

八十九年度國科會計畫結果報告
半導體應用於有機氣體光解反應之探討

主持人：王東亮

受委托執行機關：嘉南藥理科技大學化粧品應用與管理系

摘要

二氧化鈦之半導體薄膜覆蓋於圓形的 SS-316L 的不鏽鋼表面，其製法係先將浸泡於二氧化鈦之溶膠(sol-gel)或其懸浮液(二氧化鈦粒子介於 10nm 至 500nm 之間)，約二十分鐘後，於 330 度、500 度或 730 度燒結三小時而成。薄膜以 x-光繞射光譜儀及電子顯微鏡圖譜鑑定發現燒結後的薄膜表面的二氧化鈦粒子介於 20nm 至 100nm 之間，其顯示燒結於高溫時產生 Rutile 結晶，低溫時為 Anatas 結晶。此薄膜於密閉系統中，充入三氯乙烯氣體並以紫外光之 254nm 及 365nm 波長進行光化反應，三氯乙烯濃度的改變，係以氣體層析儀進行監測。我們發現其反應速率 Anatas 大於 Rutile。且發現經放置一段時間，Anatas 會變成 Rutile。由光化反應的結果得到 VOD 之光解反應為三級之光氧化反應，且其反應性 330 度>500>730 度的燒結溫度。

Abstract

The semiconductor film, TiO₂, was prepared. It is on the surface of circular SS-316L steel plan. Here the steel plan had been to immerse in a TiO₂ sol-gel or a thin TiO₂ suspension for 20 min, then calcinations at 330°C, 500°C, or 730°C for 3 hours gave a TiO₂ film on the surface. The film was characterized with XRD and TEM, which indicate after calcinations the particle size of TiO₂ on the film surface are between 20nm and 100nm. Furthermore the crystal type of TiO₂, Rutile is superior at higher calcinations temperature and Anatas at lower calcinations temperature. Further VOD has performed the photo-catalysis with the film, which was illuminated with 254nm or 365nm UV source in a closed system. The variation of concentration of VOD in photo-oxidation process was measured with GC. Because of the reactivity Anatas is better than Rutile about seven times. The results show that the photo-oxidation rate was 330°C>500°C>730°C of calcinations temperature, which is consistent with the recent literatures. And we fund that Anatas film has converted to Rutile at storage period. Based on the results, we concluded that this is a third order photoreaction.

導言

由以往文獻的報導金屬氧化物的晶體大於某一規模即具有半導體功能，如果其共價帶與傳導帶的能澗(energy gap)於紫外光範圍如 TiO₂、ZnO 等，也有可見光範圍如 CdS，於照射此能澗的光源即可觸發其導電性，或可進行電子傳遞，進行氧化還原反應。由於化學與物理性質安定性的理由，我們選擇 TiO₂ 進行其與氣體反應之應用性的探討。以往有關於 TiO₂ 的研究由於主要針對液體反應，因此相關的報導相當多；至於氣態分子的反應於近幾年才方興未艾。過去文獻報導，TiO₂ 的結晶有 Anatas 及 Rutile 等兩種，其光化學活性 Anatas 為 Rutile 的七倍。與兩者有關的溶液反應的實驗結果相當多。為實驗順利進行，皆將 TiO₂ 附著於玻璃板上，以利照光之催化反應，但直接覆於金屬板者並不多。本實驗室於本實驗燒結 TiO₂ 於 SS-316L 的不銹鋼片，進一步進行三氯乙烯氣體與照射紫外光的 TiO₂ 於密閉容器進行反應。

實驗步驟

一、TiO₂ sol-gel 之製備：

a. 85.6g TTIP 與 60g acac(1:2) 溶於酒精。

b. 417mL TTIP 與 500mL 水(含 36.1mL 濃硝酸)，持續攪拌經沉澱、消化、透析。

二、Q-TiO₂ 之製備

將 TTIP、環己烷、水、AOT、酒

精(莫爾數比 10:1:40:4:12) 混合後激烈攪拌，產生 W/O 乳液，加 1M HCl 使其油水分離，過濾固體以異丙醇懸浮之。

*AOT: Sodium bis(2-ethylhexyl sulfo-succinate), Aldrich.

* SS-316L 不鏽鋼的前處理

- 先以 CHCl₃ 清洗一次。
- 以 0.1M KOH 浸泡一夜。
- 以 1% HNO₃ 的鹽酸溶液浸泡一天。
- 373°C 烤 3 小時。
- 冷卻後以 acetone 清洗。

* 半導體薄膜的製備

一、二氧化鈦

φ5 cm SS-316L 不鏽鋼浸泡於 15% MPS 之異丙醇溶液中 30 分鐘，拿出置乾後，再浸泡於 TiO₂ gel+Amigel 之溶液中三十分鐘陰乾之，於 350°C 燒結，並爐冷至室溫，重複上述步驟兩次後備用。

※ MPS: mercaptopropyltrimethoxysilane

二、CdS 薄膜的製備

銅片置於密閉容器，並通入 H₂S 氣體使其變為金黃色，即 CdS 薄膜。

三、TiO₂-SnO₂ 雙層薄膜的製備

將已經酸鹼處理但沒經 MPS 處理之不鏽鋼片直接浸泡於 15% SnO₂ 之異丙醇懸浮中 15 分鐘，拿起陰乾後，於 350°C 燒結，再重複上述步驟一次。於 SnO₂ 薄膜上製作 TiO₂ 薄膜。

* 將所製作之半導體薄膜，分送成大及中山測 SEM 及 XRD。

* 氣體的照光反應

一、Trichloroethylene 於 TiO₂ 表面的照光反應將 TiO₂ 薄膜置入密閉循環系統中，將 Trichloroethylene 由氣體入口注入，將 Pump 打開(流速 3L/min)，並以氣相層析儀進行監測。氣相層析儀為中國層析公司製，使用 FID 偵測器，injection 溫度為 140°C、detector 溫度為 200°C、Oven 溫度為 80°C，使用美國 HP5 Ph Me Silicon

