

第三章 研究方法

本研究將進行兩個不同階段的實驗，第一階段為利用以 N₂ plasma 方式製備氮摻雜(Nitrogen-doped)之二氧化鈦光觸媒。第二階段則是製備 TiO₂ 薄膜(film)同樣藉由 RF-PECVD 技術，以四異丙基鈦酸鹽(titanium tetraisopropoxide ,TTIP)為前驅物，相對以氮電漿的方式將前驅物分解，以獲得二氧化鈦的沉積薄膜。其實驗藥品、器材、設備以及分析鑑定儀器與實驗過程分別詳述如下：

3-1 實驗藥品、器材

將本研究過程中所使用之藥品以及器材分別列表如下：

表 3-1 第一階段與第二階段所使用之實驗藥品與純度

藥品名	純度
四異丙基鈦酸鹽 * (titanium tetraisopropoxide ,TTIP)	試藥級(98%) Merck
二氧化鈦粉體	100% Anatase ST-01, Ishihara Sangyo Kaisha, Osaka, Japan, crystallite size of 7 nm
異丙醇 (iso-propanol, IPA)	試藥級(98%)
丙酮 (Acetone)	試藥級(98%)
亞甲基藍(Methyl blue)	試藥級
高純度氮氣	99.999%
高純度氧氣	99.999%

* 四異丙基鈦酸鹽：生成二氧化鈦之前驅物，其物化性質簡略列表如 3-2

表 3-2 四異丙基鈦酸鹽物理及化學性質

物理及化學性質	內容
分子式	Ti[OCH(CH ₃) ₂] ₄
分子量	284.25 g/mol
物質狀態	liquid
密度	0.96 g/cm ³ (20)
熔點	17-18
沸點	232

表 3-3 第一階段與第二階段所使用之實驗材料與型號規格

器材名稱	型號規格
基材	硼矽玻璃皿(康寧玻璃) 硼矽玻璃：130 mm 矽晶圓片：100 mm 蘇打玻璃：100 mm
質量流量計(Mass flow controller)	SIERRA 840L(U.S.A) 流量分別為：500 sccm、200 sccm
質量流量控制器(MFC readout power supply)	PC-540 (4 channel control readout)
曝氣瓶	玻璃台製，容量：500 mL
高溫爐	DF40，溫度控制範圍：0-1000
恆溫水槽	溫度控制範圍：0-100
加熱帶搭配電源供應器	Glas-Col，MAX 溫度：250

表 3-4 光催化反應實驗器材與型號規格

器材名稱	型號規格
採樣袋	SKC Inc, 體積：3 L、5 L
液體注射針	體積：1 mL
氣密式氣體注射針	體積：1 mL
紫外光燈管	波長 365 nm, 輸出功率 8 W
黃疸治療燈管	波長 420-500 nm, 輸出功率 10 W
紫外光(365nm)光照強度偵測器 (UVP Ltd., Cambridge,UK)	MP-136 UV-A Sensor, 光強度偵測範圍：0.1-1.9 mW*cm ⁻²
可見光(>400nm)光照強度偵測器	MP-155 Lux Sensor, 光強度偵測範圍：100-1900 Lux
光照強度數值顯示儀	MS-100 radiometer

3-2 改質製程系統設備

本研究所使用的 RF-PECVD 反應器為聚昌科技製造，實驗設備如圖 3.1 所示，整體設備包括腔體區、高頻放電系統、基材溫度控制、壓力顯示器、浮子流量計及真空抽氣幫浦，分別將其規格述於其下：

1. 腔體區：腔體內具有上下兩極板，其上極板具有兩項重要功能第一項功能為製程氣體的導入及氣體均勻分布，第二項功能則是 RF 高頻導入；而下極板則分別具有當平行板電極、基材之加熱以及當承載盤用三種功能；本研究將上下兩極板之間距調設於 4 cm。
2. 高頻放電系統：此係利用高頻產生器進行 RF discharge，其操作頻率為 13.56 MHz, 電漿輸出最高功率為 300 W; 而 RF 搭配匹配箱(Match Box)

進行電漿功率的自動調整匹配。高周波放電係以電容耦合方式 (inductive capacitive coupling, ICP) 生成非常均勻電漿，其適用於低壓操作環境亦可在相對較高壓力條件下操作，但其壓力仍小於一大氣壓。

