

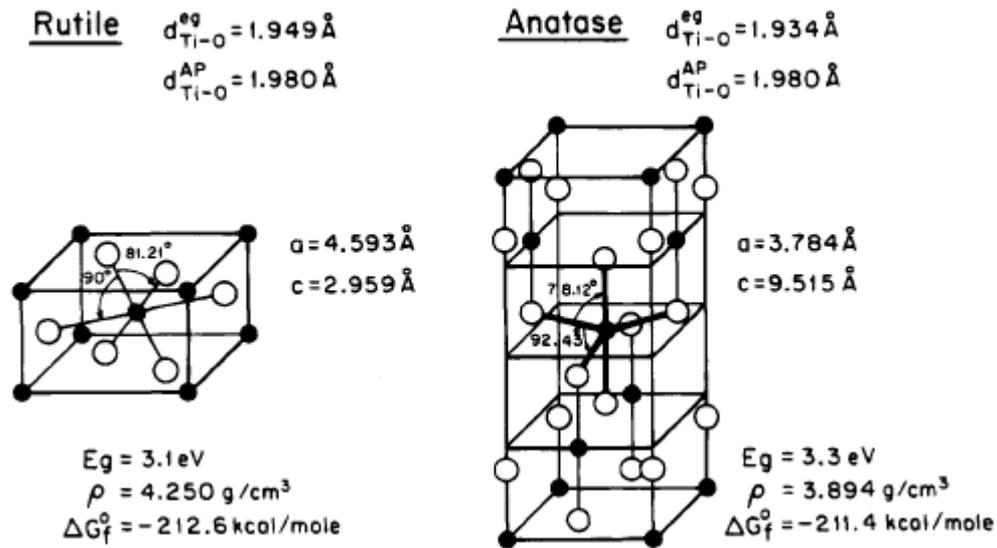
第二章 文獻回顧

2-1 二氧化鈦基本性質與物理化學特性

目前光催化劑多半以半導體性質觸媒為主，而常用於光催化劑的半導體有二氧化鈦 (TiO_2)、氧化鋅 (ZnO)、硫化鎘 (CdS) 等。然而其中以二氧化鈦光催化劑為最廣泛被應用，那是由於二氧化鈦具有高氧化力、不易腐蝕、價格低廉和容易製備等優點；n-型半導體二氧化鈦常見的結晶型態可分為銳鈦礦 (Anatase)、金紅石 (Rutile) 及板鈦礦 (Brookite) 三種，其中以銳鈦礦和金紅石兩種結構具有較佳的光學活性，故較廣泛應用於光催化反應；銳鈦礦與金紅石的結構描述是以 TiO_6 八面體的鍵結方式而論，其兩者晶相結構的不同，係根據每面八面體的變形度和八面體間的鍵結接合型態而異。圖2-1為單一結構之銳鈦礦和金紅石晶相。每個 Ti^{4+} 離子沿八面體圍繞六個 O^{2-} 離子；金紅石的八面體結構呈現不規則型態，顯示一個輕微的正菱形歪曲；而在銳鈦礦的八面體上則是明顯的歪曲變形，以至於它的對稱性是較低於正菱形。對於Ti-Ti的距離而言是以銳鈦礦為較大 (銳鈦礦為3.79 Å和3.04 Å，金紅石為3.57 Å和2.96 Å)，然而銳鈦礦在Ti-O距離則是較短於金紅石 (銳鈦礦為1.934 Å和1.980 Å，金紅石為1.949 Å和1.980 Å)。在金紅石的結構上的各個八面體是與十個鄰近的八面體所結合 (八面體只有兩邊的氧原子對與鄰近的八面體角之氧原子共用形成鍵結)，而在銳鈦礦的結構上的各個八面體是與八個鄰近的八面體所結合 (八面體有四邊與鄰近的八面體角形成鍵結)。(Linsebigler et al., 1995)

此兩者間由於活性較佳的銳鈦礦屬於較不穩定之晶相型態，故易隨著溫度的增加而造成二氧化鈦晶相的改變，從銳鈦礦轉變為較穩定的金紅石；其相關文獻中 Ahonen 等人(2002)利用 titanium tetraisopropoxide (TTIP) 當作前驅物 (precursor) 來製備奈米級二氧化鈦微粒並探討其晶相的變化，其研究中發現溫度在500-1200 °C 的範圍內被獲得銳鈦礦晶相，而在600 °C 溫度下所生成的微粒為單一晶相的銳

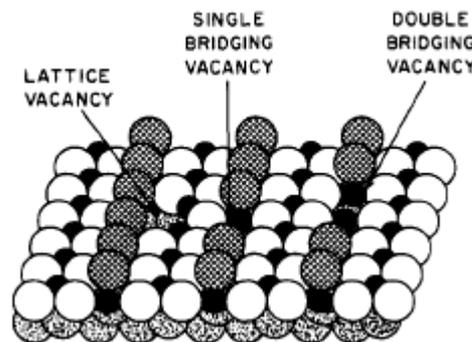
鈦礦；當溫度提高至1200°C後，將轉變生成金紅石的晶相。此兩種晶相具有相似之間隙能帶，分別為3.0和3.2eV，以Planck's Law計算轉換可知其能量相當於約380 nm之光波長，相對為紫外光的波長範圍，因此有效地排除可見光（太陽光或室內日光燈）之光子誘發催化反應的可行性。



(Linsebigler et al., 1995)

圖2-1 單一結構之銳鈦礦和金紅石晶相

材料具有高表面積可以吸附大量有機分子，然而高表面積的粉體通常伴隨具有大量的結晶缺陷，圖2-2為金紅石單晶的表面結構，其結構具有三種型態的氧缺陷位置分別為晶格缺陷、單一架橋缺陷以及雙架橋缺陷 (Linsebigler et al., 1995)；而這些缺位的存在將有助於減少電子和陽性電洞的再結合。



