

國立交通大學

材料科學與工程學系

碩士論文

PdO/TiO₂ 半導體氧化物異質接合結構之有機分子光
催化分解研究

**Photocatalytic Decomposition of Organic Molecules by
Heterojunction Structure of PdO Nanoflakes and TiO₂
Nanoparticles**

研究生：張逸群

指導教授：潘扶民 教授

裘性天 教授

中華民國九十九年六月

PdO/TiO₂ 半導體氧化物異質接合結構之有機分子光催化分解研究

Photocatalytic Decomposition of Organic Molecules by Heterojunction Structure
of PdO Nanoflakes and TiO₂ Nanoparticles

研究生：張逸群

指導教授：潘扶民

裘性天

Student : I-Chun Chang

Advisor : Fu-Ming Pan

Hsin-Tien Chiu

國立交通大學
材料科學與工程學系
碩士論文

A Thesis

Submitted to Department of Material Science and Engineering

College of Engineering

National Chiao Tung University

in partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of

Master

in

Material Science and Engineering

June 2010

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十九年六月

PdO/TiO₂ 半導體氧化物異質接合結構之有機分子光催化分解研究

研究生:張逸群

指導教授:潘扶民 博士

裘性天 博士

國立交通大學材料科學與工程學系

摘 要

我們利用反應性濺鍍的方式沉積氧化鈀片狀結構(PdO nanoflake)於分散在二氧化矽基板上的二氧化鈦(TiO₂, Degussa P25)奈米顆粒上，並研究 PdO/TiO₂ type -II 異質接合的複合光觸媒，在水溶液中光催化分解亞甲基藍(Methylene blue, MB)。在全波段光照下，PdO/TiO₂ 複合光觸媒表現出比純 P25 光觸媒好兩倍的光催化效率，這樣的結果來自於兩半導體間異質接合形成的能障(Energy barrier)，造成光激發載子能夠快速的被分離，而 MB 光催化分解的過程也被提出。在只有可見光照射下雖然可激發 PdO，但 PdO/TiO₂ 複合光觸媒未能表現出明顯的光催化反應，我們認為原因是不平衡的載子濃度，造成次費米能階(Quasi-Fermi level)的位置無法滿足光降解 MB 時起始反應的氧化還原電位。這樣的 PdO/TiO₂ 複合光觸媒也能在多次的光催化反應後，表現出極佳的化學穩定性。

關鍵字：異相接合、光觸媒、二氧化鈦、氧化鈀、載子遷移

Photocatalytic Decomposition of Organic Molecules by Heterojunction Structure of PdO Nanoflakes and TiO₂ Nanoparticles

Student: I-Chun Chang

Advisor: Dr. Fu-Ming Pan
Dr. Hsin-Tien Chiu

Department of Material Science and Engineering
National Chiao Tung University

ABSTRACT

We prepared PdO nanoflakes by reactive sputter deposition to form a type-II heterostructure with TiO₂ nanoparticles (Degussa, P25) on the SiO₂ substrate for the study of photocatalytic decomposition of methylene blue (MB) molecules. The PdO/TiO₂ heterostructure has a photocatalytic activity toward MB decomposition under white light illumination as large as twice that of bare TiO₂ nanoparticles. The enhancement of the photocatalytic activity is ascribed to the fast photogenerated carrier separation resulting from the potential barrier formed at the heterojunction between the two semiconductor oxides. A photocatalytic reaction mechanism for the MB decomposition is proposed. The PdO/TiO₂ heterostructure exhibits little photocatalytic activity toward the MB decomposition under visible light illumination even though PdO can be photoexcited by visible light. We ascribe the photocatalytic inactivity to the mismatch between quasi-Fermi levels of nonequilibrium photogenerated carriers in the heterostructure and the redox potential of primary surface reactions leading to the MB decomposition. This composite material also shows chemical stability after 10 cycle photocatalysis reactions.

KEYWORD: Heterojunction, photocatalyst, TiO₂, PdO, charge transfer.

致謝

經過漫長的口試之後，非常開心能夠順利的獲得碩士學位。在這期間必須感謝指導教授潘扶民老師以及裘性天老師對於實驗方向上所給予的寶貴意見，以及李紫原老師在實驗上的協助。更要感謝能夠撥冗參加口試的徐雍瑩老師及張淑閔老師，提供了我沒有查覺卻對實驗的解釋上十分有幫助的看法。

一路走來要感謝的人不勝枚舉，不管是自己實驗室或者其他實驗室的學長和同學，在實驗過程中所給予大量的協助下，才能完成最後的結果以及這本論文，這本論文的完成是屬於大家榮耀，謝謝，希望大家未來都能夠順心順利。



目錄

中文摘要	I
英文摘要	II
致謝	III
目錄	IV
圖目錄	VIII
表目錄	XI
一、序論	1
1.1 前言	1
1.2 研究動機與目的	4
二、文獻回顧	5
2.1 光催化反應	5
2.1.1 光激發	5
2.1.2 半導體的光電子產生過程	7
2.1.3 影響光催化反應之因素	9
2.1.3.1 半導體能帶邊緣位置(Band edge position)	9
2.1.3.2 載子之捕捉效應(Charge carrier trapping)	9
2.1.3.3 量子效應(Quantum size effect, QSE)	11
2.1.4 光催化反應機制	12

2.1.5 半導體光觸媒種類	13
2.2 提升 TiO ₂ 光觸媒吸光範圍及工作效率之研究	14
2.2.1 擴大吸收光波長範圍	14
2.2.1.1 非金屬離子摻雜	14
2.2.1.2 過渡金屬離子參雜	16
2.2.2 提高反應效率	17
2.2.2.1 改變 TiO ₂ 表面結構	17
2.2.2.2 異質接合結構降低載子再結合而提升效率	18
2.2.2.2.1 異質接合結構(Heterojunction Structure)	18
2.2.2.2.2 金屬與半導體結合	19
2.2.2.2.3 半導體與半導體結合	21
2.3 PdO 奈米片狀結構 (PdO Nanoflakes)	24
2.4 反應性濺鍍(Reactive Sputtered Deposition, RSD)	25
三、實驗步驟與方法	27
3.1 藥品	27
3.2 製程儀器與分析儀器簡介	28
3.2.1 製程儀器簡介	28
3.2.1.1 磁控電漿濺鍍系統	28
3.2.2 分析儀器簡介	29

3.2.2.1 掃描式電子顯微鏡	29
3.2.2.2 低掠角 X-ray 晶體繞射儀	30
3.2.2.3 化學分析電子儀	30
3.2.2.4 穿透式電子顯微鏡	31
3.2.2.5 UV/Vis 吸收光譜儀	31
3.3 光觸媒薄膜製備	33
3.3.1 TiO ₂ 光觸媒薄膜製備	33
3.3.2 PdO/ TiO ₂ 異質接合光觸媒薄膜製備	34
3.4 光催化反應測試	34
3.4.1 光催化反應的儀器與設備	34
3.4.2 光催化反應實驗步驟	36
四、結果與討論	37
4.1 光觸媒結構與物性分析	37
4.1.1 TiO ₂ 光觸媒薄膜之分散性	37
4.1.2 不同時間 PdO 沉積後光觸媒薄膜的形貌差異	39
4.1.3 光觸媒薄膜的成分分析	49
4.1.4 光觸媒薄膜的吸光性質	59
4.2 光降解水中污染物之研究	61
4.2.1 UV-vis 光照下進行光催化反應	61

4.2.2 Vis 光照下進行光催化反應	68
4.2.3 複合光觸媒在不同光照下的反應機制	71
4.2.3.1 PdO/TiO ₂ 複合光觸媒在 UV-Vis 照射下的反應機制	71
4.2.3.2 PdO/TiO ₂ 複合光觸媒在 Vis 照射下的反應機制	74
4.3 PdO/TiO ₂ 複合光觸媒效能重複性之測試	77
五、結論與未來展望	80
5.1 結論	80
5.2 未來展望	81
參考文獻	82



圖目錄

圖 1.1	光觸媒在生活中的實際應用。(a) 空氣處理 (b) 水處理 (c) 抗菌 (d) 抗污與自潔作用。	2
圖 2.1	(a) Catalyzed photoreaction (b) Sensitized photoreaction。	6
圖 2.2	固體材料內部光激發和去激過程示意圖。	8
圖 2.3	不同半導體材料在 pH = 0 電解液中的能階位置。	10
圖 2.4	材料表面和內部的載子捕捉。	10
圖 2.5	量子尺度對 CdS 能隙的影響。	12
圖 2.6	TiO ₂ 經過 N 摻雜後能隙變化及可見光照射下之光催化。	15
圖 2.7	不同濃度過渡金屬離子摻雜後能隙變化及光催化效率。	16
圖 2.8	高百分比[001]晶面裸露的 TiO ₂ nanosheet。	17
圖 2.9	異質接合後能階位置會形成三種相互關係。	19
圖 2.10	金屬與半導體界面形成的蕭基能障(Schottky barrier)。	20
圖 2.11	TiO ₂ /Pt nanotubes composite 反應機制及其光催化效果。	20
圖 2.12	載子在 ZnO/TiO ₂ 複合材料中流動之示意圖。	22
圖 2.13	CdS/TiO ₂ 複合材料中光激發過程示意圖。	23
圖 2.14	PdO 奈米片狀結構以及其光感應。	24
圖 3.1	電漿沉積系統示意圖。	29
圖 3.2	實驗流程圖。	33

圖 3.3	光催化反應實驗裝置圖。	35
圖 3.4	亞甲基藍的化學結構式。	36
圖 4.1	P25 在六吋晶圓上不同位置分布之 SEM 俯視圖。	38
圖 4.2	不同 PdO 濺鍍時間的 SEM 俯視圖(10kX)。(a) P25 (b) P25-PdO-1 (c) P25-PdO-3 (d) P25-PdO-4 (e) P25-PdO-8 (f) P25-PdO-12。	41
圖 4.3	不同 PdO 濺鍍時間的 SEM 側視圖(25kX)。(a) P25 (b) P25-PdO-1 (c) P25-PdO-3 (d) P25-PdO-4 (e) P25-PdO-8 (f) P25-PdO-12	42
圖 4.4	不同 PdO 濺鍍時間的 SEM 照片。(a)(b) P25 (c)(d) P25-PdO-1 (e) (f) P25-PdO-3。	43
圖 4.5	短時間 PdO 濺鍍時間後的 SEM 照片(100kX)。(a) P25 (b) P25-PdO-1 (c) P25-PdO-3。	44
圖 4.6	不同 PdO 濺鍍時間的 SEM 照片。(a)(b) P25-PdO-4 (c)(d) P25-PdO-8 (e) (f) P25-PdO-12。	45
圖 4.7	PdO/TiO ₂ 複合光觸媒之 XPS 能譜圖。(a)全譜圖(b) Pd 訊號。	47
圖 4.8	PdO/TiO ₂ 複合光觸媒之 XPS 能譜圖-Ti 訊號。	48
圖 4.9	PdO/TiO ₂ 複合光觸媒之 XRD 能譜圖。	50
圖 4.10	P25-PdO-1 的 TEM 照片。(a)低倍率 (b)高倍率 (c)原子影像。	52
圖 4.11	P25-PdO-3 的 TEM 照片。(a)低倍率 (b)高倍率 (c)原子影像。	53
圖 4.12	P25-PdO-4 的 TEM 照片。(a)低倍率 (b)高倍率 (c)原子影像。	54

圖 4.13 P25-PdO-8 的 TEM 照片。(a)低倍率 (b)高倍率 (c)原子影像。 …	56
圖 4.14 P25-PdO-12 的 TEM 照片。(a)低倍率 (b)高倍率 (c)原子影像。 …	57
圖 4.15 不同 PdO 沉積時間的 TEM 照片。(a) P25 (b) P25-PdO-1 (c) P25-PdO-3 (d) P25-PdO-4 (e) P25-PdO-8(f) P25-PdO-12。 ……	58
圖 4.16 PdO/TiO ₂ 複合光觸媒之 UV/Vis 光譜圖。 ……	60
圖 4.17 全波段光照下光催化反應 MB 之 UV/Vis 吸收光譜圖。 ……	62
圖 4.18 MB 在全波段光照下之光降解。 ……	63
圖 4.19 (a)PdO nanoflake 高解析 TEM 照片。(b)表面晶粒傅立葉轉換照片。 ……	65
圖 4.20 扣除單純 MB 光分解校正後的光降解。 ……	67
圖 4.21 MB 一級光降解反應校正曲線。 ……	67
圖 4.22 可見光光照下光催化反應 MB 之 UV/Vis 吸收光譜圖。 ……	69
圖 4.23 MB 在可見光光照下之光降解。 ……	70
圖 4.24 UV-Vis 照射下載子在材料間流動的機制示意圖。 ……	72
圖 4.25 Vis 照射下載子在材料間流動的機制示意圖。 ……	76
圖 4.26 同一試片經多次反應後的光降解曲線。(a)第一次 (b)第五次 (c)第十次。 ……	78
圖 4.27 P25-PdO-4 複合光觸媒光催化反應前後之 XPS 能譜圖。(a)反應前 (b)第十次反應後。 ……	79

表目錄

表 1.1	光觸媒應用實例。	3
表 2.1	各種材料的濺鍍率。	26
表 3.1	化學藥品。	27
表 4.1	PdO 沉積時間參數。	39
表 4.2	MB 隨著光照時間增加的殘餘濃度。	64
表 4.3	不同條件複合光觸媒的反應速率常數以及相關係數。	66



第一章 序論

1.1 前言

1972 年，Fujishima 和 Honda 發現 TiO_2 電極(TiO_2 electrode)，在紫外光的照射下可分解水產生氫氣和氧氣¹，由此便有許多研究團隊，開始致力於半導體光觸媒的研究。二氧化鈦(Titanium Oxide, TiO_2)是一種n型的半導體，其能隙(bandgap)大約為 3.2 eV^{2-3} 。由於其高化學穩定性、無毒性以及相對低廉的成本， TiO_2 已經廣泛的被研究於與環境問題相關的應用，好比裂解水產生氫氣(water splitting)^{1,4-6}、環境保護(environmental protection)⁷⁻⁹ 以及染料、量子點敏化太陽能電池(dye, quantum-dot-sensitized solar cells)¹⁰⁻¹⁴。然而，單純的 TiO_2 只能被紫外光激發限制了 TiO_2 在使用上的效率，由於太陽光譜中紫外光的含量大約只有 5%，而為了能夠利用太陽光中大量的可見光，科學家利用將過渡金屬和非金屬分子以摻雜(doping)的方式混入 TiO_2 ，Asahi, et al.¹⁵ 發表了利用氮(nitrogen)摻雜形成 TiON 的方式，可使吸收波長的位置擴大延伸至可見光區，除了氮之外，碳(C)¹⁶ 和硫(S)¹⁷ 也被發現能夠用於摻雜而改變 TiO_2 的吸收光長，這樣的方式除了能夠有效去利用可見光，摻雜後的 TiO_2 也能在紫外光反應下表現較佳的光催化效果¹⁸。而載子在 TiO_2 半導體內部快速的再結合也是光觸媒遭遇的另一個問題^{2,19}，快速的載子再結合將會使 TiO_2 光觸媒的效率降低，為了提升電子電洞對(electron-hole pair)的分離，科學家們嘗試將不同材料與 TiO_2 結合，利用在界面處形成異質接合

的能障(energy barrier)來有效的分離電子電洞對，藉由降低載子再結合來提升光催化的效率。例如使用鉑(Pt)²⁰和金(Au)²¹⁻²²這類惰性金屬與TiO₂結合，在界面形成蕭基能障(Schottky barrirer)；也可以利用另外一種半導體與TiO₂結合，同常會選擇一能隙較小的半導體如CdS^{14,23}、CdSe¹²、Cu₂O²⁴⁻²⁵等，這樣的結合不僅能有效快速的分離電子電洞對，在除了提升載子的生命週期(lifetime)外，更由於窄能隙的半導體能夠吸收利用可見光，而使得複合光觸媒於可見光下整體的光催化效率大幅提升。而在初步了解TiO₂光觸媒的性質與用來能提升其光催化效率的方法後，表1.1為目前TiO₂光觸媒在生活中可實際被應用的地方，在能源危機與環境污染的報告不斷被提出的生活環境下，能夠減少使用石化能源而有效利用自然光分解環境中的污染物、以及產生替代能源的研究因而受到科學家們的高度重視。

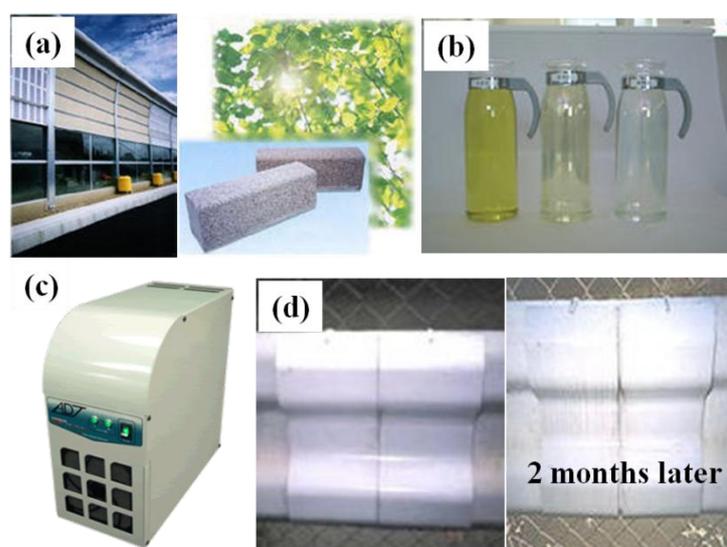


圖 1.1 光觸媒在生活中的實際應用。(a) 空氣處理 (b) 水處理 (c) 抗菌 (d) 抗污與自潔作用。

表 1.1 光觸媒應用實例。

目的	對象物	用途例
除臭	生活臭(氨、硫醇 醛、醋酸)	空氣清淨機、空調機、廁所、廚房
抗污	香菸尼古丁、手 垢、油污、雨漬	內外壁、玻璃、裝潢材料、廁所、廚 房、室內外燈、公路隧道燈罩、隧道 內牆表面、交通標誌表面
空氣淨化	NO _x 、SO _x	戴奧辛分解、廠房廢氣處理、空氣清 淨機
抗菌	菌、黴、藻	廁所、廚房、內牆、裝潢材料、水槽、 手術房物件表面、醫護制服、公廁、 實驗動物培養室
水質淨化	氯系有機物、糊 染料	飲用水、河水、地下水、湖泊、儲水 槽、魚缸、排放水、工業廢水

1.2 研究動機與目的

在本研究中，我利用反應性濺鍍的方式製備的 PdO 奈米片狀結構(PdO nanoflake)薄膜於 P25 TiO₂ 表面，形成 PdO/TiO₂ 異質接合的複合光觸媒，並研究其光催化分解有機分子的效果。PdO 是一個 p 型的半導體²⁶⁻²⁸，其能隙大約在 0.8-2.2 eV 間²⁹，屬於窄能隙的半導體。在我先前的研究中，PdO nanoflake 在大約 650 nm 的可見光表現強烈的吸收，在全波段的光源照射下也顯現出強烈的光反應。期望藉由在 PdO nanoflake 和 P25 TiO₂ 間形成一個 p-n 界面，利用異質接合界面產生的內建電場(bluit-in field)來有效的分離電子電洞對，而提升載子的生命週期達到提高光催化分解的效能。我利用亞甲基藍(methylene blue, MB)水溶液當作分解目標³⁰，它是一種有機分子，且其在水溶液中的濃度可以很容易利用吸收光譜測得。

在大部分的研究中，都是利用 TiO₂ 的粉末體直接加入測試的水溶液中，再利用照射適當波長的光源來進行光催化反應，這樣的方式確存在一些缺點：(a) 經過催化反應的水溶液必須經過離心來沉澱粒子，且微小的 TiO₂ 微粒不易回收再利用。(b) 在實際應用時，粉末仍須經過固定於基材的過程。因此我期望將此 PdO/TiO₂ 複合光觸媒以薄膜的形式製備，以達到可以簡單的被重複利用。

第二章 文獻回顧

2.1 光催化反應

2.1.1 光激發

當分子或半導體照光，其表面的電子受到光子激發後，可能發生電子躍升至導帶(conduction band)，而在原先的價帶(valance band)相對於電子留下一個電洞，而在此產生的電子和電洞均具有活性，透過載子轉移(charge transfer)或能量轉移等降激(deexcitation)過程，導致光催化之化學反應。一般來說，在異相光催化的系統中，依初始光激發機制的不同，如圖 2.1 所示，可分成兩種典型的過程：(a) 吸附在觸媒上的分子直接吸收光子被激發，再將電子轉移基態的觸媒或至另一吸附分子上作用反應，稱為光活化反應(catalyzed photoreaction)。(b) 觸媒表面先吸收光子被激發，然後電子轉移到基態吸附在觸媒上的分子，稱為光敏化反應(sensitized photoreaction)²。

以半導體來說，當電子被激發後從價帶躍遷至導帶形成電子電洞對(Electron-hole pairs)。傳導帶的電子會傳遞到具有適合能階的吸附分子上，同時會有另一吸附分子扮演提供電子給價帶的電洞做結合，讓此半導體能夠維持在電中性的狀態，而這兩個吸附分子因而變成離子和自由基，進而發生氧化還原反應。其中前者稱為為電子的接受者(acceptor)，後者提供電子(donor)。

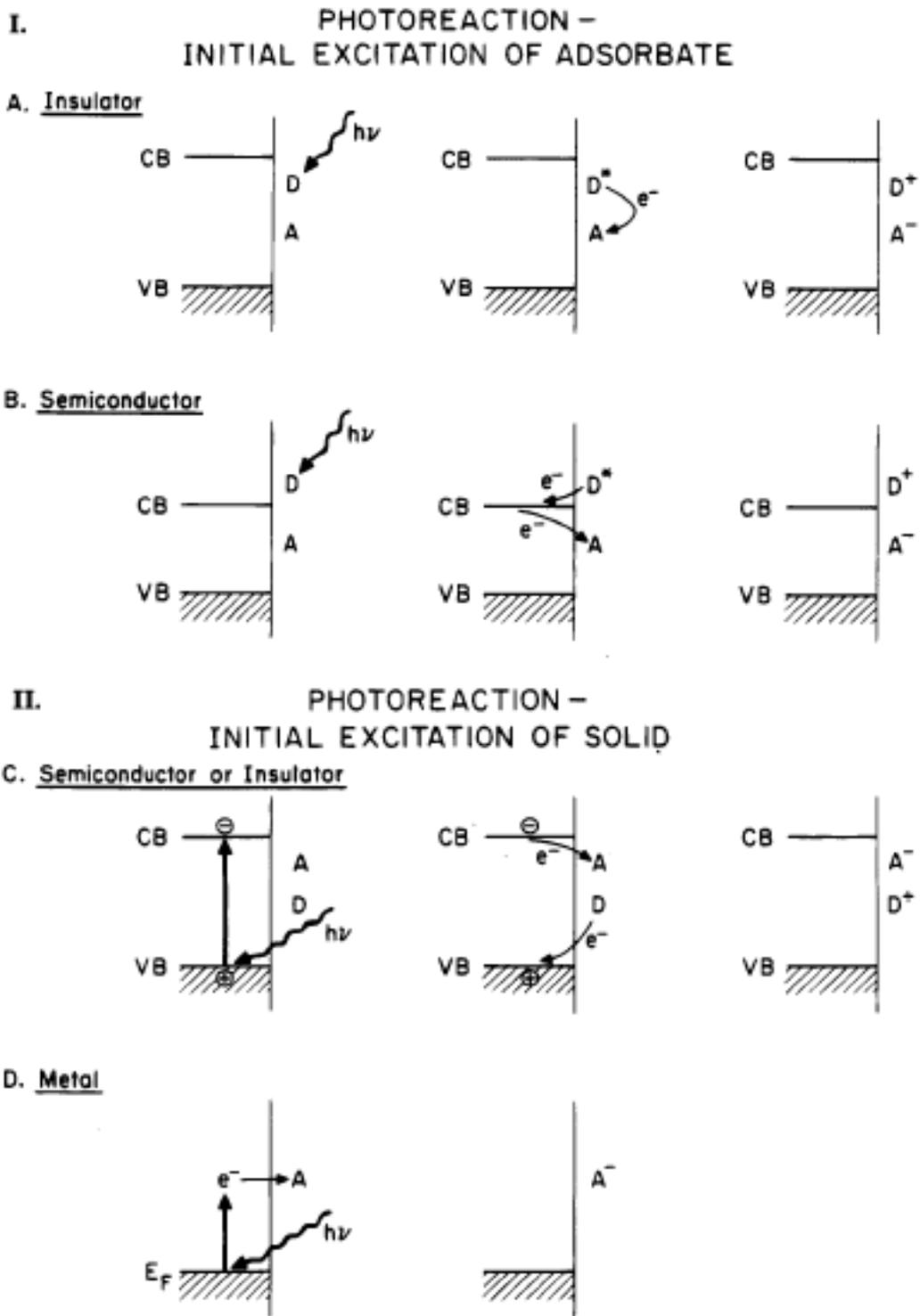


圖 2.1 (a) Catalyzed photoreaction (b) Sensitized photoreaction²。

2.1.2 半導體的光電子產生過程

不同於金屬有連續的電子能階，半導體由於在價帶和導帶間並未存在電子能階，在導帶和價帶間的區域便稱為此半導體的能隙(bandgap)，由於能隙的存在使得半導體材料中的電子能夠因為光的激發而由價帶躍升至導帶，而此時所形成的電子電洞對有大約 10^{-9} - 10^{-12} 秒的存活時間，可以轉移至吸附於半導體光觸媒上的液體或氣體分子³¹。圖 2.2 顯示在異相光催化反應中，電子吸收大於或等於半導體能隙之光能後，由價帶躍遷至導帶，激發過程中被分離之電子電洞對遵循的可能路徑²。當半導體表面光激發電子與電子接受者反應(經常為 O_2)，將產生還原作用(路徑 C)；當電洞遷移至半導體表面，被吸附物能與電洞結合，產生氧化作用(路徑 D)。電子和電洞的電荷遷移機率和速率與個別的導帶和價帶能量位置，以及被吸附物的還原電位有關。此外，電荷遷移至被吸附物之機制與電子電洞再重組形成競爭，電子電洞再重組可能會在半導體內部(路徑 A)或表面(路徑 B)發生，並釋出熱能。

而光催化的效率以量子產率(quantum yield)來表示，量子效率被定義為單位光吸收所產生的光催化反應數，但是實際量測光的吸收是非常困難，通常會假設全部的光均被吸收，因此得到的量子產率稱為表觀量子產率(apparent quantum yield)。若光催化反應過程中有產物生成，亦可以產物的生成率來量測光催化效率。當要決定光催化效率或量子產率時，過程中所

