

# 鉑/二氧化鈦薄膜在 ITO 基材表面上的 STM 觀測與催化性研究

王修璇<sup>1</sup> 林雅芬<sup>1</sup> 蘇昭瑾<sup>2</sup>

1. 國立宜蘭技術學院 化學工程系 助教
2. 國立台北科技大學 有機高分子所 助理教授

## 摘要

本研究利用光催化沈積法來製備鉑/二氧化鈦觸媒，並以浸漬覆膜 (dip-coating) 及旋轉覆膜 (spin-coating) 兩種方法將之轉覆在氧化銦錫 (ITO) 基材表面上形成薄膜。經由掃描式穿隧電子顯微鏡 (STM) 的鑑定，來探討鉑/二氧化鈦在 ITO 基材表面上的分散度及其與製備條件、覆膜方式等的相關性。最後，利用雙硫化合物之還原反應鑑定該薄膜之催化性。

**關鍵詞：**光催化沈積法、鉑/二氧化鈦、氧化銦錫、浸漬覆膜、旋轉覆膜、掃描式穿隧電子顯微鏡

# STM and Catalytic Study of Pt/TiO<sub>2</sub> Film on ITO Surface

Hsine-Hsyan Wang<sup>1</sup> Ya-Fen Lin<sup>1</sup> Chaochin Su<sup>2</sup>

1. Department of Chemical Engineering, National I-Lan Inst. of Tech. Teaching Assistant
2. Institute of Organic and Polymeric Materials, National Taipei Univ. of Tech. Assistant Professor

## ABSTRACT

The platinum-modified titanium oxide (Pt/TiO<sub>2</sub>) particles have been successfully made by photocatalytic deposition on Degussa P-25. Those photocatalytic particles are then deposited onto the indium tin oxide (ITO) substrate to form thin films of Pt/TiO<sub>2</sub> by means of dip-coating and spin-coating processes. The morphology, crystalline structure, the extent of dispersion of Pt/TiO<sub>2</sub>, and the correlation among these factors to the coating conditions of Pt/TiO<sub>2</sub> films have been investigated using scanning tunneling microscopy (STM) technique.

**KEYWORDS:** Photocatalytic deposition, Pt/TiO<sub>2</sub>, Indium tin oxide, Dip-coating, Spin-coating, Scanning tunneling microscopy (STM)

# 一、前言

自從 1972 年 Fujishima 和 Honda 發現水在二氧化鈦 ( $\text{TiO}_2$ ) 電極上的光催化分解反應之後 [1]，便有許多化學、化工及物理學家投入半導體異相光催化反應的研究，以便能瞭解半導體光催化反應的機制及如何提高半導體的光催化效能 [2]。

使用二氧化鈦具有下列三個優點：

(1) 因為二氧化鈦是直接半導體，所以電子從價帶 (valence band) 躍遷到傳導帶 (conduction band) 無須做動量轉移，因此只需要提供給二氧化鈦足夠能量的光子 ( $h\nu > E_g$ ,  $E_g$ : 能帶間距)，就可以使二氧化鈦的電子由價帶躍遷至傳導帶，產生電子-電洞對，並經由各種去激發的途徑圖 1 [3]，將吸附其上的物質進行氧化或還原的反應。

(2) 二氧化鈦的  $E_g = 3.2 \text{ eV}$  和太陽光中紫外線的能量相近，使催化反應可以利用太陽能而達到節省能源的目的。

(3) 二氧化鈦是一種穩定，便宜的催化劑，因此二氧化鈦常應用在水的純化，廢水的處理，空氣的純化及自來水的消毒..等 [4]。

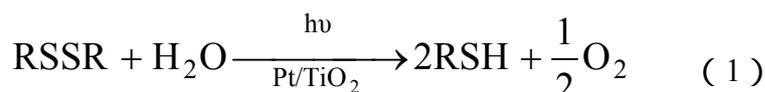
我們在二氧化鈦的表面上沈積金屬物質，目的是為了減少電子-電洞對再結合的機率，以提高光催化的效果 [5]。此想法已被其他實驗室經由光催化反應效率得到證實 [6]，然而大部份的研究集中在反應產物及速率的定量分析，而忽略催化劑本身的微觀效應，我們預期二氧化鈦觸媒及與金屬形成擔體觸媒的表面結構與特性，會影響其往後光催化反應實驗的效果，因此為了增加對其光催化反應的瞭解，進而達到速率控制及觸媒製程改良的目的，本研究進行有關金屬-二氧化鈦粉末的製備與表面分析。我們以鉑為第一個研究對象，因為 Fu [7] 等人將此觸媒對苯進行反應發現鉑的添加可以明顯增進苯的光解離速率。

