

# 奈米金紅石二氧化鈦光觸媒研製

黃家齊、邱智謀、王偉洪\*

中山科學研究院, 化學研究所

\*Email: cubic.wang@msa.hinet.net

## 摘要

本研究以鈦醇鹽及四氯化鈦為前驅物，研製奈米金紅石結晶 $\text{TiO}_2$  rutile溶膠，奈米金紅石 $\text{TiO}_2$  rutile為半導體，其中電子躍遷能量為3.0 eV，較奈米銳鈦礦 $\text{TiO}_2$  Anatase結晶之半導體電子躍遷能量為3.2 eV低，是可見光光觸媒最早被重視之材料，為開發可見光光觸媒進行奈米rutile  $\text{TiO}_2$ 溶膠研製，從各式奈米 $\text{TiO}_2$  rutile溶膠製備方法分析，可分為為酸性法及中性法。

酸性法分為硝酸法及鹽酸法，硝酸法以鈦醇鹽當前驅物，添加IPA、AcAc及水，以45 °C-150 °C製備而成，樣品拉曼 FT-Raman光譜圖顯示為Anatase+Rutile結晶混合物；鹽酸法以四氯化鈦為前驅物，添加鹽酸以100 °C製備而成，樣品為淡黃色溶膠，其拉曼光譜圖顯示為Rutile  $\text{TiO}_2$ 。

中性雙氧水法以鈦醇鹽為前驅物，水解後加入雙氧水氧化，或添加AcAc、alanine、Itaconic acid改質，以常壓反應及高壓熱浴製得，將成品中加入有機胺分散製得二氧化鈦光觸媒溶膠，其拉曼光譜圖顯示有Anatase、Anatase + Rutile或Rutile奈米 $\text{TiO}_2$ ；於常壓下製得之樣品趨向為Anatase + Rutile混合，於高壓反應器內製得之樣品趨向為Rutile。因雙氧水反應釋放氧氣，因此先於常壓及常溫下攪拌，使反應完全後，再置入高壓反應器內升溫，所製得之樣品為Rutile。

將該溶膠進行玻璃纖維套管鍍膜，套於DEX 20 W日光燈測試，利用FTIR測試其光觸媒分解乙酸丁酯之分解效率，結果顯示利用雙氧水法製備之金紅石二氧化鈦溶膠有較佳之光觸媒分解效率，其分解速率常數為 $0.004919 (\text{min} \cdot \text{W}_L \cdot \text{g}_{\text{cat}})^{-1}$ ，而銳鈦礦二氧化鈦溶膠TC17其分解速率常數為 $0.002476 (\text{min} \cdot \text{W}_L \cdot \text{g}_{\text{cat}})^{-1}$ ，顯示金紅石於可見光下比銳鈦礦有較佳之分解效率，證明金紅石奈米 $\text{TiO}_2$ 具有較佳可見光光觸媒效果。

關鍵字: 奈米、金紅石二氧化鈦、光觸媒、製備

## 1 前言

二氧化鈦具有耐酸、耐鹼及耐有機溶劑的高化學穩定性、高耐熱性，以觸媒參與光化學反應，自身不參與反應、無毒、蘊藏豐富、價格低廉、催化性高、傳導帶

電位高於氫的還原電位，為最被廣泛運用之光觸媒。

光觸媒的處理效果受其本身材料的能隙、氧化還原電位、對氧氣或水氣之吸附能力、電子與電洞的生成、再結合速率及表面的自由基濃度影響。電子與電洞的生成與再結合速率取決於晶體粒徑，氧氣或水氣之吸附能力、維持表面的自由基濃度，取決於比表面積與表面可供吸附之活性位置數量，但不會改變其對光吸收之波長範圍。

一般二氧化鈦光觸媒吸收之波長為380 nm以下之紫外光，侷限了光觸媒使用範圍。現今能在室內使用的光觸媒產品均需外加紫外燈管，增加能源消耗，故提升光觸媒吸收可見光的能力是當前最需克服的難題。

### 1.1 光催化原理

光觸媒經光照射後，使電子由價電子帶躍遷到傳導帶，在價電子帶形成電洞。電洞與躍遷的電子即稱為電子洞對；當電子與電洞各自游離到表面與氧和水氣產生氧離子( $\cdot\text{O}_2^-$ )與氫氧自由基( $\cdot\text{OH}$ )，與有害物質進行氧化還原反應，達到光催化效果，如圖1所示。

