

2023 年臺灣國際科學展覽會 優勝作品專輯

作品編號 100025
參展科別 工程學
作品名稱 氧化鎢摻雜銅原子於人工光合作用之應用
得獎獎項

就讀學校 臺北市立第一女子高級中學

指導教師 林麗瓊、黃立雲

作者姓名 陳品妤、陳葦庭、呂之甯

關鍵詞 人工光合作用、金屬原子摻雜、三氧化鎢

作者簡介



大家好，我們是北一女數理資優班的呂之甯(左)陳葦庭(中)和陳品妤(右)。很幸運獲得進實驗室做專題研究的機會，能對環境議題盡一份心力且有更多的瞭解。雖然過程中總會遇到困難、瓶頸，但我們在途中學習、成長，得到了許多可貴的經驗，對科學研究有更大的體悟和熱忱。非常感謝教授、學長和老師一路上的協助！

摘要

光觸媒被視為極具潛力解決二氧化碳過度排放的方式。二氧化碳因線性且高鍵結強度 (~532 kJ/mol) 的結構，當催化劑吸附二氧化碳分子並提供電子時，可降低二氧化碳最低未占分子軌域能階位置，有助於其進行氧化還原反應，轉化成再生能源。

本研究使用三氧化鎢(WO_3)並摻雜不同濃度的銅原子作為主要光觸媒，期望銅能扮演施體(donor)，提供額外的電子，幫助二氧化碳光催化反應。我們藉由穿隧式電子顯微鏡(TEM)觀察樣品結構，利用拉曼光譜儀、X 光繞射分析儀器(XRD)、X 光吸收光譜儀(XAS)確認摻雜形式；X 射線光電子能譜儀(XPS)得知銅的實際摻雜濃度。以紫外光-可見光光譜儀(UV-Vis)測量吸收光譜，最後以氣相層析儀(GC)分析光催化結果。我們目前成功配置出摻雜五種不同濃度銅的氧化鎢，光催化結果可發現摻雜銅確實有助於二氧化碳的轉換。未來希望提高產物一致性，成為高效的再生能源，實際應用改善環境。

Abstract

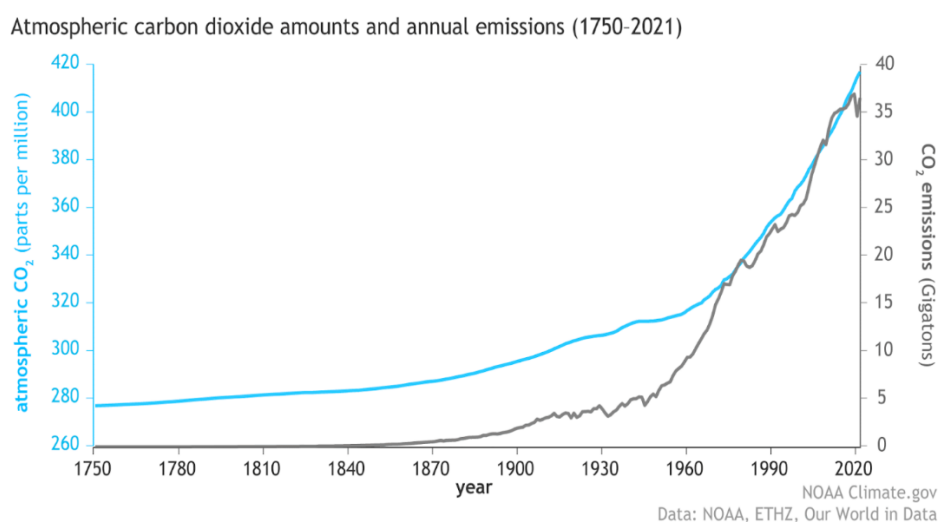
Carbon emissions is a global issue, it is inducing climate changes, therefore how to decrease CO_2 from the atmosphere is highly focused. In this research, a promised way to utilize sunlight as an energy source to transform CO_2 into renewable solar fuels by Photocatalysis is demonstrated. In order to overcome high bonding energy 532 kJ/mol of CO_2 , doping with metal atoms on the photocatalyst presents potential benefits for alleviating problems.

This study focused on the comparison of the reaction efficiency conducted by pristine tungsten trioxide (WO_3) and copper-doped WO_3 . After synthesizing WO_3 by hydrothermal method and doping Cu with five different concentrations, transmission electron microscope (TEM) was employed to observe the crystal. Then, X-ray diffractometer (XRD), Raman spectroscopy, X-ray absorption spectroscopy (XAS) was performed to identify the crystal and the form of the dopant. We found that Cu evenly scattered on the surface and bonding with O of WO_3 . We also used X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) to verify the doping concentration and the electron distribution change after doping. Subsequently, optical properties are studied by UV/Visible Spectrometer (UV-Vis). Finally, we used gas chromatography (GC) to detect the product and efficiency of the photocatalyst performed by WO_3 and $\text{WO}_3\text{-Cu}$. We found that with proper doping concentration, the electron consumption rate of $\text{WO}_3\text{-Cu}$ was 1.58 times higher than pristine WO_3 . All results point out that doping Cu boosted light absorption in the visible spectrum and improved the performance of photocatalysts.

壹、 研究動機

近年來主要溫室氣體二氧化碳的增加(如圖一)，可能導致地球暖化加劇及極端氣候，因此主要溫室氣體二氧化碳成了不可忽視的環境問題。為了以更積極的方式解決問題，除了減少大氣中二氧化碳，更探討其有效轉化為再生能源的方式。

光催化為近期熱門且重要的研究題目，過去有許多文獻資料探討不同的二氧化碳轉化技術，其中提及熱催化、電催化及光催化。因碳氧雙鍵強度高，熱催化需在高溫高壓環境下才可進行，對環境又是另一種傷害，不符合經濟效益，而電催化與光催化則可避免此問題；電催化又因供給電能需要額外能源消耗，所以我們選擇以太陽光作為能量來源的光催化，以進行本計畫的探究方向。



圖一、二氧化碳排放量統計圖^[1]

貳、 研究目的及研究問題

- 一、以水熱法合成立方晶體三氧化錫。
- 二、成功摻雜銅並確認銅以何種形式摻雜於三氧化錫。
- 三、探討三氧化錫摻雜過渡金屬之性質及轉換效率。
- 四、透過光觸媒降低二氧化碳含量，並同時產生再生能源。

