

反應式	ΔG (kJ)
$\text{TiCl}_{4(g)} + 4 \text{Na}_{(l)} \rightarrow \text{Ti}_{(s)} + 4 \text{NaCl}_{(s)}$	-731
$\text{Ti}_{(s)} + \text{O}_{2(g)} \rightarrow \text{TiO}_{2(s)}$	-834
$\text{Na}_{(l)} + 2 \text{O}_{2(g)} \rightarrow \text{Na}_2\text{O}_{(s)}$	-337
$\text{Na}_2\text{CO}_{3(s)} \rightarrow \text{Na}_2\text{O}_{(s)} + \text{CO}_{2(s)}$	230
$2 \text{Na}_2\text{O}_{(s)} + \text{TiCl}_{4(g)} \rightarrow \text{TiO}_{2(s)} + 4 \text{NaCl}_{(s)}$	-893
$2 \text{Na}_2\text{CO}_{3(s)} + \text{TiCl}_{4(g)} \rightarrow \text{TiO}_{2(s)} + 4 \text{NaCl}_{(s)} + 2 \text{CO}_{2(s)}$	-433

表一 本研究相關的反應於 600 K 的自由能(ΔG)

樣品編號	壓力
A1	1 atm
A2	1×10^{-3} torr
A3	7×10^{-2} torr

表二 TiCl_4 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

編號	反應途徑	反應溫度 (K)	氧氣氧化 溫度 (K)	熱處理 溫度 (K)
B1	1	623	623	1073
B2	1	623	573	-
B3	1	623	473	-
C	2	298	-	-
D1	3	523	-	-
D2	3	623	-	-
D3	3	773	-	-
E	4	623	-	-
F	5	623	-	-

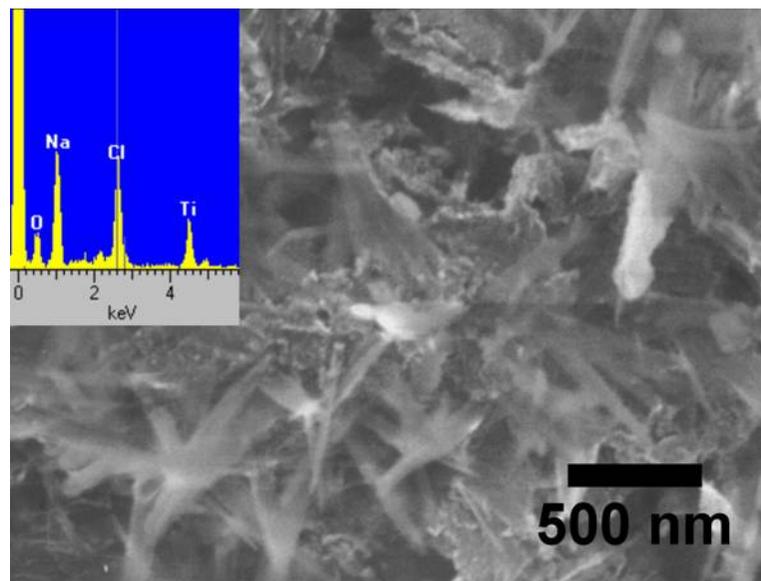
表三 二氧化鈦顆粒之製備條件 (樣品編號 B1 至 F)

樣品 編號	退火溫度 (K)	鹼處理 時間 (min)	樣品 編號	退火溫度 (K)	鹼處理 時間 (min)
G1	723	10	J1	923	180
G2	723	60	J2	923	360
H1	823	60	K1	1273	480
H2	823	180	K2	1273	1440
I1	873	10			
I2	873	60			

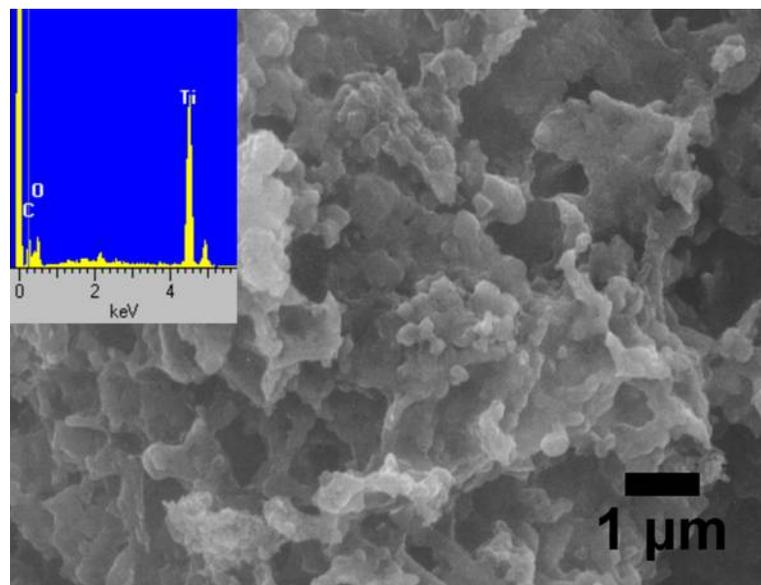
表四 二氧化鈦一維奈米材料之退火溫度及鹼處理時間 (樣品編號 G1 至 K2)

編號	anantase 相的振動模式 (cm ⁻¹)					rutile 相的振動模式 (cm ⁻¹)			氧化態	
	E _g	E _g	B _{1g}	A _{1g} B _{1g}	E _g	B _{1g}	E _g	A _{1g}	anatase	rutile
B1						143	447	609		TiO ₂
B2	148	210	403	521	633	148	440	607	TiO _{1.98}	TiO _{1.98}
B3	149	200	399	517	637				TiO _{1.98}	
C	154								TiO _{1.88}	
D1	150	203	403	521	640	150	448	613	TiO _{1.98}	TiO ₂
D2	144	197	397	518	640	144	448	613	TiO ₂	TiO ₂
D3	143	197	397	513	636	143	446	609	TiO ₂	TiO ₂
E	143	197	395	513	634	143	443	609	TiO ₂	TiO ₂
F	143	197	395	513	636	143	443	607	TiO ₂	TiO _{1.98}
G1	151	205	402	518	641				TiO _{1.98}	
H1	145	199	398	518	639				TiO ₂	
I2	145	199	402	517	640	144	446	610	TiO ₂	TiO ₂
J1 J2	147	201	371	517	640	144	442	610	TiO _{1.98}	TiO _{1.98}

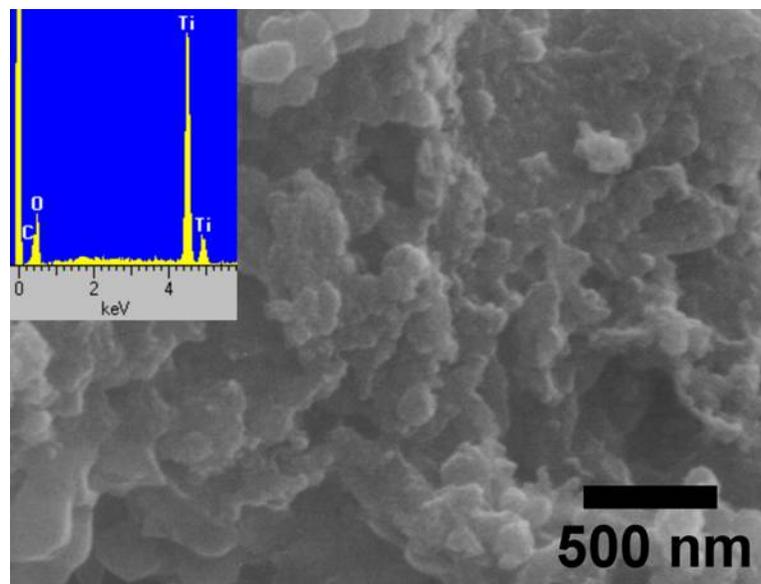
表五 樣品 B1 至 J2 的 Micro-Raman 光譜中，所鑑定的振動模式及推測 Ti 的氧化態



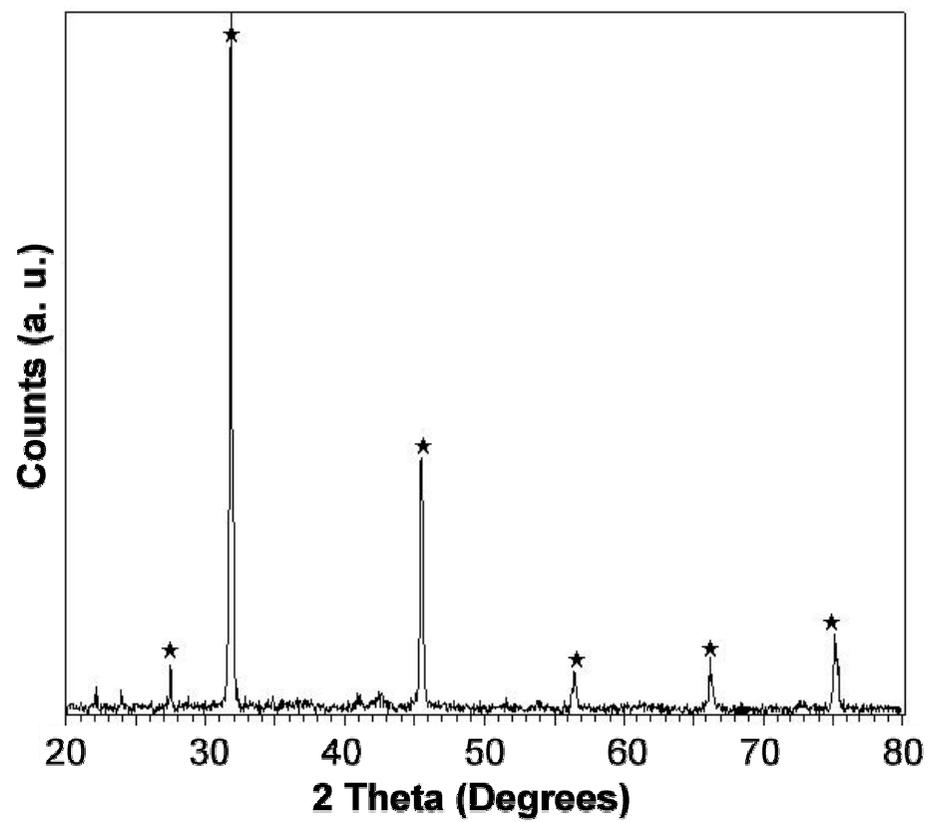
圖一 TiCl_4 與 Na 在 623 K 反應，經常壓熱處理到 1323 K 所得到粉末 A1 的 SEM 影像與 EDX



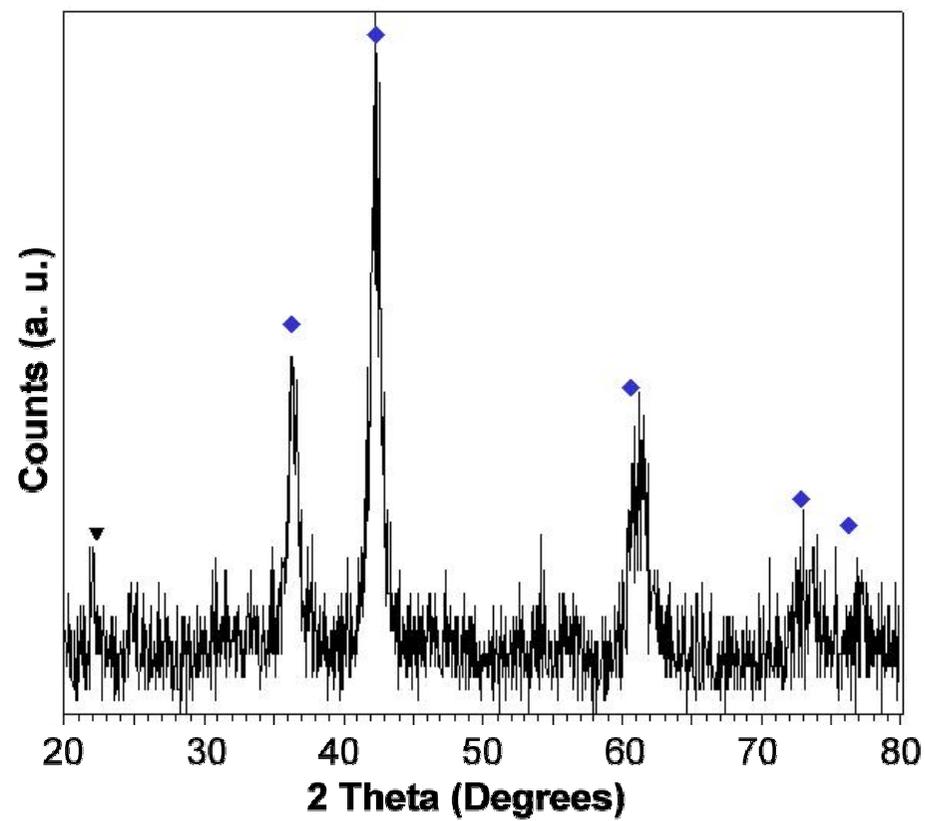
圖二 TiCl_4 與 Na 在 623 K 反應，於 1×10^{-3} torr 的壓力熱處理到 1323 K 所得到粉末 A2 的 SEM 影像與 EDX



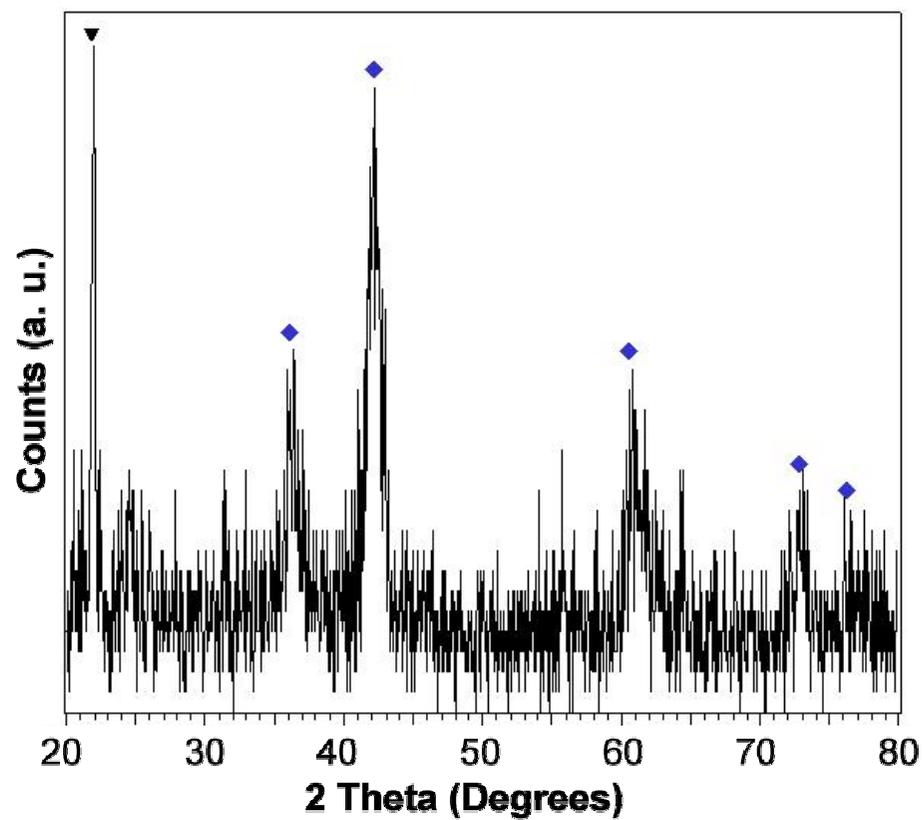
圖三 TiCl_4 與 Na 在 623 K 反應，於 7×10^{-2} torr 的壓力熱處理到 1323 K 所得到粉末 A3 的 SEM 影像與 EDX



