

## 煅燒程序對陽極氧化製備多孔性二氧化鈦電極之影響

### Effects of annealing process on the characterization of porous titanium dioxide electrode by a anodic oxidation

郭甦隆<sup>1</sup>、高肇郎<sup>1,\*</sup>、張漢昌<sup>1</sup>、游宛菁<sup>2</sup>、梁詠蓁<sup>2</sup>  
Sheng- Lung Kuo<sup>1,\*</sup>, Chao-lang Kao<sup>1</sup>, Hung-Chen Chang<sup>1</sup>,  
Wan-Ching Yu<sup>2</sup> and Yung-Chen Liang<sup>2</sup>

<sup>1</sup> 國立勤益科技大學化工與材料工程系

<sup>1</sup>Department of Chemical and Materials Engineering,  
National Chin-Yi University of Technology

E-mail : kuosl@ncut.edu.tw

E-mail : kaocl@ncut.edu.tw

E-mail : hcc@ncut.edu.tw

<sup>2</sup> 國立勤益科技大學化工與材料工程系

<sup>2</sup>Department of Chemical and Materials Engineering,  
National Chin-Yi University of Technology

E-mail : nana77017@gmail.com

E-mail : kelly79110@gmail.com

\*Correspondent e-mail:kaocl@ncut.edu.tw

#### 摘要

本研究藉由陽極氧化法及在不同煅燒溫度(300°C、400°C、500°C、600°C)下製備多孔性二氧化鈦電極,探討不同煅燒程序(鈦板經陽極氧化後再進行高溫煅燒及鈦板經高溫煅燒後再進行陽極氧化)對二氧化鈦電極特性之影響。實驗結果顯示,鈦板經陽極氧化後再進行高溫煅燒可得到較佳之電極特性,在500°C煅燒溫度可獲得均勻之管狀二氧化鈦電極和完整的銳鈦礦晶體型態。由光應答特性分析得知其光電流密度較佳,約為5.4μA/cm<sup>2</sup>,其光降解效率則可達79.16%。

**關鍵字詞:** 陽極氧化、二氧化鈦、煅燒

#### Abstract

In this study the structure characteristic of the porous titanium dioxide electrode under various annealing process was investigated. The porous titanium dioxide electrode was prepared by the anodic oxidation method and at various annealing temperatures (300°C、400°C、500°C and 600°C). The results suggested that titanium foil carried out anodic oxidation first and then carries out annealing was obtain better electrode characteristic. Results from surface and crystal structure analysis of the titanium dioxide electrode using FESEM, X-ray diffraction and Raman clearly indicated the TiO<sub>2</sub> electrode by annealing at 500°C could to obtain a uniform tube structure and that the crystal structure of the TiO<sub>2</sub> electrode was anatase. Results of the optical response study show that the TiO<sub>2</sub> electrode has a rapid response time to 365 nm UV light to produce electricity with 4.5μA/cm<sup>2</sup>. The methylene blue decomposition efficiency is as high as 79%.

**Keywords:** anodic oxidation、titanium dioxide、annealing

#### 1. 前言

近年來,光催化技術已被廣泛的應用於各種領域。光催化利用光子能量轉換成化學能去除氣相及水相之污染物,屬於低濃度條件下高效能的

清潔技術,因此備受關注<sup>[1]</sup>。在許多行業裡,如紙張、塑料、食品、化妝品、紡織等,皆會使用染料增加產品的色彩,其存在水中的染料,即使濃度非常低卻還是引人注目<sup>[2]</sup>。亞甲基藍是一種

鹼性有機染料，且大量應用在印染行業，因此染料廢水對環境污染已成了嚴重的問題<sup>[3]</sup>。亞甲基藍應從人文環境裡淘汰，許多科學家已報導如何處理這些有機染料<sup>[5]</sup>，然而，光催化是分解水相有機污染物的最好方法<sup>[6]</sup>。

常見的光觸媒有二氧化鈦、五氧化二鈮、硫化鎘、氧化鋅、三氧化鎢<sup>[7]</sup>，其中二氧化鈦為效能最佳的光觸媒，擁有高光催化活性、高穩定性、無毒及較低的成本<sup>[8]</sup>。常見的二氧化鈦製備方法有溶膠-凝膠法、水熱法、水解透析。這些方法都是製備二氧化鈦粉體，且粉體觸媒在降解溶液中是不易回收的。所以有學者將二氧化鈦藉由真空蒸鍍、濺鍍、化學氣相沉積、溶膠凝膠法、液相沉積法和陽極氧化法製備成薄膜，以方便回收二氧化鈦觸媒。