3. 基材溫度控制器：利用 PID 控制器連接於下極板之底部接有電熱管，以控制下極板上之基材溫度，並具有溫度控制模組，POWER 輸出百分比衰減量(設定值為 60%)。
4. 壓力顯示器：設備中之壓力控制顯示器為 PC-615 數位真空計是以 CONVECTRON Gauge Tube 為測定管的數位式真空計，量測腔體壓力真空值範圍：1000 Torr-0.001 Torr，此設備具有 Torr 及 mbar 二種測量單位供選擇操作，而本研究所使用的測量單位則以 Torr 為主。
5. 浮子流量計：此設備附有 50 sccm 及 1000 sccm 兩種規格之浮子流量計，藉此控制不同氣體進入腔體內之流量值。
6. 真空抽氣幫浦：油滯機其型號為 GHP-800 排氣量 800 L/min。

3-3 實驗方法

3-2-1 第一階段-高頻電漿方式進行 TiO₂ 氮摻雜改質

3-2-1-1 樣品前處理

本實驗係利用康寧玻璃皿當作披覆二氧化鈦的基材；於乾淨的玻璃皿中，配置 0.3%(W/V)之商用型(ST-01)二氧化鈦懸浮溶液，並將其混合均勻，再將其於室溫下靜置 4 小時，以確保完全沉降於玻璃皿之底部。為預防顆粒再聚集結成大顆粒，故烘乾溫度設至 70 烘烤 4 小時，將水分蒸發去除，而達到將二氧化鈦粉體平坦披覆於基材上，以利後續氮電漿改質處理程序之進行。

3-2-1-2 光觸媒改質

利用高頻電漿法，進行二氧化鈦光觸媒表面電漿改質，藉由在低壓環境下通入氮氣，當施加能量（熱能、電能、電波等）後使氣體分子因被電子撞擊而產生活化反應；促使曝露在這種環境下之二氧化鈦固體表面因活化氣體之反應而改變其表面特性，進而將產生具有氮摻雜之二氧化鈦光觸媒。圖 3-1 為改質實驗架構圖，將披覆前處理於基材上之二氧化鈦放置於實驗腔體中之下極板，並將腔體關起抽至 3.2×10^{-2} torr 的真空壓力下，進行改質之溫度設定與執行，當實際溫度到達所設定值後，均溫 10 分鐘以使樣品受熱均勻，再通入氮氣調至預設值，開啟高頻電漿產生器，進行氮電漿之光觸媒改質實驗。實驗過程中分別以 RF 輸出功率、氮氣流量、基板反應溫度及電漿改質時間為實驗控制之參數條件如表 3-5 所示。

探討經 N₂ Plasma 改質後所產生的 Nitrogen-doped 二氧化鈦之結構性質及活性大小，其改質實驗流程如圖 3-2 所示。將針對其物性和化性進行鑑定分析，並進一步以異丙醇作為污染標的物搭配紫外光及可見光的光源進行光催化反應，以測試其利用 N₂ Plasma 改質後，二氧化鈦光觸媒在可見光的照射下能否有效分解異丙醇，進而推估其光催化活性。

