

# 中華民國第 60 屆中小學科學展覽會 作品說明書

---

國中組 生活與應用科學(二)科

032919

回收式·自製光觸媒－廢水脫色大作戰

學校名稱：臺南市私立瀛海高級中學(附設國中)

作者：  國三 鄭伊宸  國三 郭哲瑋  國三 隋乙安	指導老師：  黃勤展  薛龍
-----------------------------------------------	----------------------------

關鍵詞：薄膜、磁性氧化鐵、檸檬酸鈦

# 摘要

光觸媒在生活中相當熱門。本研究旨在自製二氧化鈦光觸媒用於淨水並著手製作其薄膜使易於回收，或具磁性吸取再利用。

過去科展沒有自行合成光觸媒的作品，這是因為製作上需要毒性較高的藥品。實驗中我們找到「檸檬酸鈦」來源可以在「水」中利用簡單的沉澱反應製作  $\text{TiO}_2$ ，但得到的  $\text{TiO}_2$  粒徑小，淨水後的過濾十分耗時，所以試著將其製為通透性薄膜，實驗發現：市售的「保利龍膠」有利於組裝薄膜，其中調和膠比例(醇/膠)為 1:1~2:1，膠材比例(調和膠/粉體)為 4.5:1~9:1 之間，能固定粉體卻保有通透性，能促進薄膜於日照下使亞甲藍模擬廢水迅速脫色。

實驗也嘗試利用檸檬酸鈦結合  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  製成具磁性的  $\text{TiO}_2$ ，嘗試了不同作法，終於製作出兼具良好脫色效果及良好磁性的磁力光觸媒。

## 壹、研究動機

我們在課堂學到光觸媒是一種催化劑，可以用來淨化水源，我們覺得很特別，便上網查了相關資料。光觸媒有很多種，其中以  $\text{TiO}_2$  最為常見，因其化學性質安定，對環境較無害，但我們也發現，一般常用的二氧化鈦製備方法會使用毒性較高的有機溶劑，所以我們想開發對環境友善的製作方法，又因  $\text{TiO}_2$  為奈米材料，不易回收，我們想開發可以快速回收的光觸媒，同時也好奇，是否可以做出具光催化效果的改良  $\text{TiO}_2$ ？

我們嘗試將  $\text{TiO}_2$  製成薄膜以及具有磁性的複合材料，希望可以加快回收速度，以各種實驗測試  $\text{TiO}_2$  的實際功效，同時也調整各項參數，希望可以找出可得到最好的結果的製備方式。

## 貳、研究目的

1. 探討以檸檬酸鈦作為水溶性鈦源合成  $\text{TiO}_2$  的方法
2. 探討製作光觸媒具光催化活性之最佳加熱溫度
3. 探討最適合製作薄膜的黏著劑
4. 探討最適合製作膠材的比例
5. 探討旋轉塗佈與手作塗佈差異
6. 探討將自製光觸媒做成具有磁性的可行性

## 參、研究器材與藥品



### 一、藥品









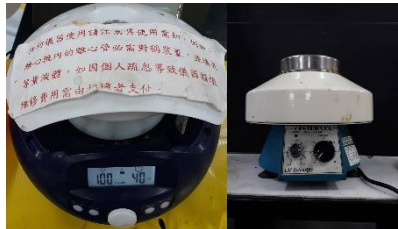
名稱	學名	化學式	來源
硫酸	sulfuric acid	$\text{H}_2\text{SO}_4$	立統

保麗龍膠	Polyvinyl acetate	$(C_4H_6O_2)_n$	立統
檸檬酸	Citric acid	$C_6H_8O_7$	立統
四氯化鈦	titanium tetrachloride	$TiCl_4$	立統
碳粉	carbon powder	C	立統
氯化鐵	Ferric chloride	$FeCl_3$	立統
硫酸亞鐵	Ferrous sulfate	$FeSO_4$	立統
氫氧化鈉	sodium hydroxide	NaOH	立統
過氧化氫	hydrogen peroxide	$H_2O_2$	立統
無水乙醇	absolute ethanol	$C_2H_5OH$	立統
亞甲藍	methylene blue	$C_{16}H_{18}ClN_3S$	立統
去離子水	Deion water	$H_2O$	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
磁鐵	Magnet	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	磁鐵
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

### 一、光觸媒原理

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  $\text{TiO}_2$  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（ $\text{OH}\cdot$ ）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。 $\text{TiO}_2$  照光產生電子與電洞，電洞碰上  $\text{OH}^-$  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(H<sub>2</sub>O、O<sub>2</sub>)形成自由基(OH·)或超氧離子(O<sub>2</sub><sup>-</sup>)

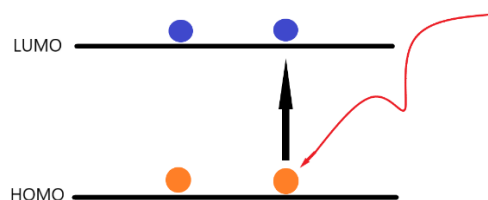
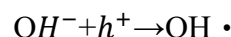
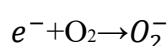
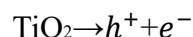


圖 1 TiO<sub>2</sub>能階示意圖

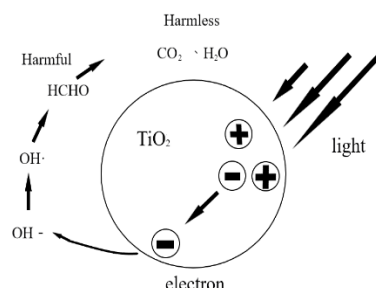


圖 2 TiO<sub>2</sub>光分解示意圖

(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、接著劑原理

CNS5345(Chinese National Standards)定義：可使「兩界面」互相黏著之物質稱為「接著劑」。

接著劑會經歷三個過程：

液態（膠水）→濕潤（材質）→固態（膠合層）

這就是一般所謂的膠水固化 (setting) 過程。固化 約有下列三種方式：

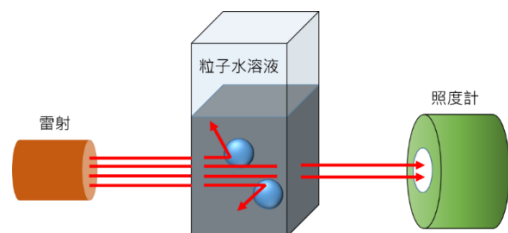
1. 溶劑揮發方式：如溶劑溶液型膠水(Solvent solution type adhesive) 的溶劑揮發固化。
2. 聚合反應方式：環氧樹脂 (Epoxy) 硬化劑對主 劑的架橋 (Cross-linking) 反應固化。
3. 冷卻固化方式：熱可塑性 (thermoplastic) 高分子如熱熔膠 (Hot melt adhesive) 的固化。

而我們主要使用的保麗龍膠是屬於「溶劑揮發方式」。

## 三、氬氙雷射原理

### 自製磁吸裝置的設計-用於簡易判斷磁性

雷射穿過四氧化三鐵水溶液會撞擊許多粒子而散射光線，當粒子中具有磁性的粒子被強力磁鐵吸引後水會變澄清，雷射路徑上的粒子數減少，照度計就會接收到越多光線，繪製光線強度與磁吸時間關係，就可以大致辨別磁性強弱，若照度值較慢達到飽和值表示粒子磁性低，若飽和時的照度值偏低，則表示磁性粒子較少。



## 四、合成 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 原理



本實驗使用的 Fe<sup>2+</sup>是硫酸亞鐵，Fe<sup>3+</sup>是氯化鐵。



## 五、實驗架構

本研究目的在於使用簡易的方法，製作出易於回收的光觸媒薄膜。

光觸媒有很多種，而又以二氧化鈦最常見，二氧化鈦無毒也最廣泛為人們使用。在本實驗中，想要自己製作出  $\text{TiO}_2$ ，首先要先找到  $\text{Ti}$  的起始物。

查詢之後發現許多  $\text{Ti}$  的化合物都相當怕水，偶然我們發現大陸有在賣一種農藥，叫做檸檬酸鈦，是一種植物促進劑，可以溶於水讓植物吸收這樣，但很可惜在台灣買不到，因此就思考說要怎麼去把它做出來。

實驗使用超市的清洗用檸檬酸，在純酒精中與買來的便宜四氯化鈦反應，希望可以利用簡單的混合就可以做出檸檬酸鈦，實驗克服了一些困難也成功做出了可以溶於水的黃色液體，與網路看到的顏色相同。實驗發現：檸檬酸鈦在水中只要滴加鹼調整 pH 值就能進行沉澱反應，產物應該是氫氧化鈦，只要將氫氧化鈦用陶藝社的高溫爐加熱，就可以得到白色的二氧化鈦。實驗還進一步探討了：

1. 什麼 pH 下能有效利用鈦來源
2. 亞甲藍(模擬廢水)光催褪色結果決定適當的加熱溫度等

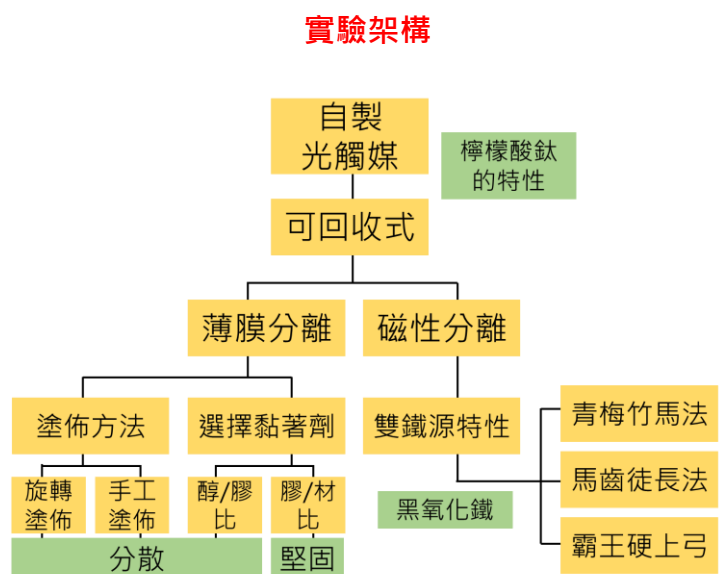
實驗做出來的是粉狀二氧化鈦，照射太陽光處理染料之後，必須使用「過濾」來回收光觸媒，並使處理後的水恢復澄清，但是台灣每年製造的染料廢水可能很大量，若要處理數量級的廢水，就必須要用很多的粉狀光觸媒的話，過濾就會十分緩慢，因此，如果可以將粉體的光觸媒做成薄膜，那麼就可以在反應結束後，直接將薄膜取出，一來不須過濾廢水，二來薄膜很容易回收再利用。

實驗選用市售常見的「各種膠」來固定自製二氧化鈦粉體，選擇的第一要素是：膠要「親水卻又不溶於水」，這是因為做好的薄膜之後是要用來處理廢水溶液的，早晚要接觸水的緣故。實驗也嘗試了用不同比例的「無水酒精」來製成調和膠，目的是為了使其具有流動性，塗成「更均勻」的薄膜；也改變了不同調和膠量的添加比，目的是希望使形成的薄膜「更堅固」且粉體不致於剝落。**實驗對於均勻、堅固的特性都各開發一種物理方法(光學、力學)進行數據化**，最後以光催結果，證明怎樣的變因組合，可以使薄膜內的二氧化鈦能保有通透性，促進吸附效果，卻又不致於妨礙光催的進行。

實驗的最後一個部分，是讓自製的二氧化鈦粉體內建磁性，利用檸檬酸鈦可以溶解在水中的性質，與同樣也是自製的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  結合，就可以製作出，「可控磁力分離的複合光觸媒」。實驗嘗試了多種組合的合成方法，譬如：

1. 青梅竹馬法：  
把所有原物料都加進去一起加鹼共沉澱。
2. 馬齒徒長法：  
先養  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  成中性再跟檸檬酸鈦共沉澱。
3. 霸王硬上弓：  
先養  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  至高鹼性再與檸檬酸鈦混合。

實驗將每一種方法得到的複合光觸媒都測試磁性與光催能力，再挑選較佳的合成方法。



## 伍、研究過程與方法

### 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  $\text{TiCl}_4$  並不斷加入檸檬酸/乙醇飽和溶液中

步驟 1-3 將  $\text{TiCl}_4$  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  $\text{TiCl}_4$  會變成氣泡  $\text{HCl}$  逸散)

#### (二) 圖例說明



步驟 1-1

50mL 檸檬酸/乙醇  
飽和溶液



步驟 1-2

吸取  $\text{TiCl}_4$



步驟 1-3

將兩者混合  
底部產生  $\text{HCl}$  氣體



步驟 1-4

多餘的  $\text{TiCl}_4$  逸散

### 二、實驗二、製作檸檬酸鈦沉澱趨勢

#### (一) 步驟

步驟 2-1 取 1.0 g 檸檬酸鈦/乙醇飽和溶液並補水至 40mL

步驟 2-2 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 2-3 並用濃度分別為 1.00M、0.10M、0.01M 之  $\text{NaOH}$  溶液進行滴定

步驟 2-4 紀錄 pH 變化並配置成 pH2~12 等 11 杯溶液

步驟 2-5 將溶液過濾後利用  $\text{NaOH}$  水溶液檢測，如未出現沉澱，便是  $\text{Ti}$  之沉澱點

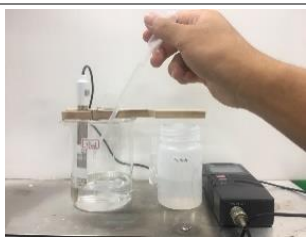
步驟 2-6 將溶液過濾後利用  $\text{H}_2\text{O}_2$  水溶液檢測，如未出現沉澱，便是  $\text{Ti}$  之沉澱點

#### (二) 圖例說明



步驟 2-1

檸檬酸鈦水溶液



步驟 2-2

架設計材並以  $\text{NaOH}$  水溶液  
進行滴定



步驟 2-3

檸檬酸鈦逐漸出現沉澱



步驟 2-4

完成後  $\text{Ti}$   
全數析出

### 三、實驗三、標定檸檬酸鈦/乙醇溶液的 Ti%

#### (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 100mL

步驟 3-2 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

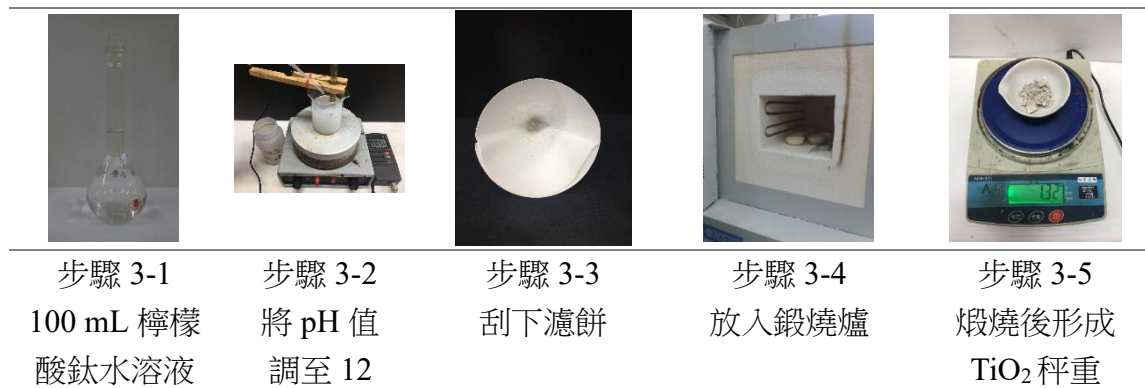
步驟 3-3 使用重力過濾法過濾成品，烘箱溫度調至 70°C 烘乾濾餅後，刮下濾餅

步驟 3-4 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 3-5 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 3-6 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



### 四、實驗四、利用太陽光進行光觸媒活化

#### (一) 步驟

步驟 4-1 取先前製做的光觸媒 0.03 g

步驟 4-2 使用分光光度計測量亞甲藍液之吸收度是否為 1.00A

步驟 4-3 記錄當天陽光強度(氣象局公布為準)

步驟 4-4 將兩者混合並置於陽光下 2 小時

步驟 4-5 每隔 10、20、30、60、120 測量一次亞甲藍液之吸收度

步驟 4-6 比較何種光觸媒之褪色效果較好

#### (二) 圖例說明





## 五、實驗五、尋找可溶於乙醇的黏著劑

### (一) 步驟

步驟 5-1 取膠水、亮鑽膠、保麗龍膠、模型膠、白膠、口紅膠、糝糊各 1 g

步驟 5-2 分別加入 10 mL 乙醇

步驟 5-3 以玻棒均勻攪拌，並查看是否均勻混合

### (二) 圖例說明



步驟 5-1  
取 1 g 調和膠



步驟 5-2  
加入 10 mL 乙醇



步驟 5-3  
攪拌並查看溶解情形

## 六、實驗六、尋找可塗佈 TiO<sub>2</sub> 的黏著劑

### (一) 步驟

步驟 6-1 將亮鑽膠、膠水、保麗龍膠各取 1 g 溶於 10 mL 乙醇中

步驟 6-2 各取出 0.3 g 調和膠與 0.05 g 光觸媒均勻混合

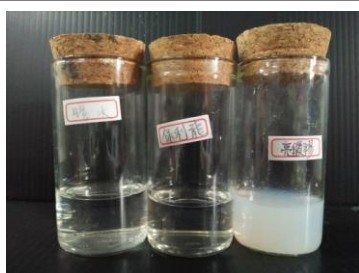
步驟 6-3 取出 0.175 g 光觸媒膠塗佈於載玻片上

步驟 6-4 自然風乾後將載玻片泡入水裡

步驟 6-5 將載玻片取出觀察塗料狀態

步驟 6-6 將薄膜取下看看

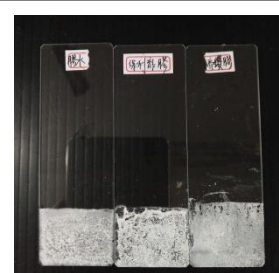
### (二) 圖例說明



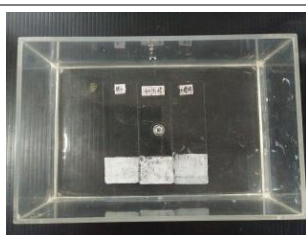
步驟 6-1  
將黏著劑溶於乙醇



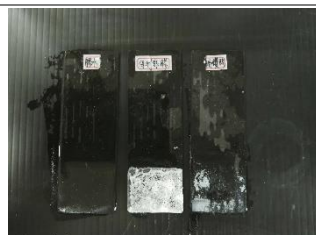
步驟 6-2  
與光觸媒均勻混合



步驟 6-3  
塗佈於載玻片上



步驟 6-4  
風乾泡入水中



步驟 6-5  
取出載玻片



步驟 6-6  
將薄膜取下看看

## 七、實驗七、尋找調和膠的酒精/膠最佳比例

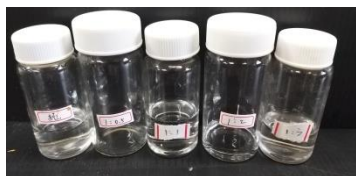
### (一) 步驟

步驟 7-1 配製 0:1、0.5:1、1:1、2:1、3:1 的保麗龍調和膠

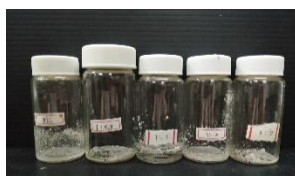
步驟 7-2 取出各比例調和膠 0.3 g 與 0.05 g 光觸媒混合

步驟 7-3 塗佈於載玻片上

### (二) 圖例說明



步驟 7-1  
配置各比例調和膠



步驟 7-2  
調和膠混合光觸媒



步驟 7-3  
塗佈於載玻片

## 八、實驗八、尋找調和膠/自製粉體最佳比例

### (一) 步驟

步驟 8-1 分別取出 2:1 調和膠 0.15 g、0.3 g、0.6 g

步驟 8-2 分別加入 0.05 g 光觸媒混合均勻

步驟 8-3 塗佈於載玻片上

步驟 8-4 風乾後泡至水裡

步驟 8-5 用鑷子夾起薄膜存於水中

步驟 8-6 加入亞甲藍進行光催

### (二) 圖例說明



步驟 8-1  
取出調和膠



步驟 8-2  
與光觸媒混合均勻



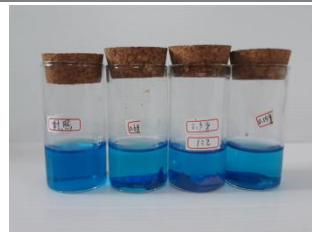
步驟 8-3  
塗佈至載玻片



步驟 8-4  
風乾後置於水中



步驟 8-5  
將薄膜保存於水中



步驟 8-6  
以亞甲藍進行光催

## 九、實驗九、製作旋轉塗佈機進行塗佈

### (一) 步驟

步驟 9-1 拆開硬碟外殼

步驟 9-2 將載玻片黏在光碟上(中間黏上瓶蓋)

