

# 行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

## 以化學氣相沉積法製備之二氧化鈦光催化活性研究(2/2)

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：NSC94-2211-E-034-001-

執行期間：94年08月01日至95年07月31日

執行單位：中國文化大學勞動暨人力資源學系暨研究所

計畫主持人：王國華

計畫參與人員：李凱博, 溫浩榆, 劉金漢

報告類型：完整報告

處理方式：本計畫可公開查詢

中 華 民 國 95 年 11 月 1 日

## 中文摘要

本研究係以電漿激發化學氣相沉積 (PECVD) 法，利用氮氣輸送四異丙基鈦酸酯 ( $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ ) 之蒸氣，以氧氣當電漿激發氣體產生反應，沉積二氧化鈦觸媒薄膜於矽基板上，並以此觸媒進行甲醇蒸氣之光催化反應研究其觸媒活性。製備二氧化鈦觸媒薄膜之控制因子包括基板溫度、氧氣流量、退火溫度及電漿射頻功率，經由 X 光粉末繞射儀 (XRD)、場發射掃描式電子顯微鏡 (FESEM)、化學分析電子能譜儀 (ESCA) 及三維奈米拉曼螢光顯微鏡 (Raman)，分析觸媒薄膜表面特性，並以氣相層析儀 (GC) 偵測甲醇，探討不同製程條件之二氧化鈦觸媒薄膜對甲醇蒸氣轉化率之影響。

實驗中發現，以 Scherrer equation 估算二氧化鈦之顆粒粒徑介於 25.966 nm~33.329 nm 之間。適當的基板溫度、氧流量、退火溫度及射頻功率，有助於二氧化鈦銳鈦礦相的生成，並發現二氧化鈦觸媒薄膜在基板溫度 500°C、氧流量 70 sccm、退火溫度 700°C 及射頻功率 100 W 時，得到最佳的 Anatase  $\text{TiO}_2$  觸媒薄膜。在甲醇初始濃度 144 ppmv，溼度 2.94 ppmv，反應溫度 75°C，不同光源 (紫外光 365 nm, 8 W、254 nm, 8 W 及日光燈, 8 W) 照射距離 1 cm 下，以批次反應器進行甲醇蒸氣之光催化分解，進行 60 分鐘光照反應。在此三種光源照射下得到最大甲醇轉化率分別為 43.126%、47.438% 及 9.919%，且皆符合 L-H model 之一階動力模式。

關鍵詞：電漿激發化學氣相沉積、光催化、甲醇

## Abstract

This investigation was to prepare  $\text{TiO}_2$  catalyst films in the photocatalytic reaction of methanol vapor by Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD) method, using titanium (IV) isopropoxide ( $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ , TTIP) as a precursor. The vapor of TTIP was carried by nitrogen, and mixed with oxygen to form  $\text{TiO}_2$  catalyst films on Si wafer. The prepared parameters in this study included substrate temperatures, annealing temperatures, flowrate of oxygen and RF power. The films had been characterized by X-ray diffraction (XRD), Field Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM), Electron Spectroscopy for chemical Analysis System (ESCA) and 3D Nanometer Scale Raman PL Microspectrometer (Raman). Moreover, the effect of prepared parameters to catalyst activity was established with the removal efficiency of methanol vapor.

The particle sizes of PECVD- $\text{TiO}_2$  are between 25.966 nm and 33.329 nm by the calculation of Scherrer equation. Optimum Anatase- $\text{TiO}_2$  by PECVD method were obtained under substrate temperatures  $550^\circ\text{C}$ , annealing temperatures  $700^\circ\text{C}$ , flowrate of oxygen 70 sccm and RF power 100 W. The photocatalytic activity by photocatalytic decomposition of methanol vapor over PECVD- $\text{TiO}_2$  catalyst films was examined at a batch reactor under UV-light (with wavelength 365 nm and 254 nm) and a fluorescent light. From the results, the best conversion of methanol with UV-light (wavelength 365 nm and 254 nm) and a fluorescent light was 43.126%, 47.438% and 9.919%, respectively.

**Keywords:** Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition, photocatalysis, methanol

## 目錄

第一章 緒論.....	1
1-1 研究動機.....	1
1-2 研究內容.....	4
第二章 文獻回顧.....	5
2-1 紫外光/光觸媒原理.....	5
2-1-1 異相光催化反應之基本原理.....	5
2-1-2 光觸媒之種類及特性.....	5
2-1-3 光催化反應機制.....	6
2-2 二氧化鈦理論構造及特性.....	8
2-3 電漿輔助化學氣相沉積原理.....	10
2-3-1 電漿的形成.....	11
2-3-2 電漿輔助化學氣相沉積.....	13
2-3-3 CVD 的種類與應用.....	15
2-4 薄膜沉積原理.....	15
2-5 PECVD 沉積二氧化鈦之相關文獻.....	16
2-6 影響光觸媒反應之參數.....	19
2-6-1 量子尺寸效應 (quantum size effects, QSE).....	19
2-6-2 光波長.....	21
2-6-3 反應物濃度.....	22
2-6-4 溼度.....	24
2-6-5 氧氣.....	25
2-6-6 光照強度.....	25
2-6-7 溫度.....	26
2-7 甲醇之特性及影響.....	27
第三章 實驗設備與方法.....	30
3-1 實驗藥品及材料.....	30
3-1-1 電漿系統.....	30
3-1-2 GC 系統.....	30
3-2 實驗流程.....	31
3-3 電漿化學氣相沉積法之設備.....	32
3-3-1 PECVD 系統設備.....	32
3-3-2 PECVD 反應氣體裝置.....	33
3-3-3 TiO <sub>2</sub> 觸媒薄膜之製備.....	35
3-4 光觸媒反應之設備.....	37
3-4-1 批次反應器之設計.....	37

3-4-2 光源.....	37
3-5 光催化反應裝置.....	38
3-5-1 背景實驗.....	38
3-5-1-1 直接光解實驗.....	38
3-5-1-2 不照光實驗.....	38
3-5-1-3 批次反應時間測試.....	38
3-6 實驗儀器.....	39
3-6-1 X 光粉末繞射儀 (X-ray powder diffraction patterns, XRD).....	39
3-6-2 場發射掃描式電子顯微鏡 (Field Emission Scanning Electron Microscopy, FESEM).....	40
3-6-3 化學分析電子能譜儀 (Electron Spectroscopy for chemical Analysis System, ESCA), 又稱 XPS.....	40
3-6-4 三維奈米拉曼螢光顯微鏡系統 (3D Nanometer Scale Raman PL Microspectrometer).....	41
3-6-5 氣相層析儀 (Gas Chromatography, GC).....	41
3-6-5-1 GC 分析實驗.....	42
第四章 實驗結果分析與討論.....	43
4-1 TiO <sub>2</sub> 觸媒薄膜之 FESEM 及 XRD.....	43
4-1-1 基板溫度探討.....	43
4-1-2 退火溫度探討.....	47
4-1-3 氧氣流量探討.....	50
4-1-4 電漿功率探討.....	53
4-2 XPS.....	57
4-3 Raman.....	68
4-4 GC.....	71
4-4-1 直接光解實驗.....	71
4-4-2 不照光實驗.....	72
4-4-3 批次反應時間測試.....	72
4-4-4 甲醇在不同製備參數 TiO <sub>2</sub> 觸媒薄膜下之光催化降解反應.....	73
4-4-4-1 在光源 UV 365 nm 下光催化降解甲醇.....	74
4-4-4-2 在光源 UV 254 nm 下光催化降解甲醇.....	77
4-4-4-3 在光源為日光燈下光催化降解甲醇.....	80
4-4-5 反應動力模式.....	83
4-4-6 小結.....	85
第五章 結論與建議.....	86
5-1 結論.....	86

5-2 建議.....	87
參考文獻.....	88
附錄一 甲醇之 GC 檢量線.....	95
附錄二 JCPDS 資料庫-TiO <sub>2</sub> .....	96
附錄三 ln(Co/C)對時間 t 之關係圖.....	98

## 表目錄

表 1-1	不同觸媒製備方法之優缺點.....	3
表 2-1	Anatase 和 Rutile 之物理特性比較.....	10
表 2-2	二次電子與氣體分子之撞擊狀況.....	13
表 2-3	各種 CVD 製程之相對優缺與應用.....	15
表 2-4	甲醇之主要特性.....	28
表 2-5	甲醇之健康危害及暴露症狀.....	29
表 3-1	電漿化學氣相沉積系統.....	32
表 3-2	TiO <sub>2</sub> 薄膜觸媒製備參數範圍.....	35
表 3-3	GC 分析實驗的操作溫度.....	42
表 4-1	以 Scherrer equation 估算在不同沉積溫度下之粒徑大小	44
表 4-2	以 Scherrer equation 估算在不同退火溫度下之粒徑大小	47
表 4-3	以 Scherrer equation 估算在不同氧流量下之粒徑大小...	50
表 4-4	以 Scherrer equation 估算在不同電漿功率下之粒徑大小	54
表 4-5	Raman peaks of anatase TiO <sub>2</sub> .....	68
表 4-6	甲醇之轉化率 ( 甲醇初始濃度 144 ppmv , 溼度 2.94 ppmv , UV:365 nm, 8 W ).....	76
表 4-7	甲醇之轉化率 ( 甲醇初始濃度 144 ppmv , 溼度 2.94 ppmv , UV:254 nm, 8 W ).....	79
表 4-8	甲醇之轉化率 ( 甲醇初始濃度 144 ppmv , 溼度 2.94 ppmv , 光源為日光燈, 8 W ).....	82
表 4-9	光催化甲醇之 L-H 動力模式 ( 甲醇初始濃度 144 ppmv , 溼度 2.94 ppmv , UV:254 nm, 8 W ).....	84
表 4-10	光催化甲醇之 L-H 動力模式 ( 甲醇初始濃度 144 ppmv , 溼度 2.94 ppmv , UV:365 nm, 8 W ).....	84
表 4-11	光催化甲醇之 L-H 動力模式 ( 甲醇初始濃度 144 ppmv , 溼度 2.94 ppmv , 光源: 日光燈, 8 W ).....	85

## 圖目錄

圖 1-1	光觸媒環境應用機制與對象.....	3
圖 2-1	常用半導體之能隙.....	6
圖 2-2	半導體受光激發後之電子-電洞生成及界面反應示意圖...	7
圖 2-3	二氧化鈦之銳鈦礦結構能隙帶.....	8
圖 2-4	三種二氧化鈦的結構 (A) Anatase struture ; (B) Rutile struture ; (C) Brookite struture.....	10
圖 2-5	DC glow-discharge setup.....	11
圖 2-6	氣體隨外加氣壓的變化圖, I-V.....	12
圖 2-7	RF plasma 之自我偏壓.....	13
圖 2-8	PECVD 系統結構示意圖.....	14
圖 2-9	薄膜沈積機制說明圖.....	16
圖 2-10	TTIP 形成二氧化鈦之反應機制圖.....	17
圖 2-11	量子井、量子線、量子點與電子的物質波長比較.....	20
圖 2-12	太陽光譜分布圖.....	22
圖 2-13	二氧化鈦光觸媒淨化環境大氣機制示意圖.....	25
圖 3-1	實驗流程圖.....	31
圖 3-2	電漿輔助化學氣相沉積系統.....	34
圖 3-3	TiO <sub>2</sub> 觸媒薄膜製備流程圖.....	35
圖 3-4	矽晶片之前處理.....	36
圖 3-5	批次反應器設計.....	37
圖 4-1	在不同沉積溫度下之 FESEM 圖 (100W, O <sub>2</sub> :70sccm, non-annealing) (a) 400°C (b) 450°C (c) 500°C (d) 550°C ...	45
圖 4-2	在不同沉積溫度下之 FESEM 圖 (100W, O <sub>2</sub> :70sccm, 700°C -annealing) (a) 400°C (b) 450°C (c) 500°C (d) 550°C ....	45
圖 4-3	在不同沉積溫度下之 XRD 圖.....	46
圖 4-4	在不同退火溫度下之 FESEM 圖 (100W, O <sub>2</sub> :70sccm, substrate:500°C) (a) non-annealing (b) 600°C (c) 700°C (d) 800°C .....	48
圖 4-5	在不同退火溫度下之 XRD 圖.....	49
圖 4-6	在不同氧流量下之 FESEM 圖 (100W, substrate:500°C, non-annealing) (a) 100sccm (b) 70sccm (c) 50sccm.....	51
圖 4-7	在不同氧流量下之 FESEM 圖 (100W, substrate:500°C, 700°C-annealing) (a) 100sccm (b) 70sccm (c) 50sccm.....	51
圖 4-8	在不同氧流量下之 XRD 圖.....	52

圖 4-9 在不同電漿功率下之 FESEM 圖 ( $O_2$ :70sccm, substrate:500°C, non-annealing) (a) 0W (b) 50W (c) 100W (d) 150W.....	55
圖 4-10 在不同電漿功率下之 FESEM 圖 ( $O_2$ :70sccm, substrate:500°C, 700°C-annealing 12hr) (a) 0W (b) 50W (c) 100W (d) 150W.....	55
圖 4-11 在不同電漿功率下之 XRD 圖.....	56
圖 4-12 $O_2$ :70sccm, substrate:500°C, 0W, 700°C-annealing 12hr 之 XPS.....	58
圖 4-13 $O_2$ :70sccm, substrate:500°C, 50W, 700°C-annealing 12hr 之 XPS.....	58
圖 4-14 $O_2$ :70sccm, substrate:500°C, 100W, 700°C-annealing 12hr 之 XPS.....	59
圖 4-15 $O_2$ :70sccm, substrate:500°C, 150W, 700°C-annealing 12hr 之 XPS.....	59
圖 4-16 $O_2$ :70sccm, substrate:400°C, 100W, 700°C-annealing 12hr 之 XPS.....	60
圖 4-17 $O_2$ :70sccm, substrate:450°C, 100W, 700°C-annealing 12hr 之 XPS.....	60
圖 4-18 $O_2$ :70sccm, substrate:550°C, 100W, 700°C-annealing 12hr 之 XPS.....	61
圖 4-19 $O_2$ :50 sccm, substrate:500°C, 100 W, 700°C-annealing 之 XPS.....	61
圖 4-20 $O_2$ :100 sccm, substrate:500°C, 100 W, 700°C-annealing 12hr 之 XPS.....	62
圖 4-21 $O_2$ :70 sccm, substrate:500°C, 100 W, non-annealing 之 XPS.....	62
圖 4-22 $O_2$ :70 sccm, substrate:500°C, 100 W, 600°C-annealing 12hr 之 XPS.....	63
圖 4-23 $O_2$ :70 sccm, substrate:500°C, 100 W, 800°C-annealing 12hr 之 XPS.....	63
圖 4-24 在不同沉積溫度下之 XPS 圖 (100W, $O_2$ :70sccm, 700°C-annealing) (a) $Ti_{2p}$ and (b) $O_{1s}$ .....	64
圖 4-25 在不同退火溫度下之 XPS 圖 (100W, $O_2$ :70sccm, substrate:500°C) (a) $Ti_{2p}$ and (b) $O_{1s}$ .....	65
圖 4-26 在不同氧流量下之 XPS 圖 (100W, substrate:500°C, 700°C-annealing) (a) $Ti_{2p}$ and (b) $O_{1s}$ .....	66
圖 4-27 在不同電漿功率下之 XPS 圖 ( $O_2$ :70sccm, substrate:500°C, 700°C-annealing) (a) $Ti_{2p}$ and (b) $O_{1s}$ .....	67

圖 4-28 在不同沉積溫度下之 Raman 圖 (100W, O <sub>2</sub> :70sccm, 700 °C-annealing 12hr).....	69
圖 4-29 在不同退火溫度下之 Raman 圖 (100W, O <sub>2</sub> :70sccm, substrate:500°C).....	70
圖 4-30 在不同氧流量下之 Raman 圖 (100W, substrate:500°C, 700°C-annealing 12hr).....	70
圖 4-31 在不同電漿功率下之 Raman 圖 (O <sub>2</sub> :70sccm, substrate:500°C, 700°C-annealing 12hr).....	71
圖 4-32 甲醇濃度對時間之不照光變化圖 (甲醇初始濃度 144 ppmv, 溼度 2.94 ppmv).....	72
圖 4-33 甲醇濃度對時間之變化圖 (甲醇初始濃度 144 ppmv, 溼度 2.94 ppmv, UV:254 nm, 8 W).....	73
圖 4-34 不同基板溫度之 TiO <sub>2</sub> 觸媒薄膜, 甲醇轉化率對時間的變化圖 (甲醇初始濃度 144 ppmv, 溼度 2.94 ppmv, UV: 365 nm, 8 W).....	74
圖 4-35 不同氧氣流量之 TiO <sub>2</sub> 觸媒薄膜, 甲醇轉化率對時間的變化圖 (甲醇初始濃度 144 ppmv, 溼度 2.94 ppmv, UV: 365 nm, 8 W).....	75
圖 4-36 不同退火溫度之 TiO <sub>2</sub> 觸媒薄膜, 甲醇轉化率對時間的變化圖 (甲醇初始濃度 144 ppmv, 溼度 2.94 ppmv, UV: 365 nm, 8 W).....	75
圖 4-37 不同射頻功率之 TiO <sub>2</sub> 觸媒薄膜, 甲醇轉化率對時間的變化圖 (甲醇初始濃度 144 ppmv, 溼度 2.94 ppmv, UV: 365 nm, 8 W).....	76
圖 4-38 不同基板溫度之 TiO <sub>2</sub> 觸媒薄膜, 甲醇轉化率對時間的變化圖 (甲醇初始濃度 144 ppmv, 溼度 2.94 ppmv, UV: 254 nm, 8 W).....	77
圖 4-39 不同氧流量之 TiO <sub>2</sub> 觸媒薄膜, 甲醇轉化率對時間的變化圖 (甲醇初始濃度 144 ppmv, 溼度 2.94 ppmv, UV: 254 nm, 8 W).....	78
圖 4-40 不同退火溫度之 TiO <sub>2</sub> 觸媒薄膜, 甲醇轉化率對時間的變化圖 (甲醇初始濃度 144 ppmv, 溼度 2.94 ppmv, UV: 254 nm, 8 W).....	78
圖 4-41 不同射頻功率之 TiO <sub>2</sub> 觸媒薄膜, 甲醇轉化率對時間的變化圖 (甲醇初始濃度 144 ppmv, 溼度 2.94 ppmv, UV: 254 nm, 8 W).....	79
圖 4-42 不同基板溫度之 TiO <sub>2</sub> 觸媒薄膜, 甲醇轉化率對時間的變化圖 (甲醇初始濃度 144 ppmv, 溼度 2.94 ppmv, 日光燈, 8 W).....	80

圖 4-43 不同氧流量之 $\text{TiO}_2$ 觸媒薄膜，甲醇轉化率對時間的變化圖 (甲醇初始濃度 144 ppmv，溼度 2.94 ppmv，日光燈, 8 W).....	81
圖 4-44 不同退火溫度之 $\text{TiO}_2$ 觸媒薄膜，甲醇轉化率對時間的變化圖 (甲醇初始濃度 144 ppmv，溼度 2.94 ppmv，日光燈, 8 W).....	81
圖 4-45 不同射頻功率之 $\text{TiO}_2$ 觸媒薄膜，甲醇轉化率對時間的變化圖 (甲醇初始濃度 144 ppmv，溼度 2.94 ppmv，日光燈, 8 W).....	82

# 第一章 緒論

## 1-1 研究動機

隨著科技與工業的蓬勃發展，環境的污染已成為世界性的焦點。然而環境污染也成為化工領域的研究熱潮。異相光催化更是日益受到重視的污染防治技術，利用半導體材料，在提供足夠的能量之下，將價帶 (valence band) 的電子激發到傳導帶 (conduction band) 上，繼而產生具有很強反應活性的電子-電洞對，並在塊材表面參與並加速氧化還原反應的進行。

自 1972 年，Fujishima 與 Honda[1]發表第一篇有關光催化觸媒的研究，利用  $\text{TiO}_2$  當陽極，Pt 當陰極，外加紫外光照射  $\text{TiO}_2$  表面，產生催化作用使  $\text{H}_2\text{O}$  解離為  $\text{H}_2$  和  $\text{O}_2$ ，從此開啟了光觸媒 (photocatalysis) 的新應用領域，至今已有許多有關光催化在污染防治裡面的研究報告。氣相污染物中有許多揮發性有機物 (Volatile Organic Compounds, VOCs)。常見的 VOCs 包括醇類、酮類、醚類、烴類、鹵化烴...等碳氫化合物，其主要來源為石油化學工業、交通工具產生之廢氣、印刷工業、電子業及乾洗業[2]等。VOCs 揮發散佈在空氣中，被人體吸入造成健康直接與間接的危害，增加了致癌的可能性。在光觸媒催化下，使周圍的氧氣及水分子產生氧化力極強的氫氧自由基 ( $\text{OH}\cdot$ ) 或雙氧自由基 ( $\cdot\text{O}_2$ )，幾乎能夠分解所有的有機物質。可用來作為光觸媒的化合物包含  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{WO}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{SrTiO}_3$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{CdS}$ 、 $\text{ZnS}$  等氧化物、硫化物與混合型氧化物，而其中以  $\text{TiO}_2$  (Titanium Dioxide) 最常被使用[3]，因為它具有很強的氧化還原能力、化學穩定性高、價錢低廉、可回收利用以及對環境無害等特性，所以很多研究均是以  $\text{TiO}_2$  光觸媒為出發點。

隨著材料技術的發展，當材料小至奈米尺度時，其光學及物理化學性質皆會產生巨大的變化，如強度、韌性、磁性、光吸收性、表面積、熱導度、導電度及亮度等性質增加。而光觸媒材料的性質和使用性能也開始取決於奈米結構的發展。對於奈米級材料而言，量子效應 (Quantum Size Effect) 所產生的影響已引起注目並加以探討。因此 Lyons 等人指出[4]，光催化法被列為一個具有發展潛力及值得深入

研究的方法，但其在實際應用上仍具有以下缺點：(1)量子產量（光子利用效率）偏低；(2)激發光源為紫外光，需使用人工光源。以上缺點之可能原因主要即為光觸媒受光照射後產生之電子電洞對，在沒有良好的電子接受者或高電荷傳送能力下，電子電洞往往會發生重組的現象，成為限制紫外光 / 光觸媒程序之最主要因素。

TiO<sub>2</sub> 光觸媒應用，如 圖 1-1 光觸媒環境應用機制與對象所示，包括抗菌、防污 (Self-cleaning)、脫臭、防霧、水資源淨化、抗癌醫療以及光合作用 (Photosynthesis, Solar Cell) 等方面[5]，而光觸媒應用產品眾多，但也有許多新產品仍在摸索階段，對民生關係相當密切，也是未來促進產業發展不可或缺的技术。

TiO<sub>2</sub> 光觸媒的製備方法，見 表 1-1 不同觸媒製備方法之優缺點。一般常見為含浸法(Impregnation)、溶液凝膠法 (Sol-gel)[6, 7]、化學氣相沉積法 (Chemical Vapor Deposition, CVD)[8-13]。其他的有物理氣相沉積法 (PVD)[14]、熱氧化法[8, 15]、蒸鍍法、Ion beam-assisted IAD[10, 16, 17]、原子層磊晶法 (atomic layer deposition)[18]等，這些方法均能得到高品質的薄膜[19]。本實驗採用電漿輔助化學氣相沉積法 (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition, PECVD) 製備 TiO<sub>2</sub> 薄膜[20, 21]，因其有良好的階梯覆蓋性 (Step Coverage)、長晶層厚度均勻以及可避免因熱循環而造成的缺陷等優點[20, 22]。

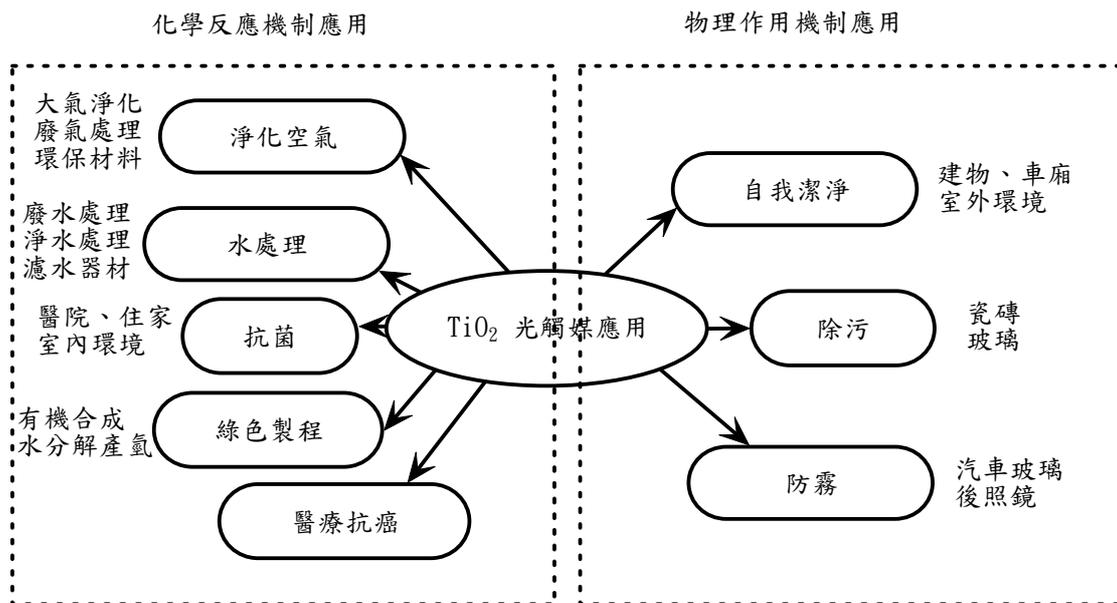


圖 1-1 光觸媒環境應用機制與對象

表 1-1 不同製備  $\text{TiO}_2$  觸媒方法之優缺點[19]

方法	優點	缺點
含浸法	1. 製備過程簡單 2. 不需要特殊設備 3. 便於使用金屬添加物	1. 膜厚均勻性較差 2. 附著能力較差，易有剝落情形
溶液凝膠法	1. 可得較大比表面積 2. 厚度均勻 3. 由溫度可控制觸媒活性	1. 製備過程複雜 2. 需要高溫設備 3. 基板材質受到限制需添加分散劑
化學氣相沉積法	1. 觸媒薄膜厚度均勻 2. 觸媒顆粒大小孔徑較能控制 3. 觸媒固定性佳	1. 基板材質受到限制 2. 需要高溫設備 3. 製備設備較為複雜

## 1-2 研究內容

本研究不用其他研究所使用的  $\text{TiCl}_4$ [23] 當前趨物，因其在實驗過程中會傷害儀器系統並且不利  $\text{TiO}_2$  觸媒薄膜的形成，而是以四異丙基鈦酸酯“ $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ , Titanium (IV) isopropoxide” (簡稱 TTIP) 為前趨物，以  $\text{N}_2$  作為載流氣體，將  $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$  蒸氣帶入腔體 (chamber) 中反應以生成  $\text{TiO}_2$  觸媒薄膜，並探討甲醇氣體於  $\text{TiO}_2$  觸媒薄膜表面之光催化活性反應之研究。

- (1) 利用電漿輔助化學氣相沉積法 (Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition, PECVD)，以 TTIP 為反應源，在不同的基板溫度、退火溫度、氧氣流量及電漿功率等參數下，生成  $\text{TiO}_2$  觸媒薄膜，並以場發射掃描式電子顯微鏡 ([Field Emission Scanning Electron Microscopy](#), FESEM)、X 光粉末繞射儀 (X-ray Powder Diffraction Patterns, XRD)、化學分析電子能譜儀 (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis, ESCA)、三維奈米拉曼螢光顯微鏡系統 (3D Nanometer Scale Raman PL Microspectrometer) 進行  $\text{TiO}_2$  觸媒薄膜披覆狀況、晶形分析、表面成分組成、吸收波長範圍及分子結構、化學鍵位置之情況。
- (2) 進行甲醇之光催化反應，探討各參數下所製備之  $\text{TiO}_2$  觸媒薄膜之光催化反應，實驗控制因子包括反應物起始濃度、溼度、光照強度，並以 GC/TCD 定量甲醇之有機揮發物濃度。
- (3) 本研究以 PECVD 法所製備之  $\text{TiO}_2$  觸媒薄膜，除致力於改善量子產量 (光子利用效率) 偏低之效率外，並期望光觸媒能在可見光範圍發揮功用。

## 第二章 文獻回顧

### 2-1 紫外光/光觸媒原理

#### 2-1-1 異相光催化反應之基本原理

光催化反應可分為同相光催化反應 (Homogeneous Catalytical Reaction) 及異相光催化反應 (Heterogeneous Catalytical Reaction) 兩種。同相光催化反應係指觸媒與反應物都存在於同一相中(如:UV/O<sub>3</sub> 分解 VOCs)；而異相光催化反應係指固態觸媒與液態或氣態之反應物進行光催化反應之現象，所以異相光催化反應較為複雜[24] (如:UV/TiO<sub>2</sub> 分解 VOCs)。異相光催化反應通常包括幾個步驟：

- (1) 紫外光照射產生電子電洞對。
- (2) 反應物由流體相擴散至觸媒表面。
- (3) 反應物吸附在觸媒的活性基 (active site) 上。
- (4) 反應物在活性基上與電子電洞對進行化學反應，分子重新組合形成活化複體，並生成產物。
- (5) 產物離開活化基，使觸媒之活化基再生。
- (6) 生成物經由觸媒內部轉移至表面上，再由觸媒表面經薄膜擴散至流體中。

在異相光催化反應中[25]，光催化反應的基本機制是在適當波長的光照射下（亦即提供足夠的能量下），先將觸媒（如：TiO<sub>2</sub>）誘發成高反應性的電子激發態，隨後經由電子轉移或能量轉移等過程，導致光催化化學反應。

#### 2-1-2 光觸媒之種類及特性

光觸媒 (Photocatalyst) 材料有許多種類，基本上屬於半導體，包括 TiO<sub>2</sub>、WO<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZnO、SrTiO<sub>3</sub>、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、SnO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>、CdS、ZnS 等氧化物、硫化物與混合型氧化物，由於不同的能帶結構(如 圖 2-1 常用半導體之能隙)，會影響半導體的光學性質及物性，一般而言，能隙較大的半導體具有較高的活性，但也需要消耗較多的能量才能加以激發；而能隙太小，被激發的電子-電洞對容易再結合而造成

反應活性不佳。二氧化鈦之粒徑大小也會影響光觸媒的功能[6, 26]，二氧化鈦之粒徑大小須在 5~30nm 範圍內，才有較佳的光催化活性，最佳的粒徑大小約在 7nm 左右。TiO<sub>2</sub> 具有強氧化還原能力、高度的化學穩定性、無毒性，是目前最常用的光觸媒，也最具有商業上的應用價值。

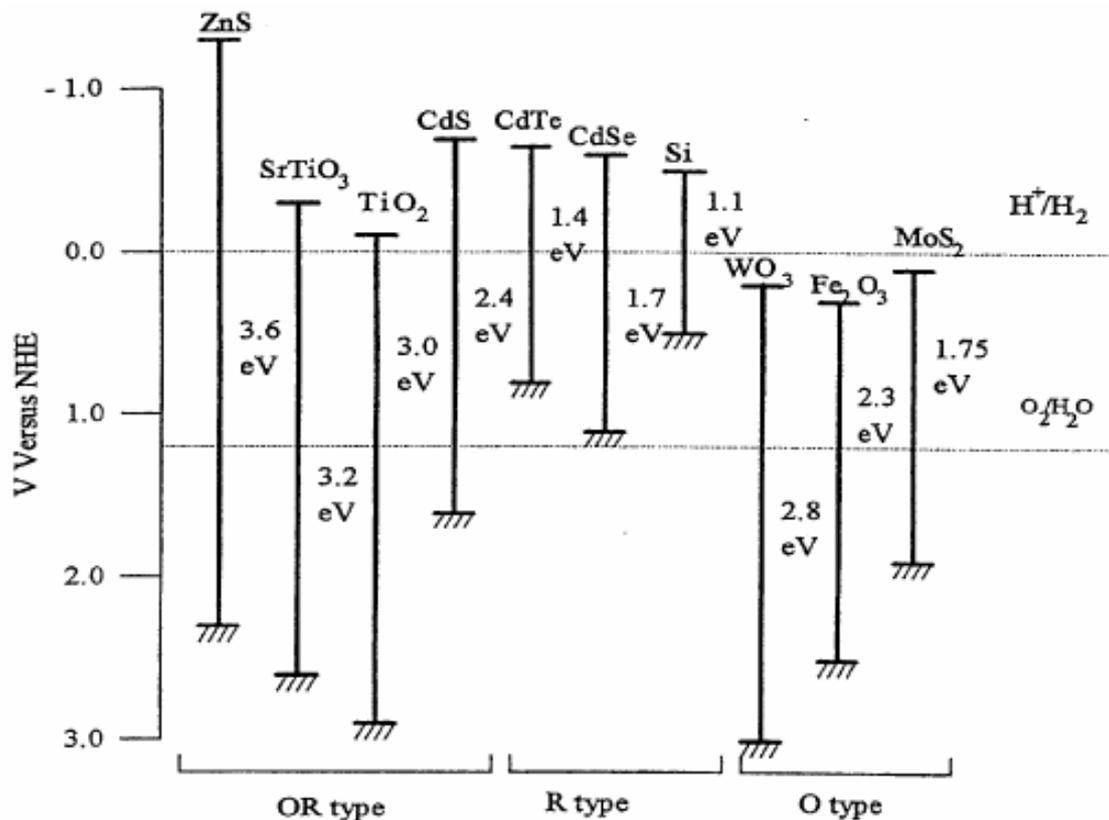
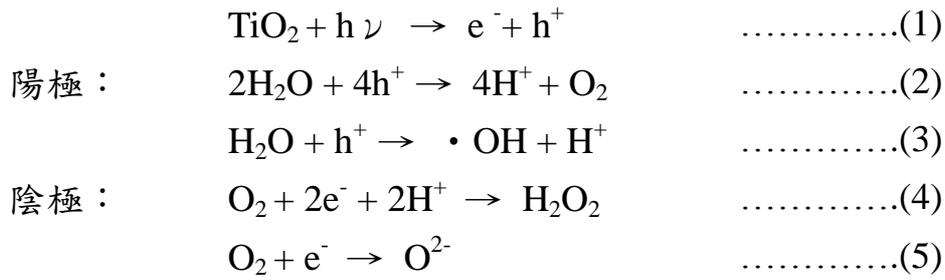


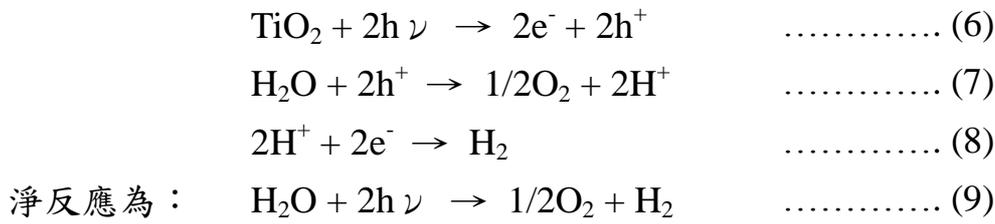
圖 2-1 常用半導體之能隙[27]

### 2-1-3 光催化反應機制

每顆二氧化鈦粒子可視為一個小型化學電池，其表面由許多陽極和陰極活性基組成，能將電子或電洞傳遞給吸附在表面的分子或離子，進行氧化還原反應。例如在水溶液中，如式 1~5 所示，在紫外光照射後產生電子-電洞對，圖 2-2 為光催化 TiO<sub>2</sub> 觸媒之反應機制圖。陽極傳遞電洞可以產生氧分子或 OH 自由基，具強氧化能力(式 2、3)。陰極傳遞電子，在氧存在時生成雙氧水或超氧分子 (O<sup>2-</sup>)，也具有很強的氧化能力(式 4、5)。



二氧化鈦產生的強氧化能力，可用於分解具毒性的有機物質，所以能去除淨化環境中的污染物；除了分解有毒物質外，許多研究也指出可用於分解水分子，其光催化反應將水分解成氫分子和氧分子。



當光源來自太陽時，即代表能將太陽能轉化成氫能源，利用光能即能驅動反應的進行，比起傳統的觸媒需消耗石化能源藉以燃燒升溫、驅動催化反應的進行，更具清淨能源的目標。

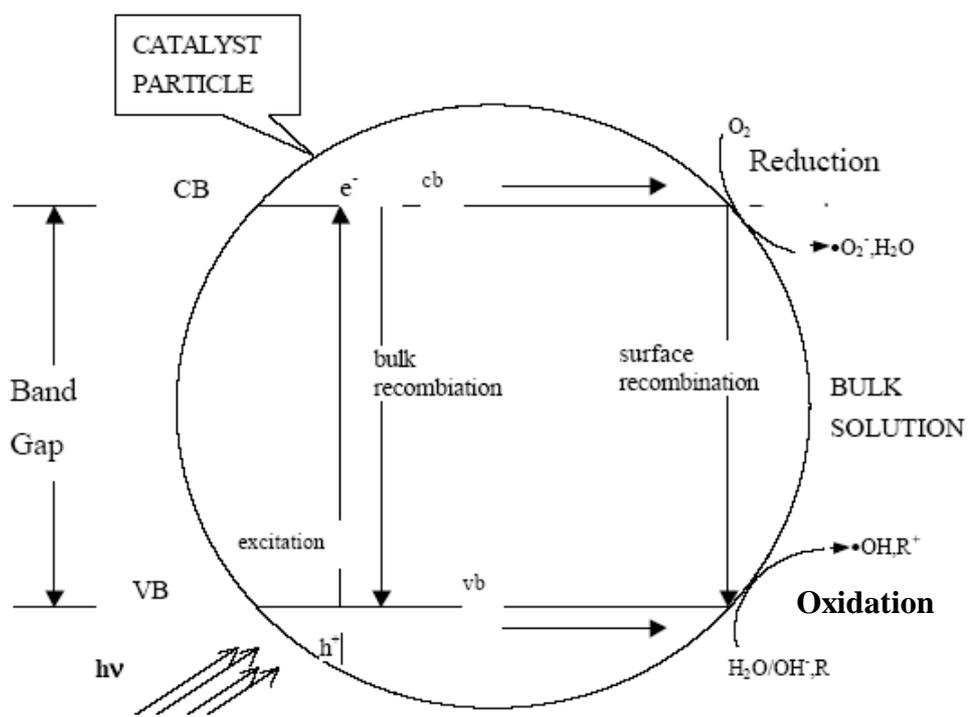


圖 2-2 半導體受光激發後之電子-電洞生成及界面反應示意圖[28]

## 2-2 二氧化鈦理論構造及特性

二氧化鈦 (Titanium dioxide,  $\text{TiO}_2$ ) 屬於 N 型半導體，其在分子結構中屬於閃鋅晶格，其中鈦原子具有 22 個電子，利用外圍 3d 軌域的 4 個價電子與氧原子形成共價鍵。經光照射後，二氧化鈦吸收光子的能量，電子會從基態被激發至較高能階，將共價帶 (Valence Band) 的一個電子提升到傳導帶 (Conduction Band)，結果產生一對自由電子-電洞對載子 (Carrier)，此時電子擁有較高之能量，極不穩定，可以供給週遭需要電子的介質；原共價帶因電子跳脫而有空缺，形成電洞 (帶有正電荷)，也極不穩定，因此週遭介質之任何電子會過來補充。由於二氧化鈦之 Anatase structure 能隙帶 (Band Gap) 大約是 3.2 eV (如圖 2-3 所示)，因此是會被紫外光 (UV) 的能量 (波長  $<388 \text{ nm}$ ) 激發[6, 26]。

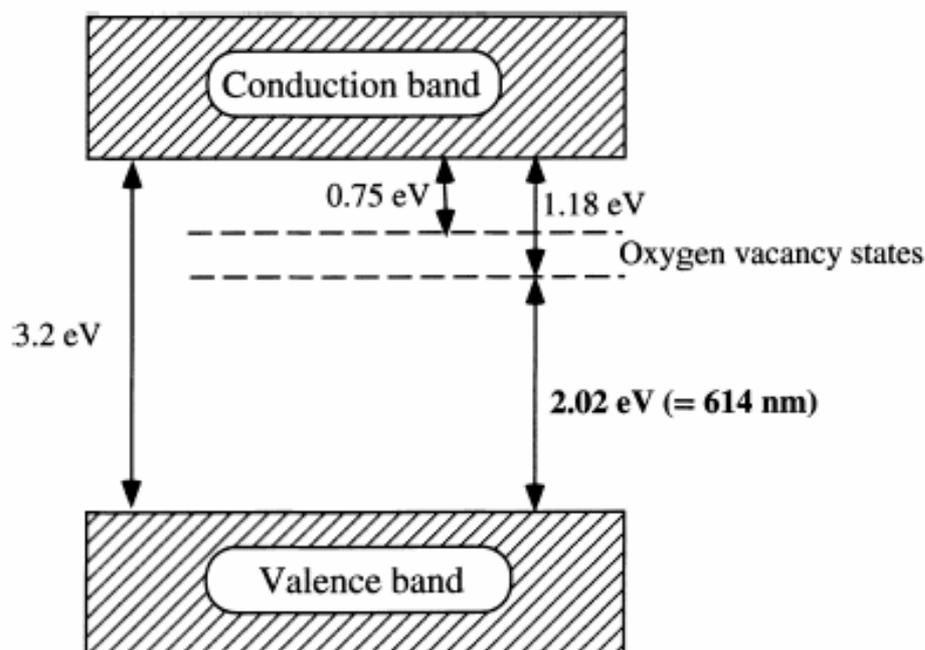


圖 2-3 二氧化鈦之銳鈦礦結構能隙帶[29].

