

2019 年臺灣國際科學展覽會 優勝作品專輯

作品編號 030022

參展科別 化學

作品名稱 以二階段電壓/電流步進陽極處理法探討
TiO₂ 奈米管製備及應用

得獎獎項 大會獎：四等獎

就讀學校 高雄市立高雄女子高級中學

指導教師 王俊豪、陳佳琪

作者姓名 林綵柔、黃郁棋

關鍵詞 二氧化鈦奈米管、陽極處理法

作者簡介



我是黃郁棋(左)，現就讀高雄女中二年級，興趣是彈吉他、唱歌，去年參加高雄市科展，是第一次接觸科展的相關活動，做科展讓我學習了很多，除了對於所研究題目的知識吸收，在使用電腦整理資料、排版、組織、匯整或團隊合作、口頭報告等能力都藉由科展而有所提升，感覺自己好像成長了不少也獲得了不少。

我是林綵柔(右)，就讀高雄女中二年級，興趣是聽音樂、畫畫，國中時參加了學校的社團數理研究社並在國二時參加生物科展獲得高雄市第二名，開啟對於做實驗的興趣。上了高中則開始對於此題材的研究，這期間學到了許多不一樣的東西，希望未來也能繼續學習並嘗試新事物。

摘要

本實驗以二階段電壓/電流步進陽極處理法生長二氧化鈦奈米管，並找出最佳生長參數並能有效降解有機物。在實驗過程中，我們發現以氟化銨及有機醇類在形成二氧化鈦奈米管，有著較長管徑的效果。本驗以 20 x 20 mm² 大小的鈦片，透過鈦片的前處理，不同程序的氧化步驟及不同的醇類來探討二氧化鈦奈米管進行降解亞甲藍的效果，以及二氧化鈦奈米管其生長情形。結果發現以化學處理及陽極氧化處理過的鈦片，在 0.6w% 的氟化銨 2ml 的水及 98% 的乙二醇當作溶劑，以每分鐘調整 1V 直至 50V 在恆壓一小時的電壓步進法進行陽極處理，最後以 450 度進行退火，最後可得其二氧化鈦奈米管有最佳的降解效果。

Abstract

In this study, we used the anodization process to obtain the optimal control terms in electric voltage and current in order to produce titanium dioxide nanotubes on the titanium metal sheet, and then to test the degradation performance of methylene blue under the radiation of UV light.

In the beginning, we use a steady current with increasing voltage way, which means we regularly adjust the voltage once a while until the voltage reach the figure that we want, and then steady the voltage for 1 or 2 hours. By this way we can at first have steadier current which can make the nanotubes have better structure, leading us to get better results. Some other control variables were also applied in the experiments such as electrolyte solvent, process time, annealing temperature and so on, for the purpose of finding the optimize proportion.

In our experiments, the best degradation result happened when the titanium sheet was treated by chemical surface pretreatment with anodic oxidation, using 0.683g 0.6w% NH₄F, 2 mL DI water, 100ml 98% Ethylene glycol as solvent, and constant voltage after adjusting voltage 1V per minute until 50V, lastly, anneal the titanium sheet at 450 degree. By the slowly enhance voltage 1V each time way, length of nanotubes and degradation effect increase effectively. In an hour, the degradation effect can reach about 65%.

In order to make a thorough search of the growth of fabrication of nanotubes, we started to monitor each stage to observe the growth courses by SEM images. By having further study of the fabrication of TiO₂ nanotubes with two-step voltage/current stepping processed by anodic oxidation treatment, we found that this method could make the nanotubes growing longer in length and wider in diameter in the unit nanotube.

In summary, we fabricate the TiO₂ nanotubes with two-step voltage/current stepping by anodic oxidation treatment by testing some control variables. The degradation tests of methylene blue are also satisfied in this study.

壹、研究動機

在許多的陽極處理法處理過程中，單一步電壓已經非為最佳的製作過程，查文獻發現，為了改進陽極處理法製作二氧化鈦奈米管的效能與功效，許多兩階段、多階段陽極處理法也陸續被探討。本研究利用二階段電壓/電流步進法能有效改進二氧化鈦管長、管徑，並有效增加降解亞甲藍的效果。因此，是否可以進一步探討二階段電壓/電流步進法對二氧化鈦奈米管的生長機制以及其他應用，這也引起我們的興趣，因此進行後續研究...

貳、研究目的

- 一、製作亞甲基藍檢量線
- 二、探討 TiO_2 奈米管形成之最佳電壓、電流調整條件
- 三、探討退火溫度對 TiO_2 奈米管形成的差異
- 四、探討不同表面處理方法生成 TiO_2 奈米管對亞甲基藍的降解情形
- 五、探討不同溶劑生成 TiO_2 奈米管對亞甲基藍的降解情形
- 六、探討不同水量、氟化銨濃度、處理時間對 TiO_2 奈米管生長影響及降解亞甲基藍效果
- 七、探討二階段電壓/電流步進陽極處理法影響 TiO_2 奈米管生長的機制及其降解亞甲基藍效果

參、研究設備及器材

一、藥品：

鈦片(T)、甲醇、乙二醇、丙三醇、氟化銨、丙酮、氫氟酸(HF)、亞甲基藍($\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}$)。

二、儀器及器材：

X光繞射儀(XRD)、掃描式電子顯微鏡(SEM)、紫外燈管(254nm)、電源供應器(最高可供應電壓至60V)、恆溫槽、加熱攪拌器、高溫爐、紫外光可見光分光光譜儀(UV-VIS)、比表面積分析儀(BET)。

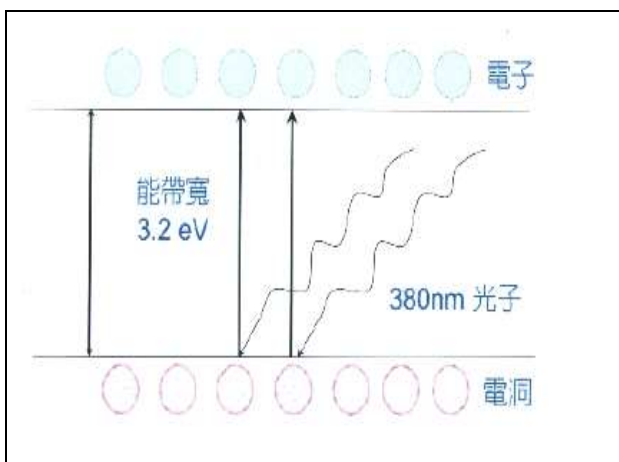
肆、研究過程或方法及進行步驟

一、參考文獻：

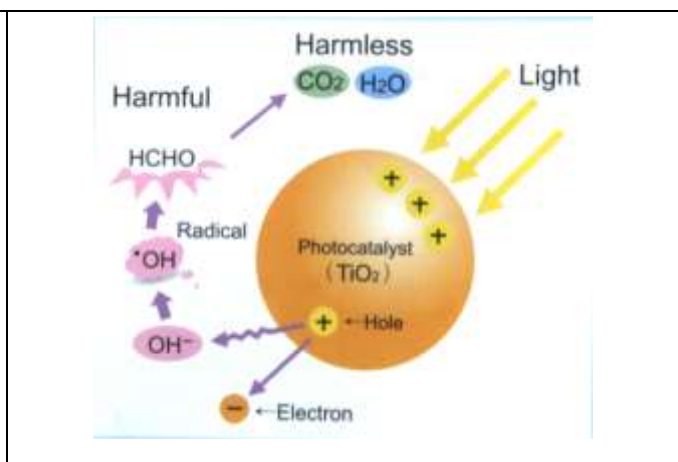
(一)TiO₂ 奈米管：[1]

TiO₂ 表面電子在外來的光源提供足夠的能量下，才能跨越能隙由價帶躍遷至導帶。因為光源的能量 E 與波長 λ ，之間具有反比關係： $E = hc/\lambda$ ，(h 是浦朗克常數(Planck constant)， C 是光速)。銳鈦礦結晶相二氧化鈦的能隙大小約為 3.2 電子伏特(eV)，相當於波長為 387.5nm 的光波所攜帶的能量，故欲將二氧化鈦的電子自價帶激發至導電帶，必須提供波長小於 387.5 奈米的紫外線光源，才能使二氧化鈦產生光觸媒反應。比起許多半導體之金屬元素，雖然可以利用可見光，但只有一種氧化電位，在受光後將產生金屬離子，致使觸媒發生腐蝕現象，二氧化鈦有兩個氧化還原電位(Ti³⁺和 Ti⁴⁺)，因此可自行發生氧化還原的可逆反應，故比起其他半導體光觸媒更加受到青睞。

