

# 第一章 序論

21世紀是邁向綠色科技的世紀，所以以永續經營地球為目標的新工業革命正在興起，特別是一些具有奈米尺寸的材料，有著令人著迷的特殊性質，正等待被開發與應用。奈米（nano-meter, nm,  $10^{-9}$  m）相當於十個氫原子一個一個連排在一起的長度，奈米材料則是由晶粒 1~100 nm 大小的粒子所組成，當一個材料的尺寸小到奈米級的時候，因為粒徑極為微細，具有別於一般巨觀塊材之特殊物理化學性質，特別是具有一些光、電、磁等性質。二氧化鈦為N型半導體（semiconductor），因其化學性質穩定、高折射率、無毒性、取得容易等優點，而在各個領域得到廣泛的應用，當其為奈米尺寸後，產生一些特別的現象如下[1,2]：

## (1) 小尺寸效應

當奈米顆粒尺寸與光波波長尺寸相當或更小時，晶體週期性的邊界條件將被破壞，非晶態奈米微粒表面層附近原子密度變小，奈米顆粒表現出新的效應，其他性質都是此效應的延伸，例如：光吸收顯著增加並產生等離子體共振平移；聲子譜發生改變等等。

## (2) 量子尺寸效應

奈米材料的小粒徑，金屬費米附近的電子能階為不連續狀（圖

1-1)。在久保之簡單電子氣體及奈米粒子之電中性理論中提到：當粒子小至某一值時，金屬 $E_f$  的電子能階會發生離散，使能隙變寬，吸收光譜會往高能量帶偏移（藍移現象）而使顏色產生變化。當半導體材料的粒子尺寸小於量子尺寸，才能明顯觀察出量子尺寸效應，對於 $TiO_2$ 研究顯示[3]，當其粒徑小於10nm時會有明顯的量子尺寸效應，銳鈦礦相 $TiO_2$ 粒徑為3.8nm時，其量子產率是粒徑53nm的27.2倍。隨著粒徑的減小，奈米晶體的週期性邊界被破壞，平移對稱性也不復存在而有發光效應[4]，使奈米晶粒有著比傳統塊材更優異的物理化學等性質，而漸為人所重視，發展出各類型的應用。

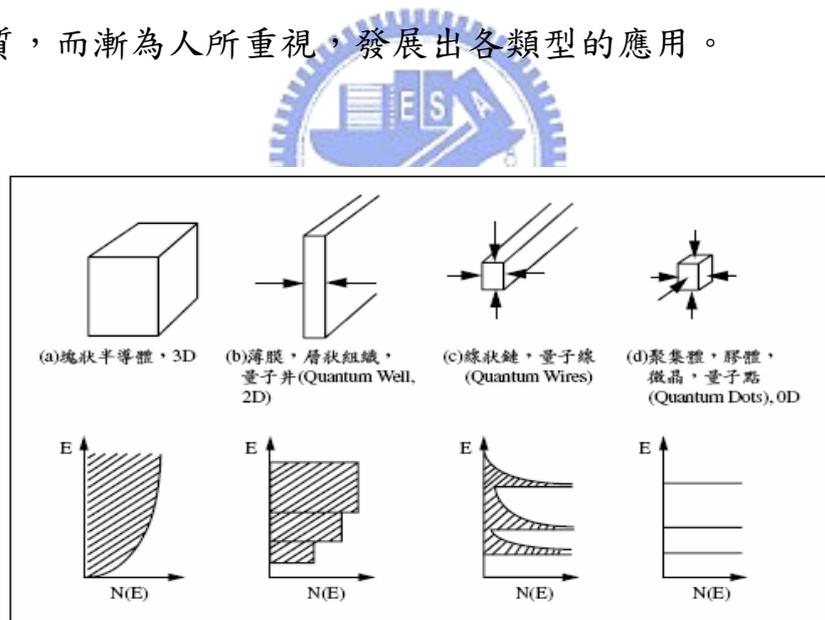


圖1-1 理想系統中塊材至奈米尺寸之量子能量(E)與量子狀態密度  $N(E)$ 之關係[4]

### (3) 表面效應

奈米材料中大部分原子都變成表面原子，因此具有極大的比表面

積，且隨著粒徑的減少，表面原子百分比增加（表2）。由於龐大的比表面，使無序度增加，原子配位不完全（如：不飽和鍵、懸鍵、...），出現許多活性中心，而引起高表面能的現象。

粒徑 (nm)	總原子數	表面原子數 ／總原子數(%)
20	$2.5 \times 10^5$	10
10	$3 \times 10^4$	20
5	$4 \times 10^3$	40
2	250	80
1	30	99

表1-1 奈米粒子的粒徑與表面原子的關係



#### (4) 奈米粒子的光學性質

##### 1. 介電限域效應[5,6]

介質的折射率（空氣、聚合物、玻璃等）通常比無機半導體低，光照射時因不同折射率產生介面，鄰近奈米半導體表面區域或粒子內部的場強會比輻照光的光強較大，這種局部的場增強效應，對光物理及非線性光學特性有直接的影響。

##### 2. 吸收邊的移動現象

奈米粒子的吸收邊會向短波方向移動，有藍移的現象（blue shift），以TiO<sub>2</sub>為例：銳鈦礦相的材料在紫外光區的吸收邊為393nm，

粒徑30nm的在385nm，粒徑的減小使其藍移8nm [7]。

### 3.量子限域效應(Quantum Size Confinement Effect)

半導體奈米粒子的半徑小於激子波爾半徑時，電子運動的平均自由程縮短，電子被粒徑的範圍侷限，空穴約束電子易形成激子，導致電子和空穴波函數重疊，產生激子吸收帶。

### 4.光催化特性

Anatase 晶相的能量間隙 (Energy Band Gap) 為3.2 eV，Rutile 晶相則為3.0 eV。當入射光的波長小於 384 nm 時，可將電子從價電帶

(Valance Band) 激發至傳導帶 (Conduction Band) 而產生一電子電洞對 (Electron-Hole Pairs)。



奈米結構氧化鈦的強氧化還原能力在光觸媒的應用上很重要，其可應用於自潔、空氣淨化、污水處理、抗菌、太陽能的利用等，使二氧化鈦成為較早進入人類生活且直接造福人類的奈米材料，本文目的即在製造一維的二氧化鈦奈米棒及奈米管，藉由各種量測技術分析性質並推論生成機制，使材料更被了解而能做出更有效的利用。

## 第二章 文獻回顧

### 2-1 二氧化鈦的晶體結構與性質

二氧化鈦是一種化學性質穩定，在可見光及紅外光區不吸收且不具毒性的物質，其常見的晶體結構有三種，分別為屬於正方晶系的銳鈦礦 (anatase)、金紅石 (rutile) 與屬於斜方晶系的板鈦礦 (brookite)，自然界中低溫低壓的環境下能形成板鈦礦，隨著溫度與壓力的增加相變化為銳鈦礦及金紅石，一般情況下在  $650^{\circ}\text{C}$  時板鈦礦相變化為銳鈦礦，如果溫度持續升高至  $915^{\circ}\text{C}$  銳鈦礦相可轉移為金紅石相，因此金紅石礦為最穩定的結構，因此最常見，而銳鈦礦次之，板鈦礦為最少見，但是相變化的實際溫度會隨材料尺寸和摻雜的雜質種類與含量而有所改變，例如奈米級的二氧化鈦由銳鈦礦變成金紅石轉移的溫度可以降低至約  $500\sim 600^{\circ}\text{C}$  左右。圖 2-1-1 即為二氧化鈦之相圖 (phase diagram)。

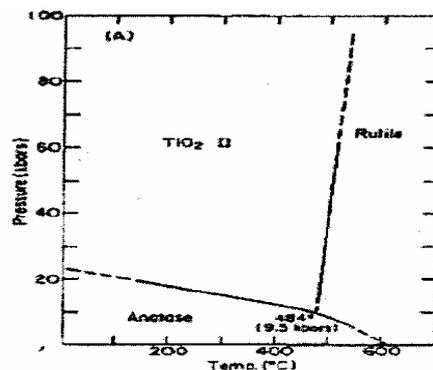


圖2-1-1 二氧化鈦相圖 (Levin and McMurdie, 1975)

銳鈦礦相與金紅石晶相皆以  $\text{TiO}_6$  的八面體結晶構造存在，每一個  $\text{Ti}^{4+}$  被 6 個  $\text{O}^{2-}$  包圍形成八面體結構的  $\text{TiO}_6$ ，單位晶胞結構與鍵結方式如圖 2-1-2[8-11]所示，黑色代表鈦原子，白色代表氧原子，因此兩種晶型在晶體結構上的差異性乃在於分子鍊結方式與鍊結彎曲度的不同，金紅石中，每個八面體與鄰近十個八面體相鄰，其中兩個共享邊上氧原子（edge-sharing），八個共享晶格角落氧原子（corner-sharing），銳鈦礦的結構為每個八面體與另八個八面體相鄰，其中四個為 edge-sharing，另四個為 corner-sharing。由於晶體結構的不同，導致兩相原子間間距亦有所差異，也因此銳鈦礦相與金紅石晶相具有不同的質量密度與能帶結構，如表 2-1-1 所示，例如對銳鈦礦而言，密度為  $3.89\text{g/cm}^3$ ，能隙為  $3.2\text{eV}$ ；對金紅石而言，密度為  $4.25\text{g/cm}^3$ ，能隙為  $3.0\text{eV}$ ，造成兩種晶相光學性質的不同（Linsebigler et al.,1995）。

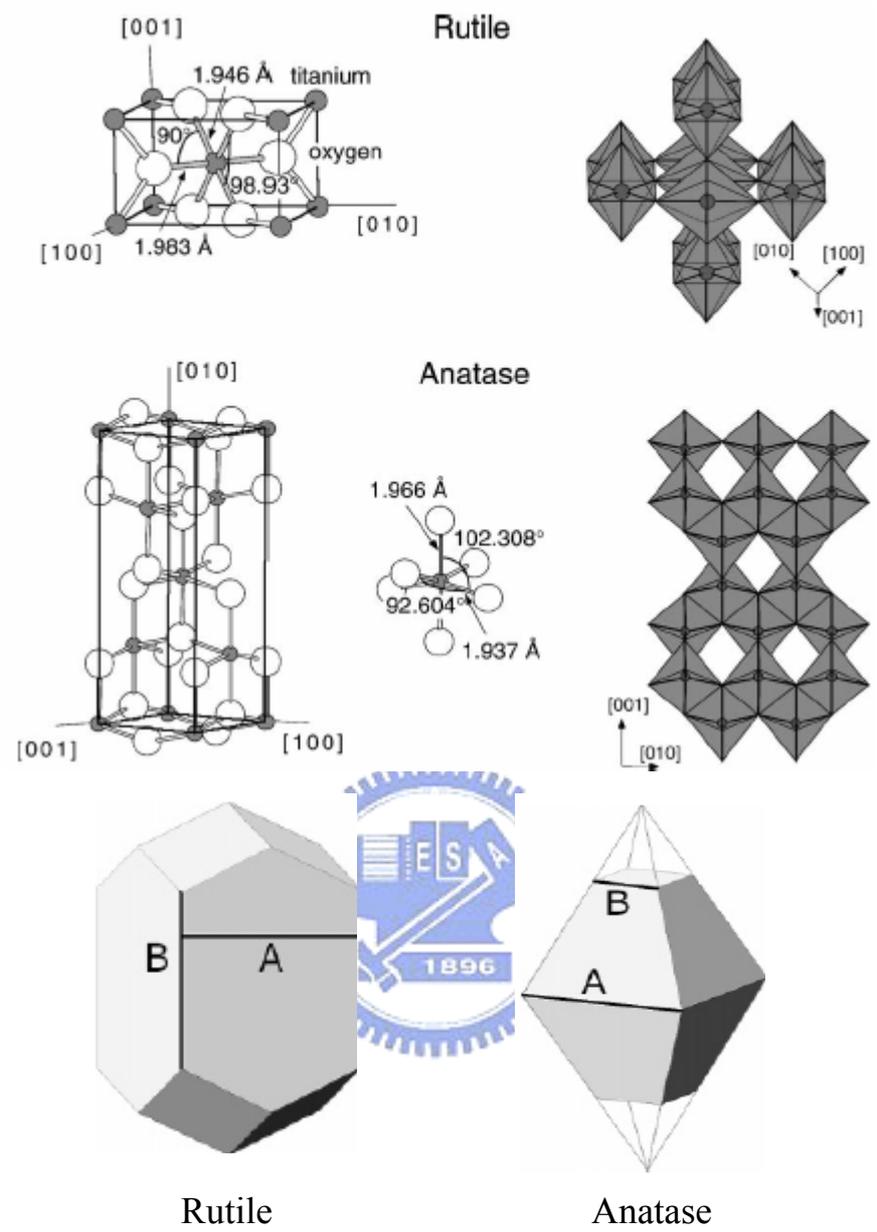


圖2-1-2 金紅石和銳鈦礦的晶體結構與堆疊方式

表 2-1-1 氧化鈦三種晶相物理性質的比較[12,13]

性質	銳鈦礦	板鈦礦	金紅石
結晶系	正方晶系	斜方晶系	正方晶系
晶胞參數 (nm) a	0.536	0.915	0.459
b	-	0.544	-
c	0.953	0.514	0.296
生成熱 $\Delta H_f^0$ (KJ/mol)	-912.5	-	-943.5
絕對熵 $S_{298}^0$ (J/K、mol)	49.92	-	50.25
熔點 (°C)	變成金紅石	變成金紅石	1855
熔化熱 (KJ/mol)	3.90	4.13	64.9
密度 (g、cm <sup>-3</sup> )	$n_w = 2.5612$	$n_\alpha = 2.5831$	$n_w = 2.6124$
折射率 (589.3nm, 25°C)	$n_\epsilon = 2.4800$	$n_\beta = 2.5843$	$n_\epsilon = 2.8993$
	48	$n_\gamma = 2.7004$	110~117
介電常數 $\epsilon$	(粉末)	78	(粉末)
	5.5~6.0	(中性晶體)	7.0-7.5
		5.5~6.0	
硬度 (Mohs 標度)			

## 2-2 二氧化鈦的製備

### A部分 二氧化鈦奈米棒[14,15]

二氧化鈦因為其良好的特性，正被廣泛的使用與研究，因此許多製備的方法與技術已經被開發，大致來說奈米級的二氧化鈦可以分為化學液相法、化學氣相法及物理法三種。其中，物理法因為需要消耗較多的能量，需要較高的機械成本，所以製備出的粉體因為粉體粒徑較大，故其製備出的光觸媒效能會比其他兩種方法差，還是以化學液相法跟化學氣相法為主，在此簡介與比較。



#### 2-2-1 液相合成法

溶膠凝膠製備方法[16] (Sol-gel Method)：

溶膠(Sol)是由極小的膠體粒子在凡得瓦爾力及電雙層的作用下，產生布朗運動而均勻的分散在液相中，形成膠體 (Colloid)，凝膠 (gel) 則是溶膠經過水解 (hydrolysis) 及縮合 (condensation) 以後，分子經由鍵結形成的一種半固態高分子物質。溶膠凝膠法根據前驅物 (precursor)，可分為金屬烷氧化物(Metal alkoxide)、金屬鹽類 (Melt salts)兩種，與各種溶劑(Solvents)，例如水或醇類等，進行水解

縮合反應，水解與縮合可以下列兩個式子來表示。



然後再經後續的處理形成顆粒或薄膜。整體來說，溶凝膠法具有

以下的優點：

- (a) 高化學純度(Purity)-可使用高純度的起始物
- (b) 高均一性(Homogeneity)-在液態下反應
- (c) 可得微細(Fine) 的顆粒
- (d) 製程溫度低-可在常溫下進行
- (e) 價格低廉



水熱法 (Hydrothermal Method)

水熱法是在一密閉系統中以水做為溶劑，在一定的溫度和壓力之下進行反應。水熱法具有以下的優點：

- (a) 粒徑小、分佈均勻、團聚輕
- (b) 可連續生產、原料便宜
- (c) 利用不同前趨物可合成不同型態粒子
- (d) 過程中完成長晶，不需再鍛燒

## 微乳液法 (Microemulsion)

微乳液法系統主要包括油相 (Oil phase)、水相 (aqueous phase) 兩個不互溶的相，利用雙親性物質穩定後得到水包油或油包水型分散系。雙親性物質通過與油和水形成界面吸附後，大大降低油-水的界面張力 (interfacial tension)，並有助於降低因油-水界面形成後所導致的自由能增加。選擇合適的界面活性劑 (surfactant) 加入，通過一定條件下水、油和界面活性劑的組成來達到熱力學的平衡，得到穩定的微乳。Ju X et al. (2002) [17] 以鈦酸丁酯為鈦源，以 span-80 為界面活性劑，以水和環己烷為水相和油相，製備出平均孔徑 16nm 的氧化鈦介孔膜，且結果顯示顆粒大小與水和界面活性劑的比值有關，比值 13.9~55.5 時，顆粒隨比值增大而增大，比值 55.5~110.9 範圍內時情況卻相反。

微乳液法具有以下的優點：

- (a) 容易控制粒徑大小與分佈
- (b) 可避免鍛燒過程中晶粒快速成長

缺點為界面活性劑不容易和奈米粒子分離。

## 2-2-2 氣相合成法 ( Vapor Deposition )

化學氣相法製備可見光光觸媒常見的方法有濺鍍 (Sputtering)[18]、電漿 (Plasma)[19]、金屬離子植入 (Metal Ion-implantation)[18]、有機金屬化學氣相沉積法(MOCVD)[20]等。以化學氣相法製備粉體具有合成步驟簡單、省時且具有量產潛能的優點。但是以濺鍍法、電漿與金屬離子植入製備時，因為其設備成本較昂貴且需要消耗大量的能量，所以較無法達成工業化的量產。因此，有機金屬化學氣相沉積法就各方面的比較，為較具工業化開發效益的生產方法。

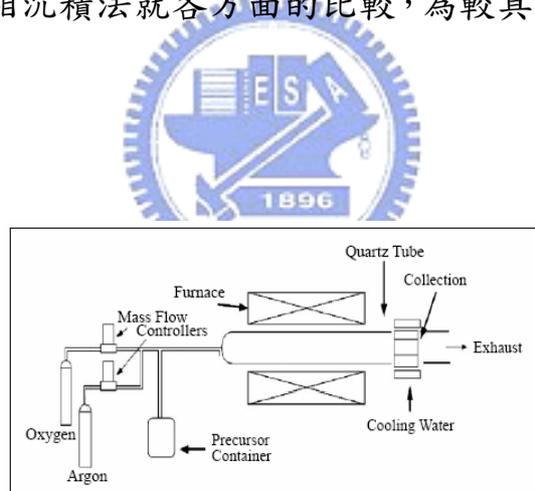


圖2-2-1 有機金屬化學氣相沉積法裝置圖[21]

表 2-2-1 製備奈米粉體的主要方法

製備方法	前驅物 *	特徵	相組成 **	文獻
溶膠凝膠法	TBOT	水解縮合後需鍛燒	amorphous	[22]
	TTIP	顆粒尺寸分佈寬	A 和 R	[23]
水熱法	TiCl <sub>4</sub>	解膠後經水熱處理，結晶度好	A 和 R	[24]
	TTIP			[25,26]
微乳液法	TTIP	尺寸小，分布窄，結晶度好 顆粒大小	A	[27]
	TBOT			[28]
氣相合成法	TiCl <sub>4</sub>	在高溫下水解或氧化，純度高	A	[29]

\* TTIP : titanium isopropoxide  
TBOT : titanium n-butoxide

\*\* A : anatase  
R : rutile

## B 部份 二氧化鈦奈米管

藉由目前已發表的文獻，可以將二氧化鈦奈米管的製備方法分為以下四種，在此簡介與比較。

### 溶膠-凝膠法 (Sol-gel Method) [30]

2002年 S. M. Liu 等人以 $TiF_4$ 當起始物，利用陽極處理氧化鋁 (anodic aluminium oxide, AAO)當作模板來輔助 $TiO_2$  一維奈米材料的成長，AAO 因為具有大面積的奈米孔洞陣列，排列整齊、大小均一，而且能隨著需求來改變孔洞大小，因此常應用於製成一維奈米材料。其在酸性的環境下 ( $ph=1.6$ )，低溫 $60^\circ C$ 反應數小時，可以得到二氧化鈦奈米管，其具有很好的結晶性。

### 自組裝法 (Self-assembly Process) [31]

Satoshi Kobayashi 在 2000 年用一種設計過的中空纖維當做模版，將此中空纖維做成的模版置於含有鈦的混合溶液中，利用分子內氫鍵和靜電作用力而自組裝於模板上，這也是第一次有人用自組裝方法製備二氧化鈦奈米管。

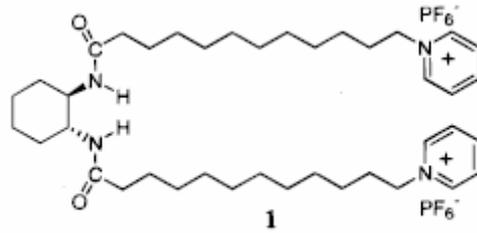


圖 2-2-2 用來當模板的中空纖維

### 水熱合成法 (Hydrothermal Method) [32-36]

Tomoko Kasuga 於 1999 年時利用水熱法製備出 Rutile 相的二氧化鈦奈米管，首先將二氧化鈦 Rutile 相的粉體置於強鹼的環境下反應，使其剝離捲曲，然後酸洗水洗後，由 XRD 及 TEM 中得到管徑範圍為 8~10nm、且為 Rutile 相的二氧化鈦奈米管，這也是目前製備 Rutile 相二氧化鈦奈米管最常使用的方法。

