

在光催化水分解製氫反應中，光觸媒扮演著極為重要的角色，而奈米二氧化鈦(TiO₂)光觸媒為最常見的光觸媒之一，因為它具有穩定度高、無污染、抗腐蝕、大量及價錢便宜等優點，更重要的是它的能階(Energy level)符合水分解製氫反應所需的要求。如圖 4 所示[5]，價電帶(Valence band)低於水氧化電位，導電帶(Conduction band)高於水還原電位。雖然 TiO₂ 光觸媒有許多的優點，但是它的製氫效率仍然偏低，主要是因為(1)光激發產生的電子-電洞無法有效的分離，以再結合(Recombination)的方式釋放熱能量；(2)水分解產生的氫氣與氧氣，如果是混合產生會因缺乏有效的隔離導致其逆反應發生；(3)TiO₂ 光觸媒無法有效的利用可見光，主要是因為其能隙(Bandgap)約為 3.2eV，只能吸收 UV 光，而太陽光約只有 3%~5%屬於 UV 光。有鑒於此，目前已有許多研究致力於如何改善相關問題，例如在反應溶液中添加犧牲劑(Sacrificial agent)、還原氧化傳遞介質(Redox mediator)、光觸媒上負載貴重金屬(Noble metal loading)、光觸媒摻雜離子 (Ion doping)、染料敏化光觸媒(Dye-sensitized photocatalyst)或複合光觸媒(Composite photocatalyst)等。

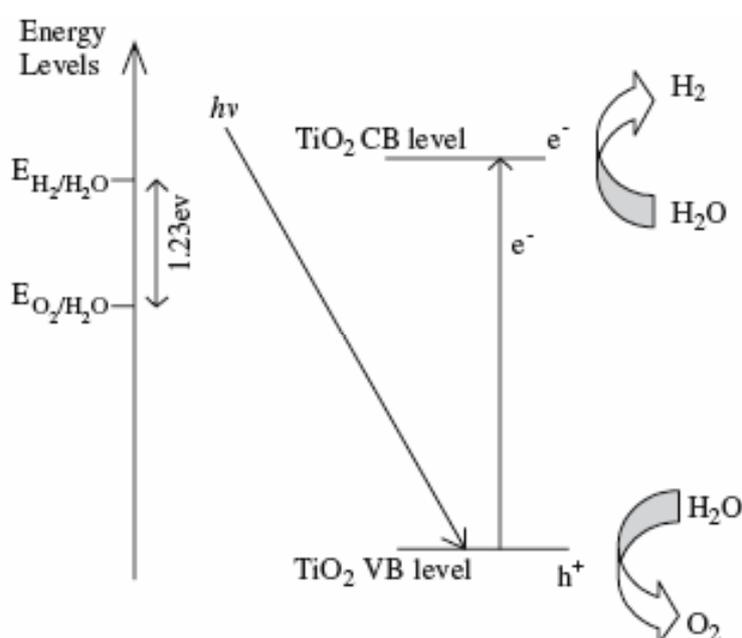


圖 1：TiO₂ 光觸媒水分解製氫原理

2. 實驗步驟

- (1) 利用 RF-MS 方法製備二氧化鈦光觸媒薄膜，使用高純度二氧化鈦薄板作為濺鍍材料來源。
- (2) RF-MS 濺鍍氣體使用高純度氫氣，並以氫氣與氧氣的混合氣體作為濺鍍氣體，以提供參考條件。濺鍍二氧化鈦與白金時，基板將保持旋轉運動，使得濺鍍結果較為均勻，如圖 32 所示。
- (3) 二氧化鈦為靶材的濺鍍條件：
 - A. 背景壓力(base pressure)：小於 6×10^{-4} Pa
 - B. 工作壓力(working pressure)：2.0 Pa
 - C. 濺鍍 RF 功率：300 W
 - D. 基板溫度(substrate temperature T_s)：473~873 K
- (4) 白金為靶材的鍵鍍條件：
 - A. 濺鍍 RF 功率：70 W
 - B. 基板溫度：298 K