參、 研究設計

一、 配製儀器

圖二、超音波震洗機



圖三、離心機

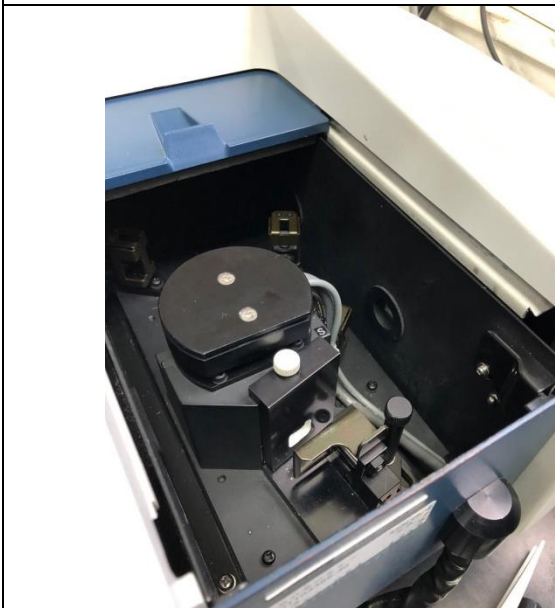


圖四、高溫爐



二、分析儀器

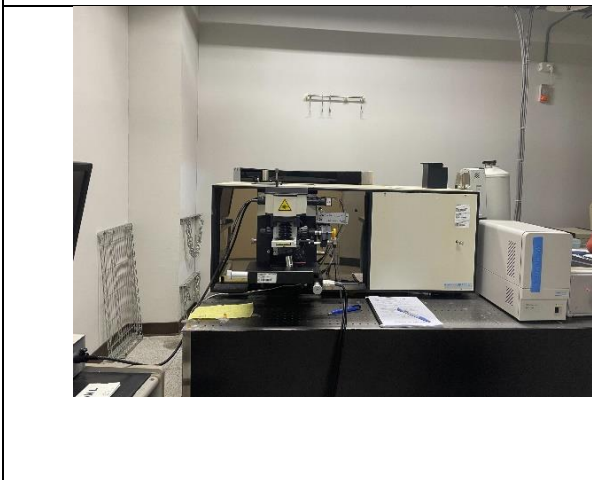
圖五、紫外光-可見光光譜儀(UV-Vis)



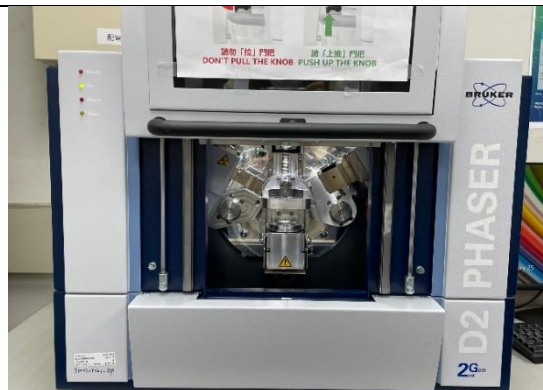
圖六、氣相層析儀(GC)



圖七、拉曼光譜儀



圖八、XRD 繞射分析儀器



三、研究用藥品

(一) 六氯化鎢(WCl_6)

(三) 乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)

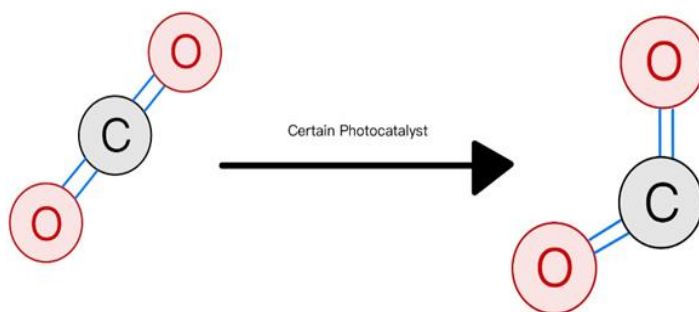
(二) 硝酸銅($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)

(四) 草酸($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$)

四、研究過程或方法及進行步驟

(一) 原理說明

人工光合作用之核心目的為利用日光作為能量，將二氧化碳轉換成可利用的太陽能燃料。然而二氧化碳結構穩定，需較大能量才能破壞鍵結，透過附著於光觸媒上並利用光觸媒提供之光生電子，使 CO_2 形成 CO_2^- ，能使其鍵結彎曲、結構角度變小，使最低未占分子軌域 (LUMO : Lowest Unoccupied Molecular Orbital)位置下降而低於氧化還原電位，進而反應成其他太陽能燃料產物，如 CH_4 或 CO ，因此許多研究認為電荷的轉移是光催化二氧化碳非常關鍵的步驟。



圖九、 CO_2 由線性結構轉為彎曲結構示意圖

二氧化碳轉換步驟：

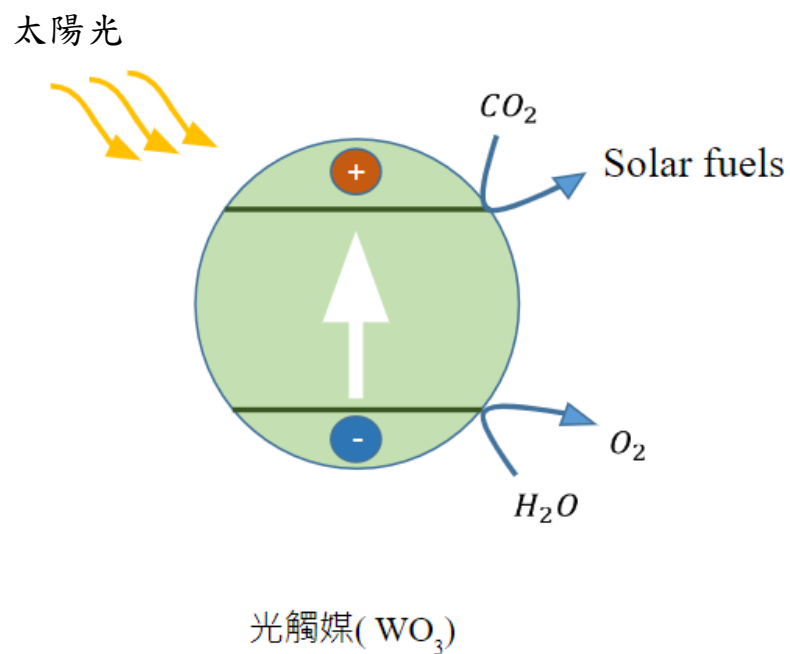
1. 二氧化碳吸附於光觸媒表面
2. 光觸媒吸收光能使電荷分離，形成電子與電洞。
3. CO_2 吸收光觸媒提供的電子，於光觸媒表面進行氧化還原反應，由 H_2O 擔任還原劑。