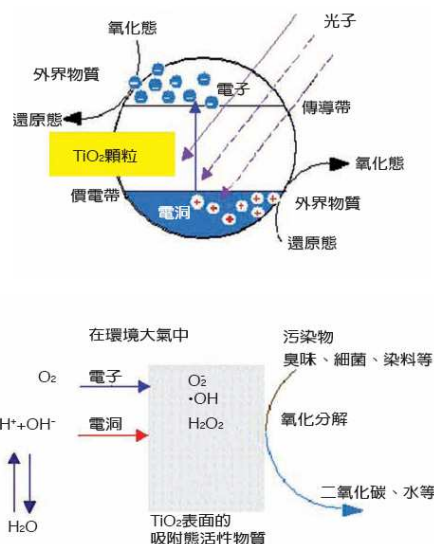


圖 1: 光觸媒作用示意圖

### 1.2 二氧化鈦晶體結構

自然環境中二氧化鈦晶體結構存在有銳鈦礦相(anatase)、金紅石相(rutile)及板鈦礦相(brookite)三種，以銳鈦礦及金紅石兩種最常見，其基本物性如表1所示。

表 1: 二氧化鈦物性比較

	金紅石	銳鈦礦
分子量 (g/mol)	79.866	79.866
密度 (g/cm <sup>3</sup> )	4.25	3.89
比重 (g/cm <sup>3</sup> )	4.2	3.9
晶格常數a (Å)	4.594	3.785
晶格常數c (Å)	2.962	9.514
結晶結構	正方晶系	正方晶系
能隙 (eV)	3.0	3.2
硬度	6-7	5.5-6
折射率	2.7	2.5
介電常數 (F/m)	114	31
比熱 (kJ/°C kg)	0.7	0.7
表面OH濃度	9-11 nm <sup>-2</sup>	12-14 nm <sup>-2</sup>

銳鈦礦 Anatase 及金紅石 Rutile 結晶結構上具有相同特性，兩者皆為四方晶系的結晶結構，每一個四面體內皆有一個TiO<sub>6</sub>，TiO<sub>6</sub>的八面體結構是以四面體內中心為Ti<sup>4+</sup>離子，四面體中心有6個O<sup>2-</sup>離子，如圖2所示。

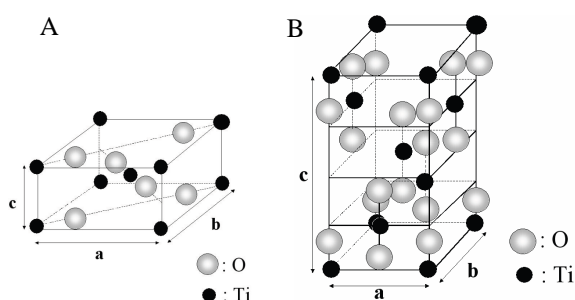


圖 2: TiO<sub>2</sub>結晶構造示意圖：A.金紅石B.銳鈦礦

銳鈦礦及金紅石結晶結構之差異為在八面體結構配位數不同，銳鈦礦中每個八面體與周圍8個八面體相連，金紅石中每個八面體與周圍10個八面體相連，結構上的差異導致兩種晶相有不同的質量密度與電子能帶結構。

銳鈦礦的傳導電位比金紅石低，有更強的還原能力，且其表面對氧的吸附能力較強，故有較高光催化活性，但銳鈦礦可吸收的光波長範圍較窄。

## 2 實驗

本研究以鈦醇鹽及四氯化鈦為前驅物，研製奈米TiO<sub>2</sub>結晶溶膠，製備方法分為酸性法及中性雙氧水法。製備完成之溶膠以150 °C烘乾後，測拉曼光譜圖判斷是否為金紅石礦二氧化鈦；沉澱之樣品加入有機胺分散後測其粒徑大小；再將溶膠以玻纖套管鍍膜後，以150 °C烘乾，利用FTIR量測其光觸媒分解乙酸丁酯之分解效率，採用三元色20 W DEX之高效率日光燈管。

