

第十八屆旺宏科學獎 成果報告書



參賽編號：SA18-286

作品名稱：開發室溫水相法-控制具Anatase晶形之
二氧化鈦空心球合成並量產

姓名：陳信合

關鍵字：水相、光觸媒、染料敏化太陽能電池

摘要	1
壹、研究動機	1
貳、研究目的	1
參、研究器材與藥品	2
一、藥品	2
二、設備或器材	2
肆、原理	3
伍、研究過程與方法	5
陸、問題與討論	6
討論一、探討檸檬酸鈦前驅物產生 $Ti(OH)_4$ 的沉澱條件	6
討論二、討論檸檬酸鈦乙醇溶經標定 Ti%後的結果.....	7
討論三、探討煅燒的適當溫度	8
討論四、探討以不同草灰/檸檬酸鈦或香灰/檸檬酸鈦比例合成的 TiO_2 及光催效果.....	9
討論五、探討以不同活性碳/檸檬酸鈦比例合成的 TiO_2 及光催效果.....	11
討論六、探討以不同樹脂/檸檬酸鈦比例合成的 TiO_2 及光催效果.....	13
討論六、探討樹脂/檸檬酸鈦沉澱物經不同 pH 處理合成的 TiO_2 及光催效果.....	14
討論八、應用於染料敏化太陽能電池 DSSC 的負極系統	17
柒、結論	18
捌、參考文獻	19
玖、深入探討及須克服之問題	20
附錄	21
實驗步驟與記錄	21
一、實驗一、製作檸檬酸鈦的乙醇飽和溶液	21
二、實驗二、配置液態樹脂水溶液	21
三、實驗三、製作檸檬酸鈦沉澱趨勢	22
四、實驗四、標定檸檬酸鈦/乙醇溶液的 Ti%	23
五、實驗五、尋找 TiO_2 最佳煅燒溫度	23
六、實驗六、以草灰為模板合成草灰@二氧化鈦複合材料.....	24
七、實驗七、以香灰為模板合成香灰@二氧化鈦複合材料.....	25
八、實驗八、以活性碳為模板合成活性碳@二氧化鈦複合材料.....	26
九、實驗九、以樹脂為模板合成樹脂@二氧化鈦複合材料.....	27
十、實驗十、探討樹脂/檸檬酸鈦經不同 pH 處理之影響	28
十一、實驗十一、利用太陽光進行光觸媒活化	29
光催化原始數據	32

摘要

本研究以水作為溶劑，合成具有光催效果的二氧化鈦光觸媒，並著重於未來足以量產的條件和實驗參數。

二氧化鈦光觸媒可應用於在殺菌、汙水處理等方面，合成上，多使用價格低廉的四氯化鈦作為鈦的來源，但由於 $TiCl_4$ 水氣敏感，因此必須使用毒性較高的有機溶劑，欲執行量產上，與現行的綠色科學相違背，所以我們嘗試以水溶性的檸檬酸鈦 $Ti(cit)$ 作為鈦前驅物，發展從最原始的原料逐一尋找參數並合成足以媲美商用 P25 的 TiO_2 光觸媒。實驗發現，檸檬酸鈦水溶液在 $pH=11$ 以上時才能有效將水中的鈦以 $Ti(OH)_4$ 提取出，煅燒 $500^\circ C$ 可得具光催效果之 TiO_2 ，為了改良 $Ti(OH)_4$ 膠體過濾速率慢的缺點以及光催效能不足的問題，實驗嘗試以可犧牲之模板作為基底搭載 $Ti(OH)_4$ ，除了可加快分離速率，也可增加 TiO_2 之分散性，意外發現樹脂模板還能拓寬其中間產物沉澱區間，實驗以直接太陽光降解亞甲藍染料作為光催效能依據，決定適宜參數 $pH7$ 、 $PF/Ti(cit)=1\sim2$ 得到之 TiO_2 能媲美商用光觸媒 P25，本研究也將自製 TiO_2 應用於染料敏化太陽能電池，也有不錯的效果。

後續研究中成功以窯燒方式，改進空心球構型。目前已完成量產之初步階段測試，未來仍須克服合成時的質傳問題，及 Anatase 相轉變的熱傳等問題，以紫外光譜儀檢測 TiO_2 能隙以及研究於抗菌建材塗佈等後續工作。

壹、研究動機

我們偶然在課堂上得知二氧化鈦光觸媒可以用來作為殺菌以及淨化空氣的用途，這引起了我們很大的興趣。而後我們便開始上網查二氧化鈦相關的資料，發現光觸媒還可以應用於使染料脫色和清淨水質的用途，但我們也發現，一般常用的二氧化鈦製備方法會使用到一些不友善環境的物質作為溶劑，因此我們想到是否可以開發出不危害環境來製備二氧化鈦的方法，而我們也好奇，使用我們的方法所製備出的二氧化鈦，究竟它的效力是否可以勝過商用的鈦白粉呢？

P25 的效果好但由於顆粒過小、不易回收及吸附力差等缺點，許多研究紛紛對其修飾改良，為此，我們希望以 bottom-up 方法製成容易回收的二氧化鈦，利用模板方法使其更分散、蓬鬆，並以染料脫色效果為主軸的實驗，來探討究竟要用何種方式，所製備出的光觸媒才會得到最好的結果。

貳、研究目的

1. 探討以檸檬酸鈦作為水溶性鈦源合成 TiO_2 的方法
2. 探討 TiO_2 光觸媒具光催化活性之最佳煅燒溫度
3. 尋找最適合光觸媒搭載之模板
4. 探討以樹脂做為模板的最佳合成參數：重量比、 pH 值
5. 將本研究合成之 TiO_2 與商用光觸媒 P25 在自然太陽光下降解亞甲藍結果作比較
6. 將本研究合成之 TiO_2 應用於染料敏化太陽能電池
7. 深入研究：解決熱傳、質傳問題以及使球狀構形更完整的方法

參、研究器材與藥品












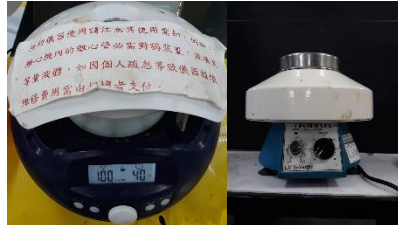
一、藥品

名稱	學名	化學式	來源
硫酸	sulfuric acid	H ₂ SO ₄	立統
酚甲醛樹脂	Phenol formaldehyde resin		立統
檸檬酸	Citric acid	C ₆ H ₈ O ₇	立統
四氯化鈦	titanium tetrachloride	TiCl ₄	立統
碳粉	carbon powder	C	立統
香灰(爐丹)	Incense ashes	混合物	奶奶家
草灰	Grass ashes	K ₂ CO ₃ 等	奶奶家
氫氧化鈉	sodium hydroxide	NaOH	立統
過氧化氫	hydrogen peroxide	H ₂ O ₂	立統
無水乙醇	absolute ethanol	C ₂ H ₅ OH	立統
亞甲藍	methylene blue	C ₁₆ H ₁₈ ClN ₃ S	立統
去離子水	Deion water	H ₂ O	立統

二、設備或器材

名稱	學名	名稱	學名
鍛燒爐	calciner	分光光度計	spectrophotometer
酒精燈	alcohol lamp	烘箱	Oven
燒杯	Beaker	洗滌瓶	Wash bottle
漏斗	Funnel	定量瓶	Graduated flask
滴管	Drop	試管架	Tube holder
濾紙	Filter paper	酸鹼計	pH meter
試管	Tube	超音波震盪器	Ultrasound oscillator
磁石加熱攪拌器	Magnetic stirrer	鑷子	Tweezers
防風電子秤	Balance	微量吸量管	Pipette
量筒	Graduated cylinder	研鉢、研杵(杵臼)	Mortar and pestle
錐形瓶	conical flask	坩堝	Crucible
離心機	Centrifugal	刮勺	Spatula
攪拌子	Stir bar		

圖示			
說明	鍛燒爐	分光光度計	酒精燈

圖示			
說明	烘箱	濾紙	酸鹼計
圖示			
說明	研鉢、研杵(杵臼)	超音波震盪器	錐形瓶
圖示			
說明	鑷子	三位數防風電子秤	微量吸量管
圖示			
說明	玻璃容器(燒杯、漏斗、試管、量筒、定量瓶、錐形瓶)及耗材(滴管、秤量紙)以及洗滌瓶、試管架	磁石加熱攪拌器及攪拌子	離心機

肆、原理

在注重環境保護且水資源日益缺乏的現今社會，尋求經濟有效的廢水、廢氣處理技術及殺菌技術是非常重要的課題，利用光觸媒為催化劑，以光催化法處理染料廢水、NO_x 廢氣處理技術及大腸桿菌之去除的相關研究，在國內外均受到相當之重視。光觸媒的材料眾多，包括 TiO₂、ZnO、SnO₂、ZrO₂ 等氧化物及 CdS、ZnS 等硫化物。其中以 (Titanium Dioxide，二氧化鈦) 具氧化能力強、化學性安定、無毒之特性而受到廣泛之應用。

近幾年來因為奈米科技的發展，奈米粒子的大表面積性質，使得二氧化鈦光觸媒的光催化特性得到進一步的提升。另一方面，由於奈米粒子的量子限量效應，其尺寸越小，價帶與導電帶間的能隙越寬，奈米級二氧化鈦光觸媒會具有更強的氧化力，奈米科技的發達將對光觸媒的發展產生決定性的

影響。

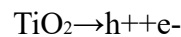
光觸媒照光分解有機物的原理:

二氧化鈦是一種半導體，分別具有銳鈦礦 (Anatase)、金紅石 (Rutile) 及板鈦礦 (Brookite) 三種結晶結構。只有銳鈦礦結構具有光觸媒特性。1972 年由日本學者 A. Fujishima 及 K. Honda 發表於 Nature 雜誌中，其發現 TiO₂ 半導體在光照下會出現和植物光合作用類似之反應。其先是應用於光能之轉換儲存，然後於環境觸媒中發揚光大，成為現今最熱門之科技話題之一。

銳鈦礦型二氧化鈦的能隙大小約為 3.2 電子伏特，相當於波長約為 380 奈米的光波所攜帶的能量，二氧化鈦經過光照射、吸收光子以後，電子會從價電帶躍遷至導電帶，因而產生電子-電洞對 (圖 1)。其中電子具還原性，電洞具氧化性，這些電子和電洞 (電子穴)，如果能在重新結合以前移動到晶體表面，電洞 (電子穴) 會將附近水分子游離出的氫氧基 (OH⁻) 氧化 (即奪取其電子)，使其成為活性極大的氫氧自由基 (OH radical) (圖 2)；這些氧化力極強的氫氧自由基幾乎可分解所有對人體或環境有害的有機物質及部份無機物質。TiO₂ 照光產生電子與電洞，電洞碰上 OH⁻ 產生氫氧自由基 OH· 分解有機物。

反應式：

光觸媒經照光後被激發形成之電子電洞對



電子與電洞跟附近分子(H₂O、O₂)形成正、負離子或自由基

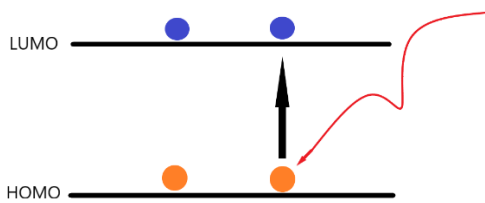
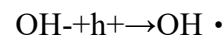
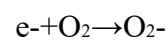


圖 1 TiO₂ 能階示意圖

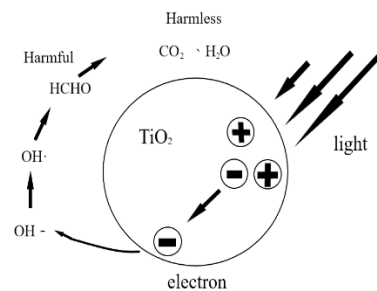


圖 2 TiO₂ 光分解示意圖

(改繪自 <http://www.photocatalyst.co.jp>)