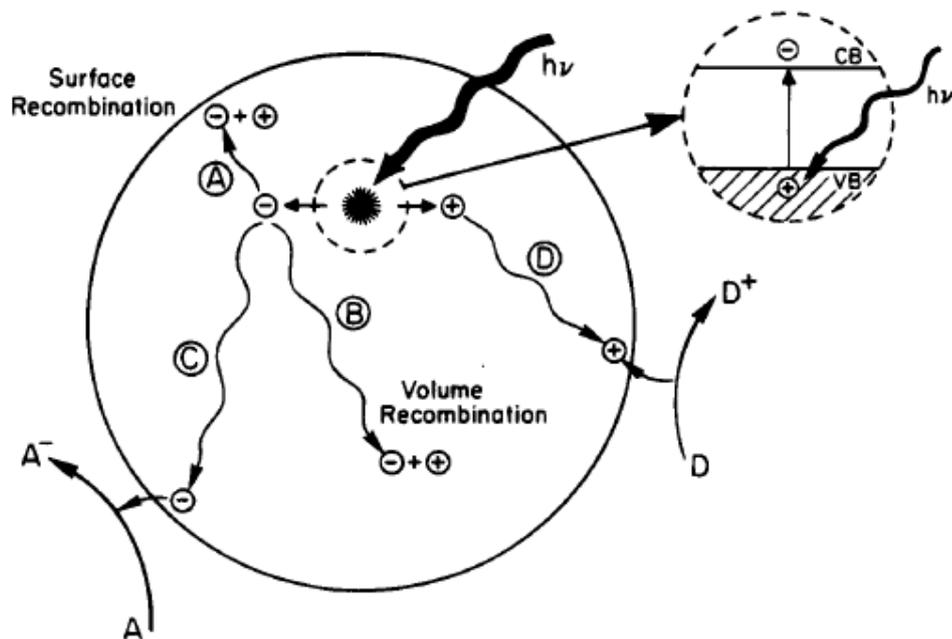


圖 2.2 固體材料內部光激發和去激過程示意圖²。

有電子和電洞可能進行的反應路徑皆應該被考慮，一個理想系統的量子產率(Φ)可簡易表示如下：

$$\Phi \propto \frac{K_{ct}}{K_{ct} + K_r}$$

其與電荷遷移速率(K_{ct})成正相關，與電荷遷移速率和電荷重組速率(K_r)的總和成負相關，光催化過程中若未發生電荷重組則其量子產率等於 1，此時電荷遷移的速率便決定於電子在材料中擴散的速率。但在真實情況下，電荷重組是必定會發生的，而利用載子捕捉效應(Charge carrier trapping)可使其電子電洞再結合的速率減低以利電荷遷移。由此可見電子電洞的再結合速率為光催化效率的決定因素之一，因此半導體表面或內部的改質以降低電子電洞再結合速率，便能提高光催化的效率和量子產率。

2.1.3 影響光催化反應之因素

2.1.3.1 半導體能帶邊緣位置(Band Edge Position)

半導體光激發電子遷移至表面吸附分子的能力，主要受到半導體能帶位置(band energy position)和吸附分子之氧化還原電位(redox potential)兩個條件的影響。依熱力學觀點，屬於電荷受體分子的位能階必須低於半導體導帶能階，而接受電洞的電荷施體分子的能階必須高於半導體價帶能階。

圖 2.3 中列出幾種半導體的能帶位置，左側座標為真空下內能大小(eV)，右側座標則是與標準氫電極(normal hydrogen electrode, NHE)做比較，這些能帶位置是由浸泡在 pH=0 的電解液中測得的平帶電壓(Flat-band potential)所決定。電解液的 pH 值會影響材料能帶的位置，同時也會影響吸附分子的氧化還原電位。



2.1.3.2 載子捕捉效應(Charge Carrier Trapping)

光激發產生的電子電洞對再結合會減低電荷在半導體表面遷移的機率，利用載子捕捉的方式可抑制再結合的發生，使電子電洞的存活時間(lifetime)增長。由於光觸媒材料本身並非一個完美的晶體，其內部或表面不規則的構造缺陷(defect)的能階狀態與一般理想晶格有差異，其能階位於半導體導帶能階之下，視作電荷受體，可抑制電子電洞在晶格內部的再結合(recombination)。圖 2.4 中描述激發電子被表面缺陷以及塊材內部缺陷產生

Band Gap Positions in Various Semiconductors

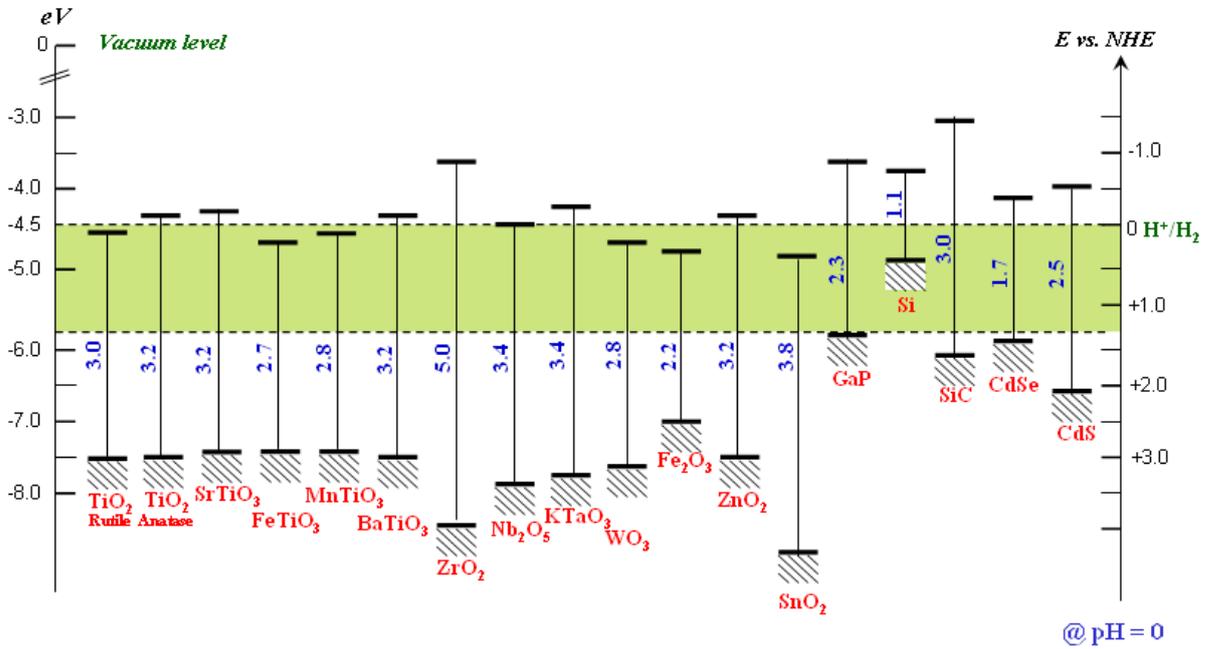


圖 2.3 不同半導體材料在 pH=0 電解液中的能階位置。

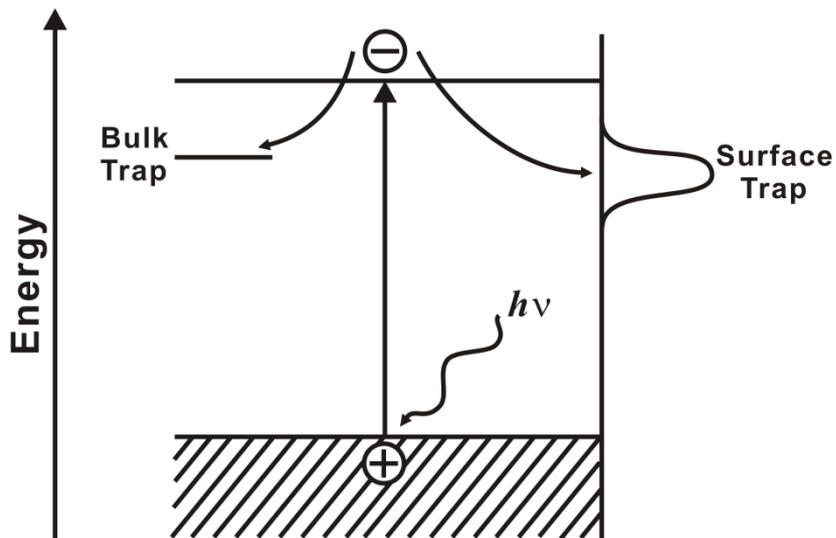


圖 2.4 材料表面和內部的載子捕捉。

應的情形。由圖中可發現由缺陷所形成的能階位置，皆低於半導體的價帶的能階捕捉，載子捕捉的過程可以延遲激發電子回到價帶與電洞作再結合的機率。半導體表面的吸附分子種類，如 TiO_2 的激發電子極易與吸附在其表面的 O_2 分子結合，從而抑制 Ti^{3+} 的產生；捕捉電洞的反應也被觀測出來，目前普遍認為其與水溶液中的 H_2O 結合去形成 $\text{HO}\cdot$ ³²。

2.1.3.3 量子效應(Quantum Size Effect, QSE)

近年來，材料的量子尺寸效應為重要研究項目之一，當半導體顆粒尺寸範圍在 10-100 Å 時，由於顆粒大小接近德布羅依(de Broglie)物質波波長，材料的性質會受到量子理論影響³³，所以此時奈米顆粒又被稱為量子微粒(Q-particles)。

而量子微粒因尺度限制產生電子能態分離的量子化現象，並增大半導體能隙，能隙變化會使半導體許多性質發生變化，例如顏色產生變化(因吸收光波波長改變)或影響光催化特性。因此在量子尺度下產生的光激發電子電洞對在能帶間移動的過程，並不同於塊材(bulk)中的電子躍遷過程。圖 2.5 為硫化鎘(CdS)在不同的尺度下期能隙的變化，可以發現當 CdS 的大小從大於 100 nm 下降到大約 25 nm 時，其能隙會從 2.6 eV 擴大到 3.6 eV，這樣的現象可由 CdS 的反射或吸收光譜中的藍位移來判別³⁴。

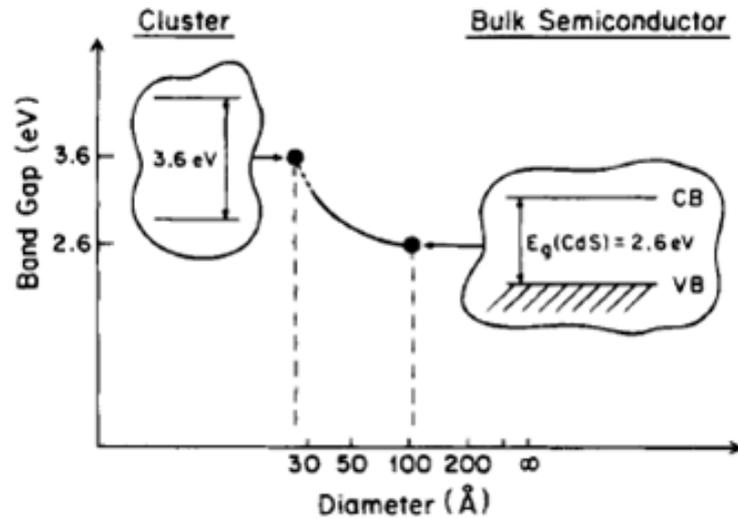


圖 2.5 量子尺度對 CdS 能隙的影響²。

2.1.4 光催化反應機制

一般而言，經由光激發產生而未再結合的電子及電洞，在光觸媒表面進行之光催化反應可分為下列步驟：

- (a) 欲分解之物質、氧氣及水分子吸附在光觸媒表面。
- (b) 經光線照射後，光觸媒產生電子電洞對。
- (c) 未再結合之電子及電洞分開轉移至光觸媒表面。
- (d) 電子及電洞分別與氧氣及水分子發生還原氧化反應，形成氫氧自由基，也有機會直接與欲分解的吸附物反應。
- (e) 氫氧自由基與欲分解的物質進行反應。
- (f) 光觸媒表面產物的脫附與再吸附。

2.1.5 半導體光觸媒種類

光觸媒材料在受光照激發後，分別會在導帶和價帶上產生電子和電洞，再藉由電子與電洞具有還原與氧化的性質，去對吸附於觸媒表面的分子進行光催化反應。目前已有許多半導體材料被發表做為光觸媒，而在光催化的反應中，最重要的一環是半導體光觸媒本身的性質，其中首要考慮的是適合的導帶與價帶位置。而一般的光觸媒大多都在水溶液相中反應，藉由水氧化及氫的還原電位比較，依圖 2.3 所示，半導體光觸媒可分為四大類型：

- (1) 氧化還原型：此類型的半導體光觸媒同時具有氧化和還原能力，使水分解成氫氣和氧氣。如 TiO_2 、 ZnO 、 CdS 等。
- (2) 還原型：此類型的光觸媒之導帶高於 H^+ / H_2 的能階位置，因而具有還原氫離子成氫氣的能力，但是價帶的能階低於 $\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}$ 的能階位置，造成氧化能力不足以使水分解成氧氣，如 Si 、 CdSe 。
- (3) 氧化型：此類光觸媒僅具有氧化能力使得水分解成氧氣，但其還原能力不足以還原氫離子產生氫氣，如 WO_3 、 Fe_2O_3 。
- (4) 非氧化還原型：此類光觸媒的價帶和導帶皆位於 H^+ / H_2 和 $\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}$ 的能階位置之間，因此還原氧化能力無法使水分解產生氫氣和氧氣，一般此種光觸媒不常被用於水溶液相之光

觸媒系統。

其中氧化還原型半導體光觸媒因具有較強的氧化性與還原性，代表其具有較佳的光催化活性，故為常被使用與研究的光觸媒。

2.2 提升 TiO₂ 光觸媒吸光範圍及工作效率之研究

在研究光觸媒反應的領域中，光觸媒的發展以兩個方向為研究者所關注，分別為(a) 改變光觸媒的吸光範圍，即減低光觸媒之能隙，希望能將光觸媒吸收光源的位置由紫外光區(400 nm 以下)移動到可見光區(400 nm 到 700 nm)。(b) 提高電子電洞的分離，而降低載子再結合的機率，便能提升光觸媒的工作效率。



2.2.1 擴大吸收光波長範圍

2.2.1.1 非金屬離子摻雜

在縮小 TiO₂ 能隙的過程中，除了可以降低導帶的能階，也可以增加價帶的能階位置。但是當導帶的能階位置被降低後，產生的激發電子能量會隨之減小，光觸媒的活性也會因此減小。經量子力學計算的結果，從氧原子的軌道相性發現氮(N)和硫(S)較為適合取代氧原子，以離子半徑可發現氮的半徑與氧十分接近，氮原子替換形成 TiO_{2-x}N_x 較容易被實現，此時氧和氮原子的 2p 軌域會形成混合軌域，造成價帶向上提升，能隙因此減小而可吸收可見光波。C. Burda, et al.¹⁸ 和 N. Wu, et al.³⁵ 分別利用 TiO₂ 奈米帶和奈

米粒子，在氨(NH₃)的氛圍中經過高溫長時間的處理，製作出高活性的氮原子置換 TiO₂，我可以藉由反射式 UV/Vis 光譜圖明顯的發現，其吸光的範圍會由紫外光區擴大到可見光區，而經過改質後的光觸媒在可見光下能顯露出光降解的反應，在包含紫外光的反應下我亦可以發現，其光降解反應的速率也優於改質前的 TiO₂。

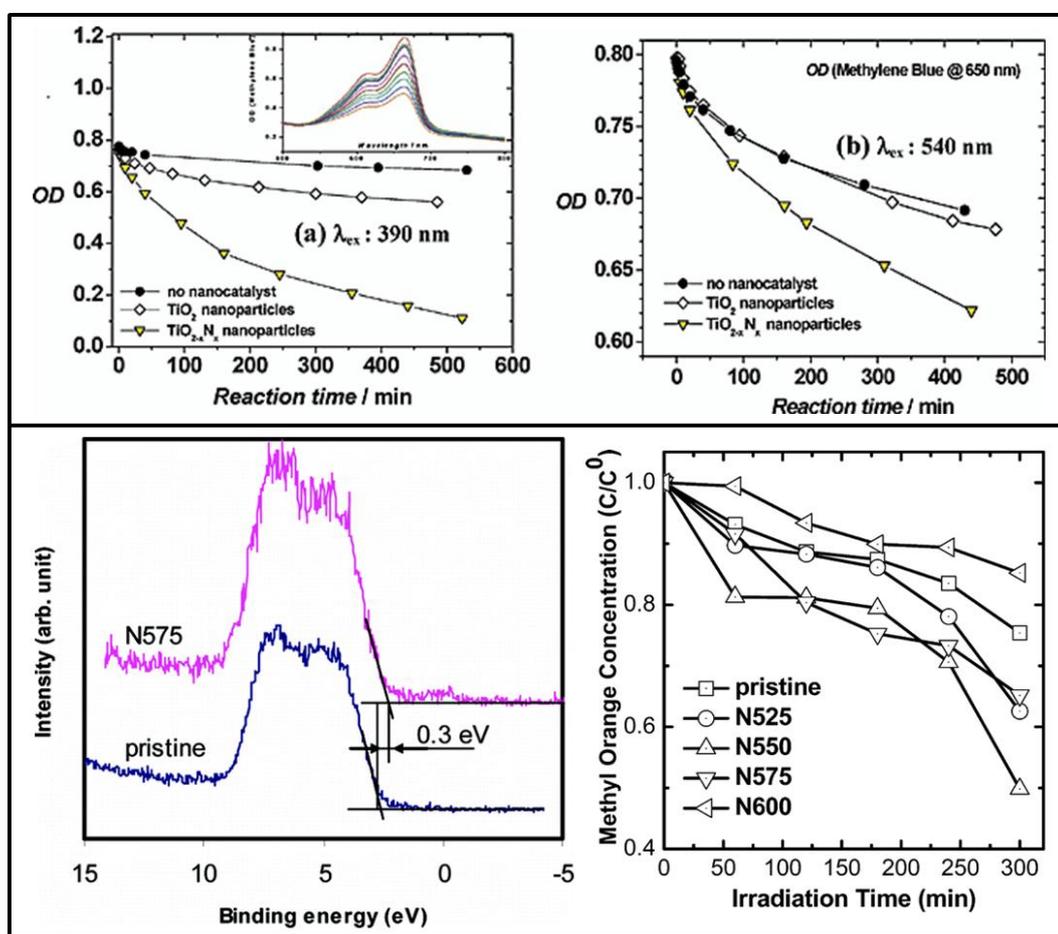


圖 2.6 TiO₂ 經過 N 摻雜後能隙變化及可見光照射下之光催化^{18,35}。

2.2.1.2 過渡金屬離子摻雜

除了利用氮原子去取代氧原子而縮小 TiO_2 能隙，可使得吸收光範圍移到可見光區外。也可利用注入金屬離子，如鉻(Cr)或鈳(V)等離子可使得 TiO_2 的吸收光移動到可見光，其原因為電子在金屬離子的 d 軌域和 TiO_2 的價帶及導帶間的電荷遷移(charge transfer)造成³⁶。Hoffmann, et al²⁹ 和 Breuer, et al³⁷ 利用溶膠凝膠法合成含不同過渡金屬離子的 TiO_2 ，分別發現利用 Fe^{3+} 、 Mo^{5+} 、 Ru^{3+} 、 Os^{3+} 、 Re^{5+} 、 V^{4+} 、 Rh^{3+} 和 Cr^{3+} 改質過的 TiO_2 觸媒，其吸收光位置移動到可見光的位置。在以上的研究中可發現隨著摻雜離子濃度的增加，可以使摻雜後 TiO_2 的吸收光譜越往可見光方向移動，對可見光的吸收會越強烈，而不同的過渡金屬離子也會對吸收光譜造成不同的變化，其中離子的濃度和在 TiO_2 結晶中的分佈位置，都會影響 TiO_2 觸媒的反應速率，但是光催化反應的效果並不會隨著增加摻雜離子濃度成正比提升，會在特定濃度的摻雜下或得最佳的光催化效果。

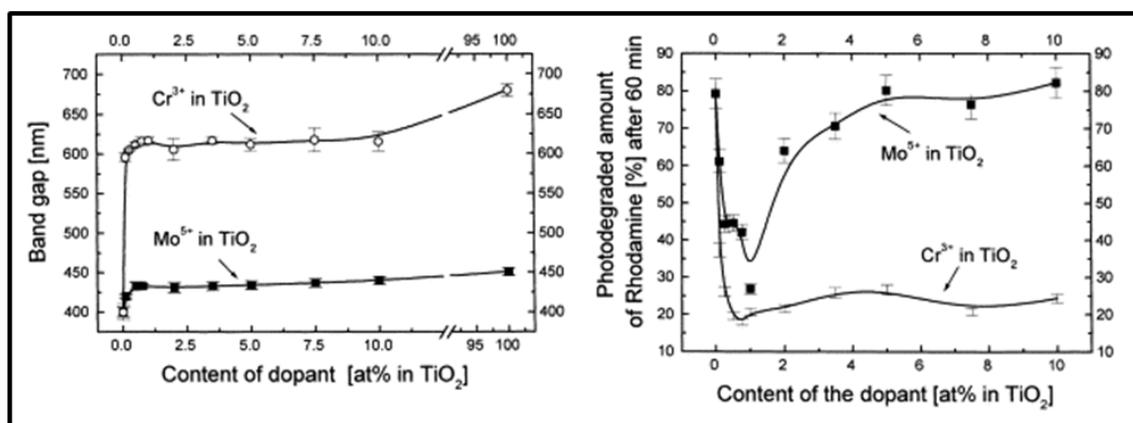


圖 2.7 不同濃度過渡金屬離子摻雜後能隙變化及光催化效率³⁷。

2.2.2 提高反應效率

2.2.2.1 改變 TiO₂ 表面結構(Morphology)

除了使吸收光範圍往可見光移動，利用大量可見光之外，表面科學家發現，TiO₂ 銳鈦礦(Anatase)不同晶面(crystal face)的平均表面能(surface energy)³⁸⁻³⁹： $\{001\} 0.90 \text{ J/m}^2 > \{100\} 0.53 \text{ J/m}^2 > \{101\} 0.44 \text{ J/m}^2$ ，從表面能的大小可預測有較高表面能的晶面 $\{001\}$ ，會是一個擁有較高化學活性(chemical activity)的晶面。而文獻中利用銳鈦礦作為光觸媒的例子，大多裸露出化學活性較低 $\{101\}$ 晶面，H. G. Yang, et. al⁴⁰ 和 Q. Kuang et. al⁴¹ 都利用水熱法氧化含有鈦的前驅物，並在其中以氫氟酸(hydrofluoric acid, HF)中的氟離子(F⁻)作為晶體成長的控制劑，成長出帶有高百分比 $\{001\}$ 晶面的 TiO₂ 單晶(single crystal)奈米結構，而以這種結構作為光觸媒材料，在多次光催化的反應中會表現較穩定的化學活性。

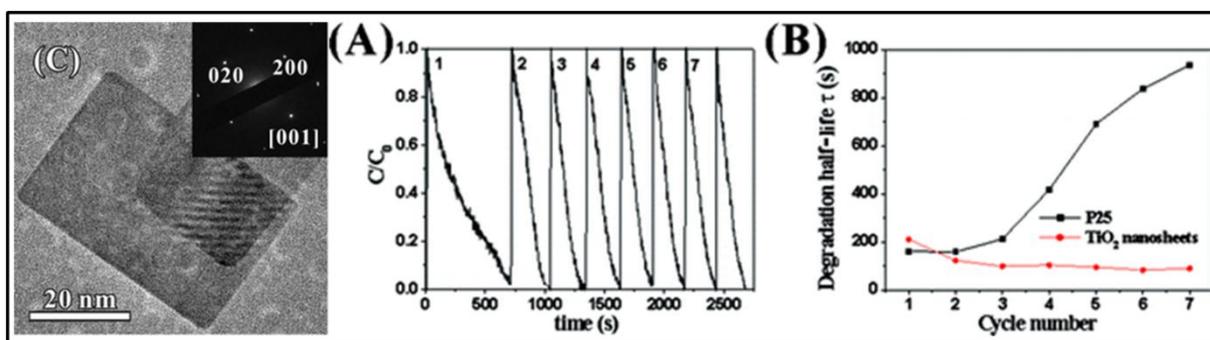


圖 2.8 高百分比 $[001]$ 晶面裸露的 TiO₂ nanosheet⁴¹。

2.2.2.2 異質接合結構降低載子再結合

2.2.2.2.1 異質接合結構(Heterojunction Structure)

當兩種不同晶相的半導體材料做連接時的界面(Interface)，會因使用材料的不同形成不同的接合面，大致上以界面兩側作接合之半導體材料的能隙的同異，被分類成兩種接合類型：

(1) 同質接合(Homojunction)

當兩種半導體材料有相同的能隙，但通常有不同的摻雜(Doping)濃度，這樣材料接合稱為同質界面，常見於的矽做接合形成 p-n 接面。

(2) 異質接合(Heterojunction)

而兩種擁有不同能隙的半導體材料做接合時，則稱做異質接合。但在近代受到尺度縮小會影響其材料的電子特性，以兩種材料不同的能隙作定義稍嫌鬆散，目前異質接合的定義被放大到任意兩種固態材料接合的界面，其中包括結晶、非結晶的金屬、半導體和絕緣材料。

異質接合結構如圖 2.9 所示大致上又可以分為三種型態⁴²:(a) Straddling gap (type I)：較小能隙材料之導帶能階會低於能隙較大材料之導帶，而價帶能階位置高於能隙較大之材料價帶能階。(b) Staggered gap (type II)：其中一個材料的價帶與導帶分別低於對應接合材料的價帶和導帶。(c) Broken gap (type III)：其中一個材料的價帶與導帶皆低於對應接合材料的價帶。

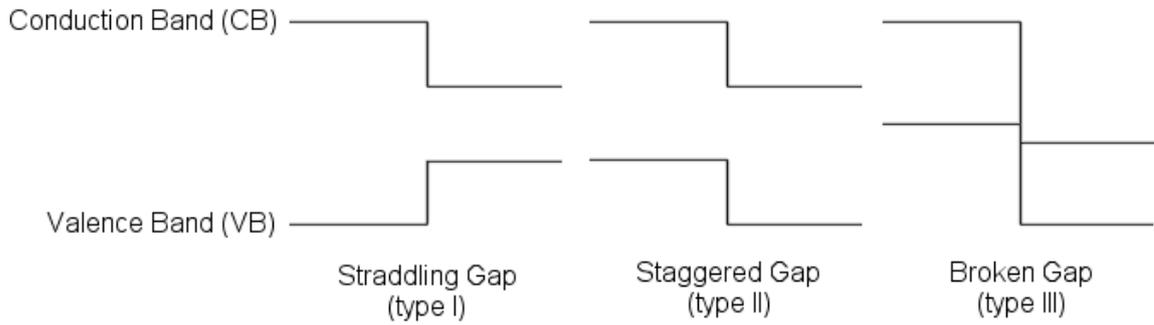


圖 2.9 異質接合後能階位置會形成三種相互關係。

利用異質接合結構來提升光觸媒效率的構想，來自於載子捕捉效應的延伸，利用與第二種材料作接合於原先的 TiO_2 表面，來提升單一半導體中，激發電子電洞對的分離的機率和存活時間，這樣的作法可概分成兩大類。

2.2.2.2.2 金屬與半導體結合

最早利用少量金屬覆蓋在半導體光觸媒上提升效率的例子為鉑(Pt)和 TiO_2 結合的系統⁵。圖 2.10 中描繪金屬與半導體接合時兩者的費米能階會逐漸達到平衡，並會在界面形成蕭基能障(Schottky barrier)，電子會傾向往金屬移動。圖 2.11 為在這種情況下當半導體內的電子電洞對受光激發分開後，電子會流向金屬而被金屬能帶捕捉，因此減低了電子電洞再結合的機率，此時電洞便能有較大的機會向半導體表面移動與吸附分子行氧化反應，被金屬捕捉的電子同樣也會與金屬表面的吸附分子反應^{21,43-44}。

