

中華民國第 60 屆中小學科學展覽會 作品說明書

國中組 化學科

(鄉土)教材獎

030211

稻穀矽·再利用 - 複合性吸附淨水大作戰

學校名稱：臺南市私立瀛海高級中學(附設國中)

作者： 國二 高苡瑄 國二 彭筱媗	指導老師： 黃勤展 薛 龍
---------------------------------	-----------------------------

關鍵詞：生質氧化矽、檸檬酸鈦、光觸媒

摘要

現今人們追求色彩，染料汙染已不容小覷。過去人們使用活性炭處理染料汙染，卻不能重複使用，與現今重視的綠色科學相違背，為了達到吸附後又能重複利用的目的，本研究使用廢棄稻殼製作吸附劑，並結合光觸媒，能同時吸附並分解染料。

實驗發現：使用稻殼可製作出的二氧化矽吸附劑約占原稻殼的 10%；採用已磨碎、pH=0.74 並加熱 100 度 2 小時(使醣類水解)、500°C 燃燒 2 小時(燒去粗纖維)可得最純白的 SiO₂，對於 1A、2 mL 亞甲藍有最好的吸附效果(吸附率約 80%/5 mg，而市售矽藻土<20%，活性炭<70%)；與同樣主要是 SiO₂ 組成的矽藻土相比，稻殼氧化矽具有不易吸水的特性；此外，實驗使用自製檸檬酸鈦製作光觸媒並與稻殼氧化矽結合，發現 TiO₂/SiO₂=1：5 時具有較佳的褪色效果但復原時間長。

壹、研究動機

經由資料查詢，得知碳化稻殼能夠作為有機肥料，處理土壤酸化的問題，增進植物根部的氧氣吸收，更是有質鬆多孔性質。不過為了讓稻殼做更有效的應用，經由詢問老師得知，稻殼在煅燒溫度到一定高度時，不會因溫度不足而脫水碳化，反而能夠獲得具有吸附能力的二氧化矽；然而吸附有機染料也是只能使用一次，我們為了響應綠色科學，將具吸附能力的稻殼氧化矽結合了具有光催效果的二氧化鈦，形成複合型吸附材料，快速吸附染料後經光催即可重複使用。

貳、研究目的

1. 探討自製稻殼氧化矽與市售矽藻土比較吸附能力
2. 探討稻殼處理未磨碎與已磨碎之影響
3. 探討稻殼處理 pH 不同之影響
4. 探討稻殼處理有無水熱之影響
5. 探討稻殼處理燃燒條件之影響
6. 使用雙氧水指示劑檢測產物是否含有鈦化合物
7. 製作複合型吸附劑應用於吸附廢水並重複使用

參、研究器材與藥品



一、藥品

名稱	學名	化學式	來源
矽藻土	Diatomaceous earth	SiO ₂ +Al ₂ O ₃	立統
稻殼	Rice husk	-	老師他奶奶的家
檸檬酸	Citric acid	C ₆ H ₈ O ₇	立統
四氯化鈦	Titanium tetrachloride	TiCl ₄	立統
鹽酸	Hydrogen chloric acid	HCl	立統
氫氧化鈉	Sodium hydroxide	NaOH	立統
過氧化氫	Hydrogen peroxide	H ₂ O ₂	立統

無水乙醇	Absolute ethanol	C ₂ H ₅ OH	立統
亞甲藍	Methylene blue	C ₁₆ H ₁₈ ClN ₃ S	立統
去離子水	Deion water	H ₂ O	立統

二、設備或器材

名稱	學名	名稱	學名
陶藝社高溫爐	Calciner	分光光度計	Spectrophotometer
氦氖雷射	He-Ne laser	烘箱	Oven
燒杯	Beaker	洗滌瓶	Wash bottle
漏斗	Funnel	照度計	Lux meter
滴管	Drop	防風電子天秤	Balance
濾紙	Filter paper	酸鹼計	pH meter
攪拌果汁機	Homogenizer	刮勺	Spatula
磁石加熱攪拌器	Magnetic stirrer	鑷子	Tweezers
攪拌子	Stir bar	坩堝	Crucible
量筒	Graduated cylinder	研鉢、研杵(杵臼)	Mortar and pestle
錐形瓶	conical flask	離心機	Centrifuge machine

圖示			
說明	陶藝社高溫爐	分光光度計	氦氖雷射
圖示			
說明	烘箱	濾紙	酸鹼計
圖示			
說明	攪拌果汁機	照度計	磁石加熱攪拌器

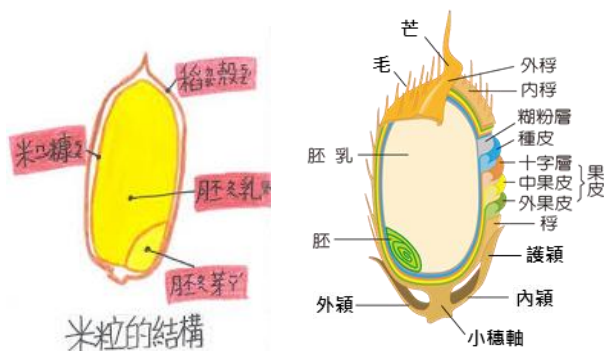
			及攪拌子
圖示			
說明	離心機	四位數防風電子秤	超音波震盪
圖示			
說明	玻璃容器(燒杯、漏斗、試管、量筒、錐形瓶)及耗材(滴管)以及洗滌瓶		

肆、原理

一、稻殼的介紹

稻殼的理化特性:稻殼是由外穎、內穎,護穎和小穗軸等幾部分組成,外穎頂部之外長有鬚毛狀的毛。稻殼富含澱粉、纖維素、木質素、二氧化矽,其中脂肪、蛋白質的含量較低,基於稻穀品種、地區、氣候等差異,其化學組成會有差異。

稻殼燃燒後剩下的稻殼灰一般為稻殼質量的 20%。稻殼灰的主要成分是二氧化矽,含量高達 87%-97%。

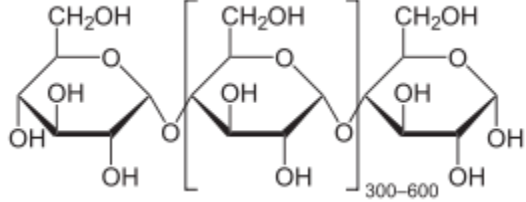
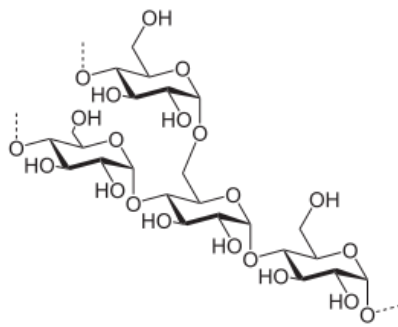


稻殼成分-澱粉

<https://zh.wikipedia.org/wiki/%E6%B7%80%E7%B2%89>

澱粉（英語：starch, amyllum）是由通過糖苷鍵連接的大量葡萄糖單元組成的聚合碳水化合物，屬於一種多醣。製造澱粉是綠色植物貯存能量的一種方式。澱粉也是人類飲食中最常見的碳水化合物，廣泛存在於馬鈴薯，小麥，玉米，大米，木薯等主食中。

純澱粉是一種白色，無味，無臭的粉末，不溶於冷水或酒精，分子式為 $(C_6H_{10}O_5)_n$ 。澱粉因分子內氫鍵捲曲成螺旋結構的不同，可分為直鏈澱粉（糖澱粉）和支鏈澱粉（膠澱粉）。前者為無分支的螺旋結構；後者以 24~30 個葡萄糖殘基以 α -1,4-糖苷鍵首尾相連而成，在支鏈處為 α -1,6-糖苷鍵。

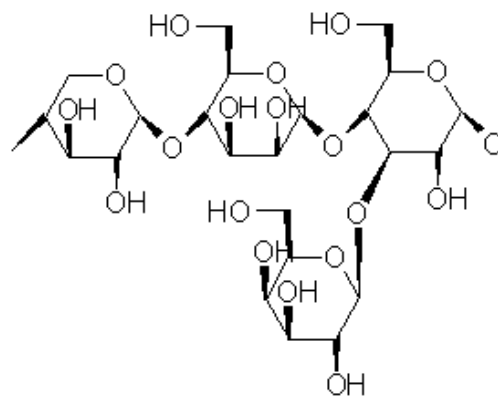
	
直鏈澱粉的化學式	支鏈澱粉的化學式

稻殼成分-半纖維素

半纖維素(Hemicellulose)是與纖維素共同存在於大多數植物細胞壁的一類雜聚多糖（矩陣型多糖，如阿拉伯木聚糖）。纖維素是結晶的、強壯的、抗水解，聚合度為 7000-15000。半纖維素是隨機的、非結晶結構；強度低；在稀酸稀鹼條件下或多種半纖維素酶作用下易於水解。

