2023 年臺灣國際科學展覽會 優勝作品專輯

- 作品編號 200017
- 參展科別 環境工程
- 作品名稱 铋定藍住你-探討改變铋鐵氧 BiFeO3 製程條件 降解亞甲藍之效果

得獎獎項

- 就讀學校 國立中興大學附屬高級中學
- 指導教師 劉恒睿、陸原
- 作者姓名 劉家融、彭廷軒、戴士傑

關鍵詞 鐵酸铋、壓電降解、亞甲藍

作者簡介



我們是來自興大附中數理資優班的劉家融、彭廷軒、戴士傑, 前年我們遇到 了中部地區百年大旱,自來水供五停二造成我們生活種種不便。如何保護水資源變 成是我們必須面對的課題。後來我們偶然看到一篇有關廢水處理的網路文章,讓我 們對此產生的研究興趣。因此我們利用課餘及專題課的時間,想探討鉍鐵氧的降解 效果以此達到減少廢水的汙染。在進行這項研究的過程中,我們學到了鉍鐵氧的相 關資訊及各項精密儀器的功用,也學到了科學論文的撰寫。希望我們的研究成果, 能對今日的社會有所貢獻。

摘要

染整工業所產生之染料廢水處理一直都是個難題,傳統的處理方法皆具有其優缺點。本 研究是利用壓電材料-鐵酸鉍 BiFeO³(BFO)進行亞甲藍降解,當 BFO 受到外力時,會出現 正壓電效應並產生電場,使水溶液生成高活性的自由基,並產生氧化還原反應分解染料。我 們先利用水熱法合成 BFO,並且利用降解 50ppm 的亞甲藍的過程中找出合成之最佳溫度與 水熱時間。而我們合成之最佳 BFO 經過一小時的降解後,可將亞甲藍濃度降解下降 53%, 接下來我們分別利用三種金屬離子取代 Bi 與 Fe,我們發現當 Ba:Bi=3:7 與 Ti:Fe=2:8 時,可將降解率提高至 73%與 58%,我們期待此方法能為染料廢水的處理提供一個新的選 擇,為環境盡一份心力。

Abstract

In this study, the piezoelectric material, BiFeO₃ (BFO), is used to decompose methylene blue. When BFO is subjected to an external force, it generates an electric field through Direct Piezoelectric Effect, results in highly reactive free radicals in the solution for further dye decomposition.

We first synthesized BFO by hydrothermal method and found out the best temperature and hydrothermal time for the synthesis by degrading 50ppm methylene blue. After one hour of degradation, the concentration of methylene blue could be reduced by 53%.

And then, we used three metal ions to replace Bi and Fe, one at a time. We found that when Ba:Bi equaled 3:7 and Ti : Fe equaled 2:8, the degradation rate could increase to 73% and 58% respectively. We hope that this research will provide a new option for the treatment of dye wastewater and do our part for the environment.

壹、前言

一、動機

2021年中部因為久旱不雨,民生用水被迫供五停二,缺水所造成的生活種種不便利讓我 們深切的感受到原本認為用之不竭的水資源其實是意外的稀少,在極端氣候的衝擊下使我們 更需要注意水資源的運用。若能將廢水處理好,使其變成可再次利用的水資源,對於環境是 有絕對的幫助。

隨著地球人口日漸增長,人們對於衣著的需求量也日益增加,現在所流行的快時尚,更 製造了許多衣料廢棄物,並使用大量染劑,紡織工業中所使用的化學染劑,內含許多對人體 及環境有害的化學物質,因為市場對於顏色持久的要求,這些染料大多難以被生物所分解, 最後隨著染整的工序而被排放到河川中,形成大量且難以處理的廢水,對環境生態及人類的 健康造成不小的負擔。而在經過文獻查詢後,我們發現工業廢水中有17~20%是染料廢水, 且染整工業所排放的廢水其危害性偏高,使我們想要為養育我們的土地盡一份心力,尋找降 低染料廢水汙染的方法。

一般對於染料廢水的處理,通常有生物處理法、化學處理法、物理處理法以及化學物理 處理法,每一種處理方法皆有其優缺點,近年來,一種新的處理法也逐漸受到重視:壓電降 解,壓電材料因在有機物降解的優良效果而備受矚目,而動力來源的震動可輕易的從生活中 獲得,也不會像光觸媒會被光的強弱以所影響。鐵酸鉍 (BiFeO3)為一種壓電材料,具有 良好的壓電效果,所以我們決定以鐵酸鉍 (BiFeO3)作為我們的研究主題,希望能找到最 佳製程,為環境盡一份心力。

2

二、文獻回顧

(一) 鐵酸鉍

鐵酸鉍(BiFeO₃),屬於多鐵性(multiferroic)材料的一種,具有鐵電性和反鐵磁性, 是當前多鐵材料研究的熱點之一。其鐵電居里溫度 820 ℃,反鐵磁奈爾溫度 370℃,因此在 室溫下具有多鐵性,其具有廣闊的套用前景。

鐵酸鉍為一扭曲之鈣鈦礦 (ABO₃)結構,佔據八個角落位置 (A-site)為鉍原子,鐵 原子則位於中心 (B-site),O則占據六個面的中心位置,而單晶 BiFeO₃具有菱方鈣鈦礦結 構,晶胞參數 a=b=c=5.63Å, α=β=γ=59.4°,屬於 R3c 空間群。 室溫下單胞菱形鈣鈦礦結 構的 BiFeO₃是由立方結構沿著[111]方向拉伸而成。Bi 離子相對 Fe-O 八面體發生位移,結構 產生不均勻性,如圖所示。一般認為 BiFeO₃具有 8 種結構相變。(鐵酸鉍簡介)



