

# 第一章 緒論

奈米材料在催化反應、磁性錄寫、高效能陶瓷材料以及電子元件等科技上的應用非常廣泛。半導體奈米一維材料對元件的應用以及一些間接能隙材料 (indirect gap materials) 光學性質的改善具很大的潛力<sup>[1]</sup>。二氧化鈦 (titanium dioxide,  $\text{TiO}_2$ ) 是一半導體材料，具有光催化的活性以及在淨化環境、分解碳酸產生水氣有很好的效能<sup>[2-3]</sup>。在自然界中，二氧化鈦以銳鈦礦 (anatase)、金紅石 (rutile)及板鈦礦 (brookite)三種結晶組態存在。其中最常見及最廣泛使用的是前面兩種組態，後者則極為罕見。用來作為光觸媒材料的二氧化鈦為銳鈦礦結晶或銳鈦礦與金紅石的混合結晶；而一般廣泛被使用來作為工業顏料的鈦白粉則為金紅石結晶。過去有許多關於製備奈米尺度的  $\text{TiO}_2$  奈米粒子的文獻，證明其催化效果會隨著表面積而增加，所以一旦粒子到達奈米尺度，其表面積必然增加許多，催化能力便大大提升<sup>[4-6]</sup>。此外， $\text{TiO}_2$  的一維奈米材料亦相當受注目，除了在催化特性上，應用在半導體、光電子、光電池也非常有潛力<sup>[7-11]</sup>，而製備出具有大表面積的多孔性  $\text{TiO}_2$  的一維奈米材料更益於上述的應用<sup>[12]</sup>。

基於  $\text{TiO}_2$  顆粒對於科技的重要性，各種製備的方法都已廣泛的被研究<sup>[13-18]</sup>。Suyama 以氣態的  $\text{TiCl}_4$  蒸氣與  $\text{O}_2$  在 1100 – 1400 K 反應，

可得到 anatase 的  $\text{TiO}_2$  顆粒<sup>[13]</sup>。Matijević 率先將  $\text{TiCl}_4$  溶於含  $\text{HCl}$  及  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  的水溶液，令其緩慢水解可得到粒徑約 400 – 500 nm 的均勻顆粒<sup>[14]</sup>。Barringer 與 Jean 則控制  $\text{Ti}(\text{OEt})_4$  在稀釋的酒精溶液中的水解，可獲得粒徑大小 300 – 700 nm 的顆粒<sup>[15,16]</sup>。

製備  $\text{TiO}_2$  的一維奈米材料除了利用各種溶液相的方法外<sup>[19-25]</sup>，近來也有人利用陽極處理氧化鋁 (anodic aluminium oxide, AAO) 當作模板來輔助  $\text{TiO}_2$  一維奈米材料的成長<sup>[26-35]</sup>。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<sup>[36-38]</sup>，因此常應用於製成一維奈米材料。Lakshmi<sup>[26,27]</sup> 利用溶膠凝膠法 (sol-gel method) 以 AAO 當作模板，根據不同條件可成功製得  $\text{TiO}_2$  的奈米管及奈米線。Zhang 則利用電化學沉積在 AAO 中，製備出直徑 35 – 100 nm 且具 anatase 晶相的  $\text{TiO}_2$  奈米線<sup>[32]</sup>。

綜觀上述製備  $\text{TiO}_2$  奈米顆粒、奈米管及奈米線，除了氣相的  $\text{TiCl}_4$  與  $\text{O}_2$  反應<sup>[14]</sup>，液相的 sol-gel method<sup>[19,20,26-31]</sup> 及  $\text{TiO}_2$  前驅物的水解<sup>[14-18]</sup> 等，大部分為勻相 (同相, homogeneous) 反應。而本研究利用熔融態的  $\text{Na}$  與  $\text{TiCl}_4$  反應再通以  $\text{O}_2$  來製備  $\text{TiO}_2$ ，則是屬於非勻相 (異相, heterogeneous)，液相與氣相的反應。其中熔融態的  $\text{Na}$  是由  $\text{NaH}$  於 573 K 熱裂解而得。

有研究發現， $\text{Ti}$  可由  $\text{Na}$  與  $\text{TiCl}_4$  反應而生成<sup>[39]</sup>。因此，本

研究先利用裂解 NaH 所得的 Na 與  $\text{TiCl}_4$  反應生成 Ti，分別用不同反應途徑來氧化 Ti 得到  $\text{TiO}_2$ ，探討其反應途徑對生成的  $\text{TiO}_2$  有何影響。亦研究了 Na 如果事先經氧化，是否同樣能與  $\text{TiCl}_4$  反應。表一為本研究相關反應的熱力學資料，由各反應式在 600 K 的自由能可知  $\text{TiCl}_4$  與 Na 反應可生成 Ti，而 Ti 可再與  $\text{O}_2$  反應生成  $\text{TiO}_2$ ，且  $\text{Na}_2\text{O}$  及  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  與  $\text{TiCl}_4$  也可直接得到  $\text{TiO}_2$ 。這些反應將進一步以實驗加以驗證。

本實驗室開發出一種方法，將 NaH 鋪於 AAO 上，以 623 K 的溫度熱裂解，所形成的熔融態 Na 會流入並均勻塗佈在 AAO 通道的管壁上，此熔融態的鈉金屬富有活性，因此形成具活性之模板 (reactive template)<sup>[40]</sup>。結合活性模板與伍茲反應，可成功製作出與 AAO 內徑相同管徑的奈米碳管。本研究亦進一步將活性模板運用在與  $\text{TiCl}_4$  的反應，嘗試製備  $\text{TiO}_2$  的一維奈米材料。