半纖維素包括木聚醣、聚半乳糖葡萄糖甘露糖、聚阿拉伯糖半乳糖、葡甘露聚醣，和聚葡萄糖甘露糖等。

粗製的半纖維素可將其分為一個中性組分（半纖維素 A）和一個酸性組分（半纖維素 B）。半纖維素是由幾種不同類型的單糖構成的異質多聚體，這些糖是五碳糖和六碳糖，包括木糖、阿拉伯糖、甘露糖、半乳糖、鼠李糖等。木聚糖在木質組織中占總量的 50%。



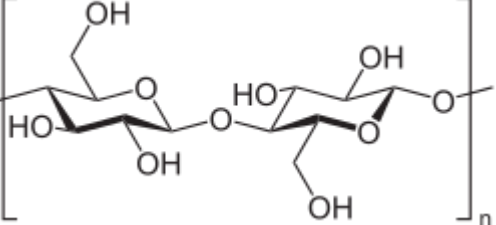
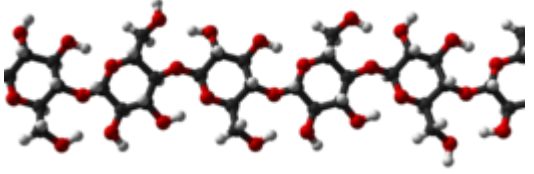
半纖維素的結構

稻殼成分-纖維素

<https://zh.wikipedia.org/wiki/%E7%BA%A4%E7%BB%B4%E7%B4%A0>

是一類有機化合物，其化學通式為(C₆H₁₀O₅)_n，是由幾百至幾千個 β(1→4)連接的 D-葡萄糖單元的線性鏈（糖苷鍵）組成的多醣。纖維素是綠色植物的、許多形式的藻類和卵菌的原代細胞壁的重要結構組分；一些種類的細菌分泌它以形成生物膜。纖維素是地球上最豐富的有機聚合物，是自然界中分布最廣、含量最多的一種多醣，是組成植物細胞壁的主要成分。棉花、亞麻、苧麻和黃麻部含有大量優質的纖維素。棉花纖維中的纖維素含量是 90%，木頭中纖維素含量是 40%-50%，乾燥的麻中纖維素含量是 57%。

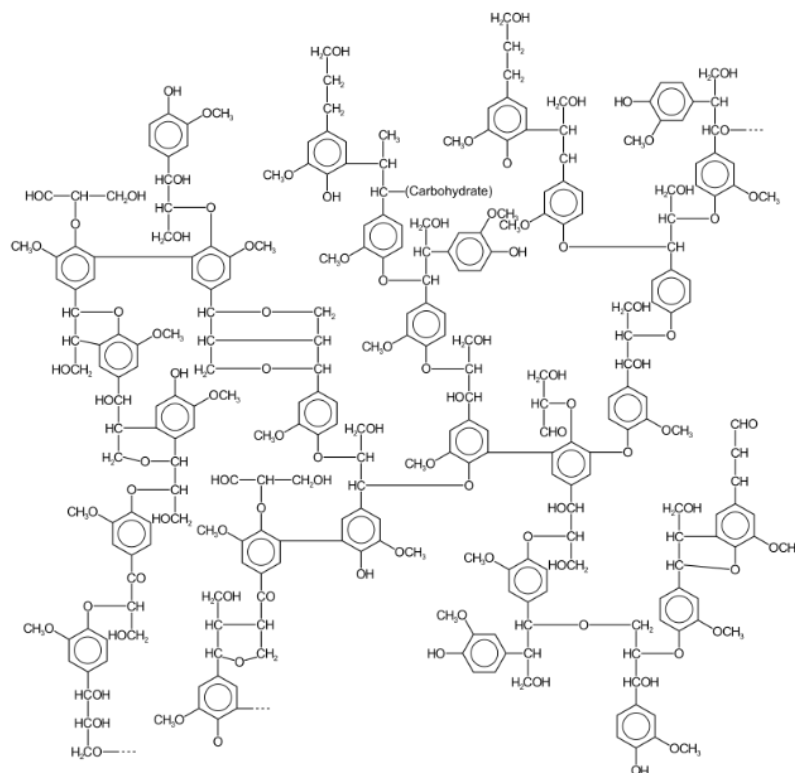
天然纖維素為無味的白色絲狀物。纖維素不溶於水、稀酸、稀鹼和有機溶劑，但在加熱的條件下會被酸水解，主要的生物學功能是構成植物的支持組織。

	
纖維素的化學式	纖維素分子模型（空間充滿型）

稻殼成分-木質素

<https://zh.wikipedia.org/wiki/%E6%9C%A8%E8%B4%A8%E7%B4%A0>

其在維管植物和一些藻類的支持組織中形成重要的結構材料。木質素在細胞壁的形成中是特別重要的，特別是在木材和樹皮中，因為它們賦予剛性並且不容易腐爛。在化學上，木質素是交叉連結的酚聚合物。



木質素的結構

稻殼成分-灰分

<https://zh.wikipedia.org/wiki/%E4%BA%8C%E6%B0%A7%E5%8C%96%E7%A1%85>

二氧化矽（化學式： SiO_2 ）是一種酸性氧化物，對應水化物為矽酸（ H_2SiO_3 ）。它自古便為人所知。二氧化矽在自然界中最常見的是石英，以及在各種生物體中^{[2][3]}。在世界的許多地方，二氧化矽是砂的主要成分。二氧化矽是最複雜和最豐富的材料家族之一，既是多種礦物質，又是被合成生產的。值得注意的實例包括熔融石英，水晶，熱解法二氧化矽，矽膠和氣凝膠。應用範圍從結構材料到微電子學到食品工業中使用的成分。

二氧化矽是矽最重要的化合物，約占地殼質量的 12%。自然界中二氧化矽的存在形態有結晶形和無定形兩大類，因此統稱為矽石。

二、比爾定律與吸附率的計算

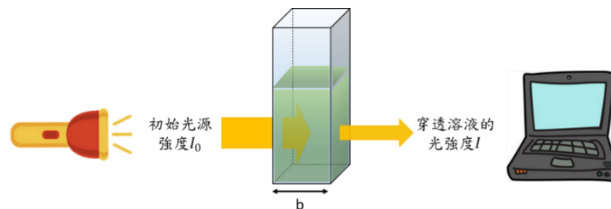
(一) 穿透率(transmittance)

$$T = I/I_0$$

經過數學轉換

定義吸收度 $A = -\log T$

例如 $A=1$ 與 $A=2$ 表示兩個不同濃度的溶液其吸光程度差 10 倍



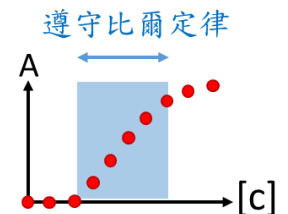
(二) 吸收度(Absorbance)

公式 $A = \epsilon b [c]$: 吸收度在特定濃度範圍與物質濃度成正比

ϵ 稱為吸光係數：與物質種類有關

b 稱為光徑：通常為 1 cm

$[c]$ 是物質的濃度：單位通常為體積莫耳濃度 M



(三) 吸附率計算

實驗發現 0~1A 的亞甲藍，遵守比爾定律，因此吸附前後，水中剩下的亞甲藍比例為

$$\text{殘留率} = \frac{[\text{亞甲藍}]_{\text{吸附後}}}{[\text{亞甲藍}]_{\text{吸附前}}} = \frac{A_{\text{吸附後}}}{A_{\text{吸附前}}}$$

因此可計算得

$$\text{吸附率}\% = 100\% - \text{殘留率} = \frac{A_{\text{吸附後}}}{A_{\text{吸附前}}} \times 100\%$$

三、重力沉降法介紹

將等量之稻殼矽與市售矽藻土倒入相同體積的蒸餾水中並倒入方型透明玻璃容器，使用方型容器目的是為了避免折射導致氦氖雷射光線偏折，影響實驗結果。此外，將磁石攪拌器與氦氖雷射結合，能夠降低實驗誤差，關閉磁石攪拌機後即可使用氦氖雷射與照度計，以照度計偵測到一定數值時，分別計錄所花時間。氦氖雷射光照射在等高處(方型玻璃容器的高度 4/5 處)以光線通過澄清液的量，判斷沉降速度的快慢，進而以地心引力推知密度大小。另外，將等量稻殼矽與市售矽藻土結合上等量的檸檬酸鈦並調至 pH10 且烘乾濾餅，以時間差相比，或與上未結合檸檬酸鈦的粉末沉降速度相比，推測擔載能力，以及檢測是否與檸檬酸鈦完全結合，做為煅燒後是否能夠進行光催的判斷依據。



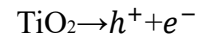
四、光觸媒的介紹

光觸媒照光分解有機物的原理:

銳鈦礦型二氧化鈦的能隙大小約為 3.2 電子伏特，相當於波長約為 380 奈米的光波所攜帶的能量，二氧化鈦經過光照射、吸收光子以後，電子會從價電帶躍遷至導電帶，因而產生電子—電洞對（圖 1）。其中電子具還原性，電洞具氧化性，這些電子和電洞（電子穴），如果能在重新結合以前移動到晶體表面，電洞（電子穴）會將附近水分子游離出的氫氧基（ OH^- ）氧化（即奪取其電子），使其成為活性極大的氫氧自由基（OH radical）（圖 2）；這些氧化力極強的氫氧自由基幾乎可分解所有對人體或環境有害的有機物質及部份無機物質。TiO₂ 照光產生電子與電洞，電洞碰上 OH^- 產生氫氧自由基 $\text{OH}\cdot$ 分解有機物。