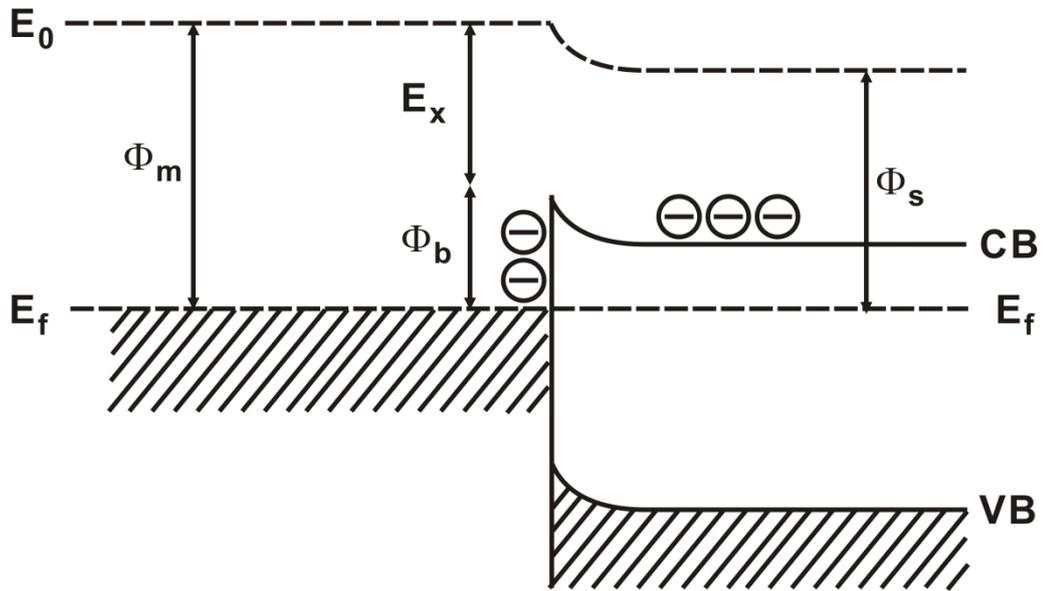


圖 2.10 金屬與半導體界面形成的蕭基能障(Schottky barrier)。

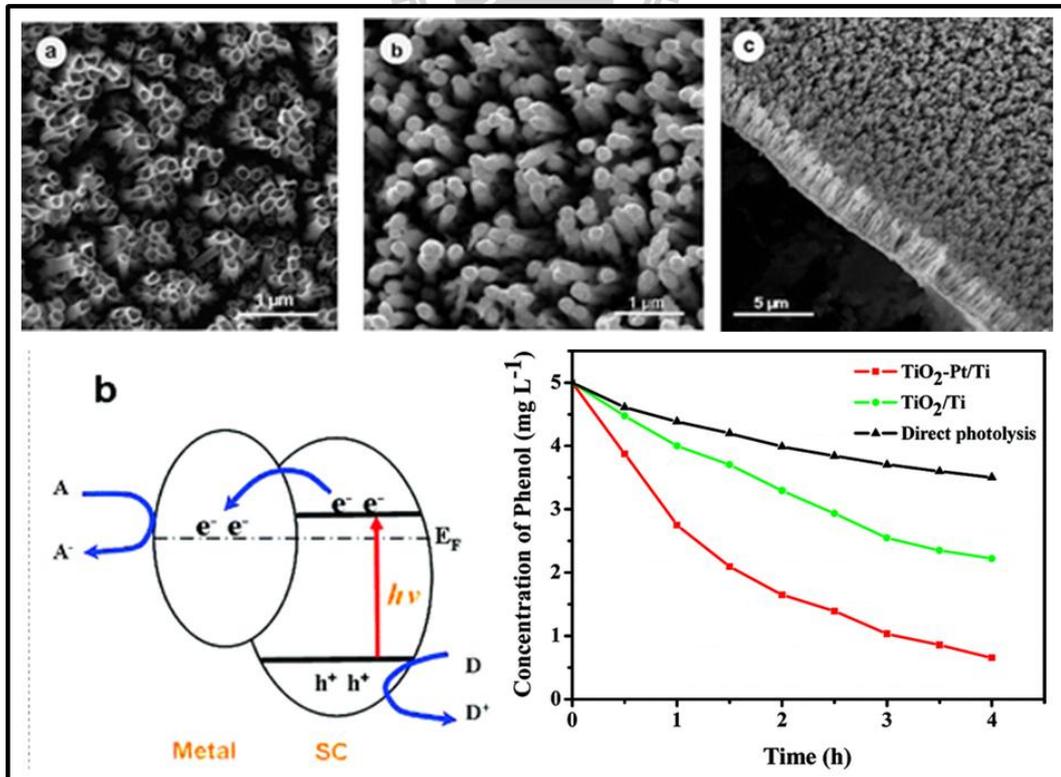


圖 2.11 TiO₂/Pt nanotubes composite 反應機制及其光催化效果⁴³。

2.2.2.2.3 半導體與半導體結合

結合兩種半導體光觸媒除了可以提升催化效率之外，使用(a) 兩種能隙相近的半導體結合，可利用載子在界面的流動提高電子電洞對的分離，以減少再結合的機率。(b) 而使用寬闊能隙(wide bandgap)半導體與狹窄能隙(narrow bandgap)半導體做結合時，不僅能減少再結合機率，還能利用狹窄能隙的半導體來吸收可見光，因而改變複合光觸媒材料的吸光範圍。圖 2.12 為氧化鋅(ZnO , $E_g=3.2 \text{ eV}$)和 TiO_2 ($E_g=3.2 \text{ eV}$)接合的系統，費米能階平衡後會使兩種能隙相同的材料呈現 type II 的異質接合，紫外光激發下兩者皆會產生電子電洞對，此時電子會傾向由 ZnO 的導帶流向 TiO_2 的導帶，價帶的電洞則呈現相反的流動方向，這樣的載子流動效應能降低電子電洞再結合的機率⁴⁵。而圖 2.13 中描繪狹窄能隙的硫化鎘(CdS , $E_g=2.4 \text{ eV}$)和寬闊能隙的 TiO_2 接合的系統，在只有可見光的情形下並不足以激發 TiO_2 的電子，但 CdS 會受到可見光的激發，光激發電子會流向 TiO_2 的價帶，降低硫化鎘中電子電洞再結合的機率，此時電洞電子便能有較大的機會向半導體表面移動與吸附分子行氧化還原反應，而此時在 TiO_2 上的電子也會與吸附分子產生光催化反應，這樣的結果能使 CdS/TiO_2 複合光觸媒在可見光下作用

14,23,46。

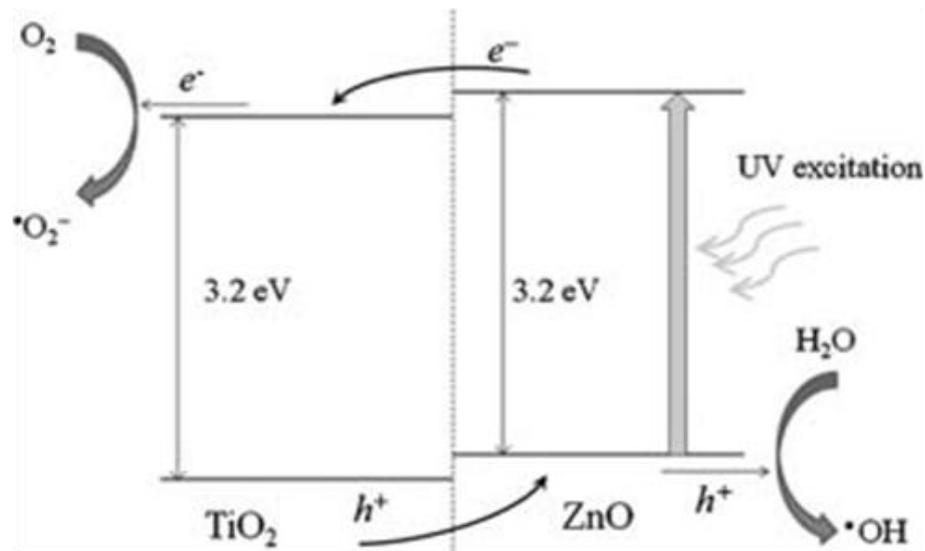
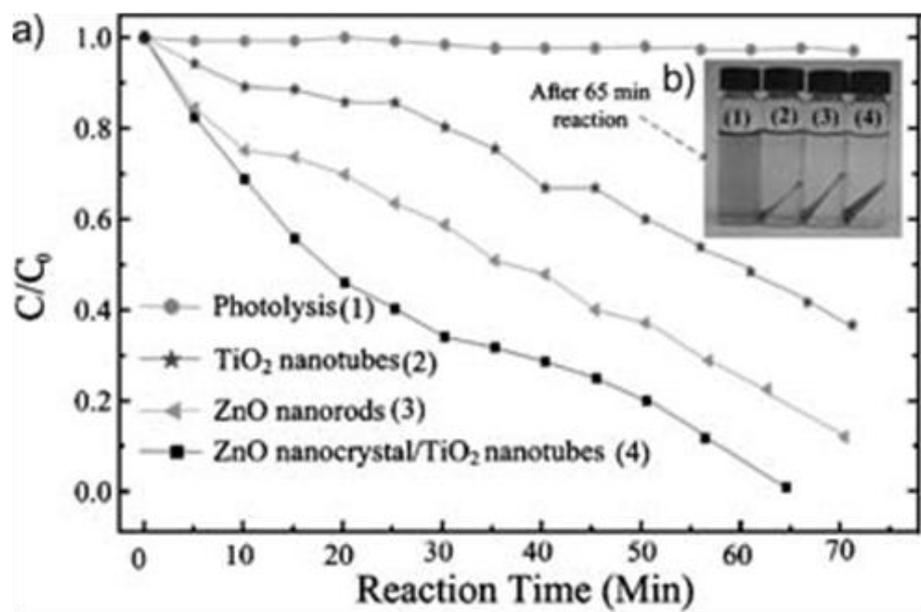


圖 2.12 ZnO/ TiO_2 的光催化效果與載子在界面流動之示意圖⁴⁵。

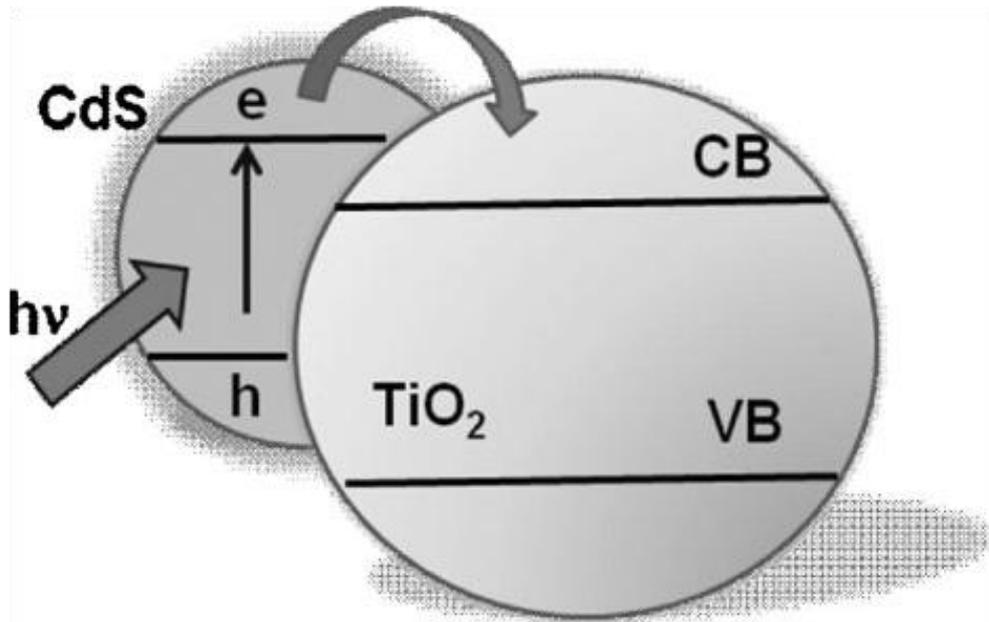


圖 2.13 CdS/TiO₂ 複合材料中光激發過程示意圖¹⁴。



2.3 PdO 奈米片狀結構 (PdO nanoflakes)

PdO 為一種 p 型的半導體²⁶⁻²⁸，其熱穩定性高達大約 800°C，在高於此條件下會由於氧的脫附而回到其金屬態。在本實驗室先前的研究中我成功利用反應性濺鍍的方式，在二氧化矽基板上沉積出奈米片狀結構的 PdO，藉由穿透式顯微鏡可了解其為四方柱(tetragonal)晶系的單晶結構。由於 PdO 擁有 3d 軌域且不具磁性，故其能隙會受到結構與結晶性的影響，多晶的 PdO 薄膜其能隙接近 1.5 eV，也有被發現為 0.8 eV；而單晶的 PdO 的由於顯現較強的 Lorentz-oscillator-type 造成其能隙接近 2.5 eV⁴⁷。而我的奈米 PdO 片狀結構經由反射式 UV 量測的結果，其能隙大約在 2.0 eV，利用紫外光可激發使其電子電洞對分離，但由於其再結合速率快速，在光電流性質的量測中，我必須施加一個額外的偏壓以便觀察 PdO 對光的反應。

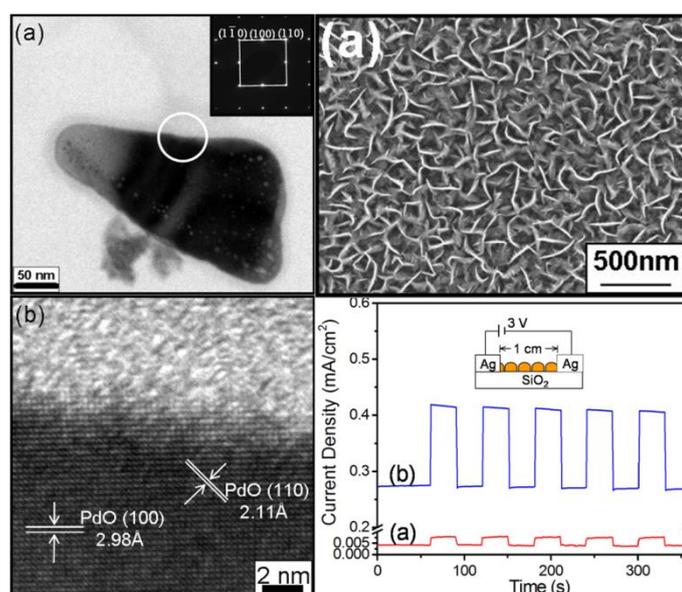


圖 2.12 PdO 奈米片狀結構以及其光感應。

2.4 反應性濺鍍(Reactive Sputtered Deposition, RSD)

氧化物薄膜的形成可以將欲濺鍍之化合物製作成靶材，再利用射頻或直流濺鍍的方式將化合物沉積於基材上，但是此種方式卻容易造成沉積薄膜中，由於不同物質對於電漿離子的濺擊率不同(表 2.1 為 Ar 離子對於不同靶材的濺擊率)，故形成的氧化物薄膜通常會有氧成分不足的情況發生。因此利用氧化物做為靶材做濺鍍時，通常會再通入氧氣與原本的產生電漿的氣體(Ar)形成混合電漿，以彌補氧化物薄膜氧原子之不足。另一種常被使用的方式則是用金屬靶材，並於濺鍍時通入氧氣/氬氣混合氣體來形成混和電漿，在濺鍍的過程中，當氬離子將金屬濺擊出靶材表面進入電漿時，其金屬原子會與電漿中的氧氣做結合，形成氧化物沉積於基材上；或是當金屬原子沉積於基材後，與電漿中的氧離子反應形成氧化物。此種將少量氧氣通入氬氣形成混合電漿，並藉由調控濺鍍電漿強度、濺擊氣體流量、反應氣體流量、基板溫度及工作壓力將金屬於濺鍍過程中產生反應來沉積金屬氧化物的方式稱為反應性濺鍍⁴⁸⁻⁴⁹。

表 2.1 各種材料的濺鍍率。

Target Material	Density (g/cc)	Yield @600eV	Rate* (Å/sec)	Target Material	Density (g/cc)	Yield @600eV	Rate* (Å/sec)
Ag	10.5	3.4	380	Rh	12.4	1.5	190
Al	2.7	1.2	170	Ru	12.3	1.3	180
Au	19.31	2.8	320	Si	2.33	0.5	80
Be	1.85	0.8	100	SiC	3.22		50
C	2.25	0.2	20	SiO ₂	2.63		70
Co	8.9	1.4	190	Si ₃ N ₄	3.44		40
Cr	7.2	1.3	180	Sn	5.75		800
Cu	8.92	2.3	320	SnO	6.45		20
Fe	7.86	1.3	180	Ta	16.6	0.6	85
Ge	5.35	1.2	160	TaN	16.3		40
In	7.3		800	Th	11.7	0.7	85
In ₂ O ₃	7.18		20	Ti	4.5	0.6	80
ITO	7.1		20	TiN	5.22		40
Ir	22.42	1.2	135	TiO ₂	4.26		40
Mg	1.74	1.4	200	U	19.05	1	155
MgO	3.58		20	V	5.96	0.7	85
Mn	7.2	1.3	180	W	19.35	0.6	80
Mo	10.2	0.9	120	WC	15.63		50
Nb	8.57	0.6	80	Y	4.47	0.6	85
Ni	8.9	1.5	190	Zn	7.14		340
Os	22.48	0.9	120	ZnO	5.61		40
Pd	12.02	2.4	270	ZnS	3.98		10
Pt	21.45	1.6	205	Zr	6.49	0.7	85
Re	20.53	0.9	120	ZrO ₂	5.6		40

第三章 實驗步驟與方法

3.1 藥品

本研究所使用之藥品列於表 3.1。

表 3.1 化學藥品。

名稱	分子式	供應商	純度等級
Ethanol	C_2H_5OH	友和	99.5 %
Acetone	CH_3COCH_3	友和	99.99 %
Pd target	Pd	鉸光	99.99 %
Argon	Ar	洽隆	99.99 %
Nitrogen	N_2	洽隆	99.99 %
Methylene Blue	$C_{16}H_{18}ClN_3S$	Riedel-de Haen	99.6 %
P25	TiO_2	Degussa	

3.2 製程儀器與分析儀器介紹

3.2.1 製程儀器簡介

3.2.1.1 磁控電漿濺鍍系統

本實驗使用聚昌科技代理型號為 Psur-100HC 雙靶材磁控濺鍍系統進行金屬氧化物電漿濺鍍沉積，其機台示意圖如圖 3-1 所示，可分成真空系統與濺鍍系統兩個部分。真空系統包括低真空壓力計與熱燈絲高真空壓力計，分別量測不同時真空期腔體內的真空度，腔體真空會先利用機械幫浦粗抽至 5×10^{-2} torr，再利用分子渦輪幫浦將腔體抽至高真空，大約在 6×10^{-6} torr，並以此為實驗所定義的初始壓力值。進行濺鍍時主抽氣閥門關閉，以兩個質量流量控制器(mass flow controller, MFC)控制導入腔體的氣體流量，分別以高純度 99.99% 的氬氣和氧氣作為主要反應用的氣體。實驗時會利用較小口的管路連通腔體與分子渦輪幫浦，並利用其之間的手動閥門(HvB)來調控抽氣速率，藉以調控腔體內的氣體壓力，通常會將壓力控制於 10^{-2} 至 10^{-3} torr 的環境下進行不同參數的濺鍍製程。濺鍍系統包括兩個磁控濺鍍源，分別為直流(direct current, DC)及射頻電壓(radio frequency, RF, 13.56 MHz)使氣體解離成電漿態後進行濺鍍製程，並分別與靶材後方放置磁鐵以施加磁場於靶材表面，以增加電漿密度。而在進行濺鍍製程時，需要導入冷卻水於濺鍍源以避免磁鐵及靶材過熱，以免造成系統的損傷。

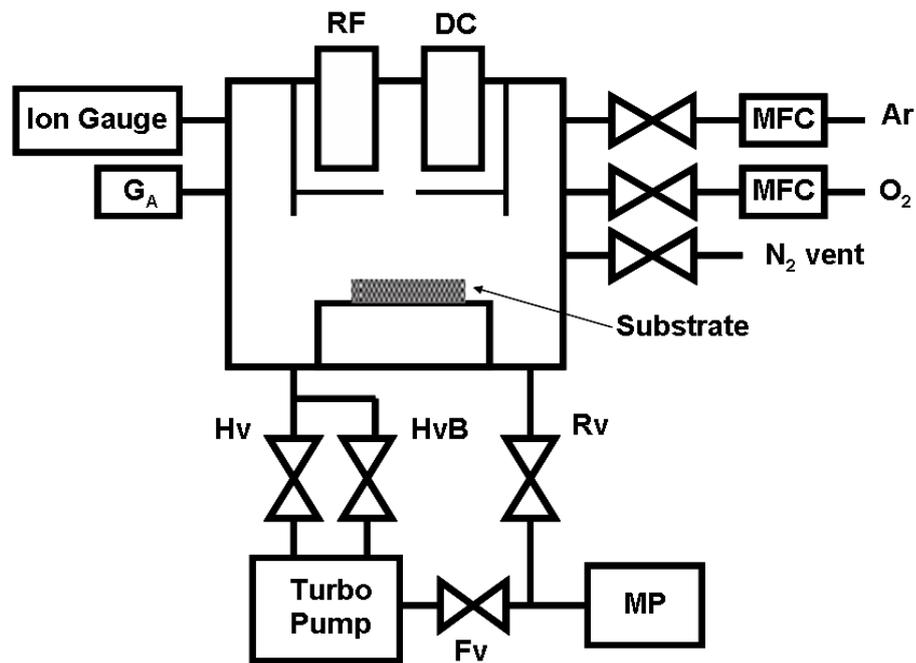


圖 3.1 電漿沉積系統示意圖。



3.2.2 分析儀器簡介

3.2.2.1 掃描式電子顯微鏡(Scanning Electron Microscope, SEM)

本研究使用型號 JOEL JSM 6500-F 的掃描式電子顯微鏡來觀察 TiO_2 和 PdO 異質接合結構的外觀及分散的均勻程度。其原理是利用高壓加速電子產生電子束，經過電磁透鏡系統使電子束聚焦於試片產生二次電子，利用偵測器偵測經轉換後可用以觀察試片的表面形貌。本機台所使用的電子槍系統為熱場發射式，操作溫度為 1800 K，可避免大部分氣體分子吸附於表面，因此其有壽命較長、發射電流穩定等優點。

3.2.2.2 低掠角 X-ray 晶體繞射儀(Grazing Incident Angle X-ray Diffraction, XRD)

本研究使用型號 PANalytical X'Pert Pro 的高解析度 X 光晶體繞射儀進行薄膜成分組成分析，其 X 光源為銅(Cu)靶產生的 $K\alpha$ 射線，波長為 1.5418 Å。X 光晶體繞射儀的原理是利用 X 光進入晶體後，會與特定晶面上的原子在特定的角度時產生繞射訊號，其繞射行為可由布拉格繞射原理(Bragg's Law)說明：

$$2d\sin\theta = n\lambda$$

其中 d 質為晶格常數(lattice constant)、 θ 為 X 光與試片間的入射夾角、 λ 為 X 光波長、 n 為一大於 1 的整數。不同的材料會因為成分與結構之差異而產生不同的繞射圖譜。而採用低掠角入射 X 光的優點在於當薄膜沉積的厚度較薄時，由於入射角較小可使得 X 光穿透薄膜的距離增長而獲得較強的 X 光繞射訊號。

3.2.2.3 化學分析電子儀(Electron Spectroscopy for Chemical Analysis, ESCA)

本研究使用型號 Thermo VG 350 的化學元素分析電子儀進行 TiO_2 和 PdO 之鑑定。化學分析儀的原理為利用鎂(Mg)靶所產生的 X 光與原子產生反應，假若 X 光的能量(1253.6 eV)大於該原子內束縛能(Binding energy)時，得以激發元素內的電子脫離而成為自由電子，經由電子能量分析器檢測出

具有不同動能電子之數量，則可分析出該試片在受到 X 光激發位置的元素組成及濃度，故又可稱為 X 光光電子能譜儀(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)。假若試片中的元素是以化合物的形式存在，則該原子的電子束縛能會有改變，因此在 ESCA 圖譜中會發生束縛能位置發生位移的現象，稱做化學位移，經由束縛能位移能量的多寡可判斷化合物中的原子呈現的狀態。一般來說因電性較強的原子會具有較強的束縛能，此時化學位移將會往較高能量的位置移動，反之陰電性較弱的原子其化學位移會往能量較低的位置移動。

3.2.2.4 穿透式電子顯微鏡(Transmission Electron Microscope, TEM)

本研究使用型號 JEOL JEM-2100F 的穿透式電子顯微鏡，穿透式電子顯微鏡其原理是利用高能量電子來撞擊材料，偵測繞射的電子，主要用來觀察材料的區域結構、微細結構，其解析度可達到個別的原子(2 Å)。TEM 尚可附加電子激發 X 射線光譜儀(EDS)及電子能量損失能譜儀(EELS)鑑定材料的化學組成。前者提供了快速的材料組成光譜，可用來作材料的定性分析，後者是藉由偵測在產生內層電子游離化或其他晶體激發的過程中，喪失了一定能量的電子，來做成份分析。

3.2.2.5 UV/Vis 分光光譜儀(UV/Visible Spectrophotometer)

本研究使用型號 Thermo Scientific Evolution 300 的分光光譜儀來測定

水溶液中光降解目標分子亞甲基藍(Methylene Blue, MB)的濃度。一般而言，分光光度計多用於分析水中之非金屬離子或離子化合物，針對化合物中某些官能基對特定波長光源的吸收。原理為利用可見光及紫外光作為光源，通過濾光鏡調整色調後，經聚焦通過單色光分光稜鏡，經過狹縫選擇波長，使成單一且特定波長之光線通過樣品試管，可以 Beer-Lambert Law 做說明：

$$A = -\log T = \log (P / P_0) = abc$$

其中 a 為吸光係數、 b 為光通過的距離(試管的寬度)、 c 為測定樣品之濃度。測定時部分光源被吸收，最後進入光電管中轉換為光電訊號，計算樣品的吸光值，可以轉換成樣品的濃度，其吸收光強度正比於樣品的濃度。