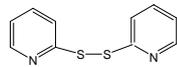
我們所使用的表面分析工具為掃描式穿隧電子顯微鏡 (scanning tunneling microscopy, STM)，掃描探針顯微鏡的技術近幾年被廣泛的應用在微觀表面的鑑定，其中最著名的技術即是掃描式穿隧電子顯微鏡 [8,9]，應用的領域如材料科學、半導體、生化、電化學等。掃描式穿隧電子顯微鏡能提供原子級的高解析度及即時三維影像，並且可直接觀測表面的真實形貌而不須經過其他複雜的轉換。其應用的原理是量子力學的穿隧效應，將非常尖銳的探針和被研究物質的表面作為兩個電極，當樣品表面與探針非常接近時 (通常在幾個埃 ( $\text{\AA}$ ) 左右)，由於有外加電場所施加的偏壓 (bias)，電子會穿過兩個電極之間的障礙而由某一電極流向另一電極 (其流動方向依所施偏壓之正負性而改變)，此電流即稱為穿隧電流 (tunneling current) [10]。穿隧電流的大小和探針與表面間的距離成敏感的指數變化，因此藉由掃描時所偵測的電流值可轉換成代表表面高低起伏的影像。

一般 STM 的探針裝載於一具 XYZ 三軸位移的壓電陶瓷掃描器 (scan head)，利用電子控制使探針在樣品做前後左右的掃描如圖 2，其操作原理有兩種 [11]：(1) 定電流模式 (constant current mode)：利用回饋電路來控制穿隧電流為一定值，當探針在樣品掃描遇到表面突起時，由於探針與樣品表面距離變小，穿隧電流變大，因此回饋電路會使探針立刻上升，以恢復原來的間距及穿隧電流值。當探針在樣品掃描遇到表面低窪時，探針與表面距離拉

大，穿隧電流變小，則回饋電路會立刻使探針下降，以恢復原來的間距。因此探針在垂直於表面方向上的高低變化便可反應出樣品表面的起伏，記錄其運動軌跡，即可轉換成表面形貌的圖像。(2) 定高模式 (constant height mode)：掃描探針的壓電陶瓷掃描器電壓維持在一個定值 (即固定高度)。由於探針距離表面原子的間距不一致，所以穿隧電流會依間距大小而變化，記錄其變化亦可得到表面起伏的圖像，其掃描速度快，較適用於觀察表面起伏小的樣品。

除了表面分析外，我們也將製備好的鉑/二氧化鈦薄膜進行光催化反應的測試，所選擇的系統為將二硫化物 (RSSR) 還原為硫醇反應 (RSH) (如式 (1))，分析其催化能力與毒化效應 [12]。



其中 RSSR 為雙 (2-聯吡啶) 二硫 (bis(2-dipyridyl)disulfide, BDPDS), 

, RSH 為二硫醇吡啶 (2-mercaptopyridine), 

## 二.實驗方法

本實驗利用光催化沈積法將鉑離子還原沈積在 Degussa P-25 二氧化鈦粉末之表面，並以浸漬覆膜及旋轉覆膜兩種方法將覆膜液轉鍍在氧化銻錫 (ITO) 基材 [13] 表面上形成薄膜，經由掃描式穿隧電子顯微鏡 (STM) 來進行表面型態的鑑定，並利用光催化作用來評估其光催化沈積法觸媒之性質，底下將簡述其製備及鑑定方法。