(30m×φ0.54mm×0.15 thickness) column，H₂ 壓力 0.5 bar，Air 壓力 0.9 bar，Carrier Gas(N₂)壓力 0.5 kg/m²，Make up 0.6 bar。於前述的條件下，retention time 2.3 分鐘。照光光源為 4W 紫外光源(intensity：0.63Mw/cm²)，波長 254nm 及 365nm，於反應器內，氣體濃度穩定時，開使照光。

二、丙酮於 TiO₂、CdS 表面的照光反應其反應條件與一相同，但照光波長為可見光的 512nm，相同條件 GC 之 retention time 為 1.3 分鐘。

* 數據處理

製作較正曲線，以 H₂S 為溶

劑，其 retention time 為 1.3 分鐘，得 R 值分別為 1 及 0.9994 的面積對重量的直線，經換算得反應結果如表。

* 結果與討論

由 XRD 及 SEM 顯示燒結溫度為 350°C 的薄膜為 Anatas 晶形，550°C 的薄膜為 Anatas 與 Rutile 的混合晶形，737°C 的薄膜為 Rutile 的晶形。550°C 的薄膜粒徑為 50nm，737°C 的薄膜粒徑為 100nm。氣體反應的結果顯示 350°C 的薄膜的反應效率比 737°C 的薄膜每分鐘多 30% 的反應氣體之莫爾數，放置時間越久其反應效率越差。由反應曲線回歸結果為三次曲線。

參考資料

1. Hattori, A.; Shimoda, K.; Tada, H.; Ito, S. *Langmuir* 1999, 15, 5422~5425.
2. Sirisuk, A.; Hill Jr, C. G.; Anderson, M. A. *Catalysis Today* 1999, 54, 159~164.
3. Paz, Y.; Rabenberg, L.; Heller, A. *J. Mater. Res.* 1995, 10, 2842.
4. Ikeda, J. A. S.; Ching, Y. M.; Garratt-Reed, A. J.; Sande, J. B. *V. J. Am. Ceram. Soc.* 1993, 76, 2447.

* 將所製作之半導體薄膜，分送成大及中山測 SEM 及 XRD。

* 氣體的光照反應

一、Trichloroethylene 於 TiO₂ 表面的光照反應將 TiO₂ 薄膜置入密閉循環系統中，將 Trichloroethylene 由氣體入口注入，將 Pump 打開(流速 3L/min)，並以氣相層析儀進行監測。氣相層析儀為中國層析公司製，使用 FID 偵測器，injection 溫度為 140°C、detector 溫度為 200°C、Oven 溫度為 80°C，使用美國 HP5 Ph Me Silicon

(30m×φ0.54mm×0.15 thickness) column，H₂ 壓力 0.5 bar，Air 壓力 0.9 bar，Carrier Gas(N₂)壓力 0.5 kg/m²，Make up 0.6 bar。於前述的條件下，retention time 2.3 分鐘。照光光源為 4W 紫外光源(intensity：0.63Mw/cm²)，波長 254nm 及 365nm，於反應器內，氣體濃度穩定時，開使照光。

二、丙酮於 TiO₂、CdS 表面的光照反應其反應條件與一相同，但照光波長為可見光的 512nm，相同條件 GC 之 retention time 為 1.3 分鐘。

* 數據處理

製作較正曲線，以 H₂S 為溶

劑，其 retention time 為 1.3 分鐘，得 R 值分別為 1 及 0.9994 的面積對重量的直線，經換算得反應結果如表。

* 結果與討論

由 XRD 及 SEM 顯示燒結溫度為 350°C 的薄膜為 Anatas 晶形，550°C 的薄膜為 Anatas 與 Rutile 的混合晶形，737°C 的薄膜為 Rutile 的晶形。550°C 的薄膜粒徑為 50nm，737°C 的薄膜粒徑為 100nm。氣體反應的結果顯示 350°C 的薄膜的反應效率比 737°C 的薄膜每分鐘多 30% 的反應氣體之莫爾數，放置時間越久其反應效率越差。由反應曲線回歸結果為三次曲線。

參考資料

1. Hattori, A.; Shimoda, K.; Tada, H.; Ito, S. *Langmuir* 1999, 15, 5422~5425.
2. Sirisuk, A.; Hill Jr, C. G.; Anderson, M. A. *Catalysis Today* 1999, 54, 159~164.
3. Paz, Y.; Rabenberg, L.; Heller, A. *J. Mater. Res.* 1995, 10, 2842.
4. Ikeda, J. A. S.; Ching, Y. M.; Garratt-Reed, A. J.; Sande, J. B. *V. J. Am. Ceram. Soc.* 1993, 76, 2447.

TiO ₂ film	分解之%	單位時間之消耗量
Q-TiO ₂ -350-F	77.46%	0.12M/min
Q-TiO ₂ -550-F	69.83%	0.08M/min
Sol-gel-550-F	77.59%	0.099M/min
Sol-gel-737-F	61.38%	0.084M/min
Q-TiO ₂ -350-3	78.11%	0.04M/min
Q-TiO ₂ -550-3	66.09%	0.039M/min
Sol-gel-550-3	63.83%	0.017M/min
Sol-gel-737-3	36.545	0.012M/min
Q-TiO ₂ -350-6	52.86%	0.0148M/min
Q-TiO ₂ -550-6	34.18%	0.012M/min
Q-TiO ₂ -737-acet	34.38%	0.002M/min
CdS-acet	29.45%	5.24×10^{-7} M/min