3.3 光觸媒薄膜製備

本研究的實驗流程與樣品分析過程，如圖 3.2 所示。

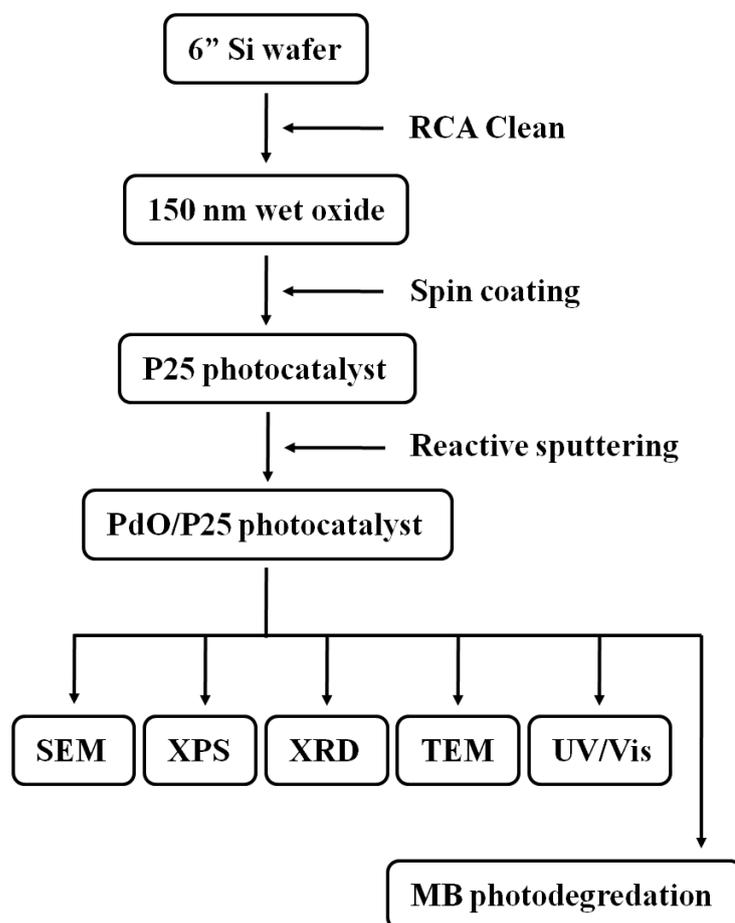


圖 3.2 實驗流程圖

3.3.1 TiO₂ 光觸媒薄膜製備

由於二氧化矽較純矽有較好的親水性，矽晶圓(silicon wafer)先經過標準 RCA 程序清洗後，接著送進水平爐管在一大氣壓混合氣體(O₂ : H₂ 5 slm/8 slm)，於 980 °C 下成長 1500 Å 厚的二氧化矽，以利於後續旋轉塗佈(Spin coating)TiO₂ 薄膜的附著性與分散性。此二氧化矽基板會在丙酮(acetone)中以超音波震盪(sonification)清洗 15 分鐘，並以氮氣吹乾以確保試片表面的清

潔。取商用 TiO₂ 奈米微粒(Degussa P25, TiO₂ nanoparticles) 30 mg 溶於 20 mL 酒精(99.5%)中，並以超音波震盪 30 分鐘使 TiO₂ 微粒均勻分散於酒精溶劑。取 1 mL TiO₂ 分散液於二氧化矽基板中心，分別以 1500 rpm 和 3000rpm 的轉速使分散均勻與甩乾，之後將試片送入高溫爐管於 400°C 大氣下退火 (Anneal) 1 小時使 TiO₂ 微粒固定於二氧化矽基板。

3.3.2 PdO/ TiO₂ 異質接合光觸媒薄膜製備

將表面附有 TiO₂ 微粒薄膜的二氧化矽基板，以每次 4 × 4 cm² 的大小進行反應性濺鍍，在 TiO₂ 表面披覆一層 PdO。在濺鍍系統中，使用 50W 射頻 (radio frequency, RF) 產生的電漿為濺鍍源，來轟擊 2 吋的鈀(Pd)金屬靶材，並利用通入氫氣(20 sccm)和氮氣(20 sccm)調控工作氣壓至 9×10^{-3} torr 於室溫下，分別進行不同沉積時間的反應性濺鍍，沉積 PdO 奈米薄片(PdO nanoflakes)薄膜，形成 PdO /TiO₂ 的異質接合。之後便將試片送入高溫爐管於 400°C 大氣下退火 2 小時，使 PdO 的結晶性和與 TiO₂ 的界面接合效果皆提升。

3.4 光催化反應測試

3.4.1 光催化反應的儀器與設備

在光催化的實驗中，我選用 250W 氫氣短弧光燈(Short Arc Xenon Lamps,

Xe lamp), 其運作原理為燈管被點燃後, 燈泡中填充中純氙氣, 其兩端電極將會因電弧放電而產生光線, 光催化反應的工作位置距離燈源 1 m 處, 我以光強度計測量此位置的光強度為 100 mW/cm^2 。為了使進行光降解反應的試片能夠整面受到均勻的光照, 在此用 PVC 塑膠設計了一組 T 字型載具, 於底端有溝槽可置入試片使之能夠垂止於入射光源。同時為了防止紫外光被玻璃給吸收, 也利用石英燒製了 $3 \times 3 \times 8 \text{ cm}^3$ 的反應容器。實驗的裝置圖如圖 3.3 所示。

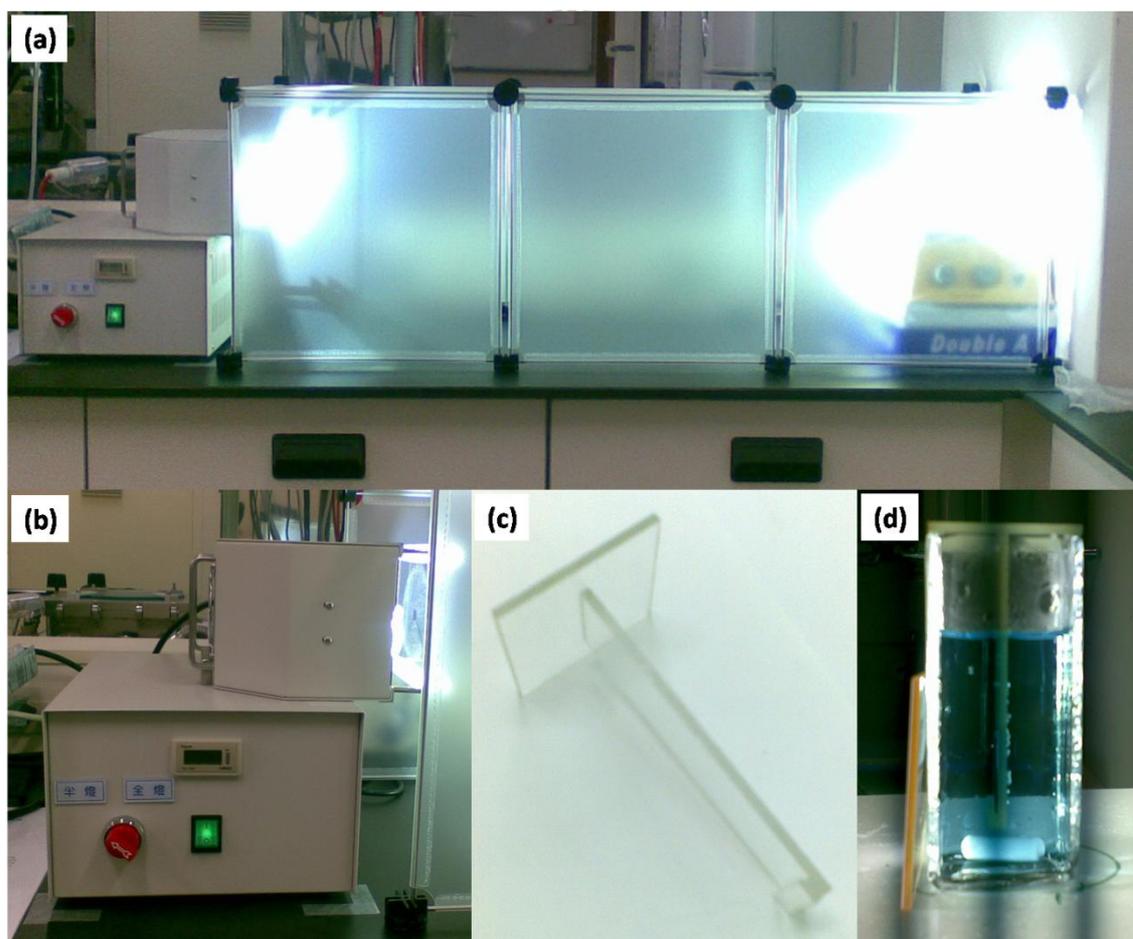


圖 3.3 光催化反應實驗裝置圖。

3.3.2 光催化反應實驗步驟

在本實驗中，我選用亞甲基藍(methylene blue, MB)做為模式污染物，做為光降解的反應對象，圖 3.4 為其分子式。薄膜型光觸媒試片面積為 $2 \times 2 \text{ cm}^2$ ，放置於自行設計之 T 型載具，之後浸入於石英杯的亞甲基藍水溶液($1 \times 10^{-5} \text{ M}$, 50 mL)中，並以磁石持續攪拌水溶液。在進行光降解反應之前會將上述的裝配先至於黑箱中 30 分鐘，在達到吸附平衡(absorption equilibrium)後，再將其置於光源下進行反應，並在每隔 1 小時取 1.5 mL 反應水溶液做為後續 UV/Vis 吸收光譜之試樣。

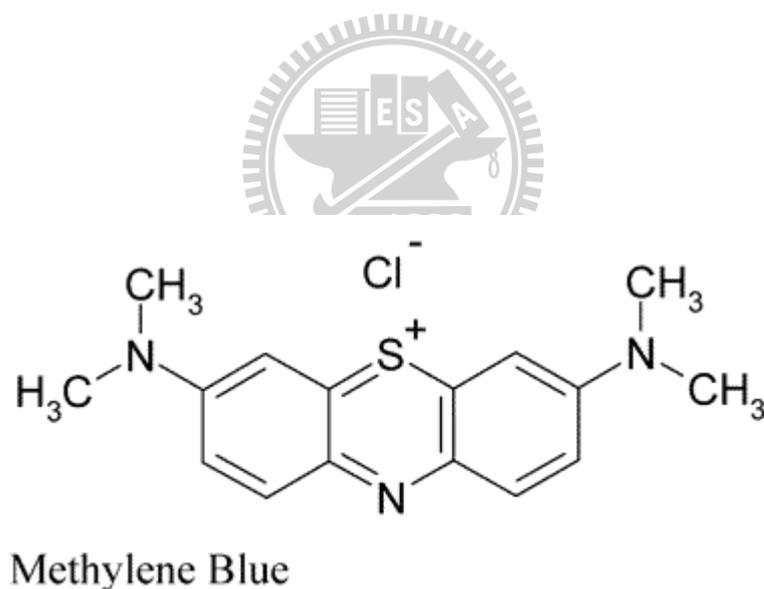


圖 3.4 亞甲基藍的化學結構式。

第四章 結果與討論

4.1 光觸媒結構與物性分析

4.1.1 TiO₂ 光觸媒薄膜之分散性

為了比較 PdO 不同披覆程度對 TiO₂ 光觸媒薄膜的影響，而光降解反應的速率也同時會取決於 TiO₂ 光觸媒的量(quantity)及分散性(dispersion)，因此在一開始製備 P25 光觸媒薄膜時，就需要確認其分散在基材上的量與均勻性，使每片 P25 光觸媒薄膜有近乎相同的光降解效果，以利後續 PdO 披覆形成異質接合後，複合光觸媒的光降解速率具有相同的起始基準。圖 4.1 為利用旋轉塗佈 P25 薄膜後，從 6 吋基板上隨機取四個位置的 SEM 照片，可以發現 P25 TiO₂ 微粒的大小分佈約在 25 – 40 nm 之間，在某些區域微粒會有聚集的現象。而這四個位置的 TiO₂ 薄膜，在 TiO₂ 微粒的量與分散性上幾乎可說是相同的，對於後續將 PdO 披覆於其表面形成複合光觸媒，可將之視作相同的 TiO₂ 光觸媒薄膜基板。

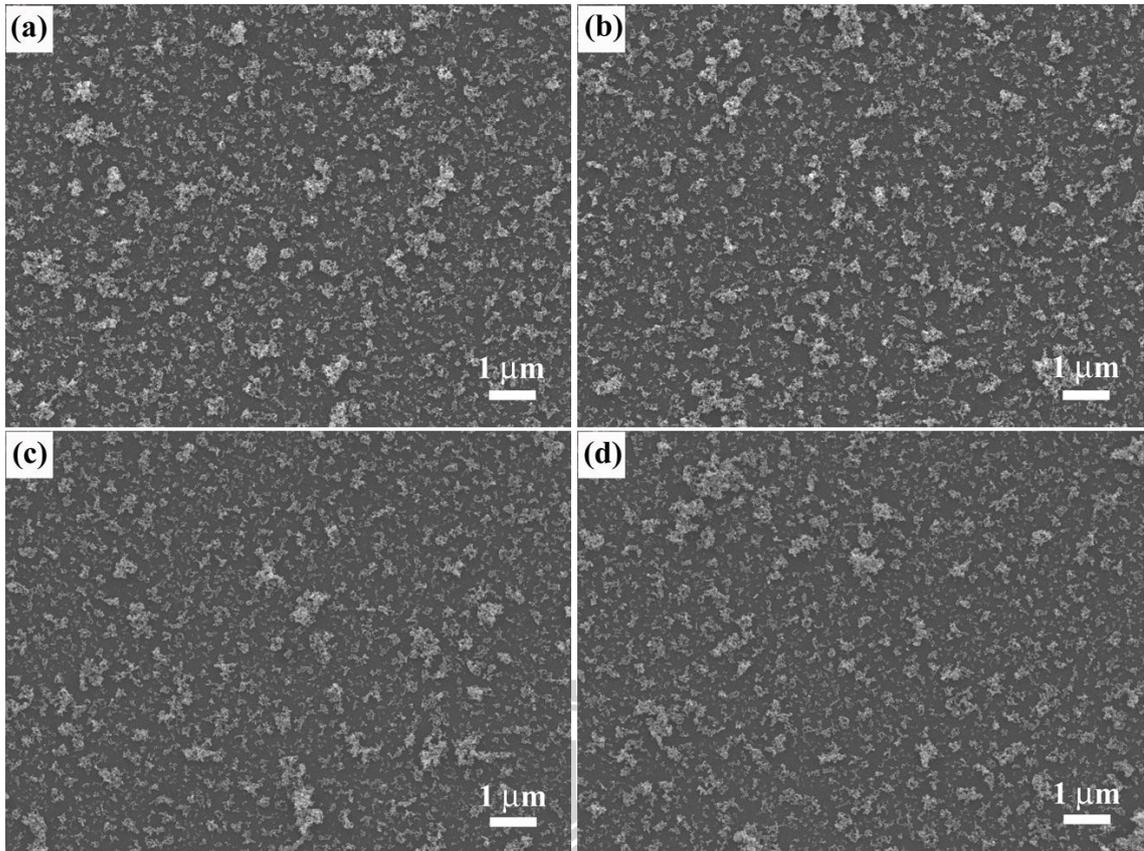


圖 4.1 P25 在六吋晶圓上不同位置分布之 SEM 俯視圖。

4.1.2 不同時間 PdO 沉積後光觸媒薄膜的形貌差異

為了了解不同程度的 PdO 披覆對 TiO₂ 光觸媒薄膜造成的影響，我利用濺鍍時間的長短來控制 PdO 成長在 TiO₂ 薄膜觸媒上的覆蓋面積及厚度，PdO 沉積的參數如表 4.1 所示。在較低倍率的 SEM 圖 4.2 和 4.3 中，再次檢視俯視圖和側視圖來觀察試片表面 P25 的分散情形，可以發現不同試片上基礎 P25 光觸媒薄膜的量與分散情況，其中並沒有太大的差異。這樣的結果能夠再次證實我利用旋轉塗佈的方式，可以獲得一片均勻的 TiO₂ 光觸媒薄膜。

表 4.1 PdO 沉積時間參數。

Code Name	Deposition time (min)
P25-PdO- 1	1
P25-PdO- 3	3
P25-PdO- 4	4
P25-PdO- 8	8
P25-PdO-12	12

圖 4.4(c)(d)為經過一分鐘 PdO 沉積後，比較 P25-PdO-1 複合光觸媒與原始的 P25 光觸媒，圖 4.4(a)(b)，可以發現在 P25 與基材表面發生細微的變化，這樣的表現是來自於大小約為 2-3 nm 的 PdO 晶粒覆蓋於 TiO₂ 表面，由於晶粒太小以至於不容易在 SEM 下被觀察，必須藉由解析能力較佳的 TEM 照片才能有效的被觀察，利用較大倍率的圖 4.5 來觀察短時間 PdO 沉

積的試片，雖然 P25 表面的變化程度差異並不明顯，並不容易從 P25 表面來觀察 PdO 的形成，但藉由觀察 TiO₂ 微粒間的二氧化矽基板，可以清楚的發現到原先較為平滑的基板，經過一分鐘的濺鍍後，有一點一點的 PdO 微粒形成，當時間拉長到的三分鐘，由圖 4.5(c) 氧化矽基板上在某些位置有較多的 PdO 做向上堆積，而有島狀的結構顯現，此時在 TiO₂ 微粒上 PdO 的披覆已能夠被大略觀察到，島狀結構的出現我可以確認 PdO nanoflake 將要開始成長。隨著濺鍍時間增長，由圖 4.5 可觀察到 PdO nanoflake 成長的密度和大小都隨著增加，在圖 4.6 (c)(d) 及 (e)(f) 所觀察到 P25-PdO-8 與 P25-PdO-12，其中的 P25 幾乎已完全被 PdO nanoflakes 給覆蓋，但由於濺鍍由上落下沉積的特性，從 SEM 的側視圖觀察，可以發現 P25-PdO-8 中的 TiO₂ 顆粒側面仍是裸露出來的，至到沉積的時間拉長到 12 分鐘，P25-PdO-12 中的 TiO₂ 便連側面也完全被 PdO nanoflake 給覆蓋。PdO nanoflake 的厚度大約都在 15 – 20 nm，而寬度會隨著時間由 ~50 nm 成長至 ~250 nm 寬，較大的 PdO 片狀結構會以橫跨多顆 TiO₂ 微粒的方式呈現。

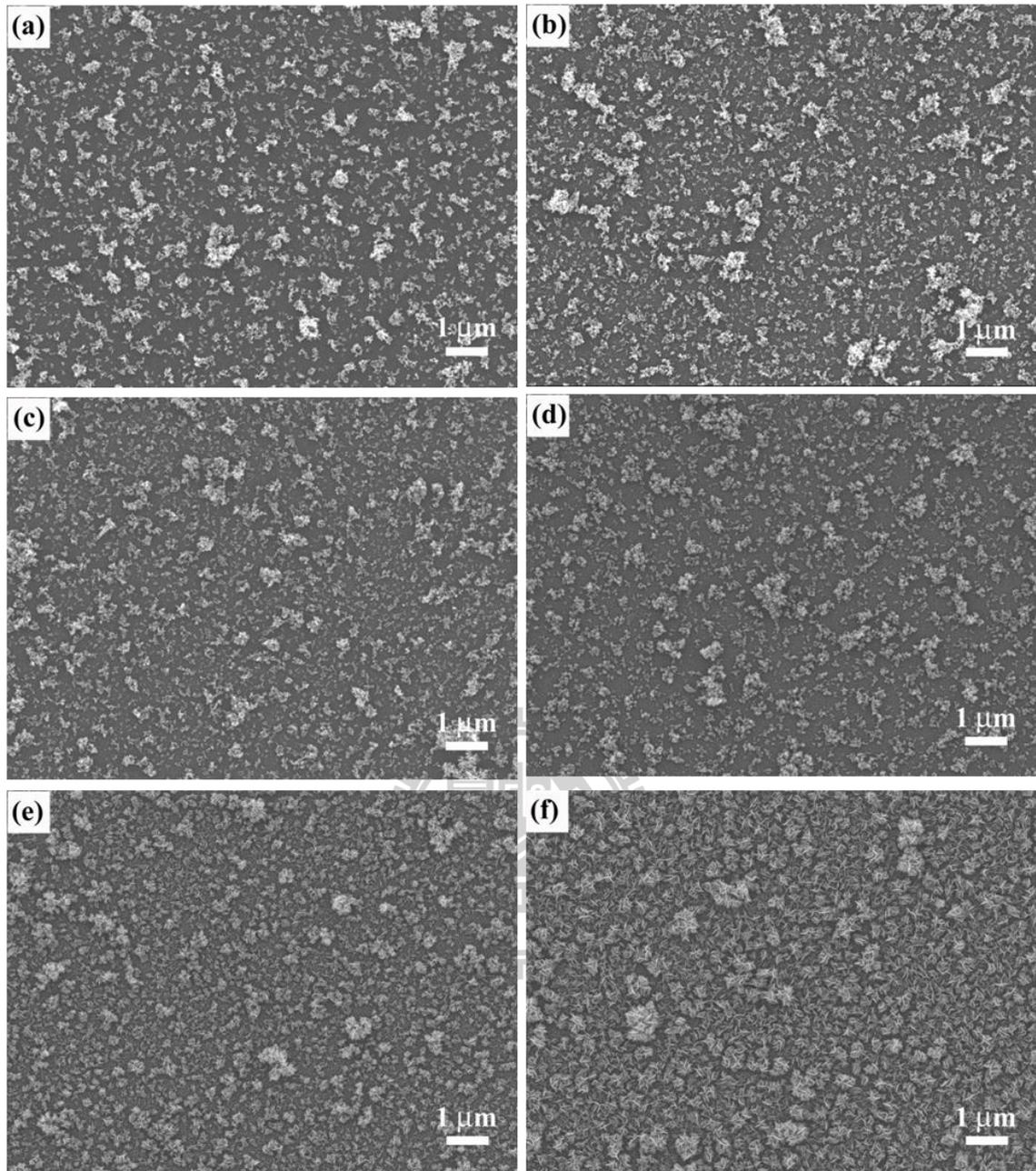


圖 4.2 不同 PdO 濺鍍時間的 SEM 俯視圖(10 kX)。 (a) P25 (b) P25-PdO-1 (c) P25-PdO-3 (d) P25-PdO-4 (e) P25-PdO-8 (f) P25-PdO-12。

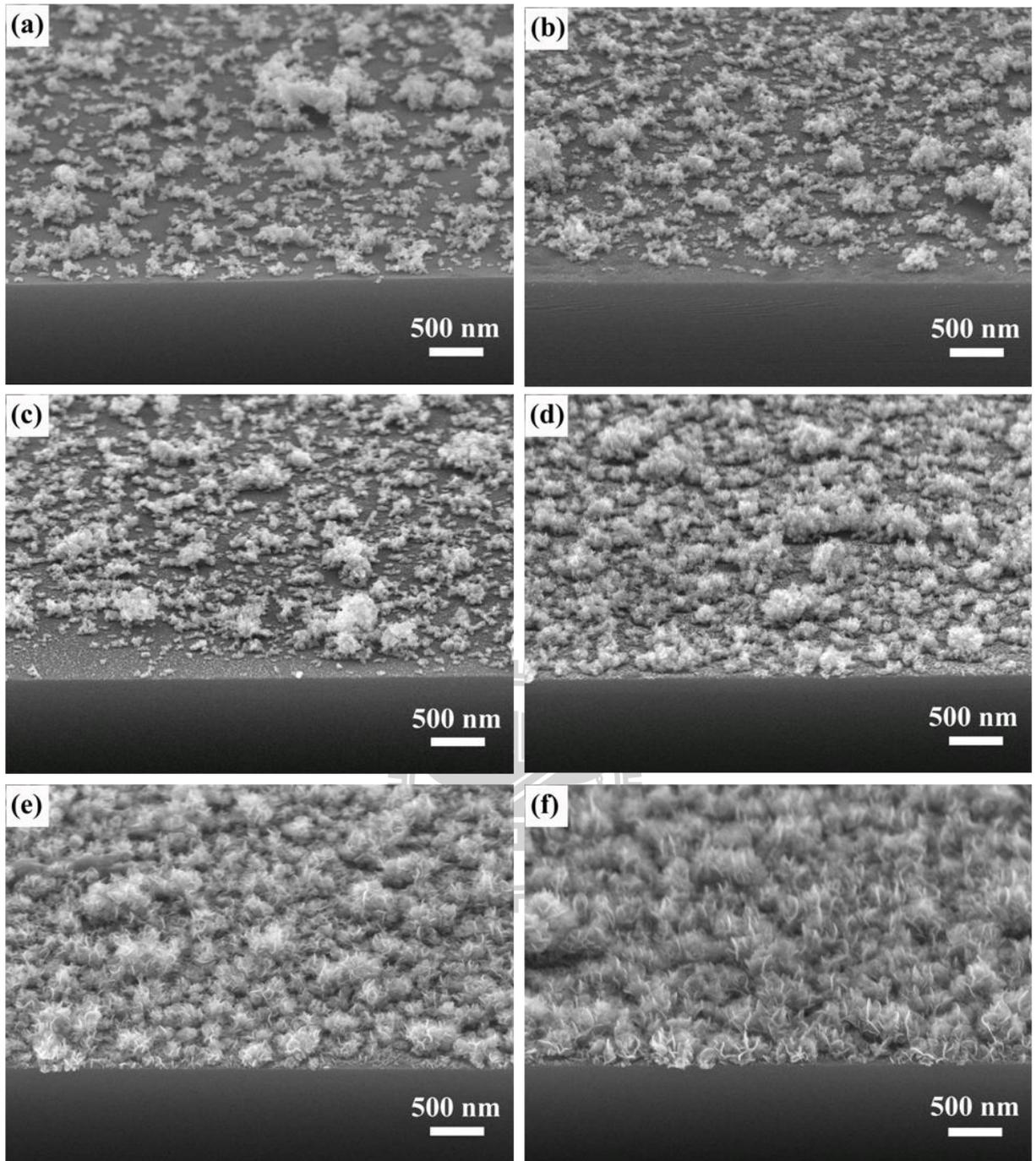


圖 4.3 不同 PdO 濺鍍時間的 SEM 側視圖(25 kX)。 (a) P25 (b) P25-PdO-1 (c) P25-PdO-3 (d) P25-PdO-4 (e) P25-PdO-8 (f) P25-PdO-12

