

中文摘要

本研究係以電漿激發化學氣相沈積 (Plasma-Enhanced CVD, PECVD) 法製備 TiO₂ 觸媒薄膜，並分別以此觸媒與 Degussa P-25 TiO₂ 進行甲苯之光催化反應研究以比較其觸媒活性。觸媒製備之控制因子包括反應溫度、氣體流量及電壓等。實驗的進行為經由不同製備條件與反應物去除效率的定量關係以了解各操作因子對觸媒活性的影響趨勢，並與商用觸媒比較其反應效率好壞。而經由 X 光粉末繞射(X-ray powder diffraction patterns)、掃描式電子顯微鏡(SEM)實驗、穿透式電子顯微鏡(TEM)實驗及化學分析影像能譜儀(ESCA)則進一步針對觸媒的表面特性與反應結果之關係予以探討。此外合成 Ti-Si 混合化合物作為電漿激發化學氣相沈積法之單源前驅物製備 TiO₂/SiO₂ 混合觸媒，並進行光催化反應試驗，比較混合觸媒與單一金屬氧化物觸媒之反應效率好壞。

關係詞：異相光催化、電漿激發化學氣相沈積、二氧化鈦

英文摘要

This investigation is to prepare TiO₂ films by Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD) method, and use these TiO₂ films and Degussa P-25 TiO₂ in the photocatalytic reaction of methanol to compare the catalyst activity. The prepared parameters include flowrate of influent gas, reaction temperature, and voltage. The effect of prepared parameters to catalyst activity can be established with the removal efficiency of reactants. The relations between the surface characterization of catalysts and photocatalytic reaction will be established in association with X-ray powder diffraction patterns (XRD), scanning electron microscope (SEM), transmission electron microscope (TEM), and Electron Spectroscopy for Chemical Analysis (ESCA). Moreover, Ti-Si metallorganic compound as a single-source precursor is used in Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD) method to prepare the mixed films of TiO₂/SiO₂, and compare the photocatalytic reaction efficiency of mixed catalyst with mono-metal oxide catalyst.

Keywords: Heterogeneous Photocatalysis, Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition, Titanium Dioxide

一、前言

紫外線/光觸媒程序不僅具有將有機物完全礦化的能力，同時更有快速、低成本及可利用自然光源等優點，近一、二十年來已吸引相當多的學者投入研究。在過去除致力於液相光觸媒氧化程序理論與應用之研究外，近來在氣相有機污染物處理方面的亦相當積極。氣相中的異相光催化反應較液相中的反應具有以下優點：(1)氣相中反應物的擴散較容易，(2)OH 自由基較不易被其他因子破壞，(3)電子的捕捉較不會受到限制，(4)光子較

不會受到溶劑吸收的影響[1]。

二、研究目的

國外學者分別對焚化、觸媒焚化、活性碳吸附及光催化等去除氣相污染物之程序進行成本分析，就其適用範圍及初設、操作成本的評估，光催化法被列為一具有發展潛力及值得深入研究的方法[25]。然而在實際應用上仍具有以下缺點：(1)反應後需進行固-液分離程序回收觸媒，增加處理成本及困難度；(2)量子產量(光子利用效率)偏低；(3)激發光源為紫外光，需使用人工光源。而不同的觸媒薄膜製備方法，會影響光觸媒之反應效果，一般最常被使用的方法包括：含浸法 (Impregnation)、溶液凝膠法 (Sol-gel)、化學氣相沈積法 (Chemical Vapor Deposition, CVD)。其中化學氣相沈積技術具有可沈積高純度的膜、可生成單一晶相、可於複雜形狀基材上形成均勻鍍覆、產量大、膜的結構緻密且附著力良好等優點[27]。

本研究將針對反應後需進行固-液分離程序回收觸媒，增加處理成本及困難度之缺點及提升光觸媒之活性，嘗試以 PECVD 法製備奈米級 TiO_2 光觸媒，並與一般商用 TiO_2 觸媒進行比較；並且為求達到觸媒改質及擴大光照波長應用範圍之目的，將製備混合氧化物觸媒以與單一金屬氧化物觸媒比較。