水的氧化淨反應式： $2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$ (+0.82V)

二氧化碳生成甲烷淨反應： $CO_2 + 8e^- + 8H^+ \rightarrow CH_4 + 2H_2O$ (-0.25V)

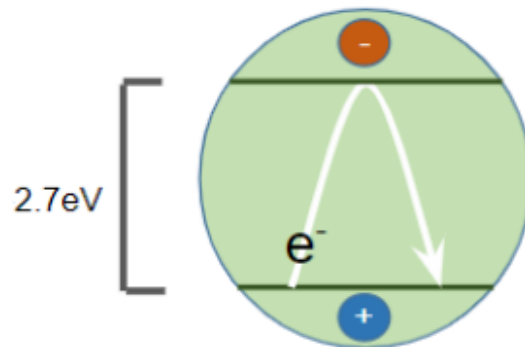
二氧化碳生成一氧化碳淨反應： $CO_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow CO + H_2O$ (-0.52V)

4. 產物脫離光觸媒表面。



圖十、二氧化碳轉換步驟示意圖

吸收足夠光能後，光觸媒會形成電子電洞對。為使光觸媒成功提供電子，需降低電子電洞的複合率(charge recombination rate)，使之成功傳輸至表面。因此，擁有適當吸收光譜範圍和低複合率，是理想光觸媒極其重要的兩大特性。



圖十一、電子電洞對複合示意圖

(二) 材料選擇

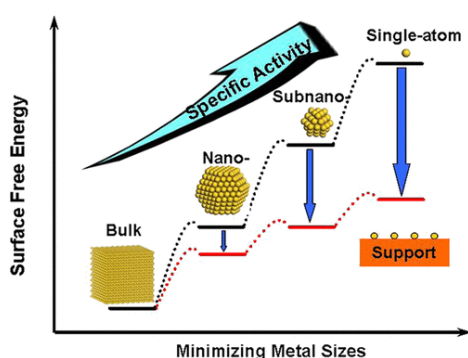
為了未來實際應用的需要，理想光觸媒應有無毒、在水中穩定、pH 值吸收範圍大等性質。過去光催化實驗多以二氧化鈦作為光觸媒，然其可見光吸收率較低，為了使催化效率提升，我們希望使用的能隙更小的物質以利吸收可見光。閱讀文獻得知， $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 為光催化水分解的理想材料，具有可吸收藍紫波段可見光（475nm）、化學性質穩定、酸鹼值及溫度耐受度高的特性。因此，我們選擇了化學性質及能隙大小相近(2.6-2.8eV)的三氧化鎢，希望利用該能隙大小適當(2.7-2.8eV)的優勢。三氧化鎢為目前研究篇數較少的新穎材料，然其仍如同二氧化鈦，有複合率高造成轉換效率不佳的問題。

(三) 異原子摻雜

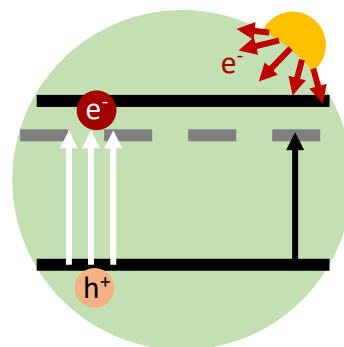
為了改善三氧化鎢轉換缺點，我們決定將金屬原子摻雜於光觸媒表面。根據文獻摻雜金屬有以下三個優點：

1. 摻雜物與光觸媒結鍵時將產生缺陷等級(defect level)如圖十三，可做為使電子躍遷的階梯，提升電子成功躍遷的機率，並增加光吸收效率。
2. 摻雜金屬可以改變樣品的電子分布，作為電子提供者，產生局部電子聚集的區域，並增加二氧化碳吸附於三氧化鎢的機率。
3. 產生缺陷作為電子陷阱且根據文獻，通常金屬顆粒越小活性越高，因此我們決定以原子形式摻雜入三氧化鎢。

g-C₃N₄在摻雜銅原子後其氫產率竟提升了30倍。另外，銅金屬也是目前發現唯一可以產生多碳產物的摻雜物，有利於發展再生能源的目標，因此，我們決定使用三氧化鎢摻雜銅金屬作為本次實驗研究對象。



圖十二、催化活性與金屬顆粒尺寸關係^[3]



圖十三、缺陷等級示意圖

(四) 實驗步驟

1. WO₃製備

- (1) 將 WCl₆ 0.4 公克、草酸 4公克、乙醇80毫升混合攪拌。
- (2) 以水熱法在100°C 的環境中靜置24小時。
- (3) 反覆離心、洗粉，以去除未反應的前驅物，分離出樣品。
- (4) 以冷凍乾燥法乾燥樣品。
- (5) 用高溫爐加熱至165°C，使晶體結構變為立方晶體結構。

2. WO₃摻入不同濃度單原子銅

- (1) 將目標金屬化合物加入酒精(20 ml)配製成溶液，本次實驗分別使用6.5 mg、13 mg、19.5 mg、26 mg 的 Cu(NO₃)₂ · 3H₂O。再加入80mg WO₃，再通入氬氣 (Ar)30分鐘以排除其他氣體。

※以下皆以 WO₃_Cu X 表示樣品，X 為配製時所加入的 Cu(NO₃)₂ · 3H₂O 毫克數。

- (2) 將樣品放入超音波震洗機，使樣品混合均勻。
- (3) 以油浴法方式保持溫度在60°C，持續兩個小時，以使銅離子擴散進氧化鎢。
- (4) 重複以上1.之(3)至(5)之步驟。

WO ₃	WO ₃ _Cu 6.5	WO ₃ _Cu 13	WO ₃ _Cu19.5	WO ₃ _Cu 26

表格一、由圖中可看出摻雜不同濃度原子會改變樣品顏色

3. 進行光觸媒材料性質分析

- (1) 拉曼光譜儀分析
- (2) XRD 分析
- (3) XAS 分析
- (4) XPS 分析
- (5) UV-Vis 分析

4. 二氧化碳轉換效率分析

- (1) 將10mg 光觸媒材料平均分散於人工光合作用反應器中。
- (2) 通入99.99% CO₂至反應器中，確保反應器中充滿 CO₂。
- (3) 將反應器置於太陽光模擬燈下，照射24小時，進行人工光合作用反應。
- (4) 以微量注射器抽取0.4ml 和0.2ml 反應器中氣體，分別注射入氣相層析儀中的火焰離子偵測器(FID)及氦游離偵測器(HID)，進行產物分析。

