

行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

以改良之半導體 PECVD 程序製造奈米光觸媒之可行性研究

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：NSC91-2211-E-009-012-

執行期間：91年08月01日至92年07月31日

執行單位：國立交通大學環境工程研究所

計畫主持人：白曠綾

共同主持人：鄧宗禹

報告類型：精簡報告

處理方式：本計畫涉及專利或其他智慧財產權，2年後可公開查詢

中 華 民 國 92 年 11 月 1 日

行政院國家科學委員會補助專題研究計畫成果報告

(計畫名稱)

以改良之半導體 PECVD 程序製造奈米光觸媒之可行性研究

計畫類別： 個別型計畫 整合型計畫

計畫編號：NSC 91 - 2211 - E - 009 - 012 -

執行期間：91 年 08 月 01 日至 92 年 07 月 31 日

計畫主持人：白曠綾

共同主持人：鄧宗禹

計畫參與人員：林家欣、陳建志

成果報告類型(依經費核定清單規定繳交)： 精簡報告 完整報告

本成果報告包括以下應繳交之附件：

赴國外出差或研習心得報告一份

赴大陸地區出差或研習心得報告一份

出席國際學術會議心得報告及發表之論文各一份

國際合作研究計畫國外研究報告書一份

處理方式：除產學合作研究計畫、提升產業技術及人才培育研究計畫、
列管計畫及下列情形者外，得立即公開查詢

涉及專利或其他智慧財產權， 一年 二年後可公開查詢

執行單位：國立交通大學環境工程研究所

中 華 民 國 九 十 二 年 十 月 二 十 六 日

可供推廣之研發成果資料表

可申請專利

可技術移轉

日期：92年10月26日

國科會補助計畫	計畫名稱：以改良之半導體 PECVD 程序製造奈米光觸媒之可行性研究 計畫主持人：白曠綾 計畫編號：NSC 91 - 2211 - E - 009 - 012 學門領域：環境工程
技術/創作名稱	一種製造可見光及紫外光為光源之光催化觸媒方法
發明人/創作人	白曠綾、鄧宗禹、張宗良、陳建志、林家欣
技術說明	中文：本項研發成果尚未申請專利，暫不揭露 (100~500字)
	英文：本項研發成果尚未申請專利，暫不揭露
可利用之產業 及 可開發之產品	可見光觸媒、室內外用光觸媒塗料、自淨建築
技術特點	(1) 本系統可直接製造出可以可見光為光源之光觸媒，大大增加光觸媒之應用性。 (2) 本系統製造之觸媒除了可集中收集外，亦可於製程中直接塗佈於牆體上，使得觸媒塗佈更為均勻，因無須經過塗佈程序，使程序更為簡便。
推廣及運用的價值	光觸媒之吸收光譜範圍將較一般之 TiO ₂ 光觸媒大，因此可以有效利用可見光，而可增加其 VOCs 處理效率，並可使光觸媒之應用範圍更加廣泛。除了可用於傳統之環境污染防治外，更可應用至半導體潔淨室之化學濾材(chemical filter) 改質上，以提升化學濾材之使用壽命，並有效過濾潔淨室空氣中之有機污染物。

1. 每項研發成果請填寫一式二份，一份隨成果報告送繳本會，一份送 貴單位研發成果推廣單位（如技術移轉中心）。
2. 本項研發成果若尚未申請專利，請勿揭露可申請專利之主要內容。
3. 本表若不敷使用，請自行影印使用。

中文摘要

奈米級之二氧化鈦 (TiO_2) 光觸媒因其高反應比表面積及量子效應，與塊材相比有較佳之反應活性，因此其製造及光催化應用之相關程序近來被廣泛探討，但研究主題多以紫外光 (UV) 為其光源。近年來有學者研究將二氧化鈦晶體加入摻雜物如 N, Pt, Fe, Eu...等，藉以降低二氧化鈦之能帶間隙 (band gap)，如此將可利用可見光 (VIS) 為光源進行光催化反應，進而利用日光取代紫外線光源，大幅增加二氧化鈦光觸媒的應用價值。