因此就結構原子而言， $Ti^{+4}$  會形成  $Ti^{+3}$ ，而周圍的  $O^{-2}$  則形成  $O^{-1}$ 。產生的電子-電洞對，分別移轉至二氧化鈦表面進行催化反應，電子進行還原反應，電洞則進行氧化反應。半導體之臨界波長可以依據下式計算而得：

$$\lambda = 1240 / E_{b_g}$$

$\lambda$ ：為入射光波長 (nm)

$E_{b_g}$ ：為半導體之能帶間隙 (band gap energy (eV))

而二氧化鈦具有 3.2 eV 的能帶間隙，故經由上式之計算可得知，其臨界波長約為 388 nm，而此正好在紫外光之範圍。

二氧化鈦晶體結構有三種[13, 30, 31]：銳鈦礦 (Anatase)、金紅石 (Rutile) 和板鈦礦 (Brookite)，其中 Anatase 晶相，具有較優良的光觸媒活性，可能原因一是 Anatase 晶型之費米能階 (Fermi level) 高於 Rutile 晶型約 0.2 eV 左右，所以電子-電洞之再結合性較低；二是 Anatase 對  $O_2$  吸附力較強，而  $O_2$  的參與有助於光催化反應之進行，故提升光觸媒之效能，兩者之物理特性比較如表 2-1 所示。Anatase 與 Brookite 晶相為在低溫時可穩定純在的結構，而 Rutile 晶相為在高溫時穩定存在的結構，兩者的相轉移溫度約在 800°C。Anatase 晶相與 Rutile 晶相均為正立方晶系的結構[32, 33] (如圖 2-4 所示)，其晶相皆是以  $TiO_6$  的八面體結構存在，不同的是 Anatase 晶相不論 a、b、c 軸方向，其八面體間的鍵結均是以邊緣相接 (edge-sharing) 的方式鍵結；而 Rutile 晶相則是在 a、b 軸相接於邊角 (corner-sharing)，在 c 軸方向以邊緣相接的方式鍵結。Anatase 晶相的密度為 3.89 g/cm<sup>3</sup>，能隙為 3.2 eV；Rutile 晶相的密度為 4.25 g/cm<sup>3</sup>，能隙為 3.0 eV。

表 2-1 Anatase 和 Rutile 之物理特性比較

物理特性	Anatase	Rutile
密度	3.89 g/cm <sup>3</sup>	4.25 g/cm <sup>3</sup>
折射率	2.71	2.52
硬度	6.0~7.0	5.5~6.0
能隙	3.2 eV	3.0 eV
等電點	6.1	5.6
熔點	轉變為高溫 Rutile	1858°C
光活性	佳	劣

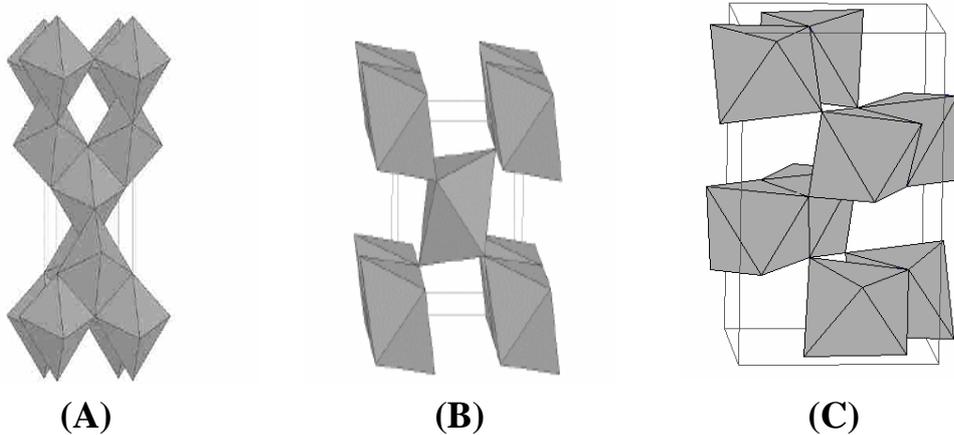


圖 2-4 三種二氧化鈦的結構 (A) Anatase structure ; (B) Rutile structure ; (C) Brookite structure[32, 33]

### 2-3 電漿輔助化學氣相沉積原理

電漿是 1929 年由 Langmuir 提出，當外加能量大於氣體的解離能時可產生電漿，此能量可以直流、射頻、微波等形式提供。能量大部分由電子獲得，電子獲得能量後與其他粒子碰撞，若為彈性碰撞則與較大分子碰撞幾乎不傳遞能量；當電子累積足夠能量後與較重的中性粒子非彈性碰撞可解離而激發電子，再不斷地與重粒子碰撞而維持電漿[34-38]。因為具有普通氣體缺少的有趣性質，所以 Langmuir 就採用”電漿”(plasma) 這個名詞。不久之後，開始以此種意義廣泛使用電漿這個名詞[39]。

### 2-3-1 電漿的形成

產生電漿的示意圖，如圖 2-5 所示。電子從陰極射出，當外加電壓超過崩潰電壓時氣體解離會產生連鎖反應使電漿形成，此崩潰電壓 (Breakdown voltage,  $V_b$ ) 與放電氣體的壓力和電極間之距離有關。

依據 Paschen's law

$$V_b = \frac{c_1(pd)}{c_2 + \ln(pd)}$$

$p$  : 壓力

$d$  : 電極間距離

$C_1, C_2$  : 隨氣體種類而異之常數

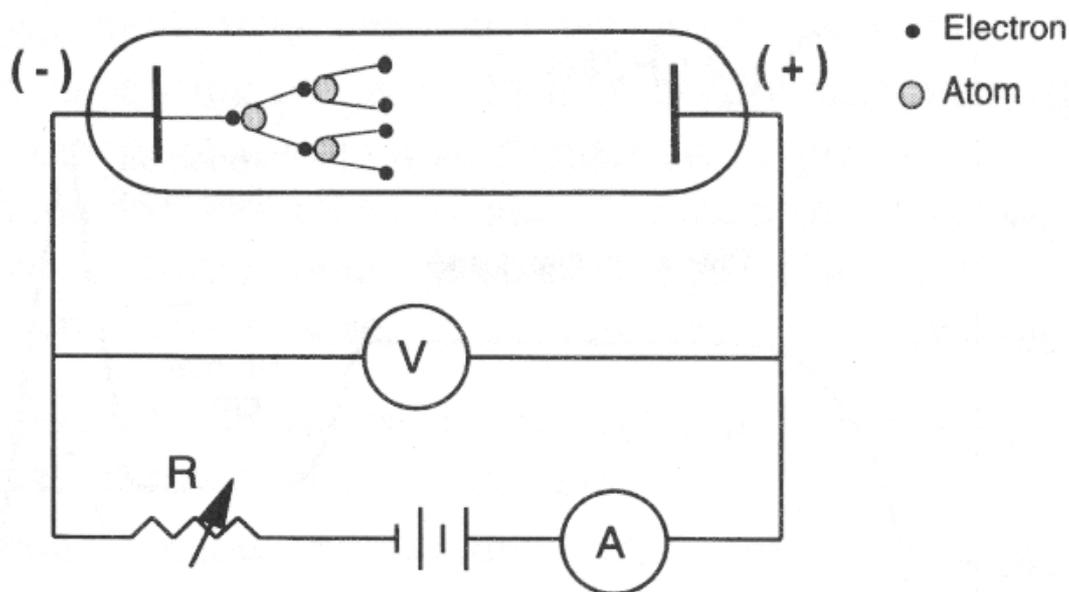


圖 2-5 DC glow-discharge setup[40]

如果電極距離夠小或壓力夠低，由陰極射出之二次電子在到達陽極前僅歷經極少數目的碰撞，因此不夠足以產生足夠數目的離子來產生二次點子；如果壓力太大，電子無法在碰撞間獲得足夠的能量來產生離子，氣體隨外加電壓的變化如圖 2-6 所示。當外加電壓還不會很高時，管內電流的自由電荷會非常小；當外加電壓加大時，氣體的

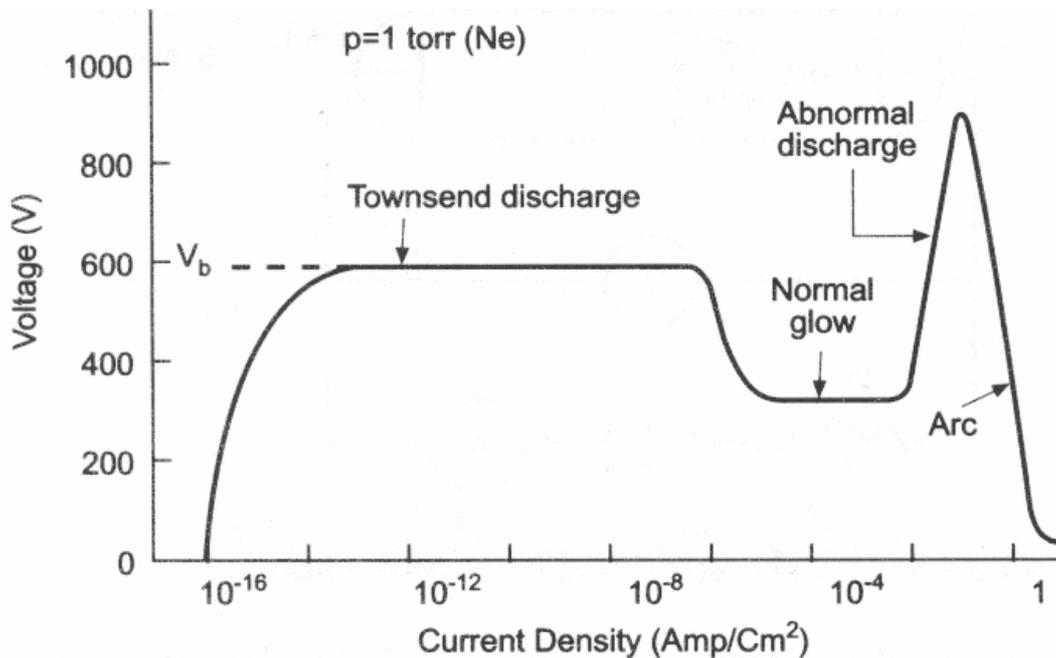


圖 2-6 氣體隨外加電壓的變化圖, I-V

電離產生了更多的帶電粒子，電流穩定上升，此時電壓達到一極限值 (Townsend discharge)，當達到  $V_b$  值，受電場加速的離子猛烈轟擊陰極鈹材，產生二次電子，此二次電子與中性粒子碰撞又產生更多的離子。如果電極距離太大，僅有少部分生成的離子能成功到達陰極使產生二次電極。因此 Paschen's law，實際上反應了直流放電受制於二次電子。當電極導電性不佳時，電子會累積於電極，使電漿無法維持而消失，若採用高頻率的電漿，可在電子還來不及累積時就改變電場方向以維持電漿。在射頻 (radio frequency) 系統中，基於電漿體需保持正電位的原則，時間平均的電漿電位與電極之間會形成一直流偏壓 (DC bias)，如圖 2-7 所示，便可獲致方向性極佳的原子流量，亦即極優異的底部覆蓋率，與不錯的沈積速率。

電漿是一種由正電荷 (離子)，負電荷 (電子) 及中性自由基 (Radical) 所構成的部份解離氣體 (Partially Ionized Gas)。電子與氣體分子的碰撞是彈性碰撞。然而隨著電子能量的增加，最終將具有足夠的能量可以將電子激發，並且使氣體分子解離。此時電子與氣體分子的碰撞則是非彈性碰撞，最重要的非彈性碰撞稱為『解離碰撞』 (ionization collision)，解離碰撞可以釋放出電子。而被解離產生的正離子則會被電場作用往陰極移動，而正離子與陰極撞擊之後並可以再

產生『二次電子』，如表 2-2。如此的過程不斷連鎖反覆發生，解離的氣體分子以及自由電子的數量將會快速增加。一旦電場超過氣體的崩潰電場，氣體就會快速的解離。這些氣體分子中被激發的電子回復至基態時會釋放出光子，因此氣體的光線放射主要是由於電子激發所造成。

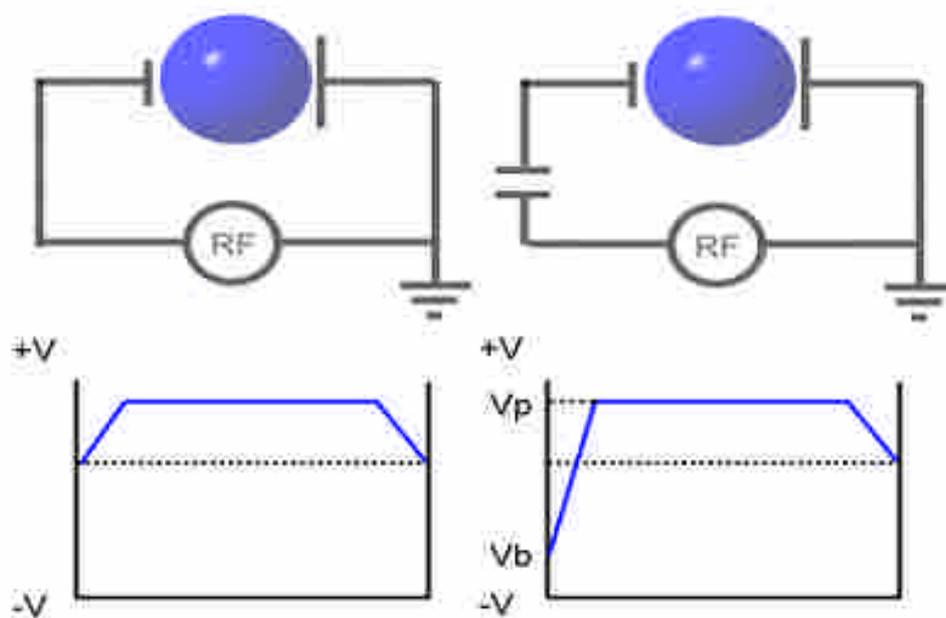


圖 2-7 RF plasma 之自我偏壓

表 2-2 二次電子與氣體分子之撞擊狀況

分子分解 (Molecular Dissociation)	$e^- + A_2 \rightarrow A + A + e^-$
原子電離 (Atomic Ionization)	$e^- + A \rightarrow A^+ + 2e^-$
分子電離 (Molecular Dissociation)	$e^- + A_2 \rightarrow A_2^+ + 2e^-$
原子激發 (Atomic Excitation)	$e^- + A \rightarrow A^* + e^-$
分子激發 (Molecular Excitation)	$e^- + A_2 \rightarrow A_2^* + e^-$

### 2-3-2 電漿輔助化學氣相沉積

電漿輔助化學氣相沉積又稱為輝光反射 (glow discharge) 系統，PECVD 系統使用射頻 (radio frequency, 簡稱 RF), 如圖 2-8 所示。電源供應器提供 RF 電磁波 (13.56 MHz) 產生電漿，使其為輔

助能量，使得化學沉積之反應溫度得以降低，將反應腔中的氣體解離產生電漿，電漿使氣體分子變成較具反應性的化學物種而於基材表面反應，產生固相生成而沉澱堆疊成薄膜，且由電漿產生的自由基會急速增加化學反應速率，所以 PECVD 可在相對低溫時達到高的沉積速率。而腔體內部是以上下兩片極板所構成，此兩片極板通常為鋁製電極，晶片則是放置於下方電極基板上。當兩個電極間外加一個 13.56 MHz 射頻 (RF) 電壓時，兩極間會有輝光放電現象。製程氣體則由上方極板通入進入兩極板間的輝光放電區域，而製程所產生之廢氣則由抽氣幫浦抽至廢氣處理系統。常用製成氣體有  $N_2$ 、 $O_2$ 、 $NH_3$ 、 $N_2O$ 、Ar、 $CH_4$ 、 $CF_4$ 、 $H_2$  等。

儀器特點：1、階梯覆蓋性良好。

2、長晶層厚度均勻。

3、可避免因熱循環而造成的缺陷。

缺點：1、容量有限因此產出數低。

2、容易有微粒的污染。

3、PECVD 所沉積的薄膜中會包含大量的雜質，如氫氣或氮氣等。

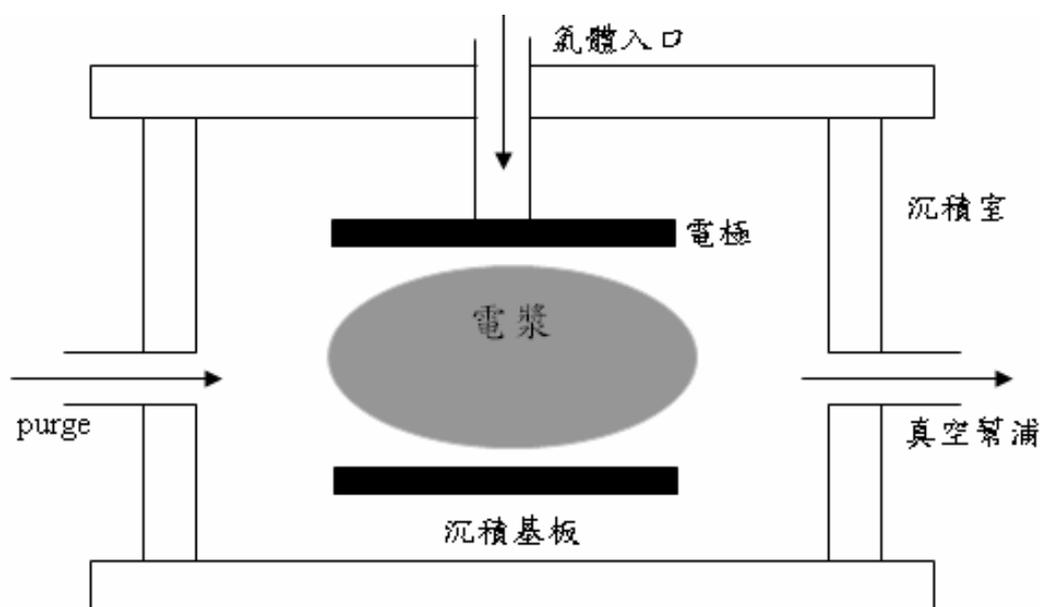


圖 2-8 PECVD 系統結構示意圖[41]

### 2-3-3 CVD 的種類與應用

經常使用在積體電路製程中的 CVD 技術有：(1)大氣壓化學氣相沉積 (atmospheric pressure CVD, APCVD)(2)低壓化學氣相沈積 (low pressure CVD, LPCVD)(3)電漿輔助化學氣相沈積 (plasma enhanced CVD, PECVD)。表 2-3 中將上述的三種製程相對優缺點列表比較。

表 2-3 各種 CVD 製程之相對優缺與應用

製程種類	優點	缺點	應用
<b>APCVD</b>	1. 反應器結構簡單 2. 沉積速率快 3. 低溫製程	1. 階梯覆蓋能力差 2. 粒子污染	低溫氧化物
<b>LPCVD</b>	1. 高純度 2. 階梯覆蓋能力差 3. 可沉積大面積晶片	1. 高溫製程 2. 低沉積速率	1. 高溫氧化物 2. 多晶矽 3. 鎢，矽化鎢
<b>PECVD</b>	1. 低溫製程 2. 高沉積速率 3. 階梯覆蓋能力好	1. 化學污染 2. 粒子污染	1. 低溫絕緣體 2. 鈍化層

### 2-4 薄膜沉積原理

薄膜生成於晶片上，初始於佈滿在晶片表面上之許多氣體分子或其他粒子，如原子團 (radical) 和離子等。這些粒子可能因為化學反應，而產生固態的粒子，然後沈積在晶片表面上；或是因為在歷經表面擴散運動而失去部分的動能之後，被晶片表面所吸附 (absorbed) 而進行沈積的[42]。薄膜沈積的機構，依發生的順序，可以分為以下幾個步驟，如 圖 2-9 薄膜沉積機制說明圖。

#### (1)長晶 (Nucleation)

氣體粒子到達晶片之表面時，可能在晶片表面失去部分的動能而成為吸附原子 (adatoms)，這些吸附原子可能與其他的吸附原子因為交互作用，而將多餘的凝結能釋出並且在晶片的表面上形成一穩定的核團 (cluster)，最後化學性地被吸附在表面上。

## (2)晶粒成長 (Grain Growth)

當薄膜沉積進入晶粒成長之後，晶粒成長所需要的原子來源便不再侷限於吸附原子，也可以是直接從氣相中傳來的粒子，經過與晶粒碰撞後而成為晶粒的一部份。

## (3)晶粒聚結 (Coalescence)

原本獨立的晶粒開始接觸之後，晶粒彼此間之內擴散便開始進行，此現象與粉末材料在進行燒結時所經歷的過程相同。

## (4)縫道填補 (Filling of Channels)

縫道就是晶片表面尚未被吸附原子或是晶粒所覆蓋的區域。當這些位於晶粒間的縫道陸續被填滿之後，整個完整的薄膜便初步的在晶片表面上形成。

## (5)沈積膜成長 (Film Growth)

當薄膜初步在晶片表面上成形後，薄膜沉積便會往增加厚度的方向繼續進行。

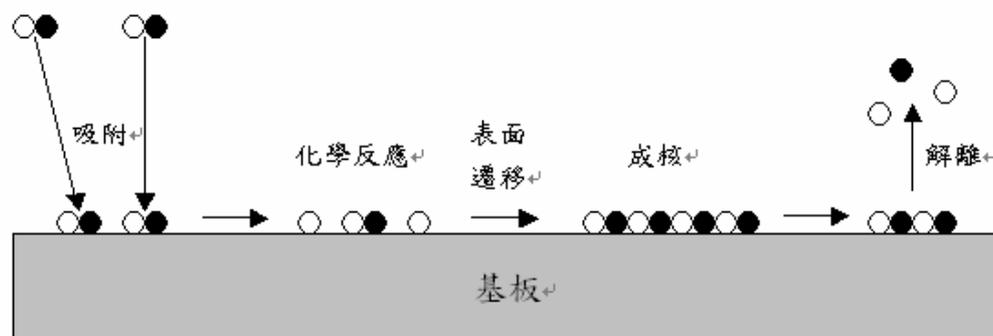


圖 2-9 薄膜沈積機制說明圖

## 2-5 PECVD 沉積二氧化鈦之相關文獻

Guillard 等人[6]用 PECVD 與 sol-gel 法去製備二氧化鈦薄膜並比較薄膜的性質，由研究發現，較小粒子的二氧化鈦會增加光催化，可能是因為粒子的表面積增加，與參與反應之電子電洞對增加的原因。顆粒尺寸和孔隙度也可能影響光催化效果。太高的孔隙度，會

降低粒子間的轉移，因此限制二氧化鈦薄膜的光催化效果。在相同的晶粒尺寸下，薄膜厚度是最重要的參數。

Ahn 等人[43]去探討用 TTIP 生成二氧化鈦薄膜的動力及機制（如圖 2-10 所示），並比較用 LPCVD 和 PECVD 法製備二氧化鈦薄膜的沉積速率與薄膜折射率。發現用 PECVD 法，O<sub>2</sub> 為電漿激發氣體，可得到在 320°C 有最大的沉積速率 580 Å/min，而且是三倍於 LPCVD 的沉積速率。而折射率部分，以 LPCVD 可得到最大值為 2.84；PECVD 可得到最大值為 2.47。

TTIP 形成 TiO<sub>2</sub> 之反應機制：

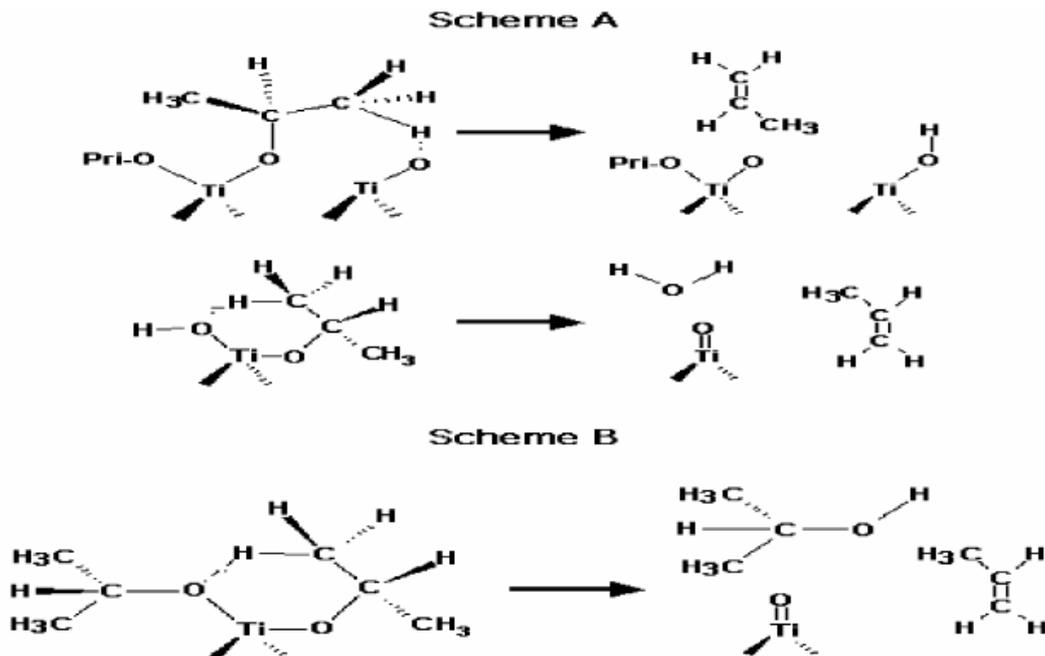
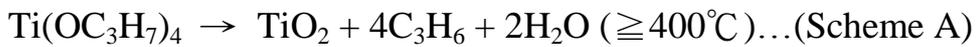


圖 2-10 TTIP 形成二氧化鈦之反應機制圖[43]

Huang 等人[44]也探討用 TTIP 生成二氧化鈦薄膜，並比較使用 LPCVD 及 PECVD 法。由其研究中發現在基板溫度 450°C，不輔助電漿下，亦即使用 LPCVD 法去製備二氧化鈦薄膜時，有 anatase TiO<sub>2</sub> 相之生成並觀察其表面顆粒較大且粗糙，此時二氧化鈦薄膜之

折射率為 2.43；當輔以電漿，亦即使用 PECVD 法製備，在基板溫度 450°C，改變電漿功率從 50 W 到 150 W，隨著功率的增加，二氧化鈦薄膜之折射率有增大的趨勢，並且在功率 125 W 及 150 W 時，有最大折射率 2.8，也發現有 anatase TiO<sub>2</sub> 相之生成而且表面顆粒較小且平滑。

Battiston 等人[20]的研究發現，以 TTIP 當前趨物，在基板溫度為 120°C 和 150°C 時，以 Ar、N<sub>2</sub> 或 O<sub>2</sub> 當電漿氣體，以 PECVD 法沉積出來的二氧化鈦薄膜大致都比較平滑，並且隨著基板溫度的增加或 O<sub>2</sub> 的加入，二氧化鈦薄膜表面的粗糙度也隨著增加。

Lee 等人[45]的研究發現，以 TTIP 當前趨物，O<sub>2</sub> 當電漿氣體，以 PECVD 法沉積在 Si 晶片上的二氧化鈦薄膜，隨著沉積時間的增加，二氧化鈦薄膜之表面型態變的粗糙，而二氧化鈦薄膜經 XRD 所觀察到的結構從 amorphous state 到 crystalline state，而二氧化鈦薄膜之介電性質也因為以 O<sub>2</sub> 當電漿氣體的加入而有所提升。

Lee [46]的研究發現，以 PECVD 所沉積出來的二氧化鈦薄膜，因為電漿所提供的足夠能量使分子激發而增加粒子的移動，並參與二氧化鈦薄膜的成長，使得以 PECVD 法製備之二氧化鈦薄膜在低溫的退火溫度時，有趨向於 anatase TiO<sub>2</sub> 相之生成；在較高的退火溫度下才會有 rutile TiO<sub>2</sub> 相之生成。

Martinet [47]的研究發現，以 tetraethoxysilane (TEOS) 或 TTIP 為前趨物，O<sub>2</sub> 當電漿氣體，在低溫基板溫度下，以 PECVD 製備出來的二氧化矽薄膜和二氧化鈦薄膜，使用在能源電池的抗反射鏡有很好的願景，並對於未來替代能源的發展有很大的助益。

Dalapati [48]等人的研究發現，以 TTIP 為前趨物，O<sub>2</sub> 當電漿氣體，沉積出來的二氧化鈦薄膜，會隨著鍍膜時間的增加，使得 amorphous TiO<sub>2</sub> 會轉變成部分的 crystalline state。

## 2-6 影響光觸媒反應之參數

影響 TiO<sub>2</sub> 光催化反應效果的因素很多，除了前述之 TiO<sub>2</sub> 晶型結構外，光觸媒本身之比表面積及用量、量子尺寸效應、載體的作用、光觸媒製備方式、反應物初始濃度及種類、光強度、光波長、溫度、

溼度及氧濃度... 等，皆會影響光催化 TiO<sub>2</sub> 觸媒反應的效果。

### 2-6-1 量子尺寸效應 (quantum size effects, QSE) [25]

所謂的量子尺寸效應是指半導體塊材大小介於 1nm-10nm 時，粒子的電子價帶與其顆粒大小有關。研究發現，由量子微粒所產生的電子-電洞對，會被侷限在一個幾何尺寸極小的電位能井中，因量子侷限效應 (quantum confinement effect)，使分離的電子態量子井增大半導體能隙，因此量子微粒的電子躍遷過程不同於塊材。在一般塊材中，電子的波長遠小於塊材尺寸，因此量子侷限效應不顯著。如果將某一個維度的尺寸縮到小於一個波長 (如圖 2-11 所示)，此時電子只能在另外兩個維度所構成的二維空間中自由運動，這樣的系統我們稱為量子井 (quantum well)；如果我們再將另一個維度的尺寸縮到小於一個波長，則電子只能在一維方向上運動，我們稱為量子線 (quantum wire)；當三個維度的尺寸都縮小到一個波長以下時，就成為量子點了。真正的關鍵尺寸是由電子在材料內的費米波長 (Fermi wavelength,  $\lambda_F$ ) [49] 來決定。

能隙變化會造成微粒許多性質發生質變，例如顏色產生變化 (吸收光譜改變) 或影響光催化特性。半導體微粒尺寸量子化會提昇半導體的電荷分離能力和光催化活性 [50, 51]，原因為量子尺寸微粒的高表面積改善了反應活性，相較於塊材而言，微粒中的載子轉移到表面上的速度較快；另外量子尺寸微粒在 UV-Vis 吸收光譜中會有藍位移 (blue shift) 的現象，即能隙增大。Brus 曾推導量子化粒子的能階 ( $E^*$ ) 與直徑 (R) 之關係如下列方程式所示：

$$E^* \cong E_g + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2R^2} \left[ \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right] - \frac{1.8e^2}{eR}$$

其中， $E^*$ ：量子化粒子之能階

$E_g$ ：塊材之能階

$\hbar$ ：普朗克常數 (Planck's constant)

R：粒子直徑

$m_e$  與  $m_h$ ：分別為電子與電洞之有效質量 (Effective Mass)

e：大約為 2.718

由於右邊第二項遠大於第三項，因此隨著粒徑變小，能階將變大，增加的幅度將與電荷的有效質量相關，有效質量越小，能階增幅越大，藍移越明顯。

一般認為增大能隙可減少發生內部載子再結合的機率，使電子與電洞的活性增加，故光催化效果提高；但若微粒過小的話，電子-電洞對因距離過近，反而更容易發生表面再結合的現象，降低光催化活性。Z. Zhang 等人[52]曾提出最適當的顆粒大小約在 13.3nm 左右，顆粒太大或太小時均會降低其激發電子的生命週期，減緩它們的氧化還原能力。

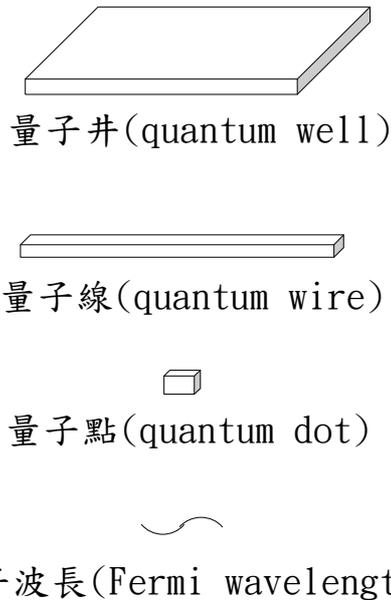


圖 2-11 量子井、量子線、量子點與電子的物質波長比較

## 2-6-2 光波長

光觸媒之效能與使用之光源息息相關，因此了解地球表面所接受的太陽光光譜的分布，對光觸媒之應用將有很大的幫助。圖 2-12 為地球表面之太陽光的光譜分布，受到大氣層對太陽光線吸收的影響，

在波長小於 300 nm 之光線並無法傳送到地球表面來，因此地面所能吸收的太陽光波長，係從 300 nm ~ 2000 nm 以上。就光學特性而言，波長在 400 nm 以下屬於 UV (Ultraviolet Light) 範圍，400 nm ~ 800 nm 屬於可見光 (Visible Light) 範圍。而紫外光依其波長可分為 UVA (315 nm~ 400 nm)、UVB (280 nm ~ 315 nm)及 UVC (230 nm ~ 280 nm) 三個區域，其中 UVC 波長較短，能量較高，可直接作為殺菌燈用於滅菌，但也會對人體造成立即性的傷害，故不適合使用於人體可直接曝露的地方。UVA 則是波長較長，能量較低，因此不會對人體造成立即性的傷害，但也因為能量比較低，所以無直接滅菌的效果。但若在低能量的 UVA 下加入適當的觸媒材料當介質，就可以達到滅菌的效果，也不會對人體造成危害，可兼顧滅菌功能與人體安全維護。

以理論而言，單一光子的能量強弱取決於光線的波長 ( $\lambda$ )，其能量反比於波長，正比於頻率，而能量 (E) 常表示如下：

$$E=h\nu =h \cdot C/\lambda$$

其中，h：普朗克常數 (Planck's constant,  $h\div 6.626\times 10^{-34}$  J · s)

$\nu$ ：頻率 ( $s^{-1}$ )

C：光速 ( $C\div 2.9979\times 10^8$  m ·  $s^{-1}$ )

而光線波長依前述之波長範圍可得知，紫外光 ( $\lambda < 400$  nm)、可見光 ( $400$  nm  $< \lambda < 800$  nm) 及 紅外光 ( $\lambda > 800$  nm)，並由半導體能階理論來看，需要激發的光觸媒材料之光波長為  $\lambda = 1240 / E_{bg}$  (nm)，若要激發能階為 3.2 eV 之銳鈦礦，則需要 388 nm 以下的紫外光才足以激發。