反應式：

光觸媒經照光後被激發形成之電子電洞對



電子與電洞跟附近分子(H_2O 、 O_2)形成自由基($\text{OH}\cdot$)或超氧離子(O_2^-)

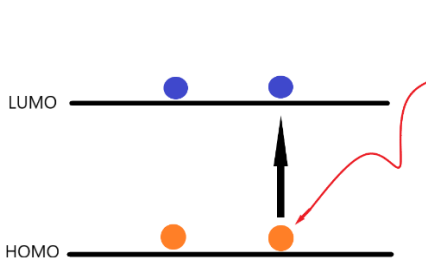
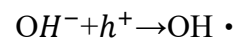
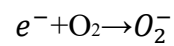


圖 1 TiO₂ 能階示意圖

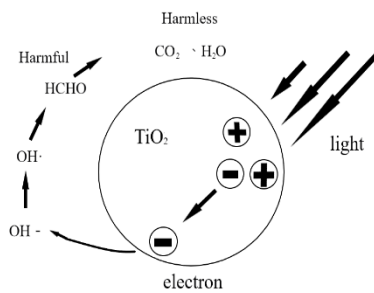


圖 2 TiO₂ 光分解示意圖

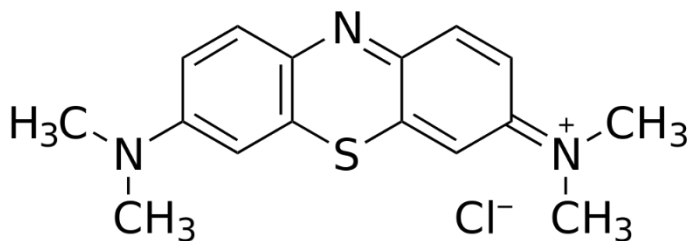
(改繪自 <http://www.photocatalyst.co.jp>)

污染物質遇上氫氧自由基即被分解，形成中間產物，或是無害的水及二氧化碳，因此可以達到除污及滅菌的目標 $\text{OH}\cdot + \text{pollutant} + \text{O}_2 \rightarrow \text{products} (\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}, \dots)$

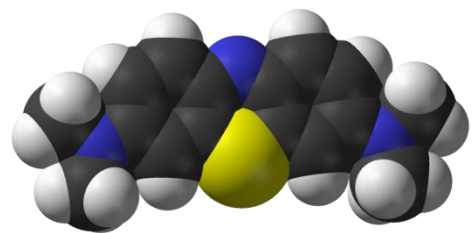
五、亞甲藍介紹

<https://zh.wikipedia.org/wiki/%E4%BA%9E%E7%94%B2%E8%97%8D>

亞甲藍 (Methylene blue)，又稱亞甲基藍、次甲基藍、次甲藍、美藍、品藍、甲烯藍、瑞士藍 (Swiss blue)，國際非專利藥品名稱 (INN) 為 methylthioninium chloride。是一種芳香雜環化合物。被用作化學指示劑、染料、生物染色劑和藥物使用。亞甲藍的水溶液在氧化性環境中藍色，但遇鋅、氨水等還原劑會被還原成無色形態。也可以說是一種酸鹼指示劑。



亞甲藍的化學式



亞甲藍的分子模型 (空間充滿型)

六、實驗架構

本實驗目標在於將農業稻殼廢棄物回收，並探究是否能用於處理廢水、並且能重複使用。

稻殼的主要成分，是具有生物相容性的 SiO_2 ，這也意味著，當 SiO_2 重新回到大地土壤也是自然法則，於是，實驗便構想也許可以在 SiO_2 回到大自然以前是否可以多加利用，且使用植物源 SiO_2 也不致於汙染環境。實驗參考過去文獻，試著將稻殼中的二氧化矽分離出來，由於稻殼含有許多有機物，因此決定使用「燃燒」的方式來提取出高熔沸點且不具可燃性的白色二氧化矽，但是途中仍遇到許多問題：

1. 想要用最低的溫度(節省能源)來加熱稻殼燃燒卻不定期燒出黑色
2. 即使使用 700 度以上的高溫仍然可能燒出帶有黑色顆粒的 SiO_2

在列出一些可能的變因之後，經過實驗，發現事先將稻殼磨碎，是最具「決定性」的一個步驟。於是，在經過進一步實驗以前，我們將所有要進行實驗的稻殼都使用果汁機打碎。

根據文獻，稻殼中有機物與 SiO_2 之間可能是緊密結合的，實驗認為必須「先破壞稻殼的結構」，才能使加熱燃燒去除有機物過程能達到較佳的效果。

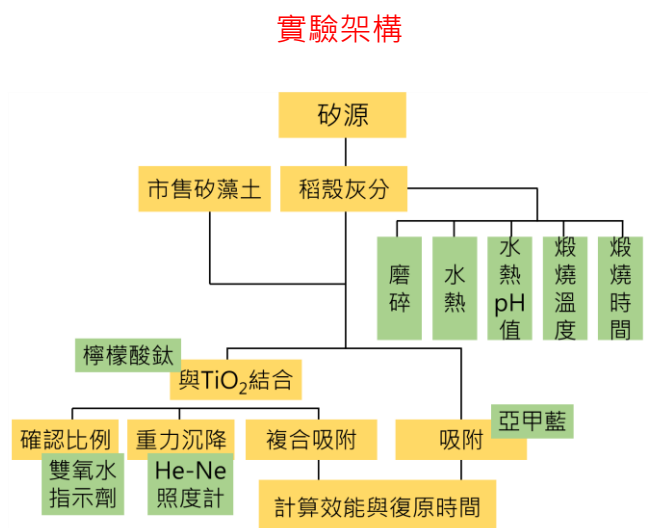
於是實驗將打碎的稻殼分別泡到不同 pH 的水溶液中，在烘箱中加熱到 70 度以加速酸鹼侵蝕並破壞稻殼的結構，然後再進一步探討燃燒溫度、燃燒時間。

為了瞭解不同處理變因對所合成稻殼氧化矽的成果好壞，實驗讓所製成的氧化矽去吸附亞甲藍，若吸附效果越好，且過程所耗費的能源越少，就是最好的稻殼處理方法。由於有機物與二氧化矽緊密結合，我們恰可以利用此天然特色，在移去有機物的同時，可以在稻殼氧化矽表面製造越多空隙，就可以得到越高的表面積，利於吸附。實驗發現：稻殼氧化矽具有開發潛力，與本研究所選用的對照組矽藻土相比，成分一樣是 SiO_2 ，但是由於稻殼氧化矽的天然的構造，使其有更好的吸附能力。

吸附材料一般來說，像是活性碳只能使用一次，矽藻土也是。實驗想讓稻殼氧化矽，在吸附染料後，還可以重複使用，因此有想要在氧化矽的結構中加入光觸媒的效果，那要怎麼讓二氧化鈦能與稻殼氧化矽結合呢？

本研究所選用的鈦來源，是自製的檸檬酸鈦，根據實驗經驗，透過調整 pH 的方式，就可以使溶在水中的鈦遇鹼沉澱時剛好析出在稻殼氧化矽表面，實驗也對剛反應完的產物濾餅以雙氧水進行檢驗，證明可以利用簡單的沉澱法，就可以使兩者結合，除此之外，實驗也利用氦氖雷射與照度計組合來觀察產物因重力沉降造成的時間差來輔助印證兩者結合，再者，從照射太陽光，褪色的過程也可以發現產物不會出現不均勻褪色的現象，也證明 TiO_2 能均勻分散在 SiO_2 表面。