## 第二章 實驗

### 2.1 試劑

氫化鈉	NaH	Aldrich, 60%
陽極處理氧化鋁	AAO	Whatman, Anodisc 13 0.2 $\mu\text{m}$
四氯化鈦	TiCl <sub>4</sub>	Aldrich, 99.9%
氫氧化鈉	NaOH	Merck, 99.99%
碳酸鈉	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Aldrich, 99.5+%
氬氣	Ar	洽隆, 99.99%
氧氣	O <sub>2</sub>	洽隆, 99.99%



## 2.2 分析儀器

掃描式電子顯微鏡 (Scanning Electron Microscope, SEM)

Hitachi S-4000 ; JEOL JSM-6330F

穿透式電子顯微鏡 (Transmission Electron Microscope, TEM)

JEOL JSM-2000 ; JEOL JEM-2010 ; Philips TECNAI 20

高解析穿透式電子顯微鏡

(High Resolution Transmission Electron Microscope, HRTEM)

HRTEM JEOL JEM-4000EX

X-光射線繞射儀 (X-ray Powder Diffractometer, XRD)

BRUKER AXS D8 ADVANCE



微拉曼光譜儀 (Micro-Raman spectroscopy)

Jobin Yvon Raman Spectrometer T64000

### 2.3 鈦金屬之製備:以裂解 NaH 所得的 Na 與 TiCl<sub>4</sub> 的反應

購買而來的 NaH 因為混合了礦物油，使用前必須經過己烷溶劑的清洗來純化，純化後的 NaH 則置於手套箱中，以避免氧化。將 0.20 g (8.3 mmol) 的 NaH 均勻鋪在石英舟上，將石英舟送入管狀爐中。在 623 K 氫氣的氣氛下將 NaH 裂解一小時。接著利用 10 sccm 流量的氫氣將前驅物 TiCl<sub>4</sub>，帶到管狀爐中反應，反應時間為 20 小時。之後，停止前驅物的供應，以 100 sccm 流量的氫氣通過反應器將未反應的前驅物趕出。2 小時後，以不同條件熱處理 (熱處理條件如表二所示)。

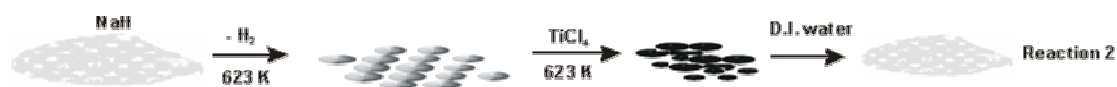


### 2.4 二氧化鈦顆粒之製備:以五種反應途徑製備

將 2.3 所述，未經熱處理的產物在 623 K 通以 10 sccm 的氧氣一小時，再以 673 – 1273 K 的溫度熱處理一小時，或分別以 473 及 573 K 的溫度通 10 sccm 的氧氣一小時製備之，可獲得白色粉末(反應途徑 1)。



或直接將 2.3 所述，未經熱處理的產物浸泡於 298 K 的去離子水中 10 分鐘(反應途徑 2)，以濾紙過濾後在 373 K 的烘箱烘乾。



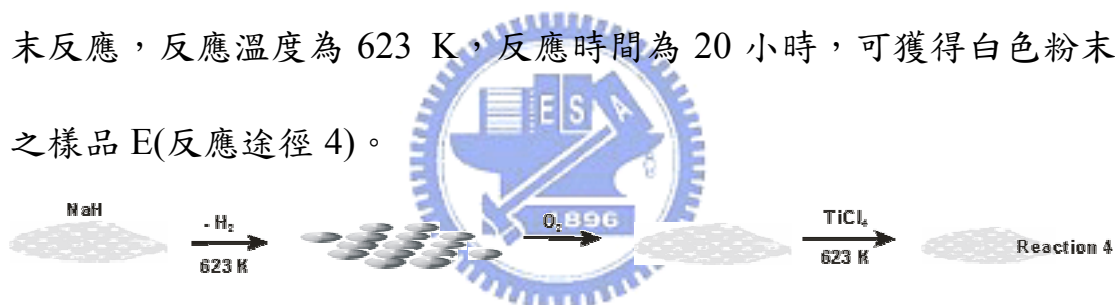
在 623 – 773 K 以 10 sccm 流量的氧氣將前驅物四氯化鈦，帶到

管狀爐中與 2.3 所述，未經熱處理的產物反應 20 小時，亦可獲得白色粉末(反應途徑 3)。



將產物白色粉末在室溫下以去離子水清洗過濾，於 373 K 溫度下的烘箱烘乾。

在 623 K 氫氣的氣氛下將 0.20 g (8.3 mmol) 氫化鈉裂解一小時，再通以 10 sccm 流量的氧氣 12 小時得到白色粉末，接著利用 10 sccm 流量的氫氣將前驅物  $TiCl_4$ ，帶到管狀爐中分別與上述的白色粉末反應，反應溫度為 623 K，反應時間為 20 小時，可獲得白色粉末之樣品 E(反應途徑 4)。



在 723 K 氫氣的氣氛下熱處理碳酸鈉 1 小時，接著利用 10 sccm 流量的氫氣將  $TiCl_4$ ，帶到管狀爐中分別與此白色粉末反應，反應溫度為 623 K，反應時間為 20 小時，也可獲得白色粉末，此為樣品 F(反應途徑 5)。



二氧化鈦顆粒的製備條件列如表三。

## 2.5 二氧化鈦一維奈米材料之製備:以 Na 的活性模板製備

二氧化鈦一維奈米材料之製備方式是以反應 PA 利用 AAO 當作模板製備之。於手套箱中，將 0.20 g (8.3 mmol) 氫化鈉均勻鋪在孔徑為 200 nm 的 AAO 上，藉著石英舟載入管狀爐中。在 623 K 氫氣的氣氛下將氫化鈉裂解一小時。接著利用 10 sccm 流量的氫氣將前驅物四氯化鈦，帶到管狀爐中反應，反應時間為 20 小時。之後，停止前驅物的供應，以 100 sccm 流量的氫氣通過反應器將未反應的前驅物趕出。2 小時後，關掉氫氣，改通入 40 sccm 的氧氣 1 小時。以各種不同溫度熱處理，並以 6 M 氫氧化鈉進行鹼處理（熱處理溫度及鹼處理條件如表四）。亦將未通以氧氣的樣品直接浸泡於 373 K 的去離子水 10 分鐘後，並以 6 M 氫氧化鈉進行鹼處理 5 分鐘，此為樣品 L。