圖 1-1 BiFeO3結構圖

(二) 壓電降解原理

在 2013 年時 University of Wisconsin-Madison 研究團隊提出壓電催化概念,於一般情況 下,壓電材料具有較寬的能隙且與溶液能帶沒有交集;當壓電材料受力時,由於壓電極化使 得內部產生內建電場,此為正壓電效應,並使得壓電材料能帶產生傾斜,此傾斜有可能使得 與溶液間產生能量差,像是:壓電材料導帶能量低於溶液的最高估據分子軌道 (HOMO)、壓電材料價帶能量高於溶液的最低的未估據分子軌 (LOMO),當發生此情況 時,電子將由高能量區域往低能量區域同時在壓電材料晶體內部產生極化電場,並誘導溶液 產生電化學催化的現象稱為壓電催化。(葉,2022)



圖 1-2 壓電降解原理圖

當鐵酸鉍 (BiFeO₃)受到超音波震盪的應力作用而產生形變時,兩端發生極化現象、 形成電場,自由載子電荷會隨電場方向而向兩端分離,電洞和電子則會在兩端分布。水分子 為極性分子,故其帶負電端會被帶正電的電洞吸引至材料表面反應,形成具高度活性的氫氧 自由基 (·OH)與氫離子 (H⁺);在另一端,電子則會與氧分子產生超氧基自由基 (O₂),反應形成的高活性自由基離子會與染料產生氧化還原反應,破壞其結構,最後產生 二氧化碳與水(郭,2017)。

以下為可能反應之方程式: $BFO + 外力 \rightarrow e^{i} + h^{+}$ (電洞) …… (1) $H_{2}O + h^{+} \rightarrow \cdot OH + h^{+}$ …… (2) $O_{2} + e^{i} \rightarrow \cdot O_{2}^{-}$ …… (3) $\cdot O_{2}^{-} + e^{i} + 2H^{+} \rightarrow H_{2}O_{2}$ …… (4) $H_{2}O_{2} + e^{i} + H^{+} \rightarrow \cdot OH + H_{2}O$ …… (5)

三、研究目的

本研究分成幾個部分,第一部分是利用壓電降解亞甲藍的過程中找出 BiFeO₃ (BFO) 之最佳製程,第二個部分是探討利用不同金屬離子取代 Bi 時,對亞甲藍降解之效率。第三 部分是探討利用 Ti 取代 Fe 時,對亞甲藍降解之效率。最後我們將觸媒進行光壓電降解與動 力學反應級數之探討,另外也針對壓電降解的過程中,是否產生自由基進行偵測。

(一)尋找 BFO 之最佳製程

1. 利用壓電降解,探討合成 BFO 之最佳水熱時間。

2. 利用壓電降解,探討合成 BFO 之最佳水熱溫度。

(二)探討不同金屬離子取代 Bi 之 BFO 壓電降解效率

1. 使用不同比例 Sr 取代 Bi 時其壓電降解效率。

2. 使用不同比例 Ba 取代 Bi 時其壓電降解效率。

(三) 探討以 Ti 取代 Fe 之 BFO 壓電降解效率

1. 使用不同比例 Ti 取代 Fe 時其壓電降解效率。

(四) 光壓電降解與化學反應動力學討論

1. 探討觸媒同時進行光降解與壓電降解(光壓電降解)之效率。

2. 反應級數與速率常數 k 之討論。

(五) 氫氧自由基捕捉與檢測。

貳、研究方法與過程

一、實驗流程圖



圖 2-1 實驗流程圖

二、實驗藥品與器材

(一) 實驗藥品:

氯化鉍、氯化鐵、氫氧化鉀、氯化鍶、氯化鋇、鈦酸四丁酯、乙醇 (95%、100%)、 去離子水、亞甲藍液 (50ppm)

(二) 實驗器材:

燒杯 (100ml)、量筒 (10ml、25ml)、刮勺、擦拭紙、磁石、高分子膜、水熱罐、
水熱釜、螺絲、離心機、研鉢、杵、秤量紙、樣品瓶、離心管、離心管架、微量滴管、
微量滴管尖、微量比色槽、烘箱、防潮箱、電子天平、磁石攪拌機

(三)研究儀器:

超音波震盪機、氙燈、紫外-可見光光譜儀、掃描式電子顯微鏡 SEM、X 光繞射分析儀 XRD、孔洞分析儀 BET、光致發光光譜儀 PL

圖 2-2 氙燈	圖 2-3 水熱釜	圖 2-4 離心機
圖 2-5 烘箱	圖 2-6 孔洞分析儀 BET	圖 2-7 電子天平
圖 2-8 磁石攪拌機	圖 2-9 超音波震盪機	圖 2-10 X 光繞射分析儀
圖 2-11 紫外-可見光光譜儀	圖 2-12 電子顯微鏡 SEM	圖 2-13 光致發光光譜儀

三、實驗步驟

- (一)探討不同水熱時間與水熱溫度之 BiFeO₃對亞甲藍溶液之降解效果
 - 在 20ml 去離子水中加入氯化鉍 (BiCl₃) 0.6234g (0.002mol) 和氯化鐵 (FeCl₃)
 0.5517g (0.002mol),形成溶液 A,並在溶液 A 中放入磁石,將其置於攪拌上, 攪拌 10 分鐘。
 - 在 20ml 去離子水中加入氫氧化鉀 (KOH) 29.7g,形成溶液 B,在溶液 B 中加入磁石,並將其置於攪拌機上,攪拌 10 分鐘後,將 B 溶液倒入 A 溶液中,置於攪拌機上,攪拌 30 分鐘。
 - 將混合溶液倒入水熱罐中,並放入水熱釜,將其鎖緊後,將水熱釜放入 220℃烘箱中,3小時後取出,得到 BiFeO₃混合溶液。
 - 等自然冷卻後,以離心機進行離心,分離出溶質及溶劑。倒掉上層溶液,加入去離 子水至 37.5g後超音波震盪 10 分鐘,將震盪後的溶液進行離心,重複此步驟 3 次。
 - 9. 倒掉上層溶液後,加入乙醇至覆蓋溶質並搖晃均匀,將溶液以超音波震盪10分 鐘。
 - 6. 將溶液放入烘乾箱,取得 BiFeO3 結晶後,再以研缽與杵將 BiFeO3 磨成粉末。
 - 將步驟3的時間分別改成6小時及24小時,並且重複步驟1~6,最後可得3種不同 水熱時間的BiFeO3-BFO200℃3hr、BFO200℃6hr、BFO200℃24hr,列於表2-1。