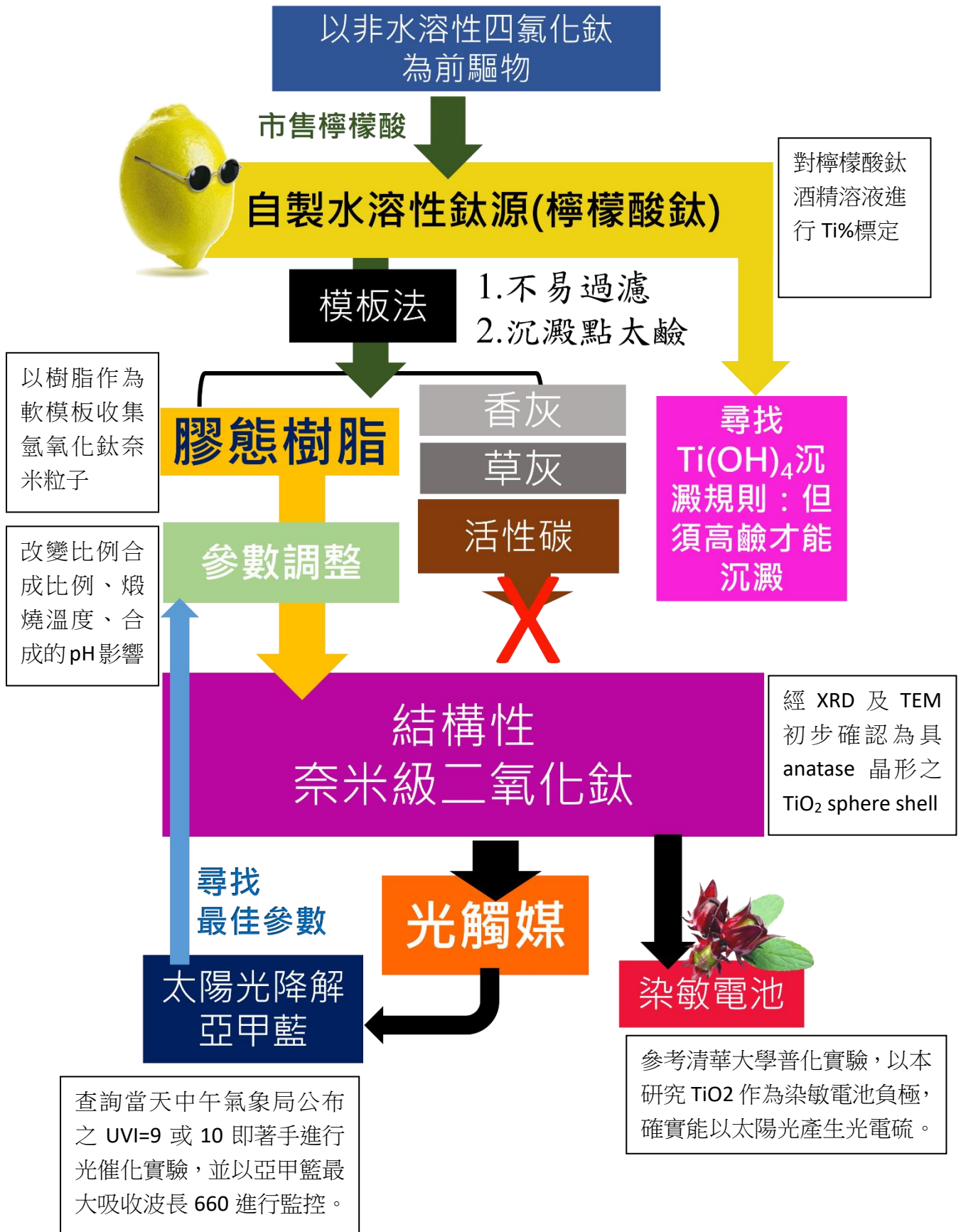
污染物質遇上氫氧自由基即被分解，形成中間產物，或是無害的水及二氧化碳，因此可以達到除污及滅菌的目標 $\text{OH} \cdot + \text{pollutant} + \text{O}_2 \rightarrow \text{products} (\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}, \dots)$

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，分別是斜方晶系的板鈦礦 Brookite、正方晶系的銳鈦礦 Anatase 及正方晶系的金紅石 Rutile，自然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，一般情況下，板鈦礦晶形會在 650°C 轉成銳鈦礦，如果溫度持續升高至 915°C，可轉成金紅石相，因此金紅石為最穩定的結構，也最常見，例如油漆、水彩、立可白等顏料，反之板鈦礦最少(板鈦礦是一種寶石)。外觀上，板鈦礦通常為晶體存在，而銳鈦礦或是金紅石則是以粉末存在。

二氧化鈦發生晶相變化的實際溫度，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，其相轉移溫度可降低約 150°C，也就是說當 400~500°C 附近出現 Anatase 晶形、或是 800~900°C，則可從巨觀現象發現材料屬於奈米級結構，當二氧化鈦的尺度越小，物化性質則會有更大改變。

伍、研究過程與方法

實驗架構



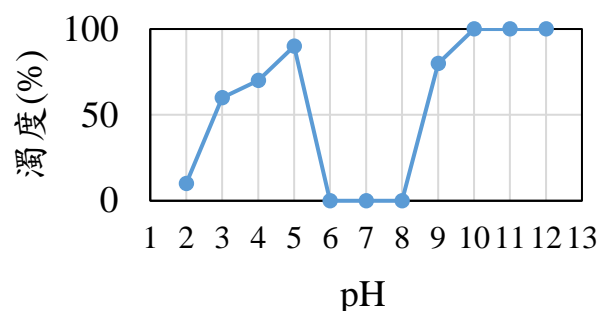
陸、問題與討論

討論一、探討檸檬酸鈦前驅物產生 $\text{Ti}(\text{OH})_4$ 的沉澱條件

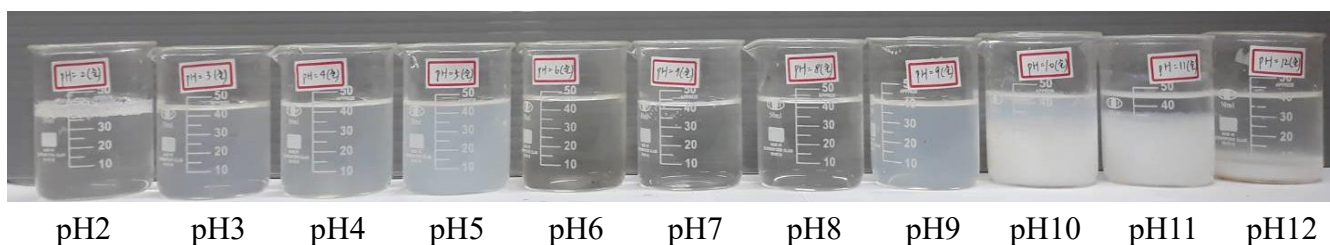
如圖，檸檬酸鈦的沉澱區間分成兩部分， $\text{pH}=3\sim5$ ， $\text{pH}=9\sim12$ ，($\text{pH}13$ 以後就都跟 $\text{pH}12$ 長一樣)，值得一提的是， $\text{pH}=6\sim8$ 溶液為澄清，也就是說檸檬酸鈦水溶液在中性附近不沉澱，並且 $\text{pH}=10$ 以下溶液膠體會穿過濾紙，當 $\text{pH}=11$ (含)以上時才能有效以過濾法取得濾餅，並且在 $\text{pH}=11$ (含)以上過濾後的濾液經強鹼或雙氧水檢驗後幾乎沒有 Ti 殘留。

備註：當溶液中含有 Ti 時加入雙氧水會變色^[1]，顏色為過氧鈦離子的存在， $[\text{Ti}-\text{O}-\text{O}^-]$

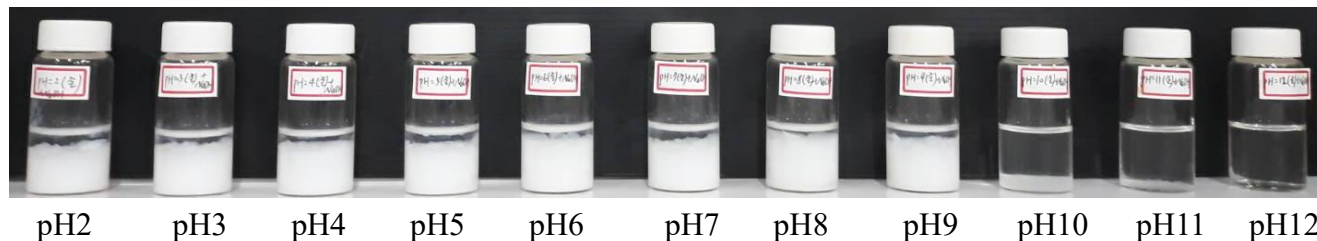
[1] *Inorg. Chem.*, 2003, 42 (15), pp 4632–4639



【圖】檸檬酸鈦前驅物在不同 pH 的沉澱情形-雷射與照度計測量



【圖】檸檬酸鈦前驅物在不同 pH 生成 $\text{Ti}(\text{OH})_4$ 沉澱情形-拍照狀況



【圖】檸檬酸鈦前驅物在不同 pH 的沉澱後的濾液加入 4 M 強鹼 5 滴-拍照狀況



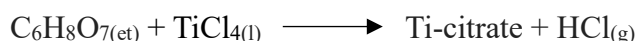
【圖】檸檬酸鈦前驅物在不同 pH 的沉澱後的濾液加入 35% 雙氧水 5 滴-拍照狀況

在找到水溶性檸檬酸鈦形成氫氧化鈦的沉澱點 $\text{pH}11$ 後，接著就可以製造出實驗需要的 TiO_2 ，不過上述都還只是「定性」測試。在本研究中，使用的檸檬酸鈦乙醇飽和溶液畢竟是「混合物」，實驗上，若反應物是混合物，那麼推知主原料的重量百分濃度為必要，例如，若我們使用的是食鹽純物質，那麼每 58.5 g 就含有 23 g 的鈉離子，但是若我們實驗使用的是事先配置好的食鹽水溶液，要從其中取出 23 g 的鈉離子前，就必須先知道食鹽水溶液的濃度，才能回推反應前須添加多少食鹽水混合物，因此實驗必須先進一步標定含鈦前驅物的重量百分濃度，才能預測合成後大約能得到多少 TiO_2 產物，這在之後討論其與模板以不同比例結合、或是進行「量產」，都是非常重要的前置作業，接下來，實驗要對檸檬酸鈦的乙醇飽和溶液進行 $\text{Ti}\%$ 標定。

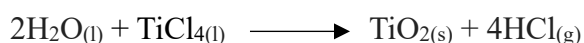
討論二、討論檸檬酸鈦乙醇溶經標定 Ti%後的結果

平均 1 克的檸檬酸鈦乙醇溶液，經過完整的沉澱步驟、煅燒步驟等合成程序後得到約 0.12 克的二氧化鈦粉末。

經過標定後的鈦前驅物，是檸檬酸鈦、檸檬酸及溶劑乙醇的混合物，副產物氯化氫由於不溶於無水乙醇，因此大多以氣體逸散了，反應式：



實驗過程中，使用的 Ti 原子源自 TiCl_4 ，其為無色易揮發性液體並具有水氣敏感性質，反應式：



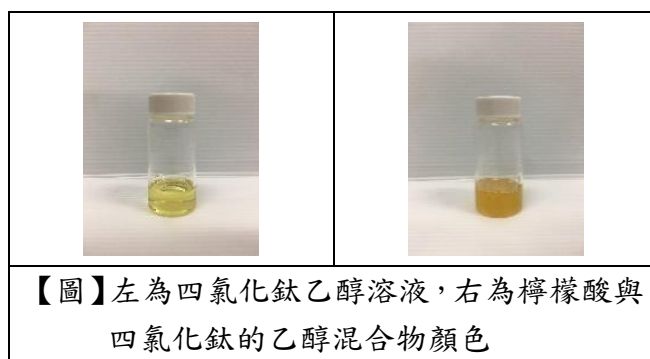
因此 TiCl_4 不能接觸含有水的溶劑，當 TiCl_4 分散於無水乙醇中時為淡黃色液體，而當 Ti 與檸檬酸結合後顏色會轉成「土黃色」，此外，黏稠度也會大幅提升，根據文獻^[2]指出，Ti-citrate 有多種結構，考慮儀器限制，例如無法利用減壓濃縮移除乙醇，或是對檸檬酸鈦進行純化，因此實驗採取保存原溶液，將整個飽和的檸檬酸鈦乙醇溶液視為前驅物，只要對前驅物進行標定，就可以討論合成時的比例參數。

文獻^[3]上提到檸檬酸鈦在農業上是一種植物生長促進劑，可使植物體內葉綠素明顯增加，光合作用增強，使固氮酶活性提高，促進根部發達，並能促進田間有效養分向作物生長中心輸送，達到增產效果同時還具有改善作物果實品質，增加作物抗逆性的功能，其主要應用在蘋果、棗、大豆等。

因此，檸檬酸鈦是水溶性的鈦鹽，在中性附近均穩定，實驗須給予檸檬酸鈦水溶液在強鹼性環境下，才能使成分中的鈦離子與水反應，形成氫氧化鈦凝膠，凝膠化的含鈦產物就可以被收集，可惜的是，直接以沉澱法得到的 $\text{Ti}(\text{OH})_4$ 凝膠難以利用濾紙分離，由於顆粒太小無法過濾或是過濾十分緩慢，因此實驗必須使用離心，然而微量分離方法並無法用來「量產」，因此之後實驗嘗試利用模板法來收集含鈦產物。

【表】多次標定鈦前驅物溶液的結果

	Ti-citrate (g)	TiO ₂ (g)	Ti% (%)
第一次	1.00	0.10	6%
第二次	1.00	0.13	7.8%
第三次	1.00	0.11	6.6%
第四次	1.00	0.15	9%
第五次	1.00	0.11	6.6%



【圖】左為四氯化鈦乙醇溶液，右為檸檬酸與四氯化鈦的乙醇混合物顏色



【圖】檸檬酸鈦外觀

[2] Joseph M. Collins, *Inorganic Chemistry: Titanium(IV) Citrate Speciation and Structure under Environmentally and Biologically Relevant Conditions*, 2005, 44, 3431-3440

