

中華民國第 59 屆中小學科學展覽會  
作品說明書

---

高級中等學校組 化學科

佳作

050204

紫化為淨-三元鹵氧化鈹及其複合類石墨相氮化  
碳(g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)特性與降解結晶紫(CV)活性之研究

學校名稱：臺中市立文華高級中等學校

作者： 高二 沈仕傑 高二 吳璨霖	指導老師： 梁玉龍
-------------------------	--------------

關鍵詞：可見光光觸媒、水熱法、光催化降解

## 摘要

鹵氧化鈹是第三代太陽能電池的材料，受到極高重視。鹵氧化鈹和  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  皆為可見光光觸媒，將其彼此複合可增加其活性。研究利用水熱法 (hydrothermal method) 在高壓釜 (autoclave) 中合成三元鹵氧化鈹及其複合物 ( $\text{BiO}_x\text{Cl}_y/\text{BiO}_m\text{Br}_n/\text{BiO}_p\text{I}_q$ 、 $\text{BiO}_x\text{Cl}_y/\text{BiO}_m\text{Br}_n/\text{BiO}_p\text{I}_q/g\text{-C}_3\text{N}_4$ )，成功做出鹵氧化鈹的一系列化合物，並檢測其特性。三元鹵氧化鈹及其複合物是可見光驅動之光觸媒，因此將其降解結晶紫染料(Crystal Violet, CV)來評估其活性。在 pH 值為 1 與 4 時觸媒樣品光生電子電洞的重組率較低，此對於降解效率有益。在沒有複合  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  的情況， $\text{BC}_1\text{B}_1\text{I}_1\text{-4-100-12}$  樣品降解結晶紫的效率最為理想。而在 pH 值為 10 且有複合的情況， $\text{BC}_1\text{B}_1\text{I}_1\text{-10-100-12-10wt}\%g\text{-C}_3\text{N}_4$  樣品降解結晶紫的效率最為理想，其光催化降解效率增為 1.8 倍。因此，複合光觸媒可增加降解效率，更有效處理紡織與染整等有機廢污水，大大減少廢污水的污染。

## 壹、研究動機

科技與工業的日益進步使人類的生活更加便利，除了追求方便外，人們更進一步要求美觀，因此日常生活中許多的用品都會使用大量的人工染料，同時，這些染料也對環境帶來很大的影響。紡織與染整工業，每年皆會產生含染料的廢水，其中除了染料本身產生的毒性會破壞環境外，其在分解過程中產生的中間產物也可能有致癌性，且每年就有 10%~20%的染料被排放至河川變成廢水進而造成汙染【1】。而常應用在紡織工業中的染料種類為三苯甲烷類 (triphenylmethane)，此系列的染料在很多國家都被視為禁用藥劑，但是因其便宜且取得容易，因此在世界各地還是很常見，若這些染整廢水隨意排入河川可能會造成環境浩劫。如此看來，處理這樣的染料以保護環境是應該也是必須的，也因此我們需正視這個問題。

現今已研究出許多方法降解有機汙染物，包括化學氧化法 (chemical oxidation)【2】、吸附 (absorption)【3】、化學凝聚法 (chemical coagulation)【4】、生物降解法 (biodegradation method)【5】和光催化法 (photocatalysis)【6】等，各項方法在反應過程中會有部分受到限制或是缺點，化學氧化法不能礦化所有有機物質、吸附則無法將汙染物本身降解 (degradation)、化學凝聚法會產生大量的汙泥而生物降解法需要大量的反應時間以及耗氧量，較佳的方法應為光催化法，其優點具備高降解率而使汙染物礦化的特性，此外，這個方法可以用來處理廢水、整治環境和裂解 (splitting) 水產生氫和氧等，在科學領域中備受矚目，近期也有許多相關研究。

目前，TiO<sub>2</sub>（二氧化鈦）有大量降解有機污染物和廢水處理的相關研究及文獻，但其能帶間隙值（Energy gap）較寬，約 3.1eV，只在紫外光的照射下有較佳的活性，也因其吸收光區位在紫外光區【7】，其可用性會受到限制，因太陽光中，紫外光佔 4%，可見光卻佔 30%~40%，所以發展更高效能的可見光光觸媒已然成為重要的研究課題。

## 貳、研究目的

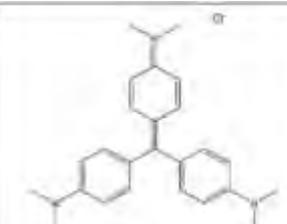
利用水熱法合成，改變合成參數，包括：溫度、時間、g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 重量比，製備出 BiO<sub>x</sub>Cl<sub>y</sub> / BiO<sub>m</sub>B<sub>n</sub> / BiO<sub>p</sub>I<sub>q</sub> 及其複合 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 之奈米複合光觸媒，藉由降解含三苯甲烷結構之目標污染物結晶紫（Crystal Violet, CV）水溶液研究其相關反應機制並進行探討。

## 參、研究設備與器材

### 一、文獻探討

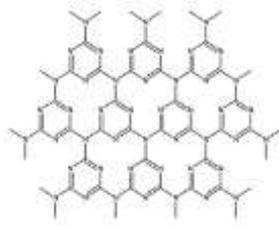
結晶紫屬於三苯甲烷類的染料，是以三苯環連接甲烷為母體的染料。

表一 結晶紫簡介表

	染料名稱	結晶紫 (Crystal violet)
	化學式	C <sub>25</sub> H <sub>30</sub> ClN <sub>3</sub> ·xH <sub>2</sub> O
	分子量	407.98 g mol <sup>-1</sup>
	溶解度	25°C下 16 gL <sup>-1</sup>
	吸收波長	λ <sub>max</sub> =591nm

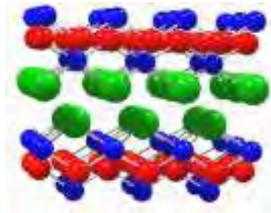
三苯甲烷染料對於生物及人體，會產生細胞毒性，並造成致癌性及遺傳毒性等危害，而結晶紫（Crystal Violet, CV）則會對人體造成黏膜潰瘍、腸胃炎、噁心等傷害【8,9】，因此去除三苯基甲烷類的染料有其研究之必要性。

異質複合材料則以類石墨相氮化碳(g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)較為常見，如圖一所示。g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 其能帶位於 2.7eV 左右，所以其本身即為可見光觸媒，但因其光催化效率因光生電子電洞重組率高而受限制，因此有眾多的 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 複合其他異質光觸媒的研究發表，以產生異質結構複合光觸媒，更快分離光生電子電洞，增加光催化效率【10】



圖一 類石墨相氮化碳示意圖

鹵氧化鉍  $\text{BiO}_x\text{Cl}_y / \text{BiO}_m\text{Br}_n / \text{BiO}_p\text{I}_q$  作為一種新型光催化劑，其特殊的層狀結構，適合的能帶寬度以及優異的催化性能引起許多研究者的注意【11】。



圖二  $\text{BiOCl}$  的結構示意圖 (小球代表  $\text{Bi}^{3+}$ , 中球代表  $\text{O}^{2-}$ , 大球代表  $\text{Cl}^-$ ) 【12】

## 二、實驗材料

### (一) 觸媒合成材料

1. 硝酸鉍( $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )
2. 氯化鉀( $\text{KCl}$ )
3. 溴化鉀( $\text{KBr}$ )
4. 碘化鉀( $\text{KI}$ )

### (二) 異質複合材料

1. 乙二醇( $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ )
2. 類石墨相氮化碳( $\text{g-C}_3\text{N}_4$ )

### (三) 光催化活性實驗藥品

結晶紫 (Crystal Violet)

## 三、材料鑑定

本研究以 XRD、FT-IR、SEM-EDS、DRS、PL 等儀器來觀察合成之樣品的結構組成、化學鍵結、表面型態、結晶構造還有吸收光譜。使用的儀器如下：

- (一) X 射線粉末繞射儀(X-Ray Powder Diffractometer, XRD)
- (二) 傅立葉轉換紅外光譜儀(FT-IR)



圖三 傅立葉轉換紅外光譜儀(FT-IR)照片

(三)掃描式電子顯微鏡附 X 光能量分散光譜儀(SEM-EDS)

(四)紫外光-可見光漫反射儀(DRS)



圖四 紫外光-可見光漫反射儀(DRS)照片

(五)螢光光譜儀(PL)

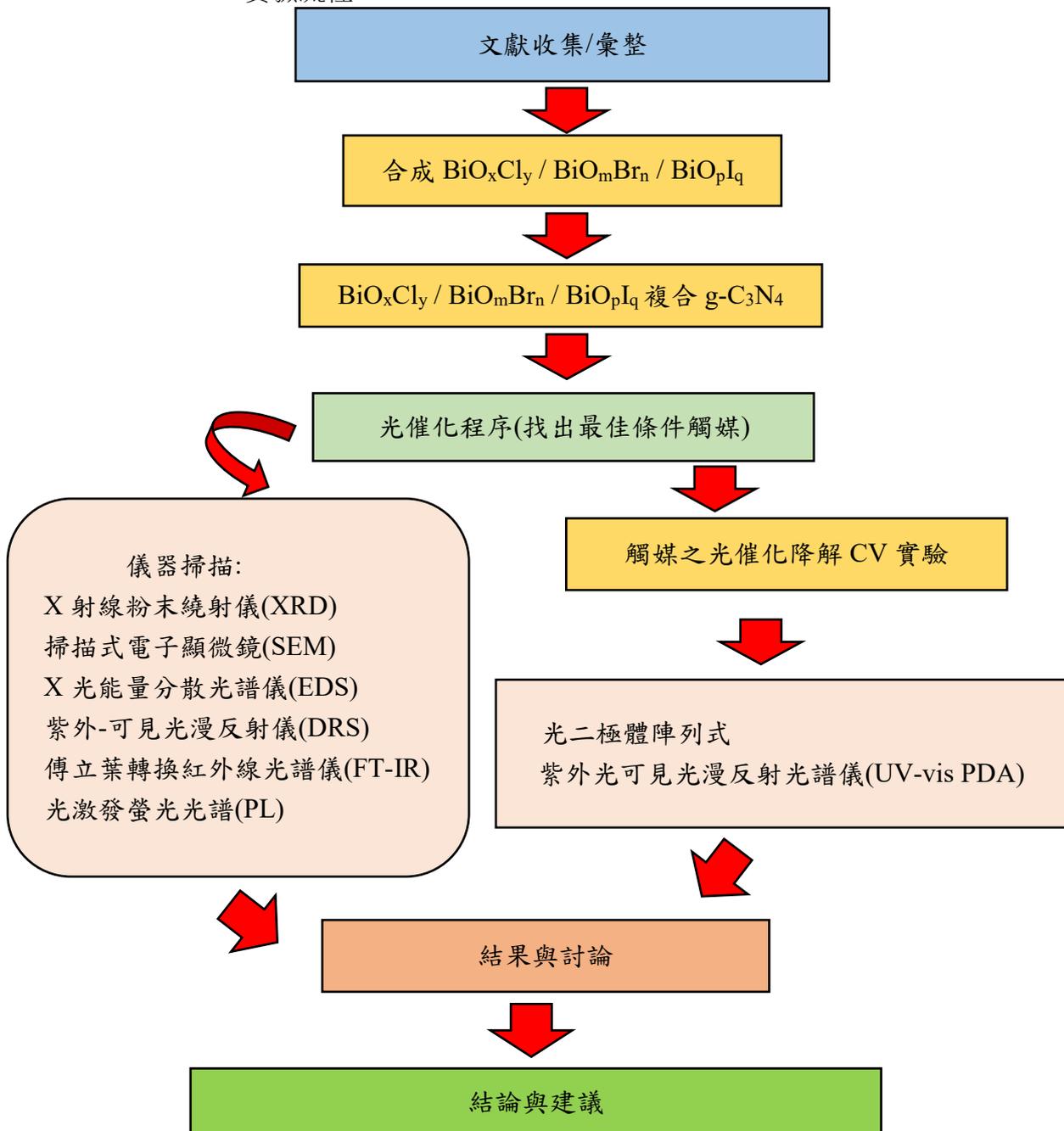


圖五 螢光光譜儀(PL)照片

(六) 光二極體陣列式紫外光可見光漫反射光譜儀(UV-vis PDA)

## 肆、研究過程與方法

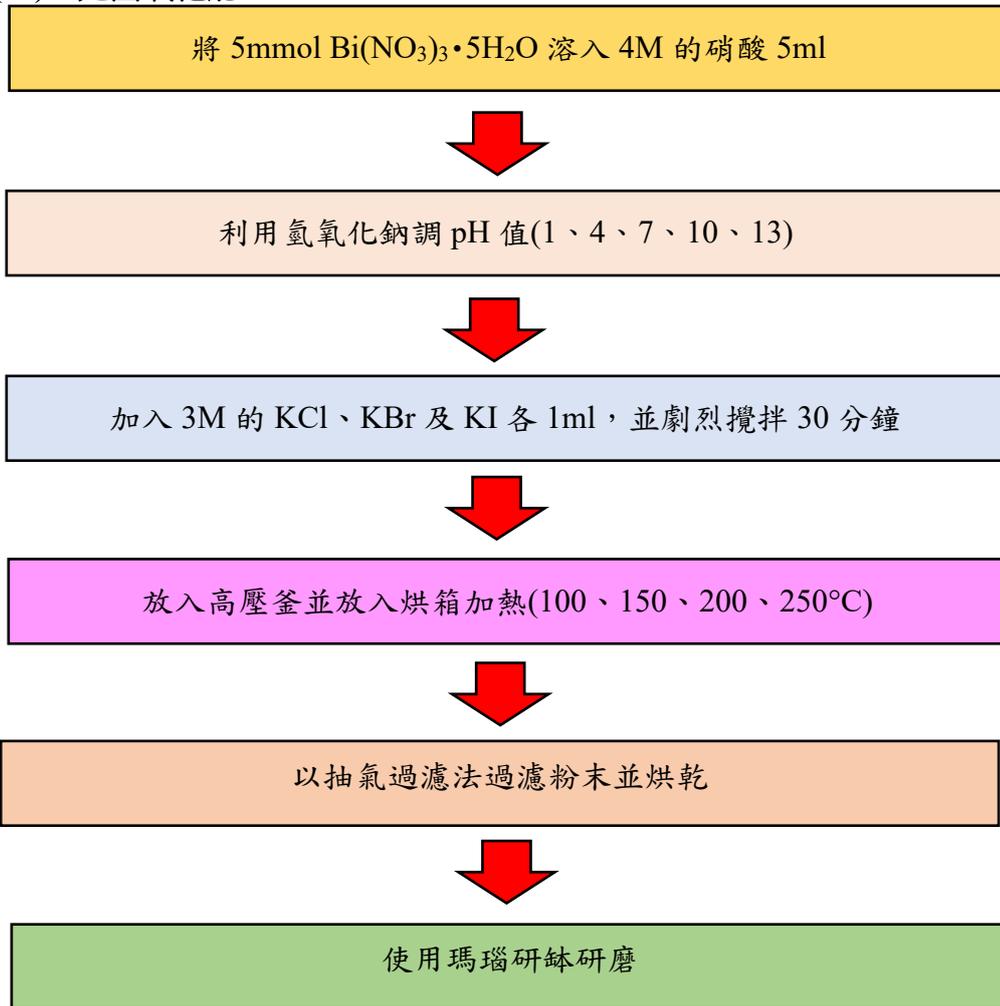
### 一、實驗流程



圖六 實驗流程圖

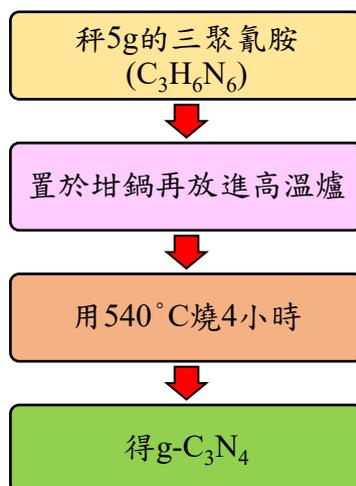
## 二、觸媒合成方法

### (一)三元鹵氧化鉍:



圖七 觸媒製作流程圖

### (二)g- $\text{C}_3\text{N}_4$ :



圖八  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  製作流程圖

(三)複合觸媒:



圖九 複合觸媒製作流程圖

(四)樣品編碼

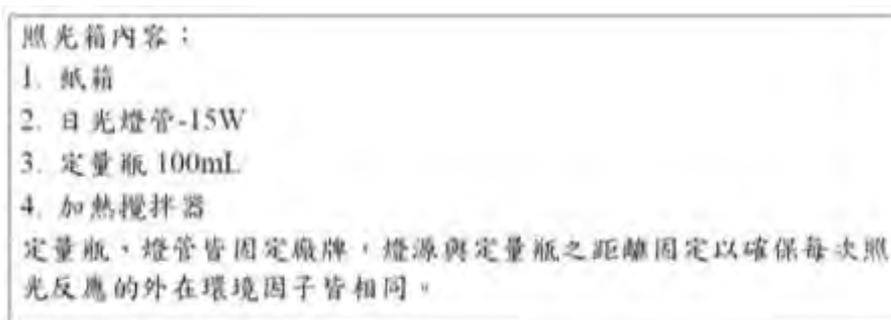
如表，第一個 B 符號代表 Bi 元素；第二個 C 符號代表 Cl 元素；第三個符號 B 符號代表 Br 元素；第四個符號 I 符號代表 I 元素；而 C、B、I 後的數字代表此元素莫耳數比。改變變因分別為溫度及時間，則標示在代號之後。

表二 三元鹵氧化鉍之樣品代碼表

BC1B1I1				
pH	Temperature(°C)			
	100	150	200	250
1	BC1B1I1-1-100-12	BC1B1I1-1-150-12	BC1B1I1-1-200-12	BC1B1I1-1-250-12
4	BC1B1I1-4-100-12	BC1B1I1-4-150-12	BC1B1I1-4-200-12	BC1B1I1-4-250-12
7	BC1B1I1-7-100-12	BC1B1I1-7-150-12	BC1B1I1-7-200-12	BC1B1I1-7-250-12
10	BC1B1I1-10-100-12	BC1B1I1-10-150-12	BC1B1I1-10-200-12	BC1B1I1-10-250-12
13	BC1B1I1-13-100-12	BC1B1I1-13-150-12	BC1B1I1-13-200-12	BC1B1I1-13-250-12

(五)、照光程序

在每個實驗項目裡，依條件配製有機物溶液濃度，再定量至 100mL，取 5mL 定為 C<sub>0</sub>，再秤取光觸媒樣品加入有機物，以磁石攪拌器攪拌，反應溶液置於可見光照光箱或暗箱中，於開放系統進行催化反應，遮光攪拌 30 分鐘後，於反應溶液中取出 7mL 離心（轉速：4000 rpm，時間 15 min）兩次後取 5mL 定為 0hr。之後反應過程中，依比例時間取樣之，光催化實驗於每次取 7 mL 進行離心兩次後取 5mL 裝於藥瓶中。



圖十 照光箱簡介圖



圖十一 降解取樣溶液圖，從左至右為：-0.5、0、4、8、12、24、48、72、96hr。

(-0.5hr 是原始溶液、-0.5~0hr 是暗室，4 是開燈後 4hr，8 是開燈後 8hr，以此類推。)