表 2-1 摻雜不同水熱時間合成項目表					
觸媒名稱	水熱溫度	水熱時間			
BFO200°C 3hr	200°C	3hr			
BFO200°C 6hr	200°C	6hr			
BFO200°C 24hr	200°C	24hr			

8. 壓電降解反應:取3根離心管,均加入15ml,50ppm之亞甲藍溶液,分別加入重量。10mg、三種不同水熱時間的BiFeO3,暗吸附30分鐘後,以超音波震盪降解

0、15、30、45、60分鐘,以光譜儀測量其降解後的亞甲藍溶液濃度,即可找出最 佳水熱時間。

- 光降解反應:取3根離心管,均加入15ml,50ppm之亞甲藍溶液後,分別加入重量 10mg、三種不同水熱溫時間的BiFeO3,暗吸附30分鐘後,以氙燈照射降解0、 15、30、45、60分鐘,以光譜儀測量其降解後的亞甲藍溶液濃度。
- (二)探討不同水熱溫度之 BiFeO3 對亞甲藍溶液之降解效果
 - 重複實驗一步驟 1~6,但是將步驟 3 溫度改成 200℃、220℃、240℃,步驟 3 的水熱
 時間維持在 3hr,可得到 3 種不同水熱溫度之 BiFeO₃-BFO 200℃ 3hr、BFO 220 3hr、
 BFO 240℃ 3hr,列於表 2-2。

表 2-2 摻雜不同水熱溫度合成項目表						
觸媒名稱	水熱溫度	水熱時間				
BFO200°C 3hr	200°C	3hr				
BFO220°C 3hr	220°C	3hr				
BFO240°C 3hr	240°C	3hr				

- 2. 將所得之觸媒進行壓電降解與光降解反應。
- (三)探討不同摻雜金屬與濃度取代 Bi 時,其 BiFeO3 對亞甲藍溶液之降解效果
 - 在 20ml 去離子水中加入氯化鉍 (0.002-x) mol 和氯化鐵 (0.002mol) 和氯化鍶 (xmol),形成溶液 A,並在溶液 A 中放入磁石,將溶液置於攪拌機上,攪拌 10 分鐘。(x=0.0002、0.0004、0.0006)
 - 2. 重複實驗一之步驟 2~6,固定水熱溫度 220℃,時間固定 3 小時。
 - 將步驟1的氯化鍶(SrCl₂)分別改成氯化鋇(BaCl₂)取代Bi,並且重複步驟
 1~3,最後可得7種不同掺雜金屬水熱的BiFeO₃,7種觸媒組成列於表 2-3。

表 2-3 摻雜不同金屬比例取代 Bi 合成項目表							
觸媒名稱	摻雜金屬	比例	水熱溫度	水熱時間			
BFO+Sr 1 : 9	Sr	1:9	220°C	3hr			
BFO+Sr 2 : 8	Sr	2:8	220°C	3hr			

BFO+Sr 3 : 7	Sr	3:7	220°C	3hr
BFO+Ba 1 : 9	Ba	1:9	220°C	3hr
BFO+Ba 2 : 8	Ba	2:8	220°C	3hr
BFO+Ba 3 : 7	Ba	3:7	220°C	3hr
BFO+Ba 4 : 6	Ba	4:6	220°C	3hr

4. 將所得之觸媒進行壓電降解與光降解反應。

(四)探討不同濃度 Ti 取代 Fe 時,其 BiFeO3對亞甲藍溶液之降解效果

- 在 40ml 的無水酒精中加入鈦酸四丁酯 0.0001mol 形成溶液 A,在溶液 A 中放入磁石,將溶液置於攪拌機上,攪拌 30 分鐘。
- 在 8ml 無水酒精中加入 2ml 去離子水形成溶液 B,將溶液 B 倒入溶液 A 中,將溶液
 A 置於攪拌機上,攪拌 10 分鐘後,水解成白色懸浮液。
- 在 10ml 的去離子水中加入氯化鉍 (0.002mol)和氯化鐵 (0.0018mol)形成溶液
 C,在溶液C中放入磁石,將溶液置於攪拌機上,攪拌 10 分鐘。
- 4. 取 10ml 懸浮液緩緩加入溶液 C 中, 置於攪拌機上, 攪拌 10 分鐘。
- 重複實驗一步驟 2~6,固定水熱溫度 220℃,時間固定 3 小時。最後可得觸媒
 BFO+Ti 1:9。
- 6. 將步驟1的鈦酸四丁酯改成0.002mol、0.003mol;步驟4改成氯化鐵改成
 0.0016mol、0.0014mol,重複步驟1~5,可得BFO+Ti2:8與BFO+Ti3:7。
 3種觸媒列於表 2-4。

表 2-4 摻雜不同 Ti 比例取代 Fe 合成項目表								
觸媒名稱	摻雜	比例	水熱溫度	水熱時間				
	金屬							
BFO+Ti 1 : 9	Ti	1:9	220°C	3hr				
BFO+Ti 2 : 8	Ti	2:8	220°C	3hr				
BFO+Ti 3:7	Ti	3:7	220°C	3hr				

7. 將所得之觸媒進行壓電降解反應。

(五) 光壓電降解

取一根離心管,將觸媒進行暗吸附 30 分鐘後,同時以氙燈照射及超音波震盪降解 0、15、30、45、60 分鐘,以光譜儀測量其降解後之亞甲藍溶液濃度。本次選用的觸媒 為 BFO 240℃3hr (壓電降解效果與 BFO 220℃3hr 相近,但光降解效果較佳。)

(六)SEM (掃描電子顯微鏡)

利用電子槍發射出電子和透鏡的約束,將電子打到樣品上和樣品後產生交互作用並 產生一系列的訊號,經由電腦運算呈現出樣品表面的模樣,藉此可觀察觸媒的元素構成 以及外觀。本次選用的觸媒為 BFO 220℃3 hr 、BFO + Ba 3:7 、BFO + Ti 2:8。

(七) XRD (X 光繞射分析儀)