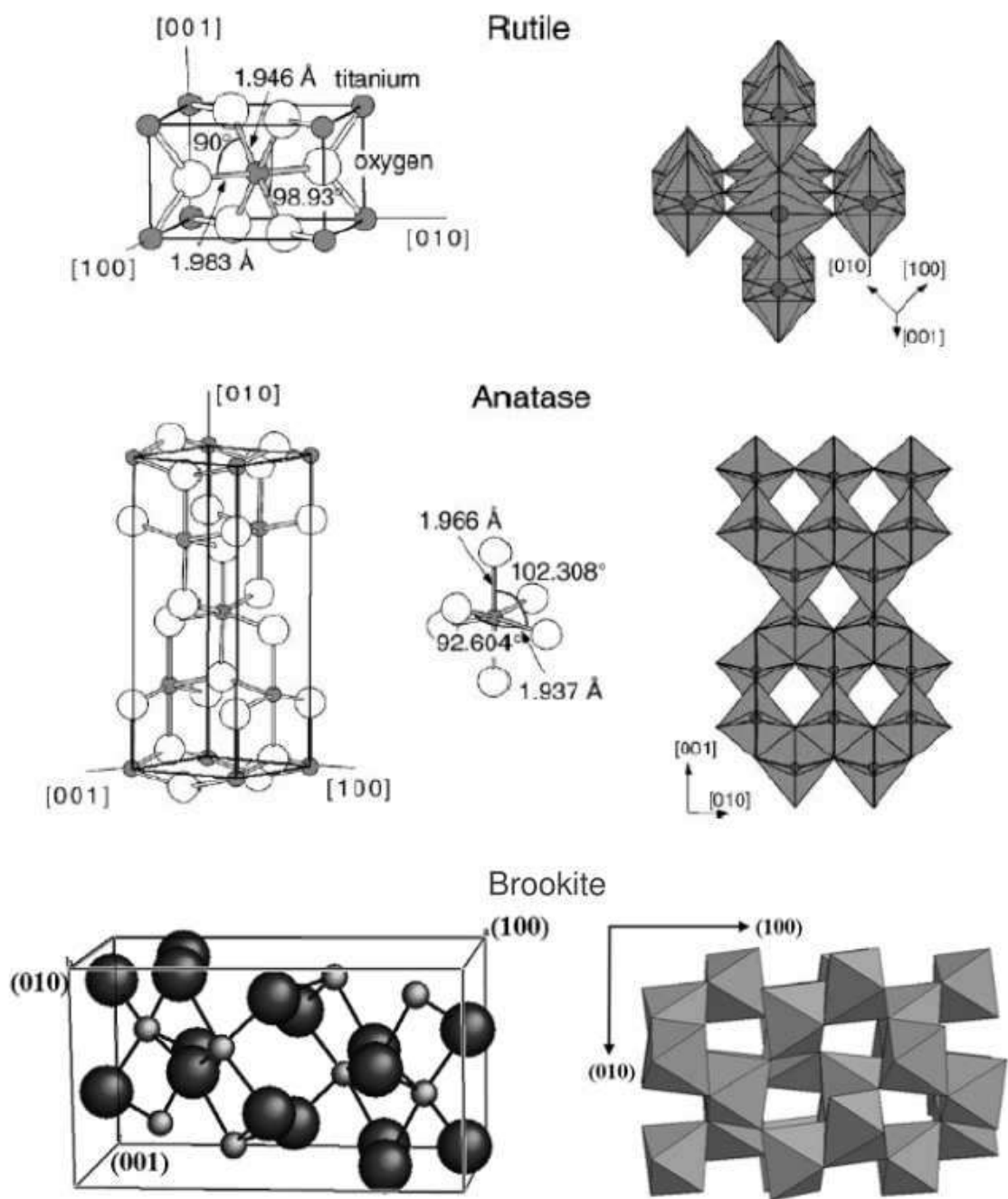
TiO₂ 具有板鈦礦 (Brookite)、銳鈦礦(Anatase) 及金紅石(Rutile)三種結晶結構，如表 1 為二氧化鈦三種結晶結構比較表。由於結晶構造之不同，所以有不同的能隙大小，pH=7 的中性環境下銳鈦礦及金紅石結構能階位置，銳鈦礦為 3.2eV，金紅石為 3.0eV。銳鈦礦的導電帶高於金紅石且價電帶低於金紅石，因此銳鈦礦較金紅石氧化還原能力更強。此外，銳鈦礦擁有較金紅石強的吸附氧氣之能力。氧氣是極佳的電子捕捉劑，因此可以抑制電子-電洞之再重組，故銳鈦礦具有較佳之光催化活性。因為銳鈦礦結構具有較佳的光觸媒特性。[2]



圖一 TiO₂ 奈米管的銳鈦礦結構電子躍遷圖



圖二 TiO₂ 奈米管分解有機污染物之機制



圖三 TiO_2 三種不同結晶型態原子排列結構示意圖(A)金紅石原子排列結構(B)銳鈦礦原子排列結構(C)板鈦礦原子排列結構

(二)陽極處理法合成TiO₂奈米管之機制

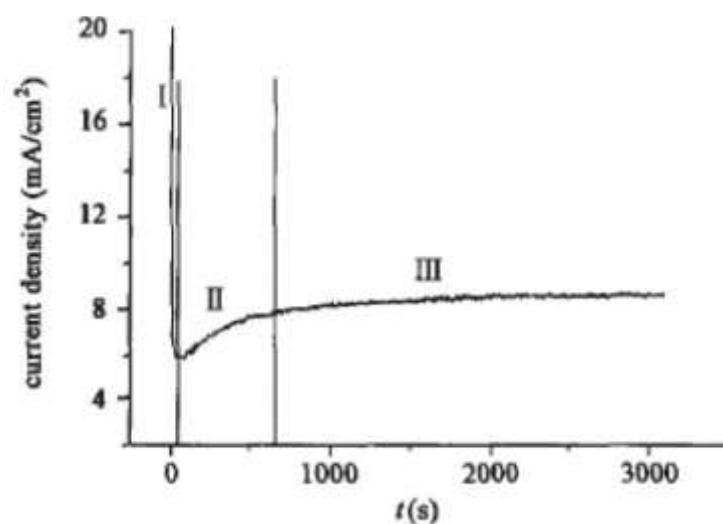
在光觸媒中因為 TiO₂ 奈米管相對於其他結構，有高深寬比即表面積大的特性，因此具有更好的光催化效果。

表一 不同 TiO₂ 奈米管合成的方法比較

方法	結構	優點	缺點
水熱法	奈米線	1. 無須高溫處理 2. 避免晶粒成長和雜質之困擾	1. 實驗需長時間操作進行 2. 密閉壓力 3. 奈米結構雜亂無序，操作過程複雜
化學氣象沉積法	奈米粒子	1. 薄膜厚度均勻 2. 顆粒大小可以受實驗條件控制	1. 製成、設備複雜昂貴 2. 基板材質受限制
溶膠凝膠法	奈米線	1. 尺寸較不受到限制 2. 可以有較大之表面積 3. 可以用溫度操控觸媒活性	1. 需高溫鍛燒定型 2. 有廢液造成環境汙染 3. 基板材質受限制
陽極處理法	奈米管	1. 奈米管結構穩固，高度整齊排列，長寬深可由實驗參數自行控制 2. 操作過程簡單、成本低 3. 操作時間短、效率高	1. 為非結晶之奈米管 2. 須經高溫熱處理

其中陽極處理法具有高度整齊排列，奈米管長深寬比控制操作簡單等優點，所以本實驗選用此種方法。陽極處理法裝置如圖 1 所示，本實驗將鈦片放置於陽極及陰極，施加一個固定偏壓，使電解液中的離子因電場作用下分別向陰極、陽極移動。在陽極的反應可分為(1)生成二氧化鈦，(2) F⁻離子化學蝕刻兩部分。

陽極的 TiO₂ 奈米管薄膜會局部溶解成[TiF₆]²⁻，所以表面首先產生一些小孔洞，並在孔洞底部形成阻障層。底部的阻障層相對於其他地方的較薄，所以底部比其他區域產生的電場強度相對強，而發生擴孔現象。孔洞上端並不受到電場輔助溶解的影響，因此孔洞下方電場輔助溶解愈劇烈，即孔洞下方侵蝕速率大於孔洞上方而形成扇形結構。然而孔洞逐漸加深時，突出物的電場會增加電場輔助溶解效應，因此管與管之間的空隙就開始產生，使管與管之間分離開來。接下來孔隙與奈米管的成長達到一個平衡。當管底電化學蝕刻速率及管頂化學溶解速率之間達到平衡時便是奈米管的管長。



圖四 定電壓下的生長過程中，電流的變化情形

因此針對 TiO_2 奈米管，進行陽極處理法，並探討施加的電壓大小、反應時間、電解液濃度組成、pH 值、攪拌速率等，都會對於生成奈米管的管徑、管長、管壁等結果有著顯著的影響。



圖五 陽極處理操作圖

方法	內管徑(mm)	外管徑(mm)	管長度
橫版製造法	70-100	140-180	8 μm
水熱合成法	5	8	100
	5.3	8-10	數十-數百奈米
	5-25	10-30	60-250
溶膠凝膠法	2.5-5	20-40	數百奈米
溶膠凝膠膜版法	50-150	200	數厘米
	100-150	200-250	8 μm
陽極處理法	10-130	40-150	50 nm -1000 μm

圖六 不同處理法的 TiO_2 奈米管參數

二、實驗步驟：

實驗一、製作亞甲基藍檢量線

- (一)配製 5ppm 的亞甲基藍水溶液，並依比例稀釋濃度分別至 0、0.5、1、1.5、2...5ppm 的標準液。
- (二)利用紫外光-可見光光譜儀(UV-VIS)偵測其最大的吸收度。
- (三)繪製亞甲基藍標準液檢量線。