## 伍、研究結果與討論

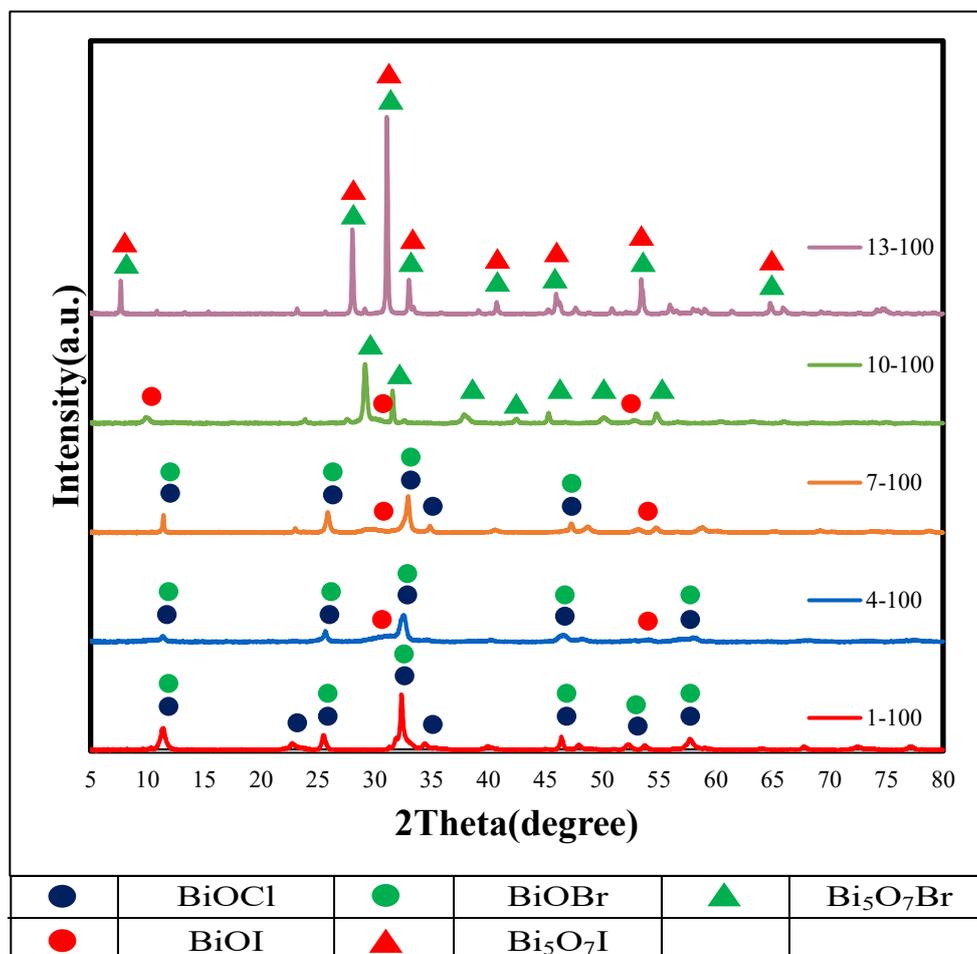
本章節主要分為兩個主題，一個是三元鹵氧化鉍( $\text{BiO}_x\text{Cl}_y / \text{BiO}_m\text{Br}_n / \text{BiO}_p\text{I}_q$ )，另一個為三元鹵氧化鉍複合  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 。將個別探討其表面特性與光降解結晶紫染料之效果，以從中找出具有最佳光催化效果的樣品合成條件。在表面特性分析的部分，分別會藉由 X 射線粉末繞射儀分析(XRD)、傅立葉轉換紅外光譜(FT-IR)、紫外-可見光漫反射儀(DRS)、掃描式電子顯微鏡(SEM)、X 光能量分散光譜儀(EDS)、螢光光譜儀(PL)來了解觸媒之特性。另外在光催化降解實驗的部分，則是利用紫外-可見光分光光譜儀(UV-Vis PDA)來進行測量。

### 一、分析 BC1B1I1-100/150/200/250-1/4/7/10/13-12 之表面特性

本章節主要是利用改變樣品合成溫度、pH 值，來觀察樣品的變化。而溫度的變化有四種，分別為  $100^\circ\text{C}$ 、 $150^\circ\text{C}$ 、 $200^\circ\text{C}$ 、 $250^\circ\text{C}$ ；另外改變的 pH 值有 1、4、7、10、13 等五種，樣品數量總計 20 個。接下來將針對這些樣品進行儀器的分析與鑑定。

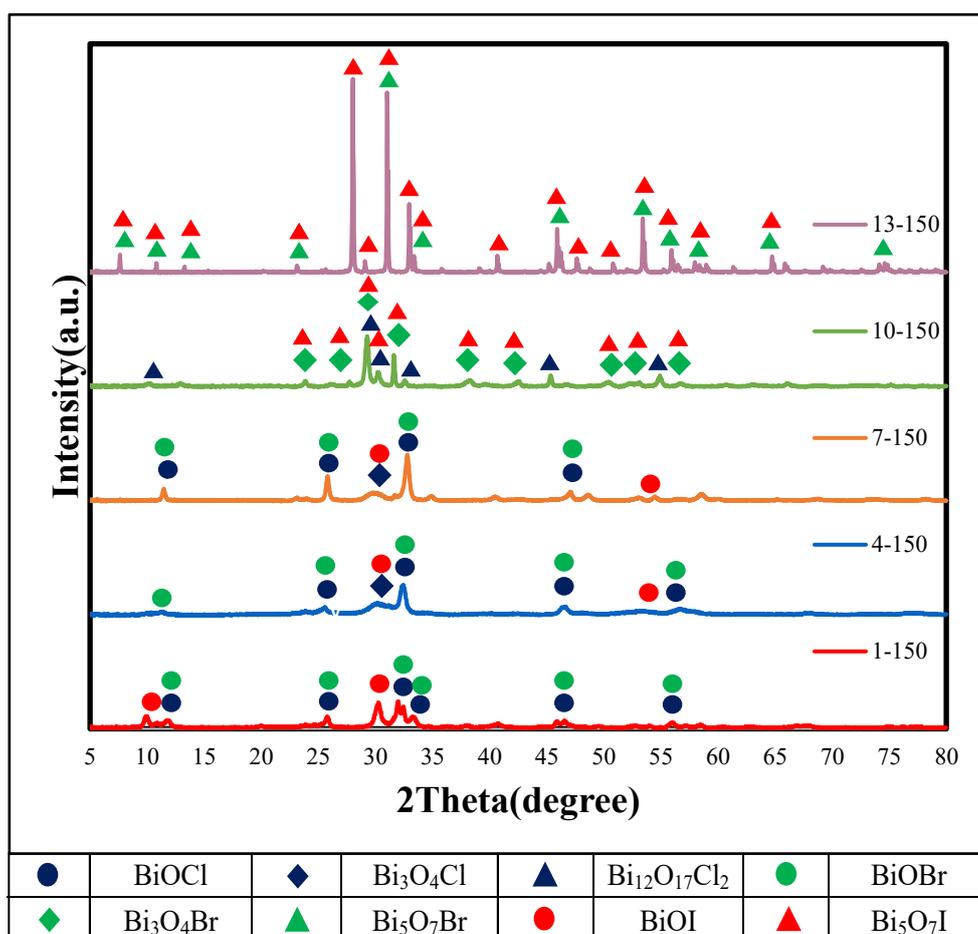
#### (一)、X 射線粉末繞射圖(XRD)

XRD 的鑑定是為了辨識我們所合成的樣品是由哪些化合物所組成，就像是人類的指紋，每種化合物都會有它自己的光譜，藉由對這樣光譜的分析比對，我們就能得知樣品的組成。



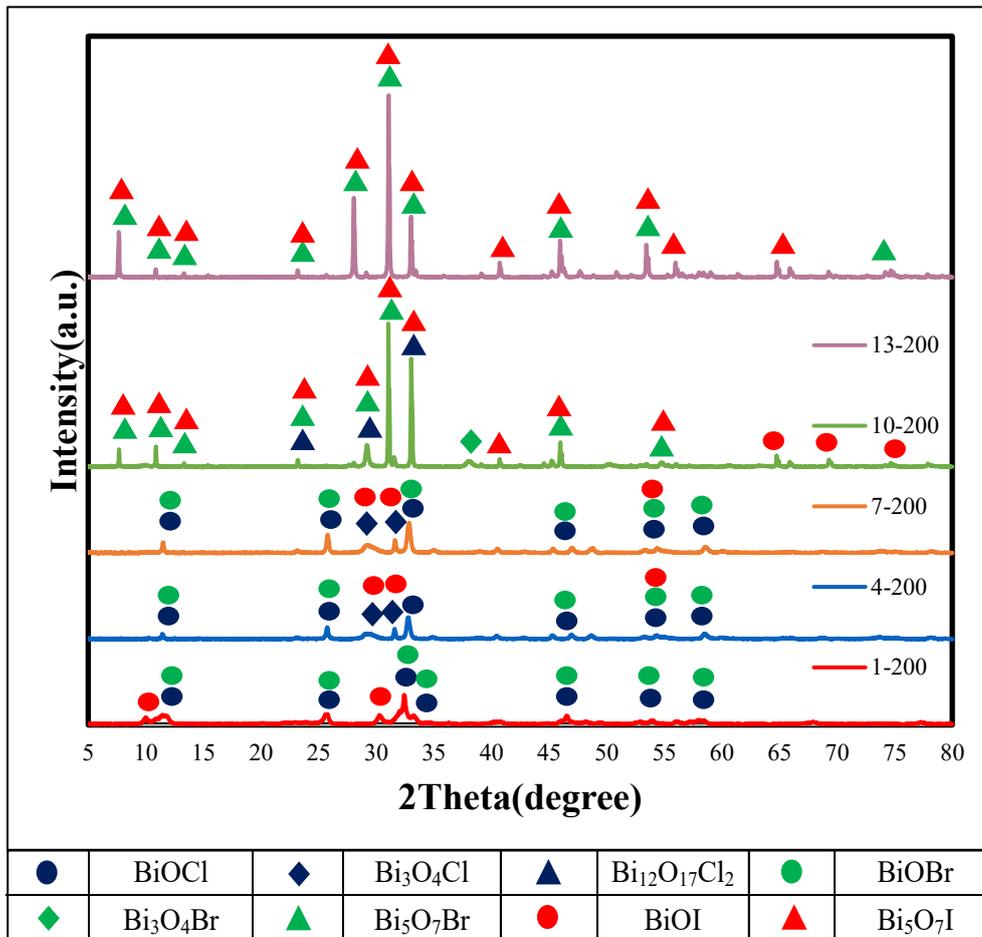
圖十二  $\text{BiO}_x\text{Cl}_y/\text{BiO}_m\text{Br}_n/\text{BiO}_p\text{I}_q$  合成比例  $\text{Cl} : \text{Br} : \text{I} = 1 : 1 : 1$ ，水熱溫度為  $100^\circ\text{C}$  之各 pH 值的 XRD 圖

根據 XRD 對照的結果，從圖十二以發現在我們所合成的樣品中，並沒有殘留未反應完全的氧化鈹或硝酸鈹等其它的晶相。在 pH 值為 1 時，樣品是由 BiOCl 和 BiOBr 組成；在 pH 值為 4、7 時，樣品是由 BiOCl、BiOBr 與 BiOI 所組成；到了 pH 值為 10 時，樣品的組成為 Bi<sub>5</sub>O<sub>7</sub>Br 以及 BiOI；而當 pH 值到了 13 時，樣品的組成則為 Bi<sub>5</sub>O<sub>7</sub>Br 及 Bi<sub>5</sub>O<sub>7</sub>I。



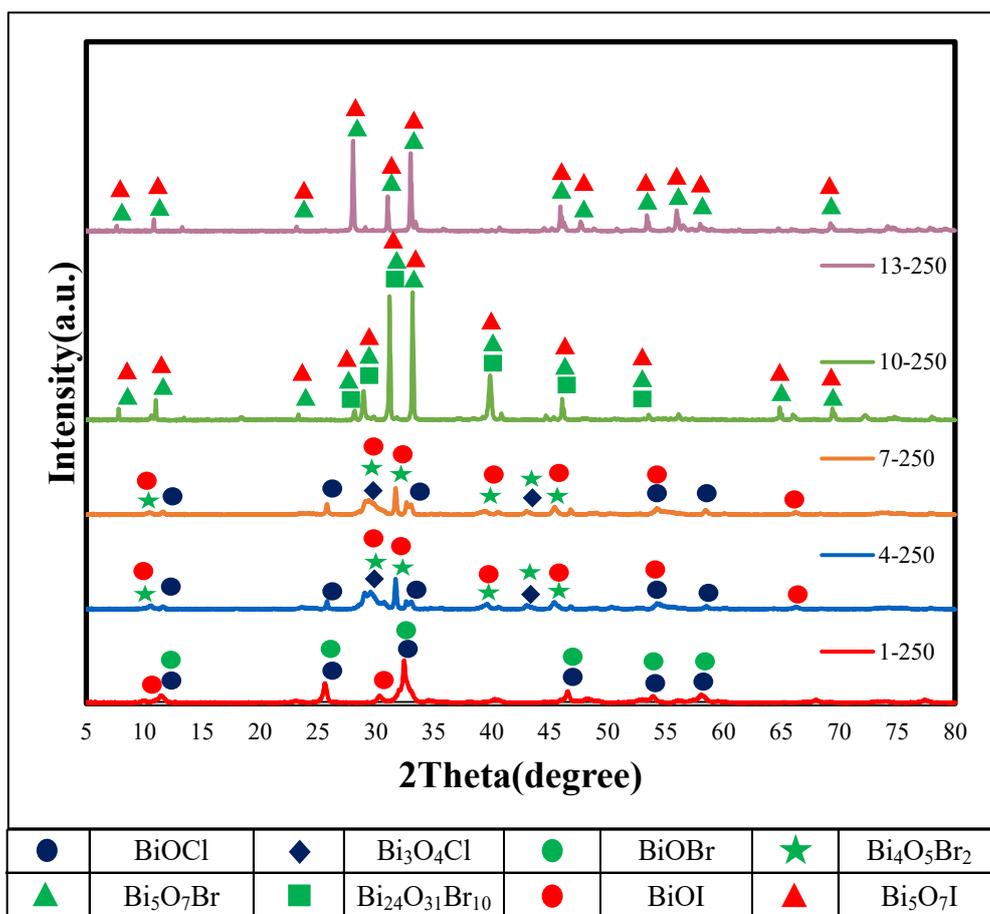
圖十三  $\text{BiO}_x\text{Cl}_y/\text{BiO}_m\text{Br}_n/\text{BiO}_p\text{I}_q$  合成比例  $\text{Cl} : \text{Br} : \text{I} = 1 : 1 : 1$ ，水熱溫度為  $150^\circ\text{C}$  之各 pH 值的 XRD 圖

根據 XRD 對照的結果，在圖十三，同樣可以發現在我們所合成的樣品中，並沒有殘留未反應完全的氧化鉍或硝酸鉍等其它的晶相。在 pH 值為 1 時，樣品是由 BiOCl、BiOBr 與 BiOI 所組成；pH 值為 4、7 時，樣品是由 BiOCl、Bi<sub>3</sub>O<sub>4</sub>Cl、BiOBr 與 BiOI 所組成；pH 值為 10 時，樣品的組成則為 Bi<sub>12</sub>O<sub>17</sub>Cl<sub>2</sub>、Bi<sub>3</sub>O<sub>4</sub>Br 以及 Bi<sub>5</sub>O<sub>7</sub>I；當 pH 值到了 13 時，樣品的組成則為 Bi<sub>5</sub>O<sub>7</sub>Br 及 Bi<sub>5</sub>O<sub>7</sub>I。



圖十四  $\text{BiO}_x\text{Cl}_y/\text{BiO}_m\text{Br}_n/\text{BiO}_p\text{I}_q$  合成比例  $\text{Cl} : \text{Br} : \text{I} = 1 : 1 : 1$ ，水熱溫度為  $200^\circ\text{C}$  之各 pH 值的 XRD 圖

根據 XRD 對照的結果，在圖十四中，同樣可以發現在我們所合成的樣品中，並沒有殘留未反應完全的氧化鉍或硝酸鉍等其它的晶相。在 pH 值為 1 時，樣品是由 BiOCl、BiOBr 與 BiOI 所組成；pH 值為 4、7 時，樣品是由 BiOCl、Bi<sub>5</sub>O<sub>7</sub>Br、BiOBr 與 BiOI 所組成；pH 值為 10 時，樣品的組成則為 Bi<sub>12</sub>O<sub>17</sub>Cl<sub>2</sub>、Bi<sub>3</sub>O<sub>4</sub>Br 以及 Bi<sub>5</sub>O<sub>7</sub>Br、Bi<sub>5</sub>O<sub>7</sub>I；當 pH 值到了 13 時，樣品的組成則為 Bi<sub>5</sub>O<sub>7</sub>Br 及 Bi<sub>5</sub>O<sub>7</sub>I。



圖十五  $\text{BiO}_x\text{Cl}_y/\text{BiO}_m\text{Br}_n/\text{BiO}_p\text{I}_q$  合成比例  $\text{Cl} : \text{Br} : \text{I} = 1 : 1 : 1$ ，水熱溫度為  $250^\circ\text{C}$  之各 pH 值的 XRD 圖

根據 XRD 對照的結果，在圖十五中，同樣可以發現在我們所合成的樣品中，並沒有殘留未反應完全的氧化鉍或硝酸鉍等其它的晶相。在 pH 值為 1 時，樣品是由 BiOCl、BiOBr 與 BiOI 所組成；pH 值為 4、7 時，樣品是由 BiOCl、Bi<sub>4</sub>O<sub>5</sub>Br<sub>2</sub> 與 BiOI 所組成；pH 值為 10 時，樣品的組成則為 Bi<sub>5</sub>O<sub>7</sub>Br、Bi<sub>24</sub>O<sub>31</sub>Br<sub>10</sub> 以及 Bi<sub>5</sub>O<sub>7</sub>I；當 pH 值到了 13 時，樣品的組成則為 Bi<sub>5</sub>O<sub>7</sub>Br 及 Bi<sub>5</sub>O<sub>7</sub>I。

表三  $\text{BiO}_x\text{Cl}_y/\text{BiO}_m\text{Br}_n/\text{BiO}_p\text{I}_q$  合成比例  $\text{Cl} : \text{Br} : \text{I} = 1 : 1 : 1$ ，各 pH 值與溫度的 XRD 對照表

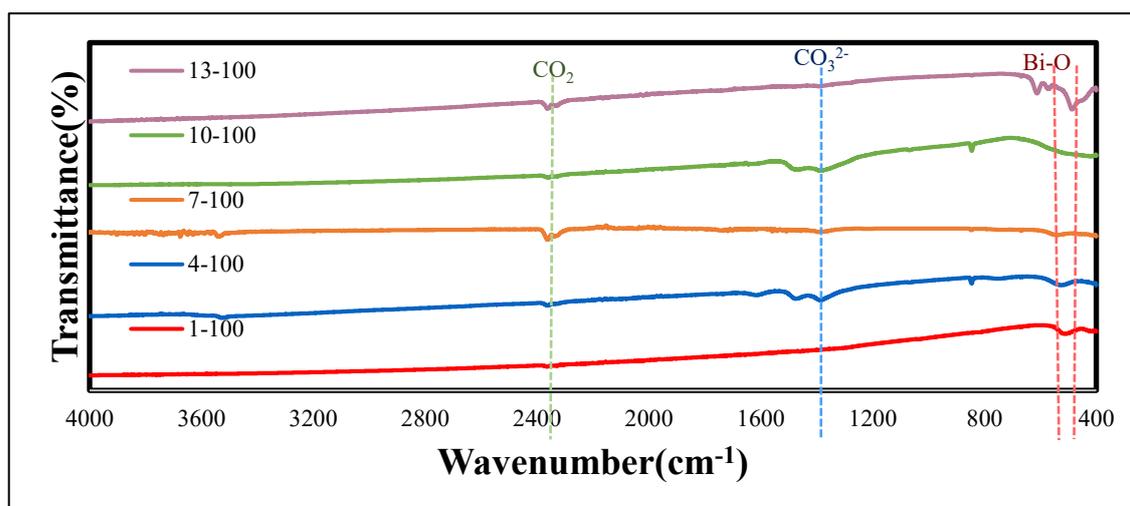
$\text{BC}_1\text{B}_1\text{I}_1$					
Temp.(°C)	pH				
	1	4	7	10	13
100	● ● ●	● ● ● ●	● ● ● ●	▲ ● ● ●	▲ ● ● ●
150	● ● ● ●	● ● ● ● ◆	● ● ● ● ◆	▲ ● ● ● ◆	▲ ● ● ●
200	● ● ● ●	● ● ● ● ◆	● ● ● ● ◆	▲ ● ● ● ◆	▲ ● ● ●
250	● ● ● ●	● ● ● ● ◆	● ● ● ● ◆	▲ ● ● ● ◆	▲ ● ● ●