最後再利用太陽光催化亞甲藍分解褪色的結果，找到稻殼氧化矽與光觸媒的最佳結合比例。



伍、研究過程與方法

一、實驗一、建立稻殼燃燒標準程序

(一) 步驟

步驟 1-1 將稻殼裝入坩堝

步驟 1-2 置入高溫爐

步驟 1-3 設定溫度、時間兩小時

步驟 1-4 降溫後取出

(二) 圖例說明



步驟 1-1
稻殼裝入坩堝



步驟 1-2
放入高溫爐



步驟 1-3
設定時間與溫度



步驟 1-4
降溫後取出坩堝

二、實驗二、探討稻殼是否磨碎對製作自製氧化矽之影響

(一) 步驟

步驟 2-1 將稻殼倒入果汁機機磨碎

步驟 2-2 分別將已磨碎與未磨碎的稻殼裝入坩堝，並秤重

步驟 2-3 把坩堝放入高溫爐，煅燒 500 度 2 小時，並秤重

(二) 圖例說明



步驟 2-1
稻殼放入果汁機攪拌



步驟 2-2
稻殼已磨碎與未磨碎



步驟 2-3
煅燒 500 度 2 小時

三、實驗三、探討水熱 pH 值不同之影響

(一) 步驟

步驟 3-1 將蒸餾水倒入燒杯並以磁石攪拌，使用 1M NaOH 或 1M HCl 調 pH 值至 1、3、5、7、9、11

步驟 3-2 將已磨碎的稻殼倒入燒杯

步驟 3-3 再將 pH 值校正回原本的整數

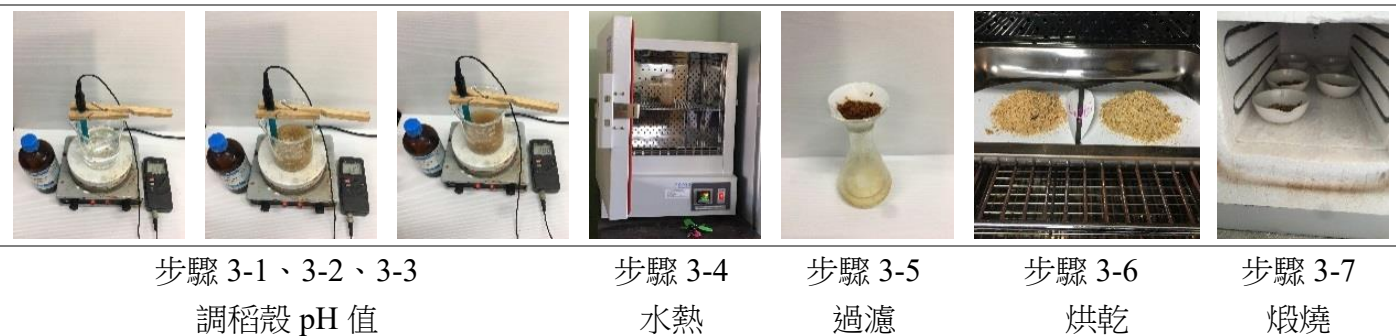
步驟 3-4 將稻殼倒入水熱瓶以 100 度水熱 2 小時

步驟 3-5 水熱後將稻殼過濾

步驟 3-6 將濾餅放入烘箱烘乾，並秤重

步驟 3-7 裝入坩鍋並放入高溫爐以 500 度煅燒 2 小時，並秤重

(二) 圖例說明



四、實驗四、探討稻殼燃燒時間之影響

(一) 步驟

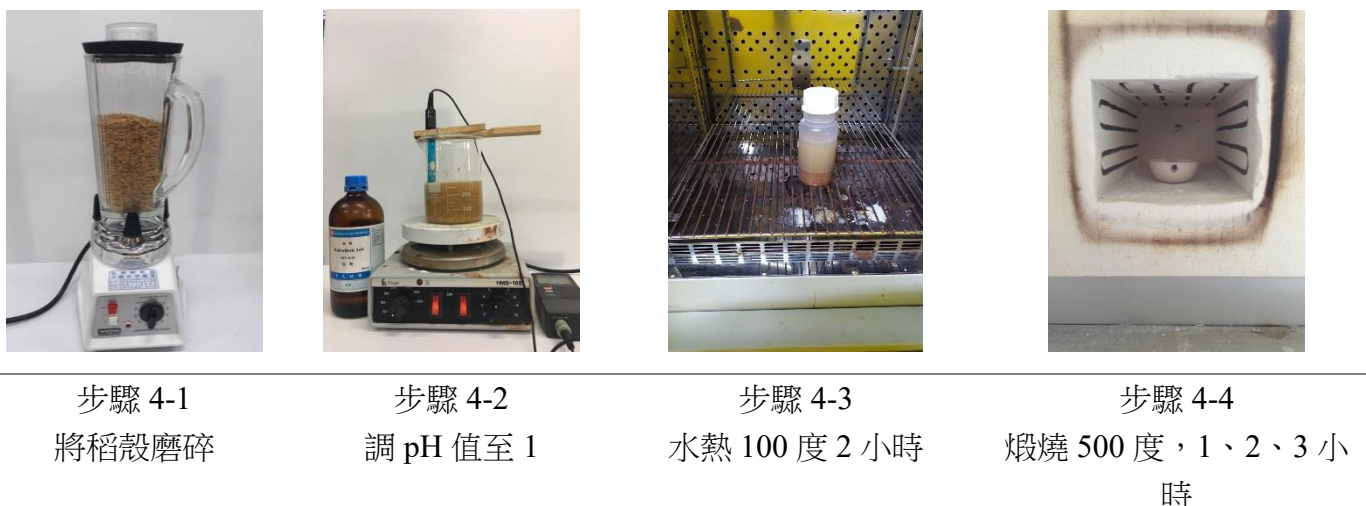
步驟 4-1 將稻殼磨碎

步驟 4-2 將蒸餾水倒入燒杯並用磁石攪拌，倒入已磨碎的稻殼以 1M HCl 調 pH 值至 1

步驟 4-3 以烘箱水熱 100 度 2 小時

步驟 4-4 過濾烘乾且秤重後，裝入坩鍋以高溫爐煅燒 500 度，時間分別為 1 小時、2 小時、3 小時

(二) 圖例說明



五、實驗五、探討稻殼燃燒溫度之影響

(一) 步驟

步驟 5-1 將稻殼磨碎

步驟 5-2 將蒸餾水倒入燒杯並用磁石攪拌，倒入已磨碎的稻殼以 1M HCl 調 pH 值至 0.74

步驟 5-3 以烘箱水熱 100 度 2 小時

步驟 5-4 過濾烘乾且秤重後，裝入坩堝以高溫爐煅燒 2 小時，溫度分別為 400 度、500 度、600 度

(二) 圖例說明



步驟 5-1
將稻殼磨碎



步驟 5-2
調 pH 值至 0.74



步驟 5-3
水熱 100 度 2 小時



步驟 5-4
煅燒 2 小時，400、
500、600 度

六、實驗六、建立亞甲藍染料吸附之標準程序

(一) 步驟

步驟 6-1 尋找亞甲藍的最大吸收波長(以蒸餾水歸零)

步驟 6-2 以波長 660nm 調製 1.000 A 的亞甲藍水溶液(蒸餾水)

步驟 6-3 取 2 mL 離心管(eppendorf)加入 0.005 g 稻殼氧化矽後以超音波震盪器震盪 3 min

步驟 6-4 離心後取出澄清液加入分光槽

步驟 6-5 使用光度計以波長 660nm 測量吸收度變化

(二) 圖例說明



步驟 6-1
以蒸餾水歸零



步驟 6-2
以最大吸收波長
(660nm)調製
1.000A 亞甲藍水
溶液



步驟 6-3
2mL 1A 亞甲藍
+0.005g 粉末倒入
離心管以離心機
離心



步驟 6-4
將澄清液倒入分
光槽



步驟 6-5
以波長 660nm 分
光光度計測量吸
收度

七、實驗七、比較不同 pH 處理後的稻殼氧化矽吸附能力的影響(市售矽藻土作為對照組)

(一) 步驟

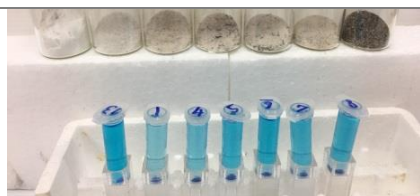
步驟 7-1 分別秤取 0.005 g 的矽藻土、pH1、3、5、7、9、11、13 處理後的稻殼氧化矽

步驟 7-2 加入裝有 2 mL 的 1A 亞甲藍液的離心管中並以超音波震盪

步驟 7-3 將離心管放入離心機，並取出上層液

步驟 7-4 分別倒入分光槽使用分光光度機測得染料的吸附率

(二) 圖例說明



步驟 7-1、
0.005 g 粉&2 mL 1A 亞甲藍



7-2
震盪 3 分鐘



步驟 7-3
離心



步驟 7-4
分光光度計測吸附

八、實驗八、比較有無水熱對合成稻殼氧化矽吸附能力的影響

(一) 步驟

步驟 8-1 選用 pH=1 處理合成之稻殼氧化矽，水熱或沒有水熱

步驟 8-2 分別以濾紙過濾

步驟 8-3 將濾餅放入烘箱烘乾並秤重

步驟 8-4 裝入坩堝後，以 500 度/2 小時進行煅燒並秤重

(二) 圖例說明



步驟 8-1
稻殼以水熱與無水熱



步驟 8-2
過濾濾液



步驟 8-3
烘乾濾餅



步驟 8-4
加熱

九、實驗九、合成檸檬酸鈦並標定

(一) 步驟

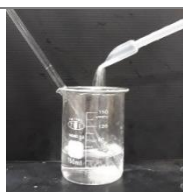
步驟 9-1 首先配置檸檬酸/乙醇飽和溶液，在 100 mL 無水乙醇中加入 40g 檸檬酸至飽和

步驟 9-2 使用 1.000 mL 微量吸量管吸取 TiCl_4 並加入檸檬酸/乙醇飽和溶液中

步驟 9-3 將 TiCl_4 直接從檸檬酸/乙醇飽和溶液液面下灌入，並等待其溶解

步驟 9-4 當底部出現難以再溶解的 $\text{TiCl}_4(\text{l})$ 即完成 (過程中 TiCl_4 會變成氣泡 HCl 逸散)

