

Using doping F to enhanced photocatalytic activity of TiO₂ thin films by PECVD

利用摻雜 F 提升二氧化鈦薄膜光觸媒特性

胡振宇^{a,*}, 陳肇和^a, 莊賦祥^b, 張淑美^c, 吳紀聖^d, 朱維屏^a

^a大漢光電股份有限公司

^b光電與材料科技研究所, 國立虎尾科技大學

^c有機高分子研究所, 國立台北科技大學

^d化學工程學系暨研究所, 國立台灣大學

*Email: juhu1123@yahoo.com.tw

Abstract

本研究以電漿激發化學氣相沉積(PECVD)法, 利用氫氣輸送四異丙基鈦酸酯(Ti(OC₃H₇)₄)之蒸氣, 以氧氣當電漿激發氣體產生反應, 沉積二氧化鈦觸媒薄膜於玻璃基板上, 並同時通入Perfluoro-compound(C₆F₁₄)氣體摻雜於光觸媒薄膜中, 接著利用高溫退火爐進後續退火處理(氧氣氣氛下退火500度30分鐘), 退火完成後利用UV-Vis量測穿透率, 最後利用不同光源(UV LED模組, UV LED模組+LED手電筒, 太陽光模擬器)將不同摻雜光觸媒薄膜進行亞甲藍基液降解實驗, 並分析不同光催化反應研究其觸媒活性。實驗結果中, 未摻雜之光觸媒薄膜之穿透率截止波長為290 nm, 當摻雜C₆F₁₄時可將光觸媒薄膜之截止波長紅移至310 nm, 摻雜C₆F₁₄主要在光觸媒能隙之價電帶提供多一能隙, 讓光觸媒之能隙降低並吸收可見光。最後量測亞甲藍基液降解, 當光源為UV LED時, 摻雜之光觸媒薄膜降解時間比未摻雜之降解時間減少一倍, 另外用太陽光模擬器為光源時, 可減少三分之一降解時間, 故當摻雜F時可有效降低光觸媒薄膜之能隙, 進而提升光觸媒氧化還原特性。

Keywords: 光觸媒, 摻雜, 電漿化學氣相沉積, 光催化。

NSC Project no.: NSC 100-2622-E-150-031-CC3

1 Introduction

自1972年, Fujishima 與Honda[1]發表第一篇有關光催化觸媒的研究, 利用TiO₂當陽極, Pt當陰極, 外加紫外光照射TiO₂表面, 產生催化作用使H₂O解離為H₂和O₂, 從此開啟了光觸媒(photocatalysis)的新應用領域,

至今已有許多有關光催化在污染防治裡面的研究報告。氣相污染物中有許多揮發性有機物(Volatile Organic Compounds, VOCs)。常見的VOCs包括醇類、酮類、醚類、烴類、鹵化烴...等碳氫化合物, 其主要來源為石油化學工業、交通工具產生之廢氣、印刷工業、電子業及乾洗業[2]等。Dwight及Wold探討二氧化鈦薄膜中添加Au後對光催化反應的影響[3], 研究中發現Au與Ti其原子百分比為0.5 at%時, 可提升二氧化鈦解離速率30%。Papp等人利用Pt/TiO₂觸媒進行光催化反應[4], 主要分為兩種方法:光解離及熱解離。PbCl₂使其解離被批覆於TiO₂光觸媒上, 有結果中得知均可提升反應速率。Wang等人研究發現光觸媒表面披覆Pd可增加觸媒表面之活性位址數量[5]。Albert等人利用Hg/Xe燈照射AgF或AgNO₃溶液之光化學反應解離法[6], 主要讓Ag披覆於二氧化鈦粉體上, 當添加Ag含量為1.5 at%時可得最佳分解效率, 二氧化鈦分解效率提升35%左右。Konod及Jardin利用熱解離方法將Ag披覆於二氧化鈦粉體表面[7], 由結果得知Ag可增加二氧化鈦之光觸媒活性。Sclafani藉由二氧化鈦觸媒中添加Ag增加解離速率[8], 主要利用光解離方法照射AgNO₃溶液, 使Ag披覆於二氧化鈦粉體表面。Nishimoto利用光解離之方法照射AgF溶液[9], 使Ag解離被批覆於二氧化鈦粉體上, 其速率較照射AgNO₃溶液來得快。由於文獻中提到添加金屬均可提高光觸媒薄膜之降解速率, 故本研究主要利用電漿化學氣相沉積系統沉積二氧化鈦薄膜, 並在沉膜的同時通入C₆F₁₄摻雜氣體, 以提高二氧化鈦薄膜特性。

