

# 2022 年臺灣國際科學展覽會 優勝作品專輯

作品編號 030004  
參展科別 化學  
作品名稱 摻鈮鹵氧化鈇奈米晶體光催化還原二氧化碳  
得獎獎項 四等獎

就讀學校 臺北市立第一女子高級中學  
指導教師 許名智、郭俊宏  
作者姓名 侯書勻、黃心妤

關鍵詞 鹵氧化鈇、光催化、二氧化碳還原

## 作者簡介



大家好，我們是北一女中科學班的侯書勻、黃心好。我們從小就對於科學充滿興趣，在加入科學班後，也因為對於化學的興趣開始了我們的化學專題研究。雖然在過程中不乏挫折及失敗，但我們也在這一路上跌跌撞撞的走了過來，最後更是非常幸運的能夠站上國際科展的舞台。非常感謝辛苦的指導教授、老師與學長姐，在過程中用心的指導我們，提供給我們許多寶貴的意見，也在我們研究遇到困難時幫助我們，讓我們在這次的研究中獲益良多，也收穫美好的回憶！

## 摘要

本研究將以 BiOCl、BiOBr 以及 Pd/BiOCl 的晶體製備二氧化碳還原之光觸媒，用以還原二氧化碳，期許能製造出具有經濟價值的還原產物，以緩解全球暖化並利用可再生能源。此外，我們藉由探討此類晶體在二氧化碳還原中的差異，比較加入不同鹵族元素及是否摻入鈀金屬對於光催化還原二氧化碳效率及產物的影響。

合成晶體後，我們透過 X 射線衍射儀(XRD)、掃描式電子顯微鏡(SEM)、能量散射 X 射線譜(EDX)進行晶體的鑑定，也確定 Pd/BiOCl 的晶體結構是以 BiOCl 為主體，且 Pd 鑲嵌在其表面。我們也以 X 光光電子能譜儀(XPS)了解晶體的鍵結型態及推測不同晶體表面的 OV<sub>s</sub> 相對含量，並以紫外光/可見光光譜儀(UV-vis)檢測樣品的能隙，推測其光催化性能。

我們發現摻入鈀的 BiOCl 晶體結構為分散的片狀結構，是三種晶體中唯一的奈米晶體，且能隙為三者中最小(2.46eV)、表面 OV<sub>s</sub> 含量也增加；表面附著的 Pd 奈米金屬顆粒更可以協助主催化劑的電子-電洞對維持分離狀態，促進其光催化效率。

最後我們將合成的 BiOCl、BiOBr 以及 Pd/BiOCl 晶體應用於光催化還原二氧化碳，並以氣相層析熱導偵測器(GC-TCD)及氣相層析質譜儀(GC-MS)檢測產物種類及產率，發現還原出的氣體產物有 H<sub>2</sub>、CO、CH<sub>4</sub>。而總還原產物及含碳還原產物的產率皆以 Pd/BiOCl 為最高。

## Abstract

Our research used BiOCl, BiOBr, and BiOCl/Pd as photocatalysts to reduce carbon dioxide. And we hoped that economically valuable reduction products can be produced. So as to alleviate global warming and use renewable energy. In addition, we explored the difference of this type of crystal in the reduction of carbon dioxide, and compared the effects of adding different halogen elements and whether or not adding palladium on the efficiency of photocatalytic reduction of carbon dioxide and the products.

In the research, after first synthesizing the crystals, we use X-ray diffractometer (XRD), scanning electron microscope (SEM), and EDX to identify the crystals. We also found that the crystal structure of Pd/BiOCl is mainly composed of BiOCl, and then embedded with Pd on the surface. And then use X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) to understand the bonding type of the crystals. Then inferred the relative contents of OV<sub>s</sub> on different crystals surfaces. UV/Visible Spectrometer (UV-vis) was used to detect the crystals' energy gap.

Finally, we applied the BiOCl, BiOBr, and Pd/BiOCl crystals to photocatalytic reduction of carbon dioxide, and used gas chromatography flame ionization detector spectrometry (GC-TCD) and gas chromatography mass spectrometry(GC-MS) to detect the types of products reduced from carbon dioxide. We found that the gas products were CO, H<sub>2</sub>, and CH<sub>4</sub>. The total efficiency of three products and the efficiency of carbon-containing products are both best in Pd/BiOCl.

# 一、前言

## (一)、研究動機

隨著世界工業化的發展，全球暖化的現象日益嚴重，而人類大量燃燒石化燃料排放的二氧化碳更是造成此種危機的原因之一，再加上不可再生能源的過度使用，二氧化碳的回收及可再生能源的利用是目前各國致力於發展的目標，而可再生能源中又以太陽能最為穩定，且取之不盡、用之不竭。因此本研究將利用光觸媒還原二氧化碳之機制，嘗試合成出能夠具有高二氧化碳還原效率之晶體，並搭配以太陽能作為能量來源的光催化，期望能減緩溫室氣體與化石燃料缺乏的問題。

近年來許多的研究都致力於尋找具有高還原效率的光觸媒，而其中鹵氧化鉍因為其層狀結構而具有獨特的催化性質，可作為各種光催化還原反應之觸媒，但正如同其他的光催化材料，鹵氧化鉍在光能吸收的限制及電子電洞對快速復合所造成的能量損失等方面仍具有非常大的改進空間。

目前的許多研究有比較不同鹵族元素的鹵氧化鉍晶體混和、沉積貴金屬等變因欲促進其光催化效率。因此本研究首度使用 Pd 摻入其中，期望能夠改變其聚集結構，增加反應表面積，且藉由 Pd 協助其電子-電洞對分離，改善其原有的限制，達到更好的光催化效率。最後希望能合成 BiOCl、BiOBr 以及 Pd/BiOCl 晶體作為二氧化碳還原之光觸媒，比較三種晶體在還原效率及產物上的不同，並找出具有高還原效率及高經濟價值產物的光觸媒。

## (二)、研究原理

光觸媒還原二氧化碳的反應機制是利用當半導體受到一個能量匹配或大於能帶間隙的光能照射時，價帶的電子會被激發躍遷至傳導帶，導致產生分離的電子-電洞對，接著電子與電洞會由於擴散作用分別移動至觸媒表面的活性位置，並與反應物進行氧化還原反應，其中電子在表面與二氧化碳作用，將其還原成一氧化碳(CO)、甲烷(CH<sub>4</sub>)等產物；電洞則會在表面與水反應產生氧氣。

由於鹵氧化鉍晶體的形態皆為四方菱錳礦結構，晶體中的[Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]層與鹵素原子層交錯堆疊，圖一為結構示意圖，使其能夠有效的產生分離的電子-電洞對，具有特殊的光學性質，為半導體材料，可做為光催化反應中的觸媒。但鹵氧化鉍晶體整體多為片狀聚集成球狀結構，在聚集後不但會減少晶體與二氧化碳及光能接觸的表面積，更會使晶體尺度變大，失去或減弱其奈米材料的特性。所以我們在合成鹵氧化鉍晶體也希望可以藉由添加其他物質，促進鹵氧化鉍片狀結構的分散。而鈀金屬則是對於催化反應的應用具有許多貢獻，也有學者將鈀金屬製成奈米鈀，提升其在催化反應的效能。於是我們決定結合兩者，合成出 Pd/BiOCl 晶體，期望使鈀具有促進鹵氧化鉍片狀結構分散及提升光催化性能的作用，並將合成出的 Pd/BiOCl 晶體作為二氧化碳還原之光觸媒。