[3]植物生長調節劑應用技術網

<http://www.pgat.com/html/product/2013-7-11/393.html>



【圖】左為過濾時，膠體透過濾紙的情形
右為離心前後的膠體沉降情形

討論三、探討煅燒的適當溫度

實驗收集檸檬酸鈦遇鹼沉澱物在高溫爐中持溫 2 小時，產物的顏色從透明膠體變為不透明白色粉末。從表中可得質量損失，主要是水的移除：



【圖】左為煅燒前，右為煅燒後的 TiO₂

高溫下，TiO₂ 會轉成具有特殊結晶性，根據文獻^[3]，TiO₂ 進行光催化反應時需要的晶形為 anatase，因此實驗必須知道材料結構的結晶度。

從材料外表並無法看出不同煅燒溫度處理的差異，因此實驗借助大學端儀器，X 光繞射光譜 (XRD)，從圖可發現當煅燒溫度越高，Anatase 結晶性能有效提升，但是到了 800°C 後，結構開始轉變成 Rutile，因此本實驗部分，適當的煅燒溫度設定在 700°C。

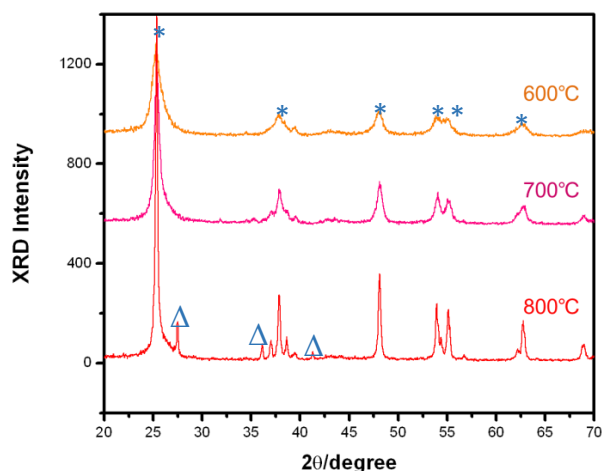
文獻^[4]提到 X 光繞射光譜係建立於，在材料的不同角度入射 X 光，由於 X 光波長 λ 與微結構中的晶格間距 d 相近，因此適合作為分析材料晶格間距的光源。當 X 光打到晶格中的任何一層都會反射，這些反射光會在儀器的另一頭被偵測器收集，因為材料中「不同結晶形態」的晶格間距 d 不同，在某些角度的照射下，層與層間的反射光可能發生波峰(谷)與波峰(谷)加成現象或是波峰(谷)與波谷(峰)抵銷的現象，譬如在某個角度下照射 Anatase 晶形可以發生波的加成現象，當 anatase 結晶性越強則表示結構中有越多層是以相同間距 d 進行規則平行排列，那麼由偵測器收集到的光強度就會越強，反之層與層排列越凌亂則光強度就會越弱。

由圖降解曲線呈現，光催化的數據也與 XRD 結果相吻合，在煅燒溫度 500~700°C 時，催化亞甲藍降解的效果較佳。

【表】以檸檬酸鈦為前驅物製成氫氧化鈦並經不同溫度煅燒後的產物重量

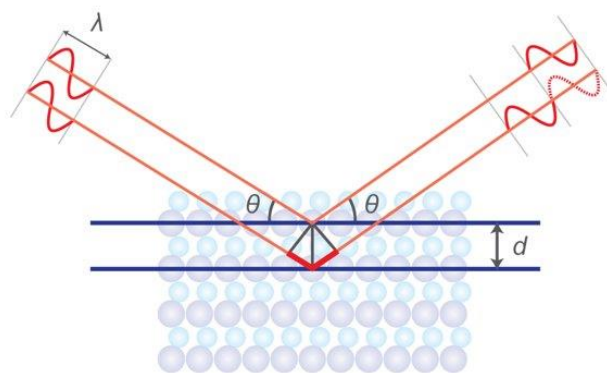
煅燒溫度 (°C)	Ti-citrate (g)	Ti(OH) ₄ (g)	TiO ₂ (g)
500	1.0	0.49	0.10
600	1.0	0.52	0.12
700	1.0	0.51	0.10
800	1.0	0.52	0.09
900	1.0	0.54	0.13

[3] Applied Catalysis B: Environmental, Volumes 176–177, October 2015, Pages 225-232



【圖】不同煅燒溫度處理的 TiO₂ 粉末的 XRD
*：銳鈦礦 Anatase；Δ：金紅石 Rutile
(反應條件：該溫度下持溫 2 小時)

[4] X-Ray Diffraction: Instrumentation and Applications, Critical Reviews in Analytical Chemistry (2015) 45, 289–299

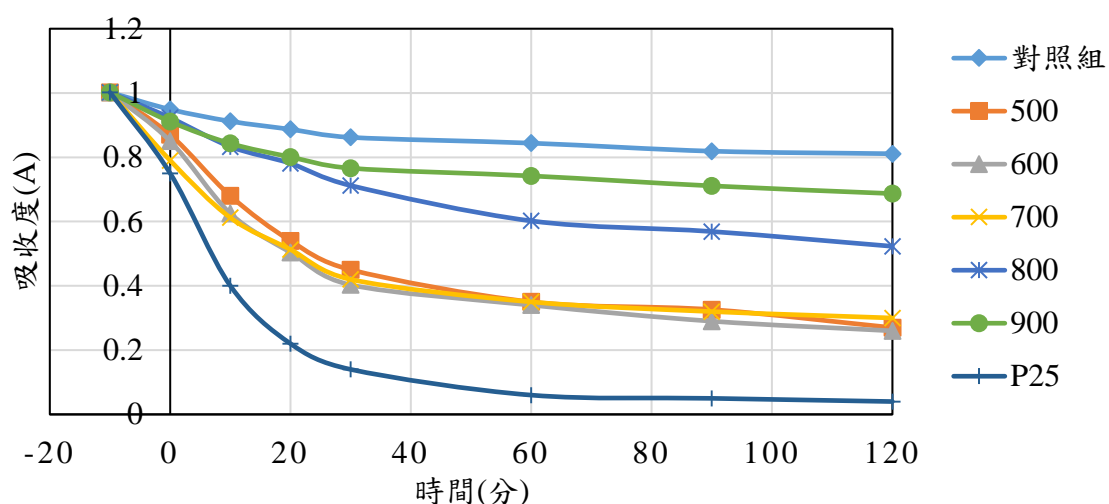


d = 晶格間距

θ = 界面角 ($90^\circ - \text{入射角}$)

波程差 = $2d \sin \theta$

建設性干涉條件： $2d \sin \theta = n\lambda$



【圖一】不同煅燒溫度處理的 TiO₂ 催化亞甲藍液褪色的降解曲線(TiO₂ = 0.030 g)
2019/4/3 台南 12:00~14:00 紫外線指數 UVI=10 (光強度=1000 J/m²/hr)



【圖】不同煅燒溫度處理的 TiO₂ 催化亞甲藍液褪色的實驗過程

討論四、探討以不同草灰/檸檬酸鈦或香灰/檸檬酸鈦比例合成的 TiO₂ 及光催效果

由於水溶性檸檬酸鈦遇鹼生成的氫氧化鈦膠體難以濾紙過濾，因此實驗嘗試：先將 Ti(OH)₄ 膠體以異相成核^[5]的方式沉積至某些基材表面，由於基材作為載體(就像人坐在汽車裡，汽車就是一種載體)的緣故，基材顆粒大，能攜帶膠體粒子並卡在濾紙表面(與水溶液分離)，接著烘乾秤重，再送入高溫爐 700°C 提升結晶度，在此過程中順便燒掉基材，此方法在材料學中稱為犧牲模板法。模板的量或是模板性質均會影響合成出 TiO₂ 的分散性，根據文獻^[6]，TiO₂ 的分散性

【表】以草灰為模板，在 700°C 下合成之 TiO₂ 混合物重量

草灰/Ti(cit) 克比例	草灰-Ti(OH) ₄ (g)	草灰-TiO ₂ (g)
0.5/1	0.34	0.26
1/1	0.58	0.42
2/1	1.62	1.18

【表】以香灰為模板，在 700°C 下合成之 TiO₂ 混合物重量

越好則與染料作用表面積越高。

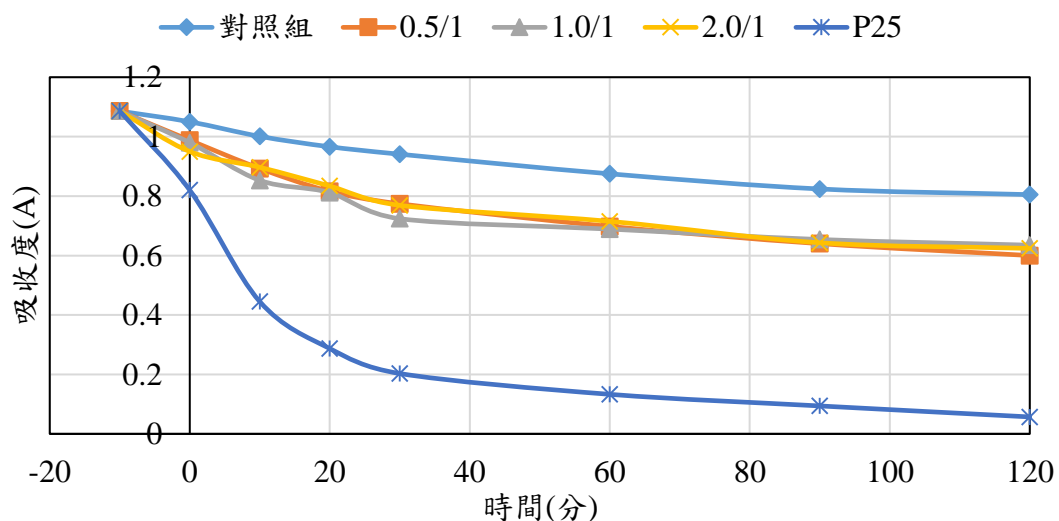
本來希望透過以上方法來製成 TiO_2 粉末，但是，實驗做完，老師才說「草灰」是一種無機物，沒有辦法利用煅燒移除，(抱怨一下，老師一開始還說可以燒得掉，後來想到草灰不就是稻草燒剩下的農業廢棄物嘛，而主要成分是碳酸鉀)，不過實驗後來還是有將不同草灰/ TiO_2 比例的成品，做進一步的光催化實驗。而 TiO_2 的草灰混合物幾乎沒辦法降解亞甲藍。

香灰/Ti(cit) 克比例	香灰-Ti(OH) ₄ (g)	香灰-TiO ₂ (g)
0.5/1	0.13	0.11
1/1	0.54	0.41
2/1	1.46	1.18
3/1	2.43	1.56

[5] Phys. Chem. Chem. Phys., 2015, 17, 20846

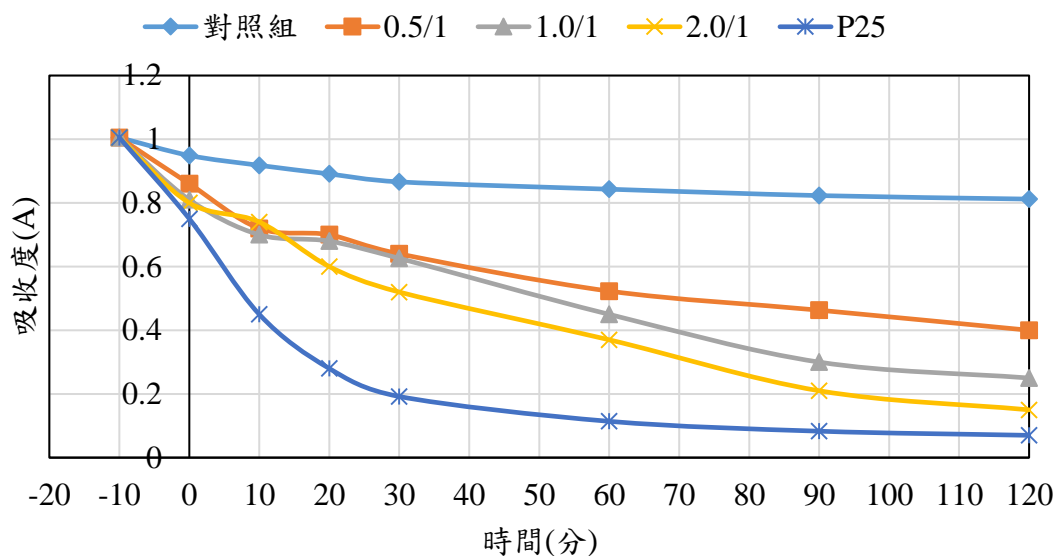
[6] Applied Catalysis B: Environmental, Volume 180, January 2016, Pages 637-647

而香灰結果顯示有效，香灰吸附力佳，因此降解曲線的前段只是對染料的吸附，當吸附飽和後，後段持續照太陽光才凸顯出「降解」。香灰效果比草灰為模板製成的 TiO_2 光觸媒佳，實驗推論，可能是香灰能較有效分散二氧化鈦，不過並沒有證據。後來，根據 42 屆全國科展化工衛工及環工科第二名作品：香灰的研究並找出幫助燃燒的物質，提到，由於香灰內部可能含有過氧化物，這可能才是使亞甲藍褪色的原因之一。