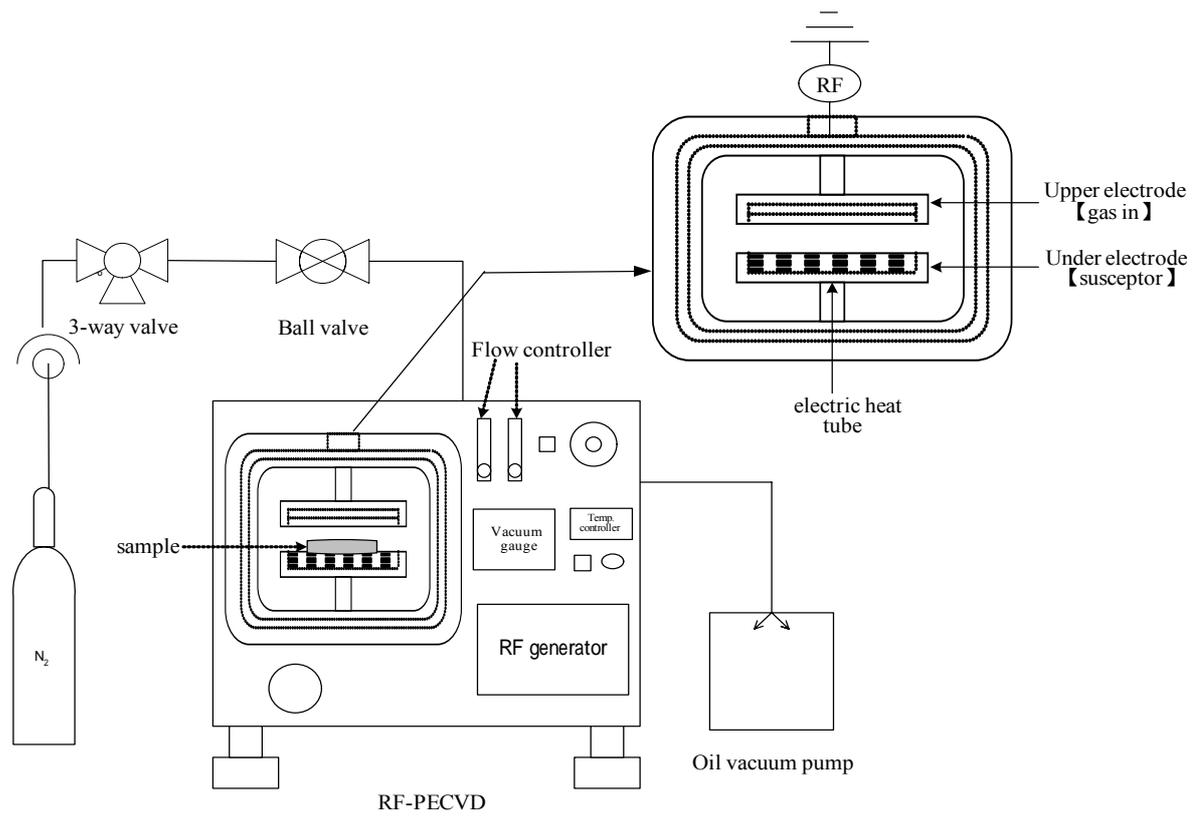


圖 3-1 N₂-doped 實驗架構

表 3-5 RF N₂-plasma 方式改質 ST-01 二氧化鈦之實驗參數值

Parameter	Set range
RF power	100, 200, 300 W
N ₂ flow rate	400, 700, 900 sccm
Reaction temperature	200, 300, 400
Plasma time	10 min