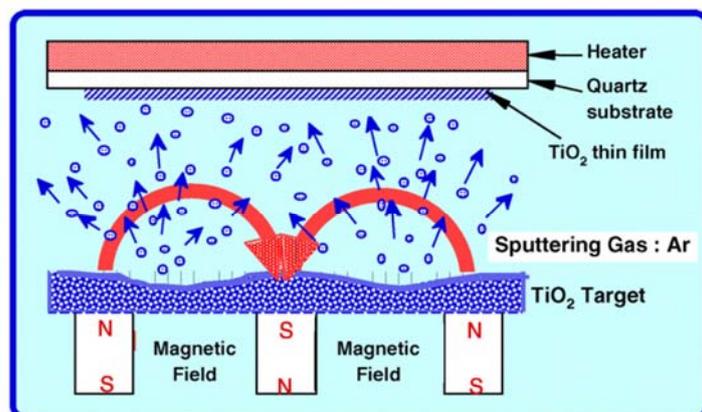


圖 2: RF magnetron sputtering method[14]

(二)光觸媒催化水分解反應-Anpo 的條件

1. 實驗裝置如圖所示，石英反應器連接抽真空系統，二氧化鈦光觸媒薄膜置於反應器中間分隔兩個水液相，兩水液相裝入去離子水，或是具有犧牲試劑(sacrificial reagent)的水溶液，犧牲試劑包括 50% 甲醇水溶液，或是 0.05M 的硝酸銀溶液。
2. $\text{TiO}_2/\text{Ti}/\text{Pt}$ 光觸媒薄膜與質子交換膜可分隔兩個不同水溶液相。
3. 水分解產生的氫氣與氧氣藉由 H-type Pyrex 玻璃容器分隔。
4. UV 光源為 500W 高壓汞燈，經由反應器的石英玻璃窗口照射在光觸媒薄膜。
5. 可見光光源為 500W 氙燈(Xe arc lamp)加上彩色玻璃濾片(L-42，

Asahi Techno Glass)。

6. 太陽光照射光源是利用 HIMAWARI 向日葵太陽光集光導引系統取得。
7. 照光之後所產生的氫氣與氧氣透過氣相層析儀分析(G2800-T, Yanaco)。

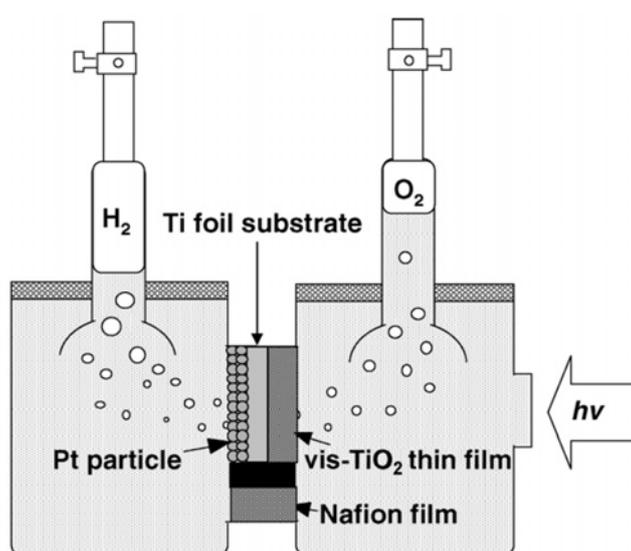


圖3: H-type glass container for the separate evolution of H_2 and O_2 using a vis- $TiO_2/Ti/Pt$ photocatalyst. Electrolyte: 1 M $NaOH_{(aq)}$ (right side); 0.5 M $H_2SO_{4(aq)}$ (left side).

(三)光觸媒薄膜特性分析

1. UV-vis spectrophotometer (VARIAN, Cary100), 可測量觸媒的吸收光譜。
2. X-ray diffraction (XRD, Quantera SXM, ULVAC-PHI), 分析二氧化鈦晶體結構, 使用 $Cu-K\alpha$ line($\lambda=1.5406\text{\AA}$)。

3. Alpha-step 膜厚度測儀，量測濺鍍二氧化鈦與白金薄膜厚度。
4. 掃描式電子顯微鏡(SEM)，觀察二氧化鈦層濺鍍物表面結構。

Potentiostat(HZ3000，Hokuto Denko)，可量測 TiO₂/ITO 的 AC-impedance；TiO₂/ITO 為工作電極，其面積為 1.0cm²，Pt 電極為相對電極，飽和甘汞電極(saturated calomel electrode，SCE)為參考電極。AC 強度為 10mV，AC 頻率為 1kHz，0.05M 的 NaOH(pH=12.3) 溶液作為電解質；實驗前需以 99.99%的純氫氣沖提反應器。