### 2.1 製備

奈米TiO<sub>2</sub>溶膠製備方法分為酸性法及中性雙氧水

法。酸性法又分為硝酸法及鹽酸法，硝酸法以不同莫耳數之鈦醇鹽當前驅物，添加不同比例之IPA及水以45 °C製備而成，樣品為白色沉澱，編號為RTC02，加熱至130 °C反應之樣品，編號為RTC01；添加不同比例之IPA、AcAc及水以45 °C製備之樣品為黃色溶膠，編號為RTC03；將鈦醇鹽滴入硝酸水溶液內反應，以45 °C製備，樣品為白色沉澱，編號為RTC30；將鈦醇鹽加入IPA、AcAc後，加水水解過濾後，加入濃硝酸，以150 °C反應，樣品為土黃色溶膠，編號為RTC32；鹽酸法以四氯化鈦為前驅物，添加鹽酸以100 °C製備而成，樣品為淡黃色溶膠，編號為RTC31。

雙氧水法採用鈦醇鹽為原料，經水解與過濾得TiO<sub>2</sub>膠體，使用雙氧水於冰浴下過氧化反應解膠，得透明深黃色或紅棕色解膠之過氧鈦酸溶液，再經高壓高溫水浴得奈米TiO<sub>2</sub>凝集物。此處解膠法所得過氧鈦酸溶液，可以不同莫耳數之鈦醇鹽當前驅物，水解後，於冰浴內加入不同比例之雙氧水氧化製得。再將此過氧鈦酸溶液置入高壓反應器內升溫去氧結晶，試製條件如表2所示。

於反應器內升溫至100 °C-130 °C反應所得之樣品，編號為RTC06、07、23。於常壓下100 °C油浴反應之樣品，編號為RTC26。於常壓及常溫下攪拌，使反應停止升溫後，再置入高壓反應器內升溫至100 °C-130 °C之樣品，編號為RTC05、27、28、29。雙氧水氧化後，加水調整濃度，再置入高壓反應器內升溫至100 °C-130 °C之樣品，編號為RTC12、14、17、18、21、22。於常壓下100 °C油浴反應之樣品，編號為RTC04、24。於常壓及常溫下攪拌，使反應完全後，再置入高壓反應器內升溫至110 °C之樣品，編號為RTC25。

奈米微粒分散技術，上述奈米TiO<sub>2</sub>製備技術中，奈米微粒分散亦為關鍵技術。在鈦醇鹽水解、過濾與解膠技術中，添加各式化學成份，提高奈米TiO<sub>2</sub>微粒分散性，是為奈米TiO<sub>2</sub>微粒分散技術。如在過氧鈦酸溶液中加水調整濃度，添加氨水調整pH8.5，再置入高壓反應器內升溫至130 °C之樣品，編號為RTC11、13。水解後添加不同比例之alanine、雙氧水及水後，置入高壓反應器內升溫至130 °C之樣品，編號為RTC19、20。水解後添加氯化錫及雙氧水後，置入高壓反應器內升溫至100 °C之樣品，編號為RTC33。將Inaconnic acid 或AcAc加入IPA、鈦醇鹽後水解，以雙氧水氧化，加水調整濃度，置入高壓反應器內升溫至110 °C之樣品，編號為RTC15、16。將鈦醇鹽加入IPA、雙氧水，置入高壓反應器內升溫至100 °C之樣品，編號為RTC08。加水調整濃度，反應至110 °C之樣品，編號為RTC10。添加AcAc之樣品，編號為RTC09。因過氧鈦酸攪拌會釋放氧氣，因此實驗加入雙氧水，進行TiO<sub>2</sub>膠體解膠，會放出大量氧氣，解膠反應初期需在冰浴攪拌反應進行，待反應停止後，置於水浴攪拌反應完全，待反應停止不升溫後，再置入高壓反應器升溫。製備完成之奈米TiO<sub>2</sub>樣品，有些樣品會沉澱，若無法分散達奈米等級，可添加有機胺分散。有機胺和鈦醇鹽之莫爾比為1：10，固含量可達20 wt%，為便於光觸媒功效定量量測，使奈米級金紅石二氧化鈦溶膠製備，濃度固定為5 wt%。

表 2: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 法製備奈米 TiO<sub>2</sub> rutile