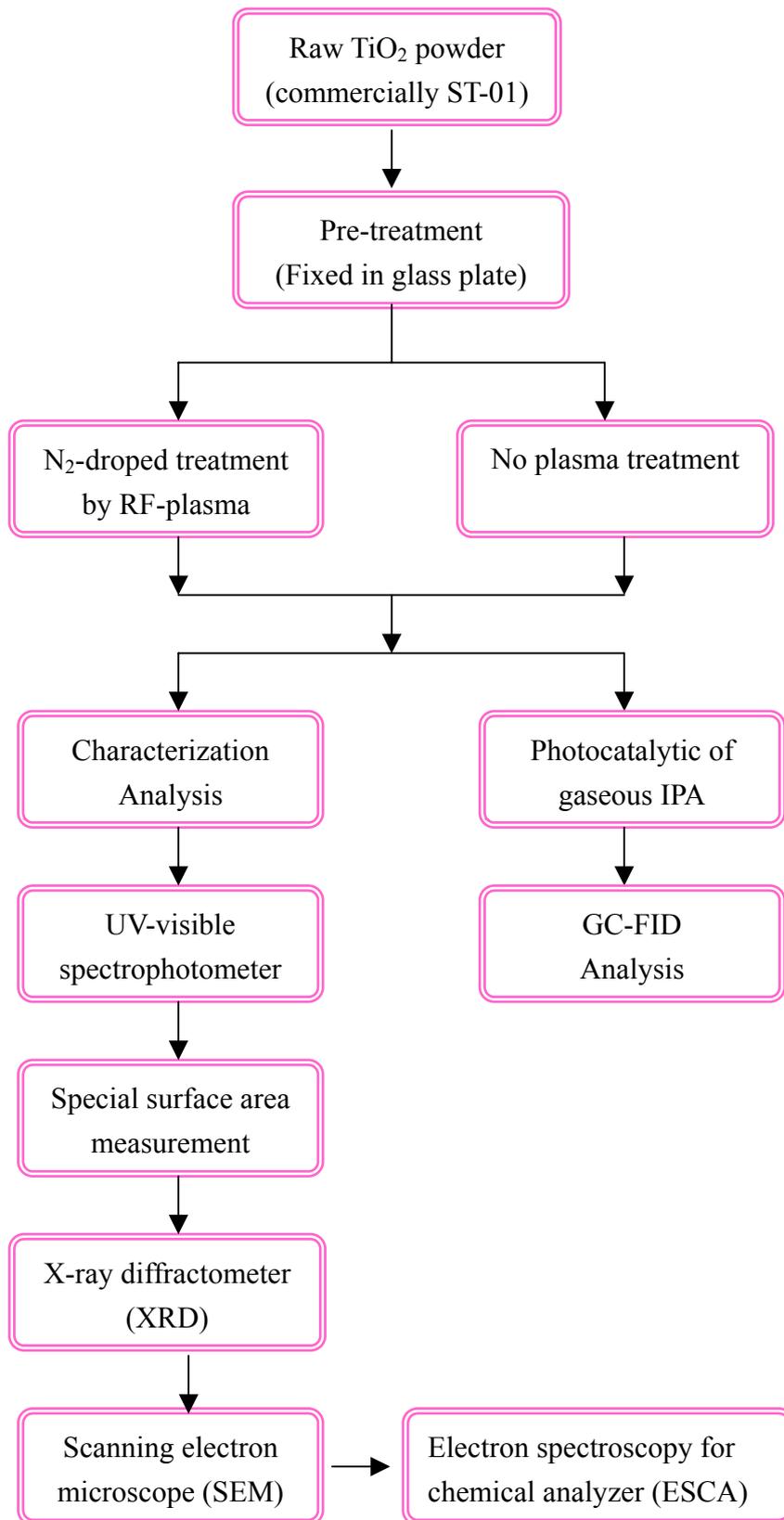


圖 3-2 第一階段流程圖

3-2-2 第二階段-藉由 RF-PECVD 技術製備 TiO₂ 薄膜

3-2-2-1 基板前處理

步驟一、將基板浸泡於異丙醇溶劑中，再利用超音波震盪器振 15 分鐘，以去除基板表面之有機質

步驟二、再將基板用去離子水沖洗後在置入於丙酮溶液中以相同方式再震盪 15 分鐘，以充分再次去除微粒以及有機污染物

步驟三、將清洗後的基板再以乾淨的去離子水也以相同方式震盪 15 分鐘，以將殘留於基板上的有機溶劑清除乾淨

步驟四、將基板置入烘箱中，並將基板烘乾。

3-2-2-2 薄膜製備

第二階段實驗同樣藉由高頻電漿方式以 RF-PECVD 技術(實驗架構如圖 3-3 所示)製備 TiO₂ 薄膜(thin film)，本研究係以四異丙基鈦酸鹽(titanium tetraisopropoxide, TTIP)作為前驅物，其載流氣體與電漿源為氮氣。圖 3-3 為 PECVD 薄膜沉積實驗架構圖，首先將前處理過的基材放置於實驗腔體中之下極板，並將腔體關起抽至 3.2×10^{-2} torr 的真空壓力下，將基材溫度設定於預設值並執行，當實際溫度到達所設定值後，利用質量流量控制器調整氮氣流量並將其通入於內裝 TTIP 溶液之曝氣瓶中(水浴溫度為 50)，將前驅物 TTIP 的蒸氣相帶入 PECVD 反應腔體內，調整反應腔體壓力至預設值，設定 RF 輸出功率值並開啟高頻電漿產生器，進行氮電漿之化學氣相沉積生長二氧化鈦薄膜實驗；本研究整個系統的傳輸來源管線係利用加熱帶方式纏繞於管線外並設定加熱溫度為 80 ，以預防在整個傳輸過程中造成 TTIP 蒸氣相凝結於管線。實驗過程中相對設定之參數條件如表 3-6 所示，圖 3-4 為整個第二階段實驗流程圖，分別進行分析探討經 RF-PECVD 技術沉積生長的二氧化鈦薄膜之結構性質與化學成分以及活性效能。

