSi$, 98% purity, Acros Organics) (參見表 3-2), TTIP 本身室溫下是液體。在本實驗中會利用此種前置物來進行各種實驗, TTIP 置放的方式是放入在錐形瓶內, 且錐形瓶上面有軟木塞且軟木塞上有兩玻璃管開口, 然而其中的一玻璃管用鋼瓶中的乾氮氣做為載體(Carrying gas)深入前置物液面內讓其蒸發, 且本實驗將其裝有前置物之錐形瓶放在加熱板上面加熱, 增加其前置物之蒸發量, TTIP 前置物之沸點為 $240^{\circ}C$, 本實驗將 TTIP 前置物加熱至 $80^{\circ}C$, 以提高其 TTIP 之蒸發量, 另一玻璃管是將其前置物之蒸發氣體輸出至混合室中與甲烷/氧氣/氮氣的混合氣體作混合, 由於實驗的條件之一是要改變初始通入預混式燃燒器的 TTIP 濃度, 所以對於不同通入氮氣量帶出來的 TTIP 必須先要做過一個參考的數據資料以便後來改變實驗條件之用。本實驗所使用的另一個鈦前置物為 HMDSO, 於室溫下也為液體, 帶其前置物之蒸發量和 TTIP 之方法一樣, 但相較於前置物 TTIP, HMDSO 前置物在同樣 $80^{\circ}C$ 時, 它具有較大的揮發量, 其沸點為 $101^{\circ}C$ 。

3.2 燃燒設備

本實驗之設備(圖一), 大致上可分為幾個部分: 改良式預混式燃燒器主體、三軸電腦自動定位平移台、數位攝影系統、燃料輸送系統等。其功能詳細敘述如下:

3.2.1 改良式預混式燃燒器

改良式預混式燃燒器之出口端為蜂巢的圓洞結構(圖二), 預混氣體流經的管路和經由氮氣攜帶前置物揮發量的管路都是各自獨立的, 所有反應物通入於預混式燃燒器內經由充分混合後, 經由通過燃燒器出口端進行燃燒反應, 而改良式燃

燒器加入水冷之管路，且在燃料出口端周圍有冷卻水套，可避免高溫加熱時破壞燃燒器本體結構。由改良式燃燒器進出管路之液氣體示意圖(圖三)，可知 TTIP 和 HMDSO 之前置物經由改良式燃燒器兩側邊通入，而在燃燒器底端也通入先在預混器混合之混合氣，而在燃燒器內之腔體內放入一些鋁鉑紙可助於混合氣體和前置物之混合更均勻。

3.2.2 燃料輸送系統

燃料輸送系統是由以下數個部分所構成：

- (1) 氣瓶：本實驗所用的燃料為甲烷，氧氣與氮氣混合再加上攜帶 TTIP 和 HMDSO 之載體氮氣當作氧化劑，而甲烷、氧氣與氮氣等氣體純度皆為 99 %。實驗中甲烷、氮氣、氧氣出口壓力皆設定為錶壓力 1pa (kg/cm^2)。
- (2) 流量計：共計有 10 ~ 100 mL/min、50 ~ 500 mL/min 兩支、0.1 ~ 1.0NL/min、0.2 ~ 2.0NL/min、0.5 ~ 5.0NL/min、1.0 ~ 10 mL/min 兩支和 2 ~ 20 NL/min，共計 9 支浮球式流量計，分別依其實驗的流量控制範圍、用途搭配使用，而本實驗有關氮氣的管路都是用浮球式流量計，首先是將氮氣通入預混器的 0.5 ~ 5.0NL/min 浮球式流量計，在氮氣攜帶前置物方面，管路的一支是用 50~500 mL/min 用來調整攜帶 TTIP 前置物揮發量之氮氣，另一支 1.0 ~ 10 mL/min 是用來調整攜帶 HMDSO 前置物揮發量之氮氣。
- (3) 電子流量計：本實驗另外在甲烷和氧氣的流量控制是用電子流量計，採用德國 Alicat Scientific 公司產生的 Mass and Volumetric Precision Gas Flow Controller(圖四)的電子流量計，其可控制的條件為氣體之壓力、溫度及可設定實驗所需的流量，其準確值到 0.001L，可得到所需氣體的體積流率和質量流率，其保證書(附錄 A)可得知此電子流量計相關資料。
- (4) 預混器：本實驗有兩個預混器(圖 5)一為長形圓柱體，另一為扁長方體，連接氧氣、氮氣和燃料流量計出口。根據 ϕ 的定義，如 3-1 式，當理論上的完全燃

燒 $\phi=1.0$ ，氧氣比例為 20/80 的情況下，氧化劑之消耗量約為燃料的 24 倍左右，也就是氧化劑的壓力遠大於燃料，所以如果不預先經過預混器處理，會產生燃料被氧化劑排擠的現象而造成流量變動幅度過大，導致流量控制不易穩定，尤其在貧燃料狀況下操作，更能突顯預混器之效果。

- (5) 調壓錶：Harris 調壓錶上附有兩個壓力錶及調整閥，分別顯示鋼瓶內及出口端之壓力並將其分別連接空氣和燃料出口，並配合流量計來操作。

3.2.3 其他儀器設備

- (1) 三軸電腦自動化定位平移台(圖 6)：用以固定熱電偶以及產物的收集，並可利用電腦控制熱電偶與收集平板作 XYZ 三度空間的移動，精準測定點火焰溫度，其規格如下：在距離方面-XYZ 方向可移動最小刻度為 1/1000cm；而角度方面-全刻度 360°，旋轉角度最小刻度 1/1000。
- (2) 熱電偶和數位溫度顯示器：本實驗所使用為 R type 熱電偶(圖 7)，其為 Pt/Pt-13%Rh 熱電偶，其裸線直徑約為 0.5mm 且最高量測溫度為 1723K，並配合由 THETA 公司生產的數位溫度顯示器 BTC-9100(圖 8)來讀取火焰溫度，為了防止熱電偶發生觸媒反應，所以在熱電偶外層上覆蓋一陶瓷管。
- (3) 數位影像擷取系統：實驗所使用的影像擷取系統為 SONY 公司生產，型號 DSC-F717 的變焦數位相機，由於數位相機具有較高解析度(具有 500 萬像素)，可清楚觀察火焰內部結構變化。針對不同火焰條件與不同前置物揮發量間一系列火焰結構變化情形作拍攝，可將火焰瞬間變化情形做更詳實的紀錄。
- (4) 超音波震盪器：本實驗在做 TEM 之前，必須用酒精將收集的少許粉末放入小收集瓶內，且將收集瓶放入超音波震盪器(圖 9)，使之能粉末均勻的散佈到收集瓶內的每一角落，再使之滴入 TEM 用之銅網內，而此超音波震盪器為德國之 ELMA 公司生產的 S30 超音波震盪器。
- (5) 加熱器：本實驗所使用之加熱器(圖 10)為美國之 CIMARC 公司所生產之加熱

器，加熱器面板最高溫可加至 540°C，而本實驗用加熱器加熱 TTIP 和 HMDSO 之前置物到溫度 80°C。

- (6) 自製水蒸氣攜帶器(圖 11):因本實驗所使用的前置物 TTIP 在 80°C 時，本身的揮發量極低，而 TTIP 在遇到有水氣的氣體時，會使其揮發量變多，故自製水蒸氣攜帶器，其原理為氮氣經管線由浮球式流量計流出並由玻璃瓶底部通入裝有液體水中，而經由液體水冒出的氮氣會攜帶水氣，再通入 TTIP 前置物中，使 TTIP 之揮發量變大。

3.3 儀器校正

3.3.1 浮球式流量計之校正

自實驗中所使用之浮球式流量計讀得之流量 (Q_g)，其實並非實際的流量 (Q_a)，而兩者之關係會受氣體種類 (比重 G)、實驗操作溫度 (T_a) 與流量計入口壓力 (P_a) 的影響：流量計校正則使用下列之公式：

$$Q_a = Q_g \times \sqrt{G \times \frac{T_a}{T_s} \times \frac{P_s}{P_a}} \quad \dots\dots\dots (3-3)$$

其中

Q_a ：標準狀況下的氣體流量 [NL/min.]

Q_g ：被量測氣體的流量 [NL/min.]

G ：被量測氣體相對於空氣的比重

T_a ：流動狀態之絕對溫度 [K]

T_s ：標準狀態 (Standard conditions) 之絕對溫度 [K]

P_a ：流動狀態之壓力 [psi]

P_s ：標準狀態之壓力（Pressure at standard conditions）[psi]

3.3.2 熱電偶之校正

實驗中所量得的火焰溫度主要是由熱電偶之端點與其所在位置之火焰間達成熱平衡時的溫度，由於熱電偶於量測溫度之端點面積並非無限小，故其在高溫下與環境之輻射熱交換會造成量測之誤差，意即實際之火焰溫度（ T_f ）會略高於由熱電偶的讀值（ T_{TC} ），且 T_f 與 T_{TC} 會和環境溫度（ T_∞ ）達到下列之熱平衡：

熱電偶經對流得自火焰之能量=熱電偶經輻射散至環境之能量

即

$$h(T_f - T_{TC}) = \sigma \varepsilon (T_{TC}^4 - T_\infty^4) \quad (3-4)$$

其中

h ：熱對流係數 [W/m² K]

T_f ：實際火焰溫度 [K]

T_{TC} ：由熱電偶量得之溫度讀值 [K]

σ ：史蒂芬-波茲曼常數 5.67×10^{-8} [W/m² K⁴]

ε ：披覆 SiO₂ 之 R-型熱電偶的放射率（Emissivity）

T_∞ ：環境溫度 [K]（約為 300 K）

其中披覆 SiO₂ 之 R-型熱電偶的放射率（ ε ）會隨著溫度輕微變動，而在本實驗之溫度範圍內約等於 0.24。熱對流係數 h 可由下式求出：

$$Nu = \frac{h d_{TC}}{k} = 2 + 0.236 Re^{0.606} Pr^{0.333} \approx 2 \quad (3-5)$$

其中特徵長度（ d_{TC} ）為熱電偶的末端球形粒之粒徑（約為 5mm）， k 代表流體之熱導係數，此處假設介質流體為空氣，而空氣於 1400 K 時之熱導係數約為

0.084 W/m K，即可求出熱對流係數（ h ）即為 1322.83 W/m² K，帶回（3-4）式即可求出實際上火焰之溫度值。而 R-型熱電偶的量測範圍為 0~1450°C（相當於 273~1723 K）。

3.4 實驗步驟

3.4.1 實驗前之準備

- (1)在氮氣及氧氣流量總和固定的前提下，計算不同氮氣所能攜帶的 TTIP 和 HMDSO 之蒸發量及其在各燃燒條件中所佔的莫爾比率。
- (2)在實驗進行前，以高壓空氣通入管路中約 15 分鐘，以徹底清除前次實驗前後管壁內所留下的任何干擾物，同時加熱前置物 TTIP 和 HMDSO 至 80°C，以增加其揮發性。
- (3)調整數位相機及其狀態設定。
- (4)檢查燃料、空氣及混合器的接頭是否鬆動。
- (5)打開氮氣瓶開關，調節至操作錶壓後，調節流量計至適當攜帶前置物流量。
- (6)在攜帶氮氣達到設定流量後，隨即打開另一補充氮氣瓶，調至操作錶壓 1pa（kg/cm²）後，調節流量計至適當流量，使通入氮氣和在實驗中維持不變。
- (7)打開氧氣瓶開關，調節至操作錶壓 1pa（kg/cm²）後，使通入氧氣在實驗中維持不變，調節流量計至適當流量。
- (8)打開甲烷燃氣瓶開關，調節至操作錶壓 1pa（kg/cm²），調節流量計至適當流量。
- (10)利用電子點火槍點火，等到火焰穩定之後，再進行實驗上的量測。

3.4.2 火焰溫度場之量測及現象觀察

- (1) 利用三軸電腦自動定位平移台將熱電偶定位於管口中心 ($R=0$ 、 $Z=0$) 處。
- (2) 在預混式燃燒器進行燃燒反應時，調整不同 ϕ 值、不同 O_2/N_2 之比與不同 TTIP 和 HMDSO 濃度，待火焰達到穩定時，移動熱電偶沿 $Z=0$ cm 每 0.2 cm 為一點量測在不同高度下的中心軸向溫度，且量測此高度下的軸向溫度分佈圖，並找到最高溫之高度。
- (3) 架設數位相機分別拍攝不同燃燒條件下的火焰燃燒情形。

3.4.3 燃燒產物的收集與分析

將 10×10 公分面積的不銹鋼板固定於三軸平台延伸，伸入壓克力箱中預混式燃燒器之管口上方收集，然後調整不同 ϕ 值、不同 O_2/N_2 之比與不同 TTIP 和 HMDSO 前置物濃度。對於收集高度的不同，本實驗把分成兩個部分，一個是固定收集高度於 3.0cm，在火焰的末端上緣，以方便 XRD 之實驗分析；而另一個是利用穿透式電子顯微鏡 (TEM) 觀察二氧化鈦顆粒於不同收集高度下之顆粒大小，故收集高度分別為 1.0cm、1.5cm、2.0cm、2.5cm 及 3.0cm。待粉末收集到一定時間及一定的量之後，將其密封處理並置於乾燥箱中，以備儀器分析之用。

進行 TEM 顯微分析前，需先將不銹鋼板上沈積之合成產物刮下，取少量置於酒精中稀釋，於超音波震盪器中使其適度分散，再吸取一滴懸浮液滴於覆蓋碳膜之銅網(200 mesh)上，加熱至 100°C 持續半個小時讓它乾燥後才能進行 TEM 分析。

第四章 結果與討論

4.1 前置物之揮發量量測

由表 4-1 可知前置物 TTIP 和 HMDSO 由氮氣所攜帶之揮發量的數值，藉由這些數值可做出圖 12 為由氮氣攜帶之前置物之揮發量 mg/min 和圖 13 由氮氣所攜帶前置物揮發量之莫耳比例圖 X 值，而 X 值的定義為公式 3-2 之定義，可以從圖 12 和圖 13 可了解到當調整不同氮氣量，而氮氣所攜帶之 TTIP 和 HMDSO 揮發量之比較，結果可知兩前置物氮氣攜帶之前置物之揮發量隨著氮氣流量逐漸增加，而其前置物揮發量曲線圖並不是線性，且也可兩圖中可知當隨著較大的氮氣流量時，氮氣所攜帶之揮發量 HMDSO 是遠比 TTIP 還大，故在往後的實驗條件則都設為氮氣所攜帶之 TTIP 揮發量為較大之流量，而氮氣所攜帶之 HMDSO 揮發量為較小之流量，故整理出前置物 TTIP 和 HMDSO 之氮氣攜帶之揮發量，是在實驗前重要之步驟。

4.2 火焰之觀測

本實驗利用甲烷為燃料，藉由調整當量值、氧氮比例、與前置物（TTIP、HMDSO）之不同濃度於改良式燃燒器中進行燃燒反應，並在同時觀察其火焰的特性，如火焰高度、火焰形狀、火焰顏色等，可藉由這些火焰觀察，初步了解到前置物和改良式燃燒器之反應性質。

4.2.1 未加入前置物之火焰觀測

在未加入前置物(TTIP 或 HMDSO)之燃燒火焰觀察方面，由圖 14 可知在未加入任何前置物時，在當量值為 1.0 時且調整氧氮比例之火焰觀察可知，當氧氮比之比例經由 20/80、30/70、40/60 到 50/50 慢慢增加時，可以由圖中可知火焰高度

大約由 0.5cm 慢慢增加 0.8cm，而也隨之慢慢產生火焰錐，另外也可由圖中知火焰的亮度也隨之增加，也代表隨著氧氮比之增加此燃燒反應所放出的熱量也隨之增加。

4.2.2 加入前置物之火焰觀測

由圖 15 可知當量值為 1.0 和氧氮比為 30/70 固定時，調整由氮氣所攜帶之單一前置物之揮發量，每一次量測都增加氮氣所攜帶之單一前置物之揮發量 50ml/min，由圖中可首先可了解到當單一前置物為 TTIP 時氮氣攜帶量由 50~200ml/min 時，火焰高度由原先的 0.5cm 慢慢增加到 4cm，而換另單一前置物為 HMDSO 時氮氣攜帶量由 50~200ml/min 時，火焰高度由原先的 0.5cm 慢慢增加到 2cm，因此可了解到火焰長度會跟著氮氣所攜帶之前置物揮發量慢慢變長，也就是說隨著 TTIP 和 HMDSO 氮氣攜帶的揮發物流入燃燒器的量增多也都會造成燃燒火焰更加激烈，而 TTIP 之燃燒激烈之特性比 HMDSO 更加明顯。在火焰顏色觀測方面，可知在加入單一前置物為 TTIP 時氮氣所攜帶之揮發量時，火焰的顏色由原來的藍色變為紅色，另一方面在加入單一前置物為 HMDSO 時氮氣所攜帶之揮發量時，火焰的顏色並沒有改變還是原來的藍色。可知火焰燃燒顏色，也代表溫度的高低，紅色的火焰比藍色火焰還低，這主要是因分子震動造成的，只要是大於 0 K(或-273 度 C，絕對零度)的分子就必然會震動並散發輻射熱，而輻射的波長取決於分子含的能量，一般情形下波長低於可見光譜所以無法用肉眼察覺，但是產生燃燒激烈之反應只要溫度達到一定，散發出的輻射熱波長就會進入可見光範圍內，於是看到各種不同顏色的火焰出現。然而在此，火焰顏色的不同及有可能跟產物材料顆粒大小之不同造成火焰顏色之改變，產物 SiO_2 的顆粒比較小造成火焰顏色還是原來火焰的顏色藍色，另一方面 TiO_2 的顆粒較大造成火焰顏色由原來火焰的顏色藍色變為紅色。

由圖 16 可知在當量值為 1 且氧氮比為 30/70 下之加入不同前置物比例之火焰

觀測圖，由圖中可知道當氮氣攜帶 HMDSO 揮發量的流量固定時，且氮氣攜帶 TTIP 揮發量的流量慢慢增加時，火焰顏色由原來的藍色轉變為紅色，且火焰長度也會跟著流量明顯變長，火焰長度約為 0.5~3.0 公分，但在氮氣攜帶 TTIP 揮發量的流量固定時，改成是調整 HMDSO 不同的氮氣所攜帶揮發量狀況下，火焰顏色並不會因此而改變，還是紅色，所以可知當量值和氧氮比固定時，調整二種前置物比例之不同揮發量，在總氮氣量為相同時，可知在二種前置物在一起通入燃燒器燃燒時，火焰的顏色的由藍色變為紅色只是受氮氣攜帶 TTIP 揮發量之流量多寡的影響，與 HMDSO 並不無相關的關係，而如果兩前置物一起同時加入燃燒反應且加大氮氣所攜帶的揮發量，將會使得燃燒火焰變的愈來愈長且激烈。

4.3 火焰溫度之分佈

本實驗在火焰溫度之量測是利用甲烷為燃料，藉由調整當量比、氧氮比例、與前置物（TTIP、HMDSO）之不同濃度於燃燒器中進行燃燒反應，並在同時在不同的火焰中心垂直高度量測所需了解的火焰溫度，而溫度場分佈是影響產物顆粒和形態的重要參數，所以溫度場之測量對於本實驗是相當重要之步驟。

4.3.1 當量值對火焰溫度之影響

圖 18、19 為氧氮比各為 20/80 和 30/70 狀態下，改變當量值之軸向距離之溫度分佈圖，由圖 18 可了解到當氧氮比為 20/80 時，當量比為 0.8、1.0 和 1.2 時，火焰中心出口溫度都為較低的溫度，分別為 873K、891K 和 936K，而隨著火焰中心出口高度之升高，到達 0.4 公分為火焰最高溫度，分別為 1005 K、1026 K 和 1063 K，且隨著火焰中心出口高度之慢慢提升，火焰溫度也隨之慢慢降低。由圖 19 可了解到當氧氮比為 30/70 時，當量比為 0.8、1.0 和 1.2 時，火焰中心出口溫度也都為較低的溫度，分別為 941K、973K 和 983K，而當量比 0.8 和 1.0 隨著火焰中心出口高度之升高，到達 0.2 公分為火焰最高溫度，但當量比 1.2 隨著火焰中心出

口高度之升高，到達 0.4 公分為火焰最高溫度，分別為 1020 K、1033K 和 1075 K，且同樣狀況的隨著火焰中心出口高度之慢慢提升，火焰溫度也隨之慢慢降低。由圖 18、19 可知當在一定的氧氮比下，隨著當量值的增加，火焰燃燒溫度也跟著增加，而火焰溫度最低溫出現在出口的地方，火焰溫度最高溫出現在 0.2 到 0.4 公分間分佈，更可由圖中更可確定出當量比固定時，隨著氧氮比例的增加，確實可以增加燃燒溫度。

4.3.2 氧氮比對火焰溫度之影響

由圖 17 為當量值為 1.0，在不同氧氮比各為 20/80、30/70 和 40/60 之燃燒器出口軸向距離之溫度分佈圖，可由圖中可知在 20/80 之氧氮比時，出口端的火焰溫度為最低溫為 891K，爾後隨著距離升高，在中心出口端 0.4 公分為氧氮 20/80 之最高溫，火焰溫度為 1026K，然後距離中心出口高度逐漸升高，而火焰溫度也隨之慢慢降低。

