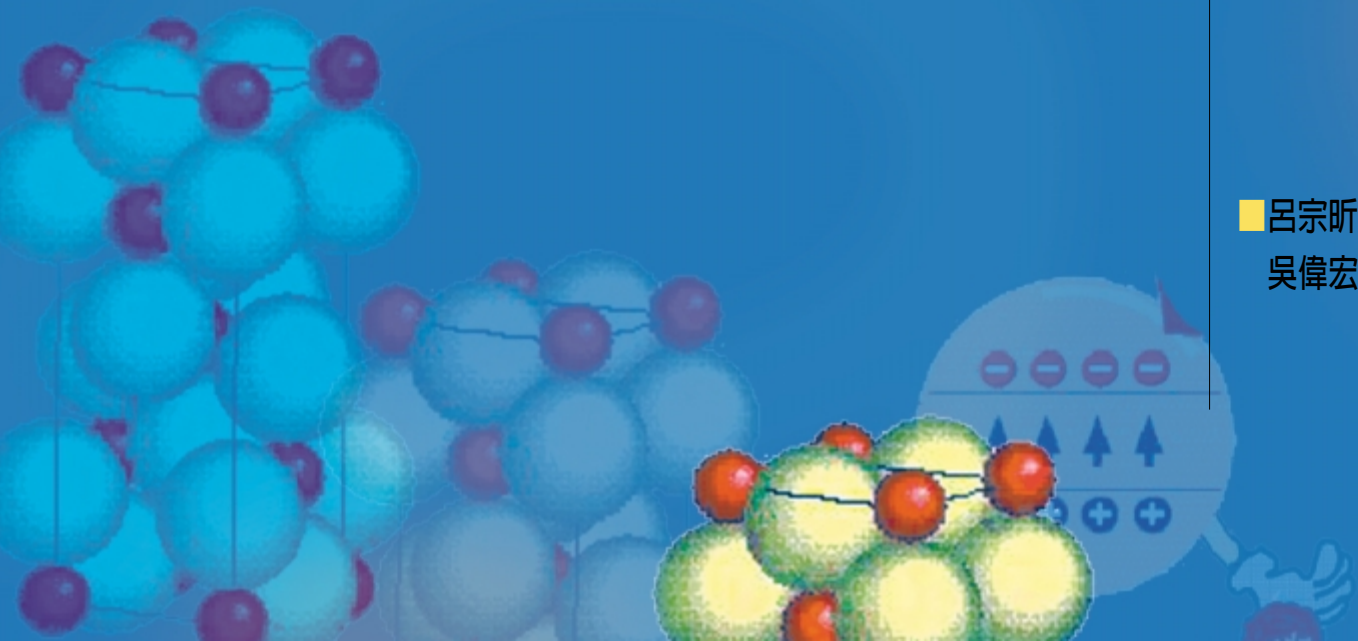
奈米科技與二氧化鈦光觸媒

二氧化鈦光觸媒已是當紅的炸子雞，
如果再結合奈米科技，必將成為與我們長相左右，
息息相關的明日之星。

呂宗昕
吳偉宏



「二氧化鈦（TiO_2）光觸媒」與「奈米科技」是最近常聽到的兩個名詞。在日常生活中，從化妝品到電子產品，都有奈米科技的理論與應用，因此奈米科技已經是現代人必備的知識之一。另外，二氧化鈦光觸媒更是新興的綠色環保產品，其未來發展將爲人類社會創造出更舒適、清淨、高品質的生活環境。

奈米材料

奈米材料是指組成材料的基本單位，在三維空間中至少有一維在一百奈米以下，而一奈米的長度相當於十億分之一公尺。或許很難想像一個奈米到底有多小，但如果把一公尺拉長爲地球那麼大，一個奈米的物體就相當於一個玻璃珠。

製造奈米材料的方法通常分爲兩種，一種是由上而下（top down），是把一個巨觀的材料經外力作用，例如研磨方式，把它的尺寸由上而下減至奈米尺度範圍內；另外一種方式則是由下而上（buttom up），是以一種從小到大的方式產生奈米材料，例如化學反應生成等方法，把分子或原子狀態的物質，利用成核、結晶的途徑合成具有奈米尺度的材料。