2 Experimental procedure

將玻璃基板依序置入Acetone、methanol及DI water中以超音波震洗, 再使用氫氣將玻璃基板吹乾後, 放入烤箱

中烘烤30分鐘。接著將試片放入置電漿化學氣相沉積系統內沉積二氧化鈦薄膜，主要利用TTIP跟氧氣為主要薄膜沉積反應氣體來源，基板沉積溫度為25℃，腔體製程壓力為300 mtorr，沉積厚度約為200 nm二氧化鈦於基板上，實驗參數如表1，接下來將試片放置於石英高溫爐管內，在氧氣氣氛及退火溫度(500℃)下退火30分鐘，二氧化鈦薄膜經過500℃退火處理後可製備具有優異的結晶特性及光觸媒特性之多晶氧化鈦薄膜，最後分別將試片量測UV-vis及降解分析，降解分析主要是將試片放置於亞甲基藍液中並利用UV Light($\lambda=395\text{ nm}$, 250 mW/cm^2)照射下(如圖1)，分別經過30min量測亞甲基藍液之吸收率。

表1 實驗參數表

	TTIP	TTIP & C ₆ F ₁₄
Sub.	Glass(2*2 cm ²)	
Pressure	200 mtorr	
Time	20 min	
TTIP	80 sccm	
O ₂	15 sccm	
C ₆ F ₁₄	0	100 sccm
Plasma Power	300 W	

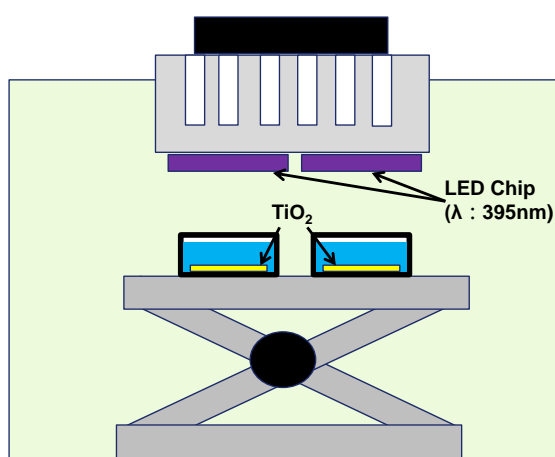
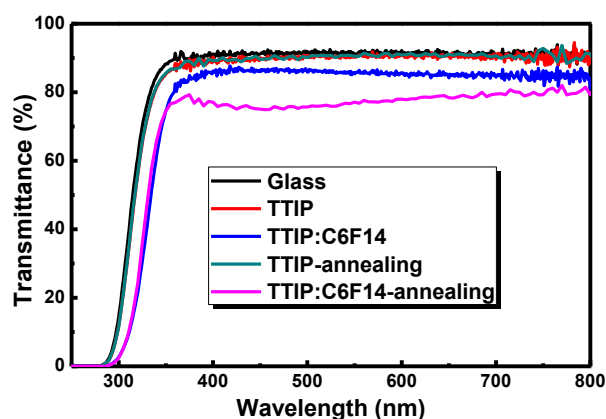