(五) 用於材料分析的儀器原理說明

1. 穿隧式電子顯微鏡(TEM)

穿隧式電子顯微鏡的原理為運用電子的波動性形成影像。利用電磁透鏡聚焦電子撞擊樣品，當電子束抵達樣品時，將發生穿透或是彈性散射，當偵測器收集到電子的訊號後可以成像。其接收的資料可分為三種：直接擷取穿透及散射的電子以成相、偵測電子繞射圖樣以了解樣品晶體結構、以及利用電子與物質的作用分析化學成分。

2. 拉曼光譜儀

拉曼光譜儀是用來研究晶體振動或是轉動模式的光學技術，主要原理為利用雷射光打入樣品，當雷射光與分子鍵結產生交互作用時，分子會被激發到虛擬能階，當分子回到基態時，光子可能會增加或減少能量，偵測器可以分析藉由光柵分光後的拉曼訊號，獲取材料資訊。因每種鍵結吸收的能量不一，因此可用以辨識材料種類或是材料經過表面修飾後是否增加新的鍵結。

3. X 光繞射儀(XRD)

X 光繞射儀是用來分析晶體結構、結晶度、晶格常數及晶粒大小的分析技術，其原理為利用 X 光作為入射光照射至樣品，由於晶體整齊排列的內部原子可視為光柵，當逐漸改變 X 光入射角度時，會發生散射而產生繞射現象，在特定角度時會產生建設性干涉，因此訊號增強，而特定角度時則產生破壞性干涉而互相抵銷，藉由分析繞射結果可獲得晶體結構資訊。

4. X 射線吸收光譜測量 (XAS)

X 射線吸收光譜技術可以更精確的確認晶體結構。透過 X 光打入樣品，當光子能量足以激發內層電子，此時吸收量劇烈上升，即稱為吸收邊緣。分析吸收邊緣附近的近緣結構可以得知樣品的氧化數。原子會和周圍原子相互干涉、共振，因此可經由儀器接收訊號和傅立葉轉換得到其鍵結長度，進而得知其結鍵種類。

5. X 射線光電子能譜儀(XPS)

X 射線光電子能譜儀可用分析出金屬原子摻雜的相對比例。其原理為將 X 光打入樣品後將電子激發脫離原子，計算其動能後換算成束縛能※。樣品摻雜金屬原子後，電子將從金屬原子轉移至光觸媒，進而使其束縛能降低，因此可經由比較不同樣品間的電子束縛能得知相對摻雜濃度比。

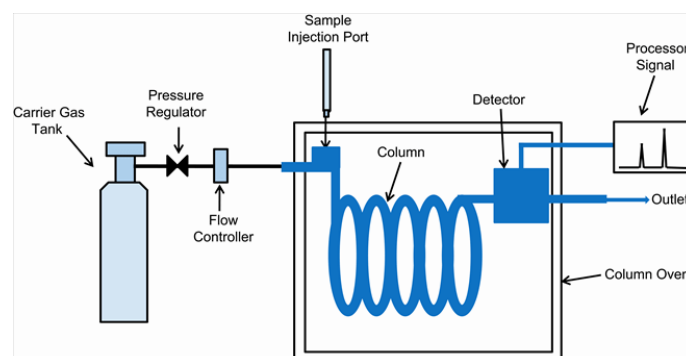
※公式：動能=X 光光能-束縛能-儀器功函數

6. 紫外光-可見光光譜儀(UV-Vis)

紫外光-可見光光譜儀是研究材料對於各種波長光吸收的儀器，其原理為利用單光儀將複合光分解後打向樣品，當樣品與光交互作用後反射至積分球，偵測其吸收和反射的比例，用以了解樣品對各波長光的吸收效果。

7. 氣相層析儀(GC)

氣相層析儀是一種用來分離混合物並定量的化學分析儀器，通常是由三個部分組成，分別為進樣口、層析柱以及檢測器。其原理為首先將待測氣體（流動相）打入進樣口中，此時載氣會將待測氣體帶入層析柱中，因為層析柱中填充了固體顆粒（固定相），因為不同氣體分子和固體顆粒之間的吸引力不同，因此能夠達到分離效果，最後分離的氣體分子可以被檢測器檢測到，進而分析出混合氣體中的各個氣體化合物種類並進行定量。本實驗中會利用火焰離子偵測器(FID)以及氦游離偵測器(HID)分別量測有機分子和永久氣體。



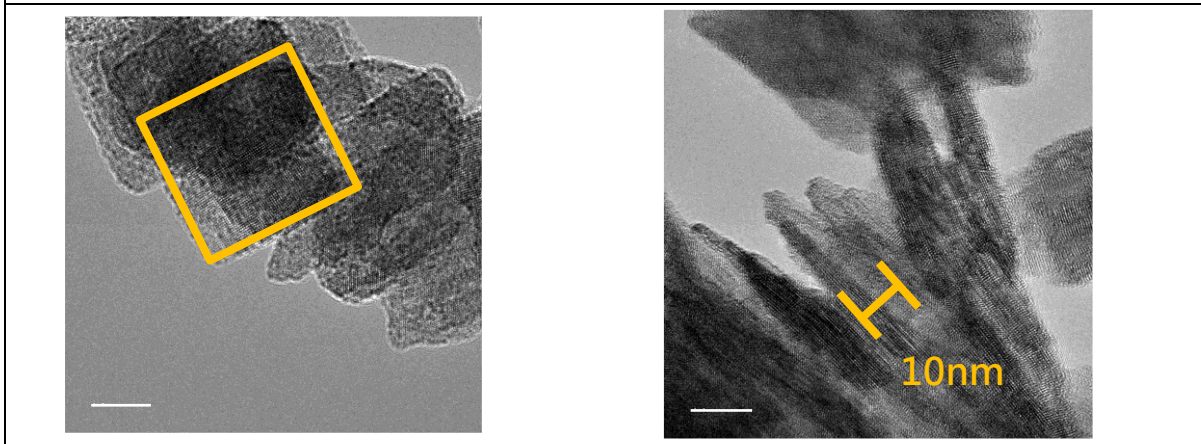
圖十四、GC 裝置示意圖^[4]