【圖二】不同草灰/Ti(cit)經調整至 pH11 並煅燒 700°C 之 TiO_2 催化亞甲藍的降解曲線($\text{TiO}_2 = 0.030\text{g}$)

2019/3/25 台南 12:00~14:00 紫外線指數 UVI=9 (光強度=900 $\text{J}/\text{m}^2/\text{hr}$)



【圖三】不同香灰/Ti(cit)經調整至 pH11 並煅燒 700°C 之 TiO₂ 催化亞甲藍的降解曲線(TiO₂ = 0.030 g)

2019/3/27 台南 12:00~14:00 紫外線指數 UVI=9 (光強度=900 J/m²/hr)

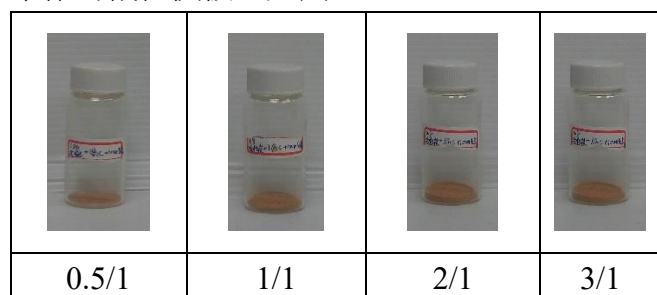


【圖】不同煅燒溫度處理的 TiO₂ 催化亞甲藍液褪色的實驗過程

討論五、探討以不同活性碳/檸檬酸鈦比例合成的 TiO₂ 及光催效果

在有了選錯模板的經驗後，實驗選擇有機模板來作為犧牲模板，如圖。

【表】以活性碳為模板，在 700°C 下合成之 TiO₂ 混合物重量



活性碳 /Ti(cit) 克比例	活性碳-Ti(OH) ₄ (g)	活性碳-TiO ₂ (g)
0.5/1	0.37	0.15
1/1	0.93	0.44
2/1	1.86	0.92

【圖】 活性碳/TiO₂ 比例合成的光觸媒(橘色)

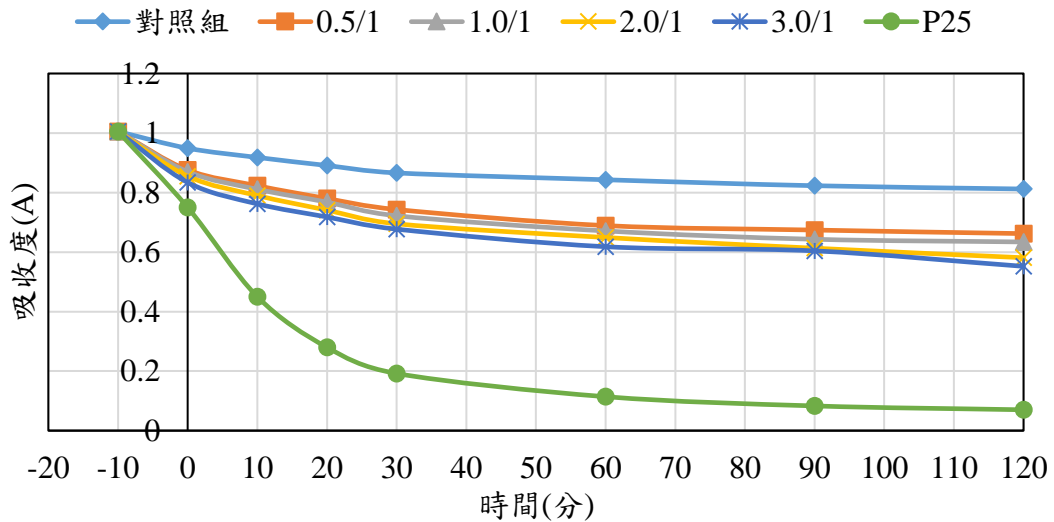
3/1

2.78

1.41

本來認為活性碳可以在煅燒時移除，但實驗發現，活性碳只能燒掉一半，推論是由於煅燒溫度不夠，但是，有鑑於之前討論生成具光催化活性晶形的適宜溫度為 700°C，不宜再提高溫度，改以拉長煅燒時間來嘗試，但結果仍然無法移除所有活性碳，使產物為白色粉末。

將橘色粉末進行光催化測試，發現效果很差。



【圖四】 活性碳/Ti(cit) 經調整至 pH11 並煅燒 700°C 之 TiO₂ 催化亞甲藍的降解曲線(TiO₂=0.030 g)
2019/3/20 台南 12:00~14:00 紫外線指數 UVI=10 (光強度=1000 J/m²/hr)



【圖】 活性碳/Ti(cit) 經調整至 pH11 並煅燒 700°C 之 TiO₂ 催化亞甲藍的降解曲線
(TiO₂=0.030 g)

討論六、探討以不同樹脂/檸檬酸鈦比例合成的 TiO₂ 及光催效果

實驗以添加樹脂比例 1/1~2/1 效果具佳。從產物的重量來看，添加不同樹脂量來合成 TiO₂，得到的產物重量都差不多，濾液中也都沒有偵測出殘存有 Ti⁴⁺，所以可以推論所有的 Ti 都能有效搭載到樹脂表面。煅燒後，得到的產物體積比較如下圖，外觀來看，添加比 1/1~2/1 之間，看起來的 TiO₂ 粉都比較多，等重而體積大，用「較膨鬆」來形容，實驗推論，樹脂模板能有效分散 TiO₂ 粒子，並且在高溫煅燒後仍維持良好材料間隙。

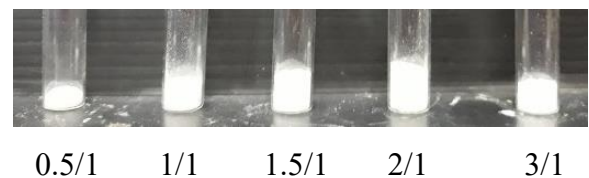
光催化的數據與材料蓬鬆度結果相符合，證明在合成步驟中添加適量的樹脂能使 TiO₂ 分散性更好，然而當樹脂過量，即 3/1 時反而效果會變差，推論可能是樹脂自身聚集造成。

由三張附圖可發現，添加了光觸媒的亞甲藍液，無論加的是何種樹脂比例的光觸媒，降解過程均差異不大。

再添加不同比例光觸媒的亞甲藍液使用分光光度計測量，才能數據上的差異，且呈現隨添加的樹脂比例越多，降解速度越快的趨勢。但是也不是加越多的樹脂膜板，效果都能獲得顯著地提升，當添加比 1 以上之後效果差不多，以 PF/Ti(cit)=1~2 為最佳參數。

【表】以樹脂為模板調整至 pH7 後經 700°C 煅燒下合成之 TiO₂ 重量

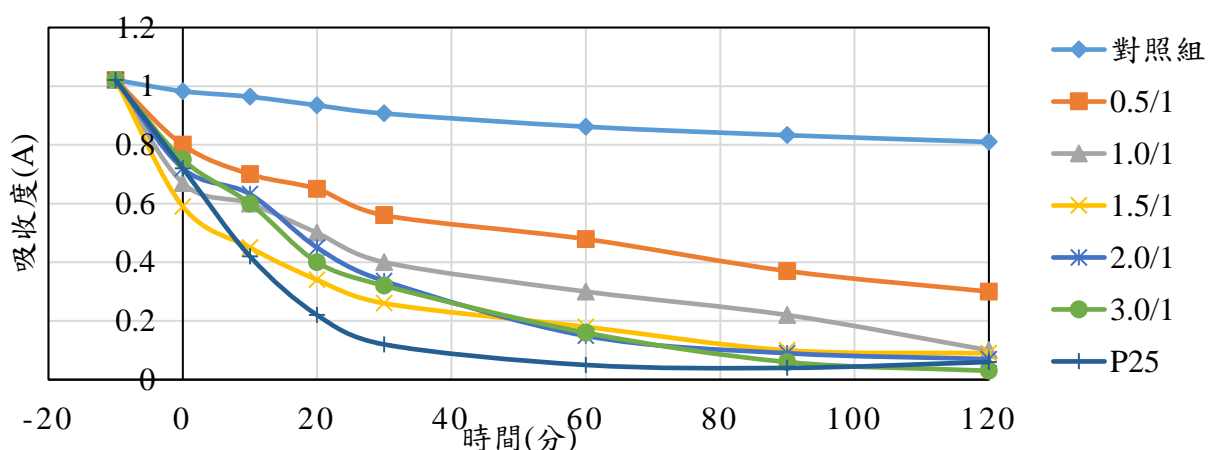
樹脂/Ti(cit) 克比例	樹脂-Ti(OH) ₄ (g)	TiO ₂ (g)
0/1	0.51	0.11
0.5/1	0.33	0.06
1/1	0.44	0.04
1.5/1	0.82	0.07
2/1	1.13	0.06
3/1	1.39	0.07



【圖】不同樹脂/檸檬酸鈦比例合成的 TiO₂ 粉末



【圖】由左至右依序為對照組(0/1)、添加 0.5/1、1/1、1.5/1、2/1、3/1 樹脂之光催化實驗



【圖】不同 PF/Ti(cit)混合調整至 pH7 並煅燒 700°C 之 TiO₂ 催化亞甲藍的降解曲線(TiO₂=0.030 g)
2019/3/20 台南 12:00~14:00 紫外線指數 UVI=10 (光強度=1000 J/m²/hr)

討論六、探討樹脂/檸檬酸鈦沉澱物經不同 pH 處理合成的 TiO₂ 及光催效果

樹脂與檸檬酸鈦沉澱物的最佳 pH 值 pH=7。

從圖可看見沉澱物在 pH9 時變色，轉成土色，在 pH=10 時再變色，轉成棕紅色，而 pH=4~8 都是呈現橘色。待一天沉降後，可以看到 pH=4~8 上層液透明，而 pH9~10 上層液混濁，當 pH11 以上後上層液為紅色，推論，當鹼性在 11 附近，樹脂又會開始溶於水中，因此底部的樹脂鈦沉澱物會損失樹脂模板。



pH4 pH5 pH6 pH7 pH8 pH9 pH10 pH11 pH12 pH13

【圖】樹脂/檸檬酸鈦=1/1 在不同 pH 合成的樹脂鈦沉澱物外觀



pH4 pH5 pH6 pH7 pH8 pH9 pH10 pH11 pH12 pH13

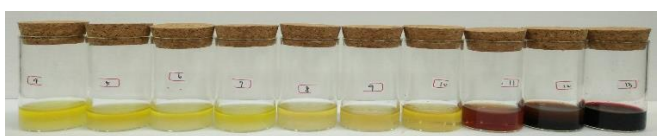
【圖】樹脂/檸檬酸鈦=1/1 在不同 pH 合成的樹脂鈦沉澱物沉降後外觀

為了檢查 Ti 是否都有沉積到樹脂沉澱物上，因此使用濾紙將濾液分離出如下圖，發現 pH7 的濾液顏色最淡。此外將濾液加入強鹼，發現均無明顯沉澱，這表示幾乎所有的 Ti 都被樹脂抓下來，濾液中幾乎沒有殘留 Ti。考量以上，將溶液調成 pH7 後能使廢液的污染性降到最低。



pH4 pH5 pH6 pH7 pH8 pH9 pH10 pH11 pH12 pH13

【圖】樹脂/檸檬酸鈦=1/1 在不同 pH 合成的樹脂鈦過濾後的濾液



【圖】樹脂/檸檬酸鈦=1/1 在不同 pH 合成的樹脂鈦過濾後的濾液，並加入強鹼後

【表】以樹脂/檸檬酸鈦=1/1 比例系統調整至 pH4~13，在 700°C 下合成之 TiO₂ 重量

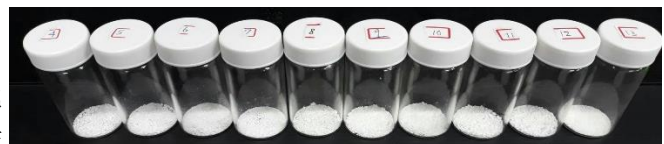
合成 pH	樹脂-Ti(OH) ₄ (g)	TiO ₂ (g)
4	3.84	0.15
5	2.56	0.19
6	3.95	0.22
7	2.20	0.19
8	2.55	0.23
9	1.35	0.23
10	1.39	0.26
11	1.33	0.32
12	1.43	0.36
13	0.71	0.32



pH4 pH5 pH6 pH7 pH8 pH9 pH10 pH11 pH12 pH13

【圖】PF/Ti(cit)=1/1 在不同 pH 合成的樹脂鈦

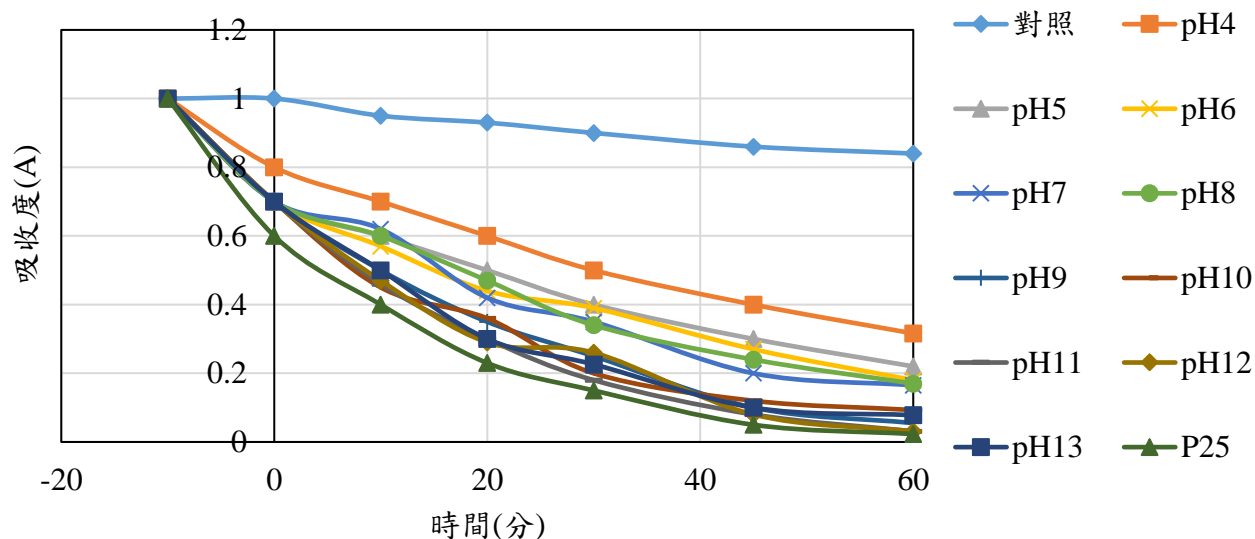
pH4 pH5 pH6 pH7 pH8 pH9 pH10 pH11 pH12 pH13