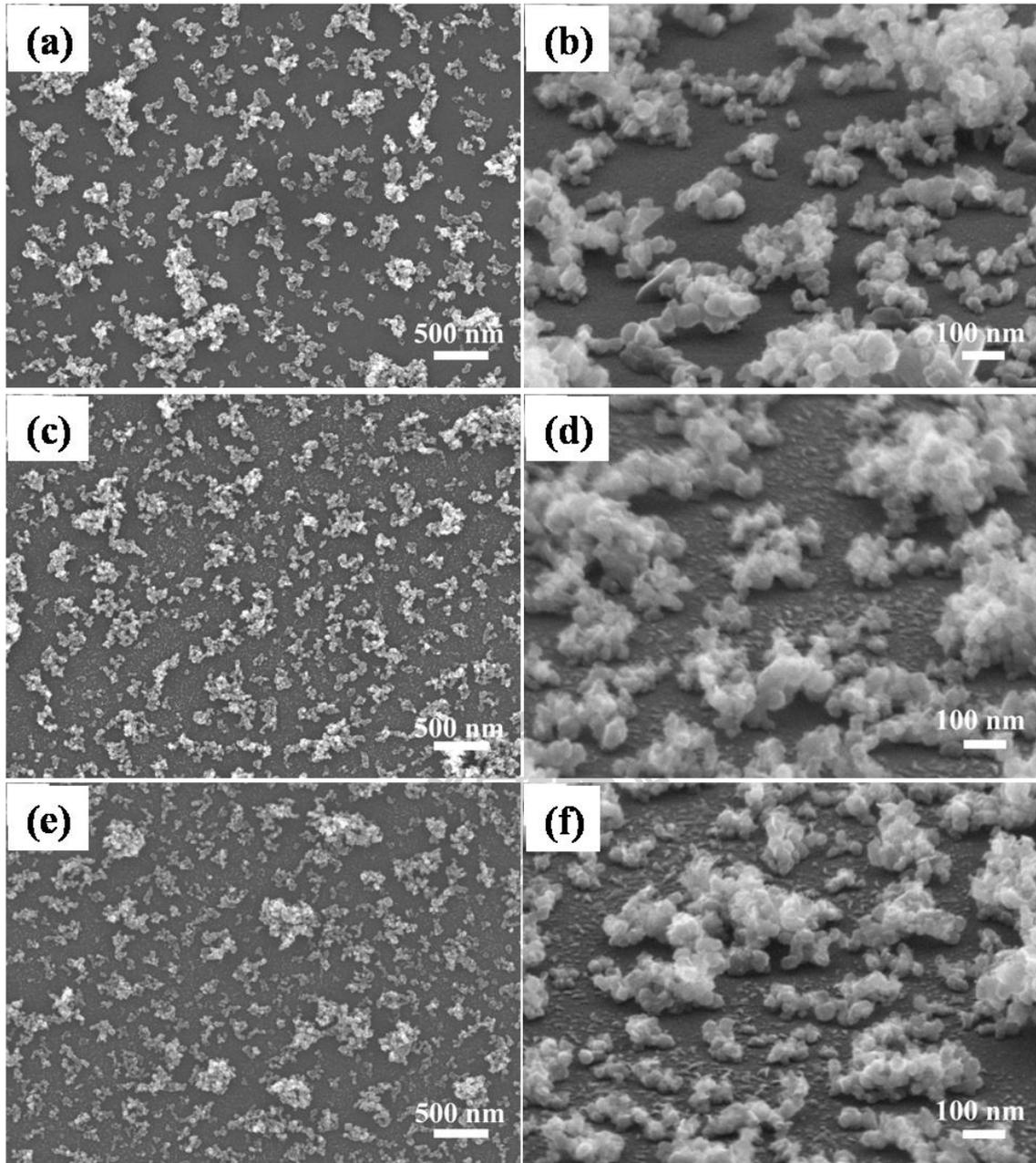


圖 4.4 不同 PdO 濺鍍時間的 SEM 照片。 (a)(b) P25 (c)(d) P25-PdO-1 (e) (f) P25-PdO-3。

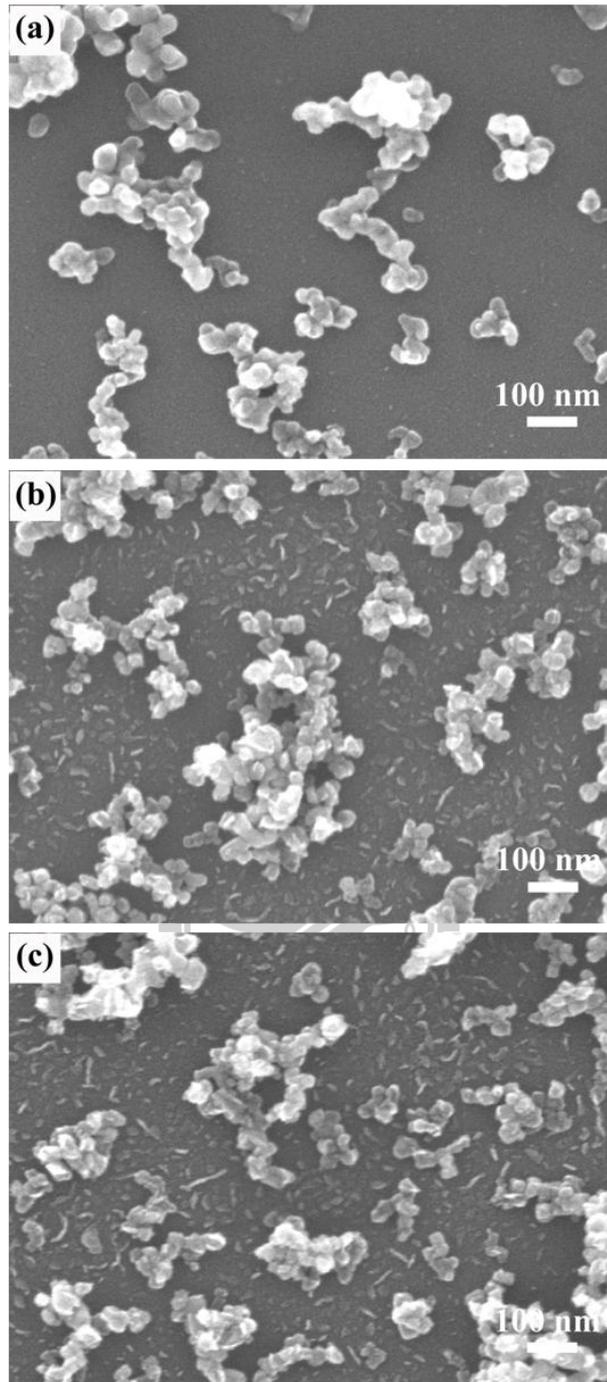


圖 4.5 短時間 PdO 濺鍍時間後的 SEM 照片(100kX)。 (a) P25 (b) P25-PdO-1 (c) P25-PdO-3。

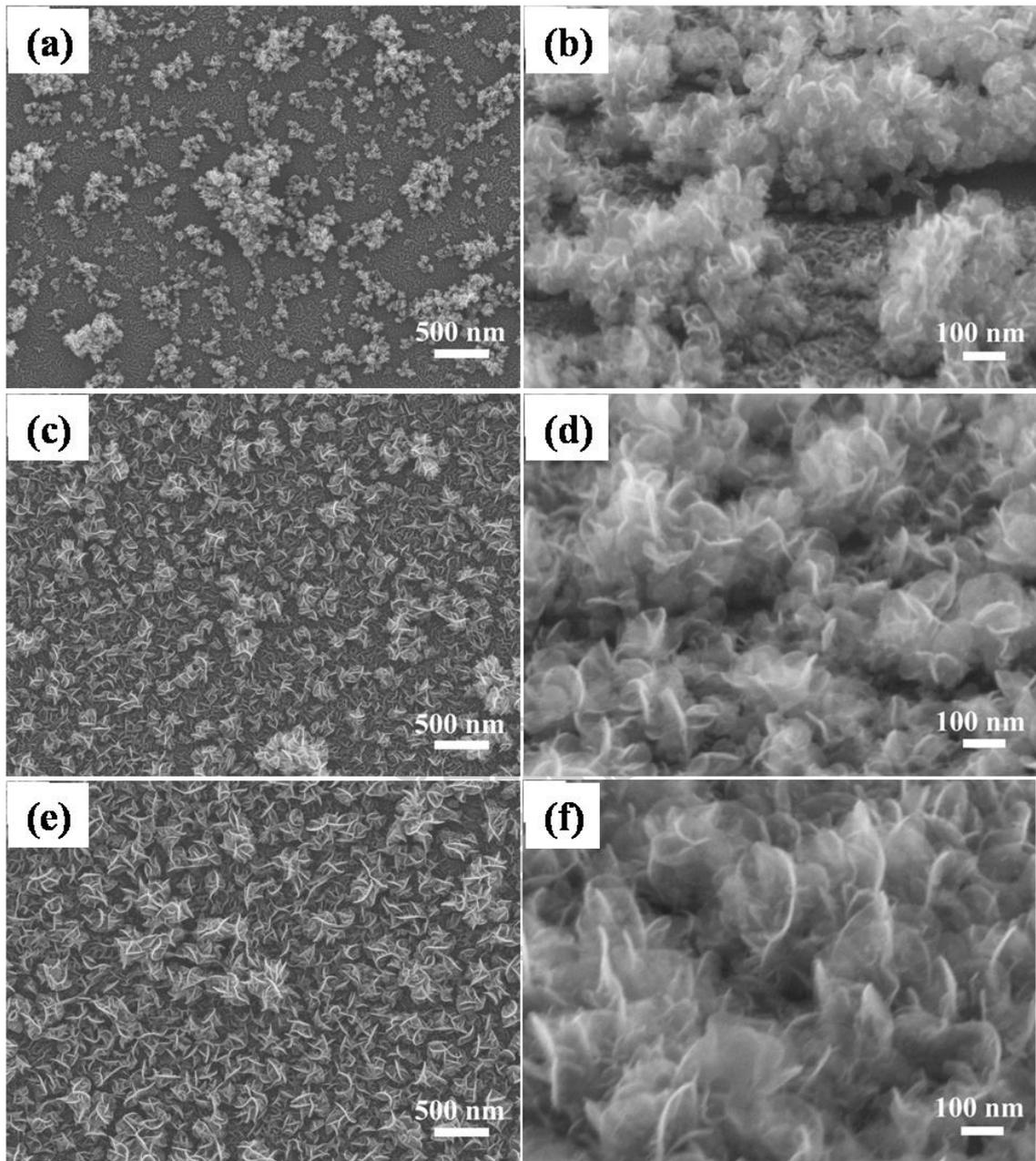
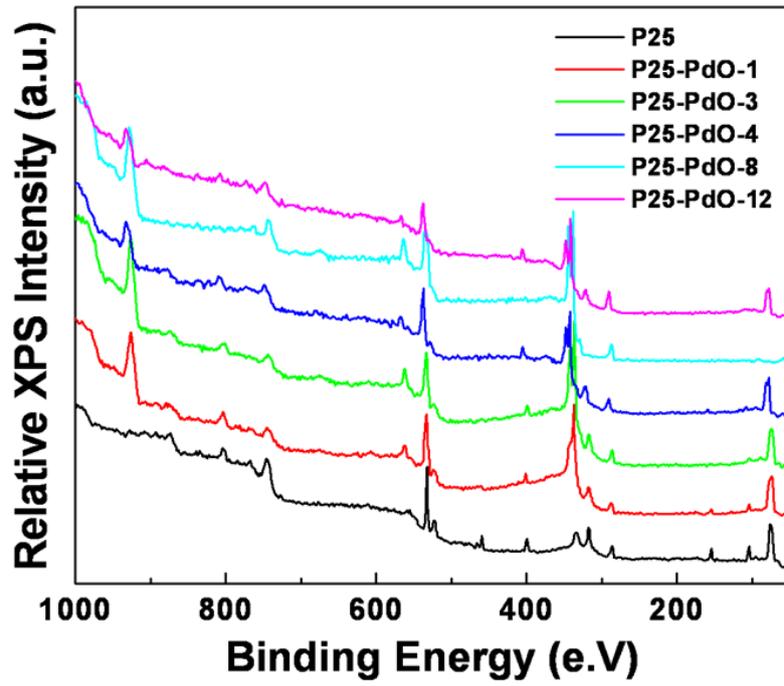


圖 4.6 不同 PdO 濺鍍時間的 SEM 照片。(a)(b) P25-PdO-4 (c)(d) P25-PdO-8 (e) (f) P25-PdO-12。

為了確認 PdO 在整個區域的覆蓋性，由於 XPS 的訊號範圍僅來自於表層幾個奈米且來自較大的收集面積，我對不同濺鍍時間的試片作 XPS 分析，藉此間接判斷 PdO 對於 TiO₂ 微粒的覆蓋程度。圖 4.7(a) 為 PdO/TiO₂ 複合光觸媒的 XPS 全能譜圖，而圖 4.7(b) 中在束縛能(binding energy) 為 336.9 eV 和 342.1 eV 的位置，分別代表 Pd 2d_{5/2} 和 Pd 2d_{3/2} 的訊號。接下來利用圖 4.8 以覆蓋在 PdO 下層的 TiO₂ 為觀測的目標，不同濺鍍時間下所或得的薄膜觸媒 XPS 圖譜，在束縛能為 458.5 eV 和 464.2 eV 的位置，分別觀察到 Ti 2p_{3/2} 和 Ti 2p_{1/2} 的訊號⁵⁰，而隨著 PdO 覆蓋程度隨沉積時間增加，Ti 的訊號會逐漸降低。在經過四分鐘 PdO 的披覆之後，Ti 的訊號變得非常微弱，當沉積時間再度拉長，此時便完全觀察不到 Ti 的訊號，而 SEM 的觀察可與 XPS 觀察的結果相互支持，我可以說當 PdO 沉積時間拉長至八分鐘以上時，TiO₂ 微粒的上表面可說是完全被覆蓋，直到十二分鐘以上，PdO 才有機會將整層的 TiO₂ 微粒甚至較高的團聚微粒，連同裸露出的側邊都完全覆蓋。

(a)



(b)

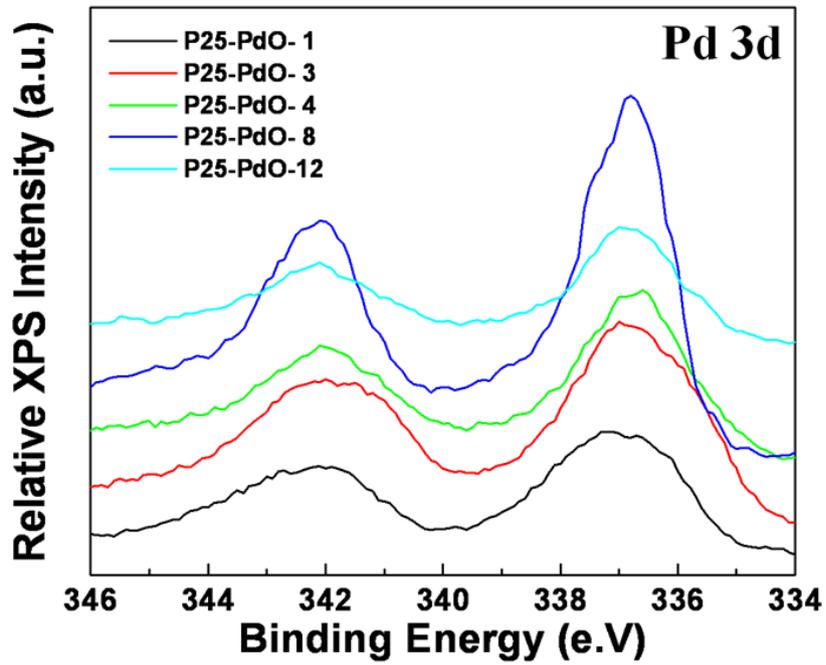


圖 4.7 PdO/TiO₂ 複合光觸媒之 XPS 能譜圖。(a) 全譜圖 (b) Pd 訊號。

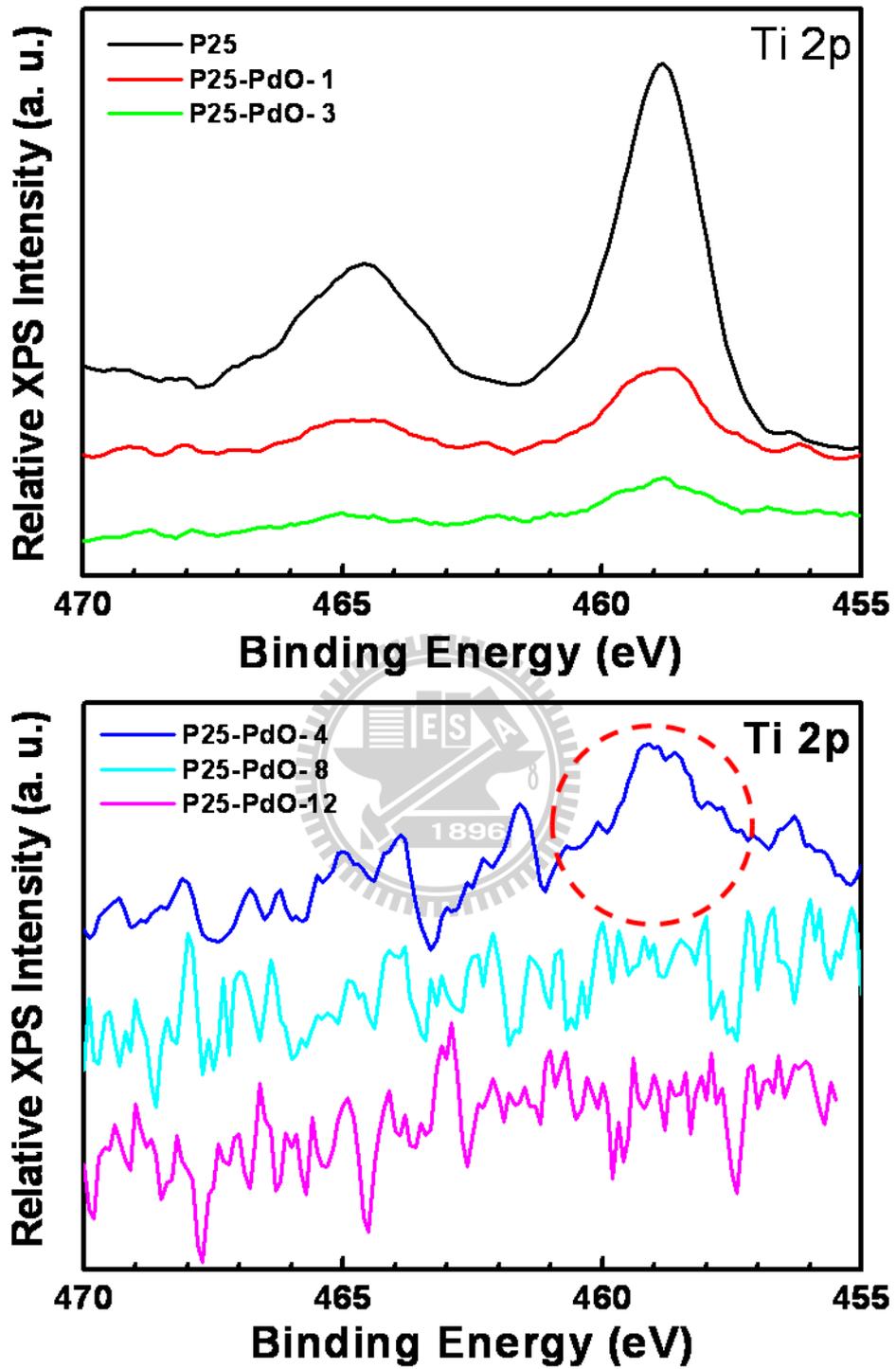


圖 4.8 PdO/TiO₂ 複合光觸媒之 XPS 能譜圖-Ti 訊號。

4.1.3 光觸媒薄膜的成分分析

為了確定 PdO 與 TiO₂ 為異質接合，而不會因高溫退火後形成其他化合物，我利用 XRD 來確認複合光觸媒薄膜的成分，在圖 4.9 中可以觀察到，在尚未在表面沉積覆蓋 PdO nanoflake 的 P25 光觸媒薄膜，顯示 P25 是由 anatase 及 rutile 相共同組成(JCPDF 89-4921, 89-4020)。而經過一分鐘 PdO 濺鍍後，P25-PdO-1 的訊號並有明顯的 PdO 訊號出現，隨著 PdO 沉積時間增加，訊號強度會在 $2\theta = 34.007^\circ$ 、 42.142° 、 55.375° 、 60.344° 和 71.825° 出現，分別代表 PdO(101)、(110)、(112)、(103)和(202)晶面所產生的繞射訊號(JCPDF 88-2434)，這些強烈與明顯的訊號，可說明在經過退火處理過後的 PdO 表現出不錯的結晶性。從 PdO/TiO₂ 複合光觸媒的 XRD 圖譜中，我只能發現由 TiO₂ 以及 PdO 的貢獻的訊號，並未出現其他化合物所產生的繞射訊號，這可以證實在兩個材料接合經過退火處理後，依舊呈現異質接合的狀態。

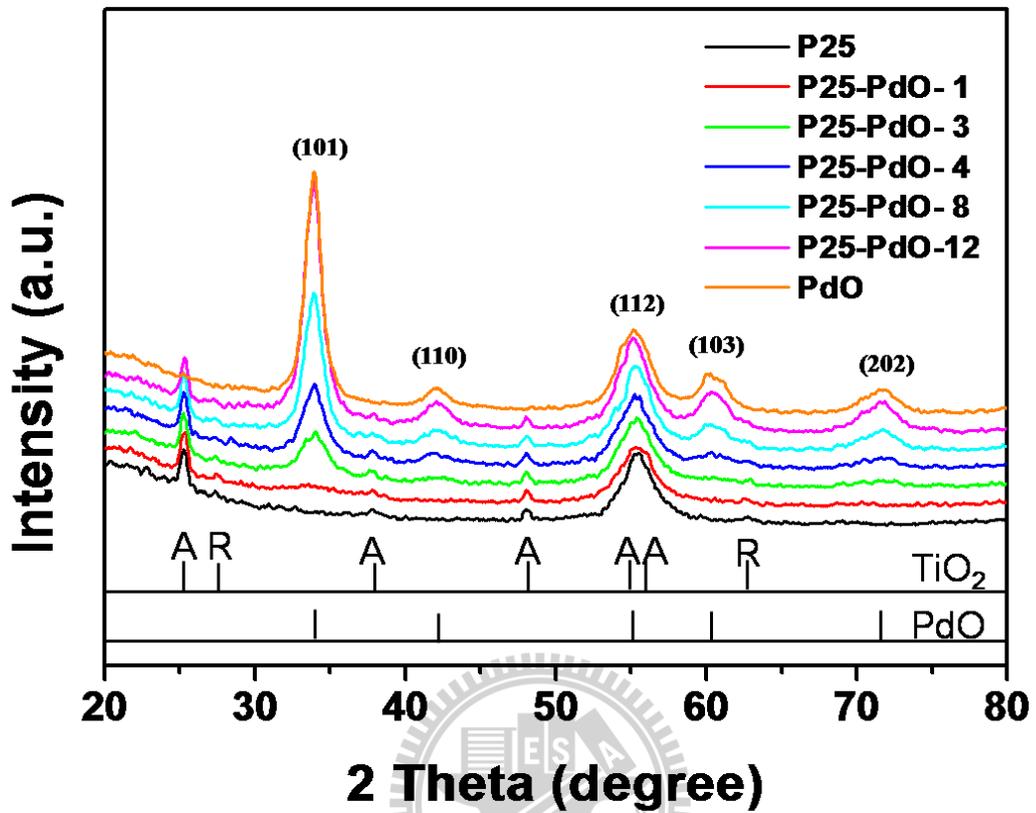


圖 4.9 PdO/TiO₂ 複合光觸媒之 XRD 能譜圖。

為了再更進一步觀察 PdO 披覆在 P25 微粒上的情形，如圖 4.10-14 所示，我對不同沉積條件下的複合光觸媒利用 TEM 做觀察，由於濺鍍沉積的特性與 TEM 試片的製作方式(將薄膜微粒刮下於酒精溶液中，經過超音波震盪後再分散至 TEM 銅網上)，通過觀察光觸媒微粒，我可以發現兩種 TiO₂ 微粒，分別為表面受到 PdO 的披覆，以及未經 PdO 覆蓋的 P25 微粒，其分佈大小大約為 25-40 nm。經過一分鐘的 PdO 覆蓋於 P25 表面之後，P25-PdO-1 的 TEM 照片如圖 4.10 所示，從圖 4.10(b)我可以觀察到在 P25 原先平滑的表面覆蓋著一層晶粒(grain)，其大小大約為 2-3 nm，為了進一步確認表面覆蓋的顆粒是否為 PdO，利用 HRTEM 來觀察表面的顆粒，從原子影像我可以去量測到這些晶粒的晶面的原子層間距(*d* spacing)，可獲得原子層間距為 2.67 Å，符合 PdO (002)晶面的原子層間距(*d* spacing, JCPDF 88-2434)，於此我可以確認這些顆粒的組成為 PdO。從分別代表 P25-PdO-3 和 P25-PdO-4 的圖 4.11 和 4.12 中，可發現某些區域會有較多的沉積量而形成顏色較深的條狀區域，深色條狀區域的分佈也會隨沉積時間拉長而增加，這些深色的條狀區域可對應於在 SEM 照片中所觀察到的到島狀結構，從原子層間距也可判別出這些條狀深色區域也是由 PdO 所組成。當沉積時間再度拉長至 P25-PdO-8 和 P25-PdO-12，如圖 4.13 和圖 4.14 所見，可觀察到大量的 nanoflake 結構覆蓋在 P25 顆粒的表面，P25-PdO-12 上的 nanoflake 不僅顯現出較大的密度，在厚度上也較 PdO-P25-8 來的大，照片中黑色條