實驗二、探討 TiO₂ 奈米管形成之最佳穩定電壓、電流方法

- (一)將鈦片裁成 20 x 20 mm² 的大小，並用去離子水清洗鈦片。
- (二)將鈦片放置於已稀釋為 10%的氫氟酸(HF)中，進行表面拋光及蝕刻處理。
- (三)使用蒸餾水及丙酮沖洗後，並用氮氣吹乾。
- (四)稱取 0.637 仟毫克氟化銨，最後加入 2 mL 的水溶解後，再加入到塑膠容器內，並最後加入 100mL 的乙二醇，使其均勻。
- (五)放置電極，將處理過的鈦片放置陽極，用鱷魚夾夾住放於容器正中央，負極則是使用純鈦片，調整讓正負極間間距均相等。
- (六)開始調整電壓/電流通電 2 小時後，終止並進行退火 450°C。
- (七)使用定電壓 40、50、60V 重覆上述實驗。
- (八)使用定電流 20、30、40mA 重覆上述實驗。
- (九)使用二階段電壓/電流步進法至 40、50、60V 重覆上述實驗。
- (十)利用紫外燈照射，分別降解亞甲基藍溶液，並探討其效果。

實驗三、探討退火溫度對 TiO₂ 奈米管形成的差異

- (一)將陽極處理過的鈦片置入高溫爐中，以 12.0°C /1 min 進行升溫，加熱至退火溫度後，持溫 0.5 小時進行退火處理，再自然降溫至室溫。
- (二)對退火後的鈦片進行 XRD 分析，探討其結晶相變化。
- (三)我們分別嘗試了退火溫度為 400°C /450°C /500°C 後，並比較三者的差異
- (四)退火完後的二氧化鈦奈米管需放在乙醇中以超音波震盪器震盪 30 秒來清除二氧化鈦奈米管表面上沉澱的氧化物。

實驗四、探討不同表面處理方法生成 TiO₂ 奈米管對亞甲基藍的降解情形

- (一)將鈦片裁成 $20 \times 20 \text{ mm}^2$ 的大小，並用去離子水清洗鈦片。
- (二)以酒精及丙酮混合液下，以超音波震盪機震盪 5 分鐘，去除油漬。
- (三)將鈦片放置不同溶劑下前處理：
- 1.砂紙研磨+氧化鋁粉末鏡面拋光。(物理處理)
 2. 10%的氫氟酸(HF)中，反應 1 分鐘。(化學處理)
 - 3.在甲醇、硫酸（98%）和氫氟酸（40%）以 2：1：1 下以恒電流 0.02mA，氧化 1 分鐘，表面呈現銀亮色。(電化學處理)
 4. 0.6%的氟化銨溶液 2mL 水+乙二醇溶劑 100mL，以 50 V 的直流電的鈦片在初步進行陽極氧化處理 10 分鐘，以 30%的雙氧水溶液中進行超聲波處理 10 分，得到表面光亮的鈦箔片。(陽極氧化處理)
- (四)將樣品用蒸餾水沖洗後，用丙酮沖洗並在空氣中乾燥。
- (五)進行二階段電壓/電流步進法反應至 60V，通電 2 小時後，終止並進行退火 450°C 後，冷卻取出。
- (六)以 SEM 測量其管長管徑。
- (七)加入亞甲基藍溶液，並進行紫外燈下 1 小時的降解。

實驗五、探討不同溶劑生成 TiO_2 奈米管對亞甲基藍的降解情形

- (一)以酒精及丙酮混合液下，以超音波震盪機震盪 5 分鐘，去除油漬。
- (二)將鈦片用 10%的氫氟酸(HF)中，反應 1 分鐘拋光後，清洗、烘乾。
- (三)將陽極處理法的電解液分別以 0.6%氟化銨 2mL，加入以下各溶液 100mL，進行討論：
- 1.甲醇(98%)
 - 2.乙二醇(98%)
 - 3.丙三醇(50%)
 - 4.磷酸(pH=4)
- (四)將樣品用蒸餾水沖洗後，用丙酮沖洗並在空氣中乾燥。
- (五)進行二階段電壓/電流步進法反應至 60V，通電 2 小時後，終止並進行退火 450°C 後，冷卻取出。
- (六)以 SEM 測量其管徑、管長。
- (七)加入亞甲基藍溶液，並進行紫外燈下 1 小時的降解。

實驗六、探討不同水量、氟化銨濃度、陽極處理時間對亞甲基藍溶液降解效果

(一)探討在不同的 NH_4F 濃度與不同處理時間下，對亞甲基藍溶液降解效果

- 1.以固定水量 2 wt%加入 100 mL 的乙二醇($\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$)。
- 2.加入不同重量的氟化銨(NH_4F)，將電解液配置成不同的濃度(0.3、0.6、0.9) wt%。
- 3.置於加熱攪拌器上約 20 min 使溶液均勻。
- 4.重覆上述的電極處理，並分別以不同時間處理(1/2/3)hr。
- 5.加熱至退火溫度。
- 6.利用紫外燈管照射下，進行亞甲基藍降解，進行亞甲基藍降解，每 15 min 停止照光，並取出 5 mL 利用分光光度計進行吸光值偵測。

(二)探討在不同的水量與不同處理時間下，對亞甲基藍溶液降解效果

- 1.以固定重量的氟化銨(NH_4F)形成 0.6wt%的濃度，並加入 100 mL 的乙二醇($\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$)。
- 2.加入不同水量(2、3、4) wt%。
- 3.置於加熱攪拌器上約 20 min 使溶液均勻。
- 4.重覆上述的電極處理，並分別以不同時間處理(1/2/3)hr。
- 5.加熱至退火溫度。
- 6.利用紫外燈管照射下，進行亞甲基藍降解，進行亞甲基藍降解，每 15 min 停止照光，並取出 5 mL 利用分光光度計進行吸光值偵測。

(三)探討在不同的水量與不同 NH_4F 濃度下，對亞甲基藍溶液降解效果

- 1.以固定處理時間 2 hr，來進行電極處理。
- 2.加入不同重量的氟化銨(NH_4F) 加入 100 mL 的乙二醇($\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$)，將電解液配置成不同的濃度(0.3/0.6/0.9) wt%。
- 3.加入不同水量(2、3、4) wt%。
- 4.置於加熱攪拌器上約 20 min 使溶液均勻。
- 5.加熱至退火溫度。
- 6.利用紫外燈管照射下，進行亞甲基藍降解，進行亞甲基藍降解，每 15 min 停止照光，並取出 5 mL 利用分光光度計進行吸光值偵測。

實驗七、探討二階段電壓/電流步進法影響 TiO_2 奈米管生長的機制及其降解亞甲基藍效果

(一)根據上述實驗採用的條件為：

- 1.先用氫氟酸處理鈦片

2. 98%的乙二醇 100ml
3. 0.683g 的氟化鉍 2ml 的水配成的溶液
4. 進行陽極處理
5. 控溫度在 25°C

(二)固定調整電壓改變：

1. 在最大電壓為 40v 的二階段電壓/電流步進法

- (1) 利用每分鐘上調 3V 直至 40v 後(第 1 片)，再恒壓 1 小時(第 2 片)，以上每 5 秒記錄電流變化。
- (2) 利用每分鐘調整 2V 直至 40v 後(第 3 片)，再恒壓 1 小時(第 4 片)，以上每 5 秒記錄電流變化。
- (3) 利用每分鐘調整 1V 直至 40v 後(第 5 片)，再恒壓 1 小時(第 6 片)，以上每 5 秒記錄電流變化。
- (4) 將上述 3 個製作的鈦片，在 450°C 下進行退火後，並進行亞甲藍降解。

2. 在最大電壓為 50v 的二階段電壓/電流步進法

- (1) 利用每分鐘調整 3V 直至 50v，(第 7 片)，再恒壓 1 小時 (第 8 片)，以上每 5 秒記錄電流變化
- (2) 利用每分鐘調整 2V 直至 50v，(第 9 片)，再恒壓 1 小時(第 10 片)，以上每 5 秒記錄電流變化
- (3) 利用每分鐘調整 1V 直至 50v，(第 11 片)，再恒壓 1 小時(第 12 片)，以上每 5 秒記錄電流變化
- (4) 將上述 3 個製作的鈦片，在 450°C 下進行退火後，並進行亞甲藍降解。

3. 以上 12 片鈦片均進行 SEM 拍攝，並進行管長管徑差異比較。

(三)規劃逐步調整電壓方式：

1. 利用每 20 秒增加 1mA，直至電流達到 30 mA(第 1 片)，再固定 30 mA 直到電壓到 50v(第 2 片)，再恒壓到 1 小時(第 3 片)，每 10 秒記錄電壓變化。
2. 利用每 40 秒增加 1mA，直至電流達到 30 mA(第 4 片)，再固定 30 mA 直到電壓到 50v (第 5 片)，再恒壓到 1 小時(第 6 片)。
3. 將上述 2 個製作的鈦片，在 450°C 下進行退火後，並進行亞甲藍降解。
4. 以上 6 片鈦片均進行 SEM 拍攝，並進行管長管徑差異比較。