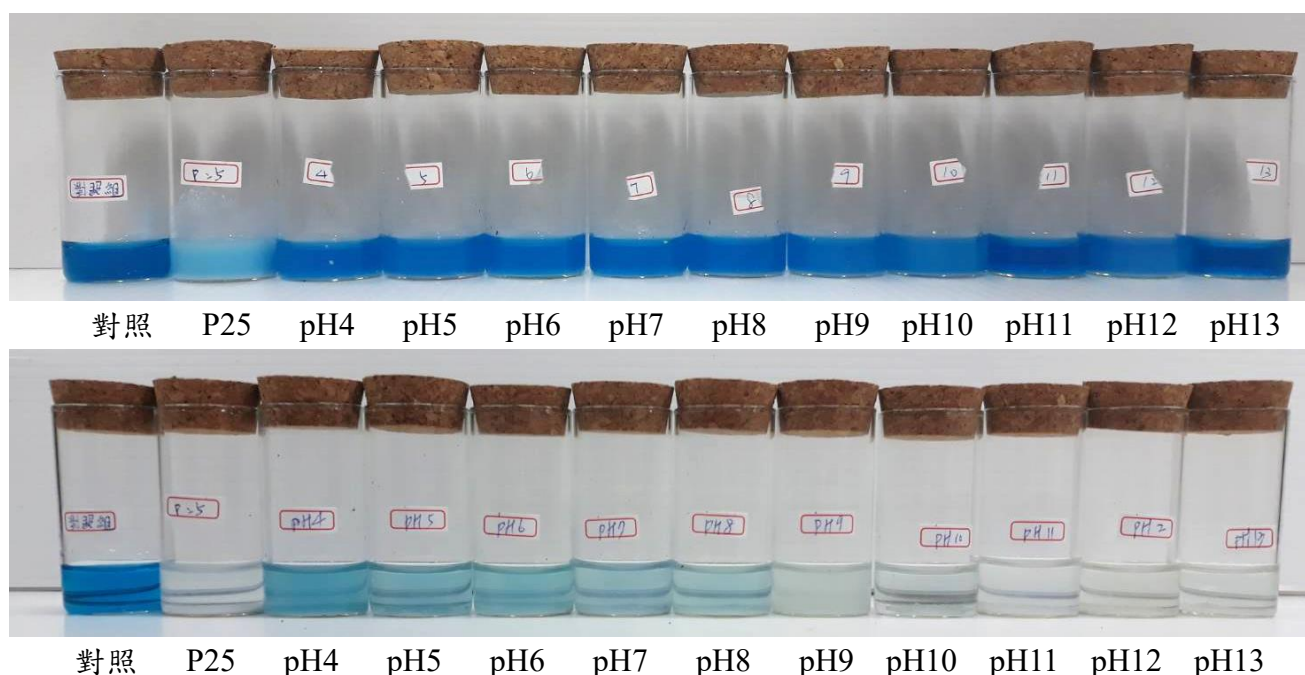
【圖】樹脂/檸檬酸鈦=1/1 在不同 pH 合成的樹脂鈦經煅燒 700°C 後得到的 TiO₂ 粉末

【表】自然光下催化亞甲藍脫色數據

單位(A)	[亞甲藍]	吸附後	60 分後
對照組	1	1	0.84
pH4	1	0.8	0.316
pH5	1	0.7	0.22
pH6	1	0.7	0.18
pH7	1	0.7	0.165
pH8	1	0.7	0.17
pH9	1	0.7	0.055
pH10	1	0.7	0.093
pH11	1	0.7	0.031
pH12	1	0.7	0.078
pH13	1	0.7	0.078
P25	1	0.8	0.023



【圖】以樹脂為模板在不同 pH 合成的 TiO₂ 催化亞甲藍液褪色的降解曲線(TiO₂ = 0.030 g)
2019/4/3 台南 12:00~13:00 紫外線指數 UVI=10 (光強度=1000 J/m²/hr)



【圖】日曬 60 分鐘後，PF/Ti(cit)=1:1 煅燒 700°C，以不同 pH 合成的 TiO₂ 降解亞甲藍之結果

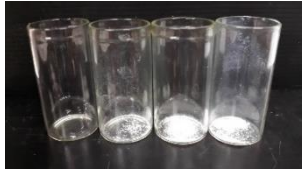


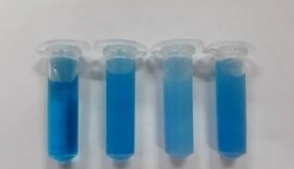
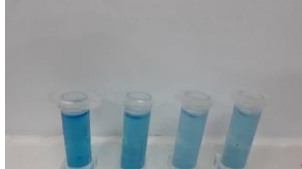



結果顯示，合成沉澱階段，以不同 pH 得到之 Ti(OH)₄ 間，必存在差異，使得產物煅燒 700°C 後得到之 TiO₂ 光催化效果有趨勢性，最明顯差異的 pH 條件在 pH8~pH9 之間，故以樹脂為模板來合成 TiO₂ 的最佳條件可能為 pH9。

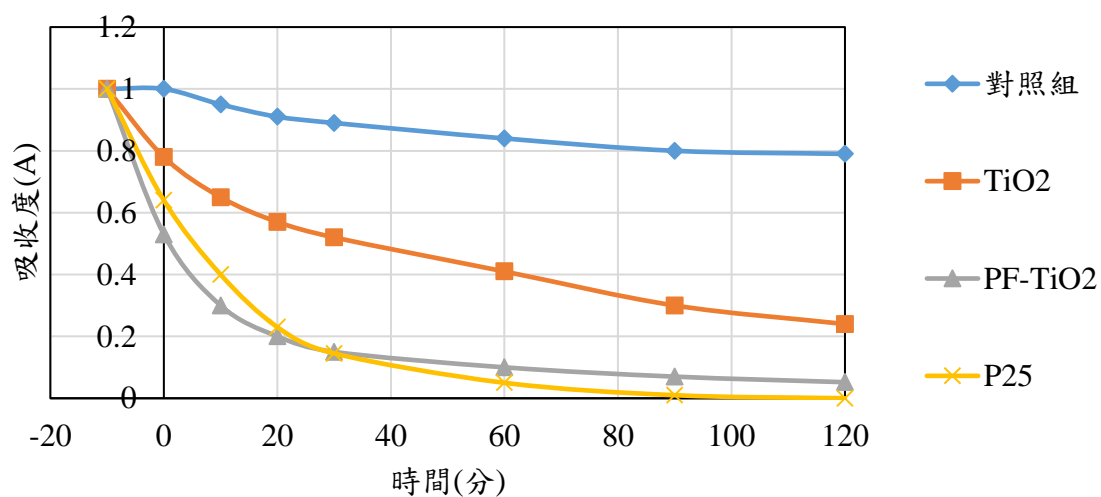
備註：由於光催化實驗都是添加相同克數 0.030 g 的 TiO₂，因此可以斷定這個差異性是來自不同合成 pH 條件合成之 TiO₂ 本身的差異。

討論七、探討樹脂膜板在本研究合成 TiO₂ 光觸媒的必要性

對照組、raw-TiO₂、PF@TiO₂、P25 在太陽光下的光催化降解比較結果，得知本研究方法添加樹脂

做為模板有其必要性，實驗認為，模板的存在能使 TiO_2 在合成時能更為分散，從一開始秤量 0.03 g 樣本時就可以發現：未添加樹脂做為模板所得到的 raw- TiO_2 材料體積小、緻密，而有添加樹脂做為模板所得到的 PF@ TiO_2 材料體積大、較為蓬鬆，推測是由於材料有更多面積與亞甲藍接觸，使得不論是吸附或是褪色都較快，與光催化的結果相符。

 <p>對照 raw-TiO_2 PF@TiO_2 P25</p>			
<p>等重的樣本中，外觀下 PF@TiO_2 與 P25 差不多蓬鬆</p>	<p>尚未照光前，比較吸附的結果，PF@TiO_2 吸附效果最佳</p>	<p>PF@TiO_2 較 P25 更能均勻分散在水中，P25 一下就沉降在底部</p>	<p>反應 10 分鐘後，PF@TiO_2，褪色最快，P25 居中</p>
			
<p>反應 30 分鐘後，P25 追上 PF@TiO_2，</p>	<p>60 分鐘後，P25 的亞甲藍幾乎完全褪色，而 PF@TiO_2 仍有顏色，其底部粉末為紫色</p>	<p>120 分鐘離心後，肉眼可明顯辨別降解趨勢，P25 的除色率最高。</p>	<p>120 分鐘測得降解平均速率：P25>PF@TiO_2>raw-TiO_2</p>



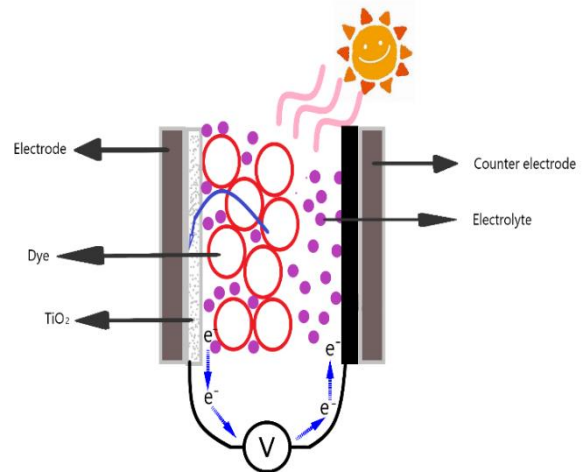
【圖六】以光催降解亞甲藍結果比較本研究方法合成之 TiO_2 與商用光觸媒 P25
2019/4/5 台南 12:00~14:00 紫外線指數 UVI=10 (光強度=1000 $\text{J}/\text{m}^2/\text{hr}$)

討論八、應用於染料敏化太陽能電池 DSSC 的負極系統

依據上述實驗結果，我們染料敏化太陽能電池中的負極選用以 PF/Ti(cit)=1:1 且 pH=9 所製成之二氧化鈦作為材料，而因為我們需要的是金紅石(Rutile)晶型，因此我們把加熱溫度升高至 900 度，而其他的變因則固定不變。

由文獻^[7]中我們得知，DSSC 內材料的化學反應流程：

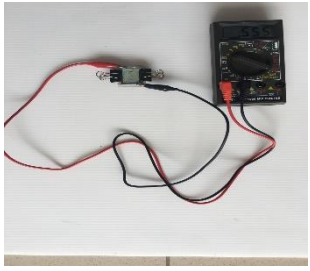
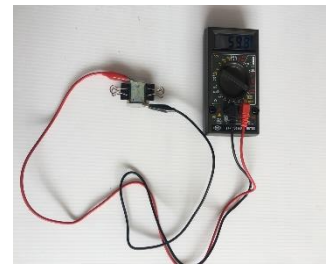
1. Dye (基態) + light → Dye* (激發態)
2. Dye* (激發態) + TiO₂ → e⁻[TiO₂] + Dye⁺ (離子態)
3. e⁻[TiO₂] + [電解質 C.E.] → TiO₂ + e⁻[C.E.] + energy
4. $\frac{1}{2} I_3^- + e^- [電解質 C.E.] \rightarrow \frac{3}{2} I^- + C.E.$



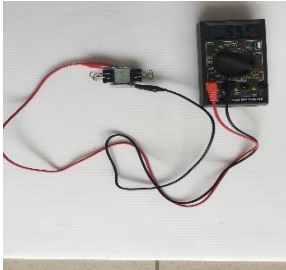
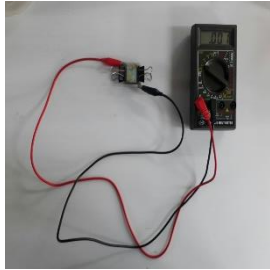
染料敏化太陽能電池之工作原理、光電轉換過程的示意圖與化學反應流程。
Dye 表染料，C. E. 為電解質。

