

奈米科技在化學上的應用

— 奈米光觸媒



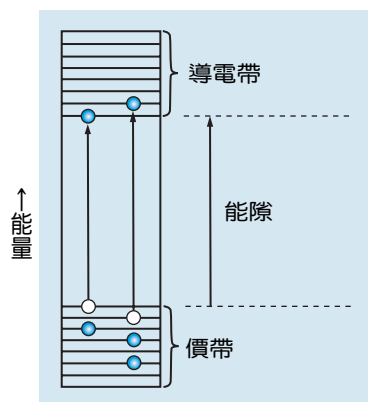
陳雅玲／建國中學

物質科學與生命科學是自然科學的兩大主軸，為建設臺灣成為科技島，政府提出「兩兆雙星」的計畫，重點產業涵蓋生物科技產業、半導體產業、影像顯示產業、數位內容產業。其中，奈米科技為相關產業發展重要基礎。因此，生命科技與奈米科技為現時政府施政的重點。

近年來，許多標榜奈米科技的產品相繼問市，一時之間，「奈米」彷彿等同於高科技的代名詞。不僅產業界、學術界於此領域著墨甚深，由國科會主導的「奈米國家型科技計畫」也在民國91年開始啟動，預計在未來六年當中投入230億的龐大經費，藉以提升國內的奈米科技發展。其中，培育奈米科技人才為分項計畫之一，如何使奈米科技的概念向下紮根，是教育範疇中十分重要的部分。下文將就「奈米光觸媒」可與高中化學課程產生的連結，提供個人整理收集的部分資料，尚祈諸位先進不吝指教。

光觸媒催化原理

當原子互相靠近形成鍵結時，原子軌域會受到彼此的影響而重新形成分子軌域，傳統塊材因尺寸較大故含有非常多的原子數，軌域能量的分布可視為一個連續的能量帶，稱為能帶(energy band)。但相較於一般塊材，奈米微粒所含有之原子數不多，因此奈米粒子的能級(energy level)分布情形並非連續的能帶，而是分離(discrete)的情形。可用圖一中二氧化鈦(TiO_2)的能帶分布情形來說明。



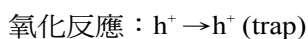
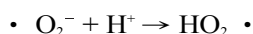
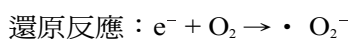
▲圖一 二氧化鈦的能帶分布與電子躍遷示意圖

而半導體的光催化作用是指：半導體材料在光的照射下，價帶中的電子得以吸收能量躍遷到導電帶中，這樣的躍遷會在價帶中留下一個電洞(hole, h^+)，並在傳導帶中多出一個電子，而產生一組電子—電洞對，此電子—電洞對可再與環境中的水分及氧氣反應，產生具高氧化還原反應性的過氧根(O_2^-)、氫氧自由基($\cdot\text{OH}$)、($\text{HO}_2\cdot$)等，再接續引發一連串的氧化還原作用。

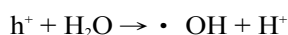
光觸媒的催化機制

光觸媒的催化機制(以二氧化鈦為例)主要分為四個步驟：

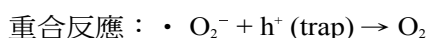
- 一、引發活性點。紫外光照射引發活性點(電子—電洞對)的產生
 $\text{TiO}_2 + \text{紫外光(光子)} \rightarrow \text{電子}(e^-) + \text{電洞}(h^+)$
- 二、活性點捕捉反應物，並產生氧化還原反應。



(被觸媒表面缺陷捕捉)