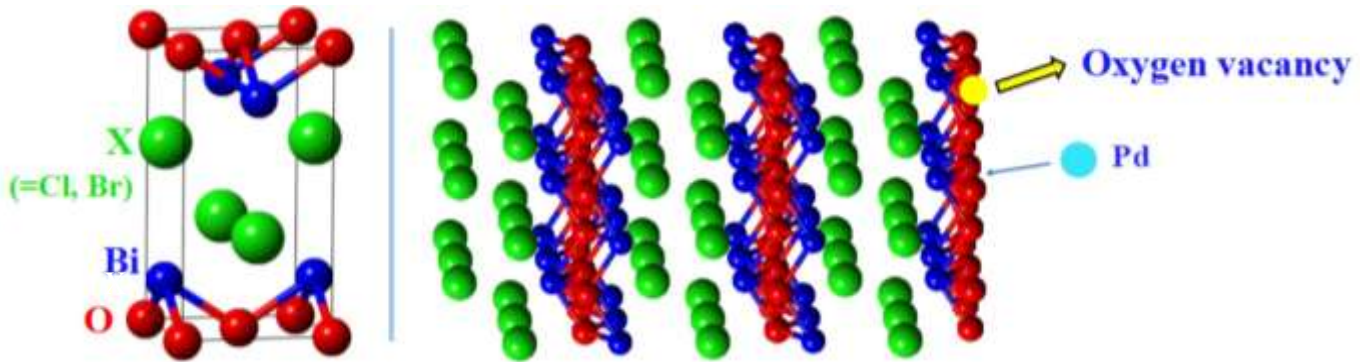


圖 1 晶體結構示意圖

### (三)、研究目的

- 一、合成鹵氧化鉍晶體 BiOCl、BiOBr 及 Pd/BiOCl 晶體作為光觸媒。
- 二、檢測鹵氧化鉍晶體的各項數據，並比較改變其中鹵族元素或是否摻鉑對其性質的影響。
- 三、利用合成的光觸媒進行二氧化碳還原反應，並分析比較還原後的產物、產率，找出具有最佳產率及產物組合的光觸媒。

## 二、研究方法或過程

### (一)、研究設備及器材

#### 1. 研究設備：

- (1) 超音波震盪機
- (2) 氣相層析質譜儀(GC-MS)
- (3) 氣相層析熱導偵測器(GC-TCD)
- (4) 烘箱
- (5) X 射線繞射儀(XRD)
- (6) X 光光電子能譜儀(XPS)
- (7) 掃描電子顯微鏡(SEM)
- (8) 太陽光模擬器
- (9) 紫外光/可見光光譜儀(UV-vis)
- (10) 離心機

#### 2. 器材：

- (1) 微量吸量管(Micropipette)
- (2) 高壓釜
- (3) 反應瓶
- (4) 矽晶片

#### 3. 藥品：

- (1) 硝酸鉍( $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )
- (2) 氯化鈀( $\text{PdCl}_2$ )
- (3) 氯化鉀( $\text{KCl}$ )
- (4) 溴化鉀( $\text{KBr}$ )
- (5) 乙二醇(EG)
- (6) 去離子水(DI water)
- (7) 三乙醇胺(TEOA)
- (8) 碳酸氫鉀( $\text{KHCO}_3$ )

### (三)、研究方法：

1. 合成  $\text{BiOCl}$ 、 $\text{BiOBr}$ 、 $\text{Pd/BiOCl}$  晶體。
2. 檢測合成出的晶體
3. 將  $\text{BiOCl}$ 、 $\text{BiOBr}$ 、 $\text{Pd/BiOCl}$  晶體用於二氧化碳還原之光催化。
4. 將還原之產物進行分析與產率計算。

### (四)、步驟：

1. 合成  $\text{BiOCl}$ 、 $\text{BiOBr}$ 、 $\text{Pd/BiOCl}$  晶體。
  - (1) 在乙二醇(EG)中加入硝酸鉍( $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )，再依欲合成之  $\text{BiOX}$  種類分別加入氯化鉀( $\text{KCl}$ )、溴化鉀( $\text{KBr}$ )、氯化鈀( $\text{PdCl}_2$ )。
  - (2) 將混合溶液放入超音波震盪機中震盪，使原料混和均勻。
  - (3) 將混合溶液裝進高壓釜中，放入  $160^\circ\text{C}$  烘箱中加熱 12hr。
  - (4) 將反應完的溶液分別裝入離心管中離心。
  - (5) 重複步驟 4，直到上清液澄清透明。
  - (6) 吸出上清液後，放入烘箱烘乾。
2. 檢測合成出的晶體
  - (1) 利用 X 射線繞射儀(XRD)檢測合成出的晶體結晶形狀。
  - (2) 利用 X 光光電子能譜儀(XPS)檢測晶體中的元素的鍵結方式。
  - (3) 利用紫外/可見光光譜儀(UV-vis)檢測可吸收光波長的範圍，並計算晶體能隙大小。
  - (4) 利用掃描式電子顯微鏡(SEM)觀察晶體形狀、計算厚度與球體直徑或最大寬度。
  - (5) 利用掃描式電子顯微鏡(SEM)測量能量色散 X 射線譜(EDX Mapping)，鈀是否有成功附著、晶體所含元素莫耳數比。
3. 二氧化碳光催化還原反應
  - (1) 以  $\text{BiOCl}$ 、 $\text{BiOBr}$ 、 $\text{Pd/BiOCl}$  晶體作為光觸媒，加入 50mg 於反應瓶中。
  - (2) 將 0.5M 碳酸氫鉀( $\text{KHCO}_3$ )溶液以高純度之  $\text{CO}_2$  持續通入 30 分鐘，以得

到飽和的 CO<sub>2</sub> 溶液。

- (3) 在反應瓶中加入步驟 2 製備的溶液及 0.5mL TEOA。
- (4) 以高純度之 CO<sub>2</sub> 持續通入反應瓶中，清除空氣，使瓶中充滿 CO<sub>2</sub>。
- (5) 以模擬太陽光之光源照射反應瓶，作為反應能量來源進行光催化 CO<sub>2</sub> 還原反應。
- (6) 利用氣密針將反應瓶中的氣體打入氣相層析熱導偵測器(GC-TCD)中，結合標準品的比對，分析氣體產物的種類和產率。
- (7) 利用氣密針將反應瓶中的氣體打入氣相層析質譜儀(GC-MS)中，結合標準品的比對，分析確認氣體產物的種類。

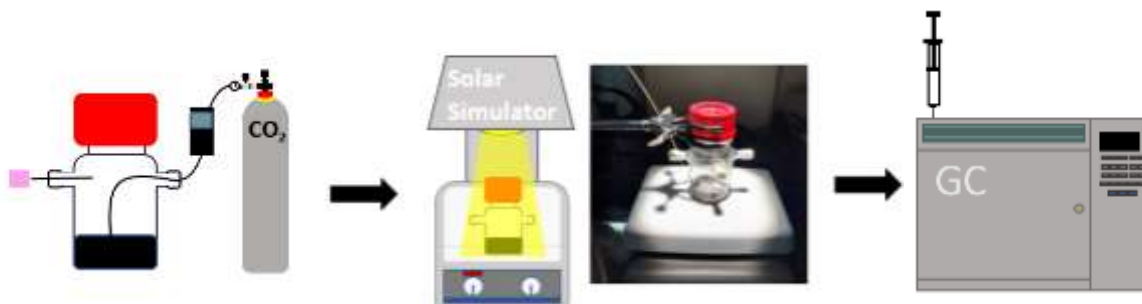


圖 2 光催化裝置示意圖

#### 4. 產物檢測與產率計算

##### (1) 標準品測量：

先測量空白背景的峰值，再將反應可能產生的標準氣體以不同比例混和 CO<sub>2</sub> 依次注入氣相層析儀(GC)中，逐一分析峰值範圍與面積。以不同可能還原產生的氣體產物的標準品(CO、H<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>)重複上述步驟。