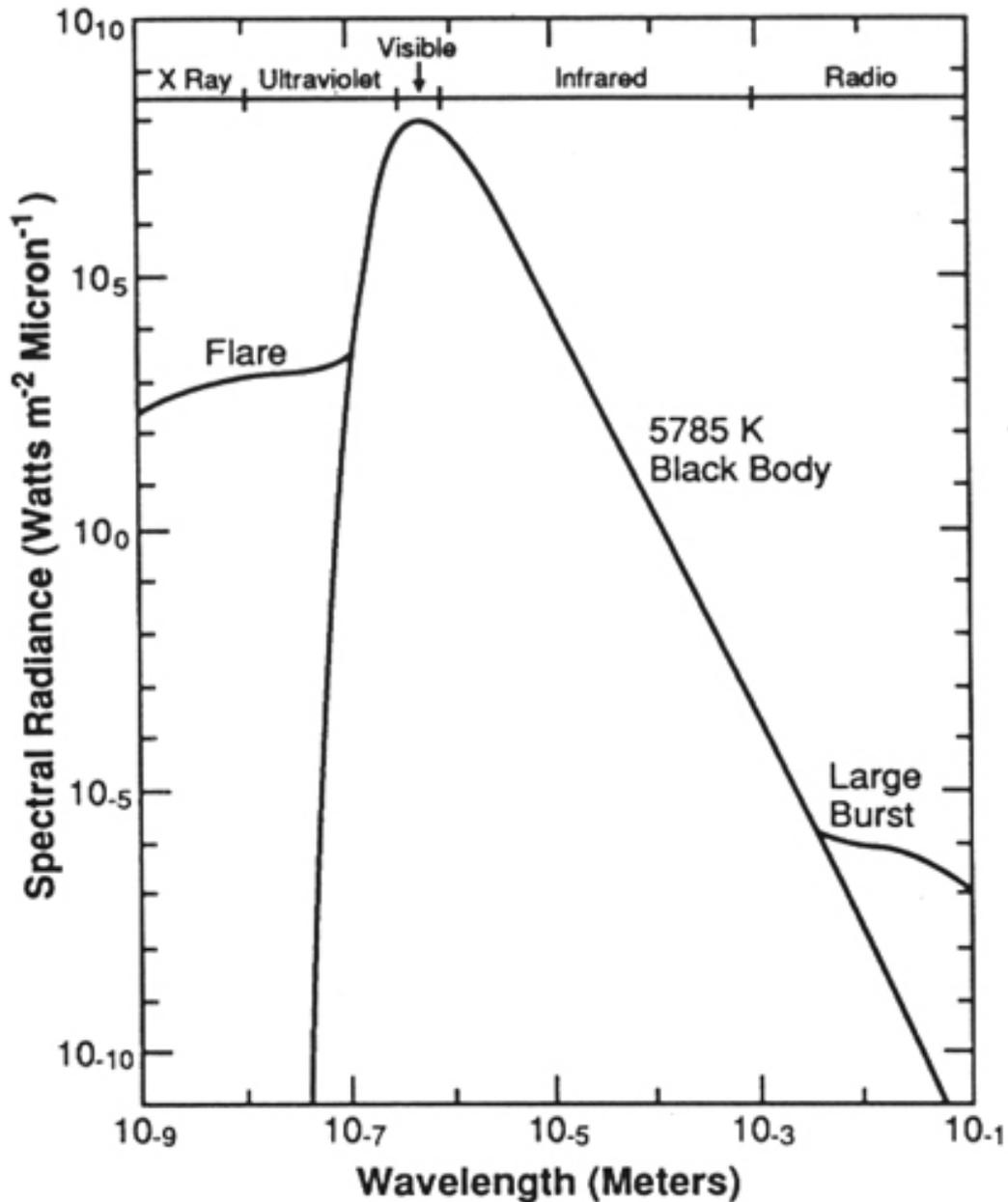


圖 2-12 太陽光譜分布圖

### 2-6-3 反應物濃度

對於光催化反應之速率表示式，由於負氧離子與氫氧自由基是被吸附的氧與水分子及觸媒表面電子與電洞的反應而產生，再加上污染物須先吸附於光觸媒表面再與自由基反應，而通常反應物在催化劑表面的擴散速率一般要快於表面反應的速率，因此表面反應速率決定了異相光催化反應的總速率，所以反應速率可表示如下：

$$r = k \theta_R \theta_{OH}$$

其中， $r$ ：反應速率

$k$ ：反應速率常數

$\theta_R$ ：有機物分子  $R$  在  $TiO_2$  表面的覆蓋率

$\theta_{OH}$ ： $\cdot OH$  在  $TiO_2$  表面的覆蓋率

對於反應條件固定的一反應體系中，可以視  $\theta_{OH}$  為定值，生成物是弱吸附的，故可由吸附反應模式 Langmuir-Hinshelwood Model 表示如下：

$$r = \frac{kKC}{1 + KC}$$
$$\rightarrow \frac{1}{r} = \frac{1}{kK} \frac{1}{C} + \frac{1}{k}$$

其中， $r$ ：反應速率

$K$ ：吸附平衡常數

$k$ ：反應速率常數

$C$ ：污染物之濃度

可利用上述公式將實驗結果代入，畫出反應速率對濃度的關係曲線，以求得吸附平衡常數及反應速率常數。並可由上式得知：

- (1) 當  $C$  的濃度比較大時， $KC \gg 1$ ，即污染物在  $TiO_2$  表面為飽和吸附， $\theta_R \doteq 1$ ， $r = k$ ，反應級數為零。
- (2) 當  $C$  的濃度很小時， $KC \ll 1$ ， $r = kKC$ ，反應級數為 1。
- (3) 當  $C$  的濃度適中時，反應級數為 0~1。

Sang 等人[53]研究發現，使用批次反應器對 trichloroethylene (TCE), acetone, methanol 和 toluene 等不同污染物進行不同的動力學實驗，發現其符合 Langmuir-Hinshelwood Model 模型之假設，即在低濃度時，反應速率與濃度成正比，當提高反應之濃度，則反應速率與濃度無關。而異相光催化反應通常遵循一階動力模式。

Kristof Demeestere 等人[54]研究發現，使用二氧化鈦光觸媒降解 TCE，發現 TCE 的降解效率在較低的初濃度下有比較好的效果。

Muruganandham 和 Swaminathan [55]研究發現，用 UV / TiO<sub>2</sub> 程序處理 Reactive Yellow (RY14)，在低的初始濃度下，有較好的效果。不但符合 Langmuir-Hinshelwood Model，並且遵循一階動力模式。

#### 2-6-4 溼度

光觸媒會產生具有氧化力的活性物質是因為環境中含有水氣、氧氣與適當的光線，當水分子接觸到光觸媒表面的電洞時，會被氧化成雙氧水 (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) 或是氫氧自由基 ( $\cdot$ OH) 的形式。如圖 2-13 二氧化鈦光觸媒淨化環境大氣機制示意圖。所以從理論上來看，若環境中沒有存在水氣時，就不會產生活性物質，但是溼度過高時，也會導致光觸媒表面都被水分子覆蓋，而無法有效的產生活性物質或是吸附污染物，使得光催化的反應速率下降。因此，水氣扮演反應物與吸附競爭的雙重角色。

Kristof Demeestere 等人[54]研究發現，使用二氧化鈦光觸媒降解 TCE，發現 TCE 的降解效率在較低的相對溼度下有比較好的效果。

Raupp 和 Junio [56]對丙酮和乙基丁乙醚之研究發現，在低溼度下，反應會維持於（水分子脫附—OH $\cdot$ 消耗—水分子吸附）之一個假平衡；在高溼度的情況下，假平衡被破壞，造成反應傾向於吸附水分子，亦即光觸媒表面之活性基位被水分子佔據，使得光催化活性降低。

Selloni 等人[57]研究發現，水分子在光觸媒表面上之吸附現象，其中水分子中的氫原子可與二氧化鈦表面羥基之氧原子產生氫鍵而結合，且吸附力強。此結果造成 VOCs 與水分子對同一個吸附基位產生競爭吸附現象。當 VOCs 濃度不變的情況之下，水分子含量逐漸增加，光觸媒便傾向於吸附水分子，隨著水分子在二氧化鈦表面的累積，也包圍了二氧化鈦的吸附基位，並阻隔了 VOCs 在二氧化鈦表面之吸附。

由以上得知，適當的水分子對光催化是有幫助的，但過多的水分子卻也造成了水與 VOCs 之競爭吸附現象。

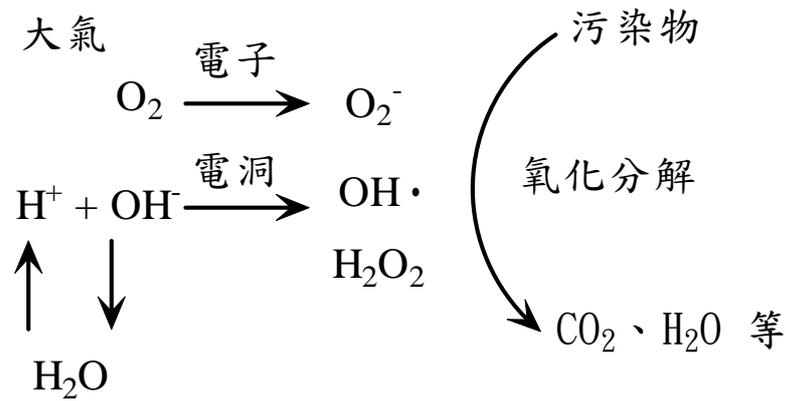


圖 2-13 二氧化鈦光觸媒淨化環境大氣機制示意圖

### 2-6-5 氧氣

氧氣為一個極佳的電子捕捉者[58, 59]，因為導電帶之電子可傳送至表面吸附之氧分子，因此延長了電子電洞對再結合的時間，並有效的提升光催化的效率。

Okamoto 等人[60]研究發現，氧氣在光催化反應中是扮演著電子捕捉者的角色，當二氧化鈦受光激發產生電子電洞對時，氧氣便會吸附在二氧化鈦表面並與電子反應生成  $O_2^-$ ，並降低了電子電洞對的再結合，且在低含氧量時，含氧量的增加會促進反應之進行。此時，氧氣不僅是電子捕捉者，也是  $O_2^-$  之提供者，這些  $O_2^-$  亦會參與氧化反應。

Dibble 等人[61]研究發現，在 TCE 的光催化反應中，氧氣扮演著兩個角色：(1) 電子捕捉者，可避免電子電洞對之再結合；(2) 活性氧 (Activated oxygen) 或與 TCE 反應之含氧中間產物 ( $HO_2\cdot$ 、 $O_3^-$ ...等) 的提供者。

Munuera 等人[62]研究發現，在高含氧量的情況下，並不會增加反應速率。

由以上得知，適當的含氧量對反應是有幫助的，但過多的氧氣，便會使其在光觸媒表面之吸附達飽和，反而對反應是沒有幫助的。

### 2-6-6 光照強度

欲進行異相光催化反應，必須以紫外光照射二氧化鈦表面，激發出電子電洞對。此電子電洞對除了一部分再結合外，其它則產生自由基並參與反應。因此理論上光照強度增加時，可以增加光子的通量，

有利於激發光觸媒產生電子電洞對，而增加污染物之分解反應。但當光照強度繼續增加時，所能激發的電子電洞對也會達到一個定值，而不再有利於反應的進行[63]。

Kim 等人[53]研究發現，光催化分解 VOCs，當增加光強度時，反應速率隨之增加。

Sauer 等人[64]研究發現，光催化分解 safira HEXL dye，在初始濃度 70 ppm，pH=7.0，TiO<sub>2</sub> 之觸媒量 1.0 g/l 下，分解反應速率隨著光照強度的增加而增加。

Okamoto 等人[60]研究發現，光催化降解含酚之水溶液，在低光強度時，反應速率與光強度成一階正比關係；當光強度過高時，反應速率與光強度的 1/2 階成正比，並發現其可能原因是光強度過高時，產生過多的電子電洞對，導致電子電洞對再結合的速率增加，反而影響反應的進行。

### 2-6-7 溫度

增加反應溫度通常是用來加速反應速率的方法，當反應溫度增加時，分子具有較高的動能，使得碰撞頻率和擴散速率增加。對於二氧化鈦光觸媒之能階 3.2 eV 來說，其需要約 308 KJ/mol 之能量才能促使其產生電子電洞對，所以對於一般的加熱程序 (<100°C)，並不能增加光觸媒表面產生電子電洞對之數目，但是增加反應溫度卻可以使污染物本身具有較高的動能，對於光觸媒之反應速率也有所提升。而且 Langmuir-Hinshelwood Model 之反應速率常數 (k) 和吸附平衡常數 (K) 會隨著反應溫度而有所變化，即 k 和 K 均為反應溫度之函數 k(T) 和 K(T)。通常，反應速率常數會遵守 Arrhenius Law [65]，其方程式表示如下：

$$k = A x e^{(-E/RT)}$$

其中，k：反應速率常數

A：頻率因子

E：反應活化能

R：理想氣體常數

T：絕對溫度

由上式等號兩邊取對數可得下式：

$$\ln(k) = \ln(A) + (-E/RT)(1/T)$$

將實驗溫度之 K 值代入，分別以  $\ln k$  對  $1/T$  作圖，並以最小平方方法求線性迴歸，即可由截距求得 A 值，由斜率求得 E 值。

Zhang 等人[66]研究發現，水相分解亞甲基藍 (methylene blue)，增加反應溫度時，反應速率隨之上升。

Hyoungh 等人[67]研究發現，氣相反應降解 NO，增加反應溫度時，反應速率也隨之上升。

## 2-7 甲醇之特性及影響

甲醇 (methanol) 是國內重要的有機化學工業的主要原料之一，亦為重要的石油化學品，主要原料為天然氣，是一種多用途的石化原料和溶劑，甲醇之主要特性見表 2-4。甲醇經氧化可產生甲醛，而其主要用途，甲醛則是美耐皿樹脂、聚縮醛、酚醛樹脂的原料，甲醇亦可和異丁烯生成甲基第三丁基醚 (Methyl tert-Butyl Ether, MTBE)，主要作為汽油添加劑，此外也是醋酸的原料。Methanex Corporation 製造及銷售由天然氣產生的石油化學製品，主要是甲醇及汽油，是第一大甲醇製造商。

甲醇對人體的神經系統和血液系統影響很大，表 2-5 為甲醇對健康之危害及曝露症狀。它經過消化道、呼吸道或皮膚攝入都會產生毒性反應，甲醇蒸氣會損害人的呼吸道粘膜和視力。急性中毒症狀有：頭疼、噁心、胃痛、疲倦、視力模糊以至失明，繼而呼吸困難，最終導致呼吸中樞麻痺而死亡。慢性中毒反應為：眩暈、昏睡、頭痛、耳鳴、視力減退、消化障礙等症狀。甲醇攝入量超過 4 克就會出現中毒反應，誤服一小杯超過 10 克就能造成雙目失明，飲入量大會造成死亡。致死量為 30 毫升以上，甲醇在體內不易排出，容易發生蓄積，在體內氧化生成甲醛和甲酸也都有毒性。在甲醇的生產工廠，我

國有關部門規定，空氣中允許甲醇濃度為  $5 \text{ mg/m}^3$ ，在有甲醇揮發氣體的現場工作須戴防毒面具，廢水要處理後才能排放，允許含量小於  $200 \text{ mg/L}$ 。

表 2-4 甲醇之主要特性[68]

化合物	甲醇
分子式	$\text{CH}_3\text{OH}$
分子量	$32.04 \text{ g/mol}$
熔點 ( $^{\circ}\text{C}$ )	$-98^{\circ}\text{C}$
沸點 ( $^{\circ}\text{C}$ )	$64.5^{\circ}\text{C}$
比重 (水=1)	$0.79 \text{ g/cm}^3 (20^{\circ}\text{C})$
蒸氣壓 (mmHg)	$160 \text{ mmHg} (30^{\circ}\text{C})$
蒸氣密度 (空氣=1)	1.11
水中溶解度	全溶 ( $20^{\circ}\text{C}$ )
外觀	透明無色流動液體
氣味	輕微酒精味
危害性分類	第三類高度易燃液體
反應性與不相容性	和強氧化劑(如硝酸、鉻酸鹽、過氯酸鹽)起爆炸性反應
分解性	燃燒時可釋放出一氧化碳等毒性氣體

表 2-5 甲醇之健康危害及暴露症狀[69]

危害性	健康危害效應
急性	<p>吸入：1. 會造成咳嗽、頭痛、暈眩、虛弱、困倦、頭昏眼花、噁心、嘔吐、酒醉、視力模糊。 2. 大量曝露會喪失意識、施明，甚至死亡。</p>
	<p>皮膚接觸：可能由皮膚吸收達中毒量。</p>
	<p>眼睛接觸：1. 其蒸氣刺激眼睛。 2. 其液體會損害角膜表面組織，但通常可復原。</p>
	<p>食入：1. 初期症狀類似中毒（如過度欣快感、判斷力喪失、口語不清、具攻擊性）。 2. 可能會伴隨呼吸急促、嚴重的上腹疼痛、視力模糊、甚至永久失明。 3. 嚴重可能造成長期昏迷、死亡。 4. 症狀將會延遲 1~30 小時後出現（通常為 12~18 小時）。</p>
慢性	<p>1. 會造成皮膚炎、紅斑或剝落。 2. 長期曝露於 1200~8300 ppm 會造成視覺損害，有時會完全失明。 3. 可能損害腎、心臟及其他器官。 4. 60~250 ml 之劑量可致命。</p>

## 第三章 實驗設備與方法

### 3-1 實驗藥品及材料

#### 3-1-1 電漿系統：

基材材料：

採用厚度約 475-575  $\mu\text{m}$  之 n 型矽晶片 (100)，電阻值 7-10 ohm-cm，直徑 4 inch，單面拋光。

反應源：

- (1) 四異丙基鈦酸酯  $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ ，FW=284.26，d=0.95，FP=46，景明化工，純度=98%。
- (2) 氮氣  $\text{N}_2$ ，聯華氣體，純度 99.99%。
- (3) 氧氣  $\text{O}_2$ ，聯華氣體，純度 99.99%。

#### 3-1-2 GC 系統：

- (1) 甲醇 Methanol，景明化工，HPLC 級。
- (2) 氦氣 He，聯華氣體，純度 99.99%。

### 3-2 實驗流程

實驗之流程圖，如圖 3-1 所示。

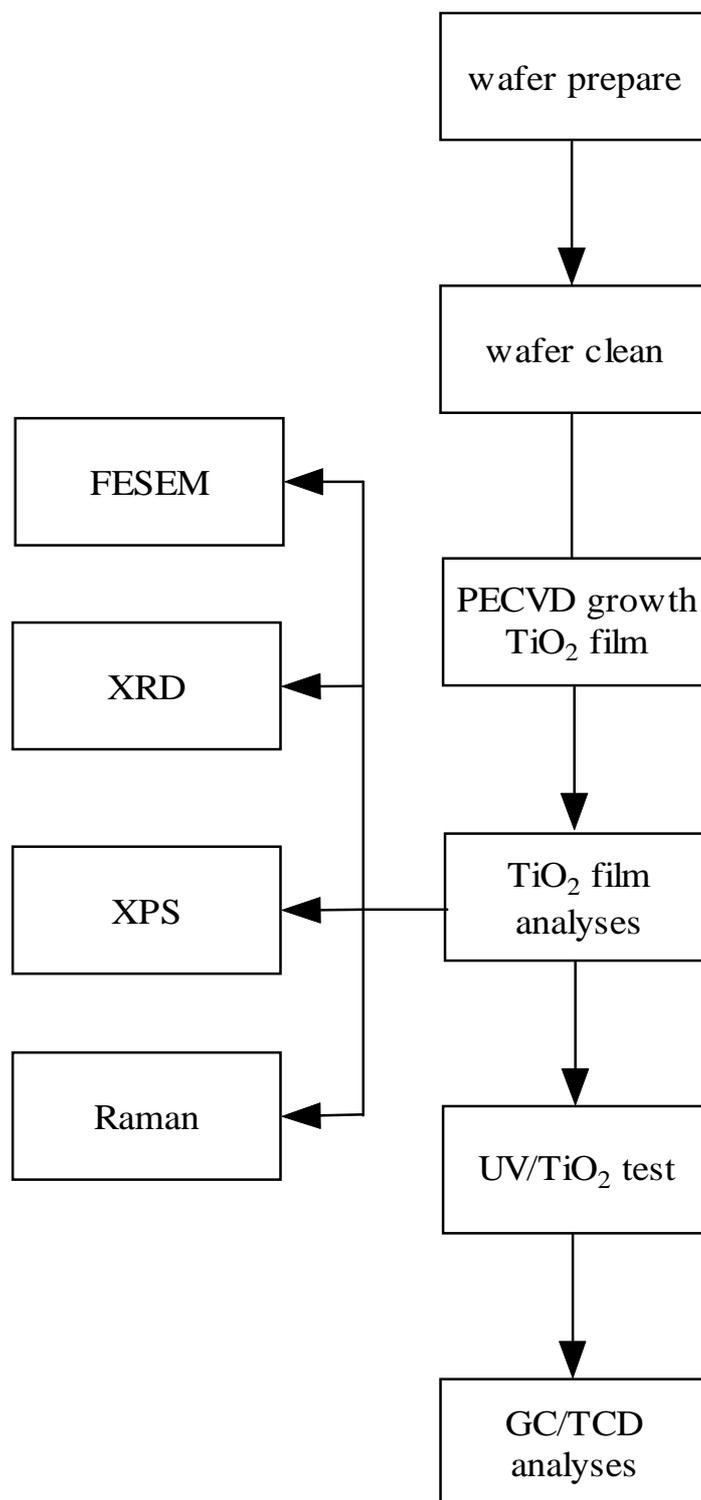


圖 3-1 實驗流程圖

### 3-3 電漿化學氣相沉積法之設備

#### 3-3-1 PECVD 系統設備

表 3-1 為電漿化學氣相沉積 (PECVD) 系統，可分為電漿產生系統、真空系統、加熱系統、氣體原料輸送系統等四個部分。

表 3-1 電漿化學氣相沉積系統	
電漿產生系統	電漿產生器：採用 ENI 公司 ACG-3G 型，最大功率 300 瓦，震盪頻率為 13.56 MHz 之無線電波產生器。並搭配匹配網路 (matching network) 自動匹配系統電路及電漿阻抗，以獲得最大輸出功率。
	電極：採內部上下平行電極電容耦合方式，上電極為不鏽鋼氣體分流器，下電極為石英圓盤，兩電極間距約 6 公分，電極直徑為 12 公分，上下電極兩者面積大約相同，因此自我偏壓 (self bias) 小。
真空系統	採機械式迴轉真空幫浦 (LEYBOLD, 0116)
	真空反應罩為不鏽鋼圓柱體，與電極絕緣，內徑 30 公分，高 30 公分。相對於電漿為浮動電位 (floating potential)，可減少反應粒子對其碰撞產生的污染。
加熱系統	採用鹵素燈泡以熱輻射方式間接加熱基板至所需溫度。
氣體原料輸送系統	所採用的氣體包括氧氣及氮氣，均以質量流量計 (mass flow controller) (Brooks, 5850E) 控制流量進入反應腔體。氮氣為四異丙基鈦酸酯 (TTIP) 之載流氣體，將其與氧氣匯流混合後帶入反應腔體。TTIP 置於自製小鋼瓶中，外圍纏加熱帶加熱 70°C 並以溫控器 (Zeta, zc-4000) 控溫。氣體輸送管以加熱帶加熱至 100°C 以避免氣體凝結。

### 3-3-2 PECVD 反應氣體裝置

本實驗電漿化學氣相沉積的有機金屬溶液來源是  $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ ，參與反應之氣體為  $\text{O}_2$ ，將  $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$  置於小鋼瓶中，外纏加熱帶加熱至  $70^\circ\text{C}$  並用溫控器使之恆溫，由  $\text{N}_2$  當作載體氣體 (carrier gas)，將  $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$  之蒸氣及  $\text{O}_2$ ，經管線以 150 sccm 之總流量進入腔體內進行反應，此管路纏上加熱帶，將溫度加熱至  $100^\circ\text{C}$ ，避免  $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$  蒸氣因為在輸送的過程溫度太低而未到達反應腔體時，就凝結成液體。圖 3-2 為電漿輔助化學氣相沉積系統。

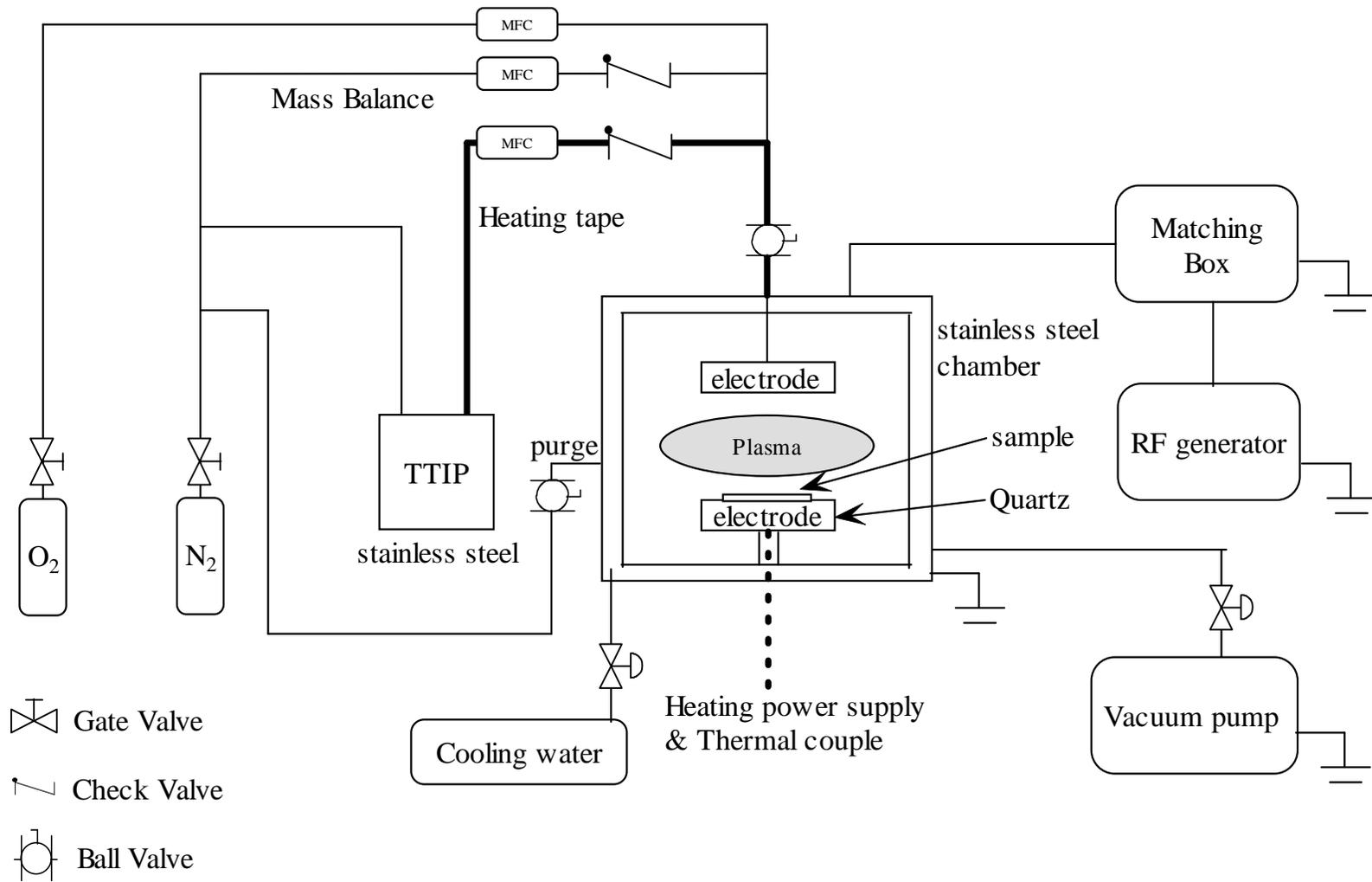


圖 3-2 電漿輔助化學氣相沉積系統

### 3-3-3 TiO<sub>2</sub> 觸媒薄膜之製備

TiO<sub>2</sub> 觸媒薄膜之製備流程圖及製備參數範圍，如圖 3-3 和表 3-2 所示。

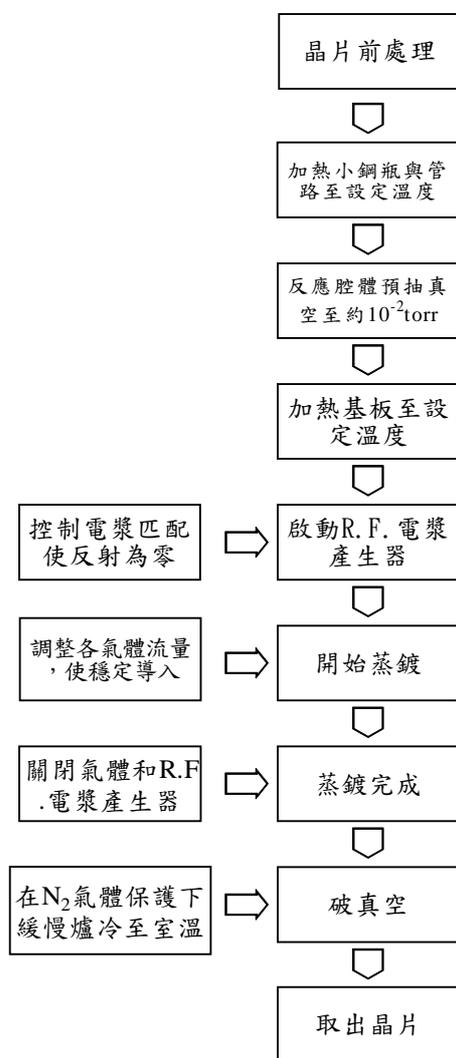


圖 3-3 TiO<sub>2</sub> 觸媒薄膜製備流程圖

表 3-2 TiO<sub>2</sub> 觸媒薄膜製備參數範圍

TTIP 蒸氣流量	50 sccm
O <sub>2</sub> 流量	50-100 sccm
平衡 N <sub>2</sub>	0-50 sccm
反應溫度	400-550°C
RF 電漿功率	0-150 W
壓力	10 <sup>-2</sup> torr
鍍膜時間	60 min

矽晶片之前處理，如圖 3-4 所示。

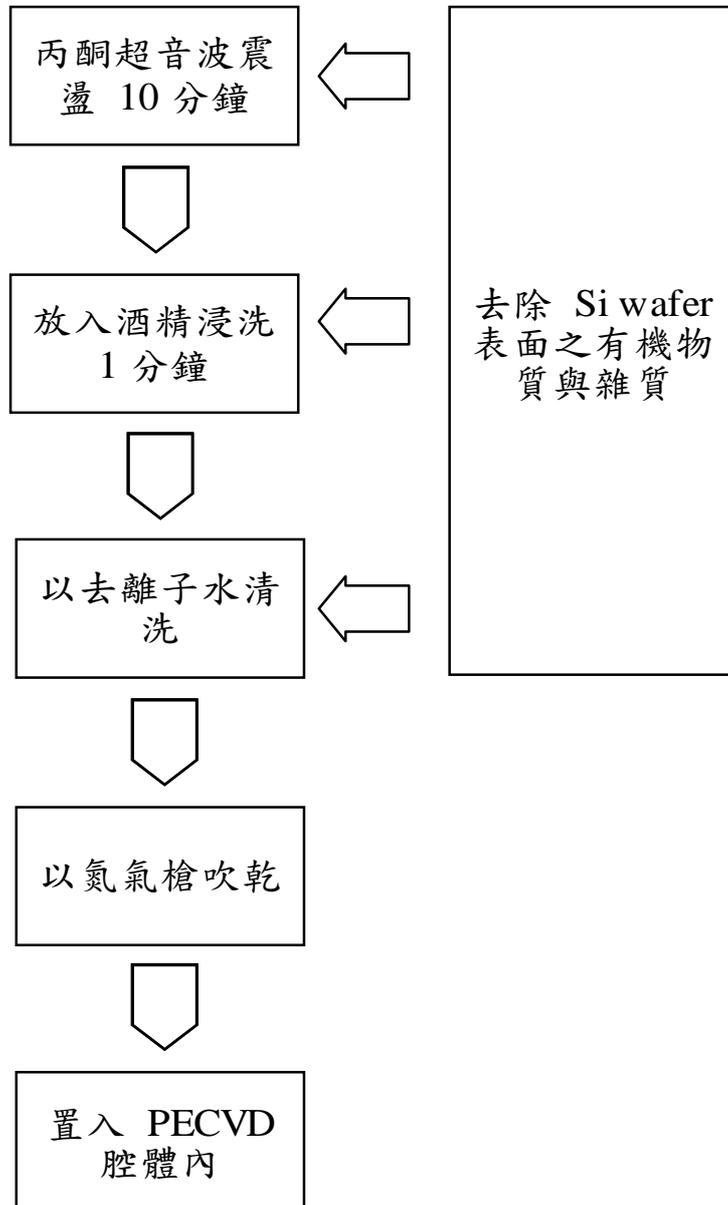


圖 3-4 矽晶片之前處理

### 3-4 光觸媒反應之設備

#### 3-4-1 批次反應器之設計

光觸媒批次反應器設計，如圖 3-5 所示，整體用不鏽鋼製成，並且經過漏氣測試，上蓋為可透光之石英玻璃，方便照光以行光催化之反應。

#### 3-4-2 光源

光源採波長為 254 nm (PHILIPS, TUV 8W/G8 T5) 和 365 nm (PHILIPS, TL 8W/05) 的紫外燈管，及一般的日光燈管 (PHILIPS, FL8 8W)。

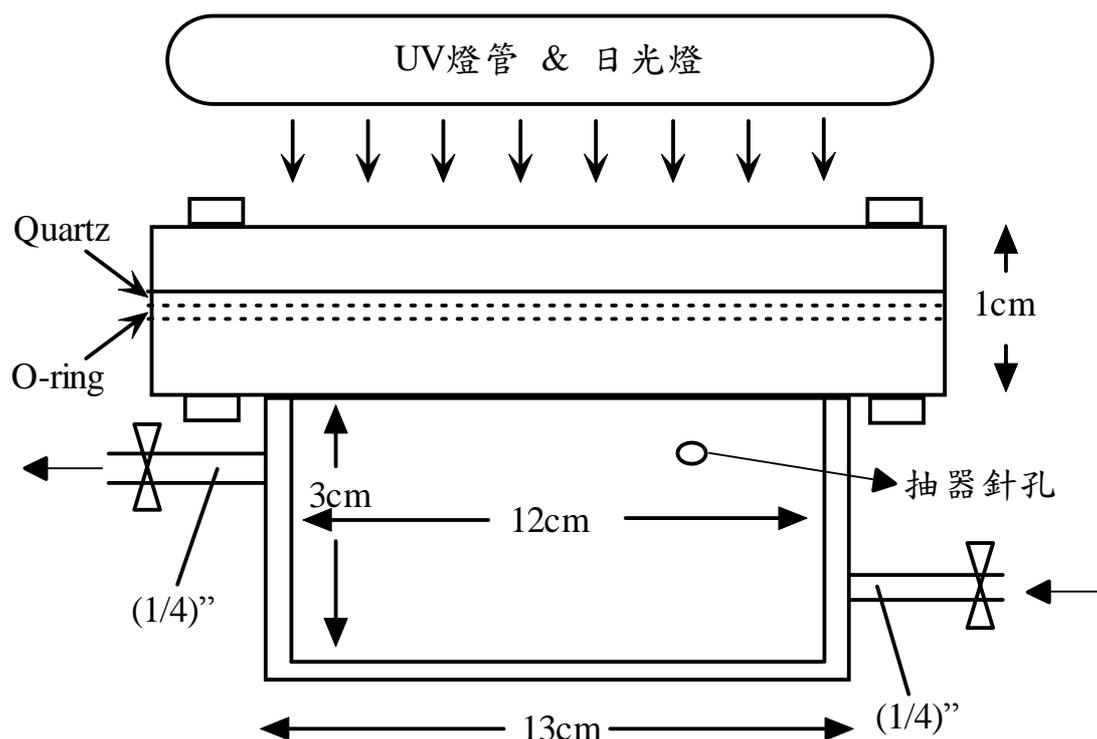


圖 3-5 批次反應器設計

### 3-5 光催化反應裝置

將製備好的  $\text{TiO}_2$  觸媒薄膜置入批次反應器裡，先用  $\text{N}_2$  purge 批次反應器裡的空氣，再使用氣密式注射針筒 (Hamilton, 50  $\mu\text{L}$ ) 吸取甲醇水溶液 50  $\mu\text{L}$  (含水量 2%，亦即批次反應器裡的溼度為 2.94 ppmv)，並注入不鏽鋼之批次反應器 (體積為 0.34 L) 內，全程實驗置於烘箱 (RISEN, 1425) 內進行且保持烘箱溫度為  $75^\circ\text{C}$ ，待甲醇水溶液完全揮發後(144 ppmv)，再進行光催化反應，每五分鐘以氣密式注射針筒抽氣 50  $\mu\text{L}$  並注入 GC/TCD 偵測當時的甲醇濃度，以觀察甲醇之轉化率 (即甲醇消耗量與甲醇初始濃度之比值)。

#### 3-5-1 背景實驗

背景實驗包括直接光解實驗、不照光實驗及觸媒活性持續性等三項，以下介紹其實驗目的與方法：

##### 3-5-1-1 直接光解實驗

本實驗之目的是為了瞭解甲醇是否會被波長 254 nm (UVC)、365 nm (UVA) 之紫外光及日光燈直接光解。在不置入  $\text{TiO}_2$  觸媒薄膜之情況下，以上述之三種光源照射，觀察濃度隨時間變化之情形。

##### 3-5-1-2 不照光實驗

為了解甲醇濃度是否被  $\text{TiO}_2$  觸媒薄膜吸附或是因光催化反應而減少，亦可判斷甲醇是否會與  $\text{TiO}_2$  反應。故在無光源照射下，觀察濃度隨時間變化之情形。

##### 3-5-1-3 批次反應時間測試

當光觸媒在批次反應下，反應器內會因反應物的分解及產物的累積而使得反應產生遲滯的現象。本實驗方法：當打開紫外光源進行光催化反應時，觀察觸媒活性隨時間的變化，以了解反應持續之時間，以作為往後實驗之依據。

### 3-6 實驗儀器

### 3-6-1 X 光粉末繞射儀 (X-ray powder diffraction patterns, XRD)

材料的成分和組織結構是決定其性能的基本因素，化學分析能定出材料的成分，形貌分析能揭示材料的顯微形貌，而 X 光（指波長約  $10^{-9}\sim 10^{-10}$  m 的電磁波）繞射分析則可給出材料中物相的結構及元素存在的狀態訊息。除此之外，X 光繞射分析還可用以量測奈米材料之晶粒度。

多晶材料的晶粒尺寸是決定其物理化學性質的一個重要因素。尤其是對於奈米材料，其晶粒尺寸大小直接影響到材料的性能。用 XRD 測量奈米材料晶粒大小的原理是基於繞射線的寬度與材料之晶粒大小有關連的關係。而利用 XRD 測定晶粒度的大小是有一定的限制條件，一般當晶粒大於 100 nm 以上時，其繞射峰的寬度隨晶粒大小的變化就不敏感了；而當晶粒小於 10 nm 時，其繞射峰隨晶粒尺寸的變小而顯著寬化。晶粒大小一般可採用 Scherrer 公式進行計算：

$$D = \frac{K\lambda}{B_{1/2} \cos\theta}$$

其中，D：沿晶面垂直方向的厚度，也可以說是晶粒大小

K：繞射峰形 Scherrer 常數，一般取 0.89

$\lambda$ ：X 射線的波長，0.154 nm

$B_{1/2}$ ：繞射峰的半高寬，單位為徑度

$\theta$ ：布拉格繞射角

切割鍍有  $\text{TiO}_2$  薄膜之適當大小矽晶片，以銅靶為光源進行繞射實驗，操作條件為加速電壓：30 Kv、放射電流：20 mA、掃描速度：2 deg/min 及掃描範圍 ( $2\theta$ ):  $20^\circ \sim 60^\circ$ 。藉由 XRD 的分析，可以確認成長  $\text{TiO}_2$  觸媒薄膜的結構及組成。由於  $\text{TiO}_2$  具有三種晶型，經由 XRD 分析並參照 JCPDS 標準圖譜比對，以確認所成長出來的晶型。