以奈米碳管爲例，奈米碳管是一種由碳原子所組成，且直徑僅有數個奈米大小的碳纖維，而不同直徑的奈米碳管會具有金屬和半導體兩種不同的性質，其軸向的硬度甚至高於鑽石，但徑向卻呈現完全不同的可撓性，可見奈米碳管是一種極爲特殊的材料。另外，奈米碳管的抗張強度是鋼的一百倍，並可做爲顯微探針等用途。由奈米碳管的例子，不難發現奈米材料魅力無限。

此外，奈米材料因具有較高的表面能量，故使得奈米粒子的熔點與燒結溫度都比常規材料低，例如奈米鉛粒子的熔點是絕對溫度 288 K，比常規鉛粒子的 600 K 低了許多。除此之外，奈米材料常常具有與巨觀材料不同的光學性質，例如巨觀的金屬材料通常具有不同顏色的金屬光澤，但是奈米尺寸下的金屬材料幾乎都呈現黑色，這表示奈米金屬微粒對可見光的反射率相當低，導致其外表呈現黑色。

奈米表面效應是奈米材料相當重要的一個特性，當粒子達到奈米尺度時，其表面原子占所有原子的比例變高，導致粒子表面能量升高，因此奈米粒子具有較巨觀材料大的表面活性。又因爲表面原子的總數增加，使得奈米材料的比表面積大幅增加。這種表面能升高與比表面積增加的現象，稱爲奈米表面效應。

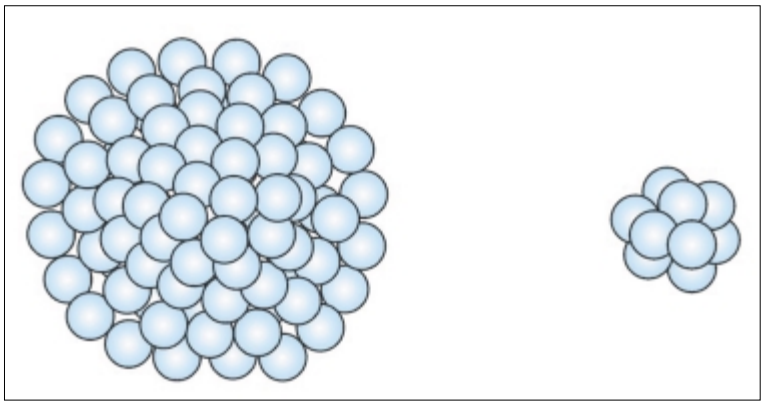
在實際產業應用方面，以化學機械研磨所使用的氧化鈰粉體爲例，當氧化鈰粉體達到奈米等級之後，可以使被研磨的表面更加平坦化；在積層陶瓷電容方面，當其燒結體的粒徑在奈米等級時，介電常數可大大地提升；而在鋰離子二次電池方面，使用奈米等級的粉體當陰極材料時，電池所表現出來的電容量也會有明顯的提升。

光觸媒

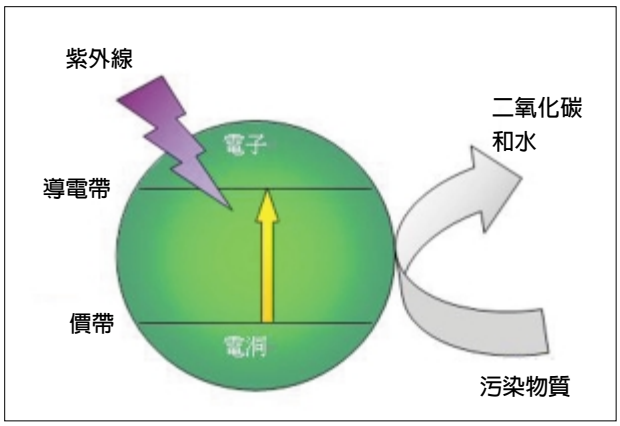
奈米材料的種類相當眾多，近來最熱門的便是「奈米二氧化鈦光觸媒」了。一般我們所說的觸媒，是一種可以促進化學反應進行的材料，但觸媒本身在反應前後並不會改變或減少。而光觸媒顧名思義就是可以利用光當能量，在光觸媒材料表面上進行觸媒反應。