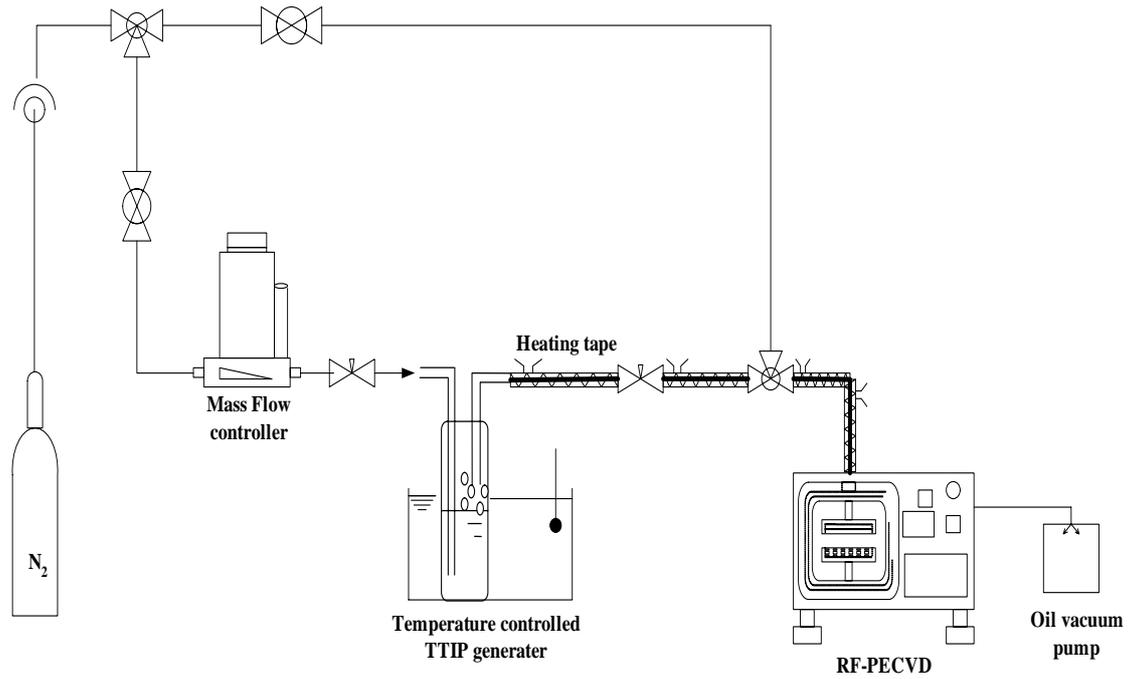


圖 3-3 PECVD 技術之薄膜沉積實驗架構

表 3-6 RF-PECVD 技術沉積薄膜之製程實驗參數值

Process Parameter	Range
RF power	0-150 W
Carrier N_2 flow rate	200-400 sccm
Chamber pressure	0.8-1.4 Torr
Substrate temperature	200-400
Process plasma time	30-120 min
Bubbler temperature of TTIP	50
Heating tape	80
Electrics plate	4cm