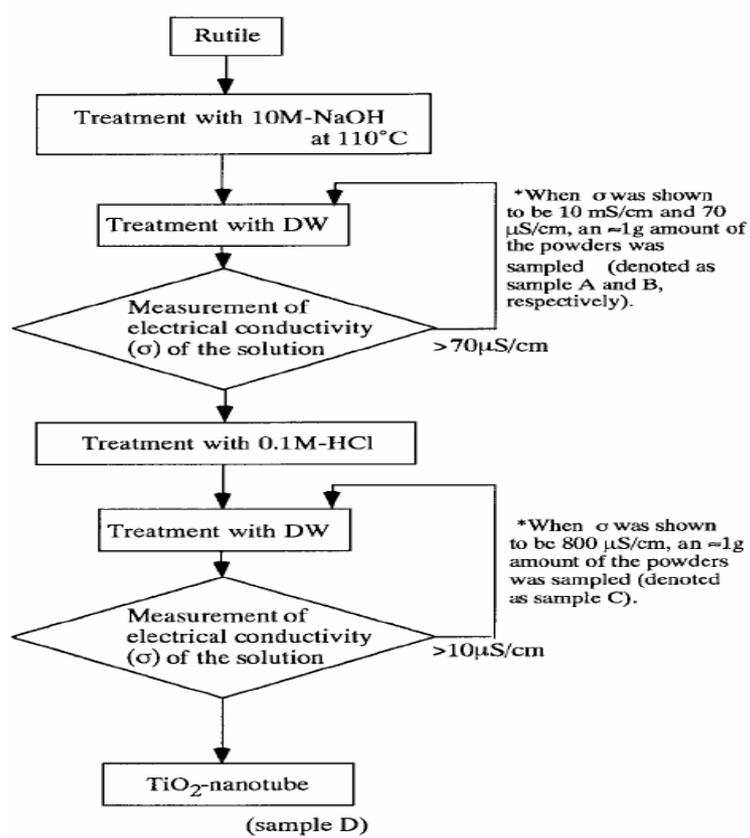


圖 2-2-3 由水熱法製備出的二氧化鈦奈米管。



表 2-2-2 不同製備方法製備的二氧化鈦奈米管

	外管徑	內管徑	管長	表面積	參考文獻
溶膠-凝膠法	20-40nm	2.5-5nm	幾百 nm	*	[30]
自組裝法	150-600nm	50-300nm	~200 $\mu$ m	*	[31]
水熱合成法	8nm	5nm	100nm	250m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	[32,33]
	8-10nm	3-5nm	0.1-1 $\mu$ m	*	[34]
	10-30nm	5-25nm	60-250nm	180-270 m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	[35]
	8-20nm	5-10nm	~200 $\mu$ m	240 m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	[36]

\*=not detect

表 2-2-3 三種製備二氧化鈦奈米管方法的比較

	溶膠-凝膠法	自組裝法	水熱合成法
<b>優點</b>	<p>不受限於孔槽大小</p> <p>管徑與管長較小</p> <p>表面積較高</p> <p>製程簡單</p>	<p>製程簡單</p> <p>大量製造</p> 	<p>不受限於孔槽大小</p> <p>管徑與管長較小</p> <p>表面積較高</p> <p>製程簡單</p>
<b>缺點</b>	<p>無法大量製造生產</p>	<p>需鍛燒去除內包有機物</p> <p>需鍛燒才成為結晶態</p>	<p>無法大量製造生產</p>

## 2-3 二氧化鈦的應用

### 光觸媒[37]

光觸媒技術自1972年由日本學者A. Fujishima 與K. Honda 博士於著名權威一雜誌Nature發表TiO<sub>2</sub>光觸媒將水分解成氫與氧後，1994年TOTO公司與A.Fujishima等首先應用於建材商品上，利用其去污、抗菌等功能。近十幾年來因為人類居住環境的污染，及近年來人類面臨病毒（SARS）危害，各種抑菌、抗菌的產品持續熱賣，其中無機性材料的奈米二氧化鈦(TiO<sub>2</sub>)光觸媒尤其受到重視，因為其具有相當強之電洞氧化(3.05 eV)與電子還原(-0.15 eV)的能力，且具有化學安定、對環境無害、價格低廉等優點，其反應機制圖如圖2-3-1所示。

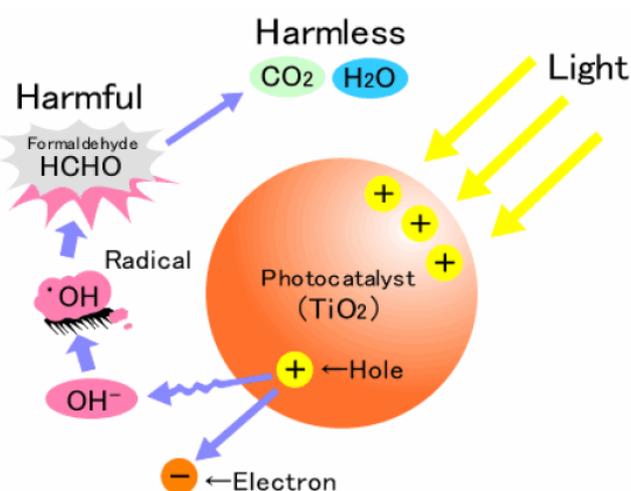


圖2-3-1 二氧化鈦之催化反應機制圖

### 新型能源應用

人類過份使用能源已經產生嚴重之短缺，如果能從太陽光中獲取所需的能量，將對地球環境的永續經營大大的幫助。

#### (A) 太陽能電池[38]

1991年，Michael Gratzel 等人提出了以高比表面積的奈米多孔TiO<sub>2</sub> 膜作半導體電極，以過渡金屬Ru 以及Os 等有機化合物作染料，並選用適當的氧化還原電解質研製出一種奈米晶體光電化學太陽能電池（Nanocrystalline Photo –electrochemical Cells ，簡稱NPC 電池），當可見光照射到有機色素時會將電子激發到高分子傳導帶，藉由電子會往高電壓方向流動，電子會注入到TiO<sub>2</sub> 傳導帶上，經由電解液進行氧化還原反應。目前已有用非玻璃PET等塑膠導電基板做出可繞式奈米光電池，如圖2-3-2，但壽命短、效率低（3%）則為改善之目標。



圖2-3-2 可繞式奈米光電池



圖2-3-3 彩虹電池的未來（資料來源：日本岐阜大學箕浦研究室）

### (B) 燃料電池

1972 年 Fujishima 和 Honda 發現水在紫外光照射下，TiO<sub>2</sub> 電極將會產生氧化還原反應，使得水產生氫氣和氧氣（Fujishima 和 Honda,1972）。這個現象引起注意，希望能藉由太陽能使水轉換為氫氣，成為燃料電池。

### 通訊傳輸材料

#### (A) 薄膜電容器[39]

隨著電腦中央處理器速度的增加，DRAM 的容量需求也跟著提高，當薄膜電容器尺寸縮小，又要維持所需的電容值，因此利用具有高介電常數的Rutile 相TiO<sub>2</sub> (k=90~189)，因為二氧化鈦為單元化合物，成分單純容易控制，在眾多單元化合物中其介電常數也較高。

## (B) 平面光波導增幅器[40]

光纖 (Optic Fiber)。需利用光纖放大器放大光波，以避免訊號的損失，鉕摻雜平面光波導放大器是光纖通訊中極為重要的元件，二氧化鈦薄膜具有高強度、高介電常數、高折射率、低密度和低反應性等優越特性，使得二氧化鈦成為相當具有發展潛力的光電陶瓷材料之一。其中最重要的是，二氧化鈦薄膜的聲子能量非常的低，由二氧化鈦的拉曼(Raman)光譜中我們可以發現，二氧化鈦最高的聲子能量只有639  $\text{cm}^{-1}$  左右，比其他的陶瓷低很多，故二氧化鈦可視為目前非常適合用來製作光波導增幅器的材料。



## 氣敏性與傳感性

奈米微粒的比表面積大、高表面活性及表面活化能與周圍氣體作用強，因此奈米微粒對周圍的光、熱、氣體成分等相當敏銳。因此可以利用其電阻的顯著變化作各種傳感器。

# 第三章 樣品製備與分析方法

## 3-1 樣品製備

### A部分 二氧化鈦奈米棒

#### 3-1A 二氧化鈦奈米棒的製備

##### 實驗藥品

Oleic acid (OLEA)

$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ , SHOWA 90%

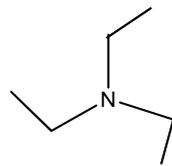
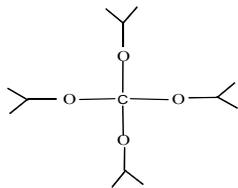


Titanium(IV) isopropoxide (TTIP)

Triethylamine (TEA)

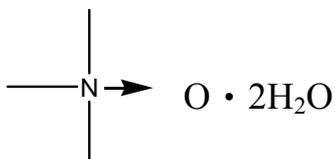
$\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$ , Acros 98%

$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ , Fluka 99.5%



Trimethylamine *N*-oxide Dihydrate (TMAO)

$(\text{CH}_3)_3\text{NO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , Acros 98%



Ethanol : 95%

### 實驗流程圖

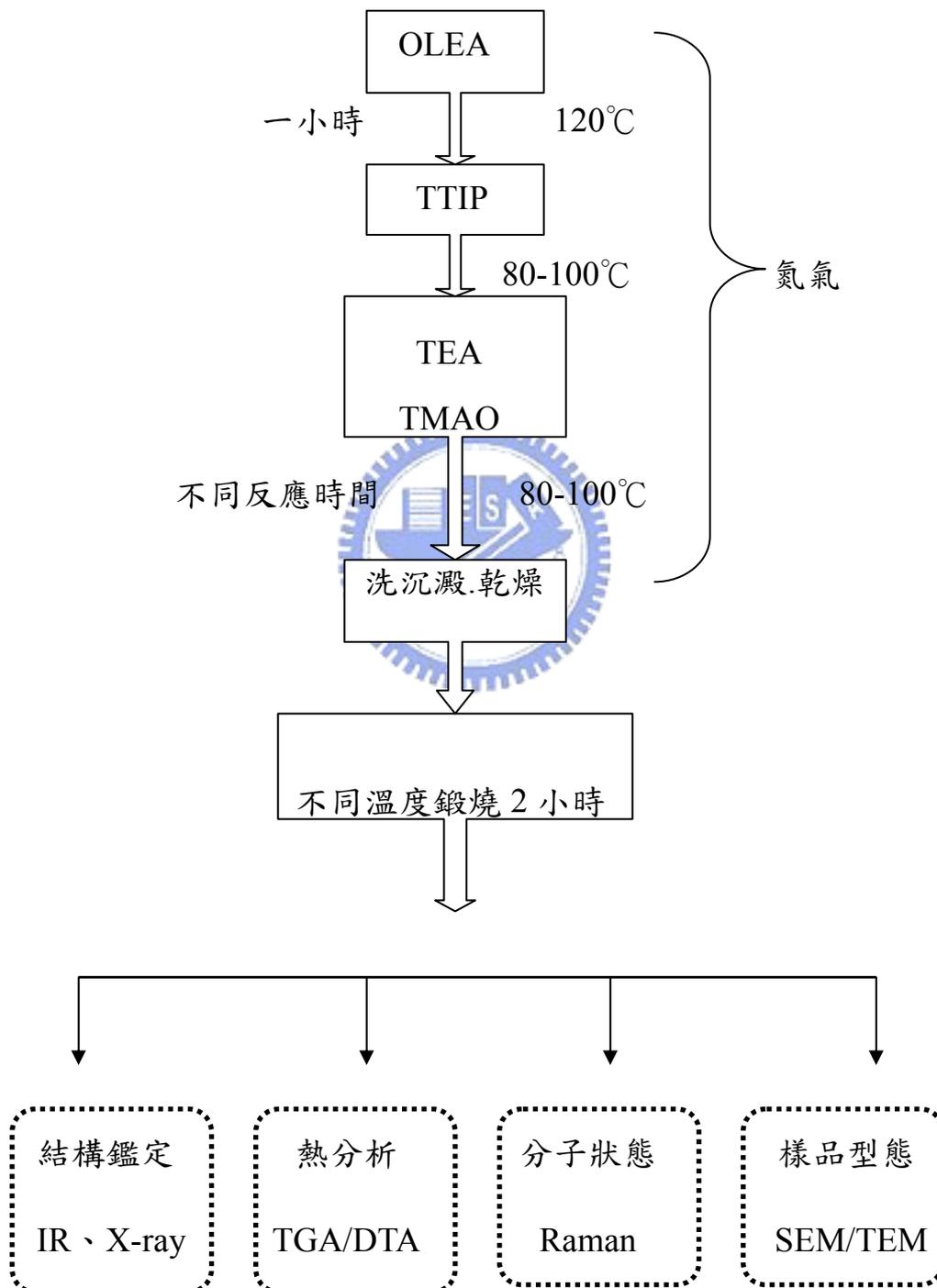


圖 3-1-1A 二氧化鈦奈米棒之實驗流程圖

## 實驗方法

1. 50ml 三頸瓶置入 35g OLEA 後，在回流裝置 120°C 下通氮氣除水 1 小時。
2. 待其冷卻至 80~100°C 後加入 5mmol TTIP 攪拌 5 分鐘，然後用針筒 快速注入 TEA 再攪拌 15 分鐘。
3. 把 TMAO 水溶液用針筒快速注入，使其在 80~100°C 下反應不同時間，此時反應物呈乳黃色且黏度慢慢增加。
4. 反應完成後冷卻至室溫，用乙醇將多餘的 OLEA 洗出，離心，然後在真空烘箱使其乾燥 12 小時。



# 反應裝置

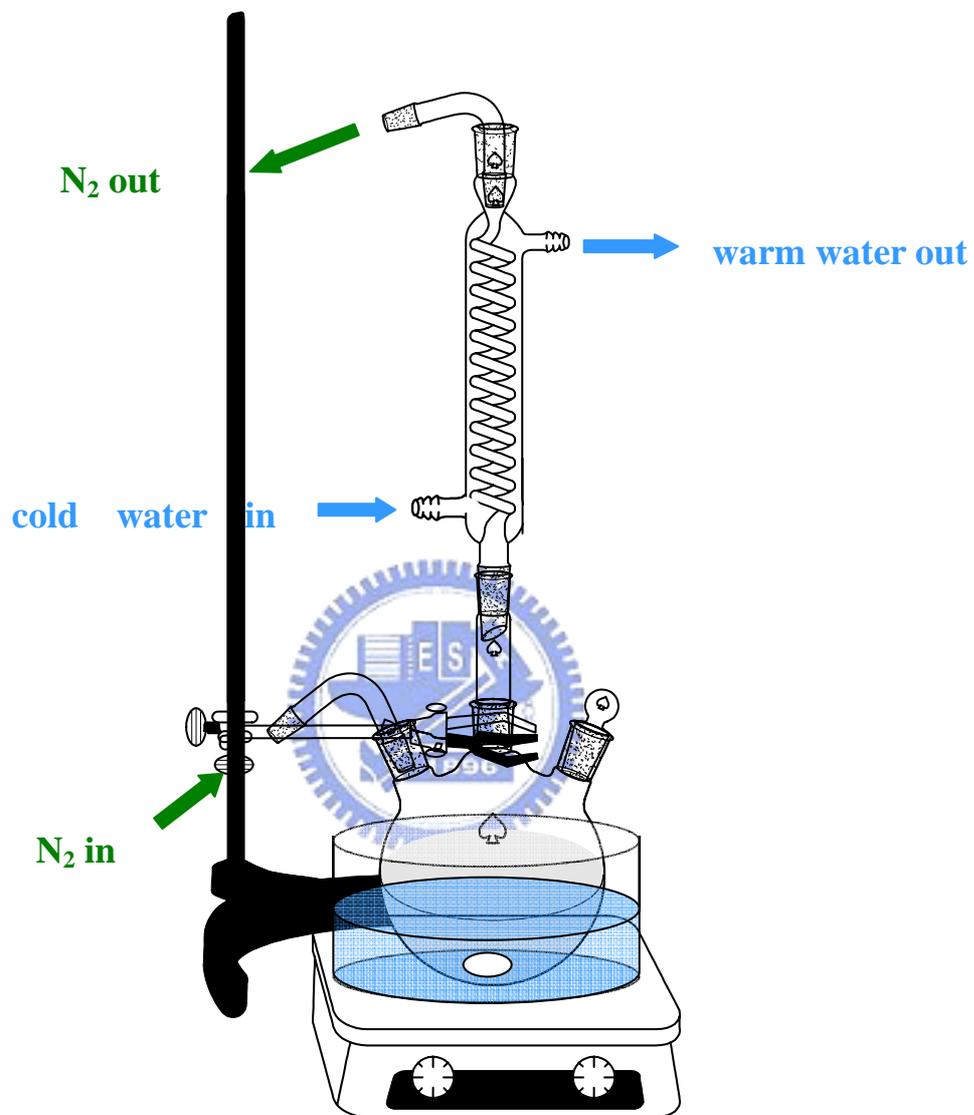


圖 3-1-2A 二氧化鈦奈米棒之裝置圖

## B部分 二氧化鈦奈米管

### 3-1B 二氧化鈦奈米管的製備

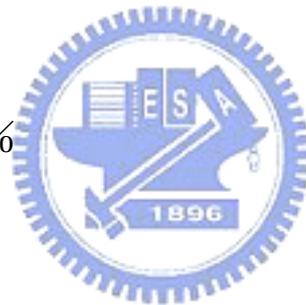
#### 實驗藥品

二氧化鈦粉末：

鼎星實業有限公司提供，型號為 Hombikat UV100，純度 99%，  
顆粒 < 10nm，比表面積 > 250m<sup>2</sup>/g，結晶型態為 anatase。

Sodium hydroxide

(NaOH)，SHOWA 96%



Sulfuric acid

(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)，SHOWA 95%

## 實驗流程

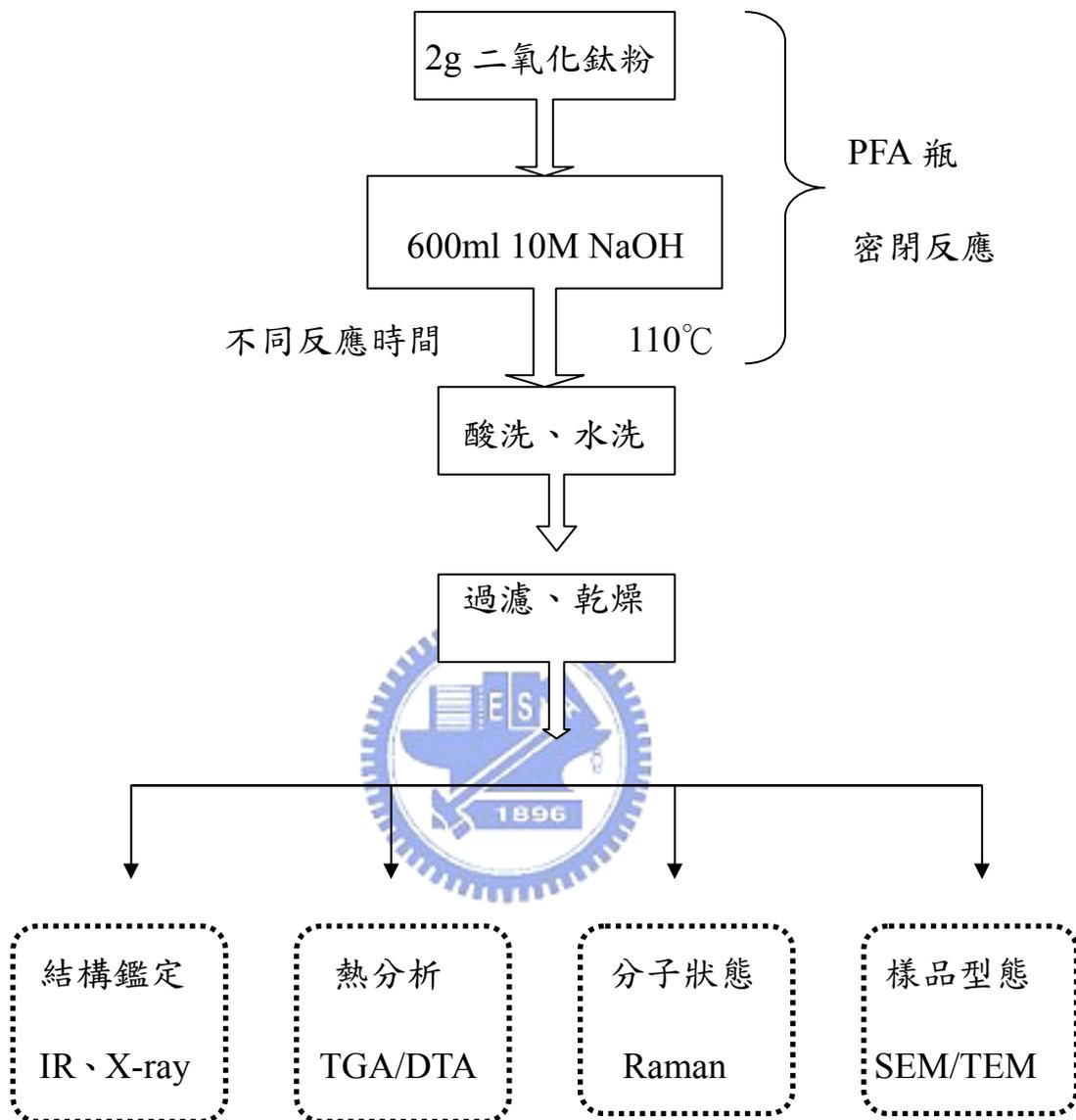


圖 3-1-1B 二氧化鈦奈米管之實驗流程圖

## 實驗方法

取 2g 二氧化鈦粉末置入 PFA (Perfluoroalkoxy) 容器中，加入 600ml 10M NaOH 的水溶液，以磁石攪拌在 110°C 油浴下密閉反應，反應不同時間完成後，待其冷卻回到室溫，再以 1gTiO<sub>2</sub> : 1000ml

的去離子水與 0.05M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 水溶液水洗三次，最後再用去離子水洗至濾液用石蕊試紙檢測不變色，然後將產物乾燥。

### 反應裝置

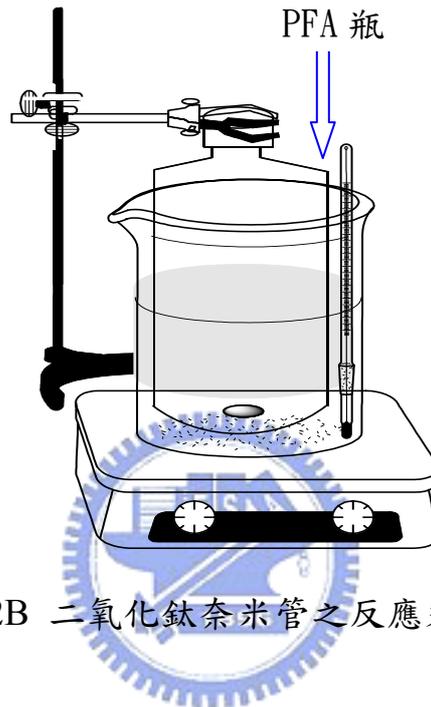


圖 3-1-2B 二氧化鈦奈米管之反應裝置圖

## 3-2 實驗量測之方法與原理 (15,42)

### X射線粉末繞射儀 (X-Ray Diffractometer) (XRD 6000)

X光粉末繞射主要用來鑑定晶相和晶粒大小，每個結晶物質皆有其特定的繞射光譜，經由JCPDS資料庫對照，我們可以觀察所製備的TiO<sub>2</sub>是amorphous或Anatase或Rutile。