鉑/二氧化鈦之合成是將適量六氯鉑酸 ( $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) 溶於 30 毫升蒸餾水，再將二氧化鈦粉末放入，並移至石英玻璃管中，通入氮氣並以汞燈照射 2 小時。反應液經過重複之離心與水洗以去除未還原之鉑離子後進行乾燥。我們利用原子吸收光譜 (Atomic Absorption Spectroscopy, AA) 來作定性及定量分析。製備所得之鉑/二氧化鈦利用乙醇重新分散製成鉑/二氧化鈦覆膜液。有關鉑/二氧化鈦薄膜的製備是利用浸漬及旋轉覆膜二種方法將覆膜液轉鍍 ITO 玻璃基材 (10×10×1 mm) 上。基材的清潔度與清洗方法對覆膜影響很大，不但會影響薄膜對基材的附著性，更會間接影響到往後的光催化效果。本實驗基材清潔步驟是將 ITO 分別依序浸入去離子水、丙酮、去離子水、異丙醇、去離子水等溶劑，用超音波震盪 1 小時再置入烘箱於 150 °C 下烘烤 1 小時，即完成。浸漬覆膜的程序為將鉑/二氧化鈦覆膜液倒入玻璃容器內，基材浸入覆膜液中停留 30 秒，以每分鐘 20 公分的速率拉昇覆膜，再置於烘箱內 120 °C 下烘烤一小時。而旋轉覆膜的程序為將鉑/二氧化鈦覆膜滴入旋轉覆膜機，設定轉速 2500 rpm，時間 50 秒，再置於烘箱內，在 120 °C 下烘烤 1 小時。此二法均可將鉑/二氧化鈦成功的覆膜在 ITO 基材表面上。之後利用掃描穿隧電子顯微鏡分別分析其表面型態。

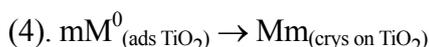
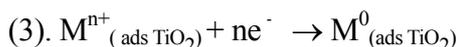
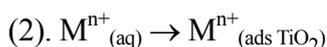
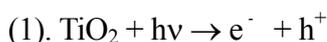
鉑/二氧化鈦薄膜的光催化效果測試，我們取適量 BDPDS 溶解在 H<sub>2</sub>O - CH<sub>3</sub>CN (9 : 1) 的混合溶劑中，在石英玻璃管中放置鉑/二氧化鈦薄膜，將混合溶劑移至石英玻璃管中，通入氮氣並用汞燈照射，並以紫外線 - 可見光吸收光譜法 (ultraviolet-visible spectroscopy, UV-VIS) 追蹤反應之進行。

### 三 結果與討論

依據前述的工作目標，我們可以將結果與討論分成三個部分來報告：

#### (一) 光催化沉積法合成鉑/二氧化鈦

六氯鉑酸水溶液在二氧化鈦存在下，經由汞燈之照射後溶液顏色會明顯的由黃色轉變成無色，最後二氧化鈦變成灰色的顆粒代表鉑沈積在二氧化鈦表面上。完全沉積的時間大約為 2 小時。此沈積反應的進行可利用 AA 來檢測追蹤，我們配置不同濃度的鉑離子標準液分別測其 AA 的吸收度並繪成檢量線來作為偵測還原後鉑原子含量的標準。表 1 中得知照光前鉑離子的含量很少沉積在二氧化鈦上，測量出鉑的含量很少。而照光後鉑的含量有明顯增加，由此可清楚了解照光前後鉑的含量之變化，且會依濃度的增加呈一定比例的還原。依據文獻報導 [14]，此光催化沈積的反應機構如下：



二氧化鈦經由適當波長的光源照射後，會激發產生電子 - 電洞對，電子會使溶液中的鉑離子進行吸附還原並藉由聚集形成鉑的顆粒。實驗中我們亦發現還原鉑所須的照射光源極具選擇性。例如 250 nm 的紫外光對鉑離子並無還原效果，本實驗採用之汞燈為全波長放射，故可成功的將鉑離子還原在二氧化鈦表面上，有關和波長相關 (wavelength dependent) 的金屬還原性，將於日後作更深入的探討。

#### (二) 鉑/二氧化鈦薄膜的製備與表面分析

使用旋轉鍍膜液轉鍍到氧化銻錫 (ITO) 玻璃基材上，濃度的多寡會影響金屬顆粒聚集，一般而言濃度越高其金屬顆粒聚集會越多。圖 3 (a) (b) 顯示的是利用旋轉覆膜法製