三、文獻探討

電漿輔助化學氣相沈積又稱為輝光反射 (glow discharge)，PECVD 系統使用電漿之輔助能量，使得化學沈積之反應溫度得以降低。電漿是一種部份離子化氣體，藉著電漿中存在的高能電子，使的反應中的氣體被解體而與其他氣體發生反應，產生我們要的沈積。其中沈積室通常是由上下的兩片板，以及鋁或玻璃腔壁所構成的。腔體內有上下兩塊鋁製電極，晶片則是放置於下面電極基板上。電極基板則是由電阻絲或燈泡加熱至 100°C 至 400°C 之間的溫度範圍。當兩個電極間外加一個射頻 (RF) 電壓時，兩個電極間會有輝光放射現象。工作氣體由沉積室外導入，並且作徑向流動通過輝光放射區域，而中央處由真空幫浦加以排出[45]。PECVD 法在文獻中已有許多方面的應用。Merkulov 等人[46]以 PECVD 法製備奈米碳纖維管，提出奈米碳纖維管順向性和催化劑顆粒的位置有關。碳纖維受靜電力作用時在催化劑顆粒與纖維介面間存有應力，若介面間均產生均勻應力，不論頂部或底部成長模式皆可朝電場方向成長。奈米碳纖維成長過程中若受外在因素擾動而彎曲，靜電力造成介面間產生的不均勻應力將影響碳原子擴散析出速率，Merkulov 等人認為張應力界面狀態下碳的擴散較快，在頂部成長模式時，界面兩側應力差異將因不同擴散速率的回饋而消除；相反的，在底部成長模式時，界面應力分布與催化劑於纖維頂端時完全相反，碳原子於兩側界面析出速率的差異將使得奈米碳纖維愈來愈彎曲。Bower 等人[47]利用微波電漿化學氣相沉積法以底部成長模式合成順向奈米碳管，發現各種基板表面幾何型態皆能獲得與表面垂直方向生長的碳管，原因基於電漿體與任何表面建立之鞘層自我偏壓恆垂直局部表面，靜電力迫使碳管沿電場方向排列。消除電漿因素後則失去順向機制，碳管開始彎曲成長。Melechko 等人[48]於電漿化學氣相沉積製程中，改變 $\text{C}_2\text{H}_2/\text{NH}_3$ 氣體流量的比值 (R)，發現有一臨界值 (R_c)。當 $R < R_c$ 時，催化劑表面受 NH_3 電漿侵蝕活化，可不斷吸收碳

原子，於催化劑下方析出奈米碳纖維，於是碳源的供應僅來自於氣體與觸媒的界面，造成觸媒內碳溶質存在一濃度梯度使纖維管持續進行穩定的頂部成長；當 $R > R_c$ 時，顆粒觸媒與氣體界面間迅速被碳層包覆阻擋碳源的供應，此時碳源僅能由觸媒與基材間的界面進入，使得觸媒內碳的濃度由基材界面逐漸往上方遞減，依碳流方向持續成長奈米纖維，是為底部成長模式。Prince[49]利用PECVD法製作二氧化矽薄膜作為馬達壓縮機的介電層。發現由於殘留壓應力的影響會使得晶圓薄膜變形，此殘留壓應力之產生為電漿射頻放電後之殘留氣體所造成。

四、研究方法

(二) 觸媒製備

表一 TiO₂ 薄膜觸媒製備參數範圍

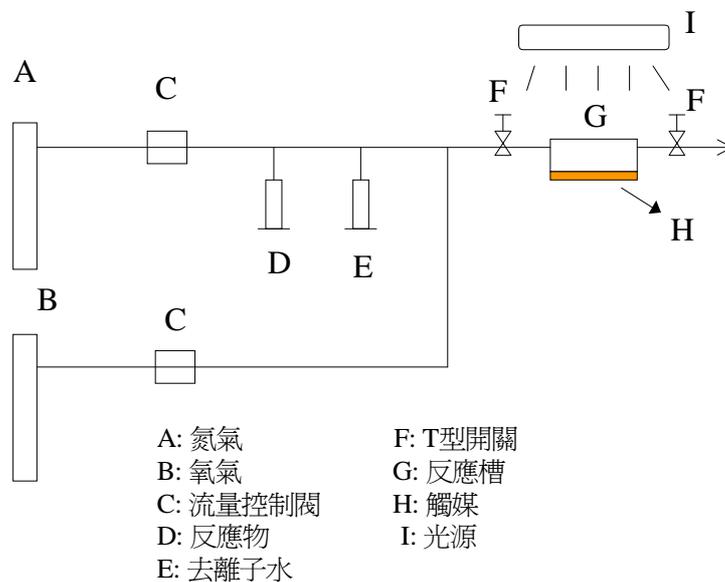
TTIP 蒸氣流量	100-400 sccm
氧氣流量	50-200 sccm
反應溫度	300-600°C
RF 電漿功率	50-300 W
壓力	10 ⁻² torr