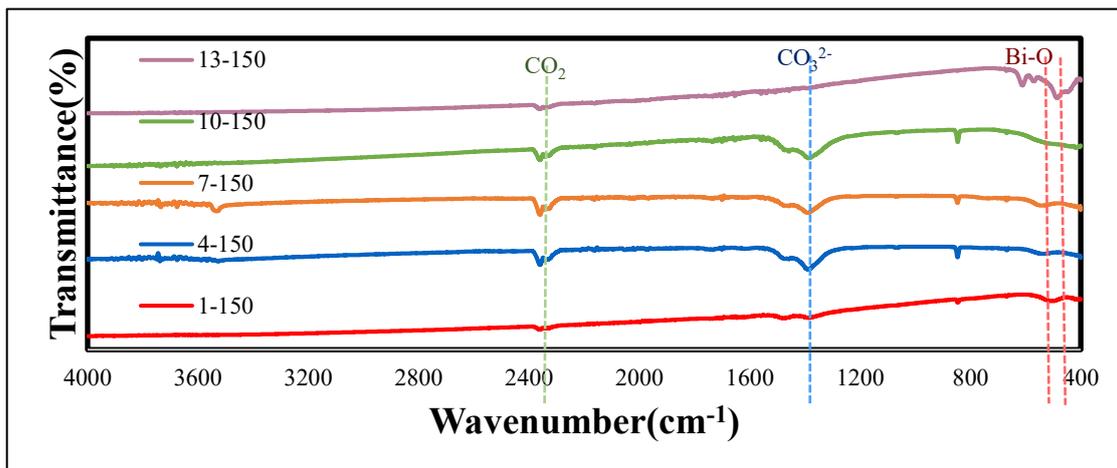
● $\text{BiOCl}$	◆ $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}$	▲ $\text{Bi}_{12}\text{O}_{17}\text{Cl}_2$	● $\text{BiOBr}$	★ $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Br}_2$	▲ $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{Br}$
■ $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Br}_{10}$	● $\text{BiOI}$	▲ $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$			

表三是  $\text{BiO}_x\text{Cl}_y/\text{BiO}_m\text{Br}_n/\text{BiO}_p\text{I}_q$  合成比例  $\text{Cl} : \text{Br} : \text{I} = 1 : 1 : 1$ ，其各 pH 值與溫度的 XRD 對照表。我們可以發現當 pH 值為 1 時，在  $T = 150、200、250^\circ\text{C}$  樣品都是由  $\text{BiOCl}$ 、 $\text{BiOBr}$  與  $\text{BiOI}$  所組成，然而，隨著 pH 值的升高，Bi 與鹵素的比值也會隨之增加。我們亦可從表 3 得知，除了高 pH 值( $\text{pH} = 13$ )以及部分合成條件的樣品外，所有的樣品皆具有氯氧化鉍、溴氧化鉍以及碘氧化鉍的訊號，這表示我們的確成功合成了三元鹵氧化鉍。

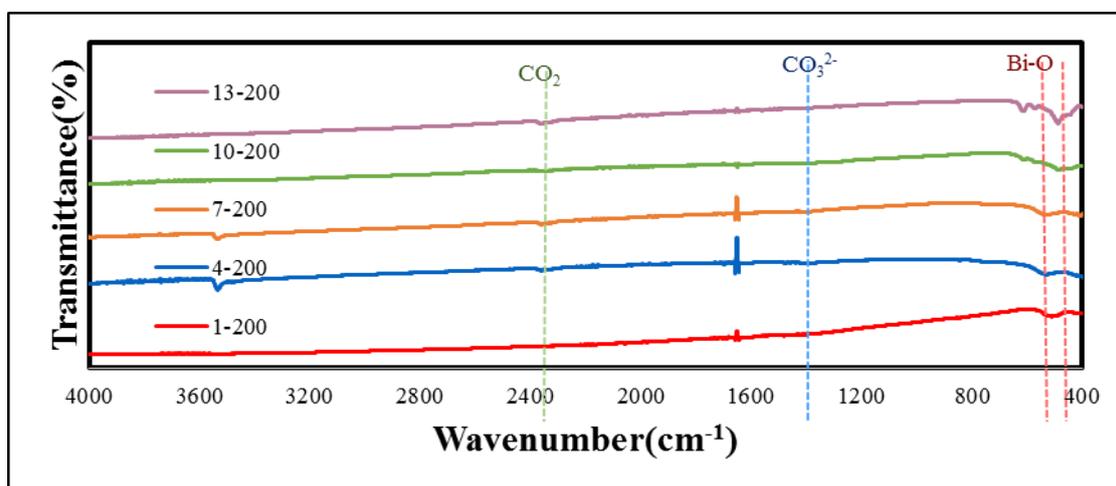
## (二)、傅立葉轉換紅外光譜(FT-IR)



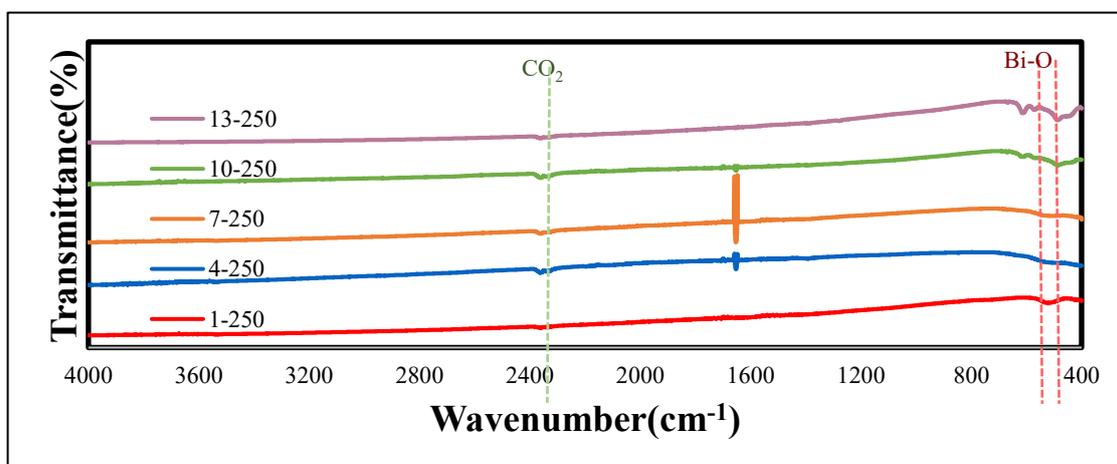
圖十六  $\text{BiO}_x\text{Cl}_y/\text{BiO}_m\text{Br}_n/\text{BiO}_p\text{I}_q$  合成比例  $\text{Cl} : \text{Br} : \text{I} = 1 : 1 : 1$ ，水熱溫度為  $100^\circ\text{C}$  之各 pH 值的傅立葉轉換紅外光譜(FT-IR)



圖十七  $\text{BiO}_x\text{Cl}_y/\text{BiO}_m\text{Br}_n/\text{BiO}_p\text{I}_q$  合成比例  $\text{Cl} : \text{Br} : \text{I} = 1 : 1 : 1$ ，水熱溫度為  $150^\circ\text{C}$  之各 pH 值的傅立葉轉換紅外光譜(FT-IR)



圖十八  $\text{BiO}_x\text{Cl}_y/\text{BiO}_m\text{Br}_n/\text{BiO}_p\text{I}_q$  合成比例  $\text{Cl} : \text{Br} : \text{I} = 1 : 1 : 1$ ，水熱溫度為  $200^\circ\text{C}$  之各 pH 值的傅立葉轉換紅外光譜(FT-IR)

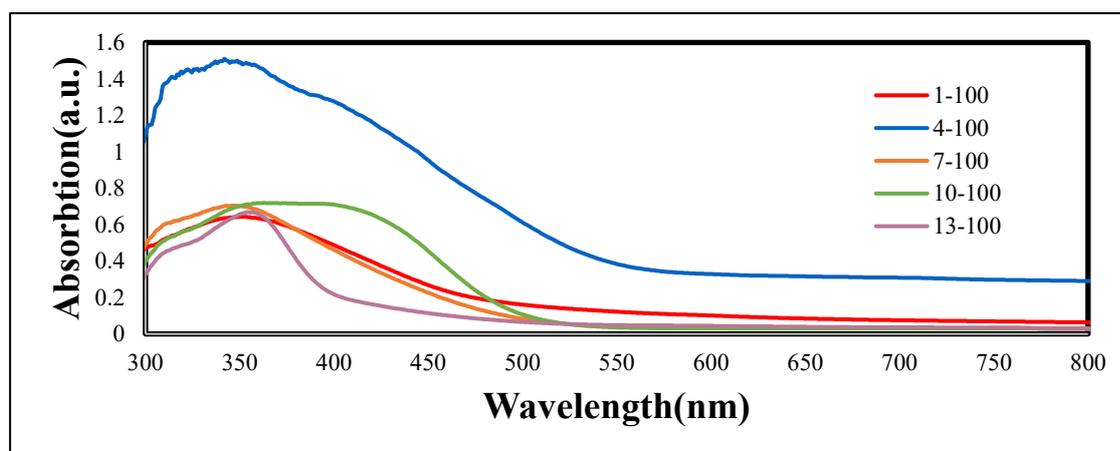


圖十九  $\text{BiO}_x\text{Cl}_y/\text{BiO}_m\text{Br}_n/\text{BiO}_p\text{I}_q$  合成比例  $\text{Cl} : \text{Br} : \text{I} = 1 : 1 : 1$ ，水熱溫度為  $250^\circ\text{C}$  之各 pH 值的傅立葉轉換紅外光譜(FT-IR)

由圖十六、十七、十八、十九可以發現到，鹵氧化鉍的 FT-IR 吸收峰主要位於  $1000\text{ cm}^{-1}$  以下，在圖 4.8 中  $490\text{ cm}^{-1}$  之吸收峰為 Bi-O 官能基以  $\text{BiO}_6$  形式存在的訊號；在  $551\text{ cm}^{-1}$  之吸收峰為 Bi-O 官能基以  $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$  形式存在的訊號；而在  $778\text{ cm}^{-1}$  的吸收峰同樣也是 Bi-O 官能基的訊號。由此可知，我們的確成功合成出含有鹵氧化鉍的化合物。然而在圖中也可以注意到有碳氧鍵及碳酸鍵，推測碳氧鍵生成原因為鹵氧化鉍的分子表面孔洞吸附了空氣中的二氧化碳，而碳酸鍵生成原因為吸附的二氧化碳和空氣中的水分反應產生碳酸根。

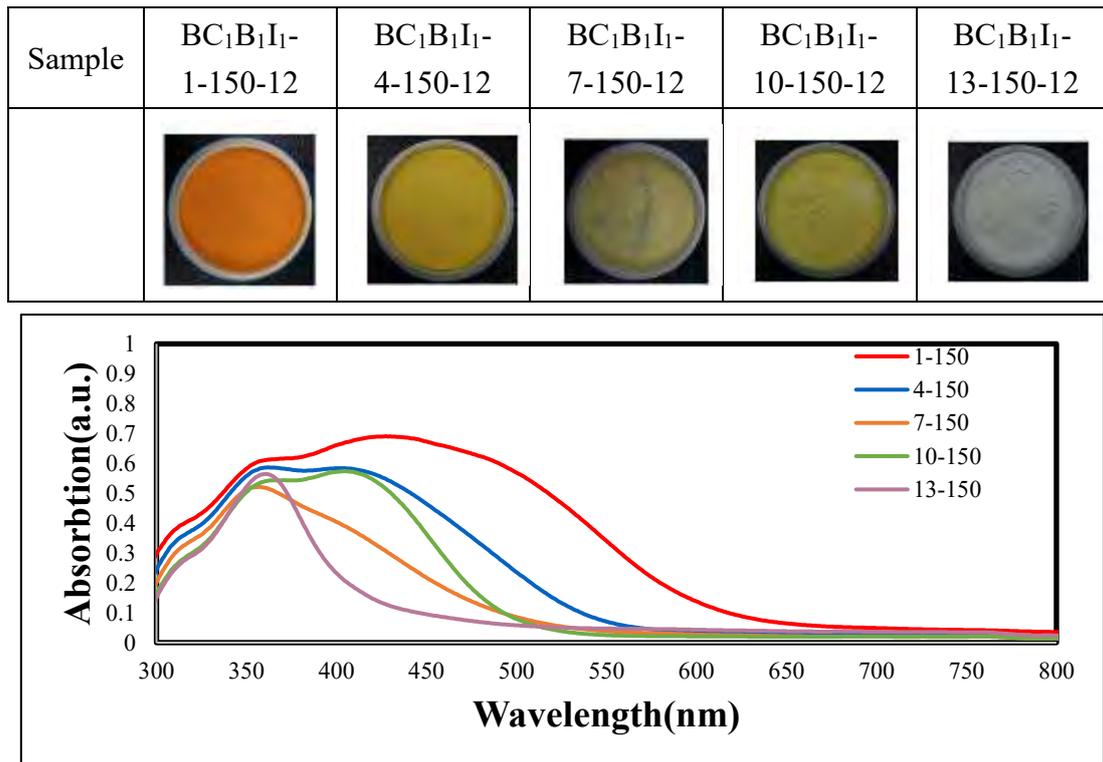
### (三)、紫外光-可見光漫反射光譜(DRS)

Sample	$\text{BC}_1\text{B}_1\text{I}_1$ - 1-100-12	$\text{BC}_1\text{B}_1\text{I}_1$ - 4-100-12	$\text{BC}_1\text{B}_1\text{I}_1$ - 7-100-12	$\text{BC}_1\text{B}_1\text{I}_1$ - 10-100-12	$\text{BC}_1\text{B}_1\text{I}_1$ - 13-100-12
					



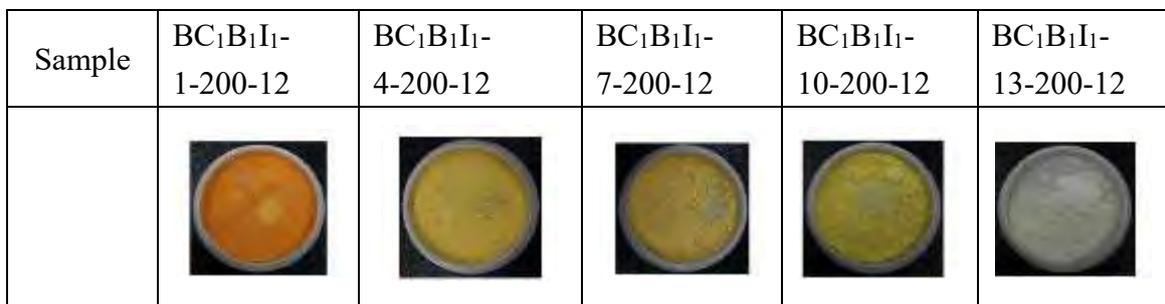
圖二十  $\text{BiO}_x\text{Cl}_y/\text{BiO}_m\text{Br}_n/\text{BiO}_p\text{I}_q$  合成比例  $\text{Cl} : \text{Br} : \text{I} = 1 : 1 : 1$ ，水熱溫度為  $100^\circ\text{C}$  之各 pH 值的紫外光-可見光漫反射光譜(DRS)及其觸媒粉末照片對照圖

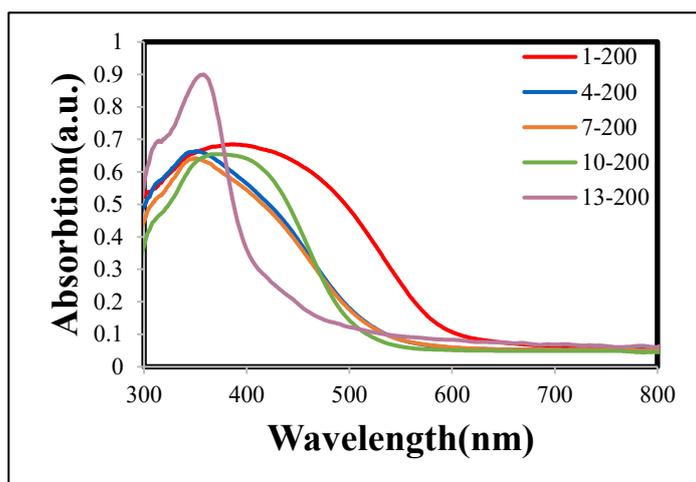
圖二十是  $\text{BiO}_x\text{Cl}_y/\text{BiO}_m\text{Br}_n/\text{BiO}_p\text{I}_q$  合成比例  $\text{Cl} : \text{Br} : \text{I} = 1 : 1 : 1$ ，水熱溫度為  $100^\circ\text{C}$  之各 pH 值的 DRS 圖，我們可以發現，其隨著 pH 值變化顏色改變的狀況較不具規律性，主要的趨勢為隨著 pH 值的上升，樣品顏色由橘色轉變成黃色，到了高 pH 值時會呈現白色。



圖二十一 BiO<sub>x</sub>Cl<sub>y</sub>/BiO<sub>m</sub>Br<sub>n</sub>/BiO<sub>p</sub>I<sub>q</sub> 合成比例 Cl : Br : I = 1 : 1 : 1，水熱溫度為 150°C 之各 pH 值的紫外光-可見光漫反射光譜(DRS)及其觸媒粉末照片對照圖

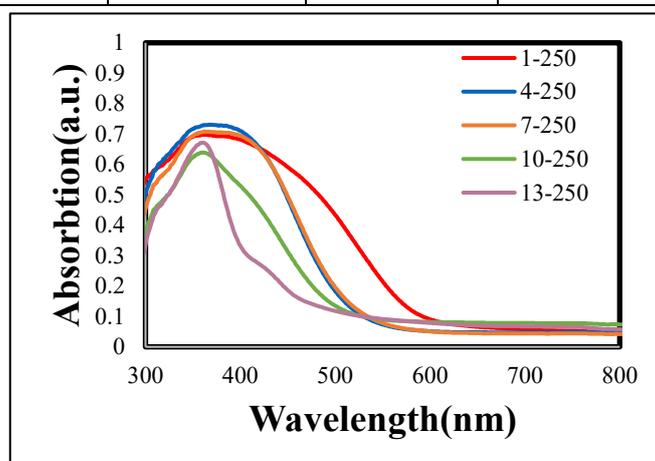
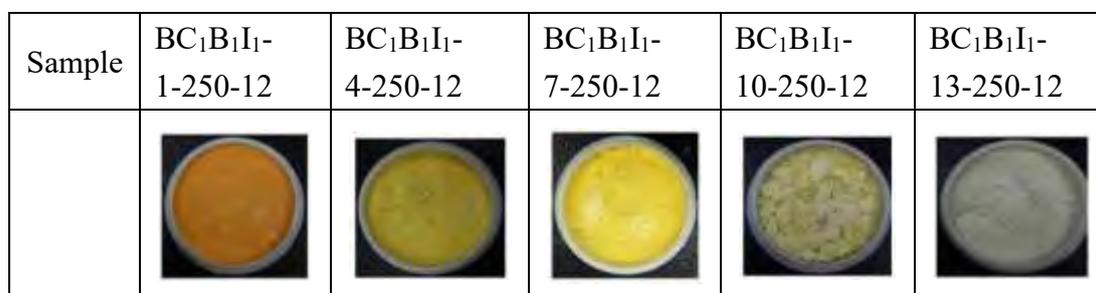
圖二十一 是 BiO<sub>x</sub>Cl<sub>y</sub>/BiO<sub>m</sub>Br<sub>n</sub>/BiO<sub>p</sub>I<sub>q</sub> 合成比例 Cl : Br : I = 1 : 1 : 1，水熱溫度為 150 °C 之各 pH 值的 DRS 圖，我們可以發現，隨著 pH 值上升，其隨著 pH 值變化顏色改變的狀況具有規律性，隨著樣品 pH 值的上升，樣品顏色由橘色轉變成黃色，到 pH 值為 13 時，已呈現白色。樣品的吸收峰會往左移動，逐漸偏離可見光區到波段 350~500nm 之間。





圖二十二  $\text{BiO}_x\text{Cl}_y/\text{BiO}_m\text{Br}_n/\text{BiO}_p\text{I}_q$  合成比例  $\text{Cl} : \text{Br} : \text{I} = 1 : 1 : 1$ ，水熱溫度為  $200\text{ }^\circ\text{C}$  之各 pH 值的紫外光-可見光漫反射光譜(DRS)及其觸媒粉末照片對照圖