試樣委托國立中興大學材料系操作，儀器廠牌型號為 MAC，MXTIII。

### 3-6-2 場發射掃描式電子顯微鏡 (Field Emission Scanning Electron Microscopy, FESEM)

場發射掃描式電子顯微鏡除了跟傳統掃描式電子顯微鏡相同地可觀察物體之微結構外，它由於高電場所發射之電子束徑小，亮度高，具有傳統掃描式電子顯微鏡所明顯不及之高解析度，其解析度可高達 1.0 nm (15 kV)、2.2 nm (1 kV)，另可在低電壓（可低至 0.5 kV）下操作，具直接觀察非導體之功能。

此儀器為冷陰極 (Cold cathode) 場發射掃描式電子顯微鏡。冷陰極場發射電子槍較其他熱 (Thermal) 場發射及蕭基 (Schottky) 電子槍而言，其優點是電子束與能量散佈相當小，且在超高真空下操作，解析度佳。

試樣委託國立中興大學貴重儀器中心操作，廠牌型號為日本 JEOL，JSM-6700F。

### 3-6-3 化學分析電子能譜儀 (Electron Spectroscopy for chemical Analysis System, ESCA)，又稱 XPS

化學分析電子能譜是一種高靈敏的表面分析技術。XPS 探測的是深度一般為 4~10 nm 左右的表面層資訊。對於粒徑只有幾奈米的超微粒子，XPS 能夠同時探測超微粒子表面與本體的整體資訊。可以分析材料表面成分組成，化學結構及化學位移。其原理以單射光的 X 光設陷撞擊樣品，使不同軌域的光電子被激發後，原先具有的束縛能在脫離表面後轉為動能，並由能量的大小判定釋放該電子之元素的原子序。此外，這些激發電子的束縛能還可以反應出該原子的電位價數，也可觀察到表面的化學位移 (chemical shift)。樣品置入真空腔體後抽真空至壓力為  $10^{-7}$  torr 以下，然後開始進行量測，求得 Ti (2P)、O (1s) 之束縛能及  $\text{TiO}_2$  的表面分布情形，並利用波峰積分面積進行定量分析。

試樣委託國立台灣大學化工系表面分析實驗室操作，儀器廠牌型號為英國 VG MICROTECH，MT-500。

### 3-6-4 三維奈米拉曼螢光顯微鏡系統 (3D Nanometer Scale Raman

### PL Microspectrometer)

物理學家 C. V. Raman 發現當一束光入射於介質時，介質會將部份的光束散射至各個方向，且被特定分子所散射的小部分的輻射波長與入射光之波長不相同，而波長位移與散射分子的化學結構有關，這個發現可以用來分析分子之結構、官能基或化學鍵位置。自 1960 年來，由於雷射光的發明，提供了高強度、高穩定性的單色光，使得拉曼光譜儀被廣泛的應用，成為及重要的研發工具。

試樣委託國立中興大學奈米中心操作，廠牌型號為 Tokyo Instruments INC，nanofinder 30。

### 3-6-5 氣相層析儀 (Gas Chromatography, GC)

氣相層析儀 (Gas Chromatography, GC)，是一種最有效分離氣體的方法。氣相層析儀的基本原理是在靜相中，依賴混合物中成分之間與靜相的相互作用來分離。一個氣相的樣品被注射到氣體的樣品閥中，並藉由一個氣體流動相來帶動。氣體流動相也被叫做運送氣體 (carrier gas)，通常是氦氣、氮氣或氫氣。至於靜止相是一固體分子的填充管柱。運送氣體流經包含靜止相的管柱後，包含分離溶質的運送氣體會流過偵測器，而偵測器的訊號將會被電腦接收。偵測器被維持在一個溫度高過於分離管柱之溫度，以致於不會發生冷凝的現象。從分離管柱流出的氣體通過熱導偵檢器，而熱導偵檢器通常包含一個熱的鎢銻絲極。只要運送氣體在固定速率下流經絲極，阻抗和輸出的訊號是固定的。然而，當運送氣體包含不同成分之溶質時，氣體的熱傳導性會降低，藉由氣體來降低絲極上熱傳的速率也會成比例的降低。如此絲極變的較熱並且它的阻抗也會增加，輸出的訊號也會上昇。運送氣體分成兩道流體，一道流經管柱而另一道直接流經參考絲極。訊號被儲存在電腦裡，並偵測波峰的面積。

儀器為國立中興大學化工系所有，廠牌型號為中國氣相層析儀，8900。

#### 3-6-5-1 GC 分析實驗

表 3-3 為 GC 分析實驗的操作溫度。

表 3-3 GC 分析實驗的操作溫度		
		Temperature (°C)
<b>Inject</b>		120
<b>Oven</b>		140
<b>Detector</b>	<b>TCD</b>	120

用注射針筒吸出甲醇氣體並注入 GC，固定注入量為 50  $\mu$ L，偵測器 (Detector) 為 TCD (Thermal Conductivity Detector)，GC 攜帶氣體 (Carrier Gas) 為 He，流速 25 ml/min，GC 所用的管柱填充物為 Porapak-Q，可分析甲醇。

## 第四章 實驗結果分析與討論

本研究係以電漿激發化學氣相沈積 (Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition, PECVD) 法製備  $\text{TiO}_2$  觸媒薄膜，探討基板溫度、退火溫度、氧氣流量及電漿功率等觸媒製備之控制因子對  $\text{TiO}_2$  觸媒薄膜生成之影響。並藉由 FESEM、XRD、ESCA、Raman 及 GC，分析在不同的反應參數下，觸媒薄膜的型態、晶型、表面成分組成、化學鍵位置之差異及光催化降解甲醇之活性，以尋求一最有效率的操作條件。

### 4-1 $\text{TiO}_2$ 觸媒薄膜之 FESEM 及 XRD

#### 4-1-1 基板溫度探討

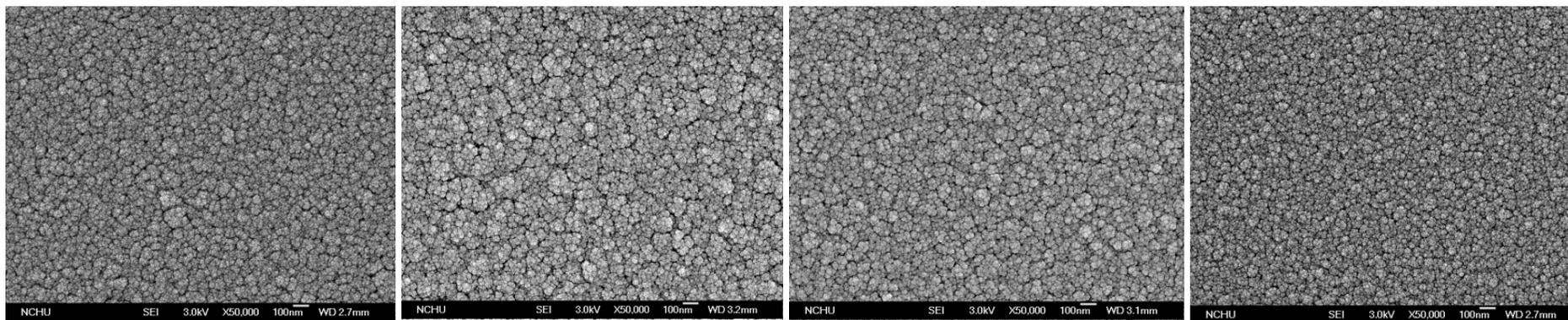
圖 4-1 為當  $\text{O}_2$  流量為 70 sccm，RF power 固定在 100 W 時， $\text{TiO}_2$  觸媒薄膜之表面型態隨著基板溫度變化之 FESEM 圖。圖 4-2 為經  $700^\circ\text{C}$  進行 12 hr 的退火處理後，所得到的  $\text{TiO}_2$  觸媒薄膜之表面 FESEM 圖。退火前，顆粒大致都比較小且均勻；退火後，顆粒粒徑相對的增加，且隨著基板溫度的升高，顆粒粒徑有變大的趨勢，也可由表 4-1 以 Scherrer equation 估算在不同沉積溫度下之粒徑大小觀察到，隨著基板溫度的升高，顆粒粒徑確實是有變小的趨勢。

圖 4-3 為  $\text{O}_2$  流量為 70 sccm，RF power 固定在 100 W，改變基板溫度  $400^\circ\text{C}$ ~ $550^\circ\text{C}$ ，並經  $700^\circ\text{C}$  進行 12 hr 的退火處理後，所得到的  $\text{TiO}_2$  觸媒薄膜之 X 光粉末繞射圖譜。在  $400^\circ\text{C}$  時，觸媒薄膜還是 amorphous 狀態，但當溫度在  $450^\circ\text{C}$  及  $500^\circ\text{C}$  時，有 anatase  $\text{TiO}_2$  相的繞射峰 A (101)、A (004)、A (200)、A (105) 及 A (211) 之生成，分別在  $2\theta=25.325^\circ$ 、 $37.841^\circ$ 、 $48.074^\circ$ 、 $53.952^\circ$  及  $55.106^\circ$ ，而出現在  $2\theta=33.204^\circ$ ，為 Si (200) 之繞射峰。且在  $500^\circ\text{C}$  之 anatase  $\text{TiO}_2$  相的繞射峰強於  $450^\circ\text{C}$ ，表示在  $500^\circ\text{C}$  時，anatase  $\text{TiO}_2$  相之結晶性是比較好的。當基板溫度達  $550^\circ\text{C}$  時，anatase  $\text{TiO}_2$

相的繞射峰反而轉弱，甚至有些 peak 已經消失。由此可知，當增加基板溫度時，有助於 anatase TiO<sub>2</sub> 相之生成，並達到一最佳值；但過高的溫度反而會不利於 anatase TiO<sub>2</sub> 相之生成。

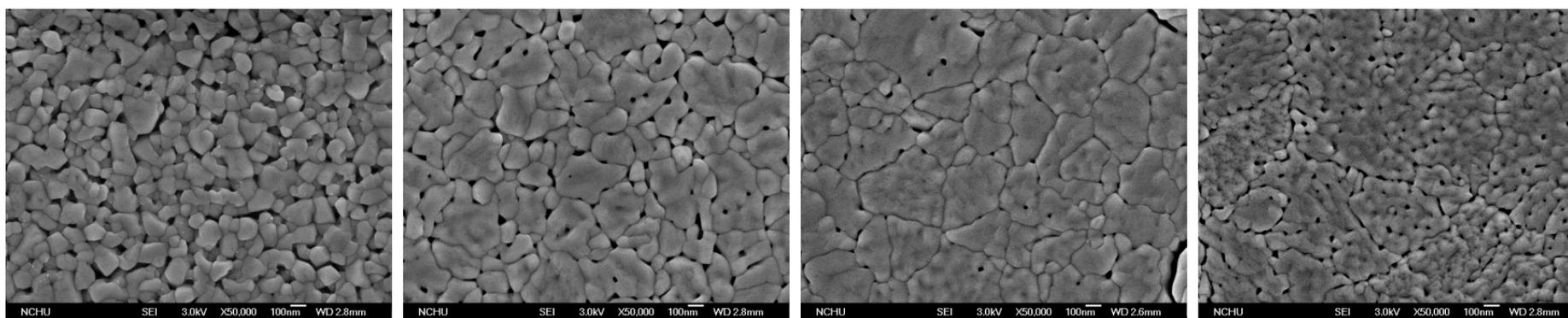
表 4-1 以 Scherrer equation 估算在不同沉積溫度下之粒徑大小

O <sub>2</sub> :70 sccm, 100 W, 700°C-annealing (12 hr)			
400°C	450°C	500°C	550°C
33.329 nm	31.518 nm	31.515 nm	30.383 nm



(a) (b) (c) (d)

圖 4-1 在不同沉積溫度下之 FESEM 圖 (100W, O<sub>2</sub>:70sccm, non-annealing) (a) 400°C (b) 450°C (c) 500°C (d) 550°C



(a) (b) (c) (d)

圖 4-2 在不同沉積溫度下之 FESEM 圖 (100W, O<sub>2</sub>:70sccm, 700°C-annealing) (a) 400°C (b) 450°C (c) 500°C (d) 550°C

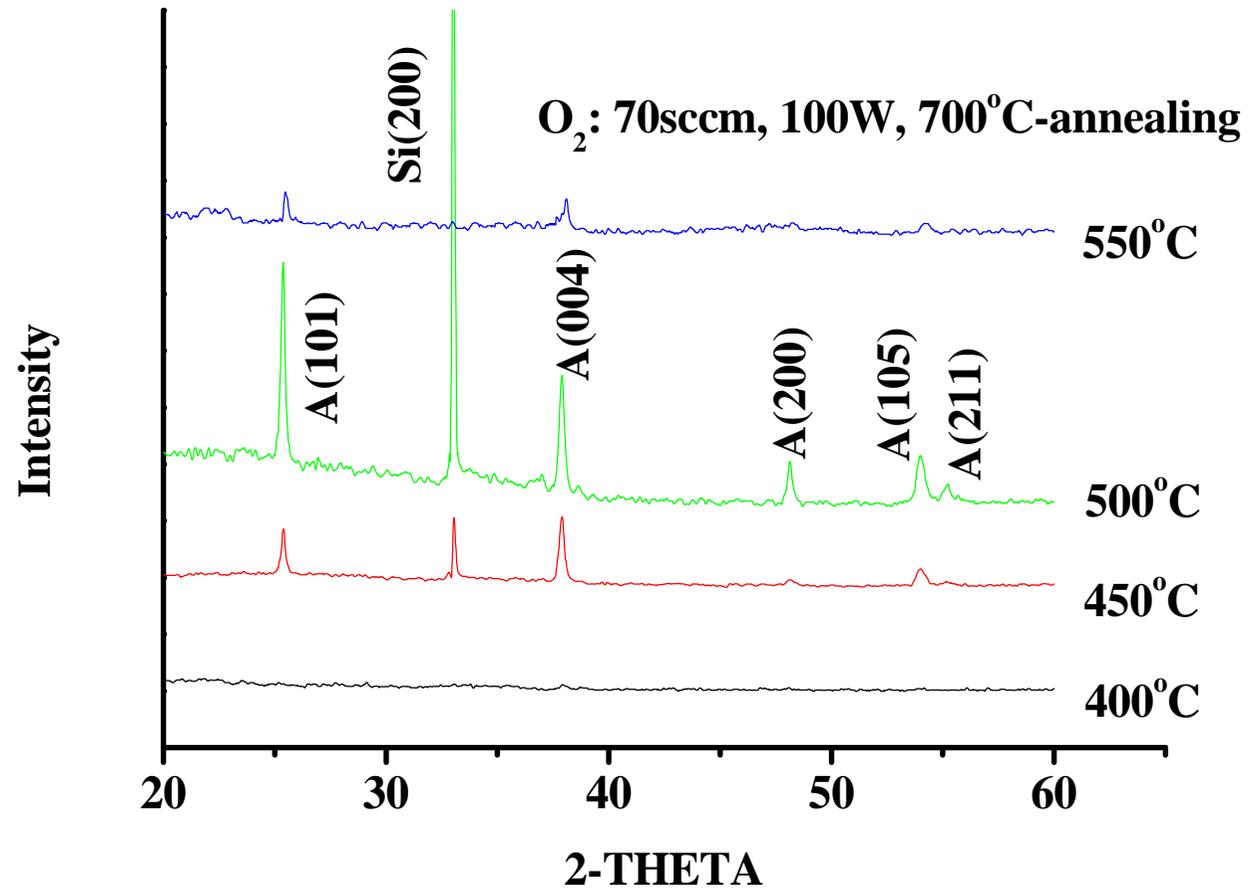


圖 4-3 在不同沉積溫度下之 XRD 圖

#### 4-1-2 退火溫度探討

一般來說，對於沉積金屬氧化物的薄膜時，其結構中會有氧空缺的存在，而為了填補氧空缺所造成的晶格缺陷，或降低結構中所產生的缺陷，對於氧化物而言，通常會將薄膜放置在高溫下，並提供充分的氧氣來源，使其能降低缺陷並強化晶格之結構。而本研究也探討不同退火溫度對其晶格結構之變化，如圖 4-4 所示，當 O<sub>2</sub> 流量為 70 sccm，RF power 固定在 100 W，基板溫度為 500°C 時，改變退火溫度 (non-annealing, 600°C, 700°C 及 800°C)，TiO<sub>2</sub> 觸媒薄膜之表面型態隨著退火溫度的增加，顆粒粒徑及團聚的現象有明顯的變大趨勢，並可由表 4-2 以 Scherrer equation 估算在不同退火溫度下之粒徑大小發現，隨著退火溫度的增加粒徑是有變大的趨勢。

圖 4-5 為 O<sub>2</sub> 流量為 70 sccm，RF power 固定在 100 W，基板溫度為 500°C 時，改變退火溫度 (non-annealing, 600°C, 700°C 及 800°C)，所得到的 TiO<sub>2</sub> 觸媒薄膜之 X 光粉末繞射圖譜。在沒有退火下，薄膜是 amorphous 狀態，而且沒有 anatase TiO<sub>2</sub> 相之生成，當溫度在 600°C 時，開始有 anatase TiO<sub>2</sub> 相之繞射峰生成，A (101)、A (004)、A (200)、A (105) 及 A (211)，分別在  $2\theta = 25.325^\circ$ 、 $37.841^\circ$ 、 $48.074^\circ$ 、 $53.952^\circ$  及  $55.106^\circ$ 。並且在溫度達 700°C 時，有較強的 anatase TiO<sub>2</sub> 相之繞射峰生成，且當溫度達 800°C 時，anatase TiO<sub>2</sub> 相之繞射峰強度減弱，由此推測，此時是 anatase TiO<sub>2</sub> 相轉變到 rutile TiO<sub>2</sub> 相之相變溫度，所以此時的 anatase TiO<sub>2</sub> 相之繞射峰強度反而減弱。由以上得知，退火溫度在 700°C 時，出現一最佳值。

表 4-2 以 Scherrer equation 估算在不同退火溫度下之粒徑大小

O <sub>2</sub> :70sccm, 100W, substrate:500°C			
Non-annealing	600°C (12hr)	700°C (12hr)	800°C (12hr)
30.715 nm	31.528 nm	31.515 nm	32.317 nm

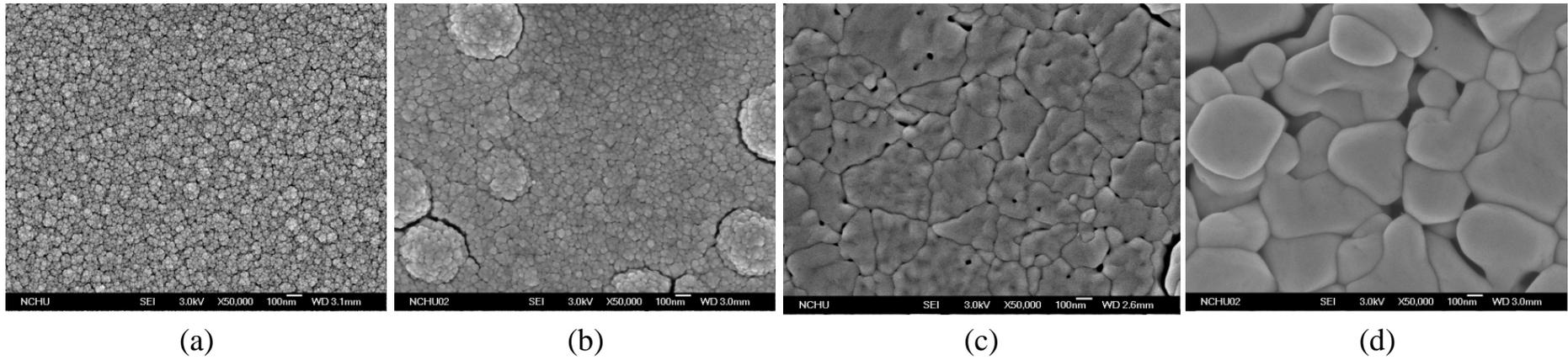


圖 4-4 在不同退火溫度下之 FESEM 圖 (100W,  $O_2$ :70sccm, substrate:500°C) (a) non-annealing (b) 600°C (c) 700°C (d) 800°C

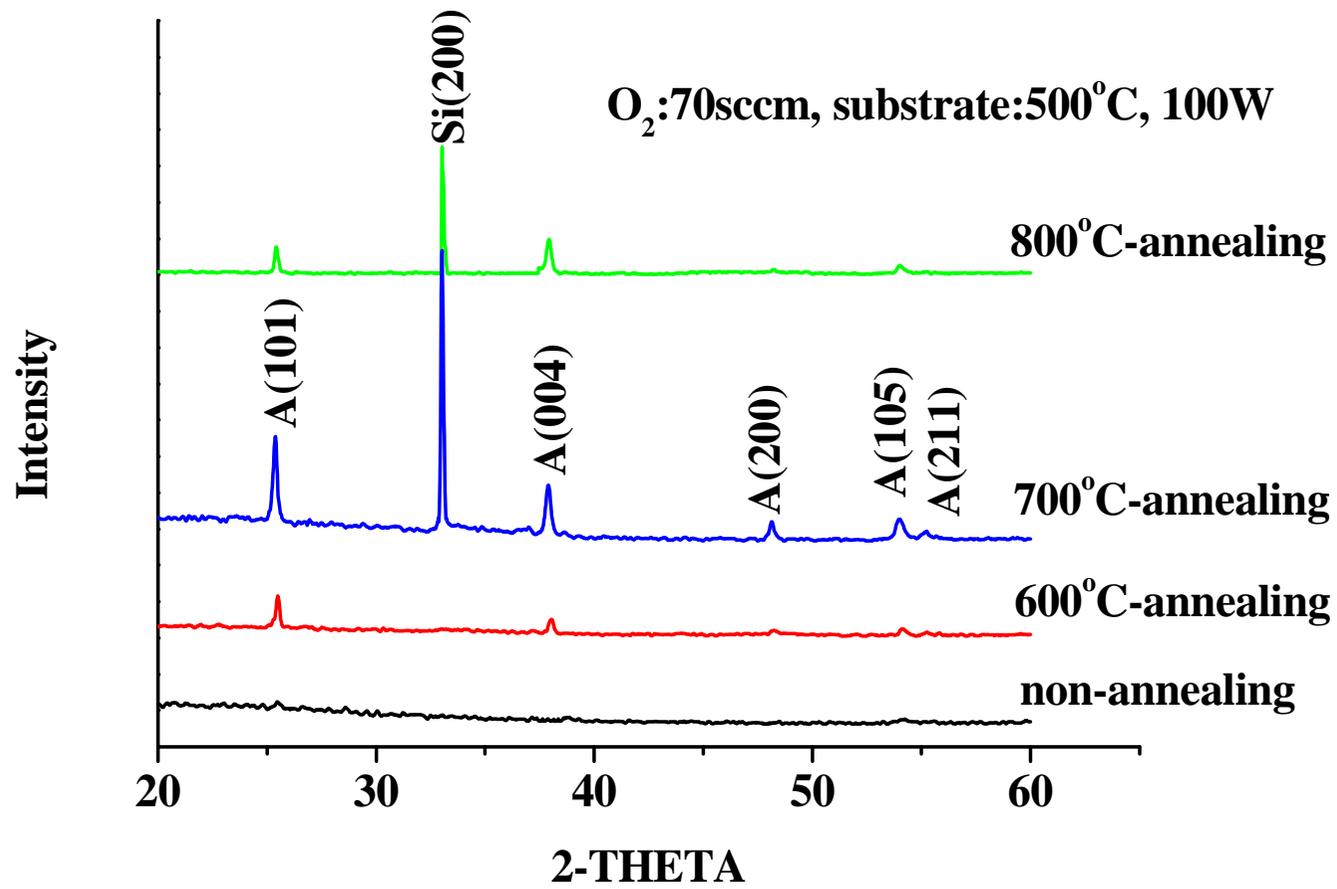


圖 4-5 在不同退火溫度下之 XRD 圖

### 4-1-3 氧氣流量探討

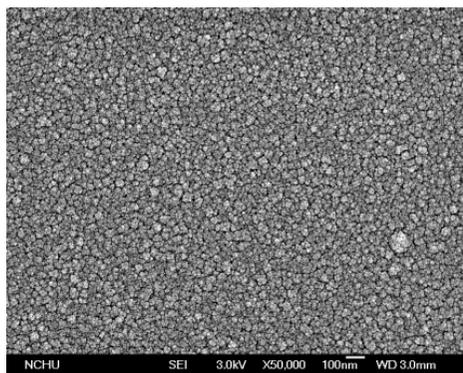
圖 4-6 為基板溫度在 500°C 時，當 RF power 固定在 100 W，TiO<sub>2</sub> 觸媒薄膜之表面型態隨著 O<sub>2</sub> 流量變化 (50 sccm~100 sccm) 之 FESEM 圖。在 O<sub>2</sub> 流量為 70 sccm 和 50 sccm 時的顆粒粒徑大小相當，且呈現出來的顆粒粒徑均比 O<sub>2</sub> 流量在 100 sccm 還大，並可由表 4-3 以 Scherrer equation 估算在不同氧流量下之粒徑大小觀察到上述結果。圖 4-7 為經 700°C 進行 12 hr 的退火處理後，所得到的 TiO<sub>2</sub> 觸媒薄膜之 FESEM 圖，退火後的 TiO<sub>2</sub> 觸媒薄膜表面產生了聚集及顆粒粒徑變大。

圖 4-8 為基板溫度在 500°C 時，RF power 固定在 100 W，改變 O<sub>2</sub> 流量 50 sccm~100 sccm，並經 700°C 進行 12 hr 的退火處理後，所得到的 TiO<sub>2</sub> 觸媒薄膜之 X 光粉末繞射圖譜。當 O<sub>2</sub> 流量由 50 sccm 上升到 100 sccm 時，隨著 O<sub>2</sub> 流量的增加，發現在 50 sccm 和 70 sccm 都有 anatase TiO<sub>2</sub> 相的繞射峰 A (101)、A (004)、A (200)、A (105) 及 A (211) 之生成，分別在  $2\theta=25.325^\circ$ 、 $37.841^\circ$ 、 $48.074^\circ$ 、 $53.952^\circ$  及  $55.106^\circ$ ，且在 O<sub>2</sub> 流量為 70 sccm 有比較強的 anatase TiO<sub>2</sub> 相的繞射峰訊號，此表示 O<sub>2</sub> 流量為 70 sccm 時，有較好的 anatase TiO<sub>2</sub> 結晶；但是當提高 O<sub>2</sub> 流量達 100 sccm 時，Anatase TiO<sub>2</sub> 結晶便有減少的情形。推測其原因可能為不同的 O<sub>2</sub> 濃度在二氧化鈦晶體中所造成晶格缺陷之差異所引起。

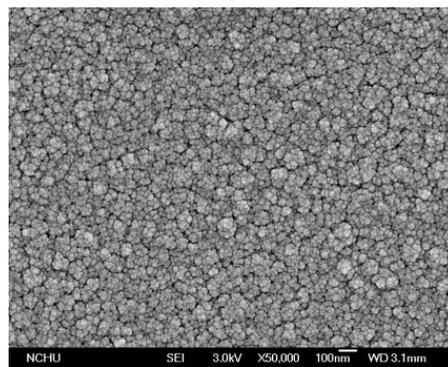
由此得知，當基板溫度在 500°C 時，RF power 固定在 100 W，在 700°C 進行 12 hr 的退火處理後之情況下，當提高 O<sub>2</sub> 流量時，有助於 anatase TiO<sub>2</sub> 相之生成，並達到一最佳值，但當提供過多的 O<sub>2</sub> 時，則對 anatase TiO<sub>2</sub> 相之生成沒有太大的幫助，其原因為不同的 O<sub>2</sub> 流量造成 TiO<sub>2</sub> 表面氧空缺濃度的差異所導致。

表 4-3 以 Scherrer equation 估算在不同氧流量下之粒徑大小

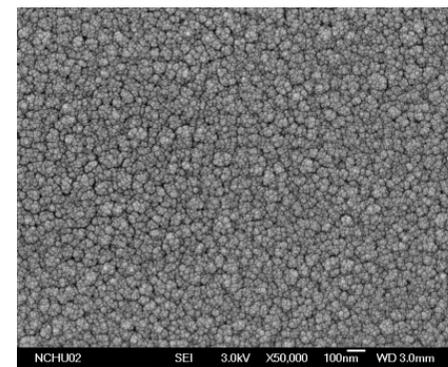
100W, substrate:500°C, 700°C -annealing		
50 sccm	70 sccm	100 sccm
31.526 nm	31.515 nm	25.966 nm



(a)

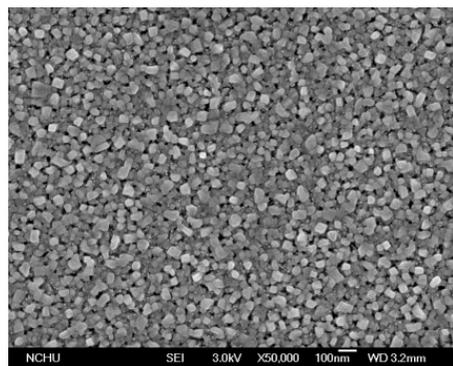


(b)

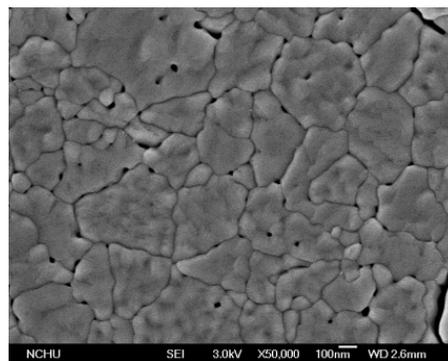


(c)

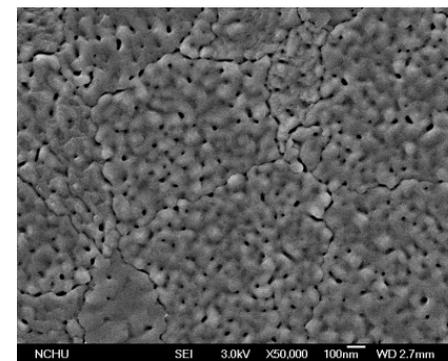
圖 4-6 在不同氧流量下之 FESEM 圖 (100W, substrate:500°C, non-annealing) (a) 100sccm (b) 70sccm (c) 50sccm



(a)



(b)



(c)

圖 4-7 在不同氧流量下之 FESEM 圖 (100W, substrate:500°C, 700°C-annealing) (a) 100sccm (b) 70sccm (c) 50sccm

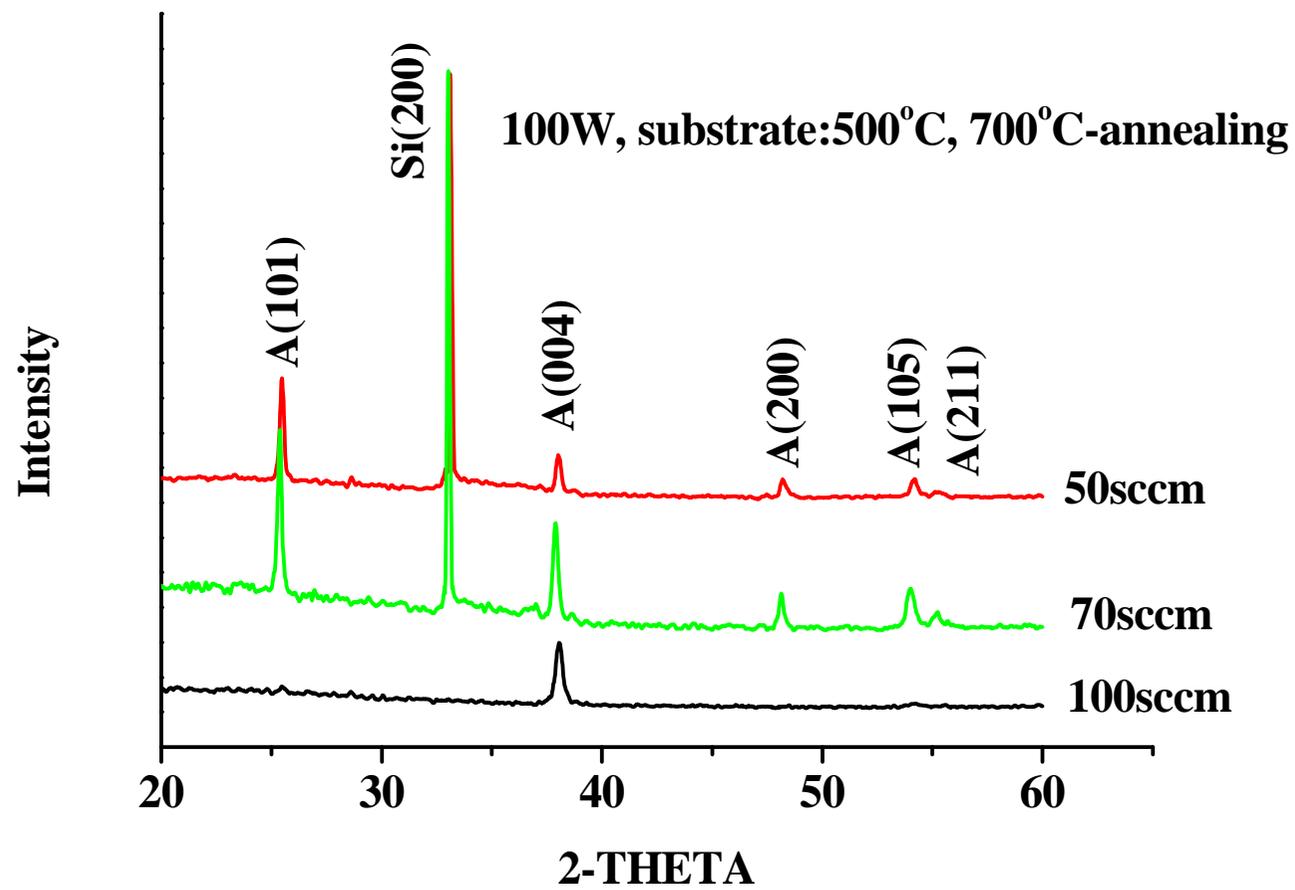


圖 4-8 在不同氧流量下之 XRD 圖

#### 4-1-4 電漿功率探討

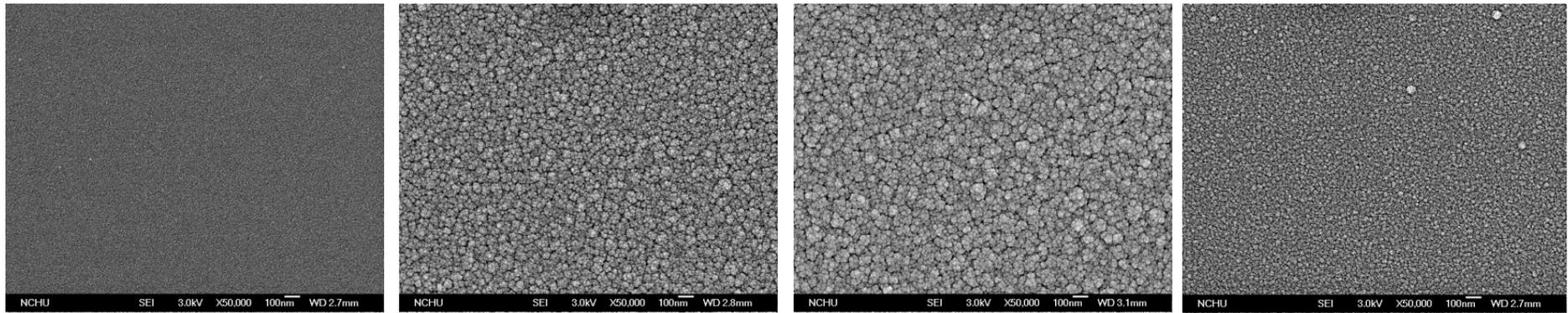
圖 4-9 為  $O_2$  流量 70 sccm，基板溫度  $500^\circ C$ ，依次增加 RF power 由 0 W 到 150 W 之 FESEM 圖，明顯看出在有電漿輔助的情況之下，顆粒粒徑的大小比無電漿時大，隨著射頻功率的增加 (50 W~100 W)，顆粒粒徑也隨之增大；但當增加 RF power 到 150 W 時， $TiO_2$  觸媒薄膜表面顆粒粒徑反而變小且均勻，但還是比不加電漿時的顆粒略大。圖 4-10 為經  $700^\circ C$  進行 12 hr 的退火處理後，所得到的  $TiO_2$  觸媒薄膜之 FESEM 圖，其顆粒粒徑相對於退火前均明顯的增大，而且有隨射頻功率增加而顆粒粒徑增大的趨勢，但例外的是，在射頻功率為 150 W 時，顆粒粒徑反而變小。並可由表 4-4 以 Scherrer equation 估算在不同電漿功率下之粒徑大小得知上述結果。

圖 4-11 為  $O_2$  流量 70 sccm，基板溫度  $500^\circ C$ ，改變射頻功率 0 W~150 W，並在  $700^\circ C$  進行 12 hr 的退火處理後，所得到的  $TiO_2$  觸媒薄膜之 X 光粉末繞射圖譜。發現在不加射頻功率下， $TiO_2$  是處於 amorphous 的狀態；當增加 RF power 在 50 W 及 100 W 時，出現 anatase  $TiO_2$  相的繞射峰 A (101)、A (103)、A (004)、A (112)、A (200)、A (105) 及 A (211)，分別在  $2\Theta=25.325^\circ$ 、 $36.989^\circ$ 、 $37.841^\circ$ 、 $38.601^\circ$ 、 $48.074^\circ$ 、 $53.952^\circ$  及  $55.106^\circ$ ，Si (200) 之繞射峰在  $2\Theta=33.204^\circ$ ，而 anatase  $TiO_2$  相的繞射峰強度在 100 W 時比在 50 W 時更明顯，顯示出在 100 W 時，有較好的 anatase  $TiO_2$  結晶。當 RF power = 150 W 時，發現 anatase  $TiO_2$  相的繞射峰只看到 A (200)，同時出現 rutile  $TiO_2$  相之繞射峰 R (110)、R (200) 及 R (210)，分別在  $2\Theta=27.911^\circ$ 、 $39.884^\circ$  及  $44.832^\circ$ ，可得知當施加電漿下有助於 anatase  $TiO_2$  相之生成，但當施加射頻功率達 150 W 時，電漿給予的能量使其出現 rutile  $TiO_2$  相之繞射峰，反不利 anatase  $TiO_2$  相之生成，所以施加適當的射頻功率對 anatase  $TiO_2$  相之生成是有助益的。綜合以上 FESEM 及 XRD 圖所顯示的結果，推測其可能原因為，在電漿製程中，射頻功率的目的主要是增加電漿的濃度，幫助氣體分子解離，以提高反應腔體中的活性基數目，且適當的提供射頻功率對薄膜的成長是極有幫助的，但也隨著射頻功率的增加，造成偏壓加大，產生較大的轟擊力量，使得離子擁有較高的能量而不利於成

核，造成了 RF power=150 W 時，其顆粒粒徑突然變小，且出現了金紅石結晶，也可由此得知，當射頻功率較高 (>150 W)，亦即提供較高的能量時，改變了銳鈦礦和金紅石的相變活化能，致使其相變溫度提前在 700 °C 就發現了金紅石的結構，但其 XRD 圖之 rutile-peak 是相當微弱的。