採用厚度約 475-575 μm 之 n 型矽晶片(100)作為附載觸媒薄膜之試片，並改變不同電壓、反應溫度及氣體流量以製備不同觸媒薄膜(如表一所示)，其製備步驟如下：

1. 試片前處理：矽晶片以丙酮超音波振盪 10 分鐘，除去附著在基材上之有機物質與雜質，再放入酒精浸洗 1 分鐘，最後以去離子水清洗並置入烘箱 1 小時。
2. 加熱曝氣瓶與管路至設定溫度。
3. 反應腔體預抽真空至約 10⁻² torr。
4. 通入載流氣體 N₂ 保護反應罩，加熱基板至設定溫度並啟動 R.F.電漿產生器，控制電漿匹配(matching)使反射為零，開始放電。
5. 調整各氣體流量，穩定導入反應室內，開始進行蒸鍍，並於反應過程中監控設備穩定性。
6. 蒸鍍完成後，先關閉其他氣體(N₂除外)和 R.F.電漿產生器，最後關閉發熱體電源，在 N₂ 保護氣體下緩慢爐冷至室溫。
7. 取出試片進行測試。

(三) 反應系統架設

反應系統如圖一所示。反應物以氣密式注射針筒置於微量注射針筒泵浦上以定速率注入纏繞加熱帶之不鏽鋼管線中蒸發，濃度由微量注射器之注入速率控制；氣流中之溼度亦由微量注射針筒泵浦上之注射針筒將去離子水注入管線中而產生；此兩道氣流由攜帶氣體(carrier gas)帶出並與高純度氧氣混合。反應氣體中之溼度及氧



圖一 光催化反應系統

氣含量亦由質量流量控制器控制其流量而達成。此三股氣流混合後，即進入置有前述觸媒薄膜試片之反應器中進行光催化分解實驗。反應器為一上方裝有供光線透入之石英玻璃的批次反應器，觸媒薄膜試片則置入上下約 5 mm 之間隙中。反應過程中之氣體由注射針筒吸入並注入 GC 予以分析。

(四) 觸媒活性評估

1. 光催化實驗

觸媒活性主要是以甲苯的去除效果做為評估的依據。在反應進行中將改變氧氣含量及濕度之操作條件，並於不同光源下對不同製備條件製備之觸媒及塗抹 Degussa P-25 之薄膜進行光催化反應。兩種觸媒之比較是以同一重量之觸媒為基準，首先分別將觸媒製備前之矽晶片及製備完成之矽晶片稱重，其重量差即為附載在矽晶片上之觸媒，再以相同重量之 Degussa P-25 TiO_2 塗抹於矽晶片，然後分別將此兩種觸媒置於批次反應器(7 cm×7 cm×0.5 cm)中進行不同觸媒的光催化反應比較。此反應器連結至前述之反應氣體產生裝置，外部並以加熱帶加熱維持 50°C 定溫。反應前先通入反應氣體約 5 分鐘，待其出流氣體濃度穩定後，即將反應器前後之 T 型開關關閉，使其成為批次。最後將光源開關打開進行光催化實驗，並分別於 5、10、15、20、30 分鐘以注射針筒吸取 0.5 mL 樣品注入 GC 分析甲苯之濃度。光催化反應之實驗操作條件如表二所示。

