簡單合成 BiOCl 用於可見光下高效光降解左氧氟沙星

劉于萱 、楊蕾霓 、胡焯淳 *

摘要

在這項研究中，使用簡單沉澱法製備氯氧化鉍（BiOCl）作為光催化劑，在可見光下高效光降解廣譜抗生素左氧氟沙星（LVFX）。在 pH 3 和 20 mg BiOCl 條件下，暴露於兩盞 3W 405 nm LED 燈 60 分鐘後，10 mg/L 100 mL LVFX 降解率為 85.57%。透過捕捉劑實驗證明電洞（h^+）為主導降解反應的活性物質。為了瞭解 BiOCl 在實際應用的能力，我們分別在飲用水、自來水和湖水三種真實水樣中進行降解實驗，因競爭物質存在導致降解率下降，對於飲用水降解率下降了 1.21%、自來水下降 53.25%和湖水下降了 85.96%，將原先的 405 nm LED 燈改成太陽光後，經過 30 分鐘的照射後能夠完全降解 LVFX，將 BiOCl 降解不同的抗生素，發現 BiOCl 對於四環素類抗生素表現出優異的降解活性。

關鍵詞：氯氧化鉍、左氧氟沙星、可見光、高效光降解、光觸媒

劉于萱，國立臺東大學應用科學系學生。E-mail：10910230@gm.nttu.edu.tw
楊蕾霓，國立臺東大學應用科學系學生。E-mail：rini910316@gmail.com
胡焯淳(通訊作者)，國立臺東大學應用科學系教授。E-mail：cchu@nttu.edu.tw

Simple Synthesis of BiOCl for Efficient Photodegradation of Llevofloxacin Under Visible Light

Yu-Syuan Liou , Lei-Ni Yang , Cho-Chun Hu *

Abstract

In this study, we investigated the visible-light photocatalytic degradation of the broad-spectrum antibiotic levofloxacin（LVFX）using bismuth oxychloride（BiOCl）photocatalyst prepared by a simple precipitation method. Under the conditions of pH 3 and 20 mg of BiOCl, the degradation rate of 10 mg/L of 100 mL LVFX was 85.57 % after 60 minutes of exposure to two 3W 405 nm LED lamps. The scavenger experiment showed that holes（h^+）are the main active species for the degradation reaction. To investigate the practical application potential of BiOCl, we conducted degradation experiments in three real water samples: drinking water, tap water, and lake water. Compared with deionized water, the degradation rate of LVFX in drinking water decreased 1.21%, that in tap water decreased 53.25% and that in lake water decreased 85.96%. When the light source was changed to sunlight, LVFX could completely degrade within 30 minutes. Additionally, BiOCl exhibited excellent degradation activity for tetracycline antibiotics.

Keywords: bismuth oxychloride, levofloxacin, visible light, efficient photodegradation, Photocatalyst

Yu-Xuan Liu, Student, Department of Applied Science, National Taitung University. E-mail: 10910230@gm.nttu.edu.tw

Lei-Ni Yang, Student, Department of Applied Science, National Taitung University. E-mail: rini910316@gmail.com

Cho-Chun Hu (Corresponding Author), Professor, Department of Applied Science, National Taitung University. E-mail: cchu@nttu.edu.tw

壹、前言

左氧氟沙星（Levofloxacin，LVFX）屬於第三代氟喹諾酮類抗生素，是氧氟沙星的左旋異構體，具有廣譜抗菌活性，常用於治療泌尿道、呼吸道、腸胃道感染。LVFX 的人體代謝率約只有 15~20%，大部分以原始結構透過排泄行為排出體外(Wong et al., 1997)。大多數廢水處理廠沒有特別設計去除抗生素的裝置，導致抗生素進入環境，根據文獻，LVFX 在廢水中平均濃度為 12.5 ng/L，河水中平均濃度為 0.5ng/L(Hanna et al., 2018)。即使在低濃度條件下，也被證實對於藻類具有劇毒(Zhou et al., 2020)，對於人體，可能造成呼吸困難、肌肉無力、肌腱發炎、腹瀉和噁心等症狀(Janecko et al., 2016)。因此，迫切需要開發一種高效、永續、綠色的方法來去除水中 LVFX。

有研究表明使用半導體作為光催化劑進行光降解能夠有效清除 LVFX，利用太陽能使半導體產生電子（e^-）電洞（h^+）對，直接與抗生素進行反應，或與 H_2O 和 O_2 進行氧化還原反應產生氫氧自由基（・OH）和超氧自由基（・O_2^-）等自由基降解抗生素，將其氧化成簡單的小分子 (Sturini et al., 2012)。半導體光催化劑也因其高效率、可持續性、無毒、低成本等等優點而受到廣泛的關注(Yin et al., 2022)。不幸的是，大部分的光催化劑只在紫外光的波段產生響應，而實際到達地表的紫外光只佔太陽光的 3~5% ，因此，改善半導體並使其能夠響應 400～800 nm 的可見光（佔太陽光約 43%）是絕對必要的(Shabani et al., 2019)。

氯氧化鉍（Bismuth oxychloride，BiOCl）因其獨特的層狀結構和鉍自身的電子組態，使其具有優秀的電子電洞分離率而受到廣泛研究(Liu et al., 2023)。通常，電子電洞分離率與光催化劑的導帶（VB）位置有密切相關，有研究發現，較寬的 VB 有助於提高電子電洞分離率，含有鉍元素的材料的 VB 由 O 2p 和 Bi 6s 組成，相比於其他金屬氧化物 VB 為 O 2p 來的更寬，這為 BiOCl 帶來更高的降解活(An et al., 2008)。與此同時，BiOCl 結構為 $Cl^- - [Bi_2O_2]^{2+} - Cl^-$ 形式，這種獨特的層狀結構能夠形成內部電場（IEF），提高電子電洞對的分離率(Li et al., 2017)。

貳、文獻回顧

2023 年 Kansal 教授與其團隊利用煅燒法和超聲輔助攪拌法合成 GCN/BiOCl II 型異質結複合材料，GCN：BiOCl = 3：1（莫爾比）為最佳比。XRD 圖中，GCN/BiOCl 主要暴露面為 BiOCl 的（101）晶面，與 HRTEM 圖中晶格間距為 0.34nm 的 BiOCl（101）結果相符。降解實驗光源為平均 77klux 太陽光，最佳化篩選以 0.25 g/L 催化劑劑量、pH4 和 10 mg/L 左氧氟沙星為最佳條件，自由基捕捉實驗表明超氧自由基為主要反應的活性物質。反應 150 分鐘降解率為 97.3 %，$k = 0.0212\ min^{-1}$，經過四次循環依舊具有 92.9%的高降解率。對於 OFX、NOX、COX 和 KTC 皆具有優異的降解效率，分別為 91 %、81 %、92 %和 87.9 %(Singh et al., 2023)。

2019 年 Xu 教授與其團隊以兩步驟溶劑熱法製備 BiOBr/BiOCOOH pn 異質結光

催化劑，BiOBr 與 BiOCOOH 最佳比例為 1：1（莫爾比），並將其命名為 BOB/CH-3。SEM 圖展示 BiOCOOH 為互相連接的奈米板，BiOBr 則是由奈米片組成球形結構。降解實驗光源為帶有濾光片的氙燈，經過 40 分鐘照光反應，BOB/CH-3 降解率為 90.1%，$k = 0.055\ min^{-1}$，經過四次循環使用依舊有 81.7%的高降解率，自由基捕捉實驗顯示主要活性物質為 h^+ 和 $\cdot O_2^-$(Xu et al., 2019)。

2019 年 Kansal 教授與其團隊使用簡易沉澱法合成 Bi_3O_4Cl/BiOCl pn 異質接面催化劑。合成的 Bi_3O_4Cl/BiOCl 能隙為 3.01 eV，FESEM 圖可以看到由尺寸不規則的奈米片組合成花狀結構。降解實驗光源為 450–650 nm 85 W Oreva CFL 燈泡，最佳化探討以 1 g/L 催化劑劑量、pH 11 和 10 mg/L LVFX 為最佳條件，經過 180 分鐘的照光反應有 87%的降解率，$k = 0.012111 min^{-1}$，在經過五次循環使用後降解率仍有 79%說明 Bi_3O_4Cl/BiOCl 複合材料具有高穩定性，自由基捕捉實驗中，發現 e^-、h^+、$\cdot O_2^-$ 和 $\cdot OH$ 自由基在 LVFX 的光催化降解過程中發揮了重要作用(Xu et al., 2019) (Gupta & Kansal , 2019)。