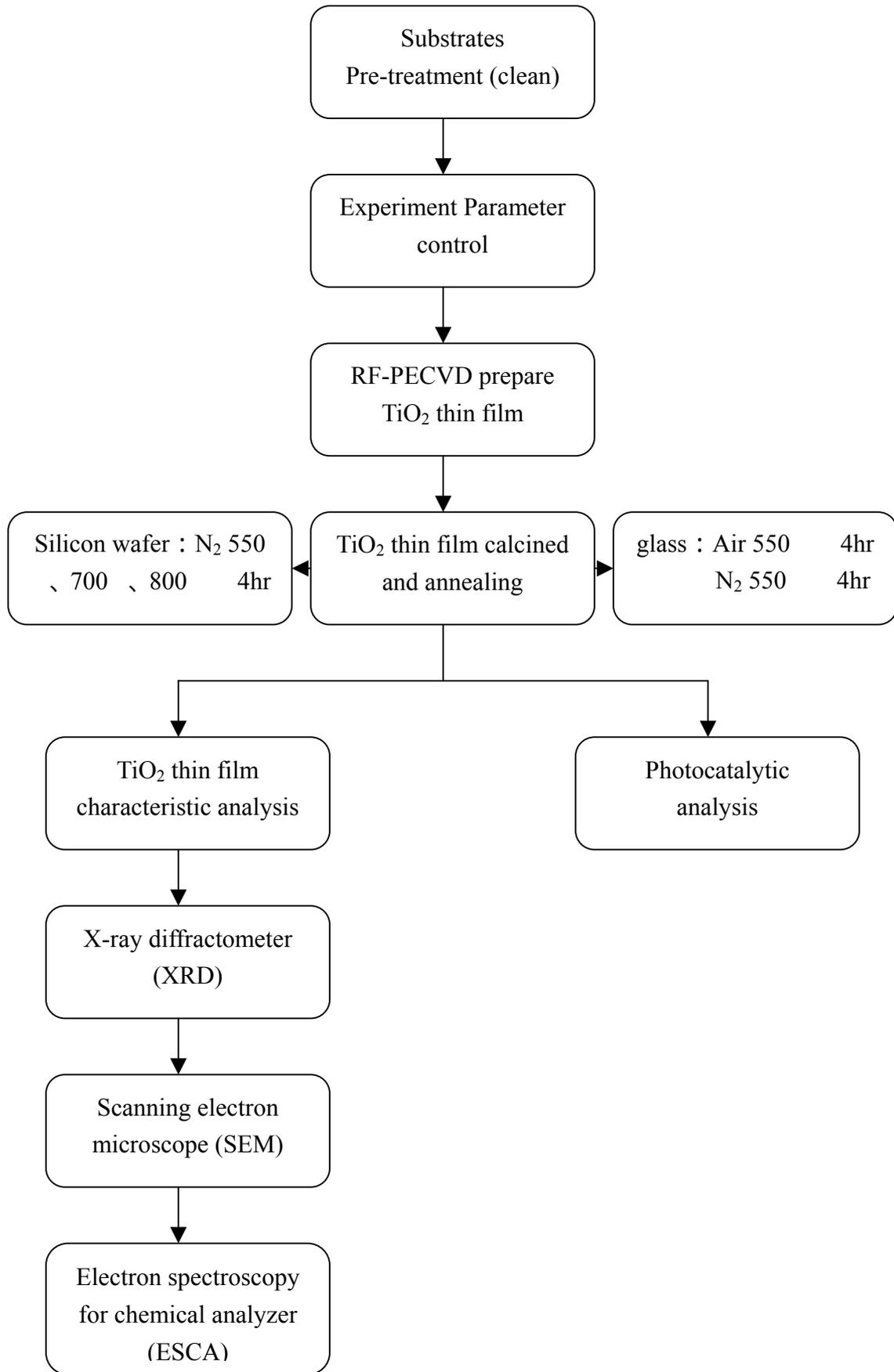


圖 3-4 第二階段流程圖

3-4 分析方法

3-4-1 觸媒物理特性分析

1. 吸光度分析：紫外光-可見光分光光譜儀(UV-Visible-NIR)

將藉由物質對特定波長之吸收度之特性，然而由於二氧化鈦不溶於水，本實驗係利用 UV-VIS 光譜儀搭配積分球(U-3501 Spectrophotometer, Hitachi, Japan)方式進行全反射測量氮摻雜與原始 ST-01 之二氧化鈦光觸媒在不同波長範圍下其對光反射率；相對可藉有吸收度與反射率的關係，探討改質前後之 TiO₂ 光觸媒對不同光波段下其光吸收程度為何，因光觸媒對光之吸收度將相對影響二氧化鈦光催化氧化有機物的能力。

2. 比表面積：BET 分析測定儀(SA3100, COULTER)

光觸媒比表面積的大小為影響光觸媒活性的因素，故利用 BET 分析儀測定。

3. 觸媒型態分析：掃描式電子顯微鏡 (Scanning electron microscopy, SEM)

以場發射掃描式電子顯微鏡(JEOL JSM-6700F, Japan)來分析二氧化鈦光觸媒之微晶體結構以及膜厚量測，並進行二氧化鈦光觸媒之顆粒粒徑大小分析。

4. 晶相分析：X 光繞射分析儀 (X-ray diffractometer, XRD)

當材料之內部原子排列組成形成規則而且井然有序的排列於任何方向上，表示此為晶體結構(Crystalline)，若相反的其原子則呈現無規則性的聚合，表示為非結晶質結構(Amorphous)(林氏, 1994)，故為瞭解二氧化鈦之晶相結構，係利用 X 光繞射分析儀(XRD-6000, SHIMADZU) 與 X 光掠角入射法(GID)進行鑑定分析，其所得繞射圖譜經由標準圖譜比對後，可藉以瞭解材料物質之結晶組成結構。

3-4-2 觸媒化學成分分析

將經 RF plasma 處理所製備氮摻雜之光觸媒以及利用 PECVD 方式所製備之氮摻雜的二氧化鈦薄膜，以化學分析電子光譜儀 (Electron spectroscopy for chemical analysis, ESCA) 進行表面晶體微量元素分析 (>0.1%)，及測量表面或界面的電子結構，以瞭解摻雜物之原子的鍵結狀態。