##### (2) 產物檢測：

將照光反應後的還原產物，注入氣相層析質譜儀(GC-MS)中，扣除背景所造成的峰值後，再與標準品的譜線進行對比，鑑定產物種類及計算產率。

##### (3) 產率計算：

先以不同比例混和標準氣體及 CO<sub>2</sub> 注入氣相層析儀(GC)中，可經計算得到產物之標準氣體峰值面積與其在總打入氣體所佔比例的關係式，再以實際檢測產物氣體時所得到的峰值面積代入關係式，得到產物氣體在反應瓶總氣體中所佔比例。產率計算方式即為：「產物氣體所佔比例」×「反應瓶之容積」÷「定溫定壓下氣體莫耳體積」÷「催化劑之質量」÷「反應時間」。

### 三、研究結果與討論

#### (一)、合成 BiOCl、BiOBr、Pd/BiOCl 晶體

##### 1. 研究結果：

成功合成出的 BiOCl、BiOBr、Pd/BiOCl 晶體粉末，如圖 3 所示，由左而右依序為：BiOCl、BiOBr、Pd/BiOCl，顏色分別為白色、米白色、黑灰色。

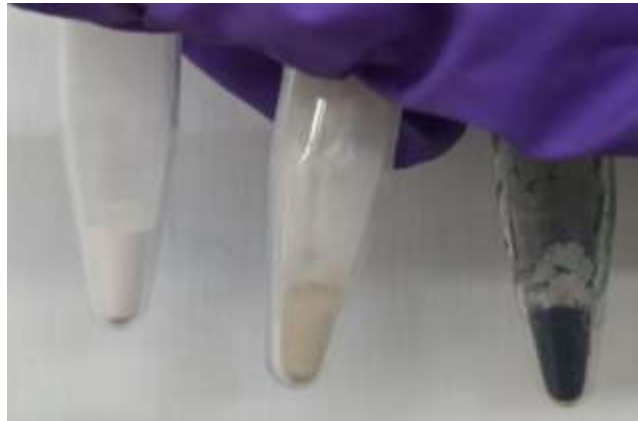


圖 3 BiOCl、BiOBr、Pd/BiOCl 晶體粉末

## 2. 討論：

可以從圖中看出摻入鈀後的晶體粉末顏色加深，因此我們推測它可以吸收更多的可見光，也進一步提升光能利用效率。

## (二)、檢測合成出的晶體

### 1. 利用 X 射線繞射儀(XRD)檢測合成出的晶體

研究結果：

利用 X 射線繞射儀(XRD)檢測合成出的晶體，將所得的結果及標準資料繪製圖譜 (由上而下依序為 BiOCl、BiOBr、Pd/BiOCl)，比較兩者後，確認成功合成欲得之晶體。

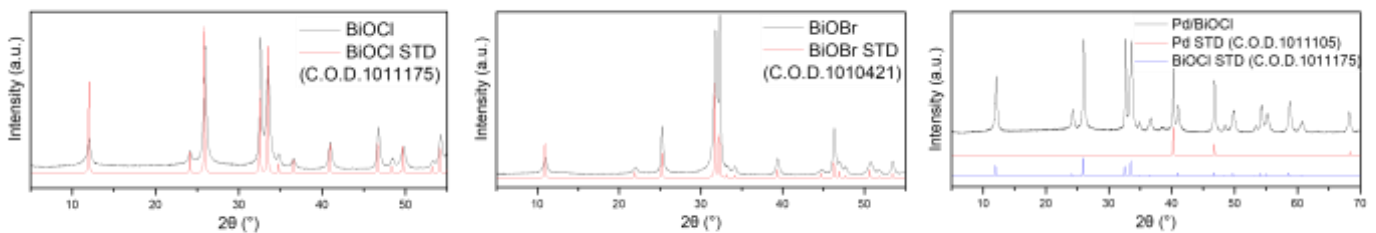


圖 4 XRD 圖譜

討論：

(1)由圖 4 BiOCl 及 BiOBr 的 XRD 圖譜，發現都與標準的圖譜相符，可以看出有成功合成出目標晶體，且雜質含量很少。

(2)由圖 4 Pd/BiOCl 的 XRD 圖譜中，發現整體圖譜仍與 BiOCl 的標準圖譜相符，但多出兩處與標準 Pd 圖譜相符的峰值，應為加入的鈀金屬所致。故可知 Pd/BiOCl 的結構中含 Pd，卻未改變 BiOCl 的結構，因此推測 Pd/BiOCl 晶體的結構主體仍為 BiOCl，而鈀則是鑲嵌於結構上。

### 2. 利用 XPS 檢測結果推測晶體鍵結型態與表面氧空缺含量



研究結果：

利用 XPS 檢測結果，推測可知其中 Pd/BiOCl 的 Pd 是以 Pd 及 PdO 兩種型態存在。以 Bi 的 XPS 圖譜可看出摻入 Pd 後鹵氧化鉍晶體表面氧空缺含量的提升。

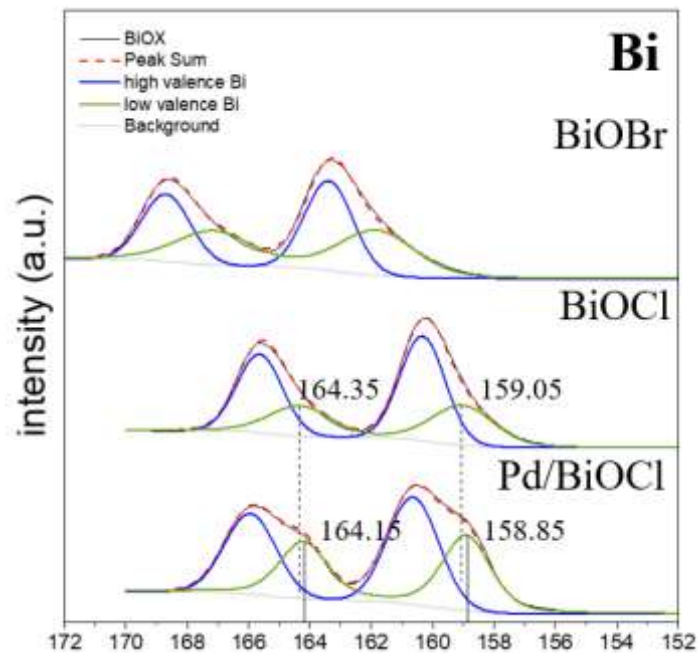


圖 5 Bi 的 XPS 圖譜

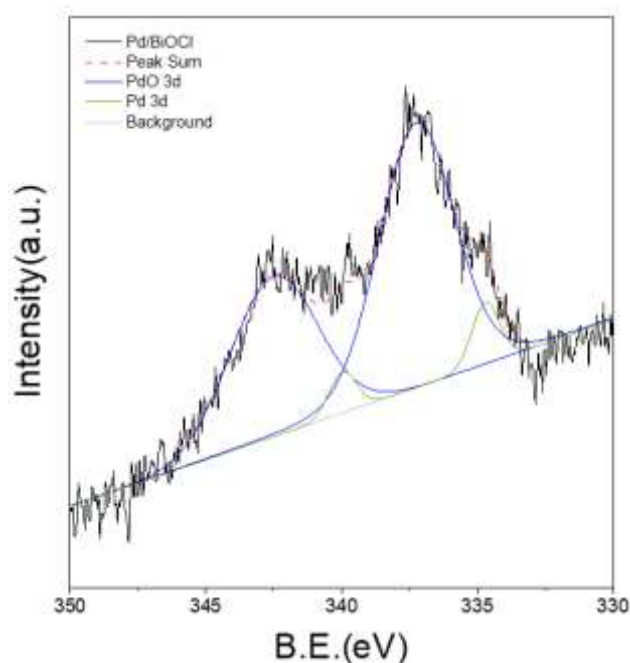


圖 6 Pd 的 XPS 圖譜(Pd/BiOCl)