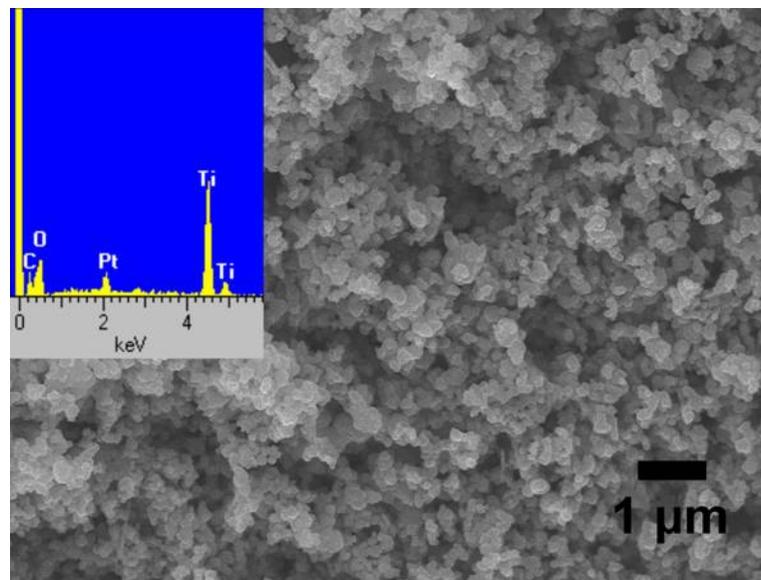
圖四 TiCl_4 與 Na 在 623 K 反應，經常壓熱處理到 1323 K 所得到粉末 A1 的 XRD。其中★為 NaCl (JCPDS 05-0628) 之繞射訊號



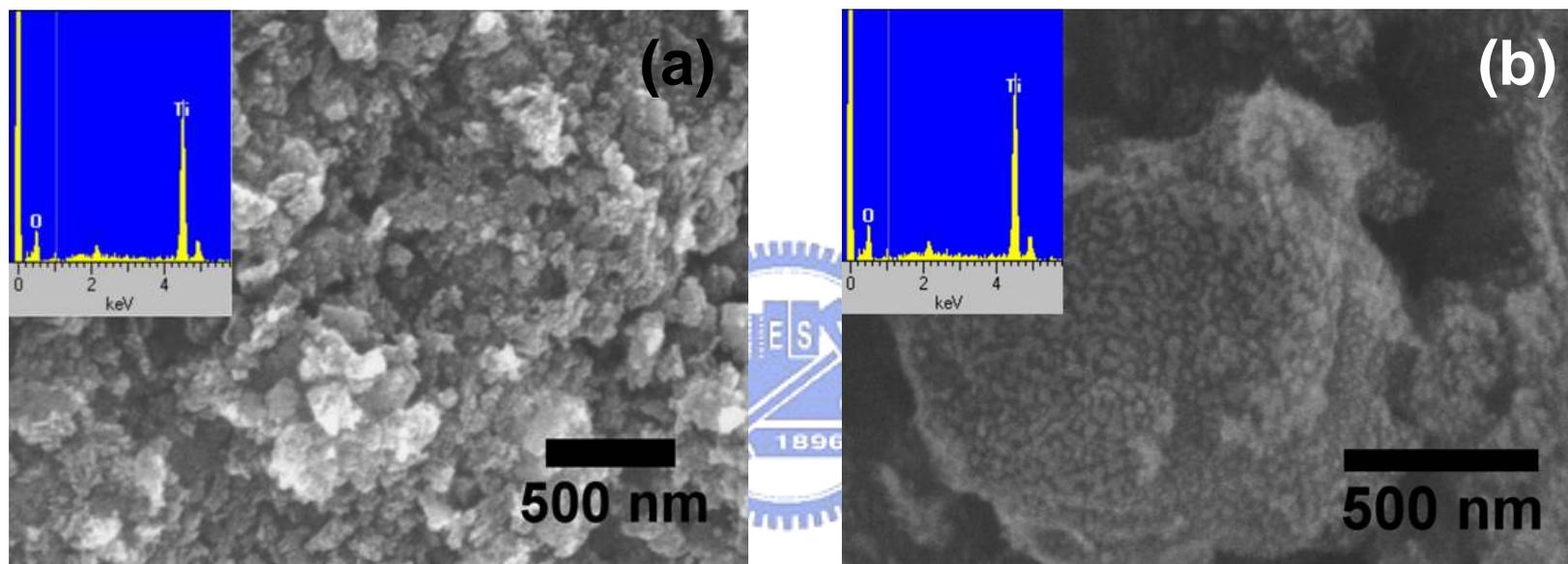
圖五 TiCl_4 與 Na 在 623 K 反應，於 1×10^{-3} torr 的壓力熱處理到 1323 K 所得到粉末 A2 的 XRD。其中 ◆ 為 TiC (JCPDS 32-1383)，▼ 為 Cristobalite SiO_2 (JCPDS 82-0512)。



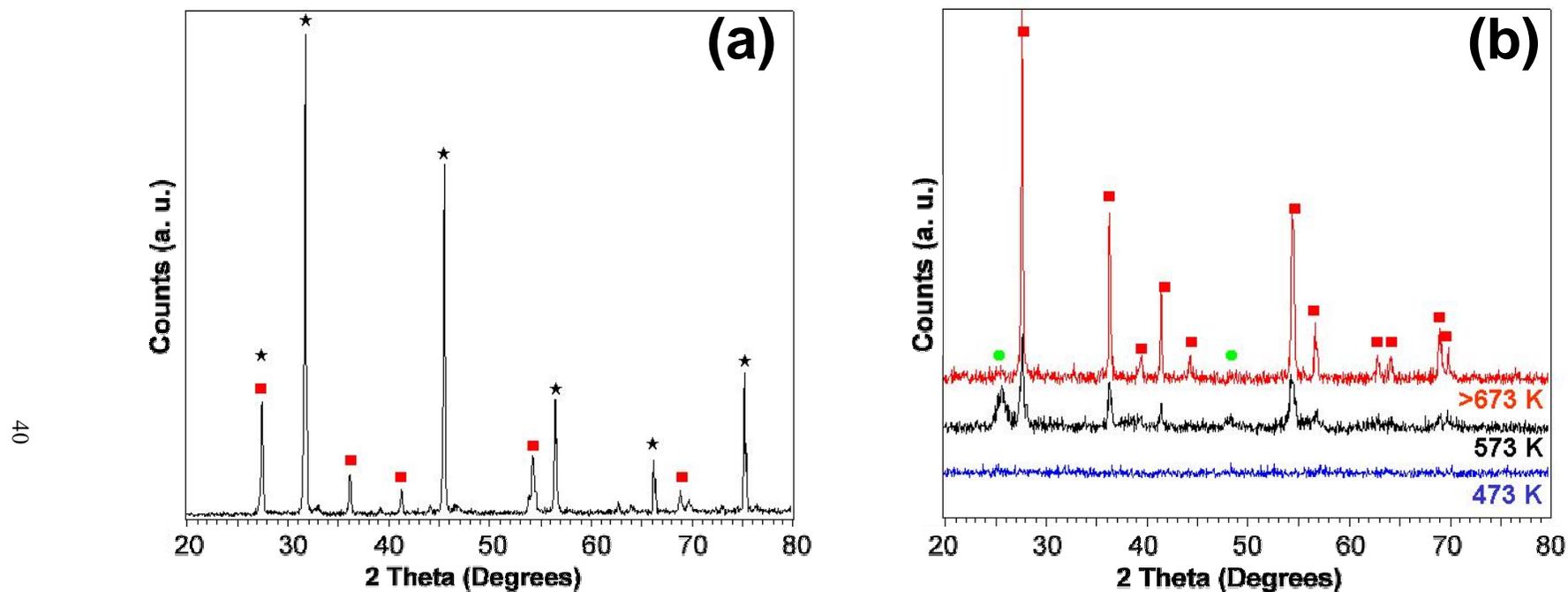
圖六 TiCl_4 與 Na 在 623 K 反應，於 7×10^{-2} torr 的壓力熱處理到 1323 K 所得到粉末 A3 的 XRD。其中 ◆ 為 TiC (JCPDS 32-1383)，▼ 為 Cristobalite SiO_2 (JCPDS 82-0512)。



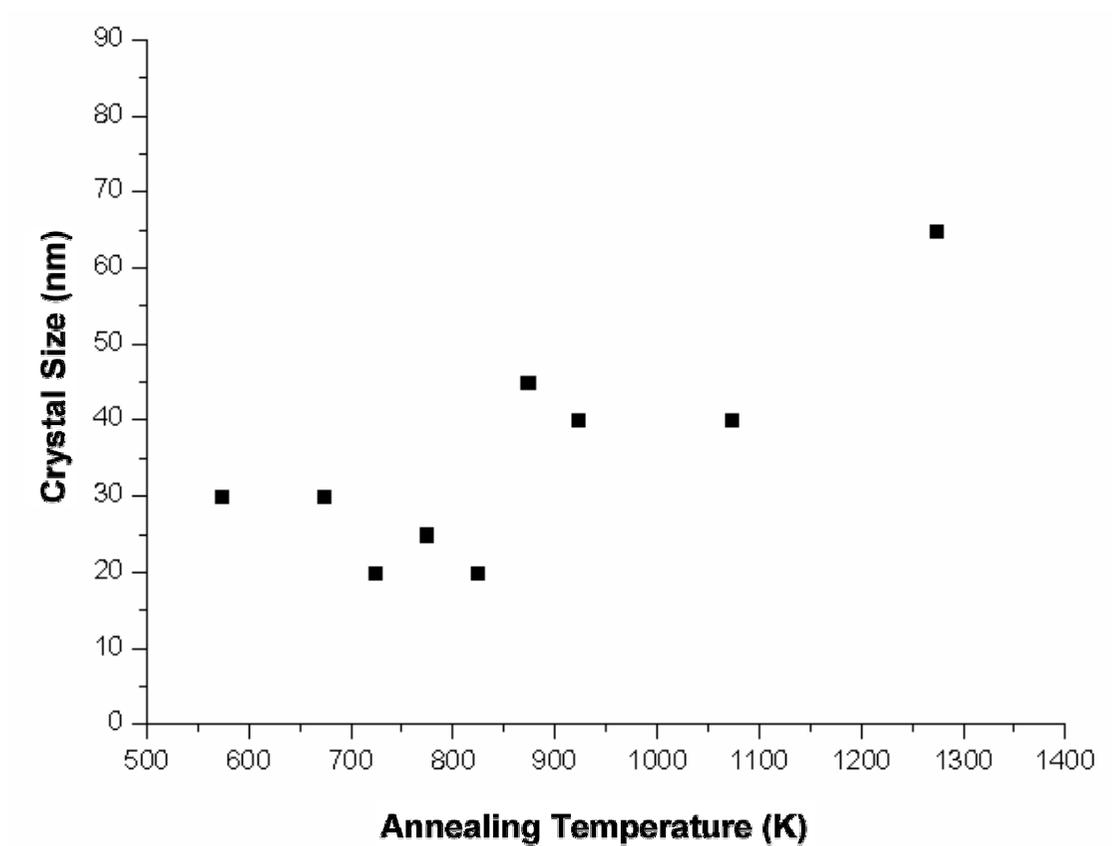
圖七 反應途徑 1， TiCl_4 與 Na 在 623 K 反應，在 673 K 通入氧氣 10 sccm 且在 1073 K 熱處理的樣品 B1 的 SEM 影像及 EDX。



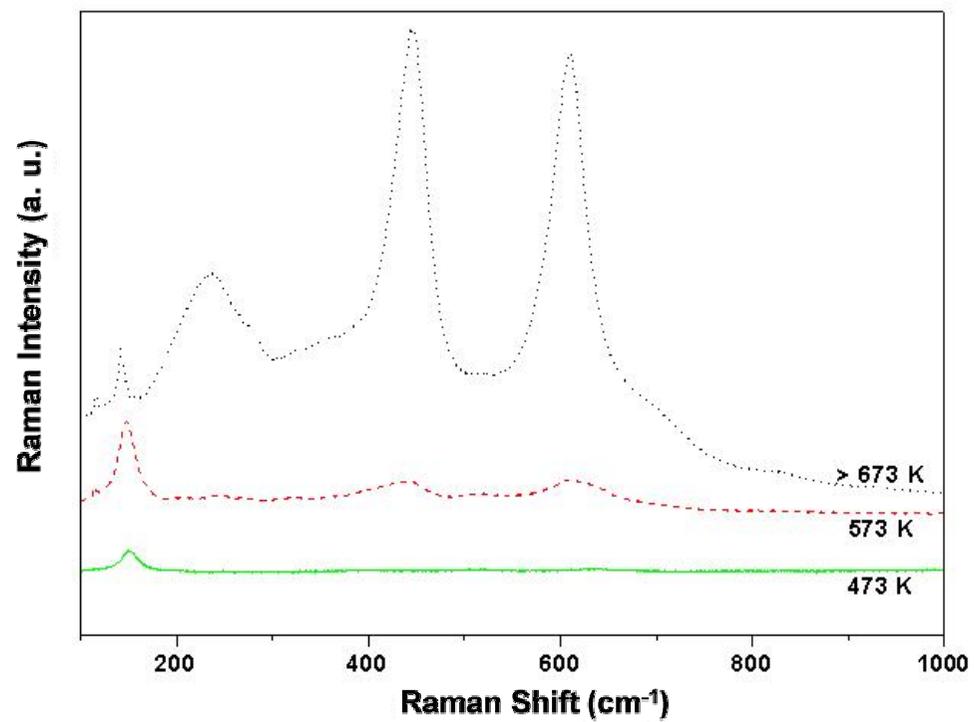
圖八 反應途徑 1， TiCl_4 與 Na 在 623 K 反應，於 (a)473 K 通入氧氣的樣品 B2 及 (b)573 K 通入氧氣的樣品 B3 的 SEM 影像與 EDX。



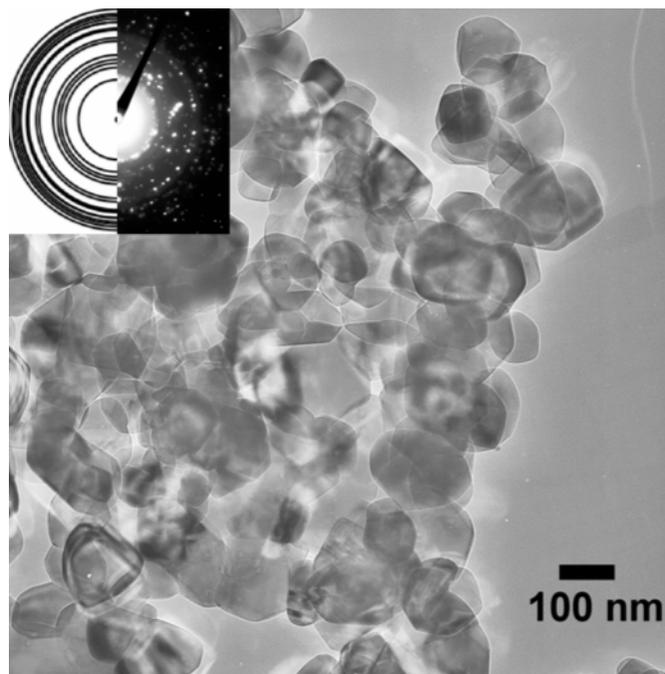
圖九 反應途徑 1， TiCl_4 與 Na 在 623 K 反應，在 473、573 和 673 K 通入氧氣且分別在 473、573 和 673 K 以上熱處理 (a) 未經去離子水清洗及 (b) 經去離子水清洗的樣品的 XRD。(★: NaCl (JCPDS 05-0628); ■: rutile 相的 TiO_2 (JCPDS 21-1276); ●: anatase TiO_2 (JCPDS 21-1272))



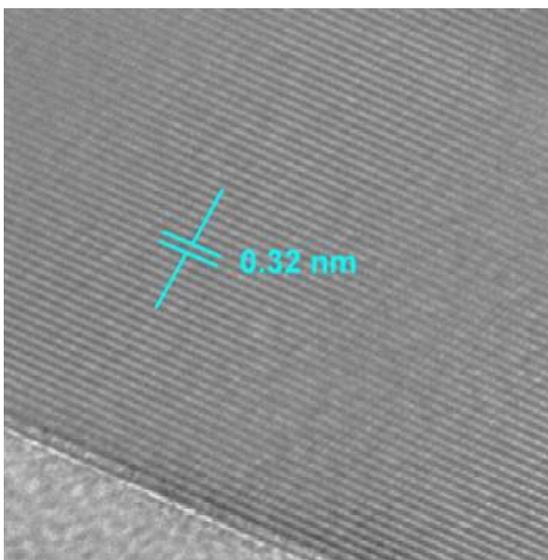
圖十 反應途徑 1， TiCl_4 與 Na 在 623 K 反應，在 673 K 通入氧氣，以不同熱處理溫度對 rutile 結晶顆粒大小所作的分佈圖。(結晶大小由 Scherrer 方程式，利用 rutile 的(110)晶面計算而來)