## 第三章 結果與討論

### 3.1 以裂解 NaH 所得的 Na 與 TiCl<sub>4</sub> 反應製備 Ti 的研究

A1 是經 TiCl<sub>4</sub> 與 Na 於 623 K 反應後，以常壓通入氫氣熱處理到 1323 K 所得之樣品，圖一為其 SEM 影像及 EDX (Energy Dispersive X-ray Spectrometer)。由 SEM 影像可觀察到許多顆粒及針狀物，且由 EDX 可知樣品中含 Ti、O、Na 及 Cl 等元素。將 TiCl<sub>4</sub> 與 Na 於 623 K 反應後的產物，在  $1 \times 10^{-3}$  torr 的壓力下熱處理到 1323 K，得到樣品 A2，其 SEM 影像及 EDX 如圖二所示。由 SEM 影像可觀察到顆粒大小分布不均的顆粒，且由 EDX 可知樣品含 Ti、C 及 O。A3 為將 TiCl<sub>4</sub> 與 Na 於 623 K 反應後的產物，在  $1 \times 10^{-3}$  torr 的壓力下熱處理到 1323 K，得到的樣品，其 SEM 影像及 EDX 如圖三所示。由 SEM 影像可觀察到顆粒大小分布不均的顆粒，且由 EDX 可知樣品含 Ti、C 及 O。A1 的 XRD (圖四) 經鑑定後發現產物含有 NaCl 的訊號，並無金屬鈦之訊號。A2 的 XRD (圖五) 經鑑定後發現產物含有碳化鈦 (titanium carbide, TiC)，並無金屬鈦之訊號。A3 的 XRD (圖六) 經鑑定後發現產物仍然含有 TiC 的訊號，仍然無法鑑定金屬鈦的存在。

由 XRD 可鑑定出 TiC 的訊號，但由於反應並無碳元素參與，因此推測應為真空幫浦的油氣，與富反應性的鈦金屬反應所生成。

雖然無法從光譜分析鈦金屬，但是由 TiC 的生成便可得知產物含鈦金屬。可能因為所得鈦金屬顆粒過小而深具反應性，以致於無法在其氧化前測得其存在的證據。

## 3.2 所製備二氧化鈦顆粒之研究

### 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

圖七為反應途徑 1，TiCl<sub>4</sub> 與 Na 在 623 K 反應，在 673 K 通入氧氣且於 1073 K 熱處理樣品 B1 的 SEM 及 EDX，可發現顆粒大小均勻約 100 – 200 nm，元素組成為 Ti 與 O，其中 Pt 為增加導電性而蒸鍍上去的 Pt/Pd 薄膜，C 元素來自黏貼樣品的碳膠。由圖八，樣品 B2 及 B3 的 SEM 及 EDX，可發現樣品呈現顆粒大小分佈不均，其元素組成為 Ti 與 O。圖九為反應途徑 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 以上熱處理樣品的 XRD。圖九之(a)為未經去離子水清洗的樣品的 XRD，由圖中可鑑定出 NaCl 及 rutile TiO<sub>2</sub> 的存在。由圖九之(b)，經去離子水清洗後的樣品，可得知 473 到 573 K 通氧氣所得產物漸漸從無晶相產生 anatase 和 rutile 相混合的 TiO<sub>2</sub>；573 到 673 K 以上漸漸從 anatase 和 rutile 相混合變為純粹的 rutile 晶相。圖十為反應途徑 1，熱處理溫度

對 rutile 結晶顆粒大小所作的分佈圖，其結晶大小是由 Scherrer 方程式，利用 rutile 的 (110) 晶面計算而來，可觀察到晶粒大小隨著熱處理溫度上升而成長，約略呈一線性關係。圖十一為  $\text{TiCl}_4$  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 以上熱處理樣品，B1、B2 及 B3 的 Micro-Raman 光譜圖，光譜所鑑定的振動模式及 Ti 的氧化態列於表五。由圖十一及表五可得知於 473 K 所製備的樣品 B1，具有 anatase 相。其中根據文獻<sup>[41]</sup>，anatase 的  $E_g$  從  $144 \text{ cm}^{-1}$  位移到  $149 \text{ cm}^{-1}$  且半高寬為 20，可推測為  $\text{TiO}_{1.98}$ ，氧化不完全的氧化鈦。於 573 K 所製備的樣品 B2，含有 anatase 及 rutile 相。圖中  $246 \text{ cm}^{-1}$  寬的多重峰是由二次過程 (second order process)<sup>[42,43]</sup> 所造成。除此之外， $324 - 360 \text{ cm}^{-1}$  寬的多重峰是由 rutile 的二次散射所造成<sup>[44,45]</sup>。根據文獻<sup>[41]</sup>，anatase 的  $E_g$  從  $144 \text{ cm}^{-1}$  位移到  $148 \text{ cm}^{-1}$  且半高寬為 20，可推測為  $\text{TiO}_{1.98}$ ，且 rutile 的  $E_g$  從  $448 \text{ cm}^{-1}$  位移到  $440 \text{ cm}^{-1}$ ，可推測為  $\text{TiO}_{1.98}$ ，氧化不完全的氧化鈦。而經過 673 K 以上的溫度熱處理的樣品 B3，含有 rutile 的  $\text{TiO}_2$ 。其中，波數  $117 \text{ cm}^{-1}$  是因為  $\text{Ar}^+$  雷射的電漿所引起。由 Micro-Raman 圖譜可進一步印證 XRD 圖譜的結果。圖十二為樣品 B1 的 TEM 及電子繞射圖，由 TEM 影像可觀察到樣品顆粒大小約為 100 – 200 nm，且由電子繞射圖中，層間距 3.25 及 2.49 Å 分別可鑑定為 rutile  $\text{TiO}_2$  的 (110) 及 (101) 晶