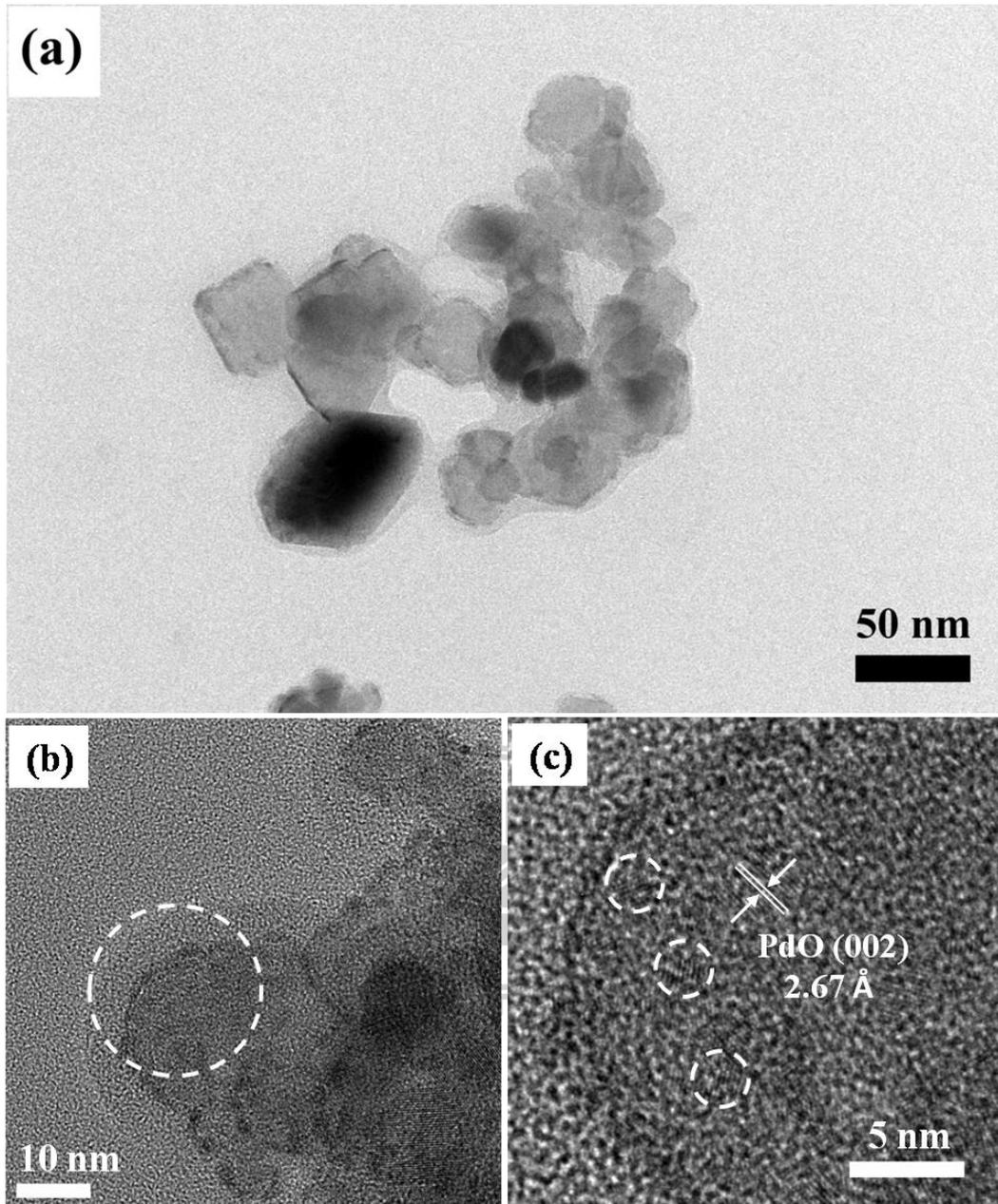


圖 4.10 P25-PdO-1 的 TEM 照片。(a)低倍率 (b)高倍率 (c)原子影像。

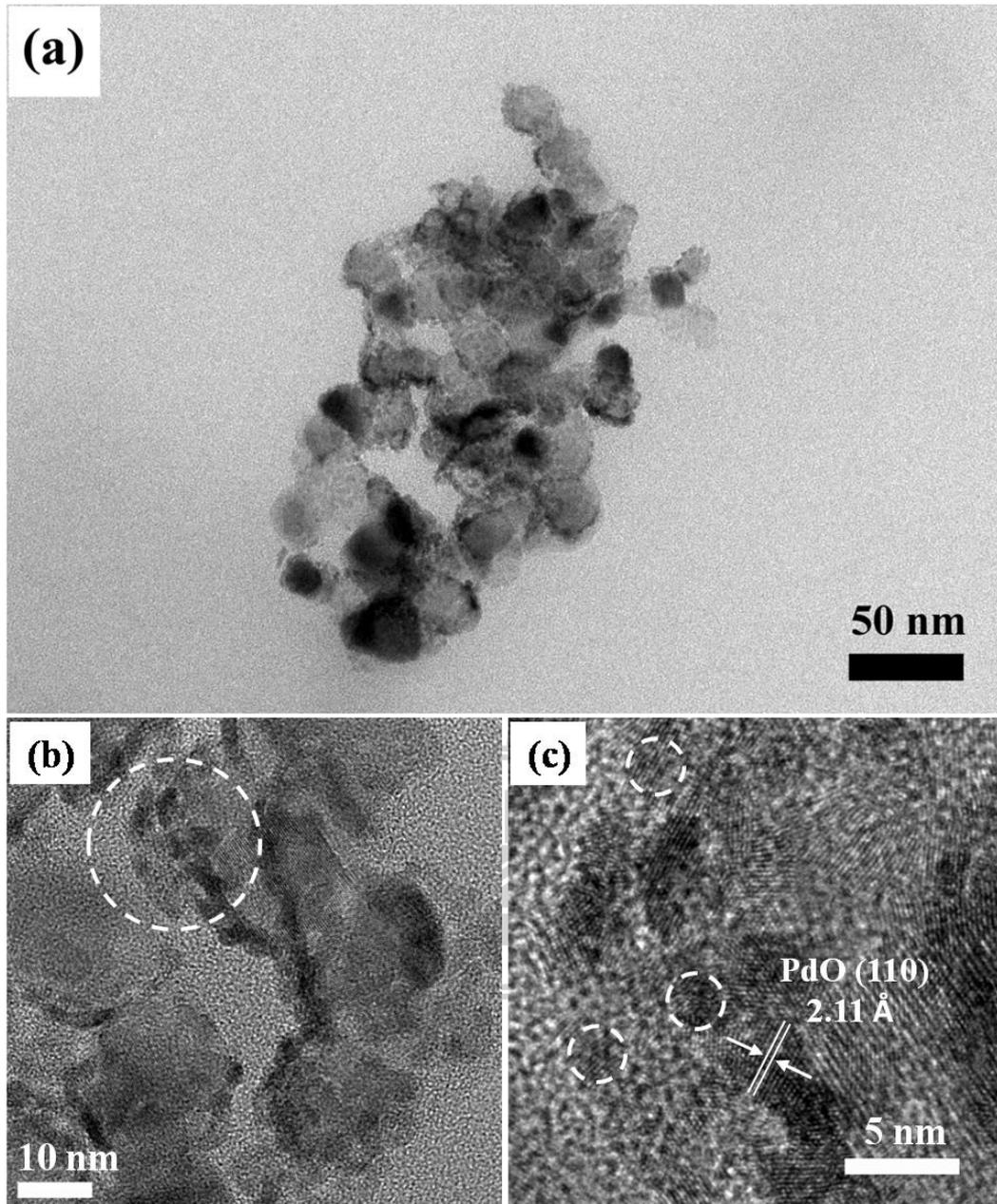


圖 4.11 P25-PdO-3 的 TEM 照片。(a)低倍率 (b)高倍率 (c)原子影像。

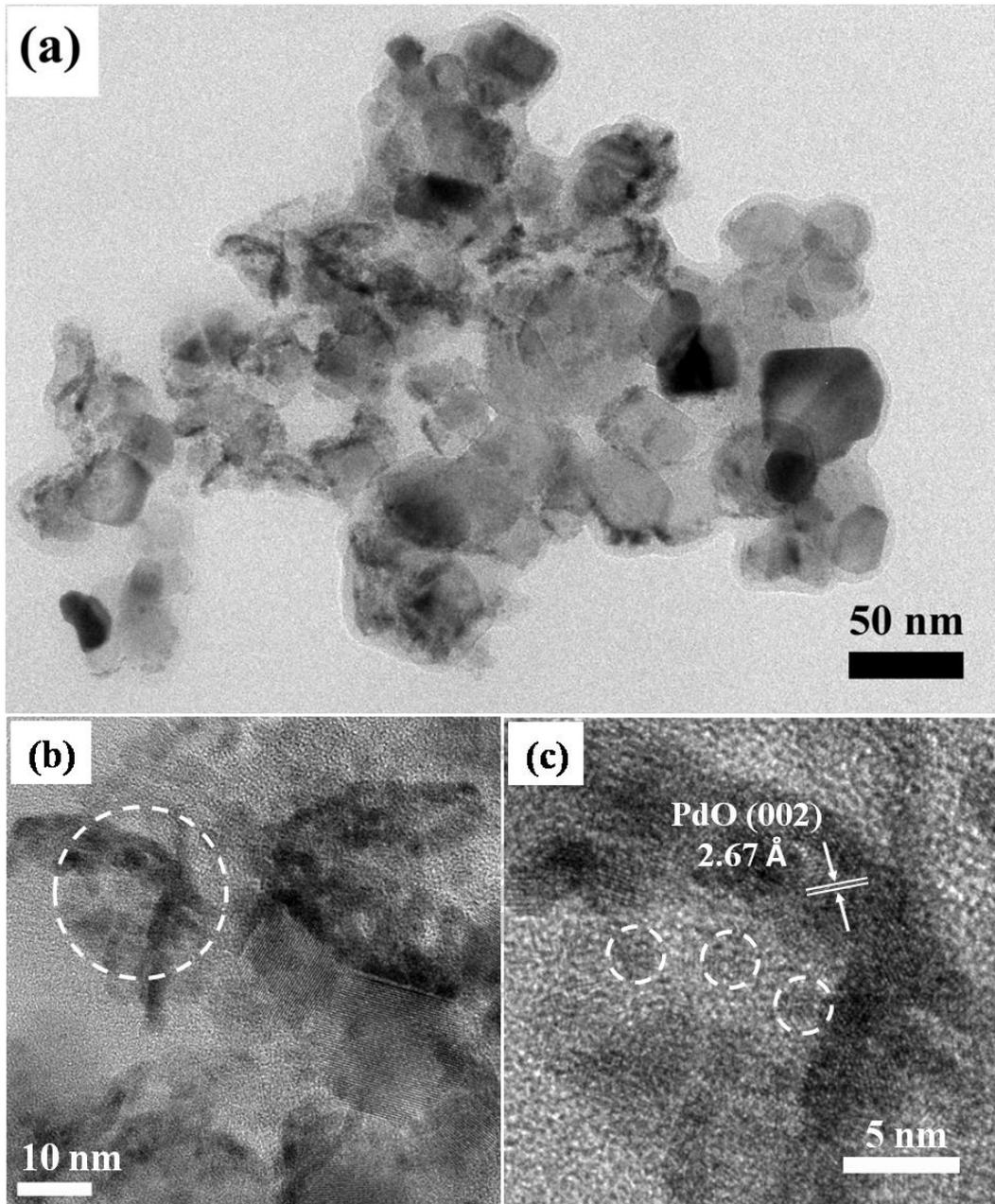


圖 4.12 P25-PdO-4 的 TEM 照片。(a)低倍率 (b)高倍率 (c)原子影像。

狀的影像可能來自於 PdO nanoflake 的邊緣所貢獻。從圖 4.13(b)和圖 4.14(b)較高倍率的 TEM 影像，我可以發現 P25 微粒表面 nanoflake 間的區域，還是保持單層 PdO 顆粒的覆蓋的狀態，PdO 的厚度僅在片狀結構的位置向上沉積使得 PdO nanoflake 逐漸成長，利用 HRTEM 對試片上的顆粒與黑色條狀區域做分析，都可得到皆符合 PdO 的原子層間距，可判定其組成皆為 PdO。從以前的研究結果，我知道 PdO nanoflake 成長在二氧化矽基材時，會呈現單晶(single crystal)的結構⁵¹，從 TEM 的結果我可以得知 PdO 與 P25 形成異質接合結構並經過高溫的退火處理後，可表現出良好結晶情形。利用圖 4.15，將不同沉積時間的 PdO/TiO₂ 複合光觸媒 TEM 照片做比較，我可以了解 PdO nanoflake 在 TiO₂ 表面成長的過程，在濺鍍沉積 PdO 的初期，會先在試片表面形成一層粒徑約為 2-3 nm 的 PdO 顆粒，之後會隨著沉積時間的增加會在特定區域有沉積速率的差異，這些差異會使 PdO 顆粒形成島狀的堆積，而隨著沉積時間再拉長會在其位置成長 PdO nanoflake。

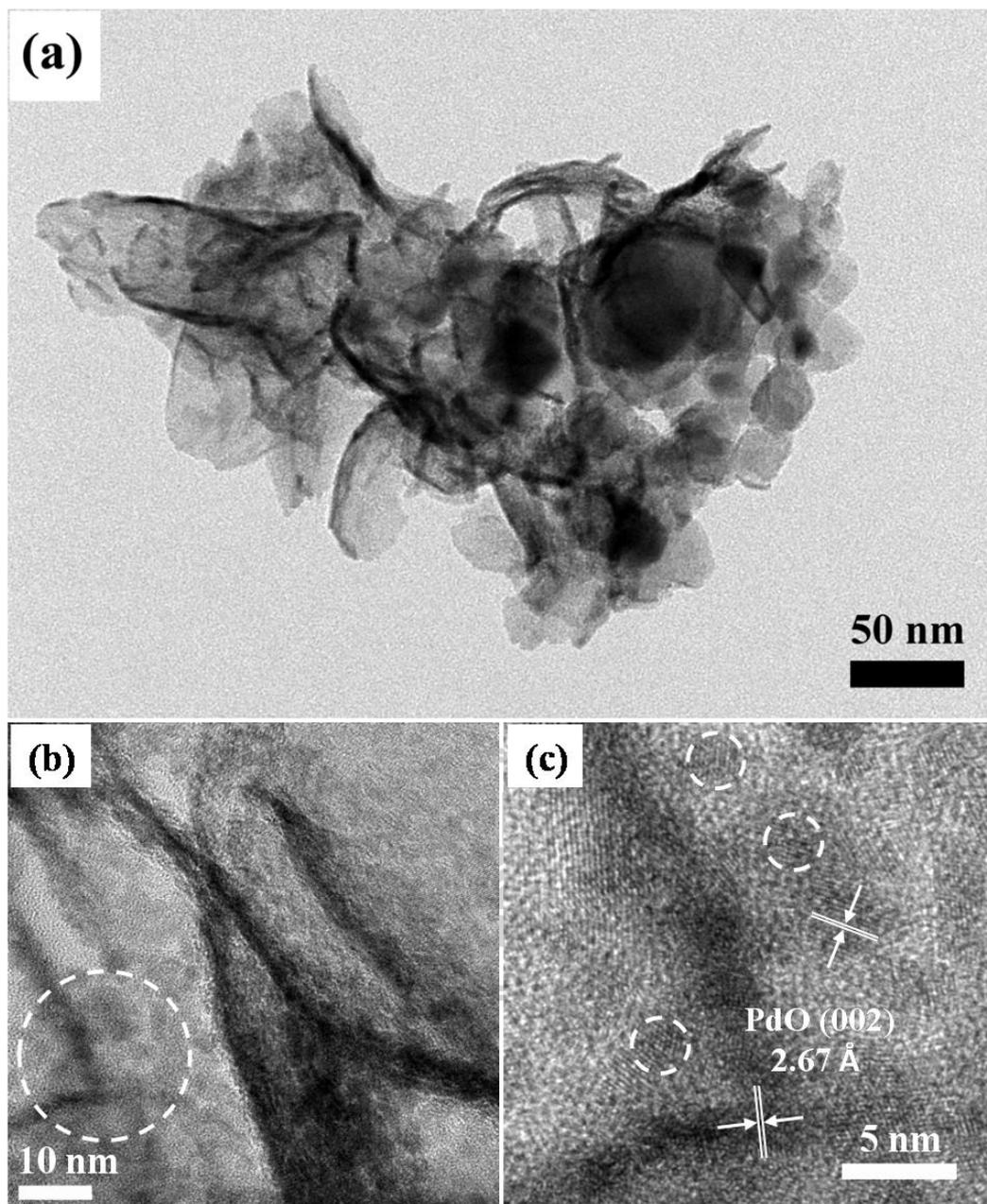


圖 4.13 P25-PdO-8 的 TEM 照片。(a)低倍率 (b)高倍率 (c)原子影像。

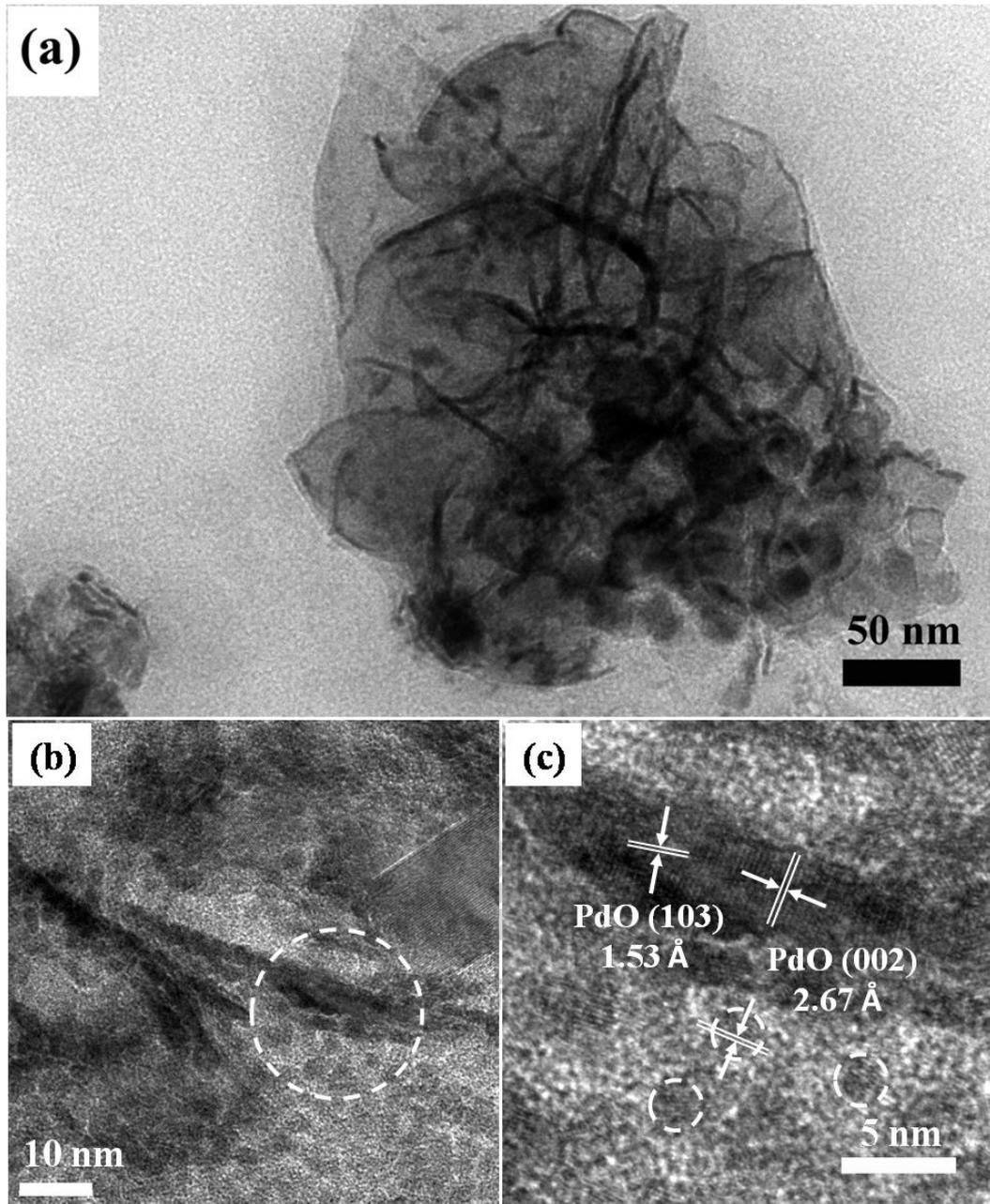


圖 4.14 P25-PdO-12 的 TEM 照片。(a)低倍率 (b)高倍率 (c)原子影像。

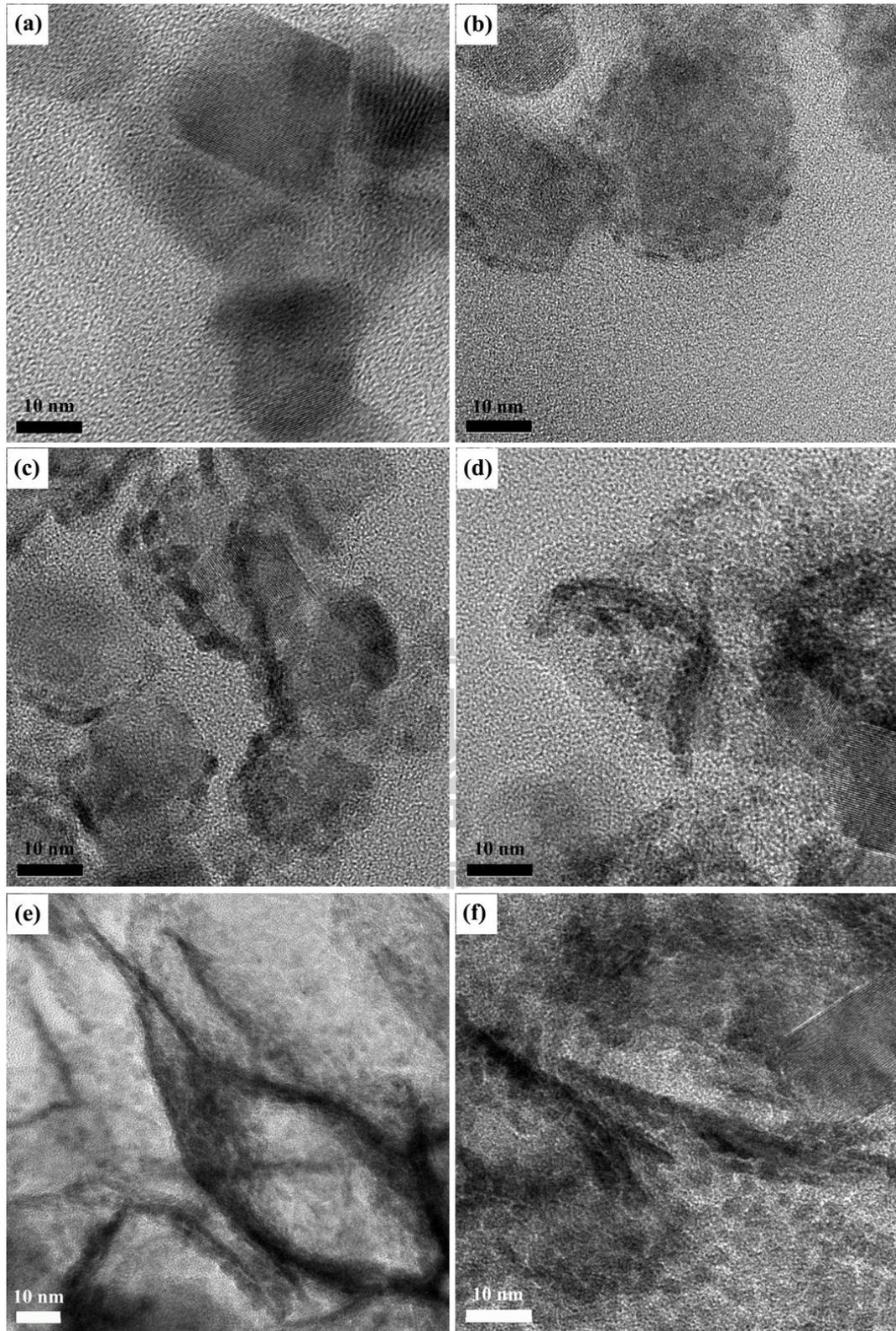


圖 4.15 不同 PdO 沉積時間的 TEM 照片。 (a) P25 (b) P25-PdO-1 (c) P25-PdO-3 (d) P25-PdO-4 (e) P25-PdO-8 (f) P25-PdO-12。

4.1.4 光觸媒薄膜的吸光性質

為了了解 PdO/TiO₂ 的複合光觸媒是否能夠同時吸收可見光與紫外光，我利用反射式 UV/Vis 光譜儀來觀察光觸媒薄膜的吸光特性。在圖 4.16 中，由於 TiO₂ 光觸媒薄膜其能隙為 3.4 eV，可發現此時能夠被吸收的光波長只有 380 nm 以下的紫外光，但是經過披覆能隙大約為 2.0 eV 的 PdO 後，由於波長在 500 nm 的可見光會被 PdO 給吸收，因此可發現 PdO/TiO₂ 複合光觸媒的吸收光除了原先的紫外光之外，在 600nm 以下至紫外光的區域都有光吸收的情形，隨著 PdO 沉積時間的拉長，吸收光譜有往可見光區擴大 (Broadening) 的情形，這代表除了吸收紫外光之外，部分範圍的可見光也能同時被複合光觸媒吸收利用。同時隨著 PdO 披覆面積的增加，複合光觸媒整體的吸光強度在紫外光和可見光區都有增加的趨勢。

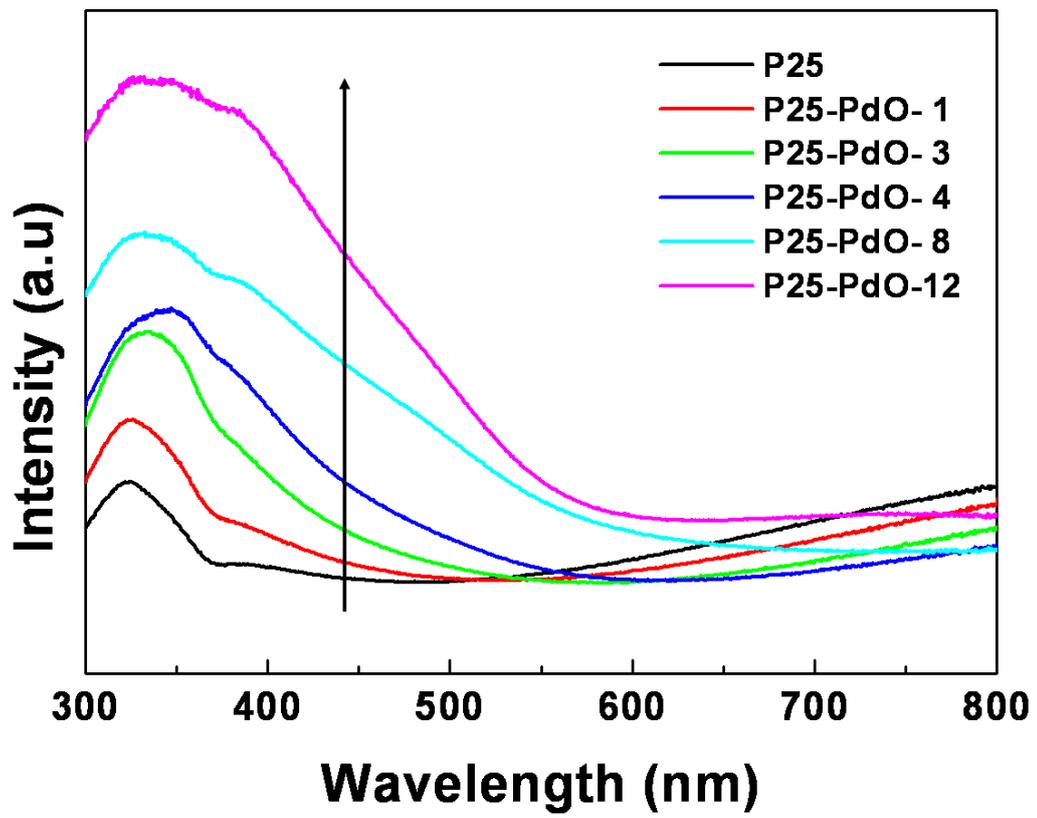


圖 4.16 PdO/TiO₂ 複合光觸媒之 UV/Vis 光譜圖。

4.2 光降解水中污染物之研究

4.2.1 UV-vis 光照下進行光催化反應

在確認 PdO/TiO₂ 仍為異質接合的結構與其吸光性質之後，為了了解這樣的複合光觸媒是否能夠如預期提升 TiO₂ 的光觸媒反應效率甚至在可見光下進行光催化反應，我利用亞甲基藍做為目標污染物，分別以不同 PdO 覆蓋程度的 TiO₂ 進行光降解反應。圖 4.17 為在全波段的光源下，不同參數製備的複合光觸媒降解亞甲基藍的 UV/Vis 吸收圖譜，我選用位於波長在 665 nm 的特性吸收峰，隨著反應的過程進行，我可以發現特性吸收峰強度呈現逐漸下降的情形，利用濃度正比於吸收峰強度，再利用 C/C_0 (其中 C 為取樣時的濃度， C_0 為照光反應前的起始濃度)，可計算出每個取樣時間點的亞甲基藍殘餘濃度而得到圖 4.18，而各個取樣時間的殘餘濃度則如表 4.2 所示。我發現在未置入光觸媒的亞甲基藍水溶液，在經過四個小的照光後，會因為吸收 665nm 波長的可見光和紫外光，而有直接光分解(photolysis)的反應發生而使之濃度減少。接下來我觀察單純的 TiO₂ 薄膜觸媒的光降解效果，大約 71% 的亞甲基藍會被分解，而當我使用在表面披覆 PdO 而形成異質接合的薄膜光觸媒時，其顯現光降解亞甲基藍的效率皆會優於單獨存在 TiO₂ 光觸媒，其中 P25-PdO-1、P25-PdO-3、P25-PdO-4 在四個小時全波段光照射下光降解的亞甲基藍比例大約為起始濃度的 89.7%、93% 以及 96%，而在 P25-PdO-4 會表現出最佳的光將解效率，此時將亞甲基藍的光分解列入比較