肆、 研究結果

一、穿隧式電子顯微鏡

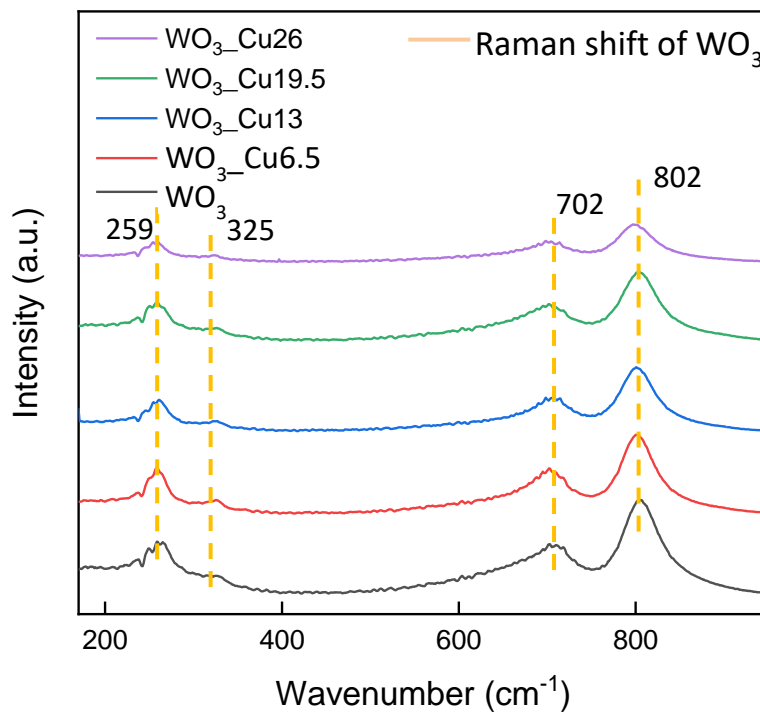
我們從文獻中得知加入草酸可作為前驅物，控制樣品表面形貌，將其配製後利用穿隧式顯微鏡(TEM)觀查，發現樣品確實呈現片狀(nanoplate)，可增加反應表面積。因此我們決定往後實驗皆使用草酸作為界面活性劑來合成 WO_3 。

圖十五、以草酸配製出的 WO_3 之俯視圖及側視圖



二、拉曼光譜儀

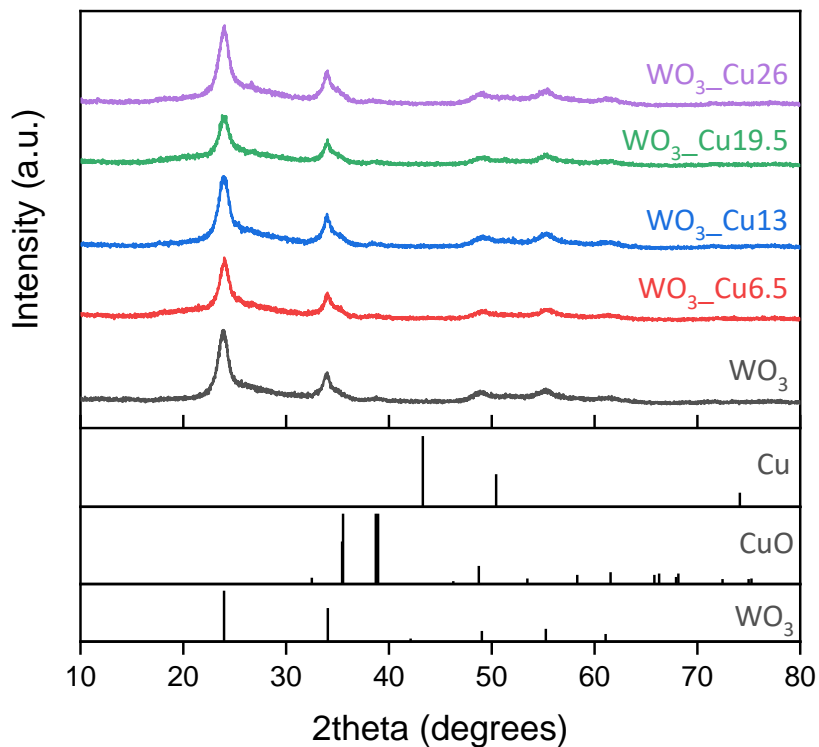
為確認銅是以何種形式摻雜入氧化鎢，我們使用拉曼光譜儀進行表面分析，從拉曼光譜中，我們可以分析晶體或分子原子間鍵結的振動模式，從此可以推斷出材料種類。比對文獻中常見的氧化銅相關的拉曼位移，可知樣品中 Cu 與 O 並無鍵結。文獻中顯示 CuO 的拉曼位移在約 295、345 及 630 cm^{-1} [五]，光譜中並無顯示，因此我們推測 Cu 並不是以氧化物的形式存在樣品中；而從文獻中得知， WO_3 的拉曼位移則在 256、322、701 及 801 cm^{-1} ，均和圖中高峰位置相符[六]，且圖中不同濃度的五種樣品曲線趨勢大致相同，並未因摻雜而改變鍵結方式。