在氧氮比為 30/70 時出口端的火焰溫度為最低溫為 990K，爾後隨著距離升高，在中心出口端 2.0 公分時為氧氮 30/70 之火焰最高溫度，火焰溫度為 1154K，然後也距離中心出口高度逐漸升高，而火焰溫度也隨之慢慢降低。在氧氮比為 40/60 時出口端的火焰溫度為最低溫為 1111K，爾後隨著距離升高，在中心出口端 2.2 公分時為氧氮 40/60 之火焰最高溫度，火焰溫度為 1160K，然後也距離中心出口高度逐漸升高，而火焰溫度也隨之慢慢降低，故可由圖中可看出當提高氧氮之比例，燃燒溫度也隨之增加，且隨著氧氮比之增加，火焰因產生較長的火焰錐造成同一氧氮比下火焰最高溫度距中心出口的距離也愈來愈高。

4.3.3 前置物對火焰溫度之影響

圖 20 和 21 為在當量比為 1.0 且氧氮比各為 20/80 和 40/60，改變由氮氣攜帶 TTIP 與 HMDSO 之揮發量比例，分別各為 50:50、100:50 和 50:100 之比例，而揮

發量之單位為 ml/min，而可得到火焰溫度分佈圖。由圖 20 可知當量值為 1.0，氧氮比為 20/80 時，改變 TTIP 和 HMDSO 之揮發量，燃燒之出口軸向距離之分佈圖，可了解到可知在出口中心的火焰溫度，在各種前置物揮物量下，可得到在 TTIP:HMDSO 為 50 :50 時火焰溫度為 948K，在 100:50 時火焰溫度為 871K，在 50:100 時火焰溫度為 870K，然而當火焰中心出口調高到 0.2 公分時，此高度為此條件下的最高火焰溫度分別在 50 :50 為 1012 K、100:50 為 939 K 和 50:100 為 907 K，在此最高火焰溫度後，隨著火焰中心出口之提高，火焰溫度也隨之降低，而在圖中也可知在相同的 HMDSO 氮氣攜帶之揮發量下，改變 TTIP 之流量，由圖中可看出提高 TTIP 之流量，火焰溫度有下降的趨勢，且在這時火焰會比低 TTIP 流量之火焰長度有明顯的拉長，且當 TTIP 之流量差 50ml，火焰溫度約降低 30 到 40℃，但在相同的 TTIP 之流量下，改變 HMDSO 之揮發量，圖中可看出提高 HMDSO 之流量，火焰溫度也有下降的趨勢，且在這時火焰長度也會比低 HMDSO 流量之火焰有些微的拉長，且當 HMDSO 之流量差 50ml，火焰溫度約降低 90 到 100℃左右。

而圖 21 為當量值為 1.0，氧氮比為 40/60 時，改變 TTIP 和 HMDSO 之揮發量，燃燒之出口軸向距離之分佈圖，在圖中可知在其條件下，其火焰中心出口在 0 公分時，其火焰溫度為最高溫，其火焰溫度分別在 50 :50 為 1019 K、100:50 為 956 K 和 50:100 為 917 K，明顯的比圖 20 的最高火焰溫度還要高，而隨後的火焰溫度也隨著火焰出口中心高度的提升而慢慢降低，在圖中也可知在相同的 HMDSO 氮氣攜帶之揮發量下，改變 TTIP 之流量，由圖中可看出提高 TTIP 之流量，火焰溫度有下降的趨勢，且在這時火焰會比低 TTIP 流量之火焰長度有明顯的拉長，且當 TTIP 之流量差 50ml，火焰溫度約降低 80℃，但在相同的 TTIP 之流量下，改變 HMDSO 之揮發量，圖中可看出提高 HMDSO 之流量，火焰溫度也有下降的趨勢，且在這時火焰長度也會比低 HMDSO 流量之火焰有些微的拉長，且當 HMDSO 之流量差 50ml，火焰溫度約降低 100℃，由圖 20 和 21 可見得前置物 TTIP 和

HMDSO 在通入燃燒器合成 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 之複合氧化物之過程都為吸熱的反應，而在一樣的流量下，HMDSO 吸熱的反應更加明顯，單從溫度的觀點，若添加過量的 TTIP 和 HMDSO 將會導致溫度太低，而無法合成 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 之複合氧化物之產物，所以 TTIP 和 HMDSO 之氮氣攜帶之流量比，將為本實驗研究的重點，而也可藉由圖 12 及 13 中氮氣攜帶 TTIP 和 HMDSO 之揮發量，可知在一定的氮氣攜帶量時，HMDSO 之揮發量遠大於 TTIP 之揮發量，所以在合成 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 之複合氧化物之過程用較小的氮氣流量來攜帶 HMDSO 之揮發物，這是為了不讓火焰溫度過低導致沒有辦法合成 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 之複合氧化物產物的重要結果，因此若從想增加前置物之氮氣攜帶流量來提高產量，對於產物晶相之控制是不利的。

由圖 22 和 23 可知是在當量值為 1.0 值且 TTIP 比 HMDSO 為 50 比 50 之氮氣攜帶流量和 TTIP 比 HMDSO 為 100 比 50 之氮氣攜帶之流量在不同之氧氮比之火焰溫度圖，由兩圖中可知在高氧氮比時，最高溫是在出口處，在當量值為 1.0 值且 TTIP 比 HMDSO 為 50 比 50 之氮氣攜帶流量時，最高火焰溫度是在氧氮比在 40/60 時的 1020K，而在氧氮比為 20/80 時，最高溫約在出口處 0.2 公分高的地方，溫度為 1010K，然而在當量值為 1.0 值且 TTIP 比 HMDSO 為 100 比 50 之氮氣攜帶流量時，最高溫是在氧氮比在 40/60 時的 956K，而在氧氮比為 20/80 時，最高火焰溫度在出口處 0.4 公分高的地方，溫度為 939K，由圖中可知 TTIP 和 HMDSO 在燃燒反應時的火焰溫度是隨著氧氮比之增加也會隨之增加，且在圖 22 及 23 中也可知兩種前置物對燃燒器出口附近的火焰溫度影響不大，這是因為此區域中燃燒反應尚未完全放熱且前置物也才剛開始吸熱分解之故。

4.4 產物晶相之分析

本實驗在產物晶相之分析是利用甲烷為燃料，藉由調整當量比、氧氮比例、與前置物（TTIP、HMDSO）之不同濃度於燃燒器中進行燃燒反應在同一高度收集所產生的 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 之複合氧化物之粉末，並在同時也觀察在不同的火焰中心

垂直高度量測所收集之產物粉末，送至 X 射線粉末繞射儀進行粉末分析。在圖 24 矽鈦氧相圖可以得知在不同溫度下，所產生的不同的矽鈦氧產物，可了解並發現 TiO_2 - SiO_2 的系統中存在著一個非常大的混溶間隙(即 TiO_2 與 SiO_2 幾乎不互溶)，因為 TiO_2 不易與其他氧化物固溶，因此常被當成是成核劑(nucleating agent)使用，因為加入 TiO_2 會使混合氧化物之混溶間隙變大，一般而言，兩種熔點很高的氧化物混合後其熔點將會下降，如純 SiO_2 熔點為 1713°C ，純 TiO_2 熔點為 1830°C 。但是此系統中在 1550°C 以上為均質的液體或是單一相與液體的混合物。而 1550°C 以下為相分離為 rutile 與 cristobalite 的固體，更可以發現， TiO_2 與 SiO_2 的固溶區幾乎被忽略。有文獻提出不同的看法，Evan[80]指出 TiO_2 在 SiO_2 中的固溶度可達 10.8%，且指出 SiO_2 中加入 7.4% 的 TiO_2 並不會出現兩種不同的相，但是由 XRD 中的 peak 會隨著 TiO_2 含量增加而有明顯的偏移現象，而且折射率也隨 TiO_2 增加而增加。故本實驗中產物晶相之分析，可以由 X 射線粉末繞射儀觀察到 TiO_2 - SiO_2 之複合氧化物重要性質。

4.4.1 當量比和氧氮比對單一前置物之晶相分析

圖 25 可知在不同當量比 0.8、1.0 和 1.2 下，氧氮比為 30/70 且由氮氣攜帶 TTIP 揮發量為 200ml/min 時所經由 X 射線粉末繞射儀觀察到 XRD 圖，可以藉由圖中可了解隨著當量值的增加， TiO_2 之 peak 大小也隨之慢慢增大，經由 XRD 之圖譜可知其都為 Rutile 之晶相，可由此結果推論在固定氧氮比和氮氣帶所攜帶之 TTIP 揮發量下，隨著當量值的提升，也就是火焰溫度的提升，可以提高 TiO_2 之 Rutile 晶相之含量增多。

圖 26 為在當量值為 1.0 且氧氮比各為 25/75、30/70 和 35/65 下固定氮氣攜帶 TTIP 揮發量為 200ml/min 時所經由 X 射線粉末繞射儀觀察到 XRD 圖，由圖中也可了解隨著氧氮比的增加， TiO_2 之 peak 大小也隨之慢慢增大，也經由 XRD 之圖譜可知其全都為 Rutile 之晶相，可由此結果推論在固定當量值和氮氣帶所攜帶之

TTIP 揮發量下，隨著氧氮比的升高，也就是火焰溫度的提升，也可以提高 TiO_2 之 Rutile 晶相之含量增多。

整理相關文獻的過程中，發現過去生產 TiO_2 粉體，皆以鈦系氯化物做為原料，而本實驗則選用前置物 TTIP 於火燄中合成 TiO_2 ，從文獻中可得知，反應溫度升高時，會使 TiO_2 晶相由 Anatase 轉換為 Rutile，而由本實驗結果發現，在此提高當量值和氧氮比，都會使火焰溫度上升而造成都為 Rutile 晶相形成，所以可說本實驗之火焰溫度範圍已可使 TiO_2 晶相完全由 Anatase 轉換為 Rutile，另一個原因有可能因實驗是用較高 TTIP 氮氣攜帶流量，可能造成火焰會有拉長的現象產生，而使 TiO_2 微粒於火焰中的滯留時間過長而反應時間也跟著增加，不但會使因碰撞而聚集，也會使晶相發生變化由 Anatase 轉為 Rutile。

而在純 SiO_2 方面也使用 X 光繞射儀對產物做化學分子組成及結晶情形的判定，並藉由圖譜對照確認產物成份及組成，其結果為不管當量值為 0.8、1.0 和 1.2 或氧氮比為 25/75、30/30 和 35/65 各種條件下做出之純 SiO_2 粉末的 XRD 分析圖譜都如圖 27，圖中顯示為非結晶物質的 XRD 分析圖譜，只出現單一直且涵蓋角度甚廣（約為 2θ 從 20° 到 35° ）之高峰帶，這可能是因為產物為非結晶狀態（Amorphous）或顆粒細微以致訊號過於微弱的緣故，然而將這些粉末在氮氣環境下，經 1200 度 C 熱處理 3 小時後的 XRD 分析圖則如圖 28，其主峰值約處在 27 度處，此為主產物為 SiO_2 特徵，不管改變 HMDSO 通入濃度、燃料當量值和氧氮比，使用 HMDSO 產物在經分析後亦有相同的結構分析。

4.4.2 調整前置物比例對產物晶相之影響

在圖 29、30 和 31 為當量值為 0.8、1.0 和 1.2 且氧氮比為 30/70 時，令 TTIP 氮氣攜帶揮發物之流量固定為 200ml，改變 HMDSO 氮氣攜帶揮發物之流量由小變大分別為 4、5、8、10 和 100ml，經由火焰燃燒反應造成 TiO_2 - SiO_2 複合氧化物粉末，在藉由 X 射線粉末繞射儀觀察之 XRD 圖，由這些圖中得知當固定 TTIP

之氮氣攜帶揮發物之流量，調整 HMDSO 氮氣攜帶揮發物之流量由小變，可得知經由燃燒合成 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 複合氧化物粉末中 TiO_2 之 Rutile 晶相的尖峰，也呈現規律性慢慢的由大變小，而也隨著當量值的增加，可觀察出在不同 HMDSO 氮氣攜帶揮發物之流量下其產物中的 TiO_2 之 Rutile 晶相的 peak，會較接近於線性，故可以在實驗中可容易控制 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 複合氧化物粉末 TiO_2 與 SiO_2 之含量比例。

4.4.3 當量值對產物晶相純度之影響

圖 32 為在氧氮比為 30 比 70 且固定 TTIP 和 HMDSO 之氮氣攜帶量各為 200 和 10 ml/min，在不同之當量值 1.2、1.0 和 0.8 下之 XRD 發展圖，可由圖中可知當在當量值為 1.2 時，合成 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 複合氧化物之狀況為較佳的，而在其中的優劣是對其 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 複合氧化物中的 TiO_2 之 Rutile 晶相來討論，在當量比為 1.2 時，其火焰溫度為較高，因此可證明本實驗中火焰溫度的高低將會對合成 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 複合氧化物有重大的影響，火焰溫度愈高，將會造成 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 複合氧化物中的 TiO_2 之 Rutile 晶相之 peak 強度更明顯，也代表在當量值較高且固定氧氮比及氮氣所攜帶之兩前置物流量比下所產生之 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 複合氧化物中的 TiO_2 之 Rutile 相之含量較多。

4.4.4 氧氮比對產物晶相純度之影響

圖 33 為在當量值為 1.0 且固定 TTIP 和 HMDSO 之氮氣攜帶量各為 200 和 5 ml/min 下，在各種不同氧氮比為 25/75、30/70 和 35/65 下之 XRD 發展圖，可由圖中可知當在當量比為 35/65 時，合成 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 複合氧化物之狀況為較佳的，而在其中的優劣也是對其 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 複合氧化物中的 TiO_2 之 Rutile 晶相來討論，而可了解到在氧氮比為 35/65 時，其火焰溫度也為較高，因此更可證明本實驗中火焰溫度的高低確會對合成 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 複合氧化物有重大的影響，火焰溫度愈高，將會造成 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 複合氧化物中的 TiO_2 之 Rutile 晶相之 peak 強度更明顯，也代

表在當量值較高且固定氧氮比及氮氣所攜帶之兩前置物流量比下所產生之 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 複合氧化物中的 TiO_2 之 Rutile 相之含量較多。

4.4.5 產物收集高度對產物晶相之影響

圖 34 為在當量值為 1.0 且固定氧氮比為 30/70 和 TTIP 和 HMDSO 之氮氣攜帶量各為 200 和 5 ml/min 下，在各種不同高度各為 1.0、1.5、2.0、2.5 和 3.0 下收集產物粉末之 XRD 發展圖，可由圖中可了解隨著收集高度的慢慢升高，雖然一樣是合成出在 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 複合氧化物中的 TiO_2 之 Rutile 晶相，但可以觀察出較高之產物粉末收集高度將會造成 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 複合氧化物中的 TiO_2 之 Rutile 晶相之 peak 強度更明顯，也就是說所產生之 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 複合氧化物中的 TiO_2 之 Rutile 相之含量較多，而可因此而推論出因在兩前置物流量混合下產生高火焰高度，會使 TiO_2 之微粒於火焰中的滯留時間隨著粉末收集高度愈高而較長且反應時間也會跟著慢慢增加，不但會使奈米粉末因碰撞而聚集，也會使晶相發生變化由 Anatase 轉為 Rutile 相。

4.5 產物粒徑之分析

由過去文獻中得知，溫度、前置物濃度以及反應時間皆為燃燒合成法，控制其粒徑的重要參數。當火焰溫度升高時，會使有效碰撞增加，而粒徑有成長的現象產生，前置物濃度提高時，一方面會增加碰撞機會，另一方面也會使火焰拉長，使反應時間延長，所以粒徑也會成長。本實驗即針對這些參數進行研究，實驗參數包括了當量值、氧氮比和前置物濃度等條件，來進行此 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 複合氧化物奈米級粉末之分析。

4.5.1 調整前置物比例對產物粒徑之分析

首先對單一前置物做粒徑分析，由圖 35 和 36 可知各在當量值為 0.8 和 1.0

且在氧氮比為 30/70 下氮氣攜帶 TTIP = 200 ml/min 之條件所做出之 TEM 圖，由圖中可知在當量值為 0.8 時 TiO_2 的粒徑範圍約為 30 nm，但在相同條件下當量值為 1.0 時 TiO_2 的粒徑範圍則約為 40 nm，而其 TiO_2 之形狀都為圓形，而當量值較高也代表火焰燃燒溫度也會較高，更可證明火焰溫度的提高確實可以會使粒徑增加。

在圖 37 和 38 中可知各在當量值為 0.8 和 1.0 且在氧氮比為 30/70 下氮氣攜帶 HMDSO = 10 ml/min 之條件所做出之 TEM 圖，由圖中可知在當量值為 0.8 時 SiO_2 的粒徑範圍約為 1~2 nm，但在相同條件下當量值為 1.0 時 SiO_2 的粒徑範圍則約為 4~10 nm，而當量值較高也代表火焰燃燒溫度也會較高，更可證明火焰溫度的提高確實可以會使粒徑增加，且也可以隨著當量值的提高，觀察出顆粒之間撞擊現象明顯，由本來在當量值為 0.8 時的顆粒與顆粒撞成長串，到當量值為 1.0 甚至撞成尺寸遠大於 40 nm 塊狀結構，而隨當量比提高，所觀察之產物結構較為鬆散，單一結構物為較多。

圖 39 和 40 為在各在當量值為 0.8 且在氧氮比為 30/70 下氮氣攜帶前置物之 TTIP : HMDSO 比例各為 200 : 5 和 200 : 10 ml/min 之條件所做出之 TEM 圖，由圖中可知在產物 TiO_2 - SiO_2 複合氧化物奈米級粉末之粒徑分佈和聚積狀況，在當量值為 0.8 且在氧氮比為 30/70 下氮氣攜帶前置物之 TTIP : HMDSO = 200 : 5 時可由圖中觀察出 SiO_2 均勻分佈在 TiO_2 之表面上， TiO_2 粒徑範圍大約為 20 nm，且形狀接近於圓形，比單一前置物 TTIP 在相同條件下的 TiO_2 粒徑範圍約為 30 nm，可見得有少許的 SiO_2 的加入反而限制了 TiO_2 粒徑的成長，然而在當量值為 0.8 且在氧氮比為 30/70 下氮氣攜帶前置物之 TTIP : HMDSO = 200 : 10 時可由圖中觀察出 SiO_2 大量的分佈在 TiO_2 之四周圍上， TiO_2 粒徑範圍大約為 50 nm，而且形狀並不是像之前的圓形，而慢慢的變為較不規則的形狀，此可能是 HMDSO 之濃度提高時，反而並不會使 TiO_2 平均粒徑變小，而可能反而會增加 TiO_2 碰撞機會，而使其粒徑增加。

在圖 41 和 42 為在各在當量值為 1.0 且在氧氮比為 30/70 下氮氣攜帶前置物之 TTIP : HMDSO 比例各為 200 : 10 和 200 : 100 ml/min 之條件所做出之 TEM 圖，當量值為 1.0 且氧氮比為 30/70 時在 TTIP : HMDSO = 200 : 10 ml/min，TiO₂ 之粒徑範圍約已經都大於 50 nm，且也都群聚在一片，而在當量值為 1.0 且氧氮比為 30/70 時在 TTIP : HMDSO = 200 : 100 ml/min，其 TiO₂ 之粒徑範圍約也都已經大於 50 nm，且群聚在一起的情形更加明顯，其結果更可以證明的前面的論點，在由氮氣所攜帶之 HMDSO 超過 5 ml/min，其反而不會抑制 TiO₂ 之粒徑大小，反而增加其碰撞的機會，造成凝聚成一大片的情況。

4.5.2 當量值對產物粒徑之影響

在當量值對產物粒徑影響方面，可先由圖 39 和 43 觀察，其燃燒條件各為在不同當量值為 0.8 和 1.2 且氧氮比為 30/70 而前置物濃度比為 TTIP : HMDSO = 200 : 5 可由圖中可得知其 TiO₂ 之形狀為圓形，且粒徑範圍各約為 20 和 50 nm，由此可知隨著當量比之增加，火焰燃燒溫度也因此而增加，反而使 TiO₂ 粒徑增加。

在另一方面由圖 40 和 44 可知當其燃燒條件各為在不同當量值為 0.8 和 1.2 且氧氮比為 30/70 而前置物濃度比為 TTIP : HMDSO = 200 : 10 時之粒徑狀況，其 TiO₂ 之形狀因其較多 SiO₂ 使其增加碰撞機會增加而變形，也增加 TiO₂ 之粒徑，在當量值為 0.8 時其 TiO₂ 之粒徑範圍約為 50 nm，而在當量值為 1.2 時則其 TiO₂ 之粒徑範圍約為 80 nm。

4.5.3 氧氮比對產物粒徑之影響

由圖 45 和 46 其燃燒條件為在當量值為 1.0 且氧氮比各為 25/75 和 35/65，而前置物濃度比為 TTIP : HMDSO = 200 : 10 ml/min，由此條件來分析氧氮比對產物粒徑之分析，由圖中可知在氧氮比為 25/75 時 TiO₂ 之粒徑範圍約為 70 nm，而氧氮比為 35/65 時 TiO₂ 之粒徑範圍約 100 nm，由此結果更可以了解到隨著氧氮比之

增加，其燃燒火焰溫度也隨之增加，而增加碰撞機會，使 TiO_2 之粒徑也隨之增加。

4.5.4 粉末收集高度對產物粒徑之影響

由圖 47 和 48 可知其粉末收集高度對產物粒徑之影響，而其燃燒條件為在當量值為 1.0 且氧氮比各為 30/70，而前置物濃度比為 $\text{TTIP} : \text{HMDSO} = 200 : 10 \text{ ml/min}$ ，而其收集高度各為 1 公分和 2 公分，可以由圖中可知在收集高度為 1 公分所收集的產物 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 複合氧化物奈米級粉末之 TiO_2 粒徑範圍大約為 8 nm，而在收集高度為 2 公分所收集的產物 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 複合氧化物奈米級粉末之 TiO_2 粒徑範圍大約為 10 nm，因此可了解隨著收集高度的提升，其產物粒徑也會慢慢變大，這是因為在低的收集高度，其微粒的有效碰撞減少，抑制了顆粒成長的速度，所以產物微粒有較小的粒徑。

