

## 二氧化鈦奈米顆粒與一維奈米材料之製備

研究生:鍾曜安

指導教授:裘性天 博士

國立交通大學應用化學所

### 摘 要

本研究共分兩部分，第一部分為製備  $\text{TiO}_2$  奈米顆粒，第二部分為製備  $\text{TiO}_2$  一維奈米材料。

第一部分，製備  $\text{TiO}_2$  奈米顆粒共分五種方式。方法一，以四氯化鈦 ( $\text{TiCl}_4$ ) 為前驅物，與裂解  $\text{NaH}$  所得之  $\text{Na}$  反應得到鈦金屬，再進一步以氧氣氧化，在  $673 - 1273 \text{ K}$  以上熱處理便可獲得具 rutile 相的  $\text{TiO}_2$  顆粒。方法二則是將上述的鈦金屬直接浸泡於去離子水，可獲得無晶相的  $\text{TiO}_2$  奈米顆粒。方法三，以氧氣為載流氣體將  $\text{TiCl}_4$  帶往反應器與裂解  $\text{NaH}$  所得之  $\text{Na}$  反應可得到奈米級的片狀的 anatase  $\text{TiO}_2$ 。方法四為將由  $\text{NaH}$  裂解而來的  $\text{Na}$  以氧氣氧化，再進一步與  $\text{TiCl}_4$  反應可得 anatase 與 rutile 相共存的  $\text{TiO}_2$  奈米顆粒。方法五則是直接將  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  與  $\text{TiCl}_4$  反應，也可得到 anatase 與 rutile 相共存的  $\text{TiO}_2$  奈米顆粒。

第二部分， $\text{TiO}_2$  一維奈米材料則是利用第一部份中的方法一及

方法二配合陽極處理氧化鋁 (AAO) 來製備。方法一，將 NaH 鋪於 AAO 上，經裂解後與  $\text{TiCl}_4$  反應，得到  $\text{Ti@AAO}$  再進一步以氧氣氧化，並以 723 – 1273 K 的溫度做熱處理，經浸泡於 6 M NaOH 去除模板，可得到直徑 200 – 300 nm，長約 60  $\mu\text{m}$  具奈米級的片狀或顆粒所組成的 anatase  $\text{TiO}_2$  一維奈米材料。方法二則是將上述的  $\text{Ti@AAO}$  直接浸泡於去離子水，並以 6 M NaOH 去除模板，可得到直徑 200 – 300 nm 具奈米級的顆粒所組成的 anatase  $\text{TiO}_2$  一維奈米材料。



# Preparation of Titania Nanoparticles and One Dimensional Nanostructures

Student: Yao-An Chung

Advisor: Dr. Hsin-Tien Chiu

Institute of Applied Chemistry  
National Chiao Tung University

## ABSTRACT

This work has two parts – the preparation of titania nanoparticles and 1D nanostructures.

There are five ways to synthesize titania nanoparticles. In the first pathway, the  $\text{TiCl}_4$  was reacted with Na which was from the pyrolysis of NaH to produce air-sensitive Ti nanoparticles. The raw product was further oxidized by  $\text{O}_2$  and annealed at 673 – 1273 K to form rutile  $\text{TiO}_2$  nanoparticles. In the second pathway, the Ti mentioned above was directly dipped into D.I. water to produce amorphous  $\text{TiO}_2$  nanoparticles. In the third pathway, the  $\text{O}_2$  carried  $\text{TiCl}_4$  to react with Na decomposed from NaH to produce anatase  $\text{TiO}_2$  nanosheets. In the fourth reaction pathway,  $\text{TiCl}_4$  was reacted with  $\text{Na}_2\text{O}$ , oxidized from Na, to produce mixtures of anatase and rutile  $\text{TiO}_2$  nanoparticles. In the fifth reaction pathway,  $\text{TiCl}_4$  was reacted with  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  to produce a mixture of anatase and rutile  $\text{TiO}_2$  nanoparticles.