步驟 9-3 滴上 TiO<sub>2</sub> 膠材並使硬碟旋轉

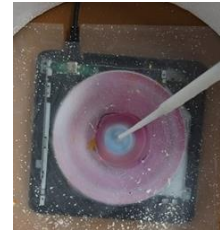
(二) 圖例說明



步驟 9-1  
拆開硬碟外殼



步驟 9-2  
將載玻片黏在光碟上



步驟 9-3  
使硬碟旋轉並滴上 TiO<sub>2</sub> 膠材

十、實驗十、以氦氖雷射測量 TiO<sub>2</sub> 薄膜分散度

(一) 步驟

步驟 10-1 將光束對準照度計

步驟 10-2 使用長尾夾讓薄膜置於照度計前

步驟 10-3 得到測量值

(二) 圖例說明



步驟 10-1  
將光束對準照度計



步驟 10-2  
使用長尾夾讓薄膜置於照度計前



步驟 10-3  
紀錄測量值

十一、實驗十一、以虎克定律測量 TiO<sub>2</sub> 薄膜堅固程度

(一) 步驟

步驟 11-1 以長尾夾夾住薄膜兩側

步驟 11-2 用彈簧秤勾住長尾夾

步驟 11-3 紀錄薄膜斷裂所要施的力

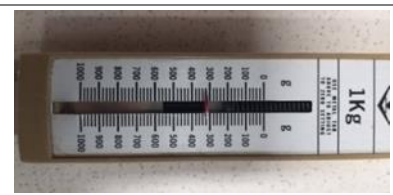
(二) 圖例說明



步驟 11-1  
夾子夾住  
薄膜兩側



步驟 11-2  
用彈簧秤勾住夾子



步驟 11-3  
紀錄薄膜斷裂所要施的力

## 十二、實驗十二、[青梅竹馬法]使用共沉澱法合成 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ 複合材料

### (一) 步驟

步驟 12-1 將  $\text{FeCl}_3$  磨碎、並秤取 0.54 g  $\text{FeCl}_3$  和 0.28 g  $\text{FeSO}_4$

步驟 12-2 再加入檸檬酸鈦並補水至 200 g

步驟 12-3 將溶液的 pH 值調至 11

步驟 12-4 過濾、取出濾餅並烘乾

步驟 12-5 將其使用坩堝封住、以 500 度 C 絕氧加熱

步驟 12-6 得到光觸媒成品

### (二) 圖例說明



步驟 12-1

將  $\text{FeCl}_3$  磨碎、並秤取 0.54 g  $\text{FeCl}_3$  和 0.28 g  $\text{FeSO}_4$



步驟 12-2

再加入檸檬酸鈦並補水至 200 g



步驟 12-3

將溶液的 pH 值調至 11



步驟 12-4

過濾、取出濾餅並烘乾



步驟 12-5

將其使用坩堝封住、以 500 度 C 絕氧加熱



步驟 12-6

得到光觸媒成品

## 十三、實驗十三、[霸王硬上弓]以劇烈沉澱法合成 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ 複合材料

### (一) 步驟

步驟 13-1 將  $\text{FeCl}_3$  磨碎、並秤取 0.54 g  $\text{FeCl}_3$  和 0.28 g  $\text{FeSO}_4$

步驟 13-2 補水至 200 g，將此溶液之 pH 值調至 11，此為 A 溶液

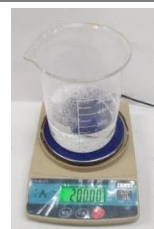
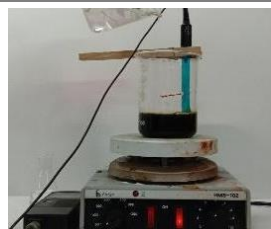
步驟 13-3 秤取 1 g 檸檬酸鈦、補水至 100 g、此為 B 溶液

步驟 13-4 將 B 容易倒入 A 溶液、並監控 pH 值保持在 11

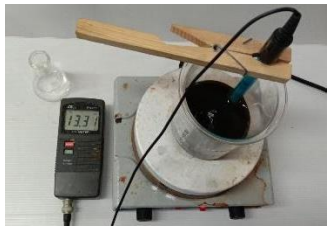


步驟 13-5 將溶液過濾、取出濾餅並烘乾

步驟 13-6 將其使用坩堝封住、以 500 度 C 絕氧加熱後得到光觸媒成品

### (二) 圖例說明






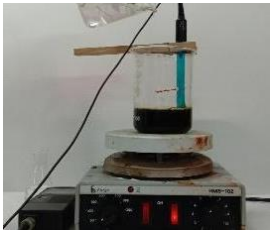


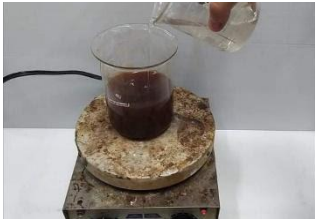



<p>步驟 13-1</p> <p>將 FeCl<sub>3</sub> 磨碎、並秤取 0.54 g FeCl<sub>3</sub> 和 0.28 g FeSO<sub>4</sub></p>	<p>步驟 13-2</p> <p>補水至 200 g，將此溶液之 pH 值調至 11，此為 A 溶液</p>	<p>步驟 13-3</p> <p>秤取 1 g 檸檬酸鈦、補水至 100 g、此為 B 溶液</p>
		
<p>步驟 1-4</p> <p>將 B 容易倒入 A 溶液、並監控 pH 值保持在 11</p>	<p>步驟 13-5</p> <p>將溶液過濾、取出濾餅並烘乾</p>	<p>步驟 13-6</p> <p>將其使用坩堝封住、以 500 度 C 絕氧加熱</p>

#### 十四、實驗十四、[馬齒徒長法]以溫和沉澱法合成 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-TiO<sub>2</sub> 複合材料

##### (一) 步驟

<p>步驟 14-1 將 FeCl<sub>3</sub> 磨碎、並秤取 0.54 g FeCl<sub>3</sub> 和 0.28 g FeSO<sub>4</sub></p>
<p>步驟 14-2 補水至 200 g，將此溶液之 pH 值調至 7，此為 A 溶液</p>
<p>步驟 14-3 秤取 1 g 檸檬酸鈦、補水至 100 g</p>
<p>步驟 14-4 將溶液之 pH 值調至 7，此為 B 溶液</p>
<p>步驟 14-5 將 B 溶液倒入 A 溶液、再將其 pH 值調至 11</p>
<p>步驟 14-6 將溶液過濾、取出濾餅並烘乾</p>
<p>步驟 14-7 將其使用坩堝封住、以 500 度 C 絕氧加熱</p>
<p>步驟 14-8 得到光觸媒成品</p>

##### (二) 圖例說明

			
<p>步驟 14-1</p> <p>FeCl<sub>3</sub>、FeSO<sub>4</sub></p>	<p>步驟 14-2</p> <p>補水、將 pH 值調至 7 此為 A 溶液</p>	<p>步驟 14-3</p> <p>檸檬酸鈦水溶液</p>	<p>驟 14-4</p> <p>將 pH 值調至 7 此為 B 溶液</p>
			
<p>步驟 14-5</p> <p>B 倒入 A pH 值調至 11</p>	<p>步驟 14-6</p> <p>過濾、取出濾餅烘乾</p>	<p>步驟 14-7</p> <p>將其使用坩堝封住、以 500 度 C 絕氧加熱</p>	<p>步驟 14-8</p> <p>得到光觸媒成品</p>





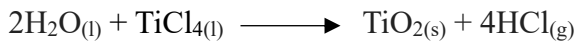
## 討論二、討論檸檬酸鈦溶液經標定後的結果

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  $\text{TiCl}_4$ ，其為無色易揮發性液體並具有水氣敏感性質，反應式<sup>[3]</sup>：



文獻[3]維基百科

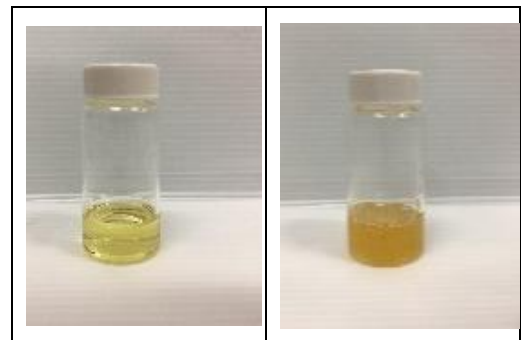
<https://zh.wikipedia.org/wiki/%E5%9B%9B%E6%B0%AF%E5%8C%96%E9%92%9B>

因此  $\text{TiCl}_4$  不能接觸含有水的溶劑，當  $\text{TiCl}_4$  溶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<sup>[4]</sup>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。

參考資料<sup>[5]</sup>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，使固氮煤活性提高，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。

【表】多次標定鈦前驅物溶液的結果

	檸檬酸鈦 (g)	二氧化鈦 (g)
第一次	1.00	0.10
第二次	1.00	0.13
第三次	1.00	0.11
第四次	1.00	0.15
第五次	1.00	0.11



【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

文獻[4] Joseph M. Collins, *Inorganic Chemistry: Titanium(IV) Citrate Speciation and Structure under Environmentally and Biologically Relevant Conditions*, 2005, 44, 3431-3440

文獻[5] 植物生長調節劑應用技術網

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

## 討論三、探討 $\text{TiO}_2$ 適當的加熱溫度

實驗收集檸檬酸鈦遇鹼沉澱物在陶藝社高溫爐中加熱 2 小時，沉澱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：

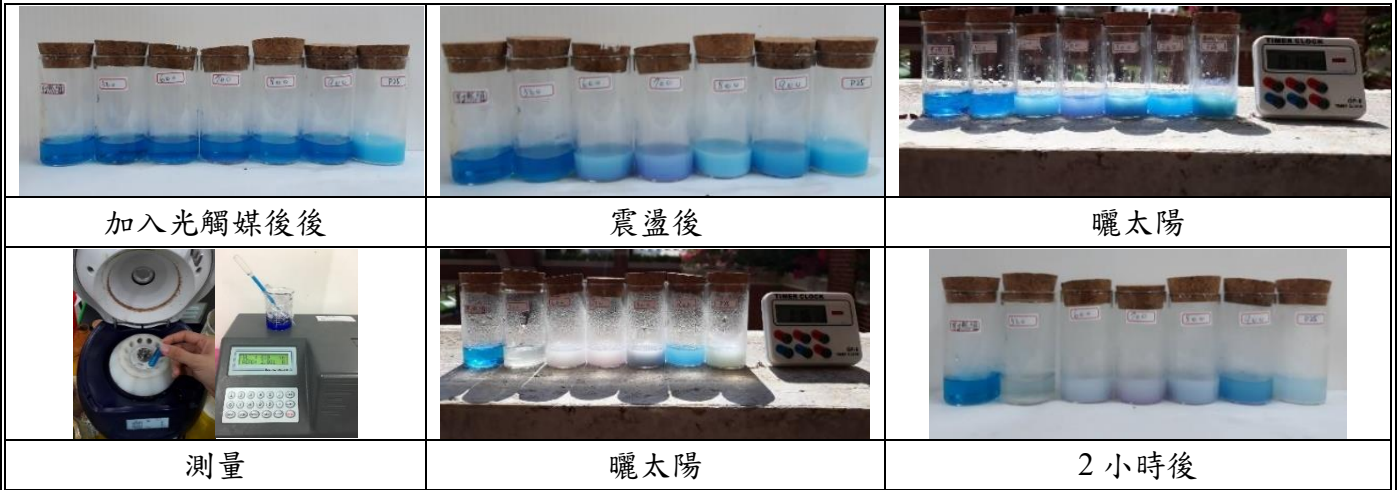


【圖】左為加熱前，右為煅燒後的  $\text{TiO}_2$

【表】以檸檬酸鈦為起始物製成氫氧化鈦並經不同溫度煅燒後的產物重量

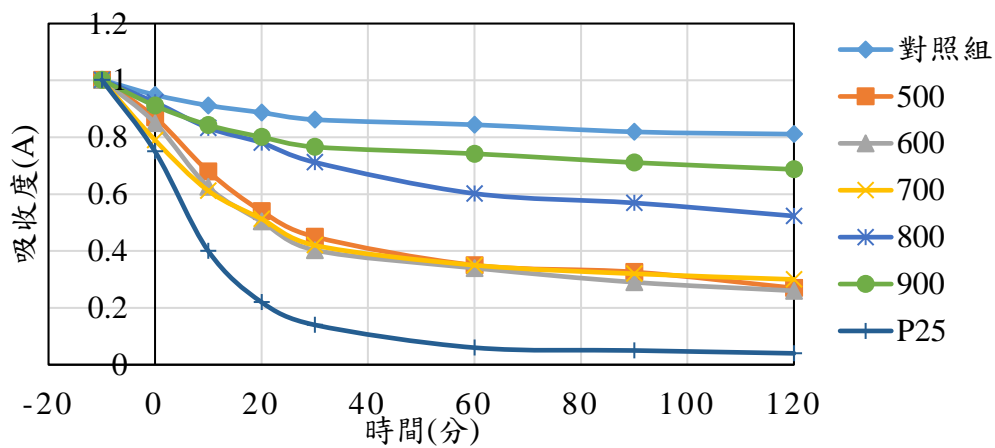
煅燒溫度 (°C)	檸檬酸鈦 (g)	氫氧化鈦 (g)	二氧化鈦 (g)
500	1.0	0.49	0.10
600	1.0	0.52	0.12
700	1.0	0.51	0.10
800	1.0	0.52	0.09
900	1.0	0.54	0.13

【表】將不同溫度做成的光觸媒拿去分解 1A 亞甲藍染料



【表】不同煅燒溫度處理的  $\text{TiO}_2$  催化亞甲藍液褪色的降解表( $\text{TiO}_2 = 0.030 \text{ g}$ )

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



【圖】不同加熱溫度處理的  $\text{TiO}_2$  分解亞甲藍液的褪色曲線( $\text{TiO}_2 = 0.030 \text{ g}$ )

2020/4/4 台南 12:00 紫外線指數 UVI=7~9

實驗發現：在加熱溫度 500°C~700°C 時，所製成的  $\text{TiO}_2$  在太陽光催化亞甲藍分解的效果較佳。考慮節省能源，選擇 500°C。

## 討論四、尋找適當的黏著劑










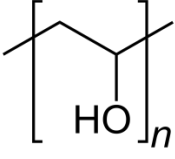
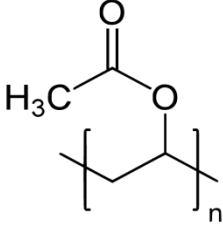
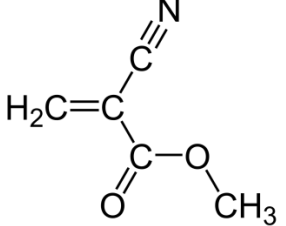
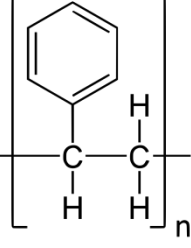
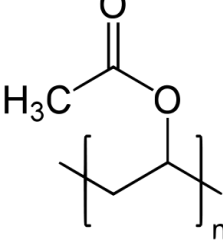
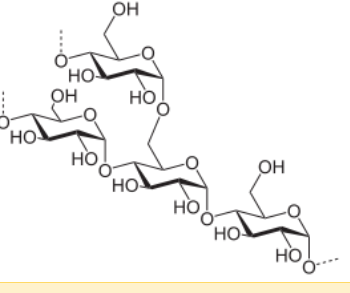
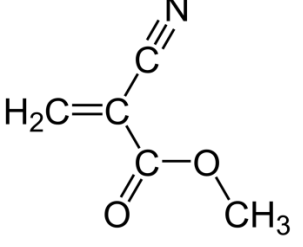
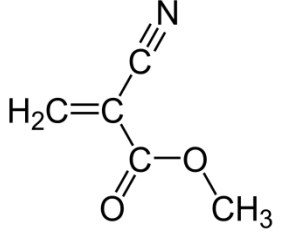
本研究從市售常用的黏著劑中，挑選數多種不同型態的有：

保利龍膠、PVA 膠水、亮鑽膠、模型膠、白膠、口紅膠、糝糊、

發現所選用的膠中只有保利龍膠、PVA 膠水等兩種，能夠完全溶於乙醇，而亮鑽膠則是微溶。

選用乙醇作為溶劑的理由是：(1)揮發性好 (2) 毒性低 (3)易取得

【表】不同接著劑在乙醇中的溶解情形

								
<b>PVA 膠水</b>	<b>保利龍膠</b>	<b>亮鑽膠</b>	<b>模型膠</b>	<b>白膠</b>	<b>口紅膠</b>	<b>糝糊</b>	<b>三秒膠</b>	<b>快乾</b>
澄清	澄清	混濁	沉澱	沉澱	沉澱	沉澱	沉澱	沉澱
								
<b>PVA 膠水</b>	<b>保利龍膠</b>	<b>亮鑽膠</b>						
		找不到						
<b>模型膠</b>	<b>白膠</b>	<b>口紅膠</b>						
								
<b>糝糊</b>	<b>三秒膠</b>	<b>快乾</b>						
<b>【圖】各種膠的結構式</b>								

詢問了老師，老師說從化學結構中雖然可以大致判斷，但是我們想實際進行實驗才知道結果！



實驗挑選了三種醇溶性較好的 PVA 膠水、保利龍膠、亮鑽膠，用酒精適量稀釋後，與自製光觸媒均勻混合。

【表】實驗選出三種接著劑初步運用於製作膠材、薄膜的紀錄

實驗情況			
說明	由左至右為膠水、保利龍膠、亮鑽膠分散至酒精製成調和膠	取適量調和膠與自製光觸媒粉混合製成光觸媒膠材	將膠材塗佈至載玻片上(儘量均勻)
			
	泡入水中，模擬在汗水中準備進行吸附情況	膠水、亮鑽膠會溶到水中，光觸媒薄膜瓦解	保利龍膠製成的薄膜好好的
實驗情況			
說明	泡水之後，保利龍膠會軟化，自動與載玻片分離，不會碎掉	可使用鑷子，輕易將薄膜取出，而且薄膜具有相當好的韌性	薄膜丟入水中也不會散開，即使泡水一個禮拜也沒事

實驗成功找出生活中最有發展潛力的是「保利龍膠」因此之後的實驗都會使用保利龍膠來製作膠材-薄膜

#### 實驗發現

1. 可以溶於乙醇、不溶於水，得以固定光觸媒粉體
2. 且薄膜遇水軟化後直接與玻片分離，所形成的薄膜泡入水中安定性佳

但是，實驗發現，每一次作出來的薄膜有幾個缺點：

1. 分散性不佳
2. 由於每次使用的酒精量不太一樣，因此每次做出來的膠材沒有「再現性」

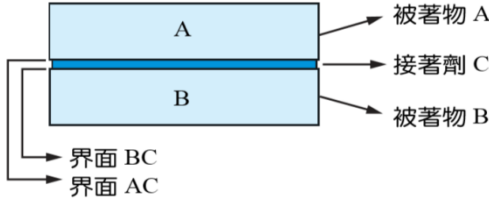
因此接下來的工作是

1. 將黏著劑添加的酒精比例固定，稱為調和膠，先找出最有利於使粉體分散均勻的比例。
2. 然後再控制調和膠與粉體的比例，使其更堅固。



## 討論五、探討適當的調和膠中酒精/膠比例

乙醇可以稀釋黏著劑，製作成調和膠，加入溶劑來稀釋黏著劑，除了希望增加流動性，是方便塗佈之外，更大的原因是因為我們看到了以下的資料<sup>[6]</sup>：



▲圖一 接著劑

接著過程中，接著劑會經歷三個過程：  
液態（膠水）→濕潤（材質）→固態（膠合層）

液態（膠水）→濕潤（材質）→固態（膠合層）

得知「濕潤」將會是「黏著過程」中重要的步驟。

生活中的科學

### 接著劑的原理

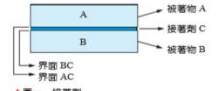
吳文政 / 南寶樹監

隨著科學技術的發展，科學帶給我們日常生活的便利是無所不在的，舉凡衣食住行音樂及未知世界的探究皆是。這些都是長久以來無數人們辛勤代價所換取的，它們都運用到無數的知識與技術。

