

國立交通大學環境工程研究所

碩士論文

以含氮氣體於常溫常壓電漿輔助程序製造可見
光及紫外光觸媒研究

The influence of N-containing gases on the production
of visible light photocatalysts via Atmospheric Pressure
and Temperature Plasma process



研究生：曾郁茗

指導教授：白曠綾

民國九十四年九月

以含氮氣體於常溫常壓電漿輔助程序製造可見光及紫外光
觸媒研究

The influence of N-containing gases on the production of
visible light photocatalysts via Atmospheric Pressure and
Temperature Plasma process

研 究 生：曾郁茗

Student: Yu-Ming Tzeng

指導教授：白曠綾

Advisor: Hsunling Bai

國立交通大學

環境工程研究所



Submitted to Institute of Environmental Engineering

College of Engineering

National Chiao Tung University

In Partial Fulfillment of the Requirements

For the Degree of

Master

In

Environmental Engineering

September 2005

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十四年

致謝

碩士兩年的生涯將劃下句點，從小學一直到現在歷經十多年的求學旅程也將先告一段落了。而在碩士的這兩年中有者不同於之前的回憶，相信對未來的路會有很多的幫助。

在研究所修業其間，很慶幸自己找到了恩師白曠綾教授，在老師的耐心指導及幫助之下，讓學生在研究的路上能更有系統的進行實驗及數據之分析。口試期間復蒙張木彬教授及張淑敏博士對學生論文疏漏及謬誤之處費心審閱即指正，並提供許多寶貴的建議，在此只上最誠摯的敬意與謝意。

本實驗室之氣氛相當融洽，大家也都會互相幫助給予意見。感謝育旨、育豪、錦德、欣惠、淑禎及益凱平日對我在研究經驗上的分享，特別感謝建志學長在這兩年中於研究上的幫助及研究過程中的指導。也很高興能與同窗偵紘、以狀、昱翬、茂銓、建倫、正生、永泰及國沛，一同度過碩士生活。很開心能在研二最緊張沈悶的時候，能遇見文智民谷怡君怡湘財源等學弟妹，讓研二的生活增添了不少輕鬆的氣息。

最後感謝我的家人對我的支持與鼓勵，讓我順利完成學業，僅以此表達我的感謝。

謹誌於

交通大學環境工程研究所

民國九十四年九月

以含氮氣體於常溫常壓電漿輔助程序製造

可見光及紫外光觸媒研究

研究生：曾郁茗

指導教授：白曠綾

國立交通大學環境工程研究所

摘要

二氧化鈦經由氮摻雜後，能利用可見光激發觸媒反應，使在可見光下對於污染物亦有良好分解效率。本實驗使用含氮氣體於常溫常壓電漿輔助程序製造氮摻雜觸媒，分別在可見光及紫外光照射範圍進行異丙醇光催化反應。研究中分別使用氮氣、氮氣加氫氣及氧氣加氫氣的混合氣體作為載流氣體來製備光觸媒，並進行光催化效率、吸光度、粒徑分佈、產量及表面分佈等特性分析，以及探討製備時間、製備次數及電漿反應區長度對觸媒產率及異丙醇處理效率之影響。

研究結果顯示，使用純氮氣做為載流氣體比使用氮氣及氫氣為載流氣體所製備出之觸媒粒徑為小且均勻性較佳、觸媒覆蓋較為平坦及光催化效率較佳。在產量方面使用純氮氣做為載流氣體每小時約有 $37.5 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 的產量，而使用氮氣及氫氣為載流氣體每小時約有 $50.0 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 的產量。本研究結果亦顯示目前所使用之反應器，製造之觸媒必須到了第四批（16 小時）之後所產出之觸媒才会有較穩定的效率，以純氮氣做為載流氣體製備觸媒待穩定後，經由可見光催化四小時後每克觸媒能分解 21 mg 的異丙醇，後續研究應加強光觸媒製造反應器之改良，以較快獲得穩定性高及可見光催化反應性佳之光觸媒

關鍵字：可見光光催化、異丙醇、光觸媒、氮摻雜觸媒、氮氣

The influence of N-containing gases on the production of visible light photocatalysts via Atmospheric Pressure and Temperature Plasma process

Student: Yu-Ming Tzeng

Advisor: Dr. Hsunling Bai

Institute of Environmental Engineering
National Chiao Tung University

ABSTRACT

N-doped titanium dioxide nanoparticles can improve the visible light utilization rate and decompose pollutants in the visible light range. In this study, the N-doped titanium dioxide was fabricated by Atmospheric Pressure Plasma Enhanced Nanoparticles Synthesis (APPENS) method with different N-containing gas sources. The photocatalytic efficiency, optical properties, particle size and product yield at different N-containing were discussed. The destruction efficiencies of IPA under both UV and visible photo-catalytic oxidation conditions were also compared for these photocatalysts.

The results showed that powders fabricated by pure nitrogen gas had smaller size, uniform thickness and better photocatalysis efficiency than those fabricated by either 17% NH_3 +83% N_2 or 80% Ar +20% O_2 as carrier gases. The yield of photocatalysts fabricated by pure nitrogen gases was $37.5 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ per hour, and it was $50.0 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ per hour as fabricated by 17% NH_3 +83% N_2 . Although the photocatalysts showed photo-oxidation activity under visible light source, the APPENS process should be further modified to achieve a more steady-state production rate as well as a higher photocatalytic activity.

Keywords: visible light photocatalysis, IPA, photocatalyst, N-doped catalyst, nitrogen

目錄

表目錄.....	IV
圖目錄.....	V
第一章 前言.....	1
1.1 研究緣起.....	1
1.2 研究目的.....	2
第二章 文獻回顧.....	3
2.1 二氧化鈦之基本特性與光觸媒作用原理.....	3
2.1.1 二氧化鈦之基本特性.....	3
2.1.2 光觸媒作用原理.....	4
2.2 二氧化鈦的製備方法.....	5
2.3 二氧化鈦光觸媒改質.....	7
2.3.1 改質方法.....	7
(1) 添加金屬改質.....	7
(2) 使用氮摻雜進行改質.....	8
(3) 表面敏化.....	10
(4) 加入其他半導體.....	10
2.3.2 製備觸媒進行改質後與商用觸媒之比較.....	11
2.4 影響光催化原因之探討.....	13
2.4.1 熱處理方式.....	13
2.4.2 薄膜厚度.....	15
2.4.3 晶相.....	16
2.5 異丙醇之特性與處理.....	17
2.5.1 異丙醇之特性.....	17

2.5.2 二氧化鈦光催化異丙醇反應	18
第三章 實驗步驟與方法	19
3.1 實驗藥品及設備	19
3.2 二氧化鈦光觸媒之製備	22
3.2.1 常溫常壓電漿輔助法	22
3.2.3 商用觸媒塗敷.....	26
3.2.2 以常溫常壓電壓輔助法製作氮摻雜二氧化鈦的控制條件.	26
3.2 觸媒顆粒之鑑定	28
3.2.1 吸光度.....	28
3.2.2 晶相分析.....	28
3.2.3 粒徑及厚度分析.....	28
3.2.4 觸媒光催化活性之測試.....	29
空白試驗.....	29
可見光光催化試驗.....	30
第四章 結果與討論	31
4.1 二氧化鈦的性質	31
4.1.1 粒徑大小與顆粒聚集	31
4.1.1-1 電漿區電場強度之影響.....	31
4.1.1-2 電極間距之影響.....	34
4.1.2 晶相分析	38
(1) 鍛燒前後觸媒之晶相分析	38
(2) 不同載流氣體產生觸媒之晶相分析.....	40
4.1.3 厚度、表面粗糙度與產量	43
時間的影響.....	43

載流氣體組成的影響.....	44
4.2 可見光之光催化實驗	52
4.2.1 背景實驗	52
4.2.1-1 無觸媒直接光解實驗.....	52
4.2.1-2 觸媒吸附實驗.....	53
4.2.2 觸媒光催化反應效率	54
4.2.2-1 鍛燒方式之影響.....	54
4.2.2-2 製備時電極間距之影響.....	56
4.2.2-3 製備次數之影響.....	58
4.2.2-3 載流氣體組成之影響.....	61
4.2.2-4 製備時間之影響.....	64
4.2.3 自製觸媒與商用觸媒 ST-01 之比較.....	67
4.3 UV 光之光催化.....	69
4.4 吸收光譜.....	71
4.5 副產物分析	74
4.5.1 光催化副產物	74
第五章結論與建議	76
5.1 結論	76
5.2 建議	77
參考文獻.....	78

表目錄

表 2.1 PECVD 法中影響製備觸媒之參數	6
表 2.2 不同氮摻雜方法	9
表 2.3 二氧化鈦之不同熱處理方式	14
表 2.4 IPA 之物化性質	17
表 3.1 質量流量控制器設備規格	20
表 3.2 常溫常壓電漿輔助法製備觸媒實驗控制條件	27
表 3.3 不同載流氣體所使用之氣體流量	27
表 4.1 製備光觸媒在不同載流氣體下 anatase 晶徑的變化情形	42
表 4.2 製備觸媒於不同時間下之基本特性比較	47
表 4.3 製備時間與產生量 (6 hrs)	51

圖目錄

圖 2.1 二氧化鈦光觸媒的結晶構造.....	3
圖 2.2 複合半導體之光激發反應.....	11
圖 2.3 TiO ₂ 光照射示意圖	16
圖 3.1 (a) 以平板式常溫常壓電漿輔助奈米微粒製造系統系統製備光觸媒之示意圖	21
圖 3.1 (b) 平板式電漿反應器示意圖	22
圖 3.2 常壓電漿輔助奈米微粒製造系統製造觸媒微粒流程圖	25
圖 3.3 批次光催化反應器.....	30
圖 4.1 電流-電壓&功率-電壓曲線.....	32
圖 4.2 觸媒沈積於玻璃基材之 SEM 分析圖	33
圖 4.3 不同電漿反應區長度之 SEM 分析圖	35
圖 4.4 不同載流氣體製備觸媒之 SEM 圖形	37
圖 4.5 製備之光觸媒鍛燒前後之 XRD 比較.....	39
圖 4.6 不同載流氣體經過鍛燒後之 XRD	41
圖 4.7 以 N ₂ & NH ₃ 為載流氣體時之製備時間對觸媒厚度影響之 SEM 觀測	45
圖 4.8 以 N ₂ 為載流氣體時之製備時間對觸媒厚度影響之 SEM 觀測.....	46

圖 4.9 不同載流氣體產生觸媒與時間關係圖	48
圖 4.10 不同載流氣體製備觸媒薄膜厚度之 SEM 圖形	50
圖 4.11 不同載流氣體製備觸媒之產量及厚度比較.....	51
圖 4.12 可見光下直接解光催化實驗之 IPA 濃度對時間變化圖	52
圖 4.13 不同載流氣體製備觸媒每毫克之吸附量	53
圖 4.14 不同鍛燒方式之觸媒在可見光下之催化效率	55
圖 4.15 不同電極間距製備觸媒於可見光下異丙醇去除效率對 時間之結果.....	57
圖 4.16 製備次數對重量之影響圖.....	58
圖 4.17 (a)不同觸媒製備次數效率對時間之結果.....	59
圖 4.17 (b)不同觸媒製備次數每克觸媒分解異丙醇對時間之 結果.....	59
圖 4.18 (a)不同載流氣體製備之觸媒於可見光下效率對時間 之結果.....	63
圖 4.18 (b)不同載流氣體製備之觸媒於可見光下每克觸媒分 解異丙醇對時間之結果.....	63
圖 4.19 (a)不同製備時間在可見光下異丙醇分解效率對時間 之結果.....	65
圖 4.19 (b)不同製備時間在可見光下每克觸媒分解異丙醇對	

時間之結果.....	65
圖 4.20 (a)不同製備時間在可見光下異丙醇分解效率對時間 之結果.....	66
圖 4.20 (b)不同製備時間在可見光下每克觸媒分解異丙醇對 時間之結果.....	66
圖 4.21 以氮氣（100%）為載流氣體製備觸媒與 ST01.....	68
圖 4.22 (a)不同載流氣體製備之觸媒在紫外光下分解效率對 時間之結果.....	70
圖 4.22 (b)不同載流氣體製備之觸媒在紫外光下每克觸媒分 解異丙醇對時間之結果.....	70
圖 4.23 不同觸媒製備次數之吸收光譜比較	72
圖 4.24 純氮氣所製備之觸媒與商用觸媒（ST-01）吸收光譜 之比較.....	73
圖 4.25 不同時間製備觸媒於可見光下之丙酮濃度	75

第一章 前言

1.1 研究緣起

近幾年來的室內空氣品質問題越來越被人們所關心，民眾也多使用空氣清淨設備來去除空氣中的有害物質。然而一般傳統的空氣清淨設備往往是使用濾材來去除空氣中的微粒，或是使用吸附材料吸附有害氣體，其多僅將有毒物質進行不同相之間的轉換，而非使其轉變為對人體無害之物質。使用二氧化鈦進行光催化反應自 1972 年經由 Fujishima 與 Honda 提出之後，這三十多年來被廣泛的研究，光觸媒可在低溫或是室溫的環境下反應，其光催化反應為利用光的能量激發產生電子、電洞對，進而再產生具有強氧化能力的物質(如氫氧自由基等)，而能夠去除有機物質，最終可將其轉化為對人體無害的二氧化碳跟水。

二氧化鈦雖然擁有良好的氧化還原、殺菌能力，但是因其能階過大，因此需要紫外光才可發生反應。在可見光下的利用率不佳，是二氧化鈦在使用上極需克服的地方，近年來有許多學者研究將二氧化鈦進行改質，讓二氧化鈦在可見光下亦有良好的效率。其中有學者提出使用貴重金屬與二氧化鈦結合(Anpo,1997)，或是加入氮摻雜於二氧化鈦中，能有效減少能隙，使其在可見光下反應變得可行(Asahi et al.,2001)。此乃因經由金屬或氮摻雜後，電子電洞對將不易結合而能提升光催化效率。此外二氧化鈦顆粒的大小如能進入到奈米等級時，亦會提升光催化時的利用效率，因當以粒子狀存在且尺寸下降到奈米尺寸時(<10nm)，量子效應將變得十分顯著，而使得電子電洞的氧化還原能力增強，因此增加了光催化有機物的效果(Anpo et al.,1987)。

1.2 研究目的

先前本實驗室(Bai et al.2004)利用圓管型常溫常壓電漿輔助奈米微粒製造程序 (Atmospheric Pressure Plasma Enhanced Nanoparticles Synthesis ; APPENS) 製作出顆粒分佈均勻奈米級二氧化鈦，然而圓管反應器有觸媒產量無法精確測量、塗敷觸媒表面積不易計算及無法重複使用等缺點。本研究嘗試以平板式反應器改善圓管型反應器之缺點，此外亦將探討常溫常壓電漿輔助法中不同載流氣體組成參數對所製備觸媒之影響。

本研究利用常溫常壓電漿輔助奈米微粒製造程序製造出光觸媒後，將光觸媒利用 SEM、XRD 等儀器分析研究觸媒之厚度、粒徑及晶相等。並以所得之觸媒進行光催化去除 VOC_S 反應，探討不同載流氣體及不同參數所製備觸媒對光催化活性的影響

本研究目的如下：

- 1.使用 APPENS 法在不同載流氣體組成下製備觸媒，探討不同載流及鍛燒氣體(N₂、NH₃ 及 O₂ 氣體)對於所製備觸媒的光催化效率、粒徑及玻璃基材上沈積情形的影響。
- 2.研究製備時間、製備次數、電漿反應區長度及鍛燒所通入氣體等參數，對於使用 APPENS 法製備出觸媒的光催化效率之影響，並找出最佳參數。

第二章 文獻回顧

2.1 二氧化鈦之基本特性與光觸媒作用原理

2.1.1 二氧化鈦之基本特性

二氧化鈦的結晶結構共有金紅石 (rutile)、銳鈦礦(Anatase)及板鈦礦(brookite)三種，而其中以金紅石為最穩定的結晶結構，圖2.1為常見的銳鈦礦 (Anatase) 及金紅石 (Rutile) 的結晶構造，藉由XRD觀察非結晶形二氧化鈦在不同鍛燒溫度下的變化，發現當鍛燒溫度為300-500°C時會呈現銳鈦礦，700-900°C時晶相則由銳鈦礦轉變為金紅石的過渡時期，而溫度到達1000°C時則會完全轉變為金紅石(Martin et al.,1996; Won et al.,2001)。二氧化鈦為四方體對稱原子排列的n型半導體，其晶體以鈦原子為中心，周圍有六個氧原子而形成八面體結構。

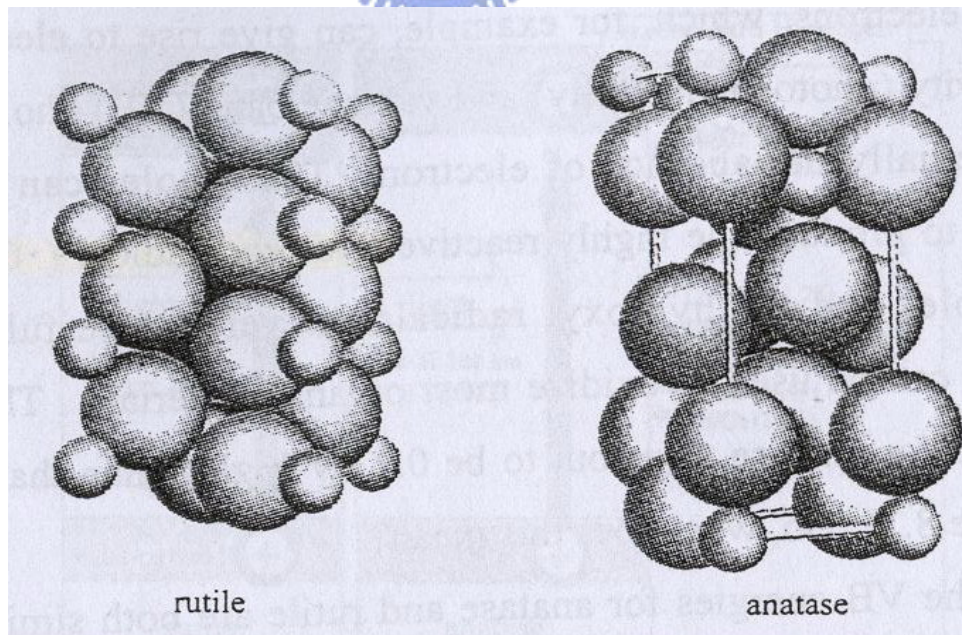


圖 2.1 二氧化鈦光觸媒的結晶構造 (Fujishima et al., 1999)

2.1.2 光觸媒作用原理

光觸媒作用原理如下：當以大於二氧化鈦能隙的光源照射後，電子會由導電帶躍遷至傳導帶，因而產生電子-電洞對。當半導體收到光照射而產生電子躍遷時其所需要之最短波長為：

$$\lambda = \frac{hc}{E_g}$$

其中 λ 為入射光波長(nm)、 h 為普瑯克(Planck)常數 ($=6.63 \times 10^{-34}$ J·s)、 c ($=3 \times 10^8$ m/s) 為光速、 E_g 為能帶間隙能量。以銳鈦礦二氧化鈦為例，其能帶間隙能量 (3.2 eV)，故須紫外光 ($\lambda < 387$ nm) 的光源才可激發二氧化鈦產生光觸媒作用。當銳鈦礦二氧化鈦處於室溫時可被視為一絕緣體，高溫時則具有少許之導電度。電子會與氧分子結合成為超氧離子自由基，而電洞會與氫氧根反應成為氫氧離子自由基，所產生的兩種自由基具有高氧化還原能力，因此可將有機物降解為二氧化碳及水，而達到淨化的效果 (Fujishima et al., 1999)。

2.2 二氧化鈦的製備方法

由於在二氧化鈦上的發展日漸進步，故有許多製備二氧化鈦粉末的方法也陸續被提出，其中包括化學氣相沈積法 (CVD)、溶膠凝膠法 (Li et al.,1999;Zoppi et al.,2003)、噴霧熱解法 (Natarajan et al.,1998)、蒸鍍法、雷射光誘導化學氣相沈積法(Halary et al.,1999)、液相化學沈澱法和金屬高溫氧化等。在這些技術中又以化學氣相沈積與溶膠凝膠法的技術最為普遍，主要原因為此兩者兼具製程之簡易性與二氧化鈦合成品的品質穩定性。而兩者中化學氣相沈積法較之溶膠凝膠法的主要之優點為晶相的均勻度與純度較易控制，並且適於量產化。為能降低沈積反應溫度，亦有學者提出以電漿輔助化學氣相沈積法 (plasma-enhanced CVD, PECVD) 與有機金屬化學氣相沈積法 (metal organic CVD, MOCVD) 改善傳統之高溫化學氣相沈積製程技術 (Battiston et al., 2000)。

傳統PECVD法在沈積薄膜時需在真空的情況下 (0.001-1 mbar) 進行高頻率或是微波放電 (Ysusuda,1985)，而本實驗所使用之 APPENS源起於1952年Simens使用常壓電漿產生臭氧，之後應用到 VOCs控制 (張,1994)，以及製備有機 (Yokoyama et al., 1990) 與矽基薄膜(Foest et al., 2003; Martin et al., 2004)，其較傳統PECVD法因不需在高溫或是低壓的條件下進行，故能減少製備時之花費，在薄膜製備上亦有良好的表現。Bai et al.(2004)亦使用常溫常壓電漿輔助法成功製備出顆粒均勻，並在可見光下有良好效率之氮摻雜二氧化鈦觸媒。

使用電漿放電方法製備觸媒微粒時電極間距、製備時的電功率、載流氣體及沈積時間等參數對於觸媒微粒的生成情形均會有所影響，表2.1為PECVD法中各參數對於製備觸媒之影響，可發現載流氣

體對於觸媒表面薄膜透明度增加及化合物的摻雜有所幫助，而電漿反應區長度縮短則會產生粒徑較大之觸媒。

表 2.1 PECVD 法中影響製備觸媒之參數

作者	影響參數	影響
Lee et al. (1996)	不同電極間距 (11-17 cm) 及反應器內壓力	在電極間距較短時會產生較大的 TiO ₂ 顆粒，並會有較粗糙的表面，而壓力大小不會影響觸媒尺寸，但壓力較大 (1.5 mTorr) 時會有較快的沈降速度。
Martinet et al. (1997)	不同沈積時間與薄膜厚度的關係	薄膜厚度會隨沈積時間呈接近線性成長
Battison et al. (2000)	不同電漿氣體 (Ar、N ₂ 及 O ₂)	使用 O ₂ 做為電漿氣體時可得到透明度高的薄膜，使用其他電漿氣體則會得到灰藍色的薄膜
Huang et al. (2002)	改變製備的電功率從 50-150 瓦特	當電功率增加 (50→150 W) 時製備的 TiO ₂ 折射率也會隨之增加 (2.42→2.8)
Huang et al. (2004)	薄膜表面特性與氧氣的流量的關係	有充分氧氣的存在所產生的 TiO ₂ 薄膜會較平滑，薄膜上顆粒聚集也比較密集
McCurdy et al. (2004)	將製備的 TiO ₂ 於真空的狀況下分別在 850、900 及 950°C 進行鍛燒	900°C 下鍛燒時 TiO ₂ 會轉變為 Ti ₂ O ₃ ，而在 950°C 下鍛燒時有部分 TiO ₂ 會被進一步還原為 TiO
Miao et al. (2004)	使用氫氣與氮氣的混合電漿與在氮氣下鍛燒	形成氮摻雜的 TiO ₂ ，能隙由 3.4 eV 降為 2.9 eV

2.3 二氧化鈦光觸媒改質

2.3.1 改質方法

近年來許多研究指出改質後的二氧化鈦觸媒，而這些改質後的觸媒效率都有很大的提昇，部分在可見光下亦有良好的催化效率。而這些研究指出促進改質後二氧化鈦光催化效率的主要原因為：降低電子電洞結合的機會、進行能階的摻雜、促進二氧化鈦的物理性質如表面積增加、孔洞增加等。在眾多的改質方法中，主要分為四種：(1)添加金屬(2)氮摻雜改質(3)表面敏化(4)加入其他半導體。

(1)添加金屬改質

添加金屬進行改質主要有兩種效應，(1)當使用金屬離子改質時，產生的電子將與金屬離子結合，能夠增加電子電洞分離讓觸媒在可見光下效率增加。(2)增加二氧化鈦的比表面積等物理特性。

在金屬離子改質中多使用貴重金屬（如Pt、Pd、Au及Ag等）加入二氧化鈦內，而當使用金屬離子摻雜的方法進行改質時，並不會使吸收光譜產生類似紅移的現象，只會使某一部分的吸收度提升，需要金屬離子植入才會使改質後觸媒產生紅移現象（Anpo et al.,2003）。如Anpo（1997）及Obuchi et al. (1999)將Pt摻雜於高純度二氧化鈦中比較摻雜前後的效率變化，且以ESR（electron spin resonance）分析兩者表面鈦離子濃度，發現摻雜後的二氧化鈦效率會增加也擁有較佳的吸附能力，但表面鈦離子濃度在光激發後卻不會增加，顯示Pt的摻雜有效降低電子電洞再結合。

Fu et al.(1996)利用Sol-gel法製備TiO₂時添加SiO₂及ZrO₂，在紫外光下處理氣相中的乙烯，發現有添加金屬氧化物的TiO₂比沒添加時去除率增加3倍，原因是金屬的添加增加了TiO₂的比表面積。Chen et al.(1999)利用商用P-25二氧化鈦觸媒，添加Pt進行改質，進行醇類的

光催化測試，發現改質後醇類的轉化率及二氧化碳的產生率都有所增加，推測其乃因Pt的添加造成二氧化鈦孔洞的增加所致。

(2)使用氮摻雜進行改質

在 1986 年首先由 Sato et al. (1986) 進行氮摻雜的改質，而 Asahi et al.(2001)發現將 TiO_2 粉末通過氨氣在高溫下鍛燒會產生 $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ ，所產生的新觸媒吸光度提升並且在可見光下亦有良好的表現。Valentin et al.(2004)指出在同樣銳鈦礦和金紅石的多晶形物結構中，進行氮摻雜之後 N 2p 會座落在 O 2p 之上。在銳鈦礦方面會因氮摻雜產生能階的變化而造成了紅移的現象，使得吸收光譜偏向了可見光。對於金紅石而言，上述的現象反而被氮摻雜現象所伴隨的 O 2p 的收縮現象所蓋過去，反而增加反應時所需之能量。

Irie et al.(2003)指出進行觸媒氮摻雜後，雖然對於觸媒在可見光下之效率能有很大的提昇，但觸媒氮摻雜時亦會將 TiO_2 還原，形成氧的空缺。氧的空缺則會促進電子電洞的結合，形成了量子產生率的下降，因此 doping site 也能當作電子電洞結合中心，過多的氮摻雜會造成光催化效率的減少。

氮的摻雜確實能夠提昇二氧化鈦在可見光下的光催化效率，有許多的氮摻雜方法也陸續被提出，其中包括濺鍍法 (Sputting)、水解法、熱解法、Sol-Gel 法及 PECVD 法等。表 2.2 為文獻中製備氮摻雜二氧化鈦所使用之不同方法，這些氮摻雜方法雖然不盡相同，但主要使用含鈦之有機溶劑配合氨氣體進行製備。

表 2.2 不同氮摻雜方法

作者	方法	影響
Asahi et al.(2001)	商用二氧化鈦粉末通過氮氣在高溫下鍛燒	吸光度提升並且在可見光下亦有良好的表現。
Diwald et al.(2004)	濺鍍法配合 N^{2+}/Ar^+ 的混合物，之後在高真空下 $623^{\circ}C$ 鍛燒	在氮摻雜後，有藍移的現象發生。
Miao et al.(2004)	反應性DC磁控濺鍍法使用氮氣及氬氣的混合電漿前處理	吸收光譜的邊緣由 363 nm 轉變為 428 nm。
Suda et al.(2005)	脈衝雷射沈積法使用Ti、TiO、TiO ₂ 及TiN為雷射靶材，配合在氮氣及氧氣的混合氣體中	於 400 nm-700 nm 光照射下，分解甲基藍效率較無氮摻雜高。
Mohamed et al.(2004)	利用Ti做為標靶，使用反應性DC磁控濺鍍法並配合氮氣及氧氣的混合氣體	使能隙降到 2.2 eV。
Valentin et al.(2005)	使用Sol-Gel法將TTIP與NH ₄ Cl溶在異丙醇中均勻攪拌，再以70 ^o C烘乾最後以500 ^o C鍛燒	吸收光譜的邊緣朝向可見光移動
Sato et al.(2005)	使用水解法將TTIP或是TiCl ₄ 溶於氨水中並330 ^o C下鍛燒	大部分吸收光譜座落在 400 nm 以上
Li et al(2005)	將混合TiCl ₄ 及其他含氮之前驅物如尿素及氟化氮等液體，使用噴霧熱解	氮摻雜後之觸媒和商用 P-25 比較明顯有較佳的效率。