3-4-3 光觸媒光催化去除效率測試

3-4-3-1 光觸媒氣相光催化分析

將經 N₂ plasma 改質後之二氧化鈦光觸媒進行光催化反應，本研究將進行批次式反應，反應器設計配備包括：主體、光源；以玻璃為材質做成鐘型反應蓋，反應蓋中心處設有氣體注射口並在底部以橡膠墊密封組合玻璃板形成反應器主體(光催化反應器如圖 3-5 所示)，而再利用披覆方式將觸媒固定於反應器主體內部中心位置，其光源分為黑色紫光燈以及黃疸治療燈兩種，放置位置則從反應器的底部照射，再藉由調整光源與反應器之間的距離來固定照射的光源強度。測試氣體為異丙醇，將 0.5 μL 液體異丙醇注入於反應器上方之注射口處，藉由異丙醇所具有的高揮發性使其於密閉鐘型反應器內自然揮發，若有水氣存在的條件下，則是額外添加水氣進入反應器內，再從反應器之上方注入口處以氣密注射針抽取定量體積之氣體樣品打入氣相層析儀(Gas Chromatography, GC)，藉此分析異丙醇在光催化分解下其濃度變化以及降解成丙酮之情形。以下為光催化反應所需進行之操作程序：

1. 配製氣體檢量線

標準異丙醇與丙酮氣體濃度檢量線，對於氣相異丙醇檢量線其配製 7 個濃度點，而丙酮則配製 5 個濃度點，分別將其靜置 2 小時以致使揮發性異丙醇及丙酮完全揮發與採樣袋內之氣體充分擴散混合，再以氣密注射針抽取固定之體積量打入 GC/FID 以獲得相對 peak 積分面積，對於每個不同濃度之標準氣體皆重複分析三次，藉由已知濃度與測出之 peak 積分面積關係做線性回歸，可獲得其 R² 值，若 R² 值高於 0.995 以上表示此檢量線合乎標準。(標準檢量線圖見附件一)

配製檢量線濃度之計算公式：

$$C_{ppmv} = \frac{V_1 \times d_1 \times R \times T}{M \times V \times P} \times 10^3 \dots\dots\dots(1)$$

$$v = \frac{nRT}{P} \dots\dots\dots(2)$$

$$ppmv = \frac{v}{3L}$$

2. 光源選擇與測量

二氧化鈦可在近-紫外光波長範圍($\lambda < 400 \text{ nm}$)照射下可激發電子-電洞對，故本實驗選用黑色紫外光燈管作為紫外光光源，而可見光光源則以黃疸治療燈作為激發光觸媒之光源。由於燈管是放置於反應器的下方或上方，故燈管的強度，則是由調整反應器與燈管之間的距離而測得。(詳細參數見表 3-4)

表 3-4 光催化實驗條件

Contaminant	Light Source	Wavelength	Light Intensity
2-propanol (IPA, gas-phase) Conc.=527.74 ppmv	Ultraviolet light	365 nm	0.6 mW/cm ²
	Visible light	420-500 nm	0.6 mW/cm ²

3. 氣相層析儀之設定條件

本研究所使用之氣相層析儀為瓦里安(Varian)，偵測器為火焰式離子偵測器(Flame Ionization Detector ,FID)，其分析管柱為毛細層析管柱(SUPELCOWAX™-10 Capillary Column, 15 m×0.53 mm ID×0.5µm film thickness)