「接著」，今天的主題亦然，它是一種能讓兩種相同或不同的材質結合在一起的專門技術，其中運用到材料科學、高分子有機化學、界面科學及相關的加工處理技術，是一門既古老又新穎的科學技術，在此筆者姑且稱之為接著工藝也不為過，因為它不僅是一種技術更是一種藝術。

因此本稿中將先約略說明「接著劑」這個媒介物，次再說明「接著」之意，最後再詳細介紹其間運用的「接著原理」。我想接著不難，接著是一種相當趣味自然現象的觀察與發現，敬請

因此接著劑(C)的功用在於結合兩個分離的材料被著物(A及B)，如圖一中可知接著劑即是兩被著物間結合在一起的媒介物，用量雖占極少的比例卻可收到極大的效益。



▲圖一 接著劑

接著過程中，接著劑會經歷三個過程：  
 液態（膠水）→濕潤（材質）→固態（膠合層）  
 這就是一般所謂的膠水固化(setting)過程。固化約有下列三種方式：  
 1. 溶劑揮發方式：如溶劑溶液型膠水(Solvent-

文獻[6] 吳文政，接著劑的原理，生活中的科學期刊

那麼要怎麼樣才能「潤濕」物質表面呢？

我們又參考了有關表面張力的文章<sup>[7]</sup>，膠是一種流體，濃度越大除了更難流動，由於內聚力的關係，事實上膠不容易附著到另一個物質表面、潤濕物體表面，那麼就不利於接著劑的過程。

若加入酒精，可以讓膠的表面張力下降，於是膠更容易潤濕物體表面，那麼就可以用更大的面積與物體接觸，黏著的效果更好，那麼粉體也就相對不易剝落。

### 實驗 表面張力的測定

一、原理及目的：

液體內部的分子因為其周圍所作用的引力恰好互相抵消，故無引力可言。但在液體表面的分子因液體表面上的氣體分子之引力太小，所以只剩下「拉向液體內部」的引力作用，這種使液體表面面積盡量收縮減小而形成收縮內引力即為張力（surface tension）。

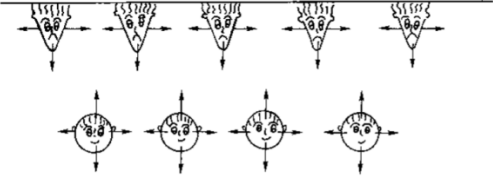



圖 1-1 表面張力的成因

在互不相溶的兩液體界面亦有張力存在，稱為表面張力（interfacial tension）。

文獻[7] 姚允斌，朱志昂，物理化學教程（上），湖南教育出版社，526～531，1983

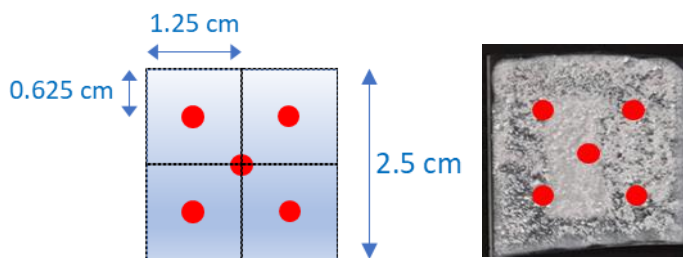
外觀					
醇/膠比	0 : 1	0.5 : 1	1 : 1	2 : 1	3 : 1
<p><b>【圖】膠材塗佈的外觀</b></p> <p>以上是以人工手塗(已盡力 XD)，塗到自認為最完美的。</p>					

為了要更清楚瞭解是否塗佈均勻，實驗採用雷射與照度計組合，在薄膜上照射 5 點，並讀取透光後數值取標準差，就可以將均勻或不均勻的程度數據化。

在薄膜上照射 5 點

本研究採取的 5 點是：

由於載玻片的寬是 2.5 cm，因此配合原寬 2.5 cm，利用鑽石刀切割出 2.5 cm 的另一個邊長，使玻片成為正方形。並以大正方形中心點、切割成四個等小正方形中心點，共五點。



醇/膠比	0 : 1		0.5 : 1		1 : 1		2 : 1		3 : 1	
均 勻 度	照度	標準差	照度	標準差	照度	標準差	照度	標準差	照度	標準差
	012	62.67	053	56.59	084	23.03	062	28.84	080	37.53
	020		132		041		072		002	
	172		041		070		100		063	
	013		056		074		090		048	
017	050		077		080		075			

【圖】膠材塗佈的外觀

以上是以人工手塗(已盡力 XD)，塗到自認為最完美的。

標準差的計算公式<sup>[8]</sup>為：

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - u)^2}{n}}$$

文獻[8]維基百科 <https://zh.wikipedia.org/wiki/%E6%A8%99%E6%BA%96%E5%B7%AE>

雷射直接穿過原透明玻片的照度為：

光線若被薄膜阻擋，表示該處較厚，可能反射，導致照度計接收不到；若較薄則可能有微量光線穿過，則照度計可以接收到光線，但是光線強度減弱，即照度計的數值會低於「雷射直接穿過原透明玻片的照度值」。

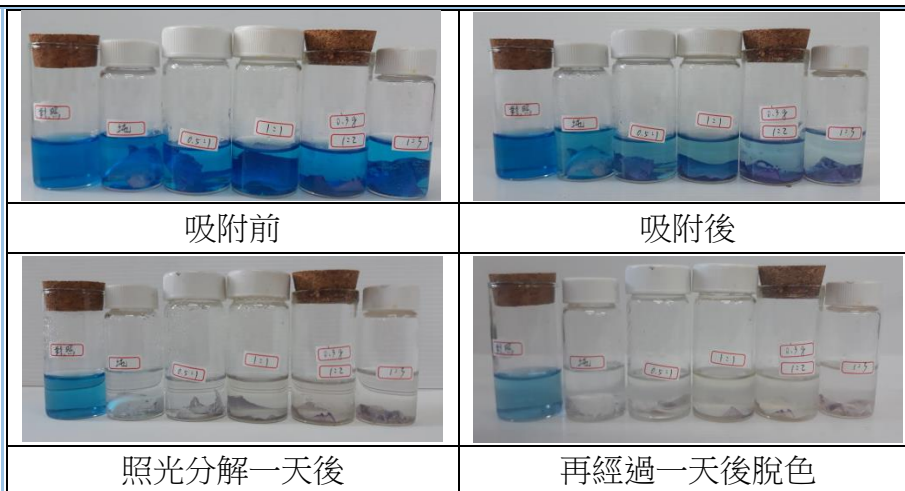
若**標準差越大，表示：厚度不均勻**

本實驗部分利用較為科學的方式證明：

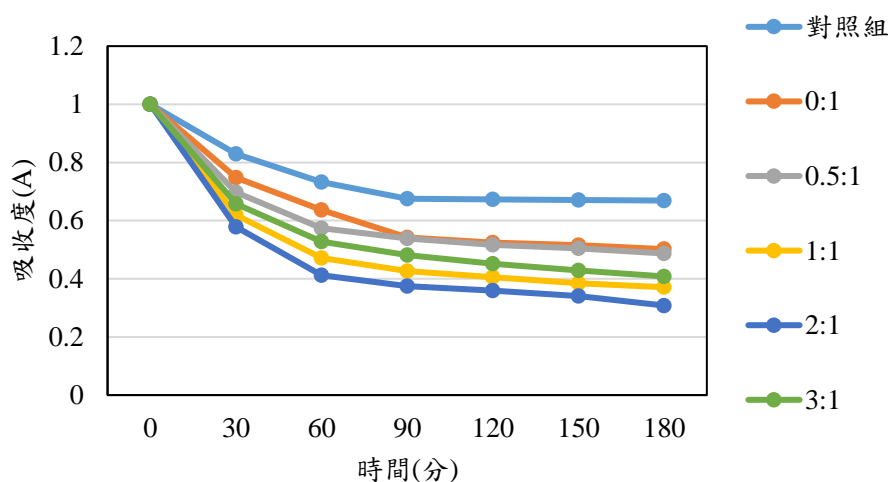
醇/膠比值在 1~2 之間，可以產生較適當的調和膠較佳的流動性，使膠材能夠塗佈出較均勻的薄膜

那麼流動性越好的膠所塗佈出來的光觸媒薄膜，是不是會有較好的效果呢？實驗將製好的薄膜丟入亞甲藍中照射太陽光，觀察結果。

光催化分解亞甲藍結果



時間(分)	對照組	0:1	0.5:1	1:1	2:1	3:1
0	1	1	1	1	1	1
30	0.829	0.748	0.697	0.578	0.619	0.658
60	0.732	0.637	0.574	0.412	0.472	0.528
90	0.675	0.542	0.539	0.375	0.426	0.481
120	0.673	0.524	0.517	0.359	0.405	0.452
150	0.671	0.516	0.504	0.341	0.384	0.429
180	0.669	0.502	0.487	0.308	0.371	0.408



【圖】0.3 g 不同調和膠(醇/膠比)之薄膜分解亞甲藍曲線(0.05 g 光觸媒)

【表】光觸媒薄膜浸泡於亞甲藍照光

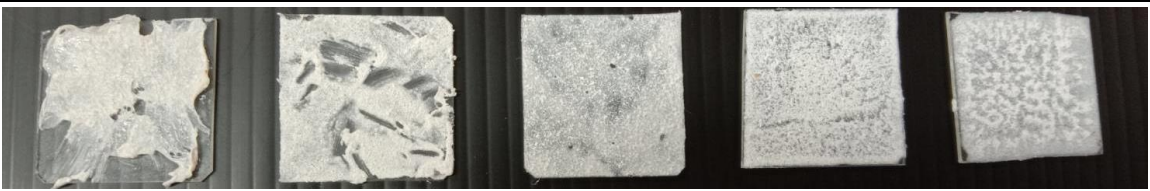
醇/膠比	0g : 1g	0.5g : 1g	1g : 1g	2g : 1g	3g : 1g
褪色時間	4~5 hr	3~4 hr	2~3 hr	2~3 hr	3~4 hr
復原時間	>8 hr	6~7 hr	4~5 hr	4~5 hr	>8 hr

實驗發現，塗佈的均勻程度會影響光觸媒的效果！醇與膠的比例要控制在 1 : 1~2 : 1 間保持流動性

接著就可以再討論將光觸媒粉體製成薄膜所需要的調和膠使用量！

## 討論七、探討適當的調和膠/粉體比例

將粉體分散在調和膠中，可以做成膠材。一般來說膠材中若固定粉體克數，然後將調和膠增加，那麼粉體的濃度就會下降。

外觀										
	膠/材比	3 g : 1 g		4.5 g : 1		6 g : 1 g		9 g : 1		12 g : 1 g

**【圖】膠材塗佈的外觀**

添加的膠越多，薄膜會更堅固，實驗利用彈簧對薄膜施力，直到其碎裂，並記錄受力與伸長的關係，且紀錄極限耐受力，即薄膜被拉斷時的力。

**【表】薄膜耐受力以虎克定律測試**

伸長量	3 g : 1 g		4.5 g : 1		6 g : 1 g		9 g : 1		12 g : 1 g	
	乾燥	沾濕	乾燥	沾濕	乾燥	沾濕	乾燥	沾濕	乾燥	沾濕
200 gw	80 gw 碎裂	10 gw 碎裂		200 gw 碎裂		-				碎裂
400 gw			300 gw 碎裂			300 gw 碎裂				
600 gw					500 gw 碎裂			520 gw 碎裂		560 gw 碎裂
800 gw							750 gw 碎裂			
1000 gw									1000 gw 碎裂	

從表格可知，膠的比例在某個範圍內，薄膜的耐受力差異不大

本實驗部分也討論了，下降所使用膠的量，是否對薄膜「均勻程度」有影響  
一來是下降成本，實驗發現，膠/材在適當的比例，不影響均勻程度

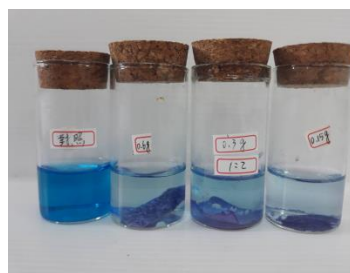
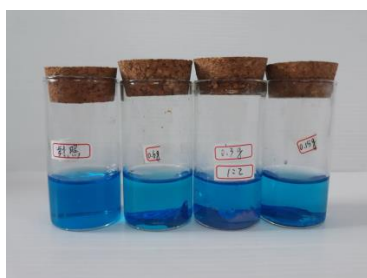
**【表】薄膜均勻程度**

膠/材比	3 g : 1 g		4.5 g : 1		6 g : 1 g		9 g : 1		12 g : 1 g	
	照度	標準差	照度	標準差	照度	標準差	照度	標準差	照度	標準差
均勻度	104	40.48	056	46.02	072	14.84	057	20.32	017	31.51
	025		043		062		045		071	
	128		167		096		098		012	
	049		125		090		048		020	
	035		078		080		080		023	

二來是由於正方形玻片的面積有限，過多的膠會蓋過粉體，使粉體不容易與外界接觸，可能導致光催化效果變差。

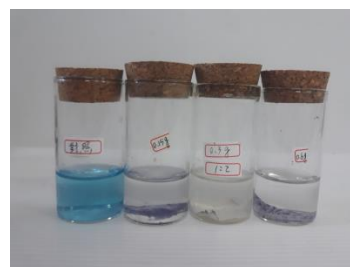
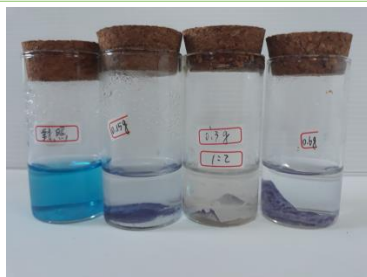


光催化分解亞甲藍結果



吸附前

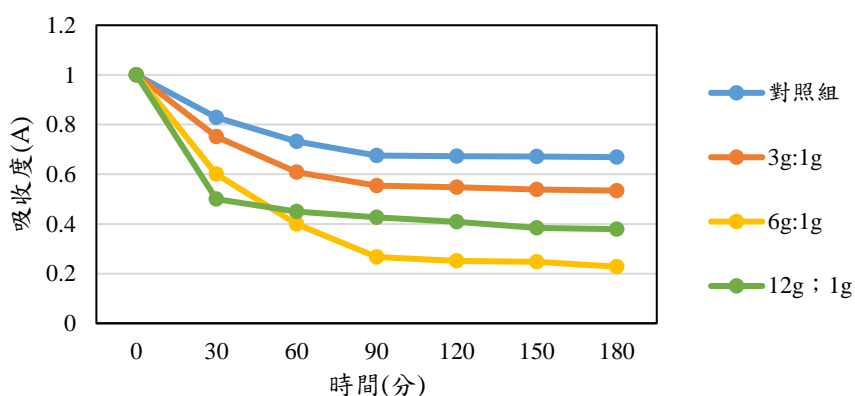
吸附後



照光分解一天後

在經過一天後脫色

時間(分)	對照組	3g:1g	6g:1g	12g:1g
0	1	1	1	1
30	0.829	0.752	0.6	0.5
60	0.732	0.608	0.4	0.45
90	0.675	0.554	0.267	0.427
120	0.673	0.548	0.251	0.409
150	0.671	0.539	0.248	0.384
180	0.669	0.534	0.228	0.379



【圖】不同膠材比之薄膜分解亞甲藍曲線(含 0.05 g 光觸媒)

實驗發現，膠會促進吸附，但是抑制降解！當膠的使用量太少，會導致粉體堆疊；而膠的使用量太多則可能會使通透性變差(復原時間可能無限拉長)，因此雖然膠的使用量越高薄膜越堅固，但是若沒有控制好膠的量會使光觸媒效果變差。

【表】光觸媒照光測試

膠/材比	3 g : 1 g	6 g : 1 g	12 g : 1 g
褪色時間	>4 hr	2~3 hr	>3hr
復原時間	>8 hr	<5 hr	>8 hr



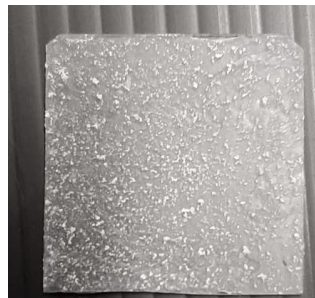
討論八、探討手作塗佈與自製旋轉塗佈差異(以粉體作為對照組)

為了使塗佈更均勻，實驗嘗試將 CD 光碟機拆解改裝，變成旋轉塗佈機。



以瓶蓋與雙面膠固定 2.5 cm 方形玻片

使用電腦 USB 啟動光碟機



滴加膠材

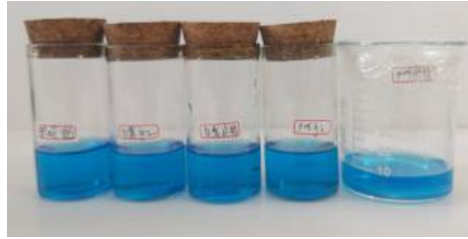
取下晾乾

【圖】旋轉塗佈機的操作流程

膠/材比	手作塗佈		旋轉塗佈	
均勻度	照度	標準差	照度	標準差
	062	67.84	155	41.73
	195		196	
	206		213	
	049		117	
	080		233	
虎克定律	200 gw	-	200 gw	
	400 gw	300 gw 碎裂	400 gw	
	600 gw		600 gw	
	800 gw		800 gw	
	1000 gw		1000 gw	

實驗發現：旋轉塗佈的均勻度較好(透光程度標準差小)，但是也較薄(由虎克數據得知易碎裂)。

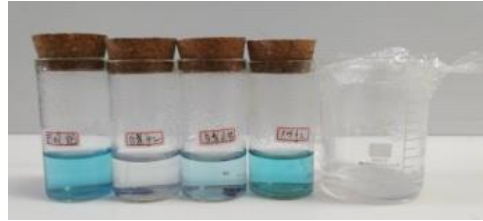
光催化分解亞甲藍結果



吸附



照光分解

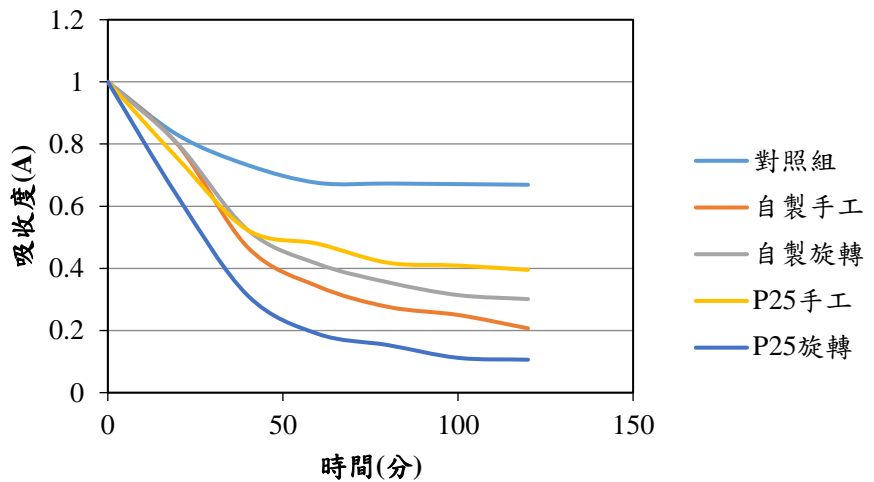


脫色

沒拍到就洗掉了 QQ

復原

時間(分)	對照組	自製手工	自製旋轉	P25 手工	P25 旋轉
0	1	1	1	1	1
20	0.829	0.798	0.800	0.753	0.630
40	0.732	0.467	0.523	0.523	0.312
60	0.675	0.342	0.414	0.479	0.189
80	0.673	0.276	0.355	0.418	0.153
100	0.671	0.250	0.314	0.409	0.112
120	0.669	0.207	0.301	0.395	0.106



【圖】光觸媒薄膜分解亞甲藍曲線

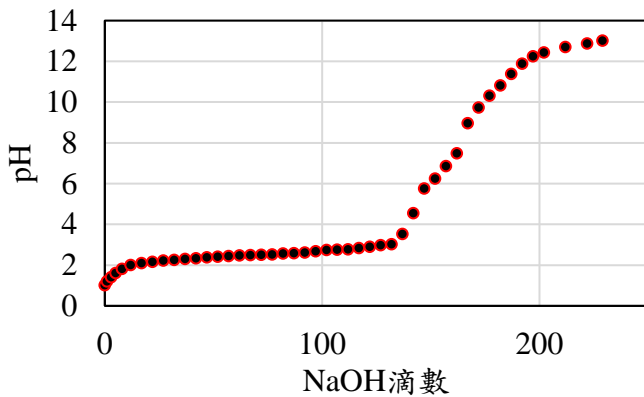
實驗發現：

- 1、P25 若使用本研究開發之調和膠(醇/保利龍膠=2：1)0.3 g 與 0.05 g 的商用粉體進行手工塗佈成薄膜，會呈現不好的效果
- 2、自製手工的光觸媒薄膜效果很好！但仍不及商用光觸媒薄膜(旋轉塗佈)