In the preparation of titania 1D nanostructures, the first and the second reaction pathways mentioned above coupled with the Na@AAO template synthesis were employed. The Na@AAO was prepared by pyrolyzing NaH on AAO. The as prepared Na@AAO was reacted with the vapor of  $\text{TiCl}_4$  to form Ti@AAO. In the first pathway, the as prepared Ti@AAO was further oxidized by  $\text{O}_2$  followed by annealing at 723 – 1273 K. After the AAO template was removed in an 6 M NaOH solution, nanosheets or nanoparticles constructed anatase  $\text{TiO}_2$  1D nanostructures (diameter = 200 - 400 nm, length = 60  $\mu\text{m}$ ) were obtained. In the second reaction pathway, the as prepared Ti@AAO was directly rinsed by D.I. water followed by dipping into 6 M NaOH to remove the template. The polycrystals of anatase  $\text{TiO}_2$  1D nanostructures with 200 - 400 nm in diameter and 60  $\mu\text{m}$  in length were obtained.

## 致 謝

轉眼間，兩年的碩士生活就要過了，不算短，因為一餐跟二餐的口味已快要麻痺舌尖的感覺，也不算長，因為我還來不及從科學中探索人生的道理。我覺得自己很幸運能接觸這個領域，也許很多人認為做奈米只是在趕流行，不過我確實在這裡找到樂趣。

首先要感謝我的指導教授裘性天老師及李紫原老師，您們不但給了我最好的指導，同時也啟發了我，讓我從另一個角度去思考事情，對我幫助很大。在這裡還要特別感謝口試委員李積琛老師，您辛苦的逐頁審我的論文，讓我很感動，也讓我的論文更加完整。將來希望能有機會再繼續接受您們的指導。

感謝張裕煦學長，多虧了您幫我審論文以及有關實驗的建議，今天這本論文才能順利完成，對我來說，您可說是實驗室的第二位指導教授，對您的感激絕非筆墨可形容，謝謝您，祝您早日達成理想。閻明宇學長在畢業前為我們實驗室貢獻心力，畢業後在工研院仍然常常回來探望我們，指點迷津，真可謂惠我良多，希望您功成名就。王隆昇學長代替忙於行政的老師管理實驗室，並且無條件的為大家照 SEM 及 TEM，可說是熱心的好學長，希望您一切順利，開工廠賺大錢。彭治偉學長獨自在遙遠的法國為大家測 Raman，不忘跟我們視

訊 meeting，更熱心的解決我們的疑難雜症，讓我萬分感激，希望您也順利。

感謝宜萱學姊，您費力為我們測 ESCA，雖然現在已經交接，但是您仍然在其他方面給我很多的指導，感謝您。焙蓀學姊，您對統一獅及實驗室的熱情令我敬佩，平時也很照顧學弟妹，是大家心目中的好學姊，謝謝您。

這邊還要感謝一起努力的同學，志豪，嘉興，子厚及小昭，多虧你們，實驗室變得有條不紊，變得熱鬧許多，研究生生活變得很有趣，希望大家都有美好的將來。亭凱，進興，高翔及煌凱，諸位學弟，感謝大家平時的幫忙，希望你們成為未來學弟妹優良的典範，也祝你們一切順利。



鈺芬，正得，奕仁及閔橋等，清大的夥伴們，我終於有機會能跟大家一起同甘共苦，體會那艱苦的資格考之旅，希望將來我們都能全員過關，拿個夢寐以求的博士學位。

勝輝，雖然常常被你喀蒜頭，不過你的冷笑話總算還是多少能調劑一下身心，再幾個月就要來新竹打拼，到時候又要麻煩你娛樂娛樂我了，哈哈。名威與嘉儀賢伉儷，你們都要到美國去了，雖然是預期之中，不過沒想到時間這麼快，希望三年之約到來之時，也能聽到你們的喜訊。一向都走運的召聖，雖然先前遭遇一點波折，不過總算也

有柳暗花明的跡象了，祝你一切成功，順順利利。方榮，從高中一直認識你到現在，算一算竟然已經有九年了，跟你在一起也非常搞笑，你也非常夠朋友，相信我們這段友誼可以一直持續下去，也祝你一切順利。