面。圖十三為樣品 B1 的 HRTEM 影像，可明顯發現 0.32 nm 的層間距，此即為 rutile  $\text{TiO}_2$  的 (110) 晶面。由 SEM、XRD、Micro-Raman、TEM 及 HRTEM 可知經熱處理的樣品於 673 K 以下，呈現顆粒大小分布不均的 rutile 及 anatase  $\text{TiO}_2$  的混合物，而 673 K 以上熱處理的樣品則為顆粒大小分布較均勻的 rutile  $\text{TiO}_2$ 。

### 3.2.2 反應途徑 2: 裂解 NaH 所得 Na 與 $\text{TiCl}_4$ 反應所得產物，直接浸泡於去離子水所得之產物的研究

圖十四為反應途徑 2， $\text{TiCl}_4$  與 Na 在 623 K 反應，直接浸泡於室溫的去離子水後，過濾烘乾所得到樣品 C 的 SEM 及 EDX，可觀察到顆粒大小不均，由 EDX 可知樣品含 Ti 及 O。圖十五為樣品 C 的 XRD。由 XRD 可發現很寬的 anatase  $\text{TiO}_2$  的 (101) 繞射峰。圖十六為樣品 C 的 Micro-Raman 光譜，圖中 anatase 的  $E_g$  振動模式從  $143\text{ cm}^{-1}$  位移到  $154\text{ cm}^{-1}$ ，且半高寬約為  $40\text{ cm}^{-1}$ ，根據文獻<sup>[41]</sup>，推測為  $\text{TiO}_{1.88}$ ，氧化不完全的氧化鈦。

由 SEM 可知所製備的樣品顆粒大小分布不均，Micro-Raman 光譜及 XRD 則進一步可得知其為氧化不完全的 anatase 相  $\text{TiO}_{1.88}$ 。因此很明顯直接將製得的 Ti 金屬浸泡於去離子水並無法將其完全氧化。

### 3.2.3 反應途徑 3: 將裂解 NaH 所得之 Na，與 $\text{TiCl}_4/\text{O}_2$ 反應所得產物之研究

圖十七為反應途徑 3，以 10 sccm 的  $\text{O}_2$  將  $\text{TiCl}_4$  帶往反應器與 Na 反應，反應溫度分別為 523、623 及 773 K，所製備的樣品 D1、D2 及 D3 的 SEM 及 EDX，得知 D1 產物外型為片狀，直徑約 100 – 200 nm，厚度約 10 nm；D2 為小顆粒堆疊而成的片狀物，大小約為 1 – 3  $\mu\text{m}$ ；D3 為沒有固定形狀的顆粒。由 EDX 得知樣品 D1、D2 及 D3 元素組成均為 Ti 及 O。圖十八為樣品 D1、D2 及 D3 的 XRD。圖十八之(a)為未經去離子水清洗的樣品的 XRD，由圖中可鑑定出 NaCl、和 anatase  $\text{TiO}_2$  的存在。由圖十八之(b)，經去離子水清洗後的樣品，可發現隨著反應溫度的上升，623 K 以上 rutile 相漸漸形成，而 anatase 相在 773 K 以上逐漸消失。圖十九為樣品 D1 的 TEM 及電子繞射圖，TEM 影像顯示片狀物直徑約 100 – 200 nm，厚度約 10 nm，由電子繞射圖可鑑定出 0.35 及 0.25 nm 等層間距。圖二十為樣品 D1 的 HRTEM 影像，由影像中可辨認出 0.35 與 0.25 nm 之層間距。由 D1 的 Micro-Raman 光譜(圖二十一)及表五，可鑑定出 D1 含 anatase 及 rutile 相。anatase 的  $E_g$  從  $144\text{ cm}^{-1}$  位移到  $150\text{ cm}^{-1}$  且半高寬為 20，可推測為  $\text{TiO}_{1.98}$ ，氧化不完全的氧化鈦。由 D2 的 Micro-Raman 光譜(圖二十二)及表五，可鑑定出 D2 含 anatase 及 rutile 相的氧化鈦，且由  $E_g$  的

位移及半高寬可知為氧化完全的  $\text{TiO}_2$ 。由 D3 的 Micro-Raman 光譜(圖二十三)及表五，可鑑定出 D2 含 anatase 及 rutile 相的氧化鈦，由  $E_g$  的位移及半高寬可知為氧化完全的  $\text{TiO}_2$ 。

由未經清洗的樣品的 XRD 可鑑定出 NaCl 與  $\text{TiO}_2$  的訊號：反應可能經由 Na 與  $\text{TiCl}_4$  反應生成 Ti 與 NaCl，而 Ti 再由  $\text{O}_2$  所氧化生成  $\text{TiO}_2$ ；反應也可能經由 Na 先與  $\text{O}_2$  氧化成為  $\text{Na}_2\text{O}$ ，而  $\text{Na}_2\text{O}$  再與  $\text{TiCl}_4$  反應生成  $\text{TiO}_2$  與 NaCl。真正的反應機制仍不清楚。與反應 1 比較起來，反應 3 可製備較純的 anatase  $\text{TiO}_2$ ，且在 523 K 所製備的樣品具有獨特的片狀結構。此片狀結構進一步由 Micro-Raman 鑑定得知為氧化不完全的 anatase  $\text{TiO}_2$ 。