(二) 圖例說明



步驟 1-1 100 mL 檸檬酸／ 乙醇飽和溶液	步驟 1-2 吸取 TiCl ₄	步驟 1-3 將兩者混合 底部產生 HCl 氣體	步驟 1-4 多餘的 TiCl ₄ 逸散
---------------------------------	--------------------------------	--------------------------------	------------------------------------

參考文獻 1： *Inorg. Chem.*, 2003, 42 (15), pp 4632–4639

參考文獻 2： Joseph M. Collins, *Inorganic Chemistry: Titanium(IV) Citrate Speciation and Structure under Environmentally and Biologically Relevant Conditions*, 2005, 44, 3431-3440

參考文獻 3： 植物生長調節劑應用技術網 <http://www.pgrat.com/html/product/2013-7-11/393.html>

十、實驗十、使用沉澱法使鈦化合物與稻殼氧化矽結合(市售矽藻土作為對照組)

(一) 步驟

步驟 10-1 選用 pH=1 處理合成之稻殼氧化矽，及市售矽藻土

步驟 10-2 改變不同比例 10:1、5:1、1:1、1:5、1:10(TiO₂:SiO₂)，並以 1M NaOH 調至 pH10

步驟 10-3 將溶液以濾紙過濾

步驟 10-4 濾餅烘乾且秤重後裝入坩堝以 500 度/2 小時進行煅燒並秤重

(二) 圖例說明



步驟 10-1
pH1 稻殼矽與矽藻土



步驟 10-2
調配不同比例並
將 pH 調至 10



步驟 10-3
過濾溶液
以烘箱烘乾濾餅



步驟 10-4
煅燒 500 度/2 小時

十一、實驗十一、建立重力沉降法與雙氧水指示劑，檢驗產物是否含有鈦化合物

(一) 步驟

步驟 11-1 (沉降法)選用 pH=1 處理合成之稻殼氧化矽和市售矽藻土

步驟 11-2 (沉降法)各秤取 0.5g 倒入裝有 50mL 蒸餾水的方型透明容器；各秤取 0.5g 以及 1g 檸檬酸鈦，並將 pH 值調至 10

步驟 11-3 (沉降法)將有加檸檬酸鈦的抽濾後烘乾

步驟 11-4 (沉降法)倒入裝有 50mL 蒸餾水的方型透明容器，並置於磁石攪拌器上以攪拌子攪拌

步驟 11-5 (沉降法)使用氬氖雷射與照度計，分別在磁石停止攪拌後，記錄照度計偵測至 300Lux 時所花之時間

步驟 11-6 (雙氧水指示法)各取 0.002g 不同比例之 TiO₂:SiO₂ 結合後且已烘乾(未煅燒)粉末

步驟 11-7 (雙氧水指示法)加入裝有 10mL 蒸餾水(事先調至 pH1)的 sample 瓶中

步驟 11-8 (雙氧水指示法)吸取 35%雙氧水 10 滴，滴入 sample 瓶裡

步驟 11-9 (雙氧水指示法) 以指示劑之顏色變化，檢驗產物是否含有鈦化合物

(二) 圖例說明



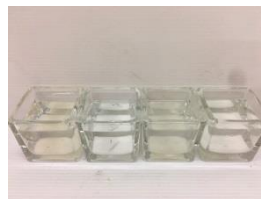
步驟 11-1
稻殼矽、矽藻土



步驟 11-2
調配溶液



步驟 11-3
抽濾且烘乾



步驟 11-4
倒入方形容器，攪拌



步驟 11-5
使用氮氬雷射
檢測重力改變



(T:S)5:1、1:1、1:5



(T:D)10:1、5:1、1:1、1:5、1:10

步驟 11-6
秤取以烘乾之結合粉末



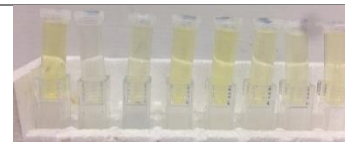
步驟 11-7

加入裝有 10mL 蒸餾水的 sample 瓶



步驟 11-8

滴 10 滴 35% 雙氧水



步驟 11-9

檢測有無鈦化合物

十二、實驗十二、探討不同比例合成之複合吸附材料，太陽光下吸附、降解與復原時間

(一) 步驟

步驟 12-1 選用步驟十之 $\text{TiO}_2:\text{SiO}_2$ 不同比例 10:1、5:1、1:1、1:5、1:10 粉末，分別秤取 0.02g

步驟 12-2 將秤取完的粉末倒入裝有 20mL 1A 亞甲藍液的 sample 瓶中

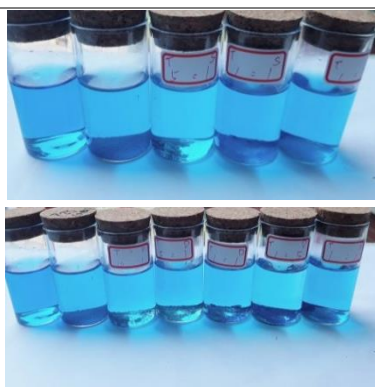
步驟 12-3 放置於陽光充足的走廊上進行光催

步驟 12-4 以亞甲藍液褪色得知 SiO_2 吸附效果；以粉末褪色速度得知不同比例的光催效果

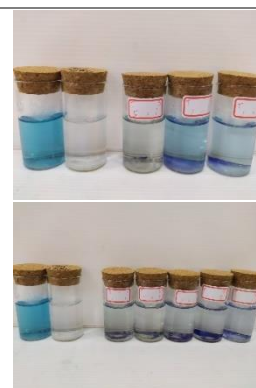
(二) 圖例說明



步驟 12-1
秤取粉末 0.02g



步驟 12-2、12-3
倒入裝有 20mL 1A 亞甲藍液的
sample 瓶中光催



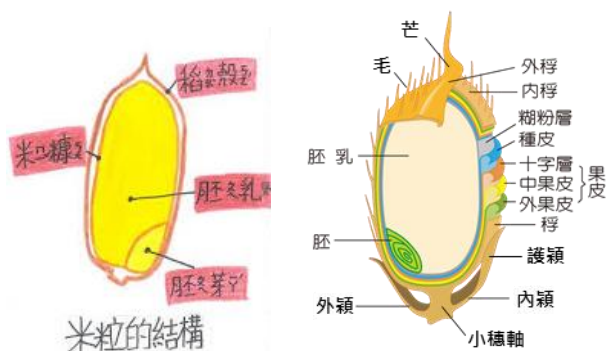
步驟 12-4
得知不同比例光催效果

陸、問題與討論

討論一、探討稻殼的成分

稻殼的理化特性:稻殼是由外穎、內穎,護穎和小穗軸等幾部分組成,外穎頂部之外長有鬚毛狀的毛。稻殼富含**澱粉**、**纖維素**、**木質素**、**二氧化矽**,其中脂肪、蛋白質的含量較低,基於稻穀品種、地區、氣候等差異,其化學組成會有差異。

稻殼燃燒後剩下的稻殼灰一般為稻殼質量的 20%。稻殼灰的主要成分是二氧化矽,含量高達 87%-97%。



稻殼的飼用營養成分含量很低,再加上稻殼表面木質素排列整齊密實,將粗纖維緊緊包圍住,所以動物吃了不易消化,總消化率隻能達到 5%— 8%。稻殼經過處理後,纖維組織完全潰散成膨鬆狀態,並使緊緊包圍在纖維素外面的木質素全部被撕裂而脫落,致使立體組織之間很容易含水,因此其吸水性很高。由於吸水性的提高,各種營養成分的溶水機會增多,故容易被畜禽消化吸收,總消化率可達 17%— 20%,比原來提高 1 倍以上。稻殼作為飼料,分為統糠飼料、膨化稻殼飼料、稻殼發酵飼料、化學處理飼料。用稻殼生產飼料,是廢物利用的重要方面,具有廣闊的開發前景。

稻殼中約含 20%無氮浸出物(澱粉為主、與可溶性單雙糖),40%的粗纖維(包括木質素纖維和纖維素)和 20%左右的五碳糖聚合物(主要為半纖維素)。另外,約含 15-20%灰分及少量粗蛋白、粗脂肪等有機化合物。**稻殼的化學成分分析表**

主要成分	澱粉	粗纖維	灰分	半纖維素	其他
%	20	40	15-20	20	<5

半纖維素(hemicellulose):指在植物細胞壁中與纖維素共生、可溶於鹼溶液,遇酸後遠較纖維素易於水解的那部分植物多糖。木質素(lignin)是一類複雜的有機聚合物,可溶於強鹼。

參考資料：<https://www.itsfun.com.tw/%E7%A8%BB%E6%AE%BC/wiki-4501606-6128485>

根據以上資料可知,實驗若直接將稻殼加熱燃燒,因為富含大量的碳水化合物(澱粉、纖維素、半纖維素),脫水變黑的機率很高。而黑色的物質,就是碳黑,跟炒飯焦掉、竹筴乾餹的煤焦產物類似。要將碳黑燒掉,就如同傳統火車燃燒煤礦那樣,必須要非常高溫,因此想要以「直接燃燒」的方式來得到灰分,也就是本研究所要從稻殼中分離出的 SiO_2 ,是相當耗費能源的。