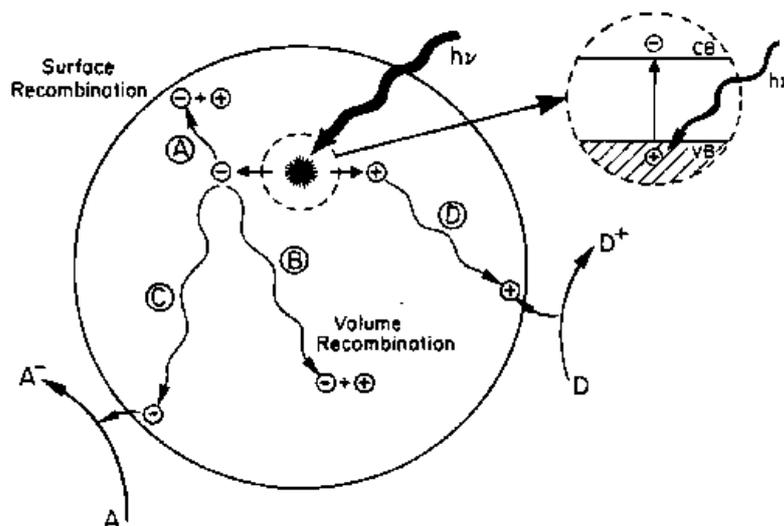
(Linsebigler et al., 1995)

圖2-2 二氧化鈦(110)的缺陷位置

2-2 光觸媒-二氧化鈦光反應機制

2-2-1 光觸媒光反應原理

當反應物與光催化劑存在於兩種不同之物理相時，氣相反應物藉由擴散作用傳輸至固相催化劑並吸附於表面上，若此時在適當的光源照射下，觸媒吸收等於或大於間能隙能量 (bandgap energy) 的光子後，而激發活化觸媒產生電子與電洞對 (electron-hole pair)，此時價帶 (valence band) 上的電子受能量的激發轉移帶動至高能階的導帶 (conduction band)，並將電洞 (hole) 留於價帶內，此電子電洞對被捕捉從晶體結構內轉移至觸媒表面，而與吸附於表面上的氣相反應物進行一連串之氧化還原反應 (oxidation reduction reaction)，進而將氣相反應物完全分解至礦化(mineralize)，此反應情形稱之為異相光催化反應 (Heterogeneous photocatalysis reaction)。(Linsebigler et al., 1995)

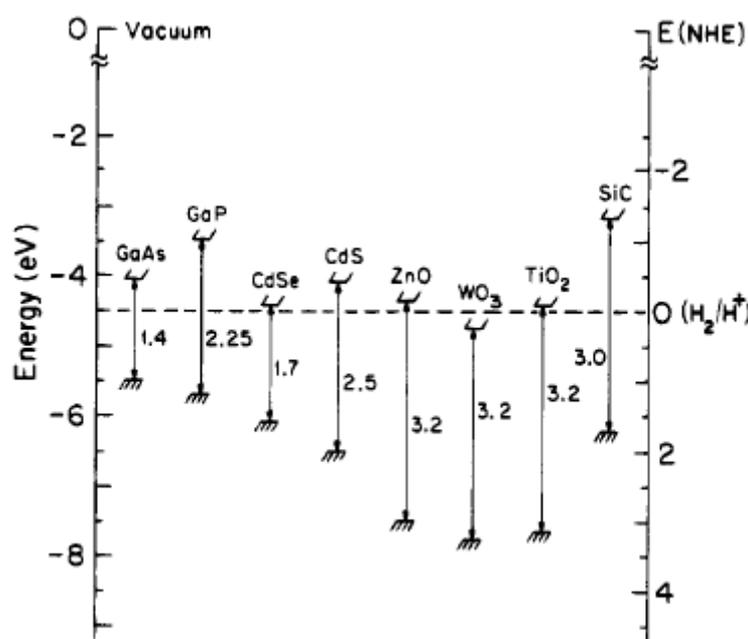


(Linsebigler et al., 1995)

圖2-3 圖敘固相光激發過程以及伴隨發生降低活性的事件

當光誘導半導體之電子轉移至吸附於表面物種的能力，將受到半導體本身之能量帶位置(band energy positions)以及吸附物質之氧化還原電位 (redox potentials) 所支配。圖2-4為幾種常見半導體的能量帶邊緣位置(Linsebigler et al., 1995)

Linsebigler等人(1995)指出光催化取決於最初的光激發位置，而其過程一般被區分成兩類：第一類為若最初光激發點發生於吸附於二氧化鈦表面之分子上，而與基態的觸媒表面進行一連串的相互反應作用，則將此過程稱之為催化性光反應 (catalyzed photoreaction)；第二類則相反的，若最初的光激發點發生於觸媒基質表面上，而當觸媒被光誘發後，其吸收一定的光能後，將本身的電子和能量轉移至吸附於表面上的分子，然而此過程稱之為光敏化反應 (sensitized photoreaction)。

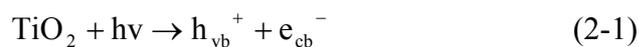


(Linsebigler et al., 1995)