本計畫目的為利用改良後之半導體 PECVD 程序，來製造出奈米級、同時可吸收紫外光與可見光之光觸媒。並分析影響光觸媒吸收光譜之製程條件，以製造出較佳之光觸媒，並初步探討其 VOCs 處理效率。

研究結果顯示，本計畫所合成之光觸媒顆粒小於 100nm 左右，屬奈米級顆粒。將製造所得之光觸媒以甲苯為 VOCs 指標物種進行 UV 及 VIS 光催化批次反應，結果顯示本研究之觸媒在以可見光及紫外光為光源之下皆有效果。利用連續式光催化反應來比較本研究製造得之光觸媒與商用光觸媒之活性，結果顯示在可見光照下確實有較優於商用觸媒之去除效率。

英文摘要-Abstract

The high specific surface area and the photocatalytic activity of nano-TiO₂ particles has been a subject of study that draws worldwide attention in recent years. Numerous studies on TiO₂-based catalysts capable of utilizing visible light as the energy source has been proposed, and the vast majority of these studies involved the doping of metals (Pt, Fe, Eu...etc.) or nonmetals (N, S, F...etc.) into commercially available TiO₂ particles. In this study, the nitrogen-doped catalytic particles were produced in a plasma environment that utilized only gaseous TTIP, H₂O, and N₂ as the reactants. The particles were characterized by SEM, TEM, EDS, XRD, and UV-VIS spectrophotometer.

The particle synthesis process through the plasma reactor successfully yielded nano-size particles (<100 nm) with nitrogen impurity in the TiO₂ structure. The results of the gas-phase toluene decomposition experiments in a batch reactor demonstrated the photocatalytic activity of the doped TiO₂ particles excited by both UV light (365 nm, 10W) and visible light (fluorescent 10W) sources. Further experiments using continuous-flow reactor also showed that the photocatalysts produced in this study performed markedly better than the commercial P-25 (Degussa) and ST-01 (Shitoga) TiO₂ photocatalysts with respect to the toluene decomposition under visible light.

一、前言

自從粉狀半導體的光反應及光觸媒的性質與應用在 1972 年時由 Honda 與 Fujishima [1]首度提出後，即受到廣泛的重視。而二氧化鈦 (TiO_2) 顆粒因具有高度的反應性與化學穩定性，並廣存於天然礦石資源中，因此其光觸媒的應用更是備受青睞。初期 (1975~1990)的二氧化鈦研究與應用多著重於分解水分子而形成氫與氧分子，以作為能量轉換的來源之一。而後由於環保意識的高長，二氧化鈦的光觸媒性質更是被延伸至處理環境媒介 (空氣、水體、土壤) 中的有機污染物。這項技術不但對多種有機化合物具有高分解力，並可直接利用光能來達到觸媒激發效果，使其成為少數真正「綠色」的環保技術之一。唯二氧化鈦在吸光波長短於 400 nm 時方可有足夠能量產生觸媒反應，因此絕大部分之研究與應用仍以紫外線光源 ($\lambda=365\sim380$ nm) 作為主要導向。近年來亦有學者提出將二氧化鈦晶體加入摻雜物[2]，以使修飾後之二氧化鈦可在吸收可見光(visible light)範圍內之光源後產生光觸媒反應，進而可利用日光取代紫外線光能，並大幅增加二氧化鈦光觸媒的應用價值。

二、研究目的

由於Asahi et al.[2]使用之方法只能利用現成之紫外光觸媒，再藉由控制 N_2 濺鍍或改變 NH_3 氣流量變化來製造兼具吸收可見光與紫外光之觸媒，利用現成之 TiO_2 觸媒，將受限於其原本之物化特性。尤其如果要應用至如化學濾材(chemical filter)之用途時，則觸媒之顆粒大小，將對其反應性有極大之影響。理論上若能塗覆(coating)越小之觸媒於化學濾材之擔體上，則將可獲致較大之比表面積，如此方可有較好之VOCs過濾效率，此時奈米級大小(<100 nm)之觸媒應為較佳之選擇。因此如何得到一個較佳之反應程序，以獲得既有可見光觸媒之優點，又兼具奈米觸媒之高比表面積，