表 4-4 以 Scherrer equation 估算在不同電漿功率下之粒徑大小

O <sub>2</sub> :70sccm, substrate:500°C, 700°C-annealing			
0 W	50 W	100 W	150 W
30.648 nm	30.997 nm	31.515 nm	30.092 nm



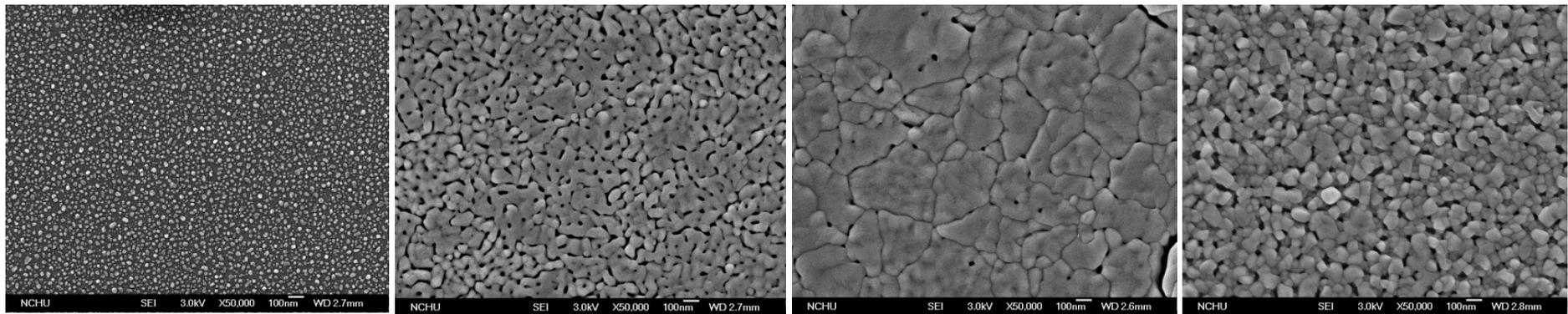
(a)

(b)

(c)

(d)

圖 4-9 在不同電漿功率下之 FESEM 圖 ( $O_2:70\text{sccm}$ , substrate: $500^\circ\text{C}$ , non-annealing) (a) 0W (b) 50W (c) 100W (d) 150W



(a)

(b)

(c)

(d)

圖 4-10 在不同電漿功率下之 FESEM 圖 ( $O_2:70\text{sccm}$ , substrate: $500^\circ\text{C}$ ,  $700^\circ\text{C}$ -annealing 12hr) (a) 0W (b) 50W (c) 100W (d) 150W

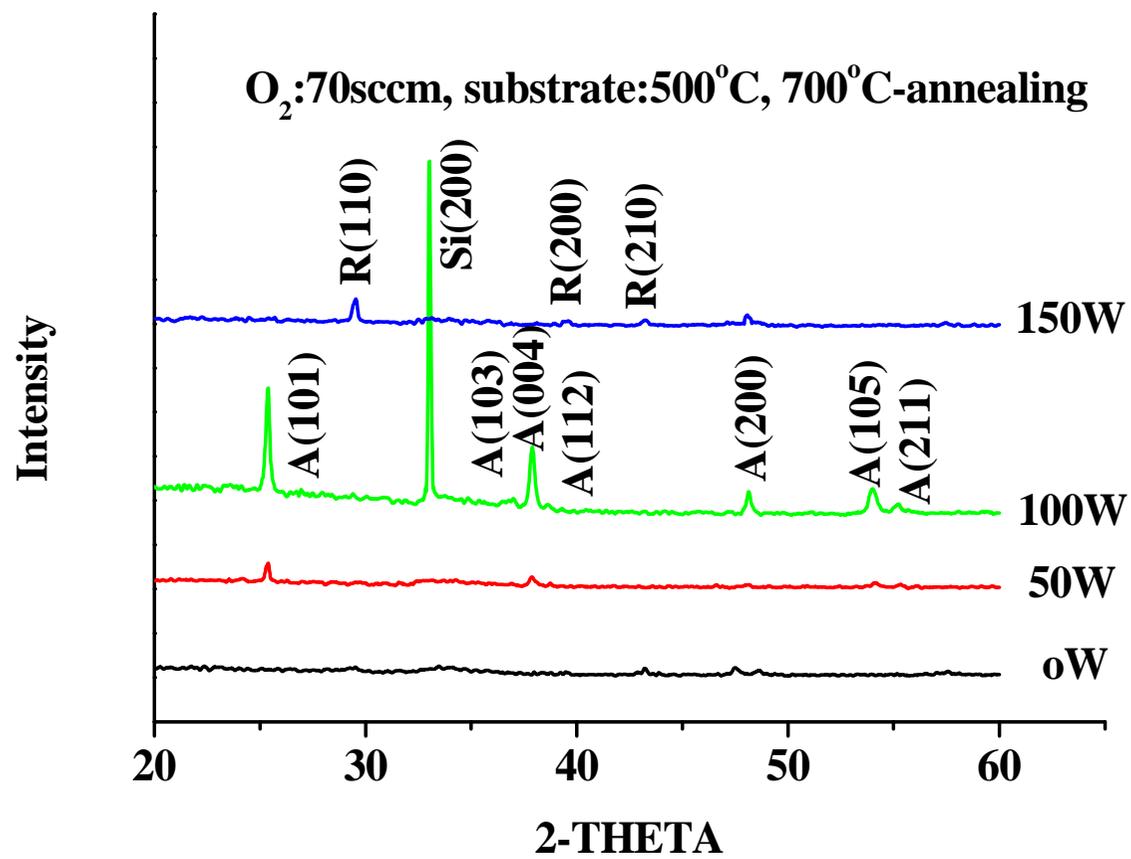


圖 4-11 在不同電漿功率下之 XRD 圖

## 4-2 XPS

為了解以 PECVD 法，在不同參數下沉積之  $\text{TiO}_2$  觸媒薄膜，是否有氧化物  $\text{TiO}_2$  之 Ti 與 O 之鍵結及鍵結之強度，將製備之  $\text{TiO}_2$  觸媒薄膜以 XPS (或稱 ESCA) 分析表面之化學元素。為了解  $\text{TiO}_2$  觸媒薄膜的結構，先對  $\text{TiO}_2$  觸媒薄膜進行 XPS 之全譜分析，由圖 4-12 到 4-23 可見，觸媒薄膜表面主要是由 Ti、Si、O 組成，而薄膜中所含 C 和 N 元素，主要是因為在製程過程中使用之有機前趨物和  $\text{N}_2$ ，在熱處理過程中未完全燃燒所殘留；C 元素的另外一個來源為 XPS 分析儀器本身的油污污染。圖 4-24 為  $\text{O}_2$  流量 70 sccm, RF power=100 W,  $700^\circ\text{C}$  下退火 12 hr, 並改變基板溫度為  $400^\circ\text{C}$ 、 $450^\circ\text{C}$ 、 $500^\circ\text{C}$  及  $550^\circ\text{C}$  下之 XPS 圖譜。發現有 Ti ( $2\text{P}_{3/2}$ ) 的 peak 在 458.3 eV 及 Ti ( $2\text{P}_{1/2}$ ) 的 peak 在 463.9 eV,  $\text{O}_{1s}$  的 peak 在 530.5 eV, 此結果可以確定 Ti 是以  $\text{Ti}^{4+}$  存在於  $\text{TiO}_2$  之表面[70]。從圖中發現，隨著基板溫度的增加，在  $500^\circ\text{C}$  時， $\text{TiO}_2$  之訊號峰強度達到一個最大值，由此可見，適當的基板溫度對於薄膜上  $\text{TiO}_2$  之鍵結是有幫助的。圖 4-25 為  $\text{O}_2$  流量 70 sccm, RF power=100 W, 基板溫度  $500^\circ\text{C}$ , 改變退火溫度為  $600^\circ\text{C}$ 、 $700^\circ\text{C}$ 、 $800^\circ\text{C}$  及不退火的情況下之 XPS 圖譜，可發現在不退火的情況下， $\text{TiO}_2$  訊號峰相當微弱，在退火溫度達  $700^\circ\text{C}$  時，Ti ( $2\text{P}_{3/2}$ )、Ti ( $2\text{P}_{1/2}$ ) 及  $\text{O}_{1s}$  之  $\text{TiO}_2$  訊號峰出現且強度達到一個最大值，但在  $800^\circ\text{C}$  時，反而訊號減弱，此時可能是相變化的情況，造成其訊號減弱。由此可發現適當的退火溫度對薄膜上  $\text{TiO}_2$  之鍵結是有幫助的。圖 4-26 為 RF power=100W, 基板溫度  $500^\circ\text{C}$ ,  $700^\circ\text{C}$  退火 12 hr, 改變  $\text{O}_2$  流量為 50 sccm、70 sccm 及 100 sccm 下之 XPS 圖譜，由圖中亦可發現 Ti ( $2\text{P}_{3/2}$ )、Ti ( $2\text{P}_{1/2}$ ) 及  $\text{O}_{1s}$  之  $\text{TiO}_2$  訊號峰，並由圖中觀察到，改變  $\text{O}_2$  流量似乎對於  $\text{TiO}_2$  之訊號峰強度沒有多大的影響。圖 4-27 為  $\text{O}_2$  流量 70 sccm, 基板溫度  $500^\circ\text{C}$ , 退火溫度  $700^\circ\text{C}$ , 改變電漿功率為 0 W、50 W、100 W 及 150 W 下之 XPS 圖譜，可發現在不加射頻功率時， $\text{TiO}_2$  之訊號相當微弱，但以電漿輔助之後，有 Ti ( $2\text{P}_{3/2}$ )、Ti ( $2\text{P}_{1/2}$ ) 及  $\text{O}_{1s}$  之  $\text{TiO}_2$  訊號峰出現並在 RF=100W 時， $\text{TiO}_2$  之訊號峰強度達到一個最大值；但在 RF=150W 時，訊號減弱了，此結果跟前述之 XRD 圖相呼應，由此可發現，當施加適當之電漿時，有

助於  $\text{TiO}_2$  之生成。

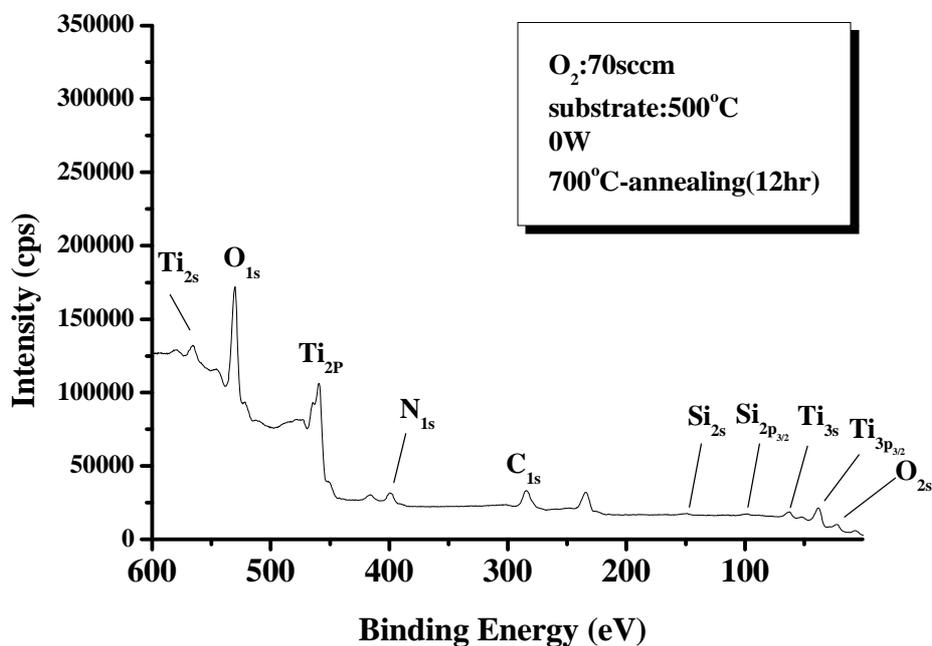


圖 4-12  $\text{O}_2$ :70sccm,substrate:500°C,0W,700°C-annealing 12hr 之 XPS

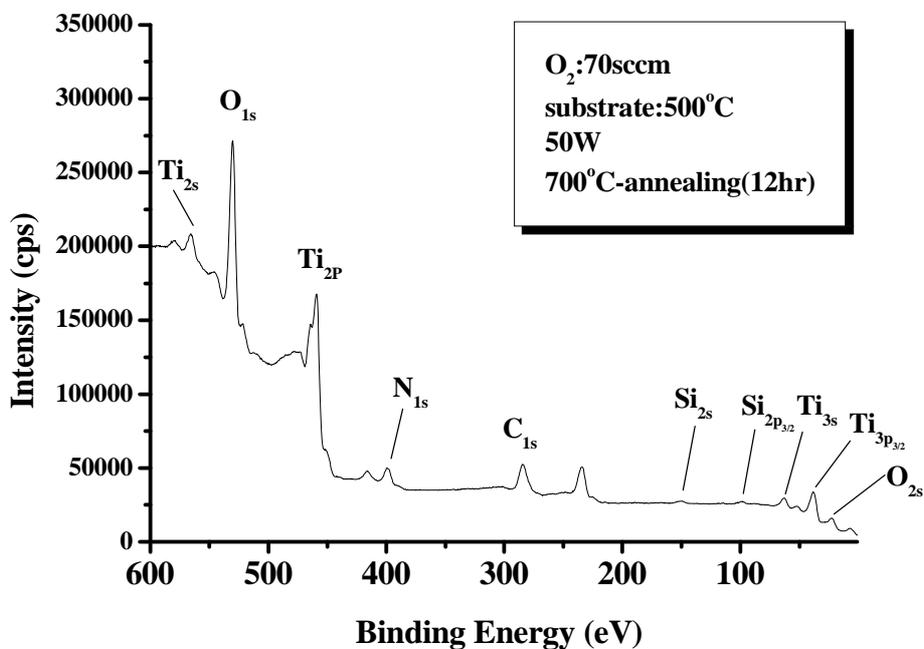


圖 4-13  $\text{O}_2$ :70sccm,substrate:500°C,50W,700°C-annealing 12hr 之 XPS

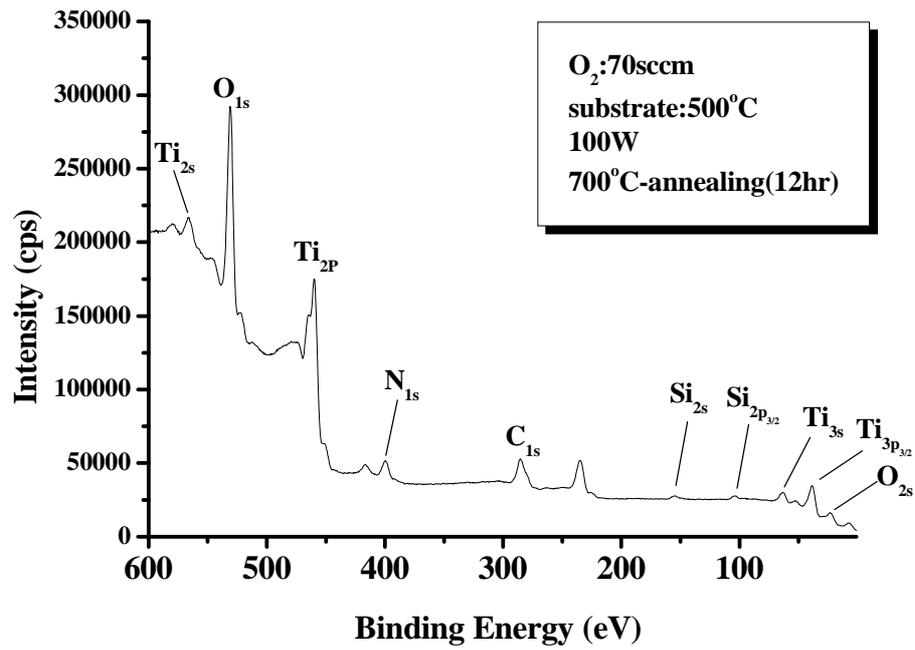


圖 4-14 O<sub>2</sub>:70sccm,substrate:500°C ,100W,700°C -annealing 12hr 之 XPS

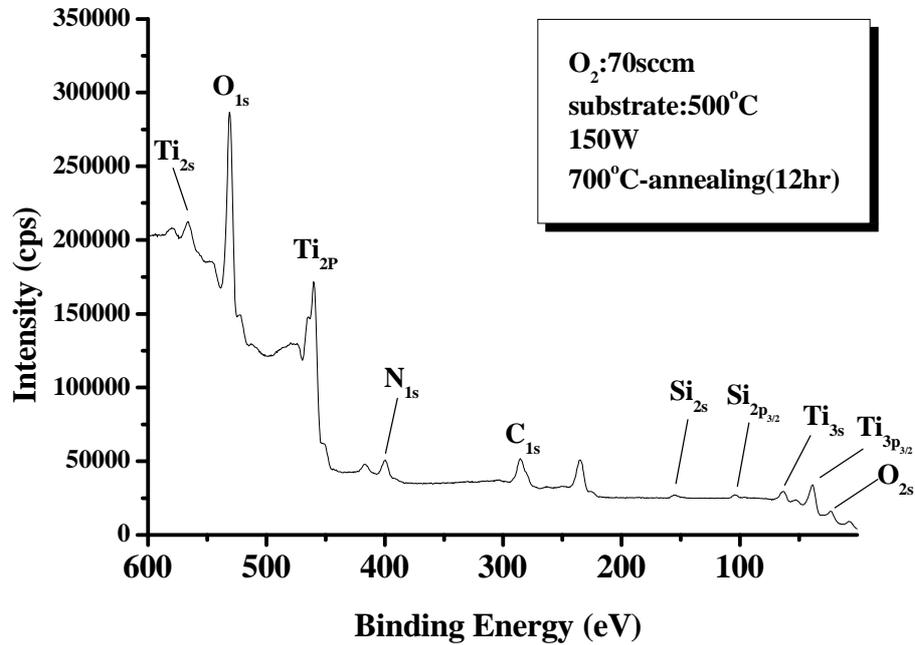


圖 4-15 O<sub>2</sub>:70sccm, substrate:500°C ,150W,700°C -annealing 12hr 之 XPS

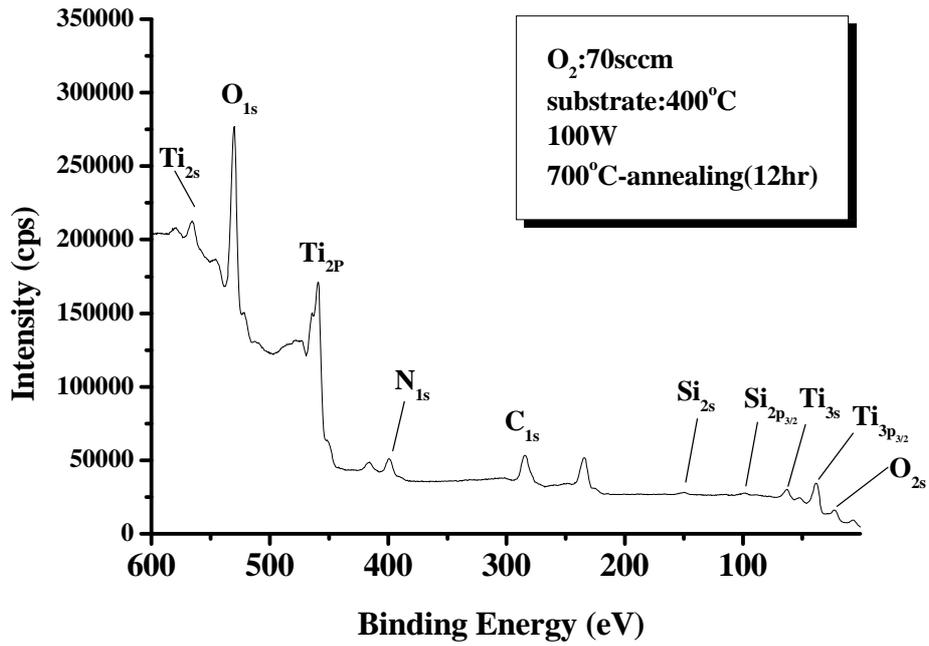


圖 4-16  $O_2:70\text{sccm}$ , substrate: $400^\circ\text{C}$ , 100W,  $700^\circ\text{C}$ -annealing 12hr 之 XPS

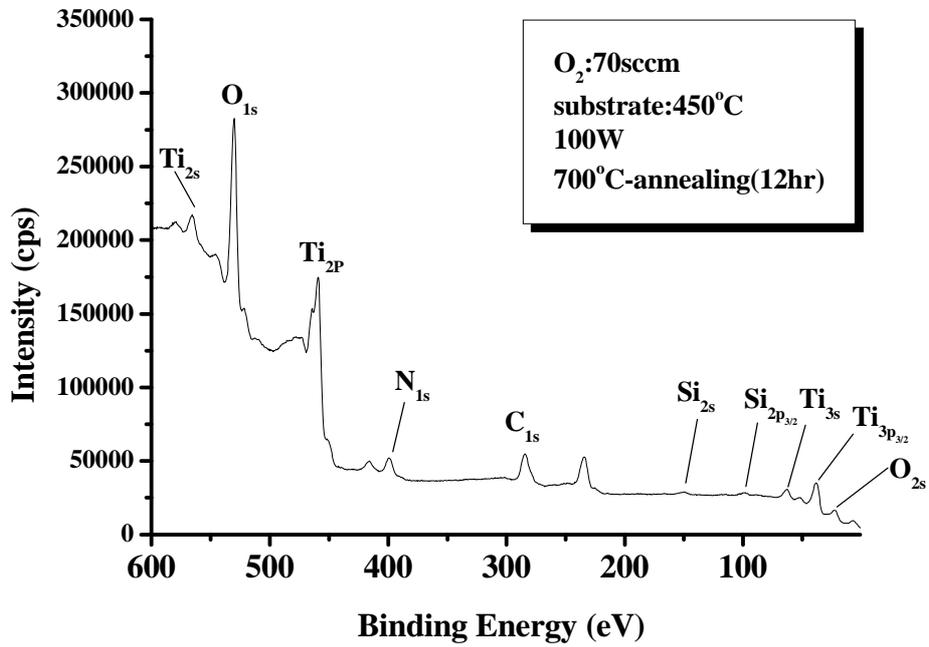


圖 4-17  $O_2:70\text{sccm}$ , substrate: $450^\circ\text{C}$ , 100W,  $700^\circ\text{C}$ -annealing 12hr 之 XPS

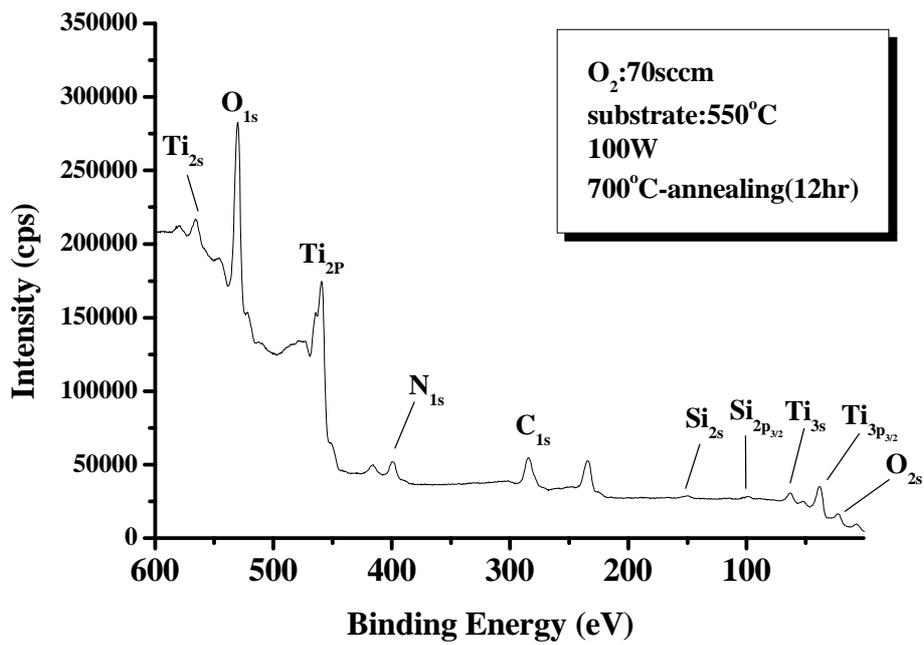


圖 4-18 O<sub>2</sub>:70sccm, substrate:550°C, 100W, 700°C-annealing 12hr 之 XPS

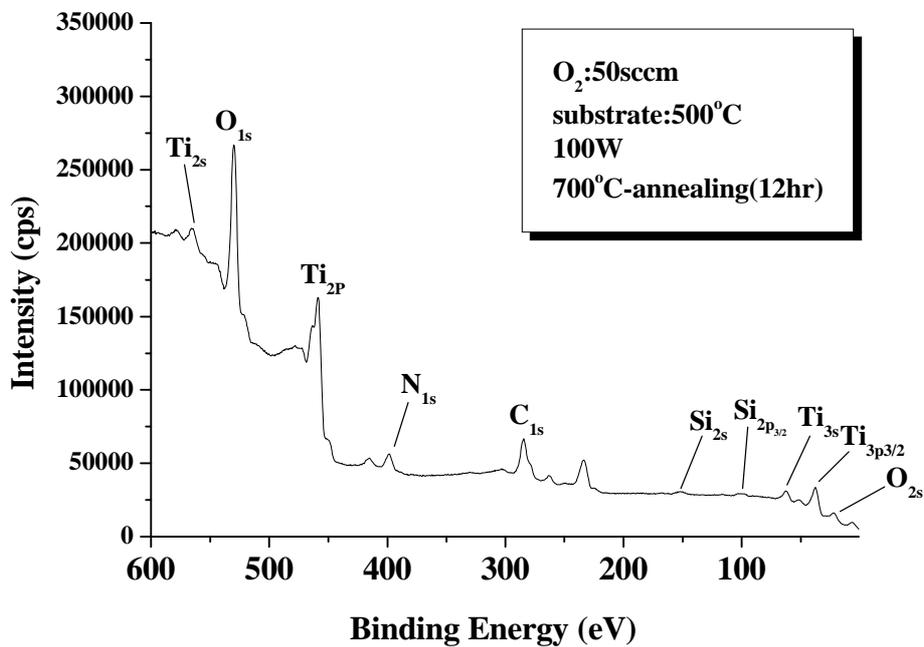


圖 4-19 O<sub>2</sub>:50 sccm, substrate:500°C, 100 W, 700°C-annealing 之 XPS

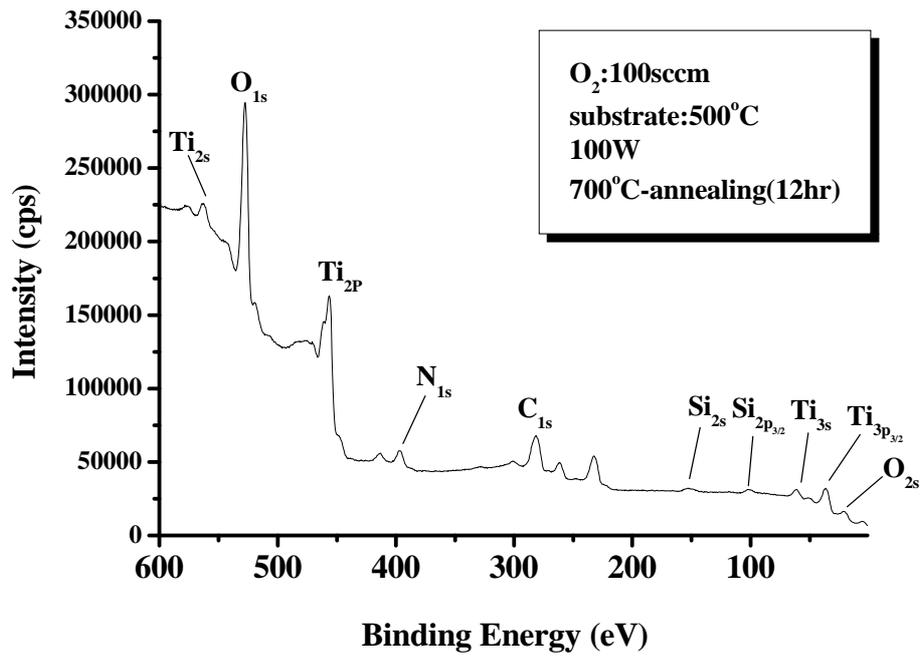


圖 4-20 O<sub>2</sub>:100 sccm, substrate:500°C, 100 W, 700°C-annealing 12hr 之 XPS

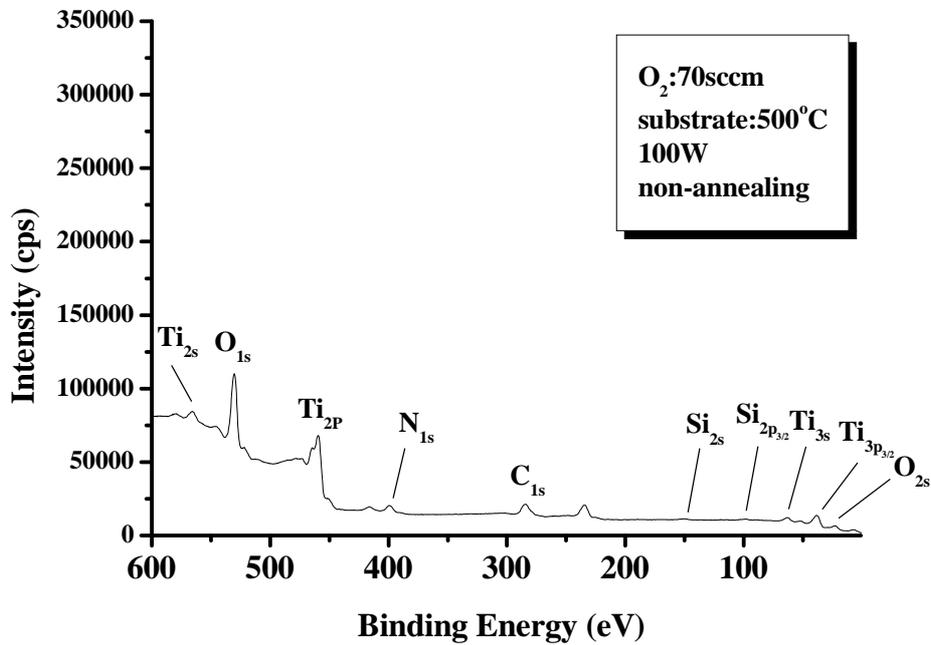


圖 4-21 O<sub>2</sub>:70 sccm, substrate:500°C, 100 W, non-annealing 之 XPS

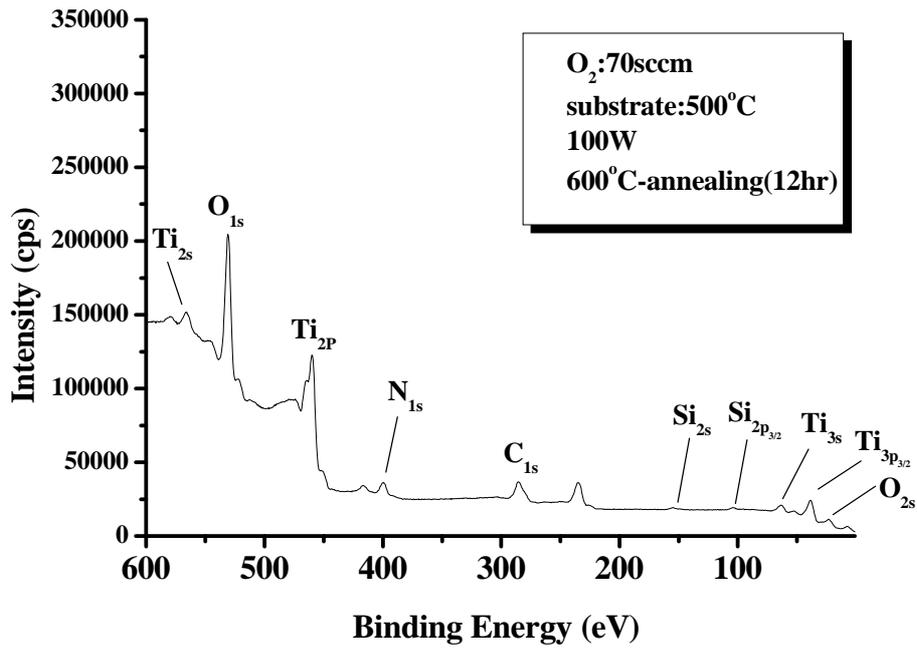


圖 4-22 O<sub>2</sub>:70 sccm, substrate:500°C, 100 W, 600°C-annealing 12hr 之 XPS

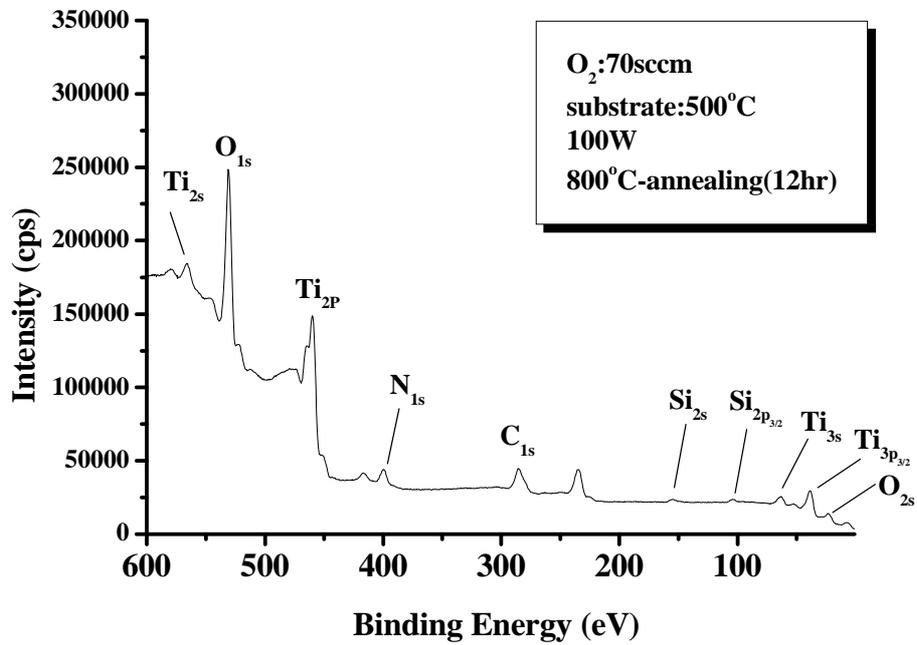
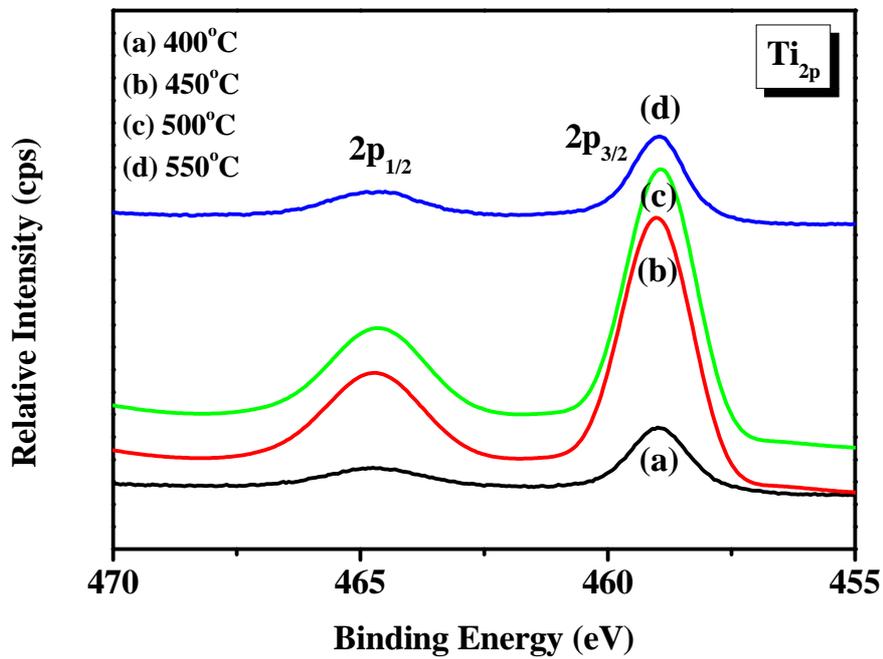


圖 4-23 O<sub>2</sub>:70 sccm, substrate:500°C, 100 W, 800°C-annealing 12hr 之 XPS

(a)



(b)

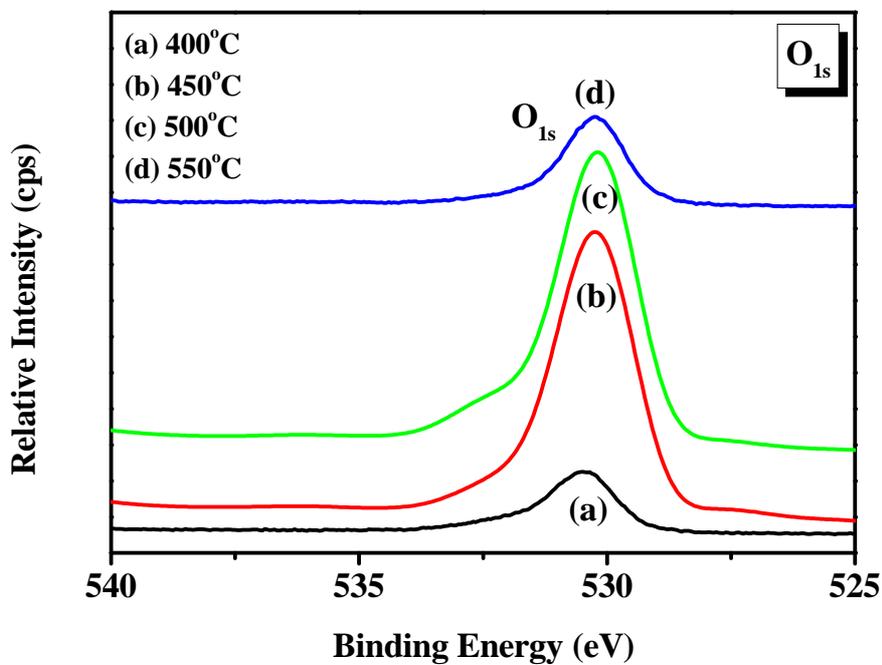
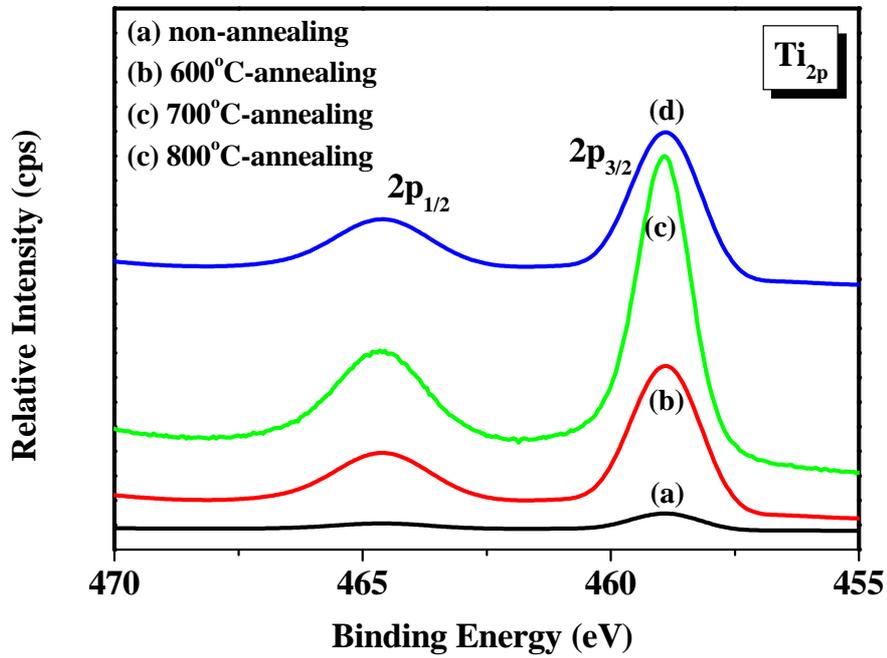