固定濺鍍功率為 230W、濺鍍偏壓為 150V 二氧化鈦薄膜時間對膜厚之校正曲線，從曲線之斜率可得知，此濺鍍條件下之二氧化鈦薄膜沉積速率為 0.58Å/s。表 3 為不同濺鍍功率及偏壓之二氧化鈦薄膜厚度結果，比較 Sample 2 (230W)與 Sample 5 (200W)可以發現，提高濺鍍功率會大幅增加二氧化鈦薄膜厚度，另外，比較 Sample 4 (0V)與 Sample 5 (150V)可以發現，提供偏壓也會增加二氧化鈦薄膜厚度，只是增加的幅度沒有比改變濺鍍功率來的明顯，因此，濺鍍功率是影響濺鍍速率的主要因素之一，為了增加濺鍍速率以縮短製程時間，未來會嘗試將功率提高至 300W。

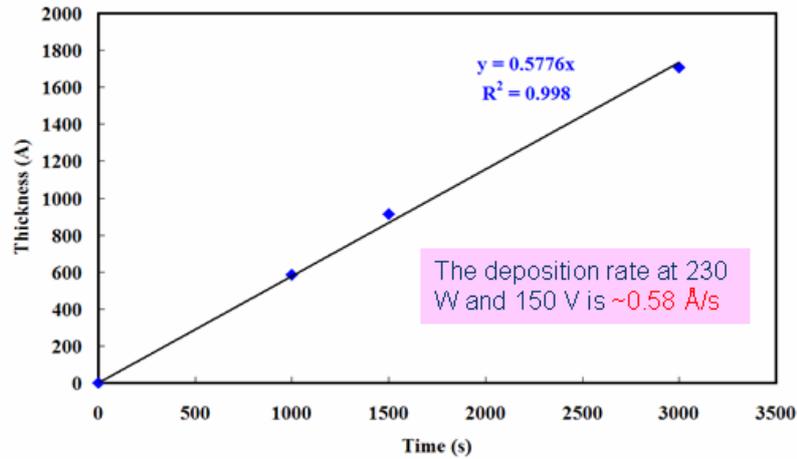


圖 4：濺鍍二氧化鈦薄膜之時間對膜厚校正曲線

圖 5 的結果是樣品 Sample A~ Sample F 進行 UV-Vis 紫外光可見光光譜儀的分析，UV-Vis 的結果可知樣品對於紫外光與可見光波段的吸收情形；因此由圖中可知，隨著濺鍍二氧化鈦薄膜的厚度增加，光譜的吸收強度同樣也會增加，所以樣品 Sample C 與 Sample F 可獲得最高的吸收強度；另外以煅燒後與煅燒前的樣品作比較，可發現樣品經過煅燒之後，對於光譜的吸收強度都有稍微增加的趨勢，其中 Sample F 與 Sample C 的 UV-Vis 結果發現，Sample F 光譜的吸收具有一個向可見光偏移(shift)吸收的寬峰，圖中以箭頭表示。Sample A 與 Sample D 的 UV-Vis 吸收結果發現，吸收光譜有震盪的趨勢，推測是因為樣品 Sample A 與 Sample D 二氧化鈦薄膜的厚度太薄，因此造成 UV-Vis 進行光譜掃描時，部份光線會被表面光滑的 ITO 導電玻璃所反射，使得吸收光譜有不穩定吸收的情形。