## 紫外光-可見光吸收光譜 (UV/Vis) (Agilent 8453)

奈米粉體受光照射時，主要發生漫反射，經由Kubelka-Munk equation轉換成吸收值。公式如下：

$$F(R) = \frac{2(1-R)}{2R} = \frac{K}{S} \quad (3.1)$$

$K$ ：吸收係數

$S$ ：散射係數

$R$ ：固體的反射率

量子尺寸效應會使吸收光譜的吸收邊移動，即探討特性吸收峰位置與粉體粒徑大小之關係，利用特性吸收峰之偏移，可概略判定微粉之大小。



## 全反射傅式轉換紅外線光譜分析儀 (ATR-FTIR) (Perkin Elmer LEE-59)

利用傅立葉式紅外線光譜儀( FTIR )分析，利用不同官能基吸收或穿透位置與強弱的不同，鑑定出樣品含有的官能基與官能基的變化。

## 熱分析儀器-TGA/DTA (Thermal Gravimetric Analyzer Dupont 2950/ Differential scanning calorimetry, METTLER-Toledo

## **TGA/SDTA85)**

TGA-測定材料於加熱過程所導致其重量改變的連續變化，DTA-量測材料於加熱或冷卻過程其吸熱或放熱反應，因此利用熱重分析儀 (TGA) 和熱差分析儀 (DTA) 可以得知樣品失重比例以及相變化。

## **場發射掃描式電子顯微鏡 ( Field-Emission Scanning Electron Microscope SEM) (JEM-2000FX)**

掃描式電子顯微鏡用途在微結構觀測及元素的分析，對於研究物體之表面結構功效特別顯著，在觀測表面結構時，能夠同時分析顯微區域之定性及定量成份分析。



## **穿透式電子顯微鏡 (Transmission Electron Microscope TEM) (HITACHI H600) (JEOL, JEM-2010)**

穿透式電子顯微鏡可觀察其型態、大小及結晶晶格方向，穿透式電子顯微鏡具有極高的穿透能力及高解析度，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。

## 拉曼光譜儀 (Raman Spectrometer) (HR800)

由拉曼位移量、譜線強度與譜線的偏振化狀態等，我們可推論分子的振動或轉動狀態、晶體的結構與相變化資料。

## 比表面積分析儀 (BET) (NOVA 1000e)

奈米顆粒表面積的測定，是利用氮氣吸附-脫附之氣體體積經由等溫曲線可估算樣品的比表面積，其計算方程式如下

(Brunauer-Emmett-Teller equation)：


$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1)P}{CV_m P_0}$$

其中 $V$ 為壓力 $P$ 時吸附之氮氣體積， $V_m$ 為單層吸附時之氮氣體積， $P_0$ 為實驗溫度下所得到的氮氣飽和蒸氣壓， $C$ 為常數。以 $\frac{P}{V(P_0 - P)}$ 對 $\frac{P}{P_0}$ 做圖後利用斜率和截距求出 $C$ 和 $V_m$ 值，帶入樣品的重量後，即可

求出比表面積：

$$\text{比表面積 (m}^2\text{/g)} = \frac{V_m \times (6.02 \times 10^{23}) \times (16.2 \times 10^{20})}{22400 \times W}$$

## 第四章 結果與討論

### A部分 二氧化鈦奈米棒

#### 4-1 二氧化鈦奈米棒之生成機制

一般要以溶液合成一維的奈米材料方法有模版的方式，以及界面活性劑的方式。模版的方式為以一個既有的模版材料，如陽極氧化鋁 (AAO) [42,43]，中孔洞材料 (MCM41) [44]等使晶體在孔洞內往單一方向成長。界面活性劑是因其與晶體的特殊面反應產生立體障礙而造成晶體成長具有優選面[45-48]。



圖 4-1-1A 為我們所使用微乳液法來合成二氧化鈦奈米棒，微乳液法是油水兩相共存，利用界面活性劑結合了油水兩相使溶液不會產生相分離且控制二氧化鈦的成長方向。首先將二氧化鈦的前趨物與有機酸反應生成錯化合物之後，加入催化劑充分攪拌快速注入有機鹼，最後反應生成二氧化鈦奈米棒如圖 4-1-1A。加入催化劑是促進二氧化鈦的前趨物與有機酸快速注入的原因是使反應產生快速水解錯化合物，有機酸與二氧化鈦的 (001) 面反應性很高，抑制了 (001) 面的快速成長[48]且又提供立體障礙使得二氧化鈦只能往 [001] 方向成長如圖

4-1-4A，圓柱邊露出低表面能的(101)面[6,7]且邊緣會形成鋸齒狀。

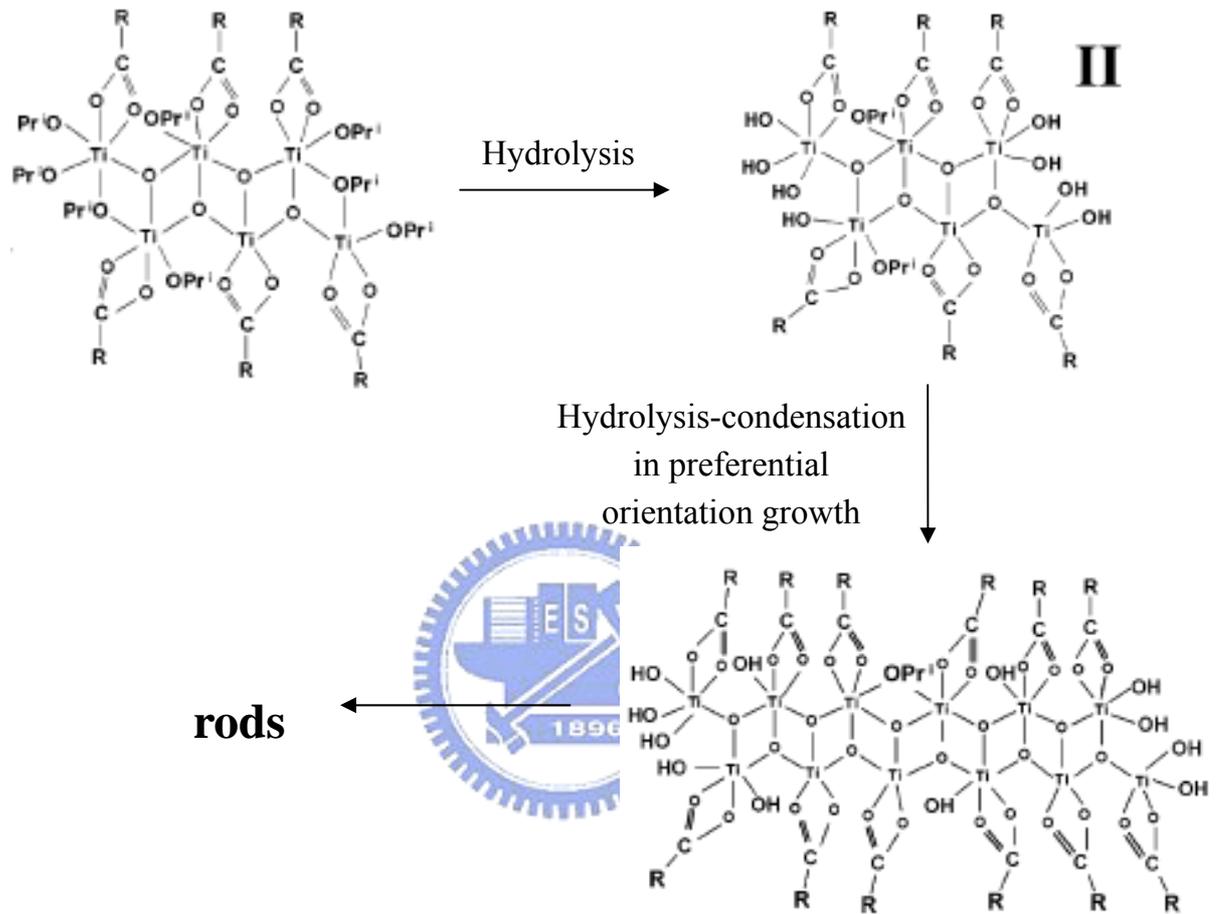


圖 4-1-1A 二氧化鈦奈米棒的成長機制之模擬圖[45]

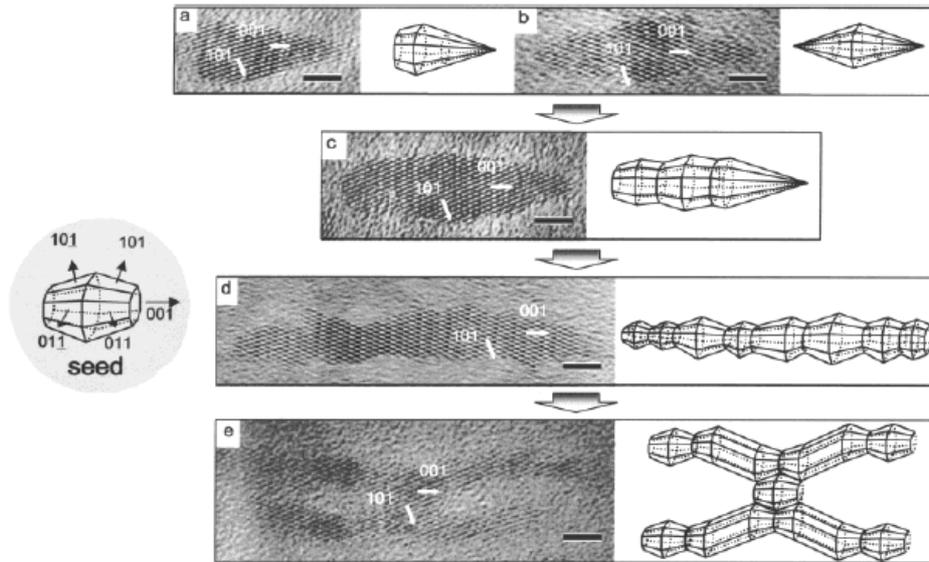


圖 4-1-2A 利用界面活性劑來控制合成出不同形狀的二氧化鈦之 TEM 與模擬圖[48]

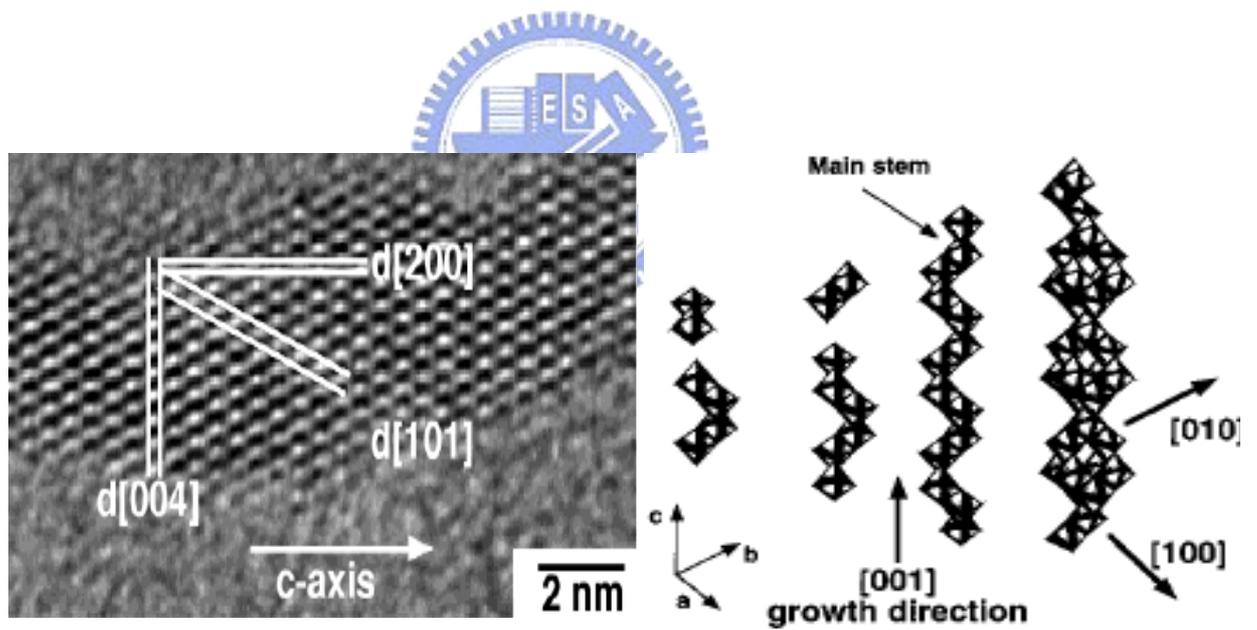


圖 4-1-3A 二氧化鈦奈米棒的成長方向之 TEM 與模擬圖[45,47]

## 4-2 X光粉末繞射 (X-Ray Powder Diffraction XRD)

二氧化鈦在室溫下主要是以 rutile 與 anatase 兩相存在，以熱力學的觀點 rutile 相為最穩定結構[49]，所以在高溫的狀態下是以 rutile 相存在的。Rutile 的前五強繞射峰位置 ( $2\theta$ ，波長為  $1.54184\text{\AA}$ ) 依序在 (211) 54.4 度、(110) 27.5 度、(101) 36.1 度、(301) 69.1 度、(220) 56.7 度，而 anatase 之前五強繞射峰位置 ( $2\theta$ ，波長為  $1.54184\text{\AA}$ ) 依序為 (101) 25.3 度、(200) 48.1 度、(211) 55.1 度、(105) 53.9 度、(204) 62.7 度。



### 4-2-1 不同反應時間的比較

圖 4-1-1A 為不同反應時間的二氧化鈦奈米棒之 X 光繞射圖。反應兩小時的 XRD 圖譜幾乎沒有結晶，到了四小時可漸漸看見一些結晶 peak，而八小時與十二小時的圖譜幾乎一樣，這表示八小時的反應即反應完成。因為晶體的成長方向為  $[001]$ ，所以 (004) 的 peak 會比較窄[45]。我們由 Scherrer 方程式將反應八小時的 (200)、(004) 半高寬帶入方程式計算得到二氧化鈦奈米棒之直徑約為 4.5nm 長度約為 13nm。

#### 4-2-2 室溫到 600°C 退火溫度的比較

圖 4-2-2A 為二氧化鈦奈米棒在室溫到 600°C 下退火 2 小時的 X 光繞射圖。當退火兩小時後，(004) 的繞射峰跟室溫比較可看出退火兩小時的變得比較寬，這表示退火 200°C 兩小時後二氧化鈦奈米棒的晶粒已經開始成長而形成圓球狀。到了 400°C 後繞射峰開始分開可區別不同面之位置，這意味著結晶已經長得快跟塊材的二氧化鈦一樣了，等到了 600°C 後，繞射峰與塊材的二氧化鈦就差不多了。

#### 4-2-3 600°C ~ 900°C 退火溫度的比較

圖 4-2-3A 為二氧化鈦奈米棒在 600°C ~ 900°C 下退火 2 小時的 X 光繞射圖。退火到了 700°C 時，二氧化鈦還是屬於 Anatase 相，到了 800°C 時絕大部份的二氧化鈦已經變成 Rutile 相，還依稀看得到 (101)、(004)、(200) 的 Anatase 殘存相，到了 900°C 時已經完全轉換為 Rutile 相。一般塊材的二氧化鈦 Anatase 與 Rutile 的相變化溫度約為 1200°C，而我們所合成出來二氧化鈦屬於奈米級，所以相變化溫度會比較低[50]。

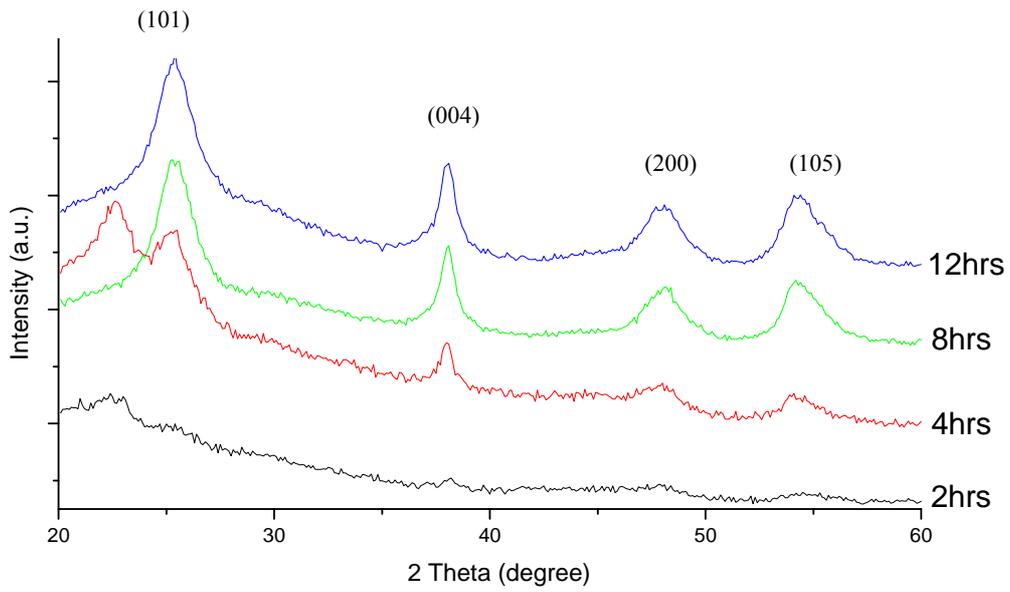


圖 4-2-1A 不同反應時間的二氧化鈦奈米棒之 X 光繞射圖

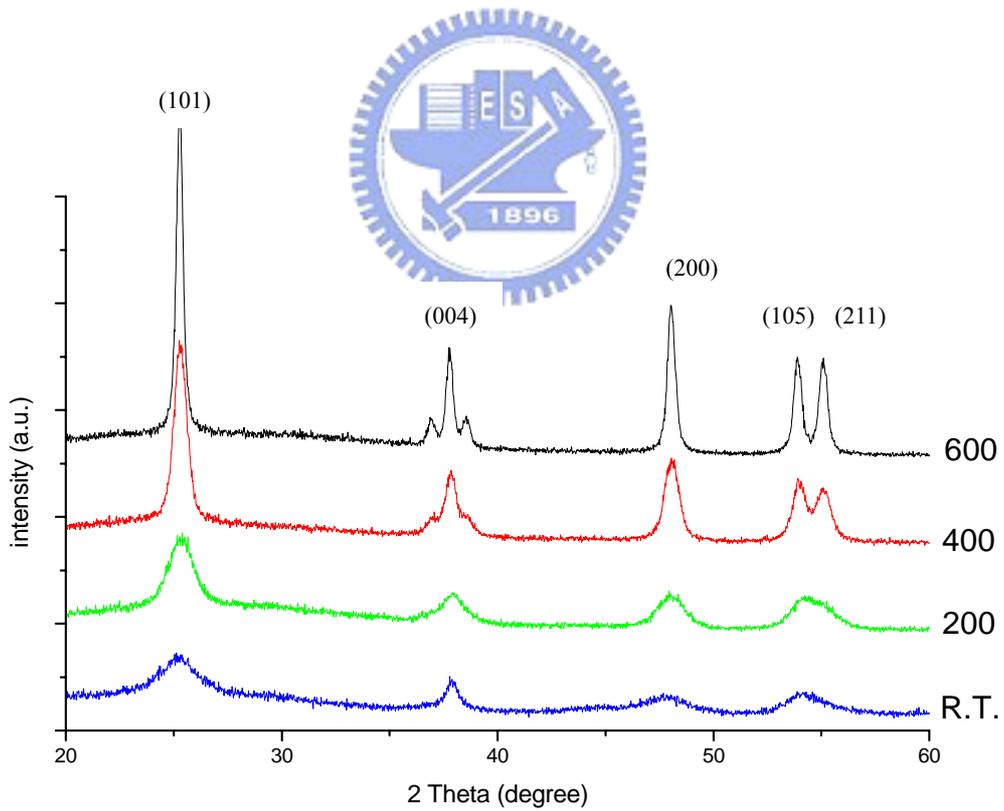


圖 4-2-2A 二氧化鈦奈米棒在室溫到 600°C 下退火兩小時的 X 光圖

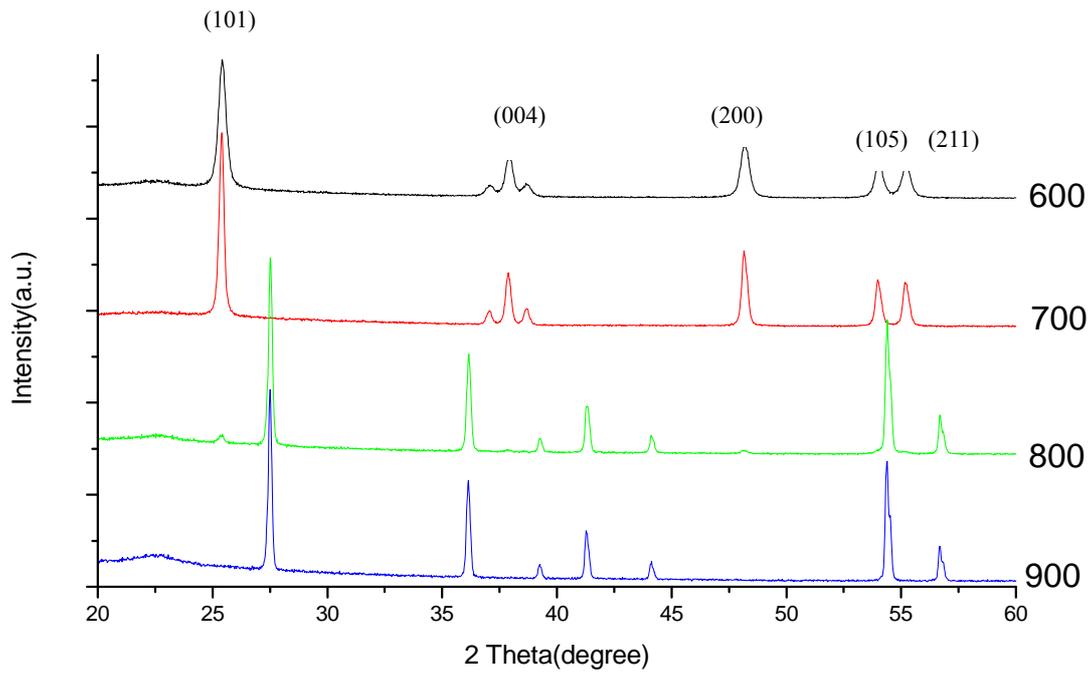


圖 4-2-3A 二氧化鈦奈米棒在 600 到 900°C 下退火 2 小時的 X 光圖

樣品	長軸	短軸
4 hrs	10.4nm	4.1nm
8 hrs	13nm	4.5nm
12 hrs	13.2nm	4.5nm

表 4-2-1 二氧化鈦奈米棒不同反應時間的粒徑表 (以 Scherrer 方程式計算)