X-ray 的波長和晶體內部原子面之間的間距相近,晶體可以做為 X 射線的空間繞射 光柵,即一束 X 射線照射到物體上時,受到物體中原子的散射,每個原子都產生散射 波,在這些波互相干涉下,產生繞射。繞射波疊加的結果使射線的強度於某些方向上加 強,於其他方面上減弱。分析繞射結果,即可獲得晶體結構。經由此儀器可看出水熱法 產出的產物是否含觸媒 (BiFeO₃)之晶體結構,藉以佐證實驗的可信度。

本次選用的觸媒為 BFO 200℃3 hr、BFO 200℃24 hr、BFO 220℃3 hr 、BFO + Ba 3: 7、BFO + Ti 2:8。

(八)BET (孔洞分析儀)

藉由氣體在不同壓力下被孔洞吸附的體積,及脫附的體積差異,可推斷其孔洞大 小、樣式,並可藉由儀器程式精確算出觸媒的比表面積。

本次選用的觸媒為:

BFO 200°C 3 hr \cdot BFO200°C 24hr \cdot BFO 220°C 3 hr \cdot BFO + Ba 3 : 7 \cdot BFO + Ti 2 : 8 \circ

11

(九)光致發光光譜儀(自由基檢測)

我們經過資料查詢,發現在壓電降解的過程中,是藉由產生活性極大的氫氧自由基 與亞甲藍分子進行氧化還原反應,進而將亞甲藍分子分解為較小的含碳分子與二氧化 碳。因此若是能夠在壓電降解過程中檢測出自由基的存在,就能夠證明亞甲藍濃度下降 是因為壓電降解的發生,而不是由於吸附作用或是其他的化學反應使其產生分解。但自 由基多半由共價鍵斷鍵產生,因此自由基具有不成對電子,十分不穩定易發生化學反 應,這也造成自由基多半壽命不長,不易直接量測自由基確定其存在。所以在本次自由 基的檢測上我們借助捕捉劑的幫助,證明自由基的存在。

本次我們利用對苯二甲酸來捕捉氫氧自由基,使其形成在光致發光光譜儀易檢測到 的 2-羥基對苯二甲酸。但對苯二甲酸對於水的溶解度不高,因此本實驗會添加濃度為 0.002M 的 NaOH 用來提高對苯二甲酸溶解度,進而配製出濃度為 0.0005M 的對苯二甲酸 溶液。將 15ml 含有對苯二甲酸溶液中,分別加入 10mg 的觸媒(BFO 220℃3 hr、BFO + Ba 3:7、BFO + Ti 2:8)後,進行壓電降解,將樣品以 325nm 的激發光進行量測,藉 由 2-羥基對苯二甲酸之濃度變化來驗證氫氧自由基的產生。

12

參、研究結果

一、各種觸媒照片

BFO 200°C 3 hr	BFO 200°C 6 hr	BFO 200°C 24 hr	BFO 220°C 3 hr
			KITWINGS
BFO 240°C 3 hr	$BFO + Sr \ 1 : 9$	$BFO + Sr \ 2 \ : \ 8$	$BFO + Sr \ 3 \ : \ 7$
Check of the second sec	KIMTECH		KITWADES KITWADES KITWADES KITWADES KITWADES
BFO + Ba 1 : 9	$BFO + Ba \ 2 \ \vdots \ 8$	$BFO + Ba \ 3 \ : \ 7$	BFO + Ba 4 : 6
		Reot Part	Dett Constant
BFO + Ti 1 : 9	BFO + Ti 2 ÷ 8	BFO + Ti 3 : 7	BFO + Ti 4 : 6
	表 3-1 各種	重觸媒照片	

二、觸媒壓電與光降解結果

降解率: $\frac{CO-C}{CO}$ (C:該時間之吸收度, C₀:暗吸附後之吸收度)

(一)不同的水熱時間之壓電降解

表 3-2 不同水熱時間壓電降解之降解率及吸收度								
觸媒名稱/降解		0	15	30	45	60		
時間(分)								
BFO 200°C 3hr	吸收度	1.826	1.777	1.443	1.253	1.046		
	降解率	0.000	0.027	0.210	0.314	0.427		
BFO 200°C 6hr	吸收度	1.718	1.607	1.542	1.491	1.339		
	降解率	0.000	0.065	0.103	0.132	0.221		
BFO 200°C 24hr	吸收度	1.755	1.725	1.679	1.610	1.408		
	降解率	0.000	0.017	0.043	0.083	0.198		



下圖由左至右分別為降解 0,15,30,45,60 (min)



由實驗結果顯示:

- 1. 水熱時間越久,其合成之觸媒降解率有下降的趨勢。
- 2. 我們決定以三小時作為我們合成之最佳水熱時間。

(二)不同的水熱溫度之壓電降解

表 3-3 不同水熱溫度壓電降解之降解率及吸收度									
觸媒名稱/降解時		0	15	30	45	60			
間(分)									
BFO 200°C 3hr	吸收度	1.826	1.777	1.443	1.253	1.046			
	降解率	0.000	0.027	0.210	0.314	0.427			
BFO 220°C 3hr	吸收度	1.789	1.623	1.440	1.148	0.840			
	降解率	0.000	0.093	0.195	0.358	0.530			
BFO 240°C 3hr	吸收度	1.948	1.650	1.317	0.948	0.903			
	降解率	0.000	0.153	0.324	0.513	0.536			



由實驗結果顯示:

- 1. 當控制水熱時間為三小時,水熱溫度越高,形成的 BFO 壓電降解效率也會提升。
- 2. 但因為 220℃與 240℃降解率幾乎相同,基於綠色化學的考量,我們決定後續水熱溫度統 一控制在較低溫之 220℃

(三)不同水熱時間與水熱溫度之光降解

表 3-4 不同水熱時間、溫度光降解之降解率及吸收度									
觸媒名稱/降解		0	15	30	45	60			
時間(分)									
BFO 200°C 3hr	吸收度	1.803	1.794	1.760	1.731	1.680			
	降解率	0.000	0.005	0.024	0.040	0.068			
BFO 200°C 6hr	吸收度	1.686	1.718	1.616	1.603	1.620			
	降解率	0.000	0.013	0.013	0.041	0.070			
BFO 200°C 24hr	吸收度	1.66	1.629	1.601	1.541	1.485			
	降解率	0.000	0.019	0.036	0.072	0.105			