圖二十二是  $\text{BiO}_x\text{Cl}_y/\text{BiO}_m\text{Br}_n/\text{BiO}_p\text{I}_q$  合成比例  $\text{Cl} : \text{Br} : \text{I} = 1 : 1 : 1$ ，水熱溫度為  $200\text{ }^\circ\text{C}$  之各 pH 值的 DRS 圖，我們可以發現，其隨著 pH 值變化顏色改變的狀況和  $150\text{ }^\circ\text{C}$  的情況大致相同，隨著樣品 pH 值的上升，隨著 pH 值上升，樣品顏色由橘色轉變成黃色，到 pH 值為 13 時，已呈現白色。樣品的吸收峰會往左移動，逐漸偏離可見光區到波段  $350\sim 500\text{nm}$  之間。

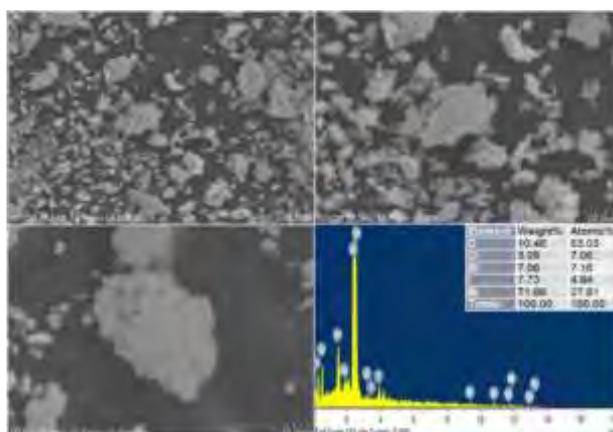


圖二十三  $\text{BiO}_x\text{Cl}_y/\text{BiO}_m\text{Br}_n/\text{BiO}_p\text{I}_q$  合成比例  $\text{Cl} : \text{Br} : \text{I} = 1 : 1 : 1$ ，水熱溫度為  $250\text{ }^\circ\text{C}$

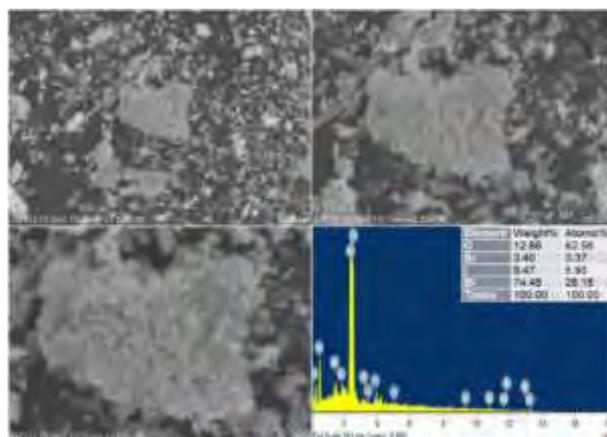
## 之各 pH 值的紫外光-可見光漫反射光譜(DRS)及其觸媒粉末照片對照圖

圖二十三是  $\text{BiO}_x\text{Cl}_y/\text{BiO}_m\text{Br}_n/\text{BiO}_p\text{I}_q$  合成比例  $\text{Cl} : \text{Br} : \text{I} = 1 : 1 : 1$ ，水熱溫度為  $250^\circ\text{C}$  之各 pH 值的 DRS 圖，從中我們可以發現，其隨著 pH 值變化顏色改變的狀況和  $150^\circ\text{C}$  和  $200^\circ\text{C}$  的情況大致相同，隨著樣品 pH 值的上升，樣品顏色由橘色轉變成黃色，到 pH 值為 13 時，已呈現白色。樣品的吸收峰會往左移動，逐漸偏離可見光區見光區到波段  $350\sim 450\text{nm}$  之間。

### (四)、掃描式電子顯微鏡附 X 光能量分散光譜儀(SEM-EDS)



圖二十四  $\text{BiO}_x\text{Cl}_y/\text{BiO}_m\text{Br}_n/\text{BiO}_p\text{I}_q$  合成比例  $\text{Cl} : \text{Br} : \text{I} = 1 : 1 : 1$ ，水熱溫度為  $100^\circ\text{C}$  之 pH 值為 4 的 SEM 及 EDS 圖



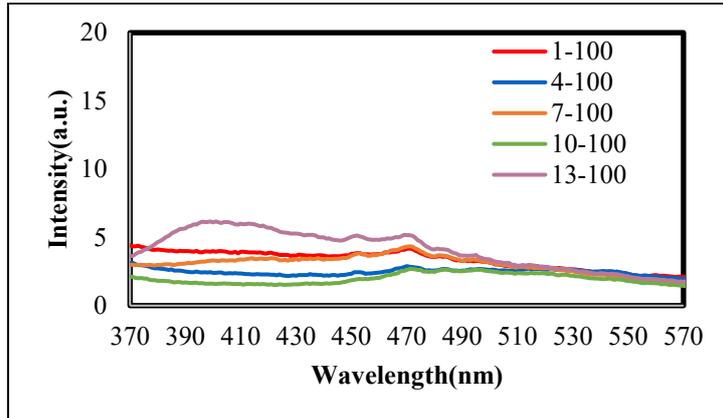
圖二十五  $\text{BiO}_x\text{Cl}_y/\text{BiO}_m\text{Br}_n/\text{BiO}_p\text{I}_q$  合成比例  $\text{Cl} : \text{Br} : \text{I} = 1 : 1 : 1$ ，水熱溫度為  $100^\circ\text{C}$  之 pH 值為 10 的 SEM 及 EDS 圖

圖二十四、二十五為  $\text{BiO}_x\text{Cl}_y/\text{BiO}_m\text{Br}_n/\text{BiO}_p\text{I}_q$  合成比例  $\text{Cl} : \text{Br} : \text{I} = 1 : 1 : 1$ ，水熱溫度為  $100^\circ\text{C}$ ，pH 值為 4、10 的 SEM 及 EDS 圖。兩張圖之左上為 1000 倍率下所見之觸媒外觀；兩張圖之右上為 2000 倍率下所見之觸媒外觀；兩張圖之左下為 3000 倍率

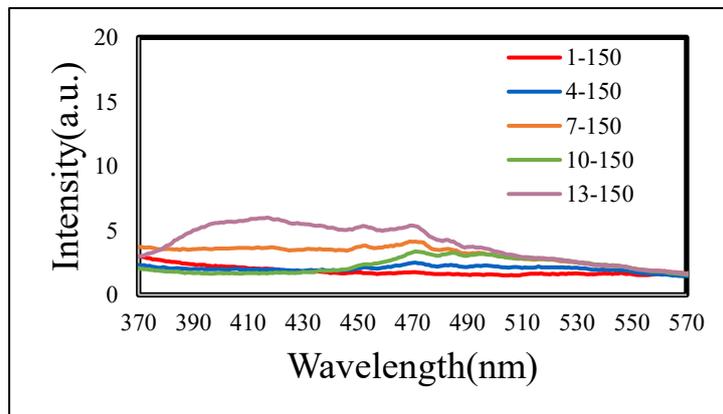
下所見之觸媒外觀；兩張圖之右下為能量分散圖譜，可見其單點之元素成分及重量百分比。

### (五)、光激發螢光光譜(PL)

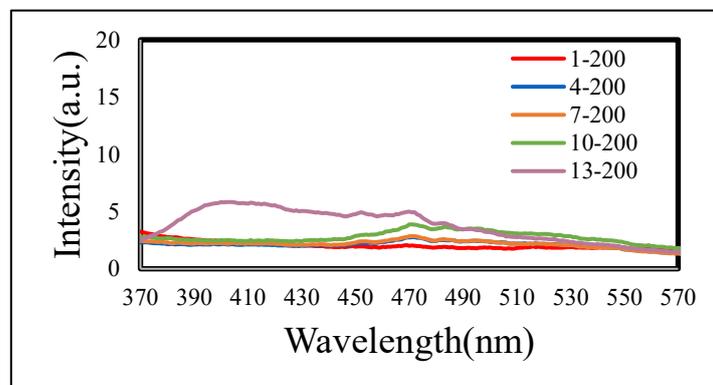
當樣品的電子轉移時，就會放出螢光，而光激發螢光光譜就是用來測量螢光的放光強度。所以當樣品的 PL 測量值強度越高，就代表其光生電子電洞的重組率越高。光觸媒的光催化活性與光催化降解效果有密切的關係，然而光催化活性又受光生電子電洞重組率的影響，因此光激發螢光光譜的分析對於我們的樣品就更為重要。



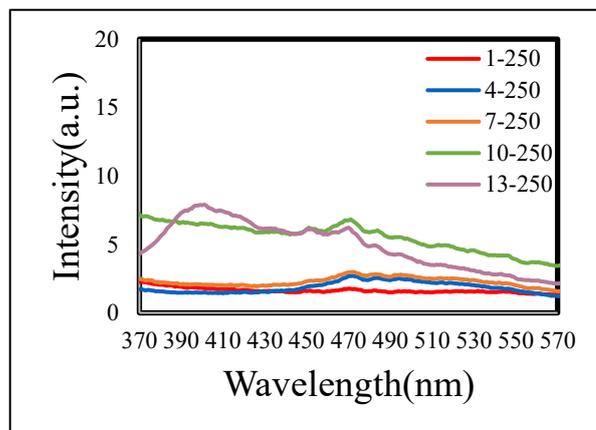
圖二十六  $\text{BiO}_x\text{Cl}_y/\text{BiO}_m\text{Br}_n/\text{BiO}_p\text{I}_q$  合成比例  $\text{Cl} : \text{Br} : \text{I} = 1 : 1 : 1$ ，水熱溫度為  $100^\circ\text{C}$  之各 pH 值的光激發螢光光譜(PL)



圖二十七  $\text{BiO}_x\text{Cl}_y/\text{BiO}_m\text{Br}_n/\text{BiO}_p\text{I}_q$  合成比例  $\text{Cl} : \text{Br} : \text{I} = 1 : 1 : 1$ ，水熱溫度為  $150^\circ\text{C}$  之各 pH 值的光激發螢光光譜(PL)



圖二十八  $\text{BiO}_x\text{Cl}_y/\text{BiO}_m\text{Br}_n/\text{BiO}_p\text{I}_q$  合成比例  $\text{Cl} : \text{Br} : \text{I} = 1 : 1 : 1$ ，水熱溫度為  $200^\circ\text{C}$  之各 pH 值的光激發螢光光譜(PL)



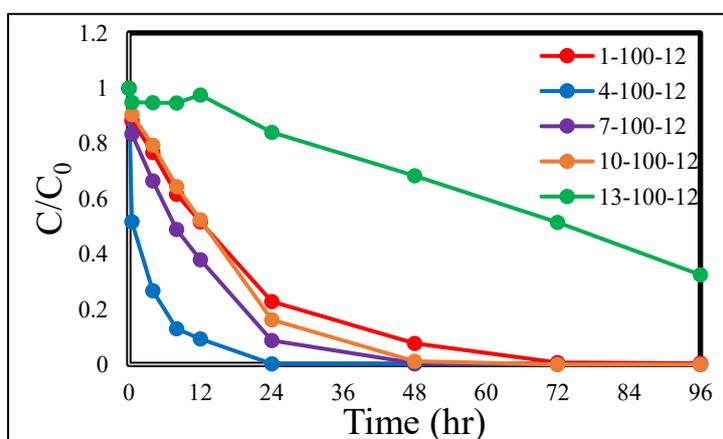
圖二十九  $\text{BiO}_x\text{Cl}_y/\text{BiO}_m\text{Br}_n/\text{BiO}_p\text{I}_q$  合成比例  $\text{Cl} : \text{Br} : \text{I} = 1 : 1 : 1$ ，水熱溫度為  $250^\circ\text{C}$  之各 pH 值的光激發螢光光譜(PL)

圖二十六、二十七、二十八、二十九中的光激發放射位於  $320\text{ nm}$ ，較強的吸收區在  $370\sim 570\text{ nm}$  之間，從縱軸的強度我們可以得知，事實上我們的樣品螢光放光強度皆小於 10，這表示我們所合成的這系列樣品，其光生電子電洞的重組率皆相當的低，因此可能會有較好的光催化活性。

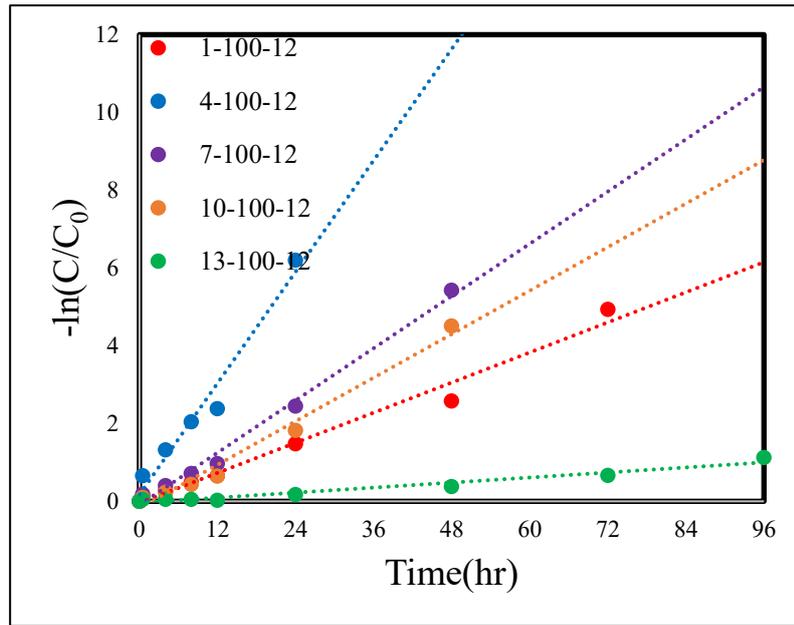
## 二、 $\text{BiO}_x\text{Cl}_y/\text{BiO}_m\text{Br}_n/\text{BiO}_p\text{I}_q$ 之光催化活性實驗

降解有機污染物的主要目的是用來得知光觸媒的光催化效果，透過降解不同合成條件下的觸媒，以找出具有最佳光催化降解效果的觸媒樣品。

### (一)、光降解效率圖

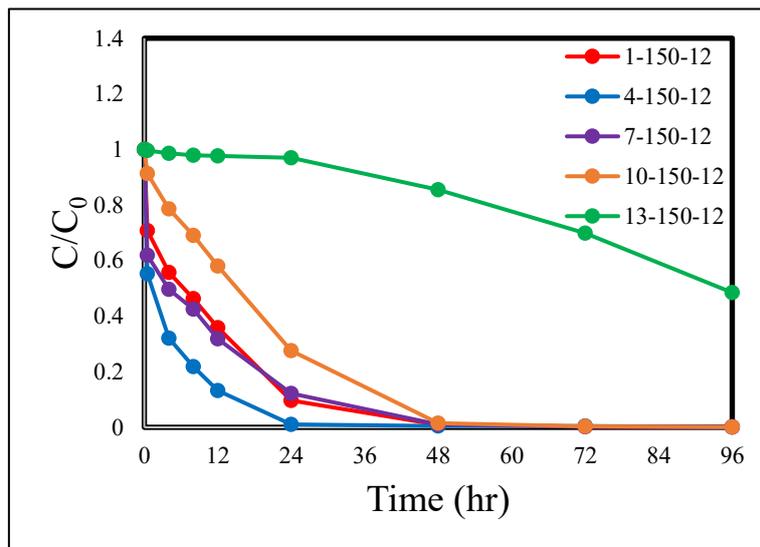


圖三十  $\text{BiO}_x\text{Cl}_y/\text{BiO}_m\text{Br}_n/\text{BiO}_p\text{I}_q$  合成比例  $\text{Cl} : \text{Br} : \text{I} = 1 : 1 : 1$ ，水熱溫度為  $100^\circ\text{C}$  之各 pH 值的可見光降解 CV 之效率圖

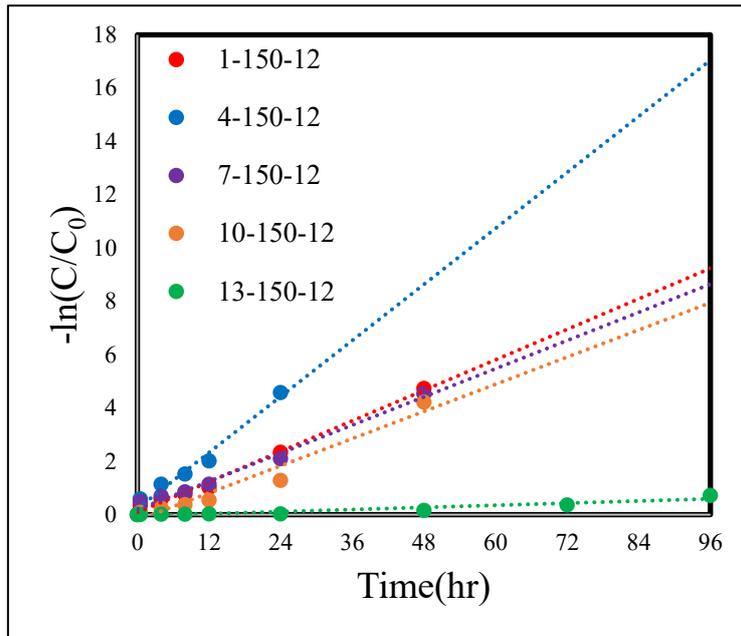


圖三十一  $\text{BiO}_x\text{Cl}_y/\text{BiO}_m\text{Br}_n/\text{BiO}_p\text{I}_q$  合成比例  $\text{Cl} : \text{Br} : \text{I} = 1 : 1 : 1$ ，水熱溫度為  $100^\circ\text{C}$  之各 pH 值的可見光降解 CV 之效率圖(取自然對數並做迴歸直線)

圖三十、三十一是  $\text{BiO}_x\text{Cl}_y/\text{BiO}_m\text{Br}_n/\text{BiO}_p\text{I}_q$  合成比例  $\text{Cl} : \text{Br} : \text{I} = 1 : 1 : 1$ ，水熱溫度為  $100^\circ\text{C}$ ，其各 pH 值的降解效率圖，所降解的汙染物為  $100\text{ mL}$  濃度  $10\text{ ppm}$  的結晶紫(CV)。從圖中我們可以發現，當觸媒樣品 pH 值為 4 時，會具有較好的光催化降解效果。經由一級動力學方程式 $[-\ln(C/C_0) = kt]$ 的計算( $C$ ：隨反應時間變化的濃度； $k$ ：反應速率常數)，我們可以得知各觸媒樣品的  $k$  值，當觸媒樣品的 pH 值為 1、4、7、10、13 時，其  $k$  值分別為 0.0645、0.2388、0.1119、0.0808、0.0108，如表四所示。

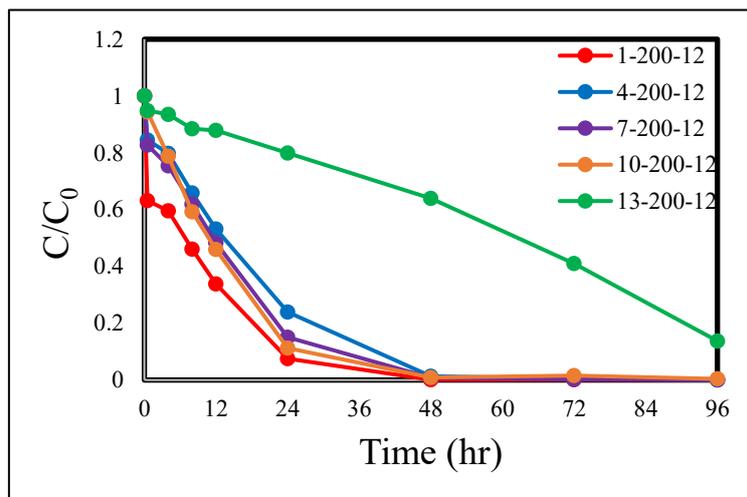


圖三十二  $\text{BiO}_x\text{Cl}_y/\text{BiO}_m\text{Br}_n/\text{BiO}_p\text{I}_q$  合成比例  $\text{Cl} : \text{Br} : \text{I} = 1 : 1 : 1$ ，水熱溫度為  $150^\circ\text{C}$  之各 pH 值的可見光降解 CV 之效率圖