(3)表面敏化

利用染料(dye)分子經由化學或是物理吸附的方式，吸附到二氧化鈦觸媒上，在二氧化鈦的表面進行敏化 (Sensitization) 作用，其目的為當敏化劑經由光激發產生電子時，產生的電子被傳送到二氧化鈦的導帶後再進行氧化還原反應。Cho *et al.* (2001)指出當使用染料附著在二氧化鈦表面，再由可見光激發染料後，電子傳送至二氧化鈦之導帶，最後達成破壞污染物之目的，因反應過程中半導體未被激發，故無電子與電洞再結合之問題。雖然使用光敏化劑能夠使二氧化鈦在可見光下反應，但其光效能很低，這是因為電子轉換到表面物質的速率，較其回到光敏化劑的速率慢得多所致(Bae *et al.*,2003)。

(4)加入其他半導體

TiO₂是一個很穩定的半導體，但其能隙過大，所以只能在紫外光下反應，但結合其他能隙較小的半導體觸媒如CdS後，因添加的半導體CdS能隙較小，所以在可見光的範圍下亦可受到光激發產生電子電洞對，並將電子傳送至TiO₂的導帶而進行反應，而CdS之光激發反應如圖2.2所示，則兩者的結合就可形成一穩定且在可見光下反應的觸媒。Serpone *et al.* (1995) 利用CdS/TiO₂、ZnO/TiO₂、TiO₂/Fe₂O₃、以及ZnO/Fe₂O₃ 等複合式的半導體，對phenol、2-chlorophenol與pentachlorophenol 進行光催化反應，發現因CdS表面的電子會移至未被光激發的TiO₂顆粒上，而使降解率增加，CdS/TiO₂能提升對於污染物的降解率。

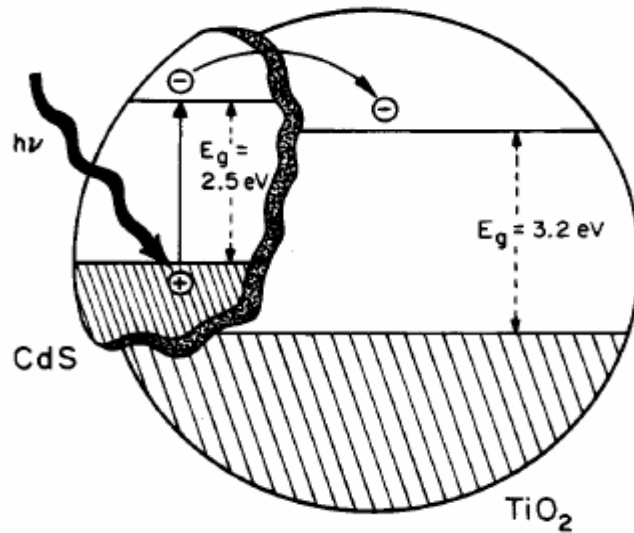


圖 2.2 複合半導體之光激發反應(Linsebigler et al.1995)

2.3.2 製備觸媒進行改質後與商用觸媒之比較

表 2.3 為改質後觸媒與商用觸媒之比較，可發現在之前所描述，改質後之觸媒雖能有效提升觸媒之吸光度，但去除污染物之效率與商用觸媒相比較方面，目前改質之觸媒大部分在紫外光波段時擁有較商用觸媒佳之去除效率，而在可見光波段部分擁有較商用觸媒佳之去除效率者則較少，因此發展在可見光波段能擁有較商用觸媒佳之觸媒方面仍然具有相當大的發展空間。

表 2.3 改質後之觸媒與商用觸媒之比較

作者	比較方法 (欲催化物質，光源，商用觸媒)	結果
Kominami et al.(1999) (microcrystalline TiO ₂)	乙酸，100 W水銀燈泡波長為300 nm 以上，(P-25, ST-01)	分解後之每小時 CO ₂ 產量皆較 P-25 及 ST-01 為高
Adachi et al.(2000) (titania nanotubes)	碘化鉀，15W燈泡波長為365 nm，(ST-01)	自製觸媒照射 1 小時後，能處理量為 ST-01 的 3 倍。
Kominami et al.(2003) (microcrystalline TiO ₂)	異丙醇，100 W水銀燈泡波長為300 nm 以上，(P-25)	製備觸媒反應速率為 P-25 的 1.25 倍
Tryba et al.(2004) (carbon-coated TiO ₂)	甲基藍，300–415 nm，(ST-01)	在紫外光下能有較佳的反應速率常數
Chen et al.(2005) (nitrogen-doped TiO ₂)	甲基藍，波長為390,540,780 nm，(P-25)	在吸收波長為 390 nm 時，製備之觸媒與 P-25 比較時效率會有明顯的增加
Li et al.(2005) (N-F-codoped TiO ₂)	乙醛，150W 氙氣燈泡波長為420 nm，(P-25)	在可見光下約 6 小時後，二氧化碳產生率可達 P-25 的 1.25 倍。

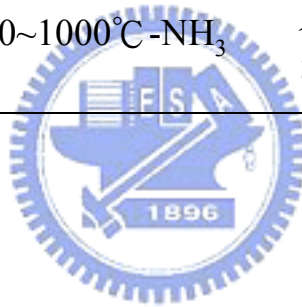
2.4 影響光催化原因之探討

2.4.1 熱處理方式

經由熱處理可改變觸媒表面的結構及其晶相，因此常用於改進 TiO₂ 薄膜的特性。Mohamed et al.(2004)使用不同溫度將氮摻雜 TiO₂ 在氫氣下鍛燒一小時，發現所製備之觸媒當氮氣與氧氣比為 1：3 及 1：7 時且鍛燒溫度超過 400°C 時，能隙會明顯增加，而當氮氣與氧氣比為 1：0 及 1：1 時能隙則會有些許減少，觸媒（氮氣氧氣比為 1：3 及 1：7）能隙增加原因推測為在鍛燒過程中氮會被氧所取代所致。而 Miao et al.(2004)將具有可見光下活性的 TiO₂，於氮氣 400°C 鍛燒兩個小時後，發現經氮氣鍛燒過後，觸媒會有較多的氮含量，並且其吸收光譜在可見光會有更好的吸收效果。表 2.3 為整理二氧化鈦製備中所使用之不同熱處理方式，整體來說在高溫鍛燒時通入含氮的氣體如氮氣及氨氣等，能使氮摻雜量增加，而如使用氫氣等則會造成部分氮被氧所取代，減少觸媒氮摻雜量。

表 2.4 二氧化鈦之不同熱處理方式

作者	熱處理方式	影響/結論
Asahi et al.(2001)	550°C-4 hrs-NH ₃	經過通氮熱處理，得到氮摻雜的二氧化鈦在可見光下效率提昇
Irie et al.(2003)	500、575、600°C- 3 hrs-NH ₃	通氮熱處理時，溫度越高二氧化鈦上的氮摻雜量也會越高。
Mohamed et al.(2004)	1 hr-Ar	鍛燒溫度超過 400°C 時，在鍛燒過程中氮會被氧所取代
Miao et al.(2004)	400 °C (4Pa) - 2hrs-N ₂	藉由鍛燒過程，可增加觸媒的氮含量。
Mozia et al.(2005)	200~1000°C-NH ₃	在鍛燒溫度為 300、500 及 600°C 時的觸媒會有最好的去除效率。



2.4.2 薄膜厚度

進行 TiO₂ 光催化中，應該存在一使 TiO₂ 分解目標物的最佳厚度，能使觸媒充分利用光源提供的能量。因為當薄膜厚度過薄或過厚時，會因觸媒量不足或光源未完全吸收，使得大部分產生之電洞不易到達薄膜表面與化合物進行反應，造成分解效率不佳。

如圖 2.3 所示 α 為 TiO₂ 處於入射光的波長時的吸收係數， W 為耗竭層 (Depletion Layer) 的寬度， L_p 為產生於 TiO₂ 的電洞在重新與電子結合前移動到無場區 (field-free region) 的距離，TiO₂ 之 L_p 為 100 nm。入射光最大可穿透的厚度為 $1/\alpha$ ，任何產生於深度為 W (枯竭層寬) 的電洞都可有效的傳送到表面，而產生深度在 W 和 $(W+L_p)$ 之間的電洞則是有可能擴散到耗竭層的邊界後有效的傳送到表面，但如果深度大於 $(W+L_p)$ 的電洞則會和電子再結合。Hitchman and Tian(2002) 使用 CVD 法製備 TiO₂ 薄膜，並討論厚度對於 TiO₂ 薄膜進行光電子催化 (PEC) 分解四氯酚時候度造成的影響，發現薄膜厚度在 275 及 698 nm 時會有較佳且相近的效率。兩者厚度有所差別而效率卻接近的原因，作者認為當厚度達 698 nm 時雖然會產生較多的光電流，但因水與反應物競爭效應，使得多出的電洞被水利用進行氧化反應。並指出當 TiO₂ 薄膜為銳鈦礦時此效果較明顯，如為銳鈦礦及金紅石之混合晶形時效果則不是很顯著。

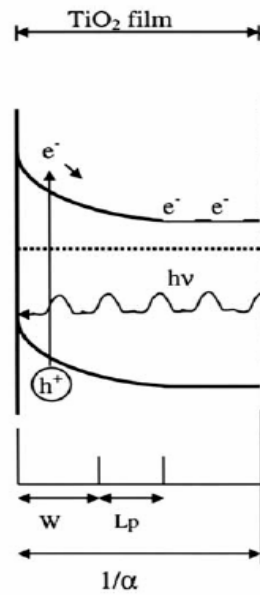


圖 2.3 TiO₂ 光照射示意圖 (Hitchman and Tian,2002)

2.4.3 晶相

二氧化鈦有金紅石(rutile)、銳鈦礦(Anatase)及板鈦礦(brookite)三種結晶構造，其中以金紅石與銳鈦礦最為常見並廣為使用，而銳鈦礦之能帶間隙為3.2 eV，金紅石之能帶間隙為3.0 eV (Saito,1998)。

雖然銳鈦礦有較大的能帶間隙，但仍具有較好的光活性，因為銳鈦礦對於氧的吸附能力較強，電子電洞重組的反應也較金紅石慢，因此大多數研究都選用銳鈦礦作為二氧化鈦光催化。而Balasubramanian et al.(2004)指出純的銳鈦礦與金紅石相比雖然有明顯較佳的效率，但摻雜稍許金紅石之銳鈦礦又會有更好的表現，推測原因為增加的金紅石能成為電子沈降處(electron sink)，使得電子電洞不容易結合而增加光催化效率，此原因可能為P-25效率較ST01為佳的原因之一。

Anpo et al.(1987)指出光催化的活性會隨者 TiO₂ 顆粒便小而增加，特別是低於粒徑小於 10 nm 以下。因為當顆粒縮小後每單位質量會擁有較大的比表面積，而被激發的電子電洞對在重新結合前也能夠更方便地擴散到表面。

2.5 異丙醇之特性與處理

2.5.1 異丙醇之特性

異丙醇為一揮發性有機物，其特性為溶解性大及易揮發，所以被廣泛使用於各種不同產業，例如：電子半導體產業、印刷業、製藥業、塗料油漆業及粘著膠帶業等等（黃振家等,1997）。而異丙醇在生活上也多被各方面的運用如（1）化妝品：指甲油、髮膠水、化學面膜（2）文具：白板筆、麥克筆、彩色筆及立可白（3）清潔劑：皮鞋清潔劑、玻璃清潔劑（4）樹脂、油漆等等。故到處都可以發現異丙醇，而異丙醇其液體及蒸氣皆具易燃性，可藉由接觸、吸入、食入三種暴露途徑進入人體，且對人體健康危害之主要症狀，包括刺激感、暈眩、麻醉、噁心、嘔吐、腹瀉等。而異丙醇之物化性質如表 2.4 所示，其乃正丙醇同分異構體，分子式為 C_3H_8O ，分子量為 60.9，密度 0.785 g/cm^3 及沸點 82.3°C 。

表 2.5 IPA 之物化性質

化合物名稱		異丙醇	
英文名稱	Isopropyl alcohol	沸點 ($^\circ\text{C}$)	82.3
分子式	C_3H_8O	蒸氣壓 (mmHg)	33
分子量	60	溶解度 (mg/L)	全溶
結構式	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$	密度 (g/cm^3)	0.785

（勞工安全衛生研究所，物質安全資料表，2001）

2.5.2 二氧化鈦光催化異丙醇反應

Larson et al.(1995)指出使用 P-25 在室溫下進行異丙醇紫外光催化，發現很快就形成丙酮和水，其形成丙酮的速率，與氧的晶格有關。接著丙酮會被光催化氧化為二氧化碳和水，但其反應的速度會較異丙醇轉化成丙酮慢。

Xu and Raftery(2000)研究異丙醇吸附於 TiO_2 表面並被光催化氧化的反應，異丙醇以氫鍵及氧吸附兩種型式吸附物質在 TiO_2 表面。因此光催化氧化異丙醇有兩種主要途徑，氫鍵吸附會先形成丙酮，而形成的丙酮又會藉由醇醛縮合(Aldol condensation)的反應緩慢地轉化為異亞丙基丙酮。氧吸附則直接將異丙醇完全氧化為二氧化碳。

Chang et al.(2003)指出光催化分解丙酮為一階反應，丙酮分解的速率會隨者氧的含量增加而增加，而在特定水氣範圍時（18.7 to 417 μM ）速率會隨者水氣的增加而增加，當水氣量超過 417 μM 時則隨水氣增加而減少。當溫度高於 138 $^{\circ}\text{C}$ 時，丙酮的轉化率及礦化率都會減少。

第三章 實驗步驟與方法

3.1 實驗藥品及設備

3.1.1 實驗藥品及耗材

1. 異丙醇：藥品級 99%,Fisher Scientific Co., London, UK
2. 丙酮：藥品級 99%,Merck & Co. Inc., Germany
3. TTIP：藥品級 98%,Acros ,New Jersey,USA
4. NH₃：Wako pure chemical industries. LTD,Osaka,JAPAN
5. 二氧化鈦：100% Anatase,ST-01,Ishihara Sangyo Kaicha,Osaka
6. N₂ 氣體供應鋼瓶：高純度（99.99%）之反應氣體，三福化工,台灣.
7. O₂ 氣體供應鋼瓶：高純度（99.99%）之反應氣體，三福化工,台灣.
8. Ar 氣體供應鋼瓶：高純度（99.99%）之反應氣體，三福化工,台灣.
9. 玻璃基材：直徑 50mm 之圓型玻片
10. 採樣袋(Tedler Bag)：SKC Inc., PA, USA,體積分別為 1 及 10L
11. 泡沫流量計(Bubble meter)：Gilian Instrument Corp.,NJ,USA,流量校正範圍 20 ml-6 L/min。
12. 氣密式氣體注射針：Hamilton Company, Nevada,USA,體積為 1ml

實驗儀器設備

1. 電源供應器：全華公司, 台灣, 2700M-05 AC Power Source 型，具有自藕變壓器可調輸出電壓大小(0~300V)，以及電流、功率輸出數位式記錄表。
2. 高壓變壓器：欣欣電業, 台灣. 當輸入電壓為 280V 時，可得最大可輸出電壓 30 kV。
3. 放電反應器：由壓克力、不鏽鋼管和石英製成。
4. 質量流量控制系統：Brooks Instrument, Tokyo, Japan。設備規格如表 3.1 所示

表 3.1 質量流量控制器設備規格

設備名稱	型號規格	用途
質量流量控制器	Brooks mass flow controller Range:200 ccm	控制氮氣流量
質量流量控制器	Brooks mass flow controller Range:200 ccm	控制氧氣流量
質量流量控制器	Brooks mass flow controller Range:500 ccm	控制氫氣流量
質量流量控制儀	Brooks 4 channel control readout	設定與顯示流量

5. 濾紙收集器：將使用不鏽鋼或石英濾紙夾，內裝高效率濾紙，並與反應器連接，以收集觸媒產物。
6. 高溫油浴槽：TB 101, TUNGTEC INSTRUMENTS Co., LTD, Taiwan. 最高溫度可到達 250°C，體積為 10L。
7. 分光光譜儀：U3010, HITACHI, Japan, 偵測波長 240—800 nm。

8. 氣相層析儀 (GC-FID) : SRI-8610C, CA, USA, 儀器偵測極限為 1 ppm, 方法偵測極限為 3 ppm。
9. 去離子水製造機 : Progard 2, MILLIPORE, USA。
10. X 光繞射分析儀 (X-ray Powder Diffractometer, XRD) : MXP-18, MAC SIENCE, Japan。
11. 掃描式電子顯微鏡 (Scanning Electron Microscope, SEM) : S4700, HITACHI, Japan。
12. 紫外光燈管 (Philips Co., Holland) : 主要波長為 365nm (28 cm×1.6 cm I.D.), 輸出功率 8 W, 型號 TL/8W/05。
13. 日光燈管 (Philips Co., Holland) : 波長範圍為 400-700 (28 cm×1.6 cm I.D.), 輸出功率 8 W, 型號 TL/8W/840。



3.2 二氧化鈦光觸媒之製備

3.2.1 常溫常壓電漿輔助法

本研究以常溫常壓電漿輔助奈米微粒製造系統(Atmospheric Pressure Plasma Enhanced Nanoparticle Synthesis, APPENS)製造觸媒微粒，實驗架構如圖 3.1 (a) 所示，其中攜帶氣體 (N_2 、Ar & O_2) 使用氣體鋼瓶做為產生源，並經過除濕劑與高效能除微粒過濾器 (HEPA filter) 過濾氣體中水分與雜質後，再由質量流量控制器控制製備時攜帶氣體的組成比率。前驅物 TTIP 與水汽及氨氣則以攜帶氣體 (N_2 、Ar & O_2) 通過曝器瓶產生 (總流量為 200 ccm)，經混合後進入電漿反應器中，前驅物通過不銹鋼製造的流孔分散管後在電漿環境下反應，並經由核凝、冷凝及膠凝作用而逐漸長成 $TiO_{2-x}N_x$ 觸媒顆粒，並沈積在直徑為 50 mm 的玻璃基材後，將玻璃基材於 500°C 下鍛燒三個小時，待自然冷卻後取出。圖 3.1(b) 所示為實驗之平板式電漿反應器，反應器之主體為不銹鋼製之流孔分散管、電極及石英玻璃罩，流孔分散管前端接內徑為 1.27 公分之不鏽鋼管，尾端為內徑 3.7 公分平板上，有直徑為 0.1 公分之圓孔 260 個。將流孔分散管做為電極一端，另一端電極使用石英玻璃罩罩住，並免直接接觸造成短路，而放電後兩電極之間則會形成電漿區。

實驗流程圖如 3.2 所示，首先使用載流氣體清洗所有管路後，將玻璃基材放置於反應器內，打開電壓進行兩個小時的熱機步驟，之後依照不同的控制條件進行製備，熱機完成製備第一批觸媒，之後製備之觸媒為第二批，再製備觸媒，並依此類推為第三批第四批等。

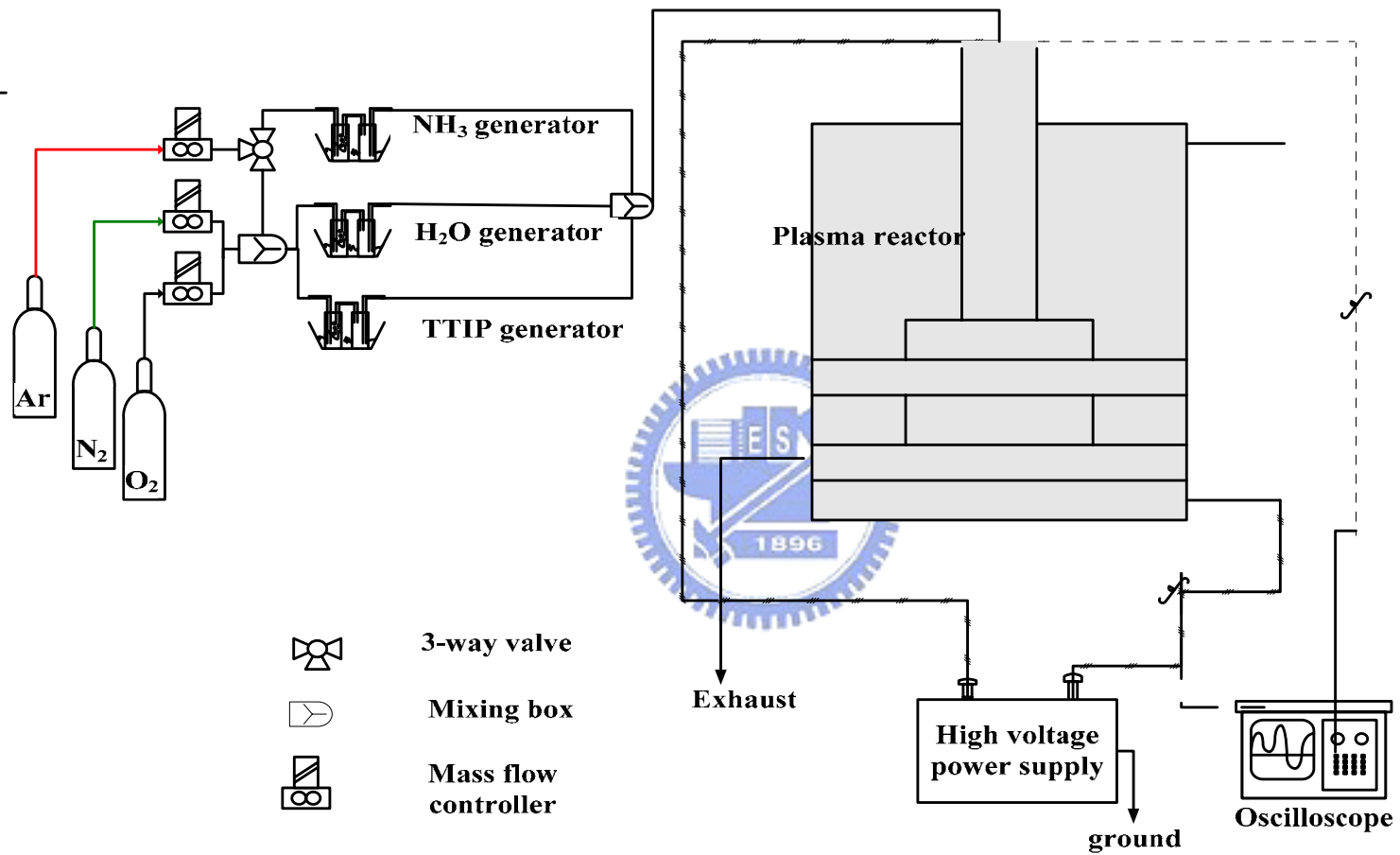


圖 3.1 (a) 以平板式常溫常壓電漿輔助奈米微粒製造系統製備光觸媒之示意圖

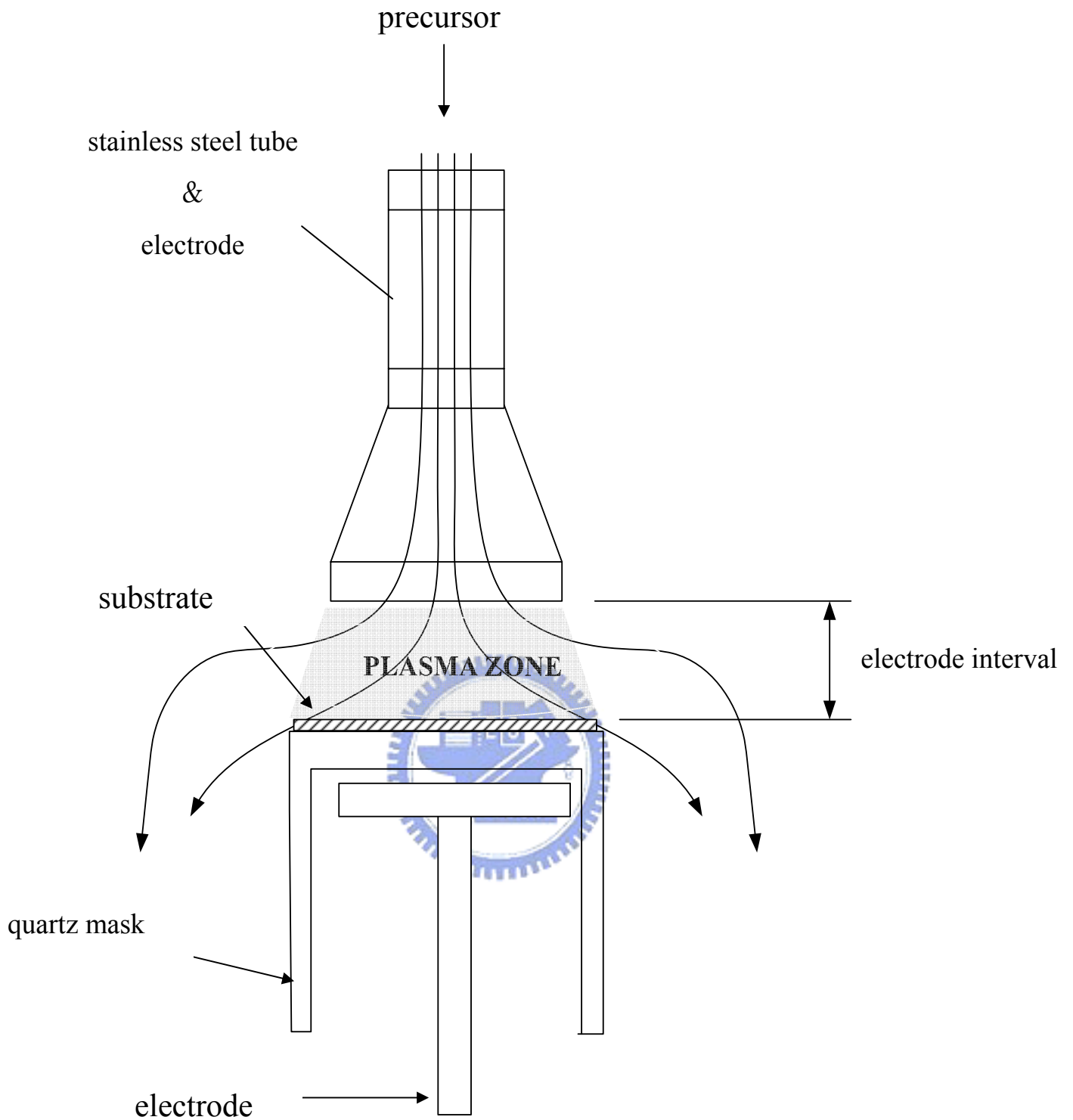


圖 3.1 (b) 平板式電漿反應器示意圖

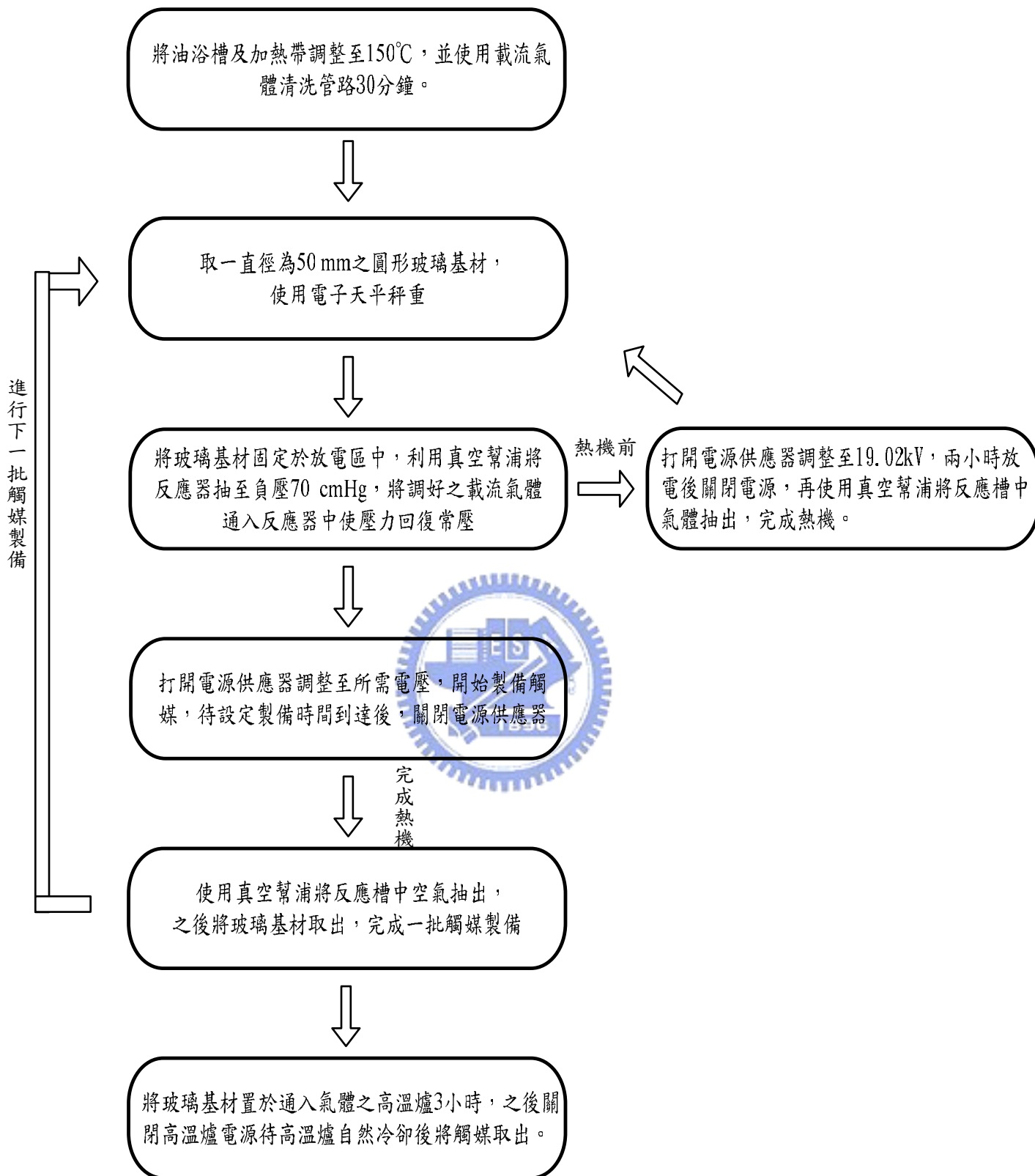


圖 3.2 常壓電漿輔助奈米微粒製造系統製造觸媒微粒流程圖

3.2.3 商用觸媒塗敷

取商用觸媒 (ST-01) 0.03 g 溶於 20 ml 之去離子水中，置於超音波水槽中混合均勻，再使用吸量管抽取混合液體，均勻滴至直徑為 50 mm 的玻璃基材上，最後將玻璃基材放置於 150 °C 高溫爐中 3 小時，待自然冷卻後取出，最後得到重量 1.5 mg 之商用二氧化鈦觸媒備用。