光觸媒材料在光的照射下，會把光能轉變成化學能，促進有機物的合成或分解，這樣的過程稱爲光觸媒反應。利用這樣的光觸媒反應，我們可以分解一些污染物質、去除空氣中的臭味或分解水中的雜質，進而達到去污、除臭、淨水等功效，可說是具有相當發展潛力的綠色環保材料。

光觸媒是由日本東京大學的藤嶋昭（Fujishima Akira）教授在一九七二年發現，當時他發現二氧化鈦在紫外光



在奈米粒子中（右），表面原子數的比率遠大於塊材粒子（左），故奈米粒子具有較大的比表面積與表面活性。



光觸媒反應機制示意圖　光觸媒在吸收紫外光後，可以把電子從價帶激發至導電帶，產生電子電洞對，電子（還原性）或電洞（氧化性）與周遭污染物質接觸時，可將其分解成二氧化碳和水。

的照射下，可以把水分子分解產生氫氣，因而發現二氧化鈦的光化學特性。後來由於全球環保意識高漲，使得二氧化鈦的光觸媒特性引起世界各國的重視，尤其在日本更是掀起研究熱潮。

近年來發現許多半導體材料都具有光觸媒特性，但是後來的研究發現，部分半導體材料在酸性或鹼性的環境中容易變質，另外有些化合物容易發生化學或光化學腐蝕性，所以不太適合做淨水用的光觸媒。反觀二氧化鈦，不但具有相當優良的光觸媒活性，而且有物理與化學性質穩定，耐酸鹼、價格便宜、容易製備、無毒等優點，所以成爲最具發展潛力的光觸媒材料。

日本對於光觸媒的研究不遺餘力，在一九九〇年之後陸陸續續發表了二氧化鈦光觸媒的相關產品，更在一九九五年起，每年學術界都舉辦有關二氧化鈦光觸媒研討會。日本是目前光觸媒產品發展得最快、最多元化的國家，光觸媒產品在日本的銷售成績，逐年快速成長，根據日本工業新聞對光觸媒產品樂觀的預估，與光觸媒相關的延伸性產品將會大幅成長。未來，應用在公共工程上，更可以爲光觸媒產品帶來無限商機。

光觸媒作用原理

二氧化鈦本身具有兩種比較常見的晶體結構，分別爲金紅石相和銳鈦礦相，而銳鈦礦相的二氧化鈦具有較優良的光觸媒活性，故大部分的光觸媒研究皆著眼於此。

當二氧化鈦光觸媒受到大於二氧化鈦能隙寬度的光線照射後，電子會從價帶躍遷至導電帶，因而產生電子－電洞對。其中電子具還原性，電洞具氧化性，電洞會和二氧化鈦表面上的OH^-反應生成氧化性很高的・OH^-自由基，電子則會和氧分子結合形成超氧離子（・O_2^-），活潑的・OH^-自由基和超氧離子可以把有機物分解，變爲二氧化碳和水，因而達到淨化效果。

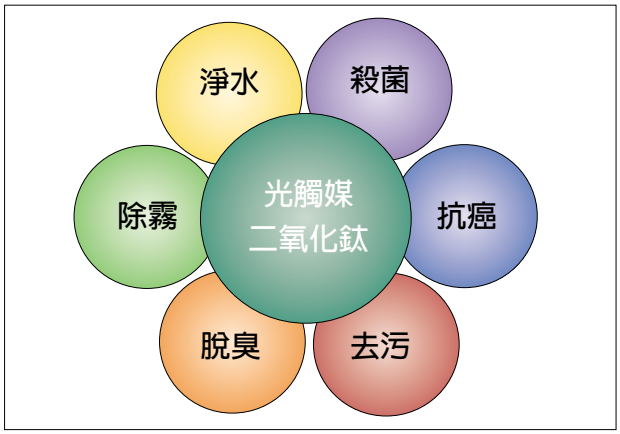
在光源方面，由於銳鈦礦相二氧化鈦的能隙大小約爲3.2電子伏特，相當於波長爲387.5奈米（nm）的光波所攜帶的能量，故欲將二氧化鈦的電子自價帶激發至導電帶，必須提供波長小於387.5奈米的紫外線光源，才能使二氧化鈦產生光觸媒反應。（可見光範圍是400～700奈米，光波所攜帶的能量與波長成反比）