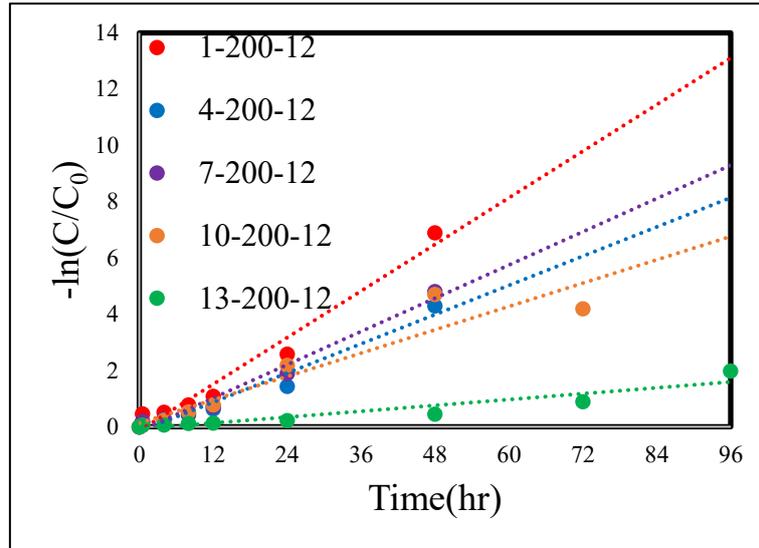


圖三十三  $\text{BiO}_x\text{Cl}_y/\text{BiO}_m\text{Br}_n/\text{BiO}_p\text{I}_q$  合成比例  $\text{Cl} : \text{Br} : \text{I} = 1 : 1 : 1$ ，水熱溫度為  $150^\circ\text{C}$  之各 pH 值的可見光降解 CV 之效率圖(取自然對數並做迴歸直線)

圖三十二、三十三是  $\text{BiO}_x\text{Cl}_y/\text{BiO}_m\text{Br}_n/\text{BiO}_p\text{I}_q$  合成比例  $\text{Cl} : \text{Br} : \text{I} = 1 : 1 : 1$ ，水熱溫度為  $150^\circ\text{C}$ ，其各 pH 值的降解效率圖，所降解的汙染物為  $100\text{ mL}$  濃度  $10\text{ ppm}$  的結晶紫(CV)。從圖中我們可以發現，當觸媒樣品 pH 值為 4 時，會具有較好的光催化降解效果。經由一級動力學方程式 $[-\ln(C/C_0) = kt]$ 的計算( $C$ ：隨反應時間變化的濃度； $k$ ：反應速率常數)，我們可以得知各觸媒樣品的  $k$  值，當觸媒樣品的 pH 值為 1、4、7、10、13 時，其  $k$  值分別為 0.0954、0.1752、0.0881、0.085、0.0067，如表四所示。

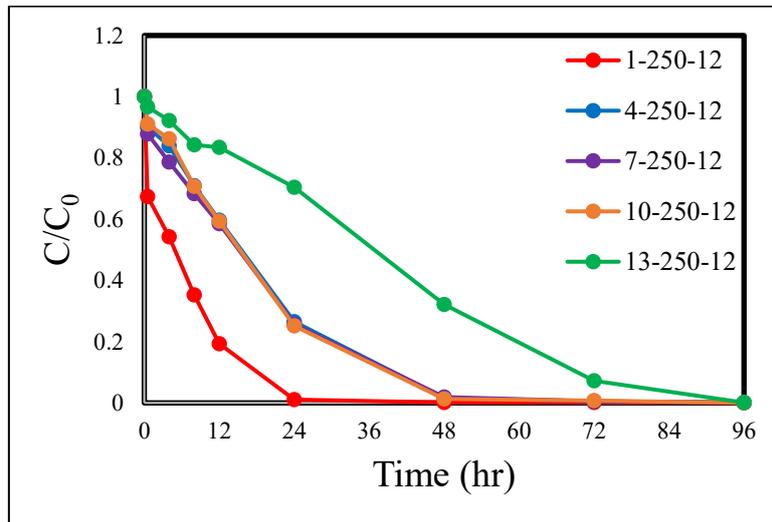


圖三十四  $\text{BiO}_x\text{Cl}_y/\text{BiO}_m\text{Br}_n/\text{BiO}_p\text{I}_q$  合成比例  $\text{Cl} : \text{Br} : \text{I} = 1 : 1 : 1$ ，水熱溫度為  $200^\circ\text{C}$  之各 pH 值的可見光降解 CV 之效率圖

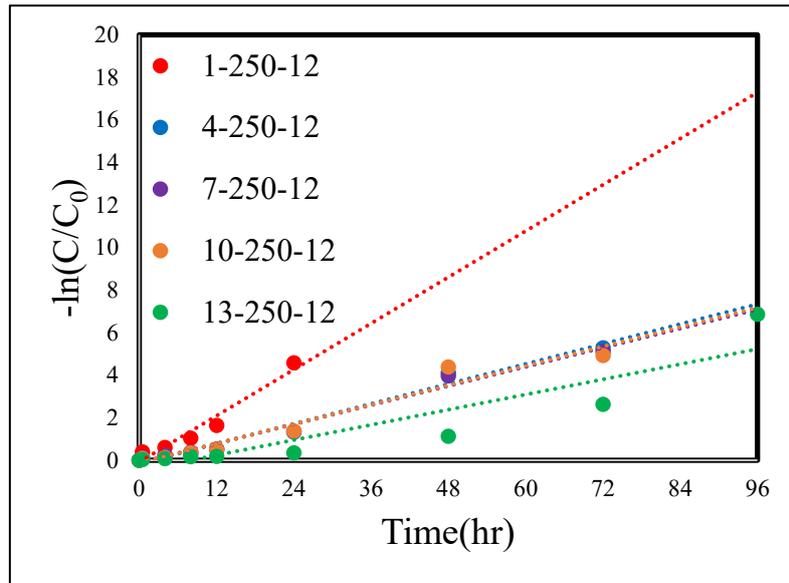


圖三十五  $\text{BiO}_x\text{Cl}_y/\text{BiO}_m\text{Br}_n/\text{BiO}_p\text{I}_q$  合成比例  $\text{Cl} : \text{Br} : \text{I} = 1 : 1 : 1$ ，水熱溫度為  $200^\circ\text{C}$  之各 pH 值的可見光降解 CV 之效率圖(取自然對數並做迴歸直線)

圖三十四、三十五是  $\text{BiO}_x\text{Cl}_y/\text{BiO}_m\text{Br}_n/\text{BiO}_p\text{I}_q$  合成比例  $\text{Cl} : \text{Br} : \text{I} = 1 : 1 : 1$ ，水熱溫度為  $200^\circ\text{C}$ ，其各 pH 值的降解效率圖，所降解的汙染物為 100 mL 濃度 10 ppm 的結晶紫 (CV)。從圖中我們可以發現，當樣品 pH 值為 1 時，會具有較好的光催化降解效果。經由一級動力學方程式 $[-\ln(C/C_0) = kt]$ 的計算( $C$ ：隨反應時間變化的濃度； $k$ ：反應速率常數)，我們可以得知各觸媒樣品的  $k$  值，當樣品的 pH 值為 1、4、7、10、13 時，其  $k$  值分別為 0.138、0.0866、0.0985、0.0691、0.0174，如表四所示。



圖三十六  $\text{BiO}_x\text{Cl}_y/\text{BiO}_m\text{Br}_n/\text{BiO}_p\text{I}_q$  合成比例  $\text{Cl} : \text{Br} : \text{I} = 1 : 1 : 1$ ，水熱溫度為  $250^\circ\text{C}$  之各 pH 值的可見光降解 CV 之效率圖



圖三十七  $\text{BiO}_x\text{Cl}_y/\text{BiO}_m\text{Br}_n/\text{BiO}_p\text{I}_q$  合成比例  $\text{Cl} : \text{Br} : \text{I} = 1 : 1 : 1$ ，水熱溫度為  $250^\circ\text{C}$  之各 pH 值的可見光降解 CV 之效率圖(取自然對數並做迴歸直線)

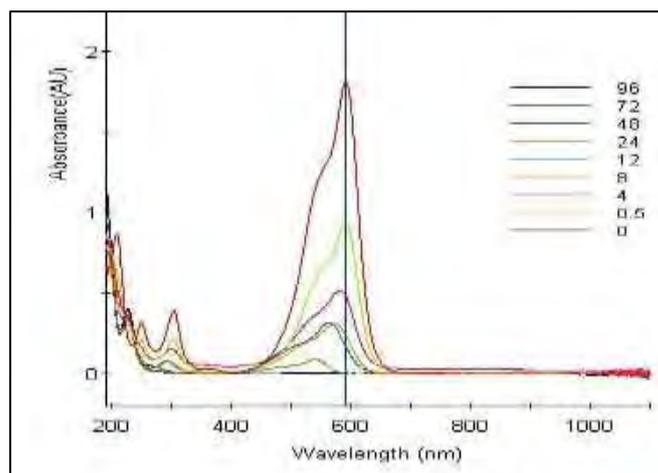
圖三十六、三十七是  $\text{BiO}_x\text{Cl}_y/\text{BiO}_m\text{Br}_n/\text{BiO}_p\text{I}_q$  合成比例  $\text{Cl} : \text{Br} : \text{I} = 1 : 1 : 1$ ，水熱溫度為  $250^\circ\text{C}$ ，其各 pH 值的降解效率圖，所降解的污染物為  $100\text{ mL}$  濃度  $10\text{ ppm}$  的結晶紫(CV)。從圖中我們可以發現，當觸媒樣品 pH 值為 1 時，會具有較好的光催化降解效果。經由一級動力學方程式 $[-\ln(C/C_0) = kt]$ 的計算(C：隨反應時間變化的濃度；k：反應速率常數)，我們可以得知各觸媒樣品的 k 值，當觸媒樣品的 pH 值為 1、4、7、10、13 時，其 k 值分別為 0.181、0.0781、0.075、0.076、0.0594，如表四所示。

表四  $\text{BiO}_x\text{Cl}_y/\text{BiO}_m\text{Br}_n/\text{BiO}_p\text{I}_q$  合成比例  $\text{Cl} : \text{Br} : \text{I} = 1 : 1 : 1$ ，各溫度與 pH 值之光催化降解效率表

k 值		Temp( $^\circ\text{C}$ )			
		100	150	200	250
pH	1	0.0645	0.0954	0.138	0.181
	4	0.2388	0.1752	0.0866	0.0781
	7	0.1119	0.0881	0.0985	0.075
	10	0.0808	0.085	0.0691	0.076
	13	0.0108	0.0067	0.0174	0.0594

表四為  $\text{BiO}_x\text{Cl}_y/\text{BiO}_m\text{Br}_n/\text{BiO}_p\text{I}_q$  合成比例  $\text{Cl} : \text{Br} : \text{I} = 1 : 1 : 1$ ，各溫度、pH 值的可見光降解 CV 之效率表。根據表中的 k 值，我們可以明顯發現，在 pH 值為 4，溫度為  $100^\circ\text{C}$  的合成條件下，會有最大的 k 值 = 0.2388，故  $\text{BC}_1\text{B}_1\text{I}_1\text{-4-100-12}$  樣品降解結晶紫的效率最為理想。

## (二)、紫外-可見光吸收光譜圖



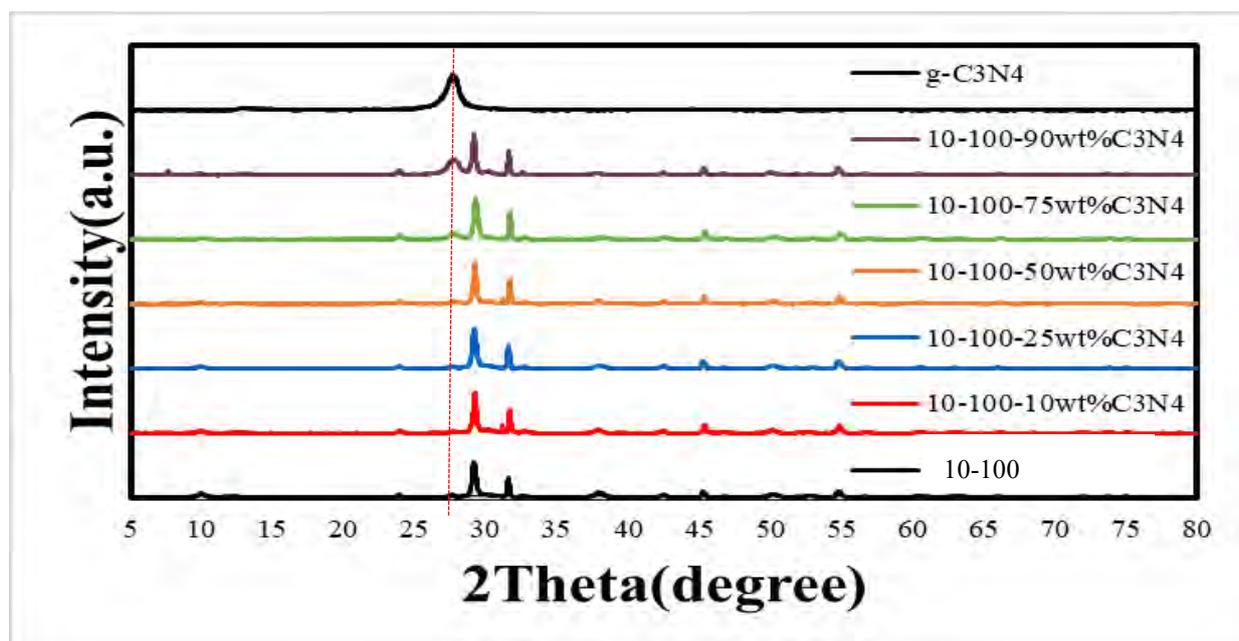
圖三十八 BC<sub>1</sub>Bi<sub>1</sub>I<sub>1</sub>-4-100-12 光降解 10 ppm 結晶紫染料，其隨時間變化之 UV-vis PDA 光譜

在圖三十八中，原本結晶紫染料的最大吸收峰位於 591 nm，然而隨著照光時間的增加，光譜出現了藍位移的現象，這是因為結晶紫的結構發生改變，推測其苯環的共振結構發生裂解的現象。同樣的，至照光結束時，結晶紫位於 591 nm 的吸收峰已消失，代表結晶紫染料成功被觸媒樣品所降解。

## 三、分析 BiO<sub>x</sub>Cl<sub>y</sub>/BiO<sub>m</sub>Br<sub>n</sub>/BiO<sub>p</sub>I<sub>q</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 之特性

在複合實驗中，由於觸媒水熱溫度的變化，對於樣品晶相的改變並沒有太大的影響，因此我們將樣品合成的溫度固定在 100°C，水熱時間為 12 小時，pH 值為 10。之所以選擇 pH 值為 10 的原因為其觸媒樣品光催化的 k 值都與同溫度 k 值的平均值相近，以代表其同溫度其他觸媒的狀況進行複合。其改變的複合比例總共有五種，g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 加入的量分別為 10wt%、25wt%、50wt%、75wt%和 90wt%。

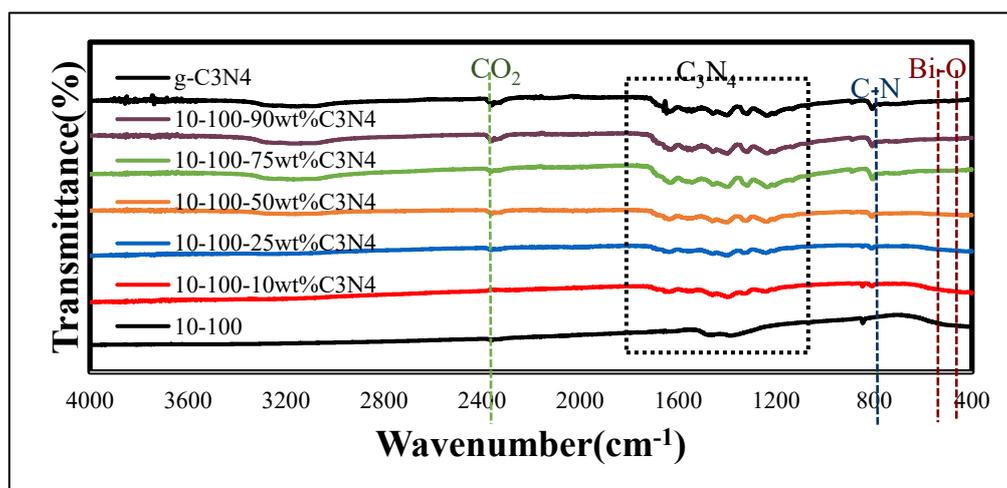
### (一)、X 射線粉末繞射 (XRD)



圖三十九  $\text{BiO}_x\text{Cl}_y/\text{BiO}_m\text{Br}_n/\text{BiO}_p\text{I}_q/\text{g-C}_3\text{N}_4$  在 pH 值=10，水熱溫度為  $100^\circ\text{C}$ ，加入不同重量百分比之  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  複合觸媒之 XRD 圖

在圖三十九中，是合成 pH 值 = 10，水熱溫度為  $100^\circ\text{C}$  的樣品，在總重 1g 下，以不同重量百分比之  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  進行複合。最上面是純  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ，由上往下加入的  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  的重量百分比分別為 90wt%、75wt%、50wt%、25wt%、10wt%，最下面的是  $\text{BiO}_x\text{Cl}_y/\text{BiO}_m\text{Br}_n/\text{BiO}_p\text{I}_q$  樣品。可以看到在逐漸增加  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  之重量百分比時， $\text{g-C}_3\text{N}_4$  的峰值越見明顯，這表示  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  有成功與  $\text{BiO}_x\text{Cl}_y/\text{BiO}_m\text{Br}_n/\text{BiO}_p\text{I}_q$  進行複合。

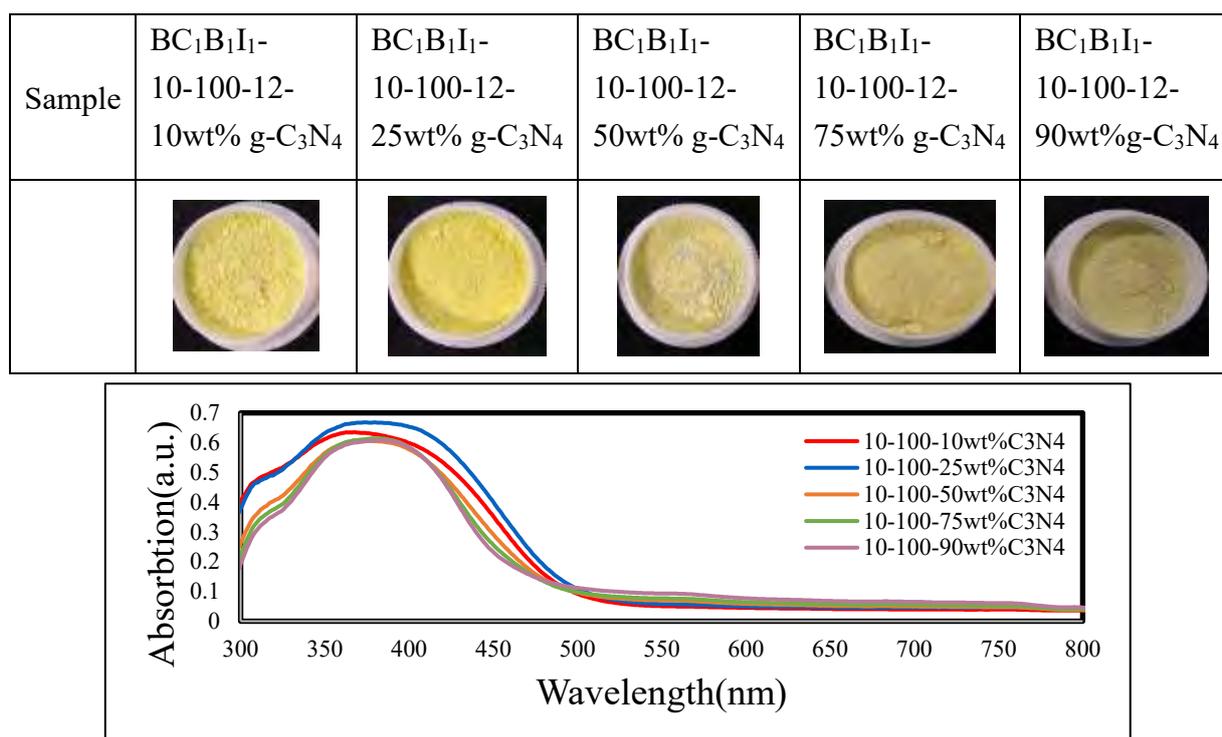
### (二)、傅立葉轉換紅外光譜(FT-IR)