第五章 結論與建議

5.1 結論

5.1.1 前置物之揮發量量測

比較由氮氣所攜帶之 TTIP 和 HMDSO 揮發量，結果可知揮發量隨著氮氣流量增加逐漸增加，而其前置物揮發量曲線圖並不是線性，當隨著較大的氮氣流量時，氮氣所攜帶之 HMDSO 揮發量是遠比 TTIP 揮發量還大。

5.1.2 火焰之觀測

在固定當量值和氧氮比時，隨著 TTIP 和 HMDSO 氮氣攜帶的揮發物流入燃燒器的量增多也都會造成燃燒反應更激烈，加入由小到大 TTIP 濃度時火焰高度會增加從 0.5~4.0 cm，加入 HMDSO 則為 0.5~2.0 cm。在加入單一前置物為 TTIP 時氮氣所攜帶之揮發量時，火焰的顏色由原來的藍色變為紅色，另一方面在加入單一前置物為 HMDSO 時氮氣所攜帶之揮發量時，火焰的顏色並沒有改變還是原來的藍色。在當量值和氧氮比固定時加入不同前置物比例之火焰方面，火焰顏色只受 TTIP 氮氣攜帶揮發物之流量影響，火焰顏色會由藍色轉為紅色，在燃燒反應中 HMDSO 並不會使火焰顏色變化，但兩前置物之加入，也都會使燃燒反應更加激烈，火焰高度約會增加從 3~4 cm。

5.1.3 火焰溫度之量測

在未加入任何前置物時，在一定的氧氮比下，隨著當量值的增加，火焰燃燒溫度也跟著增加，而火焰溫度最低溫出現在出口的地方，火焰溫度最高溫出現在離出口約 0.4 cm，火焰溫度分佈約在 873~1075K。而當在一定的當量值時，提高氧氮之比例，燃燒溫度也會隨之增加，火焰但溫度約分佈在 891~1160K。加入前

置物反會降低燃燒溫度，這是由於了解兩前置物之燃燒反應為吸熱反應，其中 HMDSO 之吸熱反應大於 TTIP，其火焰溫度約為 870~1020K。

5.1.4 產物晶相之分析

在單一前置物方面調高當量值或是氧氮比且固定氮氣帶所攜帶之 TTIP 揮發量下，隨著當量值的提升，也就是火焰溫度的提升，可以使 TiO_2 之 Rutile 晶相之含量增多。在各種條件下做出之純 SiO_2 粉末都顯示為非結晶物質的 XRD 分析圖譜，只出現單一且涵蓋角度甚廣（約為 2θ 從 20° 到 35° ）之高峰帶，這可能是因為產物為非結晶狀態或顆粒細微以致訊號過於微弱的緣故。

當固定 TTIP 之氮氣攜帶揮發物之流量，調整 HMDSO 氮氣攜帶揮發物之流量由小變大，可得知經由燃燒合成 TiO_2 - SiO_2 複合氧化物粉末中 TiO_2 之 Rutile 晶相的尖峰，也呈現規律性慢慢的由大變小，而也隨著當量值的增加，可觀察出在不同 HMDSO 氮氣攜帶揮發物之流量下其產物中的 TiO_2 之 Rutile 晶相的 peak，會較接近於線性，故可以在實驗中可容易控制 TiO_2 - SiO_2 複合氧化物粉末 TiO_2 與 SiO_2 之含量比例。

但當固定前置物之濃度比時，調整當量值和氧氮比為較大或隨著收集高度的慢慢升高時，都會造成 TiO_2 - SiO_2 複合氧化物中的 TiO_2 之 Rutile 晶相之 peak 強度更明顯，也代表所產生之 TiO_2 - SiO_2 複合氧化物中的 TiO_2 之 Rutile 相之含量較多。

5.1.5 產物之粒徑分析

首先對單一前置物做粒徑分析，可知在固定氧氮比為 30/70 且 TTIP 之氮氣攜帶量 200ml/min 時，當量值為 0.8 時 TiO_2 的粒徑範圍約為 30 nm，而當量值為 1.0 時 TiO_2 的粒徑範圍則約為 40 nm，而其 TiO_2 之形狀都為圓形。在同樣條件下固定 HMDSO 之氮氣攜帶量 10 ml/min 時，當量值為 0.8 時 SiO_2 的粒徑範圍約為 1~2 nm，而當量值為 1.0 時 SiO_2 的粒徑範圍則約為 4~10 nm。

在固定當量值和氧氮比時，且氮氣攜帶前置物之 TTIP : HMDSO 比例各為 200 : 5 和 200 : 10 ml/min 做比較之，結果可知條件較少許的 SiO₂ 的加入反而限制了 TiO₂ 粒徑的成長，其粒徑範圍大約為 20 nm，形狀為圓形，但隨著較高的 HMDSO 之濃度，反而並不會使 TiO₂ 平均粒徑變小，而可能反而會增加 TiO₂ 碰撞機會，而使其粒徑增加，其粒徑範圍大約為 50 nm，且形狀也變為不規則形狀。

不同當量值為 0.8 和 1.2 且氧氮比為 30/70 而前置物濃度比為 TTIP : HMDSO = 200 : 5 可知隨著燃燒溫度之提升，TiO₂ 之平均粒徑也會增加，其粒徑範圍各約為 20 和 50 nm。在當量值為 1.0 且氧氮比各為 30/70，而前置物濃度比為 TTIP : HMDSO = 200 : 10 ml/min，而其收集高度分別各為 1 公分和 2 公分，可分別可得 TiO₂ 粒徑範圍大約為 8 和 10nm，因此隨著收集高度的提升，反應時間變長，粒徑也會慢慢變大。

5.2 建議

未來可以進一步探討之方面如下：

- (1) 以理論數值模分析改良式燃燒器之燃燒反應合成 TiO₂-SiO₂ 複合氧化物之結果進一步可以跟實驗之結果做比較。
- (2) 當在某氧氮比例時，可使燃燒火焰為平坦火焰，可以試著去找出這氧氮比例。
- (3) 火焰溫度和反應時間為控制晶相和粒徑之重要參數，故建議可以用較高之火焰溫度來合成如氫氧焰等。
- (4) 本實驗之改良式燃燒器，火焰溫度範圍還不夠廣，溫度太低可能是在水冷系統帶走過多的熱，也可以用惰性氣體或填加物來控制火焰溫度。
- (5) 可使加熱前置物之方式使之產生更大的揮發量，產生更大量之材料產物。
- (6) 在傳輸管路方面可以加上絕熱帶使全程溫度能維持一定。
- (7) 在收集粉末方面，需要建立一個更方便和安全的收集方式。

參考文獻

1. 范光照、黃漢邦、陳炳輝、張所鎔、顏家鈺，”奈米工程概論”，2003。
2. Skandan, G., Chen, Y. J., Glumac, N., and Kear, B. H., “Synthesis of oxide nanoparticles in low pressure flames,” *NanoStructured Materials*, 11(2): 149-158, 1999.
3. Wooldridge, M.S., “Gas-phase combustion synthesis of particles,” *Progress Energy Combustion Science*, 24: 63-87, 1998.
4. Roco, M. C., “Reviews of national research programs in nanoparticle and nanotechnology research in the U.S.A.,” *Journal of Aerosol Science*, 29(5/6): 749-760, 1998.
5. Kruis, F. E., Fissan, H., and Peled, A., “Synthesis of nanoparticles in the gas phase for electronic, optical and magnetic applications - a Review;” *Journal of Aerosol Science*, 29: 511-535, 1998.
6. Pratsinis, S. E., “Flame aerosol synthesis of ceramic powders,” *Progress Energy Combustion Science*, 24: 197-219, 1998.
7. Stark, W. J., and Pratsinis, S. E., “Aerosol flame reactors for manufacture of nanoparticles,” *Powder Technology*, 126: 103-108, 2002.
8. Glassman, I., Davis, K. A., and Brezinsky, K., “A Gas-Phase Combustion Synthesis process for Non-Oxide Ceramics,” *24th Symposium (International) on Combustion/The Combustion Institute*, pp.1877-1882, 1992.
9. Chagger, H. K., Hainsworth, D., Patterson, P. M., Pourkashanian, M., and Williams, A., “The formation of SiO₂ from Hexamethyldisiloxane Combustion in Counterflow Methane-Air Flames,” *26th Symposium (International) on Combustion/The Combustion Institute*, pp.1859-1865, 1996.

10. Dufaux D. P. and Axelbaum, R. L., "Nanoscale Unagglomerated Nonoxide Particles from a sodium Coflow Flame," *Combustion and Flame*, Vol. 100 pp.350-358, 1995.
11. Ulrich, G.D., "Theory of Particle Formation and Growth in Oxide Synthesis Flames," *Combustion Science and technology*, Vol. 4, pp.47-57, 1971.
12. Brock, J. R., and Hidy, G. M., "Collision-Rate Theory and the Coagulation of Free-Molecule Aerosols," *Journal of Applied Physics*, Vol.36, pp.1857-1866, 1965.
13. Hidy, G. M., and Lilly, D. K., "Solutions to the Equations for Kinetics of Coagulation," *Journal of Colloid Society*, Vol. 20, pp.867-874, 1965.
14. Hidy, G. M., and Brock, J. R., "Some Remarks about the Coagulation of Aerosol Particles by Brownian Motion," *Journal of Colloid Society*, Vol. 20, p.123, 1965.
15. Hidy, G. M., "On the Theory of the Coagulation of Non-interacting Particles in Brownian Motion," *Journal of Colloid Society*, Vol. 20, pp.123-133, 1965.
16. Swift, D. L. and Friedlander, S. K., "The Coagulation of Hydrosols by Brownian Motion and Laminar Shear Flow," *Journal of Colloid Society*, Vol. 19, pp.621-630, 1964.
17. Viswanath, R.N., Bose, A.C. and Ramasamy, S., "Preparations and characterizations of nanostructured TiO_2 and $\text{TiO}_2\text{-Si(Ti)O}_2$ composite system," *Journal of Physics and Chemistry of Solid*, Vol.62, 1991.
18. Viswanath, R.N. and Ramasamy, S., "Study of TiO_2 nanocrystallinities in $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ composites," *Colloids and Surfaces A:Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol.133, 49, 1998.
19. Ehrman, S. H., Friedlander, S. K. and Zachariah, M. R., "Characteristics of $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ nanocomposite particles formed in a premixed flat flame", *Journal*

- Aerosol Science, Vol. 29, pp. 687-706, 1998.
20. Nobert, P., and Bernd, R., "Reduced Kinetic Mechanisms for Application in Combustion Systems," *Springer-Verlag*, ISBN: 3-540-56372-5, 1992.
 21. Spurr, R. A. and Myers, H., "Quantitative analysis of Anatase-Rutile mixtures with an X-ray diffractometer," *Analytical Chemistry*, Vol.29, 760, 1957.
 22. Suyama, Y. and Kato, A., "Effect of additives on the formation of TiO₂ Particles by Vapor Phase Reaction," *Journal of American Ceramic Society*, Vol.68, pp.154-156, 1985.
 23. Akhtar, M. K., Xiong, Y. and Pratsinis, S. E., "Vapor synthesis of titania powder by titanium tetrachloride oxidation," *AIChE Journal*, Vol. 37, No. 10, pp. 1561-1570, 1991.
 24. Akhtar, M. K. and Pratsinis, S. E., "Dopants in Vapor-Phase Synthesis of Titania Powders," *Journal American Ceramic Society*, Vol.75, pp. 3408-3416, 1992.
 25. Akhtar, M. K. and Pratsinis, S. E., "Vapor phase synthesis of Al-doped titania powders," *Journal of materials research*, Vol.9, No.5, pp. 1241-1249, 1994.
 26. Vemury, S. and Pratsinis, S. E., "Dopants in Flame Synthesis of Titania," *Journal American Ceramic Society*, Vol.78, pp. 2984-2992, 1995.
 27. Jang, H. D. and Jeong, J., "The effect of temperature on particle size in the gas-phase production of TiO₂," *Aerosol Science and Technology*, Vol.23, 553, 1995.
 28. Eng, J. A., Zhu, D. L. and Law, C. K., "On the structure, stabilization, and dual response of flat-burner flames," *Combustion and Flame*, Vol.100, 645, 1995.
 29. Pratsinis, S. E., Zhu, W. and Vemury, S., "The role of gas mixing in flame synthesis of titania powders," *Powder Technology*, Vol.86, 87, 1996.
 30. Rulison, A. J., Miquel, P. F. and Katz, J. L., "Titania and silica powders produced

- in a counterflow diffusion flame,” *Journal of Materials Research*, Vol.11, 3083, 1996.
31. Chen, Y. J., Glumac, N. and Kear, B. H. and Skandan, G., “ High rate synthesis of nanophase materials,” *NanoStructured Materials*, Vol.9, 101, 1997.
32. Wooldridge, M. S., “Gas-Phase combustion synthesis of particles,” *Progress Energy Combustion Science*, Vol.24, 63, 1998.
33. Pratsinis, S. E., “Flame aerosol synthesis of ceramic powders,” *Progress Energy Combustion Science*, Vol.24, 197, 1998.
34. Skandan, G., Chen, Y. J. and Glumac, N. and Kear, B. H., “Synthesis of oxide nanoparticles in low pressure flames,” *NanoStructured Materials*, Vol.2, 149, 1999.
35. Glumac, N., Skandan, G., Chen, Y. J. and Kear, B. H., “Particle size control during flat flame synthesis of nanophase oxide powders,” *NanoStructured Materials*, Vol.12, 253, 1999.
36. Singhal, A., Skandan, G., Wang, A. and Glumac, N., “B.H. Kear, On nanoparticle aggregation during vapor phase synthesis,” *NanoStructured Materials*, Vol.4, 545, 1999.
37. Singhal, A., Skandan, G., Glumac, N., and Kear, B.H., “Minimizing aggregation effects in flame synthesized nanoparticles,” *Scripta Materialia*, Vol.44, 2203, 2001.
38. Wegner, K. and Pratsinis, S. E., “Scale-up of nanoparticle synthesis in diffusion flame reactors,” *Chemical Engineering Science*, Vol.58, 458, 2003.
39. 葉山豪，TTIP 於火焰中合成 TiO₂ 奈米顆粒之研究，國立台灣大學機械工程研究所碩士論文，2003。
40. 李國鼎，添加有機化合物 TTIP 與 AIP 在甲烷預混火焰中合成 TiO₂ 與 Al₂O₃

微粒之研究，國立台灣大學機械工程研究所碩士論文，2004。

41. Ulrich, G. D., Theory of particle formation and growth in oxide synthesis flames, *Combustion Science Technology*, Vol.4, 47, 1971.
42. Ulrich, G. D., Subramanian, N. S., Particle growth in flames — III. Coalescence as arate-controlling process, *Combustion Science Technology*, Vol.17, 119, 1977.
43. Ulrich, G. D., Riehl, J. W. Aggregation and growth of submicron oxide particles in flames, *Journal of Colloid Interface Science*, Vol.87, 257, 1982.
44. Ulrich, G. D., Flame synthesis of fine particles, *Chemical and Engineering News*, Vol.62, 22, 1984.
45. Chung, S. L., and Katz, J. L., “The counterflow diffusion flame burner: a new tool for the study of the nucleation of refractory compounds,” *Combustion and Flame*, Vol.61, pp. 271-284, 1985.
46. Koda, S., and Fujiwara, O., “Silane combustion in an opposed jet diffusion flame,” *Twenty-first Symposium (International) on Combustion*, The Combustion Institute, pp.1861-1867, 1986.
47. Koda, S., and Fujiwara, O., “A study of inhibition effects for silane combustion by additive gases,” *Combustion and Flame*, Vol.73, pp187-194, 1988.
48. Zachariah, M. R., Chin, D., Semerjian, H. G., and Katz, J. L., “Silica particle synthesis in a counterflow diffusion flame reactor,” *Combustion and Flame*, Vol.78, pp. 287-298, 1989.
49. Chung, S. L., Tsai, M. S., and Lin, H. D., “Formation of particles in a H_2-O_2 counterflow diffusion flame doped with SiH_4 or $SiCl_4$,” *Combustion and Flame*, Vol.85, pp. 134-142, 1991.
50. Chagger, H. K., Hainsworth, D. , Patterson, P. M., Pourkashanian, M., and Williams, A., “The formation of SiO_2 from hexamethyldisiloxane combustion in

- counterflow methane-air flames,” *Twenty-sixth Symposium (International) on Combustion*, The Combustion Institute, pp. 1859-1865, 1996.
51. Briesen, H., Fuhrmann, A., and Pratsinis, S. E., “The effect of precursor in flame synthesis of SiO₂,” *Chemical Engineering Science*, Vol.53, pp.4105-4112, 1998.
 52. Glumac, N. G., “Formation and consumption of SiO in powder synthesis flames,” *Combustion and Flame*, Vol.125, pp.702-711, 2001.
 53. Yeh, C. L., Zhao, E., and Ma, H. K., “Combustion synthesis of SiO₂ on the aluminum plate,” *Journal of Thermal Science*, Vol.10, pp. 92-96, 2001.
 54. Wooldridge, M. S., Torek, P. V., Donovan, M. T., Hall, D. L., Miller, T. A., Palmer, T. R., and Schrock, C. R., ”An experimental investigation of gas-phase combustion synthesis of SiO₂ nanoparticles using a multi-element diffusion flame burner,” *Combustion and Flame*, Vol.131, pp. 98-109, 2002.
 55. Ma, H. K., Zhao, E., Yeh, C. L., and Chung, K. M., “The formation of nano-size thin film on an aluminum plate with hexamethyldisilazane (HMDSA) and hexamethyldisiloxane (HMDSO)”, *Journal of Thermal Science*, Vol.12, pp.89-96, 2003.
 56. 林原輝，預混平板甲烷火焰中以有機矽化合物 HMDSO 與 HMDSO 燃燒合成矽化物奈米粉體之研究，國立台灣大學機械工程研究所碩士論文，2004。
 57. Evans, D. L., “Solid solution of TiO₂ in SiO₂”, *Journal of American ceramic society*, Vol.53, 418, 1970.
 58. Sankur, H., Gunning, W., “Crystallization and diffusion in composite TiO₂-SiO₂ thin film”, *Journal of Applied Physic*, Vol. 66, 4747, 1989.
 59. Hung, C. H. and Katz, J. L., “Formation of mixed oxide powders in flames: Part I . TiO₂—SiO₂,” *Materials Research Society*, Vol.7, 1861, 1992.
 60. Viswanath, R. N., Ramasamy, S., “Study of TiO₂ nanocrystallites in TiO₂-SiO₂

Composites,” *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*,
Vol.133, 49, 1998.