圖十六、拉曼光譜圖

三、X 光繞射分析儀

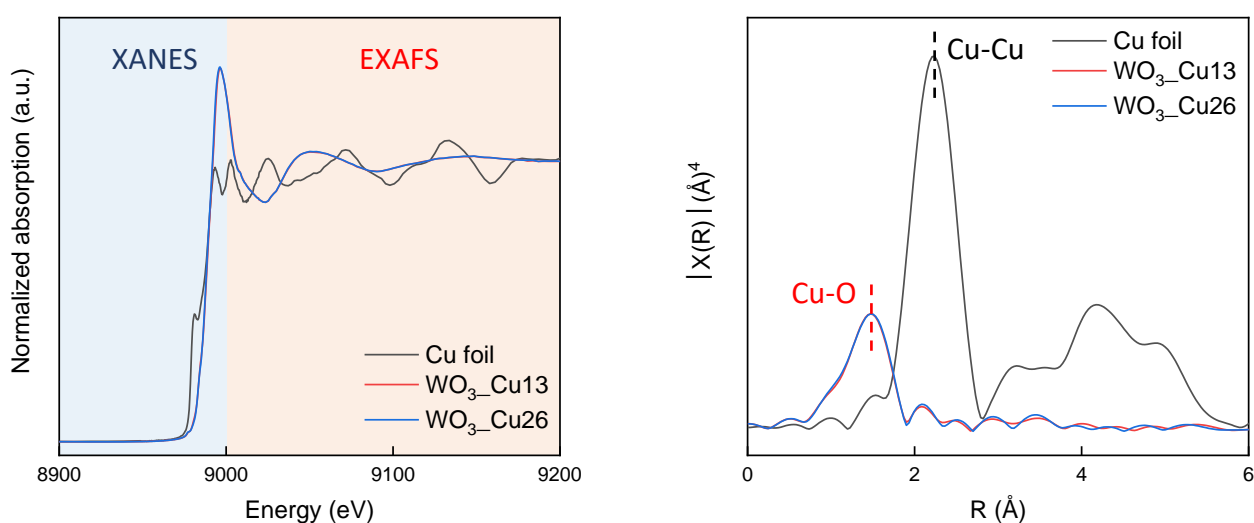
另外，我們也使用 XRD 確認各濃度 Cu 摻雜於 WO_3 之晶體結構。XRD 結果顯示摻雜不同濃度 Cu 的 WO_3 ，並沒有出現 Cu 相關的化合物的繞射峰，目前推斷 Cu 在材料中可能是以取代原子或鍵結在表面的的方式存在。



圖十七、 WO_3 及摻雜不同銅濃度之 WO_3 的 XRD 訊號圖

四、X 光吸收光譜技術

為了更直接指認摻雜的 Cu 元素是以何種方式存在 WO_3 中，因此我們使用 X 光吸收光譜分別確認 X 光吸收近緣結構(XANES)以及延伸 X 光吸收精細結構(EXAFS)。從 X 光吸收近緣結構，我們可以藉由吸收光譜形狀得知元素的氧化數。由圖可知，相較於標準金屬 Cu，其吸收邊緣非常不同，得知本實驗的 Cu- WO_3 中的 Cu 元素並不是金屬態的 Cu。為了更深入了解樣品中銅的配位環境，因此我們對 EXAFS 區域的光譜進行傅立葉轉換，從轉換結果可以得知，標準銅樣品的主要鍵結長度為 2.2\AA ，符合理論上金屬 Cu-Cu 的鍵長，而 Cu- WO_3 的主要鍵結長度為 1.5\AA ，符合理論上 Cu-O 的鍵長，另外加上沒有另外的 Cu-Cu 鍵，因此我們推斷本樣品中的銅為氧化態的形式存在，並平均分散於光觸媒表面。



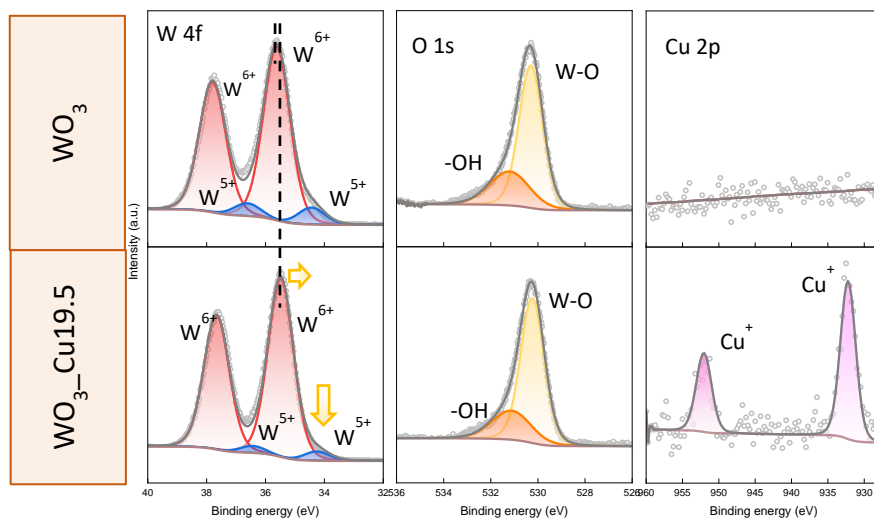
圖十八、十九、近緣結構分析訊號圖及傅立葉轉換後的鍵結訊號圖

※透過大學端與同步輻射研究中心包志文研究員合作分析

五、X 射線光電子能譜儀(XPS)

我們以 X 射線光電子能譜儀(XPS)量測樣品的金屬摻雜比例。本次使用 WO₃_19.5 進行測量。XPS 量測結果顯示銅摻雜 WO₃的銅含量約為 9%。另外，我們在無摻雜之樣品中測得 W⁵⁺之峰值及表格中 O/W 比例，可知 WO₃本身即具有氧空缺，而從圖中 W⁵⁺之趨勢降低可知摻雜將減少氧空缺，推測摻雜物可能填補了原本氧缺陷的位置。

從圖可知摻雜導致 W 4f_{7/2}的峰值從 35.62 eV 位移到 35.47 eV。峰值降低代表 Cu 為樣品中電子提供者，造成電荷密度分布的改變或是載子傳輸，從束縛能往低能量的方向位移，可以推斷出銅摻雜促進提升 W 原子周圍的電荷密度。另外，Cu 的相關訊號得知，Cu 是以+1 或 0 價的形式存在於氧化鎢。



圖二十、摻雜前後 X 射線光電子能譜圖之比較

Atomic%(at%)	W%	O%	Cu%	O/W	W ⁶⁺ /W ⁵⁺
WO ₃	26.58	73.42	--	2.76	10.25
WO ₃ _Cu19.5	23.90	67.09	9.01	2.81	19.27