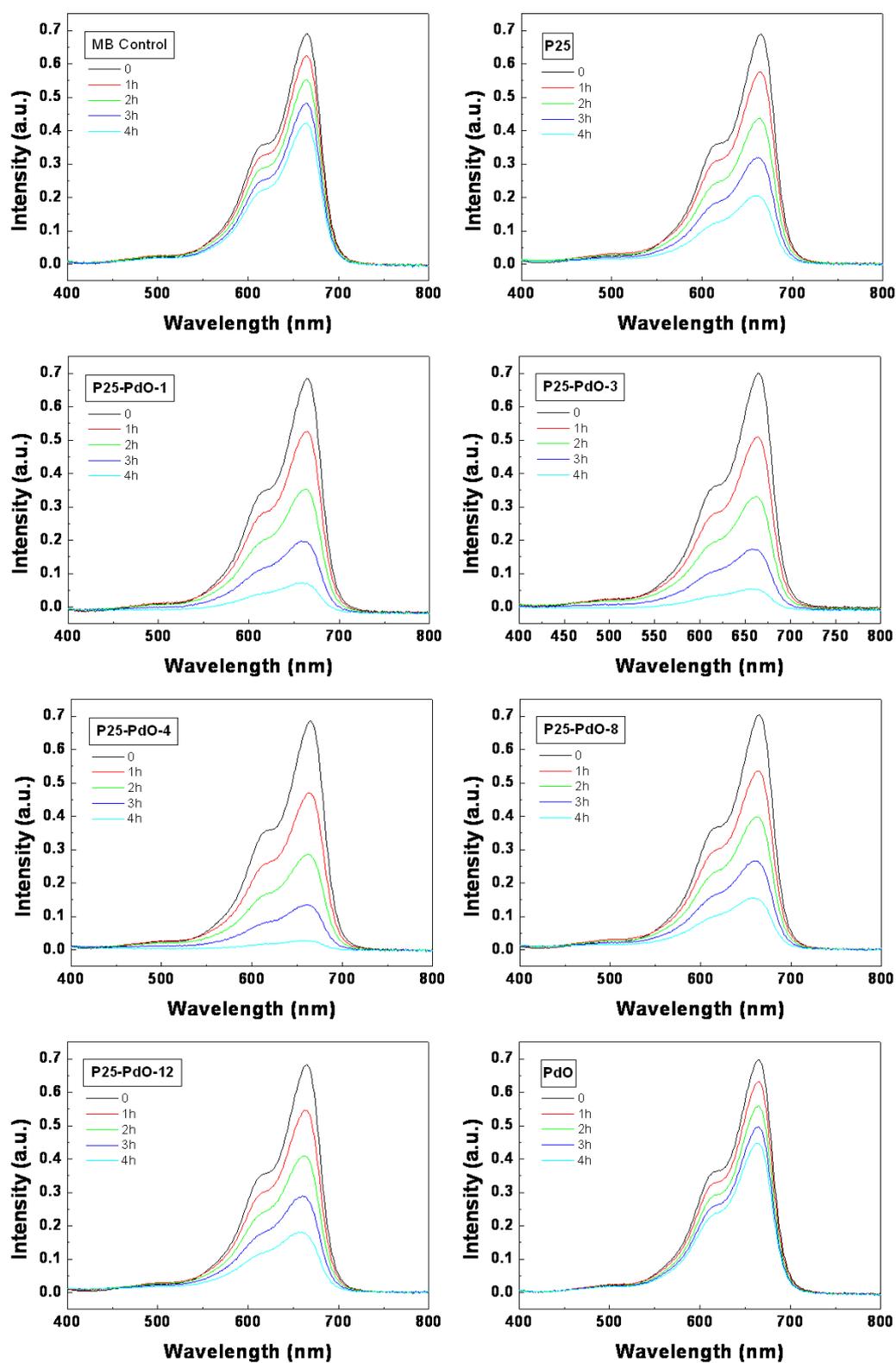


圖 4.17 全波段光照下光催化反應 MB 之 UV/Vis 吸收光譜圖。

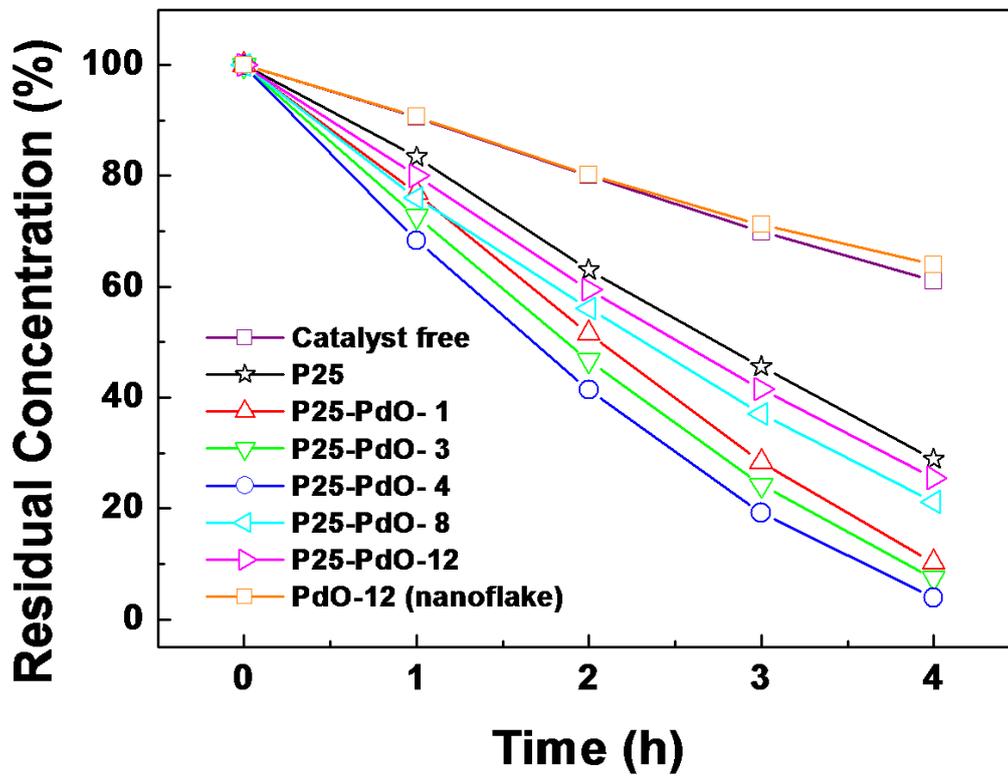


圖 4.18 MB 在全波段光照下之光降解。

表 4.2 MB 隨著光照時間增加的殘餘濃度。

Time (h)	0	1	2	3	4
MB Control	100%	91%	80%	70%	61%
P25	100%	83%	63%	46%	29%
P25-PdO- 1	100%	77%	52%	28%	10%
P25-PdO- 3	100%	73%	47%	24%	7%
P25-PdO- 4	100%	68%	41%	19%	4%
P25-PdO- 8	100%	76%	56%	37%	21%
P25-PdO-12	100%	80%	60%	42%	26%
PdO	100%	91%	80%	71%	64%

，我大概可以看出 P25-PdO-4 光降解的分解效率大概為純 P25 的兩倍，這樣最佳化的結果來自於經過四分鐘的 PdO 覆蓋，形成的 PdO/P25 異質接合界面在此時能達到最大面積，且在這個條件下 PdO 與 P25 依然能裸露於亞甲基藍水溶液而發生光催化的反應。然而從我的結果中也可以發現，PdO/P25 複合光觸媒的效率並不會隨著 PdO 覆蓋在 P25 上的量而隨之提升，當 PdO nanoflakes 逐漸顯現並大量的覆蓋於 P25 表面，P25 裸露出來的面積在此時便大量減少，因此在 P25-PdO-8 與 P25-PdO-12 條件下的光催化效率卻有下降的情形出現，而另一個可能的原因則可能來自於，PdO nanoflakes 吸收並阻擋了部分原本應被 P25 吸收的紫外光，因而使得 P25 的反應活性減小。同時也可發現到單純的 PdO 奈米片狀結構，與無光觸媒存在下的單純光分解做互相對照，PdO 雖然能吸收 300-600 nm 波長的光激發但並未能

表現出光降解的效果。我認為有兩個原因造成 PdO nanoflakes (PdO-12) 無法表現出光催化反應，其一為 PdO 的類費米能階(quasi-Fermi-level)並不符合亞甲基藍光催化反應中必須進行的氧化還原反應條件；其二為 PdO nanoflakes 自身內部強烈的載子再結合，而限制了載子流向吸附於 PdO 表面的分子發生反應，進而無表現光降解亞甲基藍的過程，由於 PdO nanoflake 的厚度大約只有 15-20nm，光激發的載子能夠很快的移動到表面，圖 4.19 利用 HRTEM 來觀察 PdO nanoflake，可以在其表面發現許多奈米大小的晶粒，透過傅立葉轉換(fast Fourier transform, FFT) 可以在片狀結構表面和晶粒內部發現大量的缺陷(dislocations)，而在半導體材料中載子容易在缺陷的位置被捕捉或再結合，因此使載子(lifetime)的生命週期減短⁵²。

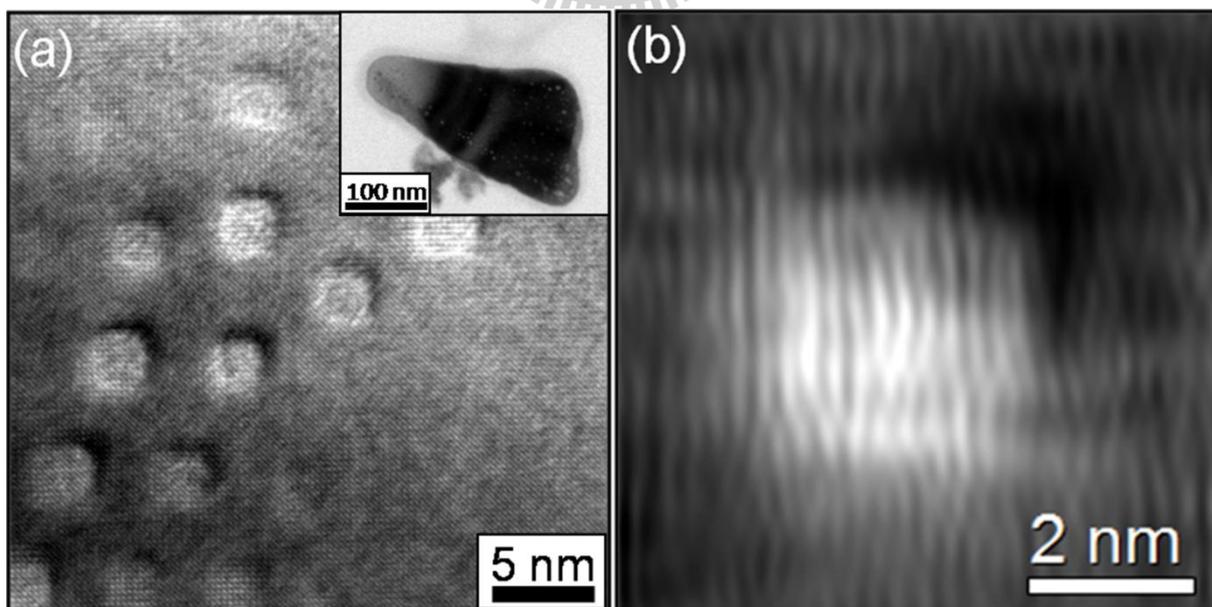


圖 4.19 (a) PdO nanoflake 高解析 TEM 照片。(b) 表面晶粒傅立葉轉換照片。

為了分析單純複合光觸媒薄膜的光催化效率，我在此假設亞甲基藍的單純光分解與光觸媒造成的光降解，在反應的過程中並不互相影響，亞甲基藍吸附在光觸媒表面時，並不會扮演類似有機染料在染料敏化太陽能電池(dye-sensitized solar cell)反應過程中，染料會吸收可見光而將電子傳遞至TiO₂上的行為(sensitized)¹⁰，因此我將亞甲基藍光分解給扣除後可獲得圖4.20，可發現單純的PdO nanoflakes 薄膜時亞甲基藍的濃度在實驗進行前後並未發生變化，但當其與TiO₂作異質接合形成複合光觸媒後，其光催化效率與單純的TiO₂相比較下會有明顯的提升。我利用 $\ln(C/C_0)$ 對反應時間做圖，在圖4.21做趨勢線，可由趨勢線的斜率獲得和每個試片的一級反應(first-order-reaction)的反應速率常數(kinetic constant, k)和相關係數(R^2)於表4.3，從反應速率常數的比較我可以獲得各個試片較精確的光催化反應速率，最好條件下的複合光觸媒薄膜P25-PdO-4其反應速率大約是純TiO₂為二倍，造成提升光催化的速率的原因將於之後做進一步的探討。

表 4.3 不同條件複合光觸媒的反應速率常數以及相關係數。

	Kinetic Constant (k, h^{-1})	Correlation (R)
P25	0.098	0.998
P25-PdO- 1	0.180	0.998
P25-PdO- 3	0.195	0.998
P25-PdO- 4	0.215	0.995
P25-PdO- 8	0.125	0.997
P25-PdO-12	0.110	0.999
PdO	0	1

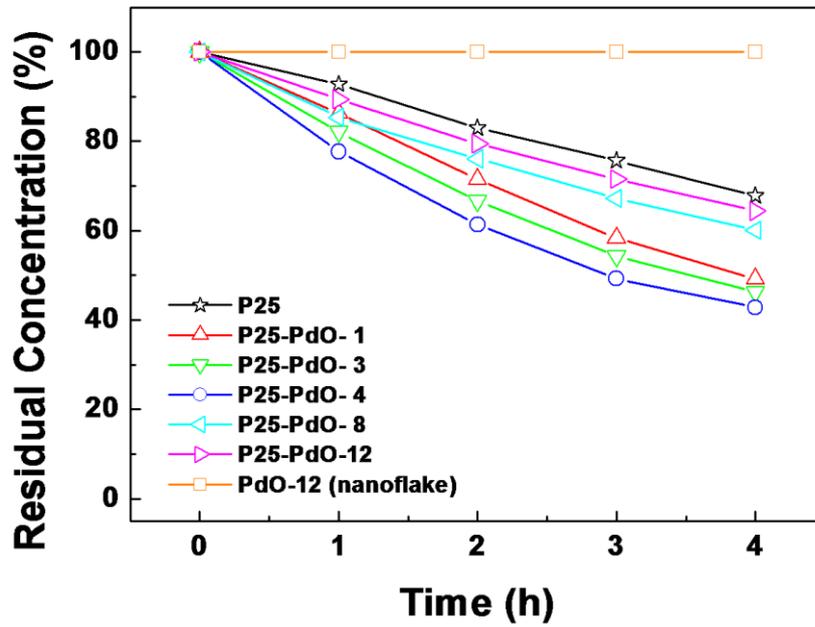


圖 4.20 扣除單純 MB 光分解校正後的光降解。

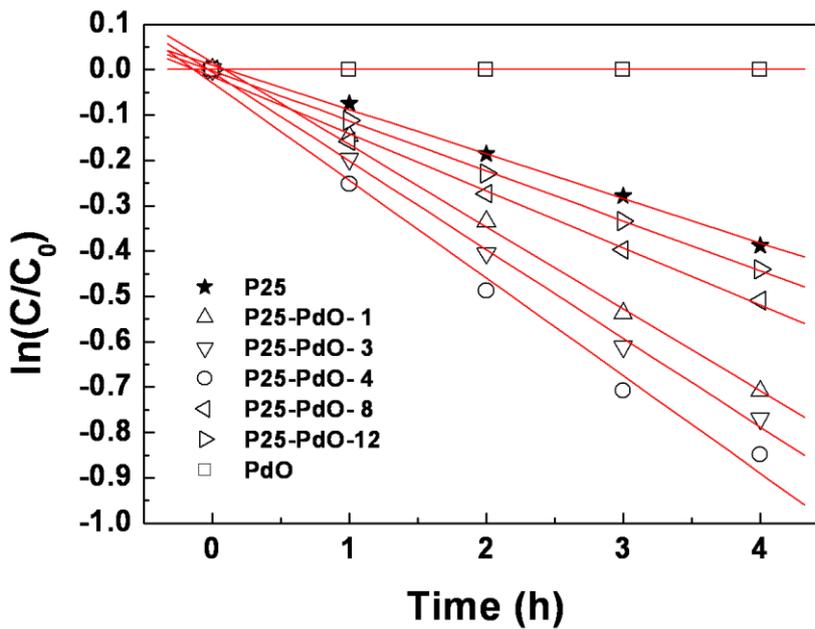


圖 4.21 MB 一級光降解反應校正曲線。

4.2.2 Vis 光照下進行光催化反應

TiO₂ 無法吸收可見光區的光源乃來自於其能隙為 3.2 eV，為了嘗試經由異質接合後的 PdO/TiO₂ 複合薄膜光觸媒，能否在單純只有可見光照射下進行光催化反應，這樣利用與窄能隙的半導體接合而使整個複合光觸媒的在過去的文獻中曾經被探討過^{23,25}。我使光源透過濾光片，使波長在 420 nm 以下的光源皆無法穿透而照射至試片，光催化反應的結果如圖 4.22-23 所示，此時我可發現不管是單純的 TiO₂ 薄膜或是經過 PdO 的披覆後的 PdO/TiO₂ 複合薄膜光觸媒，光降解的效果皆不再存在，只剩下單純亞甲基藍光分解所造成的濃度下降，顯示在我的研究中就算形成異質接合，但單純只有 PdO 被激發的情況下，並不能在可見光照射下造成光催化反應，於此我能夠了解 TiO₂ 被激發與否為光催化反應是否發生的主要原因。而在可見光照下反應結果並沒有明顯的差異，也能夠用來支持我們對單純光分解與光催化降解為分開運作不互相干擾的假設，若有亞甲基藍光敏化(photosensitize)光觸媒進而發的光催化反應，則在可見光照下的實驗結果，有光觸媒存在的亞甲基藍水溶液，比起單純光分解的結果應會有更多的亞甲基藍被分解，而表現更低的殘餘濃度。

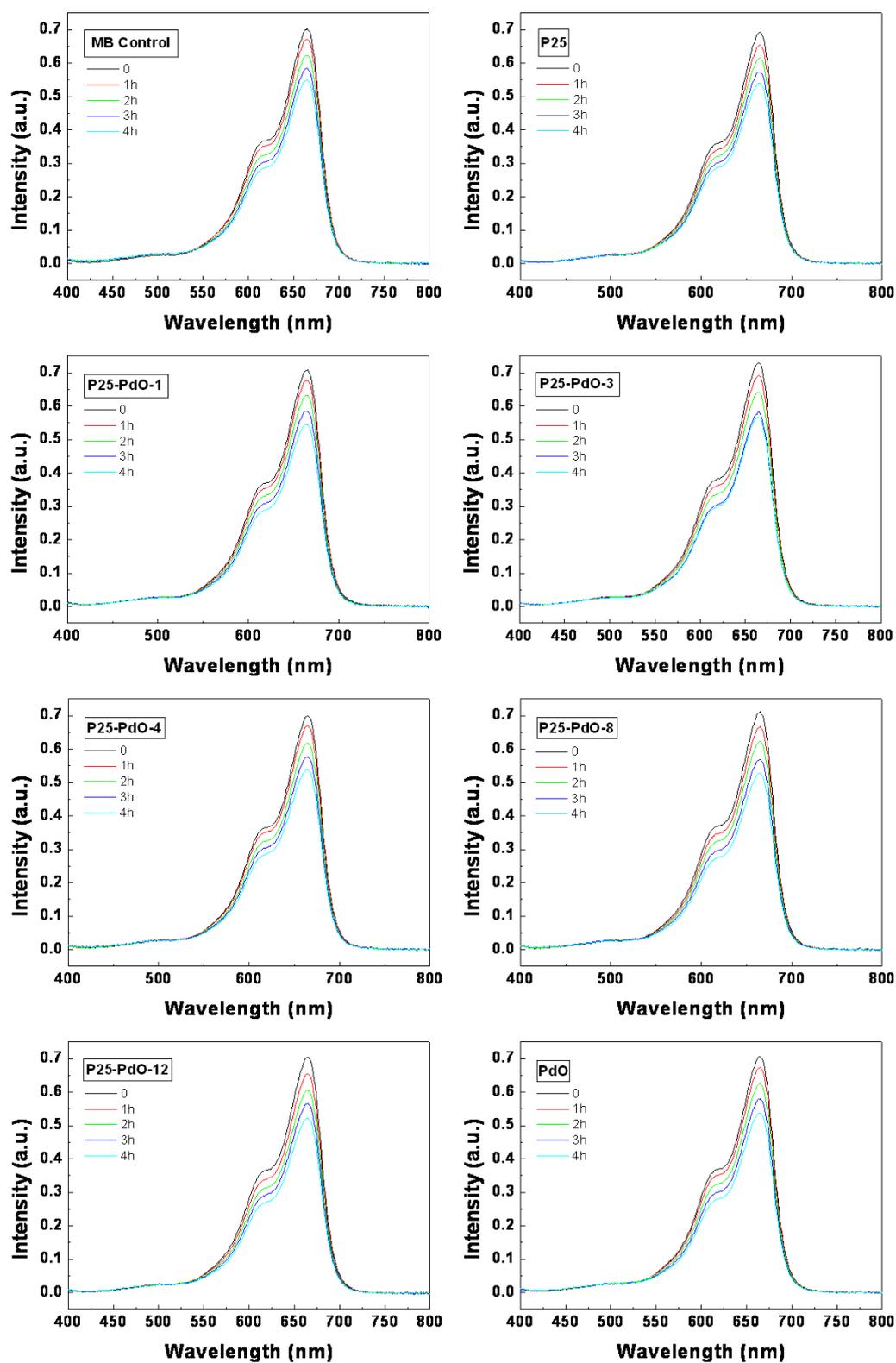


圖 4.22 可見光照下光催化反應 MB 之 UV/Vis 吸收光譜圖。

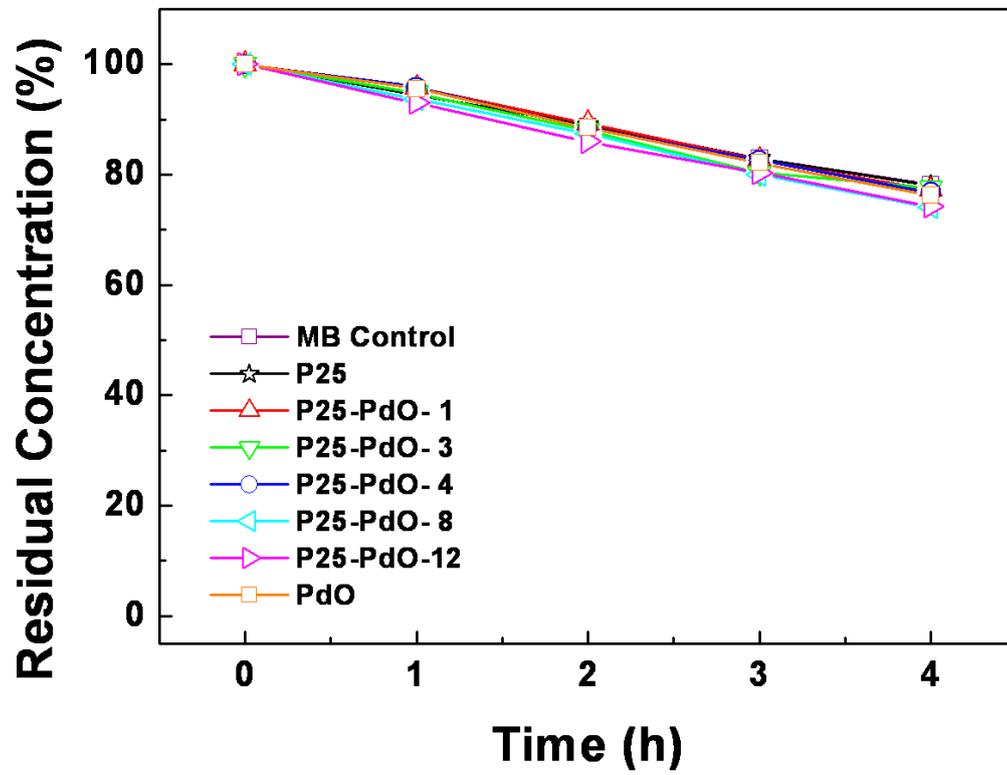


圖 4.23 MB 在可見光光照下之光降解。

4.2.3 複合光觸媒在不同光照下的反應機制

4.2.3.1 PdO/TiO₂ 複合光觸媒在 UV-Vis 照射下的反應機制

由以上的實驗結果可了解，PdO/TiO₂ 複合光觸媒會表現較佳的光降解活性，主要的原因可被說明來自於載子在 PdO 和 TiO₂ 的界面間快速的流動 (charge transfer)，這樣有效分離電子電洞對的過程能夠提升 PdO/TiO₂ 複合光觸媒光降解的效率。為了達到光降解亞甲基藍的目的地，在複合光觸媒界面的載子流動和光觸媒表面與吸附分子間的載子流動，必須比載子再結合的過程更具優勢，由於發生再結合的時間大約是在 picoseconds 到 nanoseconds 間，而載子在界面間流動的時間大約在 microseconds 到 milliseconds 間⁷，所以光觸媒中的電子電洞對地分離必須夠快速，才能在載子再結合之前達到我的目的。在 PdO/TiO₂ 異質接合的情況下，兩個半導體界面的能障 (energy barrier) 能夠促進電子電洞對的分離，當一個 n 型的半導體與另一個 p 型的半導體接合在一起時，經過費米能階的對準 (alignment) 後會形成 Type II 的異質接合如圖 4.24 所示。當受到全波段的光照射下，兩個半導體價帶中的電子會被激發至各自的導帶中，而將電洞留在價帶，而 PdO/TiO₂ 異質接合造成地能障可以驅使電子往 TiO₂ 的導帶流動、電洞往 PdO 的價帶流動，同時異質接合所造成的界面電場 (built-in field) 能夠提升電子電洞對的分離，最後達到載子再結合機率的降低，當這些載子移動到光觸媒表面之後會再與表面吸附的分子進行後續的反應。