因爲二氧化鈦光觸媒的分解有機物與超親水性的性質，所以具有抗菌、防污、除霧、脫臭、淨水、抗癌等六大功用。由於多方面的應用，在日本稱光觸媒爲「夢幻材料」。

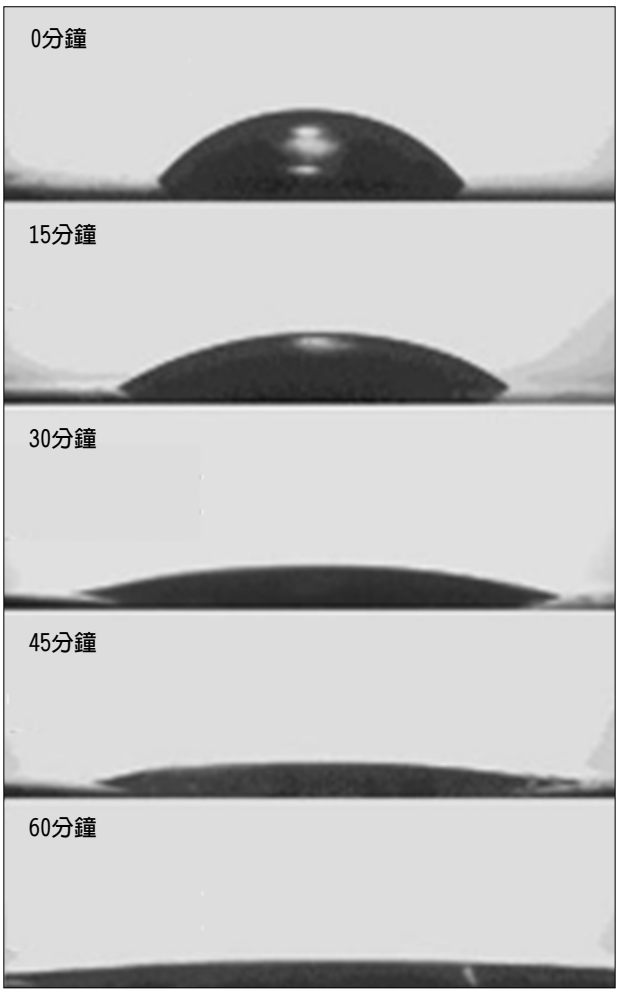
超親水性除霧

二氧化鈦光觸媒具有相當特殊的超親水性質，這是因爲二氧化鈦光觸媒表面與水滴的接觸角幾乎是零度的緣故，所以水分很容易附著在二氧化鈦表面上，利用這種特性，表面鍍上二氧化鈦材質便具有除霧的神奇功效。

如果把二氧化鈦以薄膜方式鍍在玻璃、牆壁等材質表面，在照射紫外光之後，不但可以把周遭環境中的污染物質分解，還可以利用二氧化鈦的超親水性質，使得表面污垢更容易去除。當有油滴或髒污附著在光觸媒表面時，由於光觸媒表面的超親水性質使油污不易附著，