表二、WO₃摻雜前後濃度比較

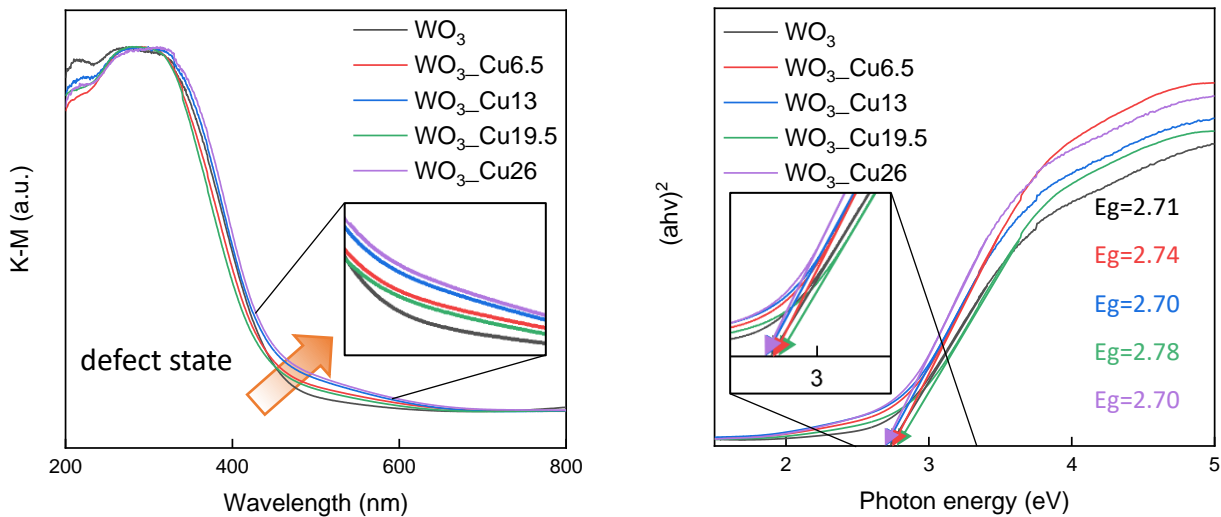
六、紫外光-可見光光譜儀

我們使用 UV-Vis 光譜儀分析摻雜不同濃度 Cu 的 WO_3 的光學性質變化，從圖二十三中，可以明顯的發現可見光光譜波段(400 到 600nm)有些微的上升(圖二十三箭頭標示之處)，代表在摻雜 Cu 之後， WO_3 在可見光波段的吸光性質改變，具有較佳的光吸收能力。從樣品摻雜銅後顏色從綠色變成黃綠色中，也可推測摻雜同後有助於提高於中短波長的吸收。

藉由 Tauc plot 法，可以將吸收光譜經光子能量公式*換算可得知能隙大小。由圖可知摻雜銅對於能隙並沒有明顯的改變，因此對於催化的氧化還原電位影響較小。

藉由 Tauc plot 法，我們可以將吸收光譜經光子能量公式*換算可得知能隙大小。由圖可知摻雜銅對於能隙的大小影響並不明顯。

$$\ast(\alpha h\nu)^{1/n} = A(h\nu - E_g) \quad (\alpha、A、h \text{ 為常數，}\nu \text{ 為頻率，}E_g \text{ 為能量})$$



圖二十一、二十二、UV-VIS 光譜儀分析下之樣品吸收光譜及能隙大小轉換圖。

七、氣相層析儀(GC)

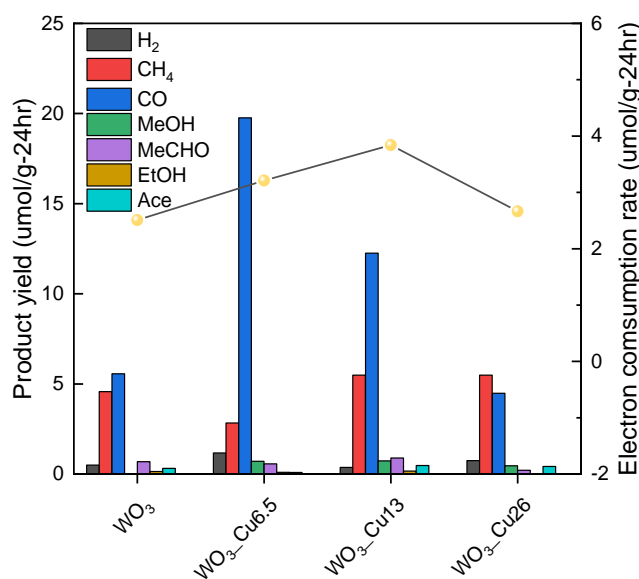
為了瞭解光觸媒的催化效率，我們運用 GC-氮游離偵測器(HID) 偵測有機分子和永久氣體，及火焰游離偵測器(FID)偵測可燃有機分子。由圖二十三可看出，光催化主產物為 CO 及 CH₄。CH₄在各濃度下變化不大，而 CO 則有明顯趨勢：CO 產量於 WO₃_6.5 最高，之後便隨著濃度上升逐漸下降，推測摻雜適當濃度之銅原子確實有助於 WO₃的光催化能力。

電子消耗速率(electron consumption rate)為二氧化碳反應效率的重要指標。從圖得知，隨摻雜濃度而增加，於 WO₃_Cu13 最高，隨後下降。有摻雜單原子銅的樣品之消耗速率皆高於純 WO₃，也證實了摻雜有利光催化反應。

$$\text{※電子消耗速率(electron consumption rate)} = \frac{\text{反應電子數} \times \text{產量}}{\text{時間}}$$

由上述兩點，我們驗證摻雜適量銅原子確實有助於 CO₂ 的轉換，然而，過多的摻雜反倒使轉換率下降。

另外，我們從文獻中得知，H₂的轉換來源為水，會與 CO₂ 爭奪電子，為競爭關係，因此我們可以将 H₂產率的下降解讀為 CO₂ 轉換的提升。



圖二十三、 GC-HID 和 GC-FID 照光 24hr 後的產物分析圖

伍、 討論

一、吸收光譜：

摻雜了銅原子的 WO_3 在較短可見光波段的吸收率均高於未摻雜之 WO_3 ，推測摻雜銅原子有助於光觸媒在可見光波段的吸收。根據文獻，在摻雜原子的狀況下，材料容易在能隙中產生缺陷等級(defect level)，此缺陷等級為金屬摻雜物和周圍原子結鍵時因兩者軌域不同，重疊時所分裂出的中間能帶，可能作為階梯有助於電子的躍遷，因此我們推斷我們觀察到的可見光波段提升可能是來自 Cu 摻雜後所產生的缺陷等級(defect level)。

另外，我們發現摻雜銅原子後樣品顏色發生肉眼可見的改變，無摻雜之 WO_3 顏色較綠，而摻雜銅之 WO_3 顏色則較黃綠。樣品於400至600nm 波段上升的原因也可能是因摻雜前較容易反射綠光波段（500~570nm）造成。