備之鉑/二氧化鈦薄膜(重量比分別為 1 %及 3%)所偵測的 STM 影像 ( $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ )。由圖中觀測到不同鉑含量之薄膜其 STM 顯示有明顯的不同。當我們增加鉑的濃度 1 % 到 3 % , 此亮點的密度會繼續增加, 但到一定的濃度其密度即不會繼續增加, 反而會降低, 而亮點明顯的變大, 主要是因為還原在二氧化鈦上的金屬含量增加, 而金屬元素會聚集成較大的球狀顆粒或半球狀的顆粒。使用浸漬覆膜液轉鍍到氧化銦錫 (ITO) 玻璃基材上, 如圖 4 (a) (b) 也可得到相同之結論。此外, 我們發現浸漬覆膜方式的薄膜分散度沒有很均勻, 與拉昇的速度有關, 拉昇速率太慢, 會因重力關係使所鍍的薄膜厚度太薄, 而拉昇速度快, 其薄膜的厚度愈厚。要注意 STM 並無法直接分辨不同元素的原子, STM 顯像中的亮點表示是表面突起或電子密度高的區域。由於鉑為導體, 二氧化鈦為半導體, 我們預期其亮暗程度會有明顯差別, 文獻中對金屬在二氧化鈦上的 STM 亦有類似報導 [15], 再加上圖中亮點所佔區域隨鉑之含量增加而變大, 因此我們可以間接推斷出此亮點即為鉑原子聚集之處。文獻中對金屬鉑/二氧化鈦系統常常探討的一個問題是金屬的結晶性, 由於 STM 具有原子級的解析能力, 我們嘗試放大影像至  $6 \times 6 \text{ nm}$  的範圍, 發現在此種條件下所觀測之金屬薄膜並不具有單晶性質。

### (三) 鉑 / 二氧化鈦薄膜的光催化性

圖 5 顯示的是 BDPDS 分子未照光前的紫外光光譜, 可觀察到 233 nm 和 281 nm 二個吸收波峰, 經過紫外線的照射 4 小時後, 除了在 272nm 左右及 342 nm 有明顯的吸收峰出現外, 原反應物的峰值也急速下降, 代表光催化反應的進行。其產物經由紫外線光譜的比對鑑定為二硫醇吡啶 (2-mercaptopyridine) 與文獻報導之產物一致 [12]。顯然所製備的鉑/二氧化鈦薄膜可對此雙硫化合物進行光分解作用。一般硫醇化合物對金屬具有強鍵結性, 因此金屬摻雜的催化劑常常會有被毒化的現象, 亦即產物會經由化學吸附而佔據催化活性中心 (reactive site), 並降低其催化性。為探討此催化薄膜被毒化的情形, 我們將反應後之鉑/二氧化鈦薄膜清洗後重新進行光催化反應, 發現在相同的條件下, 催化的效果完全一樣, 證明該催化薄膜並不會被硫醇所覆蓋毒化。雙硫化合物經鉑/二氧化鈦薄膜光催化分解生成硫醇的反應機構尚未完全了解。依據對文獻[12]的參考 我們認為再紫外光照射下, 由於二氧化鈦費米能階

向上偏移 (upward shift of Fermi energy) , 使照光所產生之電子有機會往 RS-鉑間之反鍵結軌域流動, 所造成之去穩定能量 (destabilizing energy)可導致硫醇基 (RS<sup>-</sup>) 自鉑/二氧化鈦薄膜表面脫附出來, 進行光脫附反應 ( photodesorption ) , 而抑止該催化薄膜之毒化現象。

## 四、結論

本實驗利用光催化沈積法將金屬鉑離子還原沈積在 Degussa P-25 二氧化鈦粉末之表面。並利用浸漬覆膜法及旋轉覆膜法, 成功的將這些鉑/二氧化鈦粒子轉鍍在氧化銦錫 (ITO) 表面上形成催化薄膜, 透過 STM 對表面形態的分析, 發現覆膜方式及條件對所形成的薄膜及表面形態有很大的關係, 鉑原子的含量高低也影響薄膜上粒子聚集的形態, 如此製備所得的鉑/二氧化鈦薄膜成功的進行二硫化物分解成硫醇化合物的光催化反應, 並且沒有催化劑毒化的現象。