圖目錄

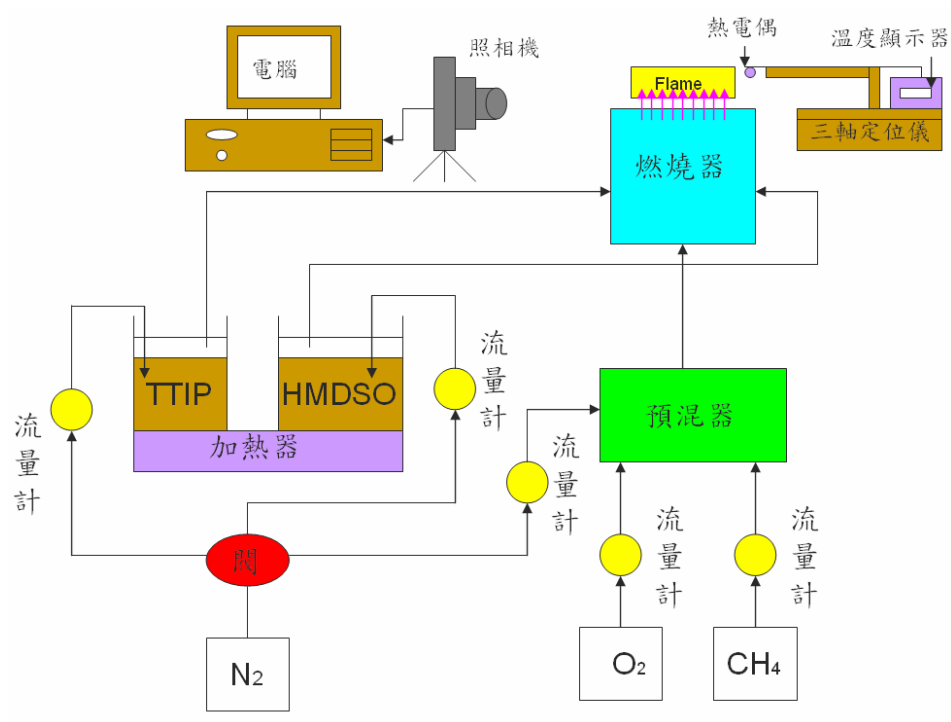


圖 1 實驗設備之流程圖



圖 2 改良式燃燒器

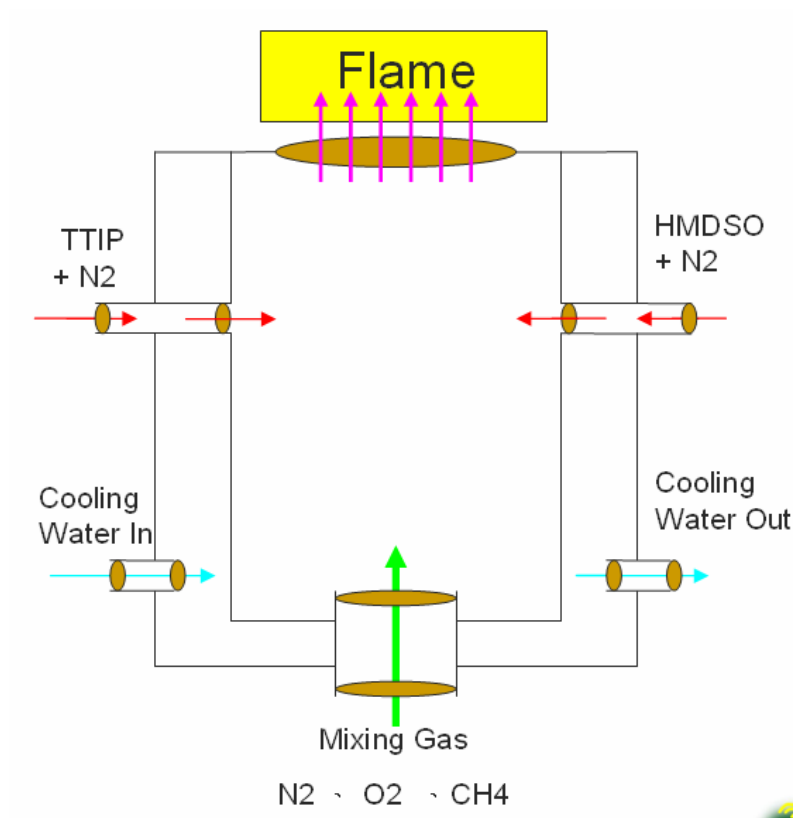


圖 3 改良式燃燒器進出之液氣體示意圖



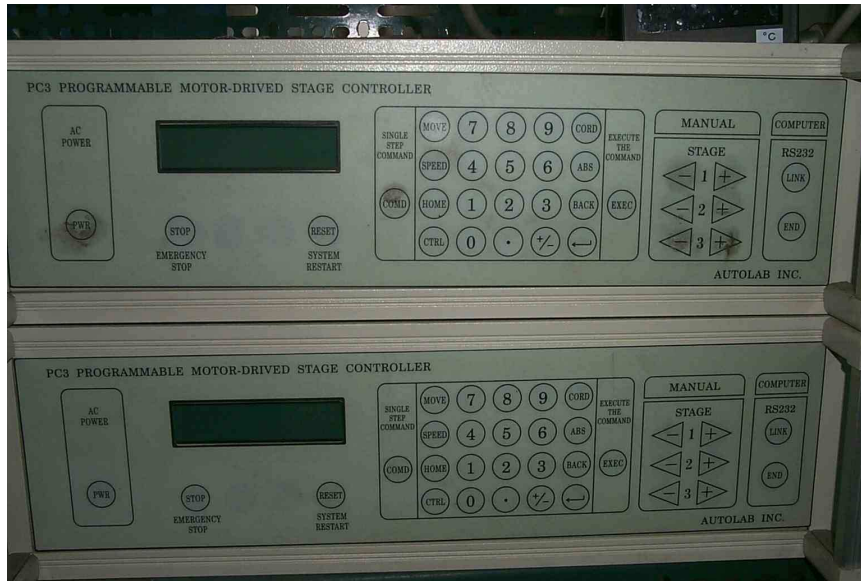
圖 4 電子流量計



圖 5 預混器



(a) 定位平台



(b) 控制箱

圖 6 三軸電腦自動化定位平移台



圖 7 R type 之熱電偶



圖 8 溫度顯示器



圖 9 超音波震盪器



圖 10 加熱器



圖 11 自製水蒸氣攜帶器

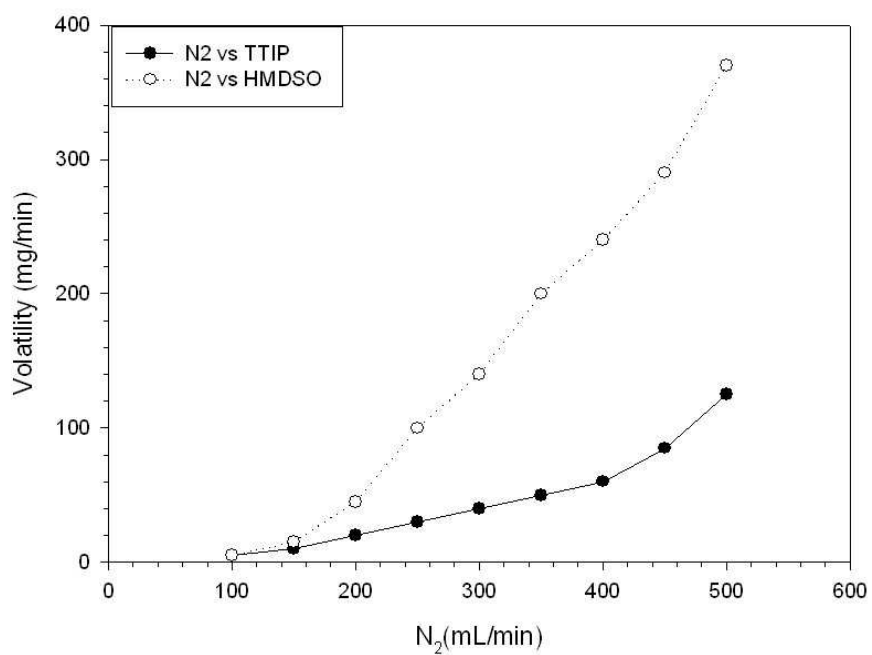


圖 12 由氮氣所攜帶前置物之揮發量每分鐘之毫克圖

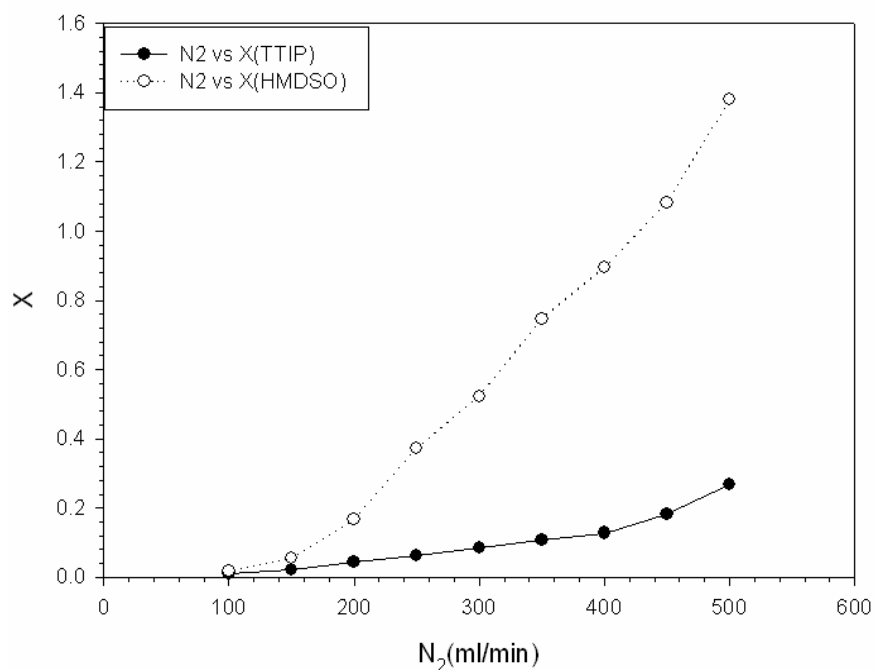


圖 13 由氮氣所攜帶前置物揮發量之莫耳比例圖

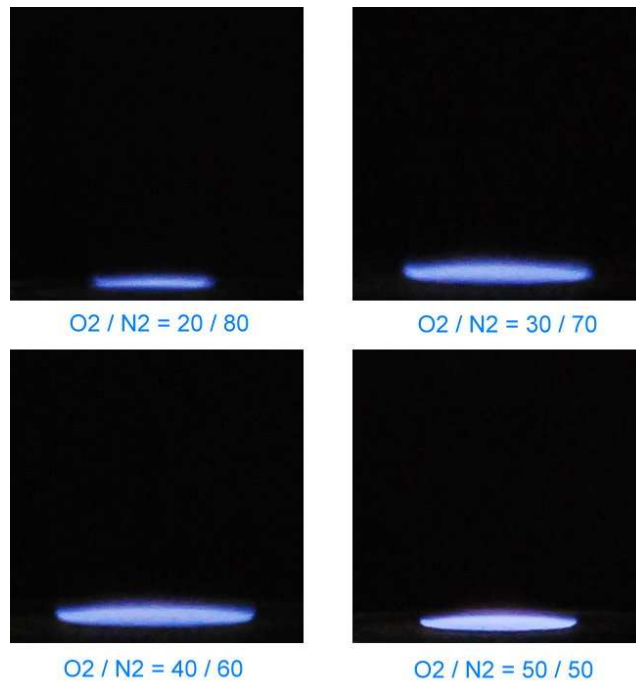


圖 14 在未加入任何前置物時當量值為 1.0 且調整氧氮比之火焰圖

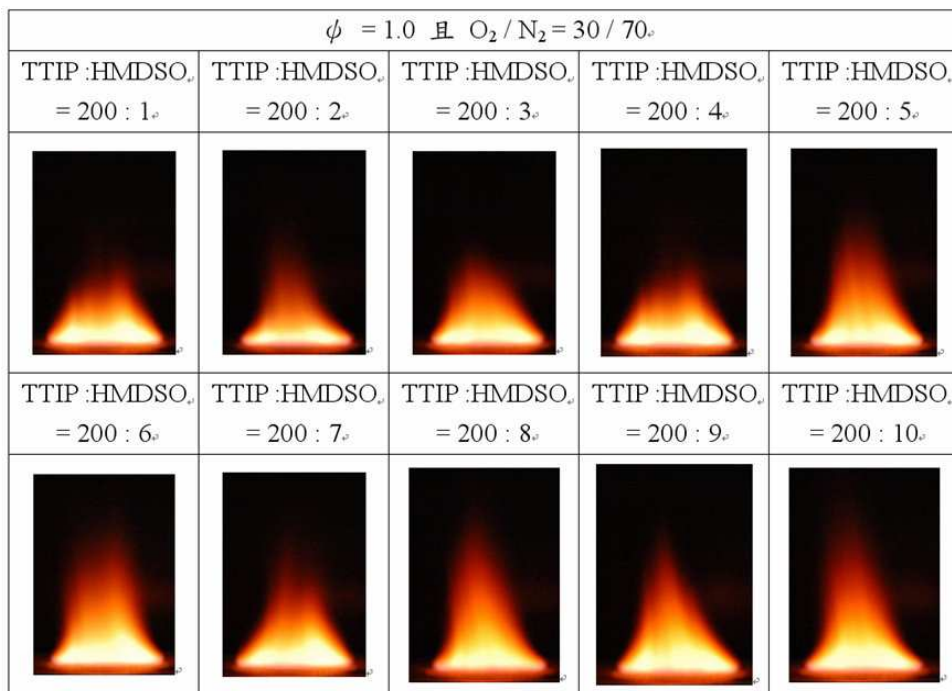
$\phi = 1.0$ 且 $O_2 / N_2 = 30 / 70$					
TTIP = 0	TTIP = 50	TTIP = 100	TTIP = 150	TTIP = 200	TTIP = 200

(a) TTIP 之火焰圖

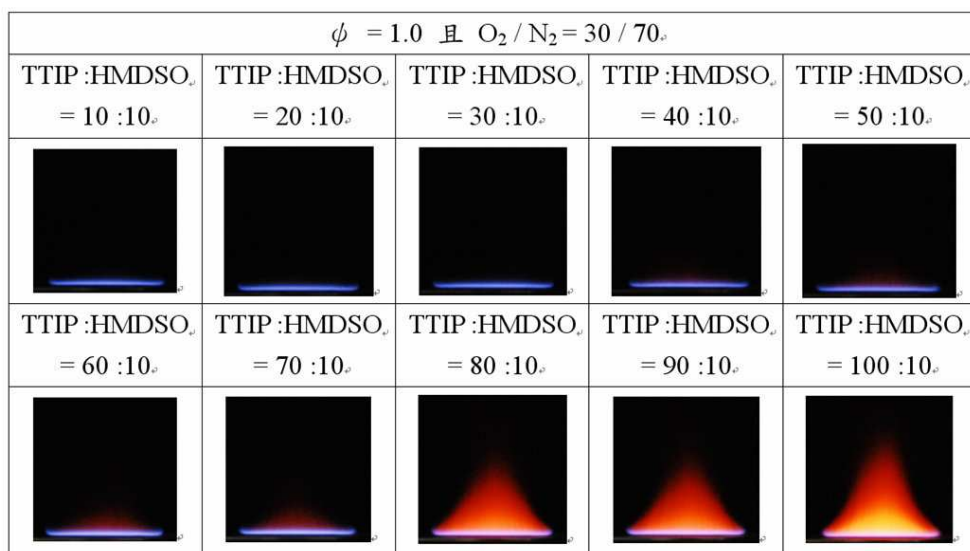
$\phi = 1.0$ 且 $O_2 / N_2 = 30 / 70$					
HMDSO = 0	HMDSO = 50	HMDSO = 100	HMDSO = 150	HMDSO = 200	HMDSO = 250