光觸媒六大應用領域。



上圖是筆者的研究室所合成的光觸媒薄膜超親水性實驗情形。可明顯觀察到隨紫外光照光時間的增長，水滴與二氧化鈦（TiO_2）表面的接觸角漸減。

經清水沖洗後，可以使髒污很容易清除。故當光觸媒應用在戶外建材時，像高樓的窗戶、屋頂等不易清洗的地方，如此一來，大樓的洗窗工作就不再有這麼高的危險性了。

抗菌與抗癌

光觸媒除了可以分解有機污染物質之外，更可以用來分解細菌和病毒。實驗證明，經過一千燭光紫外光照射一小時後，二氧化鈦光觸媒可以把99.9%的大腸菌、耐甲氧苯青黴素鈉黃葡萄球菌及綠膿菌等細菌分解，殺菌效果相當顯著。實驗並發現，在室內的地板與牆壁上鍍上二氧化鈦光觸媒後，明顯減少空氣中的浮游菌數、降低室內霉菌滋生、臭味大幅減少，可說是一舉數得。

在細菌繁殖旺盛時期，光觸媒可利用其表面的去污功能分解細菌殘骸，使得抗菌功效得以持續，不會因受到髒污覆蓋而失去抗菌功能。此外，光觸媒不但可以殺菌，並可以把細菌體內的毒素分解，這是傳統抗菌劑所沒有的特性。

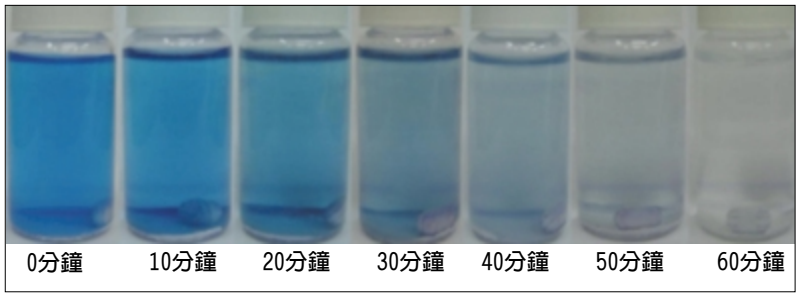
去污與脫臭

光觸媒經過紫外光照射後，可以用來分解導致污染的有機物質。利用此一功能，我們可以把光觸媒應用在除臭方面。氨、硫化氫、甲基硫醇、乙醛等是我們生活環境中的主要惡臭物質，空氣中只要有微量的惡臭物質存在，便會使人們聞到臭味與不適。例如，當每立方公尺的空氣中有2～10毫克甲基硫醇時，人的鼻子便可以嗅到臭味。二氧化鈦光觸媒可用來去除這些惡臭物質，達到脫臭的效果。由於惡臭物質的含量相當稀少，要分解這麼微量的物質，對光觸媒可以說是綽綽有餘。

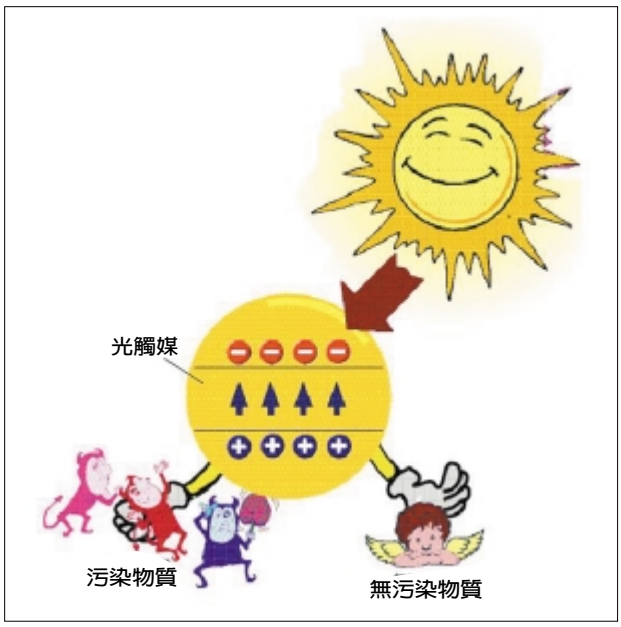
其他如汽車排放的氮化物、二氧化硫等廢氣，以及惱人的煙味，實驗證明可直接用光觸媒去除，可見光觸媒對於空氣淨化與空氣品質的提升有相當大的助益。