因此本計畫之研究目的如下：

1. 利用改良後之半導體PECVD程序，來製造出奈米級、同時可吸收紫外光與可見光之光觸媒。

2. 分析影響光觸媒吸收光譜之製程條件，以製造出較佳之光觸媒，並初步探討其VOCs處理效率。

三、文獻探討

Asahi 等學者[2]提出經氮氣處理的光觸媒結構 $TiO_{2-x}N_x$ ，並且分別以理論及實驗解釋其光觸媒之吸收光譜（除了吸收紫外光外，還可以吸收可見光）機制。他們的實驗方法為將二氧化鈦顆粒通入 N_2/Ar 進行濺鍍(sputtering)後，再置於 $550^\circ C$ 環境下通入 N_2 ，進行 4 小時之鍛燒。其所製備之光觸媒若與未經摻雜處理的 TiO_2 相較，發現其對紫外光之吸收效果大略相同，但 $TiO_{2-x}N_x$ 之觸媒則在可見光下仍能維持相當好之吸收度，因此其對有機物之分解效率也較好。

Almquist & Biswas[3]指出利用火焰法所合成之 TiO_2 光觸媒微粒時，對水中有機物氧化去除的最佳粒徑範圍為 $25nm\sim 40nm$ 間，這是因為當銳鈦礦 (anatase) TiO_2 之粒徑小於 $30nm$ 時，影響光活性主要為：光吸收、散射及電荷-載體效應，因此此時光活性隨粒徑變大而增加，而當 TiO_2 之粒徑大於 $30nm$ 時，此時為有效比表面積影響，光活性隨粒徑變大而減小。

K.Nakaso 等人[4]在以 TTIP 及 $TiCl_4$ 為前驅物時研究其顆粒大小的變化，發現不同的前驅物隨著溫度增加而有不同的變化。其原因為在低反應區溫度時，隨著溫度升高時使一次粒子(primary particle)生成速率增加，而在高反應區溫度時一次粒子燒結情形增加反而使得粒子增大，顆粒形成隨著前驅物之濃度增加而增加到一個值 ($\sim 20nm$)，而後即不再增加但其標準差卻隨著濃度增加而減小。

四、研究方法

本研究以電漿反應器製造可見光光觸媒[5,6]，進流之前驅氣體(TTIP and N_2)在 plasma 環境下反應，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。在實驗中以 TTIP 為前驅物， N_2 為載流氣體，與水汽混和後進入電漿反應器。電漿反應器之操作參數為常溫 ($20\sim 25^\circ C$)、常壓 ($1 atm$)、電場強度為 $9.6 KV/cm$ 、頻率為 $60 Hz$ 。

將所收集之粉體及商用觸媒 P25、ST01 利用 XRPD (Rigaku)，以銅靶 $30kV$ 、 $20mA$

從 20° 到 80° 進行粉末繞射，並藉由 JCPD 圖卡作晶相鑑定，再以掃描式電子顯微鏡 (Scanning Electron Microscope, SEM; S-4700)、穿透式電子顯微鏡 (Transmission Electron Microscope, TEM; Philips TECNAI 20) 觀察其粒徑大小及分佈，並利用 SEM 所附之 EDS 進行元素分析。再利用 UV-VIS 分光計 (Shimadzu, UV-2501PC) 分析其吸收光譜。

再將已沈積觸媒之反應管分別以批次反應紫外光 (UV, 10W, 365nm) 及可見光 (VIS, 10W) 為光源在 45 進行光催化反應測試，VOCs 物種為甲苯 (約 240 ~ 260 ppmv)。連續式反應以可見光 (VIS, 15W) 同時並以商用觸媒 (P-25、ST01) 來進行測試比對工作。