參、材料與方法

一、藥品與溶劑

L-組胺酸（$C_6H_9N_3O_2$）購自 Sigma Aldrich。硝酸銀（$AgNO_3$）購自 Acros。鹽酸（HCl）購自 AENCORE。氫氧化鈉（NaOH）購自 Honeywell Fluka。乙醇（C_2H_5OH）、異丙醇（（CH_3）$_2$CHOH）購自 J.T.Baker。

二、儀器

超高速離心機型號 3K30 購自 Sigma 公司。烘箱型號 DM 45 購自 Channel 公司。石英燒杯 250 mL 購自臻美公司。紫外光-可見光譜儀 UV-Vis(U-2900)購自日本 Hitachi 公司。超純水製造機（Purit-SP）購自華夏科學有限公司。電子天平（ATX224R）購自 Shimadzu 公司。電磁加熱攪拌器（HTS-1003）購自 LMS 公司。紫外－可見光燈管 365 nm、405 nm、可見光區段 3 W 購自臺灣水晶魚 LED 工作室。

三、光觸媒材料製備

本研究參考過往文獻並稍做修改，利用沉澱法製備 BiOCl 光催化劑(Wang & Zhang , 2020)。首先準備兩杯溶液，溶液 A，3 mmol (1.4553 g) $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ 分散於 30 mL 去離子水中，再加入 10 mL 冰醋酸；溶液 B，3 mmol (0.1753 g) NaCl 溶解於 30 mL 去離子水中，兩杯溶液在室溫環境劇烈攪拌 1 小時。將溶液 B 緩慢滴入溶液 A 中，同時溶液 A 保持劇烈攪拌，混和均勻後，繼續室溫劇烈攪拌 12 小時。用乙醇和去離子水清洗沉澱物數次，放入 60°C 烘箱乾燥過夜，合成示意圖如**圖 1** 所示。

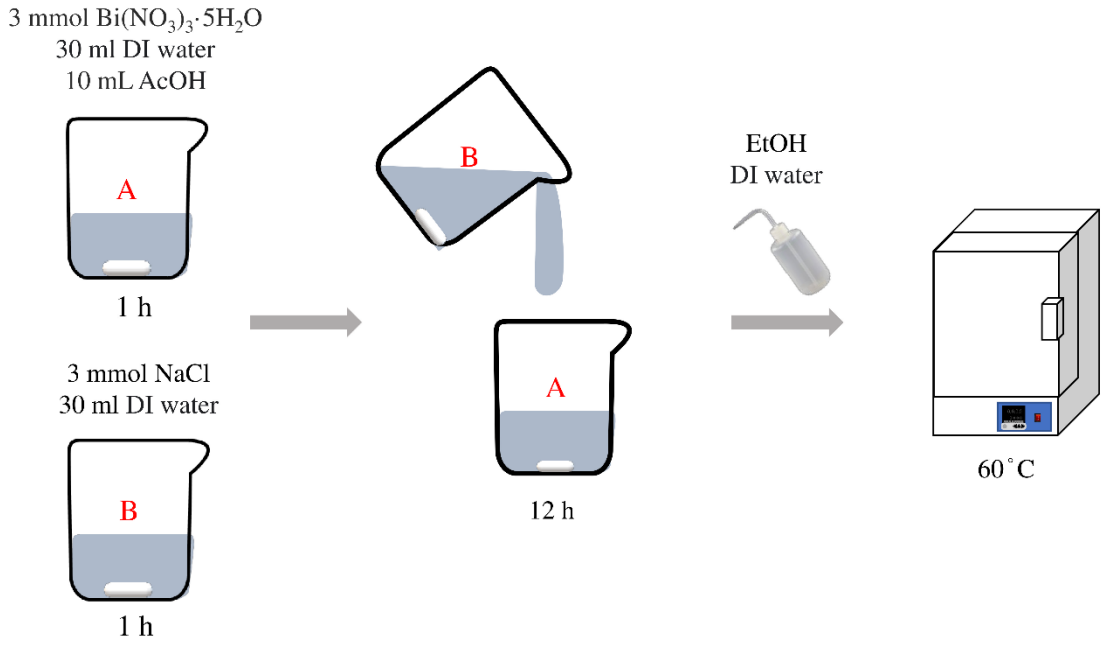


圖 1. BiOCl 製備示意圖。

四、光觸媒活性測定

總體積 100 mL 10mg/L LVFX 置於 250 mL 石英燒杯，暗室中以磁力攪拌 500 rpm 將 20mg BiOCl 分散與溶液中，持續攪拌 30 分鐘到達吸附-脫附平衡。使用兩盞 3 W 405 nm LED 燈（15.31 lux），燈間距 14.2cm，照射混合溶液 1 小時，每 15 分鐘取出 4mL 溶液，以 12000 rpm 離心 5 分鐘，取出 2 mL 樣品放入石英液槽，並使用紫外-可見光光譜儀偵測 LVFX 在 292 nm 處的吸收強度。使用不同體積的 0.1 M NaOH 和 0.1 M HCl 調整 pH 值（pH=3、5、9、11）。所有實驗均進行二重複，標準差皆＜6.89%。

五、捕捉劑實驗

自由基捕捉實驗了解光催化降解 LVFX 過程中參與反應的活性物質。選用 0.028 mM 硝酸銀（$AgNO_3$）、碘化鉀（KI）、異丙醇（IPA）、抗壞血酸（AA）和 L-組胺酸（L-Histidine），分別捕捉電子（e^-）、電洞（h^+）、氫氧自由基（・OH）、超氧自由基（・O_2^-）和單重態氧（$^1O_2$）(Yang et al., 2022；Wu et al., 2022；Zhong et al., 2021)。

六、應用

(一) 真實水樣下 LVFX 光催化降解

飲用水樣品（Drinking water）從國立臺東大學理工學院所收集。自來水樣品（Tap Water）是從實驗室的水龍頭中所收集，飲用水樣品、自來水樣品皆以 12000 rpm 離心 10 分鐘後取上清液，用 0.22 μm 過膜。湖水樣品（Lake Water）採集自臺灣臺東縣國立臺東大學的鏡心湖。以 10000 rpm 離心 10 分鐘後取上清液，用 0.22 μm 過膜。除了真實水樣取代去離子水，實驗方法與上述光觸媒活性測定基本相同。

(二) 太陽光

太陽光實驗與上述光觸媒活性測定基本相同，不同處以真實太陽光取代 405 nm LED 燈。總體積 100 mL 10 mg/L LVFX 置於 250 mL 石英燒杯，暗室中以磁力攪拌 500 rpm 將 20 mg BiOCl 分散與溶液中，持續攪拌 30 分鐘到達吸附-脫附平衡，之後將燒杯移至室外，暴露在太陽光下 1 小時（5.31 klux，緯度：22.7 度，經度：121.1 度），每 15 分鐘取出 4 mL 溶液，以 12000 rpm 離心 5 分鐘，取出 2 mL 樣品放入石英液槽，並使用紫外-可見光光譜儀偵測 LVFX 濃度。

肆、結果於討論

一、BiOCl 的結構表徵

(一) 表面分析

X 射線光電子能譜儀(XPS)分析 BiOCl 樣本表面化學狀態和元素的氧化態。結合能值以 284.6 eV 處的 C 1s 訊號校準。**圖 2（a）**顯示樣本的主要成分元素為 Bi、O、Cl 和 C。對於 Bi 4f 的高分辨率 XPS 譜（**圖 2（b）**），Bi 4f $_{7/2}$ 和 Bi 4f $_{5/2}$ 的結合能對應到 159.4 eV 和 164.7 eV 的峰，顯示 Bi^{3+}是 BiOCl 樣品中主要的氧化態(Liu et al., 2019)。**圖 2（c）**O 1s 的高分辨率 XPS 譜顯示了兩個結合能，分別為 530.0 eV 和 532.0 eV 的峰，這可歸因於晶格氧和化學吸附氧（-OH）(Liu et al., 2019)。Cl 2p 的高分辨率 XPS 如**圖 2（d）**所示，可以透過兩個峰來擬合，分別是 Cl 2p $_{3/2}$（198.1 eV）和 Cl 2p $_{1/2}$（199.7 eV），顯示 Cl^- 的存在(Liu et al., 2019)。