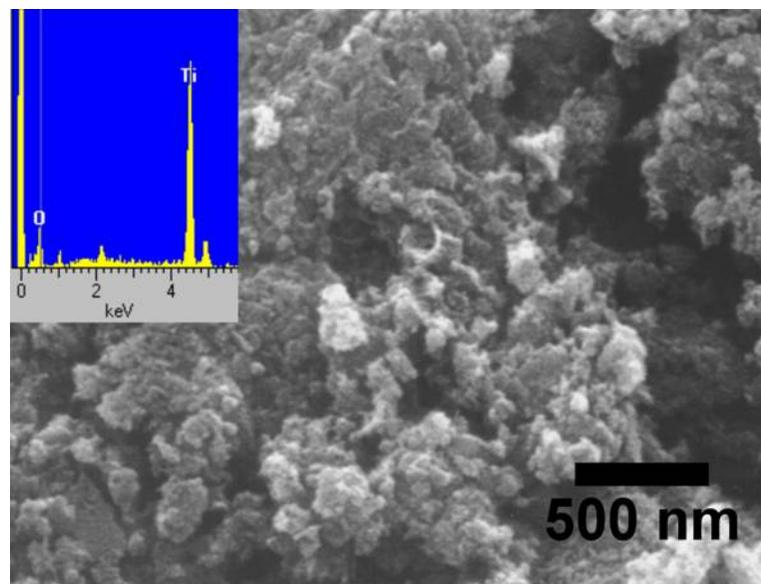
圖十一 反應途徑 1，TiCl₄ 與 Na 在 623 K 反應，在 473、573 和 673 K 通入氧氣且分別在 473、573 和 673 K 以上熱處理，經去離子水清洗的樣品的 Micro-Raman 光譜圖。



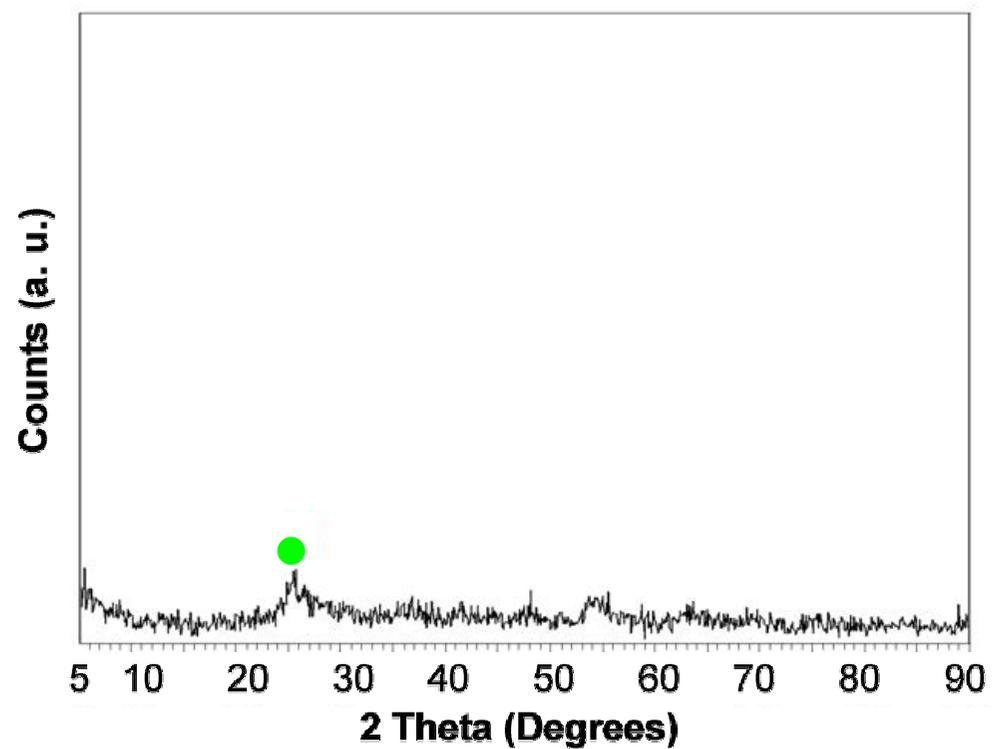
圖十二 反應途徑 1， TiCl_4 與 Na 在 623 K 反應，在 673 K 通入氧氣且在 1073 K 熱處理的樣品 B1 的 TEM 影像及電子繞射圖。



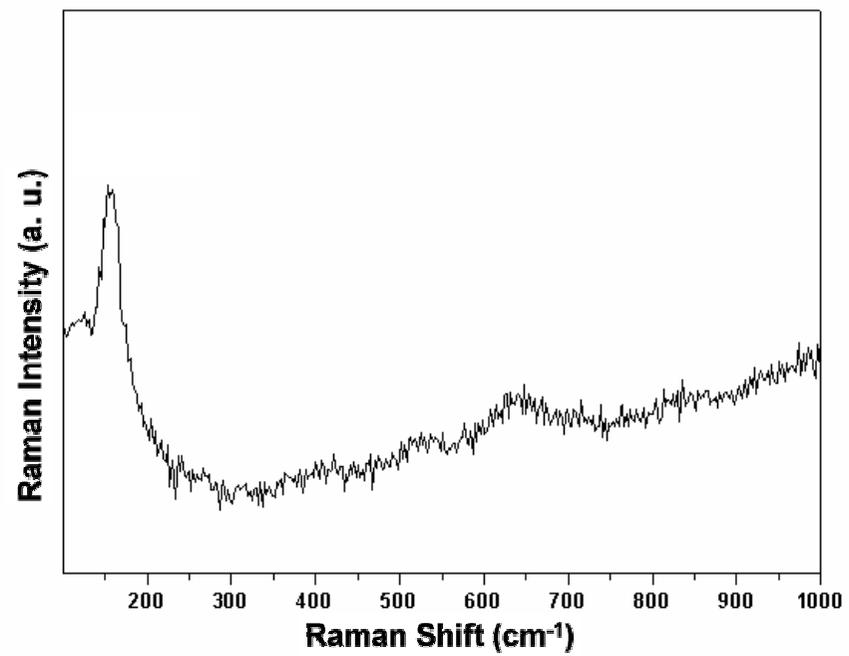
圖十三 反應途徑 1， TiCl_4 與 Na 在 623 K 反應，在 673 K 通入氧氣且在 1073 K 熱處理的樣品 B1 的 HRTEM 影像。



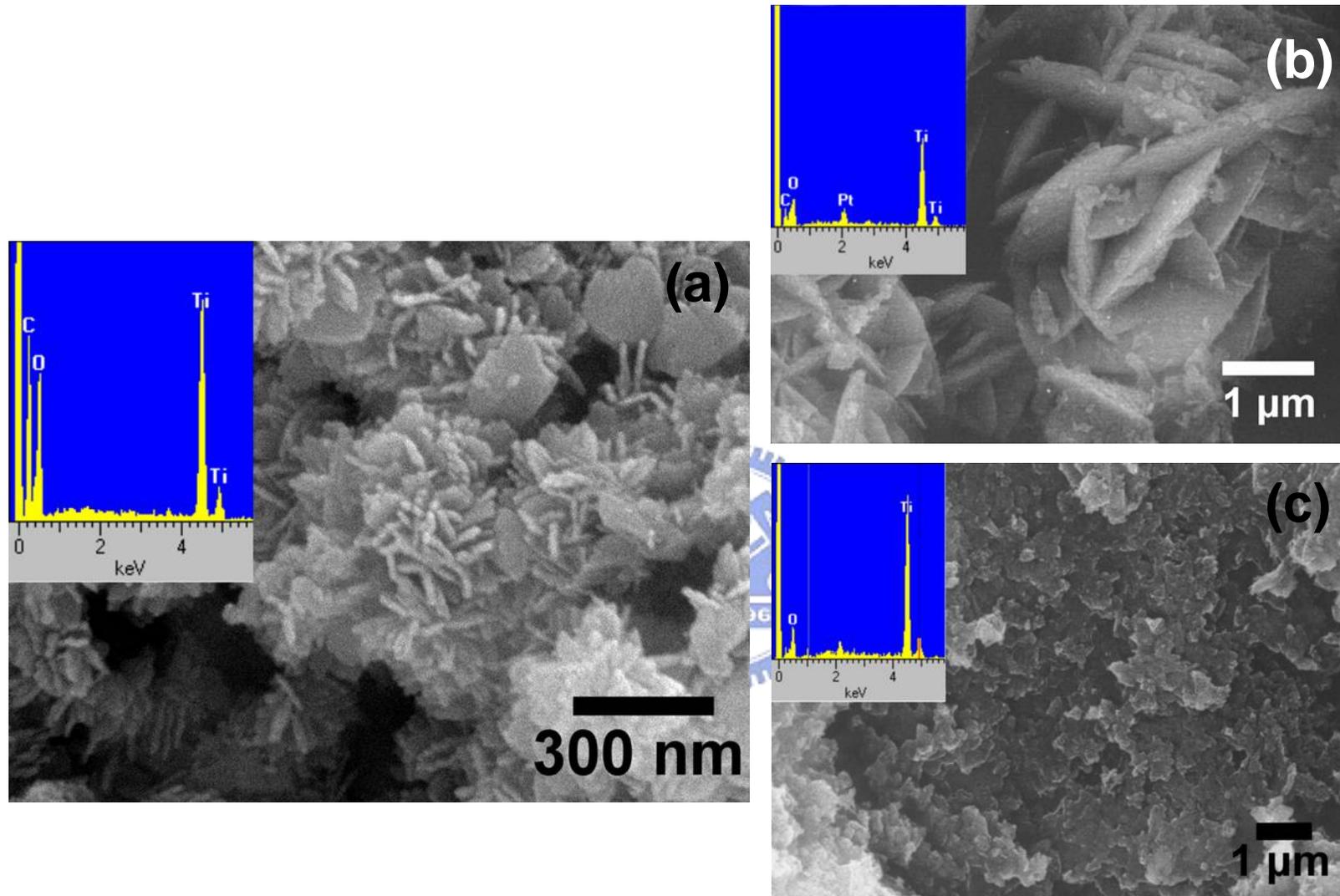
圖十四 反應途徑 2， TiCl_4 與 Na 在 623 K 反應，直接浸泡於室溫的去離子水後，過濾烘乾所得到的樣品 C 的 SEM 影像及 EDX。



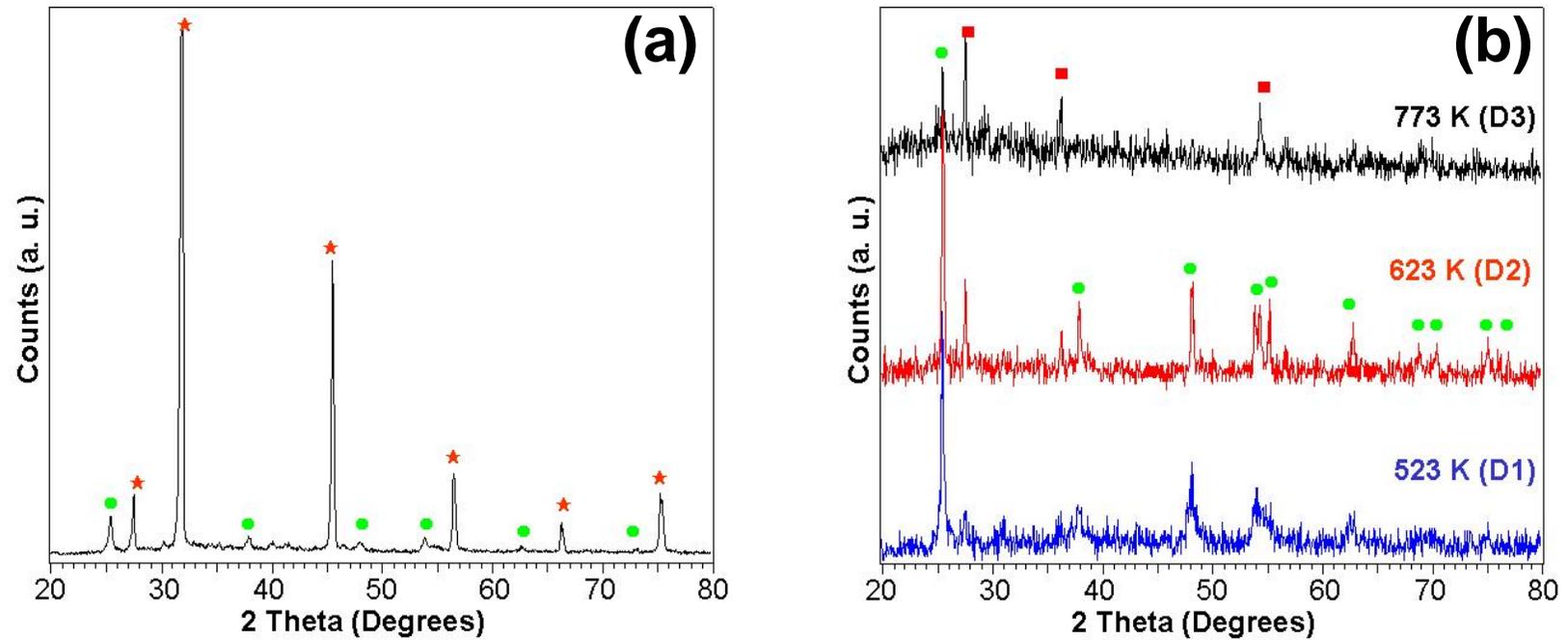
圖十五 反應途徑2， TiCl_4 與Na在623 K反應，直接浸泡於室溫的去離子水後，過濾烘乾所得到的樣品C的XRD。圖上所標示的●可能為anatase相的 TiO_2 (JCPDS 21-1272)的(101)晶面。



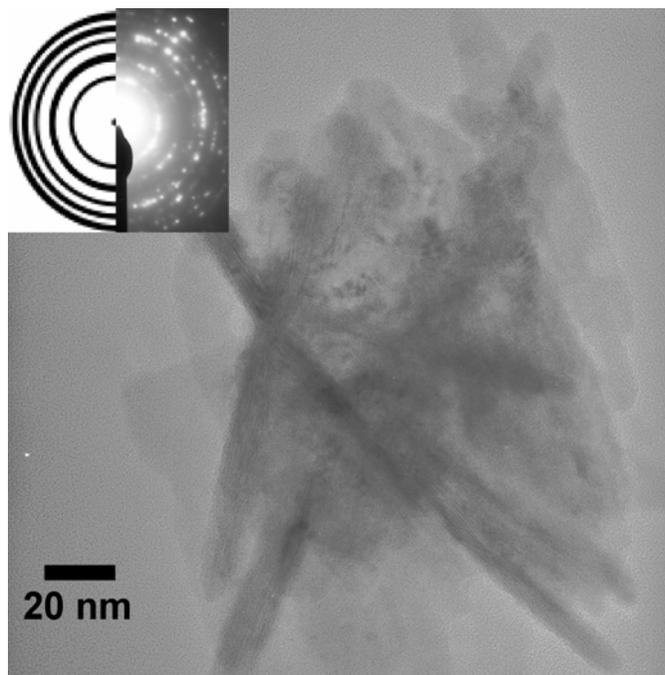
圖十六 反應途徑 2，TiCl₄ 與 Na 在 623 K 反應，直接浸泡於室溫的去離子水後，過濾烘乾所得到的樣品 C 的 Micro-Raman 光譜。