### 4-3 拉曼光譜 (Raman Spectrum)

二氧化鈦Anatase 晶相的拉曼散射峰值在144、196、397、517 和638  $\text{cm}^{-1}$  其分別標示為的 $E_g$ 、 $E_g$ 、 $B_{1g}$ 、 $A_{1g}$ 或 $B_{1g}$ 、和 $E_g$ 的振動模態 (Vibration Mode)，其中 $144\text{cm}^{-1}$ 為Anatase之最強的散射峰。由拉曼的散射圖可明顯的看出散射峰的位置與文獻的比較有些許差異 [51]，這是因為文獻上的理論計算是以塊材的二氧化鈦Anatase來求得的，但我們所測量的二氧化鈦粉末屬於奈米級，晶粒的大小對拉曼散射峰的位置有著重要的影響[52]，此外缺陷[53]、內部應力[54]、及結晶性等都會影響到拉曼的散射峰。



#### 4-3-1不同的合成時間

圖4-3-1A為不同的合成時間下，二氧化鈦奈米棒之拉曼光譜圖，反應兩小時下的二氧化鈦奈米棒之拉曼光譜圖看起來不是很明顯，到了四個小時才看得出 $E_g$ 的振動模態，八小時與十二小時的拉曼光譜圖幾乎一樣，所有的振動模態都出現了，對應到XRD的圖譜可知反應到達八小時即已反應完成，所以時間再長也不會有太大的影響。

#### 4-3-2不同的退火時間

圖 4-3-2A 為二氧化鈦奈米棒在  $700^\circ\text{C}$  下不同退火時間的拉曼光譜

圖，與圖 4-3-1A 相同的是散射峰強度的增加許多而且退火四小時後在  $198\text{cm}^{-1}$  的位置出現了與塊材二氧化鈦相同的散射峰 [50,55]。退火六小時後散射峰的位置還是不變，只是訊號變強。

#### 4-3-3 不同退火溫度的比較

圖 4-3-3A 為二氧化鈦奈米棒在  $600\text{-}1000^\circ\text{C}$  下退火兩個小時的拉曼光譜圖，當溫度為  $700^\circ\text{C}$  時二氧化鈦還是 Anatase 相，到了  $800^\circ\text{C}$  時 Anatase 的  $E_g$ 、 $B_{1g}$ 、 $A_{1g}$  散射峰幾乎已經消失而轉變為 Rutile 的  $E_g$ 、 $A_{1g}$  散射峰， $900^\circ\text{C}$ 、 $1000^\circ\text{C}$  皆為 Rutile 的散射峰，這跟 X 光繞射光譜圖也符合一致性。

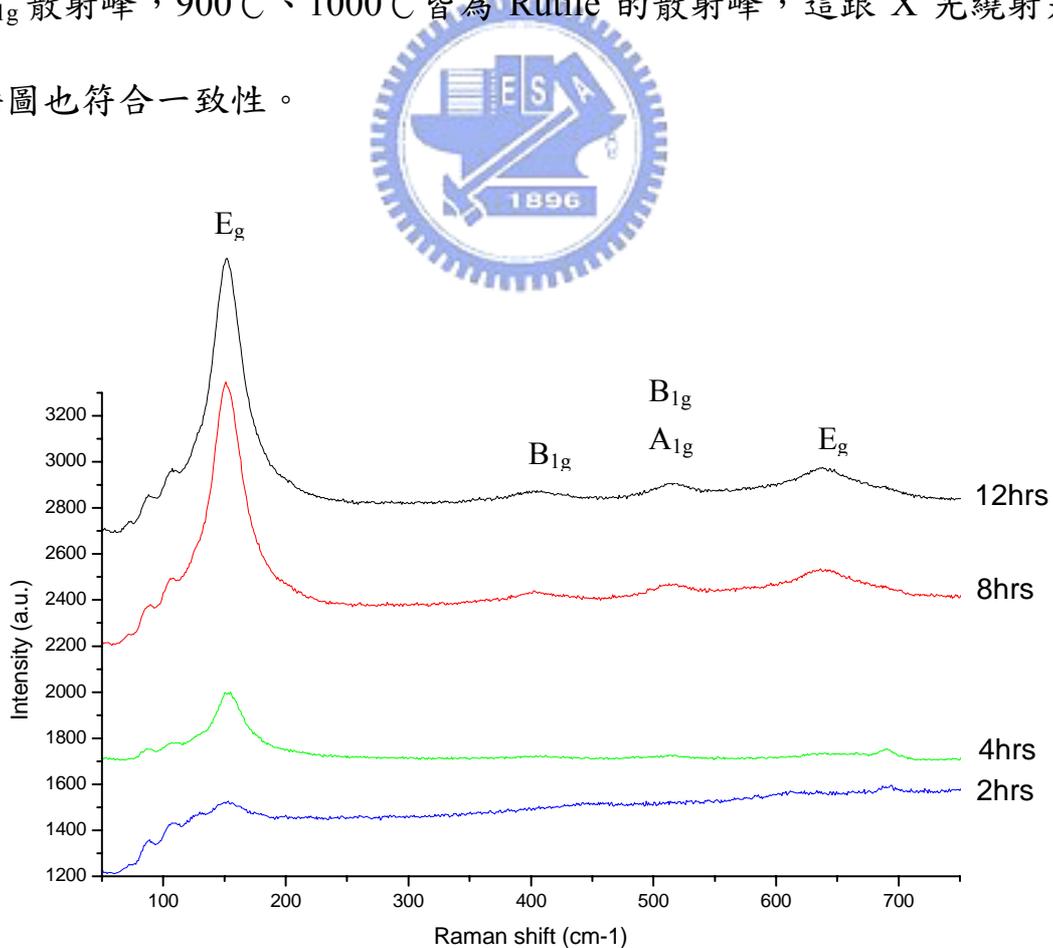


圖 4-3-1A 不同的合成時間下，二氧化鈦奈米棒之拉曼光譜圖

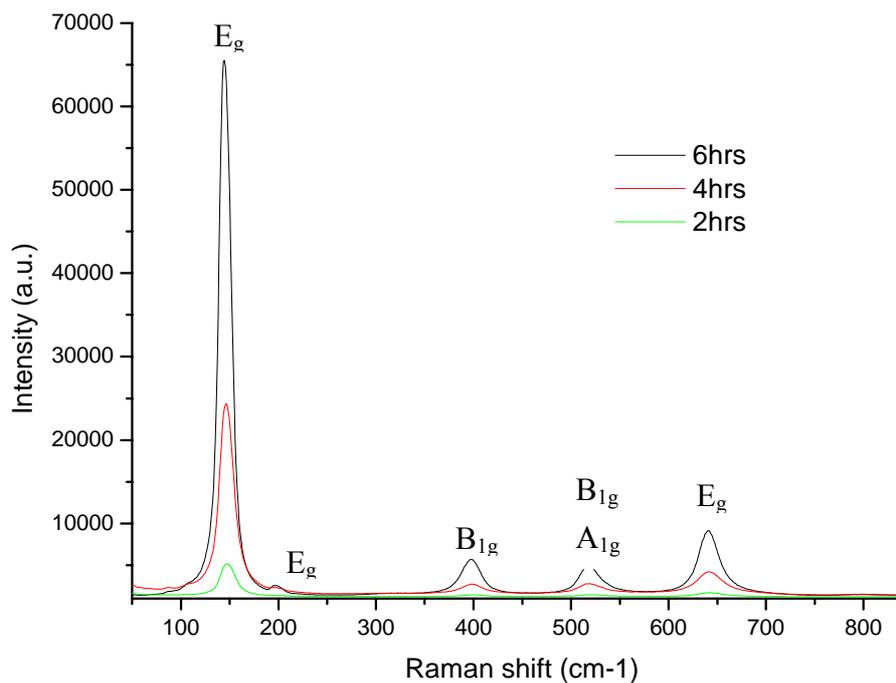


圖 4-3-2A 二氧化鈦奈米棒在 700°C 下不同 aging 時間的拉曼光譜圖

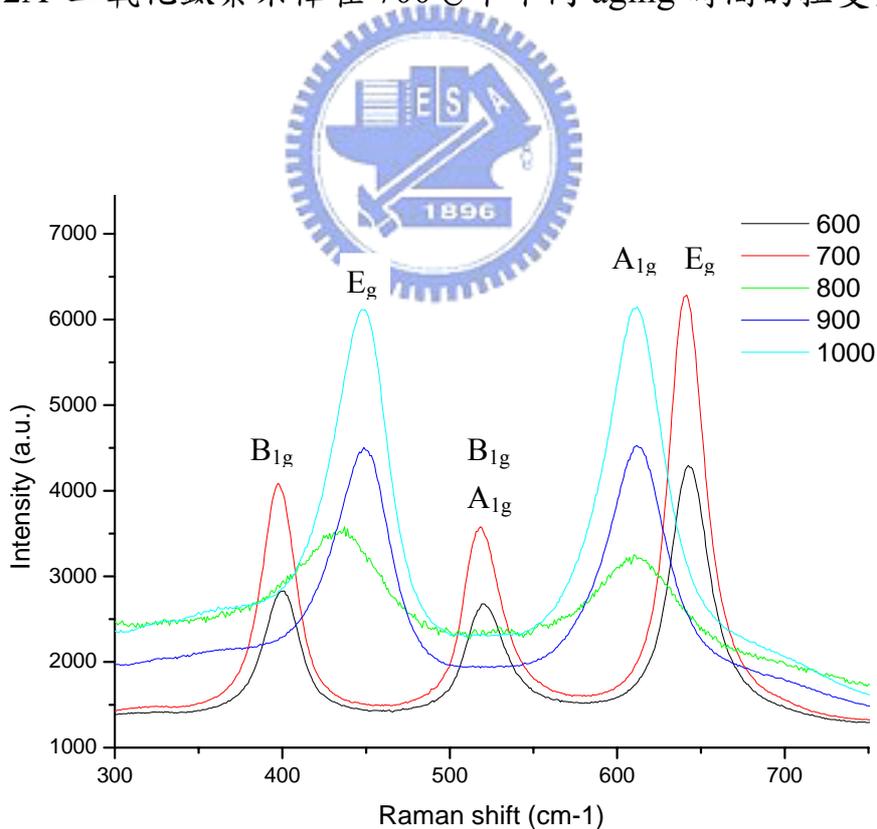


圖 4-3-3A 二氧化鈦奈米棒在不同溫度下退火兩個小時的拉曼光譜圖

## 4-4 熱差分析 (Differential Thermal Analysis DTA)

熱差分析會與熱重分析一起使用，用以分析吸熱峰之意義與含量，一般用以分析材料之相變化或是結晶溫度。

### 4-4-1 二氧化鈦奈米棒之熱差分析

圖 4-4-1A 為二氧化鈦奈米棒之熱差分析圖，由圖來看約在 310°C 的位置對應到熱重分析，得知為界面活性劑熱裂解的吸熱峰，700–800°C 之間隱約看得到一些吸熱峰，對應到 X 光繞射與拉曼的散射峰可推論 700–800°C 之間為 Anatase 與 Rutile 兩相之像變化溫度範圍，所以 700–800°C 之間的吸熱峰應為相變化的吸熱峰。

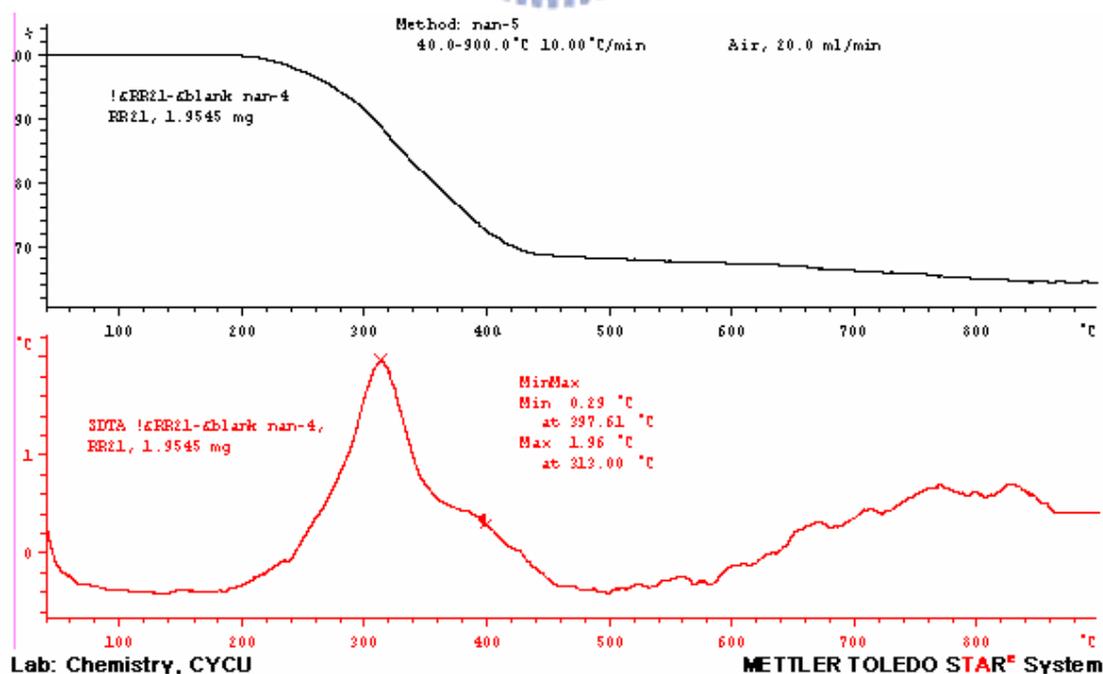


圖 4-4-1A 二氧化鈦奈米棒之熱差分析圖

## 4-5 熱重分析 (Thermo Gravimetric Analysis TGA)

熱重分析主要的功能在探討材料的熱穩定性以及成分所佔的百分比。

### 4-5-1 二氧化鈦奈米棒之熱重分析

圖 4-5-1 A 為二氧化鈦奈米棒之熱重分析圖，由圖可知二氧化鈦奈米棒之界面活性劑的熱裂解溫度約為 285°C，溫度上升到 800°C 後重量就沒有再損失。200°C 到 800°C 之間重量損失比例約為 0.294，這都是由界面活性劑所貢獻的。



### 4-5-2 不同清洗次數下之熱重分析

圖 4-5-2A 為二氧化鈦奈米棒在不同清洗次數下之熱重分析圖，由圖來看清洗越多次界面活性劑 capping 在二氧化鈦奈米棒上的量就越少，但請注意看清洗五次與十次之熱重分析圖，它們的重量損失比例已差不到 0.015 了，這表示界面活性劑與二氧化鈦奈米棒某些面的鍵結特別強，根據文獻[48]說法，有機酸中的  $\text{COO}^-$  與二氧化鈦的 (001) 反應性很高，所以才不容易將界面活性劑完全清洗掉。

(清洗一次的過程為將 1g 二氧化鈦奈米棒之粉末倒入 100ml EtOH 中在室溫下攪拌兩小時後離心乾燥)

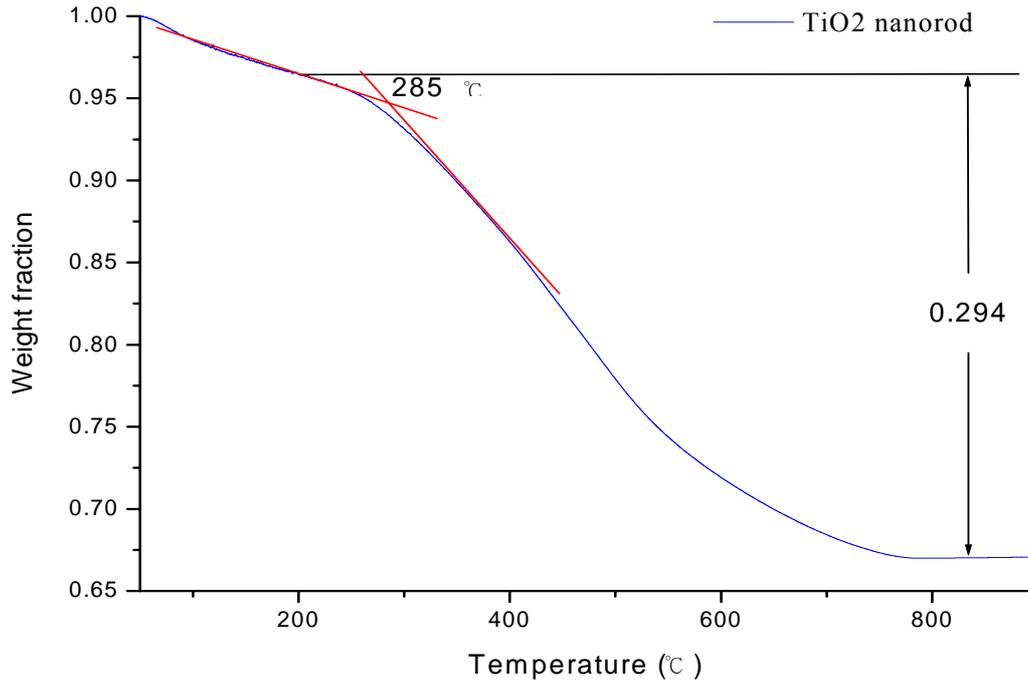


圖 4-5-1A 二氧化鈦奈米棒之熱重分析圖

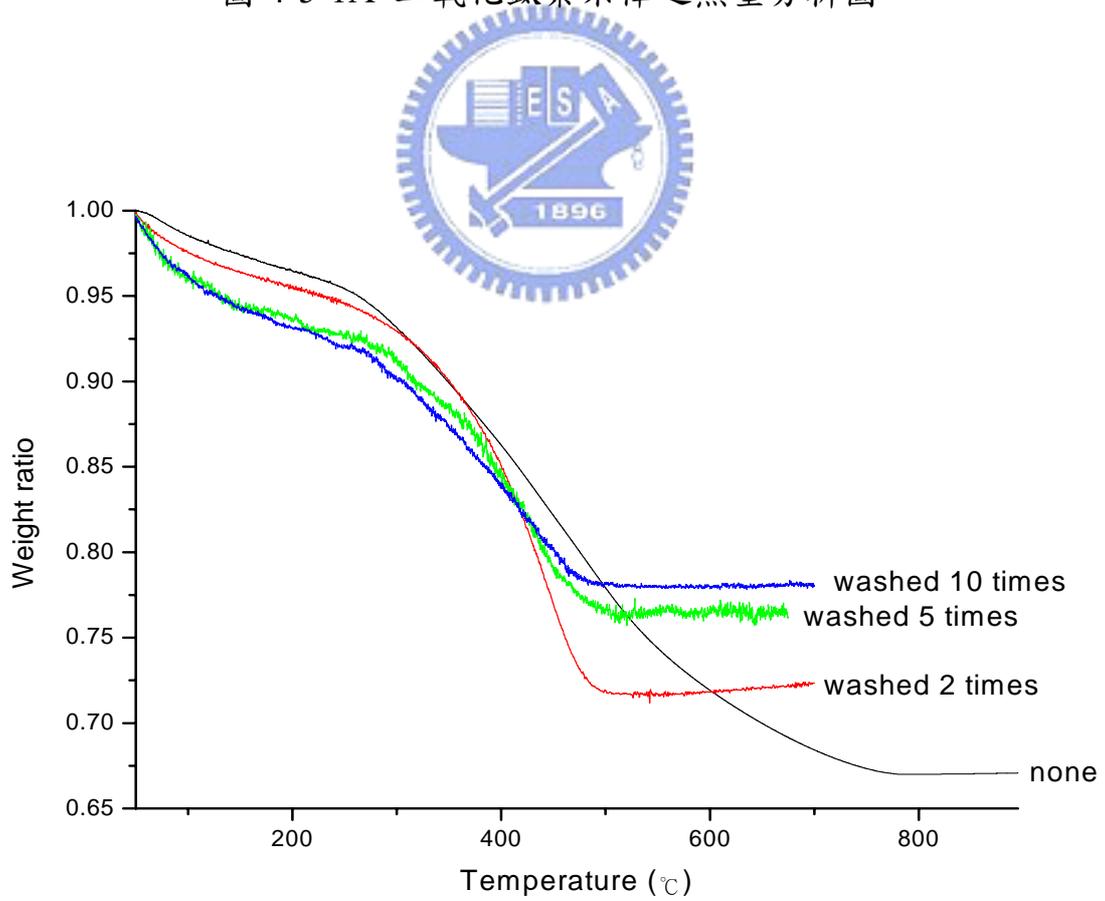


圖 4-5-2A 二氧化鈦奈米棒在不同清洗次數下之熱重分析圖

## 4-6 紅外線光譜 (Fourier Transform Infrared Spectrum FT-IR)

### 4-6-1 二氧化鈦奈米棒與界面活性劑

圖4-6-1A為二氧化鈦奈米棒與界面活性劑之紅外線吸收光譜圖。在二氧化鈦奈米棒的 $2922$ 與 $2852\text{ cm}^{-1}$ 分別為 $-\text{CH}_2-$ 中非對稱與對稱的C—H stretching vibrations位置[45,56]， $1520$ 與 $1433\text{ cm}^{-1}$ 分別為 $\text{COO}^-$ 非對稱與對稱的stretching vibrations[45,56,57]。界面活性劑在 $3000$ 與 $3250\text{ cm}^{-1}$ 之間為 $\text{RO}-\text{H}$ 與不飽和的C—H之吸收， $2923$ 與 $2955\text{ cm}^{-1}$ 分別為 $-\text{CH}_2-$ 中非對稱與對稱的C—H stretching之吸收， $1710\text{ cm}^{-1}$ 為C=O stretching之吸收， $1464\text{ cm}^{-1}$ 為C=C的吸收， $1285\text{ cm}^{-1}$ 為C—O之吸收。界面活性劑的C=O stretching約在 $1710\text{ cm}^{-1}$ ，而二氧化鈦奈米棒的C=O的吸收卻分成 $1520$ 與 $1433\text{ cm}^{-1}$ 兩個 mode的吸收，這表示carboxylate是以 $\text{COO}^-$ 的陰離子為雙芽基與Ti形成錯合物，所以 $\text{COO}^-$ 產生非對稱與對稱的stretching vibrations shift 到 $1520$ 與 $1433\text{ cm}^{-1}$ 且 $\Delta\nu_{\text{a-s}}=87\text{ cm}^{-1}$ [45,56,57]。950 $\text{ cm}^{-1}$ 以下為 $\text{TiO}_2$ 中Ti—O—Ti之網狀結構的vibration[45]。