圖四十  $\text{BiO}_x\text{Cl}_y/\text{BiO}_m\text{Br}_n/\text{BiO}_p\text{I}_q/\text{g-C}_3\text{N}_4$  在 pH 值=10，水熱溫度為  $100^\circ\text{C}$ ，加入不同重量百分比之  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  複合觸媒之 FT-IR 圖

鹵氧化鉍的 FT-IR 吸收峰主要位於  $1000\text{ cm}^{-1}$  以下，在圖四十中  $490\text{ cm}^{-1}$  之吸收峰為 Bi-O 鍵以  $\text{BiO}_6$  形式存在的訊號；在  $551\text{ cm}^{-1}$  之吸收峰為 Bi-O 鍵以  $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$  形式存在的訊號；而在  $778\text{ cm}^{-1}$  的吸收峰同樣也是 Bi-O 鍵的訊號。另外，對照純 g- $\text{C}_3\text{N}_4$  之 FT-IR 圖，在  $1100\text{ cm}^{-1}$ - $1700\text{ cm}^{-1}$  是為 C-N、C=N 等鍵結所形成之 g- $\text{C}_3\text{N}_4$  的特徵峰，而圖譜中同時具有  $\text{BC}_1\text{Bi}_1\text{I}_1$ -10-100 及 g- $\text{C}_3\text{N}_4$  特徵峰值，由此可知 g- $\text{C}_3\text{N}_4$  有成功與  $\text{BC}_1\text{Bi}_1\text{I}_1$ -10-100 進行複合。

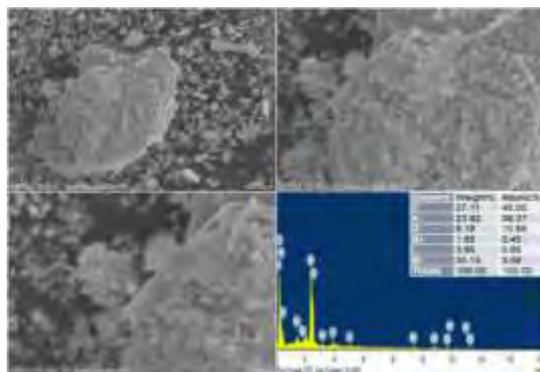
### (三)、紫外光-可見光漫反射光譜(DRS)



圖四十一  $\text{BiO}_x\text{Cl}_y/\text{BiO}_m\text{Br}_n/\text{BiO}_p\text{I}_q$  / g- $\text{C}_3\text{N}_4$  在 pH 值=10，水熱溫度為  $100^\circ\text{C}$ ，不同重量百分比之 g- $\text{C}_3\text{N}_4$  複合觸媒紫外光-可見光漫反射光譜(DRS)及其複合觸媒粉末照片對照圖

圖四十一是  $\text{BiO}_x\text{Cl}_y/\text{BiO}_m\text{Br}_n/\text{BiO}_p\text{I}_q$  / g- $\text{C}_3\text{N}_4$  在合成 pH 值 = 10，水熱溫度為  $100^\circ\text{C}$ ，加入不同重量百分比之 g- $\text{C}_3\text{N}_4$  的樣品之 DRS 圖，而 g- $\text{C}_3\text{N}_4$  的重量百分比分別有 10wt%、25wt%、50wt%、75wt%、90wt%。從中我們可以發現，複合觸媒樣品顏色隨加入的 g- $\text{C}_3\text{N}_4$  比例增加，從黃色漸漸變為淡黃色。

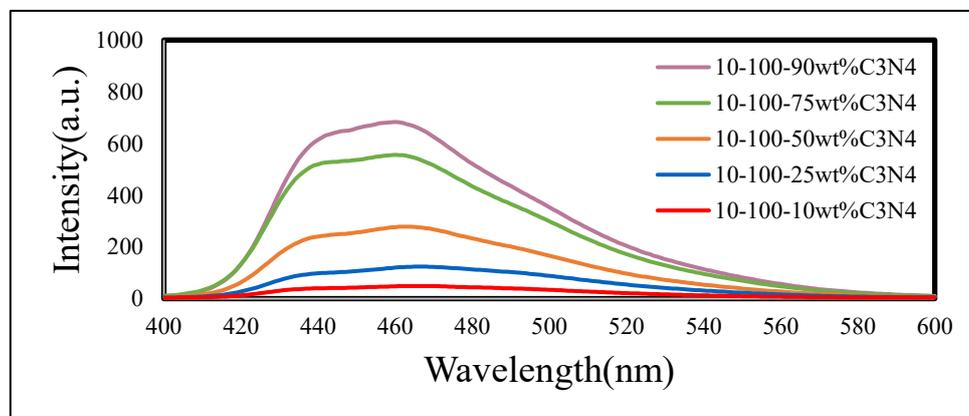
#### (四)、掃描式電子顯微鏡附 X 光能量分散光譜儀(SEM-EDS)



圖四十二  $\text{BiO}_x\text{Cl}_y/\text{BiO}_m\text{Br}_n/\text{BiO}_p\text{I}_q / \text{g-C}_3\text{N}_4$  合成比例  $\text{Cl} : \text{Br} : \text{I} = 1 : 1 : 1$ ，水熱溫度為  $100^\circ\text{C}$ ， $\text{pH}$  值為 10 複合 10wt%  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  的 SEM 及 EDS 圖。

圖四十二為  $\text{BiO}_x\text{Cl}_y/\text{BiO}_m\text{Br}_n/\text{BiO}_p\text{I}_q$  合成比例  $\text{Cl} : \text{Br} : \text{I} = 1 : 1 : 1$ ，水熱溫度為  $100^\circ\text{C}$ ， $\text{pH}$  值為 10 複合 10wt%  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  的 SEM 及 EDS 圖。圖四十一左上為 1000 倍率下所見之觸媒外觀；圖四十一右上為 2000 倍率下所見之觸媒外觀；圖 4.21(c) 為 3000 倍率下所見之觸媒外觀；圖四十一左下為能量分散圖譜，可見其單點之元素成分及重量百分比。

#### (五)、光激發螢光光譜(PL)

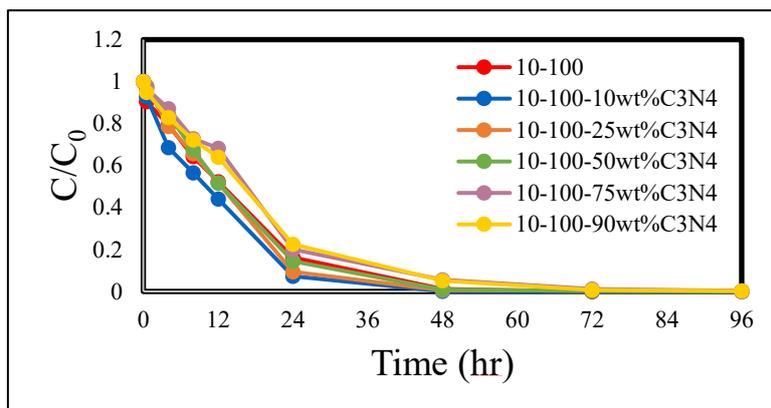


圖四十三  $\text{BiO}_x\text{Cl}_y/\text{BiO}_m\text{Br}_n/\text{BiO}_p\text{I}_q / \text{g-C}_3\text{N}_4$  在  $\text{pH}$  值=10，水熱溫度為  $100^\circ\text{C}$ ，加入不同重量百分比之  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  複合觸媒之 PL 圖

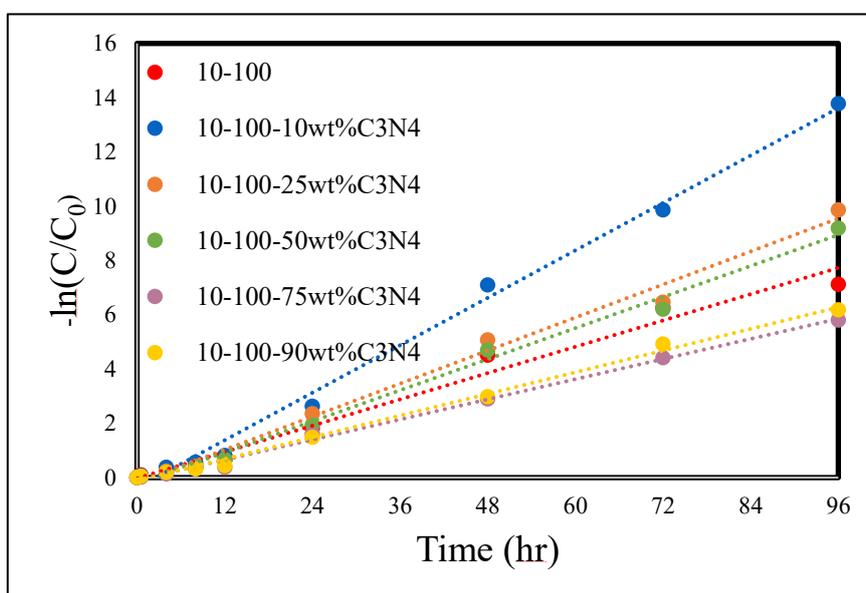
圖四十三為中的光激發放射位於  $320\text{ nm}$ ，我們觀察其中較強的吸收區( $400\sim 600\text{ nm}$  之間)，最高峰位於  $460\text{ nm}$  附近。由圖中縱軸的強度我們可以得知，隨著  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  的重量百分比增加，螢光放光強度則越來越強，以此推斷較低  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  複合比例之觸媒將會有較佳的光催化活性。

#### 四、BiO<sub>x</sub>Cl<sub>y</sub>/BiO<sub>m</sub>Br<sub>n</sub>/BiO<sub>p</sub>I<sub>q</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 之光催化活性實驗

##### (一)、光降解效率圖



圖四十四 BiO<sub>x</sub>Cl<sub>y</sub>/BiO<sub>m</sub>Br<sub>n</sub>/BiO<sub>p</sub>I<sub>q</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 在 pH 值= 10，水熱溫度為 100 °C，加入不同重量百分比之 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的降解效率圖



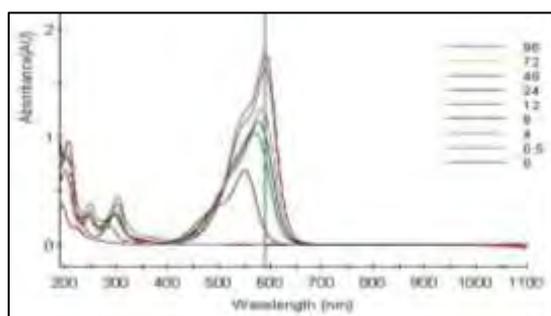
圖四十五 BiO<sub>x</sub>Cl<sub>y</sub>/BiO<sub>m</sub>Br<sub>n</sub>/BiO<sub>p</sub>I<sub>q</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 在 pH 值= 10，水熱溫度為 100 °C，加入不同重量百分比之 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的降解效率圖(取自然對數並做迴歸直線)

圖四十四、四十五是 BiO<sub>x</sub>Cl<sub>y</sub>/BiO<sub>m</sub>Br<sub>n</sub>/BiO<sub>p</sub>I<sub>q</sub> g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 在 pH 值= 10，水熱溫度為 100 °C，加入不同重量百分比之 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的降解效率圖，所降解的污染物為 100 mL 濃度 10 ppm 的結晶紫染料(CV)。從圖中我們可以發現，當加入 10wt% 的 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 時，會具有最佳的光催化降解效果。經由一級動力學方程式[-ln(C/C<sub>0</sub>) = kt]的計算(C：隨反應時間變化的濃度；k：反應速率常數)，我們可得知各樣品的 k 值，當樣品加入 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 之重量百分比為 10 wt%、25 wt%、50 wt% 時，其 k 值分別為 0.1457、0.1015、0.0954，高於 BC<sub>1</sub>BiI<sub>1</sub>-10-100-12 之 k 值 0.0808；當樣品加入 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 之重量百分比為 75 wt%、90 wt% 時，其 k 值則為 0.0619、0.0666，反較 BC<sub>1</sub>BiI<sub>1</sub>-10-100-12 之 k 值 0.0808 低，如表五所示。

表五 BC<sub>1</sub>BiI<sub>1</sub>-10-100-12 複合不同比例之 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 光催化降解效率表

樣品	g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>					
	0wt%	10wt%	25wt%	50wt%	75wt%	90wt%
BC <sub>1</sub> BiI <sub>1</sub> -10-100-12	0.0808	0.1457	0.1015	0.0954	0.0619	0.0666

(二)、紫外-可見光吸收光譜圖



圖四十六 BC<sub>1</sub>BiI<sub>1</sub>-10-100-12-10wt%g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 光降解 10 ppm 結晶紫染料時，其隨時間變化之 UV-vis PDA 吸收光譜

圖四十六是 BC<sub>1</sub>BiI<sub>1</sub>-10-100-12-10wt%g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 光降解 10 ppm 結晶紫染料時，其隨時間變化之 UV-vis PDA 吸收光譜。從圖中可以發現原本結晶紫染料的最大吸收峰位於 591 nm，然而隨著照光時間的增加，光譜出現了藍位移的現象，這是因為結晶紫的結構發生改變，推測其苯環的共振結構發生裂解的現象。同樣的，至照光結束時，結晶紫位於 591 nm 的吸收峰已消失，這同樣是代表結晶紫染料成功被複合觸媒樣品所降解。

## 陸、結論

### 一、成功做出鹵氧化鉍的一系列化合物，並檢測其特性。

- (一)使用 X 射線粉末繞射儀(XRD)檢測出鹵氧化鉍的訊號，代表我們成功合成出三元鹵氧化鉍。
- (二)使用傅立葉轉換紅外光譜儀(FT-IR)找出觸媒樣品中的 Bi-O 鍵，也再次驗證我們的確成功合成出鹵氧化鉍的化合物。
- (三)使用掃描式電子顯微鏡附 X 光能量分散光譜儀(SEM-EDS)觀察觸媒樣品的形貌與組成，其組成含有 Bi、O、Cl、Br、I、C、N 等元素。
- (四)使用紫外光-可見光漫反射儀(DRS)分析觸媒樣品的吸收光譜，可發現鹵氧化鉍和複合 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 後的鹵氧化鉍吸收光譜主要波峰都在可見光區，由此可證鹵氧化鉍和 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 皆為可見光光觸媒。
- (五)使用螢光光譜儀(PL)分析出觸媒樣品光生電子電洞的重組率，發現在 pH 值為 1 與 4 時觸媒樣品光生電子電洞的重組率較低，此對於降解實驗有益。

### 二、使用紫外-可見光分光光譜儀(UV-Vis PDA)測量光催化降解速率。

我們使用紫外-可見光分光光譜儀(UV-Vis PDA)測量觸媒樣品的光催化降解速率，而在 pH 值為 10，BC<sub>1</sub>BiI<sub>1</sub>-10-100-12 樣品降解結晶紫的效率 k 為 0.0808，且有複合的情況，BC<sub>1</sub>BiI<sub>1</sub>-10-100-12-10wt%g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 樣品降解結晶紫的效率 k 為 0.1457，其光催化降解效率增為 1.8 倍。因此，複合光觸媒可增加降解效率，更有效處理有機廢污水。

### 三、對未來的展望與研究期許。

(一)期望光催化降解污染物的技術能大規模應用於紡織與染整廢水處理上，讓世界各地的人們和環境免於受其傷害。

(二)未來的研究可以試著利用其他的光觸媒來進行降解實驗，以期找出最具效率和經濟效益的光觸媒，迎合綠色化學的理念。

## 柒、參考文獻

1. S. Norman. A Color Chemistry: Synthesis, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments (2nd Edition) : By H.Zollinger, published by VCH, Cambridge. *Journal of Photochemistry and Photobiology A-chemistry*, 1992, 67, 385-386.
2. C. Michelle, K. Saebom, Control of manganese dioxide particles resulting from in situ chemical oxidation using permanganate, *Chemosphere*, 74 (2009) 847-853.
3. S.Wang, Y.Peng, Natural zeolites as effective absorbents in water and wastewater treatment, *Chemical Engineering Journal*, 156 (2010) 11-24.
4. G.Mozurkewich, Performance implications of chemical absorption for the carbon-dioxide-cofluid refrigeration cycle. *International Journal of Refrigeration*, 2014, 46, 196-206.
5. C.E Schaefer, X. Yang, O. PELZ, d.t Tsao, S.H. Streger, R.J. Steffan, Aerobic biodegradation of iso-butanol and ethanol and their relative effects on BETX biodegradation in aquifer materials, *Chemosphere*, 81 (2010) 1104-1110.
6. Y.C. Lu, C.C. Chen, C.S. Lu, Photocatalytic degradation of bis (2-chloroethoxy) methane by a visible light-DRSiven BiVO<sub>4</sub> photocatalyst, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 45 (2014) 1015-1024.
7. D. Chatterjee, S.Dasgupta. Visible light induced photocatalytic degradation of organic pollutants. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 2005, 6, 186-205.
8. W. Azmi, R.K. Sani, U.C. Banerjee. Biodegradation of triphenylmethane dyes. *Enzyme and Microbial Technology*, 1998, 22, 185-191.
9. T. Gessner, U. Mayer. Triarylmethane and Diarylmethane Dyes. *Encyclopedia of Industrial Chemistry*. 2000.
10. C. Cui, Y. Wang, D. Liang, W. Cui, H. Hu, B. Lu, S. Xu, X. Li, C. Wang, Yu Yang. Photo-assisted synthesis of Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/reduced graphene oxide/Agheterostructure photocatalyst with enhanced photocatalytic activity and stability under visible light. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014, 158-159, 150-160
11. 崔文權. 鹵氧化鉍複合物光催化劑[J]. 分子催化編輯部, 2013, (5): 483-492
12. Wei Pingyu Yang Qinglin Guo Lin. Bismuth Oxyhalide Compounds as Photocatalysts. *Progress in Chemistry*, 2009, 21(09): 1734-1741.