BFO 220°C 3hr	吸收度	1.686	1.718	1.616	1.603	1.620
	降解率	0.000	-0.018	0.042	0.050	0.040
BFO 240°C 3hr	吸收度	1.937	1.921	1.892	1.856	1.813
	降解率	0.000	0.008	0.023	0.041	0.064



實驗結果顯示:

- 在相同的水熱溫度 (200℃)下,水熱時間越久,光降解之效率有提升的趨勢出現。但 是相同的水熱時間 (3小時)下,光降解之效率與溫度則沒有類似的趨勢出現 (200℃ >240℃>220℃)
- 2. 各觸媒光降解的效率皆不如壓電降解,所以我們也決定我們的研究方向以壓電降解為 主。

(四) Sr 取代 Bi

1. 壓電降解

表 3-5 Sr 取代 Bi 壓電降解之降解率及吸收度								
觸媒名稱/降解時		0	15	30	45	60		
間(分)								
BFO+Sr 1:9	吸收度	2.177	2.166	1.864	1.578	1.455		
	降解率	0.000	0.005	0.144	0.275	0.332		
BFO+Sr 2 : 8	吸收度	2.096	2.098	1.942	1.697	1.611		
	降解率	0.000	0.005	0.073	0.190	0.231		
BFO+Sr 3 : 7	吸收度	2.028	1.992	1.692	1.627	1.529		
	降解率	0.000	0.018	0.166	0.198	0.246		



2. 光降解

表 3-6 Sr 取代 Bi 光降解之降解率及吸收度						
觸媒名稱/降解		0	15	30	45	60
時間(分)						
BFO+Sr 1:9	吸收度	2.179	2.138	2.095	2.034	1.955
	降解率	0.000	0.009	0.018	0.033	0.053
BFO+Sr 2 : 8	吸收度	2.162	2.097	2.045	1.979	1.878
	降解率	0.000	0.014	0.026	0.043	0.070
BFO+Sr 3:7	吸收度	2.032	1.974	1.950	1.889	1.789
	降解率	0.000	0.014	0.021	0.037	0.067



實驗結果顯示:

- (1) 壓電降解之能力隨著 Sr 的取代量增加呈現逐步下滑的趨勢,與純 BFO 比較其降解效率皆比純 BFO 來的差,故我們認為 Sr 的取代無法提升壓電效果。
- (2) 光降解能力則與 Sr 取代量較無相關, Sr 添加所形成之觸媒, 壓電降解效果亦遠較光 降解佳。

(五) Ba 取代 Bi

1. 壓電降解

表 3-7 Ba 取代 Bi 壓電降解之降解率及吸收度						
觸媒名稱/降	0 15 30 45 60					
解時間						
(分)						
BFO+Ba 1 : 9	吸收度	1.902	1.820	1.706	1.596	1.568
	降解率	0.000	0.043	0.103	0.161	0.176
BFO+Ba 2 : 8	吸收度	2.167	1.995	1.80	1.370	1.349
	降解率	0.000	0.079	0.169	0.368	0.377
BFO+Ba 3 : 7	吸收度	2.170	1.436	1.513	0.940	0.567
	降解率	0.000	0.338	0.303	0.567	0.739
BFO+Ba 4 : 6	吸收度	1.991	1.716	1.485	1.260	0.933
	降解率	0.000	0.138	0.254	0.367	0.531



2. 光降解

表 3-8 Ba 取代 Bi 光降解之降解率及吸收度							
觸媒名稱/降解		0	15	30	45	60	
時間(分)							
BFO+Ba 1:9	吸收度	1.996	1.967	1.928	1.859	1.793	
	降解率	0.000	0.007	0.018	0.037	0.057	
BFO+Ba 2 : 8	吸收度	2.119	2.055	1.970	1.808	1.678	
	降解率	0.000	0.015	0.036	0.081	0.124	
BFO+Ba 3 : 7	吸收度	2.181	2.108	2.036	1.947	1.850	
	降解率	0.000	0.016	0.033	0.055	0.082	
BFO+Ba 4:6	吸收度	2.018	1.986	1.942	1.883	1.826	
	降解率	0.000	0.008	0.019	0.036	0.052	



實驗結果顯示:

(1) 我們原本取代量僅做到3:7,但發現壓電降解的效率隨著 Ba 的取代量,出現了大幅 增加的趨勢,尤其當以 Ba 3:7 取代 Bi 時,我們發現觸媒壓電降解的能力明顯提升, 從純 BFO 降解率 53%大幅提升至 73.9%,將 BFO 壓電效率提升 20.9%。所以我們又合 成一個 Ba 取代為4:6之觸媒,此時則產生壓電降解能力下降的狀況。 (2) 光觸媒的效率與 Ba 之取代比例並無明顯趨勢,但與純 BFO 比較,光降解之能力因為Ba 之添加,出現效率的提升。

(六) Ti 取代 Fe 壓電降解

表 3-9 Ti 取代 Fe 壓電降解之降解率及吸收度						
觸媒名稱/降解		0	15	30	45	60
時間(分)						
BFO+Ti 1:9	吸收度	1.015	0.843	0.706	0.635	0.617
	降解率	0.000	0.169	0.304	0.374	0.392
BFO+Ti 2 : 8	吸收度	1.609	1.265	0.868	0.735	0.674
	降解率	0.000	0.214	0.461	0.543	0.581
BFO+Ti 3:7	吸收度	1.03	0.996	0.986	1.023	1.062
	降解率	Х	Х	Х	Х	Х



實驗結果顯示:

- 我們以Ti3:7比例取代Fe時,所形成之觸媒呈現出泥狀而非粉末,我們經過數次合成 皆得到類似的結果,將此泥狀觸媒進行壓電降解後,其降解率幾乎為0,完全沒有壓電 能力。
- 2. 與純 BFO 相比, Ti 2:8 的壓電降解一小時的降解率提升至 58.1%,較純 BFO 增加了 5.1%。