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  $\text{TiCl}_4$

#### 反應所得產物之研究

圖二十四為，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 及 EDX。由樣品 E 的 SEM 可知樣品含有大量顆粒，由 EDX 可知元素組成為 Ti 與 O。由樣品 E 的 XRD 可知樣品中含 anatase 和 rutile  $\text{TiO}_2$ (圖二十五)。由樣品 E 的 Micro-Raman 光譜(圖二十六)及表五，可知樣品是由 anatase 與 rutile 的相所混合，其中，anatase 的  $E_g$  為

143  $\text{cm}^{-1}$  且半高寬為 13，可推測為氧化完全的  $\text{TiO}_2$ ，且 rutile 的  $E_g$  從 448  $\text{cm}^{-1}$  位移到 443  $\text{cm}^{-1}$ ，可推測為  $\text{TiO}_{1.98}$ ，氧化不完全的氧化鈦。

由上述結果可知， $\text{Na}_2\text{O}$  仍可反應，所得的  $\text{TiO}_2$  為 anatase 與 rutile 的相所混合。

### 3.2.5 反應途徑 5: $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 與 $\text{TiCl}_4$ 反應所得產物之研究

圖二十七為，在 723 K 氫氣的氣氛下熱處理碳酸鈉 1 小時所得的白色粉末，再與  $\text{TiCl}_4$  於 623 K 反應所得樣品 F 的 SEM 及 EDX。由 SEM 可發現樣品沒有特定形狀，但是可見到大量顆粒，由 EDX 可知其具有 Ti 與 O 元素。圖二十八為樣品 F 未經處理及經去離子水清洗過的 XRD。由圖中可知反應完後未處理的樣品含有大量 NaCl 及未反應的  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ，以及產物 anatase 與 rutile  $\text{TiO}_2$ 。而經去離子水清洗後的樣品則只有 anatase 與 rutile  $\text{TiO}_2$  的訊號。由 F 的 Micro-Raman 光譜(圖二十九)及表五，可知樣品是由 anatase 與 rutile 的氧化鈦所混合，其中根據文獻<sup>[41]</sup>，anatase 的  $E_g$  為 143  $\text{cm}^{-1}$  且半高寬為 13，可推測為  $\text{TiO}_2$ ，rutile 的  $E_g$  為 443  $\text{cm}^{-1}$ ，推測為  $\text{TiO}_{1.98}$ 。

將  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  的粉末熱重分析 (thermogravity analysis, TGA)，由 323 K 以每分鐘 10 K 升溫至 1073 K，可發現除了最初在 373 K 樣品失去約 4 % 總重的水氣外，直到 1073 K 樣品並無明顯變化。因此，

可知  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  在 1073 K 前並不會裂解成為  $\text{Na}_2\text{O}$  與  $\text{CO}_2$ 。

由以上研究得知， $\text{Na}_2\text{CO}_3$  會與  $\text{TiCl}_4$  反應而生成  $\text{TiO}_2$  與  $\text{NaCl}$ 。

所得為 anatase 與 rutile 的  $\text{TiO}_2$  所混合。

### 3.3 所製備 $\text{TiO}_2$ 一維奈米材料之研究

#### 3.3.1 利用反應途徑 1 以 AAO 製備 $\text{TiO}_2$ 一維奈米材料之研究

##### 3.3.1.1 樣品之 SEM 與 EDX 的研究

所製備的樣品先經過熱處理以增加結晶性，且在 AAO 的管道中不易觀察，因此需先去除 AAO。根據文獻<sup>[46]</sup>，AAO 可溶於鹽酸、氫氟酸、氫氧化鈉水溶液，而二氧化鈦則可溶於氫氟酸，不溶於氫氧化鈉水溶液。因此本研究使用 6 M 的 NaOH 來進行鹼處理。圖三十為  $\text{TiCl}_4$  與 Na 在 AAO 中反應，以氧氣氧化，經 723 K 熱處理，分別鹼處理 10 分鐘及 60 之樣品 G1 與 G2 的 SEM 電子影像及 EDX 元素分析。由圖三十之(a)的 SEM 影像可觀察到 G1 是約 60  $\mu\text{m}$  的一維結構，圖三十之(b)是(a)的較高倍率，可發現此一維結構是片狀所組成的管狀外型，直徑約 200 – 300 nm，由 EDX 可知元素組成為 Ti、Al 及 O。經 60 分鐘鹼處理後的樣品 G2 的外型則呈破碎的管狀，且樣品中含大量顆粒(圖三十之(c))，由 EDX 可知元素組成為 Ti、Al 及 O，與圖三十之(b)的 EDX 比較可明顯發現 Al 元素的含量較少。經 823 K 熱




處理及鹼處理 60 分鐘之樣品 H1 比起經 723 K 熱處理及鹼處理 60 分鐘之樣品 G2 則較不破碎，但是比起樣品 G1 的長度則短得多，圖三十一之(a)為樣品 H1，一束長約 1 – 3  $\mu\text{m}$ ，直徑約 200 nm 的一維結構，其 EDX 顯示元素組成為 Ti、Al 及 O。經 180 分鐘鹼處理後的樣品 H2 的外型則呈破碎的管狀，且樣品中含大量顆粒(圖三十一之(b))，其 EDX 顯示元素組成為 Ti、Al 及 O。經 873 K 熱處理及鹼處理 10 分鐘之樣品 I1 與經 723 K 熱處理同樣經鹼處理 10 分鐘之樣品 G1 比較，外觀同樣是片狀組成的一維結構，但是 I1 的管狀表面則較為平整(圖三十二之(a))。經鹼處理 60 分鐘之樣品 I2，與 I1 比較則表面為顆粒所組成的一維結構，且與同樣經鹼處理 60 分鐘之樣品 H1 比較則 Al 元素含量稍少(圖三十二之(b))。圖三十三之(a)為  $\text{TiCl}_4$  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 SEM 電子影像及 EDX。雖然經鹼處理 180 分鐘，但是可明顯發現模板未除去，且由 EDX 可發現樣品含有 Al 元素。在經鹼處理 360 分鐘後之樣品 J2，仍可發現模板的存在，及與模板分開的一維結構，由 EDX 鑑定此一維結構顯示 Al 元素仍存在。經 1273 K 熱處理及鹼處理 480 分鐘之樣品 K1，由圖三十四之(a)的 SEM 影像可發現模板仍存在，由 EDX 可發現樣品含大量 Al 元素。再經 1440 分鐘鹼處理後的 K2，從圖三十四之(b)的 SEM 影像及 EDX 可發現樣品中，管