### 4-6-2 二氧化鈦奈米棒在不同溫度下退火兩個小時

圖4-6-2A為二氧化鈦奈米棒在不同溫度下退火兩個小時的紅外線光

譜圖室溫與退火300°C兩小時的二氧化鈦奈米棒之紅外線吸收明顯可看出2922與2852  $\text{cm}^{-1}$ 的 $-\text{CH}_2-$ 的吸收消失了而1520與1433  $\text{cm}^{-1}$ 的 $\text{COO}^-$ 吸收變小一些,到了退火600°C兩小時的二氧化鈦奈米棒後1520與1433  $\text{cm}^{-1}$ 的 $\text{COO}^-$ 吸收就消失了,最後只剩下 $\text{TiO}_2$ 中 $\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}$ 之網狀結構的吸收。這也可以間接說明了 $\text{COO}^-$ 與二氧化鈦的鍵結還蠻強的。

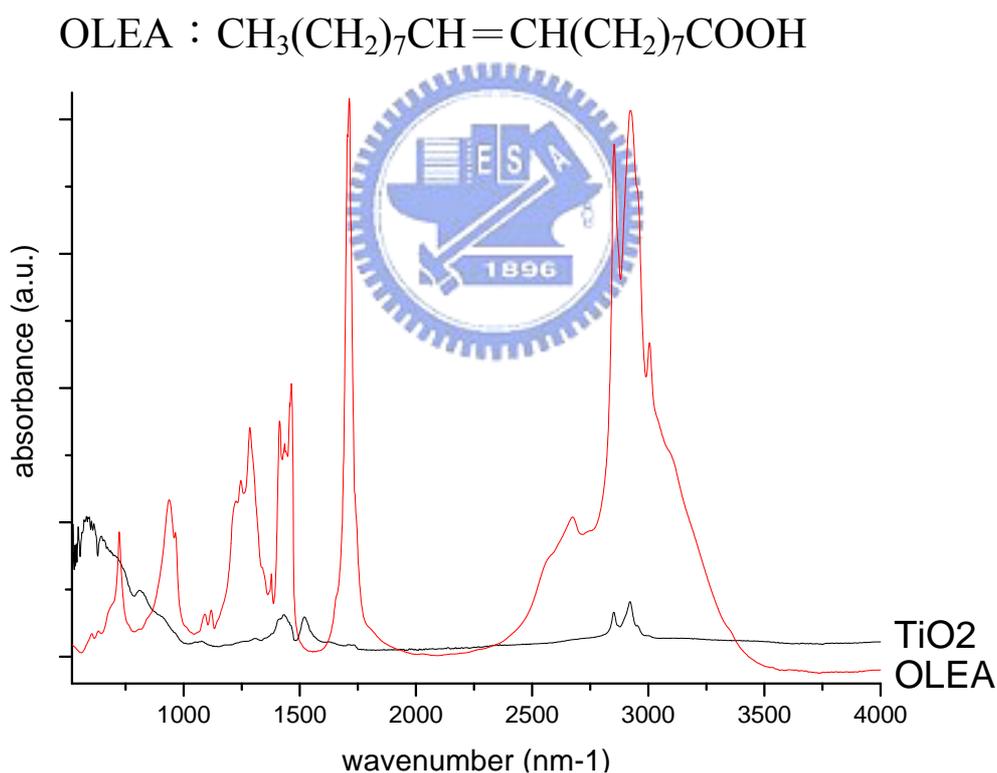


圖4-6-1A 二氧化鈦奈米棒與界面活性劑之紅外線光譜圖

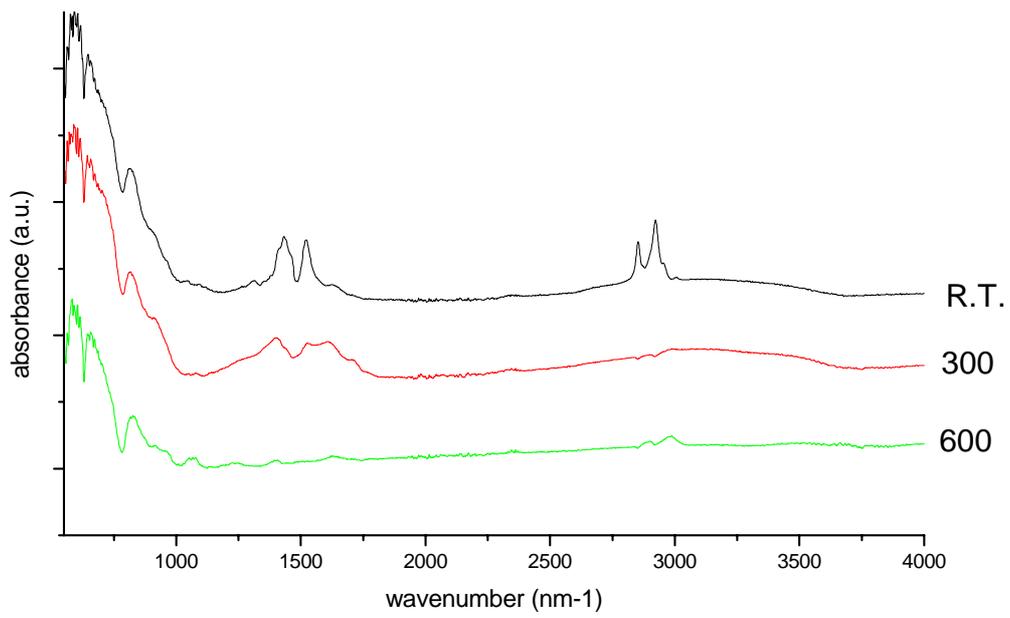


圖4-6-2A 二氧化鈦奈米棒在不同溫度下退火兩個小時的紅外線光譜

圖



## 4-7 紫外—可見光吸收光譜 (UV-Visible Absorption Spectrum)

塊材的二氧化鈦 Anatase 相之吸收邊為 393nm，當二氧化鈦 Anatase 的粒徑減少到 30nm 時，吸收邊則為 385nm[1]，這是因為量子侷限效應所造成的，當半導體粒子大小與其波爾激子半徑將近時，隨著粒子的半徑的縮小，半導體粒子的能帶會變大，吸收光譜與螢光光譜呈現藍位移[58]。

### 4-7-1 二氧化鈦奈米棒的吸收

圖 4-7-1A 為二氧化鈦奈米棒的吸收光譜，由 onset 來看二氧化鈦奈米棒的吸收約在 338nm 比塊材的吸收還要短波長，這是因為量子侷限效應所造成的[58]。

### 4-7-2 不同反應時間的二氧化鈦奈米棒之吸收

由圖 4-7-2A 可發現不同反應時間的二氧化鈦奈米棒，其吸收光譜會有所差異，反應兩小時的吸收比較弱，到了八小時與十二小時吸收位置就差不多了。仔細去比較反應時間越長吸收位置就越往長波移動，這是應該因為量子侷限效應所造成的。

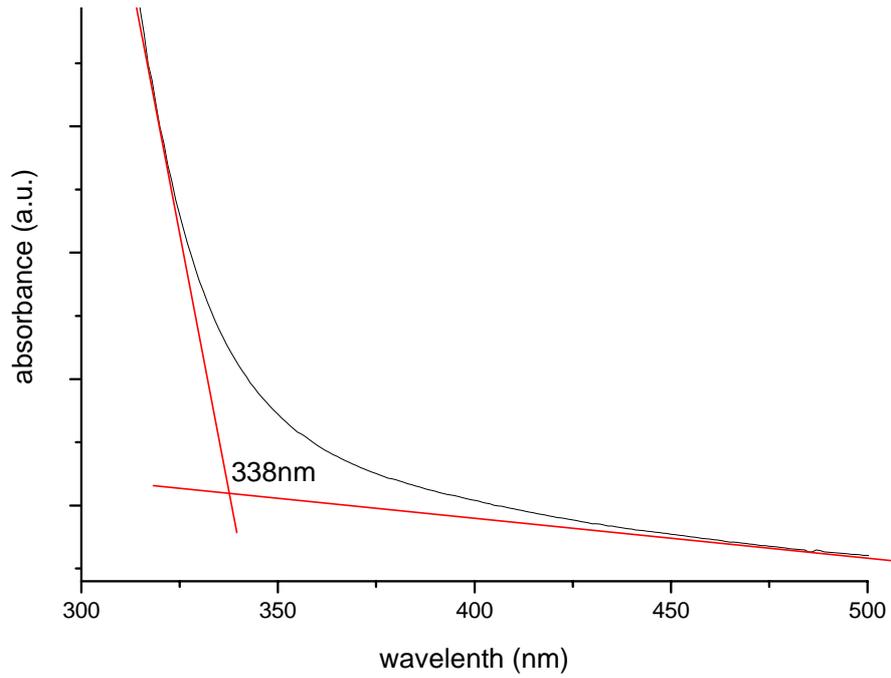


圖 4-7-1A 二氧化鈦奈米棒的吸收光譜

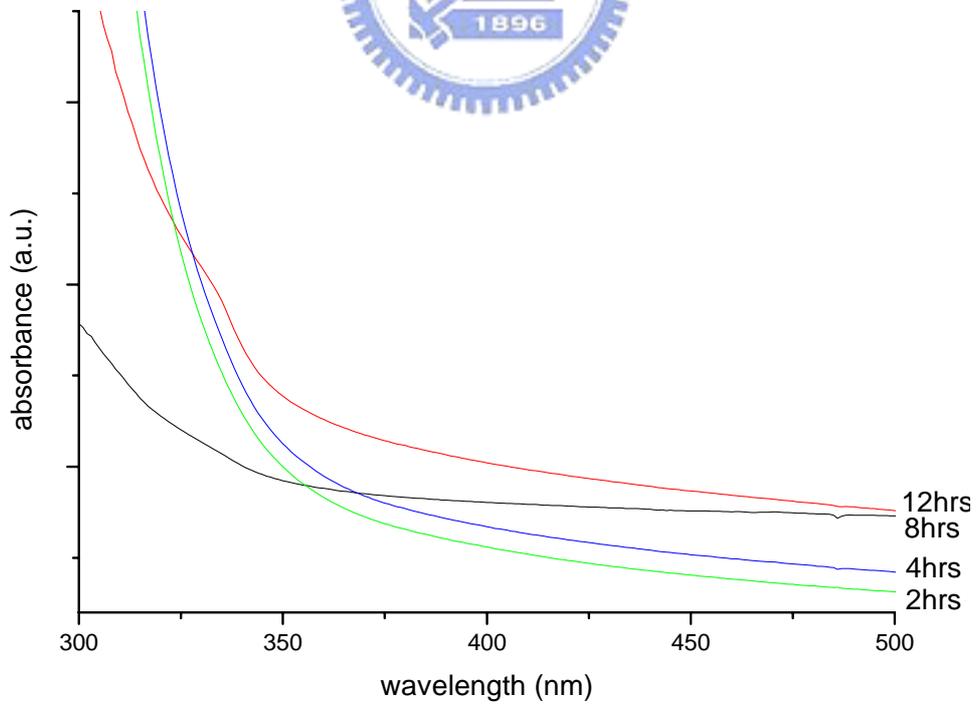


圖 4-7-2A 不同反應時間的二氧化鈦奈米棒之吸收光譜

## 4-8 穿透式電子顯微鏡 (Transmission Electron Microscope TEM)

圖4-8-1A、4-8-2A、4-8-3A、4-8-4A為二氧化鈦奈米棒之TEM照片。長度範圍約22~18nm之間，寬度約為2.5~4nm之間。由照片可明顯的看出來二氧化鈦奈米棒的長邊不是很規則，這是因為二氧化鈦奈米棒為Anatase相的緣故。由HRTEM的照片可看出二氧化鈦奈米棒之結晶性不錯。



圖 4-8-1A 二氧化鈦奈米棒之 TEM 照片

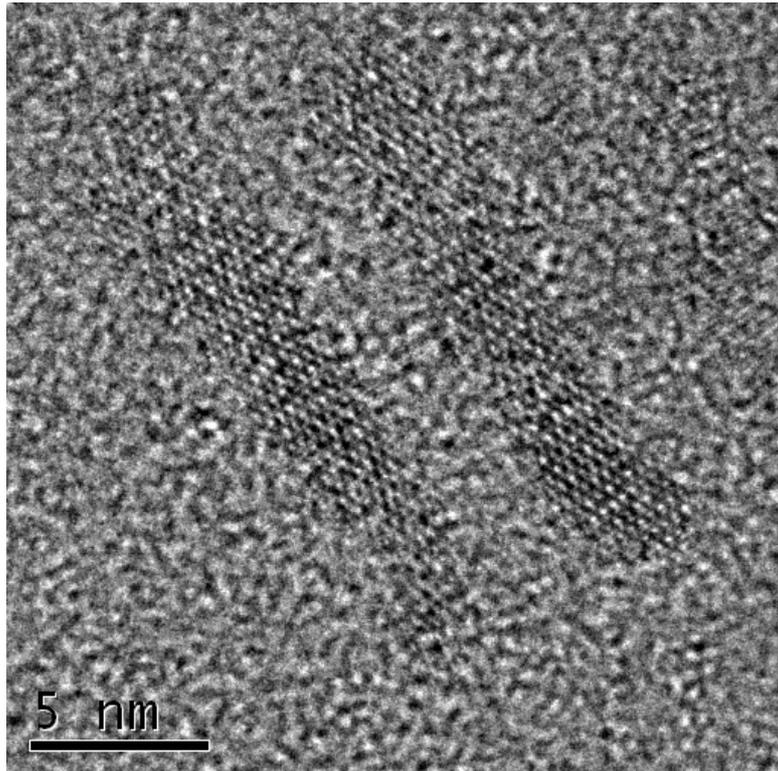


圖 4-8-2A 二氧化鈦奈米棒之 HRTEM 照片

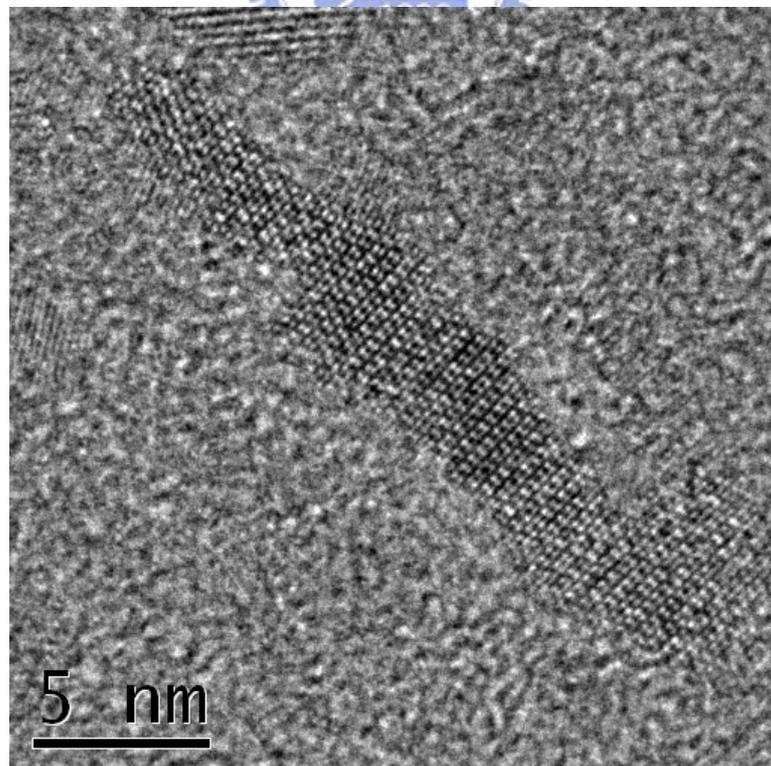


圖 4-8-3A 二氧化鈦奈米棒之 HRTEM 照片

## B 部分二氧化鈦奈米管

### 4-1 二氧化鈦奈米管之生成機制

一般合成二氧化鈦奈米管是利用捲曲法[59,60]，也有利用異質沉積法。異質沉積法式是利用模版如 AAO[61]讓二氧化鈦直接沉積在模版的表面，而形成中空管狀最後再把模板移除，即可得到二氧化鈦奈米管。捲曲法是以水熱合成法在強鹼的環境下使二氧化鈦反應生成  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  的層狀結構，此層狀結構為  $\text{TiO}_6/\text{Na}^+$  的重複單位，是以庫倫靜電力來維持此結構[60]如圖 4-1-1B 所示，因為溶液為水相所以會有部分的水分子插層進去，水分子比  $\text{Na}^+$  大所以會造成  $\text{Na}^+$  被釋放出來而破壞了層狀結構， $\text{TiO}_6$  結構本身就有一些缺陷會造成應力，使得結構會捲曲起來而減少應變能[60]。我們所合成的二氧化鈦奈米管即是利用捲曲法來合成的。

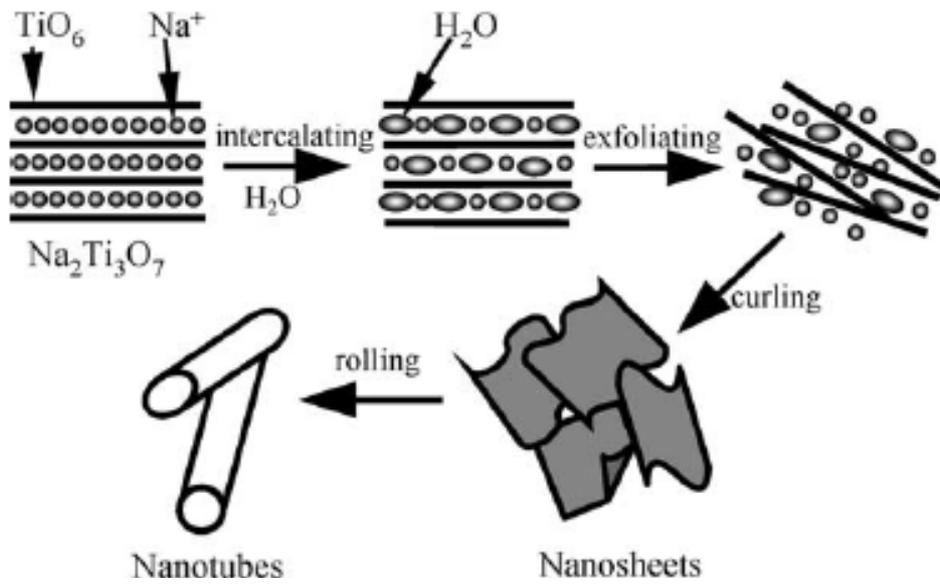


圖 4-1-1B 二氧化鈦奈米管之生成機制圖[60]

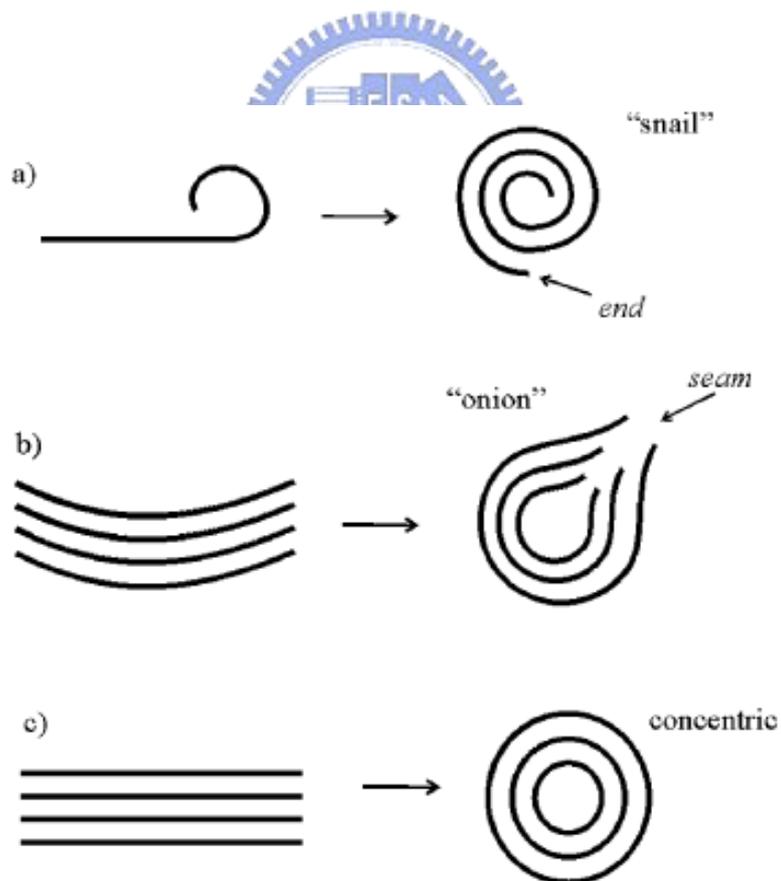


圖 4-1-2B 捲曲法所形成的二氧化鈦奈米管之結構圖[61]

## 4-2 X 光粉末繞射 (X-Ray Powder Diffraction XRD)

Powder 為未反應的二氧化鈦粉末由鼎星公司所提供，粒徑小於十奈米（由 Scherrer 方程式所計算）純度 99% 屬於 Anatase 晶相。anatase 之前五強繞射峰位置（ $2\theta$ ，波長為 1.54184Å）依序為（101）25.3 度、（200）48.1 度、（211）55.1 度、（105）53.9 度、（204）62.7 度。

### 4-2-1 二氧化鈦粉末與反應 24、48 小時

圖 4-2-1B 為二氧化鈦粉末與反應 24、48 小時之 X 光繞射圖，二氧化鈦粉末的 X 光繞射光譜圖訊號強度不是很強這是因為其屬於奈米級的緣故。反應 24 小時後之繞射光譜圖可很明顯的看出（101）由 25 度轉移到 24 度，（002）由 47.4 度轉移到 48.1 度且在 28.3 度出現新的訊號與 Rutile 相符合，這表示可能有新的相產生或是晶格產生扭曲。反應 48 小時後背景訊號上升使得 22.5 度到 30 度之間的訊號變得不易區分，所以應該是晶格產生扭曲而不是產生新的相。