3.2.2 以常溫常壓電壓輔助法製作氮摻雜二氧化鈦的控制條件

本實驗藉由常溫常壓電漿輔助奈米微粒製造系統製備二氧化鈦觸媒，經由不同製程參數如載流氣體、電漿反應區長度、反應時間及鍛燒方式，並探討製程參數對於所製備觸媒之影響。本研究所使用的各項控制條件如表 3.2 所示。載流氣體之總流量控制在 $198 \text{ cm}^3/\text{min}$ ，而有不同載流氣體、電漿反應區長度、製備時間及鍛燒方式的控制參數，其中不同載流氣體製備之觸媒後續鍛燒氣體選擇上，使用含氮載流氣體製備之觸媒，於通入氮氣下鍛燒，而不含氮載流氣體製備之觸媒，則於通入氧氣及氫氣 (80%Ar+20%O₂) 的混合氣體中鍛燒。而這些控制參數對光催化效率的影響將在第四章探討。

不同載流氣體所使用之氣體流量如表 3.3 所示，TTIP 與 H₂O 之進流比為 4:1，而依照不同載流氣體之流量比調整通過 TTIP_(g)、H₂O_(g) 及 NH_{3(g)} 之氣體流量，而 TTIP 由純氮氣或是氫氣與氧氣之混合氣體曝氣，H₂O 也是由純氮氣或是氫氣與氧氣之混合氣體曝氣，NH₃ 則是由氫氣單獨曝氣。

表 3.2 常溫常壓電漿輔助法製備觸媒實驗控制條件

控制參數	控制條件		控制組	
載流氣體	N ₂ 、NH ₃ + N ₂ 、Ar + O ₂		N ₂	
電漿反應區長度 (mm)	7、10		7	
製備時間 (hr)	2、4、6、8		4	
鍛燒氣體	製備之 載流氣體	鍛燒氣體	製備之 載流氣體	鍛燒氣體
	N ₂ (100%)	400°C in air	N ₂ (100%)	500°C in N ₂
		500°C in air	N ₂ (83%) + NH ₃ (17%)	500°C in N ₂
		500°C in N ₂	Ar(80%) + O ₂ (20%)	500°C in Ar(80%) + O ₂ (20%)

表 3.3 不同載流氣體所使用之氣體流量

曝氣瓶內液 體	TTIP	H ₂ O	NH ₃
載流氣體組成			
100%N ₂	N ₂ —158.4 ccm	N ₂ —39.6 ccm	
17%NH ₃ +83% N ₂	N ₂ —133 ccm	N ₂ —33.3 ccm	Ar—33.3 ccm
20%O ₂ +80%Ar	Ar & O ₂ — 158.4 ccm	Ar & O ₂ — 39.6 ccm	

3.2 觸媒顆粒之鑑定

3.2.1 吸光度

本研究吸光度測定分析方法如下：取二氧化鈦粉末 1 mg 加入 10 g 去離子水，配製成濃度 0.01%(W/W)之二氧化鈦懸浮溶液，再將溶液置於超音波震盪器中震盪 5 分鐘使溶液均勻分佈，取出適量溶液置於石英槽(path length=1 mm)中，UV-VIS 光譜儀設定波長範圍為 200 nm~800 nm，以不同波長連續照射掃描，經過連接電腦記錄物質之光吸收度。

3.2.2 晶相分析

本研究利用國立清華大學貴重儀器使用中心（委託操作）之 X 光繞射分析儀（X-ray Powder Diffractometer, XRD），分析所製備之觸媒晶形結構，其原理為 X 光在進入物質中時會與原子中電子起作用，而使 X 光發生散射、消滅等現象，經由繞射圖譜與 JCPDS 標準圖譜比對來確認其結構，並可經由 Scherrer equation(Music et al., 1997)計算出晶徑的大小。

Scherrer equation :

$$d = \frac{K_1 \lambda}{B_c \cos \theta}$$

其中 B_c : XRD pattern 上選用之繞射峰 2θ 的全幅半高寬

K_1 : 定值 0.9

λ : X 光之波長(1.5418 Å)

θ : 選用的繞射角

d : 晶徑大小

3.2.3 粒徑及厚度分析

本實驗使用國立交通大學貴重儀器使用中心（委託操作）之掃描式電子顯微鏡（Scanning Electron Microscope, SEM），以 SEM 照片直

接觀測在不同製備條件下之粒徑及厚度變化。

3.2.4 觸媒光催化活性之測試

將鍛燒之玻璃基材分別以可見光及紫外光，在 $45\pm 5^{\circ}\text{C}$ 、 $\text{RH}=70\%$ 下進行光催化反應分解。反應器採批次操作方式，批次光催化反應器（拋光處理後的不銹鋼製造）如圖 3.3 所示，反應器上端有可供氣密式氣體注射針採樣的採樣口，下端則有一圓形石英玻璃使光源能透過石英玻璃與反應器內之觸媒反應。光催化反應器內徑為 5.3 cm，外徑為 11.3 cm，總高度 7.5 cm，而容積高度 4.6 cm，換算得反應器內體積為 101.5 cm^3 。

空白試驗

(1) 有照光/無觸媒

將無塗敷觸媒之空白玻璃基材置於光催化反應器內，並注入 7500 ppm 之異丙醇 2 ml 於反應器中使其在反應器內之濃度為 130 ± 10 ppm，每隔二十分鐘採樣一次，待濃度穩定（濃度變化小於偵測濃度的百分之一）後，以可見光燈管照射進行異丙醇直接光解實驗，並以氣密式注射針於採樣口抽取反應器內氣體，利用氣相層析儀做為 IPA 濃度分析之主要工具。

(2) 無照光/有觸媒

將不同載流氣體組成所製備之觸媒沉降於玻璃基材上（約 $0.795\pm 0.125\text{ mg}$ ）置入反應器中，並於另一反應器中放置空白玻璃基材作為對照試驗，注入 7500 ppm 之異丙醇 2 ml 於反應器中使其在反應器內之濃度為 120 ± 10 ppm，每隔二十分鐘採樣一次，待濃度穩定（濃度變化小於偵測濃度的百分之一）後，與對照組之濃度比較得到觸媒吸附量，瞭解異丙醇是否會因觸媒的吸附作用而去除。

可見光光催化試驗

本研究首先將塗敷過觸媒的玻璃基材置於反應器內，後配製 7500 ppm IPA 於採樣袋中，利用氣密式氣體注射針抽取採樣袋中氣體 2 ml 注入光觸媒反應器中，使其在反應器中之濃度約為 125 ± 10 ppm，並靜置於 $45 \pm 5^\circ\text{C}$ 之烘箱內 30 min 後，再利用採樣針取出氣體分析，之後再靜置 20 min 再採樣分析一次，比較其差距。當其誤差範圍小於 5 ppm，表示批次反應器表面及光觸媒達到均勻混合與吸附飽和，隨即開燈進行光催化反應，每次抽取 0.3 ml，共抽取 15 次，抽取總量佔總體積之比值為 (4.4%)。

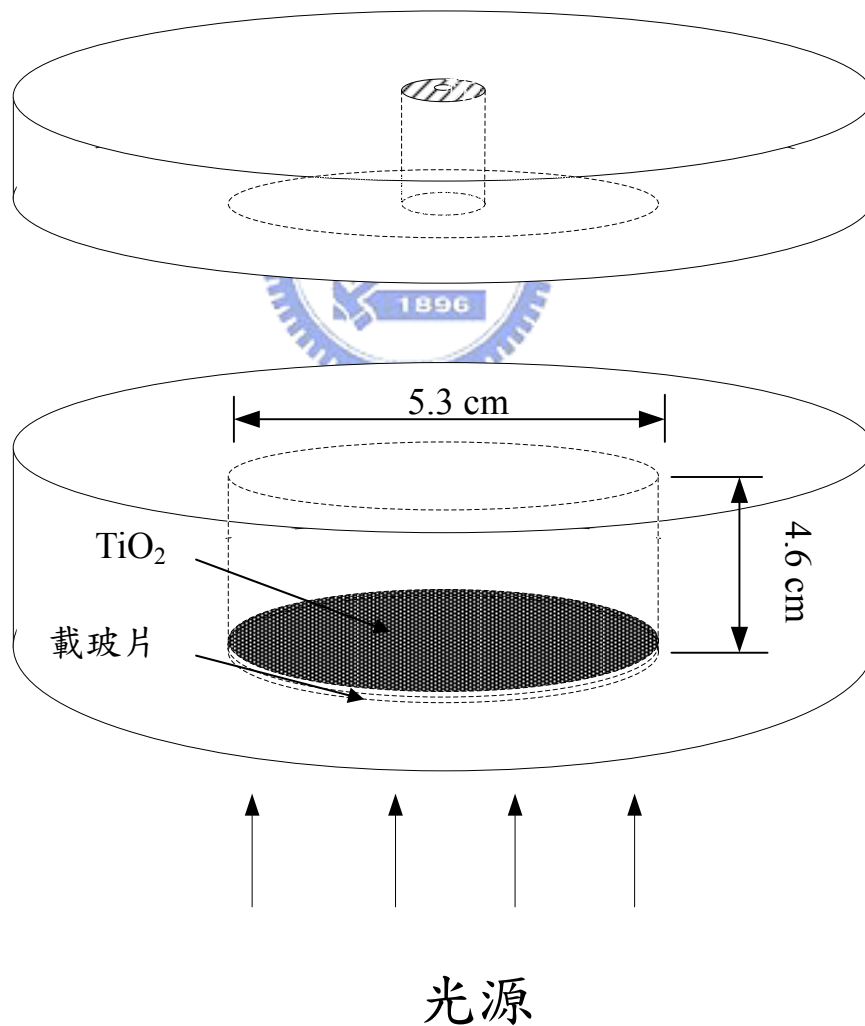


圖 3.3 批次光催化反應器

第四章 結果與討論

4.1 二氧化鈦的性質

4.1.1 粒徑大小與顆粒聚集

4.1.1-1 電漿區電場強度之影響

電漿強度為影響觸媒顆粒大小及分佈之重要因子之一，本研究依照先前圓柱形反應器製備之經驗，由電流-電壓 (I-V curve) 及功率-電壓 (W-V curve) 圖作為反應器電壓選擇之依據。如圖 4.1 電流-電壓(I-V curve)及功率-電壓(W-V curve)曲線圖中發現，當電壓強度為 19.02 kV 時會急劇升高的現象，此即為電漿產生之臨界電壓，因此本研究針對電壓為 19.02 kV 附近進行探討，並經由 SEM 觀察在不同電壓時 (0、18.48、19.02、19.55 及 19.82kV) 沈積於玻璃基材觸媒之表面型態及尺寸。

圖 4.2(a)為觸媒沈積於玻璃基材之 SEM 分析圖，由圖可發現在沒有施加電壓時觸媒產量相當低，若單以目測並無法發現觸媒生成，顯示單純的水解反應所產生之觸媒產量可被忽略，而圖 4.2(b)~(e)顯示在電漿產生後當電壓越大顆粒聚集的現象就越明顯，且粒徑分佈的範圍亦越大，推測可能原因為當在電漿能量較高時微粒容易因熔融而有凝聚的現象，當電壓為 18.48 kV 時因處於臨界電壓附近，因此電漿區能量並不穩定，可能因此造成觸媒顆粒尺寸不均勻，此外亦有實驗再現性困難的問題，因此為了得到粒徑較均勻且分散性較佳之觸媒，本實驗後續採用 19.02 kV 做為觸媒製備時之電壓。

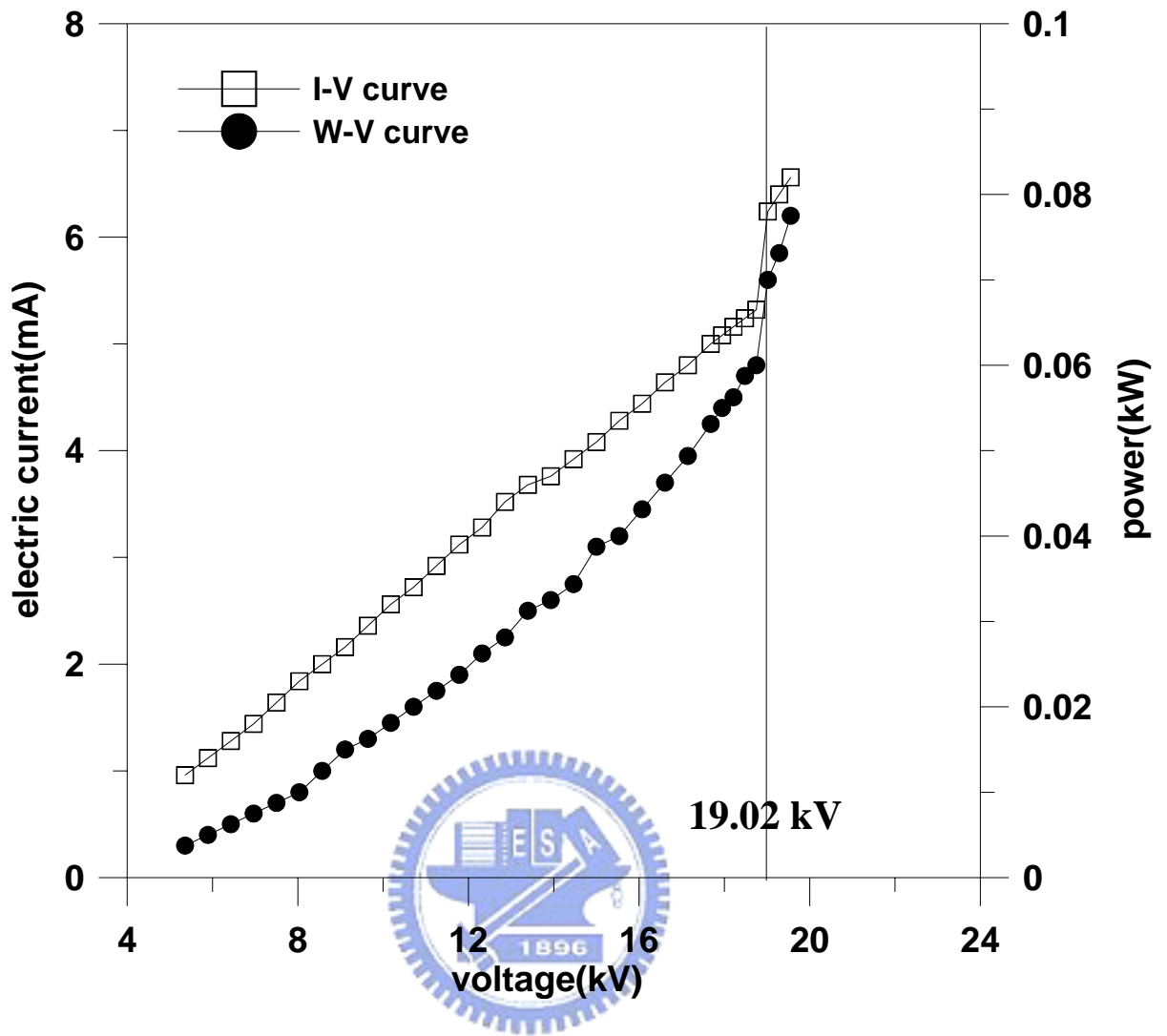


圖 4.1 電流-電壓 & 功率-電壓曲線

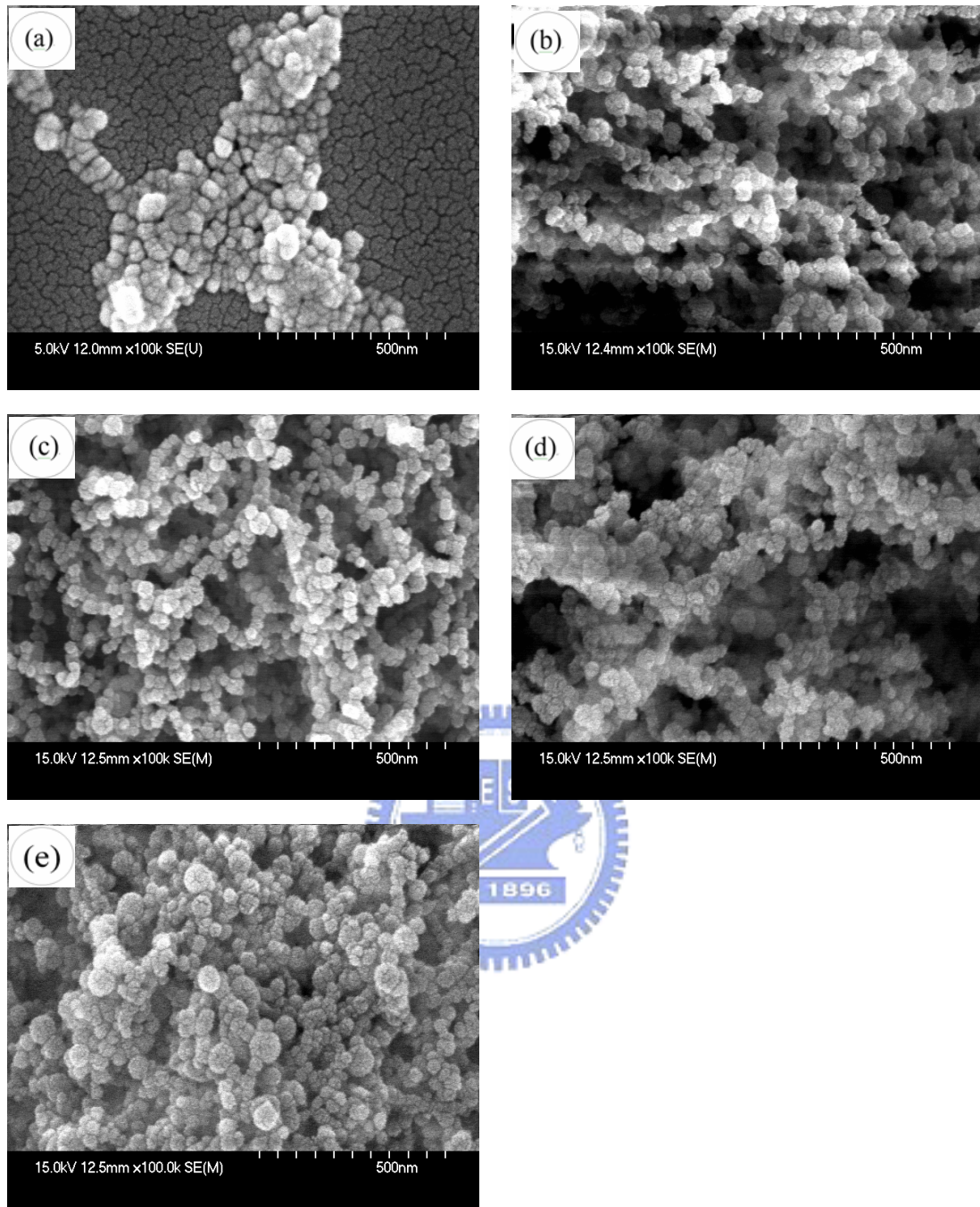


圖 4.2 觸媒沈積於玻璃基材之 SEM 分析圖 圖中 (a) 為沒有施加電壓 (b) 為電壓強度為 18.48 kV (c) 為電壓強度為 19.02 kV (d) 為電壓強度為 19.55 kV (e) 為電壓強度為 19.82 kV 時所產生之觸媒 SEM 分析圖，觸媒製造時間約為 3 hrs。

4.1.1-2 電極間距之影響

本研究進行常溫常壓電漿輔助系統製備觸媒中，因初期以氮氣（100%）做為載流氣體製備觸媒時之每小時產量過低，其產量僅約為 0.08 mg/hr，因此嘗試將電漿反應區長度縮短至 7 mm 之後，可得到約 0.33 mg/hr 的產量，並以 SEM 對所形成之顆粒觀測其粒徑及分佈情形。

圖 4.3 為不同電漿反應區長度時之 SEM，由圖 4.3 (a) 可發現當電漿反應區長度減少為 7 mm 時，此時玻璃基材上所形成觸媒顆粒似乎因熔融而有凝聚的現象，推測原因為電漿能量較高所致。此外，在兩不同電漿反應區長度所形成之觸媒顆粒大小及分佈情形並無太大變化，因此電漿反應區長度對於粒徑大小與顆粒聚集的影響可忽略。由上述結果可知，當電漿反應區長度減少為 7 mm 後的觸媒產量增加到原本的 4 倍，且對於粒徑大小與顆粒聚集的影響亦不大，故後續實驗中將以電漿反應區長度 7 mm 進行實驗。

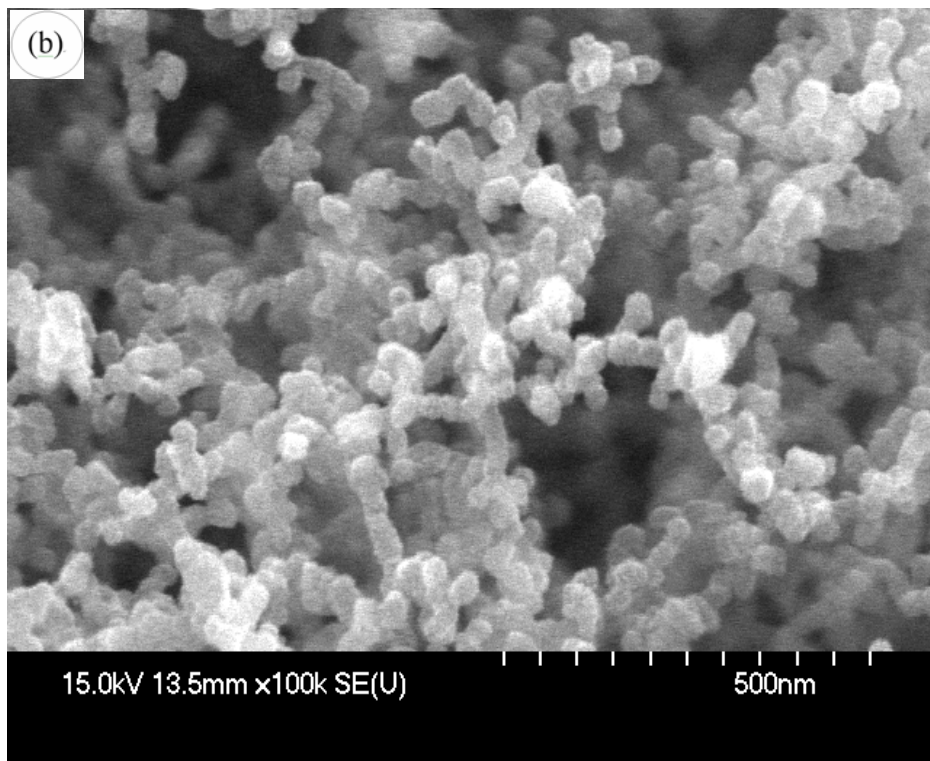
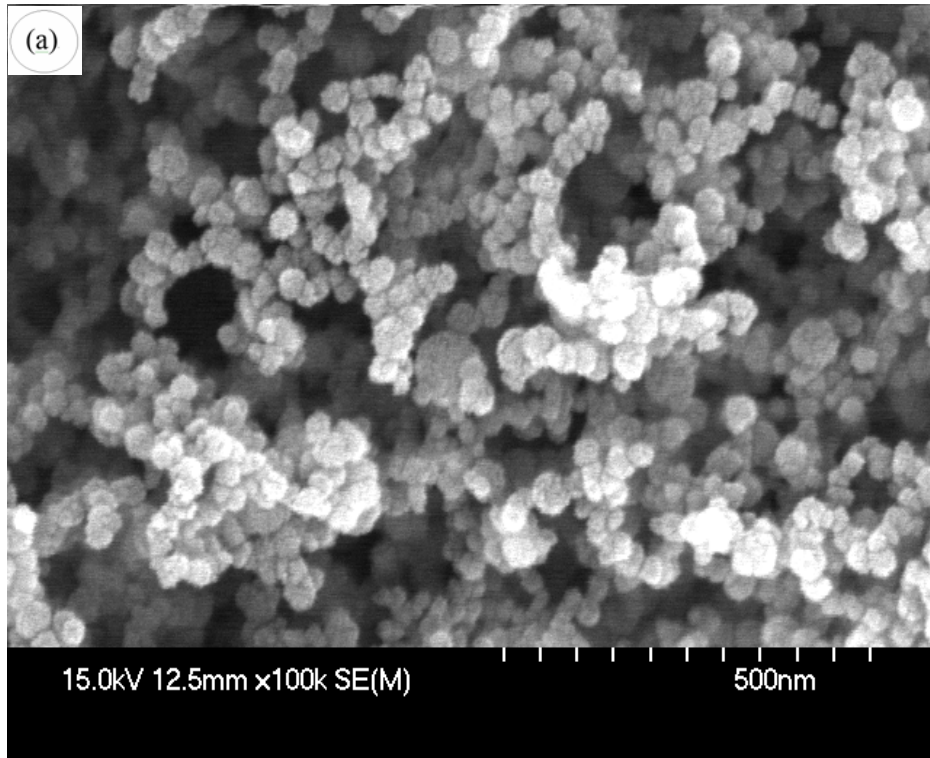


圖 4.3 不同電漿反應區長度之 SEM 分析圖，其中(a)為 7 mm 、(b)為 10 mm

4.1.1-3 載流氣體組成之影響

本研究中針對製備觸媒時所使用三種載流氣體組成所形成粒徑大小與顆粒聚集進行探討，並探討其對光催化效率之影響。圖 4-4(a)~(f)為 SEM 拍攝使用不同載流氣體製備六個小時後所得觸媒之照片。

如圖 4-4(a)、(b)所示，當載流氣體為氮氣及氫氣 ($17\%NH_3+83\%N_2$) 時所製備的觸媒聚集有凝聚的現象，分佈大約呈現團狀分佈而初始粒徑 (primary particle size) 大小約為 30-50 nm。如圖 4-4(c)、(d)所示，當載流氣體為氮氣 ($100\%N_2$) 時，其分佈較為均勻且呈現鍊狀的分佈，所形成微粒亦相當均勻(平均初始粒徑約為 30 nm)。如圖 4-4(e)、(f)，當使用氧氣及氫氣 ($20\%O_2+80\%Ar$) 為載流氣體時，顆粒間之分散情形亦較使用氮氣及氫氣 ($17\%NH_3+83\%N_2$) 做為載流氣體時為佳，但其粒徑分佈相當不一致，微粒之間的融合 (coalescence) 情形較為顯著，粒徑大小約從 30 nm~150 nm。故當使用不同載流氣體製備觸媒時，以氮氣做為載流氣體能夠得到粒徑均勻且分散性較佳之觸媒。