## 五、謝誌

本文承蒙台北科技大學有機高分子研究所提供儀器, 深感致謝。

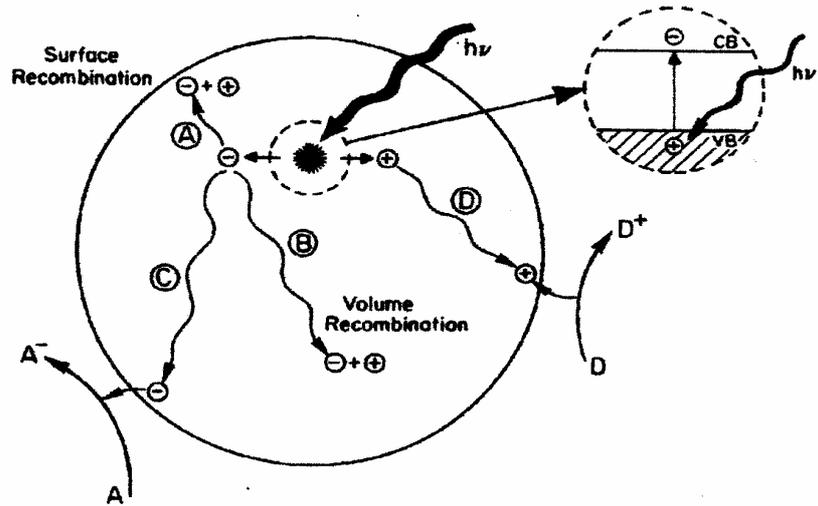


圖 1 在固體上光激發及各種去激發的途徑的圖解 [ 3 ]

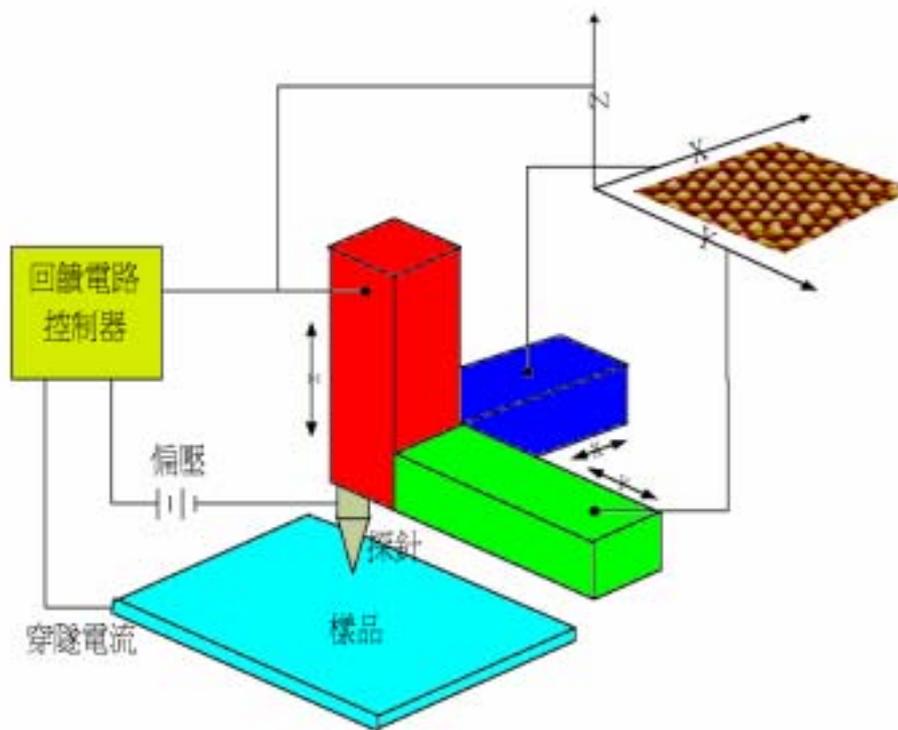
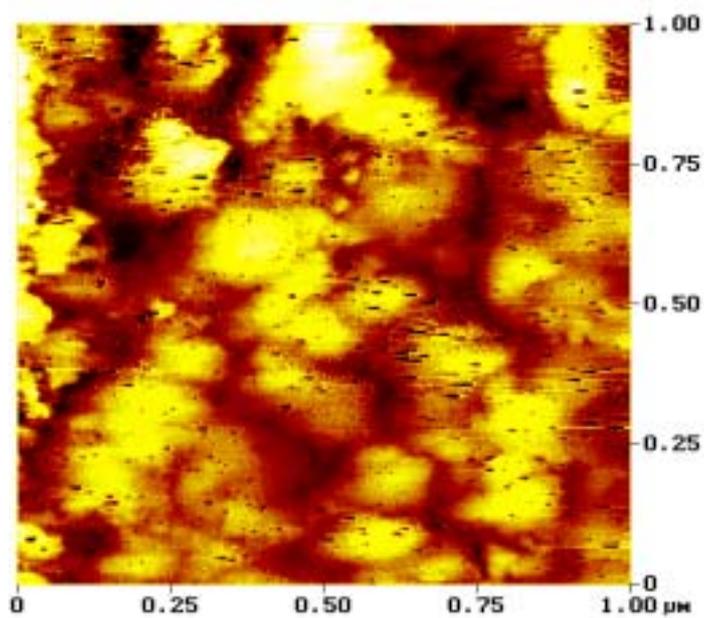