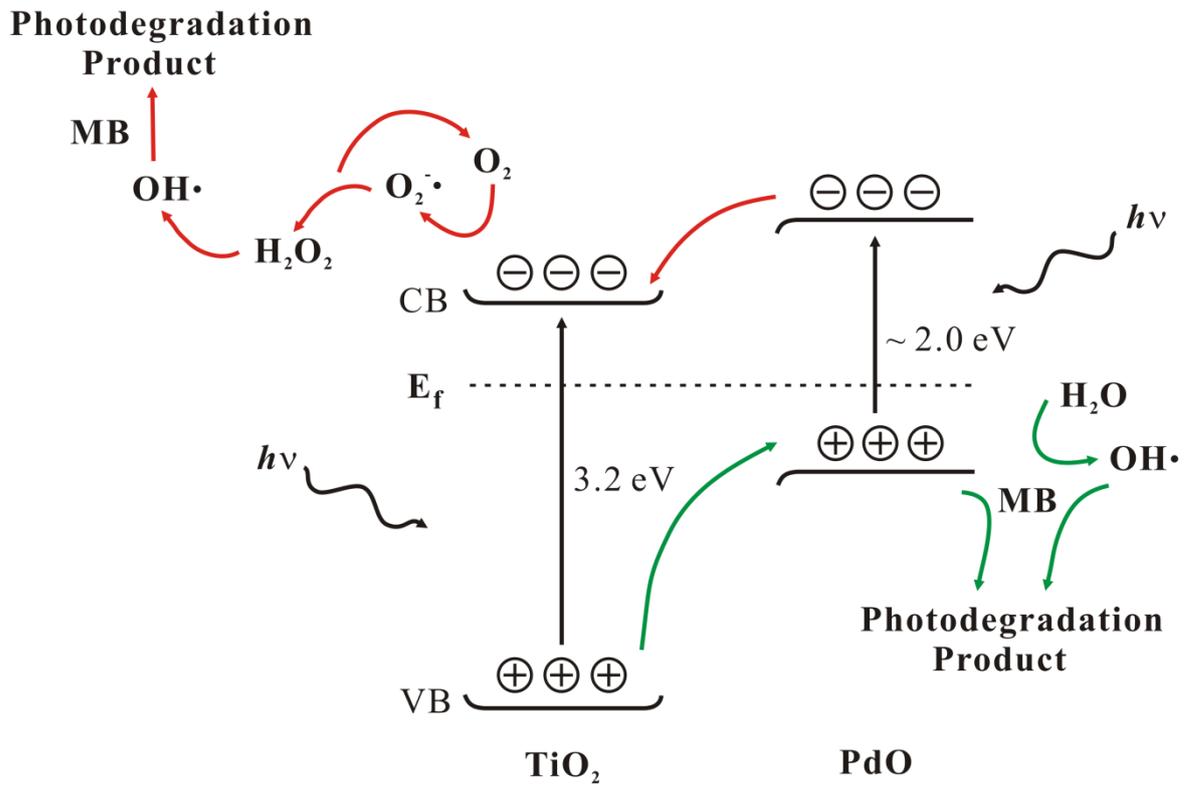
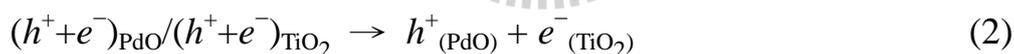
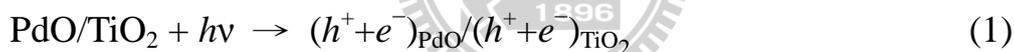


圖 4.24 UV-Vis 照射下載子在材料間流動的機制示意圖。

TiO₂ 光觸媒光降解有機物的研究已經廣泛的被討論，而其反應的過程與機制常被用於解釋其他氧化物半導體的光催化反應機制，這些複雜地光降解有機物的過程都是在水溶液中進行，通常包括不同的表面自由基形成以及吸附在光觸媒上的有機分子發生氧化還原的反應^{32,53}。在這些反應中，利用光激發產生的載子提升在光觸媒表面形成氫氧自由基(OH•)，在起始光降解有機物的過程中扮演極為重要的角色。尤其是光激發產生的電洞，有機會能夠移動到光觸媒表面直接氧化有機分子而使之分解。因此我認為同樣的反應機制能被應用於解釋 PdO/TiO₂ 複合光觸媒光降解亞甲基藍的反應，因此我對被異質接和光觸媒光降解的亞甲基藍的過程提出以下的反應步驟：



首先，在全波段的光源照射下在 PdO 和 P25 內部都會產生電子電洞對(1)，由於 PdO 和 TiO₂ 的異質接合存在與兩半導體之間的界面，電子和電洞分別會快速地往 TiO₂ 和 PdO 流動(2)，電洞會與 PdO 表面吸附的水分子反應而產生 OH• (3)，TiO₂ 上的電子也會藉由吸附在表面的 O₂ 分子與水溶液中的氫離子形成過氫氧自由基 HO₂• (4)-(5)，這時候 HO₂• 會結合形成過氧化氫(H₂O₂)與 O₂ (6)，接下來 H₂O₂ 會被 TiO₂ 上的電子還原形成 OH• (7)，最後會與亞甲基藍分子作用經過一連串反應而使之分解(8)，同時電洞直接氧化分解亞甲基藍分子的反應也會伴隨發生(9)。

4.2.3.2 PdO/TiO₂ 複合光觸媒在 Vis 照射下的反應機制

當了解為何異質接和在兩種半導體皆被激發時能夠提升光催化的效率後，再來便是探討 PdO/TiO₂ 複合光觸媒在可見光的照射下，為何無法表現光催化的反應。從之前文獻中，P. D. Yang, et. al⁵⁴ 在研究矽奈米線與 TiO₂ 結合的複合材料(Si/TiO₂ core/shell nanowires)的光反應時，發現單純利用可見光去做激發時並未能發現光電流，他提出在只有 Si 被可見光激發產生電洞電洞對的情況下，Si 中的類費米能帶會逐漸改變其位置，而使其能帶回到平帶的位置(flat-band potential)而消除能帶的彎曲，電子則無法再由 Si 往 TiO₂ 的導帶移動，載子便只能在 Si 中進行再結合。這種電子電洞對產生而改變費米能階位置的觀點，可以用來解釋 PdO/TiO₂ 複合光觸媒在單純可見光照射下並未表現光催化反應的情形。為了達到光催化的反應，電子電洞

所在的能階位置必須符合還原與氧化的能階，這樣的條件在利用半導體當做光觸媒進行電解水的研究時也必須被遵守。由於在只有可見光的條件下TiO₂並未被激發，在只有PdO被激發情況下，載子在PdO/TiO₂界面的流動只有單一方向，電子會在一開始照光激發時由PdO流向TiO₂的導帶，伴隨非常少量的電洞由TiO₂往PdO流動，此時兩個半導體費米能階的位置會由於兩者載子濃度的不同，與全波段的光源照射下所形成的類費米能階(quasi-Fermi-level)位置不同。因此我認為類費米能階的位置會決定PdO/TiO₂複合光觸媒光催化能力，在可見光照射的情況下，類費米能階(quasi-Fermi-level)的位置無法符合光降解亞甲基藍所需要的氧化還原電位，載子在光觸媒與表面吸附物間流動便不被允許，因此電子電洞對在PdO nanoflake 中的自身再結合便是載子主要運作的途徑，這樣的過程可利用圖4.25來作說明。從先前的討論可了解，PdO nanoflake 薄膜在全波段光照的情況下，未表現光催化現象也可能來自於其類費米能階位置與光降解亞甲基藍初始過程中氧化還原反應電位的不適合互相關聯。

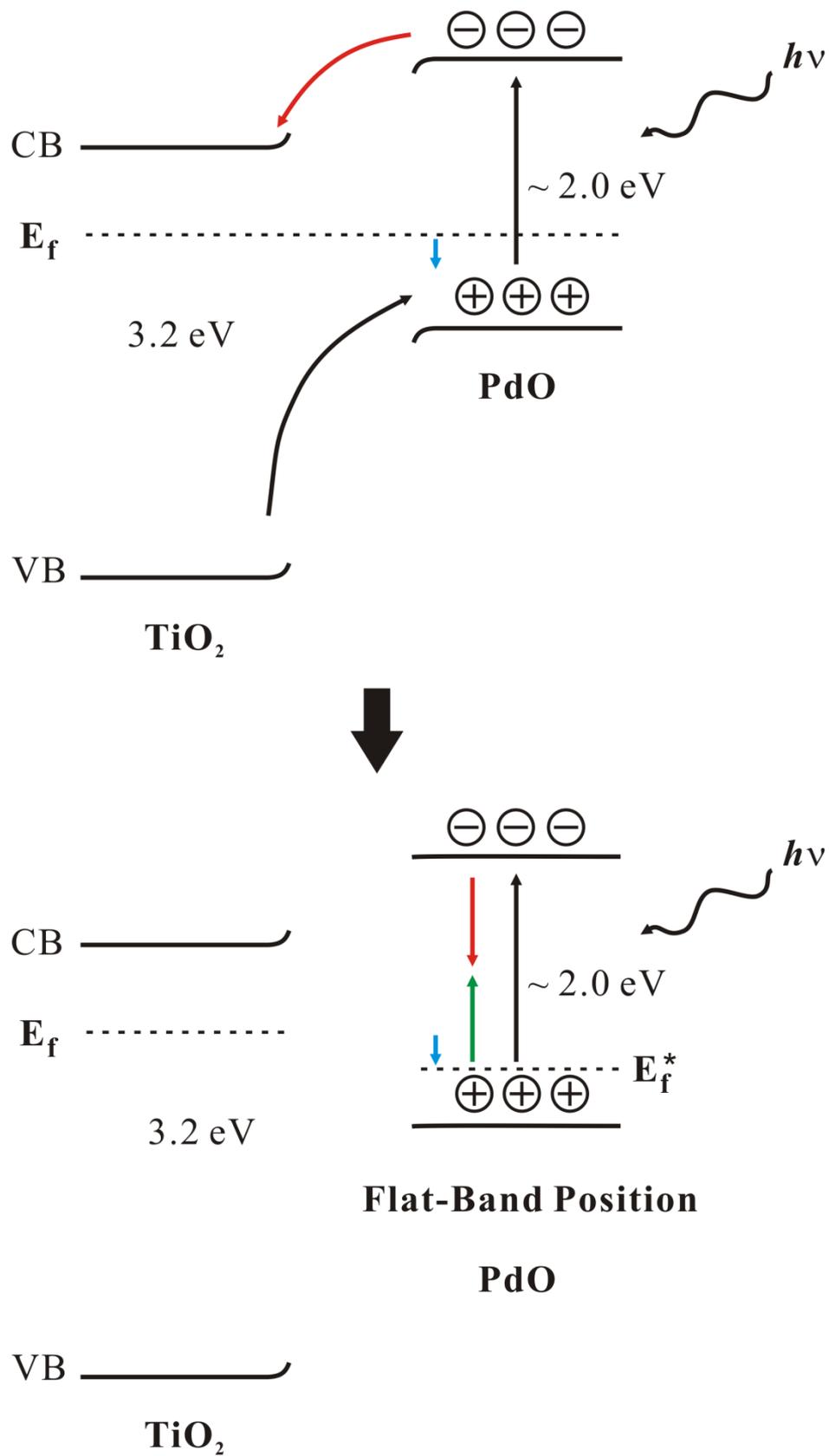


圖 4.25 Vis 照射下載子在材料間流動的機制示意圖。

4.3 PdO/TiO₂ 複合光觸媒可重複使用性之測試

在實際的應用層面，高化學穩定性和能重複使用的光觸媒是被可望獲得的。大部分粉末式的光觸媒，在利用時都必須固定在基材表面，若是維持粉末的形式，在重覆使用時必須經過離心分離出溶液的動作，在應用上也較不易，而本研究中薄膜式的 PdO/TiO₂ 複合光觸媒，僅需於當次光觸媒反應後以清水稍微沖洗，便能再次利用。為了瞭解複合光觸媒的可重複使用性，我選用效能最佳的 P25-PdO-4 試片，進行重覆的光降解亞甲基藍的實驗，圖 4.26 中為進行十次光催化反應後，亞甲基藍的濃度變化趨勢，比較第一次、第五次和第十次的光降解反應，可獲得近乎相同的光降解效率，如此穩定的光催化特性可歸因於 PdO nanoflake 的化學穩定性。利用圖 4.27 比較經過十次光催化反應後 XPS 圖譜，我選用 P25-PdO-4 光催化反應前後的試片來 C(1s)和 Pd(3d)的訊號，Ti(2p)的訊號則是選用表面覆蓋較少 PdO nanoflake 的 P25-PdO-1 試片，以獲得較佳的雜訊比。從光催化實驗前後 C 訊號的比較，極微小的位置變洞我可以推斷 C 訊號來自於大氣中少量的碳微粒；而比較 Pd(3d_{5/2})在~336.9 eV 和 Ti(2p_{3/2}) 在~458.5 eV 的訊號，其位置和強度都並未發生明顯的變化，可以顯示 PdO 和 TiO₂ 再經過多次的光催化分解反應後，呈現極佳的化學穩定性。

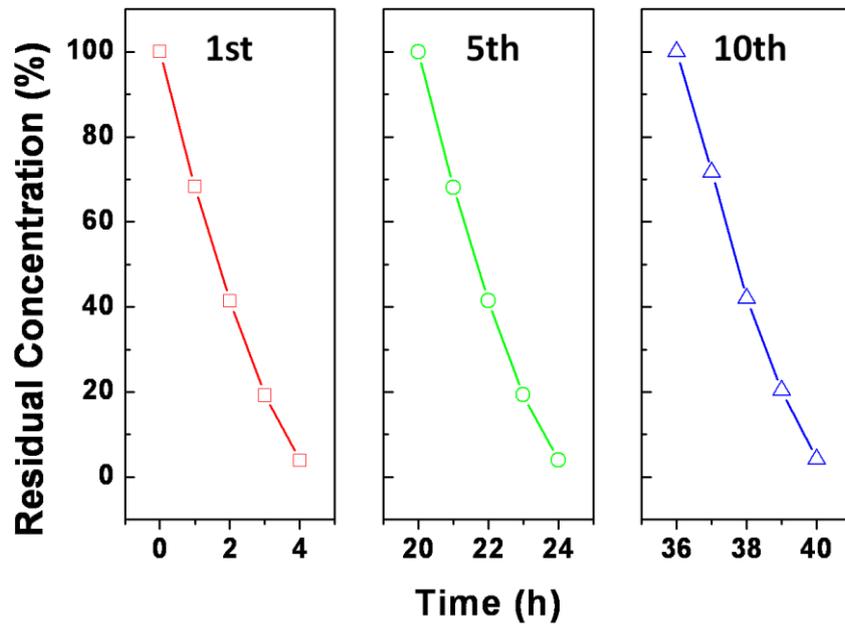


圖 4.26 同一試片經多次反應後的光降解曲線。(a) 第一次 (b) 第五次 (c) 第十次。



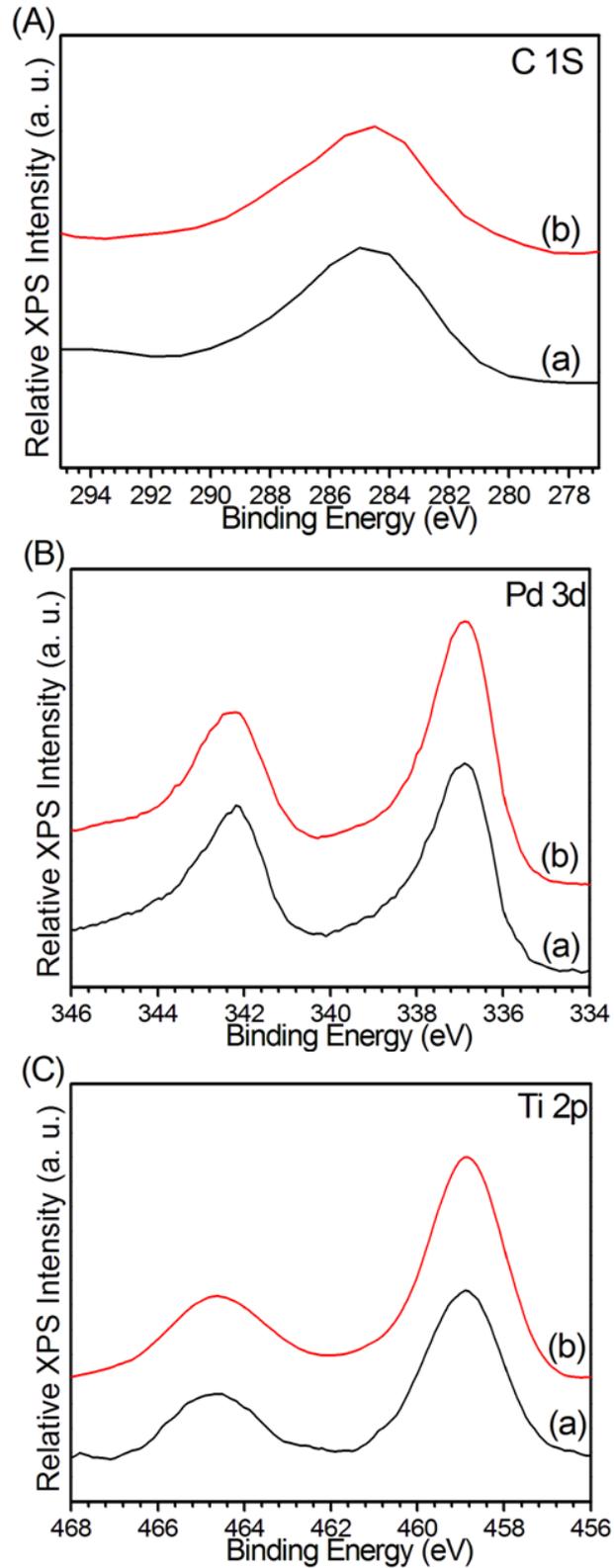


圖 4.27 P25-PdO-4 複合光觸媒光催化反應前後的 XPS 能譜圖。(a)反應前 (b) 十次反應後。

第五章 結論

5.1 結論

利用反應性濺鍍的方式，非常薄的 PdO nanoflake 可以被覆蓋於利用旋轉塗佈法製備的 P25 光觸媒的表面來形成 PdO/TiO₂ 異質接合結構，我利用這樣的複合光觸媒來研究光催化分解亞甲基藍分子。在全波段光源照射下，單純的 P25 光觸媒的在其表面經過四分鐘的 PdO 沉積覆蓋形成異質接合後，其光降解的效率可以提升至原先的二倍。其光催化效率提升的原因來自於，兩個半導體接合後再界面形成的能障，能夠造成快速的電子電洞對分離，而減少載子在單一材料中的快速再結合，載子能有效且快速的與表面吸附分子發生反應，進而造成後續的亞甲基藍光降解反應。我也嚐試利用 PdO/TiO₂ 複合光觸媒在單純可見光照下進行光催化反應，雖然此時 PdO 能被激發，但其表現的光催化效應極不明顯進乎沒有反應，我認為此時不平衡的載子濃度，造成類費米能階(quasi-Fermi-level)的位置移動到不符合光降解亞甲基藍初始反應氧化還原電位的位置。而 PdO/TiO₂ 複合光觸媒在經過多次的光催化反應過程後，依然能夠保持其化學穩定性，顯示這樣的複合材料有潛力應用於需要長時間穩定性的光觸媒中。

5.2 未來展望

在本研究中我可以發現不同材料有不同的能隙及能帶位置，利用 PdO 和 TiO₂ 異質接合不產生新化合物的條件下，來形成 Type II 的相對能階位置，而能夠提供光激發電子電洞對的分離的效率以及載子的生命週期，達到提升光催化反應效率的結果。這樣 PdO/TiO₂ 的複合結構除了可以利用在光催化的研究，將 SiO₂ 基板換成 ATO 或 FTO 導電基板後，則能夠測試其光裂解水(Water splitting)產生氫氣的效率是否能夠優於單一材料。

而為了發掘 PdO 更多的應用方向，其價、導帶相對於其他材料的能階位置若能在之後的研究中被確定，其在水溶液中與反應物的氧化還原電位也能被了解，PdO 在應用與反應機制也能進一步被發掘與突破。



參考文獻

- (1) Fujishima, A.; Honda, K. *Nature* **1972**, 238, 37.
- (2) Linsebigler, A. L.; Lu, G. Q.; Yates, J. T. *Chemical Reviews* **1995**, 95, 735.
- (3) Kang, C. H.; Jing, L. Q.; Guo, T.; Cui, H. C.; Zhou, J.; Fu, H. G. *Journal of Physical Chemistry C* **2009**, 113, 1006.
- (4) Mor, G. K.; Shankar, K.; Paulose, M.; Varghese, O. K.; Grimes, C. A. *Nano Letters* **2005**, 5, 191.
- (5) Sato, S.; White, J. M. *Chemical Physics Letters* **1980**, 72, 83.
- (6) Mohapatra, S. K.; Misra, M. *Journal of Physical Chemistry C* **2007**, 111, 11506.
- (7) Hoffmann, M. R.; Martin, S. T.; Choi, W. Y.; Bahnemann, D. W. *Chemical Reviews* **1995**, 95, 69.
- (8) Wang, E. J.; Yang, W. S.; Cao, Y. A. *Journal of Physical Chemistry C* **2009**, 113, 20912.
- (9) Choi, J.; Park, H.; Hoffmann, M. R. *The Journal of Physical Chemistry C* **2009**, 114, 783.
- (10) Oregan, B.; Gratzel, M. *Nature* **1991**, 353, 737.
- (11) Kohtani, S.; Kudo, A.; Sakata, T. *Chemical Physics Letters* **1993**, 206, 166.
- (12) Niitsoo, O.; Sarkar, S. K.; Pejoux, C.; Ruhle, S.; Cahen, D.; Hodes, G. *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry* **2006**, 181, 306.
- (13) Zhu, K.; Neale, N. R.; Miedaner, A.; Frank, A. J. *Nano Letters* **2007**, 7, 69.
- (14) Baker, D. R.; Kamat, P. V. *Advanced Functional Materials* **2009**, 19,

805.

(15)Asahi, R.; Morikawa, T.; Ohwaki, T.; Aoki, K.; Taga, Y. *Science* **2001**, 293, 269.

(16)Khan, S. U. M.; Al-Shahry, M.; Ingler, W. B. *Science* **2002**, 297, 2243.

(17)Umebayashi, T.; Yamaki, T.; Itoh, H.; Asai, K. *Applied Physics Letters* **2002**, 81, 454.

(18)Burda, C.; Lou, Y. B.; Chen, X. B.; Samia, A. C. S.; Stout, J.; Gole, J. L. *Nano Letters* **2003**, 3, 1049.

(19)Cowan, A. J.; Tang, J. W.; Leng, W. H.; Durrant, J. R.; Klug, D. R. *Journal of Physical Chemistry C* **2010**, 114, 4208.

(20)Sato, S.; White, J. M. *Chemical Physics Letters* **1980**, 72, 83.

(21)Jakob, M.; Levanon, H.; Kamat, P. V. *Nano Letters* **2003**, 3, 353.

(22)Buso, D.; Pacifico, J.; Martucci, A.; Mulvaney, P. *Advanced Functional Materials* **2007**, 17, 347.

(23)Banerjee, S.; Mohapatra, S. K.; Das, P. P.; Misra, M. *Chemistry of Materials* **2008**, 20, 6784.

(24)Zhang, J. Y.; Zhu, H. L.; Zheng, S. K.; Pan, F.; Wang, T. M. *Acs Applied Materials & Interfaces* **2009**, 1, 2111.

(25)Huang, L.; Peng, F.; Wang, H. J.; Yu, H.; Li, Z. *Catalysis Communications* **2009**, 10, 1839.

(26)McBride, J. R.; Hass, K. C.; Weber, W. H. *Physical Review B* **1991**, 44, 5016.

(27)Arai, T.; Shima, T.; Nakano, T.; Tominaga, J. *Thin Solid Films* **2007**, 515, 4774.

(28)Park, K. T.; Novikov, D. L.; Gubanov, V. A.; Freeman, A. J. *Physical Review B* **1994**, 49, 4425.

- (29)Choi, W. Y.; Termin, A.; Hoffmann, M. R. *Journal of Physical Chemistry* **1994**, *98*, 13669.
- (30)Ratanatawanate, C.; Tao, Y.; Balkus, K. J. *Journal of Physical Chemistry C* **2009**, *113*, 10755.
- (31)Peters, K. *Annual Review of Physical Chemistry* **1987**, *38*, 253.
- (32)Houas, A.; Lachheb, H.; Ksibi, M.; Elaloui, E.; Guillard, C.; Herrmann, J. M. *Applied Catalysis B-Environmental* **2001**, *31*, 145.
- (33)Henglein, A. *Chemical Reviews* **1989**, *89*, 1861.
- (34)Brus, L. E. *Journal of Chemical Physics* **1984**, *80*, 4403.
- (35)Wang, J.; Tafen, D. N.; Lewis, J. P.; Hong, Z. L.; Manivannan, A.; Zhi, M. J.; Li, M.; Wu, N. Q. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 12290.
- (36)Borgarello, E.; Kiwi, J.; Gratzel, M.; Pelizzetti, E.; Visca, M. *Journal of the American Chemical Society* **1982**, *104*, 2996.
- (37)Wilke, K.; Breuer, H. D. *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry* **1999**, *121*, 49.
- (38)Lazzeri, M.; Vittadini, A.; Selloni, A. *Physical Review B* **2002**, *65*.
- (39)Lazzeri, M.; Vittadini, A.; Selloni, A. *Physical Review B* **2001**, *63*.
- (40)Yang, H. G.; Sun, C. H.; Qiao, S. Z.; Zou, J.; Liu, G.; Smith, S. C.; Cheng, H. M.; Lu, G. Q. *Nature* **2008**, *453*, 638.
- (41)Han, X. G.; Kuang, Q.; Jin, M. S.; Xie, Z. X.; Zheng, L. S. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 3152.
- (42)Mikhailova, M. P.; Titkov, A. N. *Semiconductor Science and Technology* **1994**, *9*, 1279.
- (43)Chen, H.; Chen, S.; Quan, X.; Yu, H. T.; Zhao, H. M.; Zhang, Y. B. *Journal of Physical Chemistry C* **2008**, *112*, 9285.

- (44)Zhou, X. F.; Hu, C.; Hu, X. X.; Peng, T. W.; Qu, J. H. *Journal of Physical Chemistry C* **2010**, *114*, 2746.
- (45)Yang, H. Y.; Yu, S. F.; Lau, S. P.; Zhang, X. W.; Sun, D. D.; Jun, G. *Small* **2009**, *5*, 2260.
- (46)Gopidas, K. R.; Bohorquez, M.; Kamat, P. V. *Journal of Physical Chemistry* **1990**, *94*, 6435.
- (47)Weber, W. H.; Remillard, J. T.; McBride, J. R.; Aspnes, D. E. *Physical Review B* **1992**, *46*, 15085.
- (48)Sproul, W. D.; Christie, D. J.; Carter, D. C. *Thin Solid Films* **2005**, *491*, 1.
- (49)Shinoki, F.; Itoh, A. *Journal of Applied Physics* **1975**, *46*, 3381.
- (50)Jing, L. Q.; Sun, X. J.; Cai, W. M.; Xu, Z. L.; Du, Y. G.; Fu, H. G. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **2003**, *64*, 615.
- (51)Huang, C. J.; Pan, F. M.; Tzeng, T. C.; Li, C.; Sheu, J. T. *Journal of the Electrochemical Society* **2009**, *156*, J28.
- (52)Mor, G. K.; Varghese, O. K.; Paulose, M.; Shankar, K.; Grimes, C. A. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2006**, *90*, 2011.
- (53)Gnaser, H.; Savina, M. R.; Calaway, W. F.; Tripa, C. E.; Veryovkin, I. V.; Pellin, M. J. *International Journal of Mass Spectrometry* **2005**, *245*, 61.
- (54)Hwang, Y. J.; Boukai, A.; Yang, P. D. *Nano Letters* **2009**, *9*, 410.