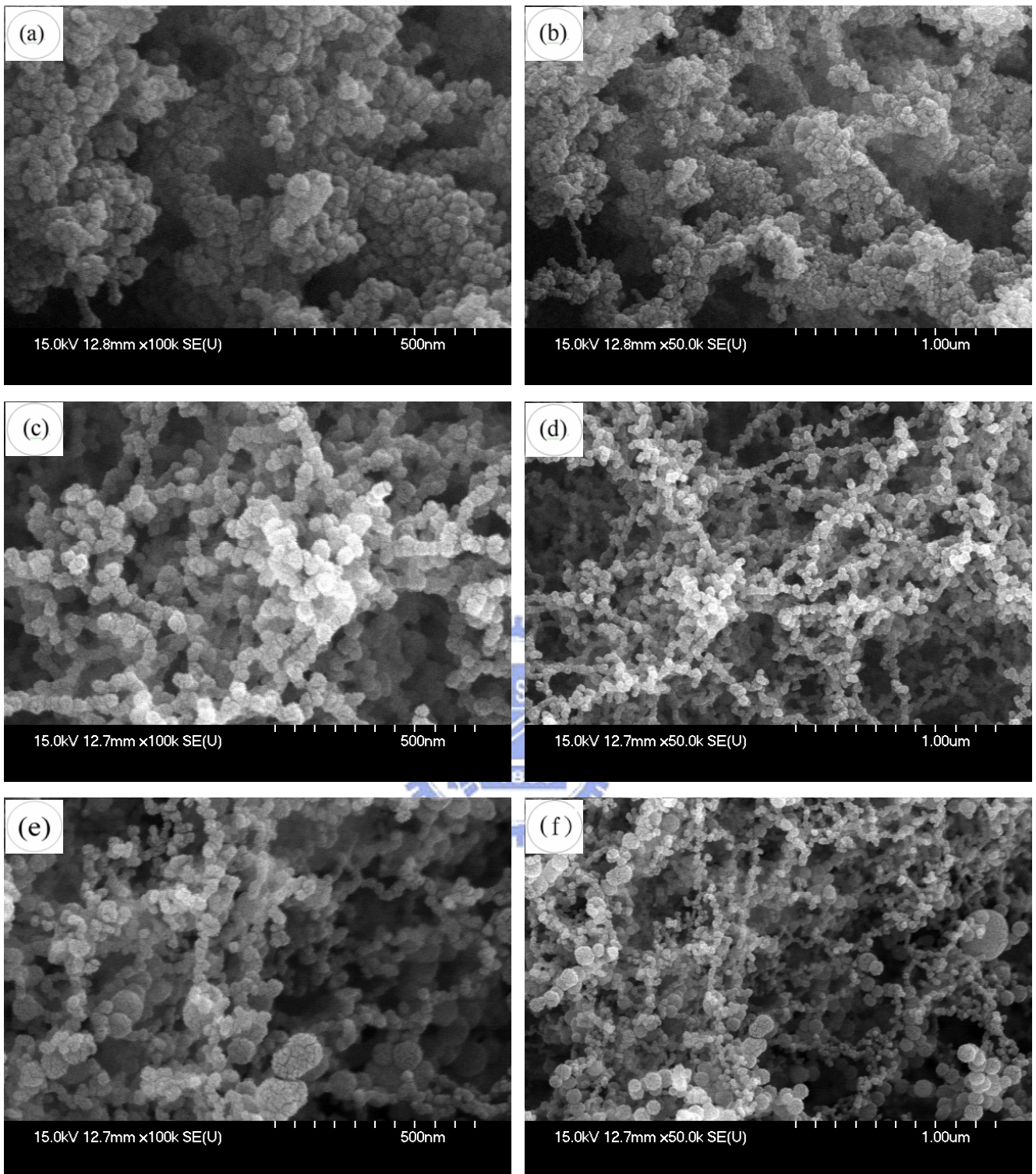


圖 4.4 不同載流氣體製備觸媒之 SEM 圖形

(a)、(b)以氮氣及氨氣（ $17\%NH_3+83\%N_2$ ）為載流氣體，(c)、(d)以氮氣（ $100\%N_2$ ）為載流氣體，(e)、(f)以氫氣及氧氣（ $20\%O_2+80\%Ar$ ）為載流氣體(Q=198 ccm，6 hrs)

4.1.2 晶相分析

晶相與二氧化鈦之光催化活性有很明顯的相關性，以一般廣泛使用的銳鈦礦和金紅石來比較，銳鈦礦雖然有較大的能隙，但因銳鈦礦能捕捉較多光產生的電子，將四價鈦原子還原成三價鈦原子，使得電子電洞對不易再結合，故擁有較好的光催化效率。而在 XRD 分析中，化合物之不同晶相會在不同繞射角度上產生訊號；以二氧化鈦為例，在繞射角度 $2\theta=25.3^\circ$ 會產生一最大訊號，代表分析之化合物組成為 Anatase 晶相，而在繞射角度 $2\theta=27.4^\circ$ 產生一最大訊號則代表分析之化合物以 Rutile 晶相組成。本研究針對鍛燒前後及不同載流氣體組成之觸媒晶相分別作分析及探討。

(1) 鍛燒前後觸媒之晶相分析

圖 4.5 為使用氮氣及氨氣 ($17\%NH_3+83\%N_2$) 做為載流氣體、電漿長度為 7 mm 時製備之觸媒，在經過 $500^\circ C$ 、氮氣鍛燒 3 小時且經過退火程序前後之比較。發現在鍛燒前之圖譜沒有明顯的訊號產生，但在鍛燒過後之 XRD 圖譜可在 $2\theta=25.3^\circ$ 時產生最大訊號，而其他在 $2\theta=38^\circ$ 、 48.2° 、 54.14° 、 55.28° 時亦有訊號產生，但訊號強度較不明顯。鍛燒前後之數據與 JCPDS 標準圖譜比對後，證明原本製備出之二氧化鈦為非結晶 (amorphous) 的狀態，而藉由鍛燒則可使其轉變為 Anatase 晶相。

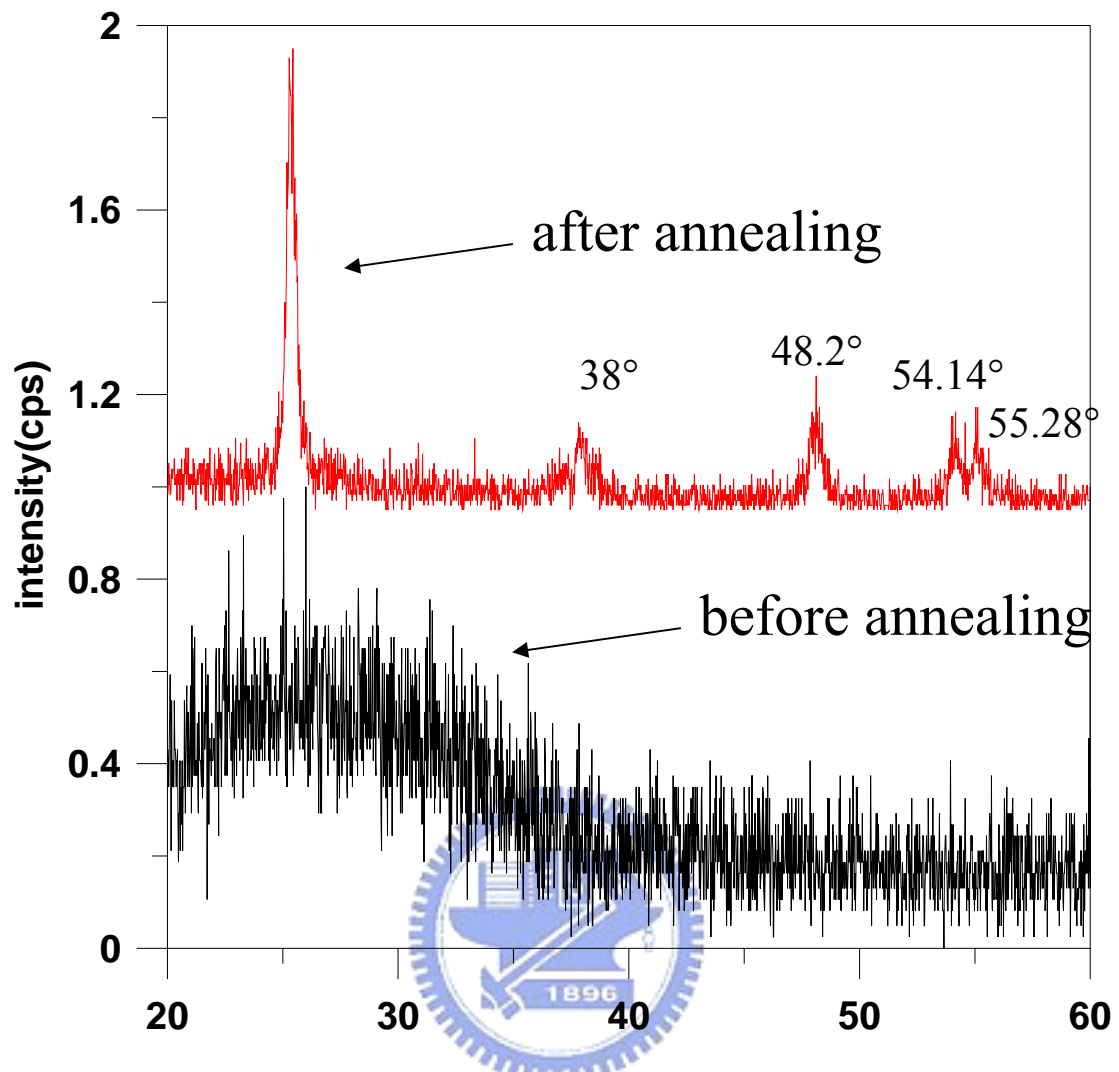
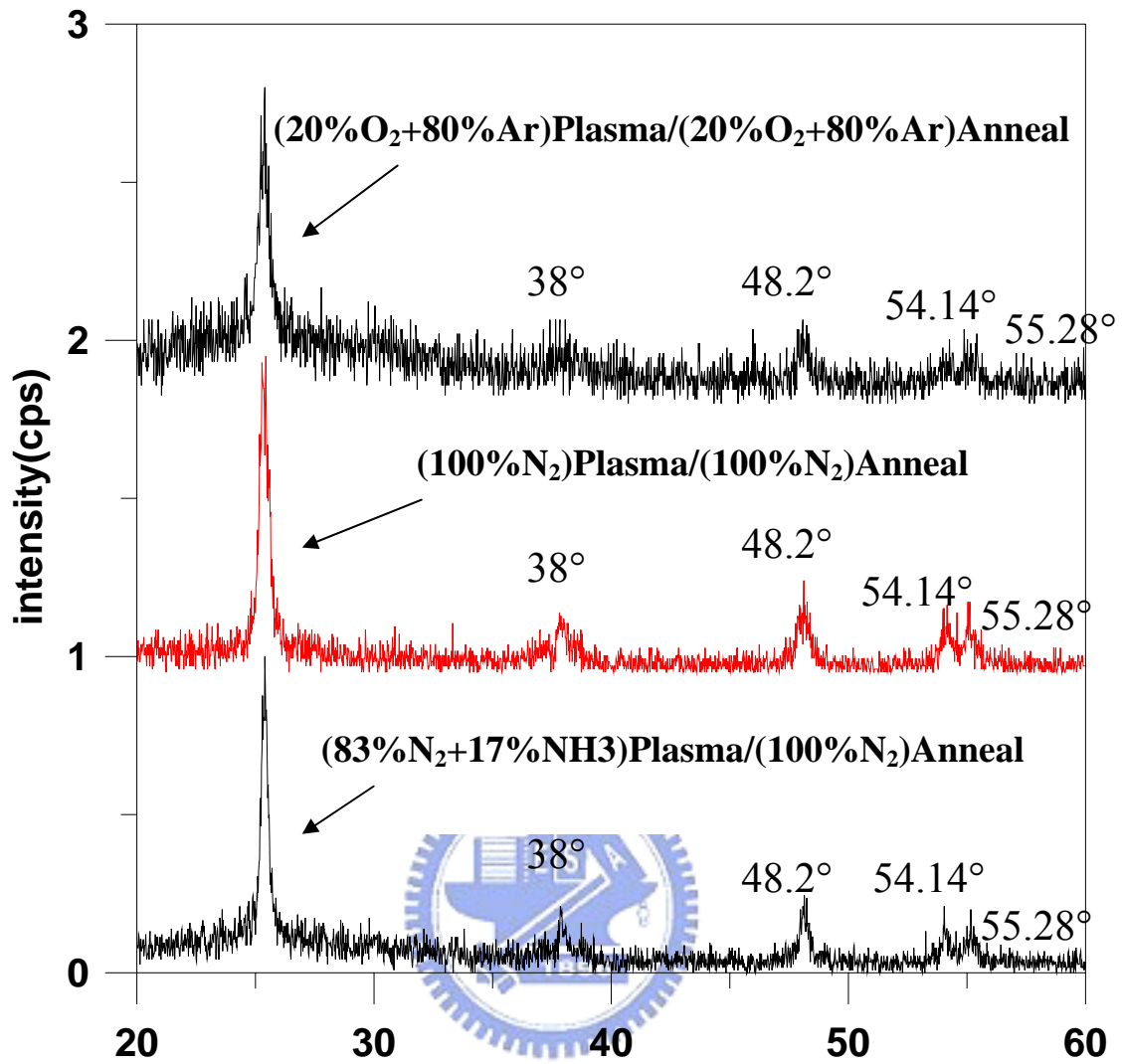


圖 4.5 製備之光觸媒鍛燒前後之 XRD 比較
(載流氣體為 N_2 ，總流量為 198 ccm)

(2) 不同載流氣體產生觸媒之晶相分析

圖 4.6 為不同載流氣體在經過 500 °C 下鍛燒 3 小時後經過退火程序之觸媒 XRD 圖，如圖所示在 $2\theta = 25.281^\circ$ 、 38° 、 48.2° 、 54.14° 、 55.28° 時三種不同載流氣體製備出之觸媒都有尖峰出現，而將數據與 JCPDS 標準圖譜比對後，顯示不同載流氣體下製備之觸媒，在經過鍛燒程序後所產生出之二氧化鈦均為純銳鈦礦。

表 4.1 為利用 Scherrer equation 所算出的自製光觸媒的晶徑大小，發現以氮氣(100% N₂)做為載流氣體所製備之晶徑為 22.6 nm 最小；而以氧氣及氬氣(20% O₂+80% Ar)做為載流氣體之晶徑為 33.4 nm 次之；而以氮氣及氨氣(17% NH₃+83% N₂)做為載流氣體之觸媒晶徑最大為 42.5 nm。將經由公式所計算的晶徑與 SEM 所觀測之觸媒初始粒徑值相比較，發現以氮氣(100% N₂) 和以氮氣及氨氣(17% NH₃+83% N₂)為載流氣體所製備的觸媒和公式吻合，而以氧氣及氬氣(20% O₂+80% Ar)所製備的觸媒和公式有所出入。而仔細觀察以氧氣及氬氣(20% O₂+80% Ar)所製備觸媒的 SEM 粒徑圖，可發現許多大的顆粒是小顆粒所融合 (coalescence) 而成的，故經由 Scherrer equation 所得晶徑大小應為以氧氣及氬氣(20% O₂+80% Ar)所製備的觸媒一次粒徑大小。



20

圖 4.6 不同載流氣體經過鍛燒後之 XRD

表 4.1 製備光觸媒在不同載流氣體下 anatase 晶徑的變化情形

不同載流氣體組成	2θ (degree)	半高寬 (degree)	晶徑 (nm)	SEM 觀測粒徑大小 (nm)
83%N ₂ + 17%NH ₃	25.281	0.0033	42.5	30-50
100% N ₂	25.281	0.0062	22.6	20-30
80%Ar + 20%O ₂	25.281	0.0042	33.4	20-150



4.1.3 厚度、表面粗糙度與產量

在二氧化鈦光催化的過程中薄膜厚度是影響光催化效率的一個重要因子，如果薄膜厚度太厚，就會造成沒有充分吸收到光源或因散射及遮蔽作用，導致無法充分反應造成光催化效率不佳；相反的，如果太薄則會使光源之能量無法完全吸收。本小節以 SEM 進行不同條件（時間和載流氣體組成）下產生之觸媒厚度偵測，並配合產量可求得重量及厚度的對應關係式。

時間的影響

圖 4.7 及 4.8 為不同製備時間下分別使用不同載流氣體（ N_2 & NH_3 、 N_2 ）所形成之觸媒（附錄一），表 4.2 為製備觸媒於不同時間下之基本特性比較，由表 4.2 中可發現當反應時間由兩個小時慢慢增加到八個小時的時候，以氮氣及氨氣（17% NH_3 +83% N_2 ）做為載流氣體所製備的觸媒所製備之觸媒厚度也由 5.90 μm 增加成為 44.75 μm ，而使用氮氣（100%）做為載流氣體所製備的觸媒厚度則是由 9.75 μm 增加成 29.97 μm 。此外當使用氮氣及氨氣（17% NH_3 +83% N_2 ）為載流氣體，製備時間為兩小時之視密度（視密度=產量/（觸媒平均厚度×玻璃基材面積））為 103.59 mg/cm^3 ，而隨著時間的增加其分佈情形便會逐漸不均勻如圖 4.7-(d)所示，這將導致視密度隨製備時間增加而下降。而在使用氮氣（100%）做為載流氣體時，因隨製備時間的增加而均勻地逐漸增加生成厚度，故其視密度並無太大變化。

如圖 4.9 為觸媒產量及厚度與時間之關係圖，在使用氮氣及氨氣（17% NH_3 +83% N_2 ）做為載流氣體時，每小時約有 0.37 mg 的產量，較使用氮氣（100%）做為載流氣體之 0.33 mg/hr 的產量為高。因此不同時間下，使用氮氣及氨氣（17% NH_3 +83% N_2 ）做為載流氣體有較佳的產率，而使用氮氣（100%）做為載流氣體則有較均一的厚度。

載流氣體組成的影響

針對在三種不同載流氣體組成所製備的觸媒（附錄一），藉由 SEM 觀察其粒徑大小、顆粒聚集情形、薄膜的厚度及表面分佈，並探討載流氣體對於製備觸媒的影響。

圖 4.7 及 4.8 為三種不同載流氣體之 SEM 厚度圖，由圖中可知在載流氣體為氮氣（100% N₂）時所製備之觸媒其表面分佈最為均勻，使用氫氣及氧氣（17%NH₃+83%N₂）次之，而氮氣加氫氣

（17%NH₃+83%N₂）之表面厚度則落差最大。如圖 4.11 所示，將三種不同載流氣體所製備的觸媒在製備時間為 6 小時的產量和厚度相互比較，可發現載流氣體為氮氣及氫氣（17%NH₃+83%N₂）之產量為 2.8 mg 而厚度為 27.32 μm 皆擁有最大值、氮氣（100%N₂）之產量為 2.3 mg 厚度 24.03 μm 次之，而氫氣及氧氣（20%O₂+80%Ar）產量及厚度都最小分別為 20.64 μm 和 2.0 mg。但如將三者的誤差值也加入後一併比較，如三者厚度方面是差不多的，表示在三種不同載流氣體相同時間下所產生的觸媒會有相近的厚度沈積。

綜觀不同載流氣體對於二氧化鈦觸媒生成情形及晶相的影響後發現，縮短電漿反應區長度能有效增加觸媒產量，增進實驗測試速度。而使用三種不同載流氣體所製備的觸媒在 500°C 下鍛燒三小時後，均可形成銳鈦礦的晶形，在不同載流氣體中，使用氮氣（100%）做為載流氣體能製備出粒徑最小，均勻性最佳及觸媒堆積平坦的觸媒。

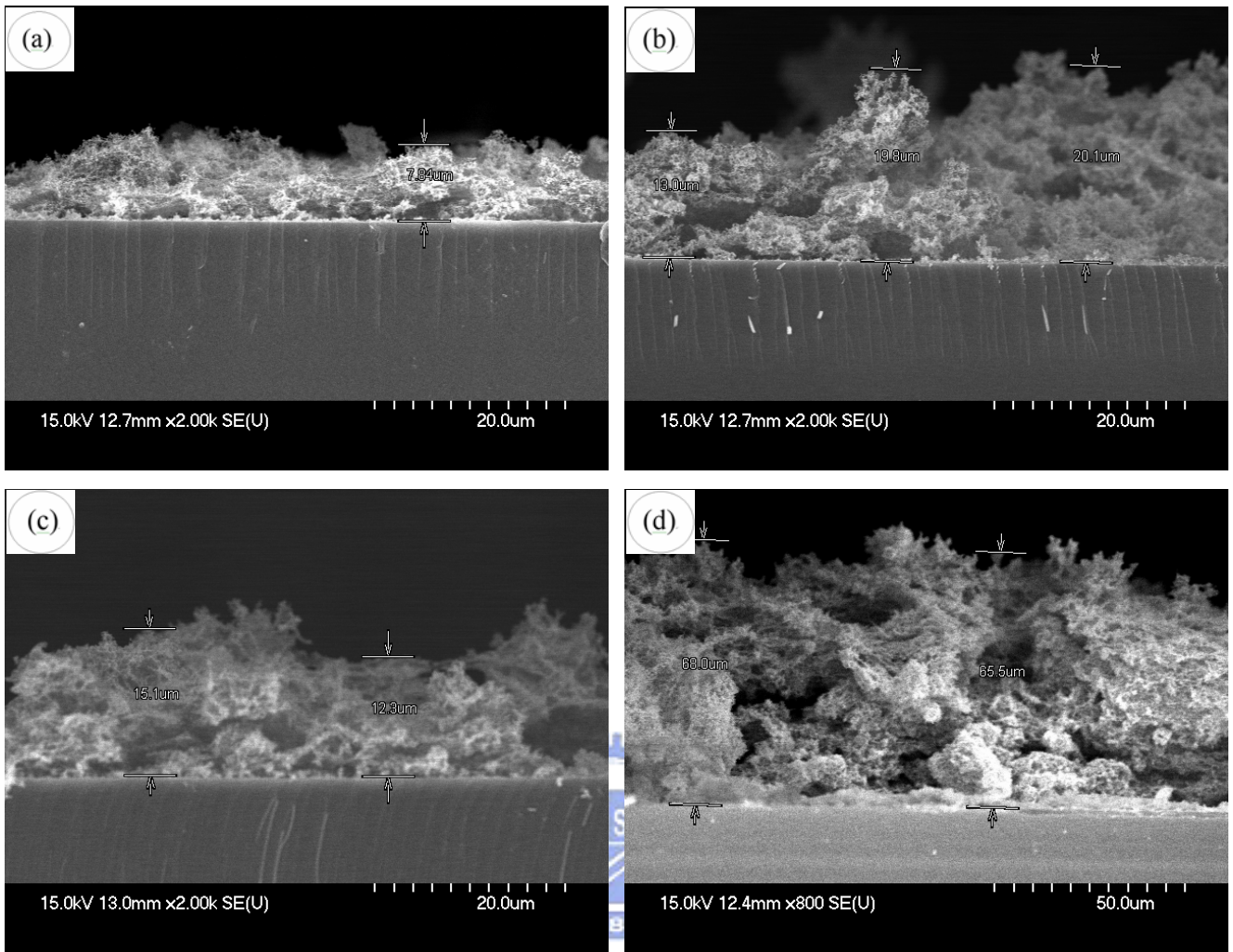


圖 4.7 以 N_2 & NH_3 為載流氣體時之製備時間對觸媒厚度影響之 SEM 觀測：

(a) 製備 2 小時 (b) 製備 4 小時 (c) 製備 6 小時 (d) 製備 8 小時

(總流量=198 ccm)

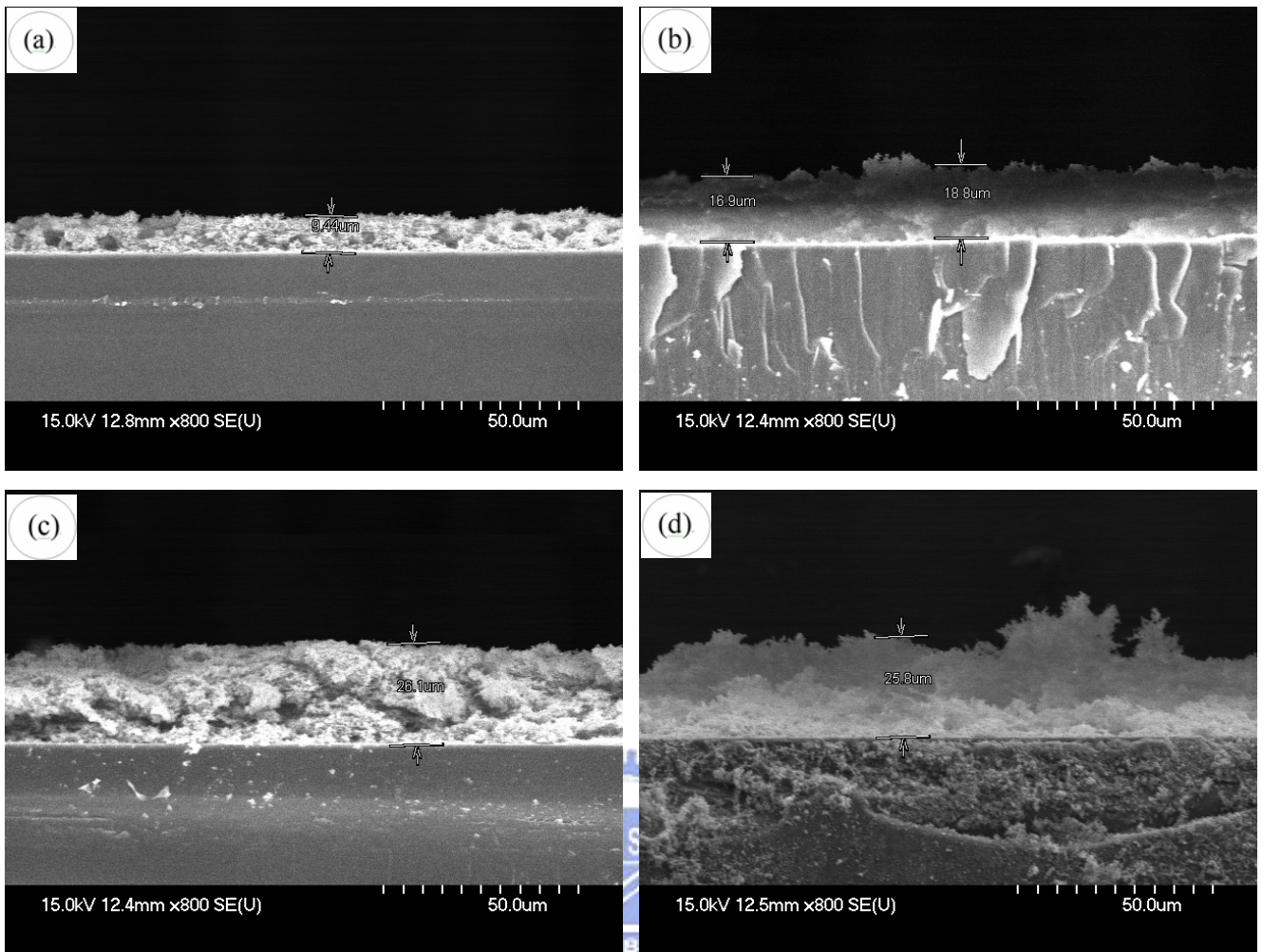


圖 4.8 以 N_2 為載流氣體時之製備時間對觸媒厚度影響之 SEM 觀測：

(a)製備 2 小時(b) 製備 4 小時(c) 製備 6 小時(d) 製備 8 小時

(總流量=198 ccm)