應用與課題

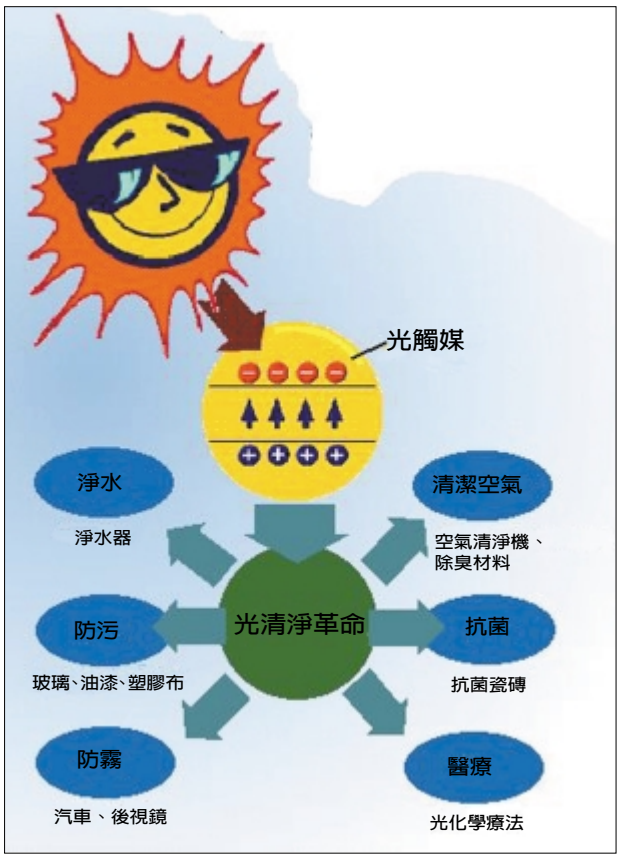
在合成光觸媒薄膜或粉體時，遇到的最大問題是，必須要達到攝氏四百度以上的高溫退火或煅燒，才能得到具光觸媒活性的銳鈦礦相二氧化鈦結晶。筆者的研究室利用高壓法所合成的二氧化鈦薄膜，已能把二氧化鈦結晶溫度降低至攝氏150度。若能把結晶溫度再降低，光觸媒才能與各種不同基材，例如塑膠、纖維等不耐熱材料相互結合，使得應用的範圍更為廣泛。



光觸媒可以用來分解環境中的污染物質。圖中是利用光觸媒二氧化鈦粉體分解亞甲基藍實驗，可觀察到隨著照光時間的增長，亞甲基藍逐漸被光觸媒分解。將此特性應用在日常生活中，光觸媒可以用來分解我們周遭環境中的污染物質。



環保意識抬頭後，為了處理環境問題，於是發展了一個結合「奈米科技」與「環保理念」的嶄新材料—「光觸媒」。光觸媒經由紫外光照射後能將污染物質降解並產生CO_2、H_2O無污染物質。