狀結構未分開，且亦含有大量的 Al 元素存在。

由 SEM 電子影像我們可歸納出，熱處理溫度越高，鹼處理的時間便需要增長才可將模板除去，但是鹼處理時間太長也會使產物失去管狀外型。配合 EDX 元素分析可得知，產物常殘留模板的成分，並不能完全除去，僅能以控制熱處理溫度與鹼處理時間來降低模板成分的殘留。873 K 以下熱處理的產物可在鹼處理 10 到 20 分鐘內保持管狀外型，873 K 至 923 K 間熱處理的產物可在鹼處理 1 小時左右保持管狀外型，而 923 K 以上的熱處理溫度則難以將模板除去。

#### 3.3.1.2 樣品之 TEM 與電子繞射的研究



圖三十五為經 723 K 熱處理及鹼處理 10 分鐘之樣品 G1 的 TEM 電子影像及電子繞射。由圖三十五可見一維結構，可發現此結構為與 SEM 相對應的片狀組成的管狀物，直徑約 200 – 300 nm，插圖為此樣品的電子繞射，其繞射環與 anatase TiO<sub>2</sub> 的繞射環相符，可鑑定為 anatase 的 TiO<sub>2</sub>。圖三十六為經 823 K 熱處理及鹼處理 60 分鐘之樣品 H1 的 TEM 電子影像及電子繞射。由圖三十六可見一維結構，可發現此結構為顆粒組成的管狀物，直徑約 300 nm，插圖為此樣品的電子繞射，其繞射環與 anatase TiO<sub>2</sub> 的繞射環相符，可鑑定為 anatase 的 TiO<sub>2</sub>。圖三十七為經 873 K 熱處理及鹼處理 60 分鐘之樣品 I2 的 TEM 電子影像及電子繞射。由圖三十七可見此實心的一維結構，可發現此

結構為顆粒組成的柱狀物，直徑約 300 nm，插圖為此樣品的電子繞射，其繞射環與 anatase TiO<sub>2</sub> 的繞射環相符，可鑑定為 anatase 的 TiO<sub>2</sub>。

圖四十為經 923 K 熱處理及鹼處理 180 分鐘之樣品 J1 的 TEM 電子影像及電子繞射。由圖三十八的兩根未完全分開的一維結構，其壁與壁之間看起來仍緊緊相連，且管徑一根約 100 nm 另一根約 300 nm；插圖為此樣品的電子繞射，其繞射環所計算出較明顯的層間距為 2.51 nm，若為 anatase 則可能為其 (103) 晶面，若為 rutile 則為 (101) 晶面。圖三十九為經 923 K 熱處理及鹼處理 360 分鐘之樣品 J2 的 TEM 電子影像及電子繞射。由圖三十九可見此一維結構，可發現此結構為顆粒組成的管狀物，直徑約 200 nm，插圖為此樣品的電子繞射，其繞射環與 anatase TiO<sub>2</sub> 的繞射環相符，可鑑定為 anatase 的 TiO<sub>2</sub>。

由 TEM 對照 SEM 電子影像可知，當樣品鹼處理時間較短時(圖三十五樣品 G1，鹼處理十分鐘)，一維材料往往呈片狀結構組成。當鹼處理較長(一小時以上，圖三十六到三十九)，一維材料會是顆粒所構成。由電子繞射可得知，不論熱處理溫度或鹼處理時間為何，所製備的一維結構都是 anatase TiO<sub>2</sub>。

### 3.3.1.3 樣品之 XRD 的研究

圖四十為 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 XRD。由圖中可鑑定出 rutile TiO<sub>2</sub>

(JCPDS 21-1276) 、 anatase  $\text{TiO}_2$  (JCPDS 21-1272)及  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (JCPDS 74-2206) 。其中標示▼為背景訊號。圖四十一為經 873 K 熱處理及鹼處理 10 分鐘之樣品 I1 的 XRD 。可鑑定出 rutile  $\text{TiO}_2$  (JCPDS 21-1276) 、 anatase  $\text{TiO}_2$  (JCPDS 21-1272) 。圖四十二為經 873 K 熱處理及鹼處理 60 分鐘之樣品 I2 的 XRD 。可知樣品含 rutile  $\text{TiO}_2$  (JCPDS 21-1276) 、 anatase  $\text{TiO}_2$  (JCPDS 21-1272)及 Gibbsite  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (JCPDS 33-0018) 。圖四十三為經 1273 K 熱處理及鹼處理 1440 分鐘之樣品 K2 的 XRD 。樣品中含 rutile  $\text{TiO}_2$  (JCPDS 21-1276)及  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (81-1667) 。