表 4.2 製備觸媒於不同時間下之基本特性比較

載流氣體組成	製備 時間 (hr)	平均厚度 (μm)	nm/min	產量 mg	產量 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$	視密度 mg/cm^3
N_2 & NH_3 (17% NH_3 +83% N_2)	2	5.90 \pm 1.84	44.6	1.2	61.1	103.59
	4	21.53 \pm 7.6	89.7	2	101.9	47.31
	6	27.32 \pm 11.45	75.9	2.8	142.6	52.20
	8	44.75 \pm 13.07	93.2	3.4	173.2	38.70
N_2 (100% N_2)	2	9.45 \pm 0.01	78.8	0.97	49.4	52.10
	4	18.51 \pm 1.52	77.1	1.47	74.9	40.35
	6	24.03 \pm 1.86	66.8	2.3	117.1	49.45
	8	29.97 \pm 1.46	62.4	2.9	147.7	49.28

* 註 1：SEM 厚度＝將 SEM 厚度圖中所有不同高度與所佔百分比之積累加而得。

* 註 2：平均厚度＝不同張 SEM 厚度圖所得之厚度值平均而得。

* 註 3：視密度＝產量 / (觸媒平均厚度 * 玻璃基材面積)。

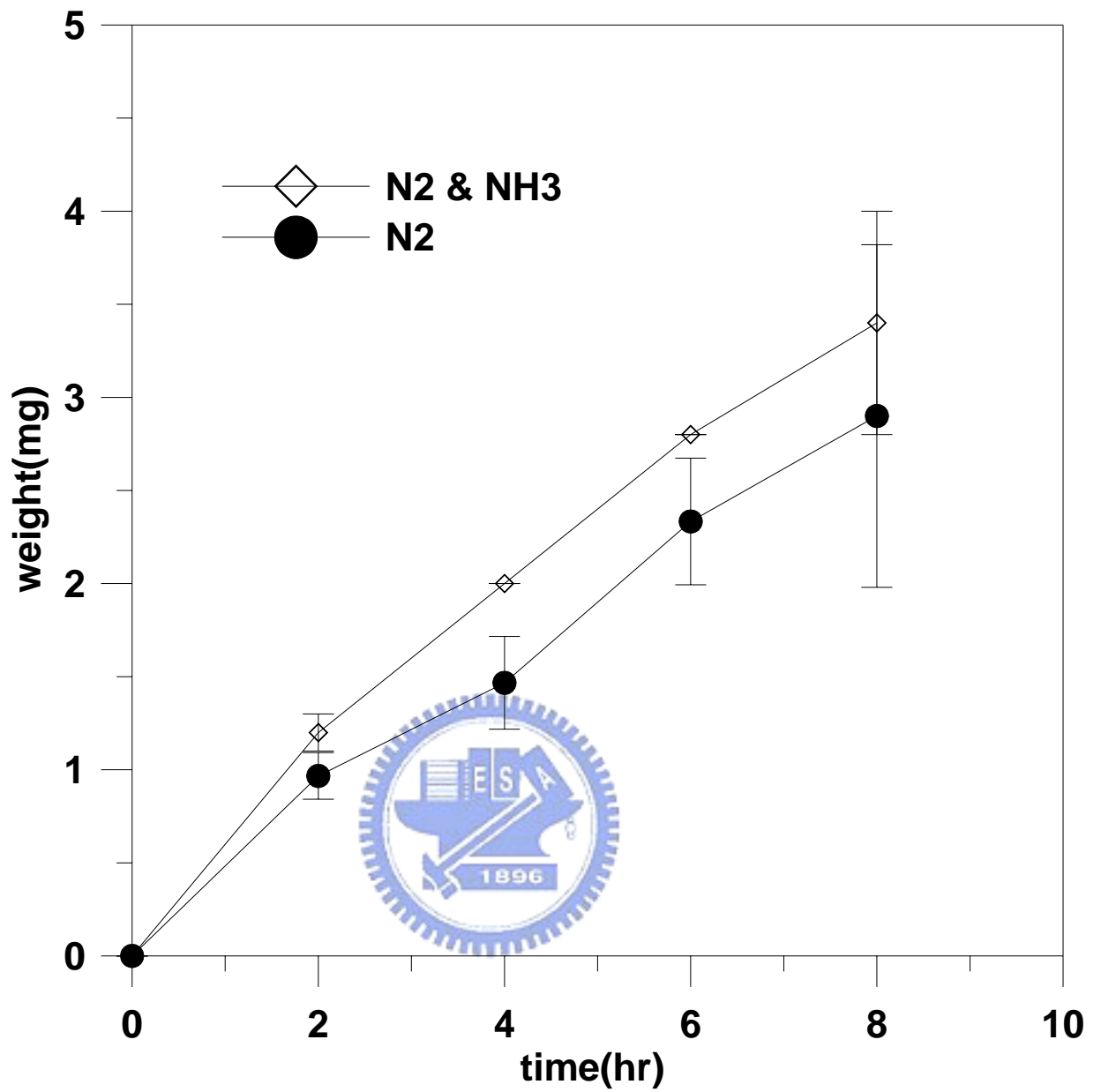
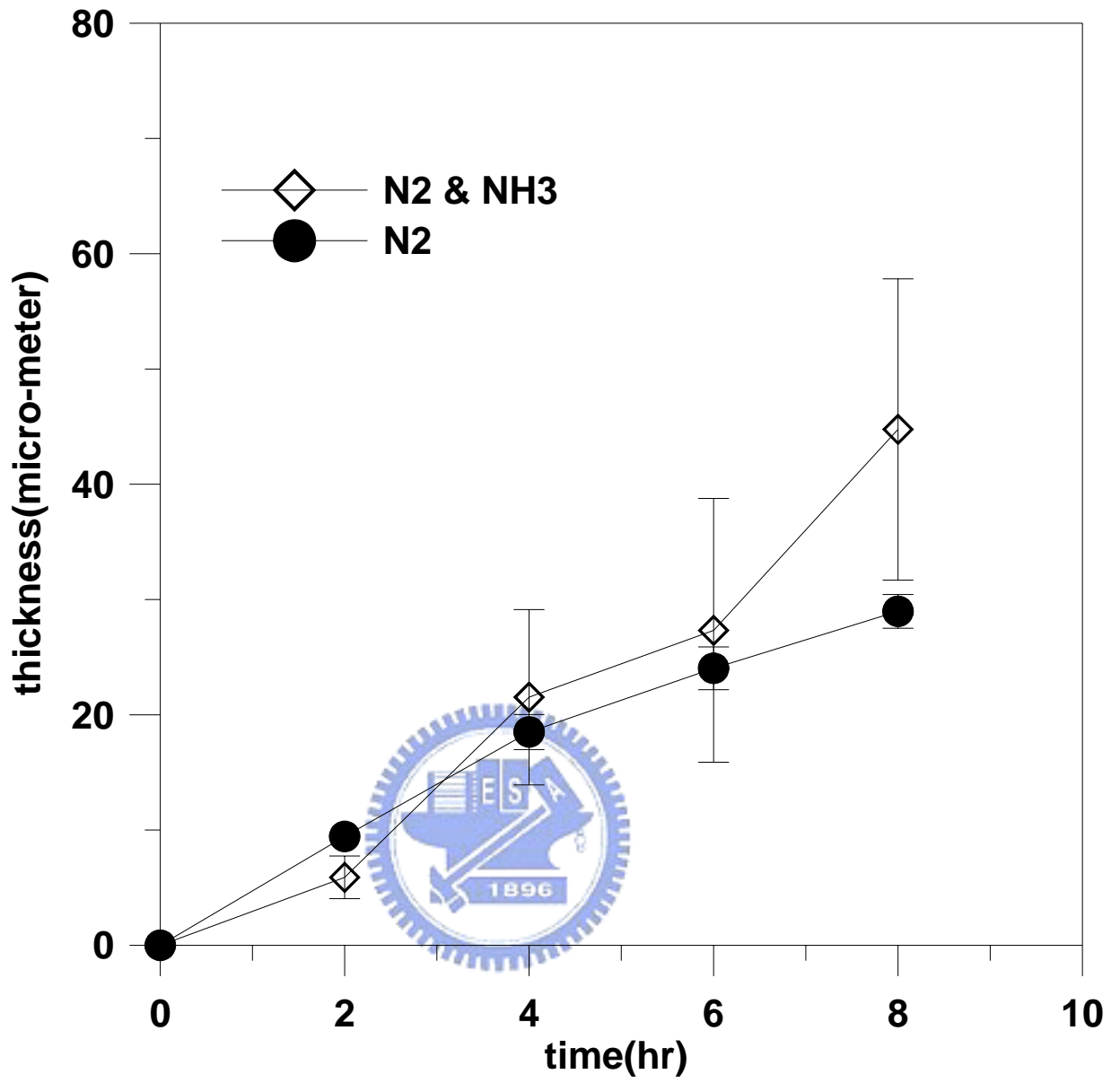


圖 4.9 不同載流氣體產生觸媒與時間關係圖

(a)產量



(b)厚度

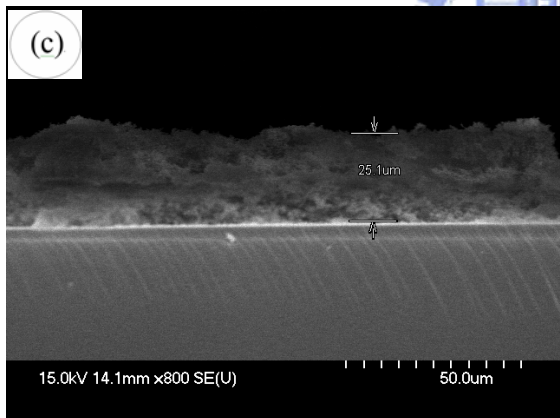
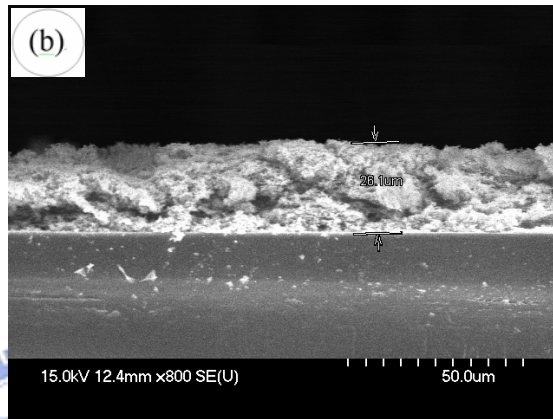
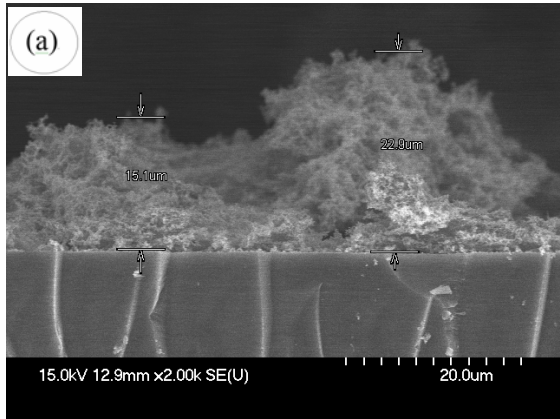


圖 4.10 不同載流氣體製備觸媒薄膜厚度之 SEM 圖形
(a) 83% N₂+17% NH₃(b) 100% N₂(c)80% Ar +20% O₂
(製備時間 6 小時，總流量 198 ccm)

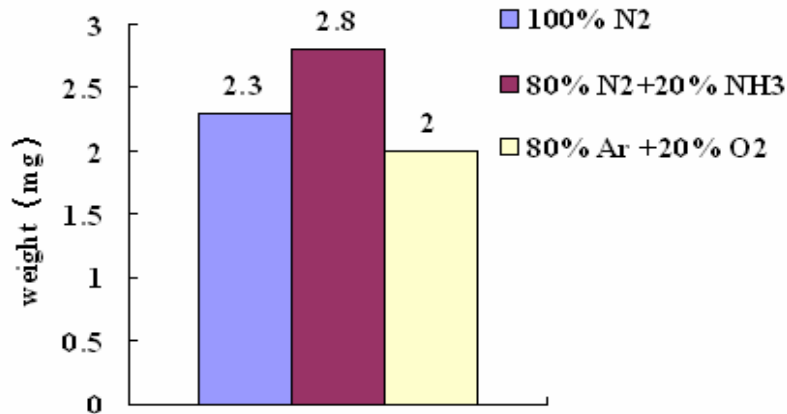
表 4.3 製備時間與產生量 (6 hrs)

製備氣體	重量 (mg)	產量 (mg/hr)	厚度 (μm)	視密度 mg/cm^3
100% N ₂	2.3	0.38	24.03±1.86	49.45
83% N ₂ +17% NH ₃	2.8	0.47	27.32±11.45	52.20
80% Ar +20% O ₂	2.0	0.33	20.64±5.47	49.35

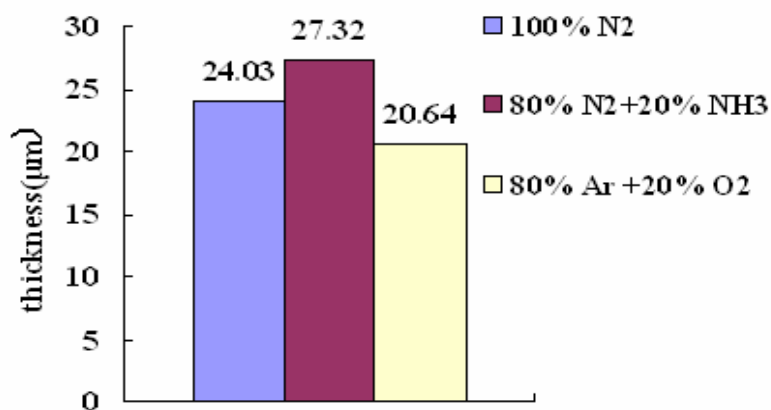
* 註 1: SEM 厚度 = 將 SEM 厚度圖中所有不同高度與所佔百分比之積累加而得。

* 註 2: 平均厚度 = 不同張 SEM 厚度圖所得之厚度值平均而得。

* 註 3: 視密度 = 產量 / (觸媒平均厚度 * 玻璃基材面積)。



不同載流氣體製備觸媒之產量比較



不同載流氣體製備觸媒之厚度比較

圖 4.11 不同載流氣體製備觸媒之產量及厚度比較

(製備時間 = 6 小時, 總流量 = 198 ccm)

4.2 可見光之光催化實驗

4.2.1 背景實驗

4.2.1-1 無觸媒直接光解實驗

為避免異丙醇因非光催化因素而造成濃度之降低，因此進行異丙醇無觸媒之光解實驗作為對照實驗，以確定光催化過程的準確性。

在不添加二氧化鈦條件下放入空白玻璃基材直接進行光催化測試，在沒有開燈照射的情況持續 50 分鐘，待吸附穩定後之初始濃度為 122 ppm，再以可見光燈管照射反應器，在採樣口以氣密式氣體注射針抽取 0.2 ml，後由 GC/FID 分析濃度變化情形，其結果如圖 4.12 所示，當時間持續 6 個小時後之濃度依然保持在 120 ppm 附近無明顯的變化，故本實驗中可見光對於異丙醇之光解效應可以忽略不計。

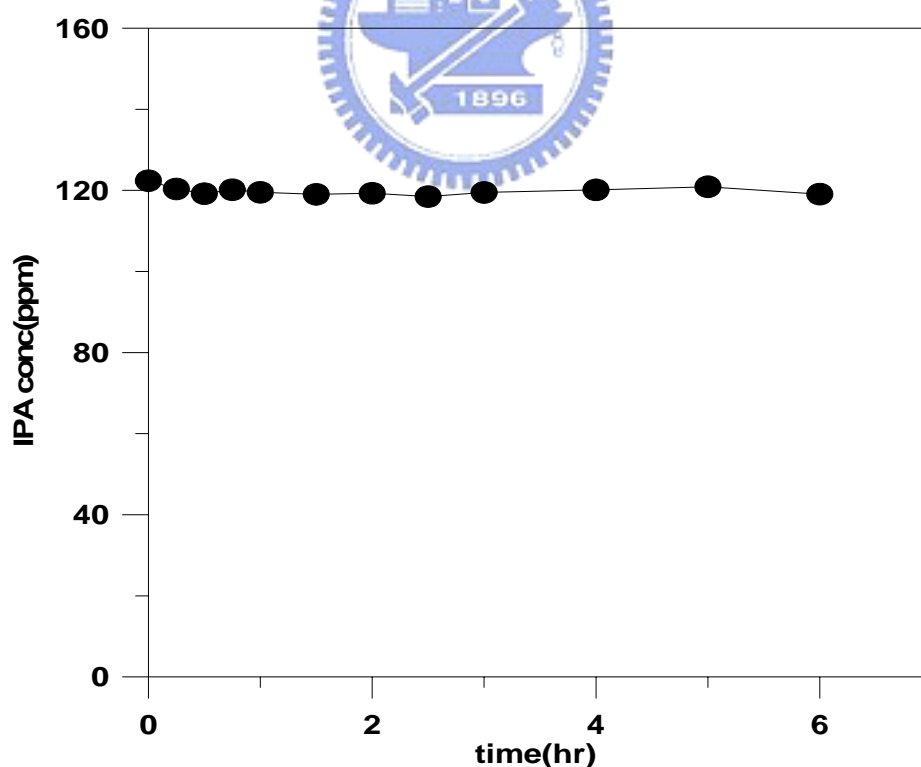


圖 4.12 可見光下直接解光催化實驗之 IPA 濃度對時間變化圖

4.2.1-2 觸媒吸附實驗

本實驗在無照光的情況下，進行不同載流氣體製備觸媒的吸附實驗，以瞭解三種不同載流氣體製備觸媒的吸附量。

圖 4.13 為不同載流氣體所製備之觸媒每毫克能吸附異丙醇量，而由圖 4.13 中可發現使用不同載流氣體所製備之觸媒每毫克的吸附量相差不大，每毫克觸媒約能吸附 1.3 微克的異丙醇。因為如圖 4.13 所示使用三種不同載流氣體所製備觸媒之異丙醇的吸附量相當接近，故之後比較此三種不同載流氣體製備觸媒的光催化效率時，觸媒本身吸附作用的影響可忽略。

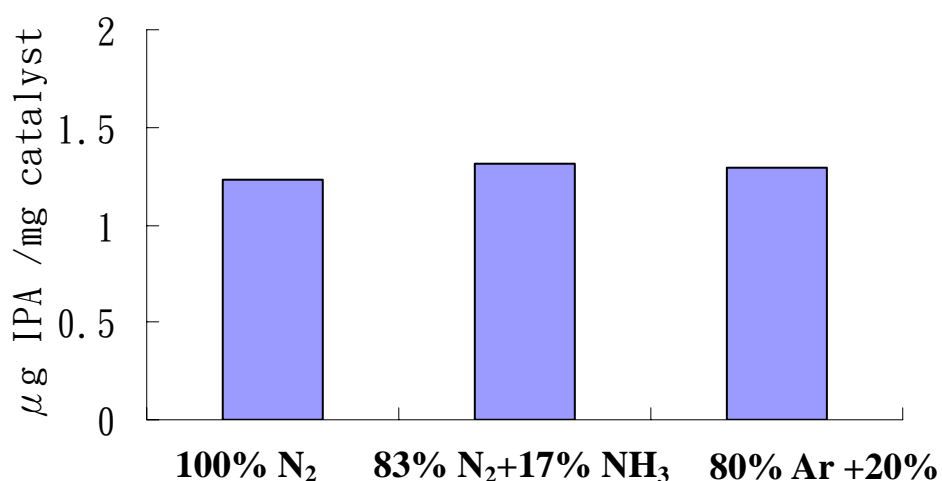


圖 4.13 不同載流氣體製備觸媒每毫克之吸附量

4.2.2 觸媒光催化反應效率

4.2.2-1 鍛燒方式之影響

本節將探討觸媒鍛燒方式對光催化之影響，如圖 4.14 所示，使用之觸媒為以氮氣做為載流氣體、電極間距 10 mm 及製備 3 小時所製備而成，當在空氣中鍛燒溫度為 400 °C、5.3 小時之後效率為 3.5 %，而和溫度在 500°C 鍛燒時效率 12.2% 相比效率下降，推測可能原因為：當鍛燒溫度降低時，雖減少氮被氧所取代的量，但亦會造成晶形未完全轉化為 Anatase，因此效率降低。而在鍛燒時通入氮氣之觸媒進行光催化 5.3 小時則會有最好的異丙醇去除效率 (19.5%)，推測可能原因為通入氮氣鍛燒過程中減少氮摻雜二氧化鈦中氮被氧化的量，而造成較於 500 °C 下使用空氣鍛燒效率為佳的原因。



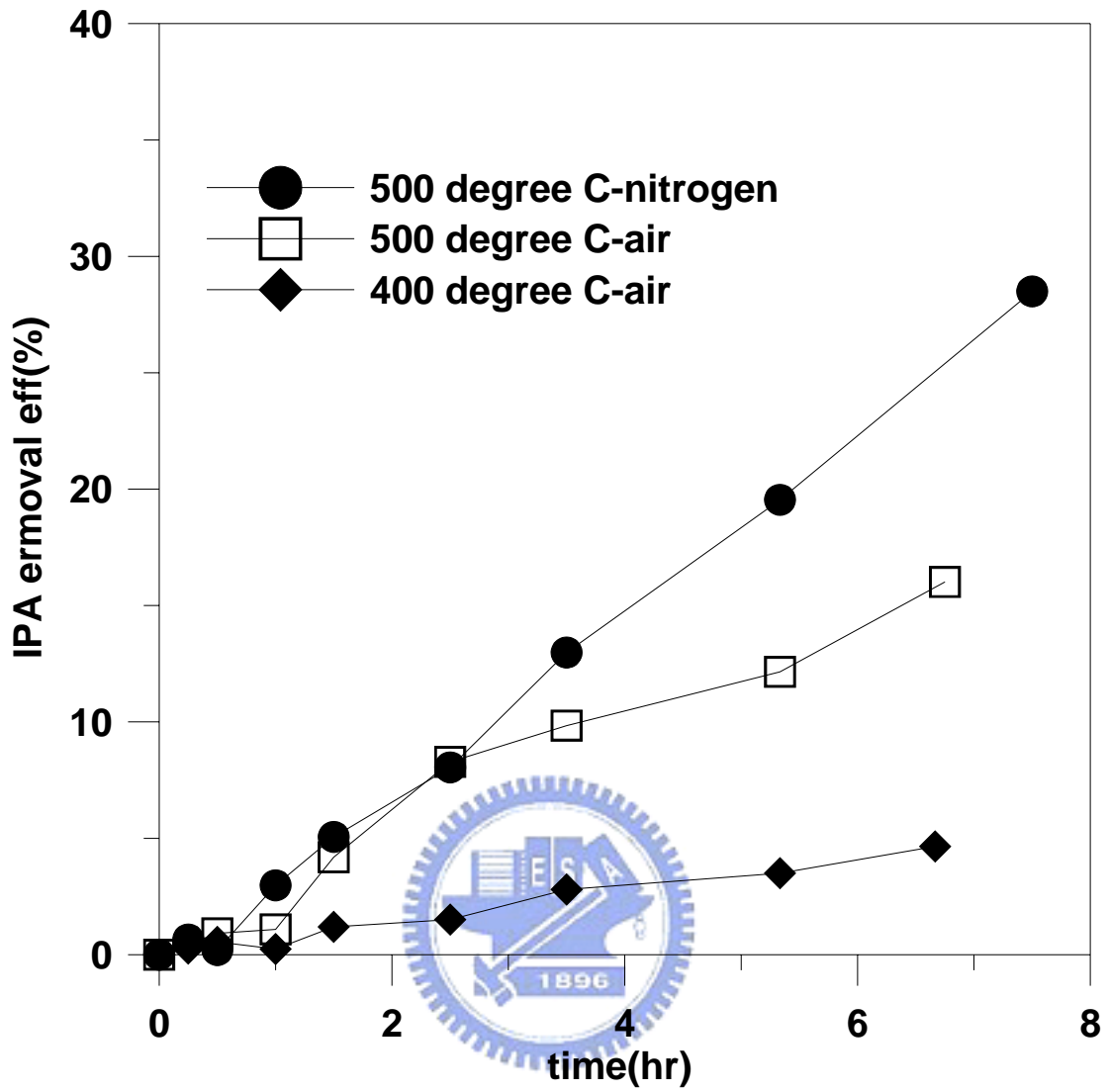


圖 4.14 不同鍛燒方式之觸媒在可見光下之催化效率

(載流氣體為 100% N₂，製備時間 3 hrs 總流量 = 150 ccm
，電極間距為 10 mm)

4.2.2-2 製備時電極間距之影響

圖 4.15 為不同電極間距下所製備之觸媒在可見光下異丙醇去除效率，在圖中可以看出當使用玻璃墊高玻璃基材以縮短電極間距後，所製備之觸媒在可見光下進行光催化，當反應時間接近四小時的時候，電極間距縮短後製備的觸媒對於異丙醇的去除效率會由電極間距縮短前的 16% 提昇至 82%，效率會有明顯的增加。此乃因當縮減電極間距時會增加碰撞的機率，可有效增加觸媒的產量 (0.08 mg/hr→0.33 mg/hr)，而使得整體效率提昇。研究中亦發現如果僅使用三小片玻璃在角落將玻璃基材墊高之觸媒，分散效果不如使用三個與玻璃基材相同大小之圓形玻璃基材來墊高之效果。



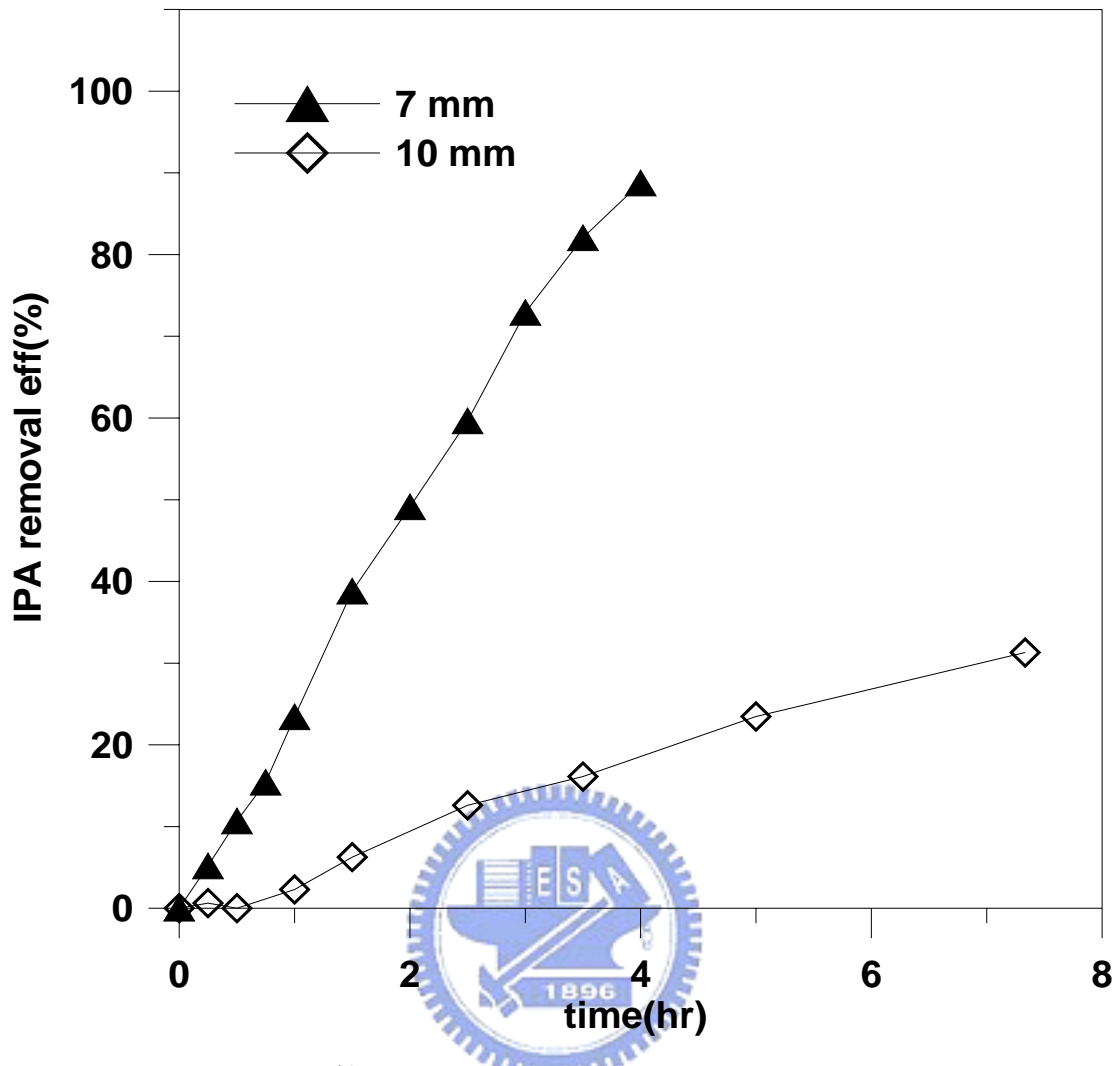


圖 4.15 不同電極間距製備觸媒於可見光下異丙醇去除效率對時間之結果
(載流氣體為 $N_2=198$ ccm，製備時間為 10 hrs)