圖2-4 幾種常見半導體的能量帶邊緣位置

2-2-2 光催化反應機制

當污染物與氧氣或水分子被吸附於二氧化鈦表面後，經由適當的光源照射下，將激發二氧化鈦產生電子與電洞對，其將被捕捉而移轉至二氧化鈦的表面。

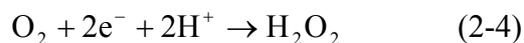


其所產生的電洞與水分子反應形成強氧化性的 $\cdot\text{OH}$ 自由基。



氧氣則將與電子進行反應，同時將產生超氧分子與雙氧水，而其中所產生的

H₂O₂則會在被反應而形成•OH自由基。



而這些過程中所產生的強氧化性物種將是扮演分解污染物的主要角色。

在二氧化鈦光催化過程中，電子與電洞對的再重組影響著光觸媒分解污染物的效能，故以下將探討二氧化鈦異相光催化機制與不同階段的特徵時間。

(Hoffmann et al., 1995)

下列式子中，>TiOH則表示主要二氧化鈦表面已水合的官能基、e_{cb}⁻：導帶電子、e_{tr}⁻：導帶被捕捉的電子、h_{vb}⁺：價帶之電洞、Red：電子提供者(還原劑)、Ox：電子接受者(氧化劑)、{>Ti⁴⁺OH•}⁺：價帶表面已被捕捉的電洞(表面鍵結的氫氧根離子)、{>Ti³⁺OH}：導帶表面已被捕捉的電子。在式子4-7a動力方程式中表示導帶電子的可逆捕捉；也就是說在室溫下，e_{tr}⁻(導帶被捕捉的電子)可以被轉移回到原處之導帶中。整個電子捕捉轉移以及電子電洞對(電荷傳遞者)再結合的速率時間將影響光觸媒本身之光催化效率，故電子與電洞對之重組率降低，將是提升光觸媒之活性的關鍵因素。

主要過程

特徵時間

電荷傳遞者產生



電荷傳遞者捕捉



(dynamic equilibrium)

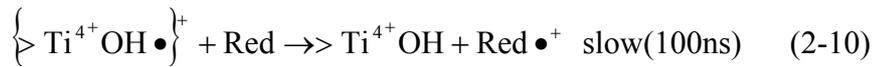


(irreversible)

電荷傳遞者再結合



中間電荷轉移



2-3 摻雜金屬與非金屬之二氧化鈦觸媒之表面改質

光催化程序中，光觸媒吸收適當入射的光子激發所產生的電子與電洞對能有效被捕捉和分離移至表面，但若想改變入射光子能量時，也就是想將可見光取代紫外光的入射光源，而達到具有相同的光催化活性，但由於受限於光觸媒本身的結構與表面性質關係，而容易使得在光催化過程中電子與電洞對快速被捕捉也快速被重組（recombination）結合，而釋出熱能；故為降低電子與電洞對的再結合率，以相對提升二氧化鈦光觸媒在可見光照射下之活性及催化能力；已有許多研究朝向於光觸媒內摻雜過渡或貴重金屬（如Pt, Ag, Pd等）的方式(Einaga et al., 2001; Anpo, M. 1997; 袁氏等人 1999)，以藉由此摻雜的金屬離子於價帶與導帶的間隙能帶中形成一個內間隙帶，進而使得光激發的電子轉移至所摻雜的金屬離子上，進而減少電子與電洞對在結合的機會，但是後來研究證實此種金屬摻雜的方式易使得所摻雜的金屬離子容易扮演一個電子與電洞對再重組的中心，誘導間隙帶中的電子-電洞對再重組率增加以及使二氧化鈦形成熱不穩定之性質，進而降低光催化效率(Justicia et al., 2002)；此外，製備摻雜過渡金屬離子的TiO₂過程需要使用到昂貴的離子植入設備，故此摻雜技術在經濟上之考量較為不利益。

近年來研究則由許多學者提出以非金屬元素摻雜的方式，包括氮(Asahi et al.,

2001)、硫(Umebayashi et al., 2003)、氟(Yu et al., 2002)等元素，藉由縮小TiO₂的間隙能帶，以有效提升二氧化鈦在可見光的波長範圍下具光催化活性；其目的為促使TiO₂晶體產生「氧缺位」(oxygen vacancy)，成為非完美之二氧化鈦晶體結構，再藉由氮的P型與O2p混合進而促使二氧化鈦間隙帶變窄。由此結構產生之間隙能帶使導帶能量降低，因而直接微幅縮小電子激發所需能量，亦即原來所需要之近紫外線波長如今可轉移進入可見光波長的範疇內 ($\lambda > 400 \text{ nm}$)。

2-3-1 高溫鍛燒改質與濺鍍技術-氮摻雜

Asahi等人(2001)分別進行兩種實驗方式以獲得具可見光氮摻雜的光觸媒，第一種方式：以濺鍍(sputtering)方法利用二氧化鈦為靶材在N₂(40%)/Ar混合氣體環境下進行薄膜的製備，之後再通入N₂於550°C溫度下，進行4小時的退火鍛燒使其形成具有結晶相的薄膜；此TiO_{2-x}N_x之薄膜為淡黃色和透明顏色。然而純TiO₂薄膜的製備則是在相似的製作方式藉由濺鍍(sputtering)方法利用二氧化鈦為靶材在O₂(20%)/Ar混合氣體環境下進行薄膜的製備，繼而在550°C氧氣環境下，進行4小時的退火鍛燒。其在光學吸附圖譜中顯示：TiO_{2-x}N_x之薄膜與純TiO₂之薄膜相較下，得知其在可見光的照射下具有一定的吸收度，故推測氮摻雜於二氧化鈦之晶相結構，將有助促使二氧化鈦光觸媒之光吸收波長從紫外光區延伸至可見光區，其亦使TiO_{2-x}N_x光觸媒依然保有具吸收紫外光的能力。第二種方式：則是使用商用型ST-01二氧化鈦以高溫段燒的方式在600°C環境下以67%NH₃/Ar進行3小時的改質以形成具有氮摻雜的TiO_{2-x}N_x光觸媒；作者將改質後的光觸媒與未經處理的商用型觸媒針對其光活性之比較，係利用乙醛在紫外光和可見光光源照射下進行光催化反應，結果顯示TiO_{2-x}N_x之觸媒在可見光光源照射下其光催化活性較優於未經改質之ST-01。