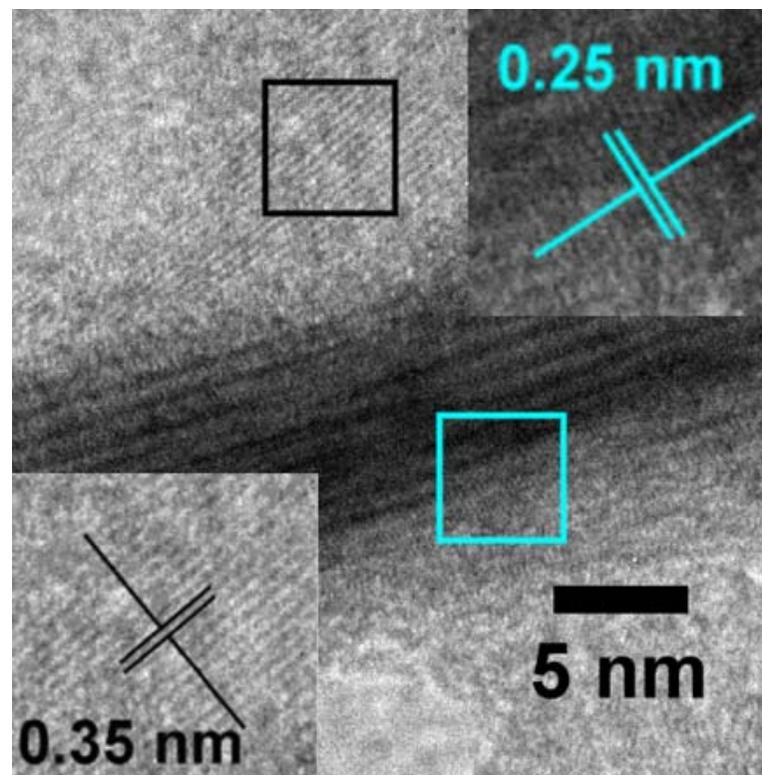
圖十七 反應途徑 3，10 sccm 的 O_2 將 $TiCl_4$ 帶往與 Na 反應，分別在 (a)523 K 所製備的樣品 D1 (b)623 K 所製備的樣品 D2 及(c) 773 K 所製備的樣品 D3 的 SEM 影像及 EDX。



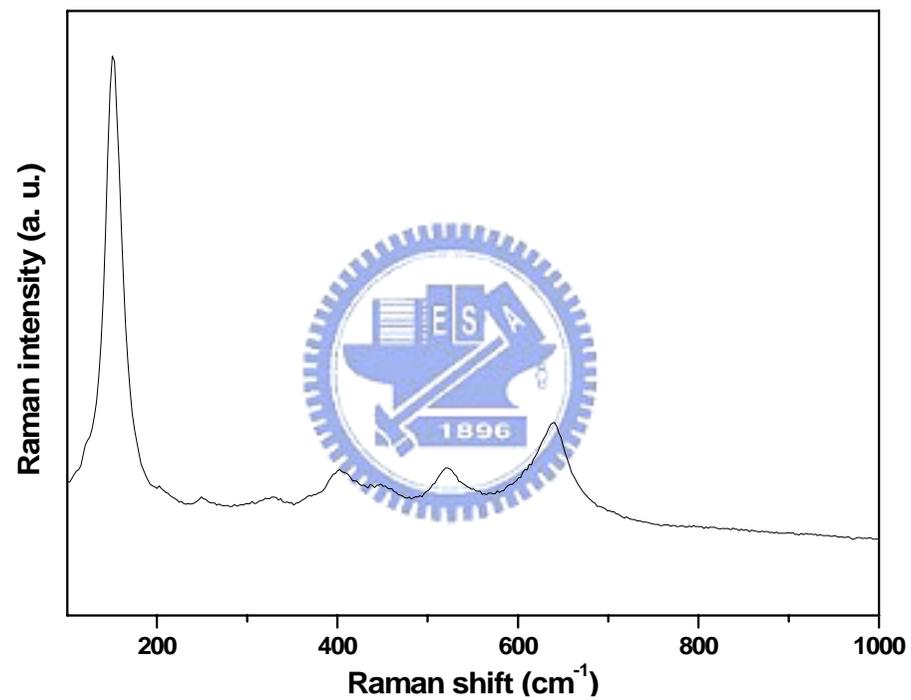
圖十八 反應途徑 3，10 sccm 的 O_2 將 $TiCl_4$ 帶往與 Na 反應，分別在 523、623 及 773 K 所製備的樣品 D1、D2 及 D3 的 XRD。(a) 未經去離子水清洗及 (b) 經去離子水清洗。(★: NaCl (JCPDS 05-0628); ●: anatase TiO_2 (JCPDS 21-1272); ■: rutile TiO_2 (JCPDS 21-1276))



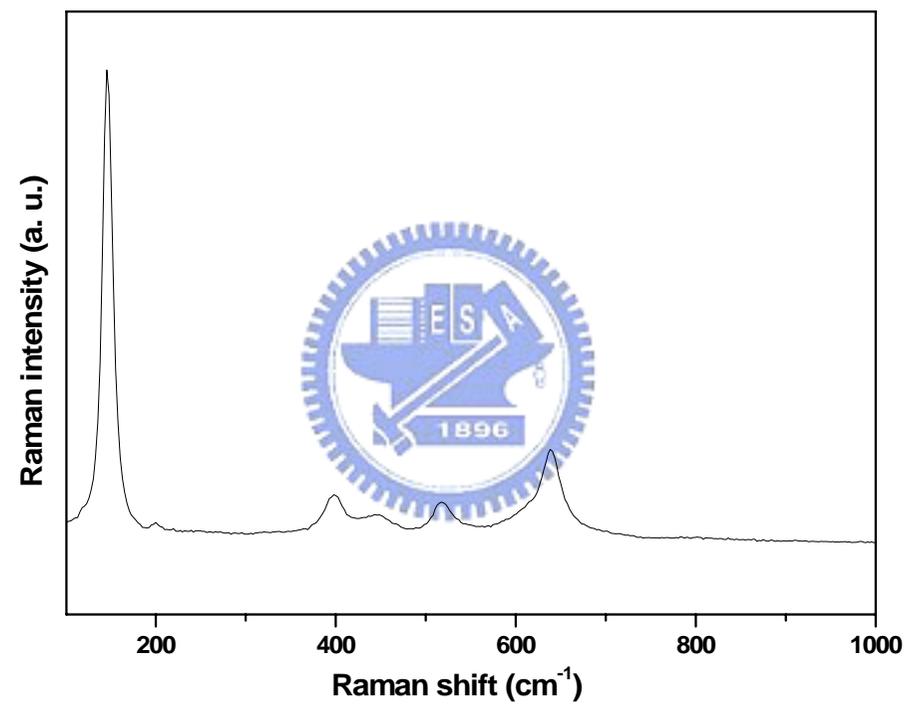
圖十九 反應途徑 3，10 sccm 的 O_2 將 $TiCl_4$ 帶往與 Na 反應，在 523 K 所製備的樣品 D1 的 TEM 影像及電子繞射圖。



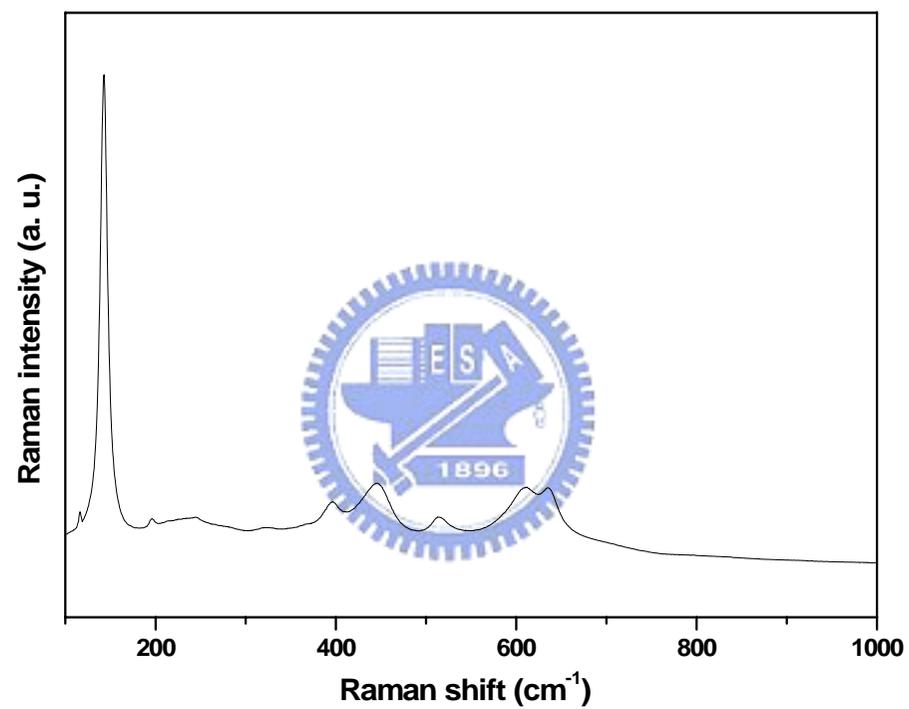
圖二十 反應途徑 3，10 sccm 的 O_2 將 $TiCl_4$ 帶往與 Na 反應，在 523 K 所製備的樣品 D1 的 HRTEM 影像。



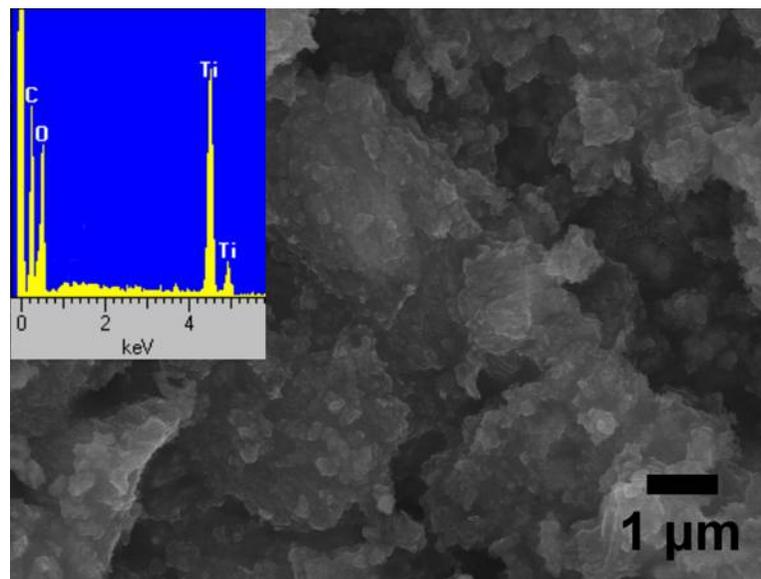
圖二十一 反應途徑 3，10 sccm 的 O₂ 將 TiCl₄ 帶往與 Na 反應，在 523 K 所製備的樣品 D1 的 Micro-Raman 光譜。



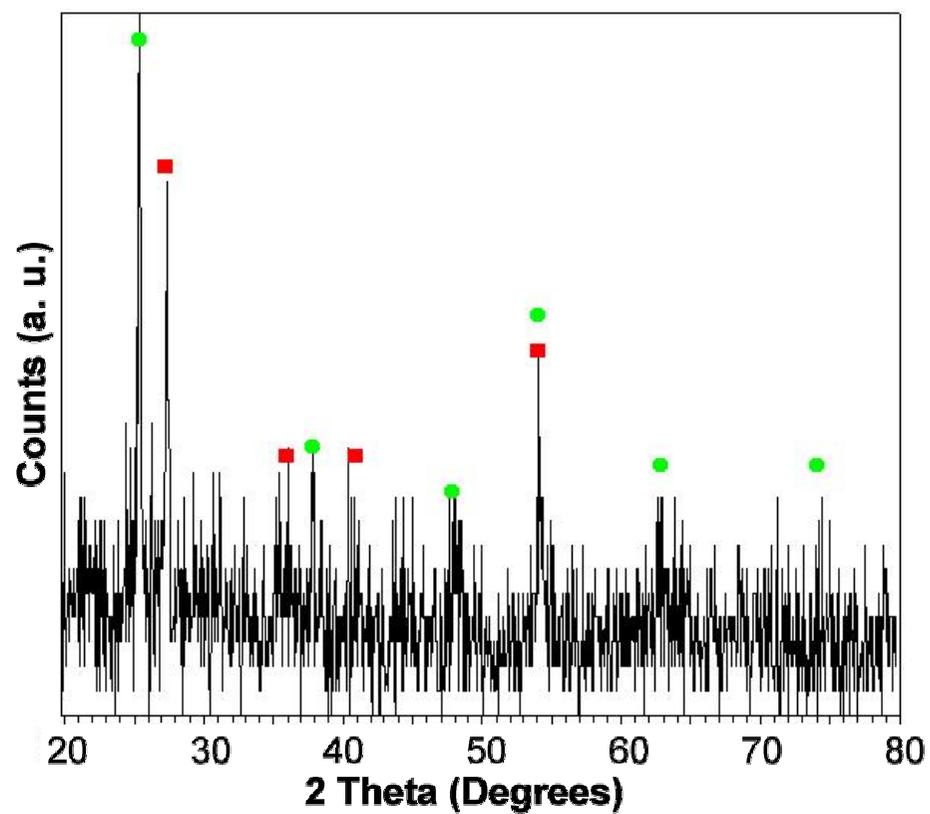
圖二十二 反應途徑 3，10 sccm 的 O₂ 將 TiCl₄ 帶往與 Na 反應，在 623 K 所製備的樣品 D2 的 Micro-Raman 光譜。



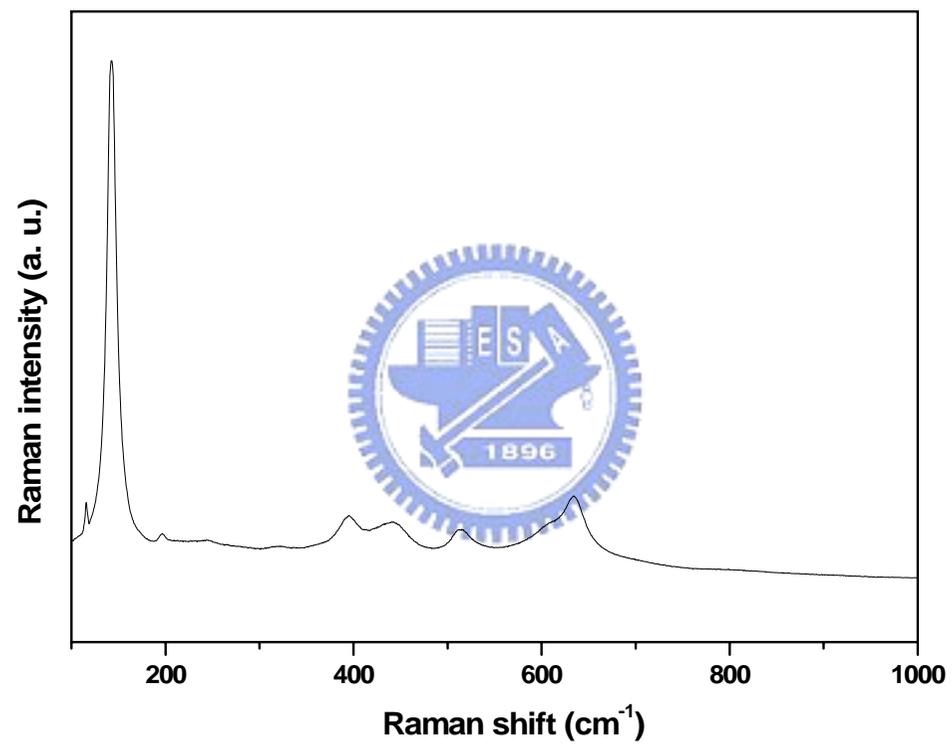
圖二十三 反應途徑 3，10 sccm 的 O₂ 將 TiCl₄ 帶往與 Na 反應，在 773 K 所製備的樣品 D3 的 Micro-Raman 光譜。



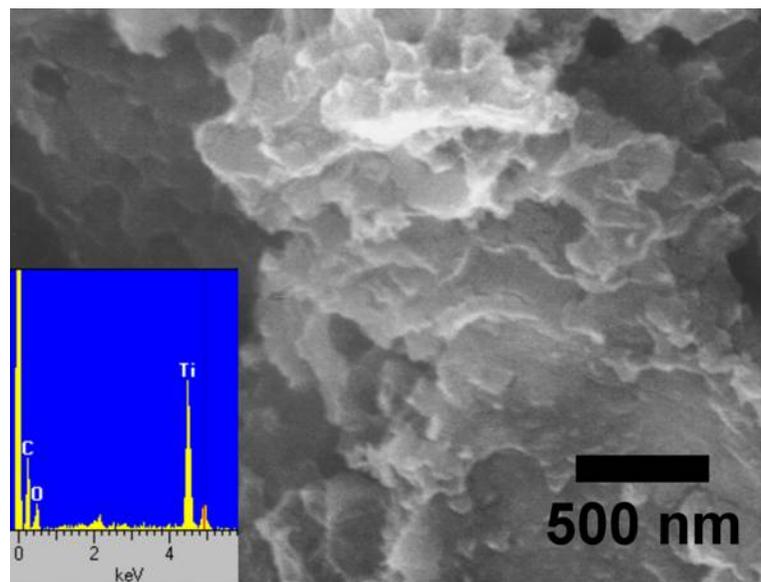
圖二十四 反應途徑 4，在 623 K 氫氣的氣氛下將 NaH 裂解一小時，再通以氧氣得到的白色粉末，最後與 TiCl_4 於 623 K 反應所得樣品 E 的 SEM 影像及 EDX。