4.2.2-3 製備次數之影響

由於在製備的過程中發現，觸媒在同樣製備條件下所製備之第二批觸媒較第一批觸媒有較佳之光催化效率。因此本節將針對製備次數對光催化效率之影響進行探討，實驗中以氮氣作為載流氣體，連續製備六批觸媒，並比較其光催化效率。

此六批觸媒之重量圖如圖 4.16 所示，而分別將其進行可見光下光催化異丙醇效率如圖 4.17(a)所示，由圖 4.17(a)發現第一批製備出觸媒光催化四個小時之後的效率為 40%，第二批製備出的觸媒則提昇至 55%，而後隨著製備次數的增加效率也逐漸提昇，到了第六批時效率已可達到 90%。但由於觸媒量不完全相同（如圖 4.16 所示），因此進一步將等重量觸媒之光催化效率結果會如圖 4.17(b)所示，發現第一批製備出觸媒光催化四個小時之後每克觸媒可處理 8 mg 的異丙醇，而隨著製備次數的增加每克觸媒能處理異丙醇的量也一直提升，增加到了第四批觸媒經由光催化四小時後每克觸媒即能分解 21 mg 的異丙醇，至此每克觸媒能分解異丙醇量已達到一個穩定值。推測可能原因為器材在剛開始使用時需要較長之熱機步驟，到了第四批之後所產出之觸媒才會有較穩定的效率。

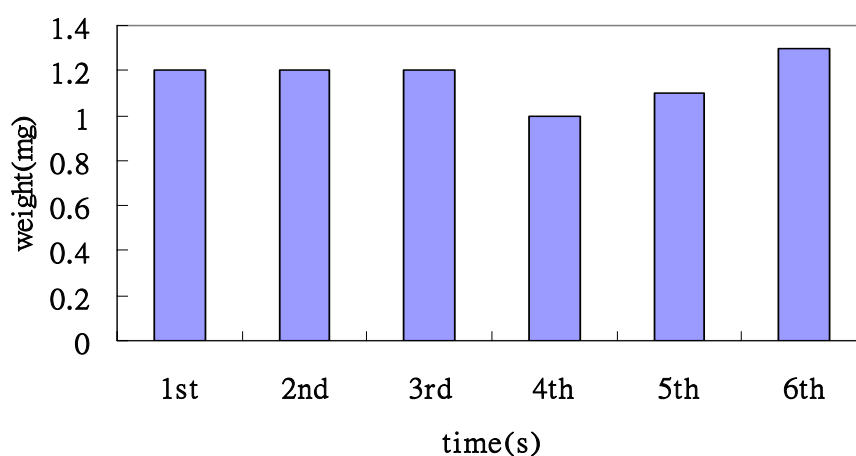


圖 4.16 製備次數對重量之影響圖

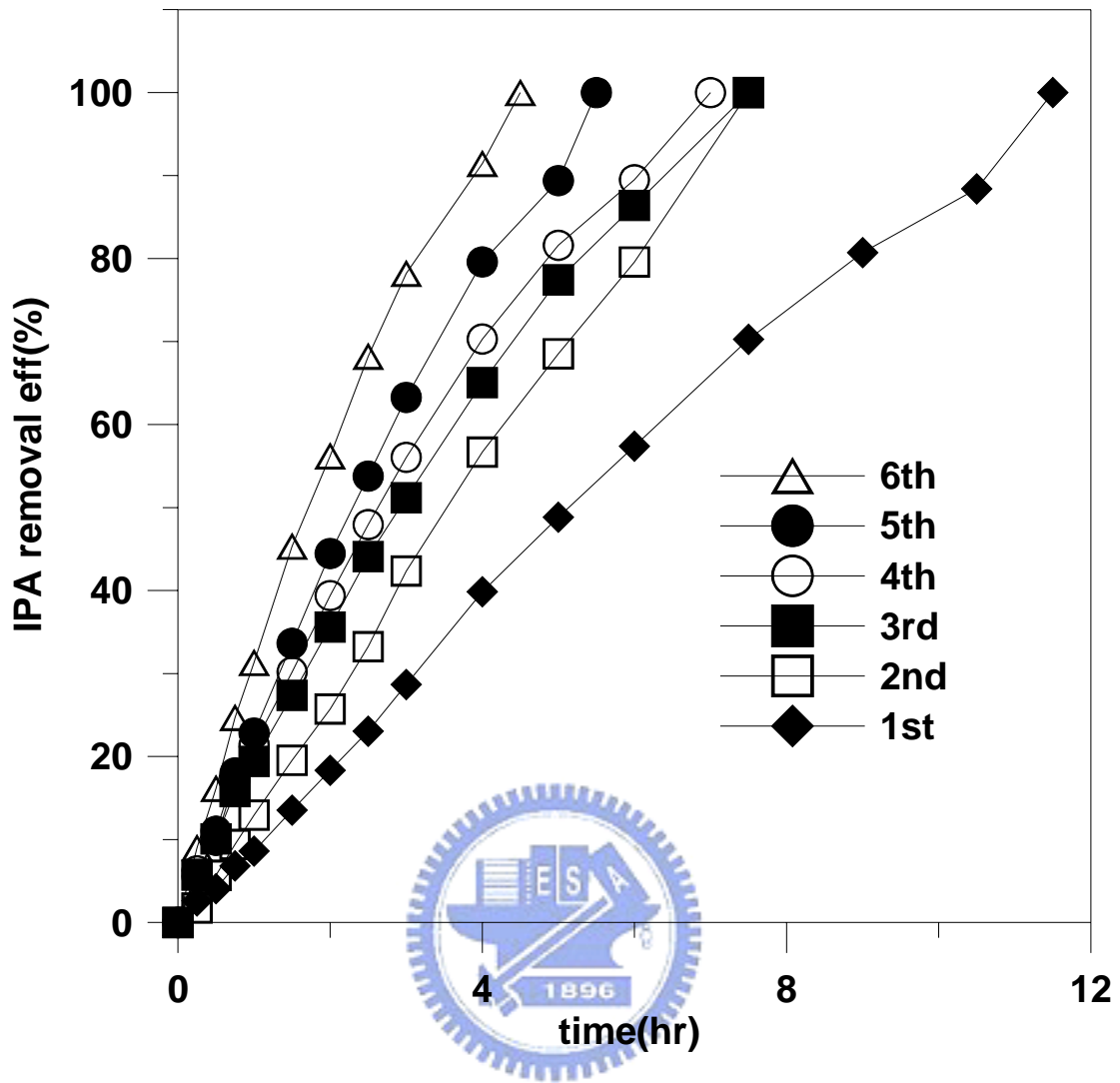


圖 4.17 (a)不同觸媒製備次數效率對時間之結果

(載流氣體為 $N_2=198$ ccm，製備時間為 4 hrs)

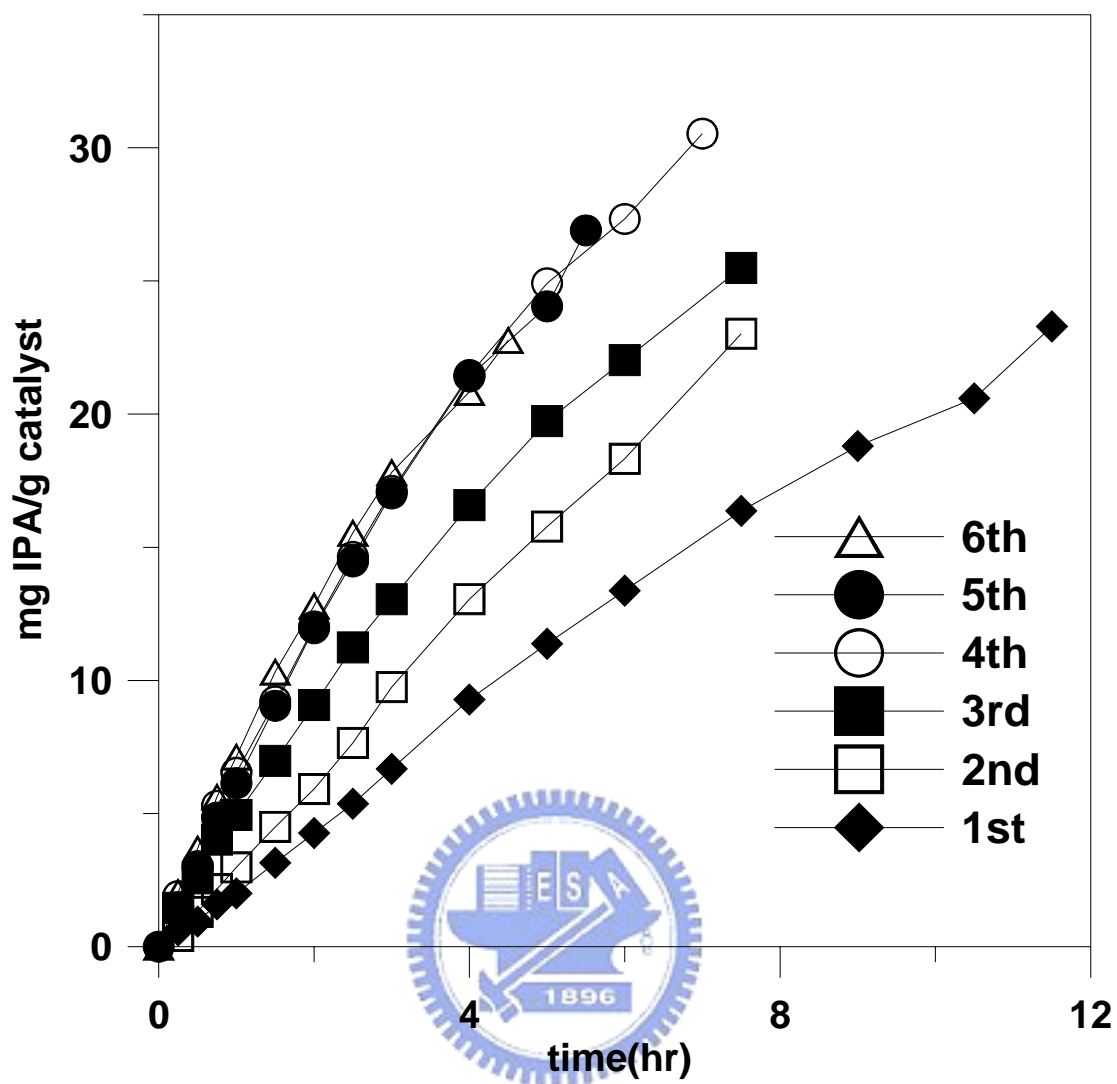


圖 4.17(b)不同觸媒製備次數下每克觸媒所催化異丙醇量對時間之結果

(載流氣體為 $N_2=198$ ccm，製備時間為 4 hrs)

4.2.2-3 載流氣體組成之影響

在不同載流氣體下所產生之觸媒經由 SEM 觀測發現粒徑大小、分佈及厚度均不相同，故將三種不同載流氣體所製備觸媒進行可見光催化，以瞭解不同載流氣體對於觸媒的影響。

圖 4.18(a)為使用不同載流氣體製備觸媒於可見光下去除異丙醇之效率，發現經由可見光光催化 4 小時後，使用氮氣 (100% N₂) 為載流氣體所製備的觸媒效率可達到 100% 效率效最佳，其次為以氮氣及氫氣 (17%NH₃+83%N₂) 做為載流氣體有 80% 的去除效率，而最差則為使用氧氣及氫氣 (20%O₂+80%Ar) 的 55%。

然而換算為等重量觸媒之處理效率後卻發現 (如圖 4.18(b))，使用 100%N₂ 者每克觸媒能處理之異丙醇量仍然最高，在 4 hrs 光催化後累計可處理將近 11 mg 之 IPA 相對的使用氧氣及氫氣 (20%O₂+80%Ar) 為載流氣體之觸媒經由可見光光催化 4 小時後，其每克觸媒能處理 7.6 mg 異丙醇，此和以氮氣及氫氣 (17%NH₃+83%N₂) 做為載流氣體之觸媒的 6.5 mg，相比較有較好的表現。

如前面表 4-1 所示，經由 XRD 之計算發現，使用氮氣(100% N₂) 為載流氣體時，觸媒擁有最小 (22.6 nm) 的銳鈦礦晶徑，使用氧氣及氫氣(20%O₂+80%Ar)為載流氣體之觸媒銳鈦礦晶徑大小次之為 33.4 nm，而使用氮氣及氫氣 (17%NH₃+83%N₂) 之觸媒銳鈦礦晶徑大小最大為 42.5 nm，因為當粒徑減小，顆粒內部的內應力($p=2\gamma/r$ ； γ 為表面張力、 r 為顆粒半徑)增大，這種應力增加將導致能帶結構變化，電子波函數重疊加大，使得能帶間隙變窄，吸收帶向長波長 (可見光) 偏移即紅移，所以在可見光之光催化效率和粒徑大小會呈相反的趨勢，且本研究中使用之含氮氣體 (氮氣、氧氣及氫氣) 進行觸媒製備時，可有氮摻雜的功效使可見光下效能提升，故使用氮氣 (100

% N₂) 為載流氣體時觸媒有最佳催化效率。

而使用氮氣及氫氣 (17%NH₃+83%N₂) 做為載流氣體時，雖有進行氮摻雜的程序，但其晶徑較大，並且經由 SEM 觀測可知觸媒在玻璃基材上之分佈不均勻，當使用可見光照射時其光源無法均勻分散，因此造成可見光利用率不高，效率較使用氧氣及氫氣(20%O₂+80%Ar) 為載流氣體時為差。



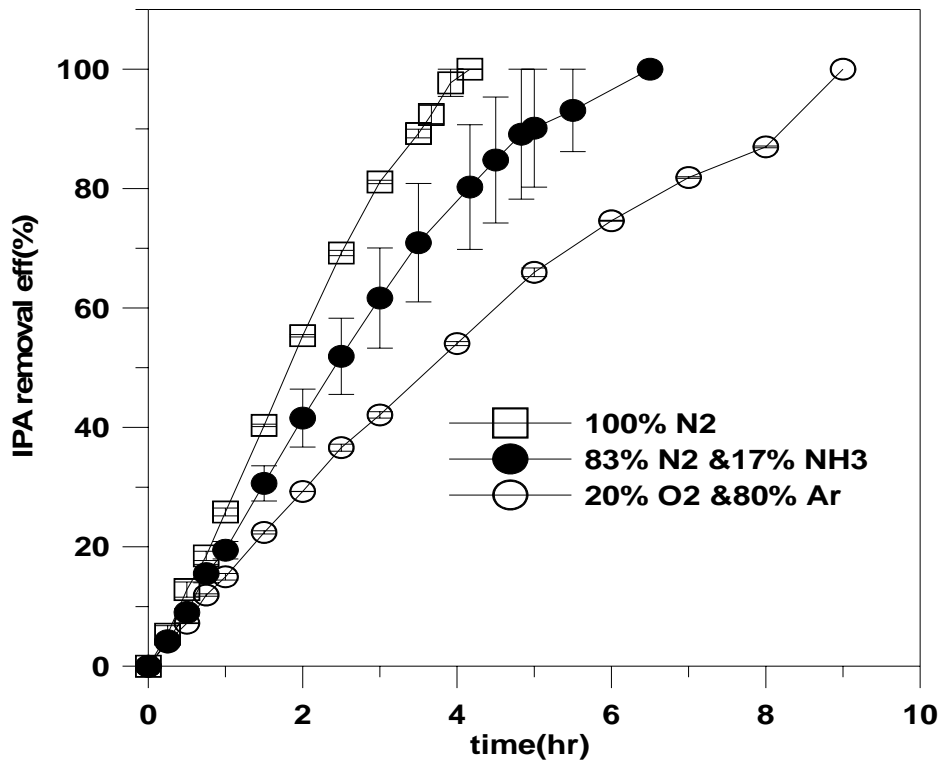


圖 4.18 (a)不同載流氣體製備之觸媒於可見光下效率對時間之結果
(製備時間 6 小時，總流量 198 ccm，待穩定後)

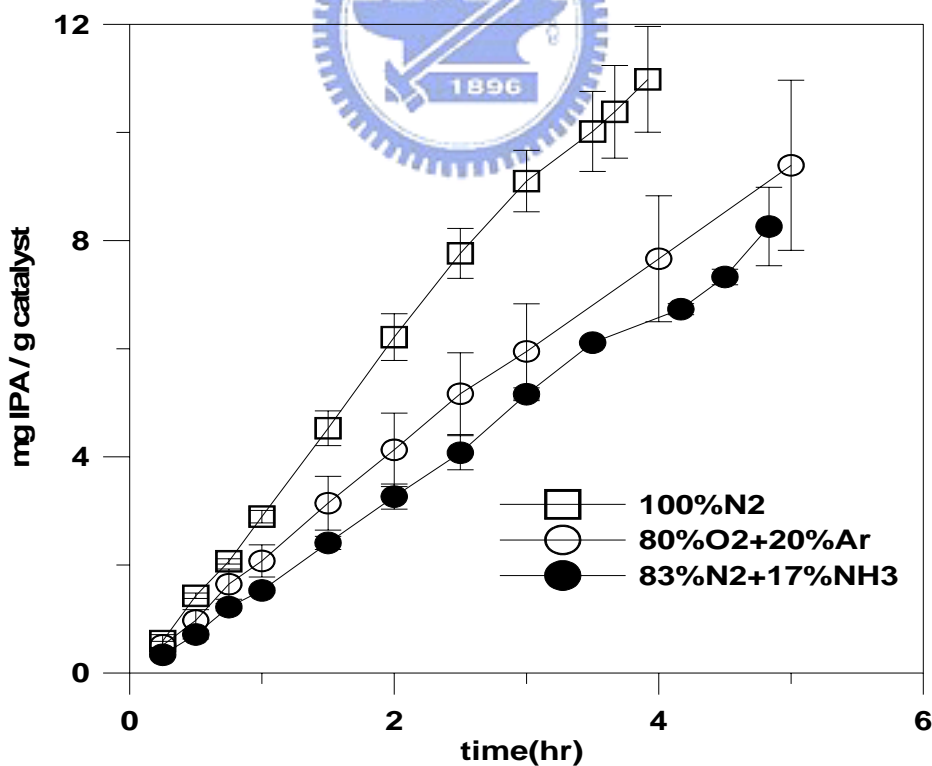


圖 4.18(b)不同載流氣體製備對觸媒每克所催化異丙醇量對時間之結果
(製備時間 6 小時，總流量 198 ccm，待穩定後)

4.2.2-4 製備時間之影響

本節探討使用氮氣及氨氣（17%NH₃+83%N₂）和使用氮氣（100%N₂）做為載流氣體製備觸媒，並且將不同製備時間之觸媒進行可見光之催化，以得到製備時間對觸媒分解異丙醇之影響。

圖 4.19(a)及 4.20(a)分別顯示氮氣及氨氣（17%NH₃+83%N₂）和使用氮氣（100%N₂）做為載流氣體時效率對不同時間之結果，發現當時間增加時厚度會隨之而增加，而可利用之觸媒量增加效率亦隨著提昇。而在將其量化後如圖 4.19(b)、4.20(b)，發現使用氮氣及氨氣（17%NH₃+83%N₂）為載流氣體製備觸媒，當製備時間為兩小時之觸媒，在經過三個半小時光催化後，每克可處理異丙醇量達最大值（7.78 mg），隨著時間的增加而減少，因此推測在製備時間大於兩小時（5.90±1.84 μm）後，可能其厚度已過厚造成每克光觸媒能處理異丙醇量下降。

而使用氮氣做為載流氣體製備之觸媒，以可見光催化 1.5 小時，發現當製備時間超過兩小時（0.8 mg）後，觸媒每克能處理之異丙醇量會達一最大值，最後當製備時間達八小時（4.2 mg）時觸媒每克能處理的量則有開始下降的趨勢。

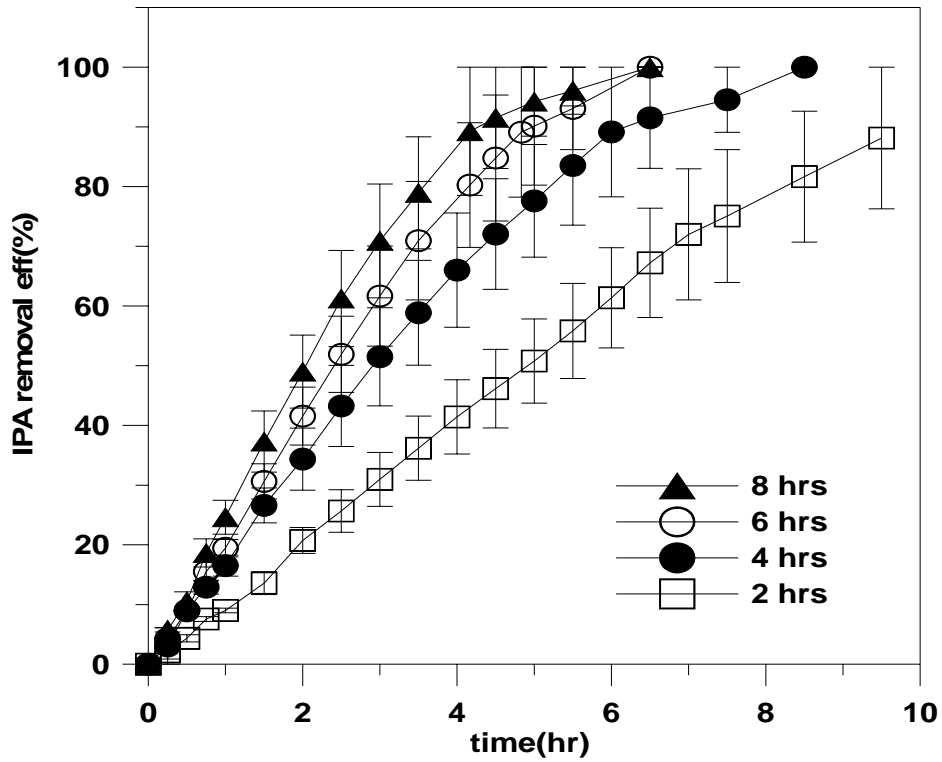


圖 4.19 (a) 不同製備時間在可見光下異丙醇分解效率對時間之結果
(載流氣體為 N_2 & NH_3 ，製備順序 2hrs、8 hrs、4 hrs、6 hrs)

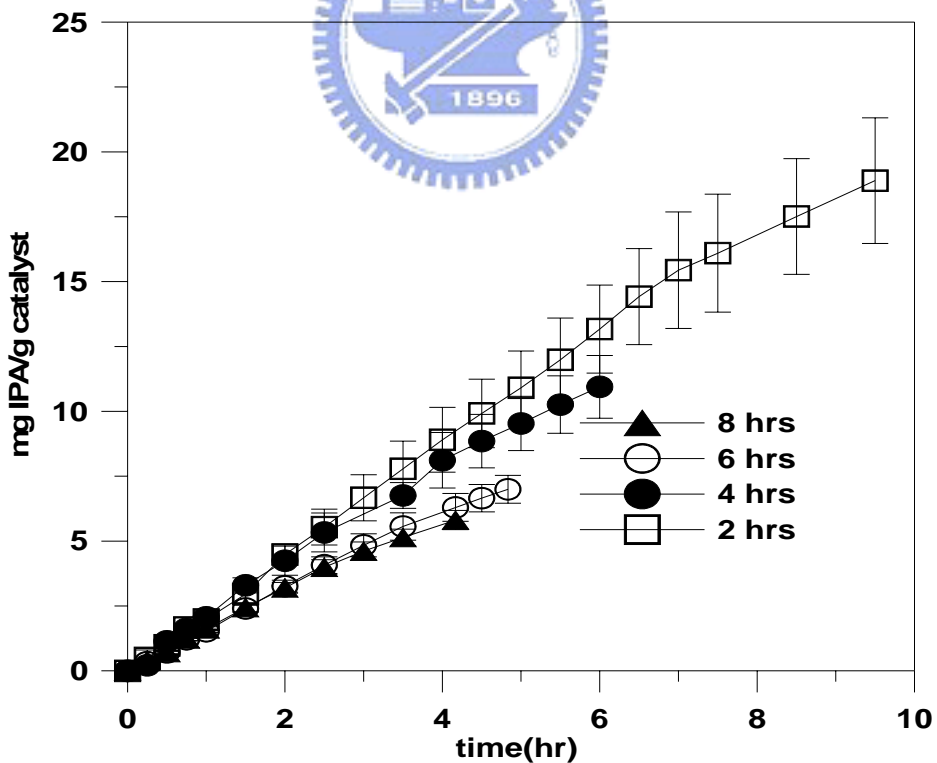


圖 4.19 (b) 不同製備時間在可見光下每克觸媒分解異丙醇對時間之結果
(載流氣體為 N_2 & NH_3 ，製備順序 2hrs、8hrs、4 hrs、6 hrs)

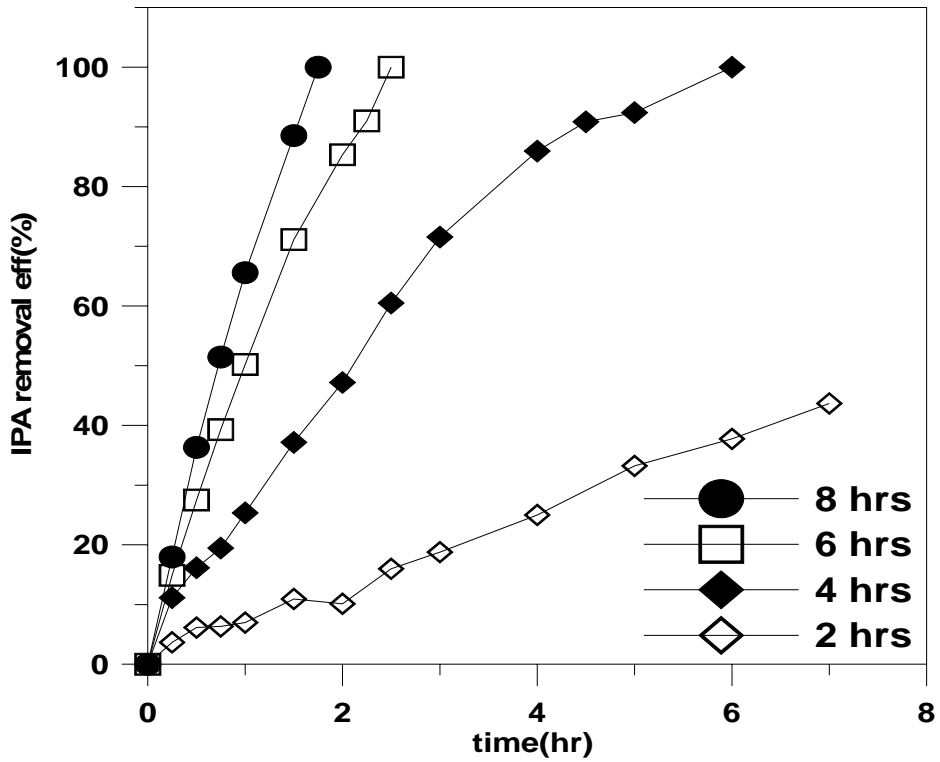


圖 4.20 (a)不同製備時間在可見光下異丙醇分解效率對時間之結果
(載流氣體為 N_2 ，製備順序 2hrs、4 hrs、6 hrs、8 hrs)