圖 4-24 在不同沉積溫度下之 XPS 圖 (100W, O<sub>2</sub>:70sccm, 700°C -annealing) (a) Ti<sub>2p</sub> and (b) O<sub>1s</sub>

(a)



(b)

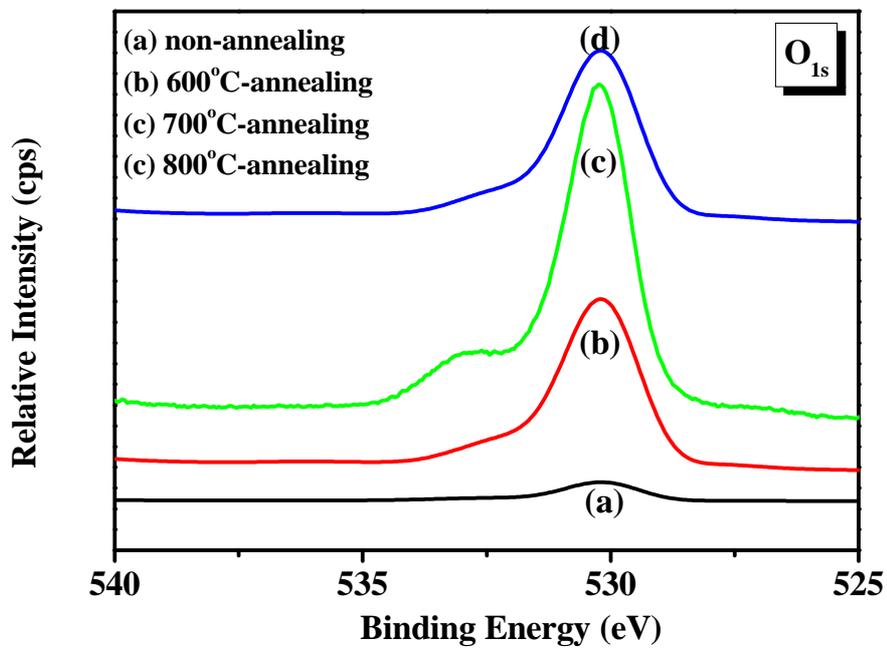
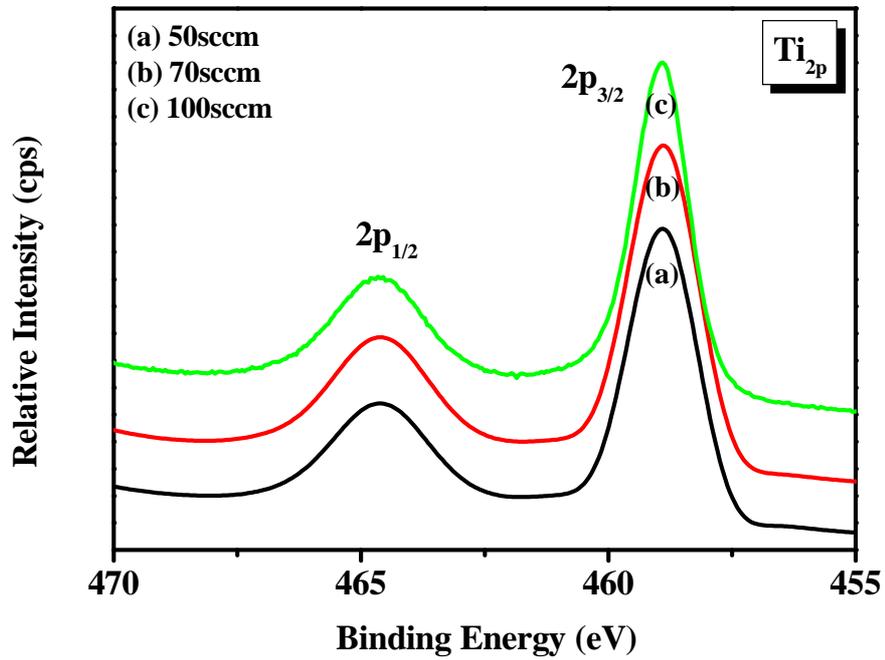


圖 4-25 在不同退火溫度下之 XPS 圖 (100W, O<sub>2</sub>:70sccm, substrate:500°C) (a) Ti<sub>2p</sub> and (b) O<sub>1s</sub>

(a)



(b)

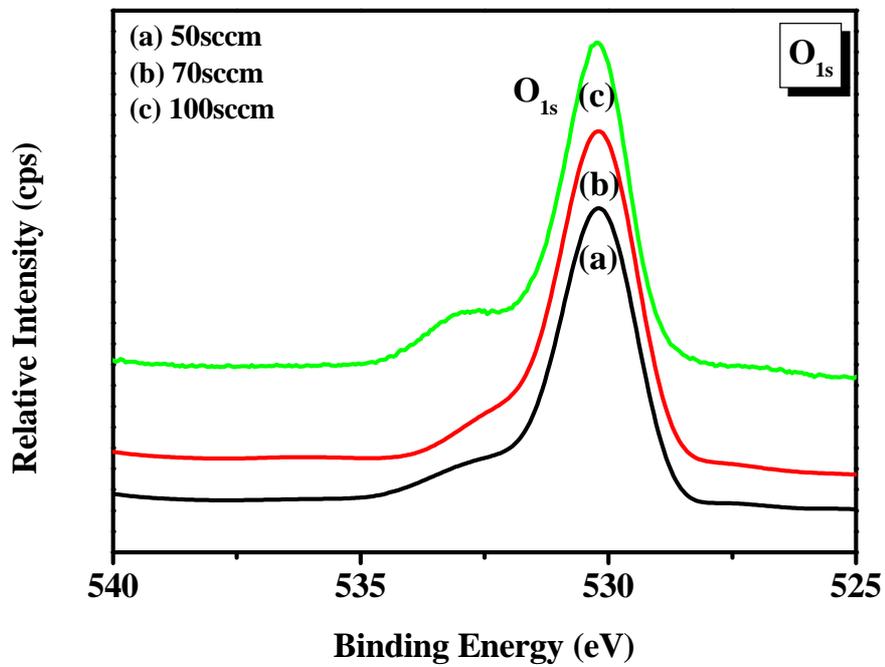
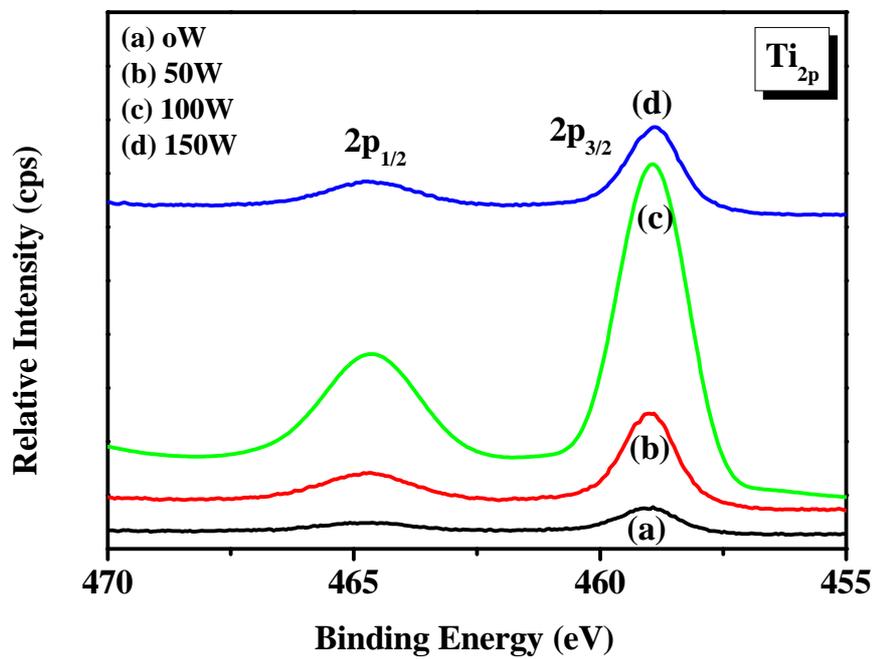


圖 4-26 在不同氧流量下之 XPS 圖 (100W, substrate:500°C, 700°C -annealing) (a) Ti<sub>2p</sub> and (b) O<sub>1s</sub>

(a)



(b)

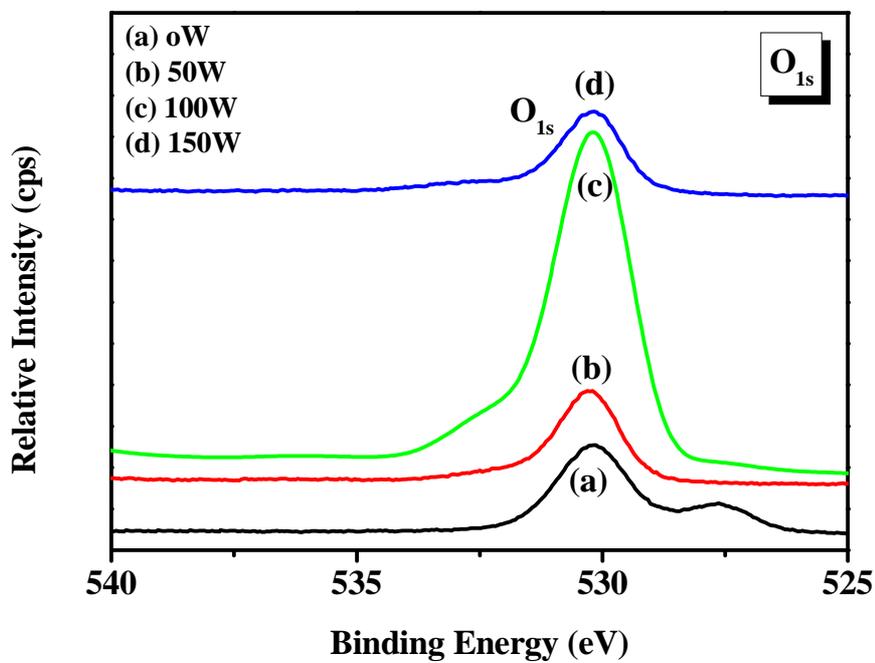


圖 4-27 在不同電漿功率下之 XPS 圖 (O<sub>2</sub>:70sccm, substrate:500°C, 700°C-annealing) (a) Ti<sub>2p</sub> and (b) O<sub>1s</sub>

### 4-3 Raman

圖 4-28 至 圖 4-31 為各種不同參數下之 Raman 散射光譜分析。表 4-5 為 Anatase TiO<sub>2</sub> 相之 Raman 頻移特徵峰出現在 144 cm<sup>-1</sup> (E<sub>g</sub>) 之最強峰和分別位於 197 cm<sup>-1</sup> (E<sub>g</sub>)、399 cm<sup>-1</sup> (B<sub>1g</sub>)、513 cm<sup>-1</sup> (A<sub>1g</sub>)、519 cm<sup>-1</sup> (B<sub>1g</sub>)及 639 cm<sup>-1</sup> (E<sub>g</sub>) 處之弱峰等六個頻移峰。位於 301 cm<sup>-1</sup> 和 520 cm<sup>-1</sup> 為背景訊號之矽晶片 Raman 頻移峰且因 520 cm<sup>-1</sup> 頻移峰之強度太強，以致於影響到 513 cm<sup>-1</sup> 和 519 cm<sup>-1</sup> 兩個弱峰之顯示，但由圖中發現，除了上述六個峰外，並未發現其它峰，所以可以推測得知本研究中以 PECVD 法所製備出來的 TiO<sub>2</sub> 觸媒薄膜，其 TiO<sub>2</sub> 是以 anatase 之結構存在。

表 4-5 Raman peaks of anatase TiO<sub>2</sub> [71, 72]

144 cm <sup>-1</sup>	197 cm <sup>-1</sup>	399 cm <sup>-1</sup>	513 cm <sup>-1</sup>	519 cm <sup>-1</sup>	639 cm <sup>-1</sup>
----------------------	----------------------	----------------------	----------------------	----------------------	----------------------

圖 4-28 為 O<sub>2</sub> 流量 70 sccm, RF power=100 W, 700°C 退火 12 hr, 改變基板溫度 (400°C~550°C) 下之 Raman 圖, 隨著基板溫度的增加, 在溫度達 500°C 時, anatase TiO<sub>2</sub> 之頻移特徵峰強度達到最大值。圖 4-29 為 O<sub>2</sub> 流量 70 sccm, 基板溫度 500°C, RF power=100 W 時, 改變退火溫度 (non-annealing~800°C-annealing) 下之 Raman 圖, 在不退火情況下, 完全看不到 anatase TiO<sub>2</sub> 之頻移特徵峰; 但隨著退火溫度的增加, 可明顯看出, 當退火溫度在 700°C 時, anatase TiO<sub>2</sub> 之頻移特徵峰強度達到最大值, 並可以明顯的發現, 薄膜退火後才會出現 anatase TiO<sub>2</sub> 之結構, 再次說明為了填補氧空缺所造成的晶格缺陷, 或降低結構中所產生的缺陷, 適當之退火溫度對於薄膜之結晶是有幫助的。圖 4-30 為基板溫度 500°C, RF power=100 W, 700°C 退火 12 hr 下, 改變 O<sub>2</sub> 流量 50 sccm~100 sccm 之 Raman 圖, 由圖中發現到, 加入太多的 O<sub>2</sub>, 反而沒有 anatase TiO<sub>2</sub> 之頻移特徵峰出現, 所以加入適當的 O<sub>2</sub> 於薄膜製程當中是有幫助的, 並可發現在 O<sub>2</sub> 流量 70 sccm 時, anatase TiO<sub>2</sub> 之頻移特徵峰強度達到最大值, 此結果亦與前述之 XRD 分析相符合。圖 4-31 為 O<sub>2</sub> 流量 70 sccm, 基板溫度 500°C, 700°C 退火 12 hr 下, 改變射頻功率為 0 W~150 W 之 Raman 圖, 在不加射頻功率下, 是沒有 anatase TiO<sub>2</sub> 之

頻移特徵峰出現；且可明顯的發現在有電漿的輔助下，確實對 anatase TiO<sub>2</sub> 之生成是有幫助的，並且在 RF=100 W 時，anatase TiO<sub>2</sub> 之頻移特徵峰強度達到最大值。

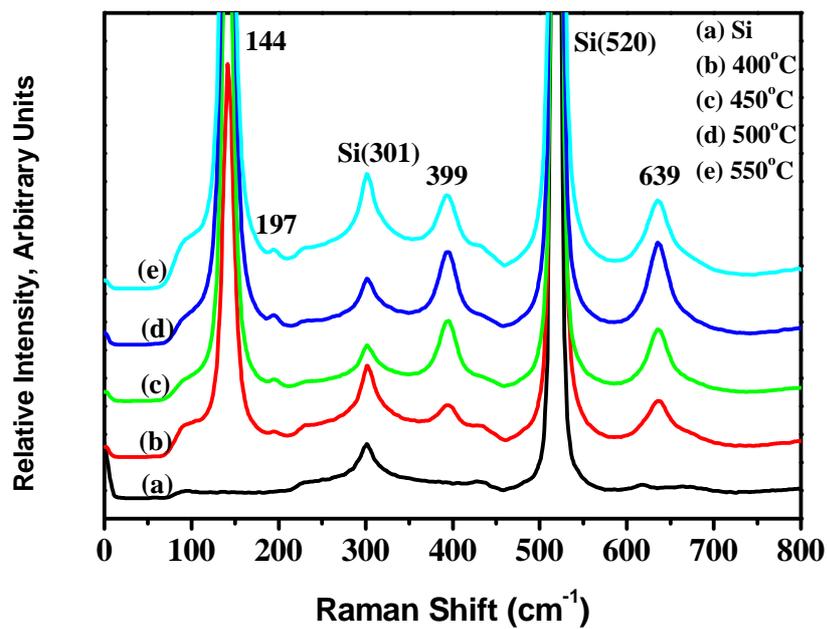


圖 4-28 在不同沉積溫度下之 Raman 圖 (100W, O<sub>2</sub>:70sccm, 700°C -annealing 12hr)

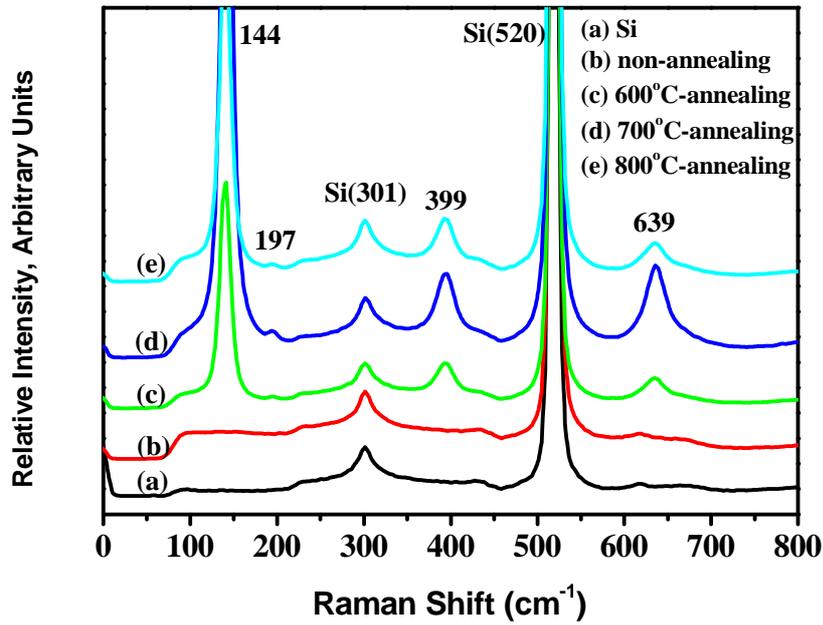


圖 4-29 在不同退火溫度下之 Raman 圖 (100W,  $\text{O}_2$ :70sccm, substrate:500°C)

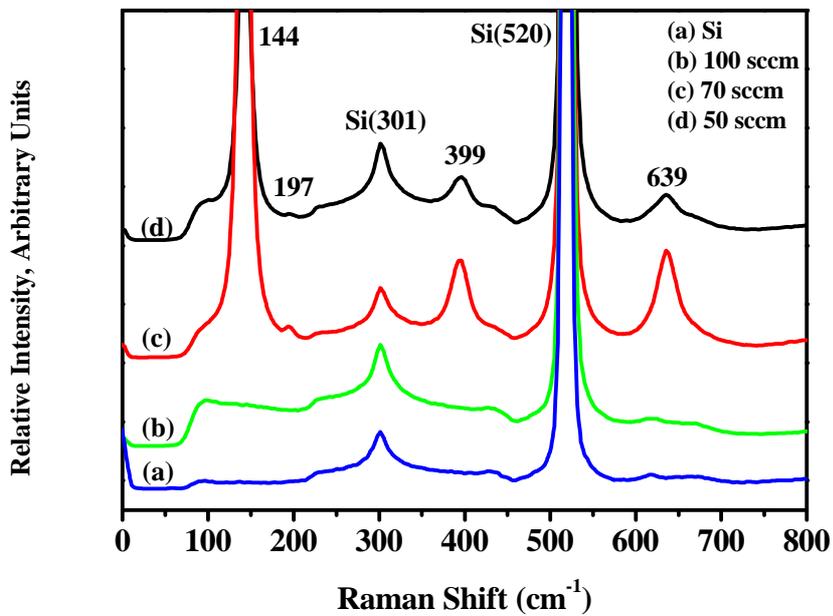


圖 4-30 在不同氧流量下之 Raman 圖 (100W, substrate:500°C, 700°C-annealing 12hr)

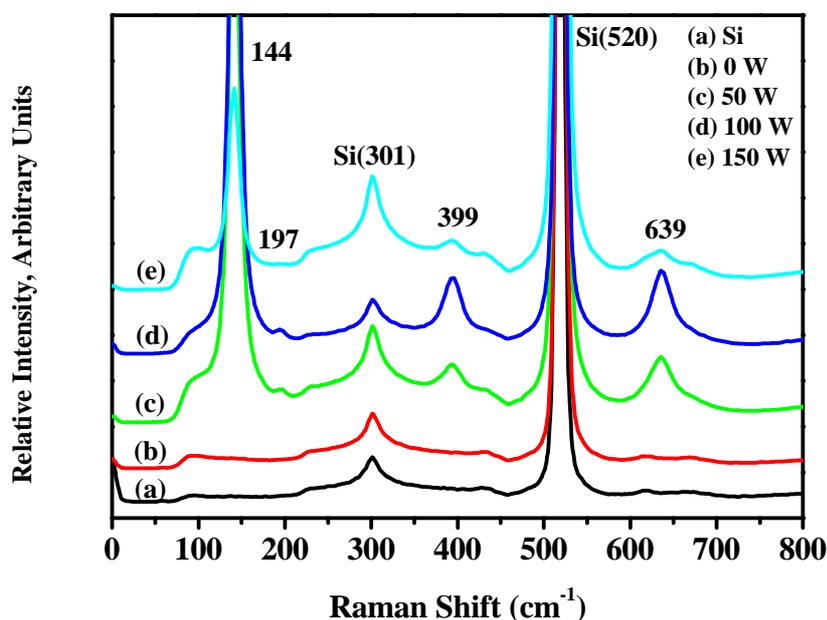


圖 4-31 在不同電漿功率下之 Raman 圖 ( $O_2$ :70sccm, substrate:500 °C, 700°C-annealing 12hr)

#### 4-4 光催化降解甲醇反應

此實驗主要為利用 GC/TCD，分析光催化降解甲醇後之甲醇濃度，並了解甲醇在不同製備參數  $TiO_2$  觸媒薄膜下之轉化率（即甲醇消耗量與甲醇初始濃度之比值）。

##### 4-4-1 直接光解實驗

此實驗的目的主要是了解甲醇在沒有二氧化鈦光觸媒之存在下，是否可被紫外光 (254 nm 和 365 nm) 和日光燈直接分解？由實驗得到，在初始濃度為 144 ppmv 之甲醇，溼度 2.94 ppmv，光源 8 W，照射距離 1 cm，經 60 分鐘的照光反應期間，在缺乏  $TiO_2$  觸媒薄膜情況下，甲醇濃度並沒有降低的趨勢，此結果顯示以波長 254 nm 和 365 nm 之紫外光及一般日光燈並無法直接光解甲醇。其原因為光源所提供的能量不足，而無法打斷其鍵結。因此直接光解的可能性很小，故此後的實驗將不考慮光直接分解效應。

#### 4-4-2 不照光實驗

此實驗目的主要為了解甲醇濃度是否被  $\text{TiO}_2$  觸媒薄膜吸附或是因光催化反應而減少，亦可判斷甲醇是否會與  $\text{TiO}_2$  反應。圖 4-32 為初始濃度 144 ppmv 之甲醇，溼度 2.94 ppmv，添加  $\text{TiO}_2$  觸媒薄膜情況，經 60 分鐘的不照光反應。因二氧化鈦會與水分子產生水解，而於二氧化鈦表面產生羥基，此羥基的氧原子可能與甲醇本身的氫原子產生氫鍵而吸附。而由圖中並沒有發現以上的結果，原因可能為在實驗前的準備時間（待甲醇完全揮發）內，二氧化鈦表面的吸附基位已全部反應完，且達吸附飽和，固在實驗中沒顯示出來。也基於以上原因，本研究將不考慮甲醇被吸附或自解、水解的影響。

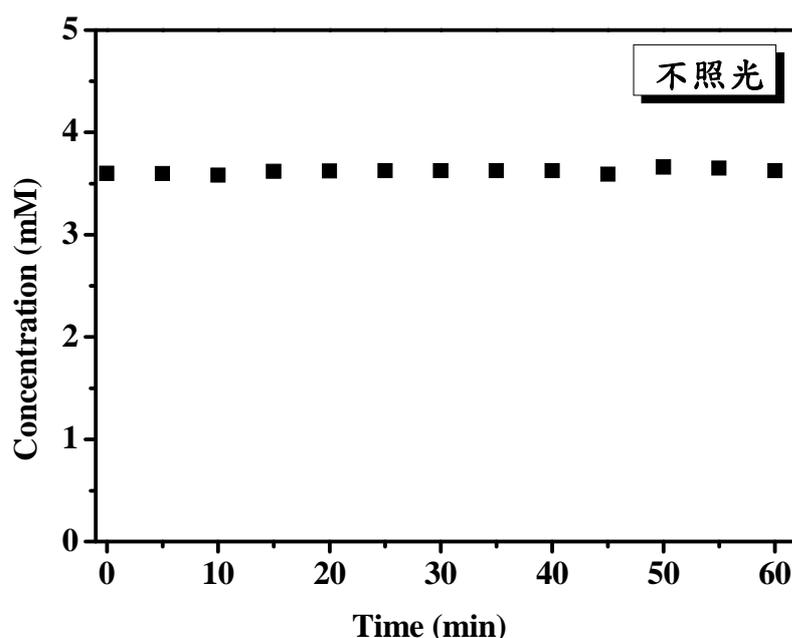


圖 4-32 甲醇濃度對時間之不照光變化圖（甲醇初始濃度 144 ppmv，溼度 2.94 ppmv）

#### 4-4-3 批次反應時間測試

此實驗為了解當光觸媒在長時間的反應下，觸媒活性隨時間變化的情形。

圖 4-33 為甲醇初始濃度 144 ppmv，溼度 2.94 ppmv，使用光源

UV : 254 nm, 8 W, 加入二氧化鈦光觸媒薄膜 ( $O_2$  70 sccm, substrate :  $500^\circ C$ , RF=100 W,  $700^\circ C$ -annealing 12hr), 進行 90 分鐘的光催化反應, 觀察其活性持續時間。由圖中可發現, 前 60 分鐘, 甲醇的轉化率隨著時間呈線性增加, 但 60 分鐘後即達平衡, 由此得知, 此時的水分子已完全作用完畢, 以致於無法繼續產生活性物質降解甲醇。因此後續的實驗, 均將光照時間控制為 60 分鐘。

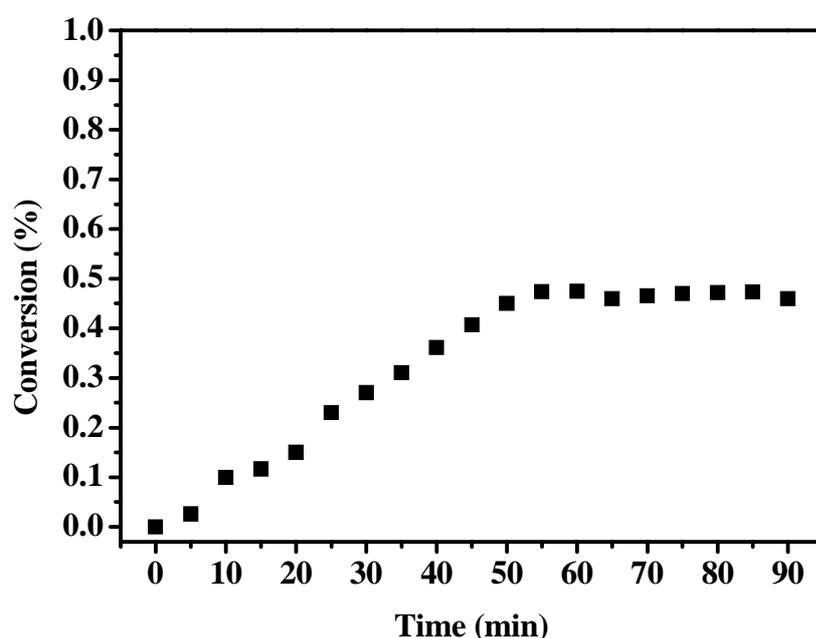


圖 4-33 甲醇濃度對時間之變化圖 (甲醇初始濃度 144 ppmv, 溼度 2.94 ppmv, UV : 254 nm, 8 W)

#### 4-4-4 甲醇在不同製備參數 $TiO_2$ 觸媒薄膜下之光催化降解反應

本實驗利用紫外光 365 nm, 8 W 及 254 nm, 8 W 和一般日光燈, 8W 為光源行光催化反應, 甲醇初始濃度 144 ppmv, 溼度 2.94 ppmv, 觀察甲醇在紫外燈下光催化降解之轉化率, 並期望以 PECVD 法製備之  $TiO_2$  觸媒薄膜能在日光燈下發揮其功用。

##### 4-4-4-1 在光源 UV 365 nm 下光催化降解甲醇

由圖 4-34 至圖 4-37 為在不同製備參數之  $\text{TiO}_2$  觸媒薄膜，甲醇初始濃度 144 ppmv，溼度 2.94 ppmv，光源 UV：365 nm, 8 W，甲醇轉化率對時間之變化圖。並將甲醇反應 60 分鐘後之轉化率列於表 4-6。實驗發現，甲醇轉化率介於 0.761 % ~ 43.126 % 之間。

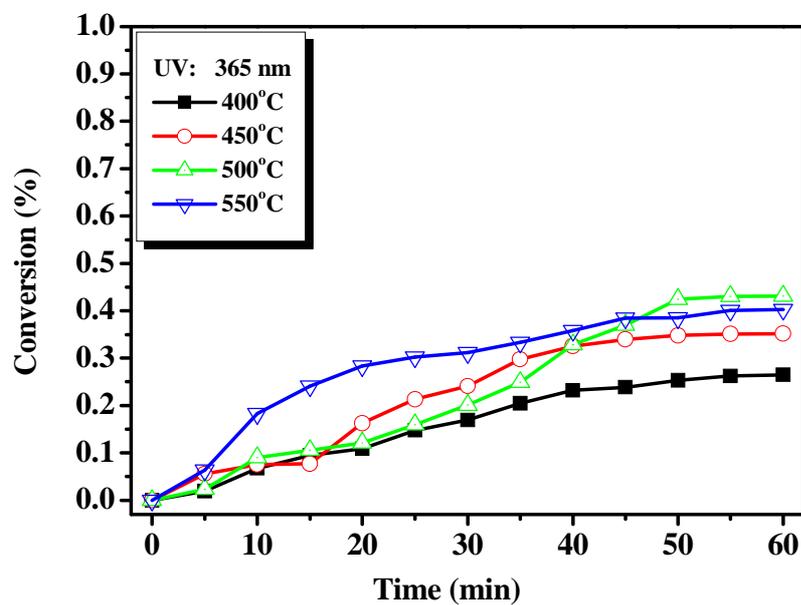


圖 4-34 不同基板溫度之  $\text{TiO}_2$  觸媒薄膜，甲醇轉化率對時間的變化圖 (甲醇初始濃度 144 ppmv，溼度 2.94 ppmv，UV：365 nm, 8 W)

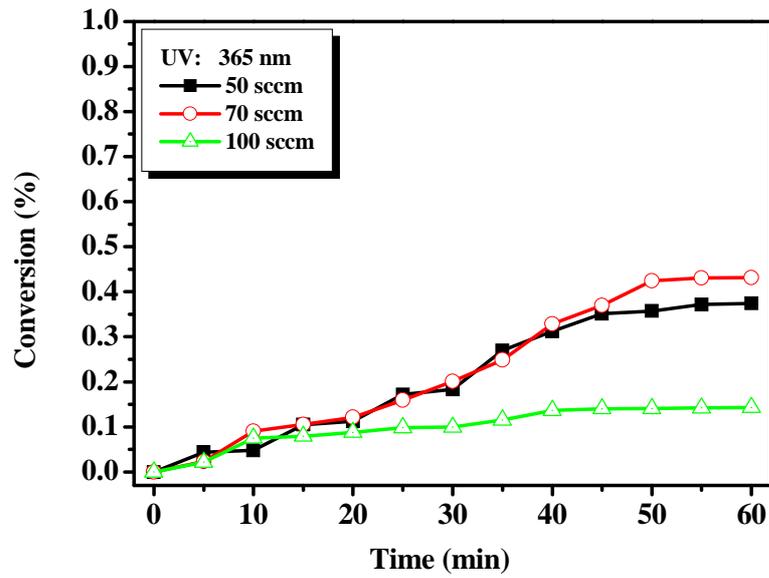


圖 4-35 不同氧氣流量之 TiO<sub>2</sub> 觸媒薄膜，甲醇轉化率對時間的變化圖 (甲醇初始濃度 144 ppmv，溼度 2.94 ppmv，UV：365 nm, 8 W)

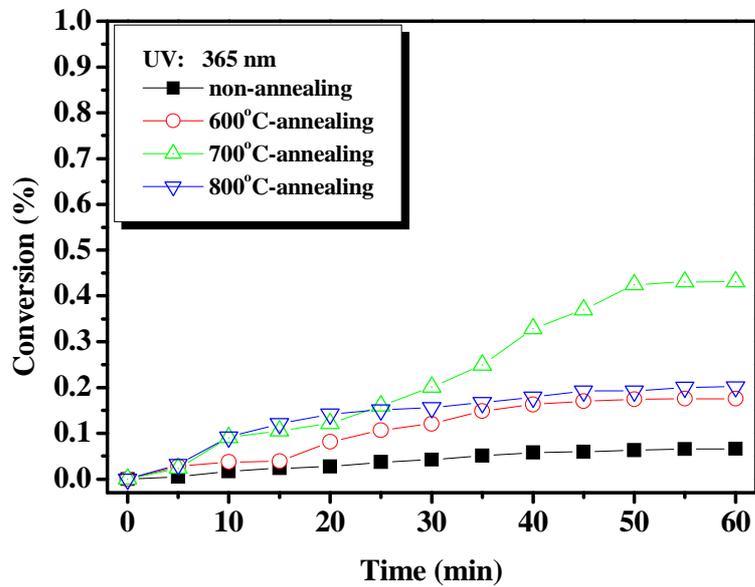


圖 4-36 不同退火溫度之 TiO<sub>2</sub> 觸媒薄膜，甲醇轉化率對時間的變化圖 (甲醇初始濃度 144 ppmv，溼度 2.94 ppmv，UV：365 nm, 8 W)

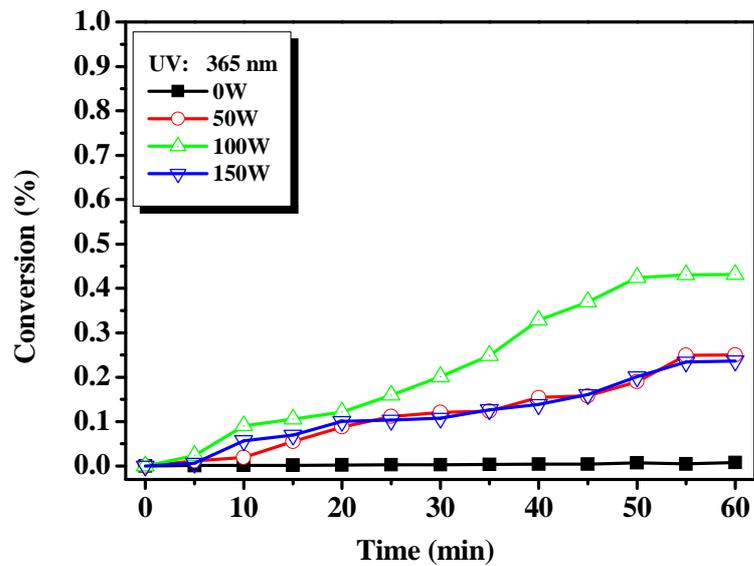


圖 4-37 不同射頻功率之 TiO<sub>2</sub> 觸媒薄膜，甲醇轉化率對時間的變化圖 (甲醇初始濃度 144 ppmv，溼度 2.94 ppmv，UV：365 nm, 8 W)

表 4-6 甲醇之轉化率 (甲醇初始濃度 144 ppmv，溼度 2.94 ppmv，UV：365 nm, 8 W)

TiO <sub>2</sub> 觸媒薄膜				甲醇轉化率(%)	
氧流量(sccm)	基板溫度(°C)	退火溫度(°C)	射頻功率(W)		
50	500	700	100	37.403	
70	400	700	100	26.471	
			100	35.134	
	500	700	non	100	6.618
			600	100	17.567
			0	0	0.761
			50	25.030	
			100	43.126	
	150	23.647			
	800	100	20.144		
550	700	100	40.288		
100	500	700	100	14.300	

#### 4-4-4-2 在光源 UV 254 nm 下光催化降解甲醇

由圖 4-38 至圖 4-41 為在不同製備參數之  $\text{TiO}_2$  觸媒薄膜，甲醇初始濃度 144 ppmv，溼度 2.94 ppmv，光源 UV: 254 nm, 8 W，甲醇轉化率對時間之變化圖。並將甲醇反應 60 分鐘後之轉化率列於表 4-7。實驗發現，甲醇轉化率介於 0.829 % ~ 47.438 % 之間，與 UV 365 nm 比較，似乎有較高的甲醇轉化率，推測其可能原因為 UV 254 nm 之光源能量較強，因而在相同時間內，激發了更多的  $\text{TiO}_2$  薄膜表面之電子電洞對，而使得光催化反應降解甲醇的效率提升。