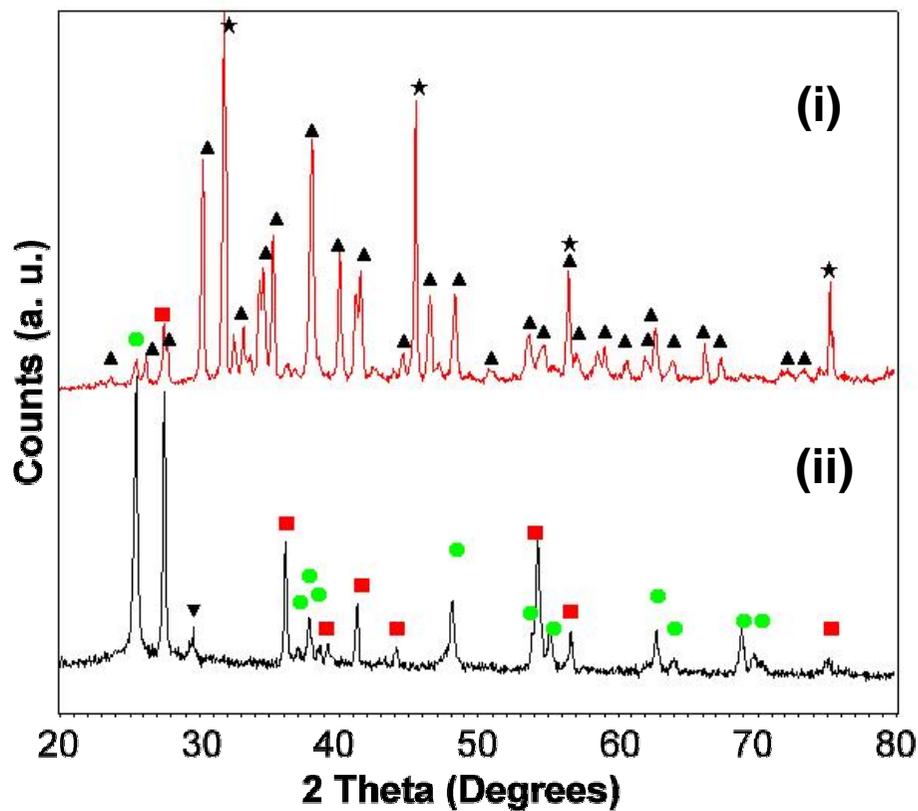
圖二十五 反應途徑 4，在 623 K 氫氣的氣氛下將 NaH 裂解一小時，再通以氧氣得到的白色粉末，最後與 TiCl₄ 於 623 K 反應所得樣品 E 的 XRD。■為 rutile TiO₂ (JCPDS 21-1276)、●為 anatase TiO₂ (JCPDS 21-1272)。



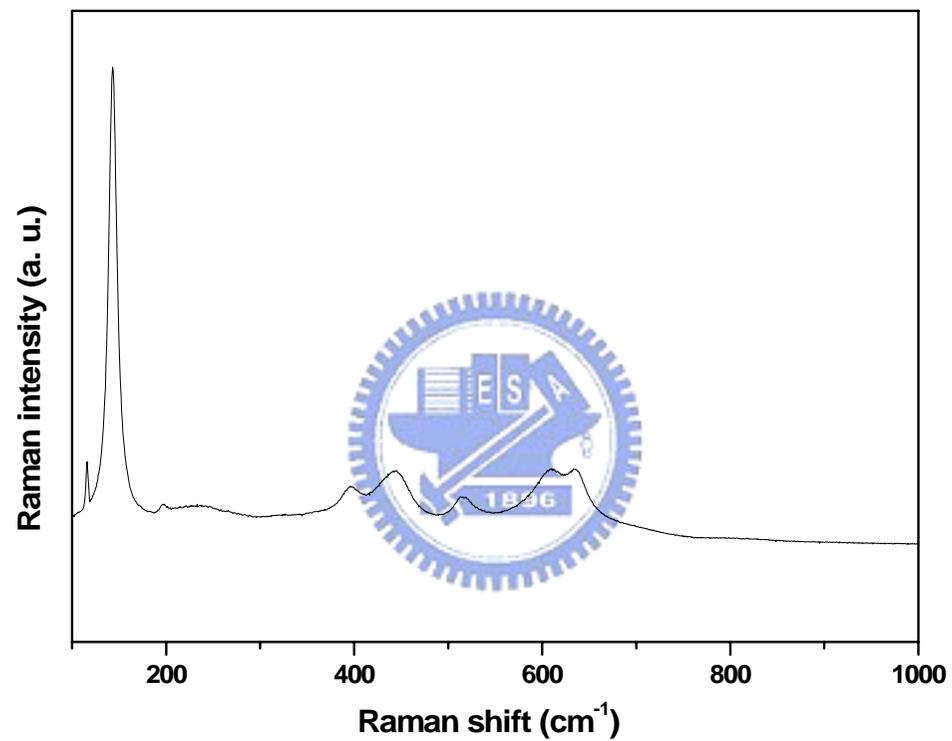
圖二十六 反應途徑 4，在 623 K 氫氣的氣氛下將 NaH 裂解一小時，再通以氧氣得到的白色粉末，最後與 TiCl₄ 於 623 K 反應所得樣品 E 的 Micro-Raman 光譜圖。



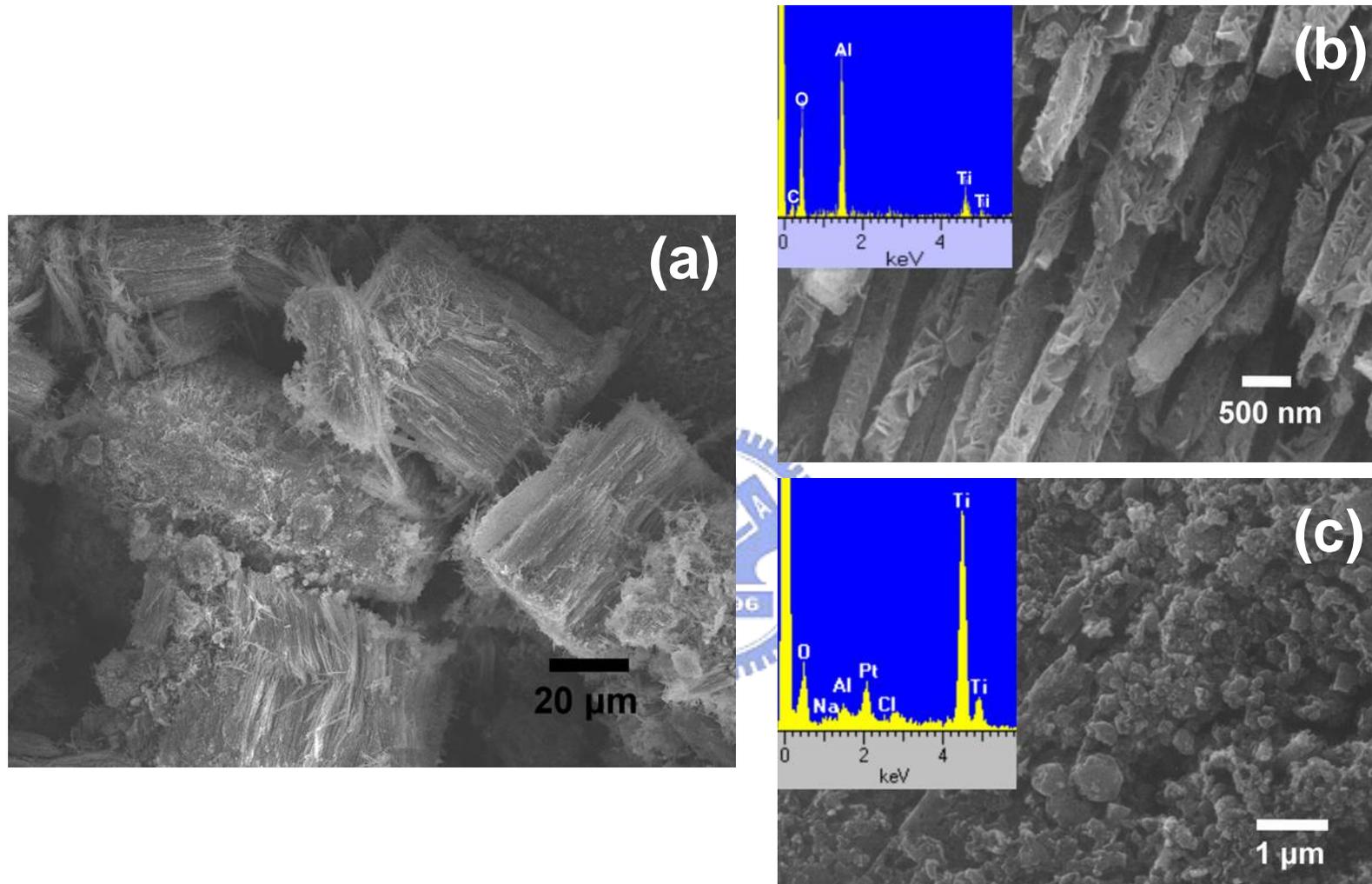
圖二十七 反應途徑 5，在 723 K 氫氣的氣氛下熱處理碳酸鈉 1 小時，再與 TiCl_4 於 623 K 反應所得樣品 F 的 SEM 及 EDX。



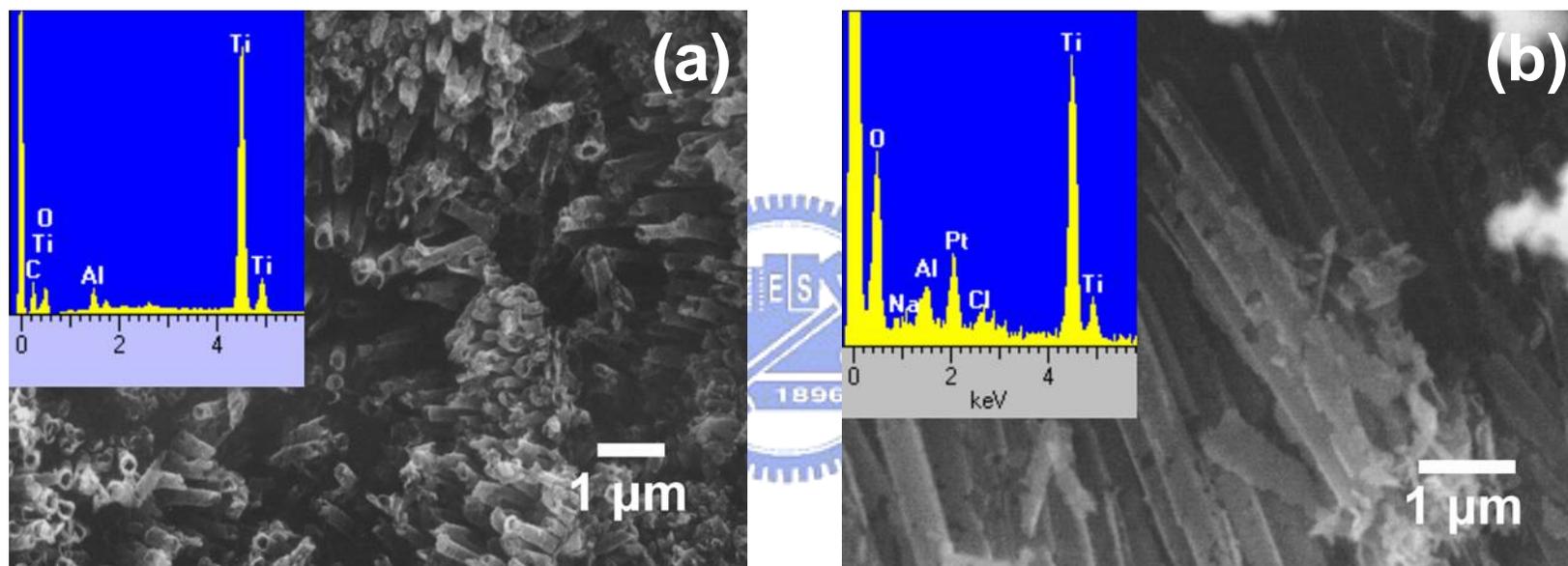
圖二十八 反應途徑 5，在 723 K 氫氣的氣氛下熱處理碳酸鈉 1 小時，再與 TiCl_4 於 623 K 反應所得樣品 F 經去離子水 (i) 清洗前及 (ii) 清洗後的 XRD。所標示 \blacksquare 為 rutile TiO_2 (JCPDS 21-1276)、 \bullet 為 anatase TiO_2 (JCPDS 21-1272)、 \star 為 NaCl (JCPDS 05-0628) 及 \blacktriangle 為 Na_2CO_3 (JCPDS 77-2082)。其中標示 \blacktriangledown 為背景訊號。



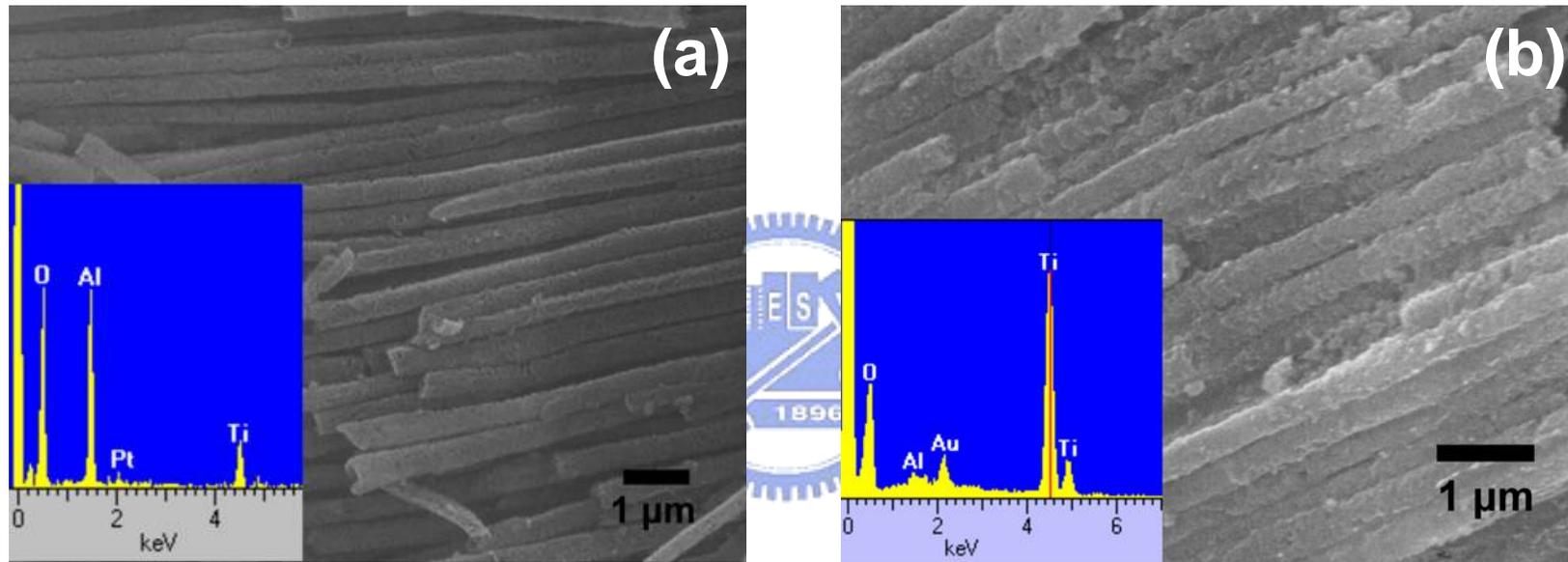
圖二十九 反應途徑 5，在 723 K 氫氣的氣氛下熱處理碳酸鈉 1 小時，再與 TiCl_4 於 623 K 反應所得樣品 F 的 Micro-Raman 光譜圖。