Irie等人(2003)曾在通入NH₄氣體的環境下高溫(550-600)燒結退火(annealing)單銳鈦礦晶相之TiO₂，成功獲得氮摻雜之二氧化鈦(TiO_{2-x}N_x)，並觀察到氮含量隨溫度之增加而漸多。其研究群亦曾試用高頻濺鍍法(RF sputtering)，將金屬靶之鈦離子在N₂O/Ar氣體環境下鍍於二氧化矽(SiO₂)基板

上，也形成 $TiO_{2-x}N_x$ 之薄膜觸媒。這些粉狀及薄膜觸媒將能在可見光(400-530 nm)的照射下，成功地分解部分的氣態異丙醇。

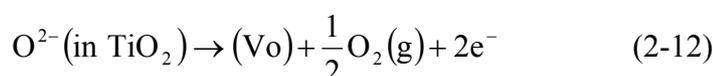
楊氏(2002)以鍛燒加熱的方式於反應管內分別通入氨氣、氮氣及空氣，進行利用二種不同氮源以比較所得之氮摻雜於二氧化鈦的情形，而其中空氣的鍛燒作用為背景實驗，藉以瞭解在通入氨氣進行鍛燒改質的條件下，其氨氣是否為造成二氧化鈦性質改變的原因。其研究，則是以藉由提高溫度(400°C、500°C、600°C)的方式促使氮及氧的游離，摻雜入晶體中；實驗結果經由化學分析電子光譜儀(ESCA)分析其化學性質證實有鈦-氮鍵結(Ti-N bond)之形成。作者在研究中並將原始光觸媒及摻雜之光觸媒分別覆披於玻璃珠擔體表面進行氣態異丙醇之去除實驗，結果顯示以 NH_3 在400°C摻雜之光觸媒，無論在紫外線燈或日光燈之照射下得到之去除效率皆為最佳。

2-3-2 電漿處理技術-氧缺位

Ihara等人(2001)為獲得具有可見光活性的 TiO_{2-x} 光觸媒，係利用高頻電漿(RF plasma)技術在低溫氫電漿環境下伴隨提高溫度以利進行商用型ST-01anatase二氧化鈦之還原處理；其結果顯示，對於在XPS元素鑑定上與ESR特徵分析中，得知隨著處理時間的增加，其O/Ti比值隨之降低，而對於ESR分析圖譜中則發現 $g=2.003$ 的特徵訊號值，研判此特徵值為氧缺位位子上捕捉的電子；由上述的分析鑑定可推估此 H_2 -plasma的還原處理將獲得具有氧缺位型態的二氧化鈦光觸媒。故作者係再以液相苯甲酸與氣相異丙醇作為反應去除物種，針對經過氫電漿輔助熱處理之二氧化鈦光觸媒在可見光光源下其光催化反應活性測試，而實驗得知其在可見光波長範圍具有光催化降解活性；推測其所具有的可見光活性可能由於經 H_2 -plasma輔助熱處理後的二氧化鈦之價帶及導電帶之間形一層氧缺位的關係。

Takeuchi等人(2000)在氫電漿(H_2 plasma)的條件下，進行商用型ST-01anatase結晶型二氧化鈦的處理，以獲得在可見光光源照射下具有光催化活性；其實驗過程中係兩種提供不同電漿能量的方式分別為：微波放電(microwave discharge 2450

MHz, 400W)以及高頻放電(RF discharge 13.56MHz, 400W)，並在130 Pa壓力狀態400°C進行10分鐘還原處理，以分別探討所獲得的二氧化鈦之可見光活性效能；另外此篇研究亦同樣方式以化學氣相沉積法製備薄膜型態的二氧化鈦。其結果顯示：根據XPS的圖譜得知，在raw、microwave和RF-plasma處理的O：Ti原子比分別為2.0、1.6和1.7，表示經電漿處理後將製備出具有氧缺位(oxygen vacancy)的二氧化鈦光觸媒。此篇作者提出為何RF-Plasma處理後的二氧化鈦顯示在可見光光源環境下具有光催化活性？對於在可見光下，其任何光催化反應過程中TiO₂會吸收此波長的光源；然而部分還原性的TiO₂，當其晶格中的氧離子被形成氧缺位時，同時亦將被離子化形成自由電子(如式2-12)；然而文中引用文獻表示，在晶格中的親電性Ti(IV)離子會與自由電子反應氧化形成Ti(III)離子(如式2-13)；相對亦引用另一篇文獻提及氧缺位亦捕捉激發態的電子，而形成帶電性氧缺位(如式2-14)。由上述可得知，光催化反應中的電子不是與Ti(III)離子結合就是與氧缺位結合，然而其在傳導帶上將具有非常低的移動率。因此對於微量還原性銳鈦礦型TiO₂已被證實在常態性價帶與傳導帶中間具有附加的能階物種。



Nakamura等人(2000)以電漿(plasma)的方式針對二氧化鈦光觸媒進行前處理，以獲得具有氧缺位(oxygen vacancy)之晶體結構，為證實此晶體鍵結缺陷狀態的產生係藉由電子旋轉共振儀 (electron spin resonance, ESR)分析經過電漿前處理後之二氧化鈦，於圖譜中發現一特徵訊號值(g=2.004)，此特徵值表示著其氧缺位捕捉之電子；而此氧缺位之形成位於價帶上方2.02-2.45 eV的位置處，而此間隙能相當於506-614 nm之可見光波長，故作者亦在可見光下進行去除NO之效果探討，其發現g=2.004特徵值訊號值將影響氮氧化物(NO_x)之去除效率，因此推測二氧化鈦之氧缺位的存在左右捕捉的電子數，進而影響光催化氧化反應。