(b) HMDSO 之火焰圖

圖 15 在 $\phi = 1$ 且氧氮比為 30/70 各自加入單一前置物揮發量比之火焰圖



(a) 固定 TTIP 改變 HMDSO 流量



(b) 固定 HMDSO 改變 TTIP 流量

圖 16 在 $\phi = 1$ 且氧氮比為 30/70 下之調整不同前置物揮發量比例之火焰圖

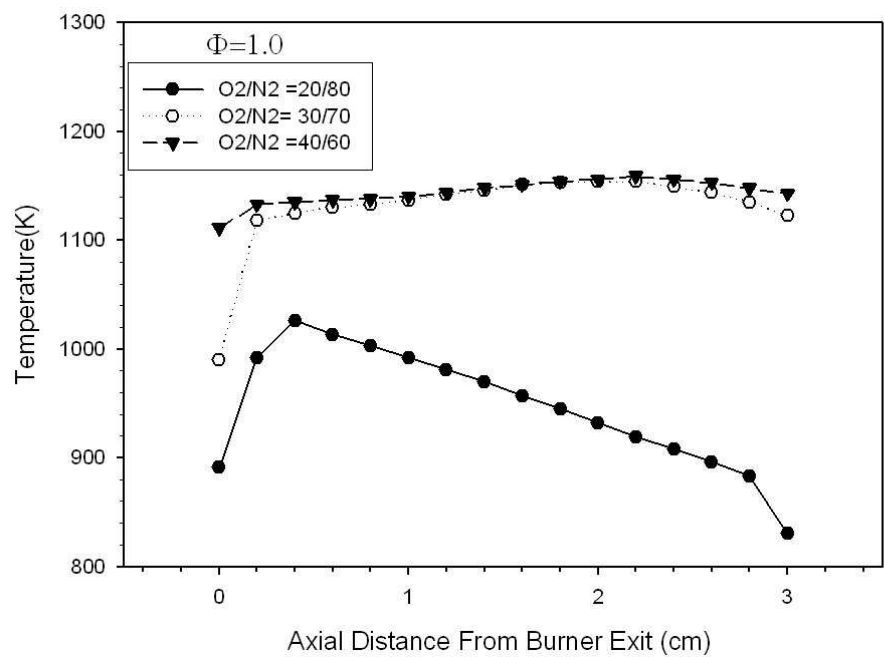


圖 17 在 $\phi=1.0$ 時改變氧氮比之火焰溫度圖

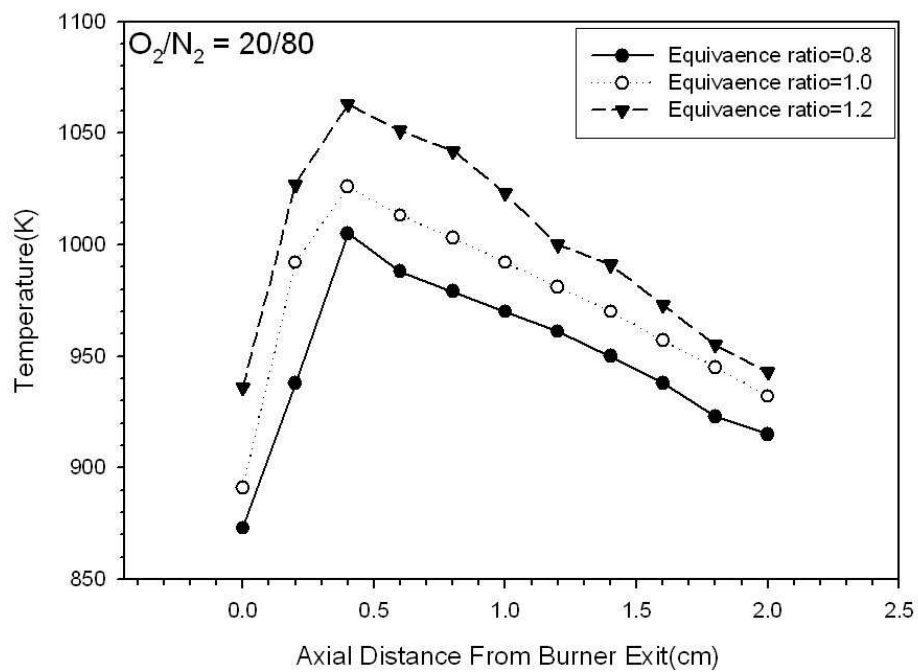


圖 18 在 $O_2/N_2=20/80$ 時不同當量比之火焰溫度圖

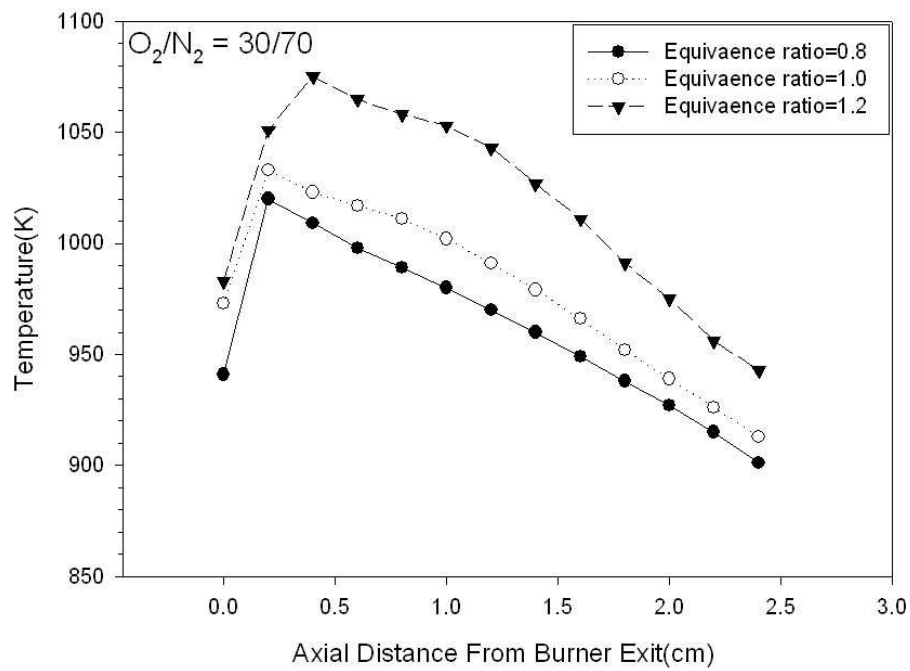


圖 19 在 $O_2/N_2=30/70$ 時不同當量比之火焰溫度圖

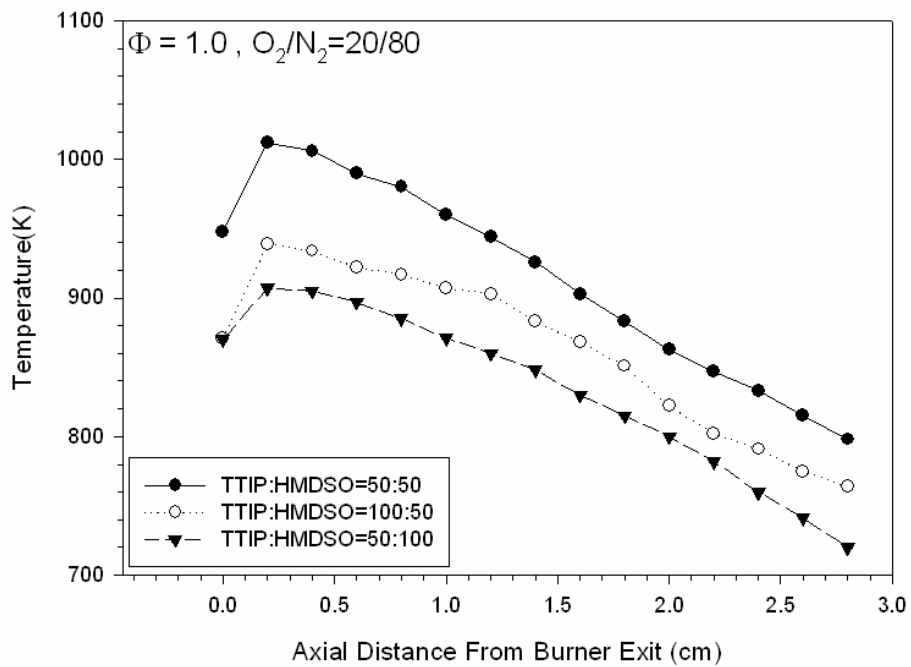


圖 20 在 $O_2/N_2=20/80$ 且 $\phi = 1$ 值之不同之前置物揮發量比之火焰溫度圖

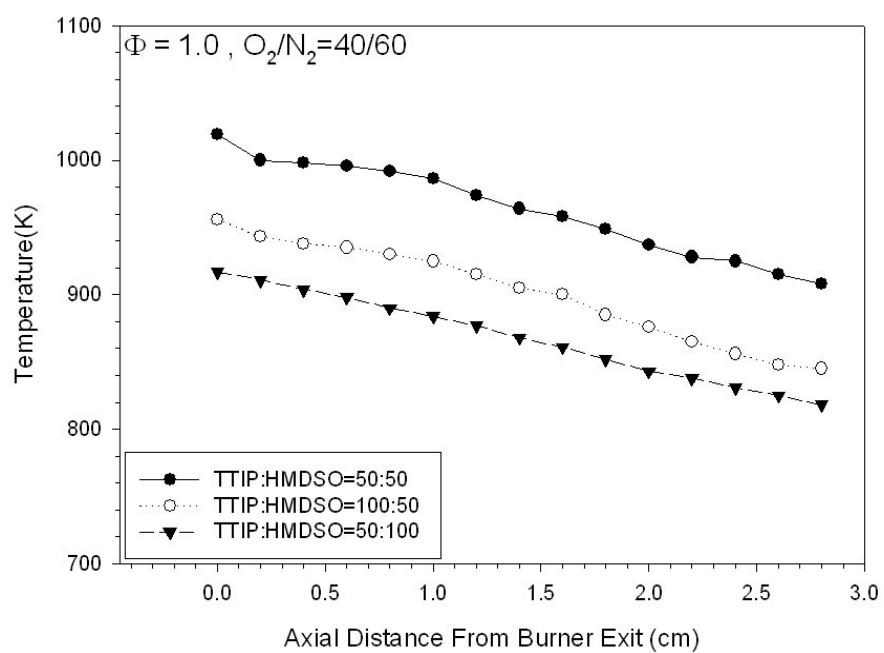


圖 21 在 $O_2/N_2 = 40/60$ 且 $\phi = 1$ 值之不同之前置物揮發量比之火焰溫度圖

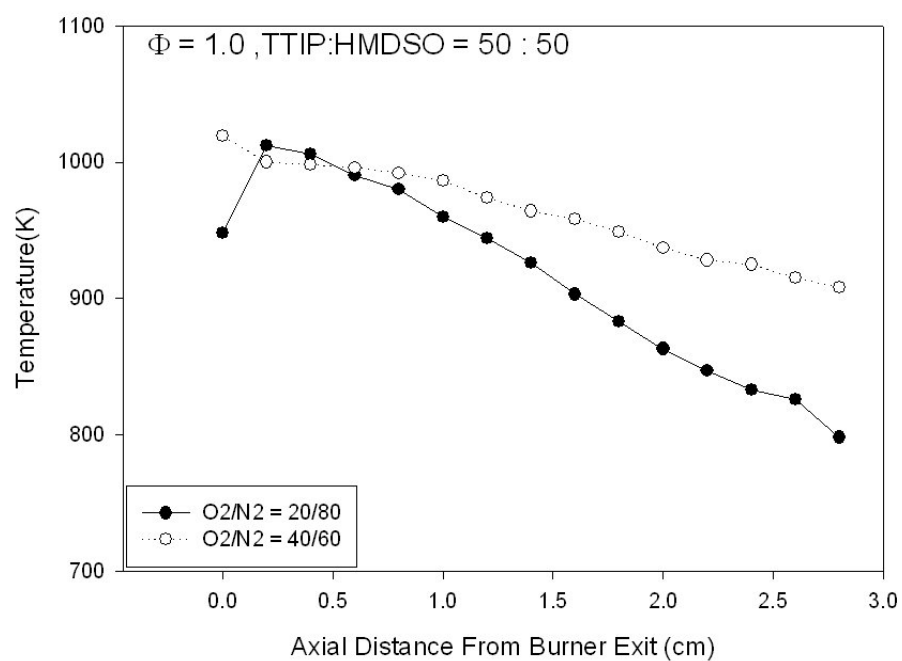


圖 22 在 $\phi = 1$ 且 TTIP:HMSO= 50:50 下不同氧氮比之火焰溫度圖

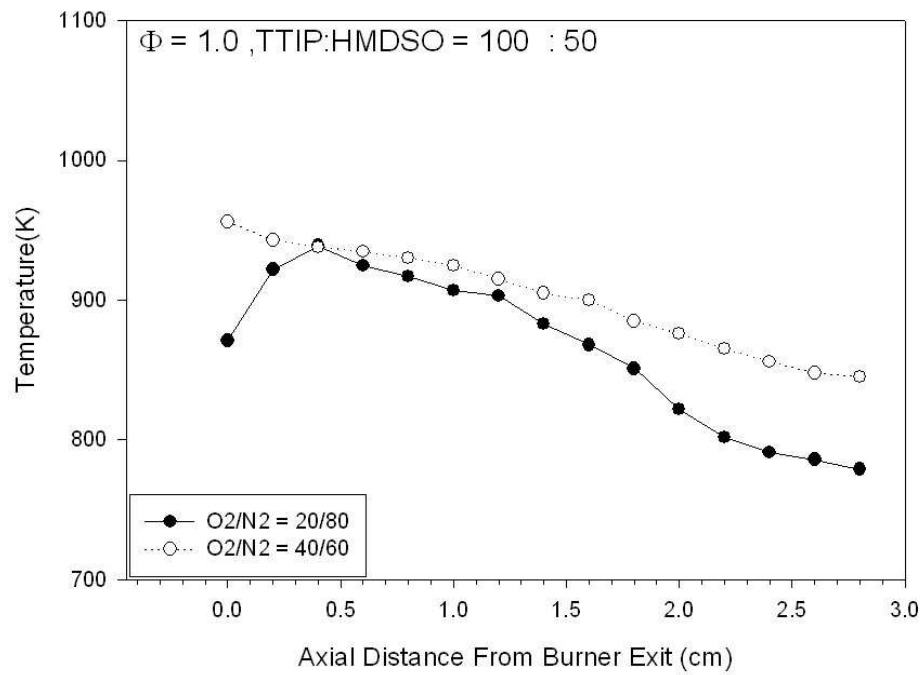


圖 23 在 $\phi = 1$ 且 TTIP:HMDSO=100:50 下不同氧氮比之火焰溫度圖

Si-Ti-O

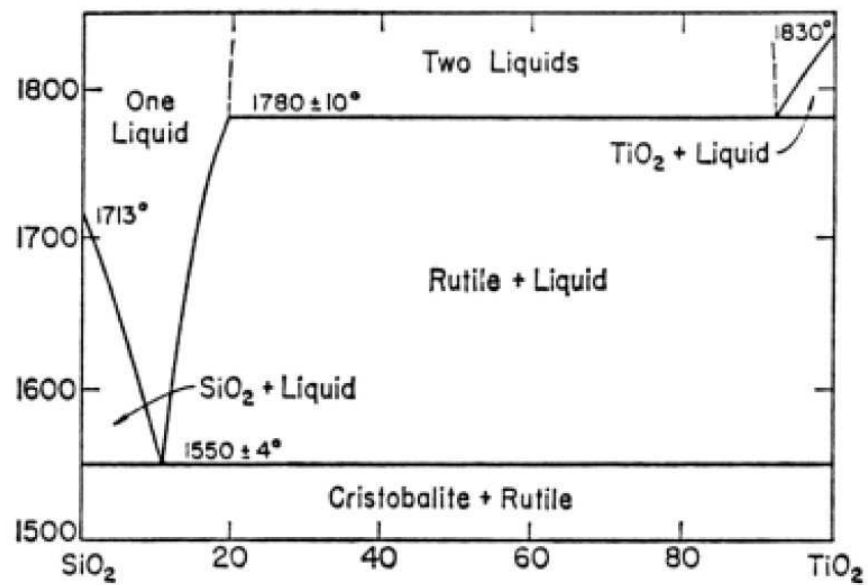
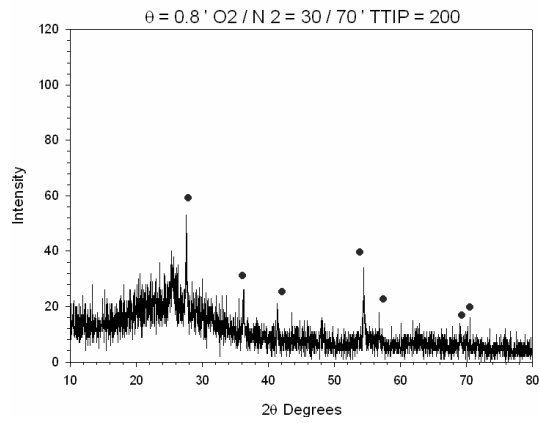
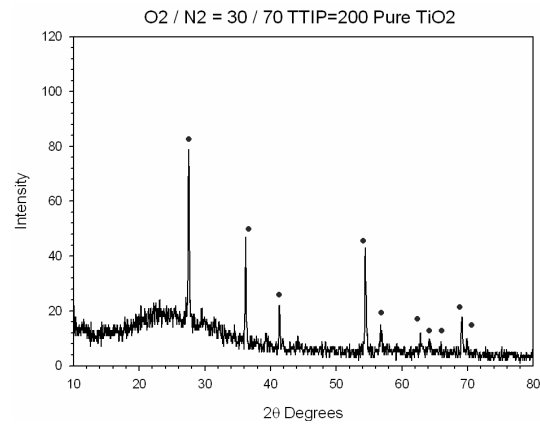


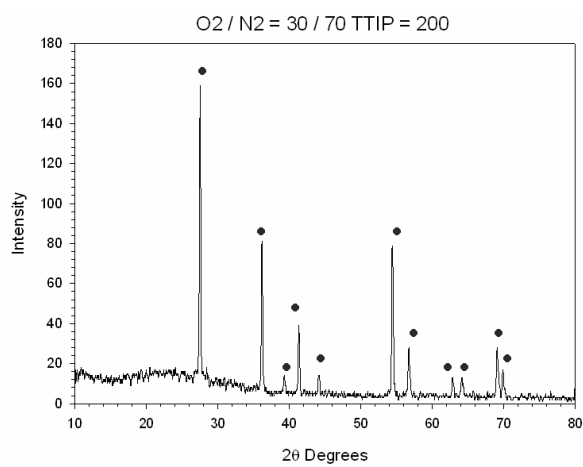
圖 24 矽鈦氧之相圖



(a)當量值為 0.8

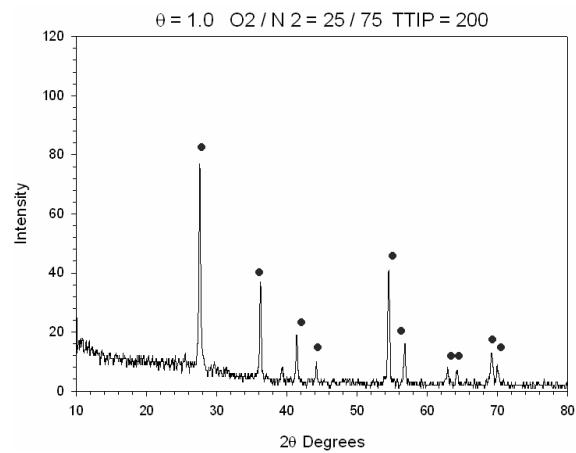


(a)當量值為 1.0

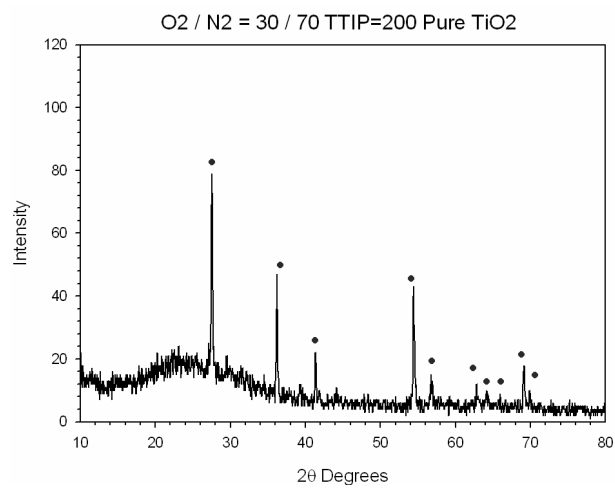


(c)當量值為 1.2

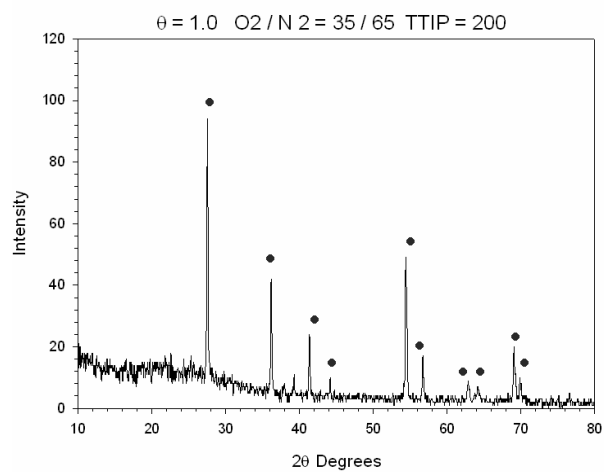
圖 25 在 O₂/N₂ = 30 / 70 下 TTIP = 200 純 TiO₂(Rutile)之 XRD 圖



(a) 氧氮比為 25/75



(b) 氧氮比為 30/70



(c) 氧氮比為 35/65

圖 26 在 $\phi = 1$ 下 TTIP = 200 純 TiO₂(Rutile)之 XRD 圖

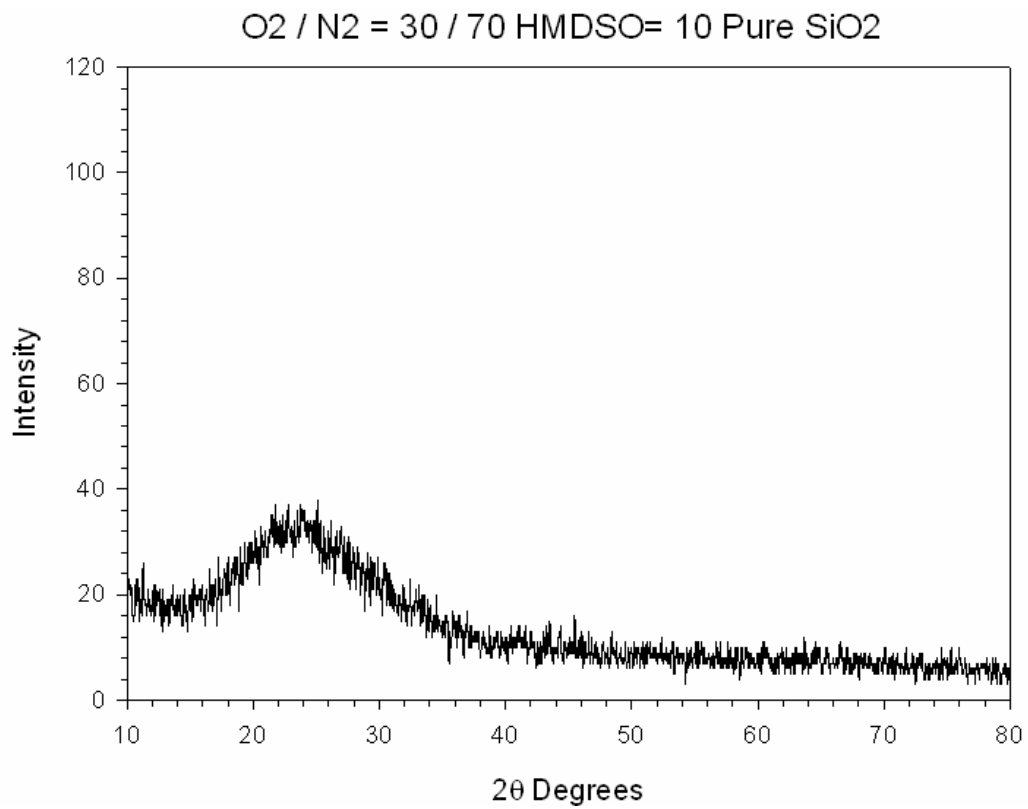


圖 27 在 $\phi = 1$ 且 O₂/N₂ = 30 / 70 下 HMDSO = 10 純 SiO₂ 之 XRD 圖

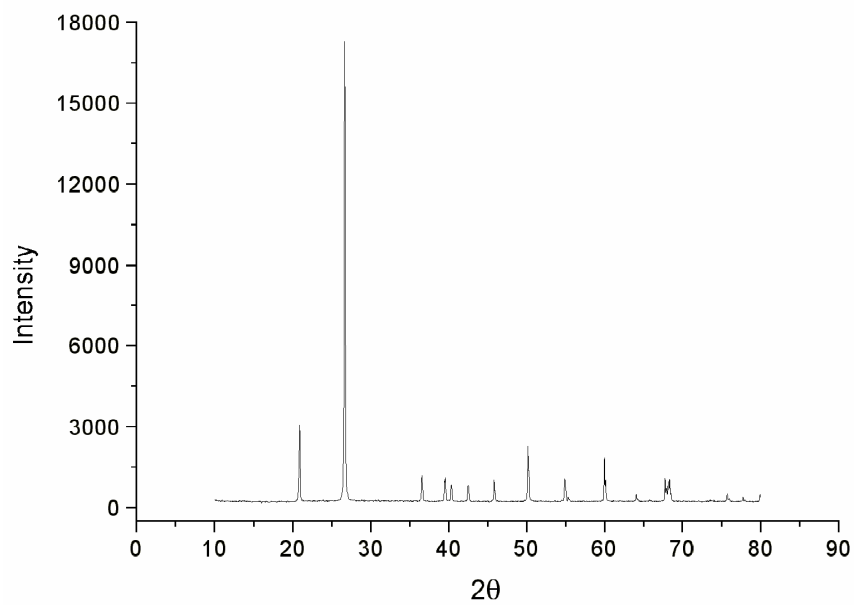
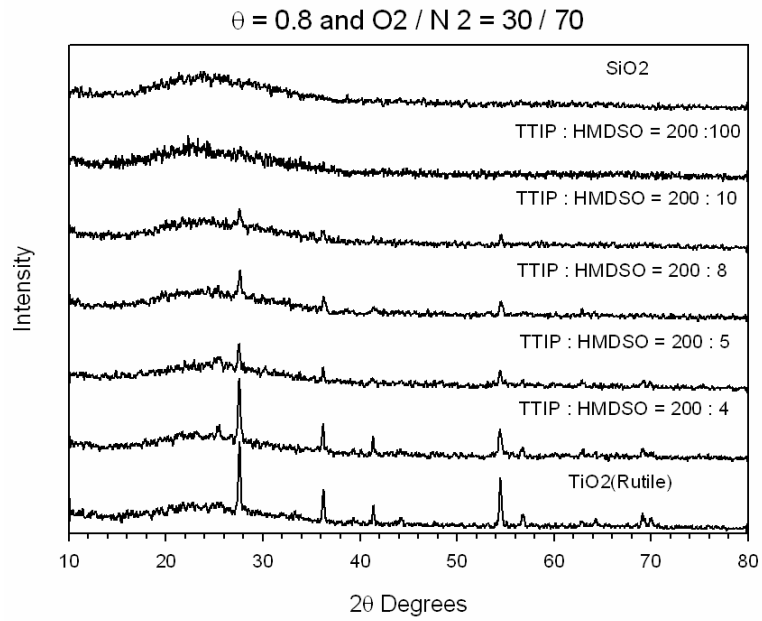
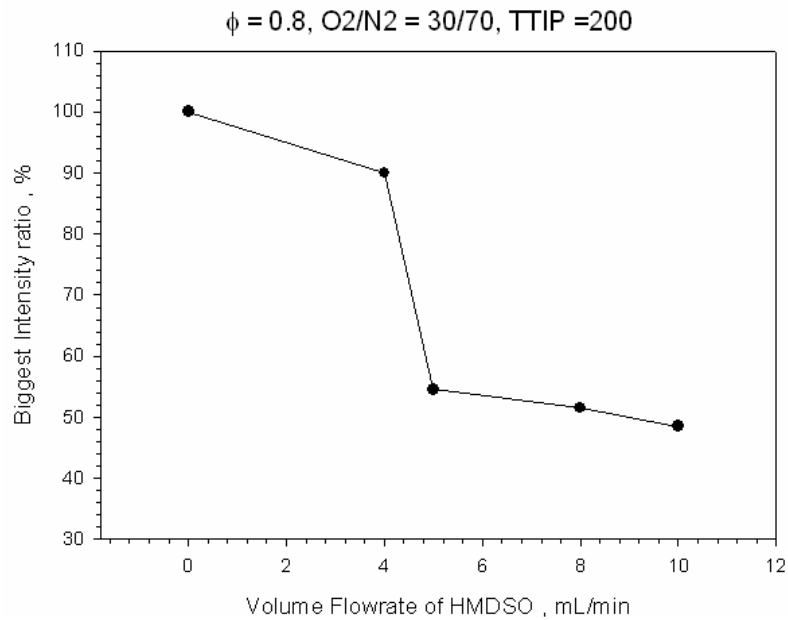