因此，為降低薄膜二氧化鈦電極製備成本及解決粉體觸媒回收問題，本研究將採用陽極氧化法製備二氧化鈦薄膜電極。

## 2. 實驗藥品、儀器及方法

### 2.1 實驗藥品

本研究將使用到之藥品為：丙酮(Acetone, 95%)與乙醇(Ethyl Alcohol, 95%)作為電極清洗液。氟化銨(Ammonium fluoride, 97%)作為陽極氧化之電解液、亞甲基藍(Methylene Blue, 99%)作為光催化效能測試之目標污染物。

### 2.2 儀器設備

利用紫外光/可見光分光光譜儀(HITACHI U-2900)於波長 664nm 下，分析水溶液中亞甲藍濃度。藉由 X-ray 繞射分析儀銅靶，型號為 A-41L-Cu，來分析二氧化鈦電極表面的晶體結構型態。並搭配拉曼光譜儀(Raman, DONGWOO 500i)進行二氧化鈦電極晶體結構型態之鑑定。

利用場發射電子式顯微鏡 (FESEM, HITACHI S-4700 FESEM 和 JSM-6700F)進行材料表面特性分析。為了瞭解二氧化鈦電極之電化學特性，利用電化學分析儀(CHI405i)，採用 Amperometric I-t curve 三電極系統，陽極為二氧化鈦電極；陰極為石墨；參考電極為 Ag/AgCl。

### 2.3 實驗方法

首先將純鈦板(1 cm×1 cm 和 2.5 cm×5 cm)以砂紙打磨至鈦板表面光滑，分別以丙酮、乙醇和純水在超音波震盪器中清洗 10 分鐘。前處理完後分兩個部分進行二氧化鈦薄膜電極製備。第一部分 (I) 為先將鈦板置於陽極氧化裝置中於

0.1M 氟化銨電解質溶液及電壓為 20 V 下，進行陽極氧化 3 小時後，再移至高溫爐中於不同溫度 (300 °C、400 °C、500 °C、600 °C) 下煅燒五個小時。

第二部分 (II) 是將前處理完的鈦板置於高溫爐中於不同溫度下煅燒五個小時，再移至陽極氧化裝置中於 0.1M 氟化銨電解質溶液及電壓 20V 下進行陽極氧化。陽極氧化裝置如圖 1 所示。為利於後續討論將第一部分樣品標示為 CM-T°C，第二部分樣品標示為 T°C-AO，以便於區隔，其中 C 表示為陽極氧化電解質溶液濃度；T 表示為煅燒溫度。

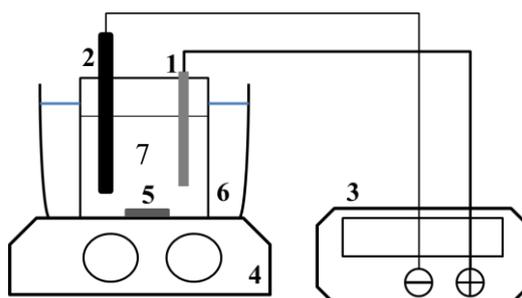


圖 1. 陽極氧化裝置：1. 陽極(鈦板)；2. 陰極(石墨)；3. 電源供應器；4. 磁石攪拌器；5. 磁石攪拌子；6. 恆溫水浴；7. 電解質溶液。

## 3. 結果與討論

### 3.1 SEM 表面特性分析

從圖 2 可看見鈦板用 0.1M 氟化銨進行陽極氧化的表面結構圖。觀察到二氧化鈦以 0.1 M 氟化銨溶液進行陽極氧化後於 500 °C 煅燒之試片呈現均勻的孔洞結構，且孔洞頂部有微小的顆粒，其顆粒正沿著孔洞邊緣堆疊成管狀結構。