Huang等人(2003)為延伸二氧化鈦光觸媒之吸收度至可見光波長範圍，係亦利用新設計的電漿反應器以RF H₂-plasma熱輔助的方式進行ST-01商用型二氧化鈦光觸媒改質處理，其結果顯示，氫電漿處理後的二氧化鈦光觸媒其光吸收度延長至400-600 nm可見光波長區間，而其設定參數則以RF輸出功率400W，氫氣壓力1000 mTorr，溫度400°C，處理時間20min，氫氣流量100 sccm具有最佳吸收值；在EDS分析中，ST-01商用型二氧化鈦與經RF H₂-plasma熱處理後的二氧化鈦其O：Ti元素比值分別為2.0與1.6，其作者進而證實處理後的二氧化鈦具有氧缺位的型態。

整合各種改質處理方法，將其重要參數列表於2-1加以比較相關與不同處

表2-1. 不同處理方式進行光觸媒之氧缺位及氮摻雜其所需之重要參數值

Review	Method	Dopant	Parameter	Set
Ihara et al., 2001	RF Plasma		RF H ₂ Plasma	500W
	ESR→ g =2.003		temperature	400
Takeuchi et al., 2000	MW and RF discharge		MW and RF H ₂ Plasma	400W
			Temperature	400
Nakamura et al., 2000	RF Plasma		RF H ₂ Plasma	500W
	ESR→ g =2.003		Temperature	400
Huang et al., 2003	RF Plasma		RF H ₂ Plasma	400W
			Temperature	400
Asahi et al., 2001	Anneal TiO ₂	N ₂ (40%)/Ar	Anneal Temp.	500
		NH ₃ (67%)/Ar	Anneal Temp.	600
Irie et al., 2003	Anneal TiO ₂ powder	NH ₃	Anneal Temp.	550-600
Morikawa et al., 2001	oxidative anneal of TiN powder	O ₂	Oxidative anneal Temp.	400, 550
Umebayashi et al., 2002	oxidative anneal of TiS ₂ powder	Air	Oxidative anneal Temp.	300, 600
Umebayashi et al., 2003	Ion implantation + thermal anneal	Sulfur	Anneal Temp.	600

2-3-3 合成製備過程-不純物摻雜

除了表面處理程序之外，目前亦有以前驅物原料的方式利用各種不同的製備技術，在其製備奈米級二氧化鈦光觸媒的過程中藉由摻雜不純物 (impurities) 進入二氧化鈦晶體中，以同時達到具有可見光催化活性的光觸媒。其製備技術分別有溶膠凝膠法 (sol-gel method)、化學氣相沉積法 (chemical vapor deposition)、物理氣相沉積法 (Physical vapor deposition, PVD) (包含蒸鍍及濺鍍法)、與熱合成法 (flame synthesis) ... 等。

Sakthivel and Kisch (2003) 探討摻雜氮之二氧化鈦的光催化及光電化學性質，其利用四氯化鈦水解製造氮摻雜的二氧化鈦的過程中分別添加氨水、碳酸銨以及重碳酸銨，接著在400°C環境下通入空氣進行鍛燒，製備成TiO₂-N/1，TiO₂-N/2，TiO₂-N/3微黃色的二氧化鈦光觸媒，其含氮量為0.08-0.13 wt%，並利用氫氧化鈉製備成未摻雜的二氧化鈦光觸媒作為背景樣品；其所有物質之晶相呈現anatase，而晶體大小約為7-10 nm，在氮摻雜與未摻雜之二氧化鈦的比表面積分別為96~109 m²g⁻¹的範圍和82 m²g⁻¹。

Ihara等人(2003)利用簡單的合成程序製備具有高可見光活性和鮮黃色的anatase粉體其內含微量的氮，製備過程為：利用Ti(SO₄)₂溶液(20 wt.%)與28%氨水(NH₃) 混合其pH = 7進行水解，將所獲得之水解產物(NH-Hy)以去離子水進行沖洗，直到殘水中所含SO₄²⁻濃度低於0.5 ppm，之後進行乾燥，NH-Hy在400°C乾空氣環境下進行1小時的鍛燒處理，將會獲得染有鮮黃色具有可見光活性之光觸媒(NH-Hy_{cal})；並利用XPS測量得到O/Ti比值為1.7，水解時候有2.96%的氮原子濃度，而在NH-Hy_{cal}被偵測到0.20%。另外他們也以和Asahi等人(2001)所製程具有可見光活性TiO_{1.9925}N_{0.0075}觸媒粉體之相同過程(利用商用型ST-01二氧化鈦在600°C環境下以67%NH₃/Ar進行3小時的改質所形成之TiO_{2-x}N_x觸媒)來處理ST-01之粉體並將所改質之粉體(TiO_{2calNH})進行XPS的分析得到O/Ti比值為1.8，但是N/Ti比則遠低於0.2，其意味著要具有可見光活性的光觸媒必須考慮氧缺位的重要性以及所摻雜氮的含量其為不可或缺因素；而其氧缺位容易於多結晶質

(polycrystalline)結構之晶界(grain-boundaries, GBs)中產生，故作者推斷在GBs中形成氧缺位是相當重要的，相對氮摻雜在部分氧缺位下亦是一個不可或缺的角色，因其扮演著阻止氧缺位再度被氧化。