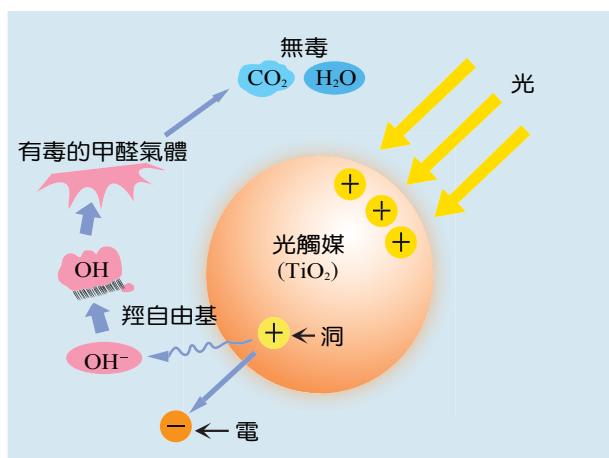
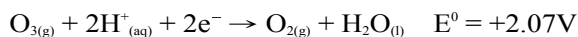
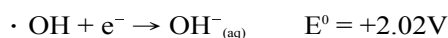
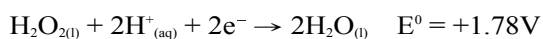
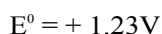
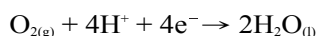
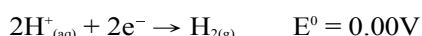
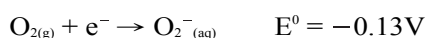


三、活性點重新結合。



四、活性點於界面間傳遞。

二氧化鈦照光後產生電子—電洞對，其中躍遷至傳導帶中電子之氧化電位為 0.5V，而價帶中電洞獲得電子之還原電位為 2.7V。這些活性點可與材料表面之水分或氧氣等物質產生相關之氧化還原反應，茲將可能發生反應之標準還原半電位列舉如下，並將其催化分解甲醛的機制簡化如圖二所示。



▲圖二 二氧化鈦光觸媒的電子—電洞對與環境中有機分子（如甲醛）的作用示意圖。

光觸媒的粒徑

光觸媒的價帶與傳導帶間的能隙差會受到材料粒徑的影響，當微粒的尺寸越小時能隙會變得更寬。如以電位觀點視之，當能隙變寬時，也就表示照光後所產生之電子—電洞對越不穩定，具有更高的氧化與還原能力。

再以 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ 說明之，當光觸媒的粒徑較大，所含原子數越多時，由於能隙越小，電子躍遷的 ΔH 值越小，可使反應速率增快，但會造成亂度 (ΔS) 增加，而阻礙催化反應的進行。

但是奈米光觸媒並非是越小越好。這是因為光觸媒的催化活性會受到活性點產生總數、傳遞速率、以及電子—電洞對再結合速率的影響。通常光觸媒的顆粒愈小，總表面積愈大，固然有助於光觸媒的催化活性，但是當光觸媒顆粒太小時，觸媒表面缺陷變多，反而會使電子—電洞對的表面再結合機率增加，降低了觸媒活性。二氧化鈦粒徑與比表面積的關係如表一所示：

表一 二氧化鈦粒徑與比表面積的關係

	光觸媒級	一般鈦白粉
粒徑 (nm)	10	1000
比表面積 (m ² /g)	160	1.6

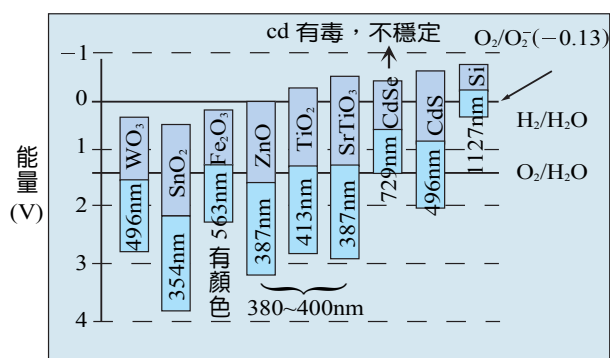
除此之外，當光觸媒顆粒大於約 100nm 時，電子—電洞對容易在傳遞過程中於顆粒體積內再結合，降低催化活性。因此，活性最佳的光觸媒顆粒粒徑有一定的要求，通常以粒徑為 10 nm 左右的二氧化鈦光觸媒催化活性最高。光觸媒級的二氧化鈦之價帶與傳導帶的能隙差約為 2.7eV 左右，如圖一所示。