表二 光催化實驗操作條件

光源波長(nm)	254、365、420
甲苯濃度(μM)	5.0
氧氣含量(%, v/v)	0-20
溼度(μM)	65-1000

2. 觸媒毒化實驗

將進行光催化反應後之殘留氣體抽出，再注入新的反應氣體重覆前述之實驗。如此重覆數次，以比較不同觸媒活性衰退之情形。此外針對被毒化之觸媒亦分別以觸媒加熱處理、不含水氣之乾淨氣體流洗、含有水氣之乾淨氣體流洗、不含水氣之乾淨氣體流洗加光源照射、含有水氣之乾淨氣體流洗加光源照射等方式嘗試將觸媒再活化。

3. FTIR 實驗

分別將反應前及被毒化之觸媒與 KBr 研磨並以 400 Kg/cm² 之壓力打錠成形後，移入錠片固定裝置，再將此固定裝置置入 FTIR 樣品槽中以不同波長之紅外線掃描分析。由於化合物中之官能基會吸收特定波長的紅外線，所以可藉此了解吸附在毒化觸媒上之物種，以探討觸媒失去活性之機制。

(五) 觸媒特性分析

1. X 光粉末繞射儀 (X-ray powder diffraction patterns) 實驗

將所要測定之樣品磨成均勻細粉，再抹平於塗有凡士林凹槽之玻片上使粉末不至掉落。將玻片小心放入 holder 中並確實關閉儀器玻璃門，設定儀器參數 (2θ 角度為 1~10°、Scan speed 為 0.05 deg/min)，以 CuKα 射線為 X 光來源進行繞射實驗。此外考慮晶格大小對繞射相位差的影響，若量測繞射峰的半高寬(full width at half maximum, FWHM)，可以 Scherrer 方程式計算晶粒尺寸。其公式為：

$$d = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta}$$

d：平均粒徑大小

λ：X 射線之波長(CuKα = 1.54052Å)

θ：繞射角度

β：繞射峰 2θ 之半高寬

2. 掃描式電子顯微鏡(SEM)實驗

掃描式電子顯微鏡(SEM)由於接收物體表面所釋出的電子，作為呈像的依據，加上有較長的景深，對於物體表面三度空間之微細結構的觀察，提供了非常真實而方便的研判。因此本研究以掃描式電子顯微鏡觀察不同金屬-沸石觸媒，以了解觸媒之結構及顆粒大小。

3. 穿透式電子顯微鏡(TEM)實驗

TEM 樣品規格厚度為 60-90nm，放於穿透式電子顯微鏡專用之銅靶上（400 mesh copper grids）進行測定。

4. 鍍層附著性測試

以刮痕試驗機評估鍍層附著性，測試條件為室溫下線性連續增加荷重，速率為 1 N/sec，刮痕距離約 1cm，由摩擦係數變化評估臨界荷重，並搭配 SEM 觀察刮痕軌跡。

5. 紫外-可見光光譜儀(UV-VIS Spectrum)實驗

利用全波長掃描觸媒的吸收度，以了解本研究製備觸媒汁吸收光譜分佈。並由起始波長與底線延長交點算出 band edge，進一步計算出觸媒之能隙大小。其公式為：

$$E = hv$$

$$v = C/\lambda$$

其中，h：浦朗克常數(Planck constant)

v：吸收光頻率

C：光速

λ ：臨界波長(band edge wavelength)

E：能隙大小(eV)

6. 化學分析電子能譜儀(ESCA)實驗

樣品置入真空腔後抽氣至壓力為 10^{-7} torr 以下，然後開始進行量測，求得 Ti(2p)、O(1s)之束縛能及 TiO₂ 的表面分佈情形，並利用波峰積分面積進行定量分析。

五、結果與討論

本研究為一兩年期計畫，自去年執行至今已有10個月，期間主要工作為相關儀器設備之採購及反應系統之組裝，目前已進入試作階段。本研究組裝之電漿輔助化學氣相沉積(PECVD)系統架構如圖二所示，實際完成相片為圖三、四、五，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部份。

1. 電漿產生系統：

(a) 電漿產生器：

採用 ENI 公司 ACG-3B 型，最大功率 300 瓦，振盪頻率為 13.56MHz 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。

(b) 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，下電極為石墨圓盤，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。

2. 真空系統：

(a) 採機械式迴轉真空幫浦。

(b) 真空反應罩為 Pyrex 玻璃圓柱體，與電極絕緣，內徑 16 公分，高 41 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。