但我們在實際操作時碰到許多困難，我們參考了別人的文獻來進行此項實驗，但並不是所有步驟都非常順利。例如我們最先查到的製作石墨正極的方法是直接用鉛筆在 ITO 玻璃上塗布碳層，但經過我們實際測試，卻發現我們無法順利直接用鉛筆塗上碳層，因此我們也想了很多方法來克服這項困難，我們首先想到的是將石墨粉加入阿拉伯膠在塗上 ITO 玻璃，雖然這個方法的確能將石墨粉塗布上玻璃，但我們覺得如此一來，石墨薄膜中便會有許多雜質，可能會影響整體的導電度，所以我們又開始積極尋找其他解決方法。最後我們在其他文獻中看到有人使用蠟燭燃燒時所產生的碳煙分子把碳粉塗布上去，而經我們實際測試發現確實能夠做出完美的正極，因此我們便採用此種方式作為製作正極的方法。我們使用蠟燭將碳粉分子成功塗布上玻璃；而一開始我們使用鍛燒爐進行二氧化鈦和碳粉的燒結，發現 ITO 在 500°C 時便會被燒壞，但溫度太低也無法順利燒結，因此我們想到是否可用酒精燈來代替，酒精燈的溫度介於 400°C~500°C 左右，溫度既夠，也可就近掌握燒結情況，防止因過度炙燒表面導致 ITO 玻璃損壞。為了克服這些困難，我們大約花了 1 個月的時間來嘗試，找到最佳的作法。

查閱過別人的文獻^[7]，在所製作的 DSSC 尚未移到戶外受太陽光照射或尚未被強光照射時，DSSC 的輸出電壓和電流值均非常小。製作良好的 DSSC 在充足的陽光照射下，可得到高達約 0.5 V 的開路輸出電壓 V_{oc} 。短路輸出電流 I_{sc} 則是依吸附染料之光學與化學特性影響較大。在我們測試我們的自製 DSSC 照光後的電壓(圖一)與電流(圖二)後，我們發現電壓可以達到 0.55V，但電流卻只有 59.8 μ A，可能是因為組裝的方式不夠精密，導致內部電阻非常大。但我們由實驗中也發現，在室外照光(圖

照光時電壓與電流的比較表	
	
(圖一)在照光時所測到的電壓。由圖中可以看到，電壓高達約 0.55V	(圖二)在照光時所測到的電流。由圖中可以看到，電流只有 59.8 μ A

三)與在室內(圖四)時的電壓確實有差距，這足以證明我們自製的二氧化鈦確實是可以被運用在 DSSC 上的。且因為我們是使用自製的二氧化鈦作為負極，由我們之前的光催實驗結果可以發現，在晶型轉為 Rutile 後光催效果便開始下降，所以我們能夠控制二氧化鈦的晶型為 Rutile，如此一來，比起市面上 Anatase 與 Rutile 混合的 P25，我們自製的 DSSC 其染料較不易被分解。因此未來我們希望能朝染料敏化電池這方面繼續改良，但最先要解決的是技術不良的問題，只要能將電流再提高，我們便能經由串聯或並聯多個 DSSC 達到運用於日常生活的目的。

室外照光與在室內時電壓比較圖	
	
(圖三)照光時所測得的電壓。 由圖中可以看到，電壓高達約 0.55V	(圖四)在室內所測得的電壓。 由圖中可以看到，電壓只有約 0.01V

[7]戴明鳳，邱立翰。奈米 TiO₂ 晶粒和藍莓或覆盆子的汁液作為染料 DIY 製作染料敏化奈米晶化太陽電池。

柒、結論

1. 檸檬酸鈦水溶液的沉澱條件為 pH=3~5 及 pH=9~12，在這兩種 pH 區間內才會產生 Ti(OH)₄，而在 pH=6~8 則不沉澱，代表其在中性環境不沉澱。
2. 由於 pH=10 以下的檸檬酸鈦水溶液遇 NaOH 為膠體溶液，無法使用過濾法取得濾餅，因此可知檸檬酸鈦水溶液在 pH=11(含)以上時才有較好的沉澱效果，但過濾緩慢。
3. 經過標定後的鈦前驅物為四氯化鈦、檸檬酸及溶劑乙醇的混合物，經煅燒後約會產出 1/10 g 的 TiO₂，可整理出其重量百分濃度為[Ti-citrate]*(48/80)*[TiO₂]*100%，平均實驗數據後，1.0 g 的 Ti-citrate 大約含有 6~7% 的 Ti。
4. 由實驗發現在 500°C 煅燒處理的 Ti(OH)₄ 可形成規則排列的晶型，而在 800°C 時則會因改變晶型，我們藉由大學端儀器的輔助，可以得知溫度 500~700°C 時為形成 Anatase 晶型的最佳溫度。
5. 經煅燒後發現香灰及草灰都無法利用煅燒移除，主要是因為他們本身就是燃燒後所剩下的廢棄物，因此無法作為有效的犧牲模板。
6. TiO₂ 分散在香灰具有催化亞甲藍液分解的能力，而草灰的效果較差。
7. 利用活性碳製成模板的實驗可發現，在 700°C 煅燒後為橘色粉末，且降解曲線無趨勢性，推測其為無效之模板。
8. 添加不同樹脂比例和其產出之光觸媒蓬鬆程度相關，且光催速率也與光觸媒之分散程度相對應，由實驗可得樹脂對檸檬酸鈦比例 1~2 為本研究光觸媒最佳合成比例。
9. 若實驗以樹脂作為搭載模板，以不同 pH 值與樹脂合成的光觸媒，發現效果最佳的為 pH=9，若考慮量產，友善環境等條件，可以選擇以 pH=7 來製作本研究之光觸媒。

展望：

1. 未來我們希望製作的光觸媒能夠量產化，因此持續調整製作方式
2. 改良染敏電池的電極與材料間不易傳導電子的問題(電流太小)
3. 透過紫外光-可見光儀測量本研究合成之 TiO₂ 能隙

捌、參考文獻

1. R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, Y. Taga, 2001. Visible-Light Photocatalysis in Nitrogen-Doped Titanium Oxide, *Science* 203, 269-271.
2. Michael Grätzel, 2001. Photoelectrochemical cells, *Nature* 414, 338-344.
3. 周淑金，葉信宏，1999，光觸媒技術應用簡介，*工業材料*，150：168-172.
4. 王勝民，2000，新世代的綠色產品-光催化觸媒，*化工資訊*，34-45.
5. 周開平、陳郁文(2005)。二氧化鈦光觸媒的應用。*科學發展*，395，66-69，2013年11月14日，取自 http://ejournal.stpi.narl.org.tw/NSC_INDEX/Journal/EJ0001/9411/9411-09.pdf
6. <http://www.ntsec.gov.tw/activity/race-1/44/E/040217.pdf> 高中化學科科展---神奇的奈米光觸媒
7. <http://www.ntsec.gov.tw/activity/race-1/44/E/040221.pdf> 高中化學科科展---奈米光觸媒的應用
8. 奈米科技- 基礎、應用與實作-南區奈米科技 K-12 教育發展中心
9. 潘建呈，摻雜鉻之 $\text{TiO}_2\text{-xNx}$ 奈米可見光觸媒，台大化工研究所碩士論文
10. 何翊誠(2011)。光驅動催化氧化降解結晶紫之可行性探討。國立高雄第一科技大學工學院學生專題。
11. 秦興國(2003)。EFNTON 法應用於處理染料廢水之研究。大同大學化學工程系專題研究報告。
12. 王崇人(民 91)。神奇的奈米科學。*科學發展月刊*，354，48-51。
13. 張智凱，2008，「以不同晶相之二氧化鈦光觸媒催化分解酚」，碩士論文，元智大學化學工程與材料科學學系，桃園。
14. 蔡建成(民 93)，由水熱處理二氧化鈦所合成奈米管之結構分析,成功大學博碩士論文
15. 呂嘉峻(民 95)，以水熱法成長二氧化鈦奈米線之研究，成功大學博碩士論文
16. 莊惠如(民 97)，利用水熱法合成鈦酸鹽奈米管及其性質研究，國立高雄應用科技大學化學工程與材料工程系碩士班碩士論文
17. 戴明鳳(民 95 年)，DIY TiO_2 染料敏化電池製作，清華大學論文。

玖、深入探討及須克服之問題

1. 未來我們希望製作的光觸媒能夠量產化，因此持續調整製作方式

製作大杯時，容易因為攪拌不均勻而出現局部聚集現象，而且磁石攪拌器，的磁力也不夠強。

如圖是實驗室目前能做到的量產圖示。

由於量產時加入的樹脂鹼性溶液加入太快時，可能會導致局部 pH 過高的現象，影響樹脂與氫氧化鈦的結合，因此攪拌工作在大量生產時就顯得特別重要。

查詢網路，可以購買一種直立式的機械攪拌器，可以克服磁石攪拌器功率不足，或是磁石跳動的問題。研究部分，則是探討放大不同倍率，測量所合成 TiO_2 的表面積，就可以知道合成的放大水量是不是會影響到產物的分散性，並可望解決質傳問題。



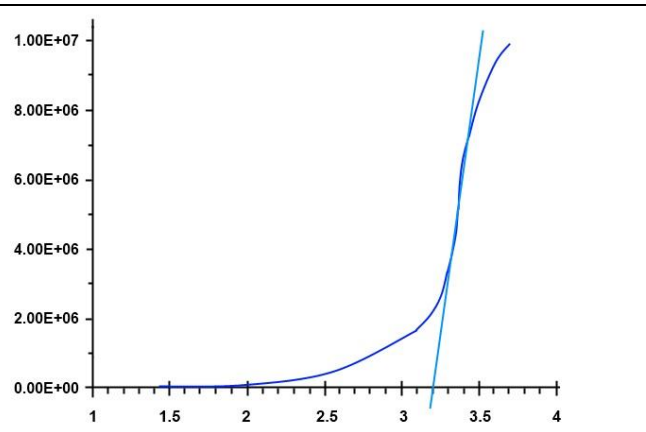
此外在煅燒方面，當有太多樹脂鈦一起在煅燒爐燒時，由於煅燒爐的功率不足，可能導致沒有接觸到輻射熱的部分，例如被掩埋在底部的樹脂鈦由於缺氧，導致模板沒有燒除，而產物變黑的情況。未來可望以經費訂製平底陶瓷盤，使樹脂鈦沉澱物能夠平鋪在盤上，就能解決熱傳問題。



2. 透過紫外光-可見光儀測量本研究合成之 TiO_2 能隙

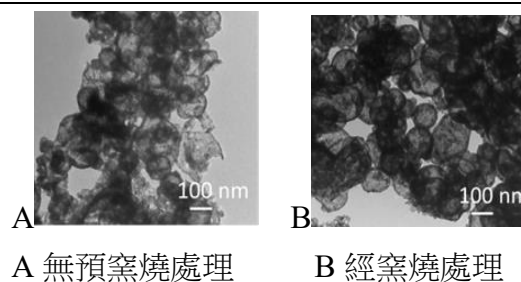
如圖是參考網路所說紫外光譜，曲線切線的 x 軸截距就是 TiO_2 的能隙，若切線越接近鉛直線，則奈米化的程度越高，表示所有的 TiO_2 都具有量子侷限效應，則光催化的效能將有效提升。

未來可望用經費使用成大的紫外光譜儀來檢測「量產」所合成的 TiO_2 是否具有良好的鉛直切線。



3. 穩定 TiO_2 空心球的構型

成功以窯燒方式改進空心球構型。透過 TEM 圖，球殼有增厚現象，推測是由於缺氧環境，樹脂被碳化而留下，空腔結構得以被支撐，當 TiO_2 在高溫下同時提升結晶度也增加穩定性，再移除碳，便可得到外觀完整的 TiO_2 空心球。



A 無預窯燒處理

B 經窯燒處理

4. 未來我們希望製作的光觸媒能夠塗佈於建材，以反射式紫外光譜儀測試其性能。

附錄

實驗步驟與記錄

一、實驗一、製作檸檬酸鈦的乙醇飽和溶液

(一) 步驟

步驟 1-1 首先配置檸檬酸/乙醇飽和溶液，在 50 mL 無水乙醇中加入檸檬酸至飽和

步驟 1-2 使用 1.000 mL 微量吸量管吸取 TiCl_4 並不斷加入檸檬酸/乙醇飽和溶液中

步驟 1-3 將 TiCl_4 直接從檸檬酸/乙醇飽和溶液液面下灌入，並等待其溶解

步驟 1-4 當底部出現難以再溶解的 $\text{TiCl}_4(l)$ 即完成 (過程中 TiCl_4 會變成氣泡 HCl 逸散)