討論：

(1)在圖 5 的 BiOCl 及 Pd/BiOCl 圖譜中，皆可以分出兩個明顯的主峰，且單一峰值中的兩個高峰分別代表 Bi  $4f_{7/2}$  及  $4f_{5/2}$  的鍵結能量，在 BiOCl 中 164.35eV 及 169.05eV 的峰值代表晶體表面正價 Bi 的鍵結能，然而在 Pd/BiOCl 中這兩個峰值

皆向更低的鍵結能處偏移(164.15eV 及 168.85eV)，代表表面的 Bi 周圍有較高的電子密度，進而可以推測為 Pd/BiOCl 表面具有更多的氧空缺，有助於還原效率的提升。

(2)在圖 6 中可以看出 Pd 是鑲嵌在 BiOCl 的表面，而出現 PdO 的主要原因為表面 Pd 的氧化造成。

### 3. 利用紫外光/可見光光譜儀測量能隙

研究結果：

利用 BiOCl、BiOBr 與 Pd/BiOCl 對於不同波長光線之吸收光譜計算得出晶體能隙(圖 7)依序為：3.23、2.75、2.46 (eV)

圖 7 BiOCl、BiOBr 與 Pd/BiOCl 的吸收光波長圖譜

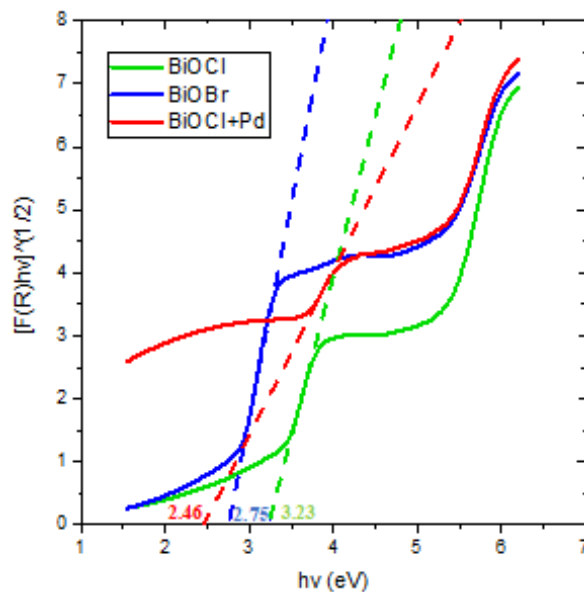


圖 7 BiOCl、BiOBr 與 Pd/BiOCl 的能隙

討論：

(1)在圖 7 顯示的檢測結果中，可看出 BiOCl 可吸收光之波長範圍落在紫外光的範圍中，而 BiOBr 可以吸收的光能範圍波長較 BiOCl 更偏向可見光，但其吸收的光能仍大多為紫外光；

(2)在 BiOCl 與 Pd/BiOCl 的比較中，可以看出加入鈹金屬會使 BiOCl 可以吸收更多較長波長的光能，因此較未摻入鈹金屬時可以吸收更多的可見光，也有更高的太陽光能利用效率。

### 4. 利用 SEM 觀測 BiOCl、BiOBr 與 Pd/BiOCl 的外型

研究結果：

圖 8、9、10 為 SEM 影像，BiOCl 與 BiOBr 是由片狀結構聚集成球形結構，而 Pd/BiOCl 則呈現分散的薄片狀。

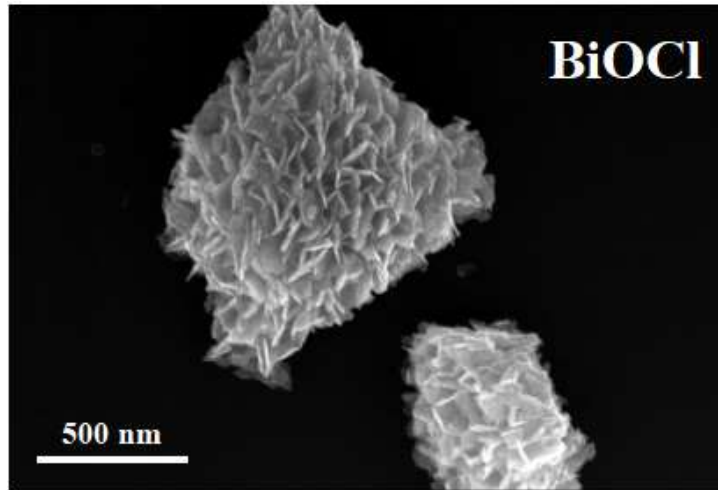


圖 8 BiOCl 的 SEM 影像

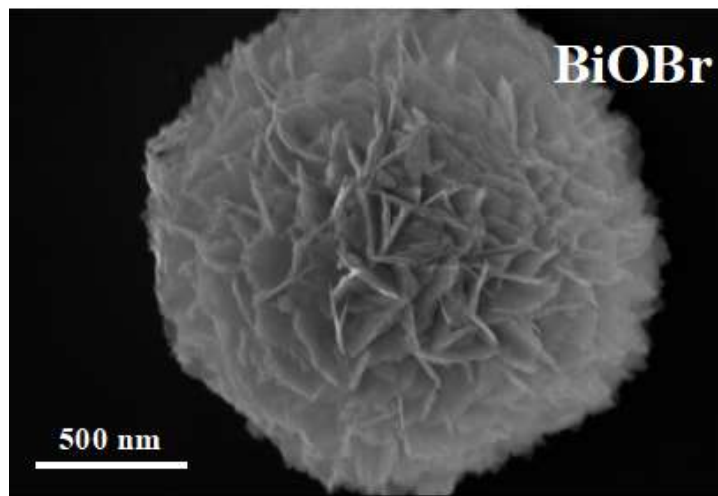


圖 9 BiOBr 的 SEM 影像

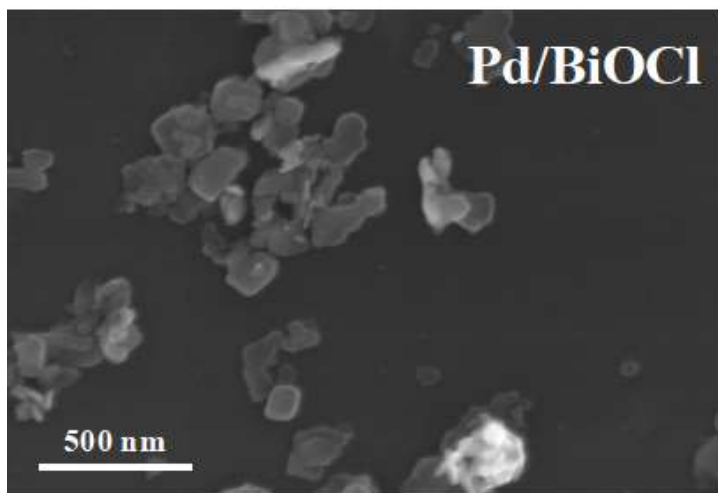


圖 10 Pd/BiOCl 的 SEM 影像

討論：

在 SEM 影像的圖片中，我們發現 BiOCl 與 BiOBr 都是由片狀聚集成球狀，而 Pd/BiOCl 則呈現薄片狀，可使相同質量之晶體擁有更大的表面積，且考慮我們的研究進行的是光催化還原二氧化碳反應，分散的片狀結構較聚集的球狀結構能夠更