## 討論九、探討以化學雙鐵源自製 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 合成的最佳條件

以 Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> 合成之 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 磁性較強，較佳的合成條件在 pH11~12 附近。

實驗發現，pH=7(含)以上才具有明顯的磁性，實驗開始對 Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> 溶液滴加鹼時，溶液會出現棕色沉澱物，這些棕色沉澱物在 pH=7 以上時會轉黑，對照 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的滴定曲線，可知 pH3 附近沉澱反應被活化，產生大量沉澱，接著曲線會持平一段距離，此時天加更多的鹼並不會使 pH 有大幅度的上升，這是因為添加的 OH 都被消耗掉，直到沉澱結束後，多出來的 OH 就會使 pH 飆升，根據實驗結果，水中的鹼度必須提高到特定值，沉澱物才能轉成磁性物質，以觀察到的物理性質來看，隨著鹼度提高，沉澱產物便會變得越來越緻密，可能影響其磁性。



【圖】以 FeSO<sub>4</sub>/FeCl<sub>3</sub> 為前驅物合成 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的 NaOH 滴定曲線(定性實驗，NaOH 約為 1 M)



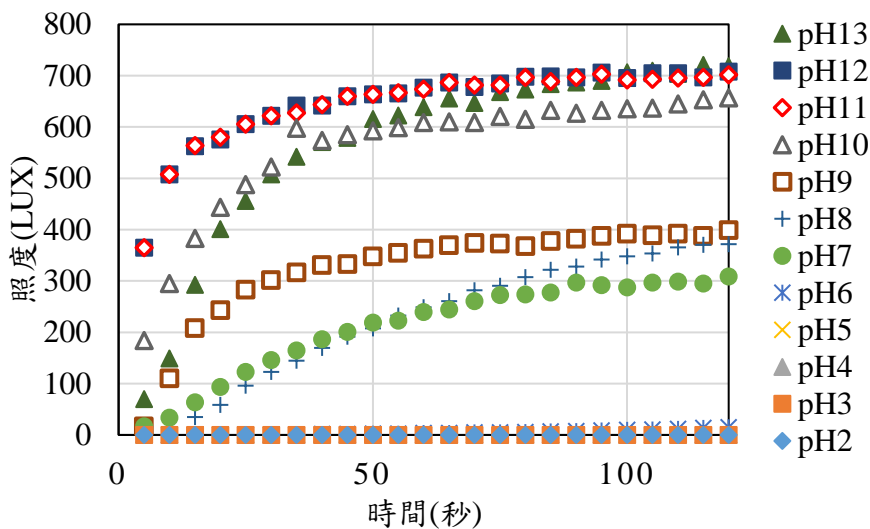
pH12 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13

【圖】以 FeSO<sub>4</sub> 為前驅物合成 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 在不同 pH 下的沉澱物外觀及磁性



pH12 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13

【圖】以 FeSO<sub>4</sub> 為前驅物合成 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 在不同 pH 下的沉澱物完全靜置沉降後



【圖】使用 FeSO<sub>4</sub> 在不同 pH 下的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 沉澱物在自製儀器的磁吸曲線



自製磁吸裝置

## 討論十、探討本研究三種合成可控磁力分離的複合光觸媒之成效

實驗目前知道的資訊有：

1. 檸檬酸鈦在 pH11 能完全沉澱
2.  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  在 pH11 可以得到磁性較強的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$

於是我們想了三種可以使兩者結合的方法，而得到的產物外觀如下

	(青梅竹馬法)	(霸王硬上弓)	(馬齒徒長法)
作法與步驟	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 檸檬酸鈦與 <math>\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}</math> 事先在水中混合</li> <li>2. 慢慢調整 pH=11</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 雙鐵源 <math>\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}</math> 調整到 pH11 以上</li> <li>2. 將檸檬酸鈦瞬間倒入後 pH=11</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 雙鐵源 <math>\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}</math> 調整到 pH7</li> <li>2. 檸檬酸鈦調整到 pH7</li> <li>3. 兩杯混合後再調整到 pH11</li> </ol>
			
	黑色	黑色	黑色

然後我們還知道說：

3. 剛製作出來的鈦沉澱物，必須經過加熱到  $500^\circ\text{C}$  才能變成好的光觸媒(討論三)
  4. 而  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  在高溫下，酒精燈加熱( $500^\circ\text{C}$ )，就會轉變成  $\text{Fe}_2\text{O}_3$
- 所以製作出來的產物含有  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  鈦沉澱物，不能直接在空氣中加熱。

實驗討論看是否能利用類似沙控或是控窯的原理，用「悶燒」的方式，造成內部氧氣不足，避免  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  氧化，又能同時加熱鈦的沉澱物使其脫水變成  $\text{TiO}_2$



1.沙控(取自網路 Judy's Home)



2.控窯(取自網路 Xuite 日誌)






【圖】人們悶燒食物的方式

於是實驗作了許多測試，發現可以使用黏土將剛沉澱後的產物封在陶器中，不過一層不夠，必須封兩層，而兩層之間可以加入廢棄的稻殼粉消耗內部氧氣。



方式如下：




【表】本研究自製隔絕氧氣加熱的方法

			
將樣品置入小坩堝中	使用紙黏土將外部封住	將小坩堝置入大坩堝中	在大小坩堝之間縫隙填入稻殼粉
			
將大坩堝加蓋	外部也使用紙黏土封住	將大坩堝置入陶藝社高溫爐	拆開黏土

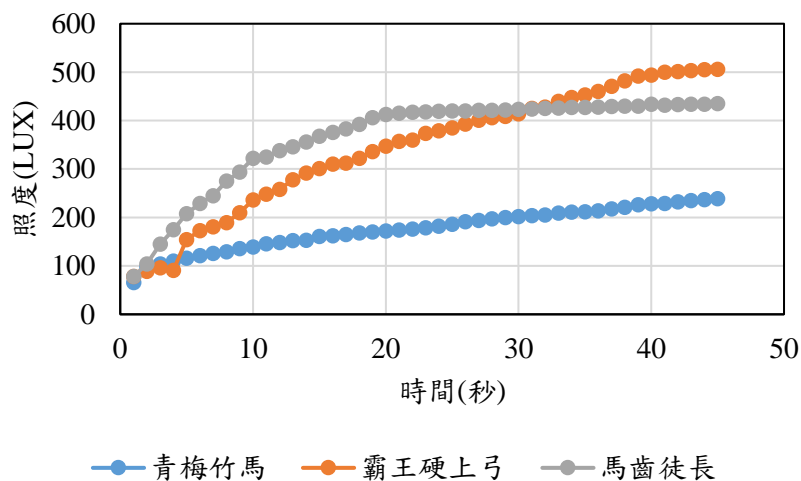
備註：實驗嘗試過兩層之間填充小蘇打粉

由於小蘇打粉遇熱產生  $\text{CO}_2$  太快，黏土炸開，則氧氣進入後  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  會被氧化成  $\text{Fe}_2\text{O}_3$

加熱後的最終產物如下

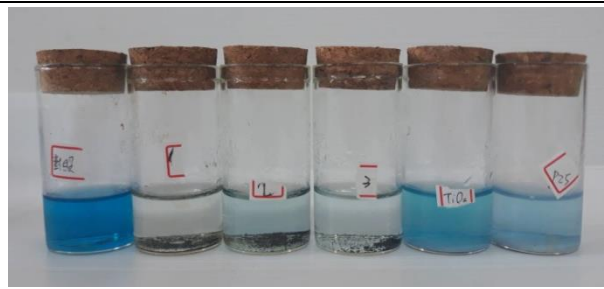
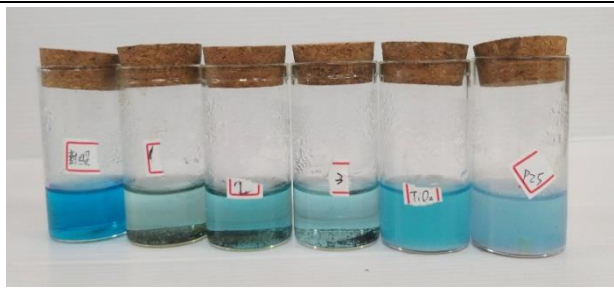
	(青梅竹馬法)	(馬齒徒長法)	(霸王硬上弓)
粉體外觀			

青梅竹馬的磁吸較差



【圖】0.2 g 自製磁性光觸媒的磁吸曲線

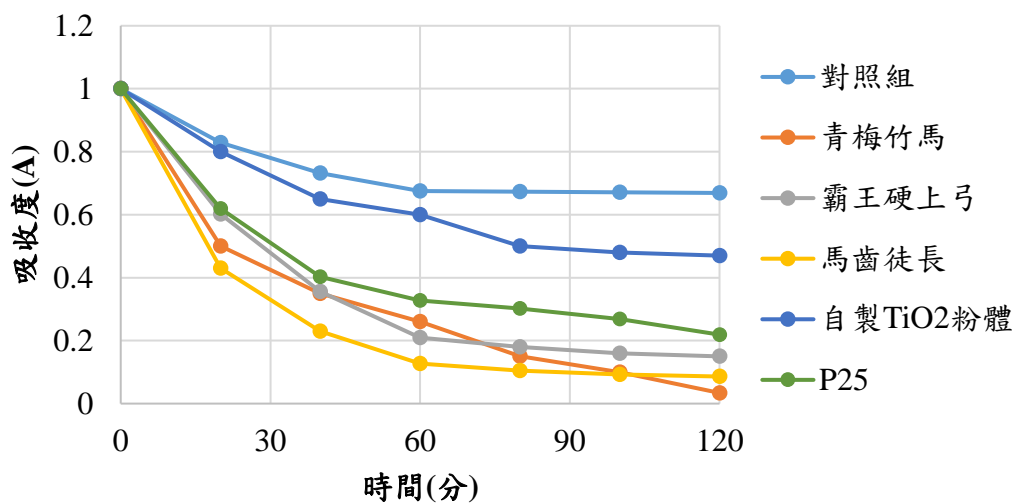




【圖】三種自製光觸媒曬太陽光 1 hr 的結果

【圖】三種自製光觸媒曬太陽光 2 hr 的結果

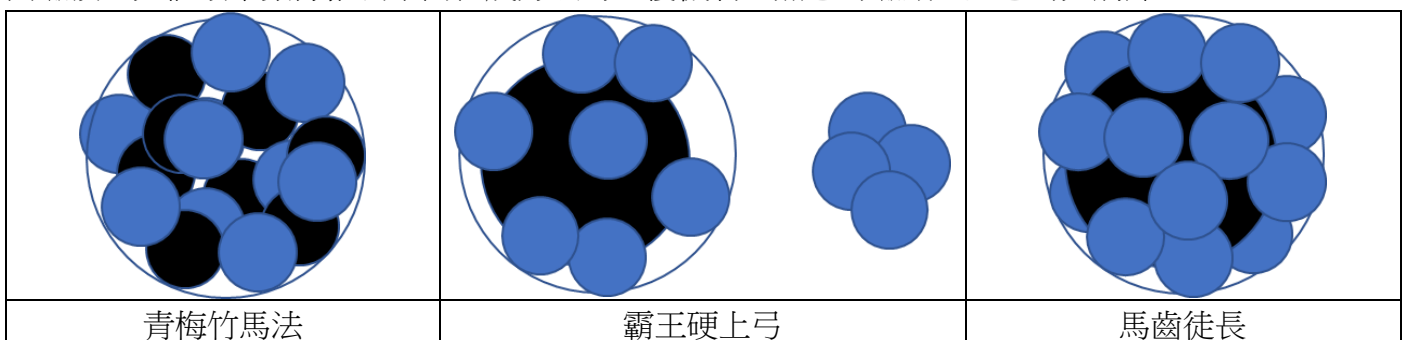
由左而右分別為：對照組，青梅竹馬、霸王硬上弓、馬齒徒長、自製 TiO<sub>2</sub> 粉體、商用 P25



【圖】0.2 g 自製磁性光觸媒的光觸媒曲線

<p>強力磁鐵吸住光觸媒</p>	<p>將水倒出</p>	<p>用水沖洗</p>	<p>將粉末烘乾</p>	<p>光觸媒回收</p>
<p>【圖】進行淨水反應後磁性光觸媒的回收過程</p>				

由磁吸、光催效果數據推測不同合成方法的包覆機制：黑色為磁鐵、藍色為光觸媒。



## 柒、進階研究

一、改善光觸媒效果：利用檸檬酸鈦合成光觸媒的缺點是必須使用高鹼。實驗嘗試使用中性時水溶性較低的樹脂來包覆水中的氫氧化鈦，使其可以在中性時進行沉澱，實驗發現：改成用樹脂的氫氧化鈦水溶液來與檸檬酸鈦混合可擴大產生氫氧化鈦沉澱物的 pH 區間。

從圖可看見 pH4~8 可形成沉澱物，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又重溶於鹼。

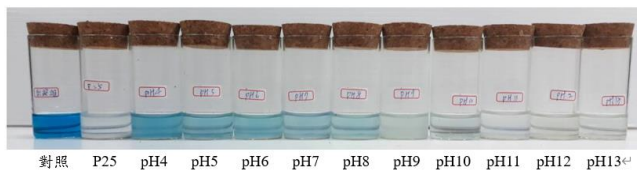


pH4 pH5 pH6 pH7 pH8 pH9 pH10 pH11 pH12 pH13

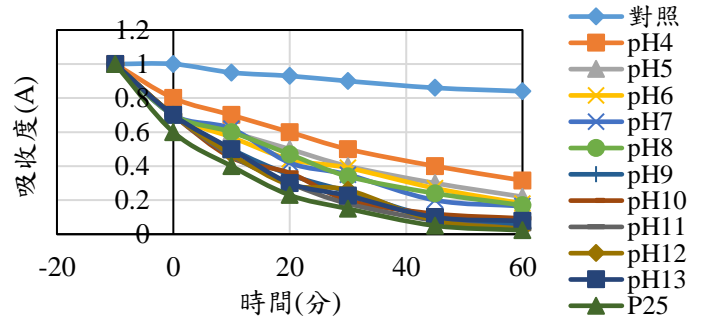
【圖】樹脂/檸檬酸鈦=1/1 在不同 pH 的樹脂鈦沉澱物



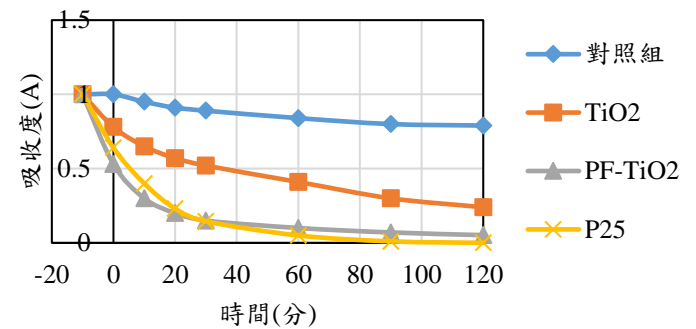
【圖】樹脂/檸檬酸鈦=1/1 在不同 pH 合成的樹脂鈦經燃燒後都可得到 TiO<sub>2</sub> 粉末



【圖】日曬 60 分鐘後，PF/Ti(cit)=1:1 燃燒後，以不同 pH 合成的 TiO<sub>2</sub> 降解亞甲藍之結果



【圖】以樹脂為模板在不同 pH 合成的 TiO<sub>2</sub> 催化亞甲藍液褪色的降解曲線



【圖】以光降解亞甲藍結果比較本研究方法合成之 TiO<sub>2</sub> 與商用光觸媒 P25

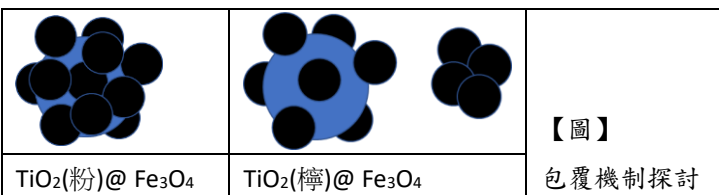
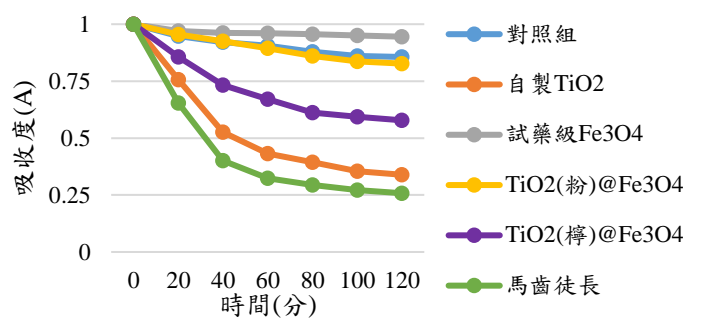
添加樹脂來製作光觸媒，可以提升光觸媒的效果，推測可能是因為，樹脂包覆氫氧化鈦，就像鷹架、隔板一樣，燃燒時移除鷹架，能防止二氧化鈦聚集。

二、探討光觸媒磁鐵合成的最佳形狀機制：實驗嘗試改成用磁鐵來包覆二氧化鈦(即磁鐵包在光觸媒外部)，看是否會影響光催效果，來證明本研究設計合成順序較優的原因。



【圖】左而右分別為對照組、自製光觸媒、試藥級 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、TiO<sub>2</sub>(粉)@ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、TiO<sub>2</sub>(檸)@ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、馬齒徒長法。

TiO<sub>2</sub>(粉)@ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 作法是將做好的自製光觸媒丟入雙鐵源中調整到 pH11；TiO<sub>2</sub>(檸)@ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 作法是將檸檬酸鈦先調至高鹼 pH11 後再將雙鐵源倒入(很像相反的霸王硬上弓)。結果發現：光催效果都比原來的馬齒徒長差。從結果可推論：磁性物質為超距力應該為「核」，而光觸媒為「外殼」，利於與外界(水或氧氣)接觸進而作用。



【圖】  
包覆機制探討

## 捌、結論

1. 檸檬酸鈦水溶液的沉澱條件為  $\text{pH}=3\sim 5$  及  $\text{pH}=9\sim 12$ ，在這兩種  $\text{pH}$  區間內才會產生  $\text{Ti}(\text{OH})_4$ ，而在  $\text{pH}=6\sim 8$  則不沉澱，代表其在中性環境不沉澱。
2. 由於  $\text{pH}=10$  以下的檸檬酸鈦水溶液遇  $\text{NaOH}$  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  $\text{pH}=11$ (含)以上時才有較好的沉澱效果，但過濾緩慢，表示做出的顆粒很小。
3. 檸檬酸鈦及乙醇的混合物 1 g，沉澱加熱後約會產出 0.1 g 的  $\text{TiO}_2$
4. 以保麗龍膠自製  $\text{TiO}_2$  薄膜在水中不容易崩解，可達到方便回收的效果。
5. 調和膠(醇/保利龍膠)最佳比例為 2 : 1 附近，而膠材比(調和膠/ $\text{TiO}_2$ )在 6 : 1 附近效果最佳，可使  $\text{TiO}_2$  平均分散，且光催效果好。而自製  $\text{TiO}_2$  薄膜雖可加強吸附效果，但亦會抑制染料分解。
6. 若調和膠添加太少，可能造成塗佈時粉體聚集；添加太多，可能造成膠過度阻隔外界。造成通透性不佳，組裝薄膜反而抑制光觸媒效果。
7. 當膠/材的比例越大時，薄膜耐力程度越好(以虎克定律測試)，但過多的膠亦會影響光觸媒效果。
8. 旋轉塗佈所製作薄膜的平均度&薄度都比手工塗佈的效果還要好，但厚度過薄難以分離。
9. 青梅竹馬法製成的磁性光觸媒最蓬鬆，但會產生較多非磁性物質。
10. 霸王硬上弓法在兩者結合時  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  最不容易變成  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ，馬齒徒長法是兼具磁性及光觸媒效果良好的製作磁性光觸媒的方法。
11. 證明磁鐵為核、光觸媒為殼的結構是較佳的光觸媒磁鐵結構。

### 展望：

1. 因旋轉塗佈轉速過快，大部分材料皆浪費，未來想嘗試以外接電阻的方式降低轉速，以更符合經濟效益的製作薄膜。
2. 嘗試製作面積更大的旋轉塗佈薄膜。
3. 我們希望能夠調整作法能夠提升光催效果與磁性大小的作法。