最後我要感謝我的父母，我想世上再也沒有比你們更好的父母了。遠在對岸的父親，雖然每天都要忙著工作，還是不忘打電話回台灣關心我們，每次總是偷偷夾帶一些對岸好吃的東西回來，讓我覺得很有趣也感覺很甜蜜。獨自留在桃園的母親辛苦了，您最愛的三個男人都遠在外地，而您還要照顧生病的爺爺，希望我每次回去都能幫上一點忙，減輕您的負擔。

沒有各位，就沒有今日的我，在此獻上最誠摯的謝意及最衷心的祝福。

# 目 錄

中文提要	.....	i
英文提要	.....	iii
誌謝	.....	iv
目錄	.....	vii
表目錄	.....	viii
圖目錄	.....	ix
一、	緒論.....	1
二、	實驗.....	4
2.1	試劑.....	4
2.2	分析儀器.....	5
2.3	鈦金屬之製備:以裂解 NaH 所得的 Na 與 TiCl <sub>4</sub> 的反應.....	6
2.4	二氧化鈦顆粒之製備:以五種反應途徑製備.....	7
2.5	二氧化鈦一維奈米材料之製備:以 Na 的活性模板製備.....	8
三、	結果與討論.....	9
3.1	以裂解 NaH 所得的 Na 與 TiCl <sub>4</sub> 反應製備 Ti 的研究.....	9
3.2	所製備二氧化鈦顆粒之研究.....	10
3.2.1	反應途徑 1:裂解 NaH 所得 Na 與 TiCl <sub>4</sub> 反應,再通以氧氣所得之產物的研究.....	10
3.2.2	反應途徑 2:裂解 NaH 所得 Na 與 TiCl <sub>4</sub> 反應所得產物,直接浸泡於去離子水所得之產物的研究.....	12
3.2.3	反應途徑 3:將裂解 NaH 所得之 Na,與 TiCl <sub>4</sub> /O <sub>2</sub> 反應所得產物之研究.....	13
3.2.4	反應途徑 4:將裂解 NaH 所得之 Na 通以氧氣所得產物,與 TiCl <sub>4</sub> 反應所得產物之研究.....	14
3.2.5	反應途徑 5:Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 與 TiCl <sub>4</sub> 反應所得產物之研究.....	15
3.3	所製備 TiO <sub>2</sub> 一維奈米材料之研究.....	16
3.3.1	利用反應途徑 1 以 AAO 製備 TiO <sub>2</sub> 一維奈米材料之研究	16
3.3.1.1	樣品之 SEM 與 EDX 的研究.....	16
3.3.1.2	樣品之 TEM 與電子繞射的研究.....	18
3.3.1.3	樣品之 XRD 的研究.....	19
3.3.1.4	樣品之 Micro-Raman 的研究.....	20
3.3.2	利用反應途徑 2 以 AAO 製備 TiO <sub>2</sub> 一維奈米材料之研究	21
四、	結論.....	23
參考文獻	.....	24

## 表 目 錄

表一	本研究相關的反應於 600 K 的自由能( $\Delta G$ ) .....	27
表二	TiCl <sub>4</sub> 與 Na 反應後，以 1323 K 的溫度及不同壓力下處理 所得之樣品 A1 至 A3 .....	28
表三	二氧化鈦顆粒之製備條件 (樣品編號 B1 至 F) .....	29
表四	二氧化鈦一維奈米材料之退火溫度及鹼處理時間 (樣品 編號 G1 至 K2) .....	30
表五	樣品 B1 至 J2 的 Micro-Raman 光譜中，所鑑定的振動模 式及推測 Ti 的氧化態 .....	31