【圖】想要用最低的溫度(節省能源)來加熱稻殼燃燒卻不定期燒出黑色



【圖】即使使用 600°C 以上的高溫仍然可能燒出帶有黑色顆粒的 SiO_2

討論二、探討去除有機物過程中影響最大的兩個因素

從討論二可知，直接燃燒法肯定是行不通的，可能是氧氣進不去稻殼內部，實驗推測：

稻殼中含有的碳水化合物(纖維素或澱粉)
很有可能與灰分是「均勻」地交纏在一起







除此之外，實驗還聯想到，燃燒時與空氣的接觸面積、灰分包覆著碳水化合物的情形等，都可能導致稻殼於直接燃燒變黑。

於是實驗嘗試以

1. 有無磨碎成粉狀→來表示燃燒接觸面積的影響
2. 泡酸時有無水熱→來表示酸水是否有足夠動能滲入灰分中破壞它們的結合

結果如表。

【表】造成燃燒變黑的兩個主要因素

	原片狀-未磨碎		粉狀-有磨碎	
稻殼外觀				
有無水熱	泡酸	泡酸+100°C	泡酸	泡酸+100°C
燃燒溫度	600°C	600°C	600°C	600°C
顏色	灰	灰	灰	白
處理後的				

從上述的樹狀測試中可知：「磨碎」、「水熱」的重要性。

1. 從最後產物顏色就可以判斷出，如果稻殼沒有事先磨碎成粉，則做再多其他處理都是多餘的
2. 將磨碎後的稻殼泡入水中加熱至 100 度後再燒，就有機會使成品更白一些，若再多了泡酸步驟則更佳，但是如果只單純在室溫下泡酸，則沒有太大的功效。

討論三、探討最佳的水熱 pH 值

稻殼的化學成分分析表






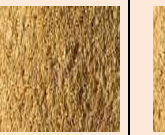















主要成分	澱粉	粗纖維	灰分	半纖維素	其他
%	20	40	15-20	20	<5

半纖維素(hemicellulose):指在植物細胞壁中與纖維素共生、可溶於鹼溶液，遇酸後遠較纖維素易於水解的那部分植物多糖。木質素(lignin)是一類複雜的有機聚合物，可溶於強鹼。

以上參考維基百科。

從資料可以看出，使用酸可以破壞澱粉(使水解)、半纖維素(使水解)，而使用鹼可以破壞半纖維素(溶解)、木質素(溶解)。纖維素則沒辦法用酸鹼破壞(必須用燒的)，既然不知道哪一種方法比較好，因此實驗就全部都試試看！假設只能選其中一種，酸或鹼處理方法的話，但是無論選哪一種，最後都會經過高溫燃燒這樣。

【表】不同酸鹼處理後經 500°C 燃燒 2 hr 的稻殼氧化矽外觀

酸洗前						
						
pH=1	pH=3	pH=5	pH=7	pH=9	pH=11	pH=13
						
燃燒後	燃燒後	燃燒後	燃燒後	燃燒後	燃燒後	燃燒後
						

實驗發現：

1. 若選擇酸性處理的話，則必須要夠酸才行 pH<1
2. 中性的效果最差
3. 鹼性太強 pH>11，反而效果變差，出現黑色斑點。

因此之後的實驗以 pH=1 水熱處理為控制變因

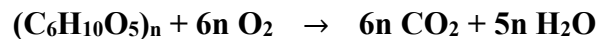
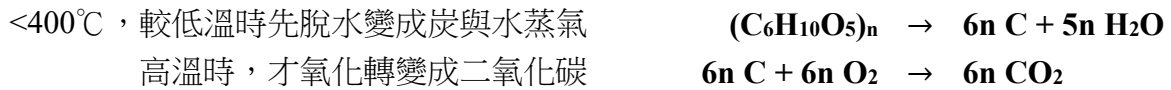
推測之所以酸洗的效果會比鹼洗的效果好，原因是酸洗是提供酸性環境，並得以使碳水化合物遇酸能發生水解，這意味著聚合物長鏈的斷裂，水溶性的提高，並儘可能藉此使這些碳水化合物「大部分」都能離開稻殼，溶解也好，或是不再與稻殼氧化矽交纏(因為已斷裂)，多多少少能製造一些縫隙，並使得之後的燃燒過程，氧氣得以進入，使「殘餘少部分」的碳水化合物在最後由燃燒反應帶走。

討論四、探討最佳的燃燒溫度

實驗發現燃燒 500°C 以上才可以產生白色稻殼氧化矽
考慮到節省能源，之後的實驗以燃燒 500°C 為控制變因







從圖可以發現，400°C 的溫度明顯不夠，仍是黑色，推測是因為成分中的碳水化合物脫水導致。雖然 500°C 可以變白，但是加熱 500 度不是也應該會先經過 400 度嗎？所以實驗認為：

稻殼中碳水化合物的燃燒過程，應該是在較低溫時，先脫水變成炭與水蒸氣，然後炭在高溫時，才與氧氣進行氧化轉變成氣體二氧化碳。反應式如下：



當溫度足夠，碳原子以 CO₂ 形式離開稻殼表面後，稻殼氧化矽才會越「白」

【表】pH=1 酸洗處理後經不同燃燒溫度加熱 2 hr 的稻殼氧化矽外觀

燃燒前			
燃燒溫度	400°C	500°C	600°C
燃燒後			
轉換百分比	19.9%	11.1%	15.8%

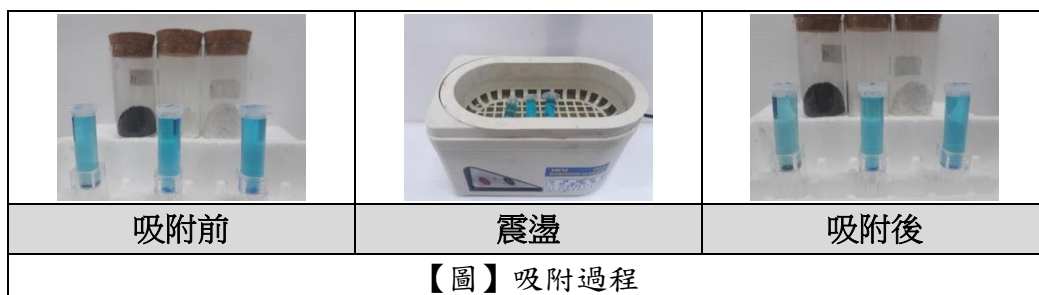
當這些碳水化合物被移除後，勢必可以使燃燒後的稻殼氧化矽表面「空出」更多空間，還可能多出一些空腔(是稻殼內部原本碳水化合物佔據的位置)，因此預期，吸附的能力可能更好。

但是實驗發現，出乎意料的，稻殼炭的吸附能力也相當不錯。

從吸附亞甲藍效果來看，若不考慮 400°C 以下黑色的產物，500°C、600°C 的吸附效果是差不多的。

【表】以 0.005 g 不同溫度處理的稻殼氧化矽來吸附 2 mL 的 1 A 亞甲藍染料水溶液

殘餘吸收度/吸附率	400°C	500°C	600°C
第一次殘餘(A)/吸附%	0.411(A)/60.9%	0.229(A)/78.1%	0.468(A)/53.2%
第二次殘餘(A)/吸附%	0.402(A)/59.8%	0.218(A)/78.2%	0.467(A)/53.3%
第三次殘餘(A)吸附%/	0.397(A)/60.3%	0.214(A)/78.6%	0.453(A)/54.7%









討論五、探討最佳的燃燒時間長度

以節省能源下，實驗發現 2 小時最佳。

燃燒的時間越長，如預期的，可以得到越白的稻殼氧化矽。不過實驗發現，燃燒時間 3 小時的稻殼氧化矽會有點偏黃，這部分我們目前還不知道原因。

本實驗部分使用 500°C，當溫度足夠時，仍必須給予充足時間始有機物進行燃燒，從表中可以發現只燃燒 1 小時的效果較差，也許將溫度提高到 600°C，有機會可以縮短燃燒時間，不過，我們並沒有針對更高的燃燒溫度討論縮短時間的可能性。

【表】pH=1 酸洗處理後經 500°C 燃燒溫度並加熱不同時間的稻殼氧化矽外觀

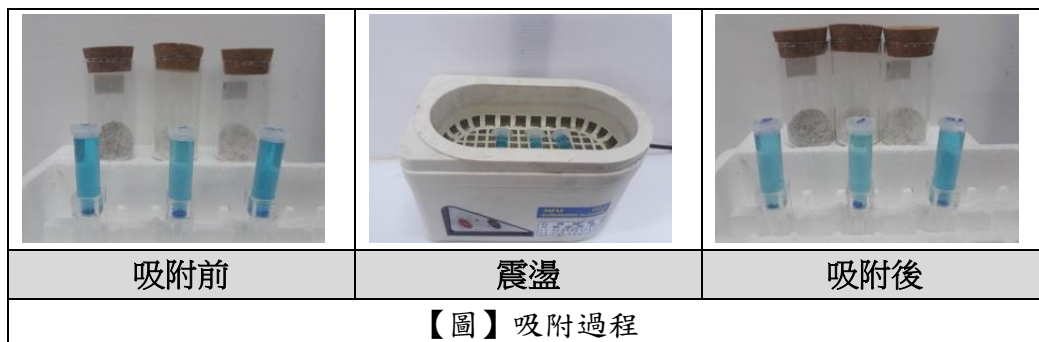
酸洗後			
燃燒時間	持續燃燒 1 小時	持續燃燒 2 小時	持續燃燒 3 小時
燃燒後			
轉換百分比	15.6%	11.1%	12.3%