編號	TTIP (mole)	添加劑 (mole)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mole)	H <sub>2</sub> O (g)	反應條件
RTC04	0.176		3	100	2→3/ 100°C
RTC05	0.176		4		1→3→4/ 100°C, 2kg
RTC06	0.176		3		1→2→4/ 110°C, 7kg
RTC07	0.176		3		1→4/ 100°C, 7kg
RTC08	0.08		3		1→4/ 110°C, 8kg
RTC09	0.068	0.019 <sup>A</sup>	2.5		1→4/ 100°C, 14kg
RTC10	0.027		1	200	1→4/ 110°C, 10kg
RTC11	0.094		3.46	346	1→4/ 130°C, 13kg
RTC12	0.1		2	300	1→4/ 100°C, 8kg
RTC13	0.1		3	300	1→4/ 110°C, 10kg
RTC14	0.1		1.5	200	1→4/ 105°C, 11kg
RTC15	0.1	0.02 <sup>B</sup>	1.5	200	1→2→4/110°C, 4kg
RTC16	0.1	0.02 <sup>A</sup>	1.5	200	1→4/ 110°C, 4kg
RTC17	0.1		1	300	1→4/ 110°C, 11kg
RTC18	0.1		1.5	300	1→4/ 130°C, 2kg
RTC19	0.1	0.02 <sup>C</sup>	1.5	300	1→4/ 130°C, 4kg
RTC20	0.1	0.01 <sup>C</sup>	1.5	300	1→4/ 130°C, 4kg
RTC21	0.2		4	200	1→4/ 130°C, 6kg
RTC22	0.2		3	300	1→4/ 100°C, 4kg
RTC23	0.3		6		1→4/ 130°C, 7kg
RTC24	0.2		4	200	1→2→3/100°C
RTC25	0.2		4	200	1→2→4/110°C, 4kg
RTC26	0.2		4		1→2→3/100°C
RTC27	0.2		4		1→2→4/130°C, 7kg
RTC28	0.2		3		1→2→4/130°C, 6kg
RTC29	0.2		2		1→2→4/130°C, 4kg
RTC33	0.3	0.03 <sup>D</sup>	3		1→2→4/100°C, 4kg

反應條件：1.冰浴常壓；2.常溫常壓；3.油浴常壓；4.密閉反應器

添加劑：A.AcAc；B.Itaconic acid；C.alanine；D.SnCl<sub>2</sub>

## 2.2 分析及測試方法

製備完成之溶膠以150 °C烘乾，測拉曼光譜圖，判斷是否為金紅石二氧化鈦；分散後之樣品利用DLS測其粒徑大小，判斷是否為奈米級；將溶膠以玻纖套管鍍膜後，以150 °C烘乾，套於DEX 20 W日光燈測試，利用FTIR測試其光觸媒分解2 μL乙酸丁酯之分解效率，並和先前製備之銳鈦礦結晶樣品STC11、TC17及日本ISK STS21、STS01比較。所製備之樣品均測拉曼光譜圖，若含有金紅石結晶或為奈米級溶膠，則測其粒徑及2 μL乙酸丁酯之分解效率。

## 3 結果與討論

### 3.1 奈米TiO<sub>2</sub> Anatase

以奈米 TiO<sub>2</sub> Anatase 銳鈦礦結晶之標準品測拉曼光譜圖，如圖 3(b)所示，其 peak 位置為 368、515、396、199cm<sup>-1</sup>，和 RTC 系列樣品對照，結果顯示酸性法製備之樣品 RTC01、02、30，中性雙氧水法製備之樣品 RTC05、15、19、20 為銳鈦礦結晶，如圖 4(a)所示。

因樣品不是金紅石結晶，且會沉澱，故不測其粒徑及分解速率。唯 RTC03 雖是銳鈦礦結晶，但無沉澱，是黃色溶膠，故測其粒徑為 22.7 nm，分解速率常數為 0.001387 (min·W<sub>L</sub>·g<sub>cat</sub>)<sup>-1</sup>，和先前開發之奈米 TiO<sub>2</sub> Anatase 溶膠 STC11 與 TC17，及日本 ISK STS21、STS01