## 圖目錄

圖一	TiCl <sub>4</sub> 與Na在623 K反應，經常壓熱處理到1323 K所得 到粉末A1的SEM影像與EDX.....	32
圖二	TiCl <sub>4</sub> 與Na在623 K反應，於1 X 10 <sup>-3</sup> torr的壓力熱處理 到1323 K所得粉末A2的SEM影像與EDX.....	33
圖三	TiCl <sub>4</sub> 與Na在623 K反應，於7 X 10 <sup>-2</sup> torr的壓力熱處理 到1323 K所得粉末A3的SEM影像與EDX.....	34
圖四	TiCl <sub>4</sub> 與Na在623 K反應，經常壓熱處理到1323 K所得 到粉末A1的XRD.....	35
圖五	TiCl <sub>4</sub> 與Na在623 K反應，於1 X 10 <sup>-3</sup> torr的壓力熱處理 到1323 K所得粉末A2的XRD.....	36
圖六	TiCl <sub>4</sub> 與Na在623 K反應，於7 X 10 <sup>-2</sup> torr的壓力熱處理 到1323 K所得粉末A3的XRD.....	37
圖七	反應途徑1，TiCl <sub>4</sub> 與Na在623 K反應，在673 K通入氧 氣10 sccm且在1073 K熱處理的樣品B1的SEM影像及 EDX.....	38
圖八	反應途徑1，TiCl <sub>4</sub> 與Na在623 K反應，於(a)473 K通 入氧氣的樣品B2及(b)573 K通入氧氣的樣品B3的 SEM影像與EDX.....	39
圖九	反應途徑1，TiCl <sub>4</sub> 與Na在623 K反應，在473、573和 673 K通入氧氣且分別在473、573和673 K以上熱處理 (a)未經去離子水清洗及(b)經去離子水清洗的樣品的 XRD.....	40
圖十	反應途徑1，TiCl <sub>4</sub> 與Na在623 K反應，在673 K通入氧 氣，以不同熱處理溫度對rutile結晶顆粒大小所作的分佈 圖.....	41
圖十一	反應途徑1，TiCl <sub>4</sub> 與Na在623 K反應，在473、573和 673 K通入氧氣且分別在473、573和673 K以上熱處理， 經去離子水清洗的樣品的Micro-Raman光譜圖.....	42
圖十二	反應途徑1，TiCl <sub>4</sub> 與Na在623 K反應，在673 K通入氧 氣且在1073 K熱處理的樣品B1的TEM影像及電子繞 射圖.....	43
圖十三	反應途徑1，TiCl <sub>4</sub> 與Na在623 K反應，在673 K通入氧 氣且在1073 K熱處理的樣品B1的HRTEM影像.....	44