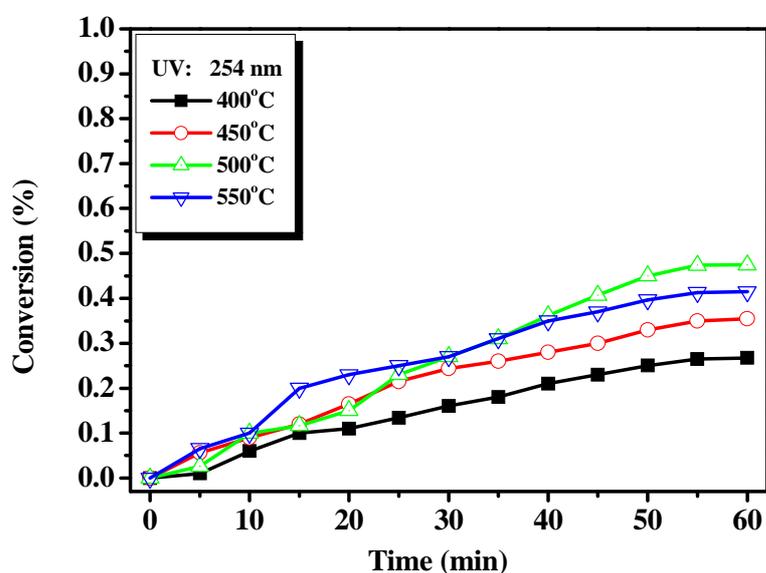


圖 4-38 不同基板溫度之  $\text{TiO}_2$  觸媒薄膜，甲醇轉化率對時間的變化圖 (甲醇初始濃度 144 ppmv，溼度 2.94 ppmv，UV: 254 nm, 8 W)

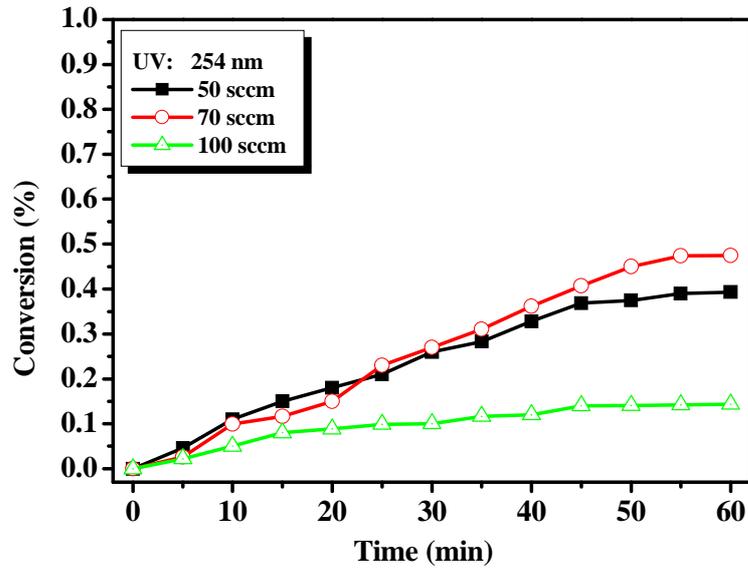


圖 4-39 不同氧流量之  $\text{TiO}_2$  觸媒薄膜，甲醇轉化率對時間的變化圖 (甲醇初始濃度 144 ppmv，溼度 2.94 ppmv，UV：254 nm, 8 W)

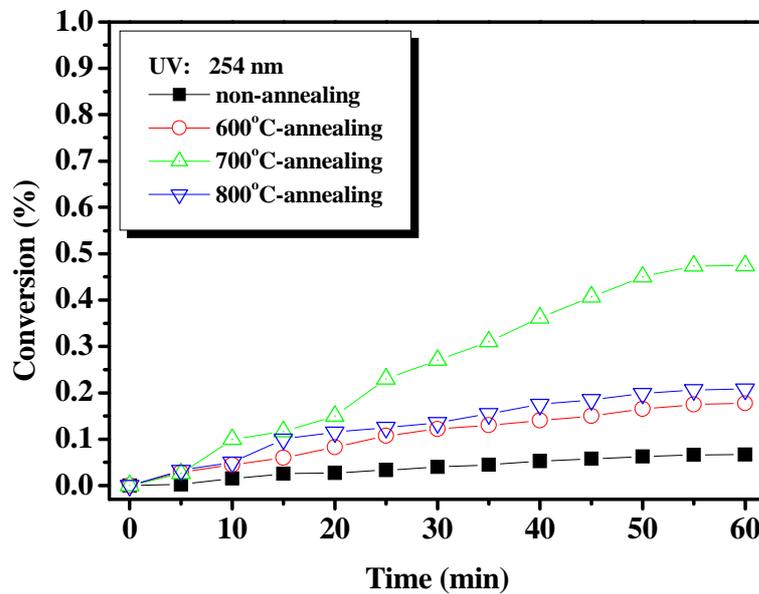


圖 4-40 不同退火溫度之  $\text{TiO}_2$  觸媒薄膜，甲醇轉化率對時間的變化圖 (甲醇初始濃度 144 ppmv，溼度 2.94 ppmv，UV：254 nm, 8 W)

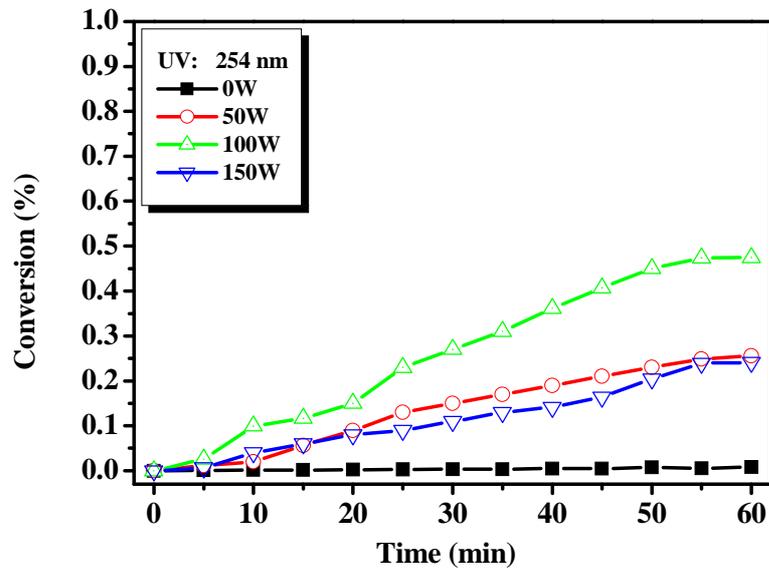


圖 4-41 不同射頻功率之 TiO<sub>2</sub> 觸媒薄膜，甲醇轉化率對時間的變化圖 (甲醇初始濃度 144 ppmv，溼度 2.94 ppmv，UV：254 nm, 8 W)

表 4-7 甲醇之轉化率 (甲醇初始濃度 144 ppmv，溼度 2.94 ppmv，UV：254 nm, 8 W)

TiO <sub>2</sub> 觸媒薄膜				甲醇轉化率(%)	
氧流量(sccm)	基板溫度(°C)	退火溫度(°C)	射頻功率(W)		
50	500	700	100	39.273	
70	400	700	100	26.736	
	450	700	100	35.450	
	500	700	non	100	6.684
			600	100	17.725
			0	0.829	
			50	25.531	
			100	47.438	
			150	24.120	
	800	100	20.748		
550	700	100	41.496		
100	500	700	100	14.400	

#### 4-4-4-3 在光源為日光燈下光催化降解甲醇

由圖 4-42 至圖 4-45 為在不同製備參數之  $\text{TiO}_2$  觸媒薄膜，甲醇初始濃度 144 ppmv，溼度 2.94 ppmv，光源 日光燈, 8 W，甲醇轉化率對時間之變化圖。並將甲醇反應 60 分鐘後之轉化率列於表 4-8。實驗發現，甲醇轉化率介於 0.514 % ~ 9.919 % 之間。此與 UV 254 nm 及 UV 365 nm 比較起來，光催化降解甲醇的效率，明顯低了很多，推測其原因為，雖然日光燈中含微量的紫外光，但能量還是太弱，以致於  $\text{TiO}_2$  觸媒薄膜表面的電子電洞對重組速率變大，造成光催化效果不彰。

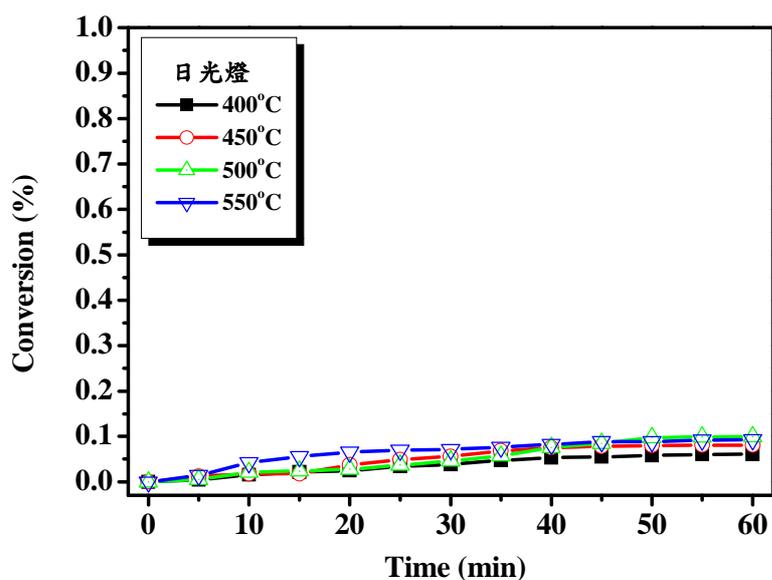


圖 4-42 不同基板溫度之  $\text{TiO}_2$  觸媒薄膜，甲醇轉化率對時間的變化圖 (甲醇初始濃度 144 ppmv，溼度 2.94 ppmv，日光燈, 8 W)

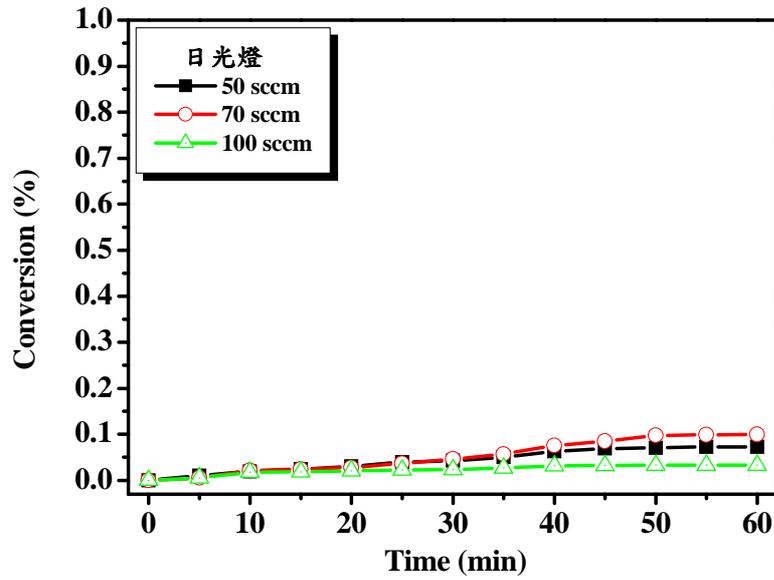


圖 4-43 不同氧流量之  $\text{TiO}_2$  觸媒薄膜，甲醇轉化率對時間的變化圖 (甲醇初始濃度 144 ppmv，溼度 2.94 ppmv，日光燈, 8 W)

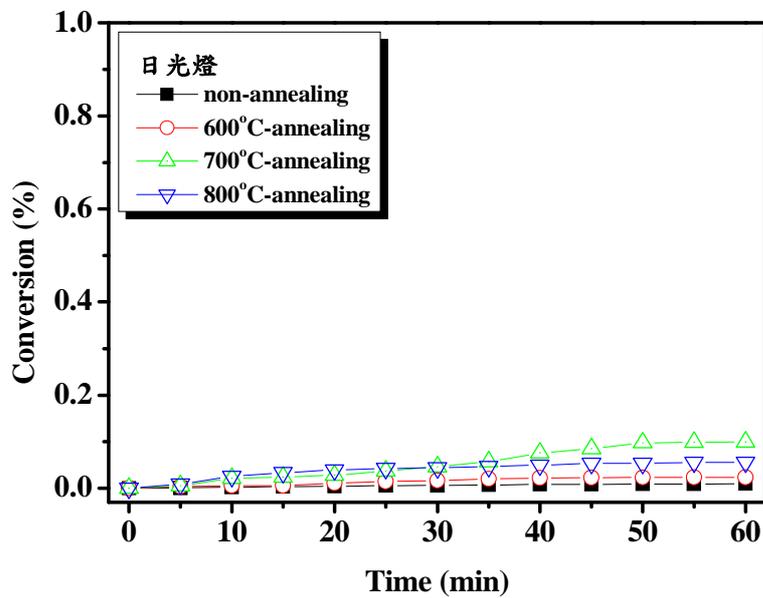


圖 4-44 不同退火溫度之  $\text{TiO}_2$  觸媒薄膜，甲醇轉化率對時間的變化圖 (甲醇初始濃度 144 ppmv，溼度 2.94 ppmv，日光燈, 8 W)

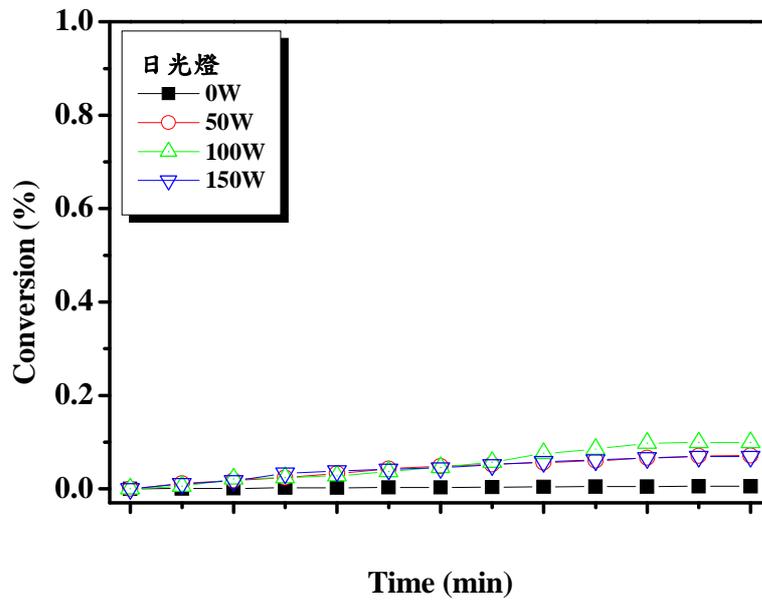


圖 4-45 不同射頻功率之 TiO<sub>2</sub> 觸媒薄膜，甲醇轉化率對時間的變化圖 (甲醇初始濃度 144 ppmv，溼度 2.94 ppmv，日光燈, 8 W)

表 4-8 甲醇之轉化率 (甲醇初始濃度 144 ppmv，溼度 2.94 ppmv，光源為日光燈, 8 W)

TiO <sub>2</sub> 觸媒薄膜				甲醇轉化率(%)	
氧流量(sccm)	基板溫度(°C)	退火溫度(°C)	射頻功率(W)		
50	500	700	100	7.200	
70	400	700	100	6.088	
	450	700	100	8.081	
	500	700	non	100	0.928
			600	100	2.330
			0	0.514	
			50	7.090	
			100	9.919	
			150	6.916	
	800	100	5.596		
550	700	100	9.266		
100	500	700	100	3.289	

#### 4-4-5 反應動力模式

對單一物種而言，二氧化鈦之光催化反應可符合 L-H 動力模式：

$$r = -\frac{dC}{dt} = k\theta = k\frac{KC}{1+KC} \dots\dots\dots(1)$$

上式重新組合可得：

$$-\left(\frac{1}{C} + K\right)dC = kKdt \dots\dots\dots(2)$$

積分後得到：

$$-\ln C - KC = kKt + A, A = \text{常數} \dots\dots\dots(3)$$

取  $t=0$  時， $C = C_0$ ，則

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) + K(C_0 - C) = kKt \dots\dots\dots(4)$$

當  $C_0$  很小時：

$$K(C_0 - C) \ll \ln\left(\frac{C_0}{C}\right) \dots\dots\dots(5)$$

則

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = kKt = k't \dots\dots\dots(6)$$

其中， $k$ ：反應速率常數

$K$ ：吸附平衡常數

$k'$ ：擬一階反應速率常數

$C$ ：污染物濃度

$C_0$ ：污染物起始濃度

式 (6) 為簡化後的 L-H 動力模式， $\ln(C_0/C)$  與時間  $t$  呈線性關係，若以  $\ln(C_0/C)$  對時間  $t$  作圖，利用線性迴歸的方式，可得到一斜率為  $k'$  的直線及其迴歸係數值 (R)，此斜率值即為擬一階速率常數 ( $k'$ )。針對本研究三種不同光源在不同二氧化鈦製備條件下光催化降解甲醇，其  $\ln(C_0/C)$  對時間  $t$  之關係圖附註於附錄三，且將簡化後之 L-H 動力模式列於表 4-9 至表 4-11。其直線之迴歸係數值 (R) 介於 0.92224 ~ 0.99416 之間，由圖中發現光催化反應大致符合一階動力模式，且在不同光源下有相同的趨勢存在。

表 4-9 光催化甲醇之 L-H 動力模式 ( 甲醇初始濃度 144 ppmv , 溼度 2.94 ppmv , UV : 254 nm , 8 W )

TiO <sub>2</sub> 觸媒薄膜				簡化之 L - H 式	R
氧流量 (sccm)	基板溫度 (°C)	退火溫度 (°C)	射頻功率 (W)		
50	500	700	100	$\ln (Co/C) = 0.02107 + 0.00882 t$	0.9912
70	400	700	100	$\ln (Co/C) = 0.0048 + 0.00552 t$	0.99393
	450	700	100	$\ln (Co/C) = 0.02611 + 0.00743 t$	0.99186
	500	non	100	$\ln (Co/C) = 0.00245 + 0.00122 t$	0.9909
		600	100	$\ln (Co/C) = 0.01593 + 0.00328 t$	0.98789
		700	0	$\ln (Co/C) = -6.04344E^{-6} + 1.19252E^{-4} t$	0.93435
			50	$\ln (Co/C) = -0.01152 + 0.00541 t$	0.99388
			100	$\ln (Co/C) = -0.03114 + 0.01186 t$	0.99416
			150	$\ln (Co/C) = -0.01397 + 0.0047 t$	0.98825
		800	100	$\ln (Co/C) = 0.02498 + 0.00389 t$	0.97992
	550	700	100	$\ln (Co/C) = 0.04223 + 0.0091 t$	0.98657
100	500	700	100	$\ln (Co/C) = 0.02651 + 0.00251 t$	0.95653

表 4-10 光催化甲醇之 L-H 動力模式 ( 甲醇初始濃度 144 ppmv , 溼度 2.94 ppmv , UV : 365 nm , 8 W )

TiO <sub>2</sub> 觸媒薄膜				簡化之 L - H 式	R
氧流量 (sccm)	基板溫度 (°C)	退火溫度 (°C)	射頻功率 (W)		
50	500	700	100	$\ln (Co/C) = -0.01933 + 0.00888 t$	0.98378
70	400	700	100	$\ln (Co/C) = 0.01195 + 0.00554 t$	0.98644
	450	700	100	$\ln (Co/C) = 0.01418 + 0.00815 t$	0.97259
	500	non	100	$\ln (Co/C) = 0.00408 + 0.00122 t$	0.98283
		600	100	$\ln (Co/C) = 0.01028 + 0.00359 t$	0.96954
		700	0	$\ln (Co/C) = -7.13258E^{-6} + 1.09419E^{-4} t$	0.93442
			50	$\ln (Co/C) = -0.01492 + 0.00481 t$	0.98188
			100	$\ln (Co/C) = -0.04132 + 0.01057 t$	0.98264
			150	$\ln (Co/C) = -0.00245 + 0.0044 t$	0.98173
		800	100	$\ln (Co/C) = 0.05019 + 0.00345 t$	0.93061
	550	700	100	$\ln (Co/C) = 0.10045 + 0.00809 t$	0.9444
100	500	700	100	$\ln (Co/C) = 0.03192 + 0.00243 t$	0.93957

表 4-11 光催化甲醇之 L-H 動力模式 ( 甲醇初始濃度 144 ppmv , 溼度 2.94 ppmv , 光源 : 日光燈, 8 W )

TiO <sub>2</sub> 觸媒薄膜				簡化之 L - H 式	R		
氧流量 (sccm)	基板溫度 (°C)	退火溫度 (°C)	射頻功率 (W)				
50	500	700	100	$\ln (Co/C) = 0.00458 + 0.00133 t$	0.98576		
70	400	700	100	$\ln (Co/C) = 0.00378 + 0.00112 t$	0.98272		
	450	700	100	$\ln (Co/C) = 0.00529 + 0.00156 t$	0.968		
	500	non	100		$\ln (Co/C) = 6.04066E^{-4} + 1.65786E^{-4} t$	0.98181	
		600	100		$\ln (Co/C) = 0.00161 + 4.33684E^{-4} t$	0.96709	
		700	0			$\ln (Co/C) = -1.41265E^{-6} + 2.51392E^{-5} t$	0.93492
			50			$\ln (Co/C) = -0.00222 + 9.95508E^{-4} t$	0.98531
			100			$\ln (Co/C) = -0.00413 + 0.00194 t$	0.98761
			150			$\ln (Co/C) = 4.24208E^{-4} + 9.12421E^{-4} t$	0.9836
		800	100		$\ln (Co/C) = 0.01379 + 8.71854E^{-4} t$	0.92224	
	550	700	100	$\ln (Co/C) = 0.02291 + 0.00148 t$	0.92422		
100	500	700	100	$\ln (Co/C) = 0.00733 + 5.2022E^{-4} t$	0.93437		

#### 4-4-6 小結

由實驗發現，光催化降解甲醇蒸氣，發現轉化率最高者為以基板溫度 500°C，氧流量 70 sccm，退火溫度 700°C 及電漿射頻功率 100 W 製備之最佳 TiO<sub>2</sub> 觸媒薄膜。此結果也呼應了在 XRD、ESCA 及 Raman 之分析結果，於此條件下製備之 Anatase-TiO<sub>2</sub> 結晶是較強於其他條件的。可見光催化之效果與 TiO<sub>2</sub> 之 Anatase 晶態息息相關，也就是說明製備出較佳的 Anatase-TiO<sub>2</sub>，光催化效率也會較高。同時也發現，甲醇在不同製備參數下之 TiO<sub>2</sub> 觸媒薄膜上行光催化降解反應，在不同基板溫度和不同的氧氣流量下，甲醇之轉化率差異比較小；但在不同的退火溫度和不同的射頻功率下，尤其在沒有退火溫度或不加電漿射頻功率條件時，甲醇之轉化率明顯的偏低 (<7%)，由此得知，退火溫度與施加電漿射頻功率與否，對此研究之光催化反應影響最大。在光源為日光燈照射下，其甲醇轉化率均偏低 (<10%)，其原因為日光燈提供的光源能量較低，以至於能激發的電子電洞對數目較少，因此限制了光催化降解甲醇之反應活性。但也發現，要在日光燈下光催化降解甲醇蒸氣是可行。

## 第五章 結論與建議

### 5-1 結論

(1) 本研究以電漿激發化學氣相沉積法製備出來的二氧化鈦觸媒薄膜，其二氧化鈦顆粒均達奈米級且粒徑介於 25.966 nm~30.329 nm 之間，且薄膜均勻度良好。以電漿為主的製程中，製程參數太多，例如：射頻功率、基板溫度、製程腔體壓力、反應氣體種類、反應氣體流量、電漿源種類、反應時間、後處理製程...等製程參數，每項參數皆可獨立，但有時也互相影響。而本實驗在循求基板溫度、氧流量、退火溫度及電漿射頻功率等四個不同參數下之二氧化鈦觸媒薄膜，發現增加適當的基板溫度，其能量有利於基板上沉積二氧化鈦之銳鈦礦；氧氣的加入，造成二氧化鈦晶體的晶格缺陷，以致於產生二氧化鈦之銳鈦礦；退火溫度改善了氧空缺所造成的晶格缺陷，使得非結晶態的二氧化鈦轉變成二氧化鈦之銳鈦礦結晶，並可能在較高的退火溫度 ( $> 800^{\circ}\text{C}$ ) 產生金紅石；電漿射頻功率部分，可以看出有電漿輔助下，才有明顯的二氧化鈦銳鈦礦產生，並發現了此研究中，當射頻功率增加到 150 W 時，會降低二氧化鈦中銳鈦礦和金紅石之相變活化能，以至於在退火溫度為  $700^{\circ}\text{C}$  時，便發現了金紅石生成，由此可知製程中加入電漿射頻功率之影響極鉅。

(2) 以電漿激發化學氣相沉積法所製備出來的二氧化鈦觸媒薄膜行甲醇之光催化降解反應。實驗中得知，在甲醇初始濃度 144 ppmv，溼度 2.94 ppmv，光源 (紫外光 365 nm、254 nm 及日光燈)，8 W，照射距離 1 cm，進行 60 分鐘光照反應。甲醇在紫外光光波長 365 nm 下，達最大轉化率 43.126%，在紫外光光波長 254 nm 下，達最大轉化率 47.438%，在日光燈下，達最大轉化率 9.919%，且皆符合 L-H model 之一階動力模式。並由此得知，在日光燈下要光催化降解有機揮發物是可行的。

## 5-2 建議

(1) 在分析儀器方面，若能輔助 UV-Vis 觀察製備出來的二氧化鈦觸媒薄膜，必能更清楚了解其紫外光和可見光吸收波長範圍，但因本實驗是以 Si 晶片為沉積基材，因其不透光，故無法利用此儀器分析。而目前也無可利用反射原理測定紫外光和可見光吸收波長範圍之方法，若使用其它基材，如石英玻璃，因沉積基材的不同，必使所沉積出來的二氧化鈦光觸媒薄膜有性質上的差異。

(2) 本實驗是以四異丙基鈦酸酯為前趨物，可以加入金屬離子於其中，如： $\text{Ru}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{V}^{5+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{La}^{3+}$ 、 $\text{Pt}^{2+}$ 、 $\text{W}^{6+}$ 、 $\text{Ce}^{4+}$ 、 $\text{Cr}^{6+}$ 、 $\text{Mo}^{5+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$  或  $\text{Rh}^{3+}$ ...等金屬離子，配合電漿能製備出奈米級粒子薄膜之技術，使參雜金屬離子後之二氧化鈦可增加其在可見光的吸收強度，並能增加光催化反應的效率；另外，也可添加染料光敏化劑於二氧化鈦觸媒薄膜之表面，因其容易被日光激發產生電子，並傳送到半導體的傳導帶，使塊材的光影響波長範圍可拓展到可見光，而此部分也是太陽能研究領域的熱潮。

## 參考文獻

1. A. Fujishima and K. Honda, “*Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode*,” *Nature*, 1972. 238: p. 37-38.
2. 劉國棟, “*VOC 管制趨勢展望*,” *工業防治污染*, 1993. 48 期: p. 15-31.
3. J. Marugan, D. Hufschmidt, M. Jose, L. Munoz, V. Selzer and D. Bahnemann, “*Photonic efficiency for methanol photooxidation and hydroxyl radical generation on silica-supported TiO<sub>2</sub> photocatalysts*,” *Applied Catalysis B: Environmental*, 2006. 62(3-4): p. 201-207.
4. C. Lyons, C. Turchi and D. Gratson, “*Solving widespread low-concentration VOC air pollution problem: gas-phase photocatalytic oxidation answers the needs of many small businesses*,” The 88th Annual Meeting and Exhibition of Air & Waste Management Association, 1995. 95-TP60: p. 6.
5. H. Szymanowski, A. Sobczyk, M. Gazicki-Lipman, W. Jakubowski, L. Klimek, “*Plasma enhanced CVD deposition of titanium oxide for biomedical applications*,” *Surface & Coatings Technology*, 2005. 200(1-4): p. 1036-1040.
6. C. Guillard, D. Debayle, A. Gagnaire, H. Jaffrezic, J.M. Herrmann, “*Physical properties and photocatalytic efficiencies of TiO<sub>2</sub> films prepared by PECVD and solgel methods*,” *Materials Research Bulletin*, 2004. 39(10): p. 1445-1458.
7. M.S.K. Khalil and I.M. Zaki, “*Preparation and characterization of solgel derived mesoporous titanium spheroids*,” *Powder Technology*, 2001. 120(3): p. 256-263.
8. T. Fuyuki and H. Matsunami, “*Electronic Properties of Interface between Si and TiO<sub>2</sub> Deposited at Very Low Temperature*,” *Japanese Journal of Applied Physics*, 1986. 25: p. 1288-1291.
9. K. S. Yeung and Y. W. Lan, “*A simple chemical vapor deposition method for depositing thin TiO<sub>2</sub> films*,” *Thin Solid Films*, 1983. 109: p. 169-178.
10. H.J. Frenck, “*Deposition of TiO<sub>2</sub> thin films by plasma enhanced*

- decomposition of tetraiopropya titanate,*” Thin Solid Films, 1991. 201: p. 327-335.
11. T.K. Won, “*Compositional Analysis and Capacitance-Voltage Properties of TiO<sub>2</sub> Films by Low Pressure Metal-Organic Chemical Vapor Deposition,*” Journal of The Electrochemical Society, 1992. 139: p. 3284 -3288.
  12. Z.X. Chen and A. Derking, “*TiO<sub>2</sub> Thin Films by Chemical Vapor Deposition: Control of the Deposition Process and Film Characterisation,*” Journal of Materials Chemistry, 1993. 11: p. 1137 -1140.
  13. J.P. Lu, “*Solution precursor chemical vapor deposition of titanium oxide thin films,*” Thin Solid Films, 1991. Letter204: p. L13-L17.
  14. S. Schiller, “*Reactive d.c. sputtering with the magnetron-plasmatron for tantalum pentoxide and titanium dioxide films,*” Thin Solid Films, 1979. 63: p. 369-375.
  15. K. Shingo, M. Kei, K. Takayuki, W. Yuji, Y. Shozo, K. Hiroshi, K. Yoshiya, “*Mesoporous electrodes having tight agglomeration of single-phase anatase TiO<sub>2</sub> nanocrystallites: Application to dye-sensitized solar cells,*” Solar Energy Materials and Solar Cells, 2000. 61(4): p. 427-441.
  16. K. Yokota, Y. Yano, K. Nakamura, M. Ohnishi, F. Miyashita, “*Effects of oxygen ion beam application on crystalline structures of TiO<sub>2</sub> films deposited on Si wafers by an ion beam assisted deposition,*” Nuclear Inst. and Methods in Physics Research, B, 2006. 242(1-2): p. 393-395.
  17. G.H. Takaoka, M. Kawashita, K. Omoto, T. Terada, “*Photocatalytic properties of TiO<sub>2</sub> films prepared by O<sub>2</sub> cluster ion beam assisted deposition method,*” Nuclear Inst. and Methods in Physics Research, B, 2005. 232(1-4): p. 200-205.
  18. Z. Hu and C.H. Turner, “*Initial Surface Reactions of TiO<sub>2</sub> Atomic Layer Deposition onto SiO<sub>2</sub> Surfaces: Density Functional Theory Calculations,*” Journal of Physical Chemistry B, 2006. 110: p. 8337 -8347.
  19. 林東峰, “*以 TTIP 經由化學氣相沉積法沉積二氧化鈦薄膜之探討,*” 碩士論文, 國立清華大學化學工程研究所, 1997.
  20. G.A. Battiston, R. Gerbasi, A. Gregori, M. Porchia, S. Cattarin,

- G.A. Rizzi, “*PECVD of amorphous TiO<sub>2</sub> thin films: effect of growth temperature and plasma gas composition,*” *Thin Solid Films*, 2000. 371: p. 126-131.
21. P.R. McCurdy, L.J. Sturgess, K. Sandeep, E.R. Fisher, “*Investigation of the PECVD TiO<sub>2</sub> Si(100) interface,*” *Applied Surface Science*, 2004. 233(1-4): p. 69-79.
  22. M. Maeda and T. Watanabe, “*Evaluation of photocatalytic properties of titanium oxide films prepared by plasma-enhanced chemical vapor deposition,*” *Thin Solid Films*, 2005. 489(1-2): p. 320-324.
  23. H.L.M. Chang, “*Structure properties of epitaxial TiO<sub>2</sub> films grown on sapphire (1120) by MOCVD,*” *Journal of Materials Research*, 1992. 7: p. 2495-2506.
  24. 李定粵, “*觸媒的原理與應用,*” 1999.
  25. A.L. Insebigler, G. Lu, J.T. Yates, “*Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> Surface: Principles, Mechanism, and Selected Results,*” *Chemical Reviews*, 1995. 95: p. 735-758.
  26. A. Fujishima, T.N. Rao and D.A. Tryk, “*Titanium Dioxide Photocatalysis,*” *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Review*, 2000. 1: p. 1-21.
  27. T. Sakta, “*Heterogeneous Photocatalysis at Liquid-Solid Interfaces. in Photocatalysis-Fundamentals and Applications,*” edited by N.Serpone and E. Pelizzetti, Pressed by John Wiley & Sons, Inc., 1989.
  28. M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W. Choi, D.W. Bahnemann, “*environmental application of semiconductor photocatalysis,*” *Chemical Reviews*, 1995. 20: p. 69-95.
  29. S. Nakamura, N. Negishi, S. Kutsuna, T. Ihara, S. Sugihara, K. Takeuchi, “*Role of oxygen vacancy in the plasma-treated TiO<sub>2</sub> photocatalyst with visible light activity for NO removal,*” *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2000. 161: p. 205-212.
  30. M.H. Suhail, G.M. Rao, S. Mohan, “*dc reactive magnetron sputtering of titanium-structure and optical characterization of TiO<sub>2</sub> films,*” *Journal of Applied Physics*, 1992. 71: p. 1421 -1427.
  31. Y. Takahashi, “*Rutile Growth at the Surface of TiO<sub>2</sub> Films*

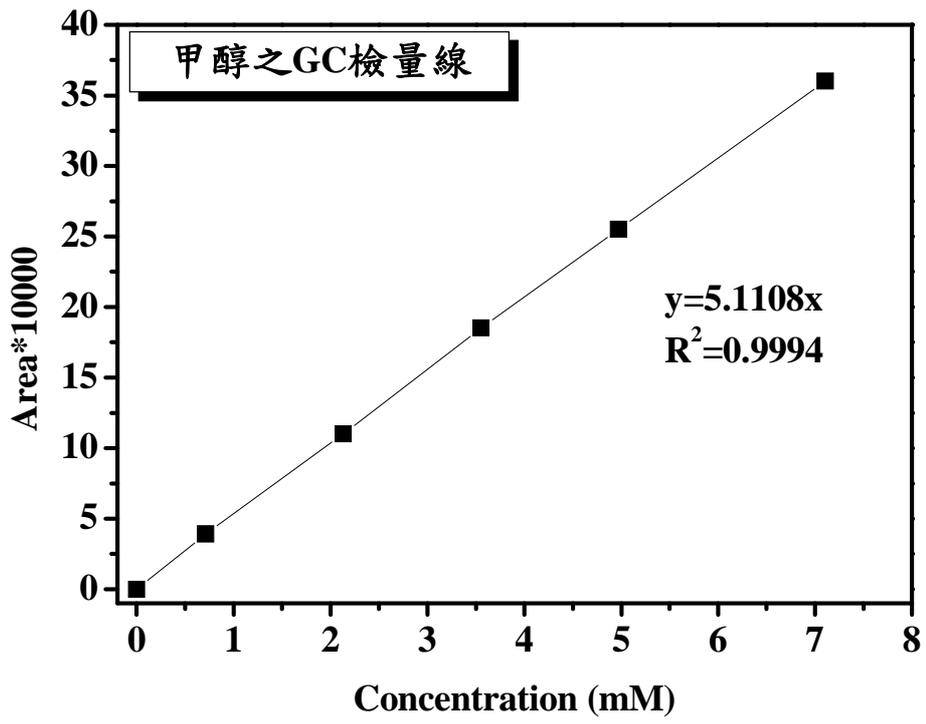
- Deposited by Vapor—phase Decomposition of Isopropyl Titanate,*”  
Journal of American Chemical Society, 1985. 81: p. 3117-3125.
32. University of Colorado, “*Mineral Structure,*”  
(<http://ruby.colorado.edu/~smyth/min/minerals.html>).
  33. 黃相舜, “電漿化學氣相沉積二氧化鈦薄膜特性研究,” 民國八十九年六月(國立成功大學材料科學及工程學系碩士論文).
  34. B.C. Wiley, “*Glow Discharge Processes,*” chapter 1-5, 1980: p. 1-175.
  35. A. Grill, “*Cold Plasma in Materials Fabrication,*” IEEE Press, chapter 1-2, 1994: p. 1-45.
  36. J.R. Roth, “*Industrial plasma engineering,*” Iop Publishing Ltd London, chapter 10, 1995: p. 352-390.
  37. M.A. Lieberman, A.J. Lichtenberg, J. Wiley, “*Principles of plasma Discharges and Materials Processing,*” 1994.
  38. M. Rossnagel, J.C. Jerome, D.W. William, “*Handbook of plasma Processing Technology,*” 1989.
  39. 曾煥華, “電漿的世界,” 銀禾文化事業有限公司, 台北台灣, 1987. 第一章.
  40. B.J. Kim, Y.C. Kim, J.J. Lee, “*The effect of NH<sub>3</sub> plasma pre-treatment on the adhesion property of (Ti<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>)N coatings deposited by plasma-enhanced chemical vapor deposition,*” Surface & Coatings Technology, 1999.
  41. 林士淵, “電漿輔助化學氣相沉積二氧化矽薄膜之內應力分析,” 國立成功大學機械工程學系碩士論文, (民國八十九年六月).
  42. 莊達人, “VLSI 製造技術,” 高立出版社, 1999.
  43. K.H. Ahn, Y.B. Park, D.W. Park, “*Kinetic and mechanistic study on the chemical vapor deposition of titanium dioxide thin films by in situ FT-IR using TTIP,*” Surface & Coatings Technology, 2003. 171: p. 198-204.
  44. S.S. Huang and J.S. Chen, “*Comparison of the characteristics of TiO<sub>2</sub> films prepared by low-pressure and plasma-enhanced chemical vapor deposition,*” Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2002. 13: p. 77-81.
  45. W.G. Lee, S.I. Woo, J.C. Kim, S.H. Choi, K.H. Oh, “*Preparation*

- and properties of amorphous TiO<sub>2</sub> thin films by plasma enhanced chemical vapor deposition,* Thin Solid Films, 1994. 237(1-2): p. 105-111.
46. Y.H. Lee, "A role of energetic ions in RF-biased PECVD of TiO<sub>2</sub>," Vacuum, 1999. 51(4): p. 503-509.
  47. C. Martinet, V. Paillard, A. Gagnaire, J. Joseph, "Deposition of SiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> thin films by plasma enhanced chemical vapor deposition for antireflection coating," Journal of Non-Crystalline Solids, 1997. 216: p. 77-82.
  48. G.K. Dalapati, S. Chatterjee, S.K. Samanta, C.K. Maiti, "Electrical characterization of low temperature deposited TiO<sub>2</sub> films on strained-SiGe layers," Applied Surface Science, 2003. 210: p. 249-254.
  49. Y. Takagaki and K. H. Ploog, "Quantum interference effects in semiconductor superconductor microjunctions," Superlattices and Microstructures, 1999. 25(5-6): p. 659-667.
  50. Q. Zhang, L.Gao and J. Guo, "Effects of Calcinations on the Photocatalytic Properties of Nanosized TiO<sub>2</sub> Powders TiCl<sub>4</sub> Hydrolysis," Applied Catalysis B, 2000. 26: p. 207.
  51. M. Anpo, T. Shima, S. Kodama, Y. KuboKawa, "Photocatalytic Hydrogenation of CH<sub>3</sub>COOH with H<sub>2</sub>O on Small-Particle TiO<sub>2</sub>: Size Quantization Effects and Reaction Intermediates," Journal of Physical Chemistry, 1987. 91: p. 4305-4310.
  52. Z. Zhang, C.C. Wang, R. Zakaria, J.Y. Ying, "Role of Particle Size in Nanocrystalline TiO<sub>2</sub>-base Photocatalysts," Journal of Physical Chemistry B, 1998. 102: p. 10871.
  53. S.B. Kim and S.C. Hong, "Kinetic study for photocatalytic degradation of volatile organic compounds in air using thin film TiO<sub>2</sub> photocatalyst," Applied Catalysis B: Environmental, 2002. 35: p. 305-315.
  54. K. Demeestere, A.D. Visscher, J. Dewulf, M.V. Leeuwen, Herman Van Langenhove, "A new kinetic model for titanium dioxide mediated heterogeneous photocatalytic degradation of trichloroethylene in gas-phase," Applied Catalysis B: Environmental, 2004. 54: p. 261-274.
  55. M. Muruganandham and M. Swaminathan, "TiO<sub>2</sub>-UV

- photocatalytic oxidation of Reactive Yellow 14: Effect of operational parameters,*” Journal of Hazardous Materials, 2006. 135(1-3): p. 78-86.
56. G. B. Raupp and C. T. Junio, “*Photocatalytic Oxidation of Oxygenated Air Toxics,*” Appl. Sur. Sci., 1993. 72: p. 321.
  57. A. Selloni, A. Vittadini, M. Gratzel, “*The Absorption of Small Molecules on the TiO<sub>2</sub> Anatase (101) Surface by First-Principles Molecules Dynamics,*” Surface Science, 1998. 402-404: p. 210-222.
  58. C.S. Zalazar, C.A. Martin, A.E. Cassano, “*Photocatalytic intrinsic reaction kinetics. II: Effects of oxygen concentration on the kinetics of the photocatalytic degradation of dichloroacetic acid,*” Chemical Engineering Science, 2005. 60(15): p. 4311-4322.
  59. A.A. Bonapasta and F. Filippone, “*Photocatalytic reduction of oxygen molecules at the (1 0 0) TiO<sub>2</sub> anatase surface,*” Surface Science, 2005. 577(1): p. 59-68.
  60. K. Okamoto, Y. Yamamoto, H. Tanaka, A. Itaya, “*Heterogeneous Photocatalytic Decomposition of Phenol over Anatase Powder,*” Bulletin of the Chemical Society of Japan, 1985. 58: p. 2015.
  61. L.A. Dibble, “*Gas-Solid Heterogeneous Photocatalytic Oxidation of Trichloroethylene by Near Ultraviolet Illuminated Titanium Dioxide,*” Ph.D. Thesis, Arizona State University, 1989.
  62. G. Munuera, V.R. Arnau and A. Saucedo, “*Photo-Adsorption and Photo-Desorption of Oxygen on Highly Hydroxylated TiO<sub>2</sub> Surfaces, Part I-Role of Hydroxyl Groups in Photo-adsorption,*” Journal of American Chemical Society, Faraday Trans I, 1979. 75: p. 736.
  63. D.F. Ollis, E. Pelizzetti, N. Serpone, “*Destruction of water contaminants,*” Environmental Science & Technology, 1991. 25(9): p. 1523-1529.
  64. T. Sauer, G. Cesconeto Neto, H.J. Jose, R.F.P.M. Moreira, “*Kinetics of photocatalytic degradation of reactive dyes in a TiO<sub>2</sub> slurry reactor,*” Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2002. 149(1-3): p. 147-154.
  65. H.S. Fogler, “*Elements of chemical reaction engineering,*” 3<sup>rd</sup>ed. Prentice Hall, 1999.