### 4-2-2 二氧化鈦粉末與反應 24~72 小時

圖 4-2-2B 為二氧化鈦粉末與反應 24~72 小時之 X 光繞射圖，當反應達到 48 小時後 X 光繞射光譜圖就沒有什麼變化這表示有可能反應已完成。

#### 4-2-3 二氧化鈦奈米管在室溫及 500 到 700 度退火一小時

圖 4-2-3B 二氧化鈦奈米管在室溫及 500 到 700 度退火一小時之 X 光譜圖，當退火 500 度一個小時後可明顯的看到 Anatase 的繞射峰以及一些扭曲的晶格繞射，到了 600、700 度後就完全是為 Anatase 相，在高溫下晶體中的原子擴散重新排列使得扭曲降低所以訊號峰又恢復為正常的繞射位置，所以的確是晶格扭曲造成 X 光光譜訊號的位置變動與強度變弱。

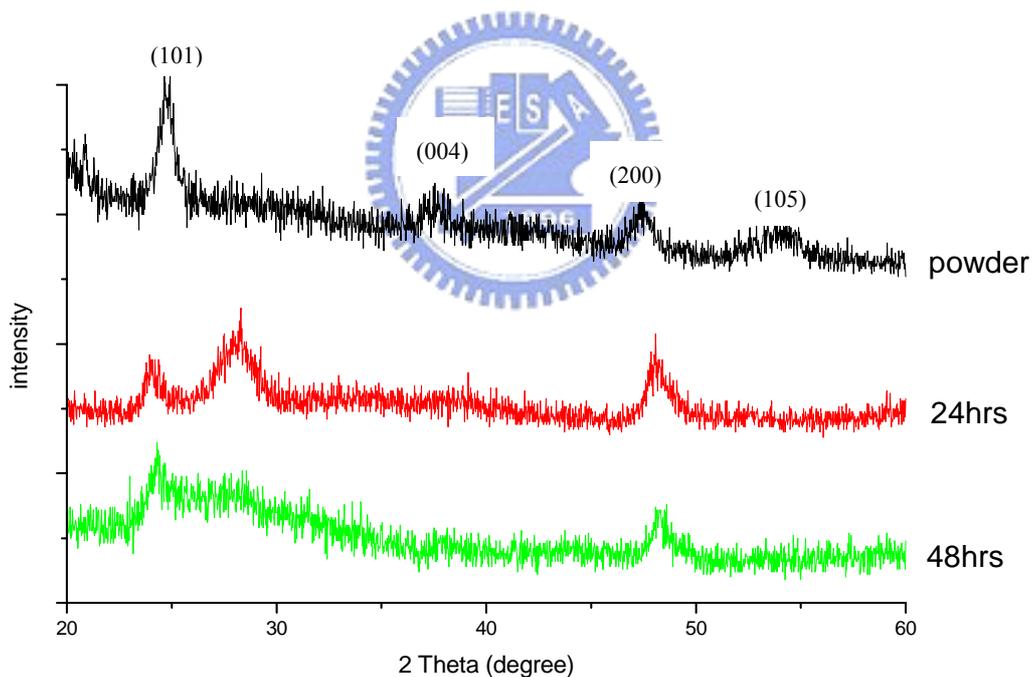


圖 4-2-1B 二氧化鈦粉末與反應 24、48 小時之 X 光繞射圖

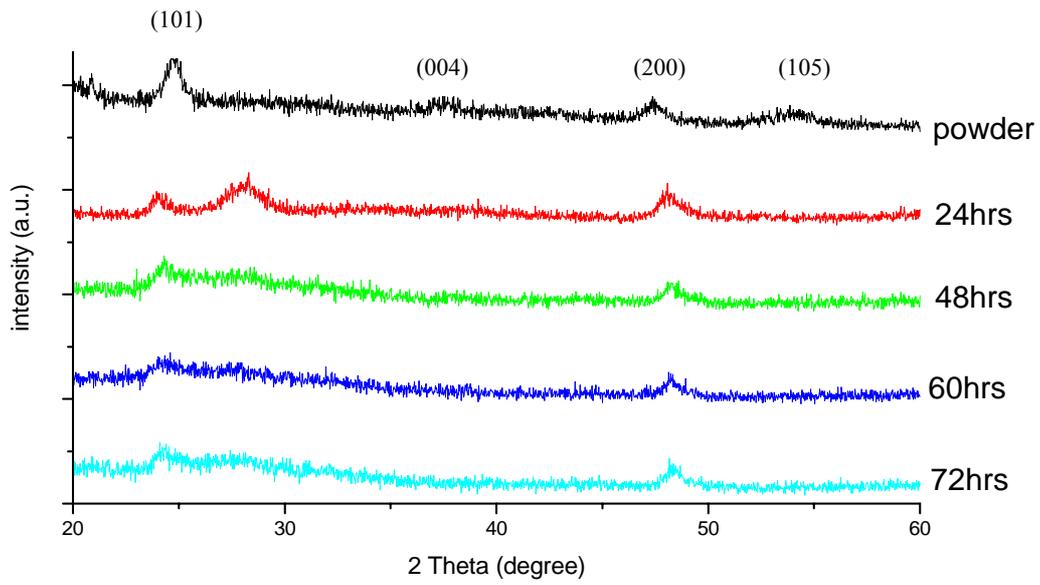


圖 4-2-2B 二氧化鈦粉末與反應 24~72 小時之 X 光繞射圖

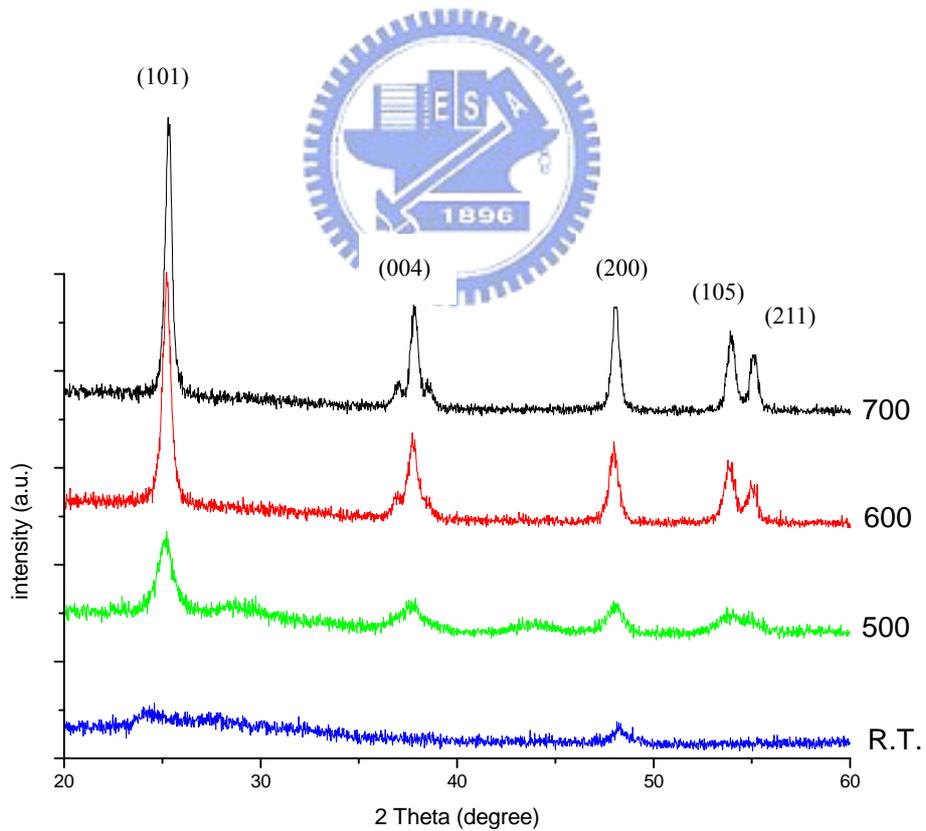


圖 4-2-3B 二氧化鈦奈米管在室溫及 500 到 700 度退火 1 小時之 X 光繞射圖

### 4-3 拉曼光譜 (Raman Spectrum)

二氧化鈦Anatase 晶相的拉曼散射峰值在144、196、397、517 和638  $\text{cm}^{-1}$  其分別標示為的 $E_g$ 、 $E_g$ 、 $B_{1g}$ 、 $A_{1g}$ 或 $B_{1g}$ 和 $E_g$ 的振動模態 (Vibration Mode) 其中 $144\text{cm}^{-1}$ 為Anatase之最強的散射峰。Rutile晶相的拉曼散射峰位置在143、273、320、357、447與 $612\text{cm}^{-1}$ [62]，其中447，612為Rutile之最強的散射峰。晶粒的大小對拉曼散射峰的位置有著重要的影響[52]，此外缺陷[53,54]、內部應力[54]、及結晶性等都會影響到拉曼的散射峰。



#### 4-3-1 不同反應時間

圖 4-3-1B 為不同反應時間的二氧化鈦奈米管之拉曼光譜圖。Powder 為未反應的二氧化鈦粉末由鼎星公司所提供，粒徑小於十奈米（由 Scherrer 方程式所計算）純度 99%屬於 Anatase 晶相。當反應到達 24 小時時可以很明顯的看出來 Anatase 的散射峰變得很弱且從原本  $150\text{cm}^{-1}$  的位置跑到  $162\text{cm}^{-1}$  的位置而且其它的散射峰也都改變了，這表示可能產生新的相或是晶體產生缺陷、扭曲（ $220$ 、 $352\text{cm}^{-1}$  為雜訊）。由先前 X 光繞射光譜的討論得知不是產生新的相而是晶體扭曲所造成的。由文獻[54]可知， $150\text{cm}^{-1}$  的位置  $E_g$  散射峰其震動模是由八面體結構單元中 O-Ti-O 氧原子的震動所貢獻而來，而當產生氧

空缺時散射峰會往高波數移動且其氧原子震動方向是與 Anatase 晶相的〔001〕方向垂直且 O-Ti-O 鍵結的方向平行於〔001〕方向晶格扭曲亦會造成散射峰的移動，對照 X 光繞射光譜可明顯的看出來反應後之繞射峰產生位移，也可看出晶格確實有產生扭曲，所以更能確定是晶格扭曲與缺陷造成拉曼散射峰的位移，也再次證明 X 光繞射光譜的結論。當反應到達 60、72 小時後拉曼光譜幾乎沒有訊號這可能是因為反應達到完成造成很強的背景訊號，對應到 X 光繞射光譜圖也發現 60、72 小時之訊號峰幾乎一樣，所以是表示反應以達到完成。

#### 4-3-2 反應 48 小時後在不同溫度退火一個小時

圖 4-3-2B 為反應 48 小時後在不同溫度退火一個小時之拉曼光譜圖，當在 500°C 退火一個小時後可看出散射峰的位置位移到與 Anatase 相同，到了 600°C，散射峰的強度變得很強，由此可看出反應後的晶體仍為 Anatase 相所以拉曼光譜與 X 光光譜的鋒值產生變動的確是因為晶體產生缺陷、扭曲所造成的。當材料在空氣下退火時，空氣中的氧擴散到二氧化鈦中使氧缺陷變少，高溫下晶體中的原子擴散重新排列使得扭曲降低，最後拉曼散射峰位置又恢復到原來 Anatase 相的位置，結論與 X 光繞射光譜相同，所以也證明出合成出的二氧化鈦奈米管是以捲曲法所產生的。

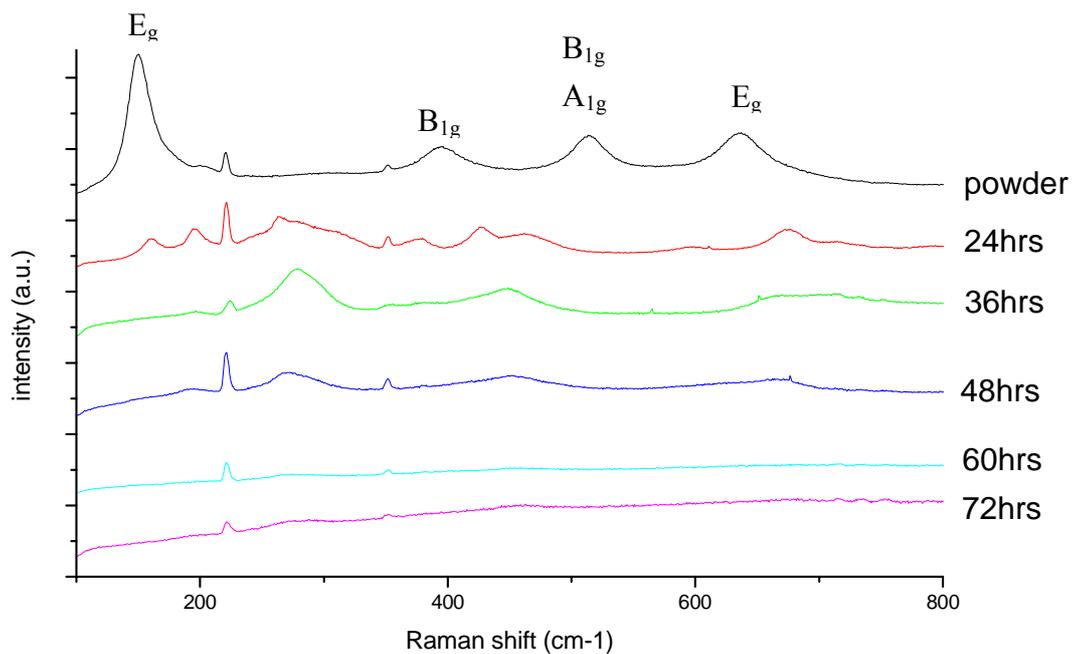


圖 4-3-1B 不同反應時間的二氧化鈦奈米管之拉曼光譜圖

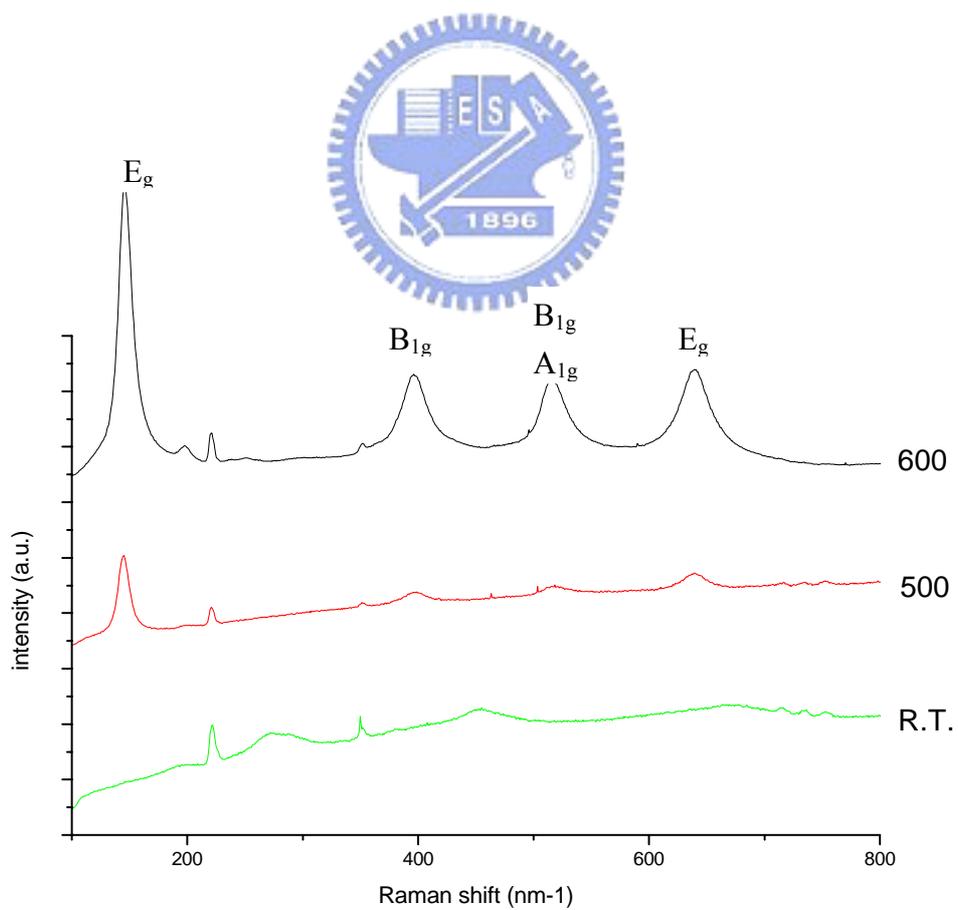


圖 4-3-2B 反應 48 小時後在不同溫度退火一個小時之拉曼光譜圖

## 4-4 熱差分析 (Differential Thermal Analysis DTA)

熱差分析會與熱重分析一起使用，用以分析吸熱峰之意義與含量，一般用以分析材料之相變化或是結晶溫度。

### 4-4-1 反應 72 小時的二氧化鈦奈米管

圖 4-4-1B 為二氧化鈦奈米管之熱差分析圖。熱重分析圖 (TGA) 室溫到 250 度之間為二氧化鈦奈米管之水的損失，350 到 600 度之間幾乎沒有重量損失且 550 到 590 度之間有吸收峰，對應到 X 光繞射光譜與拉曼光譜推測應為結晶所造成的吸收峰。

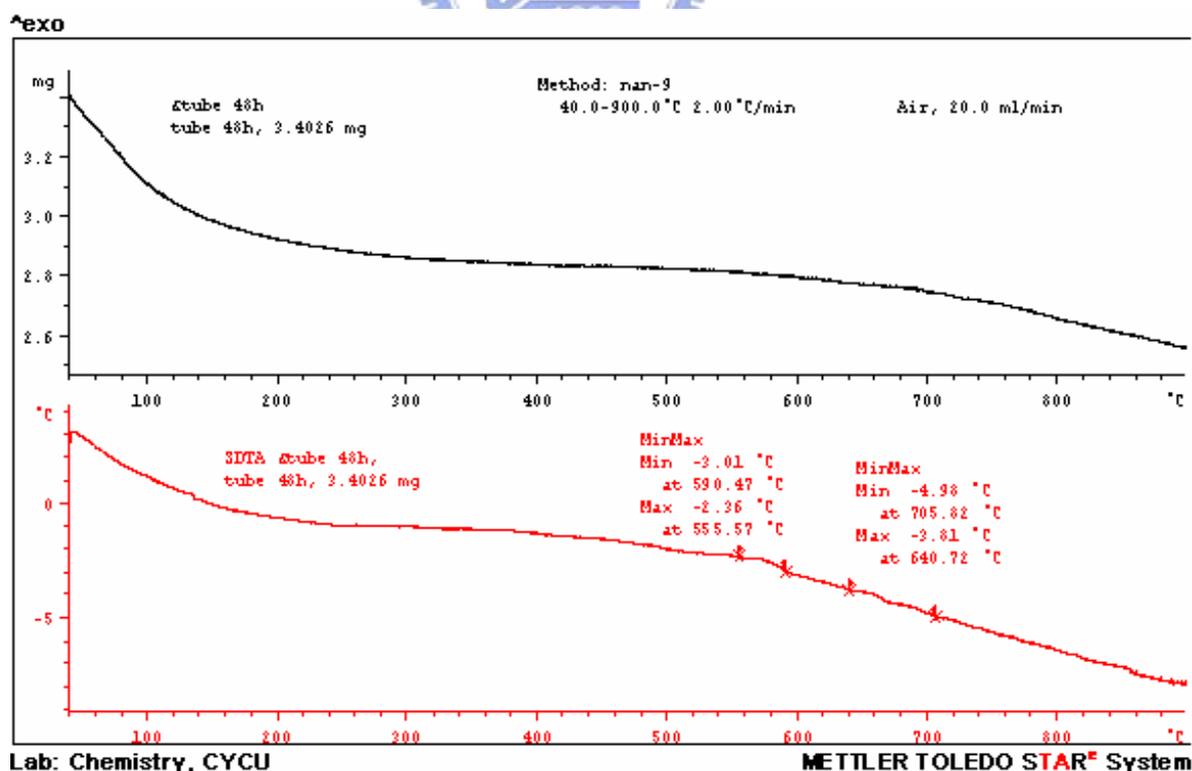


圖 4-4-1B 二氧化鈦奈米管之熱差分析圖

## 4-5 紫外－可見光吸收光譜 ( UV-Visible Absorption Spectrum )

塊材的二氧化鈦 anatase 相之吸收邊為 393nm，當二氧化鈦 anatase 的粒徑減少到 30nm 時，吸收邊則為 385nm[58]，這是因為量子侷限效應所造成的，當半導體粒子大小與其波爾激子半徑將近時，隨著粒子的半徑的縮小，半導體粒子的能帶會變大，吸收光譜與螢光光譜呈現藍位移[59]。

圖 4-5-1B 為反應 72 小時的二氧化鈦奈米管之吸收光譜圖，由 onset 來看二氧化鈦奈米棒的吸收約在 339nm 比塊材的吸收還要短波長，這是因為量子侷限效應所造成的[59]。

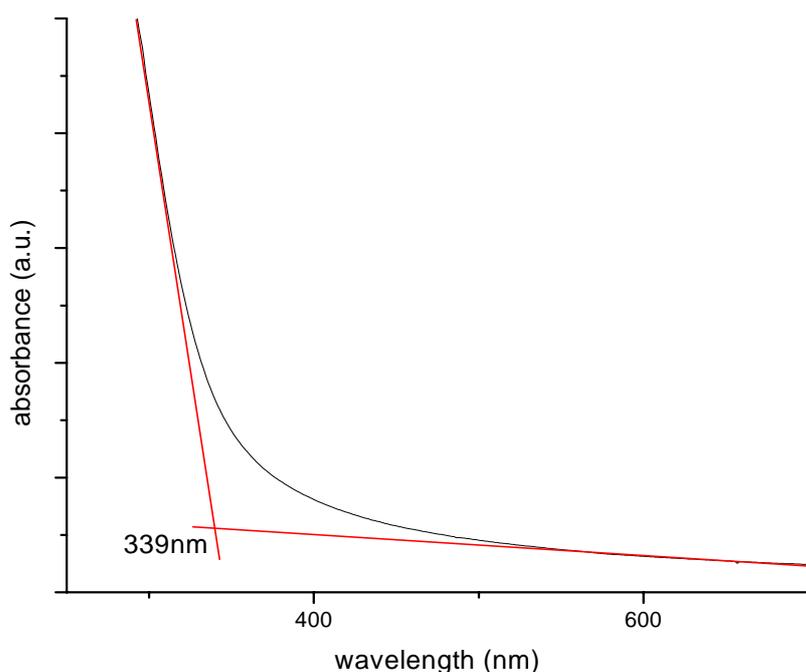


圖 4-5-1B 反應 72 小時的二氧化鈦奈米管之吸收光譜圖

#### 4-6 比表面積 (Brunauer-Emmett-Teller BET)

由表 4-6-1 可知道，反應 72 小時的二氧化鈦奈米管具有最高的比表面積，高比表面積的二氧化鈦奈米管在太陽能電池應用具有極大的潛力[38]。

樣品	內徑	外徑	比表面積
48 小時	8nm	18nm	263.8 (m <sup>2</sup> /g)
72 小時	13nm	30nm	284.7 (m <sup>2</sup> /g)