#### 3.3.1.4 樣品之 Micro-Raman 的研究

圖四十四為經 723 K 熱處理及鹼處理 10 分鐘之樣品 G1 的 Micro-Raman 光譜圖，其振動模式及所推測 Ti 的氧化鈦列於表五。由圖中可知樣品含 anatase 相。anatase 的  $E_g$  從  $144\text{ cm}^{-1}$  位移到  $151\text{ cm}^{-1}$  且半高寬為 21，可推測為  $\text{TiO}_{1.98}$ ，氧化不完全的氧化鈦。圖四十五為經 823 K 熱處理及鹼處理 60 分鐘之樣品 H1 的 Micro-Raman 光譜圖，其振動模式及所推測 Ti 的氧化鈦同樣列於表五。可知樣品含 anatase 相，且 anatase 的  $E_g$  為  $145\text{ cm}^{-1}$  且半高寬為 15，可推測為氧化完全的  $\text{TiO}_2$ 。由經 873 K 熱處理及鹼處理 60 分鐘之樣品 I2 的 Micro-Raman 光譜圖，圖四十六及表五，可知樣品是由 anatase 與 rutile 的  $\text{TiO}_2$  所混合。圖四十七為經 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 光譜圖。由圖四十七及表五可發現兩樣品的光譜圖大致相同，含 anatase 及 rutile 的相且 anatase 的  $145\text{ cm}^{-1}$  ( $E_g$ ) 半高寬為 16，rutile 的  $E_g$  從  $448\text{ cm}^{-1}$  位移到  $442\text{ cm}^{-1}$ ，可推測為  $\text{TiO}_{1.98}$ ，氧化不完全的氧化鈦。由 J1 與 J2 之間的比較可知雖然經過 6M NaOH 的處理，樣品的特性不會因此而改變。

以上由 XRD 及 Micro-Raman 的鑑定可得知樣品具有 anatase 及 rutile 的混合，但是由 TEM 的電子繞射只鑑定出 anatase。不使用 AAO 為模板的反應途徑 1 所製備出的顆粒為 rutile 晶相，因此可推測此 rutile 為 AAO 之表面的  $\text{TiO}_2$  顆粒，anatase 為 AAO 孔道裡的產物。

由 XRD 可知，無晶相的 AAO 於 873 K 以上會漸漸產生晶相。以僅經熱處理過的 AAO 浸泡在 6M NaOH 可發現，熱處理的溫度越高，越難溶於 6M NaOH。因此，在經過 873 K 以上的熱處理溫度，AAO 模板較難除去。

### 3.3.2 利用反應途徑 2 以 AAO 製備 $\text{TiO}_2$ 一維奈米材料之研究

圖四十八之(a)為  $\text{TiCl}_4$  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 SEM 影像。由圖中可見些微破碎的一維線狀或管狀物，樣品中也可發現顆粒大小分佈不均的顆粒。圖四十八之(b)為圖(a)的較大倍率及 EDX，可知這些一維結構直徑約 300 nm，且由 EDX 可知其成分含 Ti、Al 與 O，且含

有少量 Na 及 Cl 訊號。圖四十九為樣品 L 的 XRD，由圖中可鑑定出樣品含 rutile 及 anatase  $\text{TiO}_2$ 。由樣品 L 的 TEM 及電子繞射(圖五十)，可知所得一維材料呈空心的管狀，由顆粒所構成，直徑約 300 nm，且由電子繞射圖可鑑定為 anatase 的  $\text{TiO}_2$ 。

由以上研究可知，利用反應途徑 2 以 AAO 當作模板仍然可以製備出  $\text{TiO}_2$  一維結構。



## 第四章 結論

本研究以五種方式製備  $\text{TiO}_2$  顆粒: 裂解 NaH 所得的 Na 與  $\text{TiCl}_4$  反應得到 Ti, 再通以氧氣得到  $\text{TiO}_2$ (反應途徑 1)。一般而言, 屬於高溫相的 rutile 結晶不易得到, 甚至在 873 K 以上的溫度直接鍛燒 anatase 也未必能獲得, 而反應途徑 1 可在 573 K 得到 rutile 結晶, 且在 673 K 以上便能獲得純的 rutile 結晶, 此為本反應的一項特點。將裂解 NaH 所得的 Na 與  $\text{TiCl}_4$  反應得到的 Ti, 直接浸泡於去離子水得到  $\text{TiO}_2$ (反應途徑 2)。由反應途徑 2 所得到的  $\text{TiO}_2$  屬於氧化不完全的 anatase 相。裂解 NaH 所得的 Na, 以氧氣將  $\text{TiCl}_4$  帶往爐中與 Na 反應, 也可得到  $\text{TiO}_2$ (反應途徑 3)。其中, 於 523 K 所得的 anatase 為片狀的結構, 於以往的文獻並不常見, 此為另一項特點。以裂解 NaH 所得之 Na 先通以  $\text{O}_2$  氧化之後再通以  $\text{TiCl}_4$  與  $\text{Na}_2\text{O}$  反應, 仍可獲得  $\text{TiO}_2$  與  $\text{NaCl}$ (反應途徑 4)。  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  與  $\text{TiCl}_4$  反應也可得到  $\text{TiO}_2$  與  $\text{NaCl}$ (反應途徑 5)。反應途徑 1 至 5 的示意圖如圖五十一所示。

分別以反應途徑 1 及 2 利用 AAO 當作模板可成功製備  $\text{TiO}_2$  一維結構。圖五十二為製備  $\text{TiO}_2$  一維材料的反應示意圖。綜合本實驗室以鈉的活性模板所製備的碳管、二氧化矽管、碳化矽管等, 與本研究的  $\text{TiO}_2$  一維材料, 證明了鈉的活性模板適用於製備各種材料。