加充分的接收光能，也能具有更大的面積與二氧化碳結合，進而提高還原反應效率。

#### 5. 利用 SEM 影像計算 BiOCl、BiOBr 與 Pd/BiOCl 晶體的尺寸

研究結果：

BiOCl、BiOBr 與 Pd/BiOCl 的片狀結構厚度皆為奈米尺度(依序為  $11.99 \pm 2.32 \text{ nm}$ 、 $14.73 \pm 2.82 \text{ nm}$ 、 $10.58 \pm 2.28 \text{ nm}$ )，而在 BiOCl、BiOBr 在聚集成球狀結構後為微米尺度的材料，直徑分別為  $1.369 \pm 0.364 \mu \text{ m}$ 、 $2.773 \pm 1.014 \mu \text{ m}$ ，而 Pd/BiOCl 則是奈米尺度的分散片狀結構，最大寬度為  $90.40 \pm 28.31 \text{ nm}$ 。

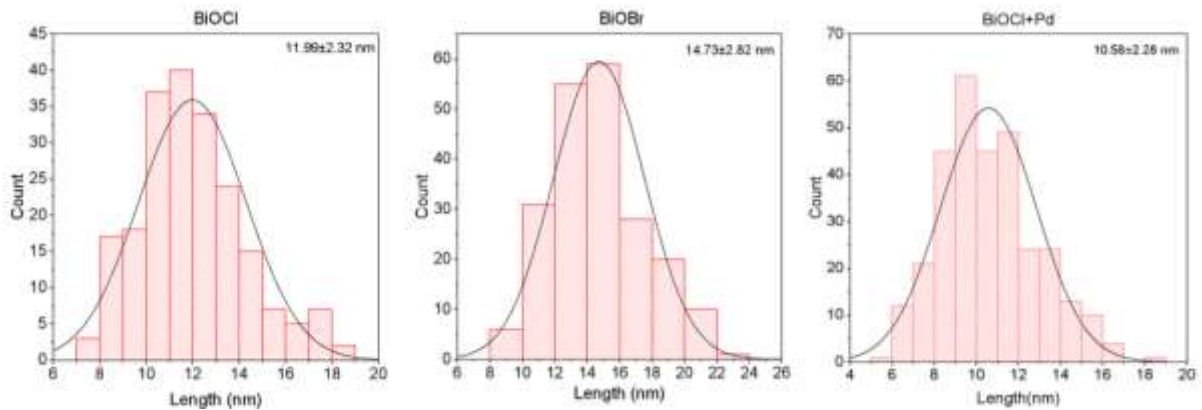


圖 11 晶體厚度

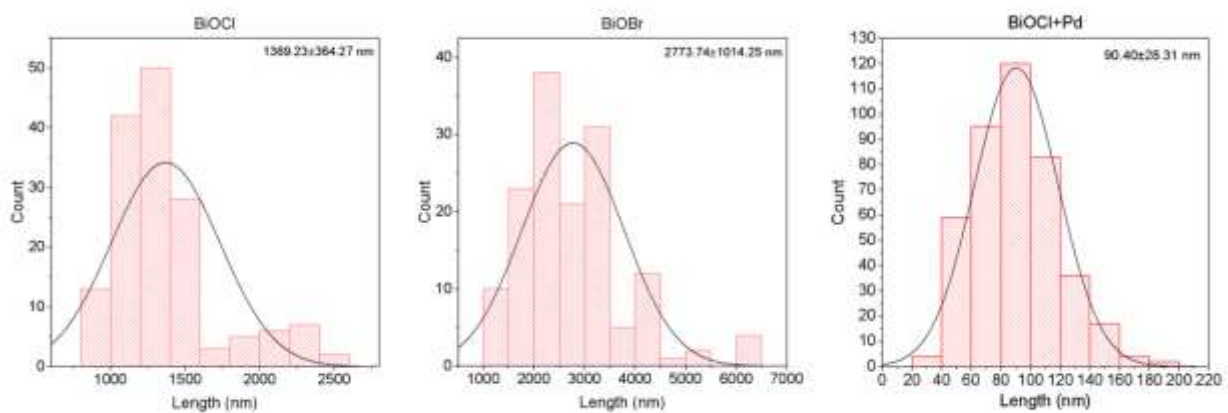


圖 12 晶體直徑、最大寬度

討論：

由測量結果中，我們發現 BiOCl 與 BiOBr 的片狀結構為奈米尺度，而在聚集成球狀後，都會形成微米尺度的晶體，但 Pd/BiOCl 仍會維持分散的片狀結構，所以仍是奈米尺度的晶體，因此 Pd/BiOCl 會更具有進行光催化反應的優勢。