## 玖、參考文獻

1. 周淑金，葉信宏，1999，光觸媒技術應用簡介，工業材料，150：168-172.
2. 王勝民，2000，新世代的綠色產品-光催化觸媒，化工資訊，34-45.
3. 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](http://ejournal.stpi.narl.org.tw/NSC_INDEX/Journal/EJ0001/9411/9411-09.pdf)
4. <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
5. <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
6. 王崇人(民 91)。神奇的奈米科學。科學發展月刊，354，48-51。
7. 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。
8. 中華民國第 56 屆中小學科學展覽會 「灰」「灰」衣袖，帶來一片商機
9. 吳文政／南寶樹脂 接著劑的原理
10. 吳俊逸(民 96) 四氧化三鐵磁性微粒製備之研究
11. 黃蕙君、邱姿蓉(2015)，趣味化學玩具：神奇鐵磁流體的玩法與合成，國立大甲高級中學
12. 徐美文，可逆性紙張黏著劑調製，國立中央圖書館台灣分館
13. 鄭豐裕、蘇家豪、葉晨聖、蔡朝淵、吳昭良、吳銘庭、謝達斌(2015)，水溶性四氧化三鐵奈米粒子的特性及其在生物醫學的應用

## 【評語】 032919

本作品主要是以檸檬酸鈦作為前驅物，製備  $\text{TiO}_2$ ，再進一步結合  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ，成為具磁性之光觸媒，加快回收速度與效果。優點有：

1. 研究內容符合題意，研究架構清楚，實驗流程敘述完整。
2. 使用硬碟旋轉塗佈  $\text{TiO}_2$  膠材有創意之處。

建議有：

1. 以日照作為光催化之光源較易產生偏差，因每日的日照強度不同，宜使用固定強度光源。此外，對照組的樣本來源及處理方法並未清楚說明。
2. 如何證實所做出之材料為  $\text{TiO}_2$  與  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 。最後結論為核殼結構是較佳的光觸結構，更非中學生容易因應之議題。
3. 使用亞甲基藍為分解目標物須注意其易吸附在光觸媒表面的現象。

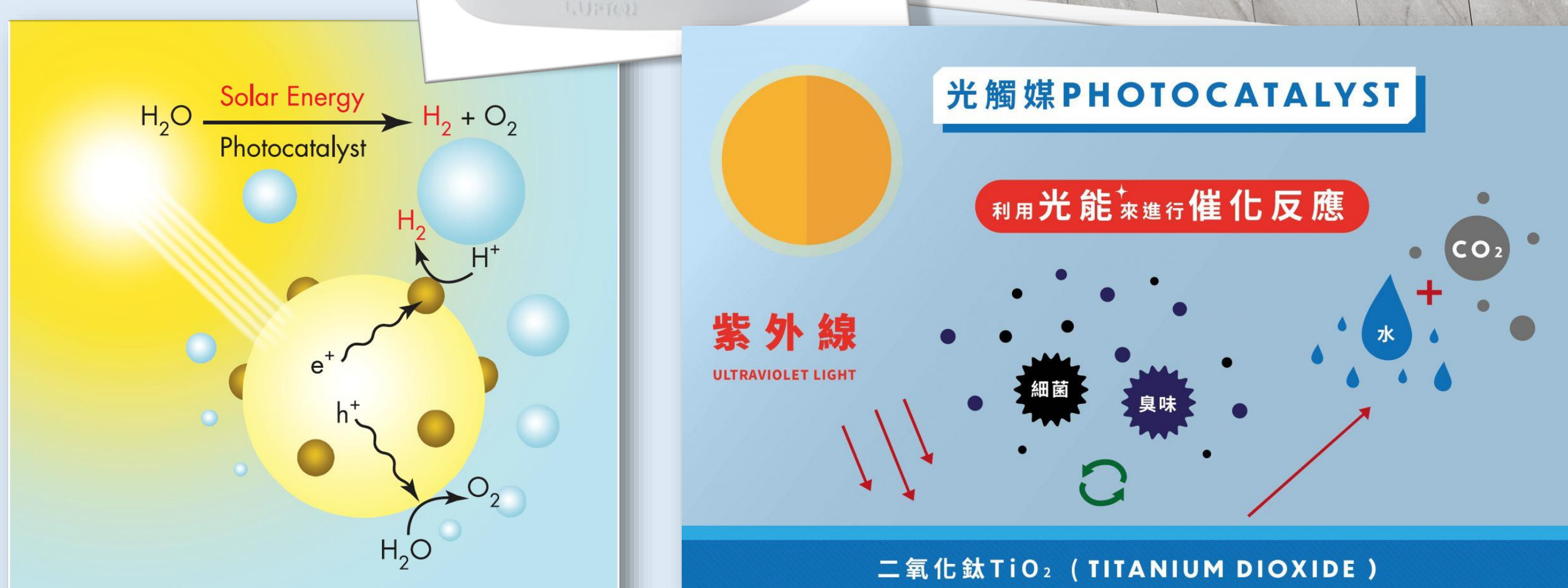


## 摘要

光觸媒在生活中相當熱門。本研究旨在自製二氧化鈦光觸媒用於淨水並著手製作其薄膜使易於回收，或具磁性吸取再利用。

過去科展沒有自行合成光觸媒的作品，這是因為製作上需要毒性較高的藥品。實驗中我們找到「檸檬酸鈦」來源可以在「水」中利用簡單的沉澱反應製作TiO<sub>2</sub>，但得到的TiO<sub>2</sub>粒徑小，淨水後的過濾十分耗時，所以試著將其製為通透性薄膜，實驗發現：市售的「保利龍膠」有利於組裝薄膜，其中調和膠比例(醇/膠)為1:1~2:1，膠材比例(調和膠/粉體)為4.5:1~9:1之間，能固定粉體卻保有通透性，能促進薄膜於日照下使亞甲藍模擬廢水迅速脫色。

實驗也嘗試利用檸檬酸鈦結合Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>製成具磁性的TiO<sub>2</sub>，嘗試了不同作法，終於製作出兼具良好脫色效果及良好磁性的磁力光觸媒。



## 壹、研究動機

我們在課堂學到光觸媒是一種催化劑，可以用來淨化水源，我們覺得很特別，便上網查了相關資料。光觸媒有很多種，其中以TiO<sub>2</sub>最為常見，因其化學性質安定，對環境較無害，但我們也發現一般常用的二氧化鈦製備方法會使用毒性較高的有機溶劑，所以我們想開發對環境友善的製作方法，又因TiO<sub>2</sub>為奈米材料，不易回收，我們想開發可以快速回收的光觸媒，同時也很好奇，是否可以做出具光催效果的改良TiO<sub>2</sub>？

我們嘗試將TiO<sub>2</sub>製成薄膜以及具有磁性的複合材料，希望可以加快回收速度，以各種實驗測試TiO<sub>2</sub>的實際功效，同時也調整各項參數，希望可以找出可得到最好的結果的製備方式。

## 貳、研究目的

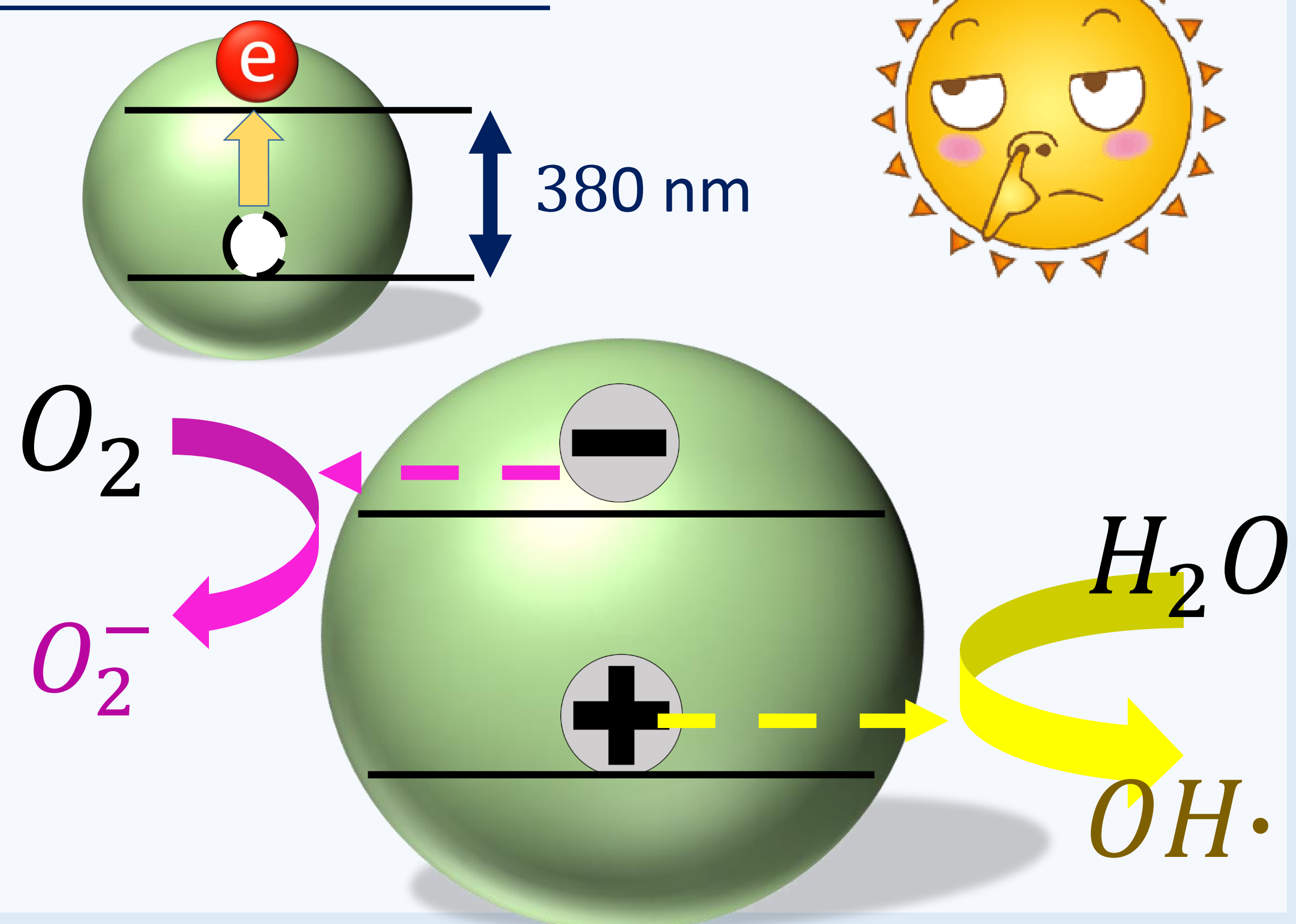
1. 探討以檸檬酸鈦作為水溶性鈦源合成TiO<sub>2</sub>的方法
2. 探討製作光觸媒具光催化活性之最佳加熱溫度
3. 探討最適合製作薄膜的黏著劑
4. 探討最適合製作膠材的比例
5. 探討旋轉塗佈與手作塗佈差異
6. 探討將自製光觸媒做成具有磁性的可行性

## 參、實驗原理

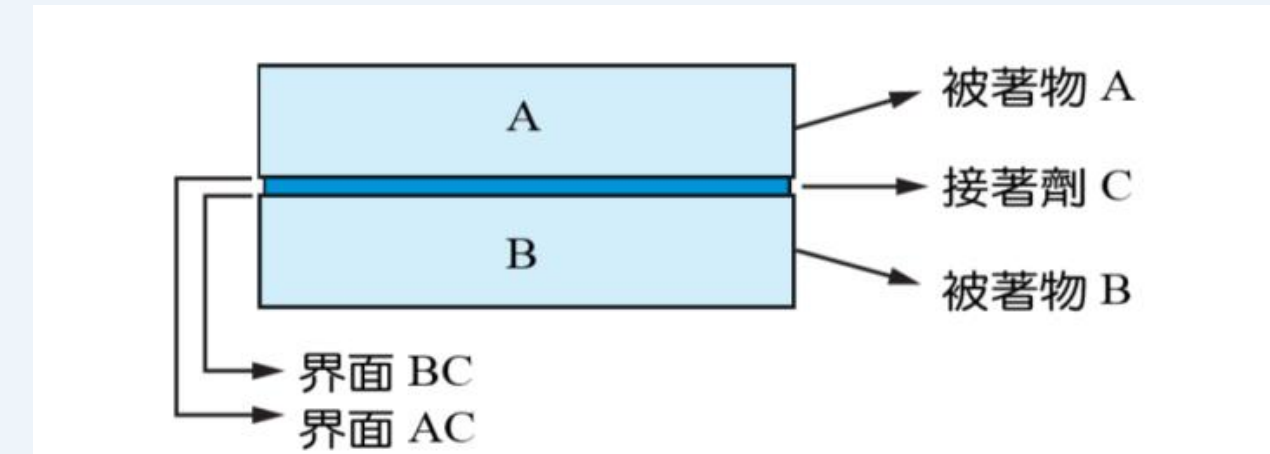
### 一、實驗架構



### 二、光觸媒的原理



### 三、黏著劑原理



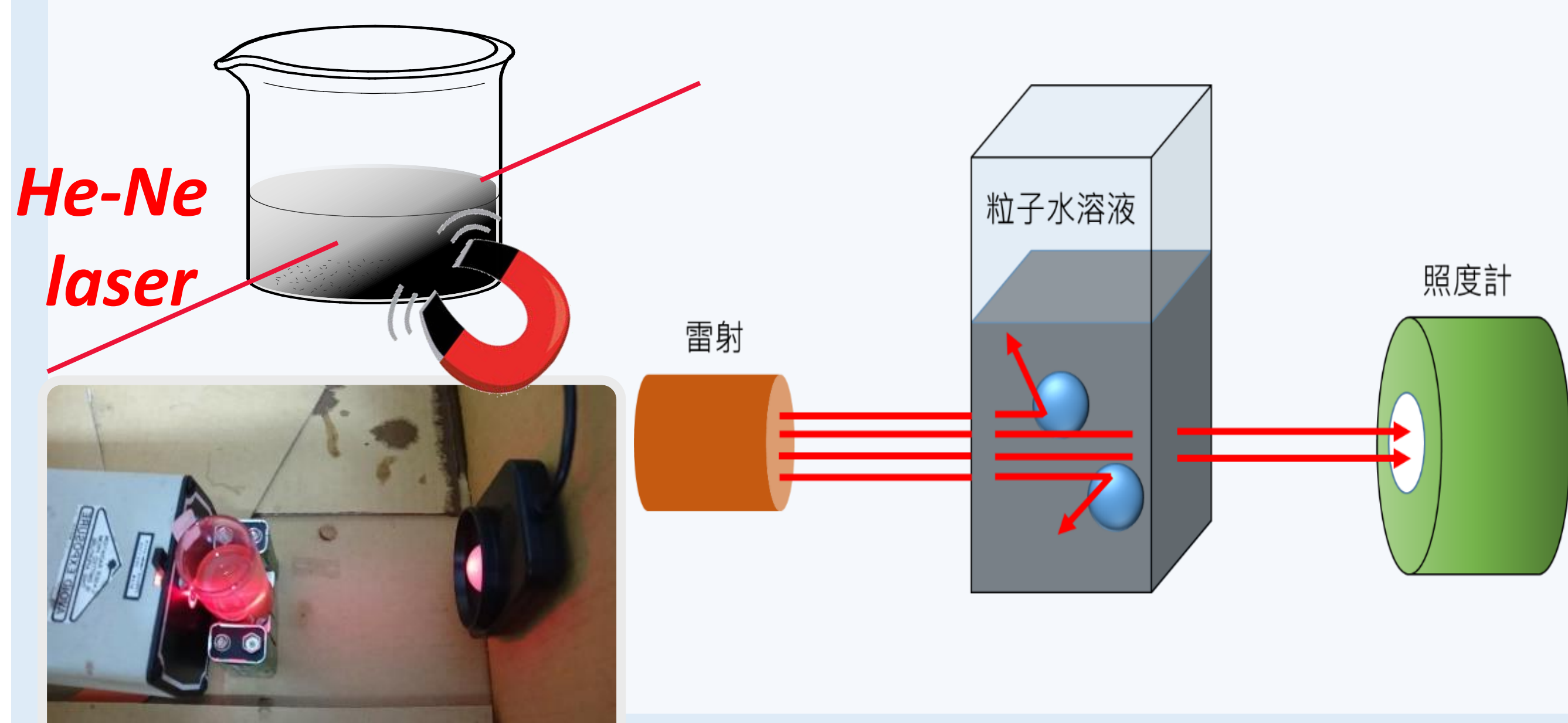
液態 (膠水) → 濕潤 (材質) → 固態 (膠合層)

這就是一般所謂的膠水“固化”過程  
固化約有下列三種方式：

1. 溶劑揮發方式：如溶劑溶液型膠水的溶劑揮發固化。
2. 聚合反應方式：環氧樹脂硬化劑對主劑的架橋 (Cross-linking) 反應固化。
3. 冷卻固化方式：熱可塑性高分子如熱熔膠的固化。