五、結果與討論

5.1 晶相鑑定與元素分析

將本研究之粉末利用 XRPD 分析所得到的結果如圖一所示，我們由 JCPD 比對中發現成品在 25° , 37° , 48° , 53° , 55° , 62° 左右出現尖峰值，並比較其強度(intensity)比率確定本研究之成品應為純的銳鈦礦(anatase)，而從 EDS 中可發現成品原子比率(atomic ratio) 為 Ti : 70.85%, O : 26.69%, N : 2.46% ，顯示成品確為含有少量 N 之銳鈦礦晶體。

5.2 粒徑分析

利用 SEM 觀察微粒之表面型態及尺寸，我們發現所製造出之光觸媒顆粒雖然大小不一致，但其較大顆粒 (約在 100 nm 左右) 與較小顆粒 (約在 30 nm 以下) 之個別粒徑卻又相當均勻，此與一般無外在機制存在下，以氣體反應形成微粒之粒徑分佈多呈現單峰或雙峰對數常態分佈並不很一致。因此顯然存在某一個機制，使剛形成之光觸媒顆粒能夠以初始微粒(primary particles)粒徑，亦即圖二中所看到之小顆粒粒徑存在，但是這個外在力量又會在某一個區域或操作條件下失效，使得顆粒迅速聚集在一起，而形成較大之二次微粒(secondary particles)。

5.3 UV-VIS 光譜分析

將所產生之粉體在水中配製成膠體溶液，進行 UV-VIS (Shimadzu, UV-2501PC) 吸收光譜分析。圖三之吸收光譜分析結果顯示，其在可見光下亦維持有一定的吸收度。奈

米微粒吸收帶普遍存在「藍移」(blue shift)現象，即吸收帶向短波長（紫外光）偏移，Ball et al. [7]對此現象提出之解釋為對半導體或絕緣體奈米微粒而言，其能帶間隙 (band gap) 隨著粒徑減小而增大，其光激發所需之能量變大，造成藍移。然而粒徑減小同時，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 (red shift)。因此決定奈米微粒之吸收帶偏移的因素，端看以上兩種影響力的大小而決定，所以推測對於奈米半導體微粒而言，當其用為光催化觸媒時應有一個最佳之粒徑，使得其吸收帶之偏移最接近可見光。

5.4 光催化效率分析

批次反應

將已沈積觸媒之反應管分別以紫外光 (UV ; 10W , 365nm) 及可見光 (VIS , 10W) 為光源，在 45 °、RH= 70%下進行光催化反應分解。反應器採批次操作方式，將濃度約 240~260ppm 之甲苯通入批次反應管內，待出口之濃度穩定後關閉進氣口及出氣口，並置於 45 °之烘箱內靜置約 30min 後，利用採樣針取出 1ml 之氣體分析，再靜置 10min 之後再採樣一次，比較其差距。當其誤差範圍小於 5ppm，表示批次反應管表面及光觸媒均達到吸附飽和，隨即開燈進行光催化反應，VOC_s 之偵測儀器為 GC/FID (中國層析, 9800)。UV-VIS 催化反應處理效率之測試結果如圖四所示，在反應中一開始的反應速率 UV 與 VIS 接近，甚至曾出現 UV 處理效率略高 VIS 之情形，其後雖然在相同能量供應下，VIS 之處理效率較 UV 略低，但仍有一定之甲苯破壞率，可見本研究製造之光觸媒成品具有可見光催化分解甲苯的能力。

連續式反應

將已沈積觸媒之玻璃填充床式反應管以可見光 (VIS , 15W) 為光源，在 25 °、RH= 70%下進行連續式光催化反應分解有機物實驗，實際停留時間為 2.35 min，反應物種為甲苯 (進流濃度約 450±30 ppm)。將 VOC_s 氣體通入填充式反應管之後進行連續採樣，待出口濃度穩定，光觸媒達吸附飽和之後再進行 VIS 催化反應效率，結果如圖六所示。由圖五可發現在開燈之後，本實驗所製造之觸媒在可見光激發之下，仍然具有降解有機物的效果，而商用觸媒 P25 及 ST01 的效果並不如本實驗所製造的觸媒，而本實驗所產生的觸媒又以前驅物進料比率 (TTIP/H₂O) 為 1 所製造的觸媒優於進料比率為 4。