66. Z. Tianyong, O. Toshiyuki, A. Akio, H. Hisao, Z. Jincan, S. Nick, "Photooxidative N-demethylation of methylene blue in aqueous  $TiO_2$  dispersions under UV irradiation," *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2001. 140(2): p. 163-172.
67. L.T. Hyung, J.S. Mun, K.S. Done, G. Janos, "Photocatalytic decomposition of NO by  $TiO_2$  particles," *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2000. 134(3): p. 209-217.
68. 化學大辭典, 高立圖書公司.
69. 勞工安全衛生研究所, <http://www.iosh.gov.tw/data/f11/n86.htm>.
70. J. Liqiang, S. Xiaojun, C. Weimin, X. Zili, D. Yaoguo, F. Honggang, "The preparation and characterization of nanoparticle  $TiO_2/Ti$  films and their photocatalytic activity," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2003. 64(4): p. 615-623.
71. T. Ohsaka, F. Izumi, Y. Fujiki, "Raman spectrum of anatase,  $TiO_2$ ," *Journal of Raman Spectroscopy*, 1978. 7(6): p. 321 - 324.
72. Y. Lei, L.D. Zhang, J.C. Fan, "Fabrication, characterization and Raman study of  $TiO_2$  nanowire arrays prepared by anodic oxidative hydrolysis of  $TiCl_3$ ," *Chemical Physics Letters*, 2001. 338(4-6): p. 231-236.

附錄一 甲醇之 GC 檢量線



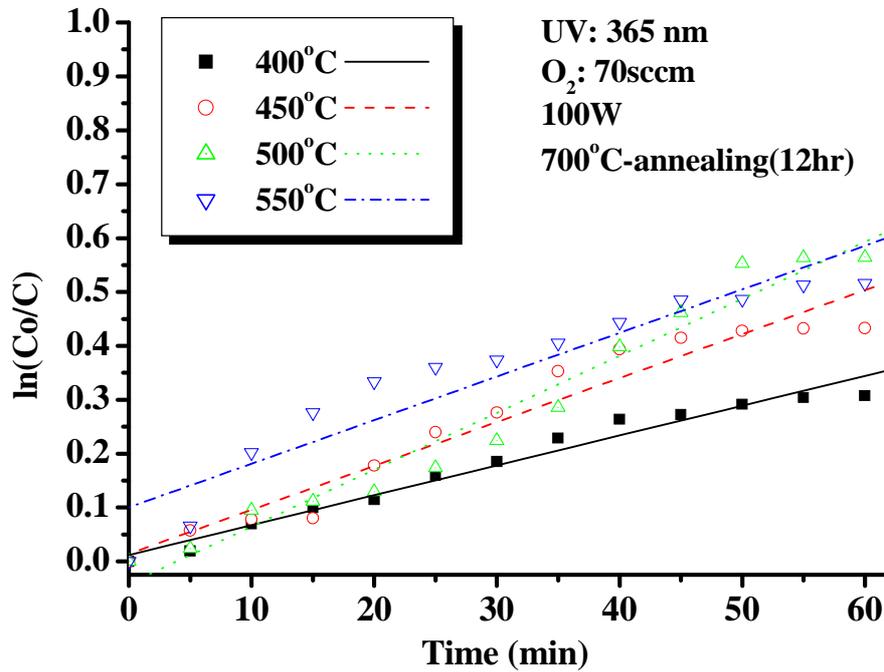
## 附錄二 JCPDS 資料庫-TiO<sub>2</sub> (Anatase)

<p>84-1286      Quality: C</p> <p>CAS Number:</p> <p>Molecular Weight: 79.90</p> <p>Volume[CD]: 135.93</p> <p>Dx: 3.904    Dm:</p> <p>Sys: Tetragonal</p> <p>Lattice: Body-centered</p> <p>S.G.: I4<sub>1</sub>/amd (141)</p> <p>Cell Parameters:</p> <p>a 3.782    b            c 9.502</p> <p>α            β            γ</p> <p>I/lor: 5.05</p> <p>Rad: CuKα1</p> <p>Lambda: 1.54060</p> <p>Filter:</p> <p>d-sp: calculated</p> <p>ICSD #: 202243</p> <p>Mineral Name:</p> <p>Anatase, syn</p> <p>Non-Ambient Temperature</p>	<p>TiO<sub>2</sub></p> <p>Titanium Oxide</p> <p>Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)</p> <p>Ref: Burdett, J.K et al., J. Am. Chem. Soc., 109, 3639 (1987)</p>																																																																																																																								
	<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse; text-align: center;"> <thead> <tr> <th>2θ</th> <th>Int-f</th> <th>h</th> <th>k</th> <th>l</th> <th>2θ</th> <th>Int-f</th> <th>h</th> <th>k</th> <th>l</th> <th>2θ</th> <th>Int-f</th> <th>h</th> <th>k</th> <th>l</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>25.325</td> <td>999 *</td> <td>1</td> <td>0</td> <td>1</td> <td>62.165</td> <td>27</td> <td>2</td> <td>1</td> <td>3</td> <td>78.754</td> <td>1</td> <td>2</td> <td>0</td> <td>6</td> </tr> <tr> <td>36.989</td> <td>62</td> <td>1</td> <td>0</td> <td>3</td> <td>62.750</td> <td>118</td> <td>2</td> <td>0</td> <td>4</td> <td>80.860</td> <td>4</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>8</td> </tr> <tr> <td>37.841</td> <td>190</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>4</td> <td>68.842</td> <td>51</td> <td>1</td> <td>1</td> <td>6</td> <td>82.236</td> <td>6</td> <td>3</td> <td>0</td> <td>3</td> </tr> <tr> <td>38.601</td> <td>72</td> <td>1</td> <td>1</td> <td>2</td> <td>70.346</td> <td>55</td> <td>2</td> <td>2</td> <td>0</td> <td>82.759</td> <td>43</td> <td>2</td> <td>2</td> <td>4</td> </tr> <tr> <td>48.074</td> <td>249</td> <td>2</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>74.155</td> <td>5</td> <td>1</td> <td>0</td> <td>7</td> <td>83.232</td> <td>18</td> <td>3</td> <td>1</td> <td>2</td> </tr> <tr> <td>53.952</td> <td>158</td> <td>1</td> <td>0</td> <td>5</td> <td>75.129</td> <td>85</td> <td>2</td> <td>1</td> <td>5</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>55.106</td> <td>155</td> <td>2</td> <td>1</td> <td>1</td> <td>76.100</td> <td>23</td> <td>3</td> <td>0</td> <td>1</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> </tbody> </table>	2θ	Int-f	h	k	l	2θ	Int-f	h	k	l	2θ	Int-f	h	k	l	25.325	999 *	1	0	1	62.165	27	2	1	3	78.754	1	2	0	6	36.989	62	1	0	3	62.750	118	2	0	4	80.860	4	0	0	8	37.841	190	0	0	4	68.842	51	1	1	6	82.236	6	3	0	3	38.601	72	1	1	2	70.346	55	2	2	0	82.759	43	2	2	4	48.074	249	2	0	0	74.155	5	1	0	7	83.232	18	3	1	2	53.952	158	1	0	5	75.129	85	2	1	5						55.106	155	2	1	1	76.100	23	3	0	1					
2θ	Int-f	h	k	l	2θ	Int-f	h	k	l	2θ	Int-f	h	k	l																																																																																																											
25.325	999 *	1	0	1	62.165	27	2	1	3	78.754	1	2	0	6																																																																																																											
36.989	62	1	0	3	62.750	118	2	0	4	80.860	4	0	0	8																																																																																																											
37.841	190	0	0	4	68.842	51	1	1	6	82.236	6	3	0	3																																																																																																											
38.601	72	1	1	2	70.346	55	2	2	0	82.759	43	2	2	4																																																																																																											
48.074	249	2	0	0	74.155	5	1	0	7	83.232	18	3	1	2																																																																																																											
53.952	158	1	0	5	75.129	85	2	1	5																																																																																																																
55.106	155	2	1	1	76.100	23	3	0	1																																																																																																																

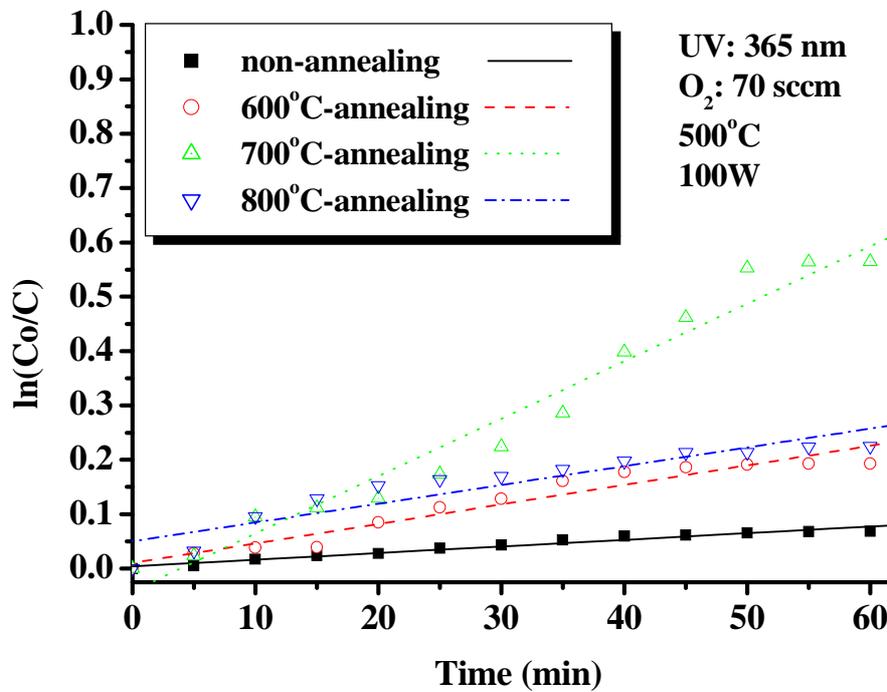
## JCPDS 資料庫-TiO<sub>2</sub> (Rutile)

<p>88-1175      Quality: C</p> <p>CAS Number:</p> <p>Molecular Weight: 79.90</p> <p>Volume[CD]: 59.99</p> <p>Dx: 4.424      Dm:</p> <p>Sys: Tetragonal</p> <p>Lattice: Primitive</p> <p>S.G.: P4<sub>2</sub>/mnm (136)</p> <p>Cell Parameters:</p> <p>a 4.517      b              c 2.940</p> <p>α              β              γ</p> <p>I/lor: 3.72</p> <p>Rad: CuKα1</p> <p>Lambda: 1.54060</p> <p>Filter:</p> <p>d-sp: calculated</p> <p>ICSD #: 085495</p> <p>Mineral Name:</p> <p>Rutile - synthetic</p> <p>Non-Ambient Pressure</p>	<p>TiO<sub>2</sub></p> <p>Titanium Oxide</p> <p>Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++</p> <p>Ref: Kudoh, Y., Takeda, H., Physica B+C (Amsterdam), 139, 333 (1986)</p>																																																																																																																								
	<table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="text-align: left;">2θ</th> <th style="text-align: left;">Int-f</th> <th style="text-align: left;">h</th> <th style="text-align: left;">k</th> <th style="text-align: left;">l</th> <th style="text-align: left;">2θ</th> <th style="text-align: left;">Int-f</th> <th style="text-align: left;">h</th> <th style="text-align: left;">k</th> <th style="text-align: left;">l</th> <th style="text-align: left;">2θ</th> <th style="text-align: left;">Int-f</th> <th style="text-align: left;">h</th> <th style="text-align: left;">k</th> <th style="text-align: left;">l</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>27.911</td> <td>999 *</td> <td>1</td> <td>1</td> <td>0</td> <td>63.204</td> <td>65</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>2</td> <td>77.399</td> <td>22</td> <td>2</td> <td>0</td> <td>2</td> </tr> <tr> <td>36.434</td> <td>436</td> <td>1</td> <td>0</td> <td>1</td> <td>65.269</td> <td>68</td> <td>3</td> <td>1</td> <td>0</td> <td>80.793</td> <td>8</td> <td>2</td> <td>1</td> <td>2</td> </tr> <tr> <td>39.884</td> <td>75</td> <td>2</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>66.584</td> <td>5</td> <td>2</td> <td>2</td> <td>1</td> <td>83.881</td> <td>40</td> <td>3</td> <td>2</td> <td>1</td> </tr> <tr> <td>41.723</td> <td>155</td> <td>1</td> <td>1</td> <td>1</td> <td>70.170</td> <td>158</td> <td>3</td> <td>0</td> <td>1</td> <td>86.021</td> <td>21</td> <td>4</td> <td>0</td> <td>0</td> </tr> <tr> <td>44.832</td> <td>58</td> <td>2</td> <td>1</td> <td>0</td> <td>70.458</td> <td>100</td> <td>1</td> <td>1</td> <td>2</td> <td>89.357</td> <td>6</td> <td>4</td> <td>1</td> <td>0</td> </tr> <tr> <td>55.118</td> <td>488</td> <td>2</td> <td>1</td> <td>1</td> <td>73.676</td> <td>6</td> <td>3</td> <td>1</td> <td>1</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>57.677</td> <td>134</td> <td>2</td> <td>2</td> <td>0</td> <td>75.885</td> <td>1</td> <td>3</td> <td>2</td> <td>0</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> </tbody> </table>	2θ	Int-f	h	k	l	2θ	Int-f	h	k	l	2θ	Int-f	h	k	l	27.911	999 *	1	1	0	63.204	65	0	0	2	77.399	22	2	0	2	36.434	436	1	0	1	65.269	68	3	1	0	80.793	8	2	1	2	39.884	75	2	0	0	66.584	5	2	2	1	83.881	40	3	2	1	41.723	155	1	1	1	70.170	158	3	0	1	86.021	21	4	0	0	44.832	58	2	1	0	70.458	100	1	1	2	89.357	6	4	1	0	55.118	488	2	1	1	73.676	6	3	1	1						57.677	134	2	2	0	75.885	1	3	2	0					
2θ	Int-f	h	k	l	2θ	Int-f	h	k	l	2θ	Int-f	h	k	l																																																																																																											
27.911	999 *	1	1	0	63.204	65	0	0	2	77.399	22	2	0	2																																																																																																											
36.434	436	1	0	1	65.269	68	3	1	0	80.793	8	2	1	2																																																																																																											
39.884	75	2	0	0	66.584	5	2	2	1	83.881	40	3	2	1																																																																																																											
41.723	155	1	1	1	70.170	158	3	0	1	86.021	21	4	0	0																																																																																																											
44.832	58	2	1	0	70.458	100	1	1	2	89.357	6	4	1	0																																																																																																											
55.118	488	2	1	1	73.676	6	3	1	1																																																																																																																
57.677	134	2	2	0	75.885	1	3	2	0																																																																																																																

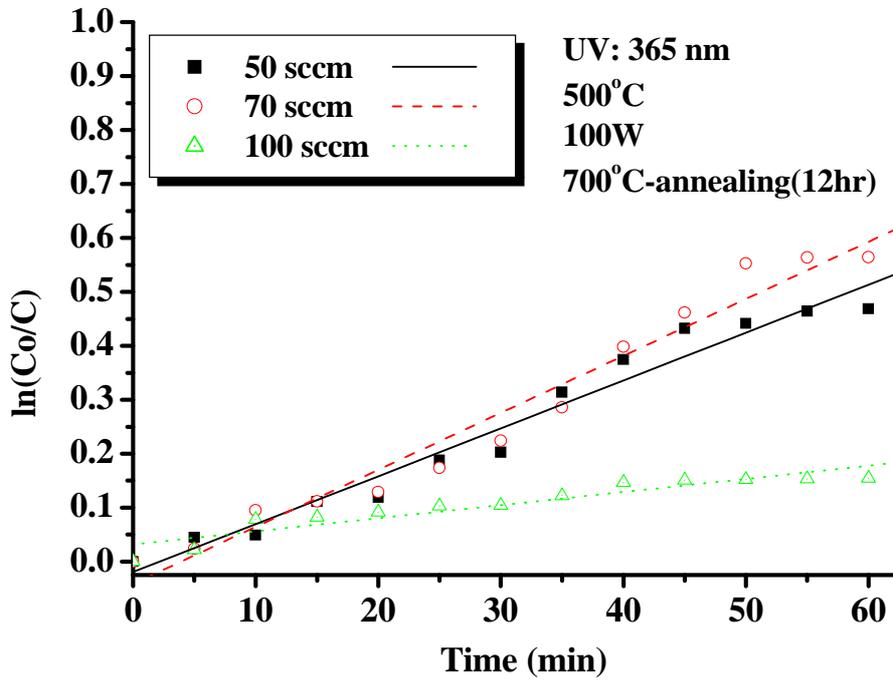
附錄三  $\ln(\text{Co}/\text{C})$  對時間  $t$  之關係圖



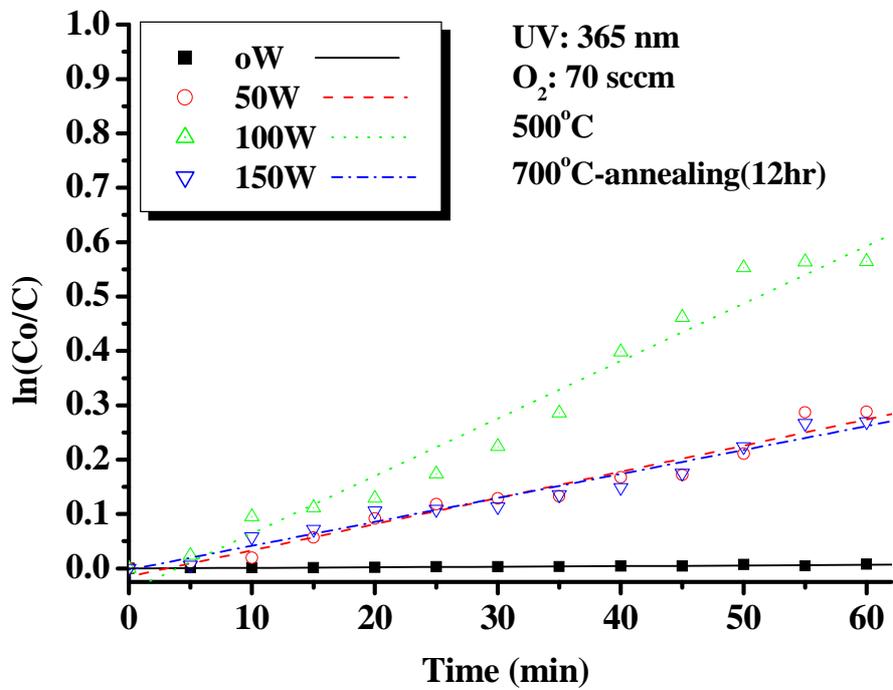
在不同基板溫度下  $\ln(\text{Co}/\text{C})$  對時間  $t$  之關係圖



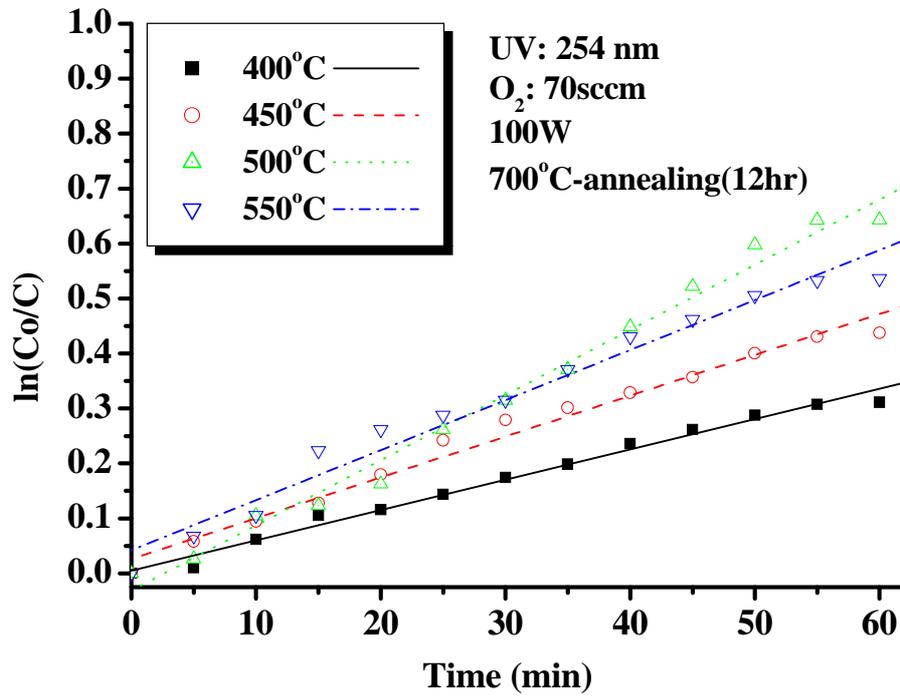
在不同退火溫度下  $\ln(\text{Co}/\text{C})$  對時間  $t$  之關係圖



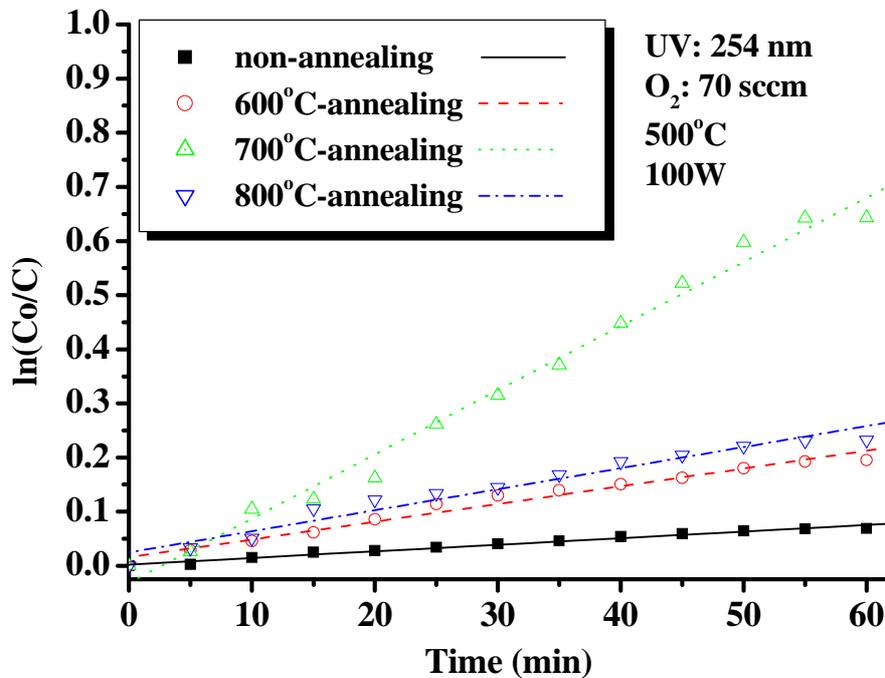
在不同氧流量下  $\ln(\text{Co}/\text{C})$  對時間  $t$  之關係圖



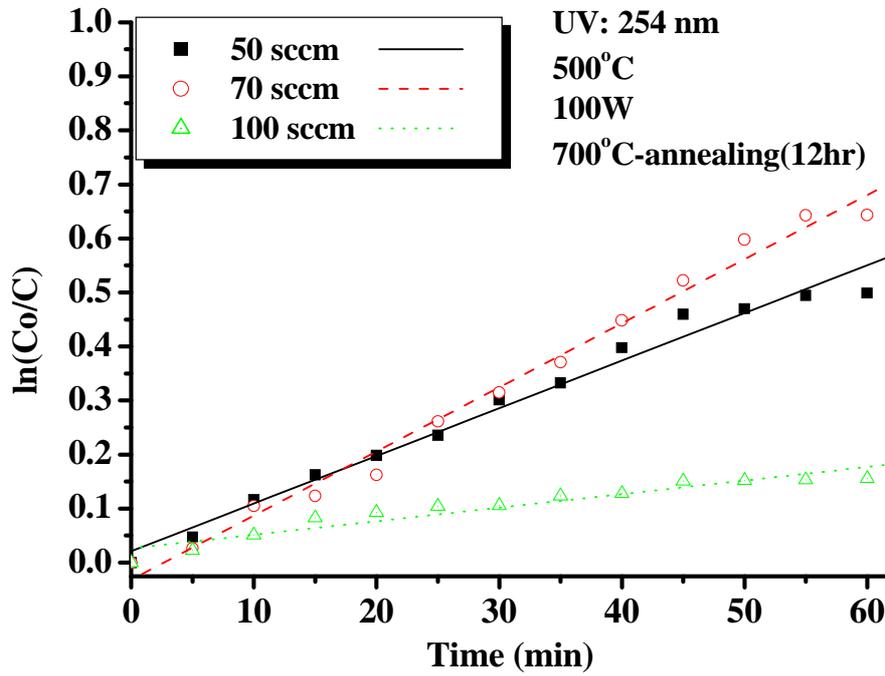
在不同射頻功率下  $\ln(\text{Co}/\text{C})$  對時間  $t$  之關係圖



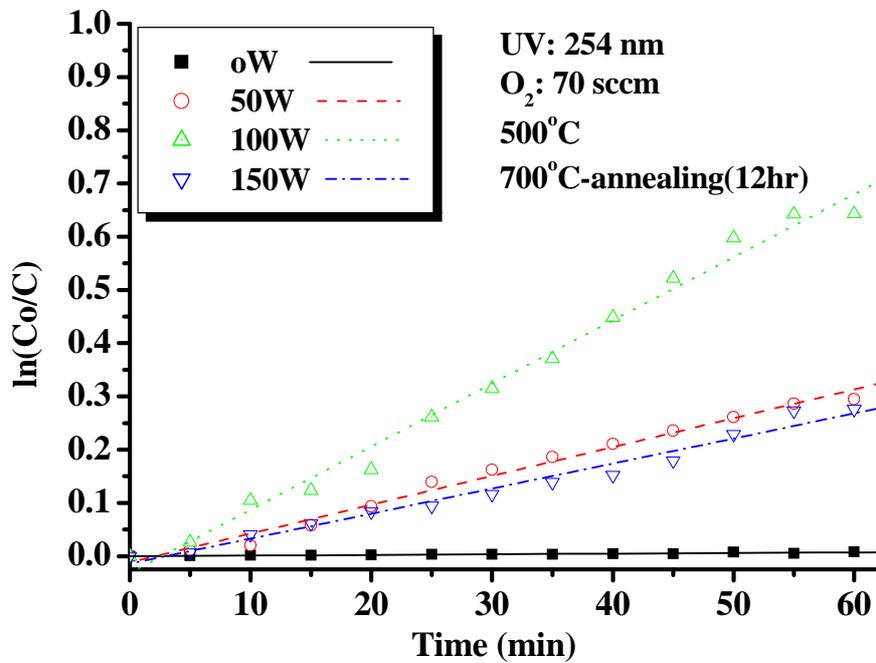
在不同基板溫度下  $\ln(\text{Co}/\text{C})$  對時間  $t$  之關係圖



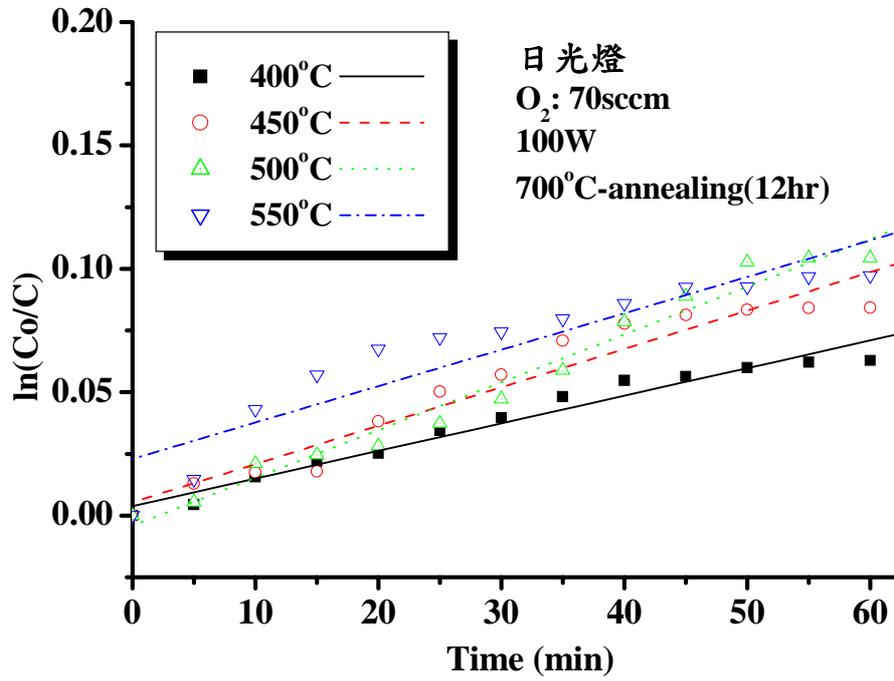
在不同退火溫度下  $\ln(\text{Co}/\text{C})$  對時間  $t$  之關係圖



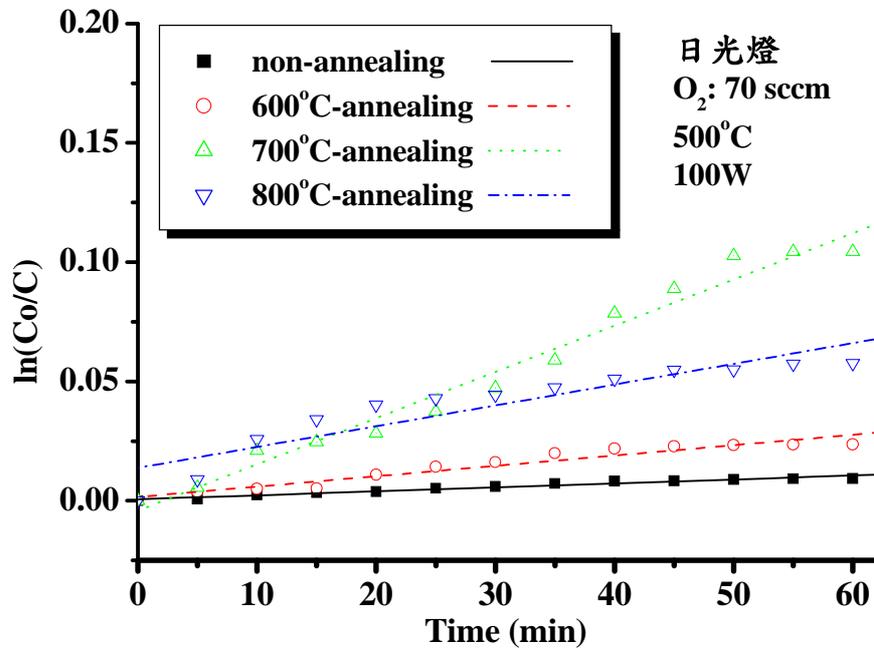
在不同氧流量下  $\ln(\text{Co}/\text{C})$  對時間  $t$  之關係圖



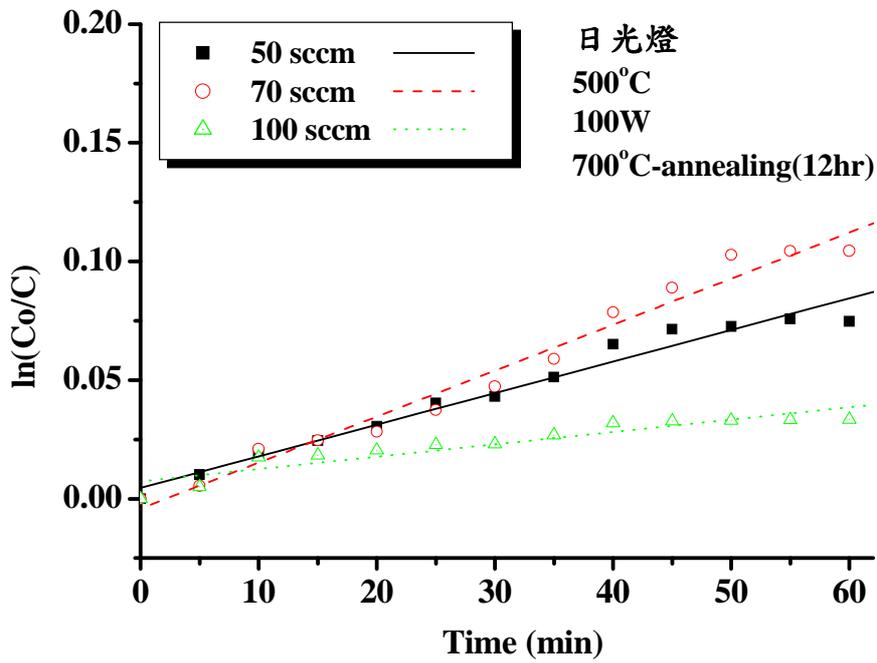
在不同射頻功率下  $\ln(\text{Co}/\text{C})$  對時間  $t$  之關係圖



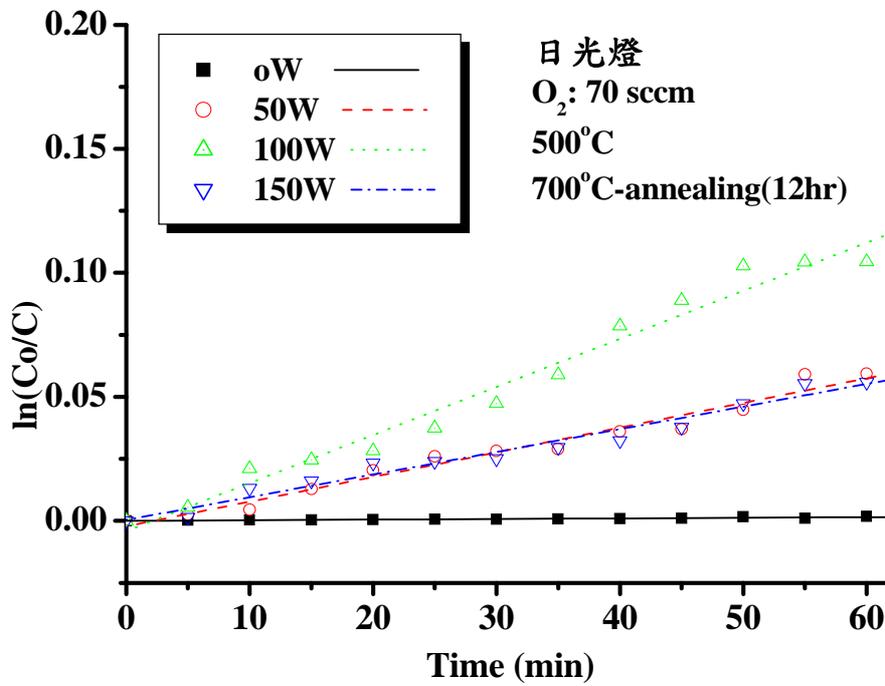
在不同基板溫度下  $\ln(\text{Co}/\text{C})$  對時間  $t$  之關係圖



在不同退火溫度下  $\ln(\text{Co}/\text{C})$  對時間  $t$  之關係圖



在不同氧流量下  $\ln(\text{Co}/\text{C})$  對時間  $t$  之關係圖



在不同射頻功率下  $\ln(\text{Co}/\text{C})$  對時間  $t$  之關係圖