做比較，其結果如表 3 所示。

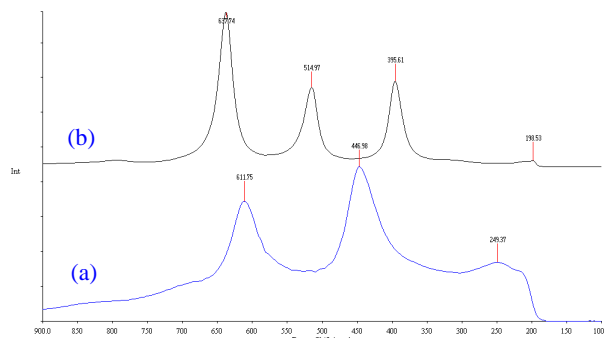


圖 3: 二氧化鈦標準品拉曼光譜圖(a)銳鈦礦(b)金紅石

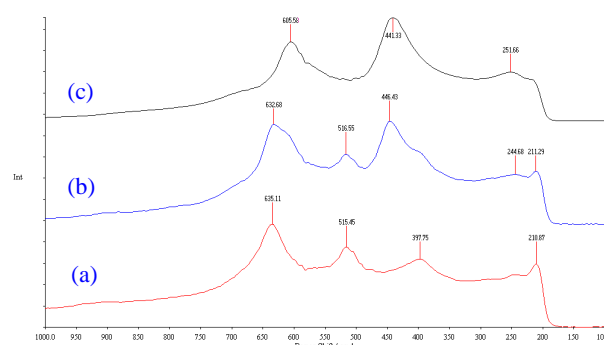


圖 4: 二氧化鈦拉曼光譜圖(a)銳鈦礦(b)銳鈦礦/金紅石混合(c)金紅石

表 3: 奈米 TiO<sub>2</sub> Anatase 光觸媒功效比較

編號	製程	粒徑	乙酸丁酯分解速率常數
單位		nm	(min·W <sub>L</sub> ·g <sub>cat</sub> ) <sup>-1</sup>
TC17	酸製程	17.7	0.0024760
STC11	鹼製程	15.1	0.0015680
STS01	酸製程	59.7	0.0008544
STS21	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 製程	163.0	0.0002467
RTC03	HNO <sub>3</sub> 製程	22.7	0.0013870

STC11 粒徑為 15.1 nm，分解速率常數為 0.001568 (min·W<sub>L</sub>·g<sub>cat</sub>)<sup>-1</sup>；TC17 粒徑為 17.7 nm，分解速率常數為 0.002476 (min·W<sub>L</sub>·g<sub>cat</sub>)<sup>-1</sup>；日本 ISK STS21 粒徑為 163.2 nm，分解速率常數為 0.0002467 (min·W<sub>L</sub>·g<sub>cat</sub>)<sup>-1</sup>；日本 ISK STS01 粒徑為 59.7 nm，分解速率常數為 0.0008544 (min·W<sub>L</sub>·g<sub>cat</sub>)<sup>-1</sup>。結果顯示 RTC03 為奈米銳鈦礦二氧化鈦，其粒徑及分解速率均較日本製之光觸媒好，但無先前本實驗室開發之 STC11 與 TC17 銳鈦礦結晶 TiO<sub>2</sub> 溶膠好。

### 3.2 奈米TiO<sub>2</sub> Rutile

將奈米 TiO<sub>2</sub> Rutile 金紅石結晶之標準品量測拉曼光譜圖，如圖 3(a)所示，其 peak 位置為 612、447、249，和 RTC 系列樣品對照，結果顯示酸性法製備之樣品 RTC31、32，中性雙氧水法製備之樣品 RTC25、27、21、12、16、33 為金紅石結晶，如圖 4(c)所示。將樣

品質測其粒徑及分解速率，其結果如表 4 所示：RTC25 粒徑為 62.6 nm，分解速率常數為  $0.004919 (\text{min} \cdot \text{W}_L \cdot \text{g}_{\text{cat}})^{-1}$ ；RTC27 粒徑為 61.5 nm，分解速率常數為  $0.003221 (\text{min} \cdot \text{W}_L \cdot \text{g}_{\text{cat}})^{-1}$ ；RTC21 粒徑為 60.1 nm，分解速率常數為  $0.002806 (\text{min} \cdot \text{W}_L \cdot \text{g}_{\text{cat}})^{-1}$ ；RTC12 粒徑為 45.9 nm，分解速率常數為  $0.003145 (\text{min} \cdot \text{W}_L \cdot \text{g}_{\text{cat}})^{-1}$ ；RTC16 粒徑為 61.8 nm，分解速率常數為  $0.001236 (\text{min} \cdot \text{W}_L \cdot \text{g}_{\text{cat}})^{-1}$ ；RTC32 粒徑為 146.6 nm，分解效率常數為  $0.0003515 (\text{min} \cdot \text{W}_L \cdot \text{g}_{\text{cat}})^{-1}$ ；RTC31、33 則無效。推測 RTC31 製備過程加入大量鹽酸，氯離子覆蓋住二氧化鈦表面，使光觸媒無法發揮功效；RTC33 製備過程加入氯化錫，氯化錫遮蔽二氧化鈦，使光觸媒無法發揮功效；和銳鈦礦二氧化鈦做比較，顯示 RTC25、27、21、12 金紅石效果較銳鈦礦佳。