#### 6. 利用 EDX Mapping 分析 BiOCl、BiOBr 與 Pd/BiOCl 的元素組成

研究結果：

圖 13、14、15 為 EDX 結果，顯示 BiOCl、BiOBr 及 Pd/BiOCl 中確實含有各元素，及其占的比例。

## BiOCl EDX

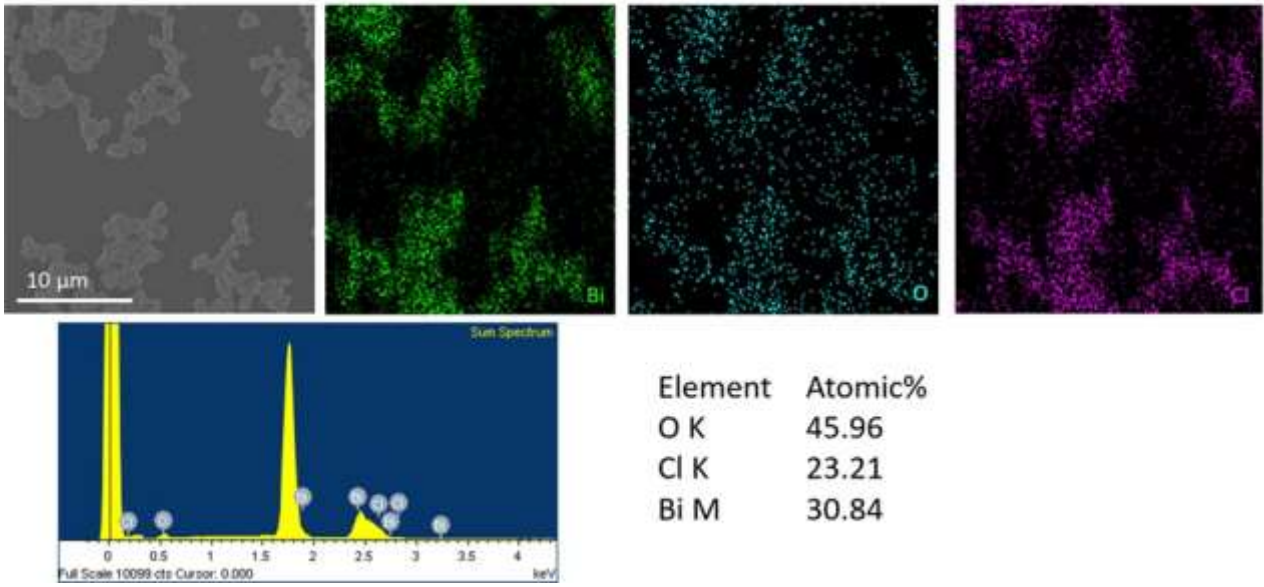


圖 13 BiOCl 之 EDX 結果

## BiOBr EDX

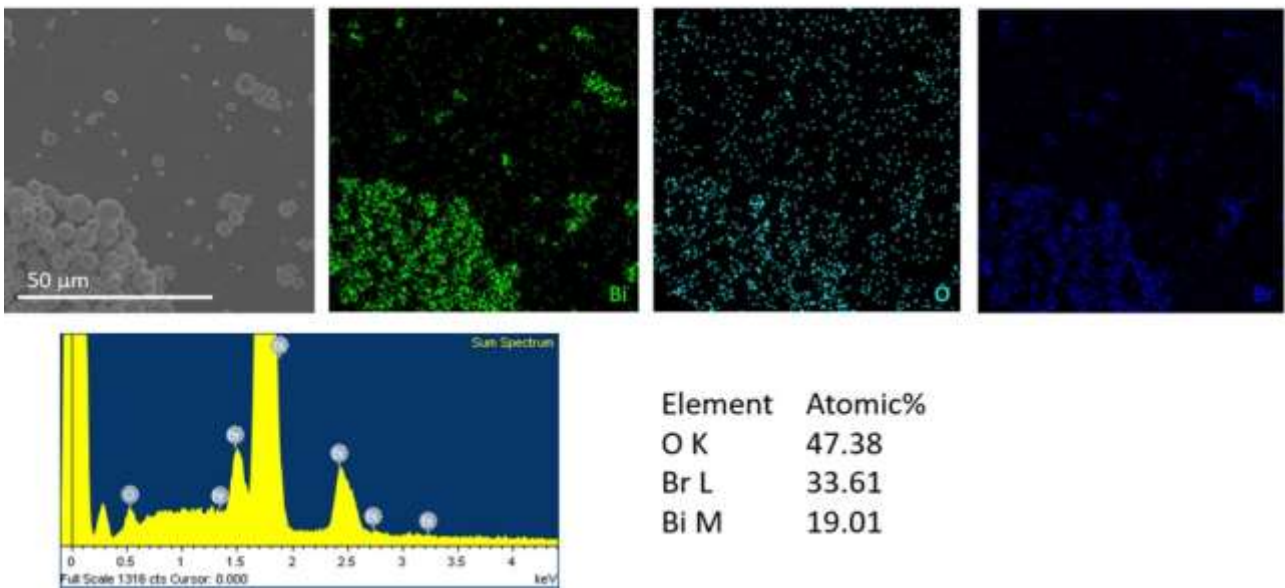


圖 14 BiOBr 之 EDX 結果

## Pd/BiOCl EDX

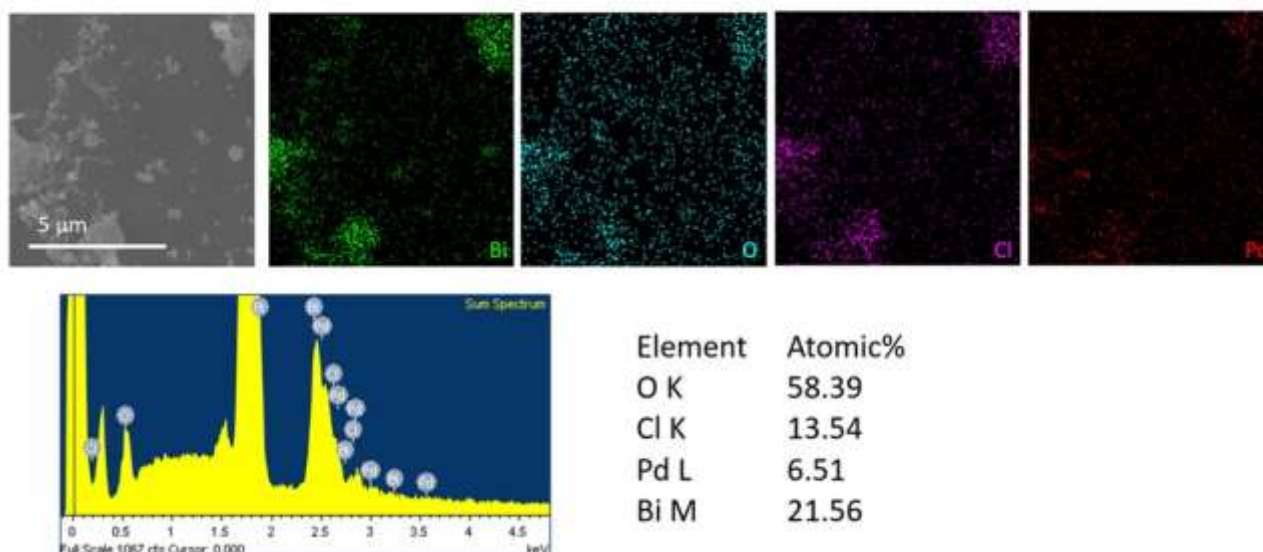


圖 15 Pd/BiOCl 之 EDX 結果

討論：

(1)由上圖的結果可以看出各元素在晶體中都有確實的分布。而在結果中的氧元素偏多，且較為分散，我們推測是由於我們進行檢測時是將材料附著於矽片上，因此在檢測時矽片上的氧化矽中的氧元素也會被偵測到，故會導致此結果。

(2)在結果中鉍元素及鹵族元素的比例並非如預期中的是 1:1，我們推測是由於鹵氧化鉍晶體的結構由 $[Bi_2O_2]$ 層與鹵素原子層交錯堆疊形成，故層與層之間的鍵結較弱，因此可能在晶體製備、清洗的過程中層與層結構之間的分離，並導致其中部分晶體的損失再加上 EDX 本身檢測較大的誤差所致。

(3)在 Pd/BiOCl 的結果中可以看出鉀元素確實有摻入晶體當中，且所占比例為 6.51%，占比不低，若是鉀結合入 BiOCl 的主體結構當中，必定會導致結構有非常大的改變，也會導致結果 1 當中 XRD 圖譜的不同，故此 EDX 結果可以再更加強鉀是鑲嵌於 BiOCl 的主體結構外的推論。

### (三)、光催化檢測結果

1. Pd/BiOCl 催化還原之產物的氣相層析質譜儀(GC-MS)的檢測結果研究結果：

透過氣相層析質譜儀(GC-MS)的檢測結果確定氣體產物為 CO 及 CH<sub>4</sub>。



圖 16 氣體產物之 GC-Mass 檢測結果(CO)