(二) 圖例說明



步驟 1-1

50 mL 檸檬酸/乙醇
飽和溶液



步驟 1-2

吸取 TiCl_4



步驟 1-3

將兩者混合
底部產生 HCl 氣體



步驟 1-4

多餘的 TiCl_4 逸散

二、實驗二、配置液態樹脂水溶液

(一) 步驟

步驟 2-1 使用天秤秤取 5.00 g 樹脂

步驟 2-2 加入少許蒸餾水以達到破界面之效果

步驟 2-3 滴入 NaOH 水溶液並使用酸鹼計測量使其 pH 值達到 13

步驟 2-4 加入攪拌子並將其置於磁石攪拌機上，待樹脂全數溶解後進行離心

步驟 2-5 將離心機轉速開至 10 進行離心，5 分鐘後取出並倒出

步驟 2-6 製作兩次，以定量瓶補水至 100 mL 完成，樹脂標準濃度為=1 g/10 mL

(二) 圖例說明



步驟 2-1

5.0 g 樹脂



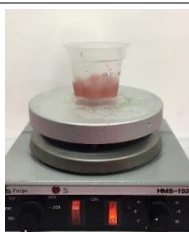
步驟 2-2

破界面



步驟 2-3

pH=13 的樹脂
溶液



步驟 2-4

以磁石攪拌樹
酯水溶液



步驟 2-5

離心後的樹脂
溶液



步驟 2-6

配置樹脂標準
溶液

備註：

樹脂疏水性高，雖然本身能夠溶於強鹼但是由於極性相差大不易均勻混合(強鹼的極性>純水)，

先行將樹脂與少量水混合均勻能提高樹脂的極性，再與強鹼混合，ps.花了三個月才成功。

三、實驗三、製作檸檬酸鈦沉澱趨勢

(一) 步驟

步驟 3-1 取 1.0 g 檸檬酸鈦／乙醇飽和溶液並補水至 40 mL

步驟 3-2 使用酸鹼計測量初始 pH 值，並將水溶液置於磁石攪拌機上

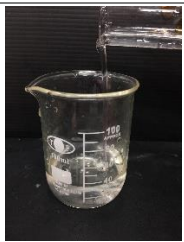
步驟 3-3 並用濃度分別為 1.00 M、0.10 M、0.01 M 之 NaOH 溶液進行滴定

步驟 3-4 紀錄 pH 變化並配置成 pH2~12 等 11 杯溶液

步驟 3-5 將溶液過濾後利用 NaOH 水溶液檢測，如未出現沉澱，便是 Ti 之沉澱點

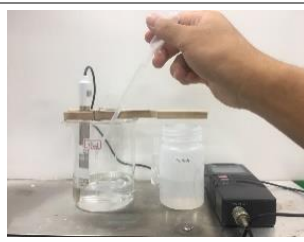
步驟 3-6 將溶液過濾後利用 H₂O₂ 水溶液檢測，如未出現沉澱，便是 Ti 之沉澱點

(二) 圖例說明



步驟 3-1

檸檬酸鈦水溶液



步驟 3-2

架設計材並以 NaOH 水溶液進行滴定



步驟 3-3

檸檬酸鈦逐漸出現沉澱



步驟 3-4

完成後 Ti 全數析出



步驟 3-4

pH 值 2~12 之檸檬酸鈦水溶液



步驟 3-5

檸檬酸鈦前驅物在不同 pH2~12 的沉澱後的濾液加入 4 M 強鹼 5 滴-拍照狀況



步驟 3-6

檸檬酸鈦前驅物在不同 pH2~12 的沉澱後的濾液加入 35% 雙氧水 5 滴-拍照狀況

四、實驗四、標定檸檬酸鈦/乙醇溶液的 Ti%

(一) 步驟

步驟 4-1 取 1.0 g 檸檬酸鈦/乙醇飽和溶液並補水至 100 mL

步驟 4-2 完成後用酸鹼計測量 pH 值，利用 NaOH 水溶液將其 pH 值調至 12，使 Ti 完全析出

步驟 4-3 使用重力過濾法過濾成品，烘箱溫度調至 70°C 烘乾濾餅後，刮下濾餅

步驟 4-4 利用三位數防風天秤秤取濾餅煅燒前克數，放入煅燒爐加溫至 700°C 持溫 2 小時

步驟 4-5 煅燒後再次秤取光觸媒之克數，計算其損失的樹脂含量及所生產光觸媒之克數

步驟 4-6 可知 1.0 g 檸檬酸鈦/乙醇飽和溶液含有 6 % 之 Ti

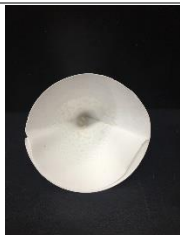
(二) 圖例說明



步驟 4-1
100 mL 檸檬
酸鈦水溶液



步驟 4-2
將 Ph 值
調至 12



步驟 4-3
刮下濾餅



步驟 4-4
放入煅燒爐



步驟 4-5
煅燒後形成
TiO₂ 秤重



步驟 4-6
光觸媒成品

五、實驗五、尋找 TiO₂ 最佳煅燒溫度

(一) 步驟

步驟 5-1 取 1.0 g 飽和檸檬酸鈦/乙醇溶液並補水至 100 mL

步驟 5-2 完成後使用酸鹼計測量 pH 值，利用 NaOH 水溶液將其 pH 值調至 11

步驟 5-3 使用重力過濾法過濾成品，烘箱溫度調至 70°C 烘乾濾餅後，刮下濾餅

步驟 5-4 利用三位數防風天秤秤取濾餅煅燒前克數，放入煅燒爐

步驟 5-5 分別加溫至 600°C、700°C、800°C、900°C 持溫 2 小時

步驟 5-6 完成後進行光催化實驗比較好壞

(二) 圖例說明



步驟 5-1
100 mL
檸檬酸
鈦



步驟 5-2
調整 pH 值



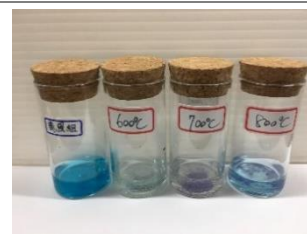
步驟 5-3
過濾溶液



步驟 5-4
放入煅燒爐



步驟 5-5
煅燒後形成
TiO₂



步驟 5-6
進行光催實驗

六、實驗六、以草灰為模板合成草灰@二氧化鈦複合材料

(一) 步驟

步驟 6-1 取 1.0 g 飽和檸檬酸鈦／乙醇溶液並補水至 100 mL

步驟 6-2 分別加入 0.5 g、1.0 g、2.0 g 草灰，同樣補水至 100 mL

步驟 6-3 將檸檬酸鈦水溶液置於磁石攪拌機上，並把草灰以滴管緩慢加入

步驟 6-4 完成後使用酸鹼計測量 pH 值，利用 NaOH 水溶液將其 pH 值調至 11

步驟 6-5 使用重力過濾法過濾成品，烘箱溫度調至 70°C 烘乾濾餅後，刮下濾餅

步驟 6-6 用三位數防風天秤秤取濾餅煅燒前克數，放入煅燒爐加溫至 700°C 持溫 2 小時

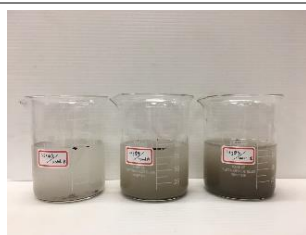
步驟 6-7 煅燒後再次秤取光觸媒之克數，將其記錄於實驗紀錄本上

步驟 6-8 放入瓶中保存並貼上標籤

(二) 圖例說明



步驟 6-1
100 mL 檸檬酸鈦



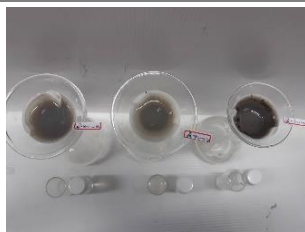
步驟 6-2
0.5 g、1.0 g、2.0 g 草
灰
100 mL 水溶液



步驟 6-3
加入草灰



步驟 6-4
調 pH 值



步驟 6-5
過濾溶液



步驟 6-6
放入煅燒爐



步驟 6-7
煅燒後形成 TiO₂



步驟 6-8
光觸媒成品

七、實驗七、以香灰為模板合成香灰@二氧化鈦複合材料

(一) 步驟

步驟 7-1 取 1.0 g 飽和檸檬酸鈦／乙醇溶液並補水至 100 mL

步驟 7-2 分別加入 0.5 g、1.0 g、2.0 g 香灰，同樣補水至 100 mL

步驟 7-3 將檸檬酸鈦水溶液置於磁石攪拌機上，並把香灰以滴管緩慢加入

步驟 7-4 完成後使用酸鹼計測量 pH 值，利用 NaOH 水溶液將其 pH 值調至 11

步驟 7-5 使用重力過濾法過濾成品，烘箱溫度調至 70°C 烘乾濾餅後，刮下濾餅

步驟 7-6 用三位數防風天秤秤取濾餅煅燒前克數，放入煅燒爐加溫至 700°C 持溫 2 小時

步驟 7-7 煅燒後再次秤取光觸媒之克數，將其記錄於實驗紀錄本上

步驟 7-8 放入瓶中保存並貼上標籤

(二) 圖例說明



步驟 7-1
100 mL 檸檬酸鈦



步驟 7-2
0.5 g、1.0 g、2.0 g 香
灰
100 mL 水溶液



步驟 7-3
加入香灰



步驟 7-4
調 pH 值



步驟 7-5
過濾溶液



步驟 7-6
放入煅燒爐



步驟 7-7
煅燒後形成 TiO₂



步驟 7-8
光觸媒成品

八、實驗八、以活性碳為模板合成活性碳@二氧化鈦複合材料

(一) 步驟

步驟 8-1 取 1.0 g 飽和檸檬酸鈦／乙醇溶液並補水至 100 mL

步驟 8-2 分別加入 0.5 g、1.0 g、2.0 g 活性碳，同樣補水至 100 mL

步驟 8-3 將檸檬酸鈦水溶液置於磁石攪拌機上，並把活性碳以滴管緩慢加入

步驟 8-4 完成後使用酸鹼計測量 pH 值，利用 NaOH 水溶液將其 pH 值調至 11

步驟 8-5 使用重力過濾法過濾成品，烘箱溫度調至 70°C 烘乾濾餅後，刮下濾餅

步驟 8-6 用三位數防風天秤秤取濾餅煅燒前克數，放入煅燒爐加溫至 700°C 持溫 2 小

步驟 8-7 煅燒後再次秤取光觸媒之克數，將其記錄於實驗紀錄本上

步驟 8-8 放入瓶中保存並貼上標籤

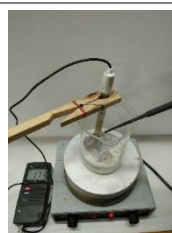
(二) 圖例說明



步驟 8-1
100 mL 檸檬酸鈦



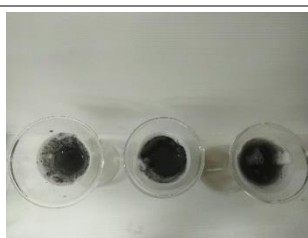
步驟 8-2
0.5 g、1.0 g、2.0 g 活
性碳 100 mL 水溶液



步驟 8-3
加入活性碳



步驟 8-4
調 pH 值



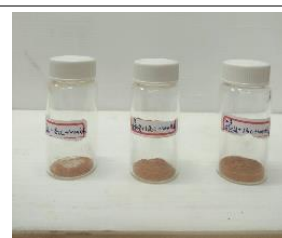
步驟 8-5
過濾溶液



步驟 8-6
放入煅燒爐



步驟 8-7
煅燒後形成 TiO₂



步驟 8-8
光觸媒成品

九、實驗九、以樹脂為模板合成樹脂@二氧化鈦複合材料

(一) 步驟

步驟 9-1 取 1.0 g 飽和檸檬酸鈦／乙醇溶液並補水至 100 mL

步驟 9-2 準備液態樹脂水溶液 1.0 g/10 mL，5 mL、10 mL、15 mL、20 mL、30 mL

步驟 9-3 將檸檬酸鈦水溶液置於磁石攪拌機上，並把加入樹脂溶液快速滴入

步驟 9-4 完成後使用酸鹼計測量 pH 值，利用 NaOH 水溶液將其 pH 值調至 7

步驟 9-5 使用重力過濾法過濾成品，烘箱溫度調至 70°C 烘乾濾餅後，刮下濾餅

步驟 9-6 用三位數防風天秤秤取濾餅煅燒前克數，放入煅燒爐加溫至 700°C 持溫 2 小時

步驟 9-7 煅燒後再次秤取光觸媒之克數，將其記錄於實驗紀錄本上

步驟 9-8 放入瓶中保存並貼上標籤

(二) 圖例說明



步驟 9-1
100 mL 檸檬酸鈦
水溶液



步驟 9-2
樹脂標準液
分裝



步驟 9-3
液態樹脂加入
檸檬酸鈦



步驟 9-4
調整 pH



步驟 9-4
陸續完成不同 pH 值



步驟 9-5
過濾溶液



步驟 9-5
陸續完成不同 pH 溶液



步驟 9-5
烘乾濾餅



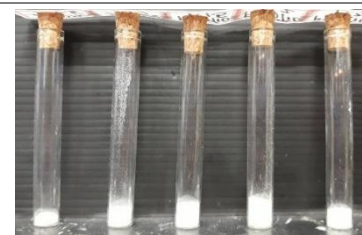
步驟 9-6
分裝至蒸發皿中



步驟 9-6
放入煅燒爐



步驟 9-7
煅燒後形成 TiO₂



步驟 9-8
光觸媒成品

十、實驗十、探討樹脂／檸檬酸鈦經不同 pH 處理之影響

(一) 步驟

步驟 10-1 取 1.0 g 飽和檸檬酸鈦／乙醇溶液並補水至 100 mL

步驟 10-2 加入含有 1.0 g 液態樹脂水溶液，同樣補水至 100 mL

步驟 10-3 將檸檬酸鈦水溶液置於磁石攪拌機上，並把液態樹脂水溶液以滴管緩慢加入

步驟 10-4 完成後使用酸鹼計測量 pH 值，並分別將 pH 值調至 4~13

步驟 10-5 使用重力過濾法過濾成品，烘箱溫度調至 70°C 烘乾濾餅後，刮下濾餅

步驟 10-6 利用三位數防風天秤秤取濾餅煅燒前克數，入煅燒爐加溫至 700°C 持溫 2 小時

步驟 10-7 煅燒後再次秤取光觸媒之克數，將其記錄於實驗紀錄本上

步驟 10-8 放入瓶中保存並貼上標籤

(二) 圖例說明



步驟 10-1
100 mL 檸檬酸鈦
水溶液



步驟 10-2
100 mL 樹脂水溶液



步驟 10-3
加入樹脂



步驟 10-4
調整 pH 值



步驟 10-5
過濾溶液



步驟 10-6
放入煅燒爐



步驟 10-7
煅燒後形成 TiO₂



步驟 10-8
光觸媒成品

十一、實驗十一、利用太陽光進行光觸媒活化

(一) 步驟

步驟 11-1 取先前製做的光觸媒 0.03 g

步驟 11-2 使用分光光度計測量亞甲藍液之吸收度是否為 1.00 A

步驟 11-3 記錄當天陽光強度(氣象局公布為準)