表 4: 奈米 TiO<sub>2</sub> Rutile 光觸媒功效比較

編號	製程	粒徑	乙酸丁酯分解速率常數
單位		nm	$(\text{min} \cdot \text{W}_L \cdot \text{g}_{\text{cat}})^{-1}$
RTC12	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 製程	45.9	0.0031450
RTC16	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 製程	61.8	0.0012360
RTC21	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 製程	60.1	0.0028060
RTC25	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 製程	62.6	0.0049190
RTC27	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 製程	61.5	0.0032210
RTC32	HNO <sub>3</sub> 製程	146.6	0.0003515

### 3.3 奈米 TiO<sub>2</sub> Rutile/Anatase

將樣品對照拉曼光譜圖，其 peak 位置為 633、517、447、245、212，顯示樣品 RTC18、10、07、04、06、23、24、26、08、09、14、17、22、28、29 為金紅石及銳鈦礦混合，如圖 4(b)所示。

因 08、09、14、17、22、28、29 之金紅石含量太少且樣品沉澱不為奈米級溶膠，故不測其粒徑及光觸媒分解效率。而 RTC18、10、07、04、06、23、24、26 之金紅石含量較多，故量測其粒徑及光觸媒分解效率，其結果如表 5 所示：RTC18 粒徑為 64 nm，分解速率常數為  $0.002852 (\text{min} \cdot \text{W}_L \cdot \text{g}_{\text{cat}})^{-1}$ ；RTC10 粒徑為 35.7 nm，分解速率常數為  $0.0002224 (\text{min} \cdot \text{W}_L \cdot \text{g}_{\text{cat}})^{-1}$ ；RTC07 粒徑為 80.5 nm，分解速率常數為  $0.002071 (\text{min} \cdot \text{W}_L \cdot \text{g}_{\text{cat}})^{-1}$ ；RTC04 粒徑為 75.4 nm，分解速率常數為  $0.00155 (\text{min} \cdot \text{W}_L \cdot \text{g}_{\text{cat}})^{-1}$ ；RTC06 粒徑為 37.1 nm，分解速率常數為  $0.003067 (\text{min} \cdot \text{W}_L \cdot \text{g}_{\text{cat}})^{-1}$ ；RTC23 粒徑為 122.8 nm，分解速率常數為  $0.004922 (\text{min} \cdot \text{W}_L \cdot \text{g}_{\text{cat}})^{-1}$ ；RTC24 粒徑為 47.9 nm，分解速率常數為  $0.004475 (\text{min} \cdot \text{W}_L \cdot \text{g}_{\text{cat}})^{-1}$ ，RTC26 粒徑為 49.4 nm，分解速率常數為  $0.004475 (\text{min} \cdot \text{W}_L \cdot \text{g}_{\text{cat}})^{-1}$ ；結果顯示 RTC18、06、23、24、26 之光觸媒效果較銳鈦礦結晶之樣品 TC17 佳，RTC04、07 之光觸媒效果稍差一些，推測是因粒徑較大。

表 5: 奈米 TiO<sub>2</sub> Rutile/Anatase 光觸媒功效比較

編號	製程	粒徑	乙酸丁酯分解速率常數
單位		nm	$(\text{min} \cdot \text{W}_L \cdot \text{g}_{\text{cat}})^{-1}$
RTC04	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 製程	75.4	0.0015500
RTC06	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 製程	37.1	0.0030670
RTC07	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 製程	80.5	0.0020710
RTC10	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 製程	35.7	0.0002224
RTC18	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 製程	64.0	0.0028520
RTC23	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 製程	122.8	0.0049220
RTC24	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 製程	47.9	0.0044750
RTC26	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 製程	49.4	0.0044750