而我們主要使用的保麗龍膠是屬於「溶劑揮發方式」

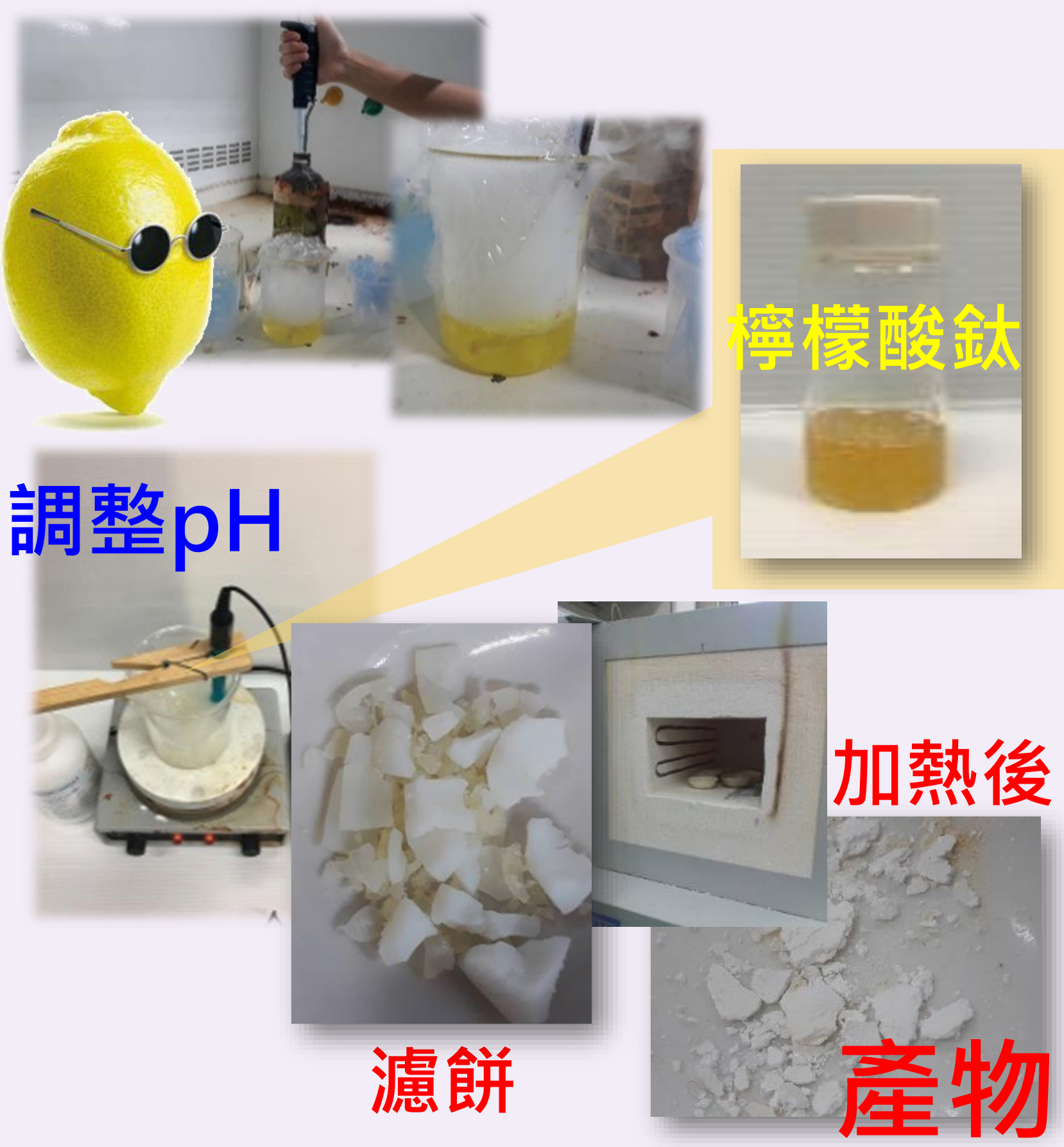
### 四、自製磁吸裝置



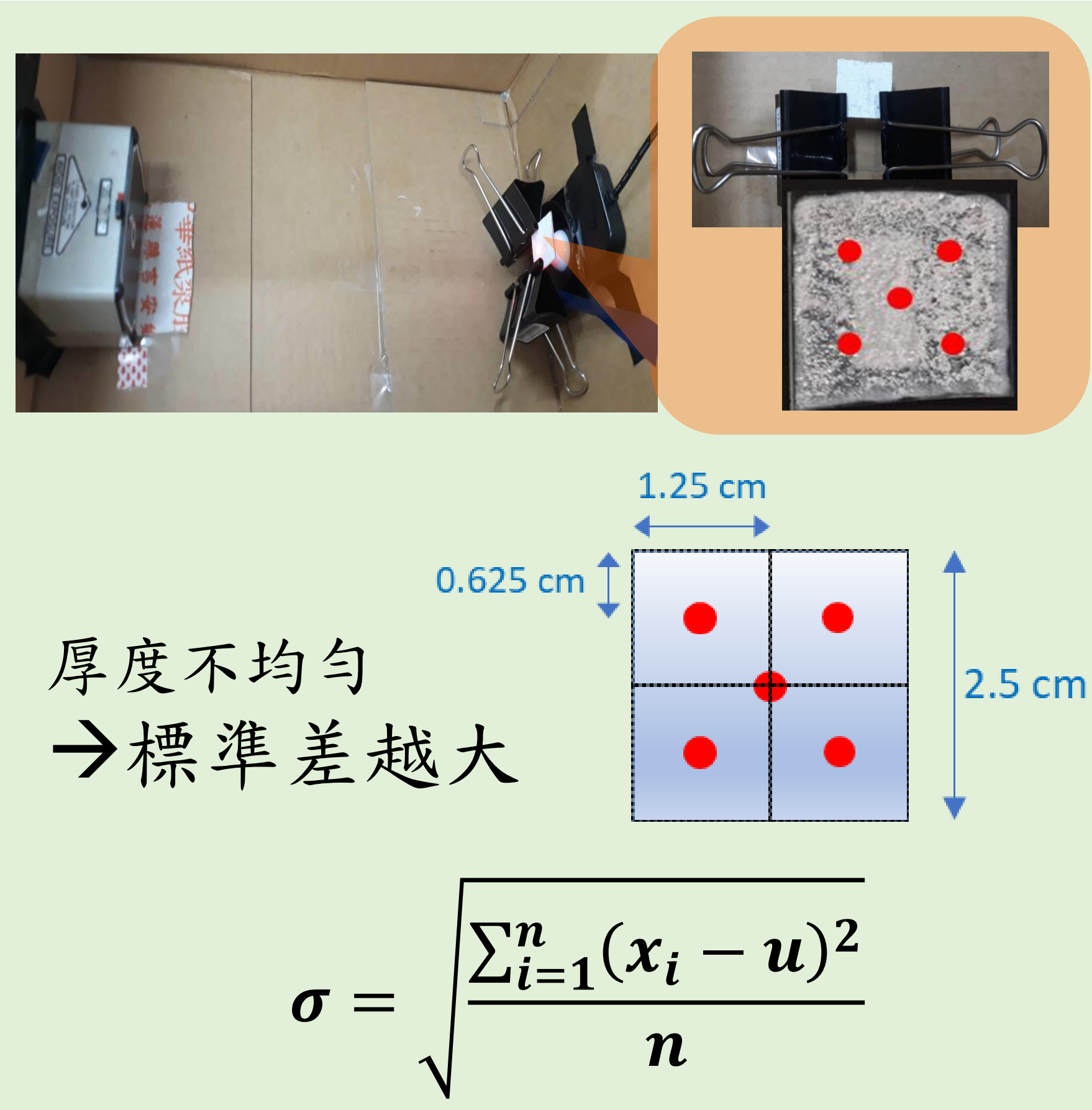


# 肆、研究過程與方法

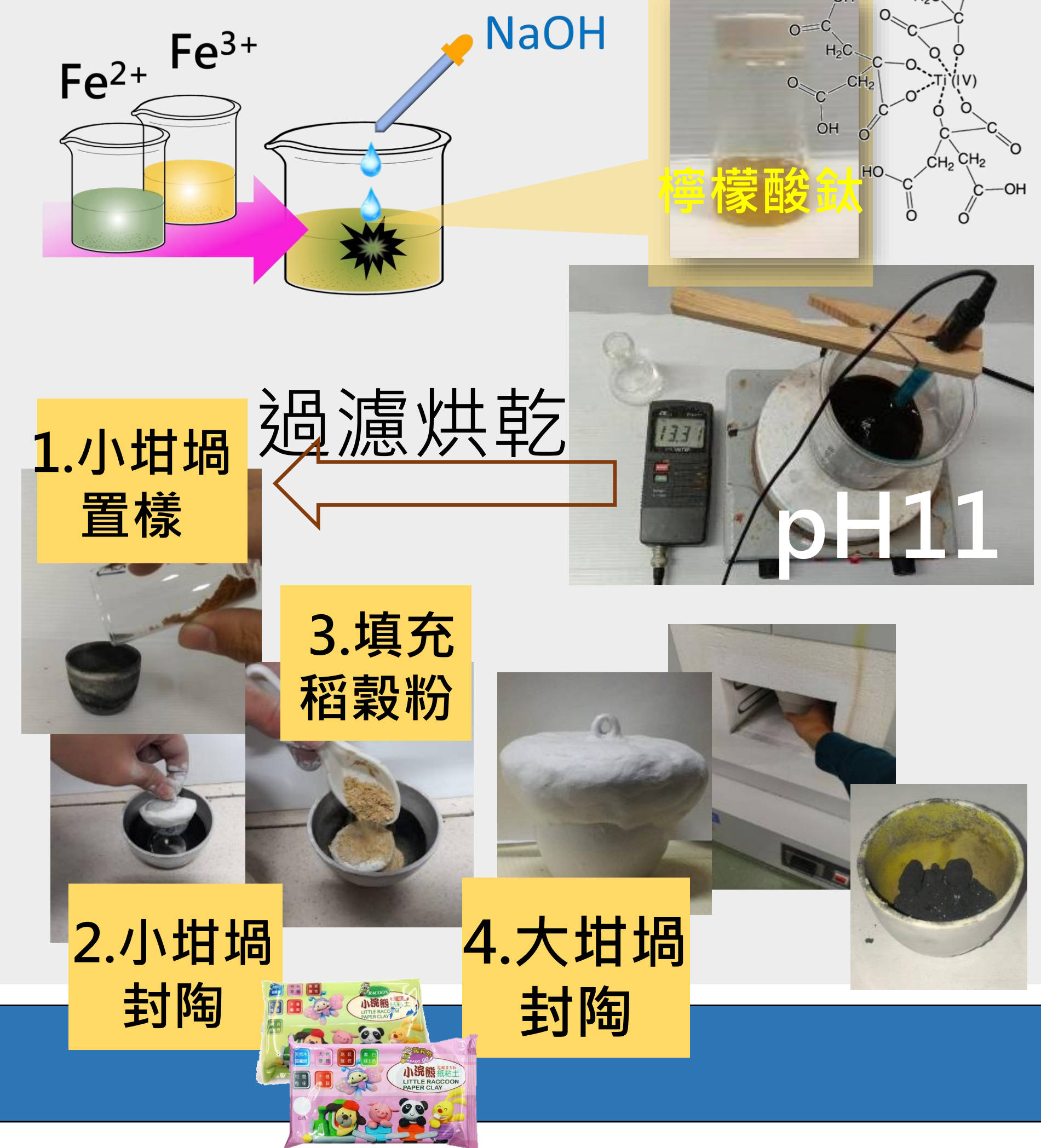
## 第一部分、自製TiO<sub>2</sub>光觸媒



## 第二部分、塗佈&均勻度測試

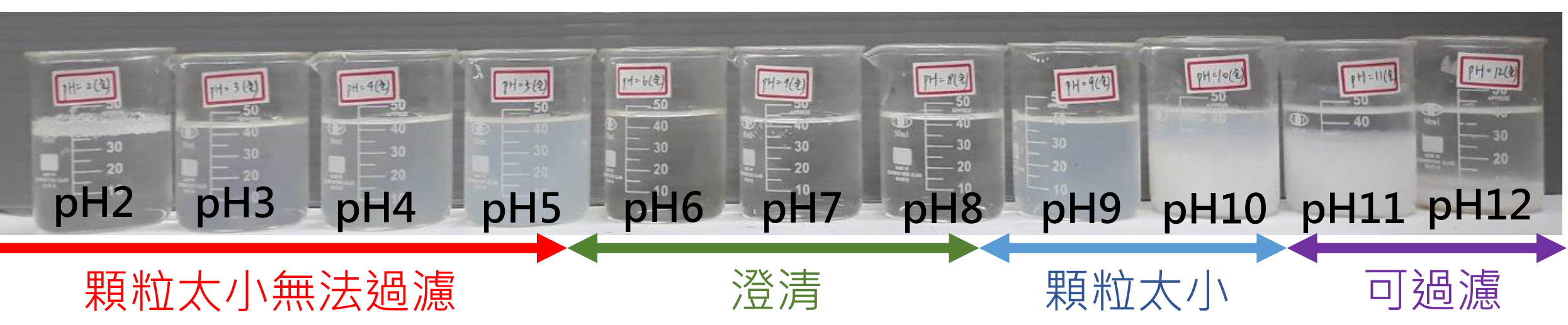
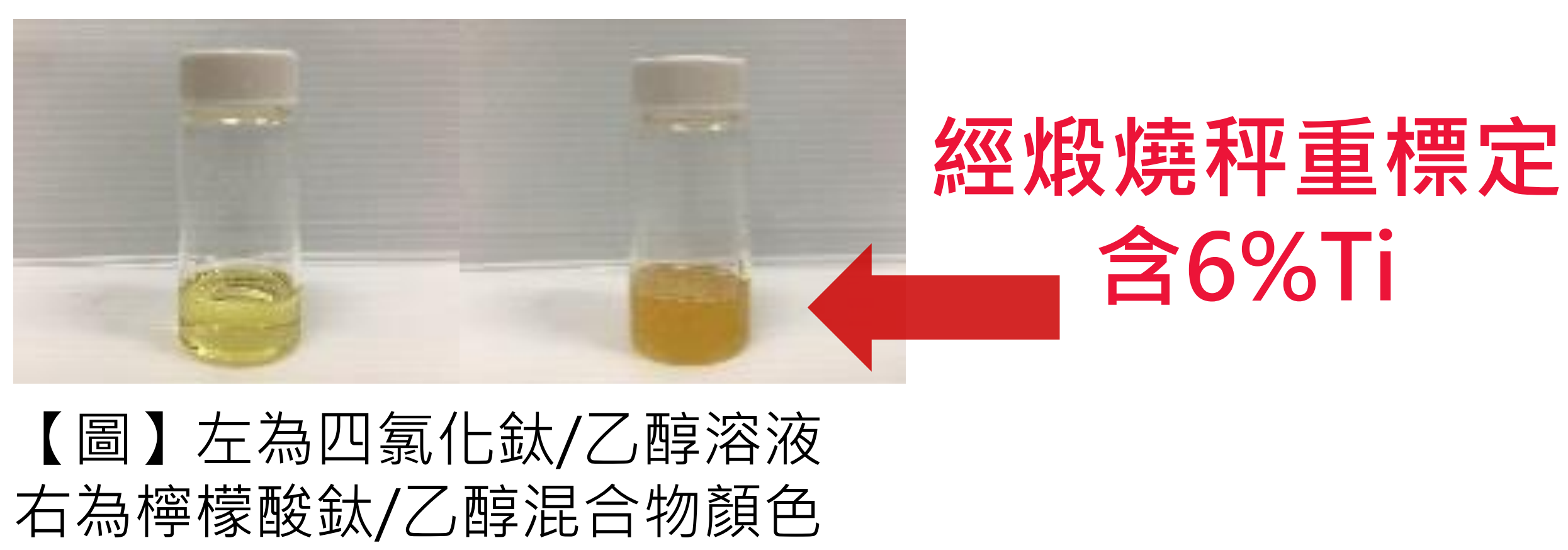