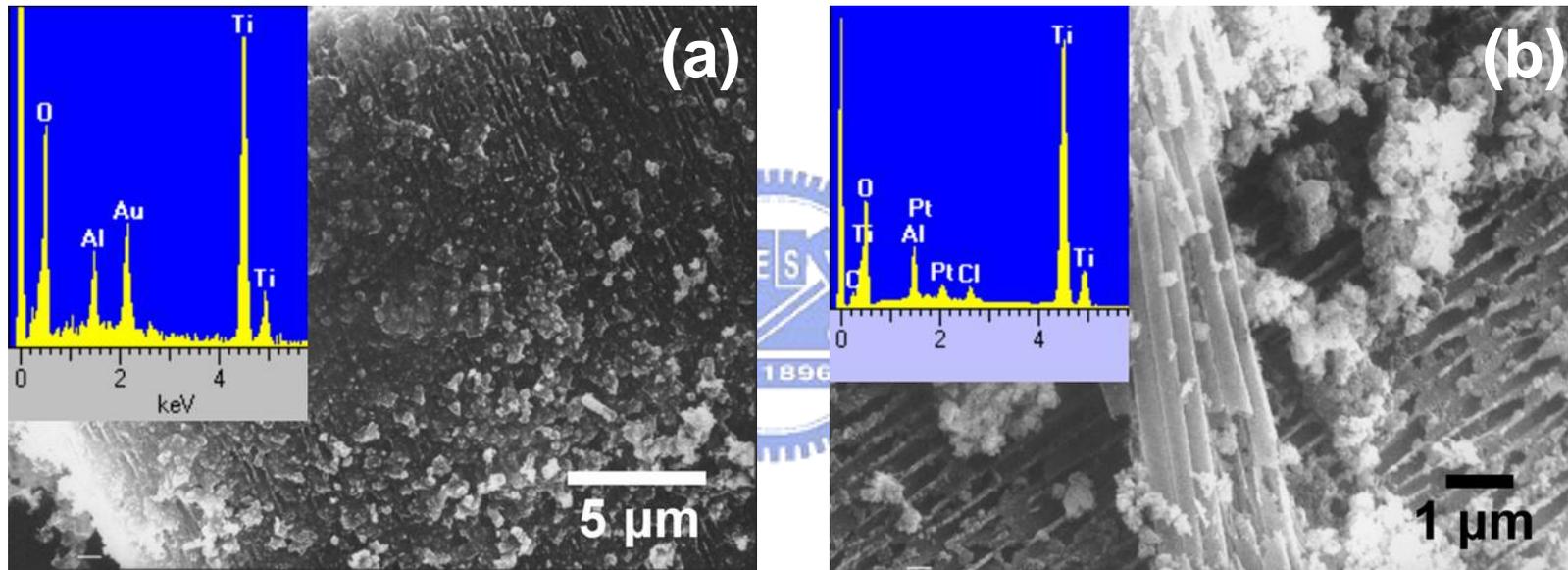
圖三十 TiCl_4 與 Na 在 AAO 中反應，以氧氣氧化，經 723 K 熱處理及 (a) 驗處理 10 分鐘之樣品 G1 的 SEM 電子影像；(b) G1 較高倍率的 SEM 電子影像及 EDX 元素分析；(c) 驗處理 60 分鐘之樣品 G2 的 SEM 電子影像及 EDX 元素分析。



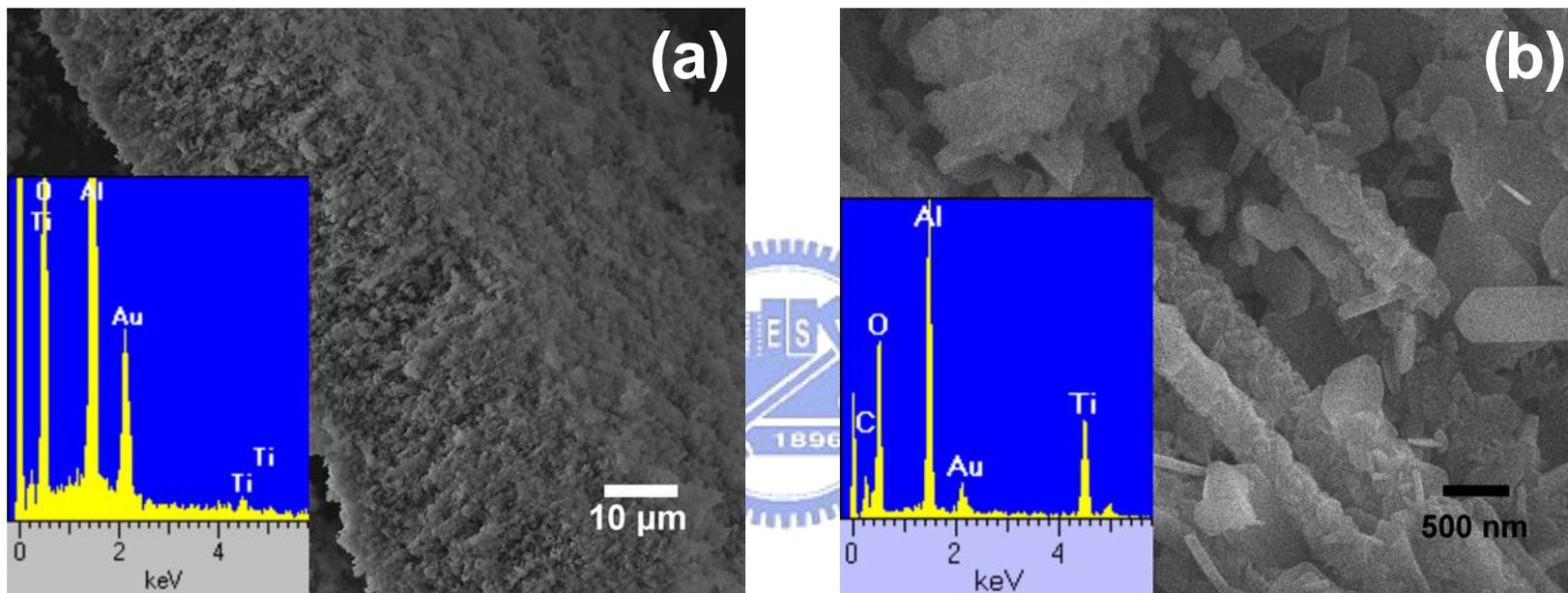
圖三十一 TiCl_4 與 Na 在 AAO 中反應，以氧氣氧化，經 823 K 熱處理及(a)鹼處理 60 分鐘之樣品 H1 的 SEM 電子影像及 EDX 元素分析; (b) 鹼處理 180 分鐘之樣品 H2 的 SEM 電子影像及 EDX 元素分析。



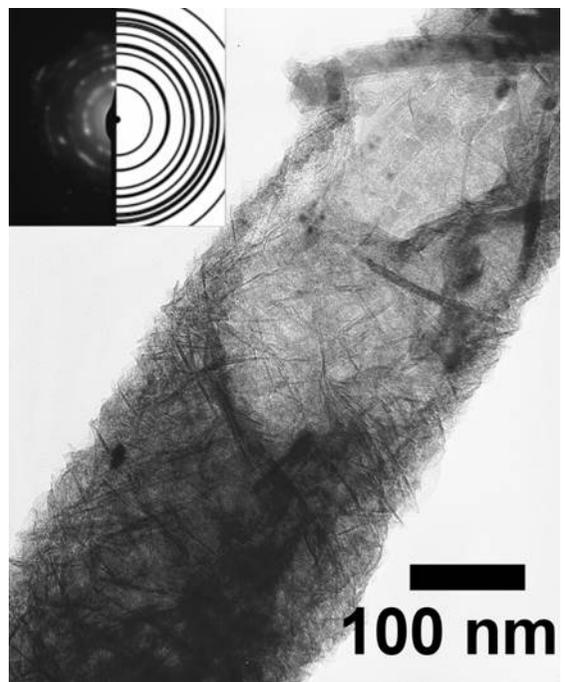
圖三十二 TiCl_4 與 Na 在 AAO 中反應，以氧氣氧化，經 873 K 熱處理及(a)鹼處理 10 分鐘之樣品 I1 的 SEM 電子影像; (b) 鹼處理 60 分鐘之樣品 I2 的 SEM 電子影像及 EDX 元素分析。



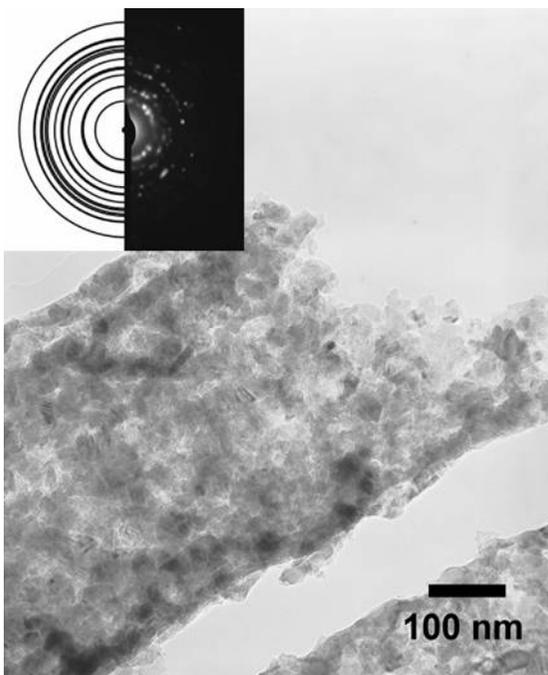
圖三十三 TiCl_4 與 Na 在 AAO 中反應，以氧氣氧化，經 923 K 熱處理及 (a)鹼處理 180 分鐘之樣品 J1 及 (b)鹼處理 360 分鐘之樣品 J2 的 SEM 電子影像及 EDX 元素分析。



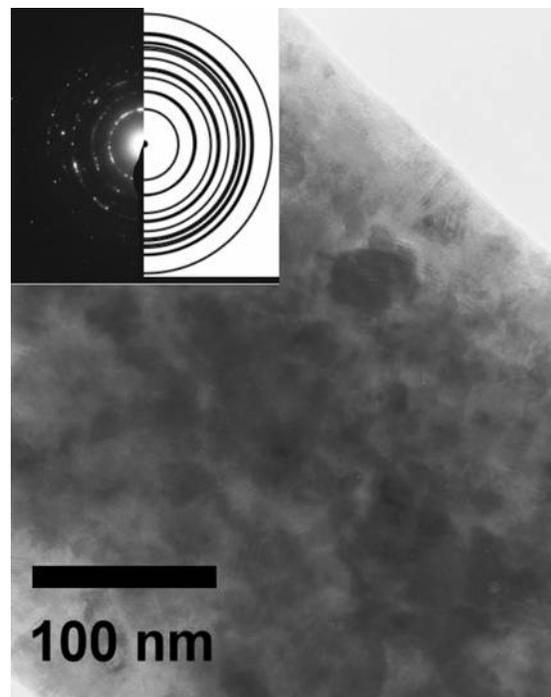
圖三十四 TiCl_4 與 Na 在 AAO 中反應，以氧氣氧化，經 1273 K 熱處理及 (a) 驗處理 480 分鐘之樣品 K1 及 (b) 驗處理 1440 分鐘之樣品 K2 的 SEM 電子影像及 EDX 元素分析。



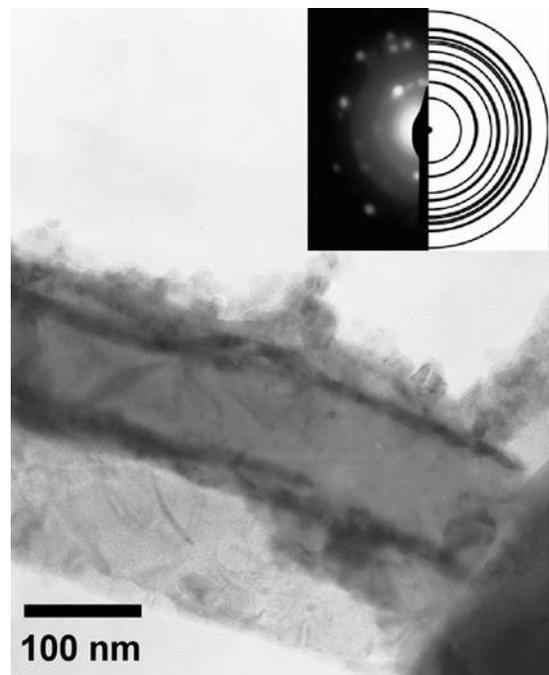
圖三十五 TiCl_4 與 Na 在 AAO 中反應，以氧氣氧化，經 723 K 熱處理及鹼處理 10 分鐘之樣品 G1 的 TEM 影像及電子繞射。



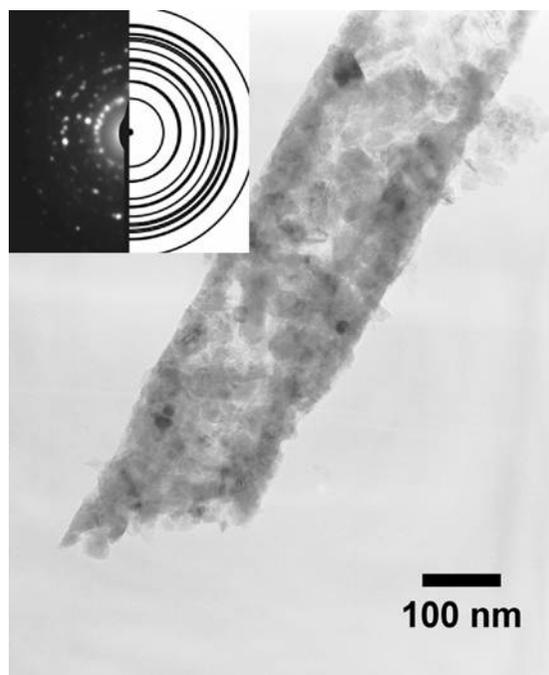
圖三十六 TiCl_4 與 Na 在 AAO 中反應，以氧氣氧化，經 823 K 熱處理及鹼處理 60 分鐘之樣品 H1 的 TEM 影像及電子繞射。



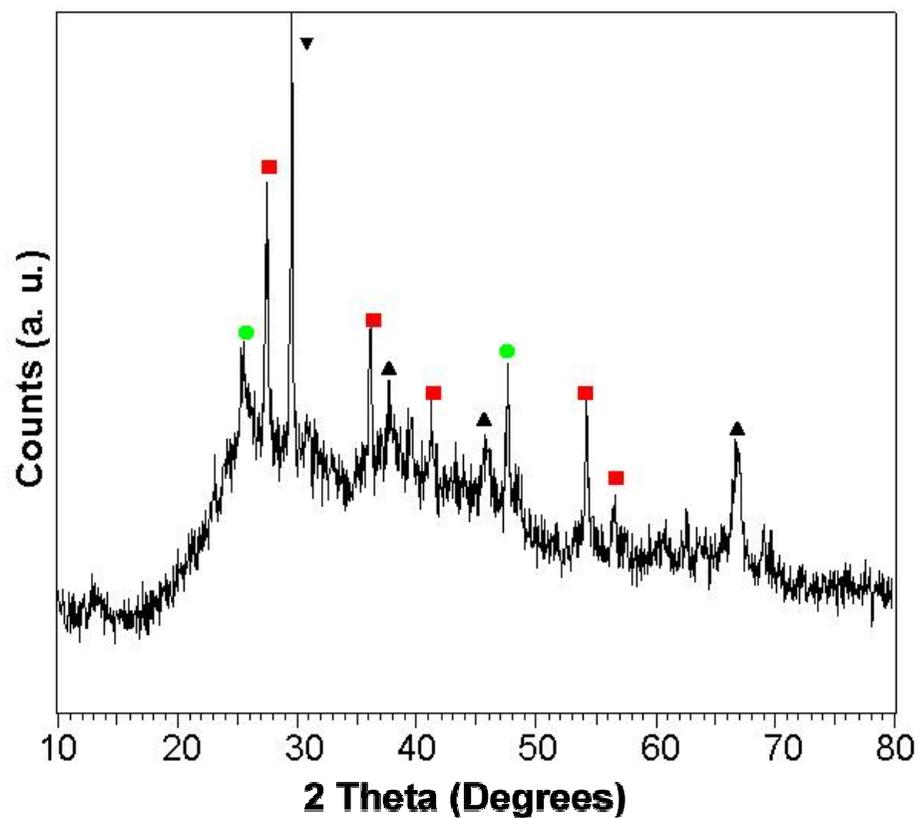
圖三十七 TiCl_4 與 Na 在 AAO 中反應，以氧氣氧化，經 873 K 熱處理及鹼處理 60 分鐘之樣品 I2 的 TEM 電子及電子繞射。