Yu等人(2002)利用溶膠-凝膠法(sol-gel method)製備含有F-doping之二氧化鈦光觸媒，其過程以titanium tetraisopropoxide (TTIP)為鈦源，NH₄F當作摻雜物的前驅物質，並將TTIP與NH₄F-H₂O混合進行水解；此研究所獲得F⁻離子摻雜的二氧化鈦光觸媒具有anatase和brookite晶相結構，其研究結果顯示在F⁻離子摻雜下，anatase的晶相被提高，而且F⁻離子的存在不但可以抑制brookite晶相的形成，並防止anatase晶相轉移至rutile；在對UV-visible吸光範圍下，其F⁻離子摻雜二氧化鈦的間隙帶具有紅移的現象。

Li等人(2003)則是將zinc-ammonia合成液藉由噴霧氣將其樣品溶液霧化後經高溫熱解形成含N之ZnO粉體；研究內容針對在不同的霧化溫度(400-1000°C)下所生成N摻雜之ZnO粉體其活性及特性探討。其活性測試則是利用乙醛在氣相中進行可見光光催化分解反應；結果顯示，在可見光照射下含N摻雜之ZnO粉體其光催化性能較優於純的ZnO粉體，但在UV光照射下則無明顯差別。

2-4 二氧化鈦製備技術

在製備薄膜型態光觸媒技術中以溶膠凝膠法以及化學氣相沉積法(CVD)應用較為廣泛；溶膠凝膠法之優點為製程程序簡易且經濟，缺點則有量產不易、且合成物之品質不均等問題。相對而言，化學氣相沉積法較易控制產物之晶相純度、均勻度和緻密性，加上此技術在沈積過程中具有低溫沈降特性，故相較之下此程序在奈米光觸媒之應用更深具發展潛力。

2-4-1 化學氣相沉積法

化學氣相沉積法係利用載流氣體將前驅物傳輸擴散或是經由本身前驅物的蒸發擴散至固相基材(substrate)表面上，經表面吸附以及分子擴散作用，在受到能量的驅動進行反應而於基材上形成二氧化鈦薄膜，而在反應過程中所形成的一

些揮發性副產物將從基材表面脫附而被排出。然而在此過程中將受到所使用的前驅物種類、基材之種類，提供反應之能量方式、反應系統之壓力、載流氣體之流速以及添加的反應物之種類等等因素之影響而造成所沉積的薄膜狀態的改變(如：薄膜厚度、結晶狀態、薄膜之反射率以及薄膜表面結構)。(陳氏, 2003)

陳氏(2003)引用文獻提出以化學氣相沉積法製備二氧化鈦薄膜之技術而言，其有機金屬化學氣相沉積法(metal organic chemical vapor deposition, MOCVD)之反應器可依不同狀態被區分如下：當以所供給不同能量的方式可分成熱化學氣相沉積(Thermal chemical vapor deposition)、光化學氣相沉積(photo chemical vapor deposition, PCVD)、雷射化學氣相沉積(laser chemical vapor deposition, LCVD)及電漿輔助化學氣相沉積(plasma-enhanced chemical vapor deposition, PECVD)；若以依反應腔體內之壓力而分則有：常壓化學氣相沉積(atmospheric-pressure chemical vapor deposition, APCVD)、低壓化學氣相沉積(low-pressure chemical vapor deposition, LPCVD)、超真空化學氣相沉積(ultrahigh vacuum chemical vapor deposition, UHVCVD)

2-4-2 製備過程二氧化鈦形成機制

化學氣相沉積是為合成一個材料的過程方式，其係針對氣相成分之反應在一個表面上形成薄膜物質；在CVD程序中，已經有幾種不同形式的化學反應被使用，如高溫熱解、還原、氧化、水解...等等。

Fictorie等人(1994)與文獻相對應，而提及當使用TTIP作為前驅物時，其在氣相中反應形成 TiO_2 微粒，除此之外亦在過程中生成乙烯與水分子，如式子2-15所示。然而在較高溫過程下，也將會有一些異丙醇被形成，故其此過程的化學計量式為式子2-16所示。如何判定這類似的反應途徑是需要觀察所生成的反應物以及產物這兩者以藉此來判別其不同處；作者提出此兩個反應式必須是獨立的，因為在超高真空下，異丙醇的脫水是不可能被進行的；然而作者所引用的文獻則是在760 torr大氣壓的環境下所進行的，故脫水是可能被發生的，也就是說經由式子2-16所產生的異丙醇是可能被形成乙烯和水分子，其原因是基於 TiO_2 活性而被作