圖 28 XRD 圖譜中之 SiO₂ 之 XRD 圖

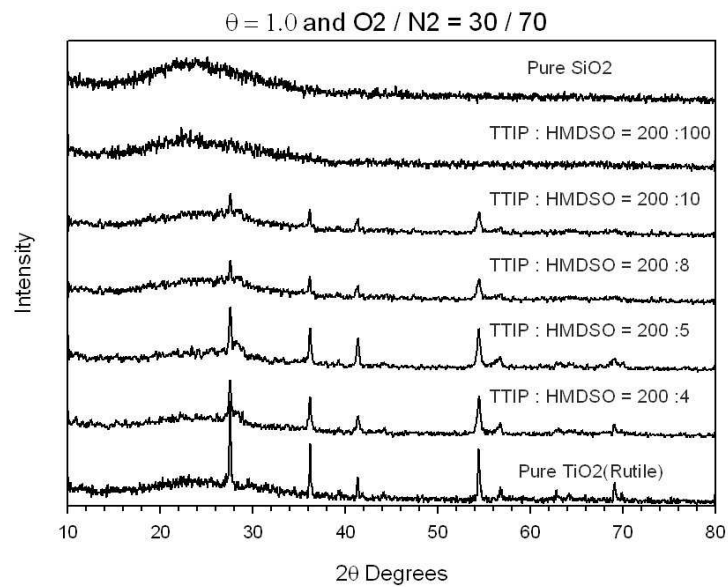


(a) 在 $\phi = 0.8$ 且 $O_2/N_2 = 30/70$ 下之不同揮發量比例之 XRD 分佈圖

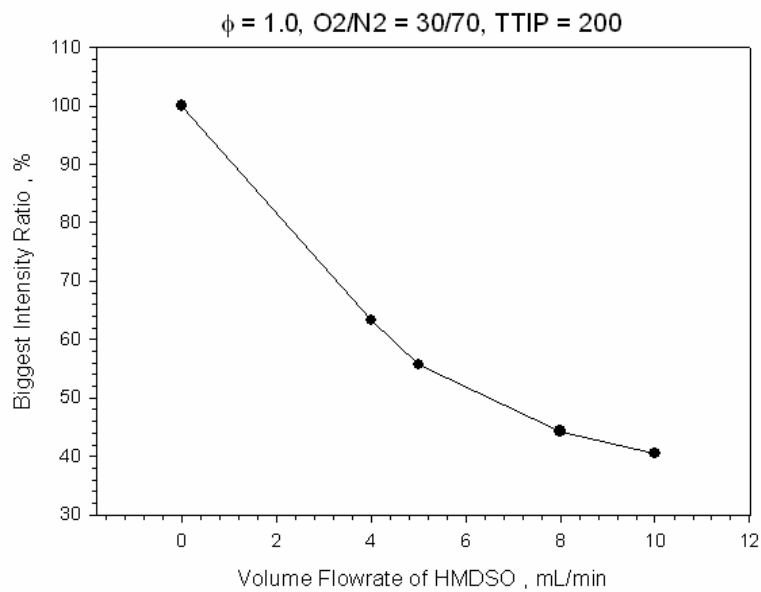


(b) 不同前置物揮發量比跟純 $TiO_2(Rutile)$ 之 XRD 之 peak 比較圖

圖 29 在 $\phi = 0.8$ 且在氧氮比=30/70 下調整 TTIP 和 HMDSO 比例
之 XRD 發展圖

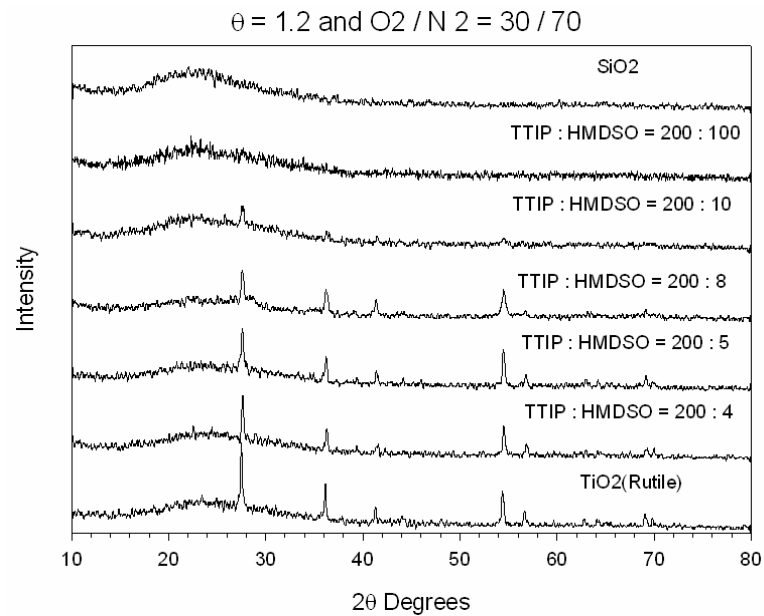


(a)在 $\phi = 1.0$ 且 $O_2/N_2 = 30 / 70$ 下之不同揮發量比例之 XRD 分佈圖

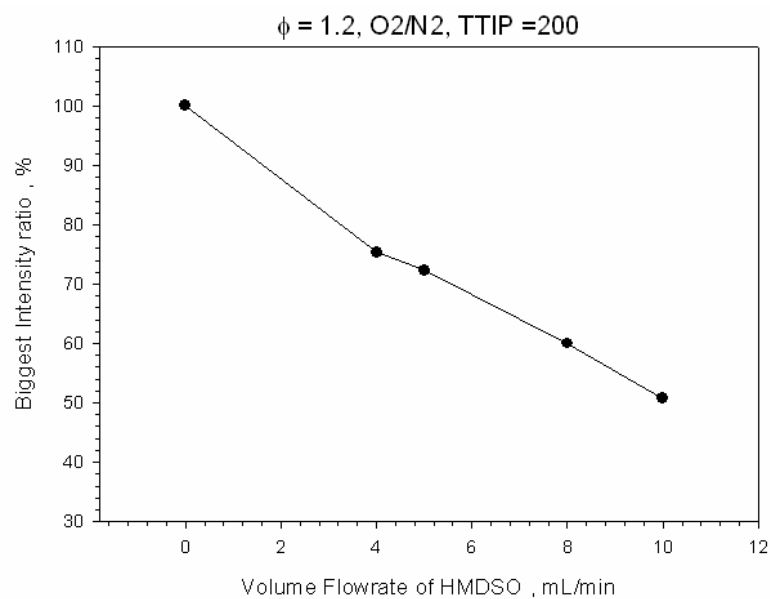


(b)不同前置物揮發量比跟純 $TiO_2(Rutile)$ 之 XRD 之 peak 比較圖

圖 30 在 $\phi=1.0$ 且在氧氮比=30/70 下調整 TTIP 和 HMDSO 比例
之 XRD 發展圖

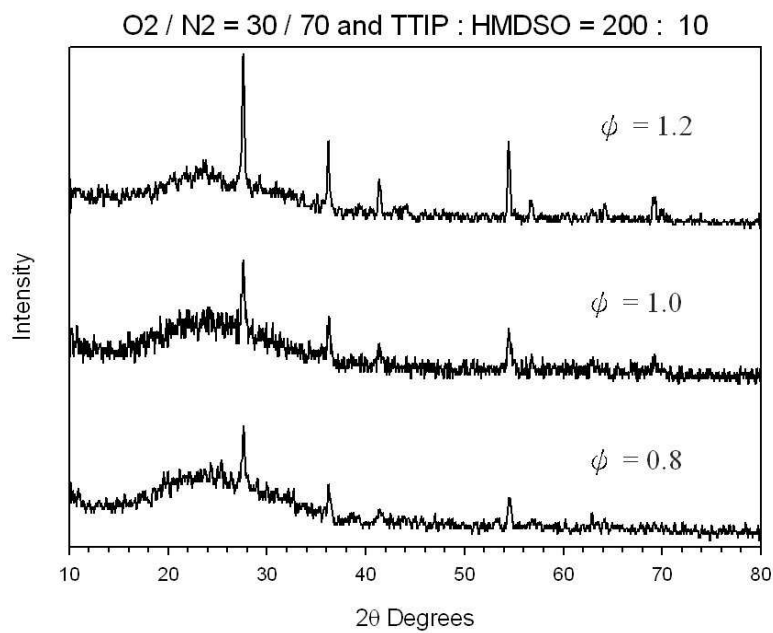


(a)在 $\phi = 1.2$ 且 $O_2/N_2 = 30 / 70$ 下之不同揮發量比例之 XRD 分佈圖

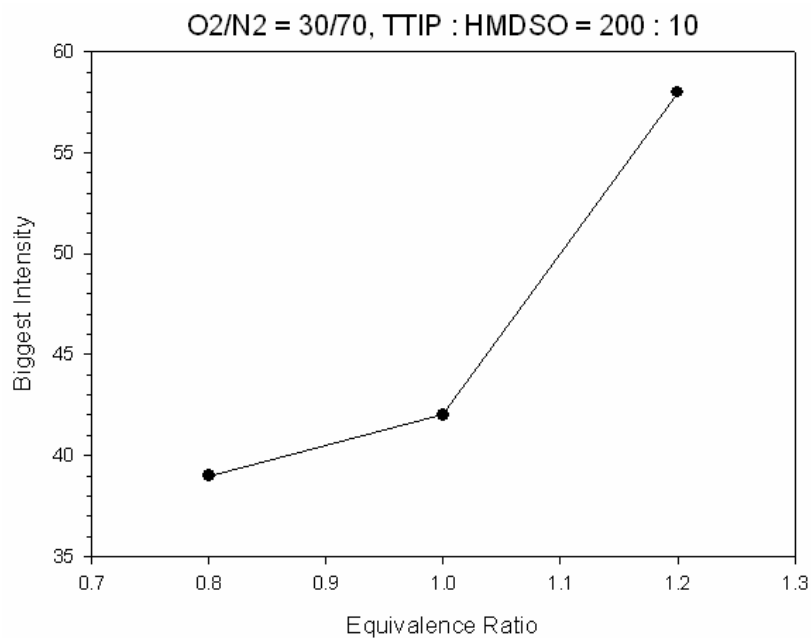


(b)不同前置物揮發量比跟純 $TiO_2(Rutile)$ 之 XRD 之 peak 比較圖

圖 31 在 $\phi=1.2$ 且在氧氮比=30/70 下調整 TTIP 和 HMDSO 比例
之 XRD 發展圖

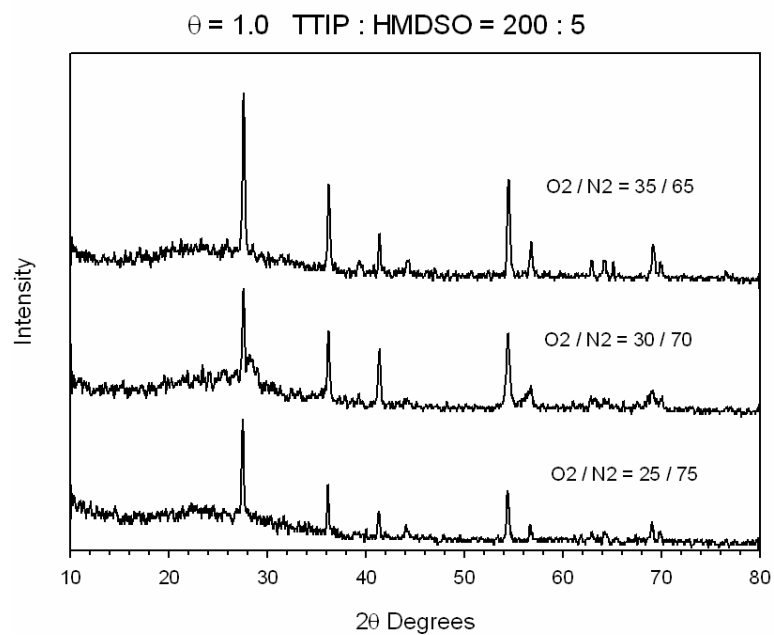


(a)在 O₂/N₂ = 30 / 70 和 TTIP : HMDSO = 200: 10 下之不同 ϕ 之 XRD 分佈圖

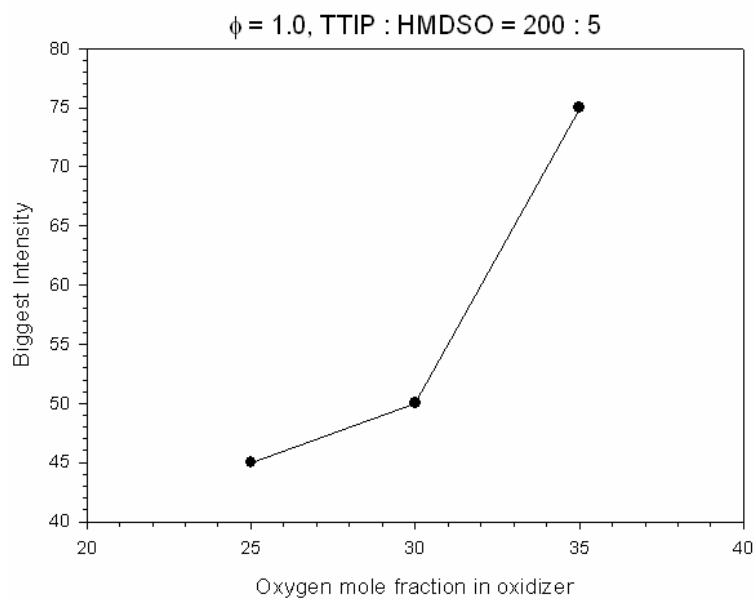


(b)不同 ϕ 下之 TiO₂(Rutile)之 XRD 最大 peak 比較圖

圖 32 在氧氮比=30/70 且固定 TTIP 和 HMDSO 之比例在不同之 ϕ 下
之 XRD 發展圖

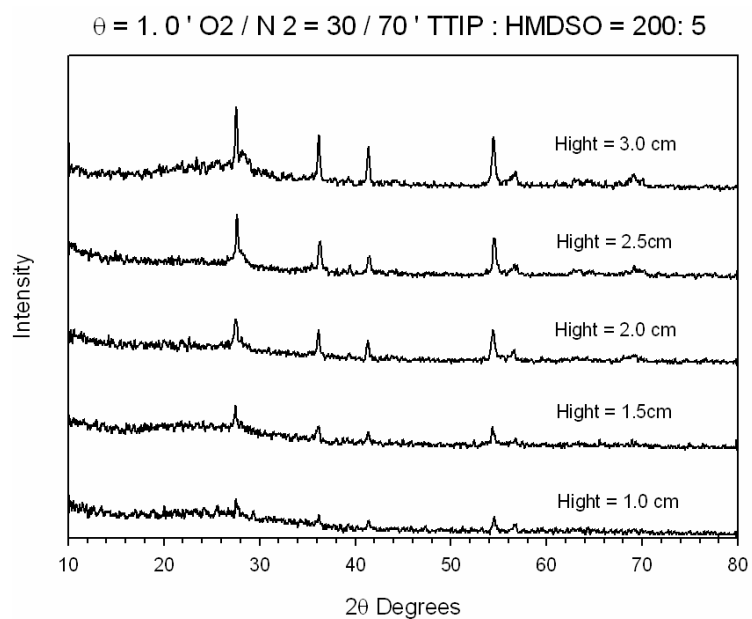


(a)在 $\phi = 1.0$ 和 TTIP : HMDSO = 200: 5 下之不同氧氮比之 XRD 分佈圖

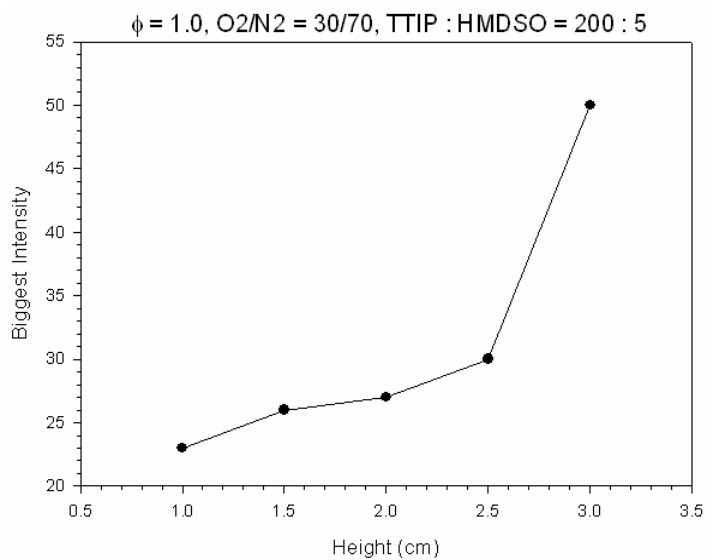


(b)不同氧氮比下之 TiO₂(Rutile)之 XRD 最大 peak 比較圖

圖 33 在相同 ϕ 且固定 TTIP 和 HMDSO 之比例調整不同氧氮比之下
之 XRD 發展圖

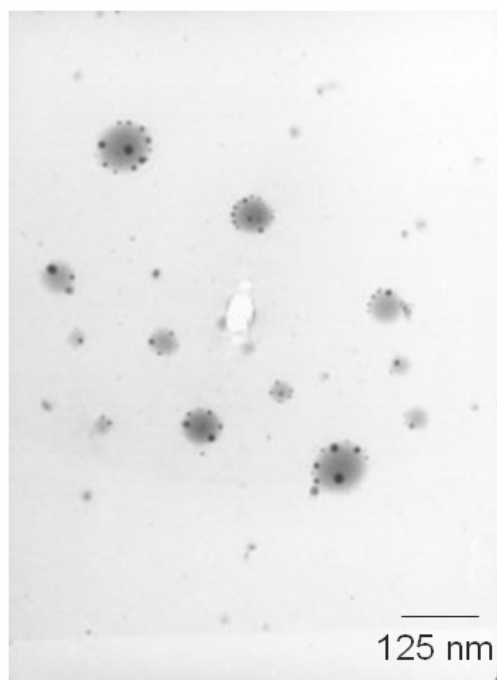


(a) 在 $\phi = 1.0$, O₂/N₂ = 30/70 且 TTIP : HMDSO = 200: 5 下之
不同高度之 XRD 分佈圖

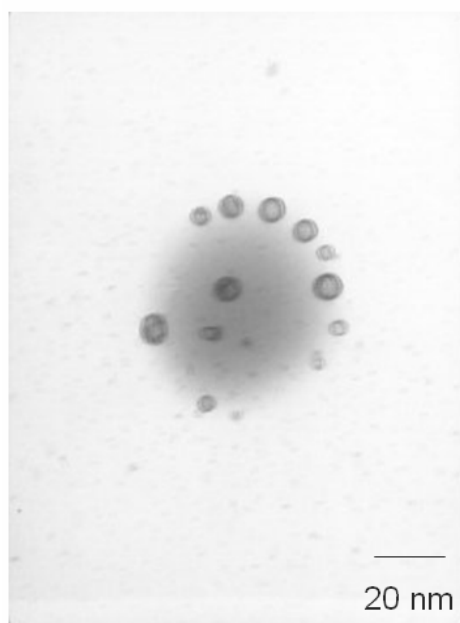


(b)不同高度下之 TiO₂(Rutile)之 XRD 最大 peak 比較圖

圖 34 在一定條件下不同收集高度之之 XRD 發展圖

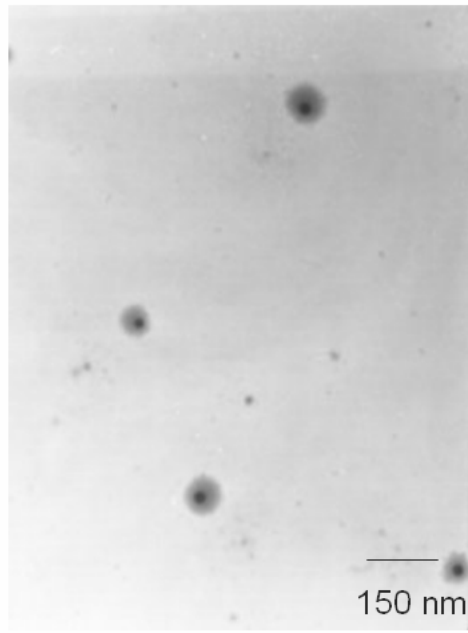


(a)8K

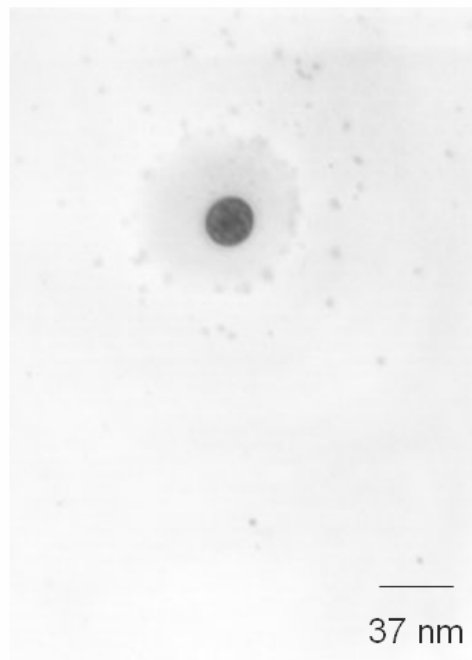


(b)50K

圖 35 在 $\phi=0.8$ 且在氧氮比=30/70 下 TTIP = 200
之 TEM 圖



(a)6.7K



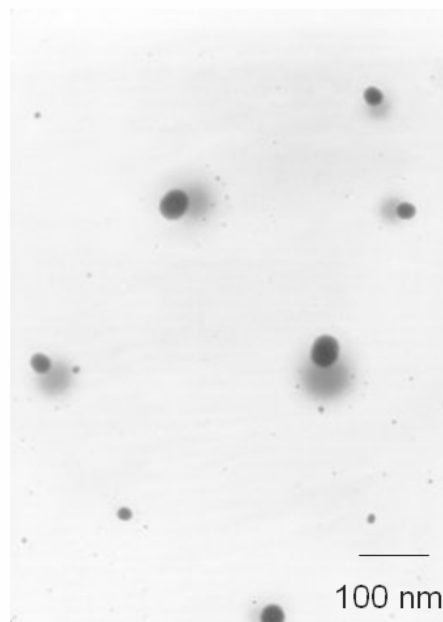
(b)27K

圖 36 在 $\phi=1.0$ 且在氧氮比=30/70 下 TTIP = 200
之 TEM 圖

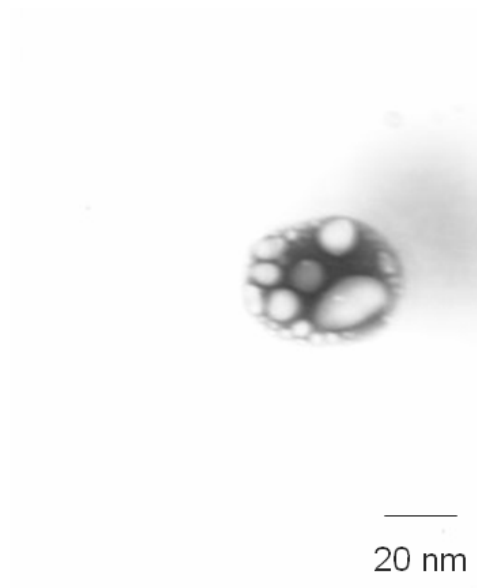


(a)50K

圖 37 在 $\phi=0.8$ 且在氧氮比=30/70 下 HMDSO = 10
之 TEM 圖

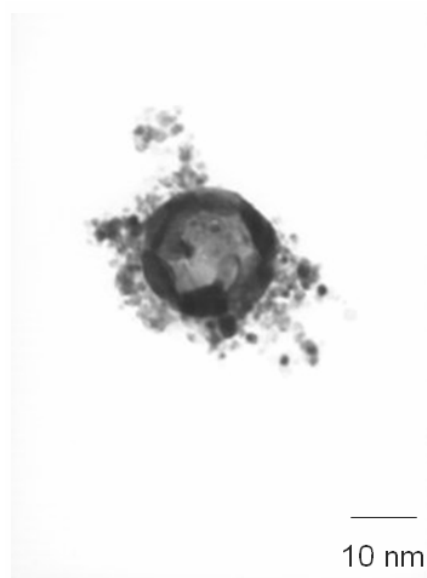


(a)10K



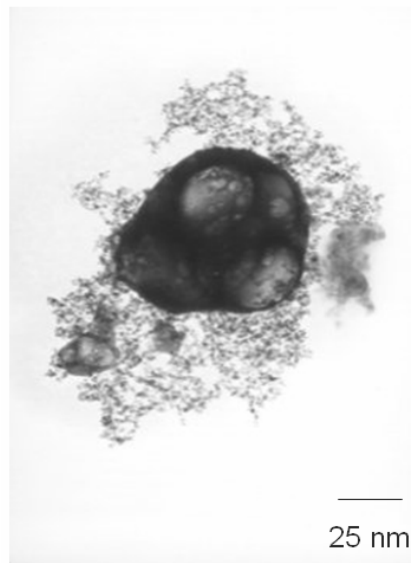
(b)50K

圖 38 在 $\phi=1.0$ 且在氧氮比=30/70 下 HMDSO = 10
之 TEM 圖



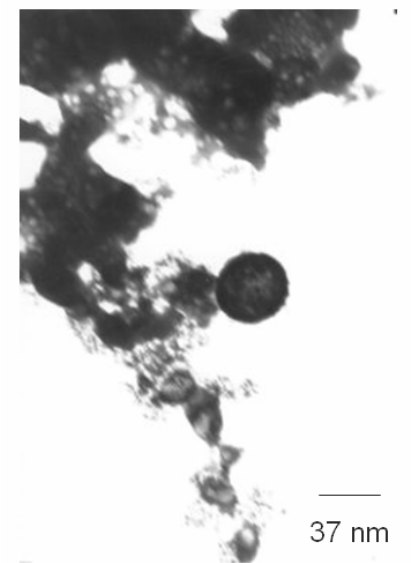
(a)100K.jpg

圖 39 在 $\phi=0.8$ 且在氧氮比=30/70 下 TTIP : HMDSO = 200 : 5
之 TEM 圖



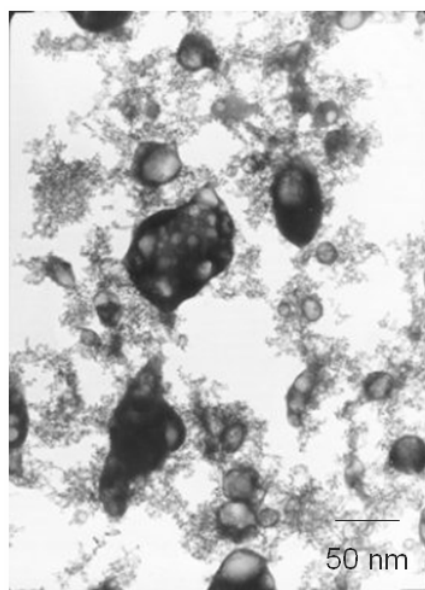
(a)40K

圖 40 在 $\phi=0.8$ 且在氧氮比=30/70 下 TTIP : HMDSO = 200 : 10
之 TEM 圖

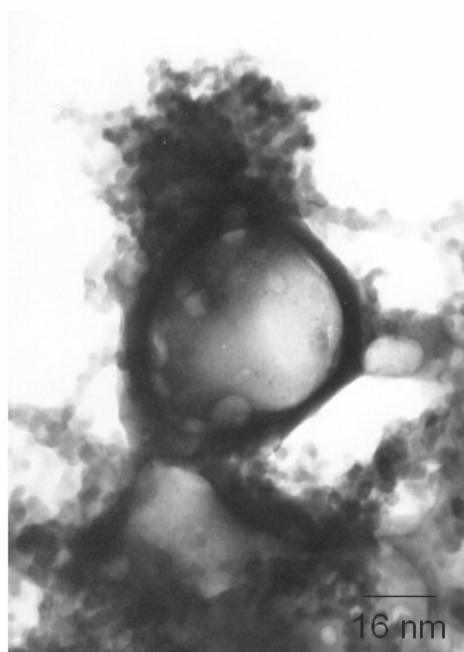


(a)27K

圖 41 在 $\phi=1.0$ 且在氧氮比=30/70 下 TTIP : HMDSO = 200 : 10
之 TEM 圖



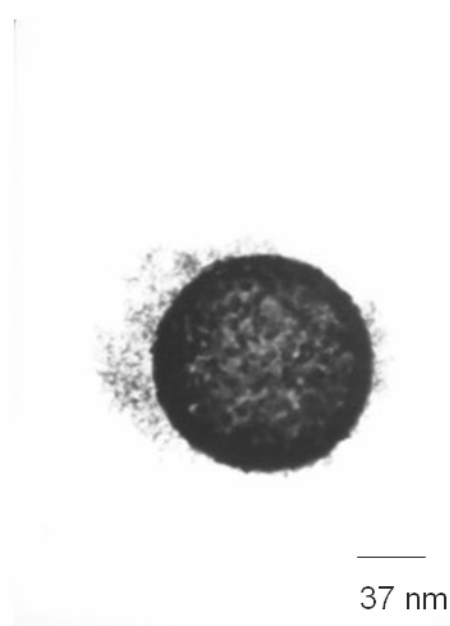
(a)20K



(b)60K

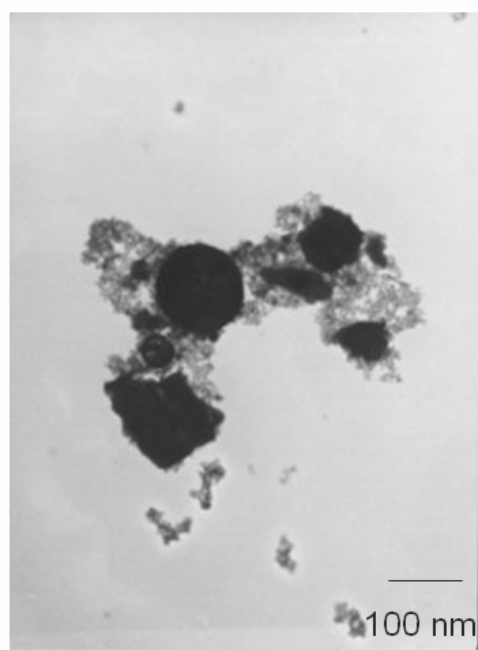
圖 42 在 $\phi=1.0$ 且在氧氮比=30/70 下 TTIP : HMDSO = 200 : 100

之 TEM 圖

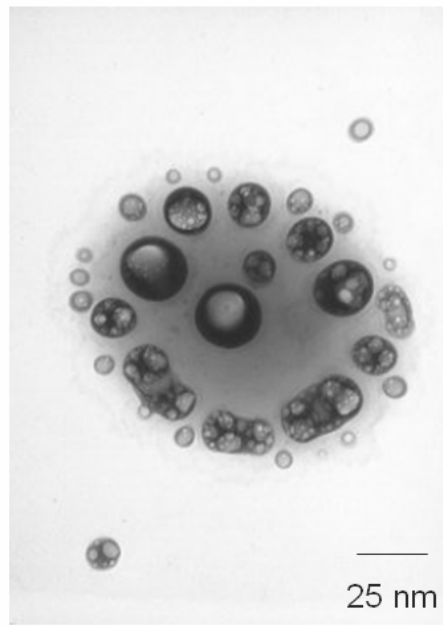


(a)27K

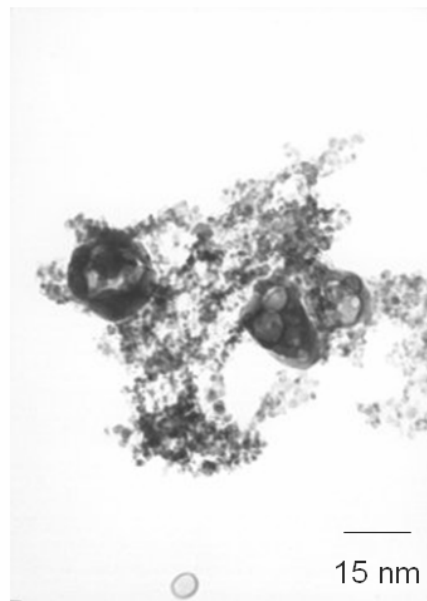
圖 43 在 $\phi=1.2$ 且在氧氮比=30/70 下 TTIP : HMDSO = 200 : 5
之 TEM 圖



(a)10K

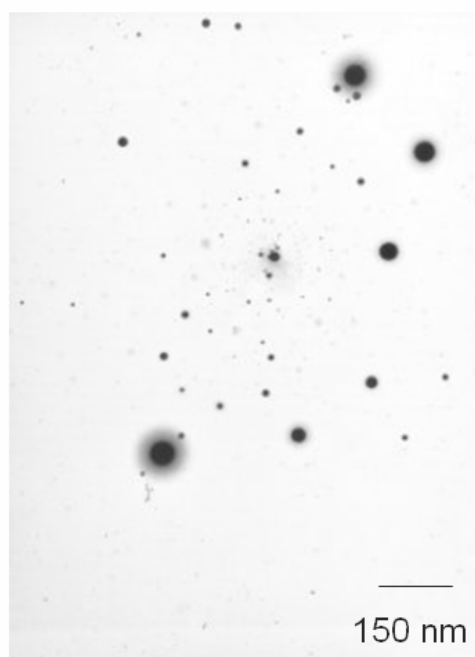


(b)40K

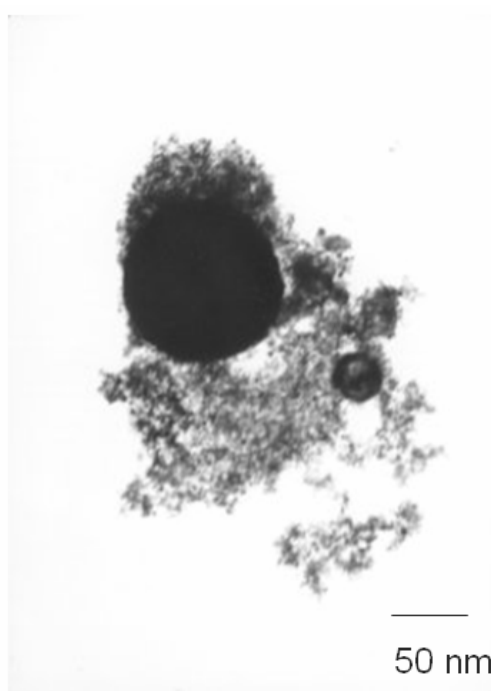


(C)67K

圖 44 在 $\phi=1.2$ 且在氧氮比=30/70 下 TTIP : HMDSO = 200 : 10
之 TEM 圖

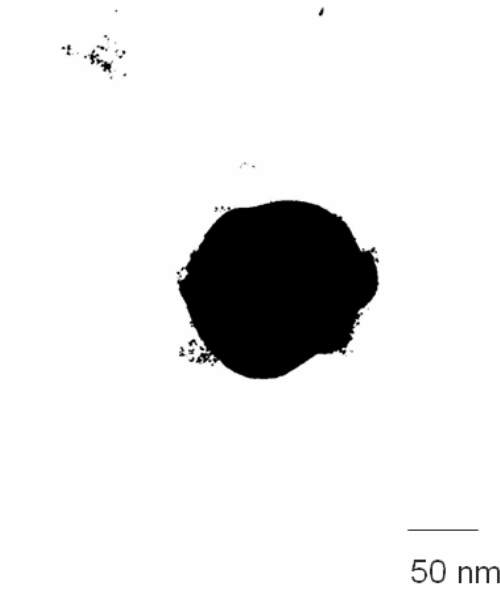


(a)6.7K



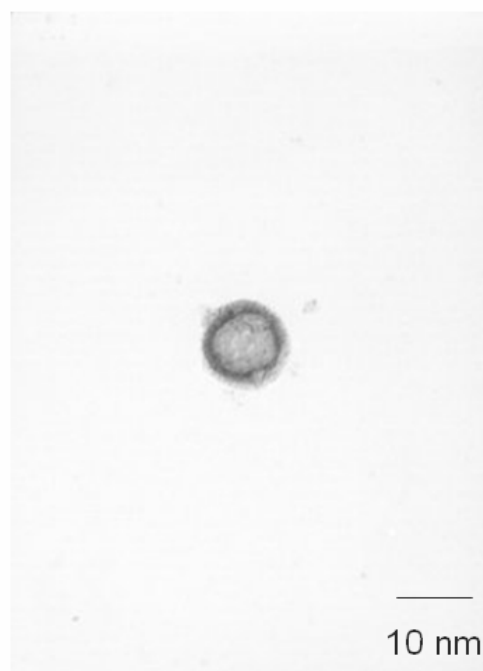
(b)20K

圖 45 在 $\phi=1.0$ 且在氧氮比=25/75 下 TTIP : HMDSO = 200 : 10
之 TEM 圖



(a)20K

圖 46 在 $\phi=1.0$ 且在氧氮比=35/65 下 TTIP : HMDSO = 200 : 10
之 TEM 圖



(a)100K

圖 47 在 $\phi=1.0$ 且在氧氮比=30/70 下 TTIP : HMDSO = 200 : 10
收集高度為 1.0 cm 之 TEM 圖



(a)40K

圖 48 T 在 $\phi=1.0$ 且在氧氮比=30/70 下 TTIP : HMDSO = 200 : 10

收集高度為 2.0 cm 之 TEM 圖

表目錄

表 1-1 TiO₂-SiO₂ 之應用

應用	合成	形態
低熱膨脹玻璃	TiO ₂ 到達 8 wt%	TiO ₂ 均勻的溶解在 SiO ₂ 上
電鍍在抗疲勞光纖維	TiO ₂ (Anatase) 從 10.5~13 wt%	只有 TiO ₂ 之 Anatase 晶態在 TiO ₂ -SiO ₂ 之混合物中
催化劑和觸媒	TiO ₂ (Anatase) 從 7~97 wt%	TiO ₂ 均勻分佈在 SiO ₂ 表面上
抗粉化性顏料(SiO ₂ 在顏料中通常伴隨著有 Al ₂ O ₃)	SiO ₂ 從 5~10 wt%, 而其中 TiO ₂ 晶相為 Rutile	SiO ₂ / Al ₂ O ₃ 均勻分佈在 TiO ₂ 顆粒表面上

表 2-1 甲烷-空氣之 25 條主要反應機構