伍、實驗結果

實驗一 製作亞甲基藍檢量線

一、實驗結果：

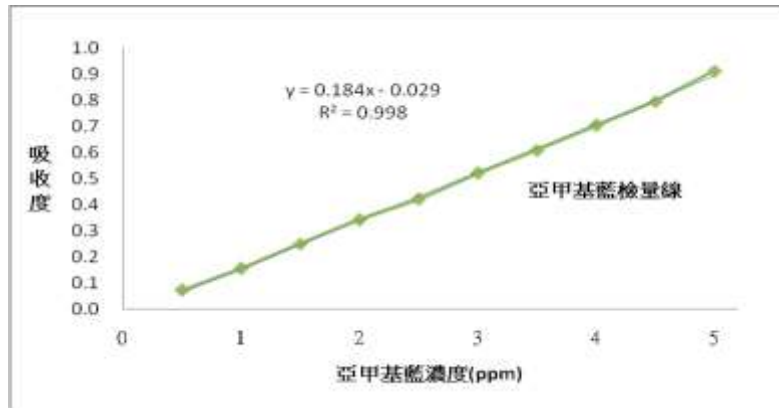


圖 1 亞甲基藍的檢量線

二、實驗結果討論：

- (一)實驗結果發現，亞甲基藍的最大吸收峰波長在 663nm，我們以此做為偵測的條件。
- (二)在亞甲基藍的檢量線中，其關係式為：「吸收度」=0.184*「亞甲基藍濃度 ppm」-0.029，相關係數為 0.998。

實驗二、討 TiO₂ 奈米管形成之最佳穩定電壓、電流方法

一、實驗結果：



圖 2 陽極處理的裝置



圖 3 陽極處理後的鈦片



圖 4 利用紫外燈降解

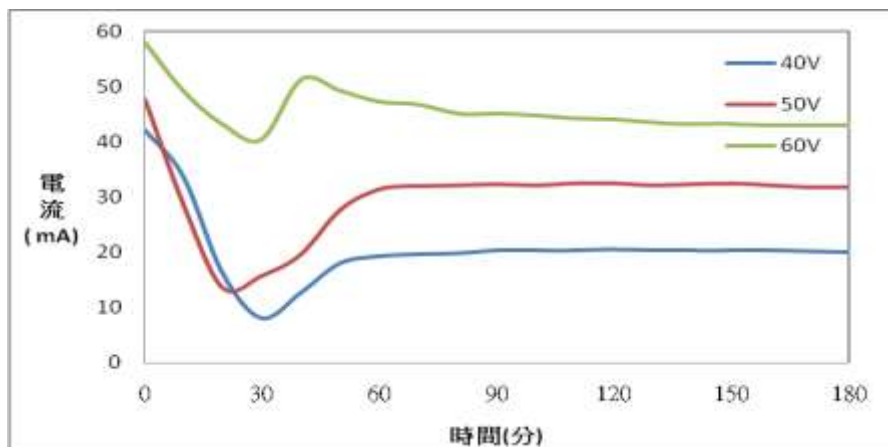


圖 5 定電壓下，電流改變與電壓的關係

定電流		定電壓		二階段電壓/電流步進法	
30mA		50V		~50 V	
40mA		60V		~60V	

圖 6 定電流、定電壓、二階段電壓/電流步進法後的鈦片外觀

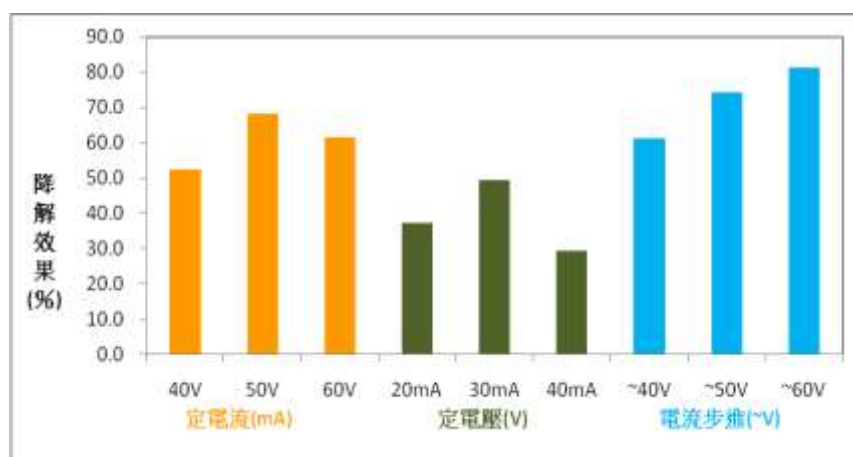


圖 7 不同陽極處理方式其降解亞甲基藍效果比較

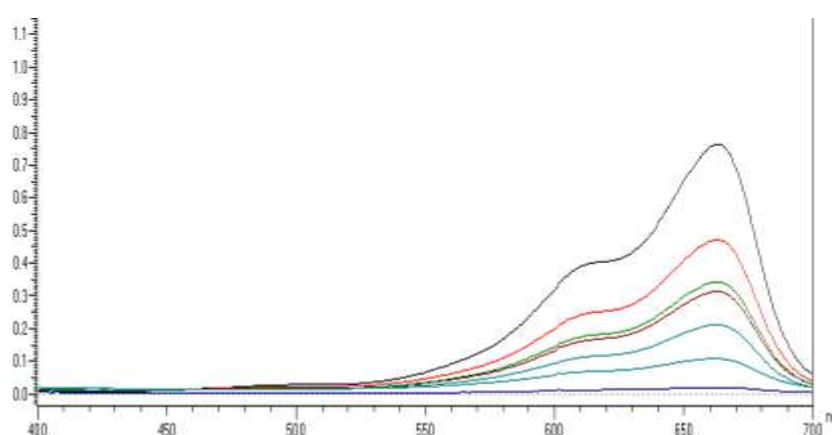


圖 8 原亞甲基藍溶液吸收光譜與降解後的吸收光譜

二、實驗結果討論：

(一)定電壓60V在反應2小時後，表面均容易產生破裂。

(二)由於二氧化鈦奈米管生成時，有先氧化，再蝕刻，最後與錯離子生成平衡，而鈦片的前處理往往會造成後續二氧化鈦奈米管生長的好壞，所以利用電壓步進的方法讓二氧化鈦奈米管提前達到平衡，此時管長容易生長。

(三)在降解效果中，以~60V二階段電壓/電流步進法製作的鈦片降解亞甲基藍溶液效果較佳，也不易發生龜裂情形。

(四)操作電位為10~30V 時，製備出奈米管的管徑較小，在10V下奈米管不易生成，在20V略可以看得出來奈米管初步生成，而30V則成長的奈米形狀較為完全，但管徑較小，管長較不明顯。

(五)電流大小會直接反應在奈米管的生長情形，電流過大，或是初期電流太大，都會影響後面奈米管的生長及參數。

(六)實驗得知影響生長快慢和結構穩定性之最大因素應為電流之穩定性，由定電壓之穩定電流圖可得知。接下來我們利用二階段電壓/電流步進法反應的流程如下：

- 1.步驟一的前處理約30分鐘(二階段電壓/電流步進法過程)
- 2.步驟二，由定電壓圖可知其穩定電流範圍大小，以調整步進電壓，達穩定電流範圍時持續達固定電解2小時。