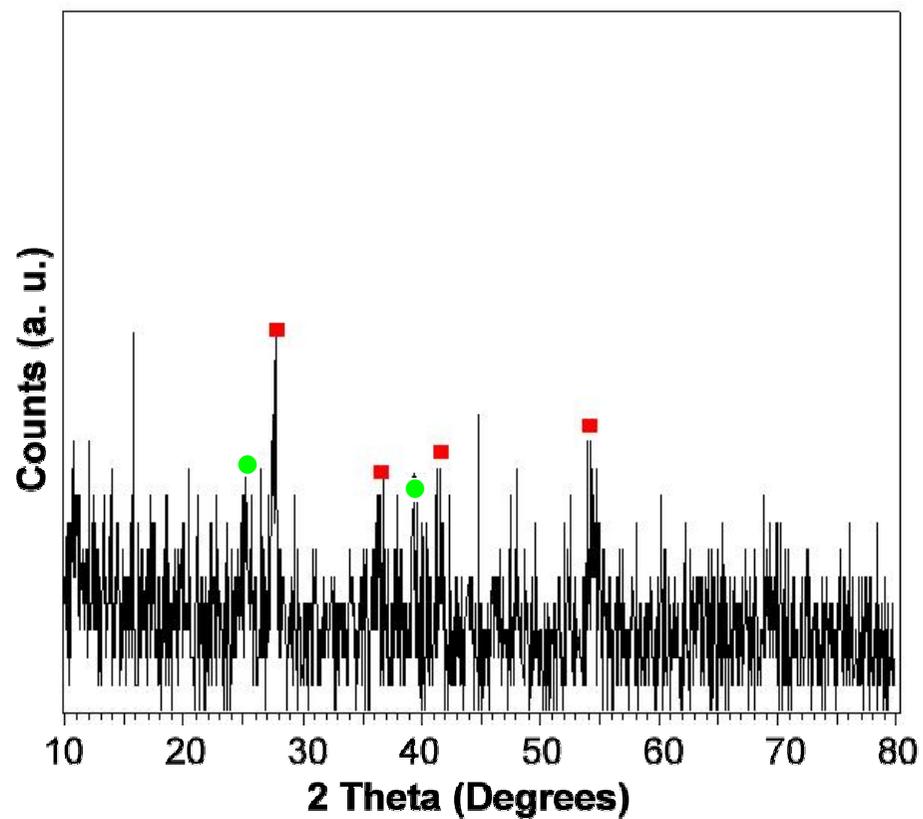
圖三十八 TiCl_4 與 Na 在 AAO 中反應，以氧氣氧化，經 923 K 熱處理及鹼處理 180 分鐘之樣品 J1 的 TEM 影像及電子繞射。



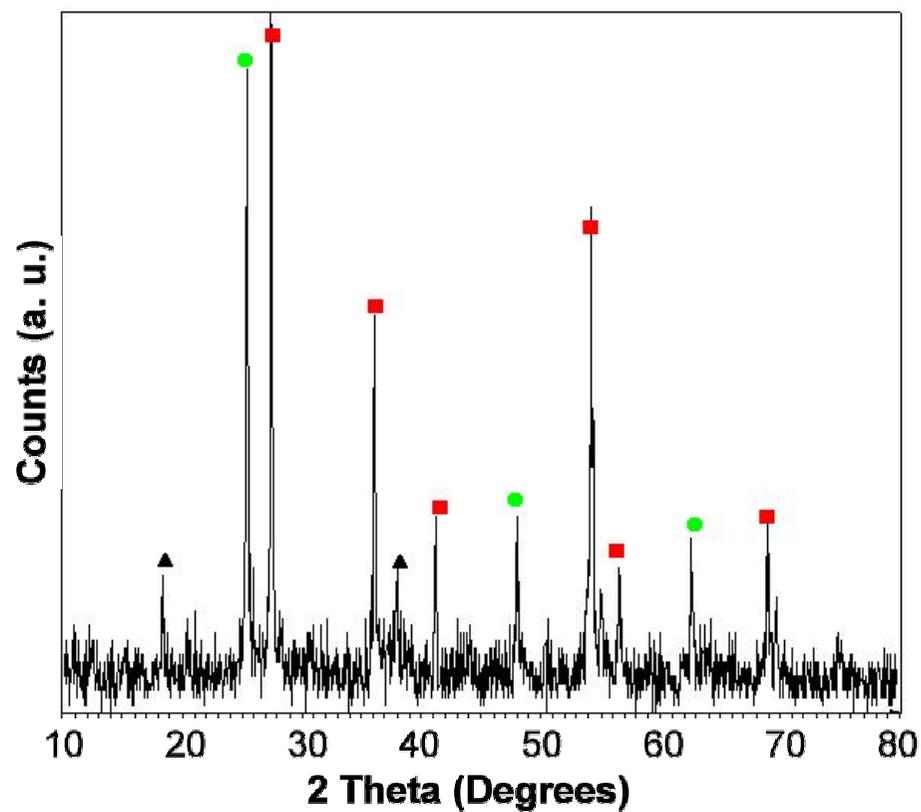
圖三十九 TiCl_4 與 Na 在 AAO 中反應，以氧氣氧化，經 923 K 熱處理及鹼處理 360 分鐘之樣品 J2 的 TEM 影像及電子繞射。



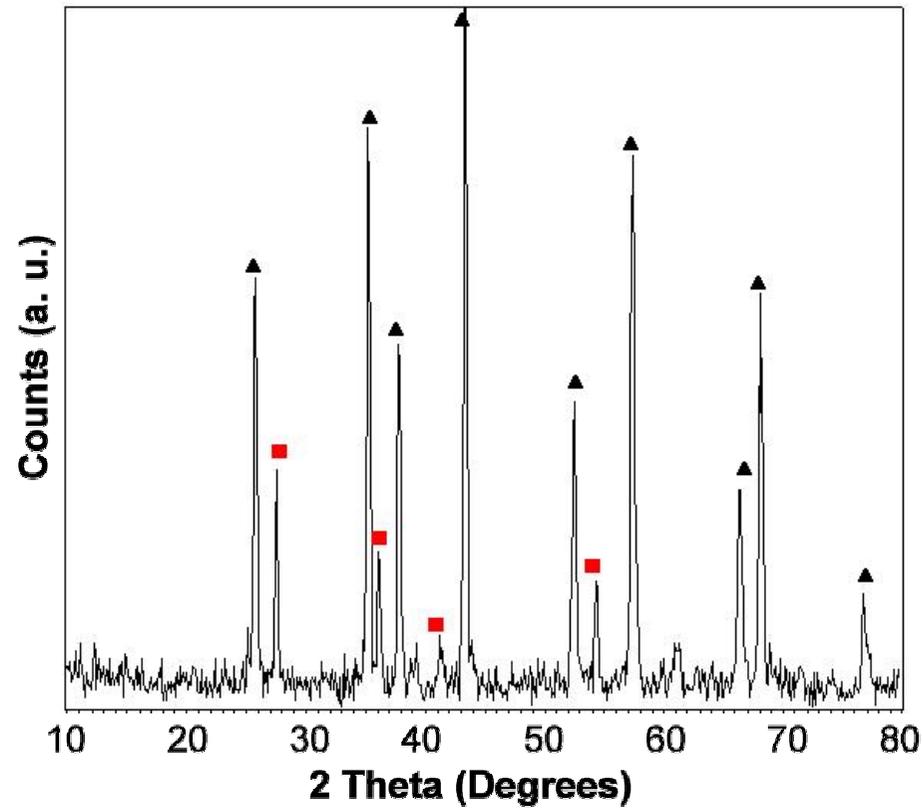
圖四十 TiCl_4 與 Na 在 AAO 中反應，以氧氣氧化，經 723 K 熱處理及鹼處理 10 分鐘之樣品 G1 的 XRD。標示 ■ 為 rutile TiO_2 (JCPDS 21-1276)、● 為 anatase TiO_2 (JCPDS 21-1272) 及 ▲: 為 Al_2O_3 (JCPDS 74-2206)。其中標示 ▼ 為背景訊號。



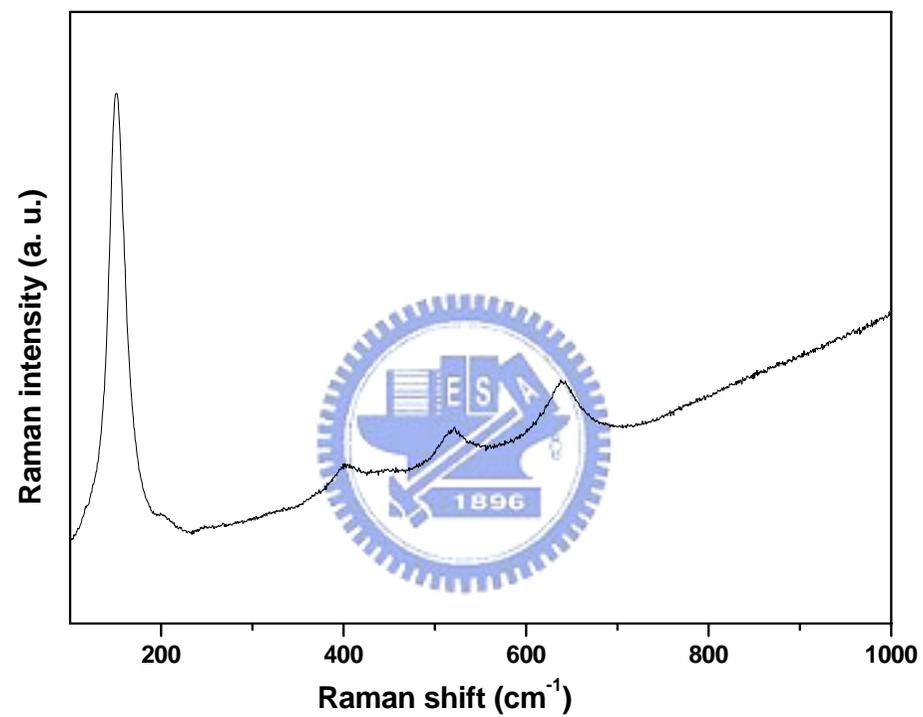
圖四十一 TiCl_4 與Na在AAO中反應，以氧氣氧化，經873 K熱處理及鹼處理10分鐘之樣品I1的XRD。標示■為rutile TiO_2 (JCPDS 21-1276) 、●為anatase TiO_2 (JCPDS 21-1272)。



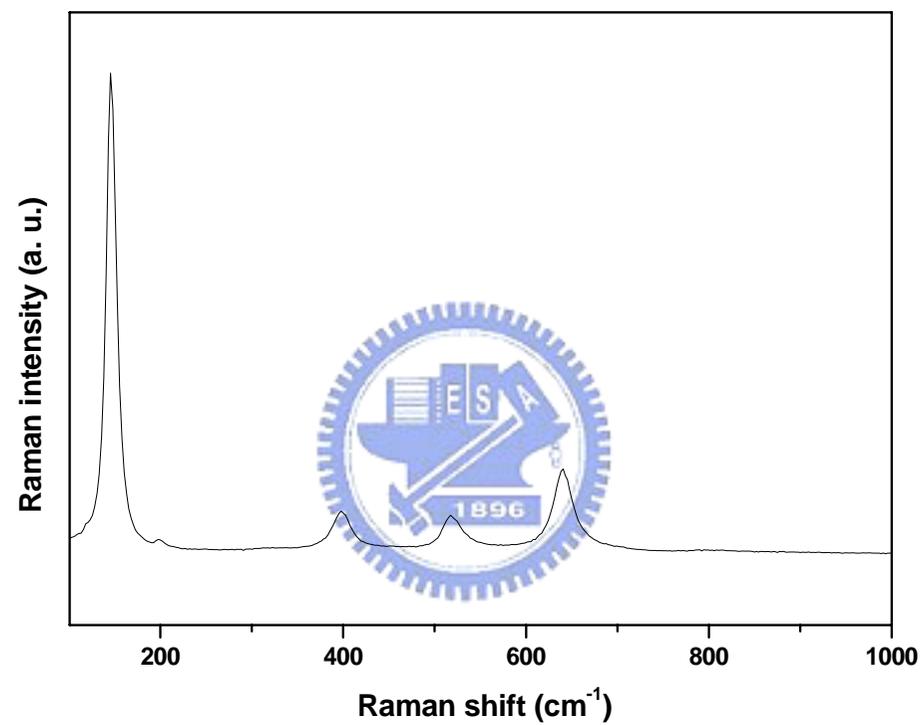
圖四十二 TiCl_4 與 Na 在 AAO 中反應，以氧氣氧化，經 873 K 熱處理及鹼處理 60 分鐘之樣品 I2 的 XRD。標示 ■ 為 rutile TiO_2 (JCPDS 21-1276)、● 為 anatase TiO_2 (JCPDS 21-1272) 及 ▲ 為 Gibbsite $\text{Al}(\text{OH})_3$ (JCPDS 33-0018)。



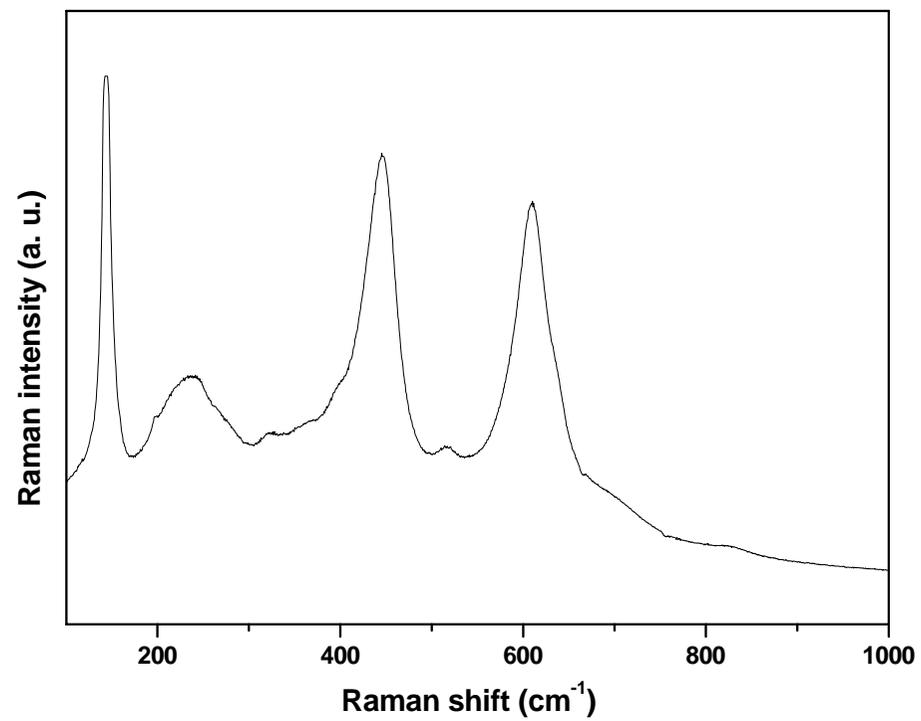
圖四十三 TiCl_4 與 Na 在 AAO 中反應，以氧氣氧化，經 1273 K 熱處理及鹼處理 1440 分鐘之樣品 K2 的 XRD。標示 ■ 為 rutile TiO_2 (JCPDS 21-1276) 及 ▲: 為 Al_2O_3 (JCPDS 81-1667)。