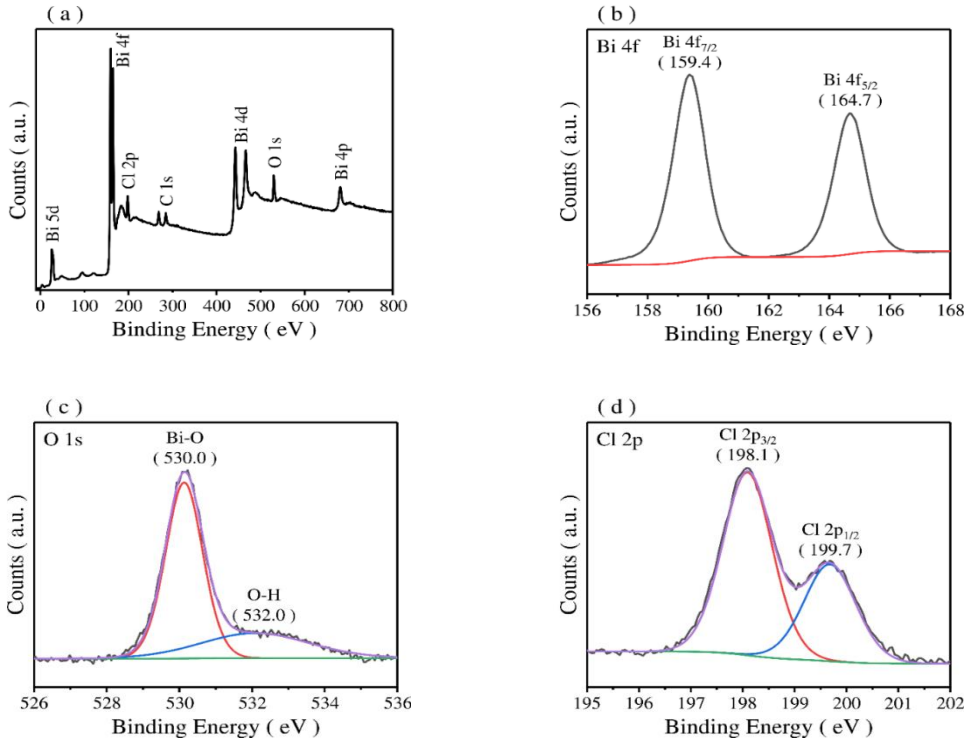


圖 2. BiOCl 樣品的 XPS 測量光譜(a)全譜和(b)Bi 4f、(c)和 O 1s、(d)Cl 2p 區域的高解析度 XPS 光譜。

(二) 形態分析

圖 3 透過掃描式電子顯微鏡（SEM）觀察 BiOCl 樣品的形貌和微觀結構。**圖 3（a）**能觀察 BiOCl 樣品呈現大小分布不均的板狀結構，且有嚴重團聚的狀況，**圖 3（b）**放大圖清楚的顯示許多薄片重疊形成的不規則團聚物形態。

圖 4（a）EDS 顯示 BiOCl 中存在 Bi、O、Cl 和 C 元素，與 XPS 分析結果相同。**圖 4（b-g）**化學元素分佈圖表明，Bi、O、Cl 和 C 等元素均勻分佈在樣品上。

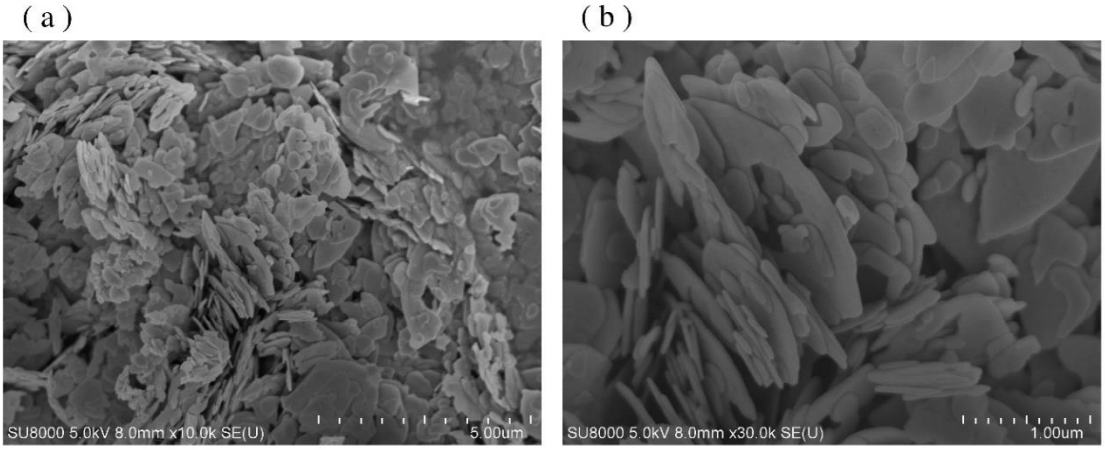


圖 3.（a）BiOCl 樣品 SEM 圖、（b）放大圖。

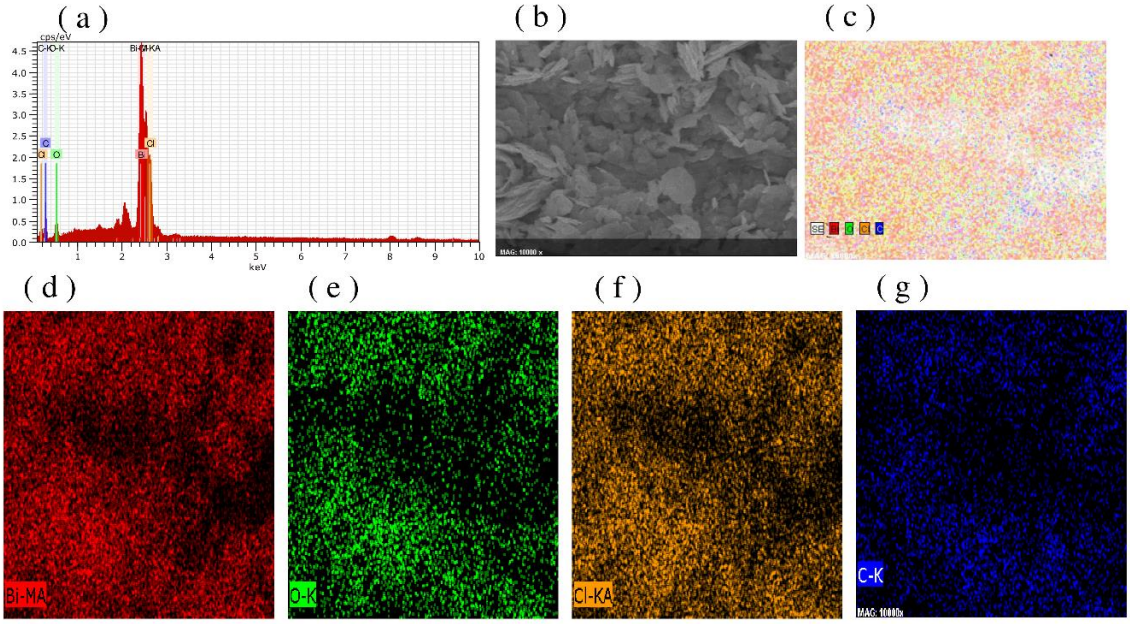


圖 4. BiOCl 樣品的（a）EDS 光譜、（b-g）化學元素分布圖。

二、BiOCl 光催化降解 LVFX

(一) 催化劑劑量影響

圖 5（a）和**圖 5（b）**討論不同催化劑用量對於 LVFX 的降解活性，實驗在 405 nm LED 燈、pH 3、100 mL 10 mg/L 條件下進行，Blank（不添加）、5 mg、10 mg、20 mg 四種不同光催化劑添加量。在不添加 BiOCl 的狀況下，LVFX 幾乎沒

有降解，顯示 LVFX 具有優秀的穩定性。隨著 BiOCl 添加量的上升，LVFX 在照光 1 小時內的降解率分別為 32.92%、66.70%和最高的 85.57%。由此可知，BiOCl 在光催化降解 LVFX 反應中佔有非常重要的地位。

速率常數由**圖 5**（**c**）表示，速率常數隨著催化劑添加量增加明顯上升，分別為 0.000 min^{-1}、0.0043 min^{-1}、0.0120 min^{-1} 和 0.0234 min^{-1}，表明增加催化劑會提供更大量的活性位點，使降解反應快速進行。最終，以 20 mg 添加量為最佳條件。