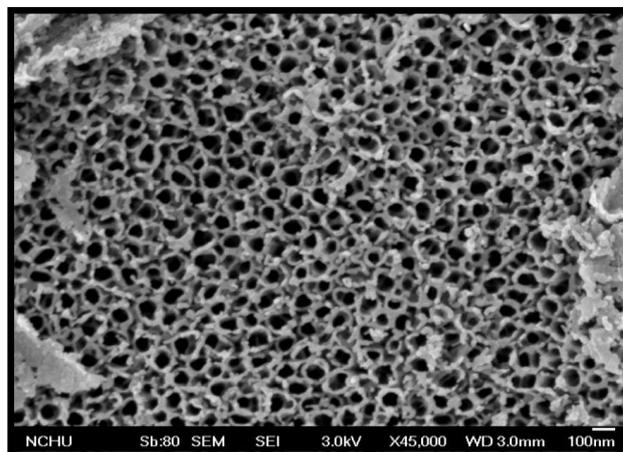


圖 2. 二氧化鈦電極之 SEM 圖以 0.1 M 氟化銨溶液進行陽極氧化後於 500 °C 煅燒

### 3.2 XRD 晶型型態分析

由圖 3 可以明顯觀察到先煅燒之試片在 300 °C 與 400 °C 煅燒，其二氧化鈦之 XRD 圖譜都是以板鈦礦相(對照板鈦礦 JCPDS 之  $2\theta$  為 38.42°、40.17°、53° 與 70.66°)為主，可能是因為先煅燒的試片已經先將試片表面氧化成二氧化鈦，再以氟化銨進行陽極氧化，試片表面無法再形成具電化學蝕刻之氧化層，且以 XRD 測得之圖譜沒有銳鈦礦相(對照銳鈦礦 JCPDS 之  $2\theta$  為 25.4°、36.9°、37.8°、38.6° 與 48°)的出現。則 500 °C 與 600 °C 直接出現金紅石相(對照金紅石 JCPDS 之  $2\theta$  為 27.4°、36.09°、41.23°、54.32° 與 56.64°)。

從圖 4 可觀察到後段燒之試片在 300 °C 下其二氧化鈦之 XRD 圖譜都是以板鈦礦相為主，可推測 300 °C 的煅燒溫度沒能讓二氧化鈦的晶型轉變為銳鈦礦相。而且不論是先煅燒的還是後煅燒的試片，其 XRD 圖譜都是以板鈦礦為主。

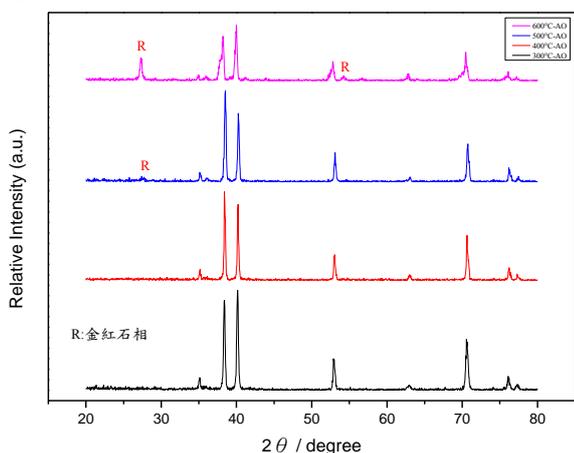


圖 3. 二氧化鈦電極之 XRD 圖譜以不同溫度煅燒後使用 0.1 M 氟化銨溶液進行陽極氧化

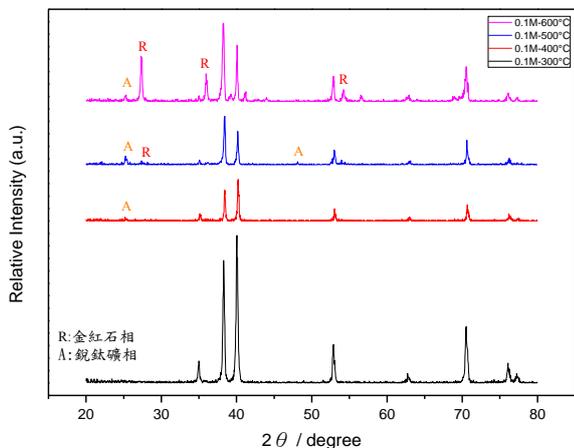


圖 4. 二氧化鈦電極之 XRD 圖譜以 0.1 M 氟化銨溶液進行陽極氧化後以不同溫度煅燒

將後煅燒溫度提高至 400 °C，試片則有銳鈦礦相的波峰出現。推測是當煅燒溫度提高有助於二氧化鈦晶型的轉變。然而，在煅燒溫度為 500 °C 時，則有金紅石相出現。由此可推測在 500 °C 以前到 400 °C 都是以銳鈦礦為主，而 500 °C 雖然也有銳鈦礦相的波峰出現，但也開始轉變為金紅石相。並可推測煅燒溫度的高低為影響二氧化鈦晶型轉變的主要因素。