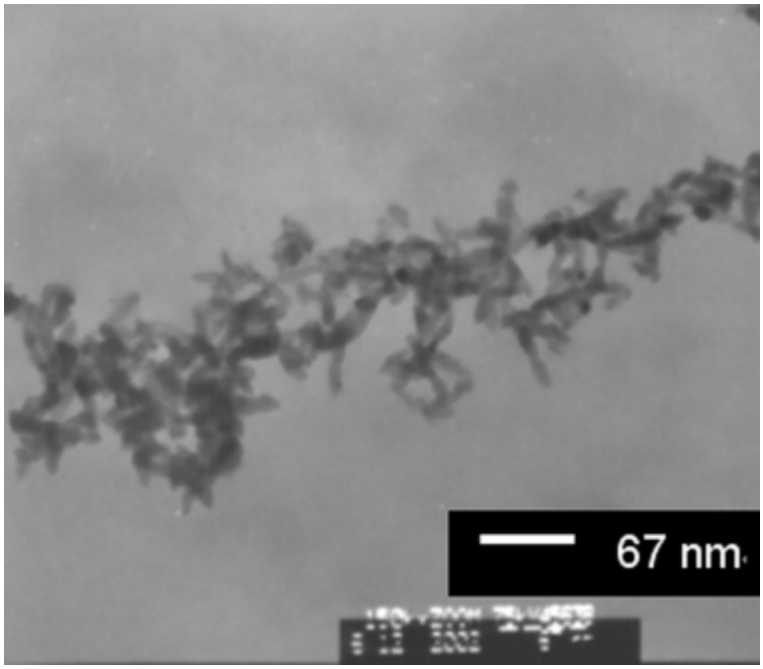


光刺激光觸媒並給予能量，進而使光觸媒具有「抗菌」、「清靜空氣」、「淨水」、「防污」、「防霧」及「醫療」六大功能。此六大功能可有效改善人類居住環境，提高生活品質。

由於光觸媒粉體的光催化活性，往往取決於粉體的比表面積，故如何提升光觸媒粉體的比表面積，也是一個重要的發展方向。一般來說，圓形粉體的比表面積是所有形狀中最小的，所以如果可以合成出長條狀的的粉體，便可以提升粉體的比表面積，而使光觸媒活性增加。

台灣地處亞熱帶，全年陽光充足，所以非常適合推展光觸媒產品。截至目前爲止，台灣已經有很多光觸媒產品上市，例如標榜利用光觸媒殺菌、抗病毒、清潔等功能的光觸媒冷氣機。此外，部分燈具公司也已經開發出光觸媒照明設備，有清除病菌、除臭等功能。日本方面對光觸媒產品的開發更是不遺餘力，從光觸媒面膜到建築物表面的塗佈，到處都可以看見光觸媒的應用。由此可見，因光觸媒所引發的「光清淨革命」即將到來。

由於一般消費者對光觸媒產品不甚熟悉，往往誤以爲光觸媒僅需照光即可產生光化學反應，這是一個不正確的觀念。大部分光觸媒均需在紫外光照射下才可以進行反應，在紫外光不足或是無光線的環境中，基本上光觸媒材料



筆者研究室所合成的二氧化鈦奈米柱（照片上白線長度相當於實際上的67奈米）。其直徑都在10 nm以下，粉體比表面積都達每公克二百平方公尺以上，具有相當優良的光觸媒活性。

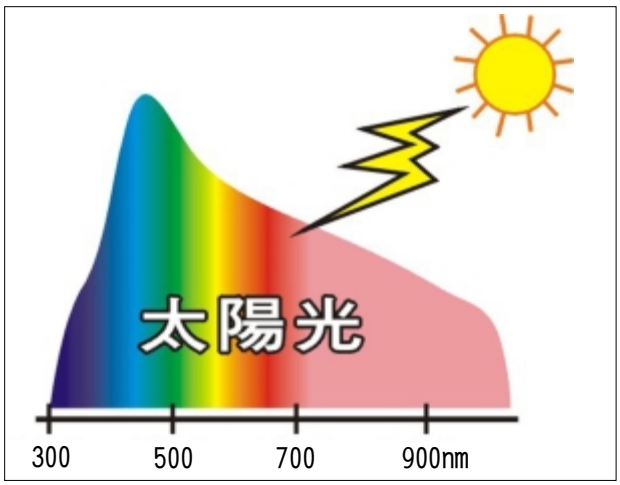
是起不了作用的。另一方面，光觸媒雖然可以抗菌，然而是否對所有菌類及病毒都有效，這一方面的學術研究至今並非十分完整。對國人最關心的SARS病毒是否有抑制作用，則仍待學術單位進一步驗證。

此外，奈米級光觸媒在施工或使用時，應避免口鼻直接吸入，以免造成肺部及相關呼吸器官病變，這一方面的研究也亟需公衛及環安相關單位共同努力。因此正確及謹慎地應用光觸媒產品，才可以有效改善我們的生活。