圖1 亞甲基藍液降解測試示意圖

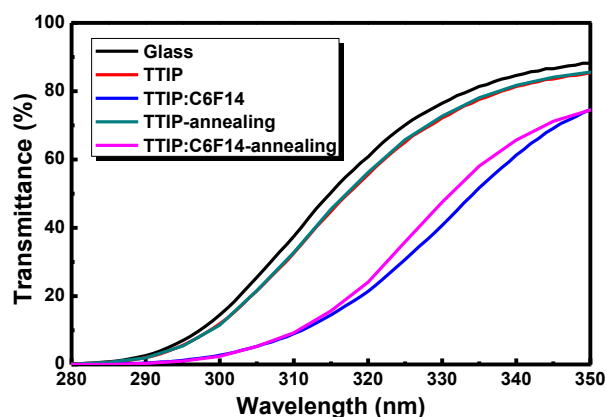
3 Results and Discussion

圖2為利用UV-vis量測不同二氧化鈦薄膜之穿透率，

當玻璃表面沉積二氧化鈦薄膜時，二氧化鈦薄膜穿透率則會產生些微紅位移現象，二氧化鈦薄膜退火處理後則沒有產生位移現象，當二氧化鈦薄膜摻雜F時，二氧化鈦薄膜之穿透率有產生紅移現象，表示二氧化鈦之吸收產生紅移，主要是因為二氧化鈦薄膜因F在價電帶產生一位階而減少能隙寬度，故產生紅移現象，當二氧化鈦摻雜F退火處理後，薄膜之穿透率會產生些微往紫外線偏移現象，主要是為些微F元素因加熱產生揮發之現象，導致穿透率產生藍移現象(如圖2)。接下來利用UV LED光源跟太陽光模擬器光源進行亞甲基藍液分析實驗，圖3為不同光源之亞甲基藍液降解圖，由圖3(a)可以得知，未摻雜二氧化鈦薄膜進行亞甲基藍液時，進行60分鐘只能將亞甲基藍液降解約40%左右，當有摻雜之二氧化鈦則可以提升至55%，主要是摻雜可降低二氧化鈦薄膜能隙並提高吸收光譜範圍，因此提高亞甲基藍液降解速率。另外利用100 mW/cm²太陽光模擬器進行亞甲基藍液分析實驗，由實驗結果得知與UV LED模組之結果相同，故摻雜F可降低二氧化鈦薄膜之能隙並提高降解率。

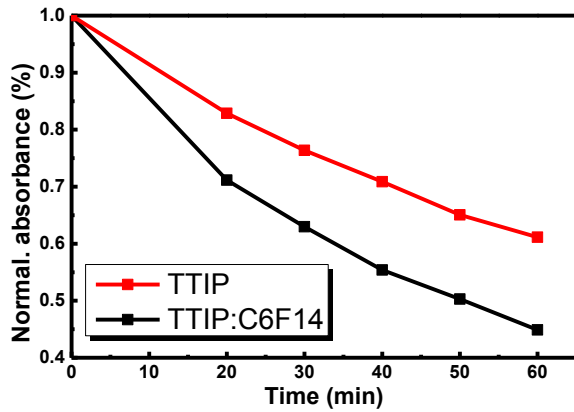


(a)

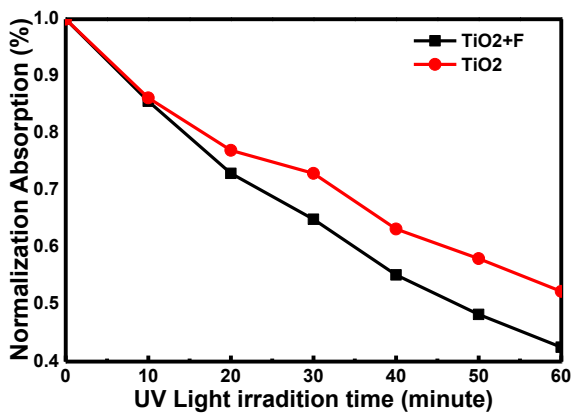


(b)

圖2 二氧化鈦不同摻雜及退火處理之穿透率



(a)



(b)

圖 3 不同光源之亞甲藍基液降解圖(a)UV LED (b)太陽光模擬器

4 Conclusion

本研究中得知，當未摻雜二氧化薄膜之能隙約為3.2 eV，當摻雜F時可使二氧化鈦薄膜穿透率產生紅移現象，另進行退火處理後則會產生些微F散佚現象，導致穿透率產生藍移現象，摻雜F之二氧化鈦薄膜之降解速率比未摻雜快，提升比例約20~25%左右，故摻雜F可有效提升二氧化鈦薄膜特性。

Acknowledgments

This project was supported by the National Science Council. Our thanks are given for the funding of this project: No. NSC 100-2622-E-150-031-CC3.