三、光壓電降解:同時照光與超音波震盪

我們將 BFO240℃3hr、BFO+Ti 2:8、BFO+Ba 3:7 之觸媒,進行光壓電降解,降解率與時間關係如下表所示。

觸媒名稱/降解	降解方式		0	15	30	45	60
時間(分)							
BFO240°C 3hr	壓電降解	降解率	0.00	0.153	0.324	0.513	0.536
BFO240°C 3hr	光降解	降解率	0.00	0.008	0.023	0.042	0.064
BFO240°C 3hr	光壓電降解	降解率	0.00	0.377	0.553	0.699	0.828
BFO+Ti 2 ÷ 8	壓電降解	降解率	0.00	0.214	0.461	0.543	0.581
BFO+Ti 2 ÷ 8	光降解	降解率	0.00	0.012	0.016	0.029	0.033
BFO+Ti 2 ÷ 8	光壓電降解	降解率	0.00	0.481	0.676	0.727	0.748
BFO+Ba 3 : 7	壓電降解	降解率	0.00	0.338	0.303	0.567	0.739
BFO+Ba 3 : 7	光降解	降解率	0.00	0.016	0.033	0.055	0.082
BFO+Ba 3 : 7	光壓電降解	降解率	0.00	0.22	0.285	0.415	0.51



表 3-10 光壓電降解之降解率

實驗結果顯示:

- 當 BFO240℃3hr 同時進行光降解與壓電降解時,其降解效率比起單獨進行光降解或壓電 降解時,呈現出大幅的提升,其一小時之降解率可達 82.8%,若僅進行壓電降解或光降 解,其降解率為 53.6%與 6.4%;同樣當 BFO+Ti 2:8 進行光壓電降解時,其降解率也從 單獨進行壓電降解活光降解的 58.1%與 3.3%提升到了 74.8%,因此我們推斷當照光與震盪 同時反應,效果會相互加乘,大大增加染料降解之效率。
- BFO+Ba 3:7 之觸媒光壓電效果不如預期,我們推測是因為觸媒因合成時間較久出現變 質所導致,亦有可能是因為降解過程中,所取的觸媒雜質(XRD 結果中顯示含有鐵的氧 化物)較高所導致。

四、動力學探討

文獻探討中有提到,光觸媒之光降解過程通常會遵守動力學之一級反應,但是對於壓電 降解卻較無相關資訊可以查詢,為了探討降解過程之動力學模型。所以我們分別將光降解與 壓電降解的過程中,將降解時間與濃度的關係帶入一級反應與二級反應之動力學模型,並求 出相關係數 R²與速率常數 k,相關方程式列於附錄:

一級反應動力學方程式: $\log \frac{CO}{C} = \frac{kt}{2.303}$, 二級反應: $\frac{1}{C} - \frac{1}{CO} = kt$ 其中 Co為暗吸附後之濃度, C 為降解後濃度

由下圖相關係數 R²可看出,光降解過程其相關係數對一級反應幾乎皆大於 0.95,而壓電 降解相關係數差異較大,但也應該接近動力學之一級反應。

經過動力學方程式計算,光降解中以 BFO+Ba 2:8 有最大之速率常數 k,數值為 0.004 (min⁻¹);壓電降解中則以 BFO+Ba 3:7 有最大之速率常數 k,數值為 0.0207 (min⁻¹)。

25



26



二、 各觸媒於壓電降解對於一級反應與二級反應之相關係數 R²比較圖

五、SEM 分析

(一) 觸媒名稱: BFO 220℃3 hr





(二) 觸媒種類: BFO+Ti 2:8



六、XRD 分析

我們一共送出五個 BFO 樣品進行檢測,分別是 BFO 200℃3hr、BFO 200℃24hr、BFO 220℃3hr、BFO+Ba 3:7與 BFO+Ti 2:8。



(一) BFO 200℃3hr、BFO 200℃24hr、BFO 220℃3hr之 XRD 比較

實驗結果顯示:

- 從結果可看出 3hr 與 24hr 在 200 度之合成過程中,顯現出相同結構的繞射峰,我們 猜測合成時間對 BFO 的結晶程度較不受影響,可能是因為 3hr 時前驅物已經消耗完 畢,後續的結晶過程在此溫度下並沒有顯著的差異。
- 對照 200℃與 220℃的繞射峰分布,220℃則出現了 Bi,因為水熱溫度非常接近 Bi 的 熔點。在高壓的環境之下有可能造成部分提前形成 Bi 的粒子產生氧化,此結果也可 以與 SEM Mapping 中的元素分布相同。
- 3. 與文獻對照我們發現合成出的 BFO 為 rhombohedral 菱形晶系結構

(二) 觸媒名稱: BFO+Ba 3:7



實驗結果顯示:

- 1. 我們以 Ba: Bi=3:7 之比例取代部分的 Bi,由 XRD 可看出粉末中仍維持 BFO 之結構。
- 除此之外,我們亦發現粉末組成中氧化鐵之繞射峰 (2Θ=31、36度),推測應該是 當以 Ba 部分取代 Bi 之後,過量鐵原子形成了氧化物。另外由右上圖,我們將兩種觸 媒 (BFO+Ba 3:7 與純 BFO)之 XRD 圖重疊後可看出,添加 Ba 之後 BFO 繞射峰位 置稍微偏左,我們認為這是因為 Ba 之原子半徑較大,取代 Bi 之後導致晶格變大所造 成。

32

(三) 觸媒名稱: BFO+Ti 2:8



實驗結果顯示:

 我們發現參雜 Ti 之 BFO,其繞射峰的分布幾乎與 BFO220℃ 3hr 雷同,但由 SEM 結果卻 顯示 Ti 原子均匀分散在觸媒周圍,我們推測是因為 Ti⁴⁺(68pm)離子半徑與 Fe³⁺ (64pm)十分接近,當 Ti 取代 Fe 之後形成之結構與原本 BFO 十分接近,故繞射峰的 分布十分雷同。