實驗三、探討退火溫度對TiO₂奈米管形成的差異

一、實驗結果：



圖 9 鈦片放置位置



圖 10 退火的裝置

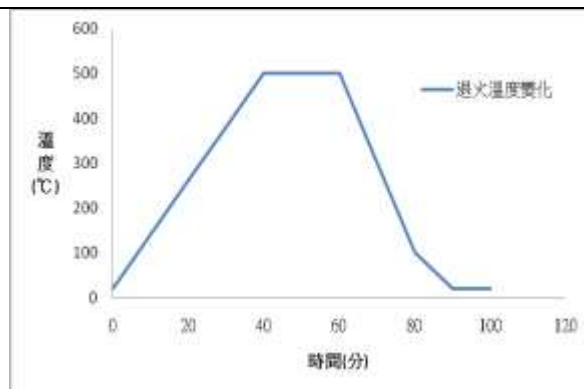


圖 11 退火溫度對時間關係圖



圖 12 退火溫度與顏色外觀

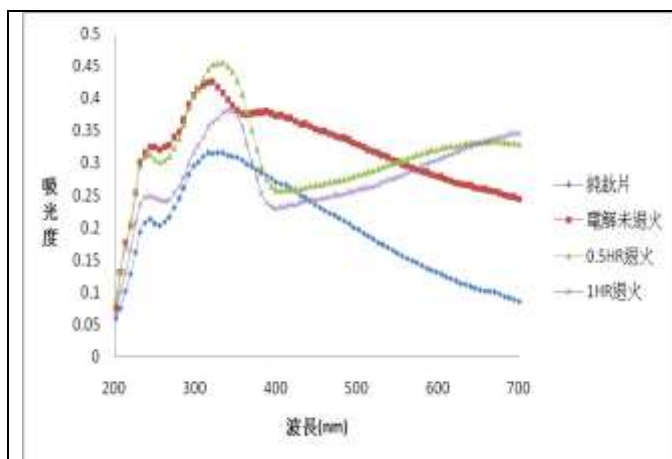


圖 13 電解與退火前後 uv-visible 的光譜差異

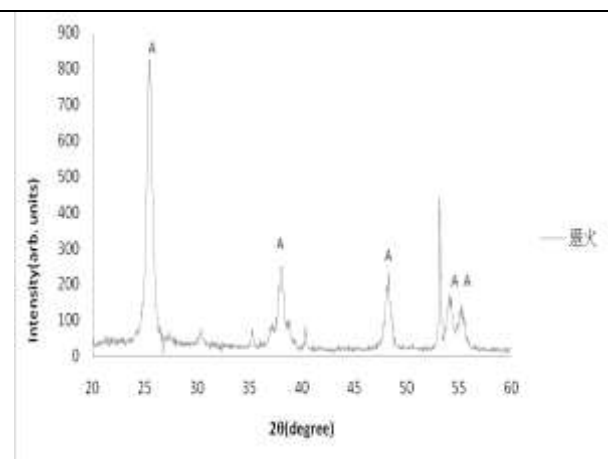


圖 14 450°C下退火後二氧化鈦銳鈦礦相

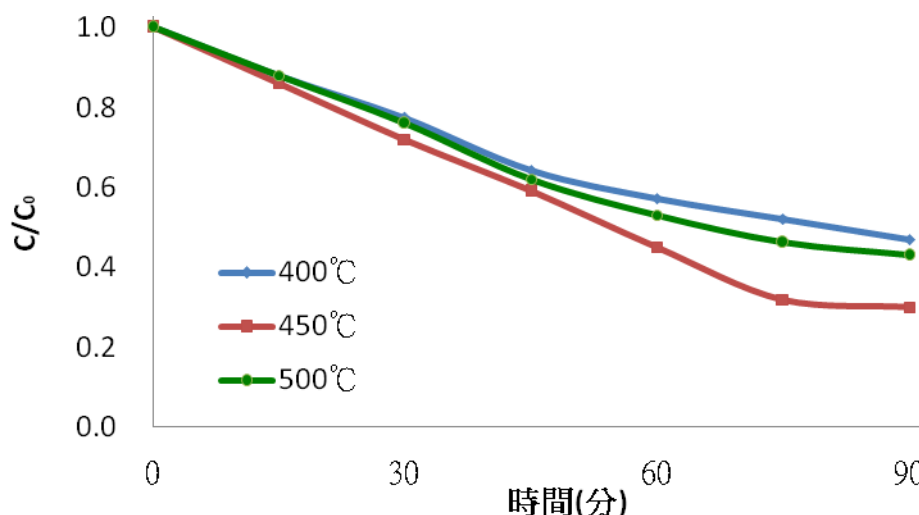


圖 15 不同溫度退火後的降解效果

二、實驗結果討論：

- (一)我們發現退火的溫度在 400-500°C時，其 XRD 均有銳鈦礦相。而電解與退火後，可以發現紫外光區的吸附光譜明顯變大，表示可以有效利用紫外光進行反應。
- (二)以每 0.05°的 XRD 掃描圖可知，在 25.25°、38.55°、48.05°、53.90°、55.05°處，都可以發現有明顯鈦礦相(anatase)特徵的波峰。
- (三)實驗結果發現，在 0.5 小時 450°C下進行退火所得到二氧化鈦奈米管能有最佳的降解效果。
- (四)在 500°C退火下，二氧化鈦奈米片的表面有形成較偏白色的顏色，其他均為灰白偏白。
- (五)由於在 350°C及 550°C降解效果比 400°C~500°C 效果差。主要原因是 350°C之下可能退火產生之銳鈦礦相不完全，而 550°C以上則可以發現在 27°附近有金紅石的波峰出現，導致

降解效果變差。綜合實驗結果，將鈦板以氟化銨溶液進行陽極氧化處理後，再於 400°C~500°C 煅燒之試片可得到較佳之光降解效率，其銳鈦礦晶型轉變亦較為完整。

實驗四、探討不同表面處理方法生成 TiO₂ 奈米管對亞甲基藍的降解情形

一、實驗結果：

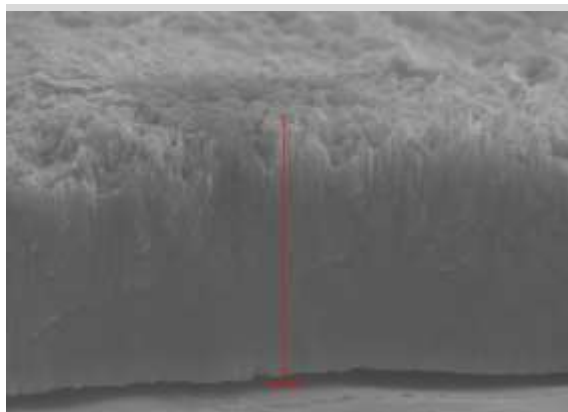


圖 16 二氧化鈦奈米管管長 SEM 圖

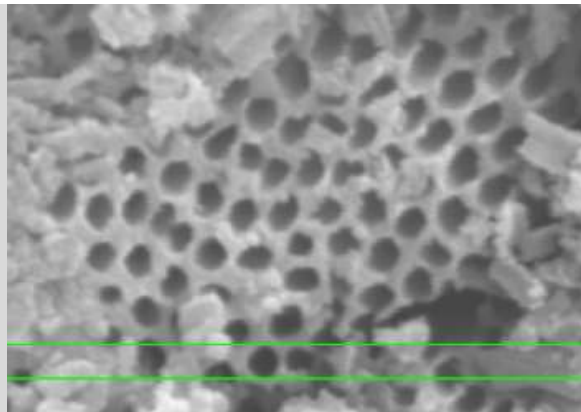


圖 17 二氧化鈦奈米管管徑 SEM 圖

表一 不同表面處理方法處理的二氧化鈦奈米管之管長、管徑、表面積及降解效果

方法	(1)	(2)	(3)	(4)
管長(μm)	3.5	6.3	5.7	6.9
管徑(nm)	97	81	76	71
表面積(μm ²)	1.79	3.49	2.97	3.67
降解率	51.3%	72.1%	64.3%	81.3%

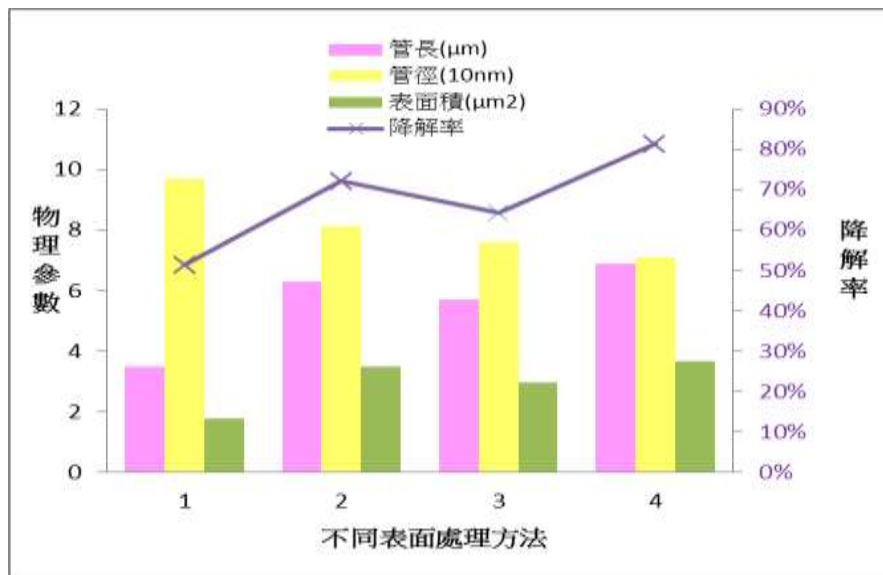


圖 18、不同表面處理方法處理之相關參數

二、實驗結果討論：

- (一) 由文獻得知，在不同的二步驟陽極處理過程中，除了操作因素外，其中鈦片的前處理也是綜多討論，經討論後，我們以最常見的四種方法，即物理處理、化學處理、電化學氧化處理及陽極氧化處理，最後配合我們二階段電壓/電流步進法來進行陽極處理並退火，再進行亞甲基藍的降解。
- (二) 實驗結果發現，物理處理的影響最小，所以陽極處理的過程最不明顯，降解效果最差。
- (三) 化學蝕刻及電化學氧化處理均對表面有效去除氧化物，對後續的陽極處理有更好的效果，而化學蝕刻處理優於電化學處理，但兩者差異很小，降解效果佳。
- (四) 陽極氧化處理可以發現所得到的管徑較小，管長較長，因此有較佳的表面積，所得到的降解效果也越佳。這結果可以發現，若前期能得到較小的管徑，並持續後續的陽極處理時，會在原本的管徑上接下去成長，因此可以得到較長的管長，也有助於降解的進行。

實驗五、探討不同溶劑生成 TiO_2 奈米管對亞甲基藍的降解情形

一、實驗結果：

表二 不同溶劑處理的二氧化鈦奈米管之管長、管徑、表面積及降解效果

	(1)	(2)	(3)	(4)
管長(μm)	4.3	6.1	5.7	5.7
管徑(nm)	57	81	87	109
表面積(μm^2)	2.13	3.49	3.51	2.43
降解率	50.2%	72.1%	69.2%	59.3%