就煅燒溫度為 600 °C 而言，其金紅石波峰特別的明顯，且在 XRD 圖譜中也沒有發現到銳鈦礦相的波峰存在。並由以上說明了二氧化鈦的晶型是由銳鈦礦相轉變為金紅石相，且煅燒溫度達 600 °C 時，二氧化鈦之晶型大部分轉變為金紅石相。雖然在 0.1 M-600 °C 之試片有銳鈦礦相的出現，但是主要還是以金紅石相為主。

### 3.3 Raman 晶體型態分析

由圖 5 顯示，前煅燒下 300 °C 時的拉曼圖譜並沒有銳鈦礦的波峰出現，更沒有金紅石的波峰。接著當煅燒溫度升高到 400 °C 時，銳鈦礦的波峰就越來越明顯。當煅燒溫度達 500 °C 時的拉曼圖形可以發現有金紅石的特徵波峰出現(265  $\text{cm}^{-1}$ 、429  $\text{cm}^{-1}$ 、606  $\text{cm}^{-1}$ )。且也有銳鈦礦的特徵波峰(156  $\text{cm}^{-1}$ )出現。

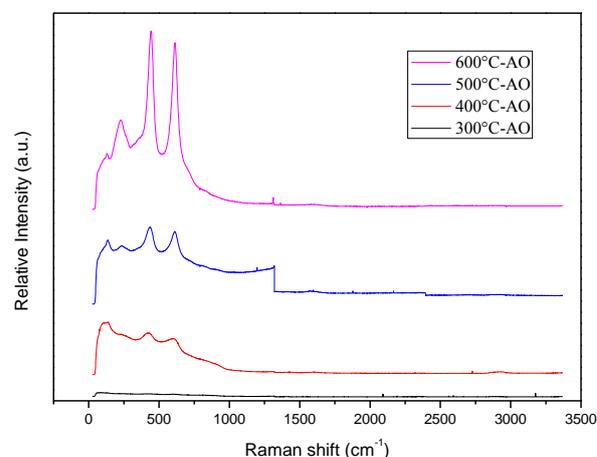


圖 5. 二氧化鈦電極之拉曼圖譜以不同溫度煅燒後使用 0.1 M 氟化銨溶液進行陽極氧化

由圖 6 可觀察出後煅燒於 400 °C 時有較強的銳鈦礦波峰，所以後煅燒的試片相較於先煅燒的試片是有完整的銳鈦礦波峰。由拉曼圖譜和 XRD 圖譜可以觀察到當煅燒溫度達 600 °C 時，二氧化鈦的晶型已是完整的金紅石相了，而在煅燒溫度由 400 °C 至 600 °C 之間的拉曼圖譜和 XRD 圖譜可看到二氧化鈦的晶型由銳鈦礦相轉變為金紅石相。

先煅燒與後煅燒之試片，由 XRD 圖譜和拉曼圖譜顯示後煅燒之試片有明顯的晶型轉變，這是因為先以氟化銨溶液進行陽極氧化，氟離子藉由陽極氧化機制將鈦板表面形成奈米多孔層，再由不同的煅燒溫度將奈米多孔層的晶型轉變。