$$k_f = AT^n \exp(-Ea/RT)$$

	REACTION	A	n	E _a
1f	$H + O_2 \rightarrow OH + O$	2.000E+14	0.000	16800
1b	$OH + O \rightarrow H + O_2$	1.575E+13	0.000	690
2f	$O + H_2 \rightarrow OH + H$	1.800E+10	1.000	8826
2b	$OH + H \rightarrow O + H_2$	8.000E+09	1.000	6760
3f	$H_2 + OH \rightarrow H_2O + H$	1.170E+09	1.300	3626
3b	$H_2O + H \rightarrow H_2 + OH$	5.090E+09	1.300	18588
4f	$OH + OH \rightarrow O + H_2O$	6.000E+08	1.300	0
4b	$O + H_2O \rightarrow OH + OH$	5.900E+09	1.300	17029
5	$H + O_2 + M \rightarrow HO_2 + M^a$	2.300E+18	-0.800	0
6	$H + HO_2 \rightarrow OH + OH$	1.500E+14	0.000	1004
7	$H + HO_2 \rightarrow H_2 + O_2$	2.500E+13	0.000	700
8	$OH + HO_2 \rightarrow H_2O + O_2$	2.000E+13	0.000	1000
9f	$CO + OH \rightarrow CO_2 + H$	1.510E+07	1.300	-758
9b	$CO_2 + H \rightarrow CO + OH$	1.570E+09	1.300	22337
10f	$CH_4 + (M) \rightarrow CH_3 + H + (M)^b$	6.300E+14	0.000	104000
10b	$CH_3 + H + (M) \rightarrow CH_4 + (M)^b$	5.200E+12	0.000	-1310
11f	$CH_4 + H \rightarrow CH_3 + H_2$	2.200E+04	3.000	8750
11b	$CH_3 + H_2 \rightarrow CH_4 + H$	9.570E+02	3.000	8750

12f	$CH_4 + OH \rightarrow CH_3 + H_2O$	1.600E+06	2.100	2460
12b	$CH_3 + H_2O \rightarrow CH_4 + OH$	3.020E+05	2.100	17422
13	$CH_3 + O \rightarrow CH_2O + H$	6.800E+13	0.000	0
14	$CH_2O + H \rightarrow HCO + H_2$	2.500E+13	0.000	3991
15	$CH_2O + OH \rightarrow HCO + H_2O$	3.000E+13	0.000	1195
16	$HCO + H \rightarrow CO + H_2$	4.000E+13	0.000	0
17	$HCO + M \rightarrow CO + H + M$	1.600E+14	0.000	14700
18	$CH_3 + O_2 \rightarrow CH_3O + O$	7.000E+12	0.000	25652
19	$CH_3O + H \rightarrow CH_2O + H_2$	2.000E+13	0.000	0
20	$CH_3O + M \rightarrow CH_2O + H + M$	2.400E+13	0.000	28812
21	$HO_2 + HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2$	2.000E+12	0.000	0
22f	$H_2O_2 + M \rightarrow OH + OH + M$	1.300E+17	0.000	45500
22b	$OH + OH + M \rightarrow H_2O + M$	9.860E+14	0.000	-5070
23f	$H_2O_2 + OH \rightarrow H_2O + HO_2$	1.000E+13	0.000	1800
23b	$H_2O + HO_2 \rightarrow H_2O_2 + OH$	2.860E+13	0.000	32790
24	$OH + H + M \rightarrow H_2O + M^a$	2.200E+22	-2.000	0
25	$H + H + M \rightarrow H_2 + M^a$	1.800E+18	-1.000	0

表 2-2 CH₄/O₂ reaction system 4 條主要機構

(I)	$CH_4 + 2H + H_2O \rightarrow CO + 4H_2$
(II)	$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$
(III)	$2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$
(IV)	$3H_2 + O_2 \leftrightarrow 2H_2O + 2H$

表 2-3 H₂/O₂ reaction system 主要機構

No.	Reaction	A	n	E _a
1	$\text{H} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{OH} + \text{O}$	2.0E14	0.0	16791
2	$\text{H}_2 + \text{O} \rightleftharpoons \text{OH} + \text{H}$	1.50E07	2.0	7548
3	$\text{OH} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{O}$	1.48E09	1.14	0
4	$\text{OH} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{H}$	1.00E08	1.6	3269
5	$\text{H} + \text{HO}_2 \rightleftharpoons \text{OH} + \text{OH}$	1.50E14	0.0	1003
6	$\text{H} + \text{HO}_2 \rightleftharpoons \text{OH} + \text{O}_2$	2.50E13	0.0	693
7	$\text{O} + \text{HO}_2 \rightleftharpoons \text{OH} + \text{O}_2$	2.00E13	0.0	0
8	$\text{OH} + \text{HO}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	2.00E13	0.0	0
9	$\text{HO}_2 + \text{HO}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	8.50E12	0.0	1003
10	$\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{HO}_2 + \text{H}_2$	1.70E12	0.0	3750
11	$\text{H} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{OH}$	1.00E13	0.0	3583
12	$\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{HO}_2 + \text{OH}$	2.80E13	0.0	6401
13	$\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	1.00E13	0.0	1791
14	$\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{OH} + \text{OH}$	2.10E14	0.0	57587