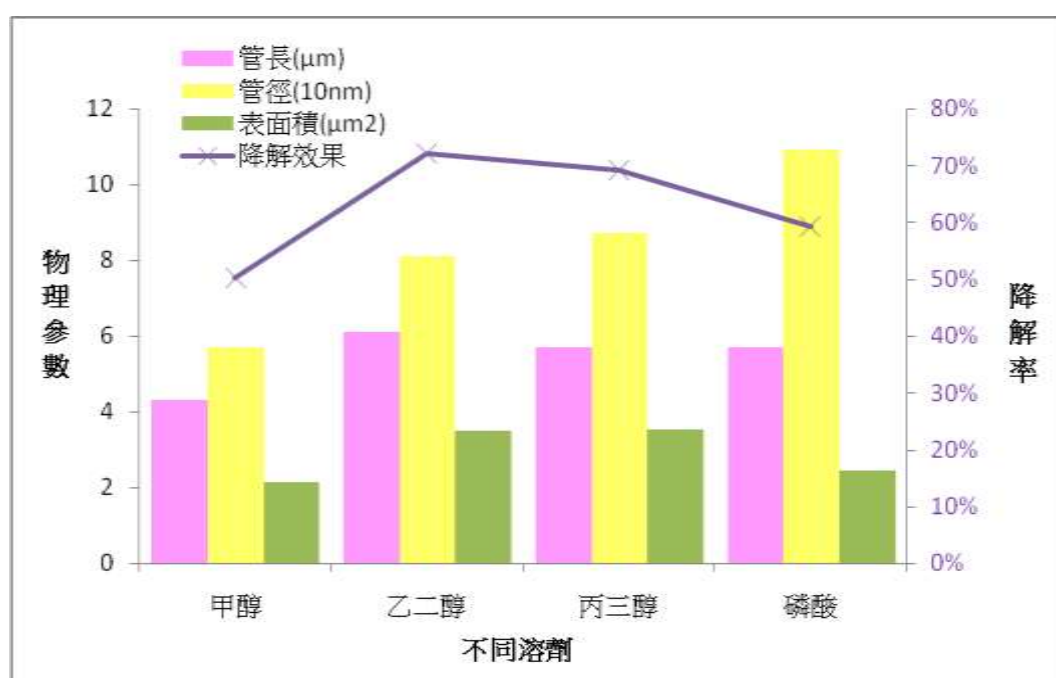


圖 19、不同溶劑方法處理之相關參數

二、實驗結果討論：

- (一)我們利用不同溶劑進行陽極處理法，我們可以發現甲醇與乙二醇的濃度越高，其效果越好，而丙三醇則濃度太高容易失敗。其中加入磷酸的氟化銨溶液，其管徑是最大的，但管長較短，造成表面積較小，降解效果不佳。
- (二)我們利用有機溶劑進行陽極處理，結果發現，乙二醇與丙三醇效果較佳，而乙二醇需要較高濃度，丙三醇則不需要高濃度。而乙二醇有較小的管徑及降解效果，所以我們採用乙二醇做為後面陽極氧化的溶劑