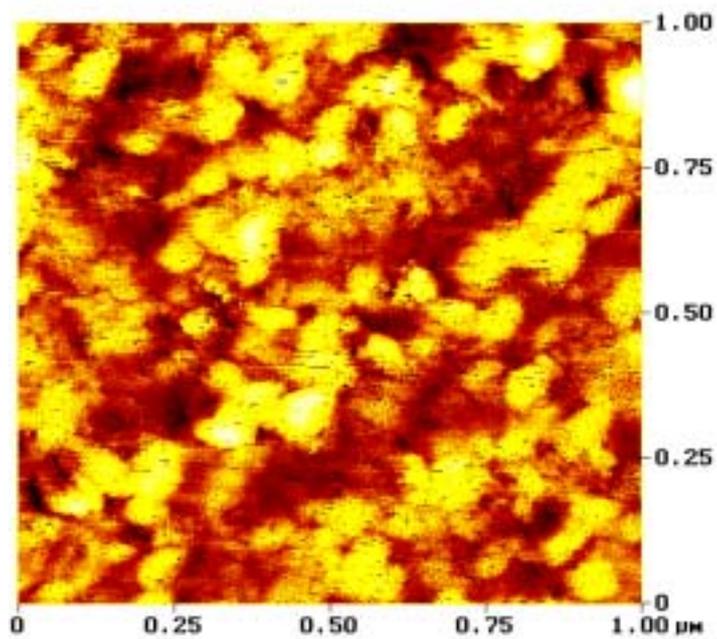
圖 2 具三位移的壓電陶磁掃描器.利用電子控制使探針在樣品做前後左右的掃描

表 1 用 AA 測試照光前及照光後鉑的含量

狀態 Pt/TiO <sub>2</sub> 濃度	照光前鉑的含量	照光後的鉑的含量
1 % Pt/TiO <sub>2</sub>	0.44 ×1 = 0.44	9.27 ×1 = 9.27
3 % Pt/TiO <sub>2</sub>	1.69 ×1 = 1.69	20.88 ×1 = 20.88

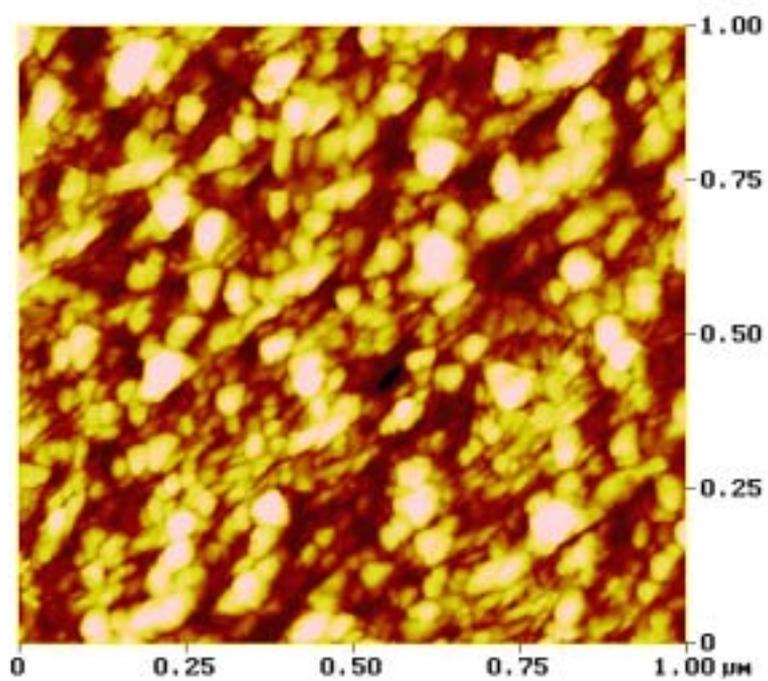


(a)