表 4-6-1 反應 48 與 72 小時的二氧化鈦奈米管管徑與比表面積



## 4-7 掃描式電子顯微鏡 (Scanning electronic microscope SEM)

掃描式電子顯微鏡 (SEM) 的二次電子影像 (SEI) 訊號來自材料的表面，所以材料表面形貌對於二次電子影像有重大的影響，因此我們可利用掃描式電子顯微鏡 (SEM) 來觀察材料的表面形貌。

### 4-7-1 不同反應時間

圖 4-7-1B、4-6-2B 為反應 24 小時的二氧化鈦奈米管之 SEM 照片。

圖 4-7-1B 看起來很像是花瓣，表示二氧化鈦的晶格正在扭曲重組，

圖 4-7-2B 為 70K 的倍率，可看出來快要形成二氧化鈦奈米管，對應到 X 光繞射圖譜與拉曼散射圖就馬上可以了解二氧化鈦奈米管是以

捲曲法所生成的。

圖 4-7-3B、4-7-4B 為反應 48 小時的二氧化鈦奈米管之 SEM 照片。

圖 4-7-3B 為 18K 倍照片可以看到已經有完整的二氧化鈦奈米管生成，也有看到不少未反應完的二氧化鈦粒子，對應到 X 光繞射圖譜

與拉曼散射圖可以發現已經有二氧化鈦奈米管的生成，圖 4-7-4B 為

35K 倍照片，可明顯看到有很多的細長的二氧化鈦奈米管集結成一束的二氧化鈦奈米管。圖 4-7-5B、4-7-6B 為反應 60 小時的二氧化鈦奈

米管之 SEM 照片。大部分都是二氧化鈦奈米管，只剩下一點二氧化

鈦粒子，生成的二氧化鈦奈米管與反應 48 小時的二氧化鈦奈米管外觀差不多，都是細長的二氧化鈦奈米管集結成一束的二氧化鈦奈米管。

圖 4-7-7B、4-7-8B 為反應 72 小時的二氧化鈦奈米管之 SEM 照片。

幾乎只有二氧化鈦奈米管，對應 X 光繞射圖譜與拉曼散射圖可以了解反應已經完成。反應 72 小時的二氧化鈦奈米管與反應 48、60 小時一樣，都是細長的二氧化鈦奈米管集結成一束的二氧化鈦奈米管，實際的管徑需要以 TEM 去觀察才能了解。

#### 4-7-2 不同的退火溫度

圖 4-7-9B、4-7-10B、4-7-11B 為反應 72 小時的二氧化鈦奈米管在 500、600、700 度下退火一個小時之 SEM 照片。在 500 度退火完後，外觀看來的變得比較直，對照到 X 光繞射圖譜與拉曼散射圖可瞭解道是晶格的排列變整齊。600 度的照片看起來有部份管徑變大，到了 700 度後很多管徑都已經大於 40nm。



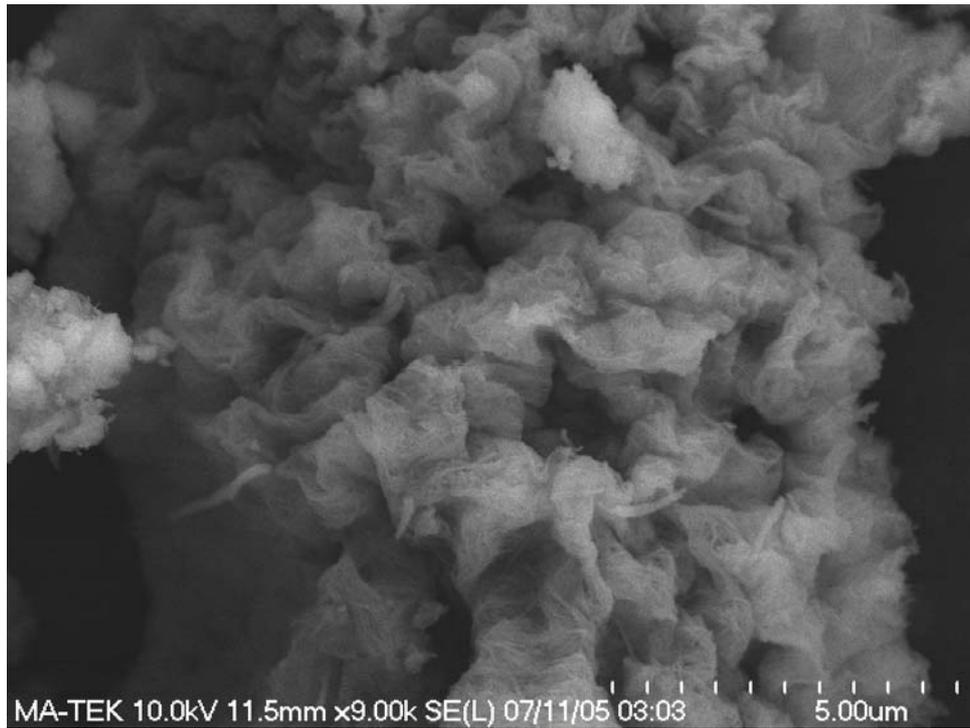


圖 4-7-1B 反應 24 小時的二氧化鈦奈米管之 SEM 照片 (9K)



圖 4-7-2B 反應 24 小時的二氧化鈦奈米管之 SEM 照片 (70K)

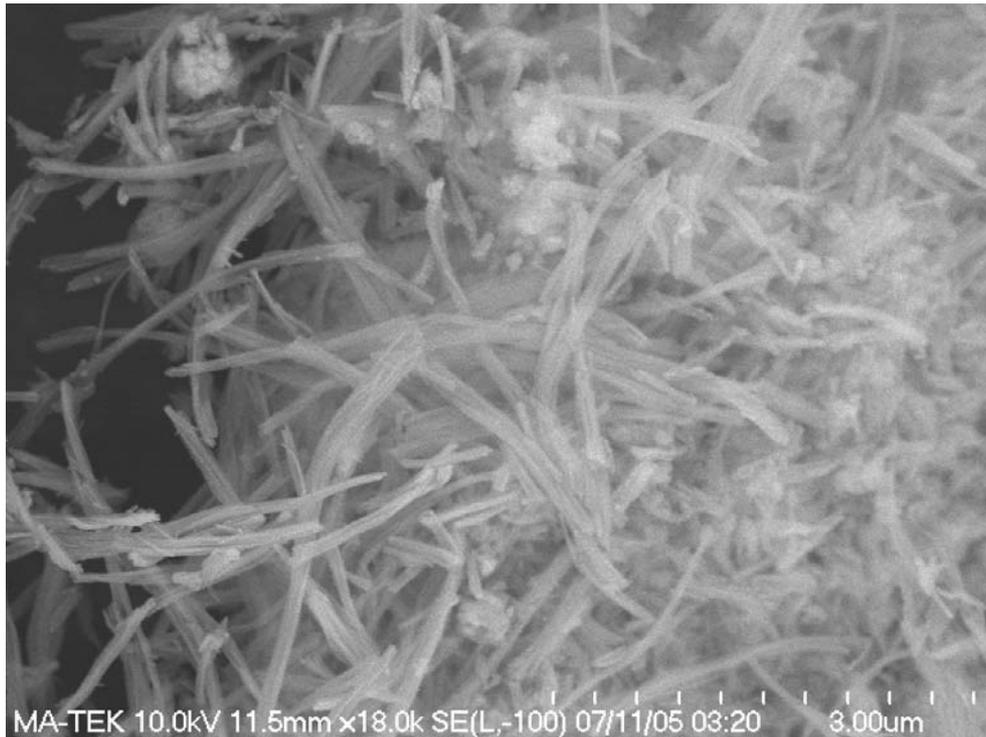


圖 4-7-3B 反應 48 小時的二氧化鈦奈米管之 SEM 照片 (18K)

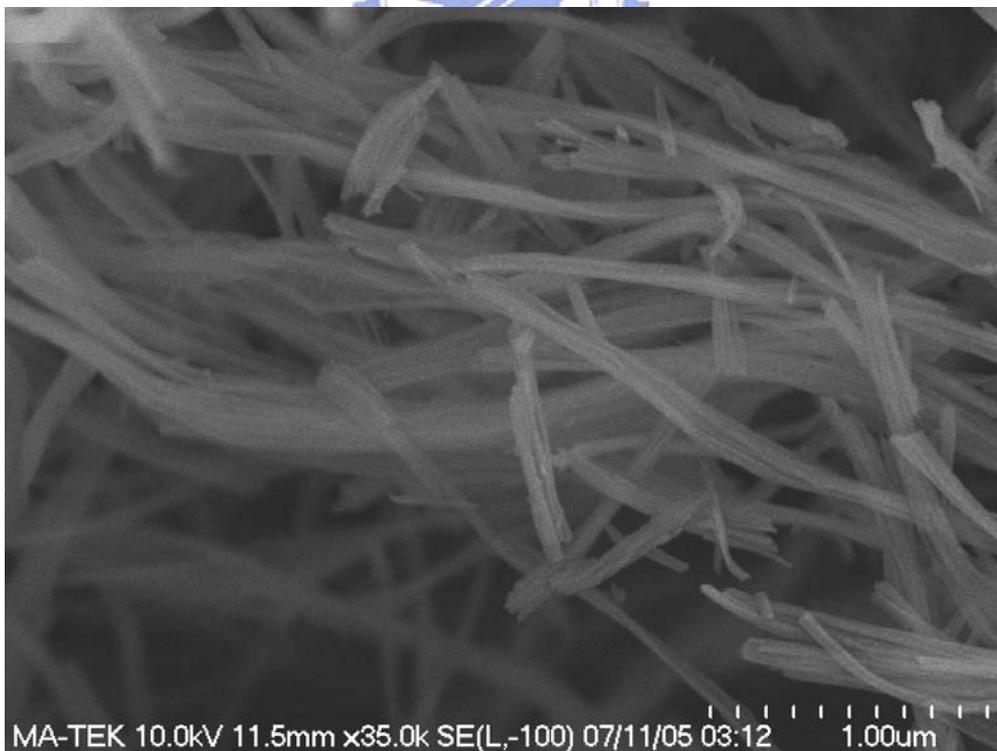


圖 4-7-4B 反應 48 小時的二氧化鈦奈米管之 SEM 照片 (35K)

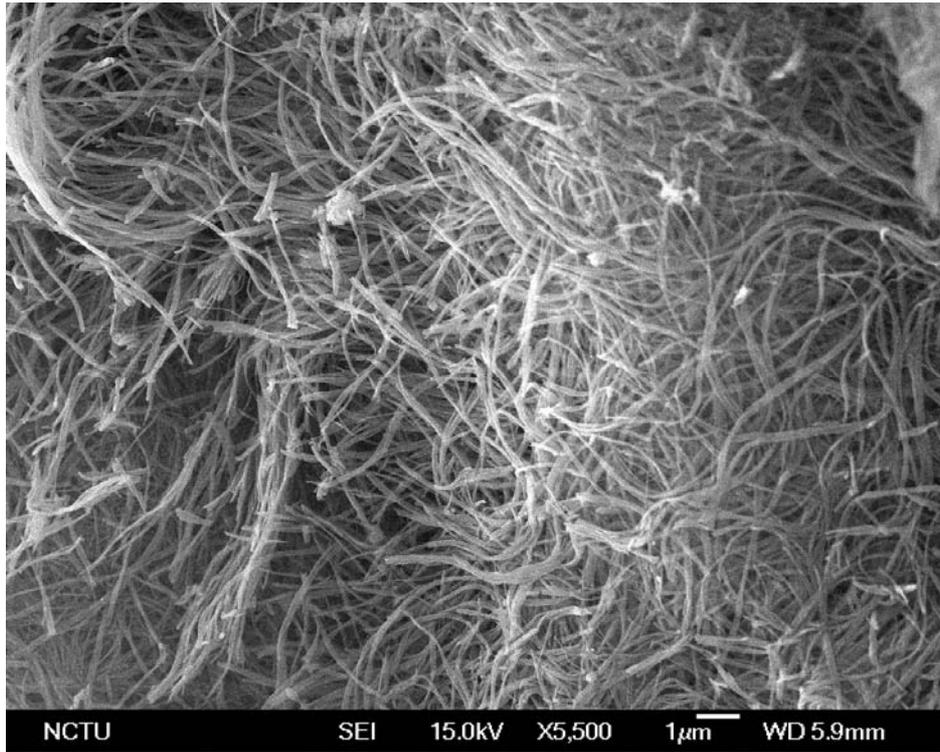


圖 4-7-5B 反應 60 小時的二氧化鈦奈米管之 SEM 照片 (5.5K)

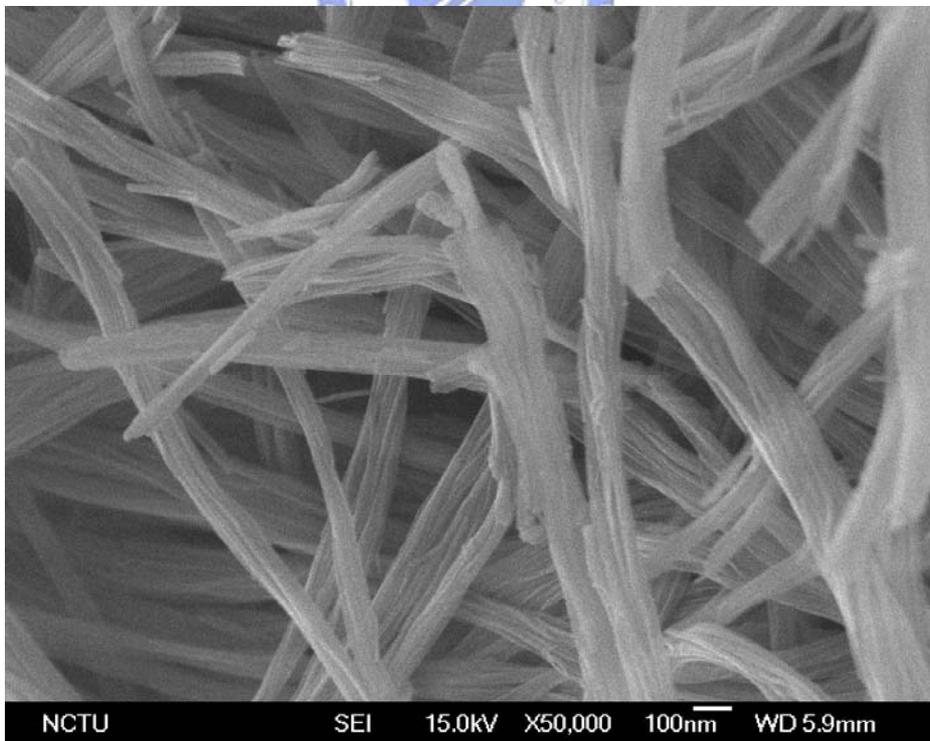


圖 4-7-6B 反應 60 小時的二氧化鈦奈米管之 SEM 照片 (50K)

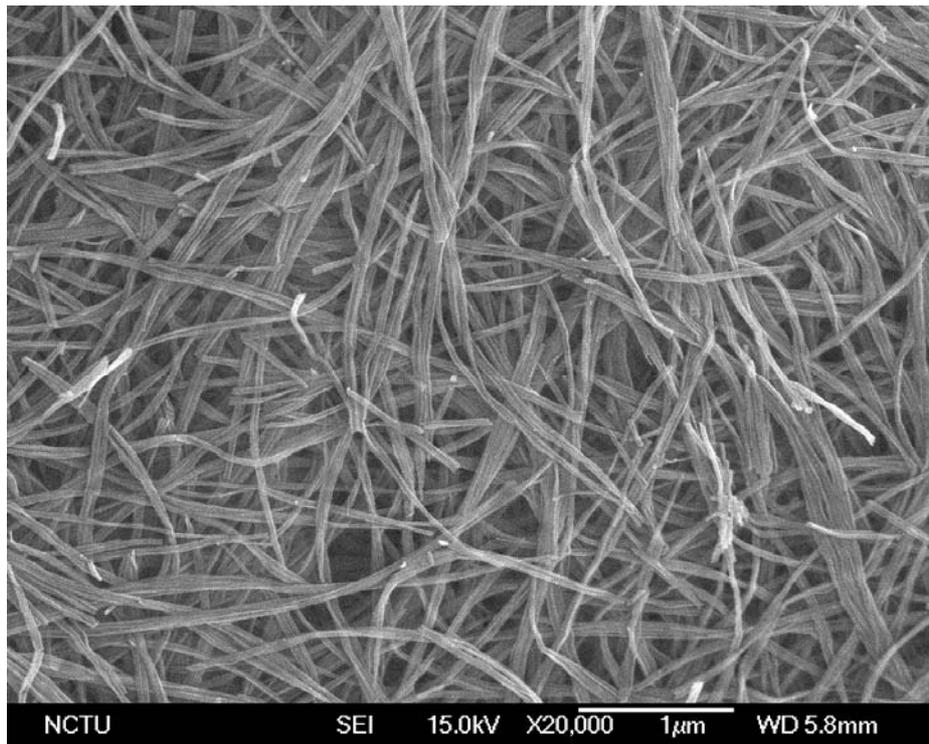


圖 4-7-7B 反應 72 小時的二氧化鈦奈米管之 SEM 照片 (20K)

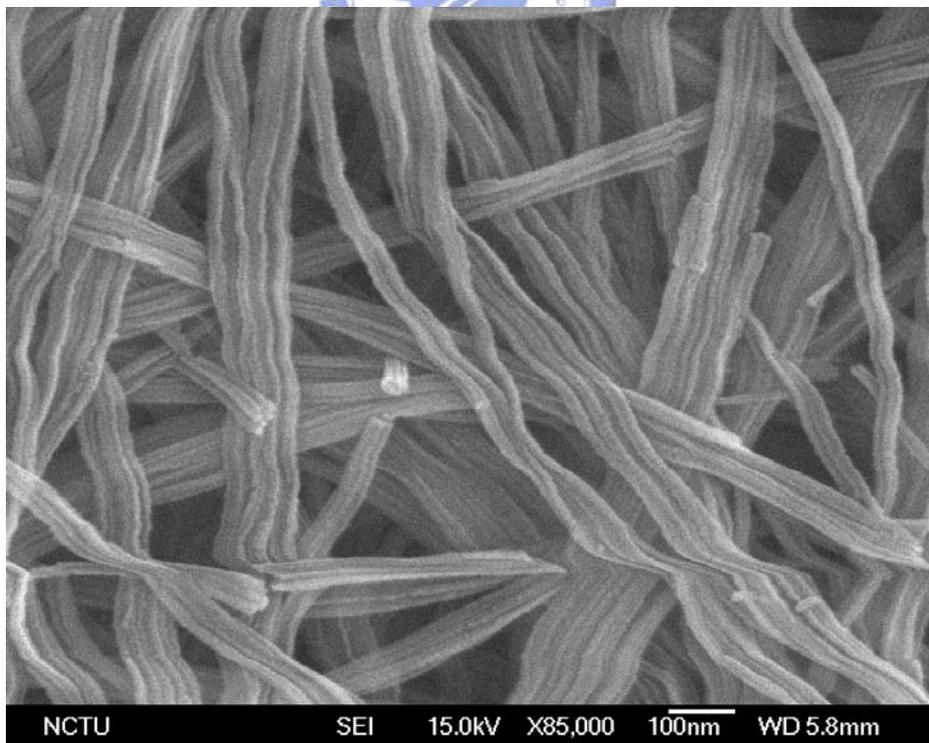


圖 4-7-8B 反應 72 小時的二氧化鈦奈米管之 SEM 照片 (85K)

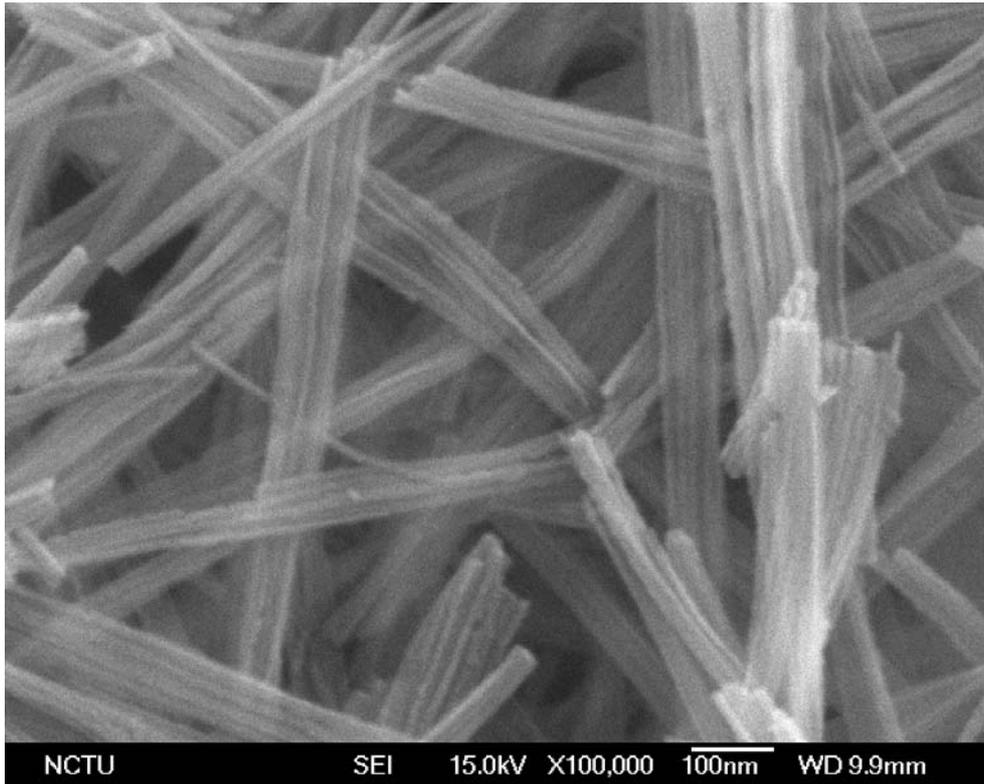


圖 4-7-9B 反應 72 小時的二氧化鈦奈米管在 500 度退火 1 小時之 SEM 照片 (100K)