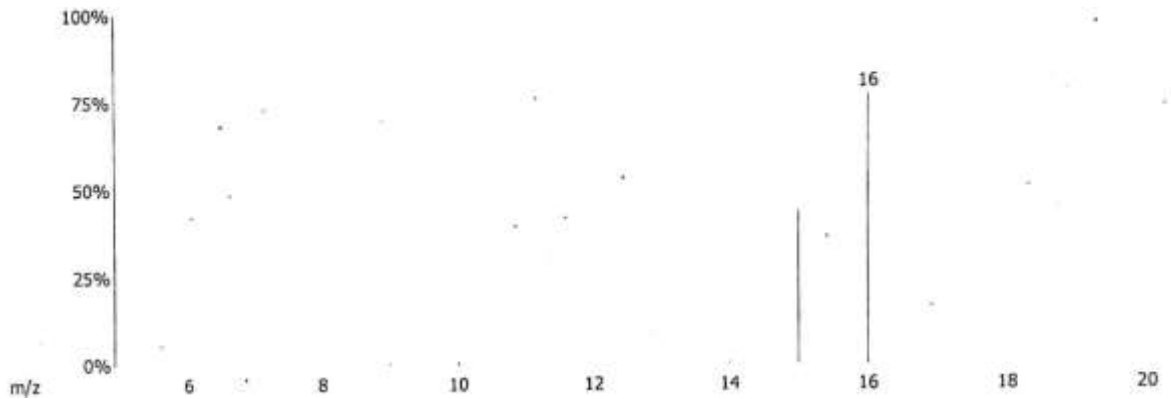


圖 17 氣體產物之 GC-Mass 檢測結果(CH<sub>4</sub>)

討論：

(1)由圖 16 可看出在 m/z 為 16 及 28 處，有明顯的峰值，在 12 處也有一個較小的峰值，可知其為 CO(28)進入 GC-Mass 後被打碎成 C(12)及 O(16)的碎片，可證明其確實為 CO 氣體。

(2)由圖 17 可看出在 m/z 為 15 及 16 處，有明顯的峰值，在 14 處也有一個較小的峰值，可知其為 CH<sub>4</sub>(16)進入 GC-Mass 儀器後被打掉 1 至 2 個 H 原子，分別形成 CH<sub>3</sub>(15)、CH<sub>2</sub>(14)，可證明其確實為 CH<sub>4</sub> 氣體。

## 2. BiOCl、BiOBr、Pd/BiOCl 催化還原之產物 GC-TCD 檢測結果

研究結果：

由 GC-TCD 的檢測結果與標準品比較後，得出氣體產物中各產物的單位時間產率，且總還原產物及含碳還原產物的產率皆以 Pd/BiOCl 為最高。

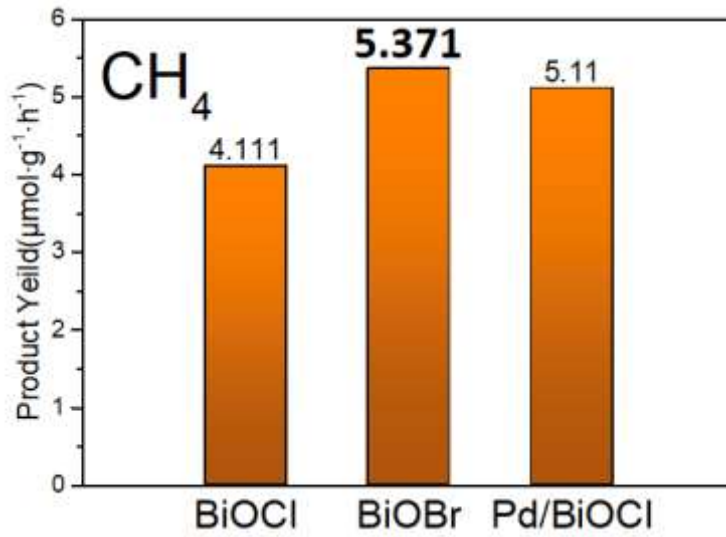


圖 18  $\text{CH}_4$  之還原產率比較

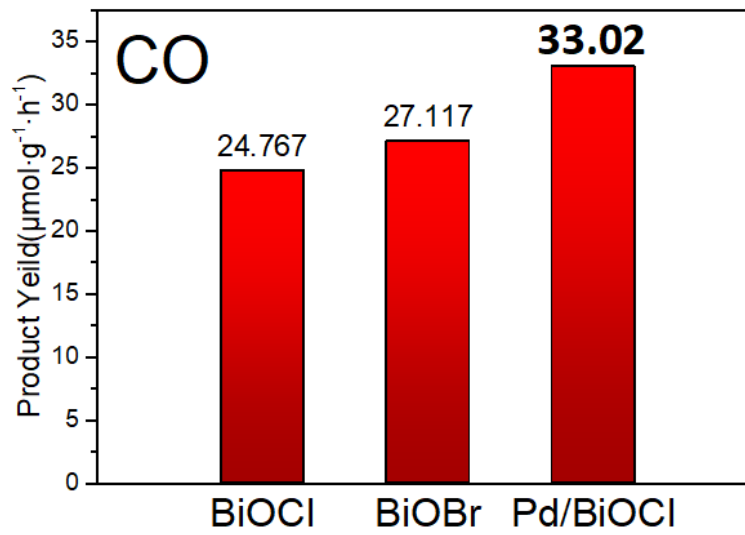


圖 19 CO 之還原產率比較

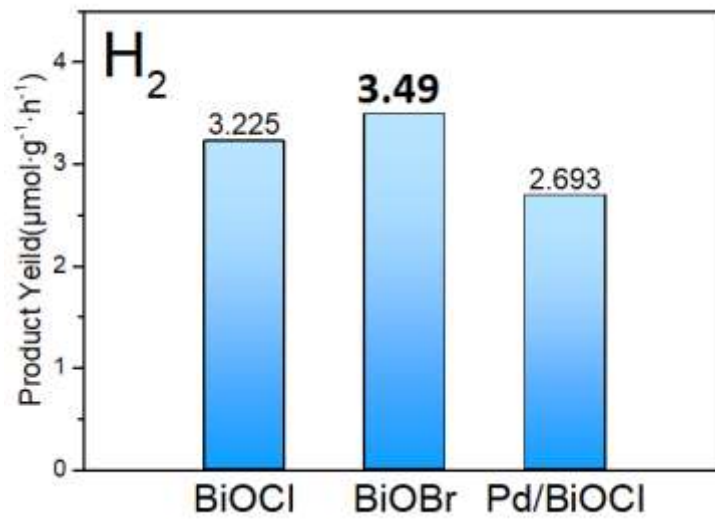


圖 20  $\text{H}_2$  之還原產率比較



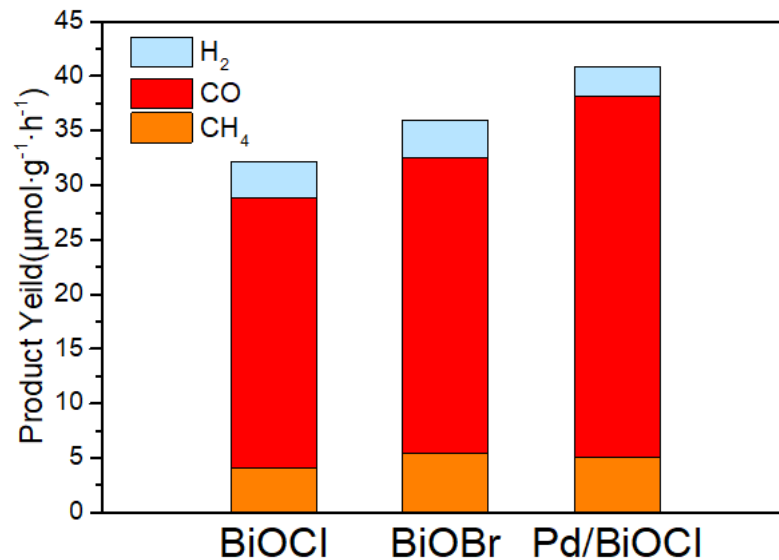


圖 21 還原產率之綜合比較

討論：

(1)由圖 18 至圖 20 可以看出 BiOBr 具有最高產生 CH<sub>4</sub>、H<sub>2</sub> 的效率，而 Pd/BiOCl 具有最佳還原 CO 的效率。