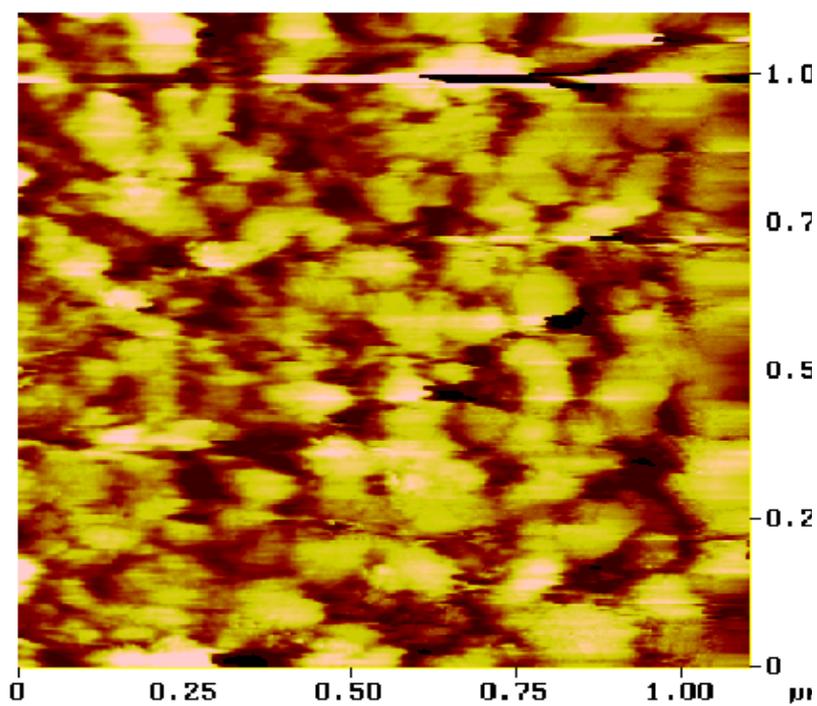


(b)

圖 4 STM 掃描 (a) 1% (b) 3% Pt/TiO<sub>2</sub>  
旋轉覆膜 (1×1 μm<sup>2</sup>)

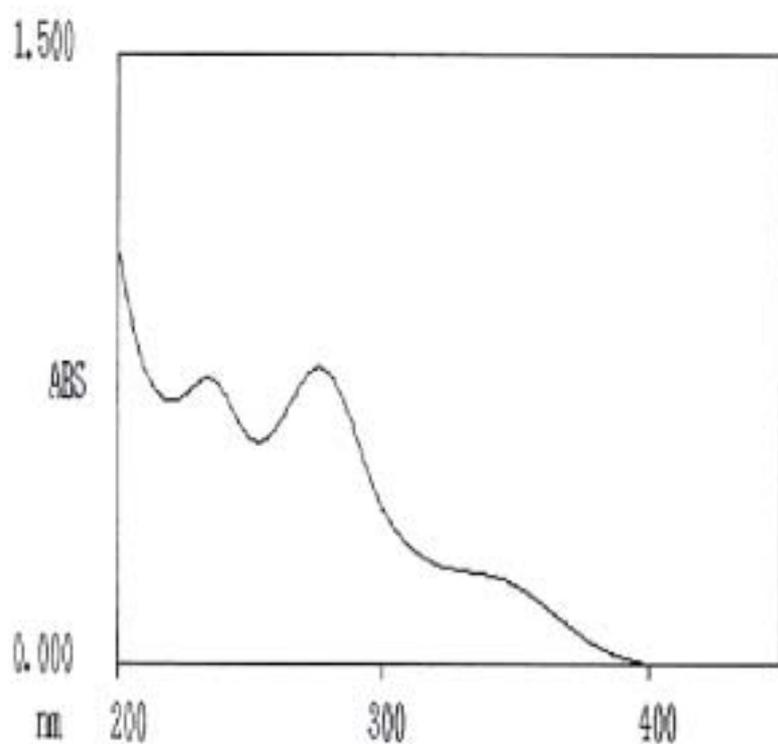


(a)