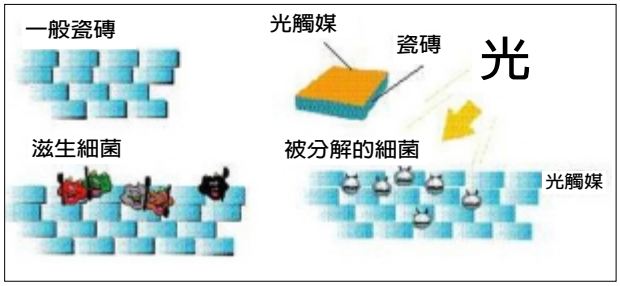
光觸媒未來的展望

近幾年來因爲奈米科技的發展，奈米粒子的大表面積性質，使得二氧化鈦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。

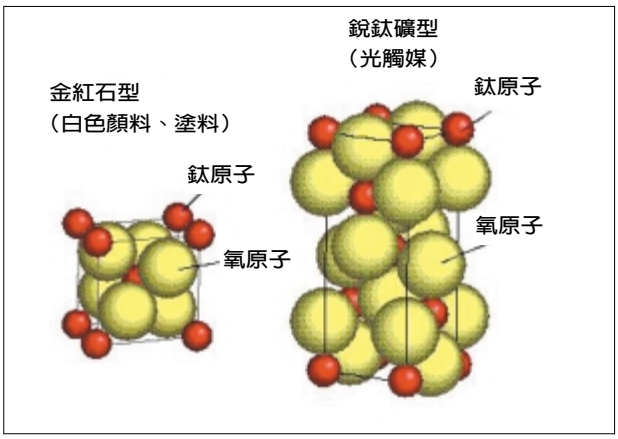
由於二氧化鈦光觸媒所使用的是紫外光波段的光源，又因爲日光中的紫外光能量僅占總能量大約5%，使得二氧化鈦光觸媒的應用範圍受到很大的限制。晴天戶外的陽光中紫外光的能量約有四毫瓦，足夠光觸媒分解污染物質。但是室內的日光燈只有0.1～1微瓦（μW），對於大部分的光觸媒而言，都不足以使其產生作用。因此二氧化鈦光催化效率的提升及奈米科技的發展，將是未來重要的發展方向，可以預見在不久的將來，奈米光觸媒科技必將有效地改善我們的居家環境，以提高生活品質。□



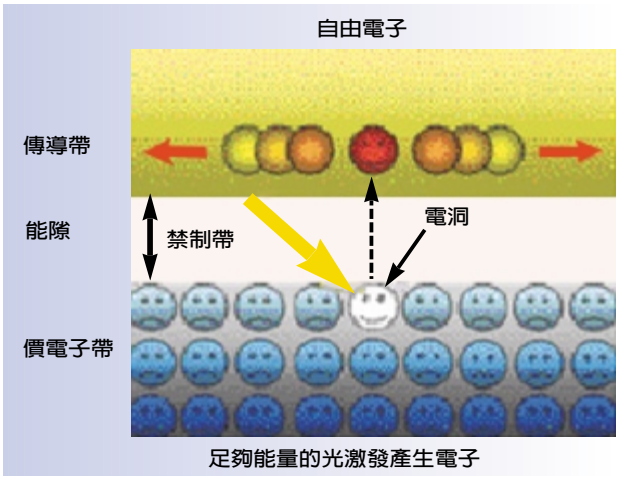
太陽光光譜圖 紫外光只占日光總能量的5%，能量最高的是450奈米的藍綠光波段，占總能量的45%，若能設法降低二氧化鈦的能隙，以450奈米的太陽光當作光觸媒的能量來源，將可顯著提升光觸媒的效能。



使用光觸媒瓷磚可有效減少令人不悅的臭味，且在防止黴菌及藻類的生長上也有良好的效果。



銳鈦礦相與金紅石相的結構中，鈦原子與六個氧原子相接，形成一個八面體。這些八面體再以不同形式的相接，形成二氧化鈦結晶構造。



當半導體材料受到外界能量的刺激時，如果能量大於能隙的能量時，在價電子帶中的電子會越過能隙，進入傳導帶中變成自由電子。

呂宗昕　吳偉宏
台灣大學化學工程系