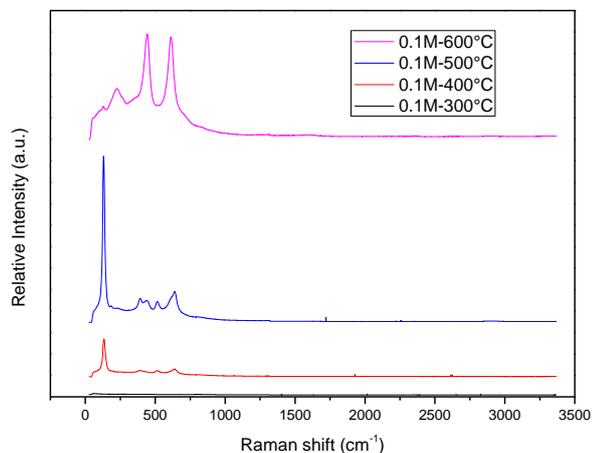


圖 6. 二氧化鈦電極之拉曼圖譜以 0.1 M 氟化銨溶液進行陽極氧化後以不同溫度煅燒

而先煅燒之試片之所以沒有明顯的晶型轉變是因為在不同溫度先煅燒，其最低的煅燒溫度也有 300 °C，這足以將鈦板表面形成二氧化鈦膜(較容易侵蝕)，煅燒溫度越高其表面越脆弱，當再以氟化銨溶液進行陽極氧化，因為氟離子之侵蝕性強導致二氧化鈦表面過度侵蝕，以至於沒辦法形成奈米多孔層。所以先煅燒之試片的 XRD 圖譜及拉曼圖譜沒有明顯的銳鈦礦相。

### 3.4 光應答特性分析

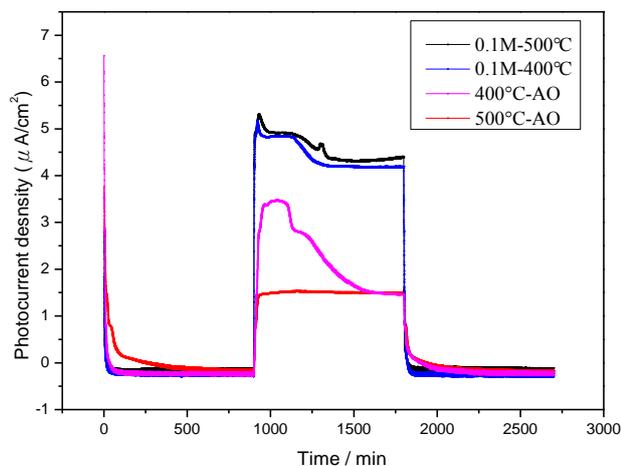


圖 7. 二氧化鈦電極之光電流趨勢圖

由圖 7 可發現後煅燒(400°C-500°C)之二氧化鈦電極的光電流密度較先煅燒者為高。當光電流值穩定到 900 秒時，開燈的瞬間造成光電流密度急遽的上升，達  $5.4 \mu A/cm^2$  之後光電流密度又開始下降至一穩定值( $4.5 \mu A/cm^2$ )，這表示二氧化鈦電極表面因照光產生大量的電子電洞對，而大部分的電子藉由外部迴路(CHI)測得其光電流，當持續照光時少部分電子會和電洞漸漸復合，故使光電流密度趨於一穩定值。持續照光 900 秒後把光源關掉，光電流密度會瞬間的驟降，這是因為照光是產生電子電洞對的主因，所以當關燈時二氧化鈦電極表面失去照光的能量，而讓大量的電子電洞瞬間的再復合。

### 3.5 光電催化的效應

由圖 8 觀察得知 300 °C-AO、400 °C-AO、500 °C-AO、600 °C-AO 之試片的降解效率分別為 60.14%、55.29%、47.14%與 53.1%。由圖 9 觀察得知 0.1 M-300 °C、0.1 M-400 °C、0.1 M-500 °C 與 0.1 M-600 °C 之試片的降解效率分別為 25.43%、79.16%、76.92%與 42.89%。

當經由上述以氟化銨進行陽極氧化並先後於不同溫度煅燒之光電催化降解試驗中，可得到以 0.1 M 氟化銨溶液進行陽極氧化後，煅燒溫度在 400 °C 時之試片有最高的降解效率 79.16%。