半導體光催化材料

電子躍升至傳導帶所需吸收的能量大小與物質的能隙有關，不同的光催化材質對各頻率的光吸收程度不同，符合克服能隙所需能量的光會有

最大的吸收。對於太陽光敏感之光催化材質的能隙差有一定的範圍要求，不可過寬或太窄。若能隙差過寬則不容易激發，但若間隙過窄而吸收可見光範圍波長時，則會呈現顏色，降低其應用性，如作為塗料或噴劑用途等。一般而言，具有光催化特性的半導體材料之能隙差約為 1.9eV 到 3.1eV。因此，常用作半導體光催化劑的材料為： TiO_2 、 Fe_2O_3 、 ZnS 、 CdS 、 PbS 、 PbSe 、 ZnFe_2O_4 等。其中又以二氧化鈦最為常見，已開發出之應用成品亦最多。

圖三所示為常見半導體光觸媒材料之激發電位與相對應之吸收光的波長關係。



▲圖三 半導體激發電位

二氧化鈦光觸媒

二氧化鈦之廣泛運用，除了本身具有的特性之外，成本也是重要考量因素。鈦為地殼中含量第九位的元素，在金屬元素中則排第四位，存量尚稱豐富，表二為鈦的一些基本資料。

表二 鈦元素的相關資料

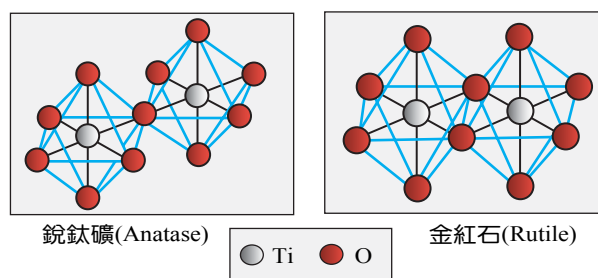
原子序	原子量	電子組態	地殼豐度
22	44.78	$[\text{Ar}]3d^24s^2$	5600ppm

二氧化鈦於 1950 年起即工業化生產，且無毒性與公害問題，事實上除了光催化之用途外，二氧化鈦也大量被使用為白色顏料的基材，如修正液的成分。二氧化鈦的兩種結構資料如表三所