為一個觸媒進而進行醇類的脫水反應所致。圖2-5為其在CVD過程中之TTIP形成TiO₂的反應機制圖解。

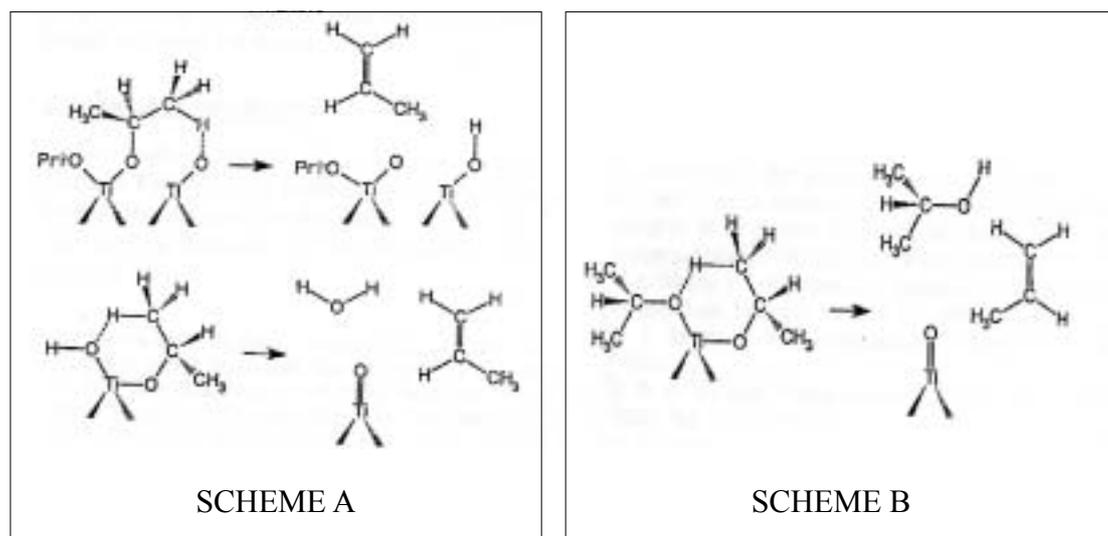
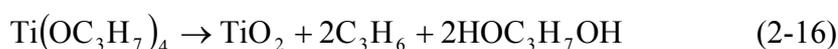
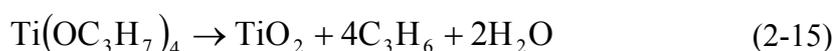


圖2-5 在化學氣相沉積下使用TTIP作為生成TiO₂前驅物的反應機制結構

(Fictorie et al., 1994)

2-4-3 電漿輔助氣相沈積技術介紹

第四態-電漿，其產生係藉由外加電場或電磁場方式，以提供足夠的能量，促使氣體分子獲得能量後產生自由基、離子、氣體原子、電子等物種，此種現象的產生即為電漿狀態。一般而言，電漿是一種游離化氣體，其可藉由數種方式產生，就電子放電方式來說，其中包含輝光 (glow)、微波(microwave)、電漿噴射 (plasma jet) 以及高周波 (radio frequency) 放電等等；然而視電子能量、電子密度、溫度以及離子化密度的不同，電漿通常被區分為高溫電漿 (在於核心應用) 和低溫電漿 (包含熱電漿和冷電漿) 兩種；其中低溫電漿已被使用在觸媒的應用技術上。(Liu et al., 2002)

對於熱電漿方面，像是以電漿噴射方式，其氣體 (bulk) 溫度是接近於電子

溫度（增加至幾十個電子伏特）；然而熱電漿也被稱作平衡電漿（equilibrium plasma）。另外一方面，冷電漿之氣體（bulk）溫度在冷電漿狀態下是可以像室溫一樣低的，而電子溫度可以被達到非常高約 10,000-100,000 K（1-10 eV），即表示只需提供少量電能而不用給予高溫能量的方式，就足夠促使電子生成，提供反應利用；因此冷電漿被稱為非平衡電漿（non-equilibrium plasma）。熱電漿和冷電漿特性如表 2-2 所示。（Liu et al., 2002）

表2-2 熱電漿與冷電漿對於在觸媒製備方面的特性 (Liu et al., 2002)

	Thermal plasma	Cold plasma
Pressure	Atmospheric or higher	Low (<0.1 bar) for most cases
Appearance	Filamentary inhomogeneous	Homogeneous
Temperature	High electron temperature High gas (bulk) temperature	High electron temperature Low gas temperature
De-excitation rate in gas phase	High	Low
Types	Plasma jet; dc corona torch; arc	Glow; radio frequency; microwave
Uses	Ultra-fine particles spraying; sputtering	Modification or treatment of catalyst surface

2-4-4 各種化學氣相沉積製備技術

2-4-4-1 電漿輔助化學氣相沈積法(PECVD)

Battiston 等人(2000)係探討在不同的生長溫度及電漿(plasma)氣體組成條件下，藉由高頻電漿輔助氣相沈積程序(RF-PECVD)過程中，對產生二氧化鈦薄膜之影響情形，亦針對其薄膜之電阻性和觸媒活性加以探討；此研究使用 TTIP 作為前驅物，並以氫氣、氮氣作為電漿氣體或是加上氧氣混合氣體，再搭配改變不同的 RF power (100-500 W) 及基質溫度(120-250 °C) 條件下，進行氣相化學沈積反應。其結果顯示：於低溫氮氣電漿條件下，可獲得透明平滑純粹的二氧化鈦薄膜，而隨著溫度的增加以及添加氧氣混合氣體(N₂+O₂)，其表面型態將從平滑度逐漸

增加少許的粗造度，並藉由XPS圖譜分析，發現其皆有含氮或是氮化物之不純物的物種存在。在操作條件下(300 W, 250 °C)氧氣的存在，具有增加薄膜沈降生長速率(17-37nm/min)之作用；但卻會抑制氮物種之不純物的存在。

Nakamura等人(2001)則是利用RPE-CVD程序(remote plasma enhanced chemical vapor deposition)探討TiO_x形成機制，其使用微波電漿(microwave plasma)方式，以TTIP為前驅物，而電漿氣體為單一H₂、O₂或是H₂-O₂混合氣體；藉由放射圖譜可發現在H₂-O₂(80%H₂, 20%O₂)混合氣體之氣相反應中，H radical的存在才能促使TTIP分子的分解，而且適當的添加O₂於氫氣中，有助於H radical密度的增加，因而相對提高薄膜沉降速度(10.8 nm/min)，然而亦證實OH radical分子的存在會降低沉積速率，進而造成抑制Ti-O-Ti的形成。而在單一H₂或O₂氣體之氣相反應中，其沈積速度(分別為0.19 nm/min和0.16 nm/min)相較於與H₂-O₂混合氣體條件下是為非常慢；其由於在沈積速度下，對於單一O₂氣體電漿過程中，微波輸出功率與TTIP之流速成非正比關係；若假設O radical密度與微波功率成正比關係，其活躍的O radical物種可能少許影響過程，而其TTIP分子主要是被排出，而並非被分解；故作者推斷活躍的O radical物種對貢獻於TTIP的分解上是非常微小的。