## 參考文獻

1. A. M. Morales and C. M. Lieber, *Science*, 1998, **279**, 208.
2. T. Kasuga, M. Hiramatsu, M. Hirano and A. Hoson, *J. Mater. Res.*, 1997, **12**, 607.
3. G. Dagan and M. Tomkiewicz, *J. Phys. Chem.*, 1993, **97**, 12651.
4. J. E. G. Wijnhoven and W. L. Vos, *Science*, 1998, **281**, 802.
5. M. Lal, V. Chhabra, P. Ayyub and A. Maitra, *J. Mater. Res.*, 1998, **13**, 1249.
6. U. Bach, D. Lupo, P. Comte, J. E. Moser, F. Weissortel, J. Salbeck, H. Spreitzer and M. Gratzel, *Nature*, 1998, **395**, 583.
7. B. B. Lakshmi, P. K. Dorhout and C. R. Martin, *Chem. Mater.*, 1997, **9**, 857.
8. M. Zhang, Y. Bando and K. Wada, *J. Mater. Sci. Lett.*, 2001, **20**, 167.
9. S. Kobayashi, K. Hanbasa, N. Nakasaki, M. Kimura and H. Shirai, *Chem. Mater.*, 2000, **12**, 1523.
10. R. A. Crauso, J. H. Schattka and A. Greiner, *Adv. Mater.*, 2001, **13**, 1577.
11. D. Li and Y. Xia, *Nano Lett.*, 2003, **3**, 555.
12. T. Peng, A. Hasegawa, J. Qiu and K. Hirao, *Chem. Mater.*, 2003, **15**, 2011.
13. Y. Suyama and A. Kato, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1976, **59**, 146.
14. E. Matijević, M. Budnik and L. Meites, *J. Colloid Interface Sci.* 1977, **61**, 302.
15. J. H. Jean and T. A. Ring, *Langmuir* 1986, **2**, 251.
16. E. A. Barringer and H. K. Bowen, *J. Am. Ceram. Soc.* 1982, **65**, c199.
17. L. H. Edelson and A. M. Glaeser, *J. Am. Ceram. Soc.* 1988, **71**, 225.
18. J.-L. Look and C. F. Zukoski, *J. Colloid Interface Sci.* 1992, **153**, 461.
19. R. A. Caruso, J. H. Schattka and A. Greiner, *Adv. Mater.*, 2001, **13**, 1577.
20. S. Kobayashi, K. Hanabusa, N. Hamasaki, M. Kimura and H. Shirai,



- Chem. Mater.*, 2000, **12**, 1523.
21. P. D. Cozzoli, A. Kornowski and H. Weller, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 14539.
  22. S. Yoo, S. A. Akbar and K. H. Sandhage, *Adv. Mater.*, 2004, **16**, 260.
  23. D. Li and Y. Xia, *Nano Lett.*, 2003, **3**, 555.
  24. T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino and K. Niihara, *Adv. Mater.*, 1999, **11**, 1307.
  25. Z. R. Tian, J. A. Voigt, J. Liu, B. Mckenzie and H. Xu, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 12384.
  26. B. B. Lakshmi, P. K. Dorhout and C. R. Martin, *Chem. Mater.*, 1997, **9**, 857.
  27. B. B. Lakshmi, C. J. patrissi and C. R. Martin, *Chem. Mater.*, 1997, **9**, 2544.
  28. Y. Lei, L. D. Zhang, G. W. Meng, G. H. Li, X. Y. Zhang, C. H. Liang, W. Chen and S. X. Wang, *Appl. Phys. Lett.*, 2001, **78**, 1125.
  29. M. Zhang, Y. Bando and K. Wada, *J. Mater. Sci. Lett.*, 2001, **20**, 167.
  30. S. J. Limmer, S. Seraji, Y. Wu, T. P. Chou, C. Nguyen and G. Cao, *Adv. Funct. Mater.*, 2002, **12**, 59.
  31. T. Peng, A. Hasegawa, J. Qiu and K. Hirao, *Chem. Mater.*, 2003, **15**, 2011.
  32. X. Y. Zhang, L. D. Zhang, W. Chen, G. W. Meng, M. J. Zheng and L. X. Zhao, *Chem. Mater.*, 2001, **13**, 2511.
  33. P. Hoyer, *Langmuir*, 1996, **12**, 1411.
  34. S. M. Liu, L. M. Gan, L. H. Liu, W. D. Zhang and H. C. Zeng, *Chem. Mater.* **14** (2002) 1391.
  35. I.-S. Park, S.-R. Jang, J. S. Hong, R. Vittal and K.-J. Kim, *Chem. Mater.*, 2003, **15**, 4633.
  36. A.-P. Li, F. Müller, A. Birner, K. Nielsch and U. Gösele, *Adv. Mater.*, 1999, **11**, 483.
  37. A. P. Li, F. Müller, A. Birner, K. Nielsch and U. Gösele, *J. Appl. Phys.*, 1998, **84**, 6023.
  38. A. P. Li, F. Müller, A. Birner, K. Nielsch and U. Gösele, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 1999, **17**, 1428.
  39. J. H. Hendricks, M. I. Aquino, J. E. Maslar and M. R. Zachariah, *Chem. Mater.*, 1998, **10**, 2221.
  40. L.-S. Wang, C.-Y. Lee and H.-T. Chiu, *Chem. Commun.*, 2003, **15**, 1964.
  41. J. C. Parker and R. W. Siegel, *Appl. Phys. Lett.*, 1990, **57**, 943.

42. S.P.S. Porto, P.A. Fleury and T.C. Damen, *Phys. Rev.*, 1967, **154**, 522.
43. R.J. Betsch, H.L. Park and W.B. White, *Mater. Res. Bull.*, 1991, **26**, 613.
44. Y. H. Zhang, C. C. Chan, J. F. Porter and W. Guo, *J. Mater. Res.*, 1998, **13**, 2602.
45. U. Balachandran and N. G. Eror, *J. Solid State Chem.*, 1982, **42**, 276.
46. S. Budavari, *The Merck Index, Twelfth Edition*; Merck & CO., INC.: New Jersey, 1996.