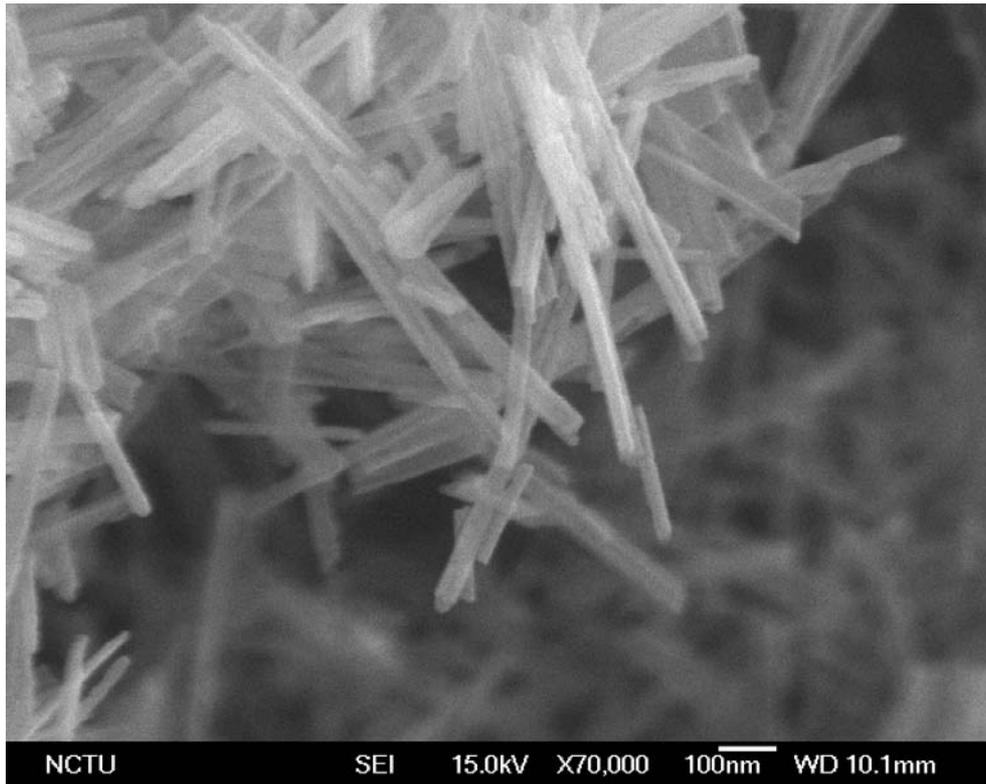


圖 4-7-10B 反應 72 小時的二氧化鈦奈米管在 600 度退火 1 小時之 SEM 照片 (70K)



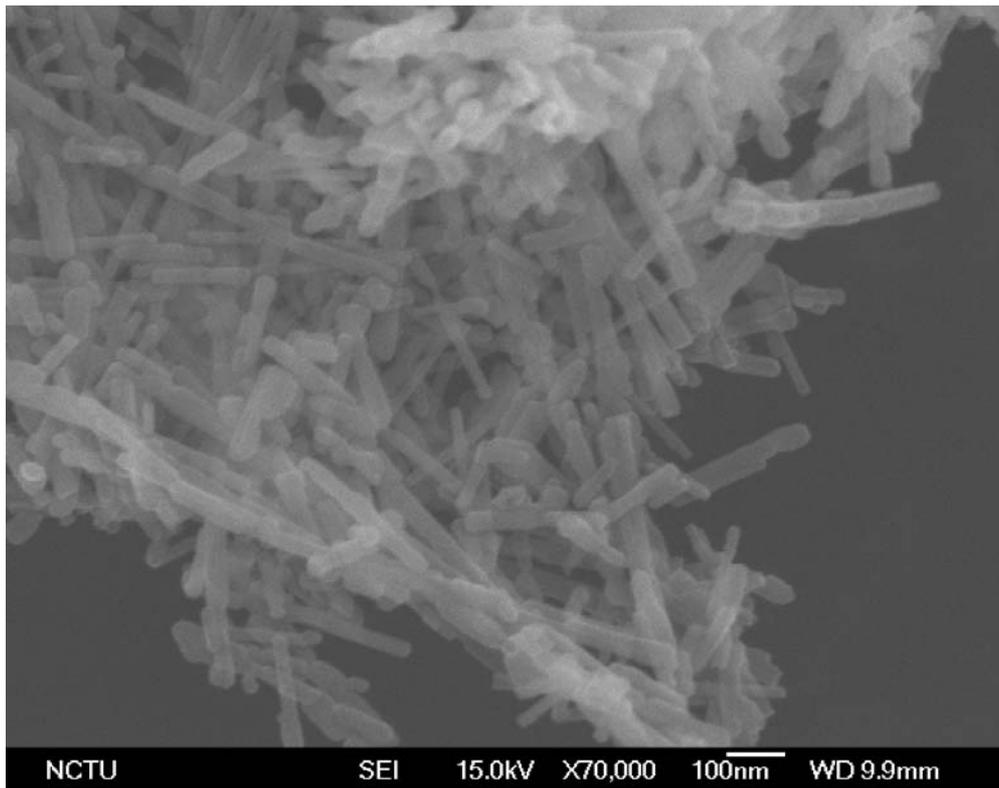


圖 4-7-11B 反應 72 小時的二氧化鈦奈米管在 700 度退火 1 小時之 SEM 照片 (70K)



## 4-8 穿透式電子顯微鏡 (Transmission Electron Microscope TEM)

圖 4-8-1B、4-8-2B 為反應 48 小時的二氧化鈦奈米棒之 TEM 照片。管徑的大小很均勻，外管徑約為 18.2nm，內管徑約為 8nm。圖 4-8-3B、4-8-4B 為反應 72 小時的二氧化鈦奈米棒之 TEM 照片。管徑大小也是很均勻，外管徑約為 30nm，內管徑約為 13nm。反應 72 小時的二氧化鈦奈米棒，反應比較完全所以管徑比較長。

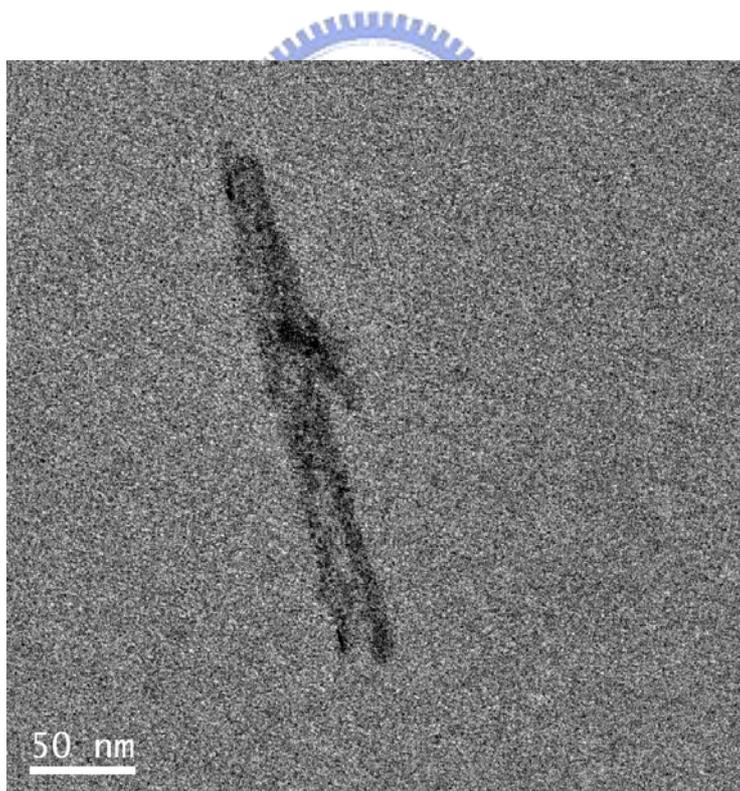


圖 4-8-1B 反應 48 小時的二氧化鈦奈米棒之 TEM 照片

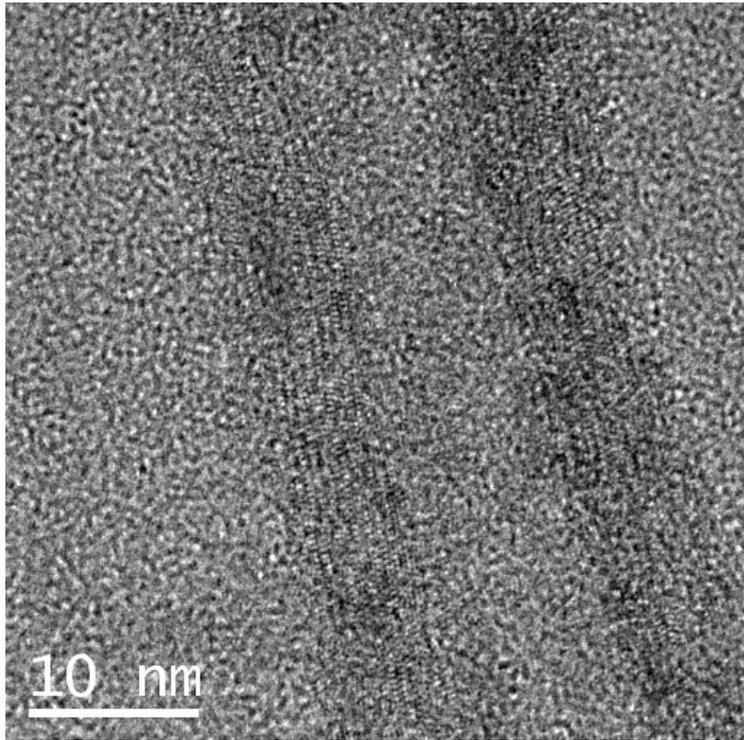


圖 4-8-1B 反應 48 小時的二氧化鈦奈米棒之 HRTEM 照片

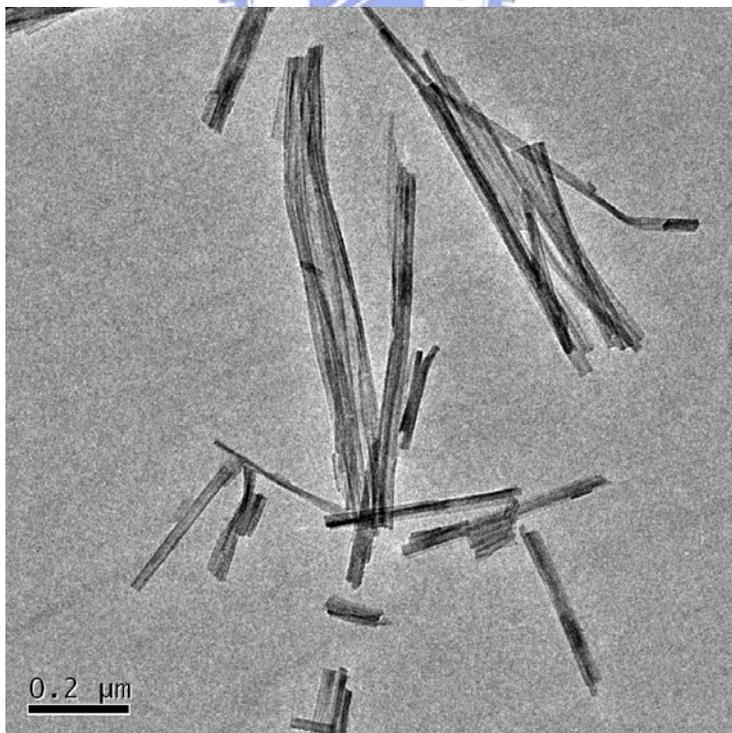


圖 4-8-3B 反應 72 小時的二氧化鈦奈米棒之 TEM 照片

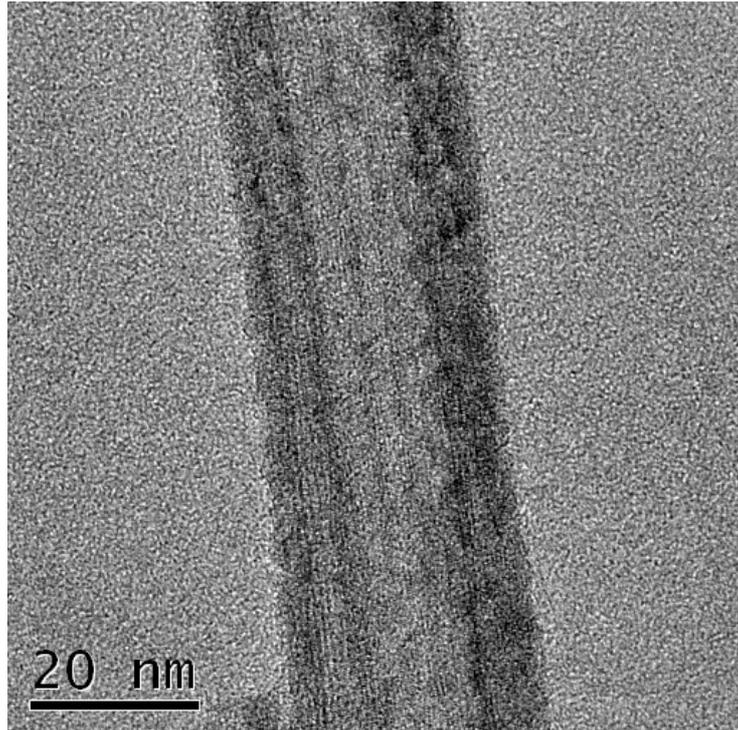


圖 4-8-4B 反應 72 小時的二氧化鈦奈米棒之 HRTEM 照片



## 第五章 結論

我們以微乳化法來合成二氧化鈦奈米棒。利用界面活性劑來控制其成長方向，在低溫下合成出來高結晶性，低燒結溫度的二氧化鈦奈米棒。由 X 光繞射圖與吸收光譜圖得知，成高結晶的二氧化鈦奈米棒之反應時間需八個小時合，所得到的晶體為 Anatase 相，長度約 20nm 直徑約 3nm，起始吸收 (onset) 波長為 338nm。由於二氧化鈦奈米棒屬於奈米級，所以相變化溫度較低在 700 到 800 度之間，相變化由 Anatase 相轉變為 Rutile 相。二氧化鈦奈米棒上的界面活性劑有雙鍵，可以進一步與有機分子進行反應合成出有機無機奈米複合材料，而有更多的應用。

我們以水熱法來合成二氧化鈦奈米管。利用水分子插層進入  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  之層狀結構，破壞了庫倫作用力的平衡而使層狀結構捲曲成管狀，而形成高比表面積的二氧化鈦奈米管。由 X 光繞射圖與拉曼散射圖得之，合成高比表面積的二氧化鈦奈米管之反應時間需 72 小時，所得到的晶體為 Anatase 相，管長為數微米外徑約 30nm 內徑約 13nm，起始吸收 (onset) 波長約為 339nm。高比表面積的二氧化鈦奈米管應用於太陽能電池具有極大的潛力。

## 第六章 參考文獻

- [1] 高濂，鄭珊，張青紅 奈米光觸媒 五南出版社 2004
- [2] 魏碧玉，賴明雄 工業材料 153 期 1999
- [3] Anpo M, Shima T, Kodam S, et al. *J. Phys. Chem.* **1987**, 91, 4305
- [4] J. H. Adair, T. L, T. Kido, K. Havey, J. Moon, J. Mecholsky, A. Morrone, D. R. Talham, M. H. Ludwig, L. Wang *Materials Science and Engineering* **1998**, R23, 139
- [5] Hayashi S, Kon R, Ichiyama Y, et al. *Phys. Rev. Lett.* **1988**, 60, 1085
- [6] Rossetti R, Hull R, Gibson J. M., et al. *J. Chem. Phys.* **1985**, 82, 552
- [7] 張青紅，高濂，郭景坤 無機材料學報 **2000**, 15, 929
- [8] Pan, J. M. Maschhoff, B. L. Diebold, U. Maday, T. E. *J. Vac. Sci. Technol. A* **1992**, 10, 2470
- [9] Hugenschmidt, N. B., Gamble L., Campbell, C. T. *Surf. Sci.* **1994**, 302, 329
- [10] Lu. G. Linsebigler, A. Yates, J. T. Jr. *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 11733
- [11] A. S. Barnard, P. Zapol, and L. A. Curtiss *J. Chem. Theory Comput.* **2005**, 1, 107
- [12] 熊家林，貢長生，張克立 無機精細化學品的製備和應用 北京：化學工業出版社.
- [13] 申泮文，車雲霞 無機化學叢書 北京：科學出版社，**1998**.
- [14] 張家豪 清華大學化學工程學研究所碩士論文 **2004**

- [15] 洪邦彥 清華大學化學工程學研究所碩士論文 **2004**
- [16] Teruhisa Ohno, Miyako Akiyoshi, Tsutomu Umebayashi, Keisuke Asai, Takahiro Mitsui, Michio Matsumur *Applied catalysis A.* **2004**, 265,115
- [17] Y. Li., et al *J. Solid State Chemistry.* **2004**, 177, 1372
- [18] Asahi R., Morikawa T., Ohwaki T., Aoki K., Taga Y. *Science.* **2001**, 293, 269
- [19] Nakamura I., Negishi N., Kutsuna S., Ihara T., Sugihara S., Takeuchi K. *J. Mol. Catal.A-Chem.* **2000**, 161, 205
- [20] Oh-Jin Jung, Sam-Hyeok Kim, KyunHoom Heong, W. Li, and S. Ismat Saha Bull. *Korean. Chem. Soc.* **2003**, 24, 1
- [21] 李元堯、林有銘、郭建生、曾堯宣 工業材料雜誌 216 期 **2004**
- [22] Y. Li., S. H. Lim, T. White *Mater. Trans.* **2003**, 1328
- [23] Sasamoto T., Enomoto S., Shimoda Z., et al. *J. Ceram. Soc. Jpn.* **1993**, 101, 230
- [24] Chen H., Ma J., Zhao Z., et al. *Chem. Mater.* **1995**, 7, 663
- [25] Wang C-C. and Ying J.Y. *Chem Mater.* **1999**, 11, 3113
- [26] Nagase T., Ebina T., et al. *Chem. Lett.* **1999**, 911
- [27] Moulik S. P., Paul B. K. *Advances in Colloid and Interface Science*, **1998**, 78, 99
- [28] Ju. X., Huang P., Xu N., et al. *J. Membrane Sci.* **2002**, 202, 63
- [29] Akhtar M. K., Pratsinis S. E., et al. *J. Am. Ceram. Soc.* **1992**, 75, 3408
- [30] Zeng H. C., Liu S.M., Gan L. M., Liu L. H., Zhang W. D. *Chem.Mater.* **2002**, 14, 1391

- [31] S. Kobayashi, K. Hanabusa, N. Hamasaki, M. Kimura and H. Shirai  
*Chem. Mater.* **2000**, 12, 1523
- [32] Kasuga T., Hiramatsu M., Hoson A., Sekin T., Niihara K. *Adv. Mater.* **1999**, 11, 1307
- [33] Kasuga T., Hiramatsu M., Hoson A., Sekin T., Niihara K.  
*Langmuir* **1998**, 14, 3160
- [34] Wenzhong Wang, Oomman K. Varghese, Maggie Paulose, and  
Craig A. Grimesa. *J. Mater. Res.* **2004**, 19, 2
- [35] Lee J. K., Seo D. S., Kim H. *J. Cryst. Growth* **2001**, 229, 428
- [36] Xiaoming S., Yadong Li. *Chem. Eur. J.* **2003**, 9, 2229
- [37] 王志光 工業材料雜誌 201期 **2002**
- [38] 劉茂煌 工業材料雜誌 203期 **2003**
- [39] 陸漢威 清華大學材料科學工程學碩士論文 **2002**
- [40] 陳三元、黎嘉豪 工業材料雜誌 170期 **2001**
- [41] 張信務 清華大學工程與系統科學碩士論文 **2004**
- [42] Y. C. Sui, D. R. Acosta, J. A. Gonza'lez-Leo'n, A. Bermu' dez, J.  
Feuchtwanger, B. Z. Cui, J. O. Flores, and J. M. Saniger *J. Phys.*  
*Chem. B* **2001**, 105, 1523
- [43] Brinda B. Lakshmi, Peter K. Dorhout, and Charles R. Martin *Chem.*  
*Mater.* **1997**, 9, 857
- [44] Palanisamy Ramesh, Toshiya Okazaki, Risa Taniguchi, Junichi  
Kimura, Toshiki Sugai, Kenichi Sato, Yuji Ozeki, and Hisanori  
Shinohara *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 1141

- [45] P. Davide Cozzoli, Andreas Kornowski, and Horst Weller *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 14541
- [46] Antonio Tilocca and Annabella Selloni *Langmuir* **2004**, 20, 8379
- [47] Abdelkrim Chemseddine and Thomas Moritz *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1999, 235
- [48] Young-wook Jun, Maria F. Casula, Jae-Hwan Sim, Sang Youl Kim, Jinwoo Cheon, and A. Paul Alivisatos *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 15981
- [49] Y. Li, T. J. White, and S.H. Lim *Journal of Solid State Chemistry* **2004**, 177, 1372
- [50] W. Ma, Z. Lu, M. Zhang *Appl. Phys. A* **1998**, 66, 621
- [51] Y. H. Zhang, C. K. Chan, J. F. Porter and W. Guo *J. Mater. Res.* **1998**, 13, 2602
- [52] D. Bersani, P. P. Lottici and X. Z. Ding *Appl. Phys. Lett.* **1998**, **72**, 73.
- [53] C. A. Melendres, A. Narayanasamy, V. A. Maroni and R. W. Siegel *J. Mater. Res.* **1989**, 4, 1246.
- [54] J. C. Parker and R. W. Siegel *J. Mater. Res.* **1990**, 5, 1246.
- [55] Walter T. Pawlewicz, Gregory J. Exarhos, W. E. Conaway *Appl. Opt.* **1983**, 22, 1837
- [56] P. J. Thistlethwaite and M. S. Hook. *Langmuir* **2000**, 16, 4993
- [57] Masayuki Nara, Hajime Torii, and Mitsuo Tasumi *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 19812
- [58] Louis Brus *J. Phys. Chem.* **1986**, 90, 2555
- [59] Dmitry V. Bavykin, Valentin N. Parmon, Alexei A. Lapkina and Frank C. Walsh *J. Mater. Chem.* **2004**, 14, 3370

- [60] Mingdeng Weia, Yoshinari Konishia, Haoshen Zhoua, Hideki Sugiharaa, Hironori Arakawa *Solid State Communications* **2005**, 133, 493
- [61] Liu S. M.; Gan, L. M.; Liu L. H.; Zhang W. D.; Zeng H. C. *Chem. Mater.* **2002**, 14, 1391
- [62] Yun-Hong Zhang, Chak K. Chan, John F. Porter, and Wei Guo *J. Mater. Res.* **1998**, 13, 2602