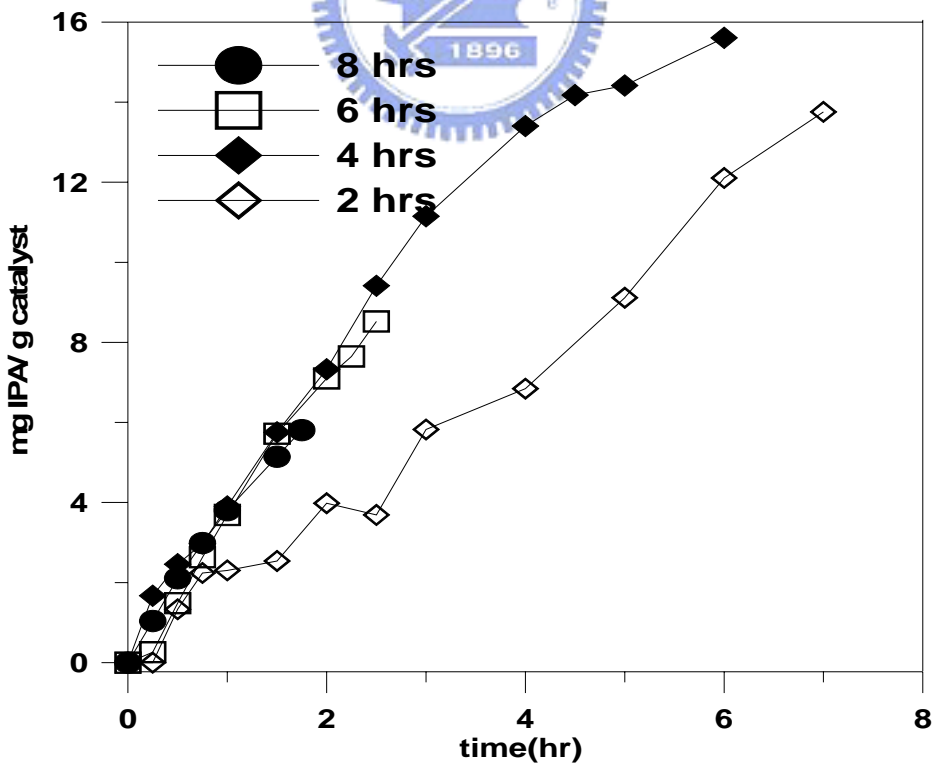


圖 4.20(b)不同製備時間在可見光下每克觸媒分解異丙醇對時間之結果
(載流氣體為 N_2 ，製備順序 2hrs、4 hrs、6 hrs、8 hrs)

4.2.3 自製觸媒與商用觸媒 ST-01 之比較

將以氮氣（100%）為載流氣體所製備的觸媒待效率穩定後（第4批），與商用觸媒 ST-01 進行可見光下光催化 IPA 的量化後比較。如圖 4.21 可發現在反應 0-3 個小時後兩者每克觸媒能處理 IPA 的量很接近，ST-01 稍微有較好的效果。而當三個小時之後則是使用氮氣（100%）做為載流氣體製備觸媒與 ST-01 有相似之結果。而本實驗所製備觸媒顆平均粒徑由 SEM 觀察得約為 30 nm，與商用觸媒 ST-01 平均粒徑 10 nm（楊，2002）相比為商用觸媒的三倍，如單純以粒徑大小推斷在可見光下商用觸媒對於異丙醇應有較好的去除效率，但本研究所製備觸媒卻擁有較佳的效率，證明氮摻雜有效增加了 TiO₂ 觸媒在可見光下的反應效率。

整體而言，本研究以常壓電漿輔助奈米微粒製造系統 (Atmospheric Pressure Plasma Enhanced Nanoparticle Synthesis, APPENS) 分別以氮氣及氨氣(17%NH₃+83%N₂)、氮氣(100%N₂)和氬氣及氧氣(20%O₂+80%Ar)三種不同載流氣體製備出觸媒在可見光下對異丙醇的破壞率由大至小依序為：(100%N₂)>(20%O₂+80%Ar)>(17%NH₃+83%N₂)。而在次數的影響中可發現，觸媒在通向穩定的過程中在製備第四次之後才可達到穩定。

本研究製造觸媒微粒的最佳參數為，使用氮氣（100%）做為載流氣體在總流量為 198 ccm，電壓區長度為 7 mm 使用 19.02 kV 製備 4 小時，製備次數達第四批之後所製備之觸媒，後於 500°C 氮氣中鍛燒 3 小時。

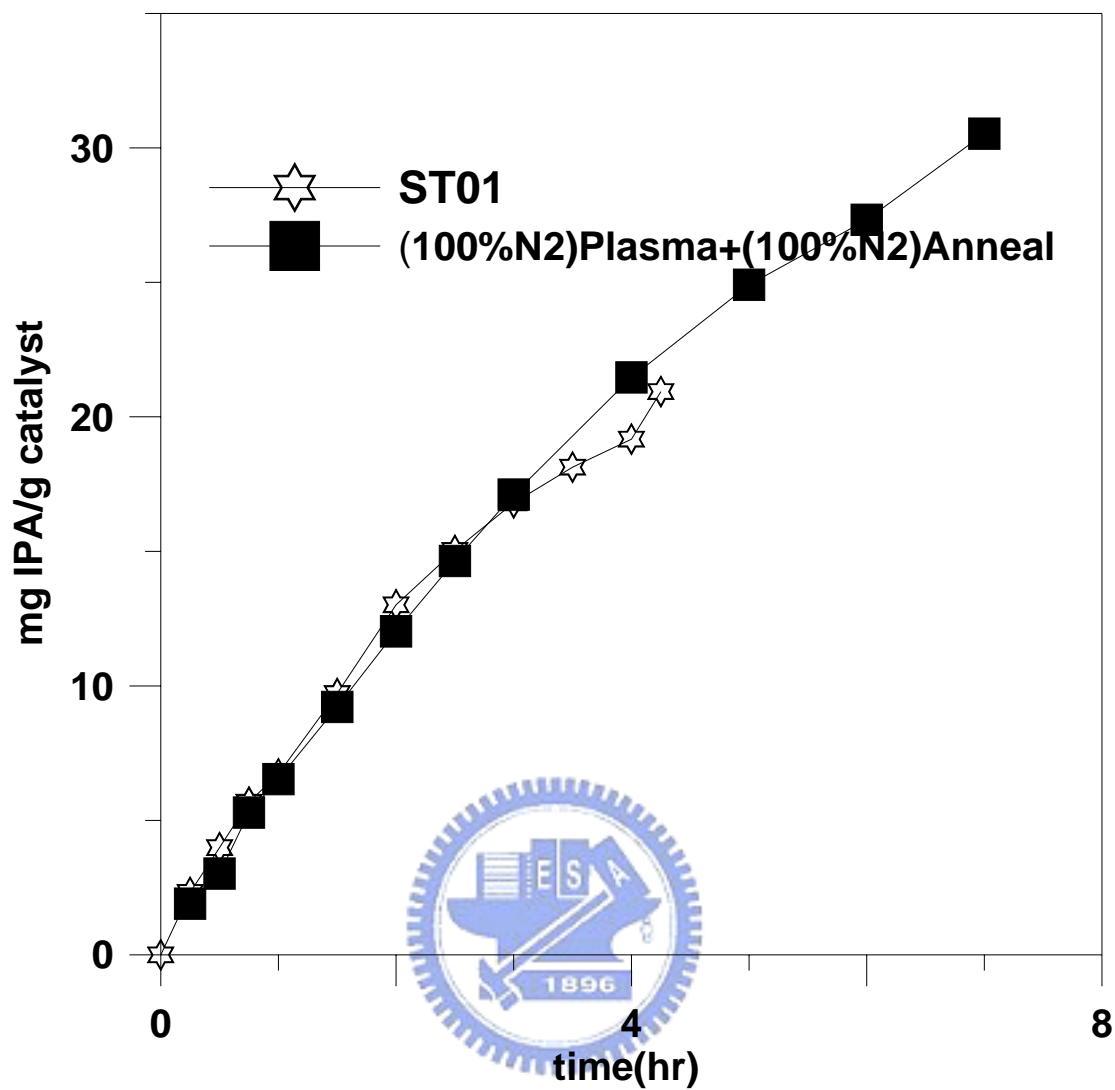


圖 4.21 以氮氣 (100%) 為載流氣體製備觸媒與 ST01
在可見光下每克觸媒可分解異丙醇對時間之結果

4.3 UV 光之光催化

將製備觸媒在紫外光下，進行光催化測試並與商用觸媒（ST-01）進行比較。將其量化後如圖 4.22 (b) 所示，以氮氣做為載流氣體之觸媒在紫外光下 10 分鐘後每克觸媒能處理 8.99 mg 異丙醇效率最佳，而使用氮氣及氫氣做為載流氣體之觸媒在紫外光下光催化時，因紫外光有較佳的穿透性，所以表面的粗糙度對效率造成的影響不若可見光下之影響來得大，因此每克觸媒能處理 8.62 mg 異丙醇，其較使用氫氣及氧氣為載流氣體時的 5.17 mg 異丙醇處理量佳，但三者皆在紫外光下的效率仍不如 ST-01 的 12.26 mg 異丙醇好。推測商用觸媒 ST-01 相較於自製的觸媒有較小的粒徑（10 nm），而本實驗所進行的氮摻雜主要是在能階上進行摻雜進而增加在可見光下的利用率，以拓展光觸媒在室內外光器品質維護的應用，對於紫外光下的利用率改變不大。因此在紫外光下對異丙醇的破壞率由大至小依序為：ST-01 > (100%N₂) > (17%NH₃+83%N₂) > (20%O₂+80%Ar)。

將不同載流氣體所製備之觸媒在紫外光下對異丙醇的破壞率與可見光下的破壞率相比較，發現在可見光下(20%O₂+80%Ar) > (17%NH₃+83%N₂)而在紫外光下(17%NH₃+83%N₂) > (20%O₂+80%Ar)，推測使用氮氣及氫氣(17%NH₃+83%N₂)作為載流氣體所製備之觸媒能擁有較佳的異丙醇破壞率，然其表面分佈不均勻使得可見光不易穿透，造成可見光下效率不佳。而使用紫外光做為光源時，因紫外光穿透性較好能提供兩者充足的能量，所以使用氮氣及氫氣(17%NH₃+83%N₂)為載流氣體所製備之觸媒會有較佳的異丙醇破壞率。

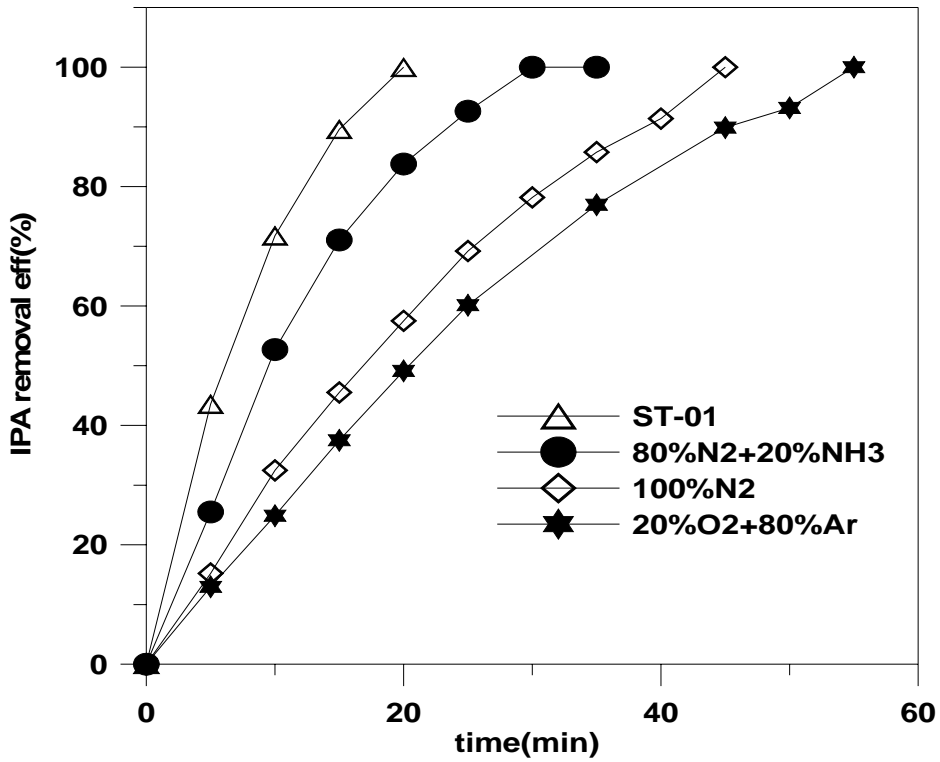


圖 4.22 (a)不同載流氣體製備之觸媒在紫外光下異丙醇分解效率對時間之結果

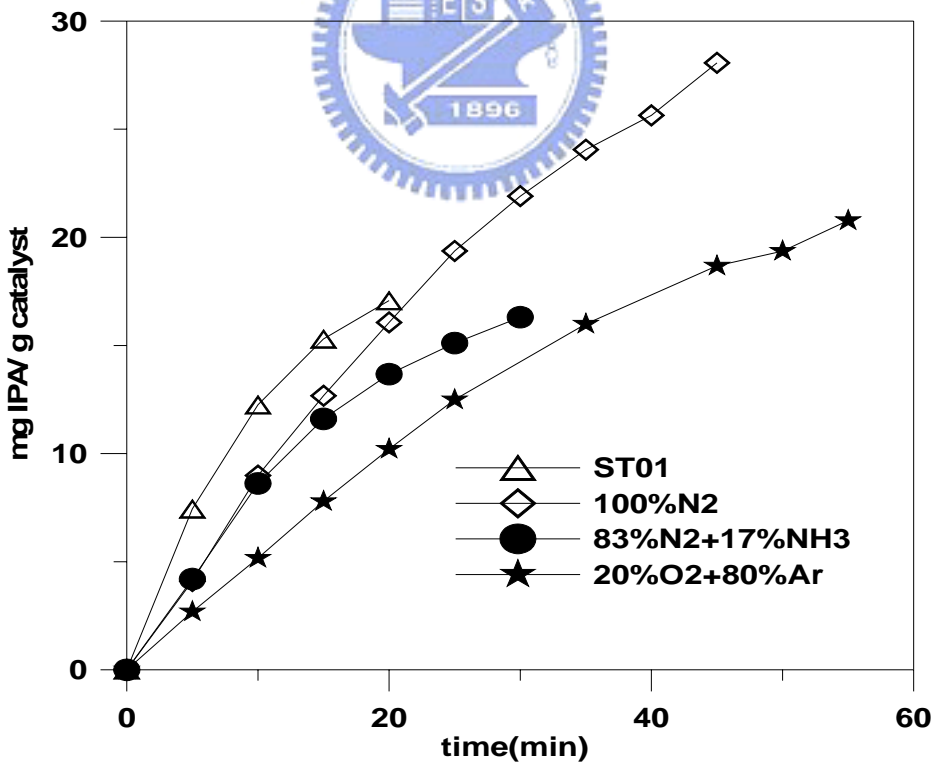


圖 4.22(b)不同載流氣體製備之觸媒於紫外光下每克觸媒處理異丙醇量 (製備時間 4 小時，總流量為 198 ccm，穩定後)

4.4 吸收光譜

將以純氮氣做為載流氣體製備出不同製備次數之光觸媒之粉末溶於水中（情形如附錄二所示），進行吸收光譜之測試。如圖 4.23 發現在前 3 次所製備觸媒之吸收光譜會有跳動的現象，而製備次數超過 3 次後則會達到一最大值，並呈現較穩定的現象。將此結果與不同製備光觸媒次數之觸媒進行光催化之結果比較後，可得知當製備次數達 4 次之後所製備之觸媒，會達到穩定並擁有較佳的光催化效率及較好的吸光度表現。

而將光催化時擁有最佳效率，由純氮氣所製備之觸媒與商用觸媒（ST-01）進行吸收光譜比較，然而兩者在液體中之分散性不同，故沈積相同重量 ST-01 於玻璃基材上，與純氮氣製備觸媒進行吸收光譜分析，如圖 4.24 發現當吸收波長在 500 nm 之後由純氮氣所製備之觸媒有較佳的吸收度，而在吸收波長為 500 nm 之前商用觸媒（ST-01）則擁有較佳的吸收度，而此結果與紫外光下進行光催化時商用觸媒擁有較佳的表現，而在可見光（400-700 nm）下時兩者則擁有相近效率的光催化結果相符。因此之後可分別測試在不同波長（400、500 及 600 nm）光源下進行測試以確認此結果，並進行其他細部參數的影響以增加波長為 400 nm 時之吸收度，提升所製備光觸媒在可見光下的效率。

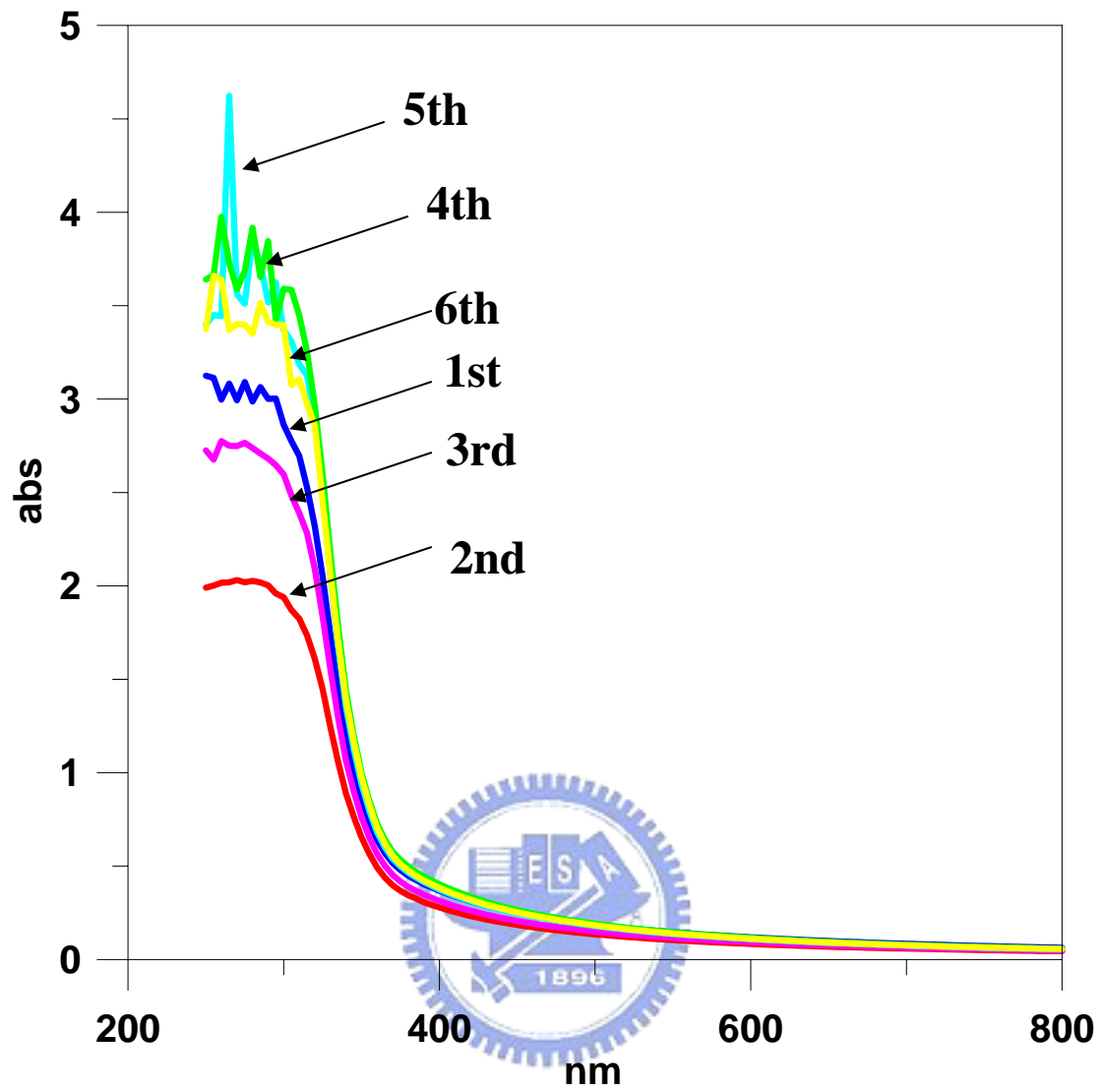


圖 4.23 不同觸媒製備次數之吸收光譜比較
(載流氣體為 $N_2=198$ ccm，製備時間為 4 hrs)

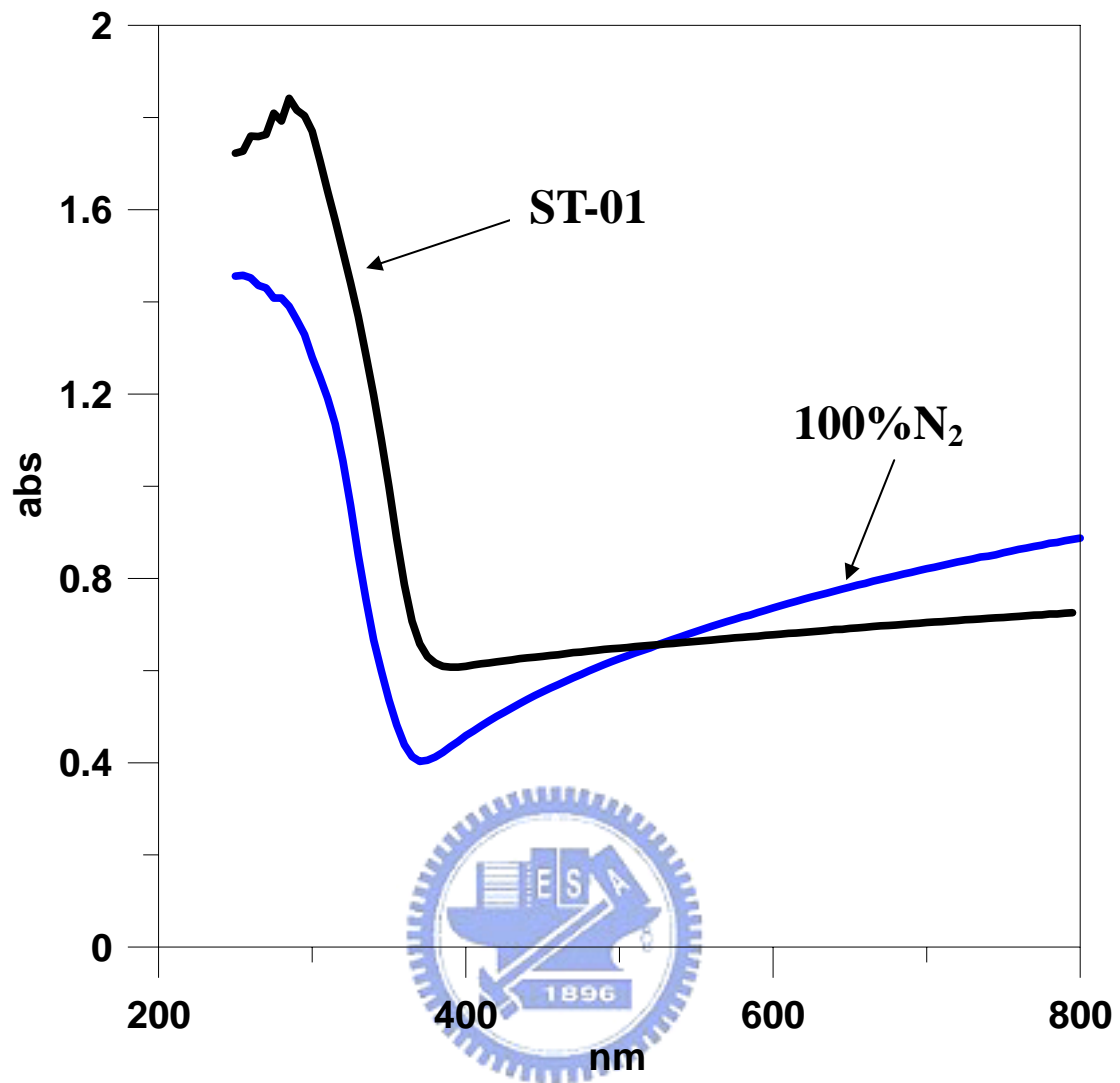


圖 4.24 純氮氣所製備之觸媒與商用觸媒 (ST-01) 吸收光譜之比較
(載流氣體為 N₂=198 ccm, 製備時間為 4 hrs)

4.5 副產物分析

4.5.1 光催化副產物

異丙醇經可見光光催化，進行氧化作用使異丙醇形成丙酮和水及二氧化碳。本節使用氮氣及氨氣（17% NH_3 +83% N_2 ）做為載流氣體製備觸媒，進行不同製備時間之觸媒於可見光下分解異丙醇測試。如圖 4.23 所示開燈後丙酮隨著異丙醇分解而開始產生，而在開燈時間為 10 小時左右分別達到 100 ppm 後開始下降最終降至 0 ppm，結果顯示自製的光觸媒在充分的時間下能完全分解 IPA，而分解異丙醇的副產物的快慢情形與分解異丙醇的狀況相似，分解的速度主要與觸媒的量成正相關，在製備時間為八小時（3.4mg）之觸媒在可見光下 8 個小時之後能將異丙醇完全分解有最好的效率，製備時間為兩小時(1.2 mg)之觸媒在使用可見光照射 45 小時之後，仍舊有約 45 ppm 之丙酮尚未分解，其效率最差。



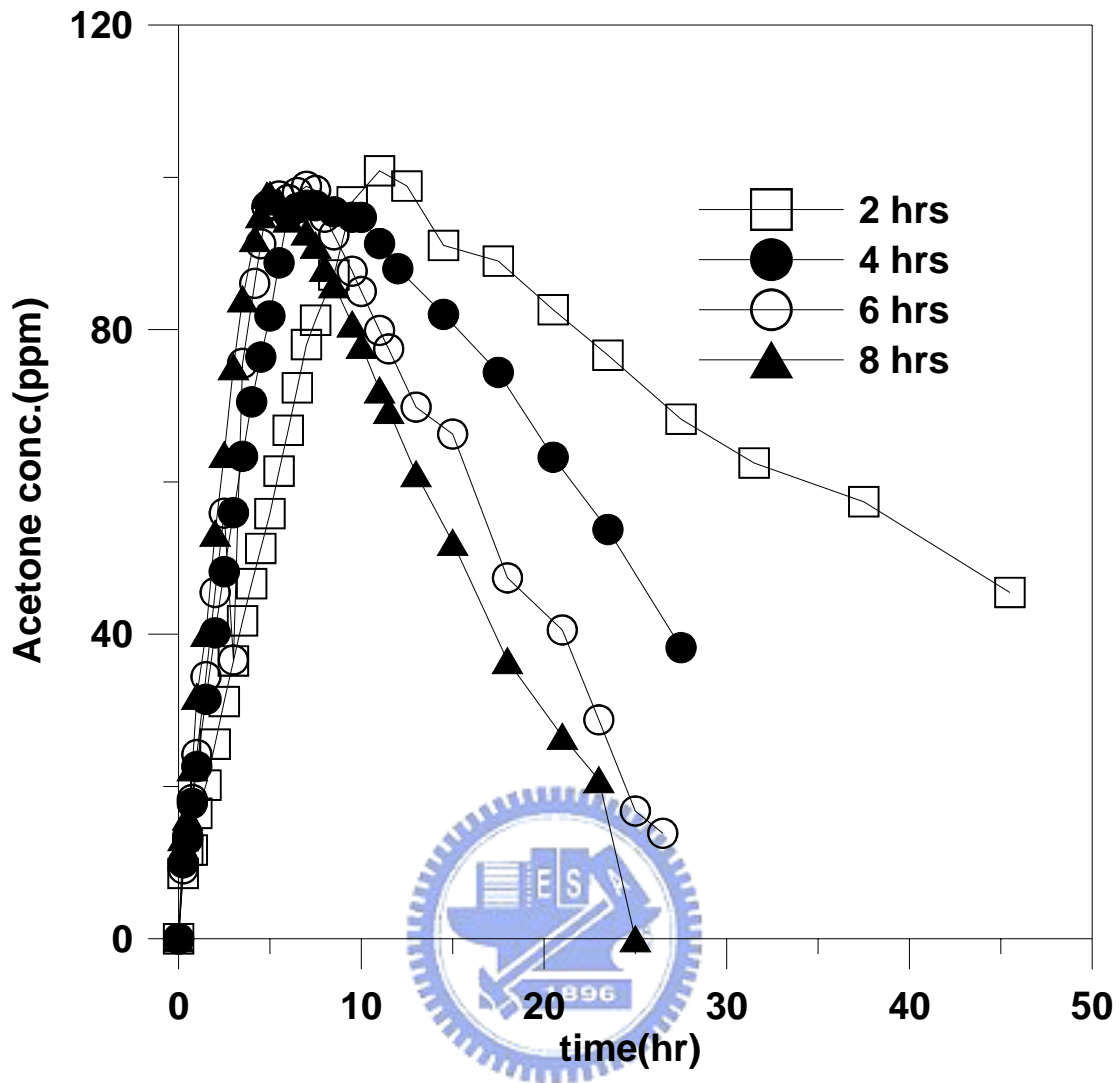


圖 4.25 不同時間製備觸媒於可見光下之丙酮濃度
 (製備氣體為 83% N₂+17%NH₃，IPA 濃度為 150 ppmv，
 製備順序 2hrs、8 hrs、4 hrs、6 hrs)