表 3-11 BET 分析數據						
BET Surface		Pore Volume	average pore			
	Area (m²/g)	(cm^{3}/g)	diameter (Å)			
BFO200°C 3hr	1.4189	0.006746	190.186			
BFO200°C 24hr	1.4983	0.006342	172.912			
BFO220°C 3hr	18.3399	0.028957	63.157			
BFO+Ba 3 : 7	22.0016	0.101149	183.893			
BFO+Ti 2 : 8	10.1166	0.038035	150.388			

七、BET 孔洞分析儀





- (一)由吸脫附曲線圖可看出,4種觸媒在 P/P0 接近1時才出現最大吸附量,我們認為應該 屬於 TYPE III 之吸脫附曲線圖,代表當吸附分子間親和力大於其與固體材料表面間作 用力時之模式,另外遲滯迴圈可看出孔洞所吸附的量造成之毛細現象不明顯,屬於 H3型的迴圈,代表其為狹縫型孔洞。
- (二)由BET數據發現,水熱溫度220℃之三種觸媒比起200℃,具有較大之比表面積(相差一個數量級),代表觸媒具有較多空間可以吸附亞甲藍,所以由SEM與XRD結果發現比起200℃,雖然水熱溫度220℃產生了雜質Bi,但卻能有較佳之壓電降解效率;同樣地當以Ba取代Bi時,其比表面積也再度增加,且孔洞直徑也變大,讓亞甲藍分子更容易與觸媒吸附,故提高了降解效果。(三種觸媒降解能力BFO+Ba3:7>BFO220℃3hr>BFO220℃3hr。)
- (三) Ti 取代 Fe 之後,我們發現降解效果較 BFO 220℃ 3hr 提升但其比表面積卻較 BFO 220℃ 3hr 小,我們推測可能是因以 Ti 取代 Fe 之後孔洞直徑較大,亞甲藍粒子較易進入觸媒內部產生反應所造成。
- (四)雖然 BFO+Ti 2:8 降解率並非最高,但若將各觸媒降解率/比表面積,則 BFO+Ti 2:8 之單位比表面積之降解率則較 BFO+Ba 3:7 高,所以我們認為 Ti 取代 Fe 之 BFO 具有很大的壓電降解潛力。

八、光致發光光譜儀(自由基檢測)

我們取四組對苯二甲酸溶液,一組原液不加入觸媒單純進行超音波震盪,另外三組 中分別加入 BFO 觸媒-BFO 220℃3hr、BFO+Ba 3:7 與 BFO+Ti 2:8。分別於降解 30、60 分鐘後檢測其 2-羥基對苯二甲酸濃度,藉此判斷氫氧自由基產生的濃度大小比較。



實驗結果顯示:

- (一)當降解 30 分鐘與 60 分鐘後,我們發現無添加觸媒之溶液,其 2-羥基對苯二甲 酸濃度幾乎為零,代表在無觸媒存在時,超音波震盪無法產生氫氧自由基。
- (二)當降解 60 分鐘時,BFO+Ba 3:7 之 2-羥基對苯二甲酸濃度最大,代表氫氧自 由基產生最多,而 BFO 220℃ 3hr 與 BFO+Ti 2:8 其產生 2-羥基對苯二甲酸濃 度較 BFO+Ba 3:7 小但兩者接近,此結果與降解率接近,也證明壓電催化的過 程中,的確有產生自由基,進而使亞甲藍產生降解。

肆、 結論與應用

一、結論

- (一)當以水熱時間與水熱溫度作為實驗變因時,我們發現水熱三小時與溫度 220℃為最佳
 製程,此時合成之 BFO 經過一小時之壓電降解,降解率為 53%。
- (二)我們分別利用不同比例之金屬取代 Bi 與 Fe,發現使用 Ba 以 3:7 之比例取代 Bi (A-site)與使用 Ti 以 2:8 比例取代 Fe (B-site)時,可以提升觸媒壓電降解的能力,分別將一小時壓電降解率提高至 73.9%與 58.1%。
- (三)由 XRD 與 BET 之結果,我們推測 Ba 取代能提高降解效率原因有三:
 - 因 Ba 的離子半徑 (135pm)大於 Bi (103pm),而 XRD 結果顯示再添加 Ba 之後,繞射峰有微偏左出現,我們認為 Ba 應有部分取代 Bi 導致晶格變大,這會使晶格排列較不穩定提高化學反應活性,故壓電降解效率提高。
 - 2. Ba取代後比表面積與孔洞直徑較大,有利於吸附染料分子,進而提高降解效率
 - 另外 Ba 的添加也會造成晶格扭曲, 理論上會增強壓電性, 故也可解釋大部分有 Ba 掺雜的 BFO 樣品其效率皆比純 BFO 粉體樣品來的高。
- (四)對於 Ti 取代可提高降解效率,我們認為可能原因為:
 - 1. 孔洞直徑較大,對於亞甲藍分子能有較佳的吸附力。
 - 2. Ti 取代 Fe 之後, 晶格排列較不規則提高化學反應活性。
- (五)我們將降解時間與降解率作圖找出相關係數後,發現 BFO 無論是光降解或壓電降 解,反應速率與時間的關係應較接近動力學方程式中的一級反應。
- (六)由光致光譜儀 PL 結果我們確定在壓電催化的過程中,的確有產生高活性的反應粒子-氫氧自由基,所以壓電催化過程中,亞甲藍濃度下降並非是單純的觸媒吸附所造成, 而是有自由基造成染料產生氧化還原反應。

二、未來展望與應用

- (一)以鈦原子以3:7比例取代BFO中之鐵原子時,我們合成失敗,但我們認為鈦取代具 有很大的潛力,我們會持續將製程改善,找出最佳的鈦原子取代之合成參數。
- (二)經過文獻查詢,許多二氧化鈦光觸媒對染料之降解效率其實不高,其實驗設計上所降 解之濃度也不大(多為10~20ppm),而我們實驗設計是針對50ppm亞甲藍,其壓 電降解的效率較光觸媒之光降解提升許多,未來我們除了希望將材料運用於有機廢水 的處理中,減少對環境之危害外,我們也嘗試將壓電降解應用二氧化碳催化還原成醇 類,目前仍在尋找適當的實驗參數,希望能減少溫室效應,開創更美好的未來。