## 第三部分、製作磁性TiO<sub>2</sub>

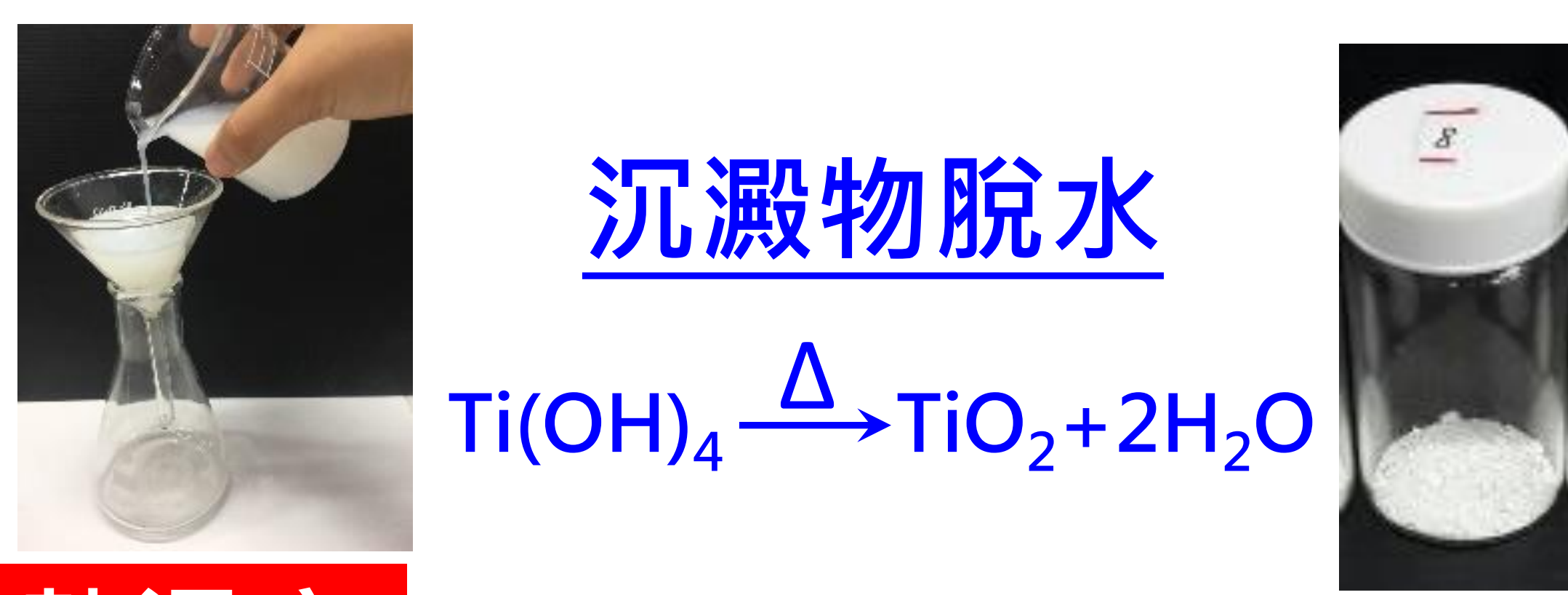


# 伍、實驗結果與討論

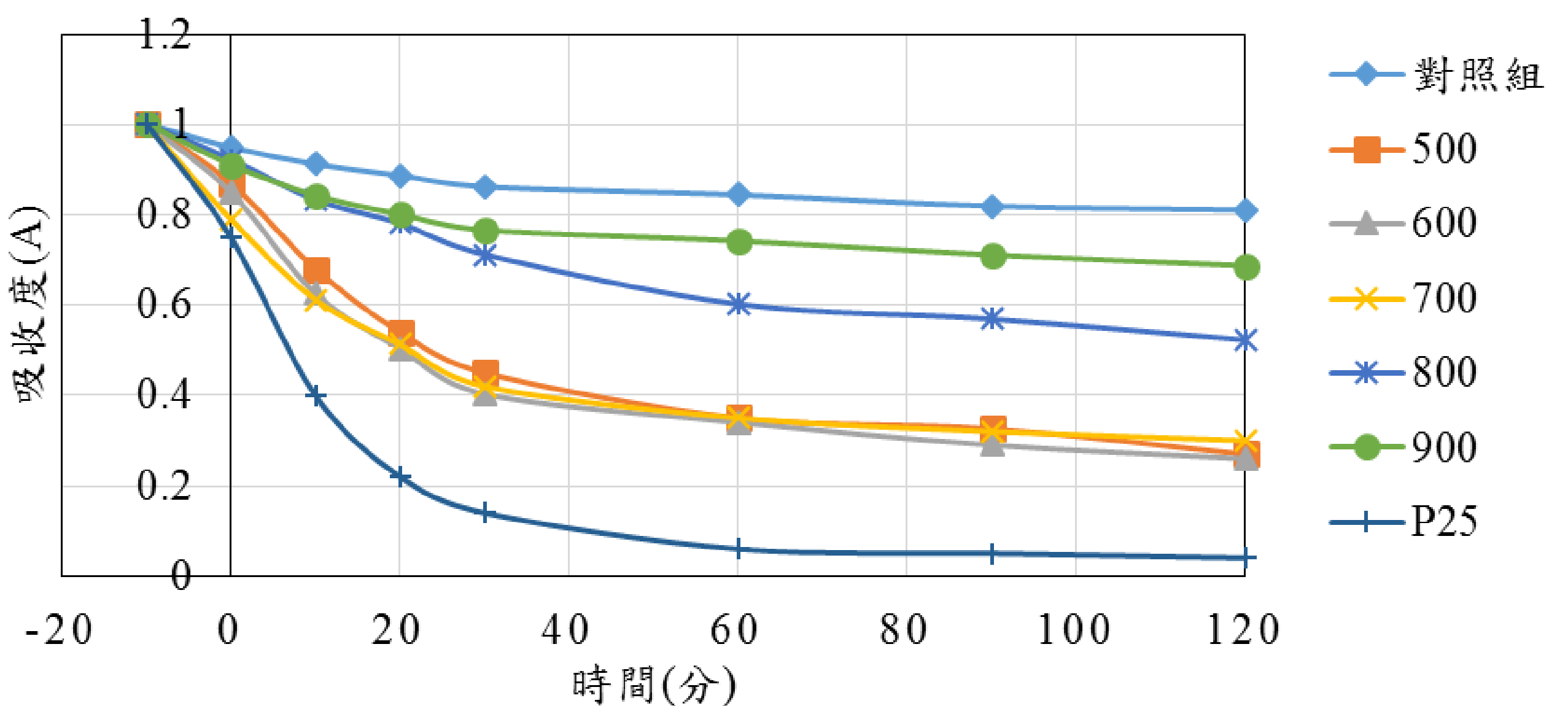
## 檸檬酸鈦的性質



## 合成機制



## 探討加熱溫度

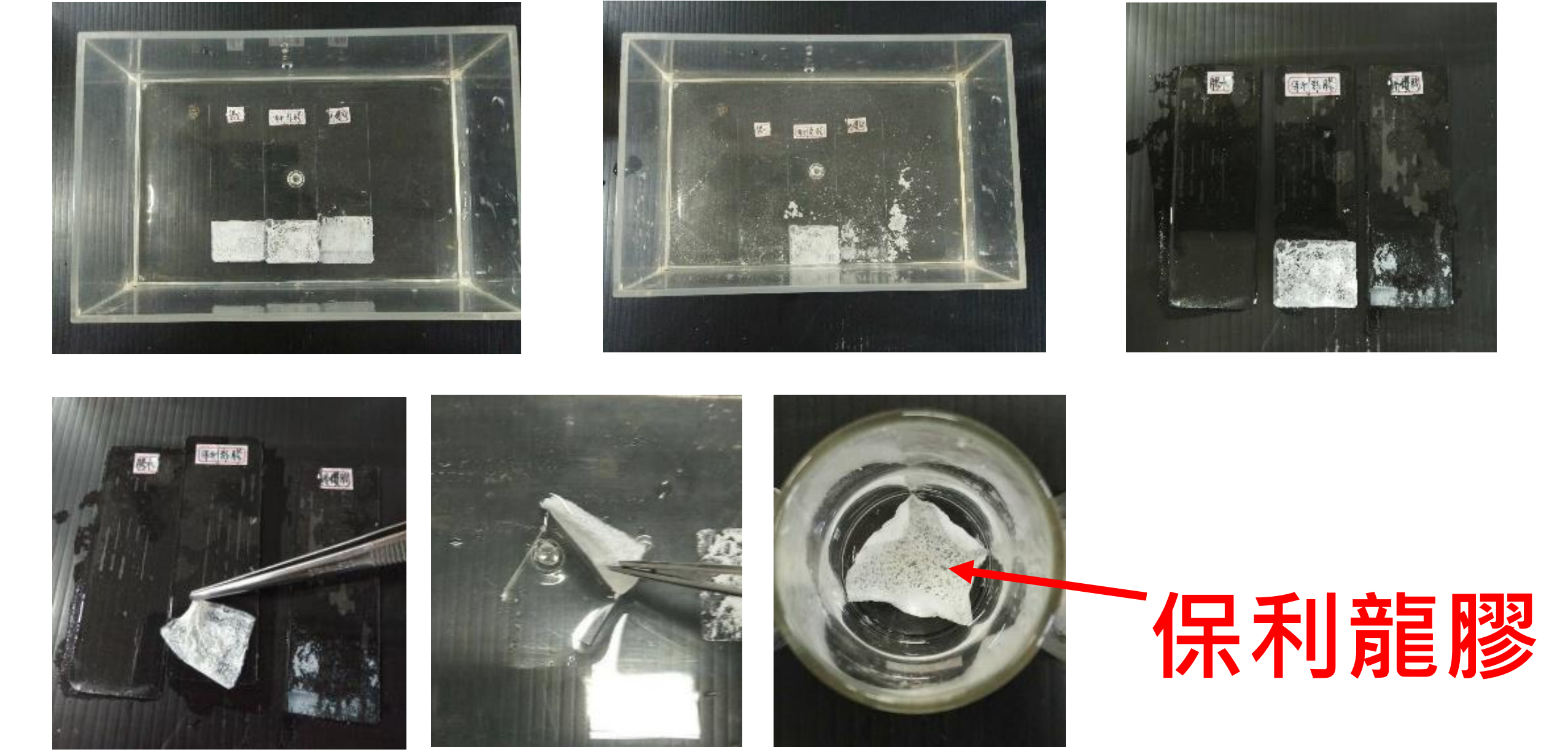


【圖】不同加熱溫度處理的TiO<sub>2</sub>催化亞甲藍液褪色  
2019/4/4 台南 12:00~14:00 紫外線指數UVI=9



【圖】光催化褪色拍照情形。10分鐘後/60分鐘後

## 選擇接著劑



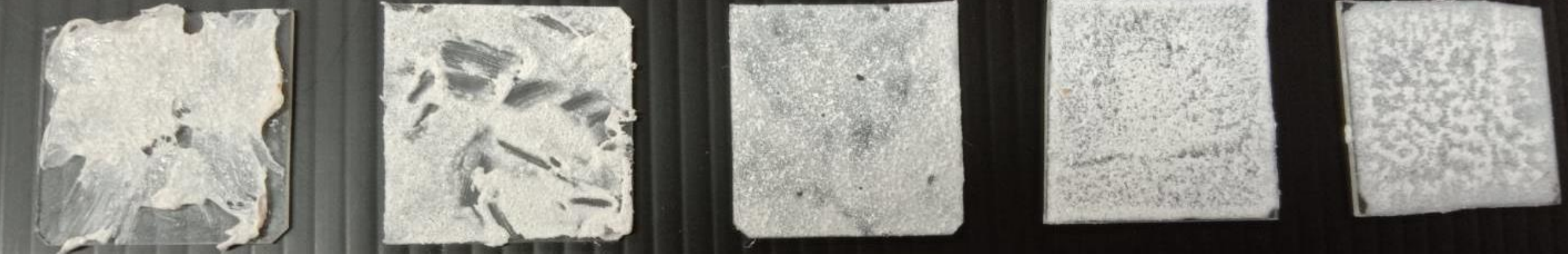
【圖】不同接著劑製成光觸媒薄膜的可行性

## 醇/膠比



0 : 1		0.5 : 1		1 : 1		2 : 1		3 : 1	
照度	σ	照度	σ	照度	σ	照度	σ	照度	σ
012	62.7	053	56.6	084	23.0	062	28.8	080	37.5
020		132		041		072			
172		041		070		100			
013		056		074		090			
017		050		077		080		075	

## 膠/材比

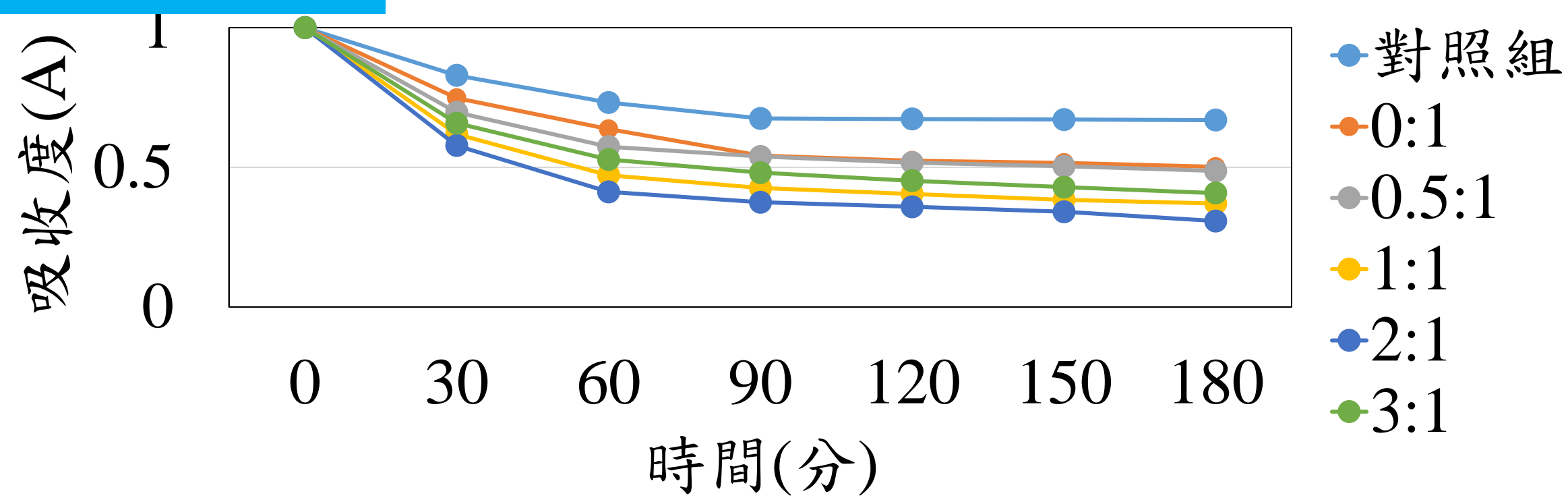


3 : 1		4.5 : 1		6 : 1		9 : 1		12 : 1	
照度	σ	照度	σ	照度	σ	照度	σ	照度	σ
104	40.5	056	46.0	072	14.8	057	20.3	017	31.5
025		043		062		045			
128		167		096		098			
049		125		090		048			
035		078		080		080		023	

調整乙醇、膠量、粉體比例，能夠塗佈出較均勻的TiO<sub>2</sub>薄膜



# 光催效能



【圖】0.3 g不同調和膠(醇/膠比)之薄膜分解亞甲藍曲線(含0.05 g TiO<sub>2</sub>)

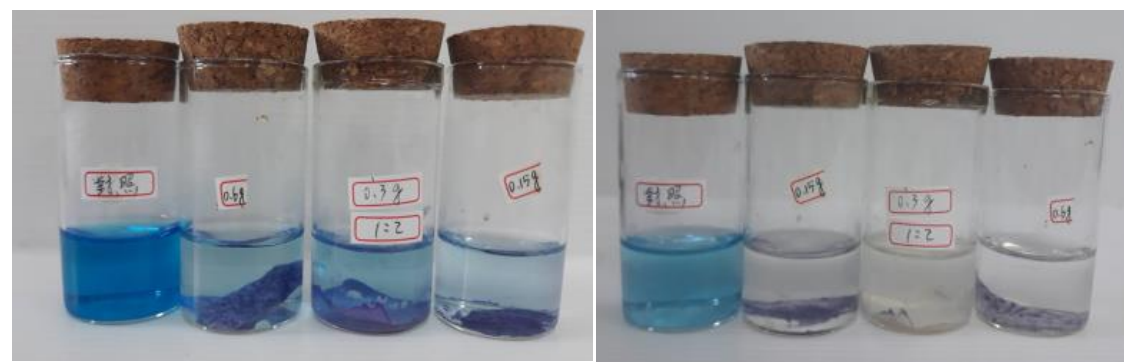
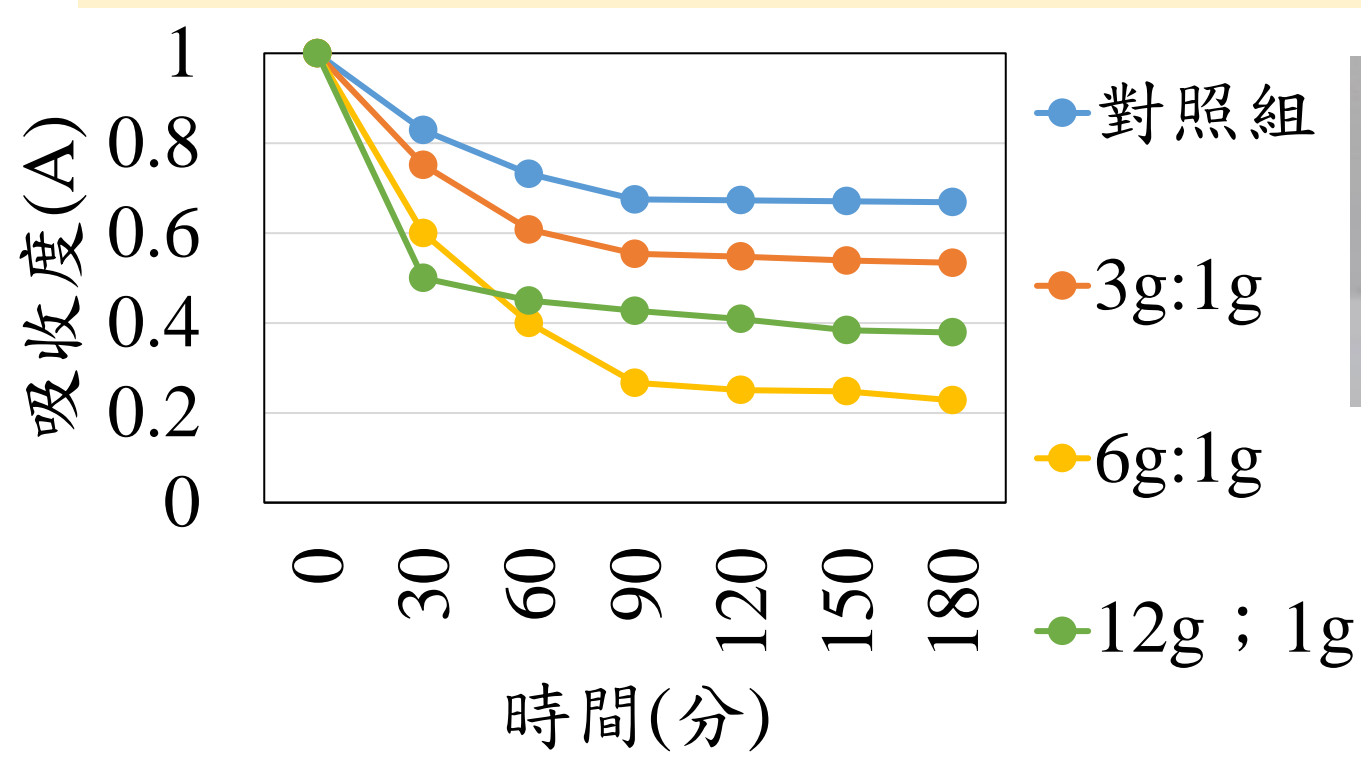
褪色=溶液透明 復原=粉末變白



【表】光觸媒薄膜浸泡於亞甲藍照光

醇/膠比	0 : 1	0.5 : 1	1 : 1	2 : 1	3 : 1
均勻度(1/σ)	0.016	0.018	0.043	0.035	0.027
褪色時間	4~5 hr	3~4 hr	2~3 hr	2~3 hr	3~4 hr
復原時間	>8 hr	6~7 hr	4~5 hr	4~5 hr	>8 hr

實驗發現，塗佈的**均勻程度**會影響光觸媒的效果！  
醇與膠的比例要控制在1 : 1~2 : 1間保持流動性



膠/材比	3 : 1	6 : 1g	12 : 1
褪色時間	>4 hr	2~3 hr	>3hr
復原時間	>8 hr	<5 hr	>8 hr

【圖】不同膠材比(調和膠/0.05 g TiO<sub>2</sub>)之薄膜分解亞甲藍曲線

實驗發現，膠的**通透性程度**會影響光觸媒的效果！  
膠與粉體的比例要控制在6 : 1附近

# 堅固程度



膠材比	3 : 1		4.5 : 1		6 : 1		9 : 1		12 : 1	
	乾燥	沾濕	乾燥	沾濕	乾燥	沾濕	乾燥	沾濕	乾燥	沾濕
受gw	80	10	300	200	500	300	750	520	1000	560
後碎裂	gw	gw	gw	gw	gw	gw	gw	gw	gw	gw

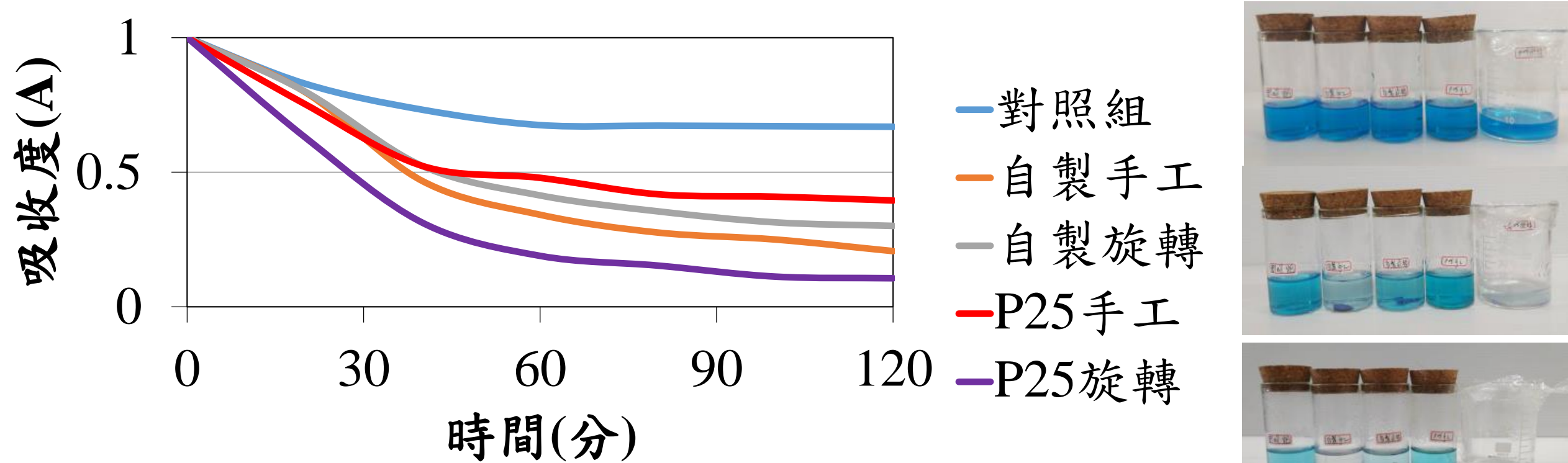
實驗發現，薄膜在水中堅固程度較差，且膠越多，薄膜越堅固

# 旋轉塗佈



噴出去~

留下來的~薄膜



【圖】不同塗佈方式光觸媒薄膜分解亞甲藍曲線

實驗發現：旋轉塗佈的**均勻度**較好(透光程度標準差小)，  
但是也較薄(由虎克數據得知易碎裂)。

# 進階改良

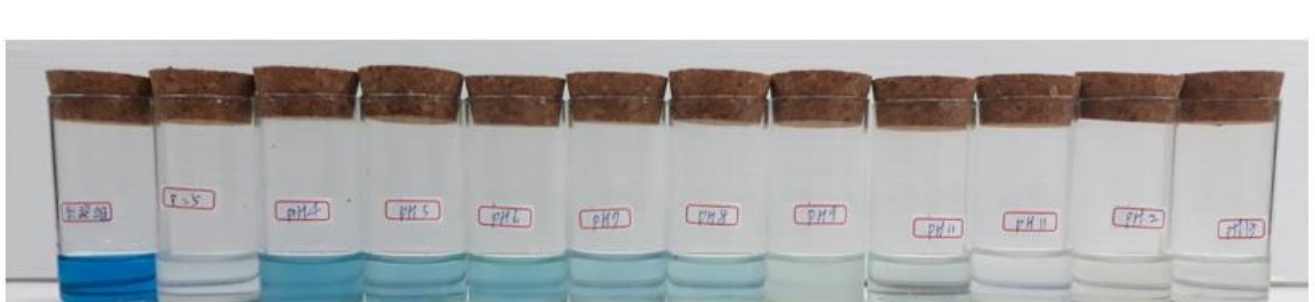
擴充沉澱區間  
使其可在中性下合成



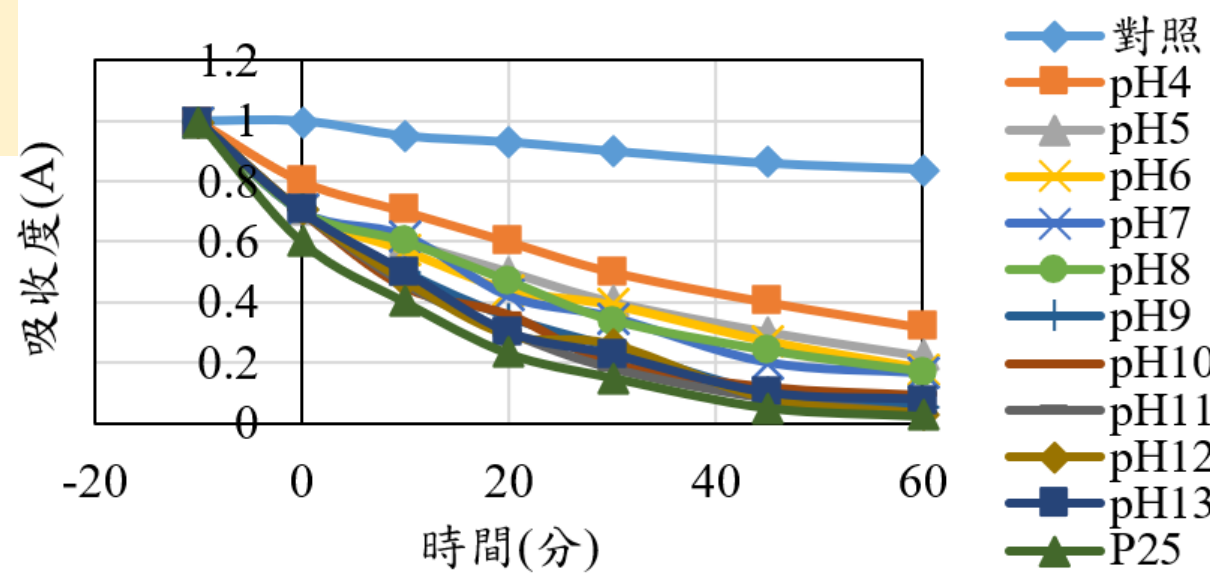
【圖】樹脂/檸檬酸鈦=1/1在不同pH的樹脂鈦沉澱物



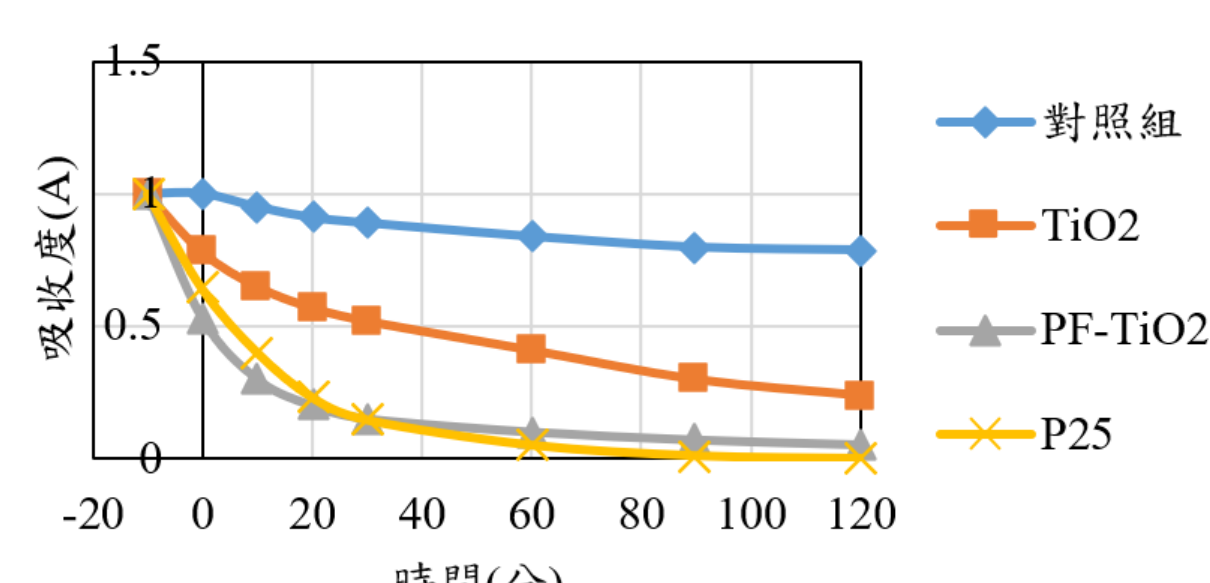
【圖】在不同pH合成的樹脂鈦沉澱物經燃燒後都可得到TiO<sub>2</sub>粉末