步驟 11-4 將兩者混合並置於陽光下 2 小時

步驟 11-5 每隔 10、20、30、60、120 測量一次亞甲藍液之吸收度

步驟 11-6 比較何種光觸媒之褪色效果較好

(二) 圖例說明



步驟 11-1
0.030 g 光觸媒



步驟 11-2
測試亞甲藍液
之吸收度



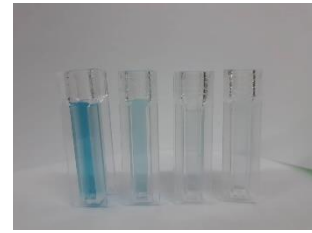
步驟 11-3
查詢陽光強度



步驟 11-4
曝曬於陽光下



步驟 11-5
離心後以 610 nm 波長測量
吸收度，紀錄吸收度變化



步驟 11-6
比較實驗結果

十二、實驗十二、製作光觸媒敏化太陽能電池

(一) 12-1 製作石墨正極

步驟 12-1-1 先用酒精浸洗 ITO 玻璃表面，清潔表面髒污

步驟 12-1-2 將 ITO 玻璃在蠟燭上快速來回移動，使燃燒產生的碳煙分子均勻附著上

步驟 12-1-3 使用衛生紙刮除玻璃三邊周圍部分的碳膜

步驟 12-1-4 石墨正極製作完成

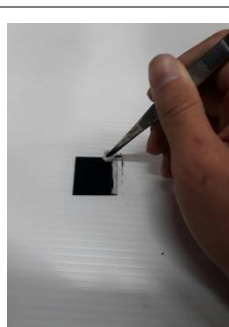
圖例說明



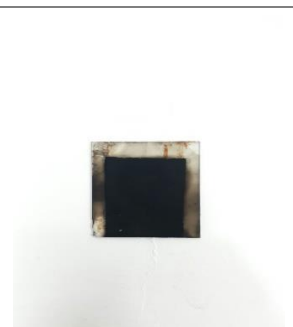
步驟 12-1-1
清洗 ITO 玻璃表面



步驟 12-1-2
使碳粒分子均勻附著於玻璃表面



步驟 12-1-3
刮除多餘部分



步驟 12-1-4
石磨正極完成

(二) 12-2 製作二氧化鈦負極

步驟 12-2-1 先用酒精浸洗 ITO 玻璃表面，清潔表面髒污

步驟 12-2-2 使用膠帶固定 ITO 玻璃於桌上，留下口字型的空位

步驟 12-2-3 取適量自製奈米級 TiO_2 加入醋酸作為分散介質

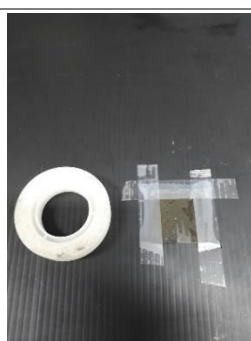
步驟 12-2-4 將 TiO_2 均勻塗布到 ITO 玻璃上，並置於磁石加熱攪拌機上加熱 10~20 分鐘

步驟 12-2-5 二氧化鈦負極製作完成

圖例說明



步驟 12-2-1
清洗 ITO 玻璃表面



步驟 12-2-2
使用膠帶固定玻璃



步驟 12-2-3
加入醋酸作為分散介質



步驟 12-2-4
使用磁石加熱攪拌機充分加熱



步驟 12-2-5
二氧化鈦負極完成

(三) 12-3 製作洛神花染劑

步驟 12-3-1 先取 5.00 g 的洛神花並將其剪碎至陶瓷研鉢中

步驟 12-3-2 加入 20mL 蒸餾水並進行研磨，得到紅色洛神花萃取液

步驟 12-3-3 將洛神花萃取液使用離心機進行離心，並取出裝瓶

步驟 12-3-4 此為洛神花染劑

圖例說明



步驟 12-3-1
取洛神花秤重



步驟 12-3-2
取出洛神花萃取液



步驟 12-3-3
使用離心機去除雜質



步驟 13-3-4
洛神花染劑完成

(四) 12-4 組裝染料敏化太陽能電池

步驟 12-4-1 取一片石蠟膜剪成口字型，貼到石墨正極上

步驟 12-4-2 將二氧化鈦負極浸泡於配置好的洛神花溶液中 20 分鐘以充分吸收染料

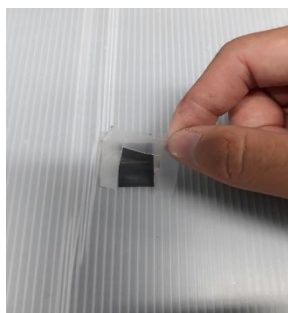
步驟 12-4-3 將二氧化鈦負極以導電面相對的方式覆蓋於石墨正極上，並用長尾夾固定其兩側

步驟 12-4-4 從兩塊 ITO 玻璃中的縫隙滴入 1M 碘液

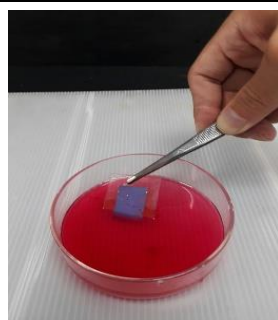
步驟 12-4-5 染料敏化太陽能電池組裝完成

步驟 12-4-6 使用三用電表測量是否有電壓產生

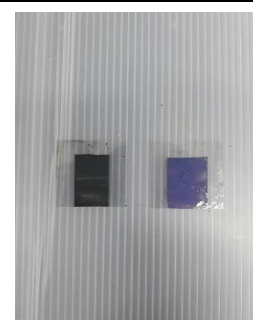
圖例說明



步驟 12-4-1
貼上石蠟膜(Parafilm)



步驟 12-4-2
二氧化鈦負極浸泡染劑



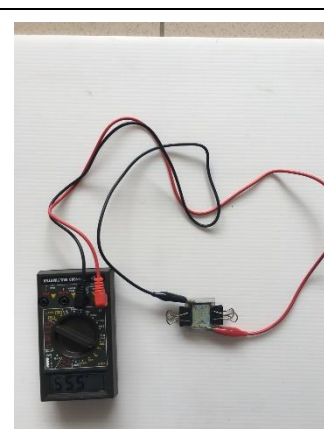
步驟 12-4-3
將正負極組裝起來



步驟 12-4-4
滴入碘液作為電解質



步驟 12-4-5
DSSC 製作完成



步驟 12-4-6
測量其開路電壓

光催化原始數據

【表一】不同煅燒溫度處理的 TiO₂ 催化亞甲藍液褪色的降解表(TiO₂ = 0.030 g)

吸收度 A	對照組	500°C	600°C	700°C	800°C	900°C	P25
-10 分	1.002	1.002	1.002	1.002	1.002	1.002	1.002
0 分	0.949	0.87	0.85	0.79	0.923	0.911	0.72
10 分	0.912	0.68	0.625	0.612	0.833	0.843	0.40
20 分	0.887	0.54	0.504	0.513	0.781	0.801	0.22
30 分	0.862	0.45	0.403	0.42	0.712	0.766	0.14
60 分	0.844	0.35	0.34	0.35	0.602	0.742	0.06
90 分	0.819	0.326	0.29	0.32	0.569	0.711	0.05
120 分	0.811	0.27	0.26	0.3	0.523	0.687	0.04

【表二】不同草灰/Ti(cit)經調整至 pH11 並煅燒 700°C 之 TiO₂ 催化亞甲藍的降解曲線
(TiO₂ = 0.030 g)

2019/3/27 台南 12:00~14:00 紫外線指數 UVI=9 (光強度=900 J/m²/hr)

吸收度(A)	對照組	0.5/1	1.0/1	2.0/1	P25
-10 分	1.086	1.086	1.086	1.086	1.086
0 分	1.05	0.988	0.98	0.95	0.82
10 分	1.001	0.893	0.897	0.853	0.287
20 分	0.966	0.816	0.812	0.834	0.203
30 分	0.941	0.774	0.724	0.769	0.203
60 分	0.875	0.698	0.689	0.715	0.133
90 分	0.824	0.64	0.654	0.643	0.094
120 分	0.805	0.6	0.624	0.635	0.057

【表三】不同香灰/Ti(cit)經調整至 pH11 並煅燒 700°C 之 TiO₂ 催化亞甲藍的降解曲線
(TiO₂ = 0.030 g)

2019/3/27 台南 12:00~14:00 紫外線指數 UVI=9 (光強度=900 J/m²/hr)

吸收度(A)	對照組	0.5/1	1.0/1	2.0/1	P25
-10 分	1.005	1.005	1.005	1.005	1.005
0 分	0.949	0.86	0.81	0.8	0.75
10 分	0.918	0.72	0.7	0.74	0.45
20 分	0.891	0.7	0.68	0.6	0.28
30 分	0.866	0.64	0.626	0.52	0.192
60 分	0.843	0.523	0.45	0.37	0.114
90 分	0.823	0.463	0.3	0.21	0.083
120 分	0.812	0.4	0.25	0.15	0.07

【表四】活性碳/Ti(cit) 經調整至 pH11 並煅燒 700°C 之 TiO₂ 催化亞甲藍的降解曲線(TiO₂=0.030 g)

吸收度 A	對照組	0.5/1	1.0/1	2.0/1	3.0/1	P25
-10 分	1.005	1.005	1.005	1.005	1.005	1.005
0 分	0.949	0.876	0.870	0.855	0.834	0.750
10 分	0.918	0.823	0.811	0.790	0.762	0.450
20 分	0.891	0.78	0.768	0.741	0.718	0.280
30 分	0.866	0.743	0.722	0.695	0.677	0.192
60 分	0.843	0.689	0.671	0.649	0.618	0.114
90 分	0.823	0.674	0.643	0.613	0.604	0.083
120 分	0.812	0.662	0.634	0.581	0.552	0.070

【表五】不同 PF/Ti(cit)混合調整至 pH7 並煅燒 700°C 之 TiO₂ 催化亞甲藍的降解曲線
(TiO₂=0.030 g)

2019/3/20 台南 12:00~14:00 紫外線指數 UVI=10 (光強度=1000 J/m²/hr)

吸收度 A	對照組	0.5/1	1.0/1	1.5/1	2.0/1	3.0/1	P25
-10 分	1.021	1.021	1.021	1.021	1.021	1.021	1.021
0 分	0.983	0.8	0.67	0.59	0.67	0.72	0.983
10 分	0.964	0.7	0.6	0.45	0.6	0.6	0.964
20 分	0.935	0.65	0.5	0.34	0.4	0.34	0.935
30 分	0.907	0.56	0.4	0.26	0.32	0.26	0.907
60 分	0.862	0.479	0.3	0.18	0.149	0.16	0.114
90 分	0.833	0.37	0.22	0.1	0.09	0.06	0.083
120 分	0.81	0.3	0.1	0.09	0.07	0.03	0.070

【表六】以光催降解亞甲藍結果比較本研究方法合成之 TiO₂ 與商用光觸媒 P25

2019/4/5 台南 12:00~14:00 紫外線指數 UVI=10 (光強度=1000 J/m²/hr)

吸收度(A)	對照組	TIO2	PF-TIO2	P25
-10 分	1	1	1	1
0 分	1	0.78	0.53	0.64
10 分	0.95	0.65	0.3	0.4
20 分	0.91	0.57	0.2	0.23
30 分	0.89	0.52	0.15	0.145
60 分	0.84	0.41	0.1	0.05
90 分	0.8	0.3	0.07	0.01
120 分	0.79	0.24	0.052	0