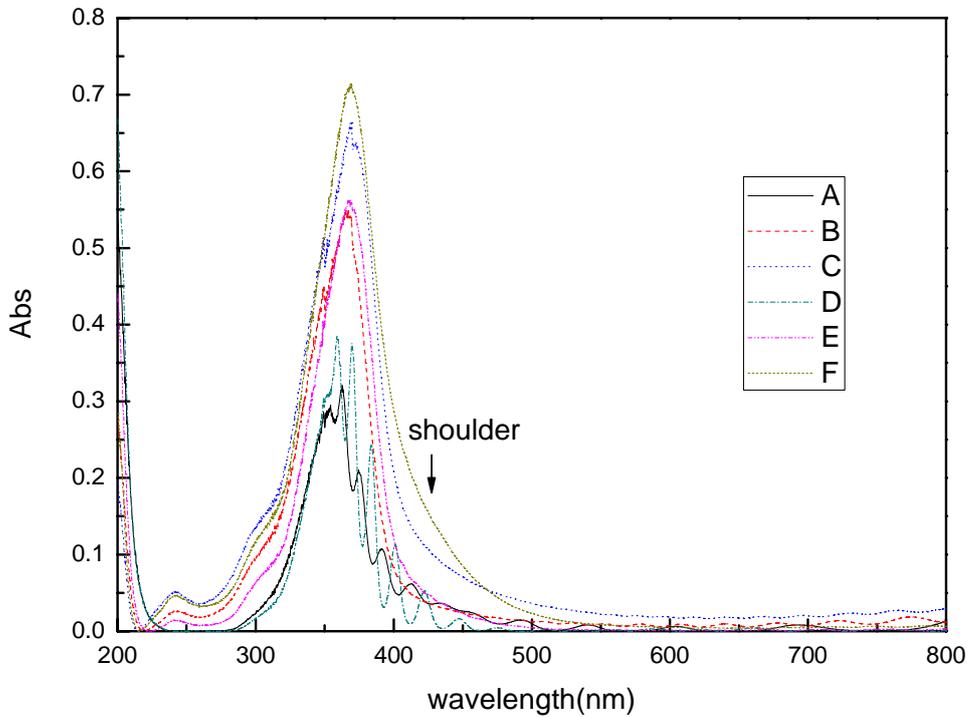


圖 5：UV-Vis adsorption spectra of TiO₂ thin films Sample A~ Sample F

對於二氧化鈦薄膜的 XRD 分析結果可知二氧化鈦薄膜濺鍍到 ITO 導電玻璃表面的情形；濺鍍二氧化鈦所使用的靶材是 R-TiO₂，即二氧化鈦靶材晶相為 rutile 晶相，但是在濺鍍程序之後所獲得的二氧化鈦薄膜並沒有完全是 rutile 晶相，即在電漿游離過程會讓靶材二氧化鈦原本晶相改變，如圖 Sample A、Sample B、Sample C 所示，此三樣品僅有微量的 rutile 晶相，而 Sample B 與 Sample C 除了膜厚較厚，在濺鍍過程中有較多的二氧化鈦轉變為 anatase 晶相；樣品經過煅燒之後 anatase 與 rutile 晶相明顯增加，可見樣品表面存在大量的 amorphous 無晶相，經過熱化煅燒使得二氧化鈦產生晶型，其中以 anatase 晶相的增加幅度較高，因此可以推測：以 500°C 高溫煅燒，可以使所濺鍍獲得的二氧化鈦薄膜表面 amorphous 部分，主要轉換成為 anatase 晶相，部分轉換為 rutile 晶相，根據文獻指出，如果要獲得 rutile 晶相，未來可以嘗試以更高溫度作煅燒。另外樣品表面除了二氧化鈦的晶相以外，也有出現 ITO 導電玻璃的晶相，晶相 peak 訊號強度隨

著二氧化鈦薄膜厚度增加而略為減少，可見二氧化鈦薄膜有效的濺鍍並覆蓋於 ITO 導電玻璃表面。

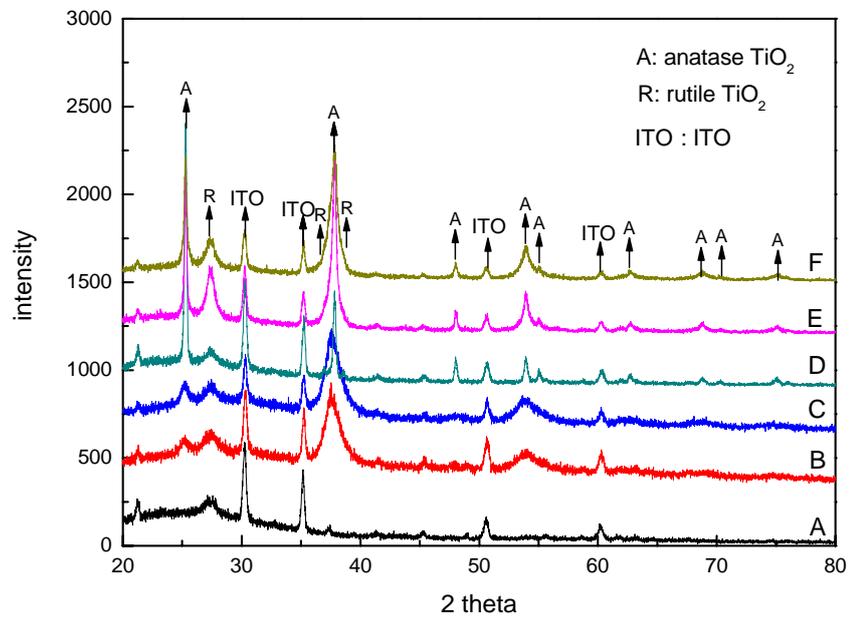


圖 6：光觸媒二氧化鈦 XRD 結果