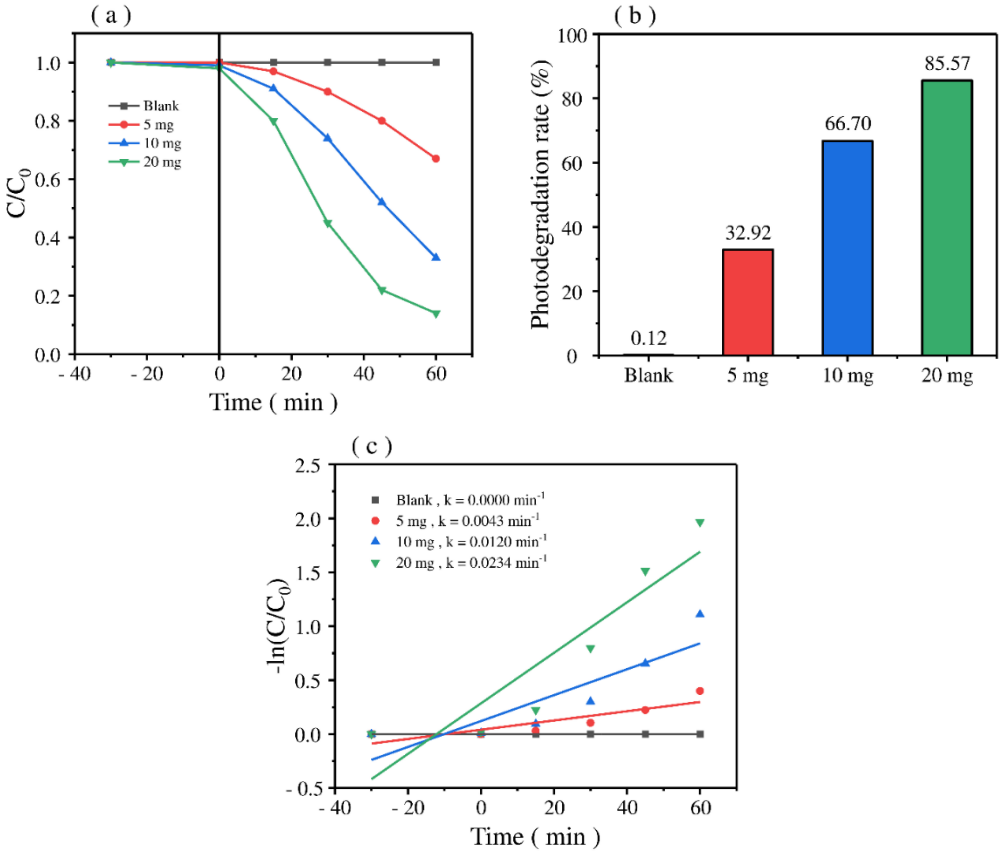


圖 5.不同催化劑添加量(a)的光催化降解活性、(b)降解率、(c)一級動力學擬合曲線。

(二) 光源波段影響

光降解實驗在不同波段 LED 燈下進行，分別為 365 nm（紫外光，2.45 lux）、405 nm（近紫外光，15.31 lux）、400～700 nm（可見光，199.90 lux），以了解 BiOCl 在不同光譜下的活性。實驗條件為 20 mg BiOCl、pH 3、100 mL 10 mg/L。BiOCl 在紫外光與近紫外光下有良好活性（**圖 6 (a)**），降解率為 87.76%與 85.57%（**圖 6 (b)**）。在可見光下活性顯著降低，降解率為 2.20%（**圖 6 (b)**）。進行一級動力學擬合得到其速率常數**圖 6(c)**，分別為 0.0272 min^{-1}、0.0234 min^{-1} 和 0.0002 min^{-1}。由此可知 BiOCl 在可見光部分無法被活化。由於實驗目的為希望能夠善用太陽能源，最終選擇 405 nm LED 燈進行後續實驗。

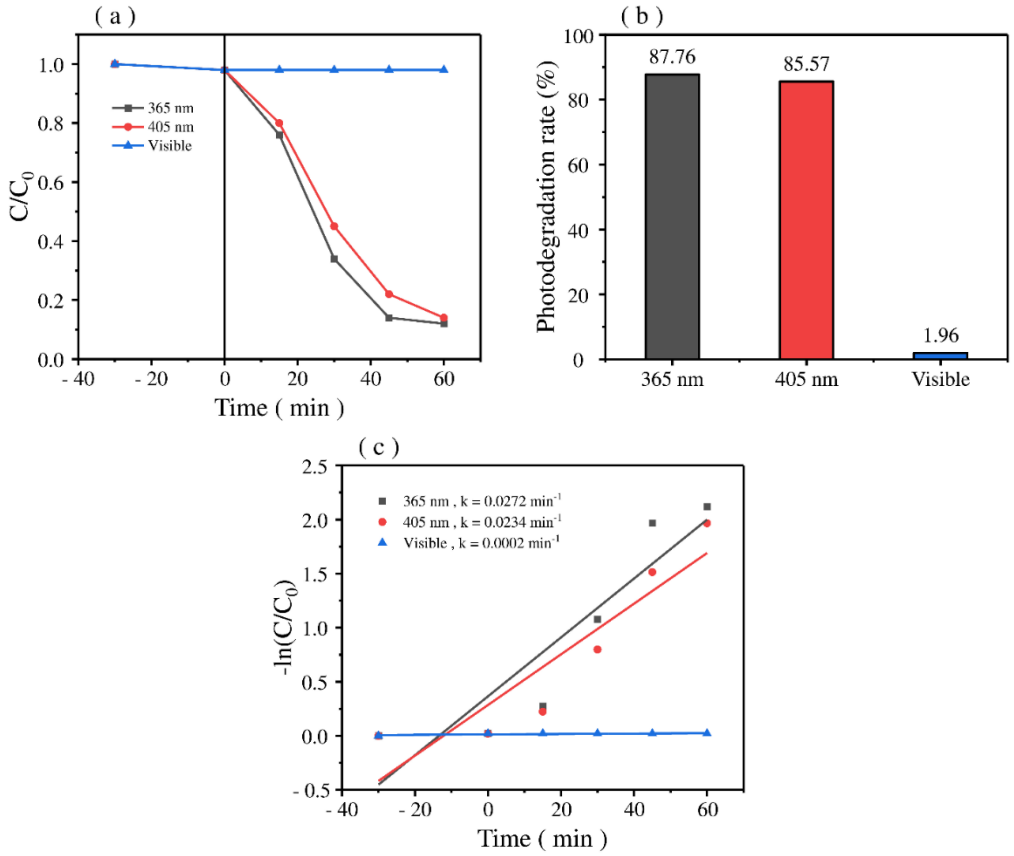


圖 6.不同波段 LED 燈 (a)的光催化降解活性、(b)降解率、(c)一級動力學擬合曲線。

(三) pH 值影響

pH 值對光催化劑的表面電荷、抗生素的分子結構、吸附與降解有很大的影響，是影響光催化降解效果的重要參數之一。使用不同體積 0.1 M NaOH 和 0.1 M HCl 調整 pH 值（pH＝3、5、9、11）。實驗條件為 20 mg BiOCl、405 nm LED 燈、100 mL 10 mg/L。催化劑表面電荷可由零點電荷（pH_{pzc}）判斷，當 pH＝pH_{pzc} 時，催化劑表面正負電荷互相抵消呈現中性，pH 高於或低於 pH_{pzc} 時，催化劑表面分別帶正電和負電。LVFX 擁有兩個 pKa，pKa1=5.5（質子化的哌嗪基），pKa2=8.0（去質子化的羧基）(Koeppe et al., 2011)，當 pH＜5.5 時，以陽離子（$HLVFX^+$）形式，當 5.5＜pH＜8.0 時，以中性（$HLVFX^{\pm}$）形式，當 8.0＞pH 時，以陰離子（$LVFX^-$）形式存在(Hasanvandian et al., 2022)。pH 值影響結果為**圖 7（a）**和**圖 7（b）**，pH 3 時，有最高降解率 85.57%，從**圖 9** 能夠判斷，電洞為降解 LVFX 主要的自由基，而低 pH 環境主要氧化物質為電洞，這可能是在 pH 3 時有最高降解率的原因。在 pH 5 時，有第三高的降解率 43.30%。在 pH 9 時，有第二高的降解率 77.61%，較特別的是，30 分鐘的暗吸附就降解了 13.77%的 LVFX，可能是當 pH 9 時，材料表面帶正電而 LVFX 帶負電，兩者互相吸引所致。在 pH 11 時，有最低的降解率 31.50%，可能原因為，過多 OH^- 會消耗 h^+ 產生 • OH (Fard et al., 2019)，但又因為材料表面、抗生素和 OH^-皆帶負電，使反應進行阻力更大，在不

同的研究裡都有看到類似狀況產生(Hasanvandian et al., 2022；Gan et al., 2023)。由**圖 7（c）**速率常數圖，在 pH 3 時有最高的速率常數 0.0234 min^{-1}。