以吸附亞甲藍染料成效來決定稻殼氧化矽表面積大小，實驗發現當稻殼氧化矽加熱太久，可能使得吸附能力變差。

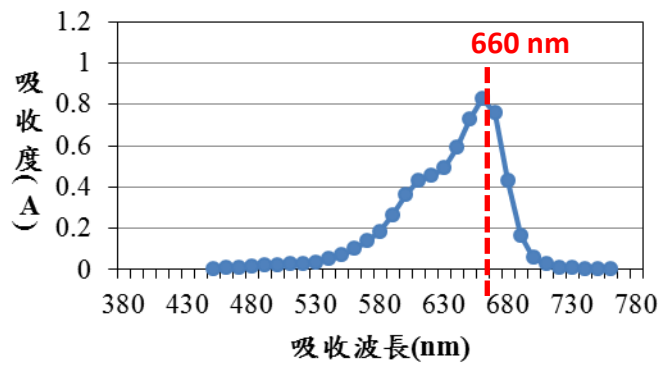
因此之後的實驗會以燃燒 2 小時做為控制變因

【表】以 0.005 g 不同加熱時間處理的稻殼氧化矽來吸附 2 mL 的 1 A 亞甲藍染料水溶液

吸收度/吸附率	1 小時	2 小時	3 小時
第一次殘餘(A)/吸附%	0.443(A)/55.7%	0.219(A)/78.1%	0.416(A)/58.4%
第二次殘餘(A)/吸附%	0.451(A)/54.9%	0.222(A)/77.8%	0.861(A)/13.9%
第三次殘餘(A)吸附%/	0.438(A)/56.2%	0.212(A)/78.8%	0.823(A)/17.7%



討論六、以亞甲藍吸附率看各實驗變因的優劣(長條圖)



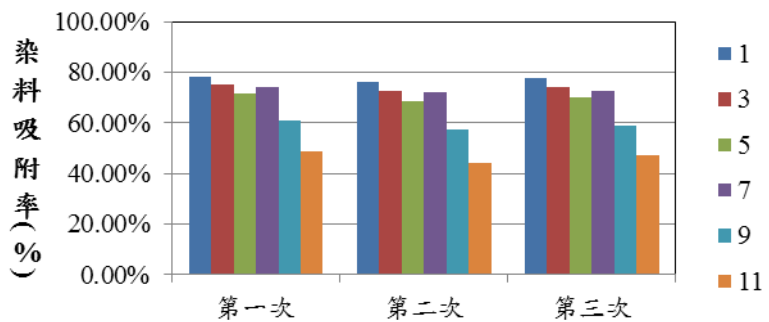
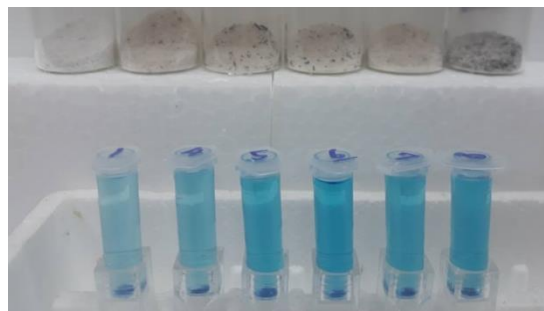
【圖】亞甲藍吸收光譜

如上圖是亞甲藍的吸收光譜，得知如果要使用分光光度計來作為更靈敏的眼睛，需要使用 660 nm 的光偵測，優點是有較佳的靈敏度。

1、不同 pH 值處理

實驗重複三次數據，發現：

- (1) 無論稻殼經過何種處理得到的氧化矽，對亞甲藍的吸附率 < 80%。
- (2) 而鹼性處理的稻殼氧化矽吸附率甚至比中性(無處理)情況還差。
- (3) 酸性處理中又以 pH1 或以下最接近 80%。
- (4) 推測：酸性能移除的有機物可能被埋藏在結構較深層，而能被鹼移除的有機物則原本在燃燒階段的處理就容易移除(例如木質素)。

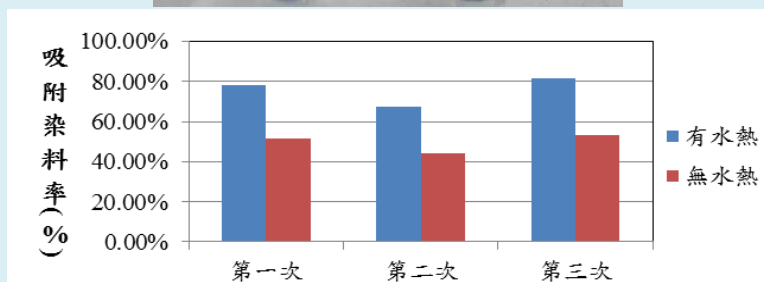
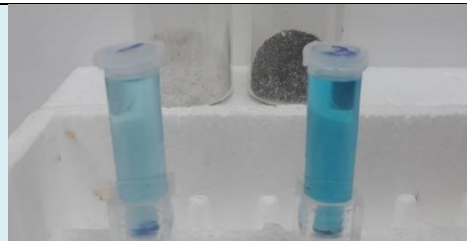


【圖】稻殼浸泡酸鹼 pH 加熱處理後製成的稻殼氧化矽吸附亞甲藍

2、是否水熱

實驗重複三次數據，發現：

- (1) 沒有水熱處理的稻殼得到的氧化矽，吸附率 < 60%
- (2) 經過水熱處理得到的稻殼氧化矽，吸附率可獲得較大幅度的提升，吸附率 60~80%
- (3) 推測：能量足夠，水解效率提高、溶解度提高使得醣類的移除效果變好。

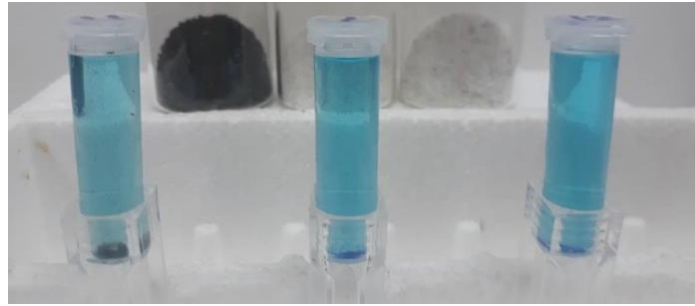


【圖】稻殼浸泡酸(有/無加熱處理)後製成的稻殼氧化矽吸附亞甲藍

3、適當的燃燒溫度

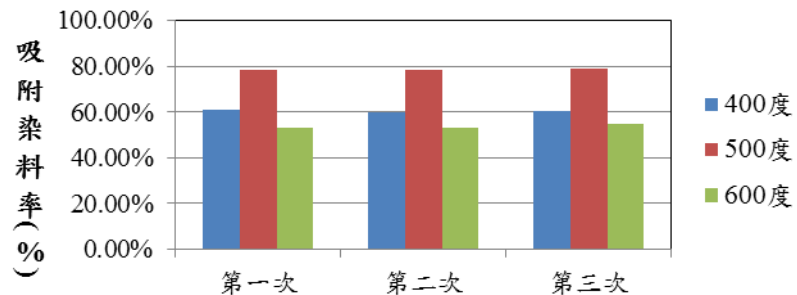
實驗重複三次數據，發現：

- (1) 稻殼做最後燃燒處理時，溫度不是越高越好，經過 600℃ 或以上燃燒得到的稻殼氧化矽，吸附率會下降。
- (2) 溫度不夠，400℃ 或以下會不完全燃燒。故 500℃ 是最佳的燃燒溫度。
- (3) 推測：溫度太高可能破壞稻殼氧化矽的結構，使其表面能吸附的面積變少，經查詢資料^[1]得知，稻殼灰屬於奈米等級，因此很容易因為加熱而造成邊緣熔融而粒子聚集現象。