伍、參考文獻

- 一、李丰碩 (2022) 鐵電性鐵酸鉍觸媒於鹼性環境中之自增益電水解效益。
 中興大學材料科學與工程所碩士論文
- 二、葉奕辰 (2022) 高熵鈣鈦礦壓電觸媒用於有機染料的去色。 中興大學材料科學與工程所碩士論文
- 三、郭逸嵩(2017)膠體合成法製備少數層二碲化鎢奈米結構及其應用於壓電觸媒之研究。

清華大學材料科學與工程所碩士論文

- 四、鐵酸鉍簡介 <u>https://www.easyatm.com.tw/wiki/%E9%90%B5%E9%85%B8%E9%89%8D</u>
- 五、Pallavi Saxena a, Ashwini Kumar b, Poorva Sharma a, Dinesh Varshney (2016). Improved dielectric and ferroelectric properties of dual-site substituted rhombohedral structured BiFeO3 multiferroics, Journal of Alloys and Compounds, Volume 682, 418~423
- 六、黃任安 (2017)水熱法製備二氧化鈦奈米管及鐵改質後之光降解應用。
 中興大學化學工程所碩士論文
- 七、吳豪鈞(2014)改質二氧化鈦光觸媒結合塗料降解亞甲藍之研究。
 中山大學環境工程所碩士論文

陸、附錄

一、各觸媒壓電降解之相關係數與反應速率常數

觸媒種類	一級反應 R ²	速率常數 k	二級反應 R ²	速率常數 k
		(\min^{-1})		(濃度 ⁻¹ min ⁻¹)
BFO200°C 3hr	$R^2 = 0.9644$	0.0098	$R^2 = 0.9491$	0.007
BFO200°C 6hr	$R^2 = 0.9589$	0.0038	$R^2 = 0.9463$	0.0025
BFO200°C 24hr	$R^2 = 0.8344$	0.0035	$R^2 = 0.8136$	0.0022
BFO220°C 3hr	$R^2 = 0.9423$	0.0124	$R^2 = 0.8876$	0.0101
BFO240°C 3hr	$R^2 = 0.9661$	0.0139	$R^2 = 0.9551$	0.011
BFO+Ba 1:9	$R^2 = 0.9747$	0.0025	$R^2 = 0.976$	0.002
220°C 3hr		0.0055		
BFO+Ba 2 : 8	$R^2 = 0.9331$	0.0088	$R^2 = 0.9174$	0.0053
220°C 3hr		0.0000		
BFO+Ba 3 : 7	$R^2 = 0.9125$	0.0207	$R^2 = 0.8339$	0.0198
220°C 3hr		0.0207		
BFO+Ba 4 : 6	$R^2 = 0.9723$	0.0122	$R^2 = 0.9228$	0.009
220°C 3hr		0.0122		
BFO+Sr 1:9	$R^2 = 0.9449$	0.0075	$R^2 = 0.9411$	0.0042
220°C 3hr		0.0075		
BFO+Sr 2 : 8	$R^2 = 0.9205$	0.0040	$R^2 = 0.9162$	0.0027
220°C 3hr		0.0049		
BFO+Sr 3:7	$R^2 = 0.9354$	0.0051	$R^2 = 0.9426$	0.0029
220°C 3hr		0.0031		

BFO+Ti 1 : 9	$R^2 = 0.9363$	0.0085	$R^2 = 0.9567$	0.0111
220°C 3hr		0.0085		
BFO+Ti 2 : 8	$R^2 = 0.9506$	0.0152	$R^2 = 0.9733$	0.0153
220°C 3hr		0.0152		

二、各觸媒光降解之相關係數與反應速率常數

觸媒種類	一級反應 R ²	速率常數 k	二級反應 R ²	速率常數 k
		(\min^{-1})		(濃度 ⁻¹ min ⁻¹)
BFO200°C 3hr	$R^2 = 0.9472$	0.0012	$R^2 = 0.9433$	0.00007
BFO200°C 6hr	$R^2 = 0.8888$	0.0012	$R^2 = 0.8847$	0.0008
BFO200°C 24hr	$R^2 = 0.9673$	0.0019	$R^2 = 0.9622$	0.0012
BFO220°C 3hr	$R^2 = 0.6021$	0.001	$R^2 = 0.6045$	0.0006
BFO240°C 3hr	$R^2 = 0.9704$	0.0011	$R^2 = 0.9674$	0.0006
BFO+Ba 1:9	$R^2 = 0.965$	0.0018	$R^2 = 0.96$	0.001
220°C 3hr				
BFO+Ba 2 : 8	$R^2 = 0.9621$	0.004	$R^2 = 0.9516$	0.0021
220°C 3hr				
BFO+Ba3:7	$R^2 = 0.9914$	0.0027	$R^2 = 0.9864$	0.0014
220°C 3hr				
BFO+Ba4:6	$R^2 = 0.9833$	0.0017	$R^2 = 0.9799$	0.0009
220°C 3hr				
BFO+Sr 1 : 9	$R^2 = 0.974$	0.0018	$R^2 = 0.9687$	0.0009
220°C 3hr				

BFO+Sr 2 : 8	$R^2 = 0.9787$	0.0023	$R^2 = 0.9723$	0.0011
220°C 3hr				
BFO+Sr 3 : 7	$R^2 = 0.9445$	0.002	$R^2 = 0.9364$	0.001
220°C 3hr				

三、一級反應相關係數

(一) 壓電降解







(二)光降解





四、二級反應相關係數

(一) 壓電降解







(二) 光降解







【評語】200017

本研究染整工業所產生之染料廢水,利用壓電材料-鐵酸錄 BiFeO₃(BFO)進行亞甲藍降解。建議應考量實際廢水中其他污染物 質對本研究開發催化材料技術降解染料污染物的影響以及降解的 中間產物。另外也應考量催化材料的重複使用性。