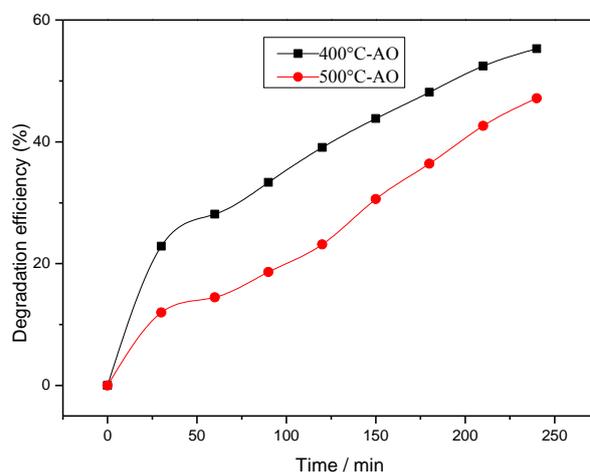


圖 8. 二氧化鈦電極對亞甲基藍之光降解效率趨勢圖以不同溫度煅燒後再進行陽極氧化

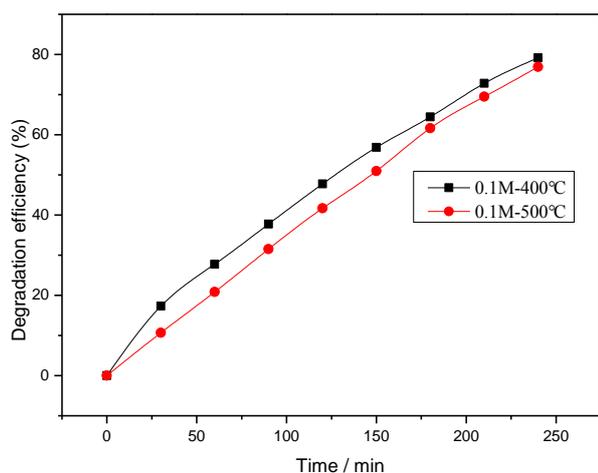


圖 9. 二氧化鈦電極對亞甲藍之光降解效率趨勢圖  
(先陽極氧化再高溫煅燒)

#### 4 結論

SEM圖可以看出二氧化鈦以0.1M氟化銨溶液進行陽極氧化後於500 °C煅燒之試片呈現均勻的孔洞結構。由XRD圖與拉曼圖譜明顯觀察到，前煅燒溫度為400 °C時沒有銳鈦礦相出現則後煅燒時出現銳鈦礦波峰。然而，後煅燒溫度為500 °C時則有金紅石相出現。可推測二氧化鈦電極後煅燒時有較明顯的晶型改變。光電流密度結果顯示，以0.1 M氟化銨陽極氧化後在400°C與500 °C煅燒下的光電流密度都比先煅燒之試片組的光電流密度來的高，且和光電催化實驗結果相符。光電流密度最高約為5.4 $\mu$ A/cm<sup>2</sup>，其光降解效率則可達79.16%。綜合所有實驗結果，先進行陽極氧化後煅燒之試片有最好的降解效率，其晶型轉變較為完整。

#### 5. 參考文獻

1. C. Wen, Y.J. Zhu, T. Kanbara, H.Z. Zhu, C.F. Xiao, "Effects of I and F codoped TiO<sub>2</sub> on the photocatalytic degradation of methylene blue", *Desalination*, vol. 249, pp. 621-625, 2009
2. J.X. Yu, R.A. Chi, X.Z. Su, Z.Y. He, Y.F. Qi, Y.F. Zhang, "Desorption behavior of methylene blue on pyromellitic dianhydride modified biosorbent by a novel eluent: Acid TiO<sub>2</sub> hydrosol", *Journal of Hazardous Materials*, vol. 177, pp. 222-227, 2010
3. H. Gnaser, M.R. Savina, W.F. Calaway, C.E.

- Tripa, I.V. Veryovkin, M.J. Pellin, "Photocatalytic degradation of methylene blue on nanocrystalline TiO<sub>2</sub>: Surface mass spectrometry of reaction intermediates", *International Journal of Mass Spectrometry*, vol. 245, pp. 61-67, 2005
4. K.V. Kumar, V. Ramamurthi, S. Sivanesan, "Relation between some two- and three-parameter isotherm models for the sorption of methylene blue onto lemon peel", *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 284, pp. 14-21, 2005
5. D. Chatterjee, S. Dasgupta, 2005, "Visible light induced photocatalytic degradation of organic pollutants", *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, vol. 6, pp. 186-205, 2005
6. M.R. Bayati, F. Golestani-Fard, A.Z. Moshfegh, "Visible photodecomposition of methylene blue over micro arc oxidized WO<sub>3</sub>-loaded TiO<sub>2</sub> nano-porous layers", *Applied Catalysis A: General*, vol. 382, pp. 322-331, 2010
7. A.R. Muhammad, A. M. Mohammed, A. Khaleel, A. Ahmed, "Photocatalytic degradation of Methylene Blue using a mixed catalyst and product analysis by LC/MS", *Chemical Engineering Journal*, vol. 157, pp. 373-378, 2010
8. C. Ye, B. Tian, J. hang, "Improving the thermal stability and photocatalytic activity of nanosized titanium dioxide via La<sup>3+</sup> and N co-doping", *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 101, pp. 376-381, 2011