氣相層析儀操作條件如下：

第一階段起始溫度：46

第一階段停留時間：4.5 min

第一階段升溫時間：5 min

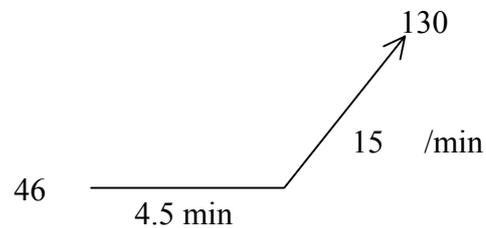
第二階段起始溫度：130

第二階段升溫速率：15 /min

第二階段停留時間：0 min

注入器(Injector)溫度：200

偵測器(Detector)溫度：250



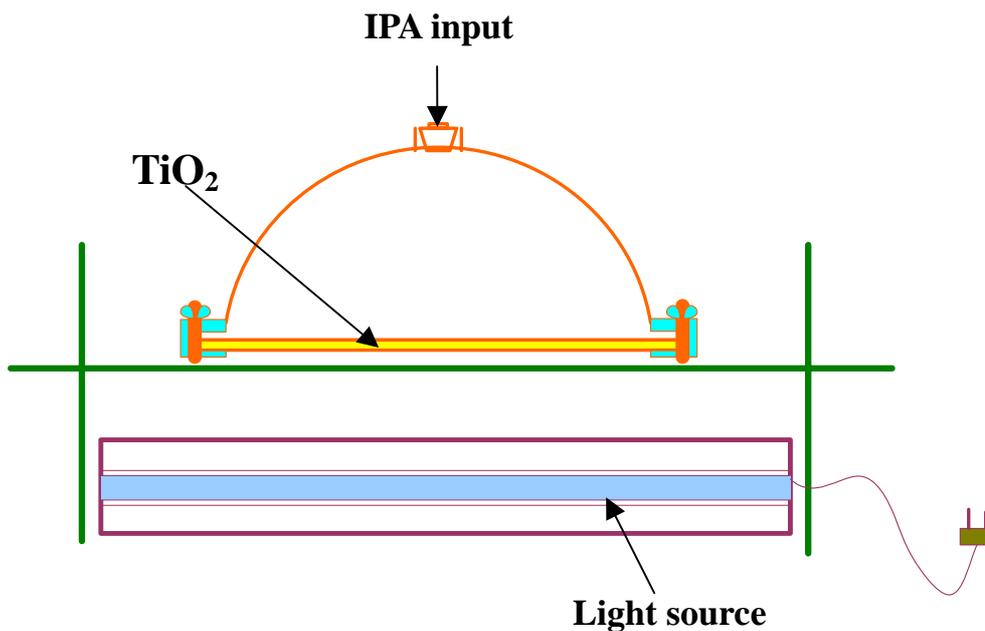


圖 3-5 光催化反應器裝置

3-4-3-2 亞甲基藍光催化分析

亞甲基藍(Methylene Blue)由於其本身之性質不易受光照射而自然分解,當亞甲基藍受到光催化分解後,其原本染料顏色將漸漸由藍色轉變至透明澄清,由於此特性故目前被廣泛用來作為判定光觸媒之活性測試的方法。圖 3-6 為於 UV-VIS 分析儀在 200 nm-800 nm 波段下進行亞甲基藍之吸收光譜測量,由圖中可發現在 663 nm 波長下其吸收度為最高,故本研究以此波長進行後續測量分析。

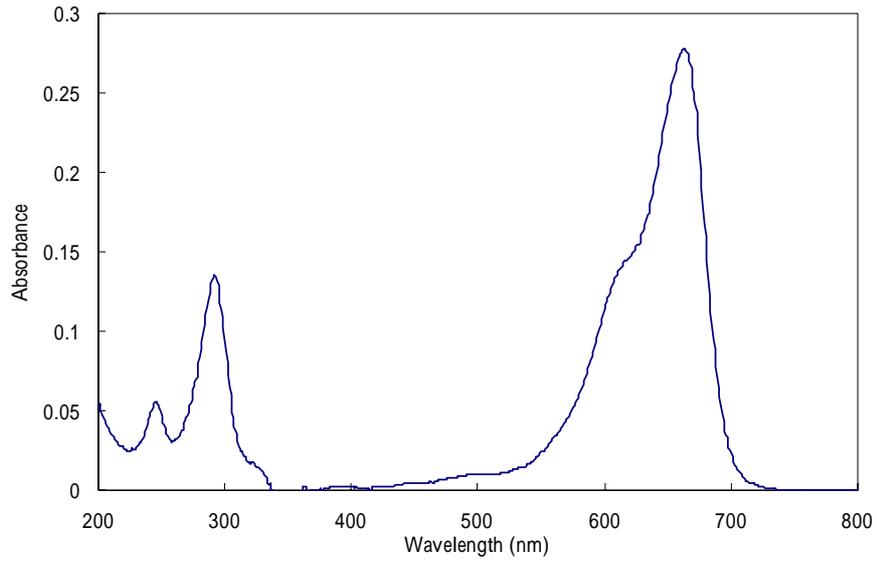


圖 3-6 亞甲基藍於 UV-Vis 之吸收光譜