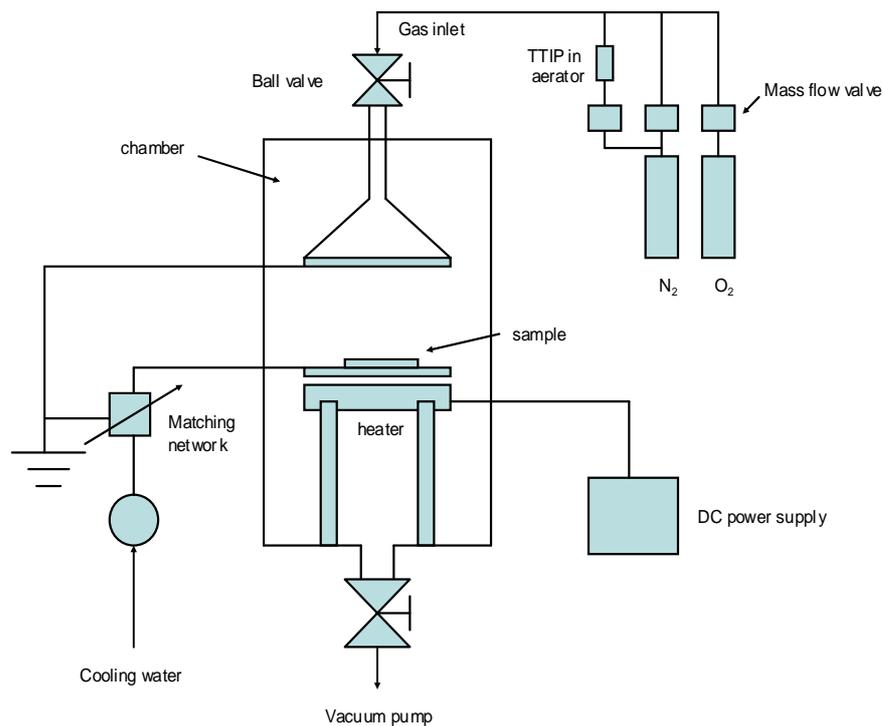
3. 加熱系統：

採用以低電壓高電流加熱之圓盤狀石墨加熱體，以熱輻射方式間接加熱基板至所需溫度。

4. 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)控制流量進入反應腔體。氮氣為四異丙基鈦酸酯(TTIP)的載流氣體，將其與氧氣匯流混合後帶入反應腔體。TTIP 置於曝氣瓶中，並以恆溫水槽控制溫度。氣體輸送管線以加熱帶加熱至70°C以避免氣體凝結。

目前已有試作完成之薄膜晶片，但其品質仍未達到本研究要求之品質，製成之薄膜晶片均出現薄膜附著強度或薄膜沉積量過少等問題。因此，目前仍持續進行製備條件之調整，以達較佳之薄膜品質。



圖二 PECVD系統



圖三 PECVD系統正面



圖四 PECVD系統反應腔



圖五 PECVD系統整體外觀

六、參考文獻

1. R. P. Suri, S. J. Liu, D. W. Hand, J. C. Crittenden, D. L. Perram and M. E. Mulins, *Wat. Environ. Res.*, 65, pp. 665, 1993.
2. 張宇能，化學氣相蒸鍍(CVD)反應器，*化工技術*，第三卷，第三期，pp. 102，1995。
3. 林慧祈，微細粒子在化學蒸氣沉積反應器之成長，碩士論文，國立清華大學化學工程研究所，民國八十五年。
4. N. Martin, *Surface and Coating Technology*, 107, pp. 172, 1998.
5. W. G. Lee, *Thin Solid Films*, 237, pp. 105, 1994.
6. V. I. Merkulov, A. V. Melechko, M. A. Guillorn, D. H. Lowndes and M. L. Simpson, *Appl. Phys. Lett.*, 79, pp. 2970, 2001.
7. C. Bower, W. Zhu, S. Jin and O. Zhou, *Appl. Phys. Lett.*, 77, pp. 830, 2000.
8. A. V. Melechko, V. I. Merkulov, D. H. Lowndes, M. A. Guillorn and M. L. Simpson, *Chem. Phys. Lett.*, 356, pp. 527, 2002.