【圖】日曬60分鐘後，以不同pH合成的TiO<sub>2</sub>降解亞甲藍之結果

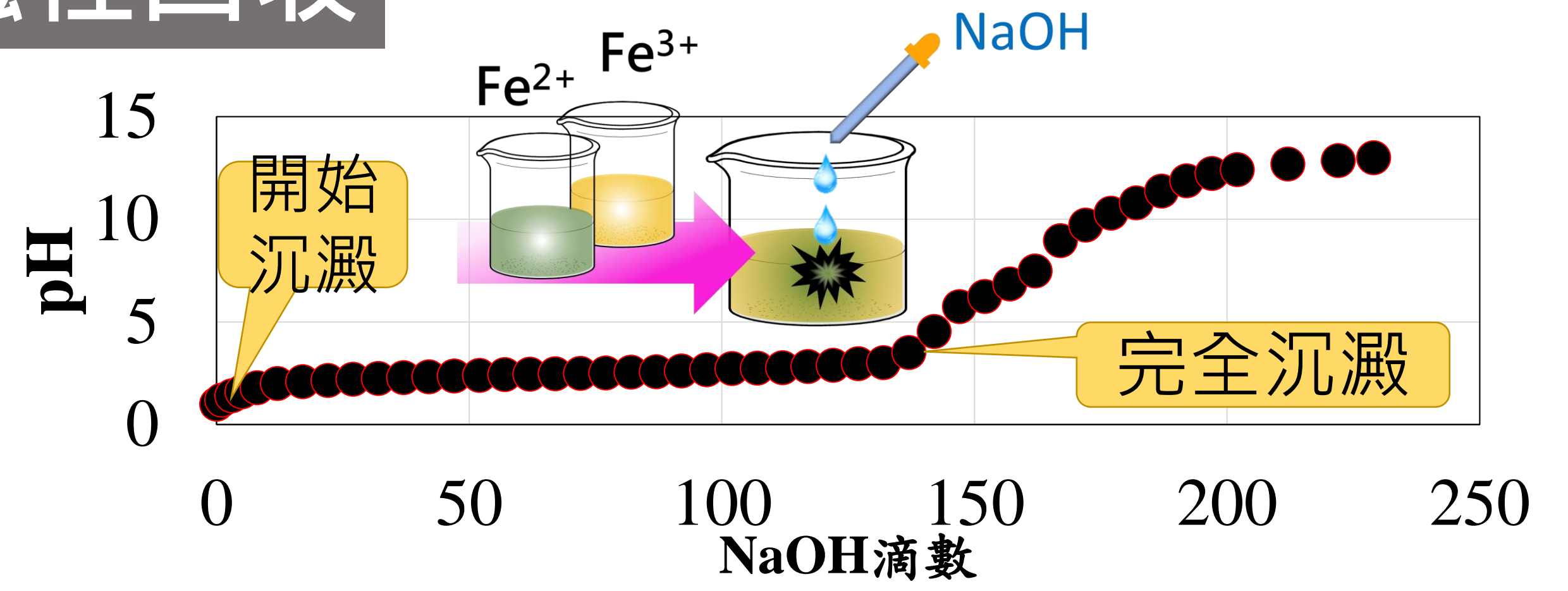


【圖】添加樹脂在不同pH合成的TiO<sub>2</sub>催化亞甲藍液褪色的降解曲線

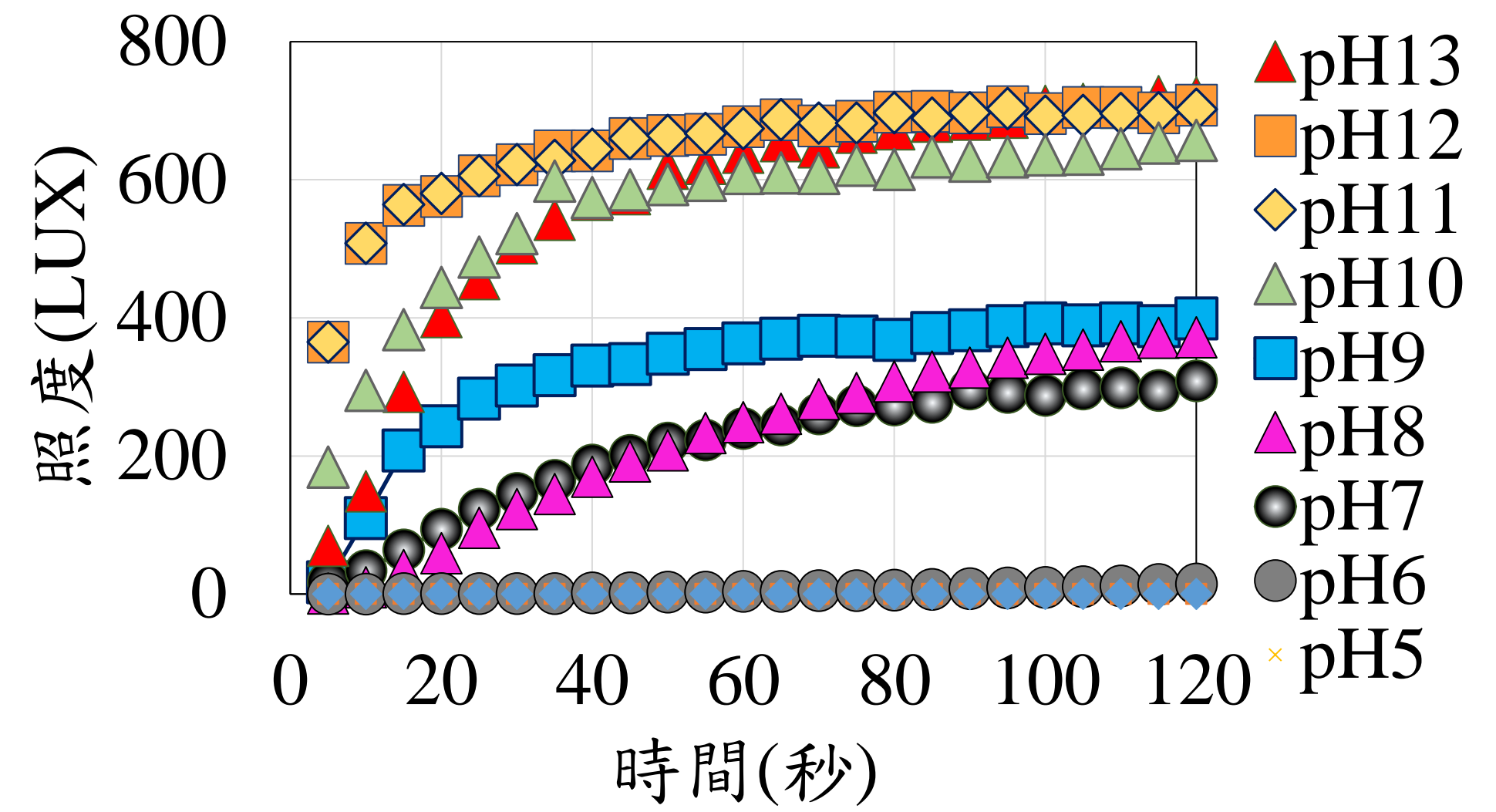


【圖】以光催降解亞甲藍結果比較本研究方法合成之TiO<sub>2</sub>與商用光觸媒P25比較以證明添加樹脂合成的優勢

# 磁性回收

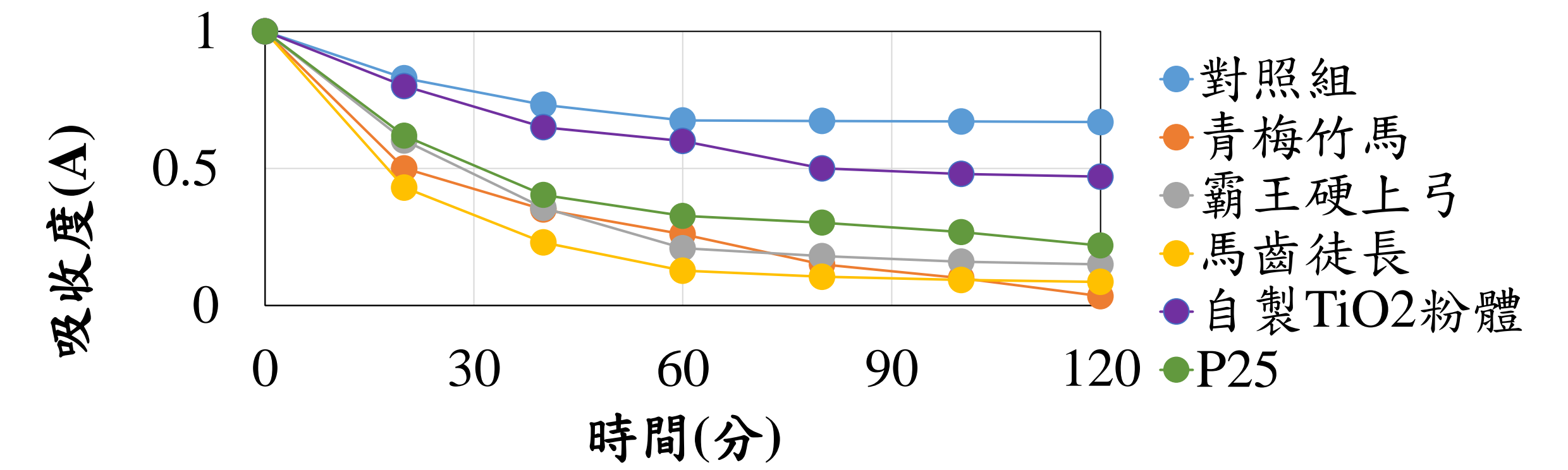


【圖】雙鐵源的沉澱曲線(在Fe<sup>2+</sup>:Fe<sup>3+</sup>=1:2條件下)

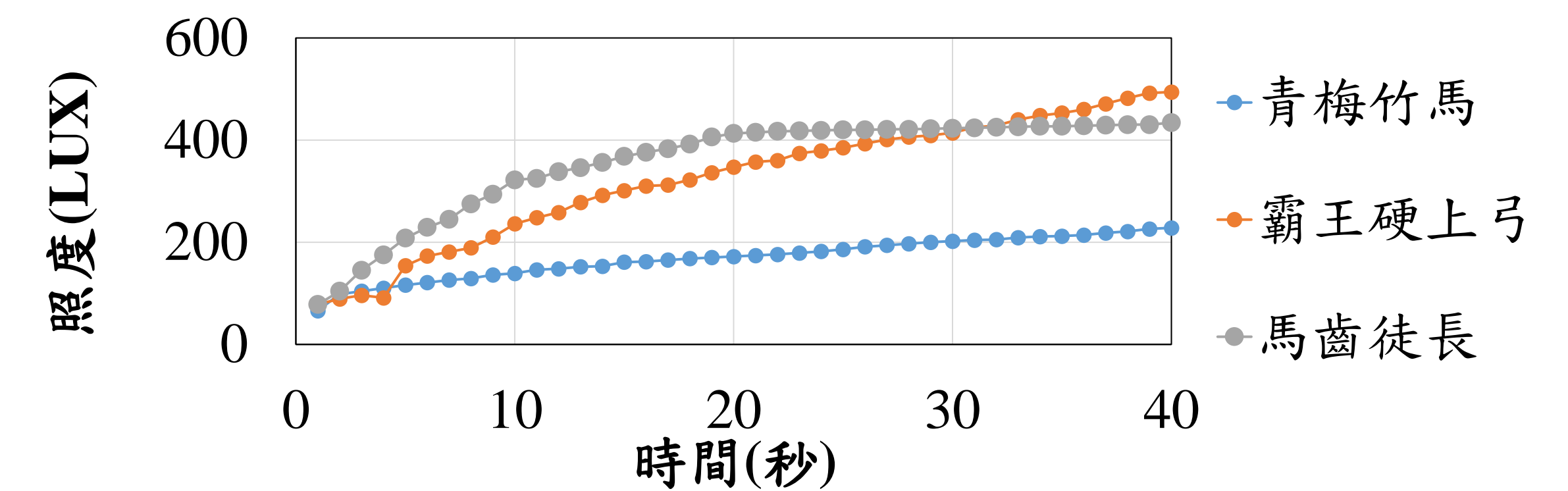


【圖】在不同pH下雙鐵源沉澱物的磁吸曲線

青梅竹馬法	霸王硬上弓	馬齒徒長法
1. 檸檬酸鈦與雙鐵源 Fe <sup>2+</sup> /Fe <sup>3+</sup> 事先在水中混合	1. 雙鐵源Fe <sup>2+</sup> /Fe <sup>3+</sup> 調整到pH11以上 2. 將檸檬酸鈦瞬間倒入後維持pH=11	1. 雙鐵源Fe <sup>2+</sup> /Fe <sup>3+</sup> 與檸檬酸鈦各自調整到pH7 2. 兩杯混合後再慢慢調整到pH11
2. 慢慢調整pH=11		



【圖】0.2 g自製磁性光觸媒的光觸媒曲線

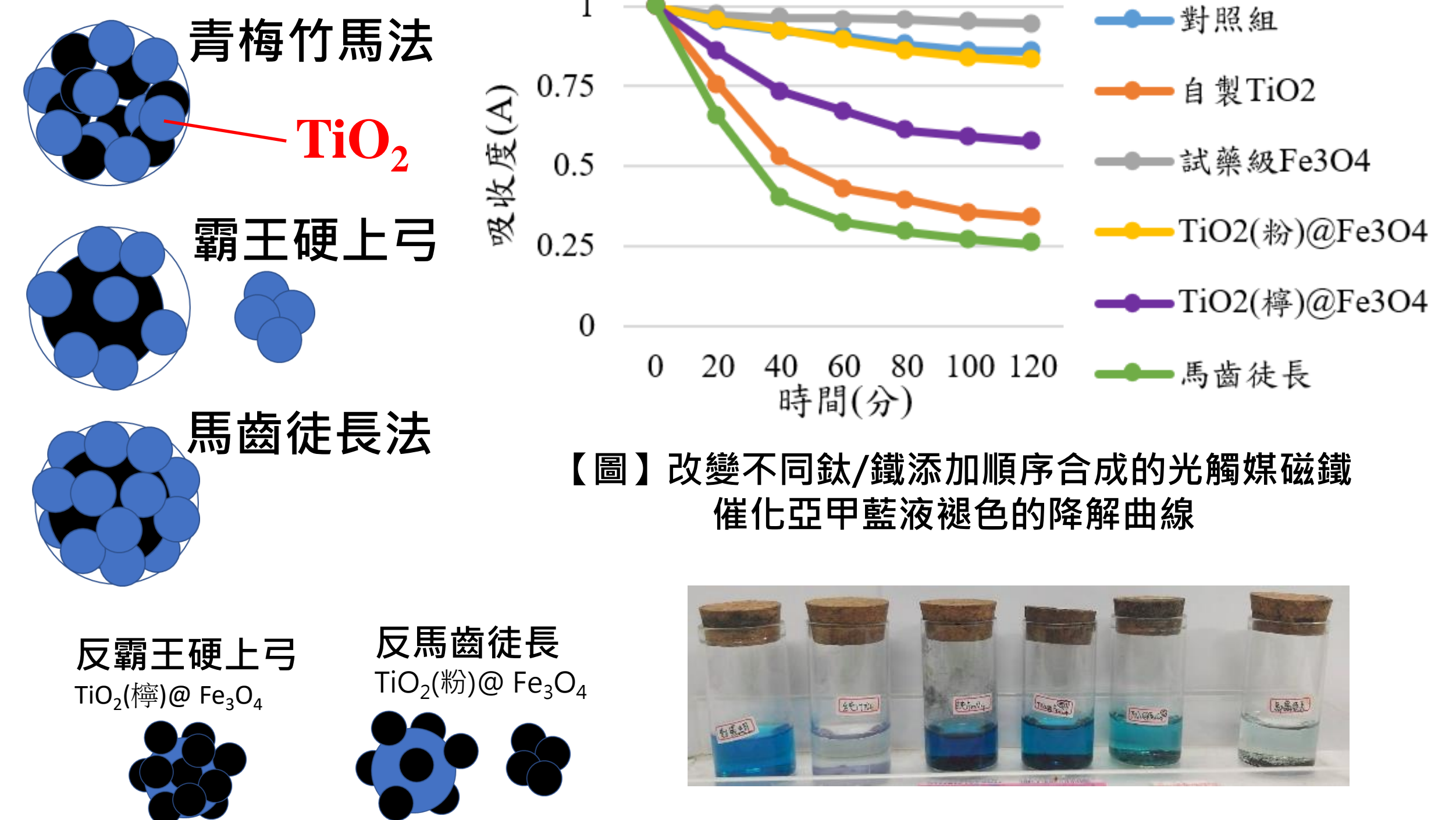


【圖】0.2 g自製磁性光觸媒的磁吸曲線

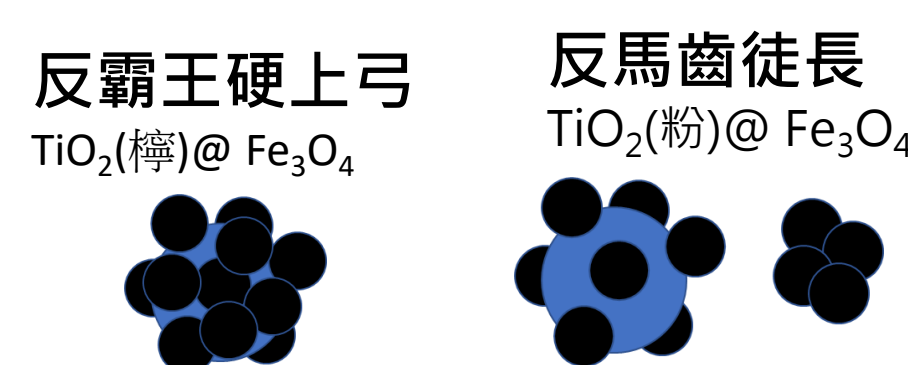


磁性回收

## 機制推導：



【圖】改變不同鈦/鐵添加順序合成的光觸媒磁鐵催化亞甲藍液褪色的降解曲線



# 陸、結論

1. 檸檬酸鈦水溶液的沉澱條件為pH11，在中性時不沉澱。
2. 以「保利龍膠」自製TiO<sub>2</sub>薄膜在水中不容易崩解，可達到方便回收的效果。
3. 調和膠(乙醇/保利龍膠)最佳比例為2 : 1附近，而膠材比(調和膠/TiO<sub>2</sub>粉體)在6 : 1附近，光催效果最佳。
4. 當膠/材比越大時，薄膜耐力程度越好，但膠亦會影響光催效果。
5. “馬齒徒長法”是兼具磁性及光觸媒效果良好的製作磁性光觸媒方法。
6. 光催效能(TiO<sub>2</sub>等重):磁性光觸媒>粉體>薄膜
7. 實驗利用樹脂與檸檬酸鈦在pH7水相中成功合成TiO<sub>2</sub>
8. 利用磁吸曲線與光催結果推測出可能的核殼結構