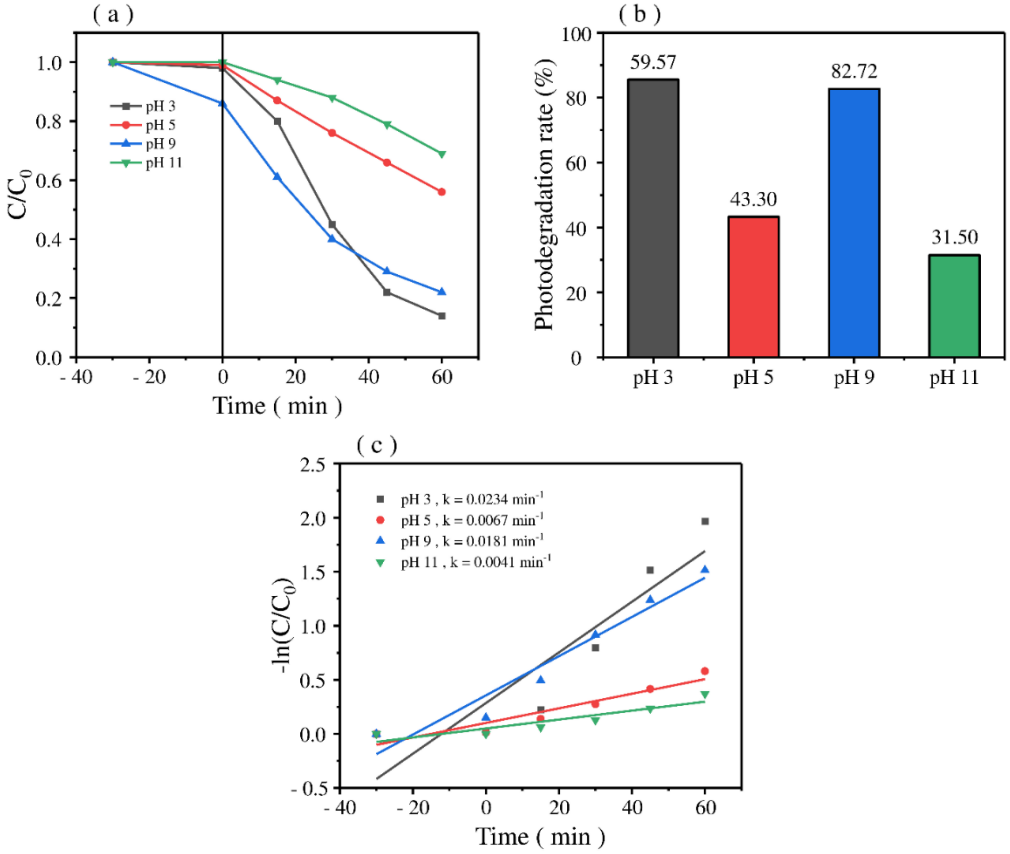


圖 7.不同初始 pH 值下(a)的光催化降解活性、(b)降解率、(c)一級動力學擬合曲線。

(四) LVFX 濃度影響

抗生素的初始濃度對於光催化效率有重要的影響。使用不同 LVFX 初始濃度（10 mg/L、15 mg/L、20 mg/L）探討對於降解率的影響。實驗條件為 20 mg BiOCl、405 nm LED 燈、pH 3。實驗結果如**圖 8** 所示，在照光 1 小時內 10 mg/L、15 mg/L 和 20 mg/L 的降解效率分別為 85.57%、63.20% 和 53.67%。隨著初始濃度上升，降解效果逐漸變差，速率常數圖**圖 5(c)**的速率常數從 0.0234 min^{-1} 下降至 0.0080 min^{-1}，有幾種原因可以解釋此現象的產生 1.定量光催化劑產生的定量自由基不足以降解更多量的抗生素。2.LVFX 在紫外光波段有明顯的吸收，這會使可以被光催化劑利用的光子減少，進而減少自由基的產生，高濃度比低濃度的影響更明顯。因此，選擇初始濃度 10 mg/L 為最佳條件。

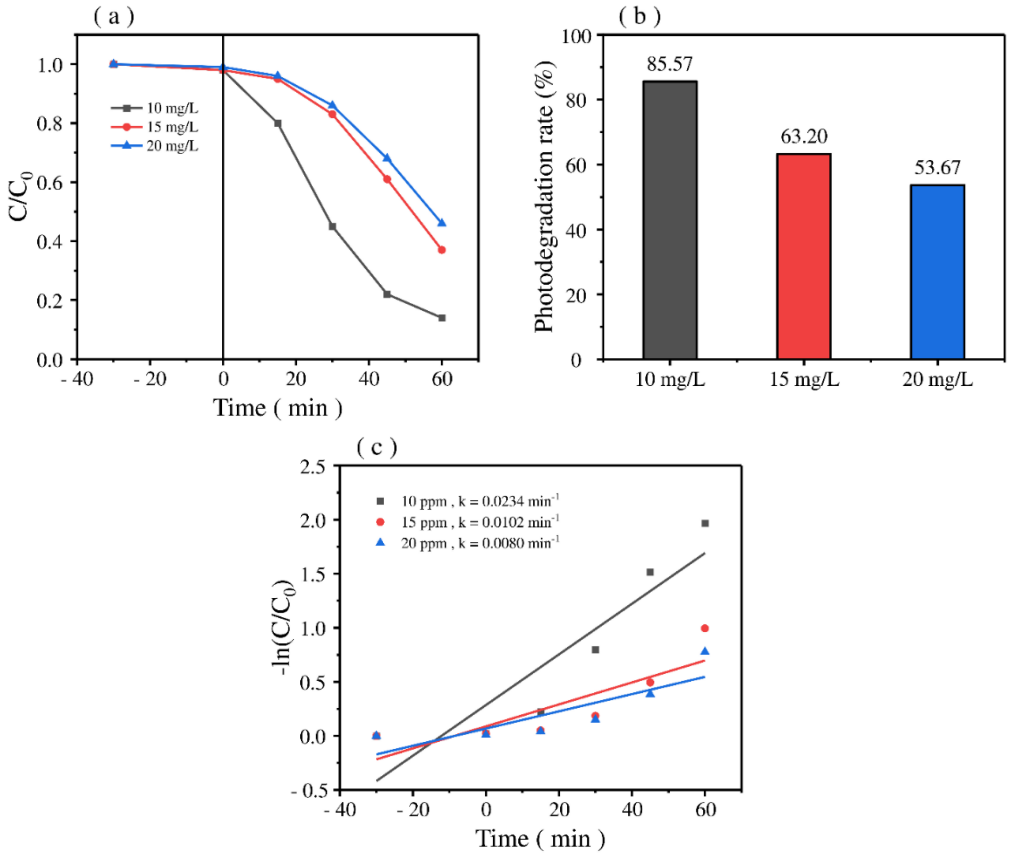


圖 8.不同 LVFX 初始濃度(a)的光催化降解活性、(b)降解率、(c)一級動力學擬合曲線。

(五) 實驗結果與其他文獻之比較

為了瞭解我們所製備的 BiOCl 光催化劑的光降解性能，**表 1** 整理了近年來報告的鉍基光催化劑降解左氧氟沙星或氧氟沙星的光催化活性。與過往文獻相比，本研究消耗較低的能源（6W LED lamp），以較少的光催化劑用量，在可見光範圍內短時間快速降解大量的左氧氟沙星，其優異的光降解效率和簡單的合成步驟，證明本工作製備的 BiOCl 光催化劑可作為一種有前景的光催化劑。

表 1.本研究與其他複合材料光催化性能的比較表格

Photocatalyst	Light source	Contaminant concentration and volume	Dosage (mg)	Reaction time (min)	Degradation efficiency	Refs.
BiOCl	6 W 405 nm LED lamp	10 mg/L , 100 mL	20	60	85.57%	This work
$(BiO)_2OHCl@Bi_{24}O_{31}Cl_{10}$	500 W metal halogen lamp (> 420 nm)	10 mg/L , 100 mL	10	10	90%	Sun et al., 2022
$(BiOBr)_x(Bi_7O_9I_3)_{1-x}$	400 W halogen bulb	50 mg/L , 200 mL	200	120	95.4%	Fard et al., 2019
$Bi_3O_4Cl/BiOCl$	85 W Oreva CFL bulb (450–650 nm)	10 mg/L , 100 mL	100	180	87 %	Gupta & Kansal , 2019
$BiOCl/BiOBr–Bi_{24}O_{31}Br_{10}$	400 W halogen lamp	50 mg/L , 200 mL	200	180	80.2%	Heidari et al., 2020