示，其結構則於圖四中呈現。銳鈦礦(Anatase)較具光催化活性，於高溫時會轉成金紅石(Rutile)結構。金紅石的光安定性較強，為常見的塗料基材及白色填料。

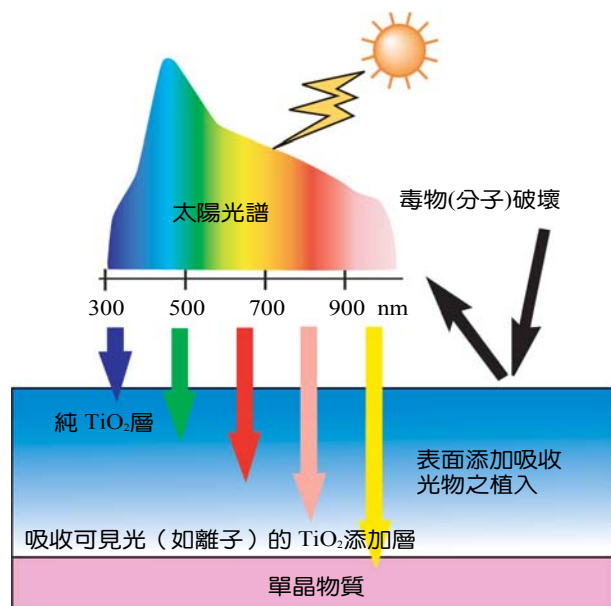
表三 二氧化鈦的結構

結構	Anatase	Rutile
密度 (g/cm^3)	3.9	4.2
折射率	2.52	2.71
硬度	5.5~6.0	6.0~7.0



▲圖四 TiO_2 的結構

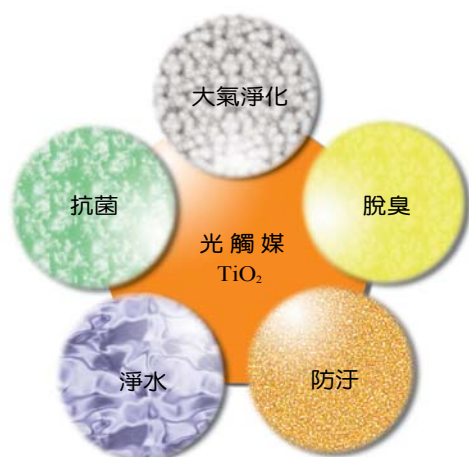
二氧化鈦光觸媒對於太陽光的吸收主要在紫外光區，但配合粒徑的調整等方式，可改變其對光的吸收頻率。一般二氧化鈦光觸媒對太陽光的吸收情形如圖五所示。



▲圖五 二氧化鈦光觸媒對太陽光的吸收情形示意圖

光觸媒的應用

二氧化鈦光觸媒的應用範圍甚廣，被開發出且已具實用價值的產品很多，諸如：空氣清淨機、奈米日光燈、防汗磁磚、奈米馬桶、水質淨化劑、自淨玻璃、殺菌纖維、冷氣機過濾網……等。最主要的應用如圖六的大氣淨化、抗菌、除臭、淨水、防汗五大方向功能示意圖。而已具實用價值的成品則統整為表四的資料。



▲圖六 二氧化鈦光觸媒的應用

表四 二氧化鈦光觸媒相關產品一覽表

用途	實際成品
空氣淨化	空氣清淨機、壁紙、窗簾、油漆、冷氣機過濾網、空調箱
除臭	磁磚、衛浴設備、水泥、水泥板、外牆磚、玻璃
殺菌	毛巾、敷布、蓋被、噴劑
除霧	鏡子、膠片
水處理	水族箱、光觸媒石礫、水處理級添加劑

除上述用途外，光觸媒亦被應用於廢水處理上。將奈米級的光催化半導體材質製成空心小球後投入含有機物的廢水中，浮於廢水液面上的小球，可利用太陽光的激發進行有機物的降解。例如其對酯類的氧化降解過程為：酯→醇→醛→酸→二氧化碳。在日本就曾經利用此方法來處理海上石油外漏所造成環境的污染。

二氧化鈦光觸媒的改良

光觸媒須在有光照射的條件下，才能發揮光活化作用。因此，光觸媒所面臨的最大問題在於，現今市售的二氧化鈦光觸媒絕大部分需經由紫外線照射才能發揮催化功效，然而，紫外光在太陽光譜中所占的比率尚不足 5%，更遑論在缺乏光源的狀況下。事實上，自然的太陽光光譜與日光燈的光譜均是以可見光為主，因此，唯有研發較低能量的可見光區光觸媒材料，才能將光觸媒擴大應用於室內及相關用途上。目前相關的研究方向主要有三：(1)使用能階差較小的半導體材料，如硫化鎘、硒化鎘等；(2)添加染料感光劑於紫外光光觸媒中；(3)在二氧化鈦中摻入過渡金屬。

另一個具有持續性殺菌力的光觸媒開發方向則為加入銀離子，也就是市面上所稱之銀離子修飾光觸媒用品。其原理為在沒有光源的情況，如夜間或熄燈後，光觸媒的作用就會減緩，甚至停止，但是細菌的滋生卻不因之停頓，這使得光觸媒的滅菌功效大幅降低。而加入銀離子修飾的光觸媒則可補此不足之處。早在古羅馬、古波斯時代，人類就已經發現銀質品具有殺菌作用。市售的奈米載銀抗菌光觸媒中，含有具 24 小時殺菌