(2)由圖 21 可以發現單位時間之產生氣體總量，由高至低依序為 Pd/BiOCl、BiOBr、BiOCl，符合前面所提到之各項檢測結果。

(3)單位時間之產生氣體總量及含碳還原產物的產率皆以 Pd/BiOCl 為最高。

## 四、結論與應用

### (一)、結論

1. 可成功利用水熱法簡易的一步合成 BiOCl、BiOBr、Pd/BiOCl 晶體。
2. 摻入鈦金屬後的 BiOCl 晶體能隙會降低，導致晶體可吸收光波長範圍的增加，並吸收更多的可見光，因此較未摻鈦之晶體具有更佳的光能利用效率。
3. 摻入鈦金屬後的 BiOCl 晶體會維持分散的片狀結構，不會聚集成球形結構，故為奈米尺度的材料，且分散的片狀結構能夠更加充分的接收光能，也能具有更大的面積與二氧化碳結合，因此具有較佳的光催化性能。
4. Pd/BiOCl 晶體表面具有更多的氧空缺含量，故具有更佳的光催化還原能力。
5. BiOCl、BiOBr、Pd/BiOCl 光催化還原的氣體產物皆有 CO、CH<sub>4</sub>。而總還原產物及含碳還原產物的產率皆以 Pd/BiOCl 為最高。

### (二)、未來展望及應用

1. 我們希望未來可以加入液態還原產物的檢測，使我們於還原產物的辨識可以再進一步的延伸，也能更好的比較各晶體的光催化性能。此外，也可以嘗試改變實驗中光催化反應時的條件，以增加液體產物的種類或產率。
2. 在未來可以改變摻入的鈦金屬的比例，期許找到最佳的比例，使其輔助及優化的

效果最大化。

3. 在未來可以嘗試合成 Pd/BiOBr，期許晶體具有更佳的光催化還原 CO<sub>2</sub> 效率。

4. 鹵氧化鉍晶體在照光能夠產生電子-電洞對，所以我們也期許能夠將此材料應用於殺菌、分解氣體污染物、降解染料等方面，增加鹵氧化鉍晶體作為光觸媒的應用範圍。

## 五、參考文獻

1. Generalized One-Pot Synthesis, Characterization, and Photocatalytic Activity of Hierarchical BiOX (X = Cl, Br, I) Nanoplate Microspheres. Xi Zhang, Zhihui Ai, Falong Jia, and Lizhi Zhang. 2008, 112, 3, 747 – 753.
2. CO<sub>2</sub> hydrogenation to high-value products via heterogeneous catalysis. Run-Ping Ye, Jie Ding, Weibo Gong, Morris D. Argyle, Qin Zhong, Yujun Wang, Christopher K. Russell, Zhenghe Xu, Armistead G. Russell, Qiaohong Li, Maohong Fan & Yuan-Gen Yao. 2019, Dec, 13.
3. Anthropogenic Chemical Carbon Cycle for a Sustainable Future. George A. Olah, G. K. Surya Prakash, and Alain Goeppert. 2011, 133.
4. Photocatalytic Reduction of CO<sub>2</sub> on TiO<sub>2</sub> and Other Semiconductors. Severin N. Habisreutinger, Prof. Lukas Schmidt-Mende, Dr. Jacek K. Stolarczyk. 13 June 2013.
5. Photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> on BiOX : Effect of halogen element type and surface oxygen vacancy mediated mechanism. Xuejun Ren, Meichao Gao, Yanfeng Zhang, Zizhong Zhang, Xingzhong Cao, Baoyi Wang, Xuxu Wang. 5 October 2020, 119063.
6. The stabilities and electronic structures of single-layer bismuth oxyhalides for photocatalytic water splitting. Xue Zhang, Baihai Li, Jianlin Wang, Yu Yuan, Qiuji Zhang, Zhazhong Gao, Li-Min Liub, Liang Chenc. 16 Oct 2014.
7. Does noble metal modification improve the photocatalytic activity of BiOCl? Liang Kong, Zheng Jiang, Henry H.-C. Lai, Tiancun Xiao, Peter P. Edwards. June 2013, Pages 286–293.
8. Bi/BiOCl Nanosheets Enriched with Oxygen Vacancies to Enhance Photocatalytic CO<sub>2</sub> Reduction. Shuqi Wu, Junbu Wang, Qingchuan Li, Zeai Huang, Zhiqiang Rao, Ying Zhou. 6 January 2021.
9. Fabrication of oxygen vacancy-rich 3D/2D BiO1-XBr/BiOCl heterostructures towards efficient charge separation for enhanced photodegradation activity. Wenli Zhao, Xu Wang, Wenliang Wang, Tongyu Han, Hongtao Wang, Haifeng Shi. November 2021, 111448.
10. Oxygen vacancy dependent photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction activity in liquid-exfoliated atomically thin BiOCl nanosheets. Xiaozhou Zhao, Yuguo Xia, Haiping Li, Xiang Wang, Jing Wei, Xiuling Jiao, Dairong Chen. 15 November 2021, 120426.

11. Oxygen-vacancy-rich BiOCl with 3D network structure for enhanced photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction and antibiotic degradation Jingke Songa, Zhe Zhanga, Songsong Zhia, Bingxuan Niub, Han Dongc, Dapeng Wua, Kai Jiang. 2016, 6, 12, 8276 - 8285.
12. Van Der Waals gap-rich BiOCl atomic layers realizing efficient, pure-water CO<sub>2</sub>-to-CO photocatalysis. Yanbiao Shi, Jie Li, Chengliang Mao, Song Liu, Xiaobing Wang, Xiufan Liu, Shengxi Zhao, Xiao Liu, Yanqiang Huang, Lizhi Zhang. 11 October 2021.
13. Enhanced Production of Formic Acid in Electrochemical CO<sub>2</sub> Reduction over Pd-Doped BiOCl Nanosheets. Pin-An Hsieh, Peng-Jen Chen, Lian-Ming Lyu, Sheng-Yu Chen, Mei-Chun Tseng, Mei-Ying Chung, Wei-Hung Chiang, Jeng-Lung Chen, and Chun-Hong Kuo. 2021, 13, 58799-58808.

## 【評語】 030004

本研究合成出的三種鹵氧化鉍材料 BiOCl、BiOBr 以及 BiOCl + Pd，期望能作為光催化還原二氧化碳的觸媒，是目前節能減碳政策下的重要研究課題。本作品展示三種材料的合成與鑑定，並用 BiOCl + Pd 做初步的光催化 CO<sub>2</sub>。

以下幾點建議提供給作者作參考：

1. 材料的鑑定有些疑問需澄清。
2. EDX 元素分析顯示 Bi、O、X (Cl 或 Br) 的比例與 BiOX 不符合。
3. XPS 顯示 Pd-O 形成鍵結，然而 XRD 顯示的 BiOCl 的結構未被破壞(注意依照 EDX 分析 Bi：Pd 約為 3：1 的比例)。
4. BiOCl + Pd 的 XRD 圖中，大約 38 度的峰源自於何物？二氧化碳還原反應的產物生成率應做計算，此外，為何要加入 Pd 至 BiOCl？是否對 CO<sub>2</sub> 還原反應其必要性？報告中缺少 BiOCl 做催化劑的實驗。