綜合討論

本實驗之光觸媒處理甲苯之效率卻不高，此可能是因為本實驗塗覆厚度較薄之故

(未完全塗佈於玻璃珠表面), Luo 和 Ollis [8]並以實驗驗證甲苯隨 Langmuir-Hinshelwood 動力模式分解。此外,適度的增加反應溫度、氧含量、延長反應時間、或是增加溼度將有助於反應速率的提昇[9]。

因此本實驗成品之催化反應後期效果較 UV 光源為差[10],推測原因可能為:(1)光催化反應初期 UV 雖較 VIS 產生之具 redox 自由基較多,但此時對分解 toluene 之影響不大,但由於 VIS 之氧化還原能力較弱,產生之副產物如酚類亦較使用 UV 光源時為多,造成較易毒化觸媒毒化,因此本實驗成品之催化反應後期效果較 UV 光源為差。

六、參考文獻

1. Fujishima, A., and Honda, K., *Nature*, 238, 37 (1972).
2. Asahi, R.; Morikawa, T.; Ohwaki, T.; Aoki, K.; and Taga, Y. (2001). "Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides," *Science*, 293, 269.
3. C. B. Almquist, P. Biswas, (2002) "Role of Synthesis Method and Particle Size of Nanostructured TiO₂ on Its Photoactivity" *J. Catalysis*, 212: p.145-156
4. Nakaso, K., Fujimoto, T., Seto, T., Shimada, M., Okuyama, K., and Lunden, M. M.(2001). "Size distribution change of titania nano-particle agglomerates generated by gas phase reaction, agglomeration and sintering." *Aerosol Sci. Technol.*, 35, 929-947
5. 陳建志、白曠綾、鄧宗禹、張宗良、林家欣(2002)「以低溫電漿化學汽相沈積之程序製造可見光觸媒之可行性初探」第十九屆空氣污染控制技術研討會論文集,國立台北科技大學
6. 陳建志、白曠綾、鄧宗禹、張宗良、林家欣(2003).「以常壓 PECVD 程序製備奈米級二氧化鈦研究」,第十屆氣膠科技研討會論文集。
7. Ball P, Garwin L, *Nature*,355,761(1992)
8. Luo, Y.; and Ollis, D. F. (1996). "Heterogeneous photocatalytic oxidation of trichloroethylene and toluene mixtures in air: kinetic promotion and inhibition, time-dependent catalyst activity," *J. Catal.*,163, 1.
9. d'Hennezel, O.; Pichat, P.; and Ollis, D.F. (1998). "Benzene and toluene gas-phase photocatalytic degradation over H₂O and HCl pretreated TiO₂: by-products and mechanism," *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 118, 197.
10. 陳建志、白曠綾、鄧宗禹、張宗良、林家欣、曾郁茗(2003)「以電漿輔助程序製造氮摻雜之可見光觸媒處理 VOC_s 效率探討」第二十屆空氣污染控制技術研討會論文集,逢甲大學