## 【評語】 050204

1. 研究主題(摘要中第一句話刪除與主題無關)清楚，有實用性，但內容分散。研究中缺乏一般對照組或商用材料之背景理解以及對照組實驗。
2. 本研究利用水熱法，在高壓釜中合成三元鹵氧化鈇及其複合物，鹵氧化鈇和  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  皆為可見光光觸媒，發現將其彼此複合可增加其活性 1.8 倍。可更有效處理紡織與染整等有機廢污水。有使用多種光譜儀來鑑定複合物。

# 摘要

研究利用水熱法(hydrothermal method)在高壓釜(autoclave)中合成三元鹵氧化鈹 $\text{BiO}_x\text{Cl}_y / \text{BiO}_m\text{Br}_n / \text{BiO}_p\text{I}_q$ 以及 $\text{BiO}_x\text{Cl}_y / \text{BiO}_m\text{Br}_n / \text{BiO}_p\text{I}_q / \text{g-C}_3\text{N}_4$ ，使用可見光作為降解結晶紫染料(Crystal Violet, CV)的光源。**成功做出鹵氧化鈹的一系列化合物**，並檢測其表面特性。鹵氧化鈹和 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 皆為可見光光觸媒。在pH值為1與4時觸媒樣品光生電子電洞的重組率較低，此對於降解實驗有益。**在沒有複合 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的情況， $\text{BC}_1\text{B}_1\text{I}_1$ -4-100-12樣品降解結晶紫的效率最為理想**，而在pH值為10且有複合的情況， **$\text{BC}_1\text{B}_1\text{I}_1$ -10-100-12-10wt% $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 樣品降解結晶紫的效率最為理想**。

## 壹、研究動機

紡織與染整工業，每年皆會產生含染料的廢水，且每年就有10%~20%的染料被排放至河川變成廢水造成汙染【1】。

現今已研究出許多方法降解有機汙染物，我們選擇使用光催化法，其優點具備高降解率和使用汙染物礦化的特性，此外，這個方法可以用來處理廢水、整治環境和裂解(splitting)水產生氫和氧等。

目前， $\text{TiO}_2$  (二氧化鈦)有大量降解有機汙染物和廢水處理的相關研究及文獻，但其能帶間隙值(Energy gap)較寬，約3.1eV，只在紫外光的照射下有較佳的活性，也因其吸收光區位在紫外光區【2】，其可用性會受到限制，**因太陽光中，紫外光佔4%，可見光卻佔30%~40%**，所以發展更高效能的**可見光觸媒已然成為重要的研究課題**。

## 貳、研究目的

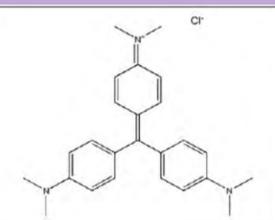
利用水熱法合成，改變合成參數，包括：**溫度、時間、 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 重量比**，製備出 $\text{BiO}_x\text{Cl}_y / \text{BiO}_m\text{Br}_n / \text{BiO}_p\text{I}_q$ 及其複合 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 之奈米複合光觸媒，藉由降解含三苯甲烷結構之目標汙染物結晶紫(Crystal Violet, CV)水溶液研究其相關反應機制並進行探討。

## 參、研究設備與器材

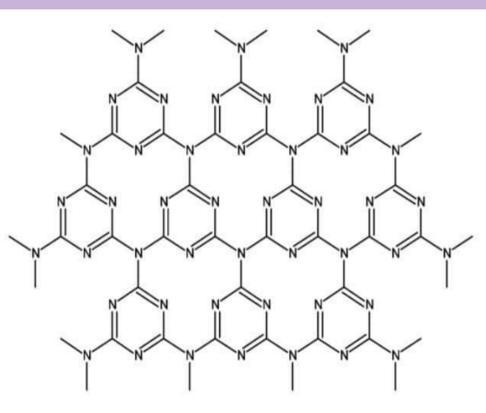
### 一、文獻探討

結晶紫屬於三苯甲烷類的染料，是以三苯環連接甲烷為母體的染料。

表一 結晶紫簡介表

	染料名稱	結晶紫 (Crystal violet)
	化學式	$\text{C}_{25}\text{H}_{30}\text{ClN}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$
	分子量	407.98 g mol <sup>-1</sup>
	溶解度	25°C下 16 gL <sup>-1</sup>
	吸收波長	$\lambda_{\text{max}}=591\text{nm}$

結晶紫 (Crystal Violet, CV) 則會對人體造成黏膜潰瘍、腸胃炎、噁心等傷害【3】【4】，因此去除三苯基甲烷類的染料有其研究之必要性。



圖一 類石墨相氮化碳示意圖

而鹵氧化鈹 $\text{BiO}_x\text{Cl}_y / \text{BiO}_m\text{Br}_n / \text{BiO}_p\text{I}_q$ 作為一種新型光催化劑，其特殊的層狀結構，適合的能帶寬度以及優異的催化性能引起許多研究者的注意【6】。

### 二、實驗材料

#### (一)觸媒合成材料

- 1.硝酸鈹( $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )
- 2.氯化鉀(KCl)
- 3.溴化鉀(KBr)
- 4.碘化鉀(KI)

#### (二)異質複合材料

- 1.乙二醇( $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ )
- 2.類石墨相氮化碳( $\text{g-C}_3\text{N}_4$ )

#### (三)光催化活性實驗藥品

- 1.結晶紫 (Crystal Violet)

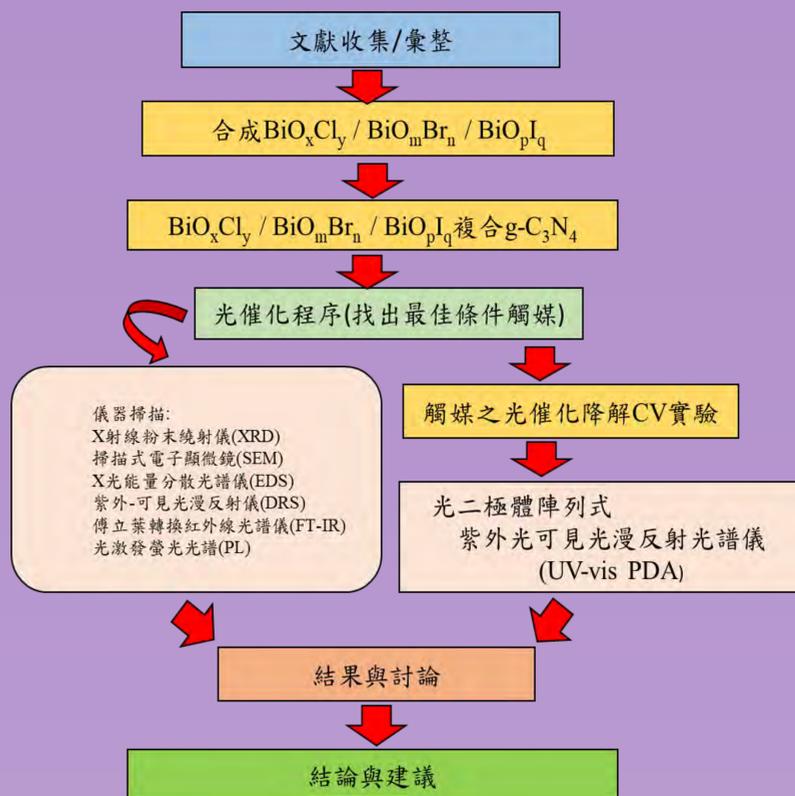
### 三、材料鑑定

本研究以XRD、FT-IR、SEM-EDS、DRS、PL等儀器來觀察合成之樣品的結構組成、化學鍵結、表面型態、結晶構造還有吸收光譜。使用的儀器如下：

- (一)X射線粉末繞射儀(XRD)
- (二)傅立葉轉換紅外光譜儀(FT-IR)
- (三)掃描式電子顯微鏡附X光能量分散光譜儀(SEM-EDS)
- (四)紫外光-可見光漫反射儀(DRS)
- (五)螢光光譜儀(PL)

### 四、研究過程與方法

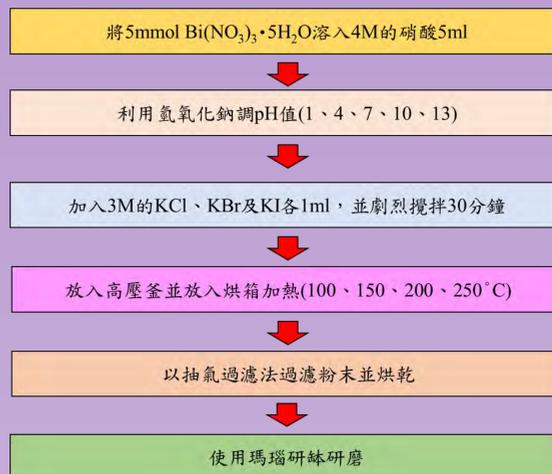
### (一)、實驗流程



圖二 實驗流程圖

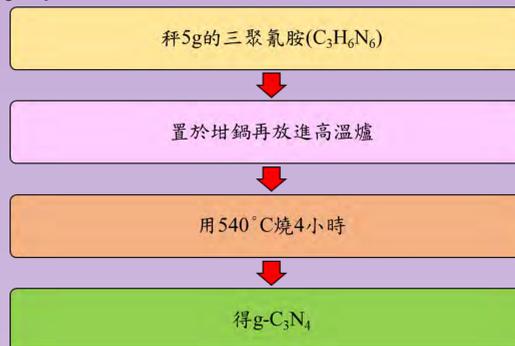
### (二)、觸媒合成方法

#### 1. 三元鹵氧化鈹:



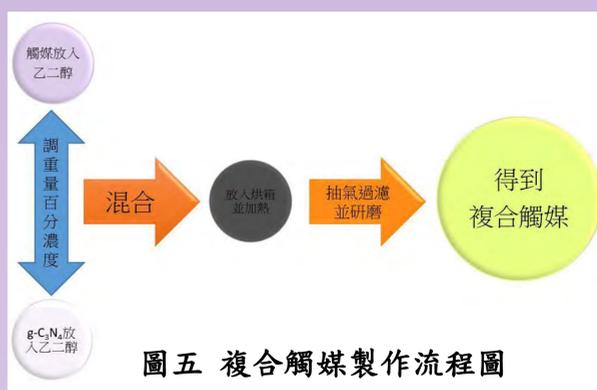
圖三 觸媒製作流程圖

#### 2. $\text{g-C}_3\text{N}_4$ :



圖四  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 製作流程圖

#### 3. 複合觸媒:



圖五 複合觸媒製作流程圖

#### 4. 樣品編碼

如表，第一個B符號代表Bi元素；第二個C符號代表Cl元素；第三個符號B符號代表Br元素；第四個符號I符號代表I元素；而C、B、I後的數字代表此元素莫耳數比。改變變因分別為溫度及時間，則標示在代號之後。

表二 三元鹵氧化鈹之樣品代碼表

BC1B1I1				
pH	Temperature(°C)			
	100	150	200	250
1	BC1B1I1-1-100-12	BC1B1I1-1-150-12	BC1B1I1-1-200-12	BC1B1I1-1-250-12
4	BC1B1I1-4-100-12	BC1B1I1-4-150-12	BC1B1I1-4-200-12	BC1B1I1-4-250-12
7	BC1B1I1-7-100-12	BC1B1I1-7-150-12	BC1B1I1-7-200-12	BC1B1I1-7-250-12
10	BC1B1I1-10-100-12	BC1B1I1-10-150-12	BC1B1I1-10-200-12	BC1B1I1-10-250-12
13	BC1B1I1-13-100-12	BC1B1I1-13-150-12	BC1B1I1-13-200-12	BC1B1I1-13-250-12

#### (五)、照光程序

在每個實驗項目裡，依條件配製有機物溶液濃度，再定量至100mL，取5mL定為 $C_0$ ，再秤取光觸媒樣品加入有機物，以磁石攪拌器攪拌，反應溶液置於可見光照光箱或暗箱中，於開放系統進行催化反應，遮光攪拌30分鐘後，於反應溶液中取出7mL離心(轉速：4000 rpm，時間15 min)兩次後取5mL定為0hr。之後反應過程中，依比例時間取樣之，光催化實驗於每次取7 mL進行離心兩次後取5mL裝於藥瓶中。

照光箱內容：  
 1. 紙箱  
 2. 日光燈管-15W  
 3. 定量瓶 100mL  
 4. 加熱攪拌器  
 定量瓶、燈管皆固定廠牌，燈源與定量瓶之距離固定以確保每次照光反應的外在環境因子皆相同。

圖六 照光箱簡介圖



圖七 降解取樣溶液圖，從左至右為：-0.5、0、4、8、12、24、48、72、96hr。(-0.5是原始溶液、-0.5~0是暗室，4是開燈後4hr，8是開燈後8hr，以此類推。)

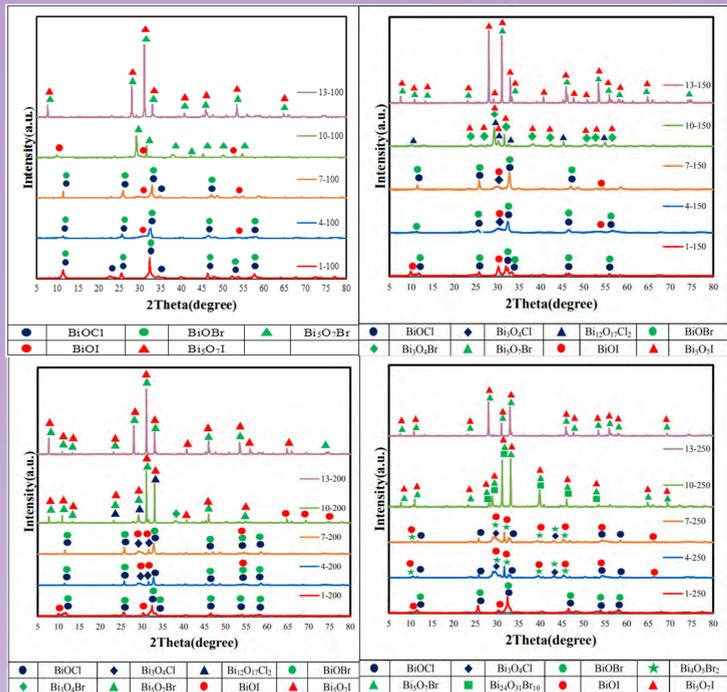
## 肆、研究結果與討論

### 一、分析BC<sub>1</sub>Bi<sub>11</sub>-100/150/200/250-1/4/7/10/13-12之特性

本章節主要是利用改變樣品合成溫度、pH值，來觀察樣品的變化。而溫度的變化有四種，分別為100°C、150°C、200°C、250°C；另外改變的pH值有1、4、7、10、13等五種。接著將針對這些樣品進行儀器分析與鑑定。

#### (一)、X射線粉末繞射圖(XRD)

XRD的鑑定是為了辨識我們所合成的樣品是由哪些化合物所組成，就像是人類的指紋，每種化合物都會有它自己的光譜，藉由對這樣光譜的分析比對，我們就能得知樣品的組成。



圖八 BiO<sub>x</sub>Cl<sub>y</sub>/BiO<sub>m</sub>Br<sub>n</sub>/BiO<sub>p</sub>I<sub>q</sub> 合成比例Cl : Br : I = 1 : 1 : 1，水熱溫度由左上至右下分別為100、150、200、250°C之各pH值的XRD圖

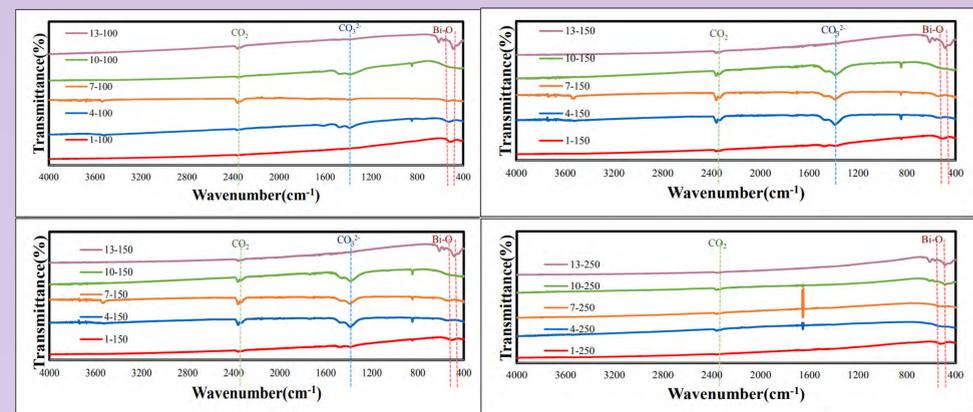
表三 BiO<sub>x</sub>Cl<sub>y</sub>/BiO<sub>m</sub>Br<sub>n</sub>/BiO<sub>p</sub>I<sub>q</sub> 合成比例Cl : Br : I = 1 : 1 : 1，各pH值與溫度的XRD對照表

Temp.(°C)	BC <sub>1</sub> Bi <sub>11</sub>				
	pH				
100	●	●	●	●	●
150	●	●	●	●	●
200	●	●	●	●	●
250	●	●	●	●	●

Legend: ● BiOCl, ● Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Cl, ▲ Bi<sub>12</sub>O<sub>17</sub>Cl<sub>2</sub>, ● BiOBr, ★ Bi<sub>4</sub>O<sub>5</sub>Br<sub>2</sub>, ▲ Bi<sub>5</sub>O<sub>7</sub>Br, ● Bi<sub>24</sub>O<sub>31</sub>Br<sub>10</sub>, ● BiOI, ▲ Bi<sub>5</sub>O<sub>7</sub>I

表三是 BiO<sub>x</sub>Cl<sub>y</sub>/BiO<sub>m</sub>Br<sub>n</sub>/BiO<sub>p</sub>I<sub>q</sub> 合成比例 Cl : Br : I = 1 : 1 : 1，其各 pH 值與溫度的 XRD 對照表。我們可以發現當 pH 值為 1 時，在 T = 150、200、250°C 樣品都是由 BiOCl、BiOBr 與 BiOI 所組成，然而，隨著 pH 值的升高，Bi 與鹵素的比值也會隨之增加。我們亦可從表三得知，除了高 pH 值(pH = 13)以及部分合成條件的樣品外，所有的樣品皆具有氯氧化鉍、溴氧化鉍以及碘氧化鉍的訊號，這表示我們的確成功合成出了三元鹵氧化鉍。

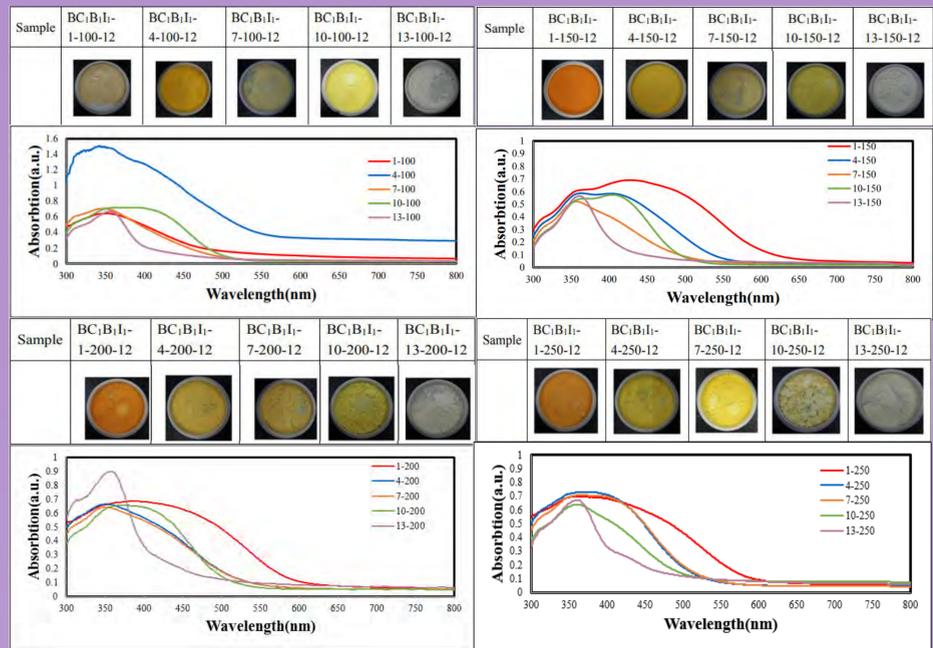
### (二)、傅立葉轉換紅外光譜(FT-IR)



圖九 BiO<sub>x</sub>Cl<sub>y</sub>/BiO<sub>m</sub>Br<sub>n</sub>/BiO<sub>p</sub>I<sub>q</sub> 合成比例Cl : Br : I = 1 : 1 : 1，水熱溫度由左上至右下分別為100、150、200、250°C之各pH值的FT-IR圖

由圖九可以發現到，鹵氧化鉍的FT-IR吸收峰主要位於1000 cm<sup>-1</sup>以下，在圖中490 cm<sup>-1</sup>之吸收峰為Bi-O官能基以BiO<sub>6</sub>形式存在的訊號；在551 cm<sup>-1</sup>之吸收峰為Bi-O官能基以(BiO)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>形式存在的訊號。由此可知，我們的確成功合成出含有鹵氧化鉍的化合物。然而在圖中也可以注意到有碳氧鍵及碳酸鍵，推測碳氧鍵生成原因為鹵氧化鉍的分子表面孔洞吸附了空氣中的二氧化碳，而碳酸鍵生成原因為吸附的二氧化碳和空氣中的水分反應產生碳酸根。