實驗六、探討不同水量、氟化銨濃度、陽極處理時間對亞甲基藍溶液降解效果

一、實驗結果：

(一)不同的 NH_4F 濃度與不同處理時間下，對亞甲基藍溶液降解效果。

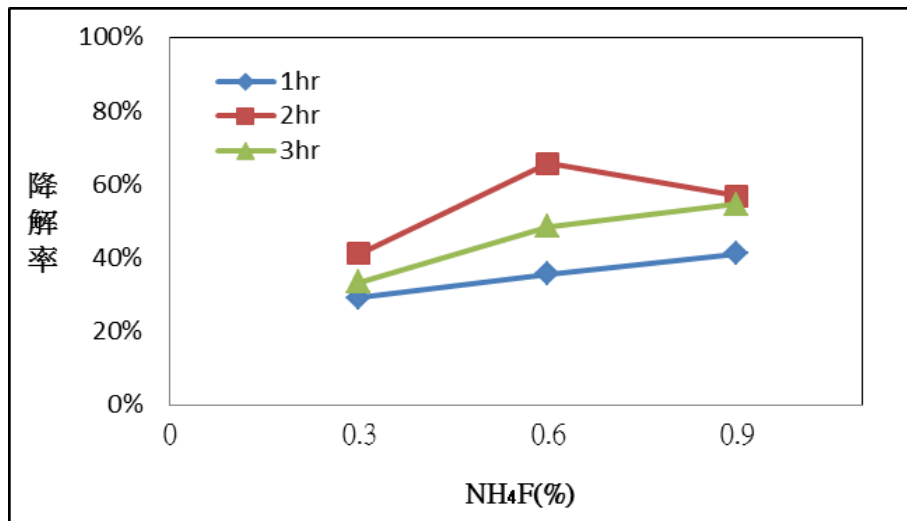


圖20 在不同的 NH_4F 濃度與不同處理時間下對亞甲基藍的降解效果

(二)不同的水量與不同處理時間下，對亞甲基藍溶液降解效果。

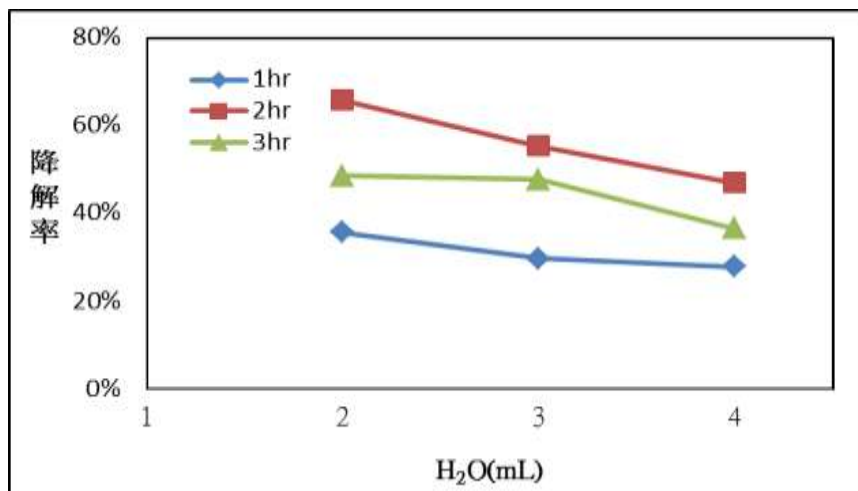


圖21 在不同的水量與不同處理時間下對亞甲基藍的降解效果

(三)不同的水量與不同 NH_4F 濃度下陽極處理2小時，對亞甲基藍溶液降解效果。

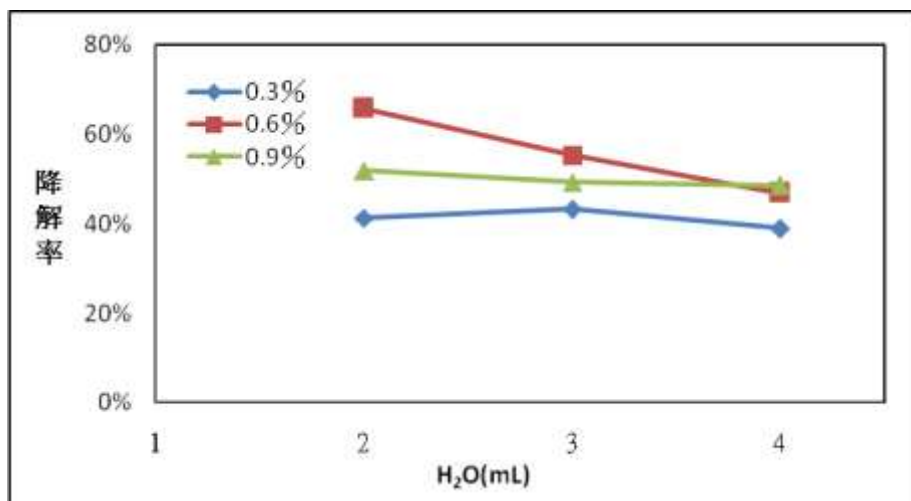


圖22 不同的水量與不同NH₄F濃度下陽極處理2小時，對亞甲基藍的降解效果

二、實驗結果討論：

(一)在改變不同條件變化下得到以下結論：

(1)由不同的NH₄F濃度與不同處理時間下，我們可以得知0.6%NH₄F濃度在處理過程有較佳的降解效果。

(2)在不同的水量與不同處理時間下，我們得知2小時普遍較好的降解效果。

(3)在不同的水量與不同NH₄F濃度下，水量在2mL有最佳的的降解效果。

(二)綜合以上實驗結果。所得到的生長二氧化鈦奈米管之參數為濃度0.6%、水量2 mL、處理時間2小時為處理的最佳降解條件。

實驗七、探討二階段電壓步進法影響TiO₂奈米管生長的機制及其降解亞甲基藍效果

一、實驗結果：



圖23 在最大電壓為40V及50V下進行二階段電壓/電流步進法，其處理的鈦片表面情形

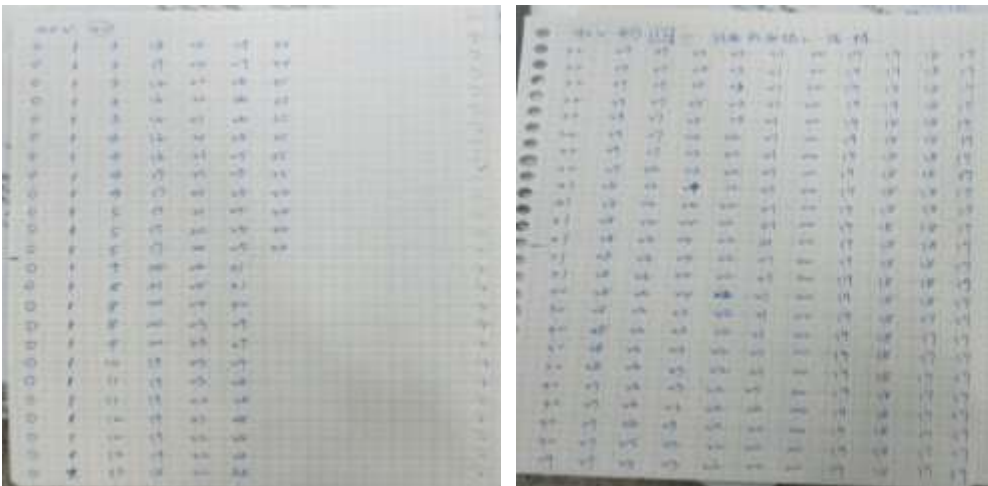


圖24 固定調整電壓40V及50V時，相關的電流變化數據

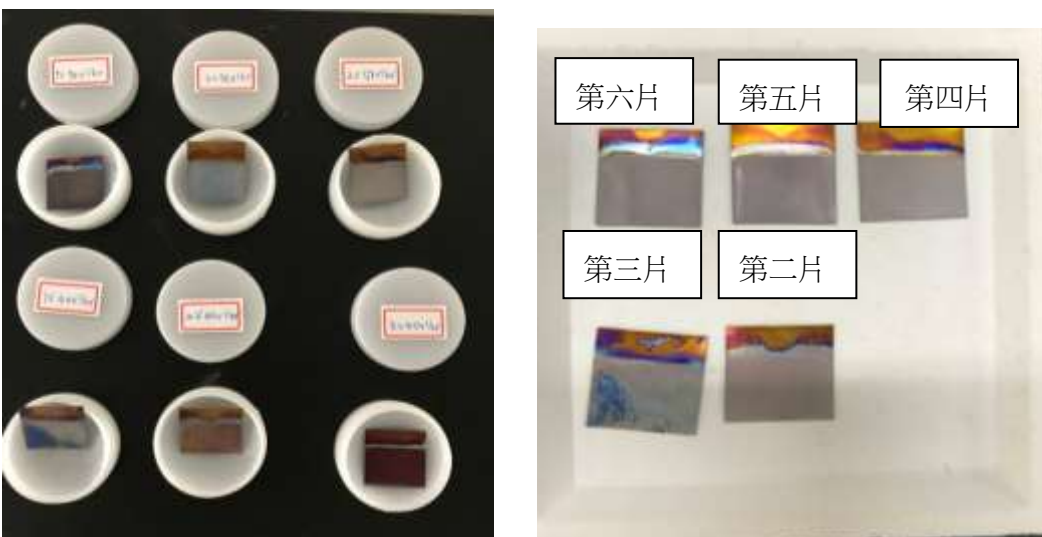


圖25 鈦片在以二階段二階段電壓/電流步進法陽極處理法下的退火情形



圖26 亞甲藍在各鈦片下的降解情形

表三 亞甲藍在各鈦片下的降解情形

鈦片種類	原液	3V40V	2V40V	1V40V	3V50V	2V50V	1V50V
吸收度	1.419	0.613	0.639	0.654	0.55	0.527	0.492
百分比	1	0.43	0.45	0.46	0.39	0.37	0.35

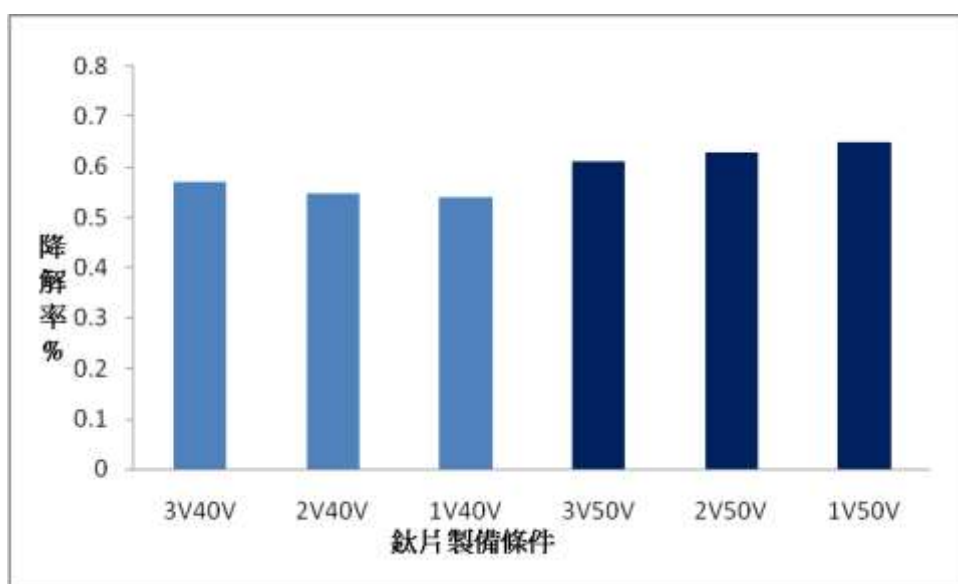


圖27 不同二階段電壓/電流步進陽極處理法下的降解情形

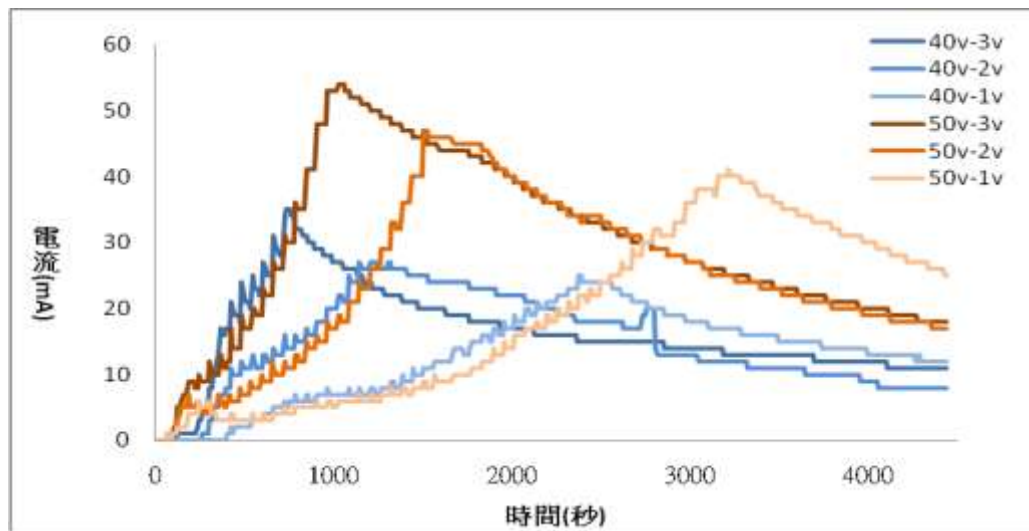


圖28、鈦片在不同製備條件下電流改變情形

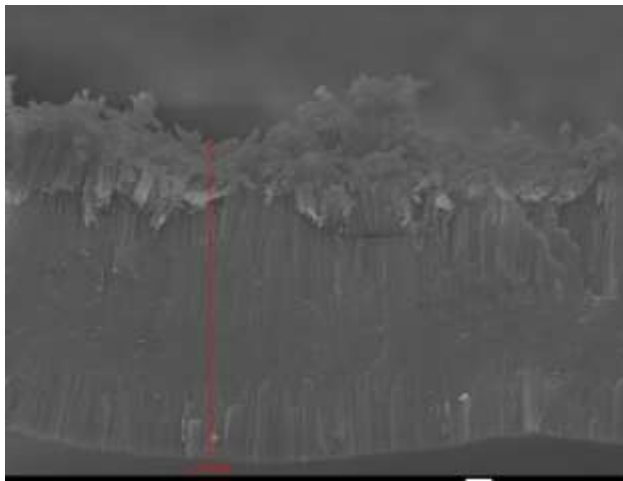


圖29 1V50V管長的SEM圖

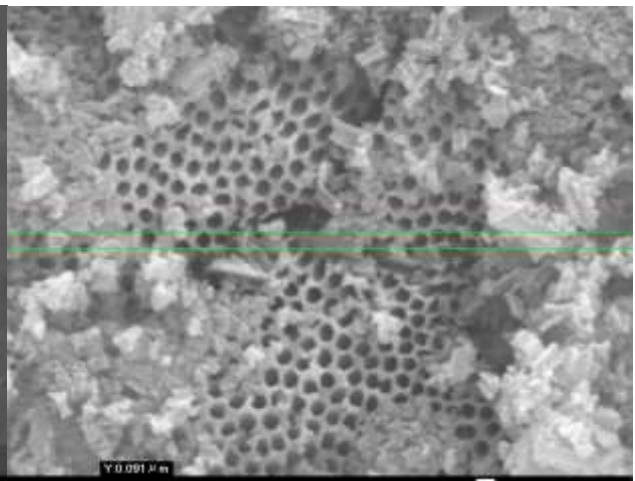


圖30 1V50V管徑的SEM圖

二、實驗結果討論：

- (一)以電壓步進法至40V的鈦片容易有破損情形，而以電壓步進法至50V表面較完整。
- (二)以電壓步進法至50V時，其降解效果均可達約60%以上，而效果最佳的是微調1V電壓調整至50V穩壓1小時。
- (三)經sem拍攝，其管長可達 $12.1 \mu\text{m}$ ，管徑為91nm。