Photocatalyst	Light source	Contaminant concentration and volume	Dosage (mg)	Reaction time (min)	Degradation efficiency	Refs.
g-C_3N_4/BiOCl	solar light	10 mg/L , 100 mL	25	150	97.3%	Singh et al., 2023
BiOCl-$Bi_{24}O_{31}Cl_{10}$/rGO	400 W halogen lamp	25 mg/L , 200 mL	200	120	70.7%	Shabani et al., 2019

三、光催化機制

自由基利用多種反應機制降解污染物，以下有幾種可能機制：1.導帶上電子直接還原，2.價帶電洞直接氧化，3.氫氧自由基或超氧自由基的攻擊，4.單重態氧的氧化(Akpan & Hameed , 2009)。因此以自由基捕捉實驗確定參與反應的活性物質，且能進一步了解反應機制。使用 0.028 mM 的硝酸銀（$AgNO_3$，捕捉 e^-）、碘化鉀（KI，捕捉 h^+）、異丙醇（IPA，捕捉 • OH）、抗壞血酸（AA，捕捉 • O_2^-）和 L-組胺酸（L-Histidine ，捕捉 $^1O_2$）實驗結果**圖 9**，與不含自由基捕捉劑相比，添加 KI 後，降解效率由 85.57% 大幅降低至 30.89%，速率常數由 0.0234min^{-1} 降低至 0.0036min^{-1}，而添加 $AgNO_3$（79.93%，k = 0.0214 min^{-1}）、IPA（83.41%，k = 0.0214min^{-1}）、AA（82.11%，k = 0.0184min^{-1}）、L-Histidine（83.60%，k = 0.0209min^{-1}）並沒有明顯的抑制降解活性。由此可知，h^+ 為主導降解反應的活性物質。

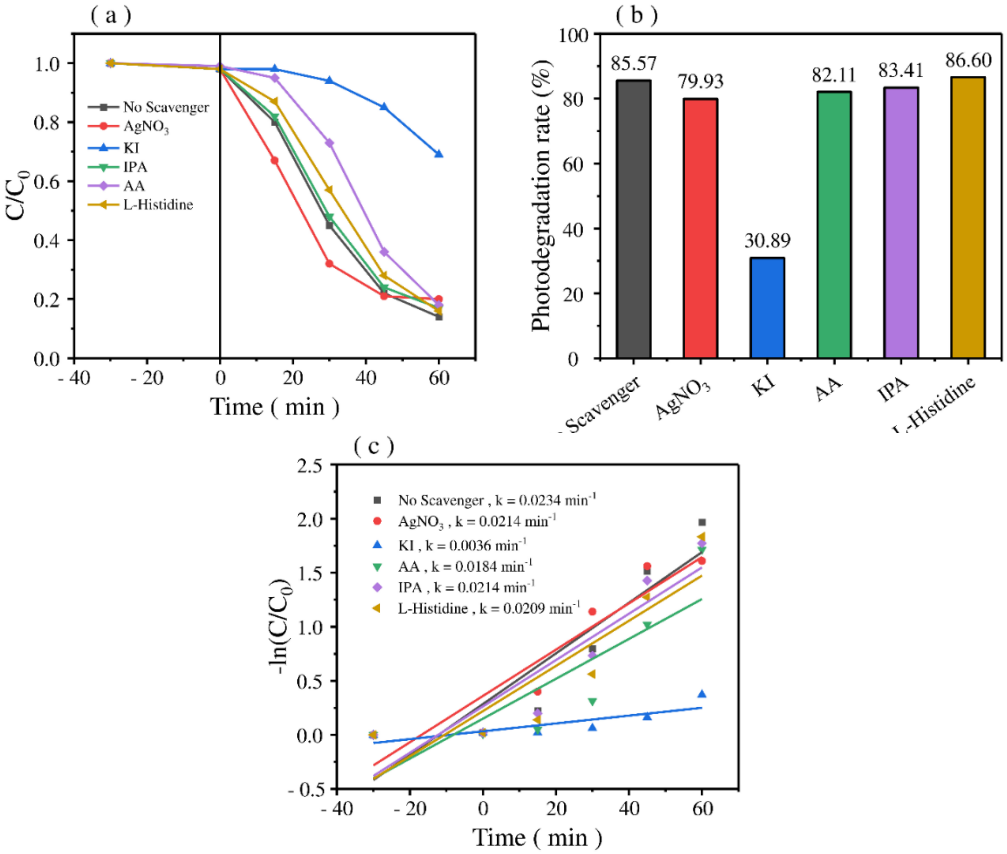


圖 9.添加捕捉劑後(a)的光催化降解活性、(b)降解率、(c)一級動力學擬合曲線。

四、應用

(一) 真實水樣

為了評估 BiOCl 在真實環境的實際應用，在三種水樣中進行實驗，分別為飲用水（Drinking water）、自來水（Tap Water）和湖水（Lake Water）。如**圖 10（a）**所示，照光 1 小時後，飲用水降解率為 84.53%，與使用去離子水的 85.57%降解率沒有太大差異，而自來水和湖水去除率都有所下降，分別為 40.00% 和 12.01%**圖 10（b）**。**圖 10（c）**速率常數明顯降低，飲用水（$k = 0.0223\ min^{-1}$）、自來水（$k = 0.0061\ min^{-1}$）和湖水（$k = 0.0015\ min^{-1}$）。催化活性下降可能是由於真實水樣中存在的競爭物質和 pH 值影響所致，例如，SO_4^{2-} 和 CO_3^{2-} 為 h^+ 的捕捉劑，會大幅消耗光催化劑產生的活性物質，且 CO_3^{2-} 會導致溶液 pH 值上升(自來水：6.92 至 7.68；湖水：7.06 至 7.65）(Ding et al., 2022；Jiang et al., 2019) 。腐植酸（HA）和 $H_2PO_4^-$ 會與抗生素產生競爭吸附和消耗活性物質(Li et al., 2020；Zhu et al., 2022)。

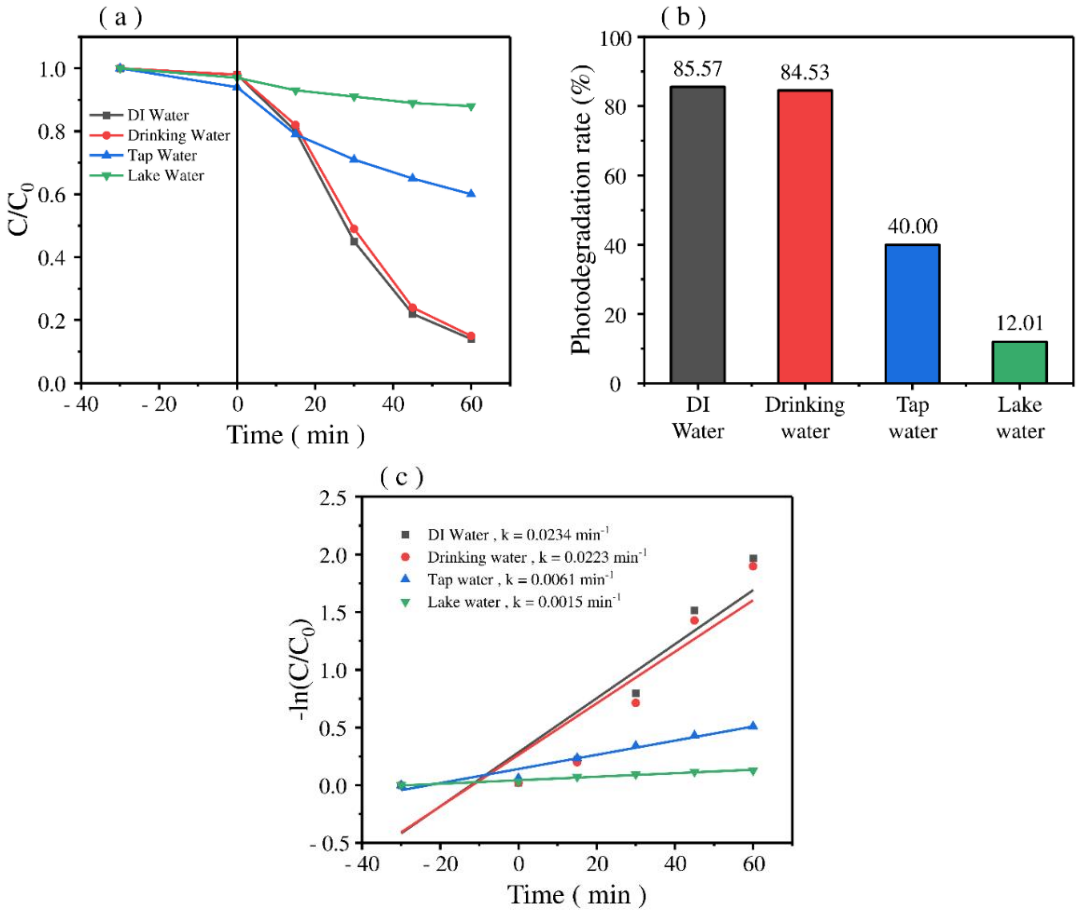


圖 10.真實水樣中 (a)的光催化降解活性、(b)降解率、(c)一級動力學擬合曲線。

(二) 太陽光

圖 11（a）和**圖 11（b）**以太陽光（5.31 klux）取代 405 nm LED 燈（15.31 lux）進行降解實驗，暴露於太陽光 15 分鐘，降解率來到 92.68%，暴露 30 分鐘後完全降解。由此可見，BiOCl 擁有於真實環境降解 LVFX 的巨大潛力。