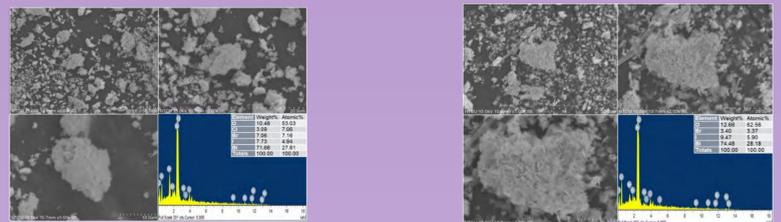
### (三)、紫外光-可見光漫反射光譜(DRS)



圖十 BiO<sub>x</sub>Cl<sub>y</sub>/BiO<sub>m</sub>Br<sub>n</sub>/BiO<sub>p</sub>I<sub>q</sub> 合成比例Cl : Br : I = 1 : 1 : 1，水熱溫度由左上到右下分別為100、150、200、250°C之各pH值的紫外光-可見光漫反射光譜(DRS)及其觸媒粉末照片對照圖

從圖十中我們可以發現，其隨著 pH 值變化顏色改變的狀況隨著樣品 pH 值的上升，樣品顏色由橘色轉變成黃色，到 pH 值為 13 時，已大致呈現白色。其觸媒樣品的吸收峰大致位於波段 350~500nm 之間。

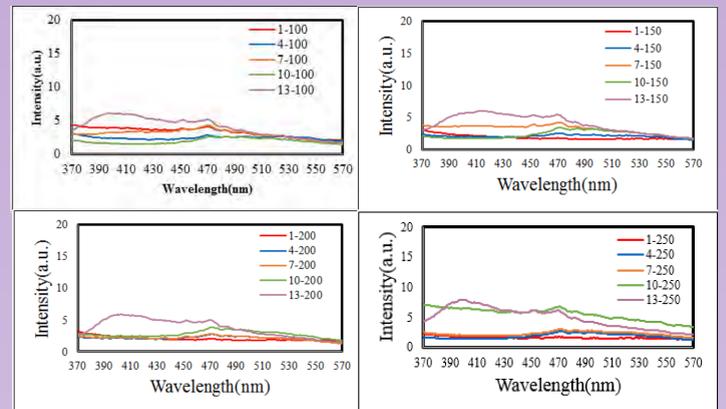
### (四)、掃描式電子顯微鏡附X光能量分散光譜儀(SEM-EDS)



圖十一 BiO<sub>x</sub>Cl<sub>y</sub>/BiO<sub>m</sub>Br<sub>n</sub>/BiO<sub>p</sub>I<sub>q</sub> 合成比例Cl : Br : I = 1 : 1 : 1，水熱溫度為100°C之pH值為4的SEM及EDS圖  
 圖十二 BiO<sub>x</sub>Cl<sub>y</sub>/BiO<sub>m</sub>Br<sub>n</sub>/BiO<sub>p</sub>I<sub>q</sub> 合成比例Cl : Br : I = 1 : 1 : 1，水熱溫度為100°C之pH值為10的SEM及EDS圖

圖十一、十二為 BiO<sub>x</sub>Cl<sub>y</sub>/BiO<sub>m</sub>Br<sub>n</sub>/BiO<sub>p</sub>I<sub>q</sub> 合成比例 Cl : Br : I = 1 : 1 : 1，水熱溫度為 100 °C，pH 值為 4、10 的 SEM 及 EDS 圖。兩張圖之左上為 1000 倍率下所見之觸媒外觀；兩張圖之右上為 2000 倍率下所見之觸媒外觀；兩張圖之左下為 3000 倍率下所見之觸媒外觀；兩張圖之右下為能量分散圖譜，可見其單點之元素成分及重量百分比。

### (五)、光激發螢光光譜(PL)



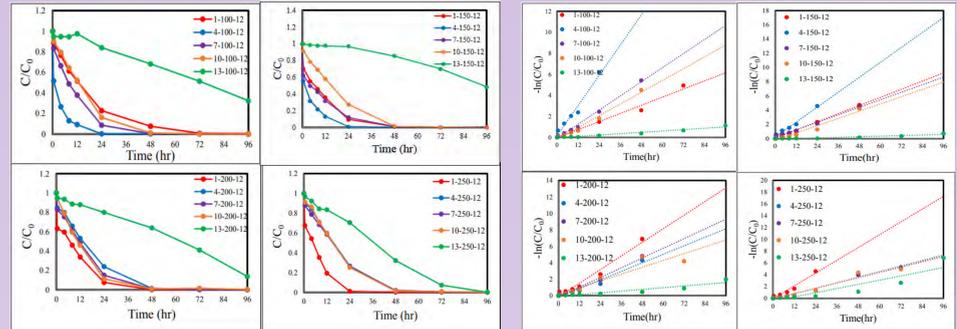
圖十三 BiO<sub>x</sub>Cl<sub>y</sub>/BiO<sub>m</sub>Br<sub>n</sub>/BiO<sub>p</sub>I<sub>q</sub> 合成比例Cl : Br : I = 1 : 1 : 1，水熱溫度由左上到右下分別為100、150、200、250°C之各pH值光激發螢光光譜(PL)

圖十三中的光激發放射位於320nm，較強的吸收區在370~570 nm之間，從縱軸的強度我們可以得知，事實上我們的樣品螢光放光強度皆小於10，這表示我們所合成的這系列樣品，其光生電子電洞的重組率皆相當的低，因此可能會有較好的光催化活性。

### 二、BiO<sub>x</sub>Cl<sub>y</sub>/BiO<sub>m</sub>Br<sub>n</sub>/BiO<sub>p</sub>I<sub>q</sub>之光催化活性實驗

利用不同合成條件下的觸媒進行降解，以找出具有最佳光催化降解效果的觸媒樣品。

#### (一)、光降解效率圖



圖十四 BiO<sub>x</sub>Cl<sub>y</sub>/BiO<sub>m</sub>Br<sub>n</sub>/BiO<sub>p</sub>I<sub>q</sub> 合成比例Cl : Br : I = 1 : 1 : 1，水熱溫度由左上到右下分別為100、150、200、250°C之各pH值可見光降解CV效率圖  
 圖十五 依序由圖十四可見光降解CV效率圖取自然對數做出的迴歸直線

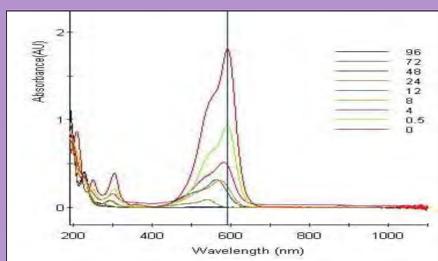
圖十四、十五中可以發現，在100°C、150°C的水熱溫度中生產出的觸媒樣品pH值為4時，會具有較好的光催化降解效果；而在200°C、250°C水熱溫度中生產出的觸媒樣品pH值為1時，會具有較好的光催化降解效果。

表四 BiO<sub>x</sub>Cl<sub>y</sub>/BiO<sub>m</sub>Br<sub>n</sub>/BiO<sub>p</sub>I<sub>q</sub> 合成比例Cl : Br : I = 1 : 1 : 1，各溫度與pH值之光催化降解效率表

k值	Temp.(°C)			
	100	150	200	250
1	0.0645	0.0954	0.138	0.181
4	0.2388	0.1752	0.0866	0.0781
7	0.1119	0.0881	0.0985	0.075
10	0.0808	0.085	0.0691	0.076
13	0.0108	0.0067	0.0174	0.0594

表四的k值是我們經由一級動力學方程式 $[-\ln(C/C_0) = kt]$ 的計算(C：隨反應時間變化的濃度；k：反應速率常數)得出的。根據表中的k值，我們可以明顯發現，在pH值為4，溫度為100°C的合成條件下，會有最大的k值=0.2388，故BC<sub>1</sub>B<sub>1</sub>I<sub>1</sub>-4-100-12樣品降解結晶紫的效率最為理想。

## (二)、紫外-可見光吸收光譜圖

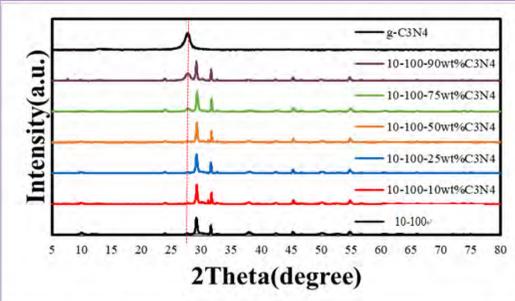


圖十六 BC<sub>1</sub>B<sub>1</sub>I<sub>1</sub>-4-100-12光降解10 ppm結晶紫染料，其隨時間變化之UV-vis PDA光譜

## 三、分析BiO<sub>x</sub>Cl<sub>y</sub>/BiO<sub>m</sub>Br<sub>n</sub>/BiO<sub>p</sub>I<sub>q</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>之特性

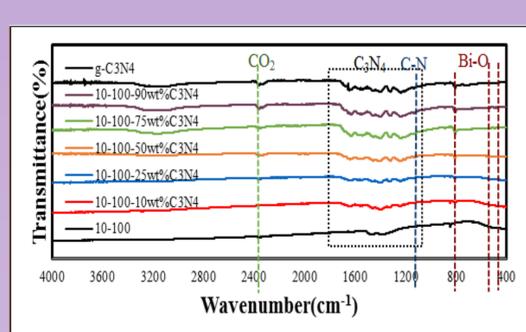
在複合實驗中，由於觸媒水熱溫度的變化，對於樣品晶相的改變並沒有太大的影響，因此我們將樣品合成的溫度固定在100°C，水熱時間為12小時，pH值為10。之所以選擇pH值為10的原因為其觸媒樣品光催化的k值都與同溫度k值的平均值相近，以代表其同溫度其他觸媒的狀況進行複合。g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>加入的量分別為10、25、50、75、90wt%。

## (一)、X射線粉末繞射(XRD)



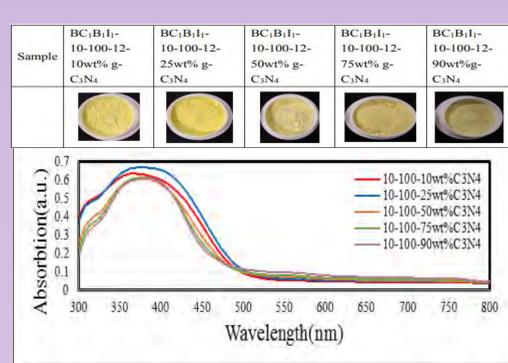
圖十七 BiO<sub>x</sub>Cl<sub>y</sub>/BiO<sub>m</sub>Br<sub>n</sub>/BiO<sub>p</sub>I<sub>q</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>在pH值=10，水熱溫度為100°C，加入不同重量百分比g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>之XRD圖

## (二)、傅立葉轉換紅外光譜(FT-IR)



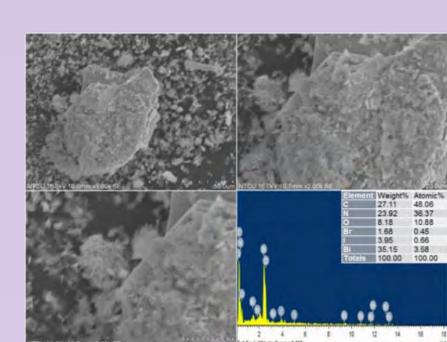
圖十八 BiO<sub>x</sub>Cl<sub>y</sub>/BiO<sub>m</sub>Br<sub>n</sub>/BiO<sub>p</sub>I<sub>q</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>在pH值=10，水熱溫度為100°C，不同重量百分比g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>之FT-IR圖

## (三)、紫外光-可見光漫反射光譜(DRS)



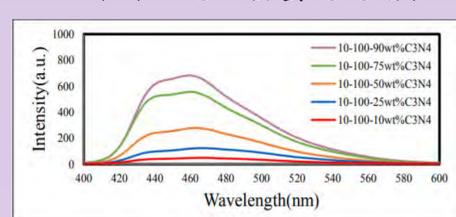
圖十九 在pH值=10，水熱溫度為100°C，不同重量百分比之g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>紫外光-可見光漫反射光譜(DRS)及複合觸媒粉末對照圖

## (四)、掃描式電子顯微鏡附 X 光能量分散光譜儀(SEM-EDS)



圖二十 水熱溫度為100°C，pH值為10，複合10wt% g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>的SEM及EDS圖

## (五)、光激發螢光光譜(PL)



在圖十六中，原本結晶紫染料的最大吸收峰位於591 nm，然而隨著照光時間的增加，光譜出現了藍位移的現象，推測結晶紫苯環的共振結構發生裂解的現象。至照光結束時，結晶紫位於591 nm的吸收峰已消失，代表結晶紫染料成功被觸媒樣品所降解。

圖十七是BiO<sub>x</sub>Cl<sub>y</sub>/BiO<sub>m</sub>Br<sub>n</sub>/BiO<sub>p</sub>I<sub>q</sub>合成比例Cl:Br:I=1:1:1，pH值=10，水熱溫度為100°C的樣品，在總重1g下，以不同重量百分比之g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>進行複合。可以看到在逐漸增加g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>之重量百分比時，g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>的峰值越見明顯，這表示g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>成功與C<sub>1</sub>B<sub>1</sub>I<sub>1</sub>-10-100複合。

在圖十八中，490 cm<sup>-1</sup>之吸收峰為BiO<sub>6</sub>的訊號；在551 cm<sup>-1</sup>之吸收峰為(BiO)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>的訊號；而在778cm<sup>-1</sup>的吸收峰同樣也是Bi-O鍵的訊號。另外，對照純g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>之FT-IR圖，在1100 cm<sup>-1</sup>-1700 cm<sup>-1</sup>是為C-N、C=N等鍵結所形成之g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>的特徵峰。由此可知g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>成功與BC<sub>1</sub>B<sub>1</sub>I<sub>1</sub>-10-100複合。

圖十九是BiO<sub>x</sub>Cl<sub>y</sub>/BiO<sub>m</sub>Br<sub>n</sub>/BiO<sub>p</sub>I<sub>q</sub>合成比例Cl:Br:I=1:1:1，pH值=10，水熱溫度為100°C，加入不同重量百分比之g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>的樣品之DRS圖，而g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>的重量百分比分別有10、25、50、75、90wt%。從中我們可以發現，複合觸媒樣品顏色隨加入的g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>比例增加，從黃色漸漸變為淡黃色。

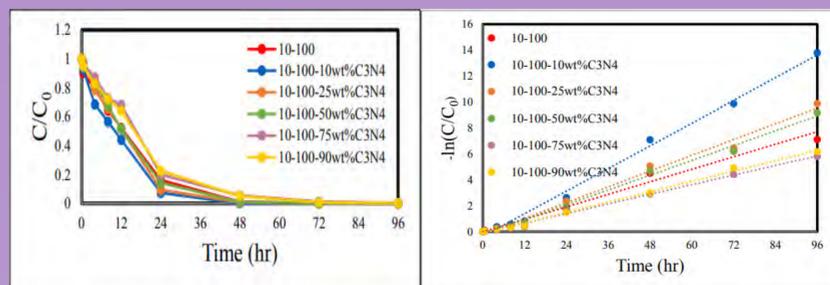
圖二十左上為1000倍率下所見之觸媒外觀；圖二十右上為2000倍率下所見之觸媒外觀；圖二十左下為3000倍率下所見之觸媒外觀；圖二十右下為能量分散圖譜，可見其單點之元素成分及重量百分比。

圖二十一中縱軸的強度我們可以得知，隨著g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>的重量百分比增加，螢光放光強度則越來越強，以此推斷較低g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>複合比例之觸媒將會有較佳的光催化活性。

圖二十一 在pH值=10，水熱溫度為100°C，加入不同重量百分比g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>之PL圖

## 四、BiO<sub>x</sub>Cl<sub>y</sub>/BiO<sub>m</sub>Br<sub>n</sub>/BiO<sub>p</sub>I<sub>q</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>之光催化活性實驗

### (一)、光降解效率圖

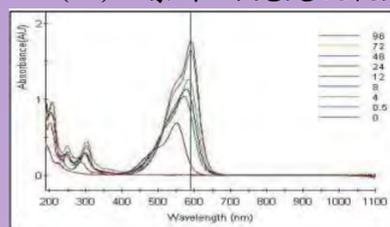


圖二十二 在pH值=10，水熱溫度為100°C，加入不同重量百分比之g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>降解效率圖，右側為取自然對數後並做出的迴歸直線

k值	g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>					
	0wt%	10wt%	25wt%	50wt%	75wt%	90wt%
BC <sub>1</sub> B <sub>1</sub> I <sub>1</sub> -10-100-12	0.0808	0.1457	0.1015	0.0954	0.0619	0.0666

圖二十二和表五在pH值=10，水熱溫度為100°C，加入不同重量百分比之g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>的降解效率圖，所降解的污染物為100 mL濃度10 ppm的結晶紫染料(CV)。從圖中我們可以發現，當加入10wt%的g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>時，會具有最佳的光催化降解效果。

### (二)、紫外-可見光吸收光譜圖



圖二十三 BC<sub>1</sub>B<sub>1</sub>I<sub>1</sub>-10-100-12-10wt%g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>光降解10 ppm結晶紫染料時，其隨時間變化之UV-vis PDA吸收光譜

## 伍、結論

- 成功做出鹵氧化鉍的一系列化合物，並檢測其特性。
  - 使用 X 射線粉末繞射儀(XRD)檢測出鹵氧化鉍的訊號，代表我們成功合成出三元鹵氧化鉍。
  - 使用傅立葉轉換紅外光譜儀(FT-IR)找出觸媒樣品中的Bi-O鍵，也再次驗證我們的確成功合成出鹵氧化鉍的化合物。
  - 使用掃描式電子顯微鏡附 X 光能量分散光譜儀(SEM-EDS)觀察觸媒樣品的結構與組成。
  - 使用紫外光-可見光漫反射儀(DRS)分析觸媒樣品的吸收光譜，可發現鹵氧化鉍和複合g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>後的鹵氧化鉍吸收光譜主要波峰都在可見光區，由此可證鹵氧化鉍和g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>皆為可見光光觸媒。
  - 使用螢光光譜儀(PL)分析出觸媒樣品光生電子電洞的重組率，發現在pH值為1與4時觸媒樣品光生電子電洞的重組率較低，此對於降解實驗有益。
- 使用紫外-可見光分光光譜儀(UV-Vis PDA)測量光催化降解速率。我們使用紫外-可見光分光光譜儀(UV-Vis PDA)測量觸媒樣品的光催化降解速率，發現在沒有複合g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>的情況，BC<sub>1</sub>B<sub>1</sub>I<sub>1</sub>-4-100-12樣品降解結晶紫的效率最為理想，而在pH值為10且有複合的觸媒，BC<sub>1</sub>B<sub>1</sub>I<sub>1</sub>-10-100-12-10wt%g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>樣品降解結晶紫的效率又相較沒複合的觸媒高了約80%。
- 對未來的展望與研究期許。
  - 期望光催化降解污染物的技術能大規模應用於紡織與染整廢水處理上，讓世界各地的人們和環境免於受其傷害。
  - 未來的研究可以試著利用其他的光觸媒來進行降解實驗，以期找出最具效率和經濟效益的光觸媒，迎合綠色化學的理念。

## 陸、參考文獻

- S. Norman. A Color Chemistry: Synthesis, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments (2nd Edition): By H.Zollinger, published by VCH, Cambridge. Journal of Photochemistry and Photobiology A-chemistry, 1992, 67, 385-386.
- D. Chatterjee, S.Dasgupta. Visible light induced photocatalytic degradation of organic pollutants. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 2005, 6, 186-205.
- W. Azmi, R.K. Sani, U.C. Banerjee. Biodegradation of triphenylmethane dyes. Enzyme and Microbial Technology, 1998, 22, 185-191.
- T. Gessner, U. Mayer. Triarylmethane and Diarylmethane Dyes. Encyclopedia of Industrial Chemistry. 2000.
- C. Cui, Y. Wang, D. Liang, W. Cui, H. Hu, B. Lu, S. Xu, X. Li, C. Wang, Yu Yang. Photoassisted synthesis of Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/reduced graphene oxide/Agheterostructure photocatalyst with enhanced photocatalytic activity and stability under visible light. Applied Catalysis B: Environmental, 2014, 158-159, 150-160
- 崔文權.鹵氧化鉍複合物光催化劑[J].分子催化編輯部,2013,(5):483-492