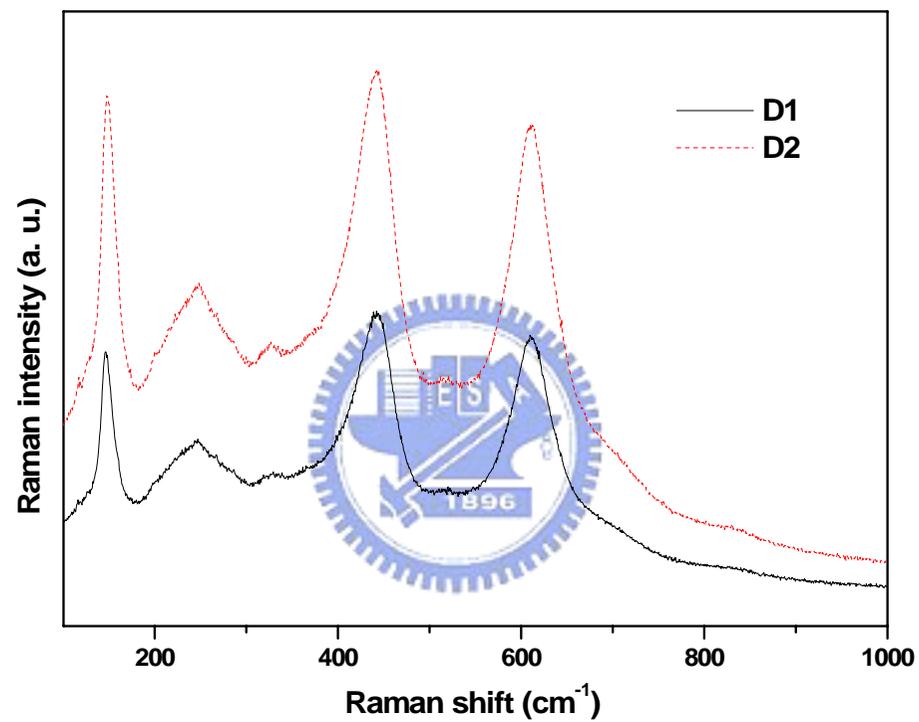
圖四十四 TiCl_4 與 Na 在 AAO 中反應，以氧氣氧化，經 723 K 熱處理及鹼處理 10 分鐘之樣品 G1 的 Micro-Raman。



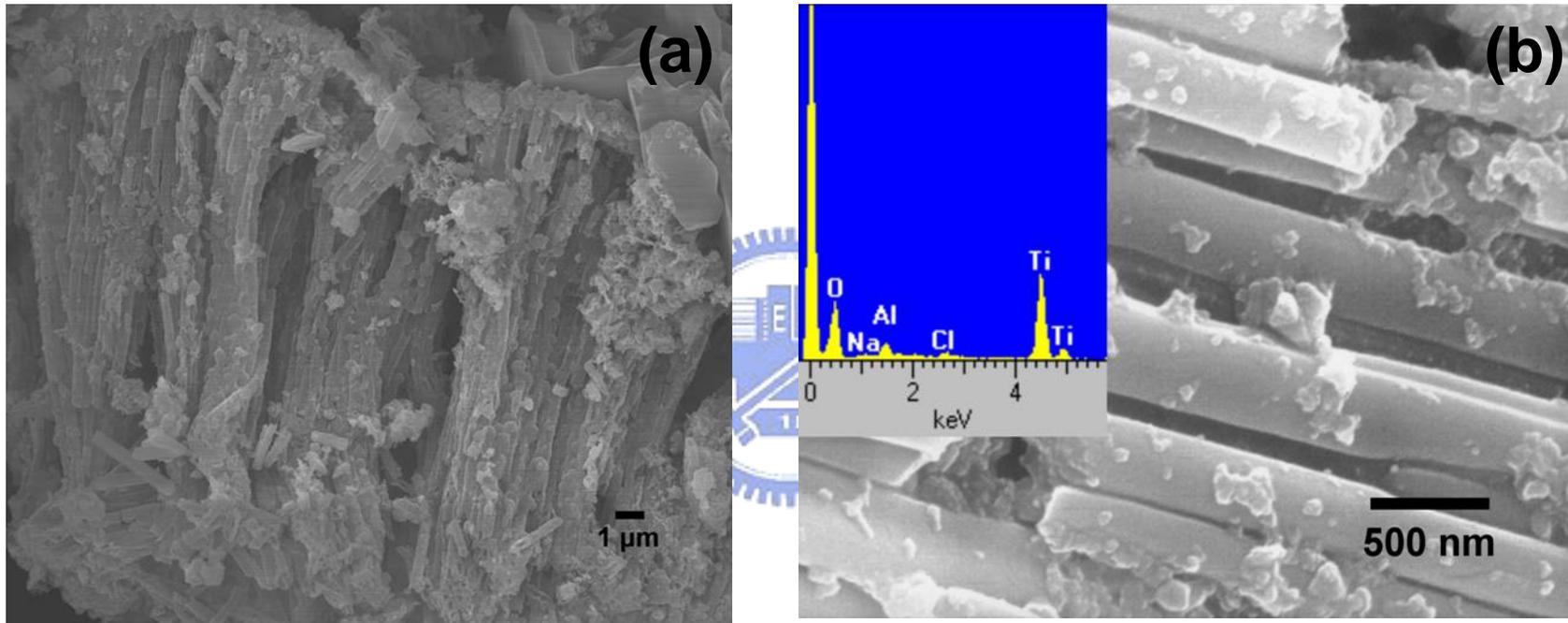
圖四十五 TiCl_4 與 Na 在 AAO 中反應，以氧氣氧化，經 823 K 熱處理及鹼處理 60 分鐘之樣品 H1 的 Micro-Raman。



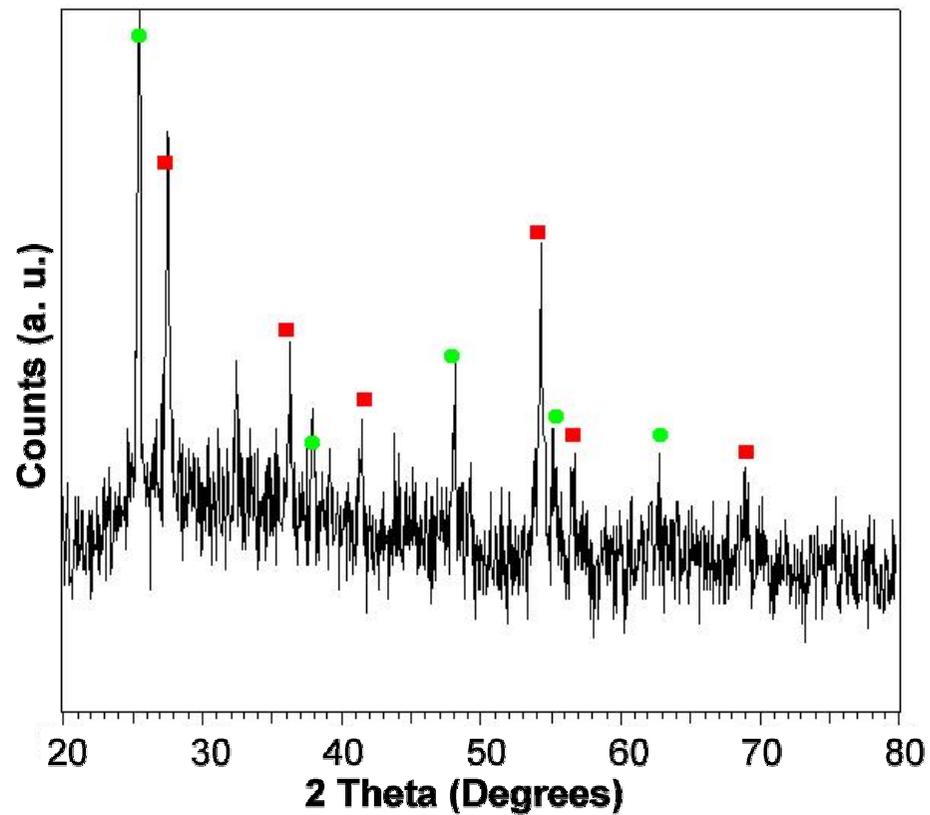
圖四十六 TiCl_4 與 Na 在 AAO 中反應，以氧氣氧化，經 873 K 熱處理及鹼處理 60 分鐘之樣品 I2 的 Micro-Raman。



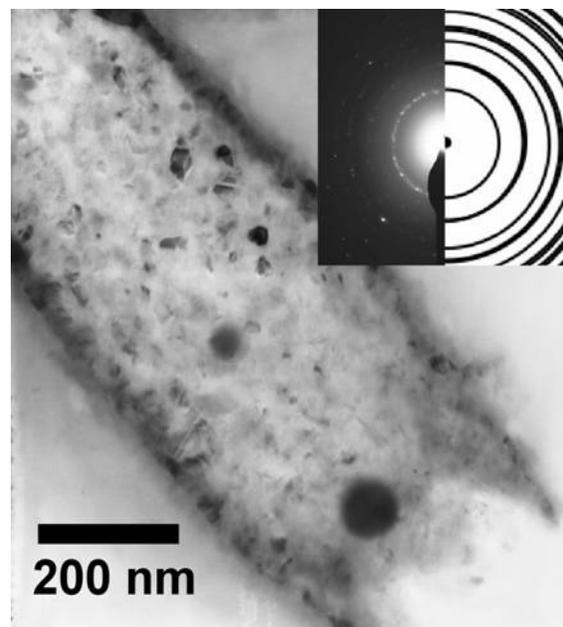
圖四十七 TiCl_4 與 Na 在 AAO 中反應，以氧氣氧化，經 923 K 熱處理及鹼處理 180 分鐘之樣品 J1 與經鹼處理 360 分鐘之樣品 J2 的 Micro-Raman。



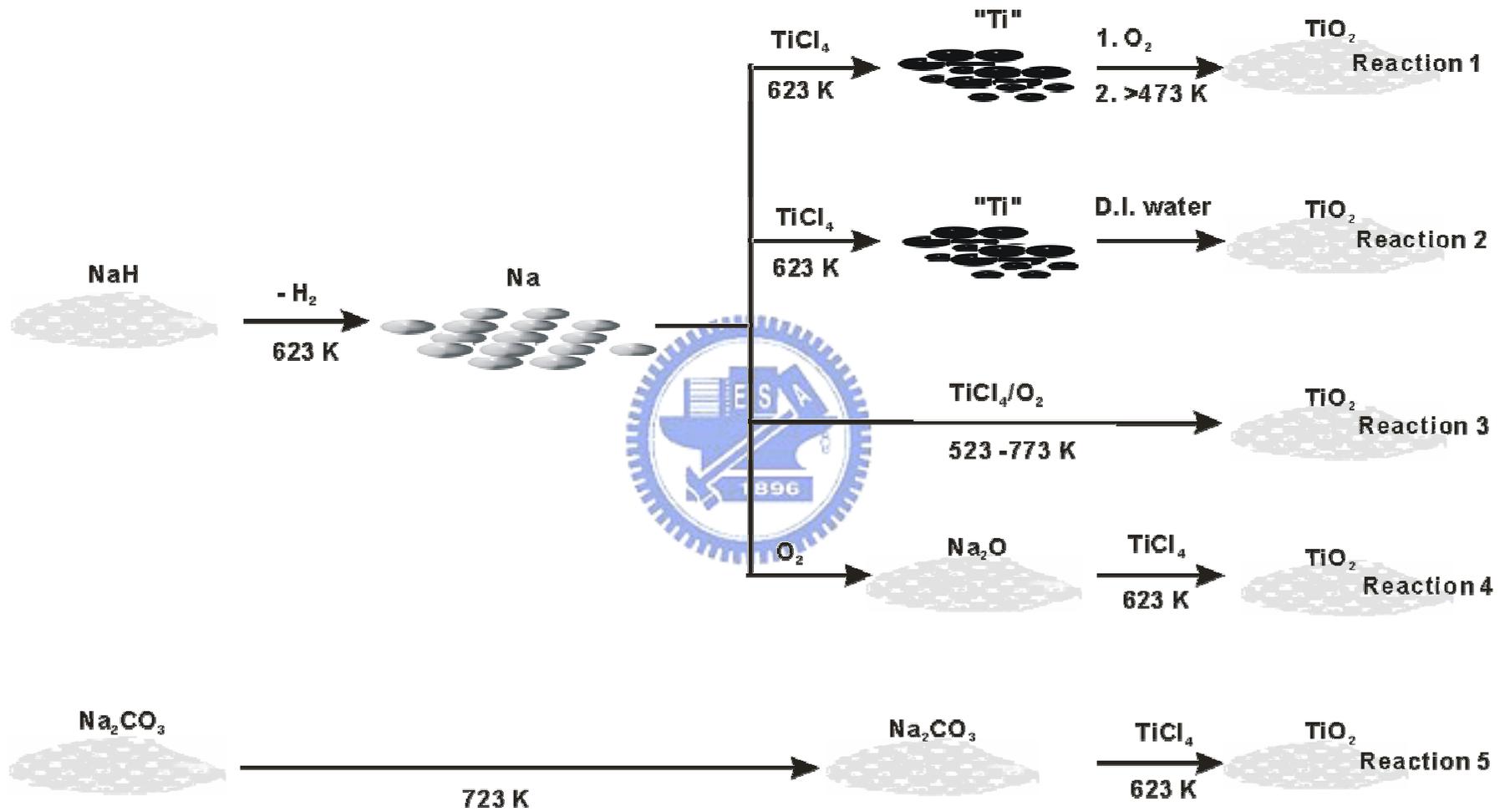
圖四十八 TiCl_4 與 Na 在 AAO 中於 623 K 反應，反應後於室溫浸入去離子水，而後再鹼處理 5 分鐘之樣品 L 的 (a)SEM 影像及 (b)圖(a)的較大倍率及 EDX。



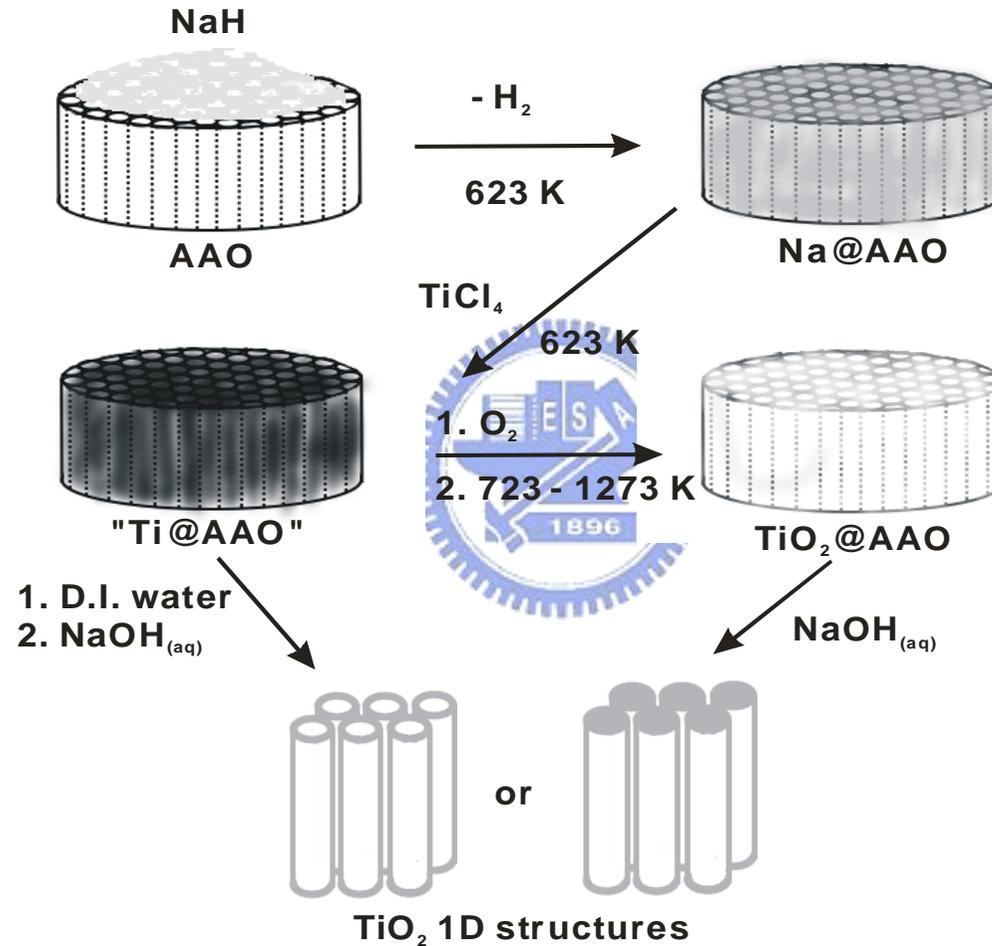
圖四十九 TiCl_4 與 Na 在 AAO 中於 623 K 反應，反應後於室溫浸入去離子水，而後再鹼處理 5 分鐘之樣品 L 的 XRD。
標示 ■ 為 rutile TiO_2 (JCPDS 21-1276) 、● 為 anatase TiO_2 (JCPDS 21-1272)。



圖五十 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 TEM 影像及電子繞射圖。



圖五十一 製備 TiO_2 顆粒之實驗反應示意圖



圖五十二 製備二氧化鈦一維奈米材料之實驗反應示意圖