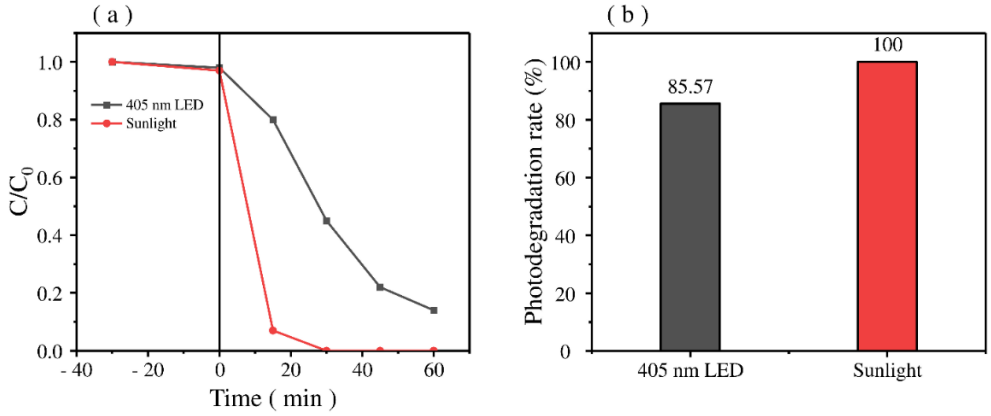
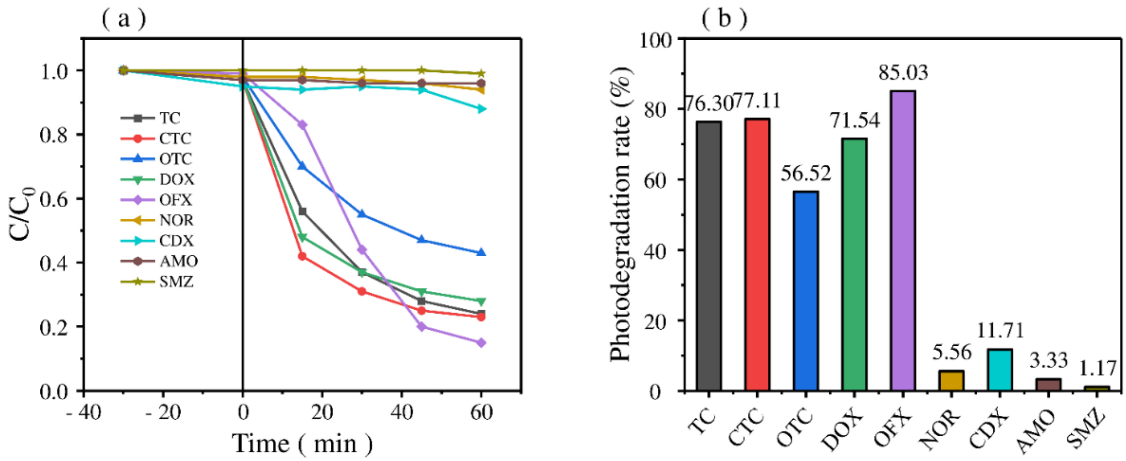


圖 11.太陽光下 BiOCl (a)的光催化降解活性、(b)降解率。

(三) 對其他抗生素之降解作用

使用不同抗生素污染物測試 BiOCl 的多功能性，四環黴素（TC）、金黴素（CTC）、土黴素（OTC）、多喜黴素（DOX）、氧氟沙星（OFX）、諾氟沙星（NOR）、頭孢卓西（CDX）、阿莫西林（AMO）和磺胺二甲嘧啶（SMZ）在降解 LVFX 最佳條件下進行。**圖 12（b）**和**圖 12（c）**所示，降解率為 TC（76.30%，k = 0.0182 min^{-1}）、CTC（77.11%，k = 0.0191 min^{-1}）、OTC（56.52%，k = 0.0107 min^{-1}）、DOX（71.54%，k = 0.0164 min^{-1}）、OFX（85.57%，k = 0.0235 min^{-1}）、NOR（5.56%，k = 0.0006 min^{-1}）、CDX（11.71%，k = 0.0011 min^{-1}）、AMO（3.33%，k = 0.0008 min^{-1}）和 SMZ（1.17%，k = 0.0000 min^{-1}）。**圖 12（a）**能夠觀察到 BiOCl 對於四環素類抗生素表現出優異的降解活性，具備降解複雜水基質中抗生素的能力。



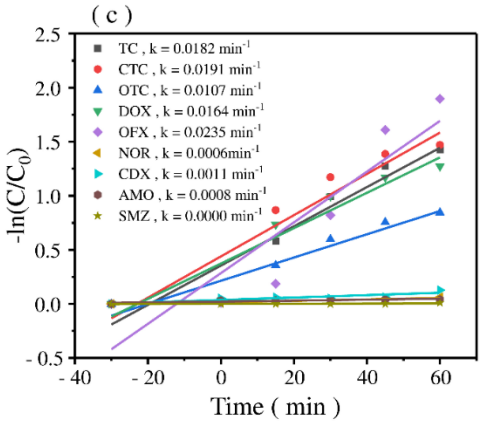


圖 12.最佳條件下 BiOCl 對於不同抗生素 (a)的光催化降解活性、(b)降解率、(c)一級動力學擬合曲線。

伍、結論

透過簡單的共沉澱法製備了 BiOCl 光催化劑，透過改變降解的環境，得到最佳降解條件為 20 mg BiOCl、405 nm LED 燈、pH 3 和 100 mL 10 mg/L LVFX。由此可知製備的 BiOCl 在近紫外光（405 nm）下有優異的降解性能，pH 3 時有最高的活性，照光 60 分鐘後降解率為 85.57%，k = 0.0234 min^{-1}，是單純照光不添加 BiOCl 的 713 倍。

實際應用部分，使用三種不同的水樣、太陽光和降解不同抗生素的多功能性實驗，其降解率分別為飲用水 84.53%、自來水 40.00%、湖水 12.01%，四環黴素 76.30%、金黴素 77.11%、土黴素 56.52%、多喜黴素 71.54%對於四環黴素類抗生素同樣有優異的降解活性，其中太陽光在照光 30 分鐘後完全去除。

綜上所述，本篇製備的 BiOCl 具有簡單合成、高效降解、可見光響應等優點，真實應用也有傑出的表現，對於未來的應用具有巨大潛力。

陸、引用文獻

Wong, F. A., Juzwin, S. J., & Flor, S. C. (1997). Rapid Stereospecific High-Performance Liquid Chromatographic Determination of Levofloxacin in Human Plasma and Urine. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 15(6)*, 765–771.

Hanna, N., Sun, P., Sun, Q., Li, X., Yang, X., Ji, X., Zou, H., Ottoson, J., Nilsson, L. E., Berglund, B., Dyar, O. J., Tamhankar, A. J., & Lundborg, C. S. (2018). Presence of Antibiotic Residues in Various Environmental Compartments of Shandong Province in Eastern China: Its Potential for Resistance Development and Ecological and Human Risk. *Environment International, 114*, 131–142.

Zhou, Z., Zhang, Z., Feng, L., Zhang, J., li, Y., Lu, T., & qian, H. (2020). Adverse Effects of Levofloxacin and Oxytetracycline on Aquatic Microbial Communities. *Science of The Total Environment, 734(10)*, 139499.