二、產物分析：

由文獻中得知二氧化碳轉換的反應路徑多樣，故產物多元，而從實驗結果中發現 WO_3 傾向產生 CO 及 CH_4 。其中我們推測 CO 隨濃度改變的變化量較明顯原因為其化學結構不對稱，而摻雜銅原子會改變光觸媒表面結構，因此所受影響較大。

然而電子消耗速率顯示，加入13mg 以上的硝酸銅轉換速率即下降。從 XPS 結果得知 $\text{WO}_3\text{-Cu}19.5$ 的摻雜濃度為9%，可推測 $\text{WO}_3\text{-Cu}26$ 銅的摻雜濃度可能高於10%摻雜過多的金屬可能造成以下結果，造成轉化效率反而下降：

- (一) 單原子金屬摻雜物聚集，變成金屬顆粒，因其電阻低的性質促使電子傾向堆積於該處。
- (二) 缺陷太少，電子陷阱數量下降，抓住的電子減少。
- (三) 缺陷等級形成的位置容易使電子複合。

由 XAS 分析中的 EXFAS 結果，推測本實驗摻雜高濃度銅產率下降的原因並非因為摻雜物聚集成金屬顆粒。GC 產物分析結果以及 UV-Vis 的吸收光結果推測，摻雜銅可能產了缺陷等級。且從 XPS 結果發現，摻雜銅後氧缺陷下降。從以上兩點結果推論缺陷等級和氧缺陷為主要影響本實驗產物及電子消耗速率趨勢的因素。

陸、 結論

- 一、使用草酸配製的 WO_3 為片狀結構 (nanoplate structure)，形成大反應面積，使光催化反應速率提升。
- 二、由 XRD、拉曼、XAS、XPS 和 UV-Vis 分析，分別證實結果與預期的相同。
 - (一) Cu 平均分散而非聚集成化合物的方式摻入於 WO_3 。
 - (二) Cu 以氧化態存在，並和光觸媒結 Cu-O 鍵。
 - (三) Cu 摻雜後確實能提供光觸媒更多的電子。
 - (四) 摻入 Cu 有助於 WO_3 在可見光波段有更強的光吸收能力。
- 三、由 GC 產物分析圖及電子消耗速率推測 $\text{WO}_3\text{-Cu13}$ 為目前最理想的摻雜濃度，其電子消耗速率為無摻雜之 WO_3 的 1.58 倍。

柒、 展望

- 一、由於目前推測產生缺陷等級的理由皆為間接證據，我們希望目前可以利用 PL(Photoluminescence) 光譜分析，找出更直接的證明存在證據。
- 二、目前我們已有 WO_3 摻雜 Cu 特性的數據，未來將嘗試其他配製方法，用鐵(Fe)、 鎳(Ni)、 鉻(Cr)等過渡金屬原子摻雜，找出效率最高之組合。
- 三、光催化二氧化碳之反應途徑非常複雜，目前尚未能確定光催化的反應的實際途徑為何，因此我們希望以後能研究出確切的途徑以增加改善產物選擇性的可能。
- 四、未來應用：我們希望未來能利用光催化產物作為再生燃料，而因 CO_2 光催化後的產物非常的多元且不定，將降低產物應用的便利性及可行性，不符合未來應用的成本效益，我們希望未來能提高產物單一性，做為日後研究的重點。

捌、參考資料

- 一、NOAA CLIMATE.GOV.(2022).Atmospheric carbon dioxide amounts and annual emissions(1750-2021).
- 二、Y.S. Zou, Y.C. Zhang, D. Lou, H. P. Wang, L. Gu, Y.H. Dong, K. Dou, Xiu Feng Song, & H. B. Zeng · Researchgate(2014). Structural and optical properties of WO₃ films deposited by pulsed laser deposition.
- 三、Tao Zhang et al., Acc. Chem. Res. 2013, 46, 8, 1740 – 1748
- 四、Richard Evers · Researchgate(2014). Development of a Liquid Chromatography Ion Trap Mass Spectrometer Method for Clinical Drugs of Abuse Testing with Automated On-Line Extraction Using Turbulent Flow Chromatography.
- 五、Funda Aksoy Akgul, Guvenc Akgul, Nurcan Yildirim, Husnu Emrah Unalan, & Rasit Turan · Researchgate(2014).Influence of thermal annealing on microstructural, morphological, optical properties and surface electronic structure of copper oxide thin films.
- 六、Pankaj Kolhe, Parisee S. Shirke, Namita Maiti, Mahendra More, & Kishor M Sonawane · Researchgate(2019). Facile Hydrothermal Synthesis of WO₃ Nanoconifer Thin Film: Multifunctional Behavior for Gas Sensing and Field Emission Applications.
- 七、連香婷、林麗瓊(2017)。開創新局的永續化學：永續能源挑戰下的化學研究方向：以二維奈米材料為光觸媒還原二氧化碳。臺灣化學教育，(18)。
- 八、Žan Kovačič, Blaž Likozar, & Matej Huš(2020). Photocatalytic CO₂ Reduction: A Review of Ab Initio Mechanism, Kinetics, and Multiscale Modeling Simulations. ACS Catalysis,10(24) , 14984-15007.
- 九、Xuyang Xiong, Chengliang Mao, Zhaojun Yang, Qinghua Zhang, Geoffrey I. N. Waterhouse, Lin Gu, & Tierui Zhang(2020). Photocatalytic CO₂ Reduction to CO over Ni Single Atoms Supported on Defect-Rich Zirconia. Advanced Energy Materials, 10(46).

【評語】 100025

此研究以銅修飾改質氧化鎢半導體材料作為光觸媒材料並應用於二氧化碳光催化還原反應，研究結果發現銅修飾氧化鎢材料表面，顯現出其為 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{WO}_3$ 異質接面半導體觸媒材料，以下有幾點建議：

1. 實驗作品內說明其觸媒材料結構具備氧空缺席質，然而實驗分析卻無法窺見其存在證明，建議可多加以透過材料分析了解再不同銅濃度條件下，氧空缺席濃度對於二氧化碳還原之成效與相互關係。
2. 建議可將 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{WO}_3$ 異質接面半導體之能帶關係建立，以實際了解二氧化碳光催化還原之光電化學學理探討。
3. 整體研究發想良好，針對二氧化碳造成全球暖化議題進行研究，其作品書亦說明後續將進行其他氣體之干擾以了解 Selectivity 與 Efficiency 之研究，期許規劃相關實驗以驗證真實處理大氣 CO_2 光催化還原效能之工程應用。