圖十四	反應途徑 2, $\text{TiCl}_4$ 與 Na 在 623 K 反應, 直接浸泡於室溫的去離子水後, 過濾烘乾所得到的樣品 C 的 SEM 影像及 EDX。.....	45
圖十五	反應途徑 2, $\text{TiCl}_4$ 與 Na 在 623 K 反應, 直接浸泡於室溫的去離子水後, 過濾烘乾所得到的樣品 C 的 XRD。.....	46
圖十六	反應途徑 2, $\text{TiCl}_4$ 與 Na 在 623 K 反應, 直接浸泡於室溫的去離子水後, 過濾烘乾所得到的樣品 C 的 Micro-Raman 光譜。.....	47
圖十七	反應途徑 3, 10 sccm 的 $\text{O}_2$ 將 $\text{TiCl}_4$ 帶往與 Na 反應, 分別在 (a)523 K 所製備的樣品 D1 (b)623 K 所製備的樣品 D2 及(c) 773 K 所製備的樣品 D3 的 SEM 影像及 EDX。.....	48
圖十八	反應途徑 3, 10 sccm 的 $\text{O}_2$ 將 $\text{TiCl}_4$ 帶往與 Na 反應, 分別在 523、623 及 773 K 所製備的樣品 D1、D2 及 D3 的 XRD。(a)未經去離子水清洗及 (b)經去離子水清洗。.....	49
圖十九	反應途徑 3, 10 sccm 的 $\text{O}_2$ 將 $\text{TiCl}_4$ 帶往與 Na 反應, 在 523 K 所製備的樣品 D1 的 TEM 影像及電子繞射圖。.....	50
圖二十	反應途徑 3, 10 sccm 的 $\text{O}_2$ 將 $\text{TiCl}_4$ 帶往與 Na 反應, 在 523 K 所製備的樣品 D1 的 HRTEM 影像。.....	51
圖二十一	反應途徑 3, 10 sccm 的 $\text{O}_2$ 將 $\text{TiCl}_4$ 帶往與 Na 反應, 在 523 K 所製備的樣品 D1 的 Micro-Raman 光譜。.....	52
圖二十二	反應途徑 3, 10 sccm 的 $\text{O}_2$ 將 $\text{TiCl}_4$ 帶往與 Na 反應, 在 623 K 所製備的樣品 D2 的 Micro-Raman 光譜。.....	53
圖二十三	反應途徑 3, 10 sccm 的 $\text{O}_2$ 將 $\text{TiCl}_4$ 帶往與 Na 反應, 在 773 K 所製備的樣品 D3 的 Micro-Raman 光譜。.....	54
圖二十四	反應途徑 4, 在 623 K 氫氣的氣氛下將 NaH 裂解一小時, 再通以氧氣得到的白色粉末, 最後與 $\text{TiCl}_4$ 於 623 K 反應所得樣品 E 的 SEM 影像及 EDX。.....	55
圖二十五	反應途徑 4, 在 623 K 氫氣的氣氛下將 NaH 裂解一小時, 再通以氧氣得到的白色粉末, 最後與 $\text{TiCl}_4$ 於 623 K 反應所得樣品 E 的 XRD。.....	56
圖二十六	反應途徑 4, 在 623 K 氫氣的氣氛下將 NaH 裂解一小時, 再通以氧氣得到的白色粉末, 最後與 $\text{TiCl}_4$ 於 623 K 反應所得樣品 E 的 Micro-Raman 光譜圖。.....	57
圖二十七	反應途徑 5, 在 723 K 氫氣的氣氛下熱處理碳酸鈉 1 小時, 再與 $\text{TiCl}_4$ 於 623 K 反應所得樣品 F 的 SEM 及 EDX。.....	58
圖二十八	反應途徑 5, 在 723 K 氫氣的氣氛下熱處理碳酸鈉 1 小時, 再與 $\text{TiCl}_4$ 於 623 K 反應所得樣品 F 經去離子水 (i) 清洗前及 (ii)清洗後的 XRD。.....	59