Janecko, N., Pokludova, L., Blahova, J., Svobodova, Z., & Literak, I. (2016). Implications of Fluoroquinolone Contamination for the Aquatic Environment—A Review. *Environmental Toxicology and Chemistry, 35(11)*, 2647–2656.

Sturini, M., Speltini, A., Maraschi, F., Profumo, A., Pretali, L., Irastorza, E. A., Fasani, E., & Albini, A. (2012). Photolytic and Photocatalytic Degradation of Fluoroquinolones in Untreated River Water under Natural Sunlight. *Applied Catalysis B: Environmental*, 119–120, 32–39.

Yin, Y., Yao, Y., Qian, X., Sun, M., Huang, B., He, G., & Chen, H. (2022). Fabrication of Fe/BiOCl/RGO with Enhanced Photocatalytic Degradation of Ciprofloxacin under Visible Light Irradiation. *Materials Science in Semiconductor Processing*, *140*, 106384.

Shabani, M., Haghighi, M., Kahforoushan, D., & Haghighi, A. (2019). Sono-Solvothermal Hybrid Fabrication of BiOCl-$Bi_{24}O_{31}Cl_{10}$/RGO Nano-Heterostructure Photocatalyst with Efficient Solar-Light-Driven Performance in Degradation of Fluoroquinolone Antibiotics. *Solar Energy Materials and Solar Cells, 193*, 335–350.

Liu, F., Wang, Y., Xu, D., Sun, F., Zhang, S., Wang, W., Li, X., Yu, W., Yu, H., & Dong, X. (2023). Full-Spectrum-Responsive 1D/2D $BiVO_4$:Er^{3+},Yb^{3+}/BiOCl Core-Shell S-Scheme Heterostructure with Boosted Charge Transport and Redox Capacity for the Efficient Removal of Organic Pollutants. *Ceramics International*, *49*(9), 13371–13385.

An, H., Du, Y., Wang, T., Wang, C., Hao, W., & Zhang, J. (2008). Photocatalytic Properties of BiOX (X = Cl, Br, and I). *Rare Metals*, *27*(3), 243–250.

Li, J., Li, H., Zhan, G., & Zhang, L. (2017). Solar Water Splitting and Nitrogen Fixation with Layered Bismuth Oxyhalides. *Accounts of Chemical Research, 50(1)*, 112–121.

Singh, S., Sharma, N., Sehrawat, P., & Kansal, S. K. (2023). Solar-Light-Driven Photocatalytic Degradation of Pharmaceutical Pollutants Utilizing 2D g-C_3N_4/BiOCl Composite. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, *99*, 104110.

Xu, J., Wang, Y., Niu, J., & Chen, M. (2019). Facile Construction of BiOBr/BiOCOOH p-n Heterojunction Photocatalysts with Improved Visible-Light-Driven Photocatalytic Performance. *Separation and Purification Technology*, *225*, 24–32.

Gupta, G., & Kansal, S. K. (2019). Novel 3-D Flower like Bi_3O_4Cl/BiOCl p-n Heterojunction Nanocomposite for the Degradation of Levofloxacin Drug in Aqueous Phase. *Process Safety and Environmental Protection*, *128*, 342–352.

Wang, J., & Zhang, Z. (2020). Co-Precipitation Synthesis and Photocatalytic Properties of BiOCl Microflowers. *Optik, 204*, 164149.

Yang, X., Hesami, M. D., Nazemipool, E., Bahadoran, A., Bahrani, M. A., & Azizi, B. (2022). Fabrication of $CuCo_2S_4$ Yolk-Shell Spheres Embedded with S-Scheme V_2O_5-Deposited on Wrinkled g-C_3N_4 for Effective Promotion of Levofloxacin Photodegradation. *Separation and Purification Technology, 301*, 122005.

Wu, Z., Yu, J., Wang, W., Xin, C., Yu, X., & Tang, Y. (2022). High-Performance Photodegradation of Norfloxacin Enabled by AgI@Ag_3PO_4 Nanostructures. *Journal of Alloys and Compounds, 891*, 161877.

Zhong, Y., Shih, K., Diao, Z., Song, G., Su, M., Hou, L., & Kong, L. (2021). Peroxymonosulfate Activation through LED-Induced $ZnFe_2O_4$ for Levofloxacin Degradation. *Chemical Engineering Journal*, *417*, 129225.

Liu, C., Zhou, J., Su, J., & Guo, L. J. (2019). Turning the Unwanted Surface Bismuth Enrichment to Favourable $BiVO_4$/BiOCl Heterojunction for Enhanced Photoelectrochemical Performance. *Applied Catalysis B: Environmental*, *241*, 506–513.

Koeppe, M. O., Cristofoletti, R., Fernandes, E. F., Storpirtis, S., Junginger, H. E., Kopp, S., Midha, K. K., Shah, V. P., Stavchansky, S., Dressman, J. B., & Barends, D. M. (2011). Biowaiver Monographs for Immediate Release Solid Oral Dosage Forms: Levofloxacin. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, *100*(5), 1628–1636.

Hasanvandian, F., Moradi, M., Samani, S. A., Kakavandi, B., Setayesh, S. R., & Noorisepehr, M. (2022). Effective Promotion of g–C_3N_4 Photocatalytic Performance via Surface Oxygen Vacancy and Coupling with Bismuth-Based Semiconductors towards Antibiotics Degradation. *Chemosphere*, *287*, 132273.

Fard, S. G., Haghighi, M., & Shabani, M. (2019). Facile One-Pot Ultrasound-Assisted Solvothermal Fabrication of Ball-Flowerlike Nanostructured (BiOBr)x($Bi_7O_9I_3$)1-x Solid-Solution for High Active Photodegradation of Antibiotic Levofloxacin under Sun-Light. *Applied Catalysis B: Environmental, 248*, 320–331.

Gan, W., Guo, J., Fu, X., Zhang, M., Ding, C., Yu, H., Lu, Y., Li, J., Li, Z., & Sun, Z. (2023). Dual-Defects Modified Ultrathin 2D/2D TiO_2/g-C_3N_4 Heterojunction for Efficient Removal of Levofloxacin: Performance, Degradation Pathway, and Mechanism. *Separation and Purification Technology*, *306*, 122578.

Sun, C., Li, R., Zhao, Y., Yang, R., Xu, H., Ma, D., & Zhao, J. (2022). Ammonia-Dependent Synthesis of $(BiO)_2OHCl$@$Bi_{24}O_{31}Cl_{10}$ Heterostructures with Enhanced Visible-Light Induced Photocatalytic Activities on Levofloxacin Removal. *Journal of Alloys and*

Compounds, 901, 163647.

Heidari, S., Haghighi, M., & Shabani, M. (2020). Sunlight-Activated BiOCl/BiOBr–$Bi_{24}O_{31}Br_{10}$ Photocatalyst for the Removal of Pharmaceutical Compounds. *Journal of Cleaner Production, 259*, 120679.

Akpan, U. G., & Hameed, B. H. (2009). Parameters Affecting the Photocatalytic Degradation of Dyes Using TiO_2-Based Photocatalysts: A Review. *Journal of Hazardous Materials, 170(2–3)*, 520–529.

Ding, C., Guo, J., Gan, W., Chen, P., Li, Z., Yin, Z., Qi, S., Deng, S., Zhang, M., & Sun, Z. (2022). Ag Nanoparticles Decorated Z-Scheme CoAl-LDH/TiO_2 Heterojunction Photocatalyst for Expeditious Levofloxacin Degradation and Cr(VI) Reduction. *Separation and Purification Technology*, *297*, 121480.

Jiang, R., Lu, G., Yan, Z., Wu, D., Zhou, R., & Bao, X. (2019). Insights into a CQD-$SnNb_2O_6$/BiOCl Z-Scheme System for the Degradation of Benzocaine: Influence Factors, Intermediate Toxicity and Photocatalytic Mechanism. *Chemical Engineering Journal, 374*, 79–90.

Li, S., Chen, J., Hu, S., Wang, H., Jiang, W., & Chen, X. (2020). Facile Construction of Novel Bi_2WO_6/Ta3N5 Z-Scheme Heterojunction Nanofibers for Efficient Degradation of Harmful Pharmaceutical Pollutants. *Chemical Engineering Journal, 402*, 126165.

Zhu, P., Luo, D., Liu, M., Duan, M., Lin, J., & Wu, X. (2022). Flower-Globular BiOI/$BiVO_4$/g-C_3N_4 with a Dual Z-Scheme Heterojunction for Highly Efficient Degradation of Antibiotics under Visible Light. *Separation and Purification Technology, 297*, 121503.