表 2-4 HMDSO 燃燒分解與 SiO₂ 生成反應的簡化反應機構

#	Reaction	Reaction Constant		
		A	n	Ea/R
1	$\text{C}_6\text{H}_{18}\text{Si}_2\text{O} + \text{OH} \rightarrow 2\text{C}_3\text{H}_9\text{SiO} + \text{H}$	9.6e+6	2	50.35
2	$\text{C}_6\text{H}_{18}\text{Si}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{C}_3\text{H}_9\text{SiO} + \text{O}$	6e+9	0	131.42
3	$\text{C}_6\text{H}_{18}\text{Si}_2\text{O} + \text{HO}_2 \rightarrow 2\text{C}_3\text{H}_9\text{SiO} + \text{OH}$	1.3e+7	0	51.86
4	$\text{SiO} + \text{OH} \rightarrow \text{SiO}_2 + \text{H}$	4e+6	0	2870.1
5	$\text{SiO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SiO}_2 + \text{O}$	1e+7	0	3273
6f	$\text{SiO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HSiO} + \text{OH}$	2.84e+9	0	52870
6b	$\text{HSiO} + \text{OH} \rightarrow \text{SiO} + \text{H}_2\text{O}$	1e+8	0	0
7f	$\text{SiO} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{HSiO} + \text{O}_2$	5.27e+6	0	17270.9
7b	$\text{HSiO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SiO} + \text{HO}_2$	3e+6	0	0
8f	$\text{SiO} + \text{OH} \rightarrow \text{HSiO} + \text{O}$	2.88e+8	0	44259.8
8b	$\text{HSiO} + \text{O} \rightarrow \text{SiO} + \text{OH}$	1e+8	0	0
9f	$\text{SiO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{HSiO} + \text{H}$	1.31e+9	0	45317.2
9b	$\text{HSiO} + \text{H} \rightarrow \text{SiO} + \text{H}_2$	2e+8	0	0
10	$\text{C}_3\text{H}_9\text{SiO} \rightarrow 3\text{CH}_3 + \text{SiO}$	8.7e+6	0	0
11	$\text{SiO} + \text{O} \rightarrow \text{SiO}_2$	2.5e+9	0	2200.4
12f	$\text{SiO} + \text{H} \rightarrow \text{HSiO}$	1.74e+5	1	5841
12b	$\text{HSiO} \rightarrow \text{SiO} + \text{H}$	5e+8	0	1460.2

表 2-5 在 600K 下，HMDSO 簡化反應機構的正反應速率常數

	Reaction	K_f	
1	$\text{C}_6\text{H}_{18}\text{Si}_2\text{O} + \text{OH} \rightarrow 2\text{C}_3\text{H}_9\text{SiO} + \text{H}$	2.835e+18	最快 [*]
2	$\text{C}_6\text{H}_{18}\text{Si}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{C}_3\text{H}_9\text{SiO} + \text{O}$	2.488e+12	快
3	$\text{C}_6\text{H}_{18}\text{Si}_2\text{O} + \text{HO}_2 \rightarrow 2\text{C}_3\text{H}_9\text{SiO} + \text{OH}$	3.702e+12	快
4	$\text{SiO} + \text{OH} \rightarrow \text{SiO}_2 + \text{H}$	8.7e+12	快
5	$\text{SiO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SiO}_2 + \text{O}$	1.147e-169	慢
6	$\text{SiO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HSiO} + \text{OH}$	2.211e-541	最慢 [†]
7	$\text{SiO} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{HSiO} + \text{O}_2$	8.258e-452	極慢
8	$\text{SiO} + \text{OH} \rightarrow \text{HSiO} + \text{O}$	2.835e-462	極慢
9	$\text{SiO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{HSiO} + \text{H}$	6.365e-51	慢
10	$\text{C}_3\text{H}_9\text{SiO} \rightarrow 3\text{CH}_3 + \text{SiO}$	2.590e-18	慢
11	$\text{SiO} + \text{O} \rightarrow \text{SiO}_2$	3.752e-22	慢
12	$\text{SiO} + \text{H} \rightarrow \text{HSiO}$	1.792e-8	慢

(註： $K_f = AT^n \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$ ，T=600K；單位：cm³, mole, s, cal)

表 3-1 實驗之參數表

$\phi=1.0$ (調整氧氮比例)

O ₂ /N ₂	20/80	25/75	30/70	35/65	40/60	45/55	50/50
fuel	0.15	0.18	0.21	0.24	0.27	0.30	0.33
O ₂	0.30	0.36	0.42	0.48	0.54	0.60	0.66
N ₂ (實際)	1.20	1.08	0.98	0.89	0.81	0.73	0.66
N ₂ (流量)	1.712	1.541	1.398	1.270	1.156	1.042	0.942
O ₂ +N ₂	1.50	1.44	1.40	1.37	1.35	1.33	1.32
F/O ₂ (actual)	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
ϕ	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0

$\phi=0.8$ (調整氧氮比例)

O ₂ /N ₂	20/80	25/75	30/70	35/65	40/60	45/55	50/50
fuel	0.15	0.18	0.21	0.24	0.27	0.30	0.33
O ₂	0.375	0.45	0.525	0.6	0.675	0.75	0.825
N ₂ (實際)	1.5	1.35	1.225	1.114	1.013	0.917	0.825
N ₂ (實驗)	2.140	1.926	1.748	1.589	1.445	1.308	1.177
O ₂ +N ₂	1.875	1.80	1.75	1.714	1.688	1.667	1.65
F/O ₂ (actual)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
ϕ	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8

$\phi=1.2$ (調整氧氮比例)

O ₂ /N ₂	20/80	25/75	30/70	35/65	40/60	45/55	50/50
fuel	0.15	0.18	0.21	0.24	0.27	0.30	0.33
O ₂	0.25	0.30	0.35	0.40	0.45	0.50	0.55
N ₂ (實際)	1.00	0.90	0.82	0.74	0.68	0.61	0.55
N ₂ (實驗)	1.427	1.284	1.170	1.056	0.970	0.870	0.785
O ₂ +N ₂	1.25	1.20	1.17	1.14	1.13	1.11	1.10
F/O ₂ (actual)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
ϕ	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2

表 3-2 前置物之介紹

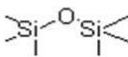
縮寫	TTIP	HMDSO
全名	Titanium Isopropoxide	Hexamethyl disiloxane
化學式	$C_{12}H_{28}O_4Ti$	$(CH_3)_3Si-O-Si(CH_3)_3$
分子量	284.23	162.37
化學結構		
熔點	15 °C	-59 °C
沸點	240 °C	101 °C
密度	0.95 g/cm ³	0.764 g/cm ³

表 4-1 前置物之揮發量表

氮 氣 量 (ml/min)	氮 氣 攜 帶 TTIP 之 揮 發 量(mg/min)	X_{TTIP}	氮 氣 攜 帶 HMDSO 之 揮 發 量(mg/min)	X_{HMDSO}
100.0000	5.0000	0.0107	5.0000	0.0187
150.0000	10.0000	0.0213	15.0000	0.0560
200.0000	20.0000	0.0426	45.0000	0.1680
250.0000	30.0000	0.0640	100.0000	0.3733
300.0000	40.0000	0.0853	140.0000	0.5226
350.0000	50.0000	0.1066	200.0000	0.7465
400.0000	60.0000	0.1279	240.0000	0.8958
450.0000	85.0000	0.1812	290.0000	1.0825
500.0000	125.0000	0.2665	370.0000	1.3811

表 5-1 各種條件下之顆粒粒徑大小

前置物比 各種條件	T200	T200 : H5	T200 : H10	T200 : H100	H10
當量值不同，氧氮比為 30/70(單位為奈米)					
0.8	30	20	50	大於 50	1~2
1.0	40	30	60	大於 60	4~10
1.2	50	50	80	大於 80	
氧氮比不同，當量值為 1.0(單位為奈米)					
25/75			70		
35/65			100		
當量值為 1.0，氧氮比為 30/70，收集高度不同(單位為奈米)					
1 cm			8		
2 cm			10		
4 cm			60		

附錄

A. 電子流量計之保證書

Key to Adder Codes:

Parameters	P = Pressure
M = Mass	V = Volumetric
T = Temperature	

Analog Output Signals

1M, 1P, 1T or 1V = 1-5V primary output
12M, 12P, 12T, or 12V = 1-5V secondary output
5M, 5P, 5T or 5V = 0-5V primary output
52M, 52P, 52T or 52V = 0-5V secondary output
10M, 10P, 10T or 10V = 0-10V primary output
102M, 102P, 102T or 102V = 0-10V secondary output
CM, CP, CT or CV = 4-20mA primary output
C2M, C2P, C2T or C2V = 4-20mA secondary output

Set Points (controllers only)

11N = 1-5V set-point	10IN = 0-10V set-point
51N = 0-5V set-point	CIN = 4-20mA set-point

Others

GAS = primary calibration gas	TOT = totalizer
DS = downstream valve	

Model Types

M = mass flow meter
V = volumetric flow meter
P = pressure gauge
MC = mass flow controller
MCR = mass flow controller, high flow
VC = volumetric controller
VCR = volumetric controller, high flow
PC = pressure controller
PCR = pressure controller, high flow
PCD = dual valve pressure controller
L = liquid meter
LCR = liquid controller, high flow

D.U.T. (Device Under Test) = What this device reads/shows at corresponding "Actual" value.

Actual = Readings of the Calibrator while this unit was showing the number seen under "D.U.T." - after calibration adjustments.

In Tolerance = Yes/No as to whether or not this unit was in spec after calibration.

Output Columns = The output value on stated pin when "D.U.T." reads corresponding value.

These three columns appear only on Recalibration Certificates.

D.U.T. = What this device reads/shows at corresponding "Actual" value.

Actual = Readings of the Calibrator while this unit was showing the number under "D.U.T." as received from the customer.

In Tolerance = Yes/No as to whether or not this unit was in spec as received from the customer.

Any special configuration information will appear here.

DOC-CALKEY Rev 1 9/01/05

B.相關精密儀器的介紹

B.1 XRD，X-ray diffraction(X 射線粉末繞射儀)

大部分固體物質皆以結晶的型態存在，乃是由無數微細的結晶顆粒緊密結合而成。一般來說，以粉末狀的結晶或是以多晶體為試樣，進行 X 光繞射者稱為粉末法，適用於試樣的組成分析、相分析、結晶粒子的狀態或其集合型態的分析。本實驗而言，主要是利用 X 光粉末繞射儀來分析產物矽氧化物的結構，利用參考資料定性的來確定產物的種類，並對產物做熱處理，以期成長為完全的晶質以便分析之用。

粉末體試樣在受到單色 X 光（波長為 λ ）照射時，當式樣中某些粒子之面間距 d 中的格子面（ hkl ），對入射的 X 光剛好成傾斜的 θ 角而且同時符合布拉格公式： $n\lambda=2d\sin\theta$ ，此時入射的 X 光就會被此格子面繞射，繞射的 X 光與格子面成 θ 角，而與入射 X 光之延長線形成 2θ 的角度。不過，由於試樣中的結晶粒子甚多，格子面的方向常成隨機序(random)，也就是說對於任何的格子面，其中避諱有可符合繞射角度的角格子面，而相對來說對每個不同的反應角度有其相對的量值大小，如此一來，當 X 光入射以 360° 繞整個試片時，理論上可以把整個會反應的特別角度和峰值大小找出來，以便分析之用。不過，一般來說，若已知待測物的大概結構範圍為何，或是要驗證那個角度的峰值，一般來說不需要全部都掃描，因為有些地方不會有峰值出現。

有關於定性或定量分析的技術，在定性方面，也就是物質的鑑定，在作定性分析時，可與既知的物質繞射圖形相互比較。在前者之中含有後者的圖形時，即可判定前者有後者的物質。此種方法稱為 X 光繞射的定性分析，亦即所謂鑑定。

對既知的常用標準物質，一般有所謂的 JCPD 卡。或是利用 JCDPS 的軟體(內含許多常見晶質的繞射圖形)，由於儀器系統本身只有單純的角度(2θ)和能量(intensity)，並不會幫忙算出或鑑定出產物是何物，所以必須用一些額外的 data 或軟體來輔助鑑定。

關於定量分析的部分，主要是針對待測物為混合物的時候，一般來說，繞射的圖形強度會和混合物中各相的濃度有關。強度和濃度的關係，其繞射線的強度是依存於混合物的吸收係數，且吸收係數亦會隨著其濃度而改變，故不會呈線性的關係。

若欲得知繞射線強度和濃度之間的關係，則非自粉末試樣所產生的繞射強度基本公式進行探討不可。一般對於 X 光繞射的積分強度（繞射峰面積）I 可寫成如下：

$$I=I_0*\frac{e^4}{m^2c^4vol^2}*\frac{\lambda^3A}{32\pi}*\frac{1+\cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta}*\frac{1}{\mu}*e^{-M}*j*|F|^2 \quad (A1-1)$$

在上式中可另與試樣量及種類無關的常數為 K。今假設試樣是由 N 種成分所成，而 X 光繞射裝置是由倍角旋轉法(θ - 2θ)之繞射儀,則在 N 種成分中的 J 成分之繞射強度式可由下式表示。

$$I_J=K[\frac{1}{vol^2} j | F |^2 (L.p)e^{-M}]_j*\frac{V_J}{2\mu} \quad (A1-2)$$

式中 I：繞射 X 光中單位長度的積分強度

K：為與試量的量及種類無關的常數

Vol：單位晶包的體積

J：多種度的因子

F：構造因子(structure factor)

L.P：Lorentz 偏光因子

e^{-M} ：溫度因子

V_J ：J 成分的體積比

μ ：N 種成分的平均線吸收係數

故可以利用上式來作定量分析之數學基本理論。

以下是本實驗所用的儀器及操作條件：

廠牌型號	Philips X'Pert Pro
操作電壓	40Kv
操作電流	30mA
光束	CuK _α radiation

B.2 TEM(穿透式電子顯微鏡)

基本構造：

本實驗所用的穿透式電子顯微鏡是由日本JEOL 公司所生產的JEM-2000FX II，其主要可分為四部份：電子槍、電磁透鏡系統、試片室及影像偵測和記錄系統。電子槍包含鎢絲、LaB6六硼化鏷、場發射式三種；電磁透鏡系統包括聚光鏡(condenser lens)、物鏡(objective lens)、中間鏡(intermediate lens)和投影鏡(projective lens)；試片室即試片基座(specimen holder)，是以側面置入(side entry)的方式，樣品的放置如圖A-3 所示；影像偵測和記錄系統簡單的說就是ZnS / CdS 塗佈的螢光幕或照相底片。

TEM 基本原理是自陰極發射電子，經聚光鏡系統集束與陽極加速後，電子以平行同調波入射厚度小於 100Å、直徑約 3 釐米的銅網，穿透銅網後，電子被物鏡放大成像，此像經中間鏡的調準，最後再經由投影鏡投射到螢光幕上，如圖A-2 所示。

成像技術：

穿透式電子顯微鏡分析時，通常是利用電子成像的繞射對比 (diffraction contrast)，作成明視野 (bright field, BF) 或暗視野 (dark field, DF) 影像，並配合繞射圖樣來進行觀察。所謂明視野即是用物鏡孔徑 (objective aperature) 遮擋繞射電子束，僅讓直射電子束通過成像，至於暗視野則是用物鏡孔徑遮擋直射電子束，僅讓繞射電子束通過成像。作一般的影像觀察時，應用最普遍的算是雙電子束繞

射狀況 (two-beam, 2B, diffraction condition)，不過為了作深入的結構分析，針對特殊的材料結構或缺陷，通常試片座會配備傾斜基座 (tilting stage) 的功能，可以作成微弱電子束繞射狀態 (weak-beam, WB, diffraction condition)，或多重電子束繞射狀態 (multi-beam, MB, diffraction condition)，來改善成像的品質或加強對比。

穿透式電子顯微鏡的解像能主要與電子的加速電壓（亦即波長）和像差 (aberration) 有關。加速電壓愈高，波長愈短，解析度也愈佳，同時因電子動能增高，電子對試片的穿透力也增加，所以試片可觀察的厚度也能相對增加，但是一昧的提昇加速電壓（目前可達到 1 MeV），容易對所觀察的試片造成原子移位 (atomic displacement) 的損傷，以矽晶為例，200 KeV 的加速電壓已足以提供非常良好的穿透力，2000 Å 以下的試片觀察不成問題，甚至在適當的繞射狀態下，可觀察的厚度能提高到 5000 Å 左右。

特點與限制：

由於 TEM 具備超高解像能力，在一般影像觀察上即比其他分析工具優越許多，而依實際操作時可放大的倍率範圍來看，TEM 也具有相當大的彈性，應用到半導體材料研究，TEM 分析具有以下的優點：

(1) 在形象觀察方面，對材料有敏銳的分析力：

晶粒方向 (equi-axial/columnar/texture/epitaxial)、同質異型結構 (amorphous Si/poly-Si/single crystalline Si)、異質異型結構 (nitride/oxide/amorphous Si)、同質同型結構 (BPSG/USG/SOG/thermal oxide)

(2) 原子結構的觀察--晶格影像

(3) 搭配試片基座的傾斜功能，可以進行結構性缺陷 (structural defects) 的特性分析：

離子佈值後的殘餘缺陷 (residual defects by ion implantation)

製程的損傷 (process induced damage: over etch, substrate loss)

結構性加強的缺陷增長 (structural enhanced defects multiplication: FOX/AA edge

defects)

- (4) 藉著電子繞射圖樣分析，在試片觀察時擁有方向感 (sense of wafer orientation) 可以確認:晶體結構 FCC、BCC、HCP 等等與化學組成。
- (5) 在有限厚度內的多層次結構具有透視能力 (see-through capability)，得到重疊影像：用產品分析的逆向工程 (reverse engineering)。
- (6) 配備冷卻/加熱/可變電性 (cooling/ heating/ variable electrical stressing) 的試片基座，即可在顯微鏡內同步觀察材料結構的變化。而無可避免的，TEM 分析也有其限制，缺點包括：試片的大小必須在 3mm 以下；基於電子束有限的穿透力；通常理想的觀察厚度在 500-1000 Å 之間；試片製備的難度頗高，薄區有限；精準的定點觀察時，試片製備困難度高，成功率相對降低，例如:晶粒邊緣封閉結構的研究 (chip sealing)；單一晶胞故障 (single bit failure) 的橫截面分析；單一接觸窗 (contact hole) 的橫截面分析。

實驗的流程：

1. 先將樣品滴在銅網上，再把銅網放置在試片基座。
2. 將試片基座置入實驗儀器上並且抽真空。
3. 調整放大倍率，搜尋樣品影像。
4. 當找到想要的影像，則開始對光校正。
5. 進行細部對焦與拍照。
6. 取出 TEM 底片。
7. 於暗房內洗出黑白相片。

功能限制：

然而無可避免的，穿透式電子顯微鏡分析也有其限制，缺點包括：

- (1) 試片的大小必須在 3 mm 以下。
- (2) 基於電子束有限的穿透力，通常最理想的觀察厚度在 500-1000 Å 之間。
- (3) 由於試片製備的難度頗高，可觀察的區域通常在 100 mm 以內。
- (4) 在某些情況下，試片製備非常困難，成功率相對降低，例如: 晶粒邊緣封閉結

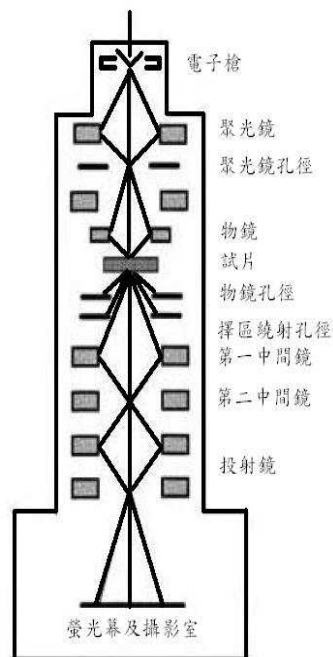
構的研究 (Chip Sealing)、單一晶胞故障 (Single Bit Failure) 的橫截面分析、或單一接觸窗 (Contact Hole) 的橫截面分析等。

(5) 與其他分析方法比較，穿透式電子顯微鏡分析是一種破壞性分析，而且試片製備所需的時間較長，因此全部的工作時間(Turn-Around Time) 也相對增加。

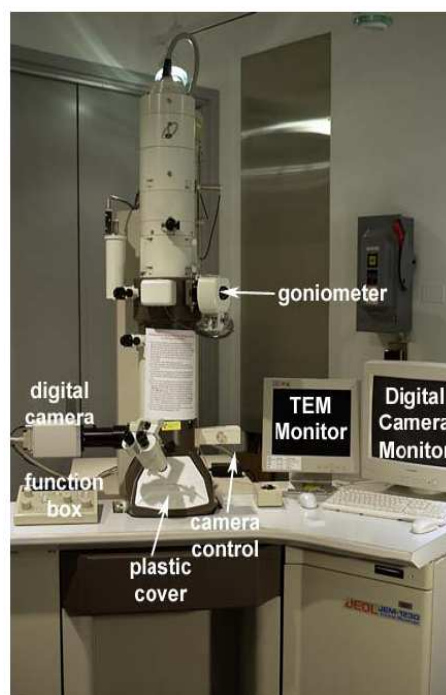
本實驗所使用的為台大貴重儀器中心的理學院電子顯微中心之 TEM，其型號為 Hitachi H-7100 Transmission Electron Microscope，操作電壓為 75 kV。



圖 B-1 XRD 儀器設備圖



(a) 穿透式電子顯微鏡結構圖



(b) 穿透式電子顯微鏡外觀圖

圖 B-2 穿透式電子顯微鏡原理示意圖