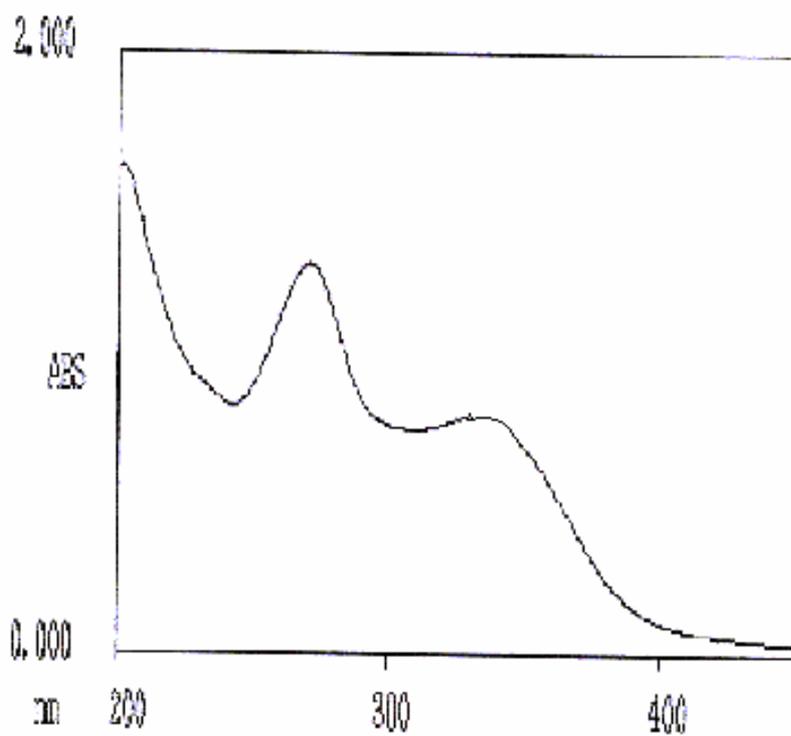


(b)

圖 5 STM 掃描 (a) 1% (b) 3% Pt/TiO<sub>2</sub>  
浸漬覆膜 ( $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ )



(a)



(b)

圖 6 加入 Pt/TiO<sub>2</sub> 薄膜 (a) 未照光的  
(b) 照光 4 小時的 UV/Vis 光譜圖

## 五、參考文獻

1. Fujishima, A.H. ( 1972 ) , " Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode " Nature, pp.37.
2. Aarno, W. ( 1993 ) , " Photocatalytic Properties of TiO<sub>2</sub> " . Chemistry of Materials, pp. 280-283.
3. Tauster, S.J.S.C.F., and R.L.Garten. ( 1978 ) , " Strong Metal-Support Interactions Group 8 Noble Metals Supported on TiO<sub>2</sub> " . J. Am. Chem. Soc, pp.171-175.
4. Legrini, O.E.O., and A.M. Braun. ( 1993 ) , " Photochemical processes for Water Treatment " . Chem. Rev., pp. 671-698.
5. J. A. Horsley, J. ( 1979 ) , Am. Chem. Soc, 101. 2870.
6. 鄭婉真, (2000) 碩士論文, 「含銅 TiO<sub>2</sub> 觸媒進行二氧化碳光催化還原反應」, 國立臺灣大學化學工程研究所,
7. X. Fu, W. A. Zeltner, M. A. Anderson. ( 1995 ) , Applied Catalysis B : Environ, pp. 209.
8. D. A. Bonnell. ( 1993. ) , Scanning Microscopy and Spectroscopy.
9. C. J. Chen. ( 1993 ) , Introduction to Scanning Tunneling Microscopy.
10. Fang, H.L.C.G, and George W. Flynn. ( 1998 ) , " Direct Determination of the Chirality of Organic Molecules by Scanning Tunneling Microscopy " .J. Phys. Chem. B, pp. 7311-7315
11. C. tulian. Chen. ( 1993 ) , New York Oxford University Press.
12. Tada, H.T.; Inubushi, Kazuaki. and Ito, Seishiro. ( 1998 ) , " TiO<sub>2</sub> Photocatalytic Reduction of Bis (2-disulfide to 2-mercaptopyridine by H<sub>2</sub>O) Incorporation Effect of Nanometer Size Ag Particles " , Chem. Commune., pp. 2345-2346.
13. Taga, M. M.; Kaner, Masayuki.; Yasui , Itaru. and Shigesato, Yuzo.( 1998 ), " Effect of Sn Doping on the Crystal Growth of Indium Oxide Films " , J. Appl. Phys.,pp. 6585-6586
14. Shu-Hua Chien Kwa-Nan Lu, a.C.T.C. ( 1993 ) , " Photocatalytic Preparation and Characterization of Pt/TiO<sub>2</sub>Catalyst " . Bull. Inst. Chem. Academia Sinica, pp. 37-46.
15. Xianzhi, F. L.; Clark, A. and Anderson, Mare A. (1996), " Enhanced Photocatalytic Performance of Titanium-Based Binary Metal Oxides: TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> " , Environ. Soc. Tech. pp. 647-653.