圖二十九	反應途徑 5，在 723 K 氫氣的氣氛下熱處理碳酸鈉 1 小時，再與 $\text{TiCl}_4$ 於 623 K 反應所得樣品 F 的 Micro-Raman 光譜圖。.....	60
圖三十	$\text{TiCl}_4$ 與 Na 在 AAO 中反應，以氧氣氧化，經 723 K 熱處理及 (a) 鹼處理 10 分鐘之樣品 G1 的 SEM 電子影像; (b) G1 較高倍率的 SEM 電子影像及 EDX 元素分析; (c) 鹼處理 60 分鐘之樣品 G2 的 SEM 電子影像及 EDX 元素分析。.....	61
圖三十一	$\text{TiCl}_4$ 與 Na 在 AAO 中反應，以氧氣氧化，經 823 K 熱處理及 (a) 鹼處理 60 分鐘之樣品 H1 的 SEM 電子影像及 EDX 元素分析; (b) 鹼處理 180 分鐘之樣品 H2 的 SEM 電子影像及 EDX 元素分析。.....	62
圖三十二	$\text{TiCl}_4$ 與 Na 在 AAO 中反應，以氧氣氧化，經 873 K 熱處理及 (a) 鹼處理 10 分鐘之樣品 I1 的 SEM 電子影像; (b) 鹼處理 60 分鐘之樣品 I2 的 SEM 電子影像及 EDX 元素分析。.....	63
圖三十三	$\text{TiCl}_4$ 與 Na 在 AAO 中反應，以氧氣氧化，經 923 K 熱處理及 (a) 鹼處理 180 分鐘之樣品 J1 及 (b) 鹼處理 360 分鐘之樣品 J2 的 SEM 電子影像及 EDX 元素分析。.....	64
圖三十四	$\text{TiCl}_4$ 與 Na 在 AAO 中反應，以氧氣氧化，經 1273 K 熱處理及 (a) 鹼處理 480 分鐘之樣品 K1 及 (b) 鹼處理 1440 分鐘之樣品 K2 的 SEM 電子影像及 EDX 元素分析。.....	65
圖三十五	$\text{TiCl}_4$ 與 Na 在 AAO 中反應，以氧氣氧化，經 723 K 熱處理及鹼處理 10 分鐘之樣品 G1 的 TEM 影像及電子繞射。.....	66
圖三十六	$\text{TiCl}_4$ 與 Na 在 AAO 中反應，以氧氣氧化，經 823 K 熱處理及鹼處理 60 分鐘之樣品 H1 的 TEM 影像及電子繞射。.....	67
圖三十七	$\text{TiCl}_4$ 與 Na 在 AAO 中反應，以氧氣氧化，經 873 K 熱處理及鹼處理 60 分鐘之樣品 I2 的 TEM 電子及電子繞射。.....	68
圖三十八	$\text{TiCl}_4$ 與 Na 在 AAO 中反應，以氧氣氧化，經 923 K 熱處理及鹼處理 180 分鐘之樣品 J1 的 TEM 影像及電子繞射。.....	69
圖三十九	$\text{TiCl}_4$ 與 Na 在 AAO 中反應，以氧氣氧化，經 923 K 熱處理及鹼處理 360 分鐘之樣品 J2 的 TEM 影像及電子繞射。.....	70
圖四十	$\text{TiCl}_4$ 與 Na 在 AAO 中反應，以氧氣氧化，經 723 K 熱處理及鹼處理 10 分鐘之樣品 G1 的 XRD。.....	71
圖四十一	$\text{TiCl}_4$ 與 Na 在 AAO 中反應，以氧氣氧化，經 873 K 熱處理及鹼處理 10 分鐘之樣品 I1 的 XRD。.....	72
圖四十二	$\text{TiCl}_4$ 與 Na 在 AAO 中反應，以氧氣氧化，經 873 K 熱處理及鹼處理 60 分鐘之樣品 I2 的 XRD。.....	73

圖四十三	TiCl <sub>4</sub> 與Na在AAO中反應，以氧氣氧化，經1273 K熱處理及鹼處理1440分鐘之樣品K2的XRD。.....	74
圖四十四	TiCl <sub>4</sub> 與Na在AAO中反應，以氧氣氧化，經723 K熱處理及鹼處理10分鐘之樣品G1的Micro-Raman。.....	75
圖四十五	TiCl <sub>4</sub> 與Na在AAO中反應，以氧氣氧化，經823 K熱處理及鹼處理60分鐘之樣品H1的Micro-Raman。.....	76
圖四十六	TiCl <sub>4</sub> 與Na在AAO中反應，以氧氣氧化，經873 K熱處理及鹼處理60分鐘之樣品I2的Micro-Raman。.....	77
圖四十七	TiCl <sub>4</sub> 與Na在AAO中反應，以氧氣氧化，經923 K熱處理及鹼處理180分鐘之樣品J1與經鹼處理360分鐘之樣品J2的Micro-Raman。.....	78
圖四十八	TiCl <sub>4</sub> 與Na在AAO中於623 K反應，反應後於室溫浸入去離子水，而後再鹼處理5分鐘之樣品L的(a)SEM影像及(b)圖(a)的較大倍率及EDX。.....	79
圖四十九	TiCl <sub>4</sub> 與Na在AAO中於623 K反應，反應後於室溫浸入去離子水，而後再鹼處理5分鐘之樣品L的XRD。.....	80
圖五十	TiCl <sub>4</sub> 與Na在AAO中於623 K反應，反應後於室溫浸入去離子水，而後再鹼處理5分鐘之樣品L的TEM影像及電子繞射圖。.....	81
圖五十一	製備TiO <sub>2</sub> 顆粒之實驗反應示意圖.....	82
圖五十二	製備二氧化鈦一維奈米材料之實驗反應示意圖.....	83