第五章結論與建議

5.1 結論

1. 三種不同載流氣體所製備的觸媒在 500°C 下鍛燒三小時後，均可形成銳鈦礦的晶形，在不同載流氣體中，使用氮氣（100%）做為載流氣體能製備出粒徑最小，粒徑之均勻性最佳及觸媒覆蓋較為平均的觸媒。
2. 以氮氣及氨氣(17%NH₃+83%N₂)、氮氣(100%N₂)和氫氣及氧氣(20%O₂+80%Ar)三種不同載流氣體製備出觸媒在可見光下對異丙醇的破壞率由大至小依序為：(100%N₂)>(20%O₂+80%Ar)>(17%NH₃+83%N₂)。而在紫外光下對異丙醇的破壞率由大至小依序為：(100%N₂)>(17%NH₃+83%N₂)>(20%O₂+80%Ar)。
3. 本研究製造觸媒微粒的最佳參數為：使用氮氣（100%）做為載流氣體在總流量為 198 ccm，電壓區長度為 7 mm，使用 19.02 kV 電壓製備 4 小時，後於 500°C 氮氣中鍛燒 3 小時，當製備次數達第四批之後所製備之觸媒即可有最佳效率。
4. 本研究以氮氣（100%）做為載流氣體，當製備程序穩定後所製備之氮摻雜觸媒，能有效增加可見光下反應效率。

5.2 建議

1. 本研究設計上，因實驗所進行常溫常壓電漿輔助法之平板反應器為壓克力製造，故在反覆抽至負壓後容易造成反應器破裂，所以之後可改為不銹鋼之材質會有較佳的穩定性。
2. 本研究以常壓電漿輔助奈米微粒製造系統製備觸媒時，僅對部份參數進行探討，亦可對其他參數例如：不同流量、前驅物與水氣進流流量比、頻率及電壓大小等一系列參數之探討，將有助於建立製備觸媒程序之最佳參數。
3. 實驗設計上，本研究進行光催化時並未使用特定光源波長，建議可改變本身光源之波長，有助於確定可見光光催化程序之操作條件。



參考文獻

- Adachi, M.; Murata, Y.; Harada, M.; Yoshikawa, S. (2000). “Formation of titania nanotubes with high photo-catalytic activity”, *Chemistry Letters.*, 495, 942
- Anpo, M. (1997). “Photocatalysis on titanium oxide catalysts: Approaches in achieving highly efficient reactions and realizing the use of visible light”, *Catal. Surv. Jpn.*, 1, 169
- Anpo, M.; Takeuchi, M. (2003). “The design and development of highly reactive titanium oxide photocatalysts operating under visible light irradiation”, *J. Catalyst*, 216,505
- Asahi, R.; Morikawa, T.; Ohwaki, T.; Aoki, K.; and Taga, Y. (2001). “Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides”, *Science*, 293, 269.
- Bai, H.; Chen, C.; Lin, C. H.; Den, W.; Chang, C. (2004). “Monodisperse nanoparticle synthesis by an atmospheric pressure”, *Ind. & Eng. Chem. Res.*, 43, 7200
- Balasubramanian, G.; Dionysiou, D.D.; Suidan M.T.; Baudin .I.; Laine, J.M. (2004). “Evaluating the activities of immobilized TiO₂ powder films for the photocatalytic degradation of organic contaminants in water”, *Applied Catalysis B*, 47, 73
- Battiston, G. A.; Gerbasi, R.; Gregori, A.; Porchia, M.; Cattarin, S.; and Rizzi, G. A. (2000). “PECVD of amorphous TiO₂ thin films: effect of growth temperature and plasma gas composition”, *Thin Solid Film*, 371, 126

- Chang, C. P.; Chen, J. N.; Lu, M. C. (2003). "Heterogeneous photocatalytic oxidation of acetone for air purification by near UV-irradiated titanium dioxide", *J. Environmental Science and Health Part. A*, 38, 1131
- Chen, X.; L, Y.; Samia, A. S.; Burda, C.; Gole, J. L. (2005). "Formation of oxynitride as the photocatalytic enhancing site in nitrogen-doped titania nanocatalysts: comparison to a commercial nanopowder", *Advanced functional materials.*, 1, 41
- Cho Y. M., Choi W. Y, Lee C. H., Hyeon T. H and Lee H. I. (2001). "Visible light-induced degradation of carbon tetrachloride on dye-sensitized TiO₂", *Environmental Science & Technology.*, 35, 966
- Foest, C.; Adler, F.; Sigener, F.; Martin, S. (2003). "Study of an atmospheric pressure glow discharge (APG) for thin film deposition", *Surface and Coatings Technology*, 163-164, 323
- Fu, X.; Louis, A.; Clark, Q.Y.; Anderson, M.K. (1996). "Enhanced Photocatalytic Performance of Titania-Based Binary Metal Oxides: TiO₂/SiO₂ and TiO₂/ZrO₂", *Environmental Science & Technology*, 30,647
- Fuhishima, A.; Hashimoto, K.; Watanabe, T. (1999). *TiO₂ photocatalysis Fundamentals and Applications*, Published by BKC, Inc., Japan
- Halary, E.; Benvenuti, G.; Wagner, F.; Hoffmann P.(1999). "", *Applied Surface Science*, 154-155,146
- Hitchman, M. L.; Tian, F. (2002). "Studies of TiO₂ thin films prepared by chemical vapour deposition for photocatalytic and photoelectrocatalytic degradation of 4-chlorophenol", *J. Electroanalytical Chemistry*, 538-539, 165

- Huang, S.S.; Chen, J. S. (2002). "Comparison of the characteristics of TiO₂ films prepared by low-pressure and plasma-enhanced chemical vapor deposition", *J. Material Sci. : Materials in Electronics*, 13, 77
- Huang, H.; Yao X. (2004). "Preparation of rutile TiO₂ thin films by mist plasma evaporation", *J. Crystal Growth*, 268, 564
- Irie, H.; Washizuka, S.; Yoshino, N.; Hashimoto, K. (2003). "Nitrogen-concentration dependence on photocatalytic activity of TiO_{2-x}N_x powders", *J. Phys. Chem. B.*, 107, 5483
- Jang, H. D.; Jeong, J. (1995). "The effects of temperature on particle size in the gas-phase production of TiO₂", *Aerosol Science and Technology*, 23, 553
- Kim, B. H.; Lee, J.Y.; Choa, Y.H.; Higuchi, M.; Mizutani, N. (2004). "Preparation of TiO₂ thin film by liquid sprayed mist CVD method", *Materials science and Engineering B*, 107, 289
- Karuppuchamy, S.; Nonomura, K.; Yoshida, T.; Sugiura, T.; Minoura, H. (2002). "Cathodic electrodeposition of oxide semiconductor thin films and their application to dye-sensitized solar cells", *Solid State Ionics*, 151, 19
- Kim, J.S.; Itoh, M.; Murabayashi, M.; Kim, B.A. (1999). "Pretreatment of the photocatalyst and the photocatalytic degradation of trichloroethylene in the gas-phase", *Chemosphere*, 38, 2969
- Kominami, H.; Kato, J.I.; Murakami, S.Y.; Kera, Y.; Inoue, M.; Inui, T.; Ohtani, B. (1999). "Synthesis of titanium IV oxide of ultra-high photocatalytic activity: high-temperature hydrolysis of titanium alkoxides with water liberated homogeneously from solvent alcohols", *J. Molecular Catalysis A: Chemical*, 144, 165

- Kominami, H.; Kato, J.I.; Murakami, S.Y.; Ishii, Y.; Kohno, M.; Yabutani, K.I.; Yamamoto, T.; Kera, Y.; Inoue, M.; Inui, T.; Ohtani, B. (2003). "Solvothermal syntheses of semiconductor photocatalysts of ultra-high activities", *Catalysis Today*, 84, 181
- Larson, A.; Widegren, A.; Falconer, L. (1995). "Transient Studies of 2-Propanol Photocatalytic Oxidation on Titania", *J. Catalysis*, 157, 611
- Lee, J. S.; Song, H. W.; Lee, W. J.; Yu, B. G.; No, K. (1996). "Effects of process parameters on titanium dioxide thin film deposited using ECR MOCVD", *Thin Solid Film*, 287, 120
- Li, D.; Haneda, H.; Hishita, S.; Ohashi, N. (2005). "Visible-light-driven nitrogen-doped TiO₂ photocatalysts effect of nitrogen precursors on their photocatalysis for decomposition of gas-phase organic pollutants", *Materials Science and Engineering B*, 117, 67
- Li, Y.; Hagen, J.; Schaffrath, W.; Otschik, P.; Haarer, D. (1999). "Titanium dioxide films for photovoltaic cells derived from a sol-gel process", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 56, 167
- Linsebigler, A. L.; Lu, G.; Yates, J. T. (1995). "Photocatalysis on TiO₂ surfaces: principles, mechanisms, and selected results", *Chem. Rev.* 95, 735
- Martin, N.; Rousselot, C.; Rondot, D.; Palmino, E.; Mercier, R. (1997). "Microstructure modification of amorphous titanium oxide thin films during annealing treatment", *Thin Solid Film*, 300, 113
- Martin, S.; Massines, F.; Gheradi, N.; Jimenez, C. (2004). "Atmospheric pressure PE-CVD of silicon based coatings using a glow dielectric barrier discharge", *Surface and Coatings Technology*, 177-178, 693

- Martinet, C.; Paillard, V.; Gagnaire, A.; Joseph, J. (1997). "Deposition of SiO₂ and TiO₂ thin films by plasma enhanced chemical vapor deposition for antireflection coating", *J. Non-crystalline Solids*, 216, 77
- Martra, G.; Coluccia, S.; Augugliaro, V.; Loddo, L.; Palmisano, L.; Schiavello M.(1999). "The role of H₂O in the photocatalytic oxidation of toluene in vapour phase on anatase TiO₂ catalyst: A FTIR study", *Catalysis Today*, 53, 695
- McCurdy, P.R.; Sturgess, L.J.; Kohli, S.; Fisher, E.R.(2004). "Investigation of the PECVD TiO₂-Si (100) interface", *Applied Surface Science*, 233, 69
- Miao, L.; Tanemura, S.; Watanabe, H.; Mori, Y.; Kaneko, K.; Toh, S. (2004). "The improvement of optical reactivity for TiO₂ thin films by N₂-H₂ plasma surface-treatment", *J. Crystal Growth*, 260, 118
- Mohamed, S.H.; Kappertz, O.; Niemeier, T.; Drese, R.; Wakkad, M.M.; Wutting, M. (2004). "Effect of heat treatment on structural, optical and mechanical properties of sputtered TiO_xN_y films", *Thin Solid Films*, 468, 48
- Natarajan, C.; Fukunaga, N.; Nogami, G.(1998). "Titanium dioxide thin film deposited by spray pyrolysis of aqueous solution", *Thin Solid Films*, 322, 6
- Saha, N. C.; Tompkin, H. G.(1992). "Titanium nitride oxidation chemistry: An x-ray photoelectron spectroscopy study", *J. Appl. Phys*, 72, 3072.
- Sato, S.; Nakamura, R.; Abe, S.(2005). "Visible-light sensitization of TiO₂ photocatalysts by wet-method N doping", *Applied Catalysis*

A-general, 284, 131

Schleich, D. M.; Walter, B. (1997). "Formation of titania nanoparticles by vapor phase reactions of titanium tetraisopropoxide in oxygen/ozone containing atmospheres", *Nanostr. Mater*, 8, 579.

Serpone, N., Maruthamuthu, P., Pichat, P., Pelizzetti, E. and Hidaka, H. (1995). "Exploiting the interparticle electron transfer process in the photocatalysed oxidation of phenol, 2-chlorophenol and pentachlorophenol: chemical evidence for electron and hole transfer between coupled semiconductors", *J. Photochem. Photobio. A: Chem*, 85,247

Suda, Y.; Kawasaki, H.; Ueda, T.; Ohshima, T. (2005). "Preparation of nitrogen-doped titanium oxide thin film using a PLD method as parameters of target material and nitrogen concentration ratio in nitrogen/oxygen gas mixture", *Thin Solid Film*, 475, 337

Tryba, B.; Morawski, A.W.; Tsumura, T.; Toyoda, M.; Inagaki, M. (2004). "Hybridization of adsorptivity with photocatalytic activity—carbon-coated anatase" *J. Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 167, 127

Valentin, C. D.; Pacchioni, G.; Selloni, A. (2004). "Origin of the different photoactivity of N-doped anatase and rutile TiO₂", *Physical Review b*, 70, 085116

Valentine, C,D.; Pacchioni, G.; Selloni, A.; Livraghi, S.; Giamello, E.(2005). "Characterization of paramagnetic species in n-doped TiO₂ powders by EPR spectroscopy and DFT calculations", *Physical Chemistry B*, 109, 11414

Won, D. J.; Wang, C. H.; Jang, H. K.; Choi, D. J. (2001). "Effects of

thermally induced anatase-to-rutile phase transition in MOCVD-grown TiO₂ films on structural and optical properties”, *Appl. Phys. A*, 73, 595

Yokoyama, T.; Kogama, M.; Moriwaki, T.; Okazaki, S.(1990). “The mechanism of the stabilisation of glow plasma at atmospheric pressure”, *J. Phys. D: Appl. Phys*, 23, 1125

Zhao, J.; Yang, X. (2003). “Photocatalytic oxidation for indoor air purification: a literature review”, *Building and Environment*, 38, 645

Zoppi, R. A.; Trasferetti, B. C.; Davanzo, C. U. (2003). “Sol–gel titanium dioxide thin films on platinum substrates: preparation and characterization”, *J. Electroanalytical Chemistry*, 544, 47

張君正、張木彬 (1994)，以介電質放電法處理揮發性有機物之研究，第十一屆空氣污染控制技術研討會論文集，344-351。

黃振家 (1997)，揮發性有機廢棄處理技術：活性碳吸附，化工第 44 卷第 3 期,49-59。

黃相舜 (2000)，電漿化學氣相沈積二氧化鈦薄膜之特性研究，國立成功大學材料科學及工程學系碩士論文。

楊雅葳 (2003)，以氮摻雜之改質二氧化鈦探討觸媒性質與光催化效率之相關性，國立交通大學環境工程研究所碩士論文

勞工安全衛生研究所，物質安全資料表，2001，

<http://www.iosh.gov.tw/msds.htm>

附錄一

觸媒沈積於玻璃基材之圖片



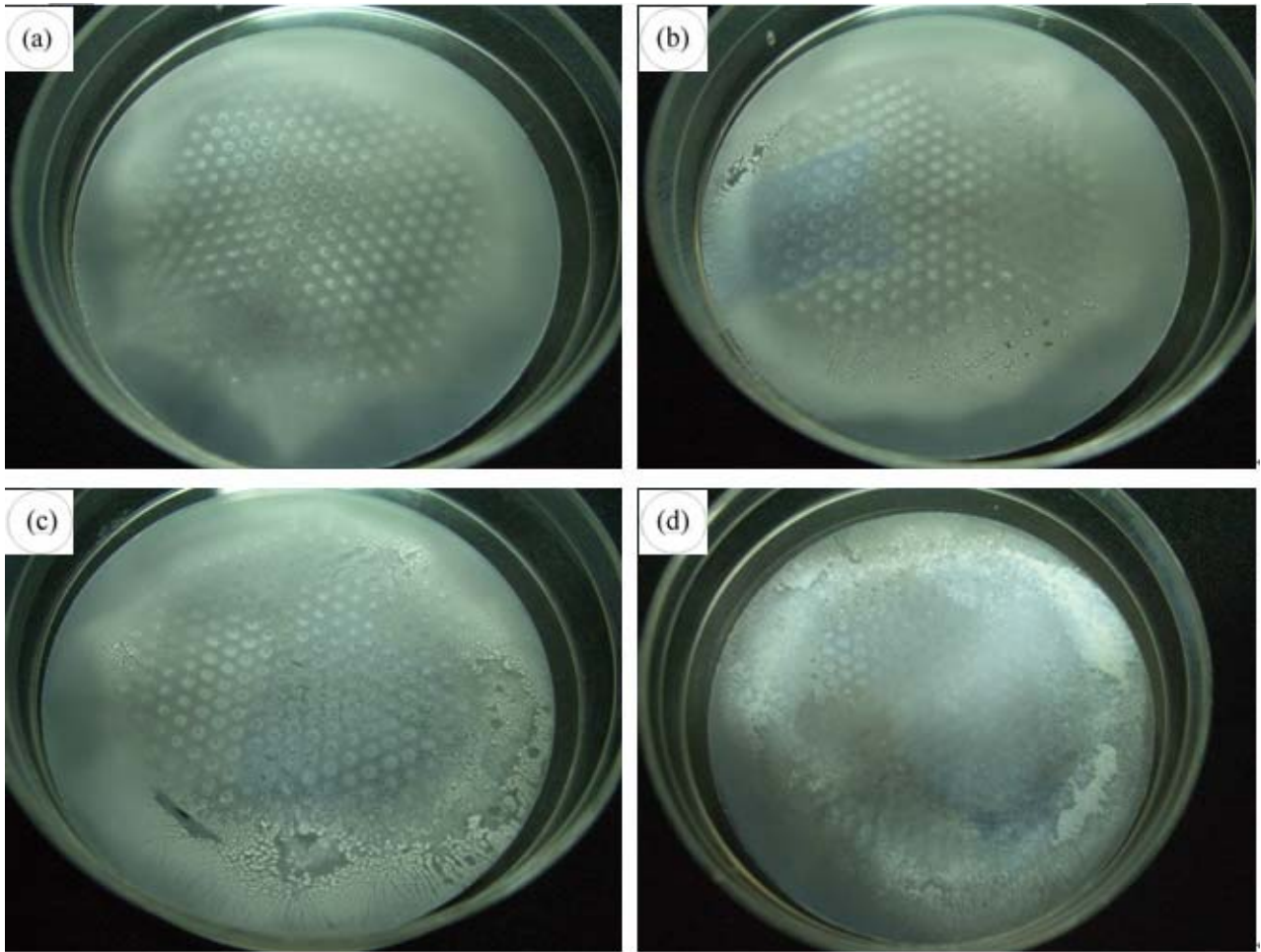


圖 I 不同製備時間下產生於蓋玻片之照片

(a)製備 2 小時(b) 製備 4 小時(c) 製備 6 小時(d) 製備 8 小時

(載流氣體 N₂ & NH₃，總流量=198 ccm)

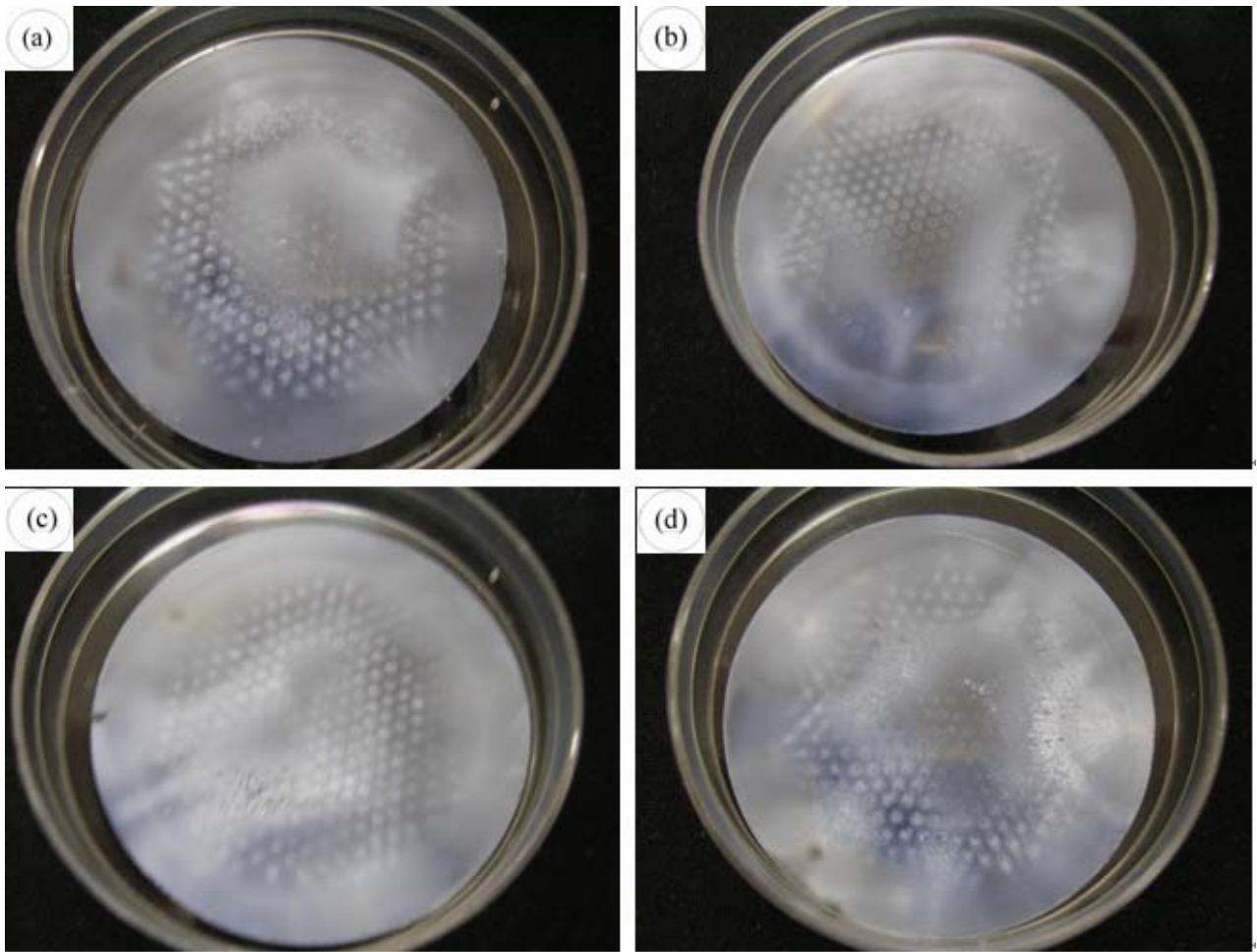
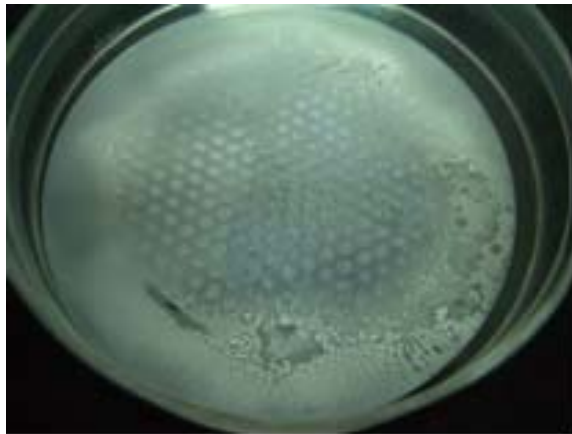


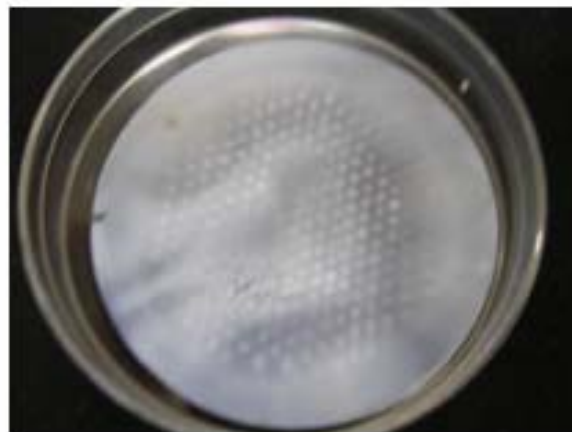
圖 II 不同製備時間下產生於蓋玻片之照片

(a)製備 2 小時(b) 製備 4 小時(c) 製備 6 小時(d) 製備 8 小時

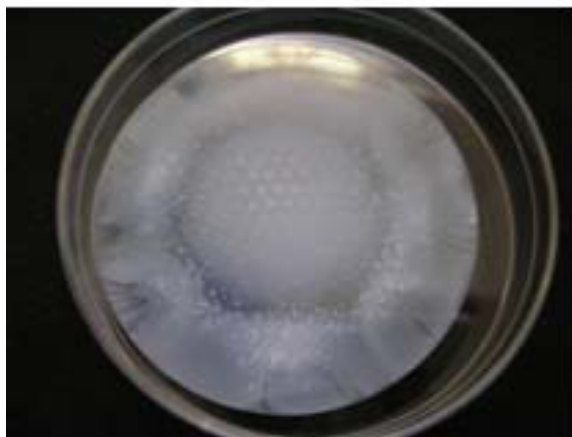
(載流氣體 N₂，總流量=198 ccm)



80% N₂+20% NH₃



100% N₂



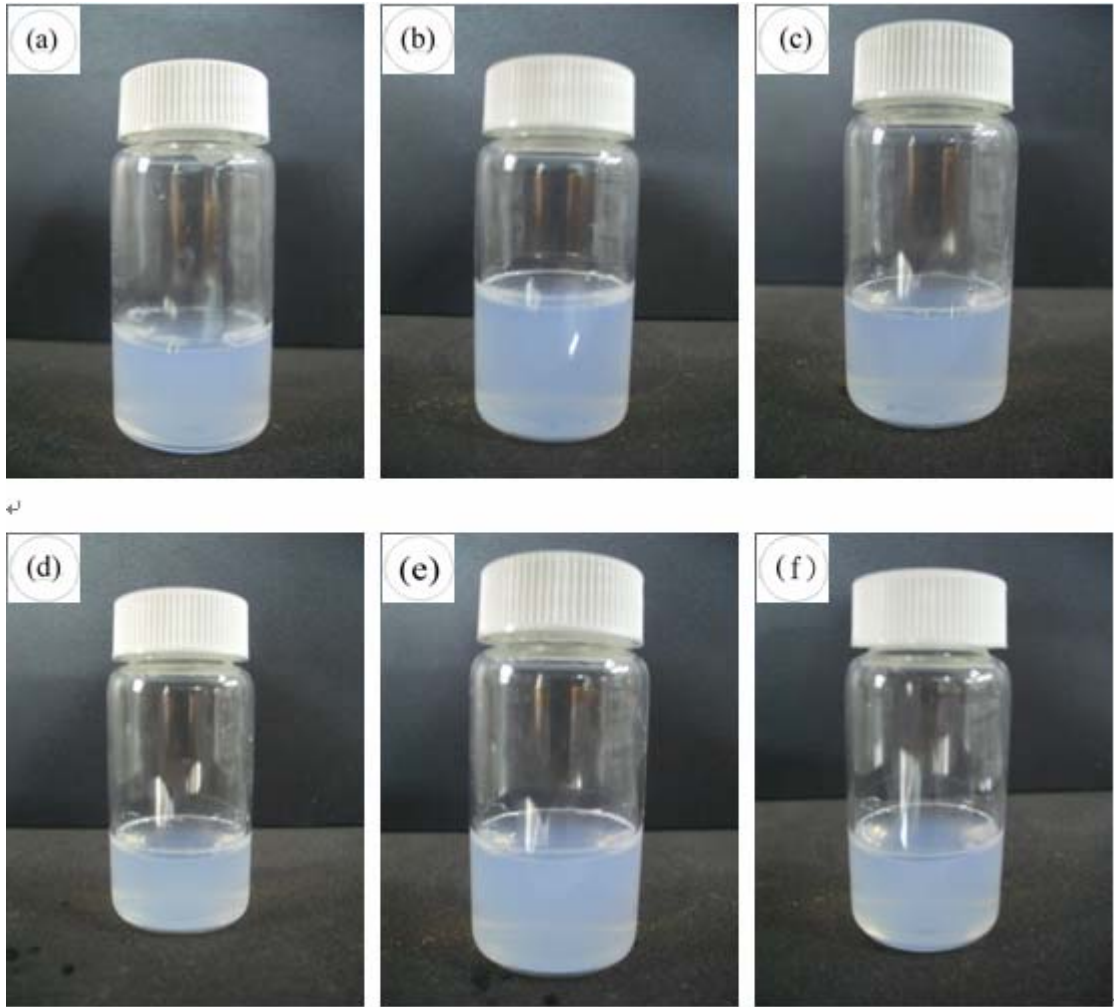
80% Ar+20% O₂

圖III 不同載流氣體製備觸媒薄膜厚度之圖形
(製備時間 6 小時，總流量 198 ccm)

附錄二

觸媒溶解於水中之情形





圖IV將每毫克觸媒溶於 10 g 水中之情形

- (a) 第 1 次製備 (b) 第 2 次製備 (c) 第 3 次製備 (d) 第 4 次製備
(e) 第 5 次製備 (f) 第 6 次製備