實驗八 探討二階段電流步進法影響TiO₂奈米管生長的機制及其降解亞甲基藍效果

一、實驗結果：



圖31 每20秒增1mA至30mA後，逐漸增壓至50V進行陽極處理法，其處理的鈦片表面情形

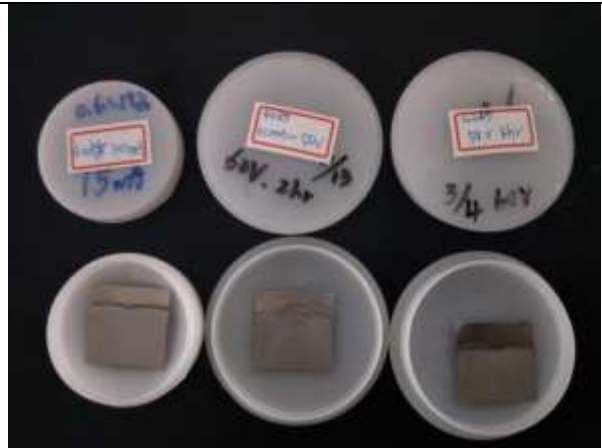


圖32 每40秒增1mA至30mA後，逐漸增壓至50V進行陽極處理法，其處理的鈦片表面情形

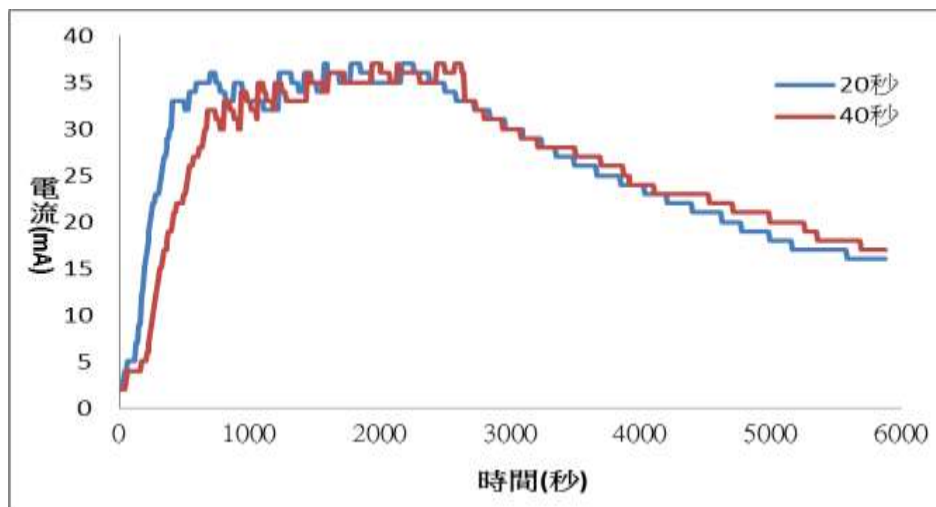


圖33 鈦片在不同製備條件下電流改變情形

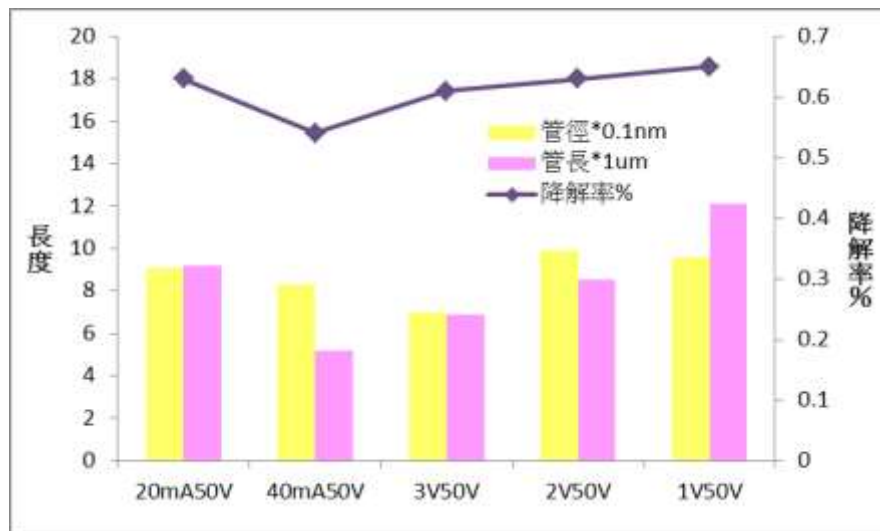


圖36、不同鈦片製備條件下的降解效果

二、實驗結果討論：

(一)以電壓步進法比電流步進法能得到較佳的長度及降解效果

(二)在50V下，以電流步進在1小時內可以達到約55-60%以上的降解效果，而電壓步進法在1V50V情況下可達到約60-65%的降解效果。

陸、結果討論

- 一、實驗一，亞甲基藍的最大吸收峰波長在 663nm，其檢量線關係為「吸收度」= $0.184 \times$ 「亞甲基藍濃度 ppm」-0.029，相關係數為 0.998，有相當好的線性關係。
- 二、實驗二，本實驗所採用的二階段電壓/電流步進法，其鈦片外觀的表面較均勻平整，推想可能在二氧化鈦奈米管溶解及氧化過程中提前達到平衡，提供較穩定的成長電流，生長有較佳的物理相關參數在降解效果中，以~60V 二階段電壓/電流步進法製作的鈦片降解效果較佳，也不易發生龜裂情形。
- 三、實驗三，我們發現退火的溫度在 400-500°C時，其 XRD 均有銳鈦礦相。而電解與退火後，可以發現紫外光區的吸附光譜明顯變大，表示可以有效利用紫外光進行反應，實驗結果發現，在 0.5 小時 450°C下進行退火所得到二氧化鈦奈米管能有最佳的降解效果。
- 四、實驗四，不同的前處理會造成後續陽極處理的效果，實驗結果以化學蝕刻處理及陽極氧化處理法效果較佳。表示前半部的氧化、蝕刻會影響後續二氧化鈦奈米管的效果。陽極氧化處理可以發現所得到的管徑較小，管長較長，因此有較佳的表面積，所得到的降解效果也越佳。
- 五、實驗五，我們利用有機溶劑進行陽極處理，結果發現，乙二醇有較小管徑及降解效果，我們採用乙二醇做為後面陽極氧化的溶劑。
- 六、實驗六，在二氧化鈦奈米管管長的生長仍以 2 小時間處理過程中的平均生長值最高。而水量以 2mL 生長的平均值均大於 3mL 及 4mL。在二氧化鈦奈米管管長和表面積的生長仍以 2 小時間處理過程中的平均生長值最高。而在 NH_4F 濃度的濃度方面 0.6w%生長的平均值均大於 0.9%及 0.3%。在二氧化鈦奈米管管長和表面積的生長也是以 2mL 水量的平均生長值最高。而在 NH_4F 濃度的濃度方面 0.6%生長的穩定度及平均值均大於 0.9%及 0.3%。因此綜觀整體反應條件而言，最佳二氧化鈦奈米管的生長條件以 2 小時處理下在 0.6% NH_4F 濃度及 2mL 的水能得到最佳值生長值。
- 七、實驗七，由上述我們發現進行 1 小時穩壓在 50V 時，其降解效果均可達約 60%以上，而效果最佳的是微調 1V 電壓調整至 50V 穩壓 1 小時，且能得到更長的管長及表面積。
- 八、綜合電壓步進及電流步進，可以發現有以 1V 緩慢提高電壓的方式，能有效增加管長及降解效果，其 1 小時內的降解效果可達到約 65%。

柒、參考資料

1. 林品汝(2018)，《以陽極處理法探討二氧化鈦奈米管之最佳製備參數及應用發展》，高雄市立女子高級中學，高雄市。
2. 張至信(2008)，《陽極處理法製備二氧化鈦奈米管狀結構並應用於染料敏化太陽能電池之研究》，國立台北科技大學研究所論文，台北市。
3. 路又瀧(2015)，《陽極處理二氧化鈦奈米管應用於高靈敏度高半胱胺酸感測器之研究》，私立華梵大學研究所論文，新北市。
4. 楊宇婷(2015)，《二氧化鈦奈米管陣列貫通模製備及光催化反應之研究》，私立朝陽科技大學研究所論文，台中市。
5. 蕭世明(2009)，《二氧化鈦奈米管在紫外光/可見光分解水之效應》，國立交通大學研究所論文，新竹市。
6. 王柔勻、陳慶芝(2009)，《江山鈦有人才出—以氮化鈦製備光觸媒》，國立台中女子高級中學，台中市。
7. 郭畊甫(2009)，《不同 TiO₂ 鍍膜系統對亞甲基藍光降解與親水性之影響》，私立大同大學研究所論文，台北市。
8. Adsorption and photocatalytic degradation of methylene blue using high surface area titanate nanotubes (TNT) synthesized via hydrothermal method
9. Preparation of organic-phased TiO₂ nanotube array electrode with higher quantum efficiency and its catalytic degradation on Methylene blue

【評語】 030022

在這個研究中，學生們利用二階段電壓/電流步進陽極處理法生長二氧化鈦奈米管，並找出最佳生長參數並能有效降解有機物。實驗做得非常完整，報告也做得相當仔細。可惜相類似的研究在文獻中已有許多，本研究自然有其不同的地方，但幅度相當有限，主要在工程上，對於亞甲基藍的降解機制，也應該更加了解。可以試著探討在應用上的可能性，不過，學生們對實驗的熱情以及執著，值得鼓勵。