## 4 結論

本研究製備之溶膠經分散後，均為奈米級二氧化鈦；酸性法製備之溶膠，可製得金紅石或銳鈦礦二氧化鈦，若為金紅石礦，則光觸媒效果不佳；中性雙氧水法製備之溶膠光觸媒效果較佳，但需調整鈦醇鹽、雙氧水及水之比例，且於高壓反應器內熱浴反應才易生成金紅石結晶。

雙氧水法製備之金紅石二氧化鈦溶膠，將該溶膠進行玻璃纖維套管鍍膜，套於 DEX 20 W 日光燈測試，有較佳之光觸媒分解效率，其中最佳為 RTC25 溶膠奈米粒徑 62.6 nm，分解速率常數為  $0.004919 (\text{min} \cdot \text{W}_L \cdot \text{g}_{\text{cat}})^{-1}$ ，而銳鈦礦二氧化鈦溶膠 TC17 其分解速率常數為  $0.002476 (\text{min} \cdot \text{W}_L \cdot \text{g}_{\text{cat}})^{-1}$ ，顯示金紅石於可見光下比銳鈦礦有較佳之分解效率，證明奈米金紅石 TiO<sub>2</sub> 具有較佳可見光光觸媒效果。RTC23 分解效率常數為  $0.004922 (\text{min} \cdot \text{W}_L \cdot \text{g}_{\text{cat}})^{-1}$ ，顯示若以一定比例的銳鈦礦及金紅石混合結晶相，其兩項共存之特殊奈米能階結構，可增加可見光光觸媒活性。

## 致謝

本技術在 101 年經濟部科技專案計畫 101-EC-17-A-03-03-0808 奈米材料及製程技術發展第二期計劃，奈米環境觸媒開發，感謝經濟部科技專案計畫經費之支持，更感謝中科院參與研發之工作同仁。

## 參考文獻

- [1] B. Qi et al. "Low-temperature and one-step synthesis of rutile TiO<sub>2</sub> aqueous sol by heterogeneous nucleation method", *Journal of Colloid and Interface Science*, **volume** 345, pp. 181-186, 2010.
- [2] A. Zoltan et al. "Low temperature synthesis, characterization and substrate-dependent photocatalytic activity of nanocrystalline TiO<sub>2</sub> with tailor-made rutile to anatase ratio", *Applied Catalysis A: General*, **volume** 340, pp. 153-161, 2008.
- [3] C. Su et al. "Sol-hydrothermal preparation and photocatalysis of titanium dioxide", *Thin Solid Films*,



**volume** 498, pp. 259-265, 2006.

- [4] S. Watson et al. "Preparation of nanosized crystalline TiO<sub>2</sub> particles at low temperature for photocatalysis ", *Journal of Nanoparticle Research*, **volume** 6, pp. 193-207, 2004.
- [5] Z. Tang et al. "Synthesis of nanosized rutile TiO<sub>2</sub> powder at low temperature", *Materials Chemistry and Physics*, **volume** 77, pp. 314-317, 2002.
- [6] Y. Zhang et al. "Synthesis and characterization of rutile TiO<sub>2</sub> nano-ellipsoid by water-soluble peroxotitanium complex precursor", *Materials Chemistry and Physics*, **volume** 121, pp. 235-240, 2010.
- [7] J. A. Chang et al. "Morphological and phase evolution of TiO<sub>2</sub> nanocrystals prepared from peroxotitanate complex aqueous solution : Influence of acetic acid", *Journal of Solid State Chemistry*, **volume** 182, pp. 749-756, 2009.
- [8] K. Prasad et al. "Phase transformation of nanostructured titanium dioxide from anatase-to-rutile via combined ultrasound assisted sol-gel technique", *Ultrasonic Sonochemistry*, **volume** 17, pp. 409-415, 2010.
- [9] 高濂、鄭珊、張青紅 "奈米光觸媒", 五南圖書出版公司, 2004.
- [10] 梁嘉文 "化學氣相沉積氧化鈦奈米晶體及其拉曼光譜分析", 國立台灣科技大學化學工程學系碩士論文, 2008.