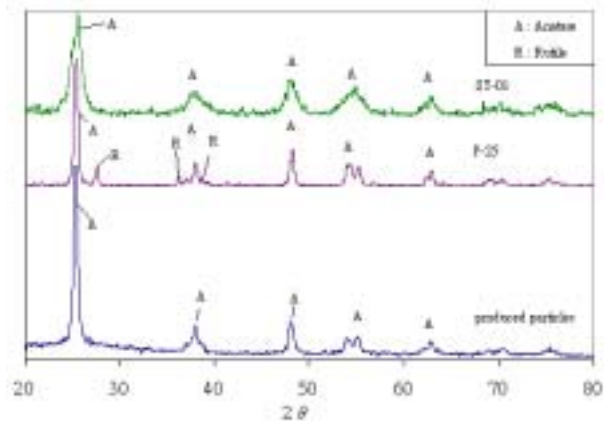


Fig.1 Nanoparticle Characterization by XRPD

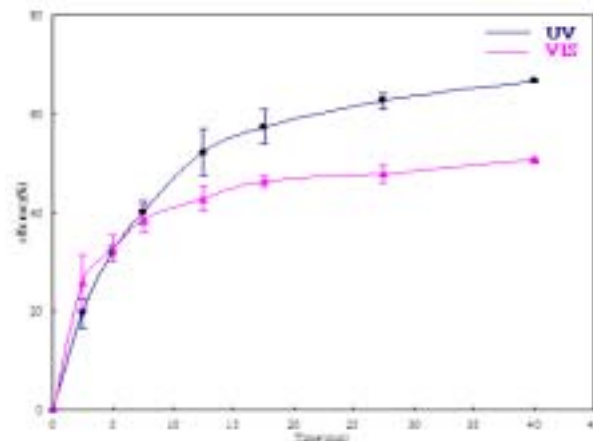


Fig.4 Decomposition efficiency of toluene by Photocatalysis(batch reactor)



Fig.2 SEM picture of particles collected at tube wall.

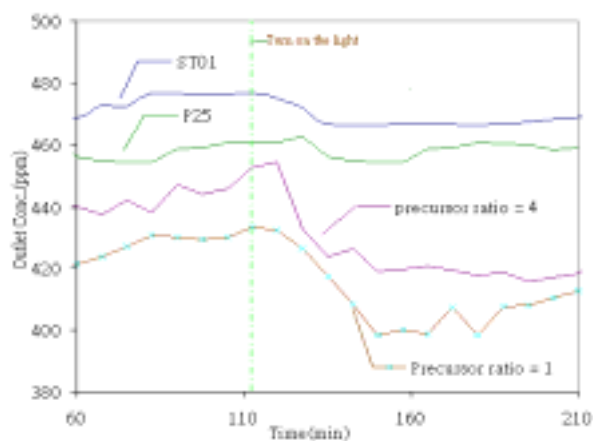


Fig.5 Decomposition efficiency of toluene by Photocatalysis(Visible light; continuity reactor)

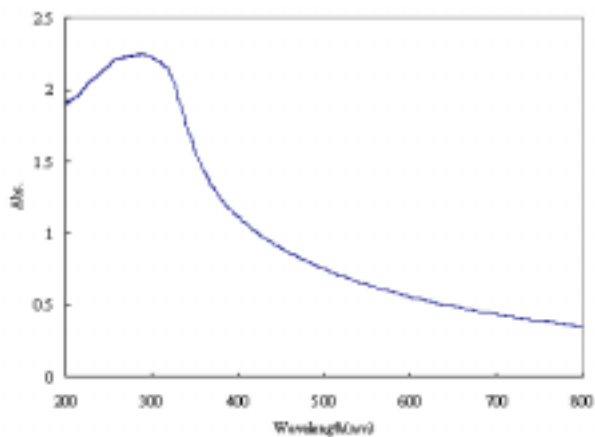


Fig.3 UV-visible absorption spectrum

七、計畫成果自評

本計畫屬於技術發展類其研究目的為利用改良後之半導體PECVD程序，來製造出奈米級、同時可吸收紫外光與可見光之光觸媒。分析影響光觸媒吸收光譜之製程條件，以製造出較佳之光觸媒，並初步探討其VOCs處理效率。

計畫執行成果顯示，本研究以成功開發出一可製造出奈米級、同時可吸收紫外光與可見光之光觸媒之程序。並經過吸收光譜之分析，初步界定出影響吸收光譜之製程條件，並經過光催化反應來探討VOCs處理效率，因此本計畫已圓滿完成預定之目標。後續將進行改變各種製程條件，並對所形成之觸媒作物化特性分析，再藉由光催化反應來測試最佳之光觸媒。

本計畫之執行成果除了已於第十屆氣膠科技、十九屆空氣污染物控制研討會發表外，並將於第二十屆空氣污染物控制研討會及第三屆亞洲氣膠研討會發表，本計畫之研究成果預計將可投稿於關於奈米、觸媒、氣膠等技術之國際學術期刊。而關於計畫中之部分成果亦將於近期內申請專利（可供推廣之研發成果資料表）。