Williams and Hess(1983)以PECVD方式進行二氧化鈦薄膜的沉積，其過程係利用TiCl₄作為前驅物，配合氧氣在低溫高頻輝光放電下促使二氧化鈦薄膜的沉積生長；並探討在不同基材(Silicon wafers、sapphire wafers、glass cover slip、NaCl and titanium foil)以及不同基材溫度和RF電漿密度下其二氧化鈦薄膜生長的情形。當薄膜沉積在玻璃上而基材溫度若低於300°C時，其晶相為非結晶形態；而在300°C和400°C下則為anatase晶相結構；在500°C下生成的薄膜為混合anatase和rutile晶相結構；若基材溫度為600°C或是高於600°C以上則其生長的晶相只有rutile晶相結構存在。薄膜沉積於其他基材上也是呈現類似的型態但是溫度對於特定的晶相的形成是在不同於各種基材材質的。對於在低RF輸出功率以及400°C溫度下，其將產生anatase結晶相其膜厚為1-2µm。

Bai等人(2004)則是以TTIP為前驅物， N_2 為載流氣體，與水汽混合後進入改良式AP-PECVD反應器內，利用交流常壓電漿放電的方式製造擴大吸收光譜之光觸媒，並在 500°C 的環境下進行8小時的鍛燒處理，形成 TiO_xN_y 結晶；其研究中針對所製造之粉體與商用型之Degussa P-25 TiO_2 進行吸光率比較，發現P-25之高吸收度出現於 320nm ，而未經鍛燒之晶體其高吸收度也約在 320nm 出現，經過鍛燒處理之晶體則在 320nm 及 447nm 皆出現高吸收度，顯示以此製造程序所形成 TiO_xN_y 晶體具有吸收可見光之能力。

2-4-4-2 金屬有機化學氣相沉積法(MOCVD)和熱化學氣相沉積法(TCVD)

Ding等人(2001)亦以化學氣相沉積法(CVD)製備二氧化鈦光觸媒，利用四丙氧基鈦(TTIP)為前驅物，搭配activated carbon(AC)、 γ -alumina(Al_2O_3)及silica gel(SiO_2)三種多孔性固體材質作為支撐物，進行沈積批覆形成一層高純度銳鈦礦晶相之二氧化鈦；此學者係針對各種不同的操作參數進行深入探討，發現製備高純度銳鈦礦晶相之二氧化鈦的影響參數為TTIP濃度與反應沈積溫度。

Lee等人(1995)則利用金屬有機化學氣相沉積法(Metalorganic chemical vapor deposition, MOCVD)以TTIP和 N_2O 為來源物質並以氬氣為攜帶TTIP蒸氣的載流氣體，而此製備過程將沉積於硼摻雜的矽晶圓基材表面；其結果顯示，在XRD的圖譜中， 420°C 的沉積溫度下所獲得的薄膜只觀察到銳鈦礦的晶相並無發現TiN的結構和金紅石的晶相，故推斷 N_2O 為氧的來源物質；然而在高解析XPS分析圖譜中，得知此製備過程的薄膜具有Ti-N的鍵結型態，作者亦推測 N_2O 不只為氧的來源物質，亦可藉由 N_2O 的分解將N摻雜進入二氧化鈦的晶格內；故形成 $TiN_{1.03}$ 和 $TiO_{1.58}N_{0.21}$ 的結構。

林氏等人(2000)係亦以化學氣相沉積法(CVD)製備二氧化鈦光觸媒薄膜反應器，利用四丙氧基鈦(TTIP)為前驅物，利用曝氣方式將TTIP蒸氣與水氣混合帶入CVD反應器中，進行二氧化鈦薄膜沉積，隨後再將沉積的薄膜經過 450°C 、 550°C 、 650°C 、 750°C 、 850°C 不同溫度鍛燒24小時，使其粒徑分布均勻且所產生之二氧化鈦光觸媒晶相大部分皆為anatase，只有在 850°C 下有少部分的rutile之晶相

被生成；並將所得之二氧化鈦光觸媒對甲苯氣體進行光催化分解反應，相對亦探討其在各種不同參數條件下甲苯礦化之情形。

2-4-4-3 光化學氣相沉積(Photo-CVD)

Kaliwoh等人(2002)藉由光誘發式(Photo-induced)化學氣相沉積法在矽晶圓及石英基材上進行TiO₂薄膜的沉積生長。實驗過程係以KrCl作為激發照射器(λ=222 nm)，其以前驅物TTIP與無水己烷混合利用Ar作為載流氣體將其透過滴入式注射器在110°C下導入於反應腔體內，然而此實驗則使用N₂O作為氧化氣體來源；其TTIP蒸氣被222 nm激發照射器照射後將會分解C-C、C-H及C-O的鍵結，而N₂O於腔體內會被UV光分解產生激發態氧原子，此物種將攻擊配位基而Ti原子被附著，隨之在氣相中和在基材表面上形成Ti-O-Ti鍵結。在不同的生長溫度(50°C和350°C)下，其薄膜生長厚度約為20-510 nm。在FTIR分析圖譜中，於433cm⁻¹波數下獲得強烈Ti-O的吸收波峰，由此結果搭配XRD晶相繞射圖譜，進而確切證實具有TiO₂薄膜的沉積。