▲圖七 光觸媒噴劑
(圖片由濠誠科技所提供)

功能的奈米銀離子，當銀離子與細菌接觸反應後，會造成微生物成分遭受破壞或產生功能障礙，故能達到殺菌之目的。而且等菌體失去活性後，銀離子又會自菌體中游離出來，因此抗菌效果持久，可重複進行殺菌活動。

結語

奈米科技似乎已成為各國高科技領域競賽的主軸之一，並與生化科技及資訊科技並列本世紀的三大科技發展主流。拜去年 SARS 之賜，光觸媒已具有非常高的曝光率，另更出現於指定考科試題中，成為預期的熱門考試重點。若能藉此機會灌輸學生奈米知識的概念，將為學生開啟一扇通往奈米世代的門，也為我國的奈米科技人才培育貢獻綿薄的力量。

參考資料

1. 呂宗昕，《圖解奈米科技與光觸媒》，商周出版社，民國 92 年。
2. 白春禮，《奈米科技現在與未來》，凡異出版社，民國 91 年，
3. 曹茂盛等，《奈米材料導論》，學富文化事業有限公司，民國 91 年，
4. 尹邦躍，《奈米時代》，五南圖書出版公司，民國 91 年，
5. 張立德，《奈米材料》，五南圖書出版公司，民國 91 年，
6. 黃德歡，《改變世界的奈米技術》，美國瀛舟出版社，民國 91 年，
7. <http://nano.nchc.org.tw>
8. <http://www.sciscape.org>
9. http://www.cpc.com.tw/index_95.asp
10. <http://www.gnt.com.tw/nanotech1.htm>
11. <http://www.getgoal.com.tw/tech/tech.htm>
12. <http://www.nsc.gov.tw>
13. <http://www.bjpu.edu.cn>
14. <http://www.casnano.ac.cn>

開箱展品介紹

在我們的身體裡，大約有超過600塊骨骼肌的存在。它們相互層層疊疊，以複雜的層次組合在一起。而這次展出的人體肌肉標本，就是將原本隱藏在皮膚之下的肌肉秘密，完全地呈現出來。肌肉在人體中擔任相當重要的角色，我們所有外在的活動，都必需要靠它們的配合與幫助；肌肉還有另一個重要的任務，就是負責協調體內的組織。根據研究，在一般婦女的體重裡，肌肉約佔了23%的重量；而男性則約佔40%的重量。

骨骼肌是以肌腱，作為與骨骼連接的途徑，這也是人體最基本的活動方式。而肌肉是由肌肉纖維所組成，一旦身體需要動作，骨骼肌將會強迫移動骨骼間的連接，並自動執行所有的活動：例如走路，彎曲手臂或是轉動頭部這些小動作，還有一些無意識的反射動作，都需要靠骨骼肌的配合。簡單來說，就連站立這個小動作，都必須要利用骨骼肌去帶動整個身體，才能直立的姿式。



龍騰 Discovery 合作

推出【eDiscoverySchool數位教學資源庫】
再度引燃教學驚爆點！



【eDiscoverySchool數位教學資源庫】

<http://www.eDiscoverySchool.com>

- 包含10000分鐘以上影片元件。
- 題才涵蓋天文、地理、人體、生態、科技、軍事……等領域，包羅萬象。
- 影片長度30秒~5分鐘，可充分融入教學使用。
- 可依素材類型、中國圖書分類、學科領域、學程階段、關鍵字、學制等交叉檢索，方便搜尋並且參照素材。
- 搭配教案範本，可快速完成編輯、進入課程。
- 系統支援延伸高解析圖片庫、動畫庫。



 龍騰文化事業公司
<http://www.lungteng.com.tw>

 皇統科技

Authorized Distributor for www.ediscoveryschool.com
2004 Discovery Communications