文獻[1] <https://www.newsmarket.com.tw/blog/78252/>

稻殼燃燒不同溫度



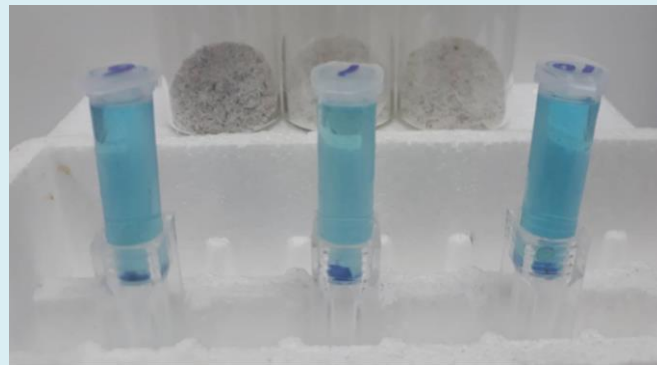
【圖】稻殼經酸熱處理後燃燒不同溫度的稻殼氧化矽吸附亞甲藍

4、適當的燃燒時間

實驗重複三次數據，發現：

- (1) 稻殼做最後燃燒處理時，燃燒時間不宜過長，一來是為了節省能源。
- (2) 二來是當稻殼燃燒太久，所得到的稻殼氧化矽吸附率將<20%。
- (3) 推測：原因與溫度太高可能破壞稻殼氧化矽的結構雷同，使其表面能吸附的面積變少。

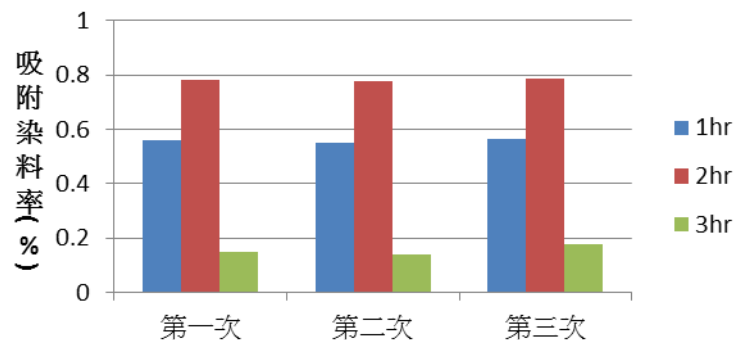
經由文獻^[2]查詢稻殼氧化矽的表面積約 200 m²/g，約是活性炭的 1/5。若稻殼內部有沒有清洗乾淨的 Na⁺、K⁺ 離子(本研究是使用 NaOH、Cl)，則加熱太久或溫度太高可能造成氧化矽與金屬離子的共熔，榮典下降，導致邊緣融合→顆粒變大，表面積因此下降。



文獻[2]

<https://www.airitilibrary.com/Publication/alDetailedMesh?docid=U0026-2506201509100300>

稻殼燃燒不同時間



【圖】稻殼經酸熱處理後燃燒 500℃ 不同時間製成的稻殼氧化矽吸附亞甲藍

討論七、比較稻殼氧化矽與市售矽藻土的性質差異並推測其成因

矽藻土 (Diatomaceous earth) 是一種生物化學沉積岩；由矽藻的細胞壁沉積而成；純度高時微白色，質地軟而輕，可輕易的磨成粉末；**密度低、多孔隙、有粗糙感，有極強的吸水性。**典型的化學組成為 **80~90%的二氧化矽**、**2~4%的氧化鋁**（歸因大多以黏土礦物）和 **0.5~2%的鐵氧化物**。

矽藻土是熱、聲和電的不良導體，可作**輕質、絕緣、隔音**材料；又用作**游泳池的過濾物質、打磨物質、液體或氣體的吸附物**。

以上參考維基百科 [Antonides, Lloyd E. Diatomite \(PDF\). U.S.G.S. 1997 \[2010-12-12\]](#)，可得知一些特性：

特性	整理
密度低	輕質(在水中懸浮)
多孔隙	絕緣、隔音
二氧化矽	應用於吸水、過濾、吸附

而稻殼經本研究處理成稻殼氧化矽後，是否也可以運用作為良好的吸附物質呢？或是更好？

實驗發現：稻殼氧化矽對於亞甲藍染料吸附能力 > 市售矽藻土對於亞甲藍的吸附能力

【表】兩種不同來源的二氧化矽吸附亞甲藍染料的吸附率(實驗條件 0.005 g 吸附劑/2 mL 染料)

		
殘餘吸收度/吸附率	稻殼氧化矽	市售矽藻土
第一次殘餘(A)/吸附%	0.219(A)/78.1%	0.827(A)/17.3%
第二次殘餘(A)/吸附%	0.237(A)/76.3%	0.891(A)/10.9%
第三次殘餘(A)吸附%/	0.224(A)/77.6%	0.798(A)/20.2%

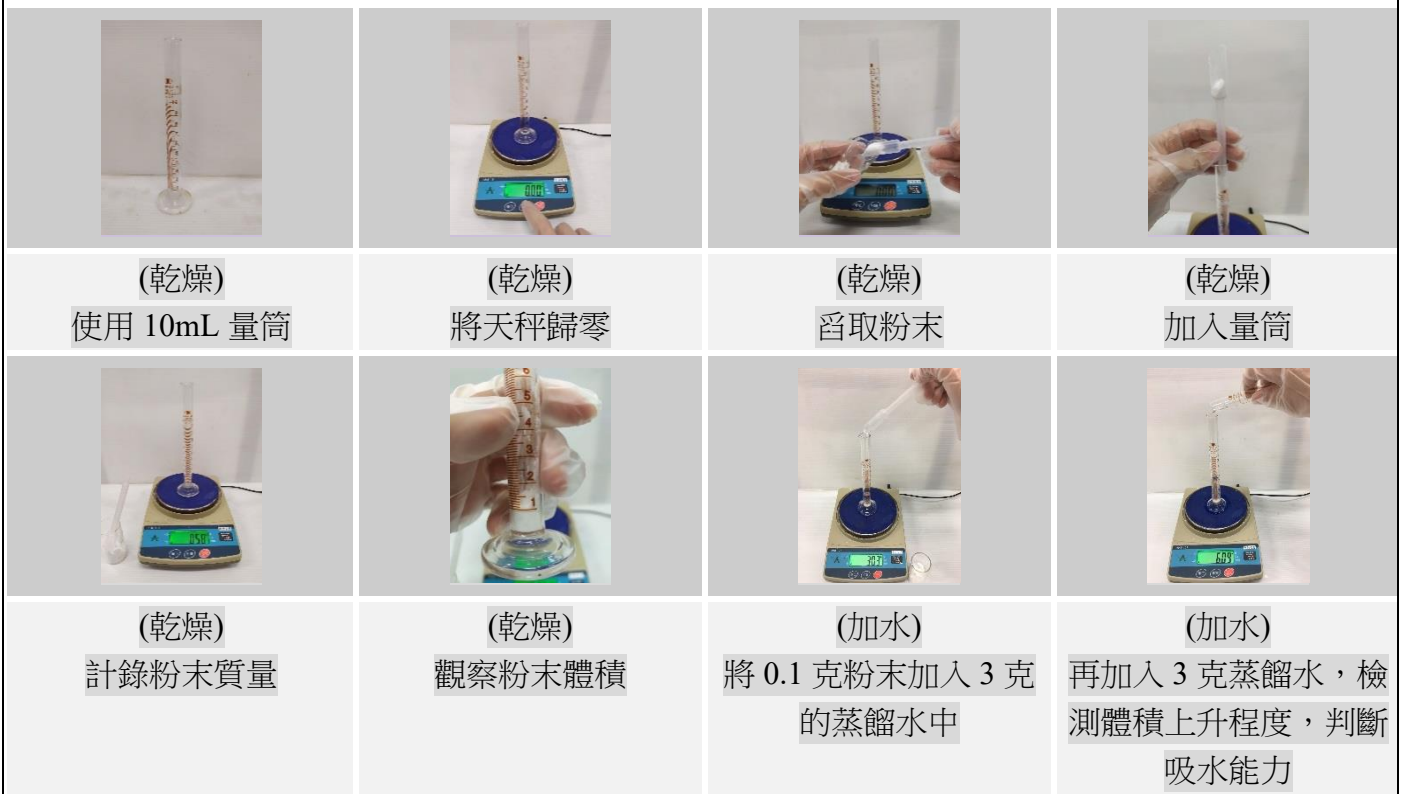
		
吸附前	震盪	吸附後
【圖】 吸附過程		

實驗還做了吸水性測試。是因為，實驗好奇是不是稻殼氧化矽比較會吸水，才比較會吸染料。

【表】吸水性測試-利用排水法計算密度

	稻殼氧化矽				市售矽藻土			
	體積 (mL)	質量 (g)	密度 (g/mL)	平均 密度	體積 (mL)	質量 (g)	密度 (g/mL)	平均 密度
乾燥時的 蓬鬆平均密度	2.5	0.5	0.2	0.17	3	0.5	0.17	0.23
	1.1	0.21	0.19		2	0.55	0.28	
	1.0	0.13	0.13		2	0.5	0.25	
在水中的 平均密度	累進體積 (mL)	累進 質量 (g)	密度 (g/mL)	平均 密度	累進體積 (mL)	累進 質量 (g)	密度 (g/mL)	平均 密度
	水	6.0	-	-	水	6.0	-	-
	0.1	6.1	1	1.0	0.1	6.1	1	1.0
	0.2	6.2	1		0.2	6.2	1	
	0.3	6.2	1		0.3	6.2	1	
吸水趨勢 (單位體積吸收水體積)	$\frac{1}{0.17} - \frac{1}{1.0} = 4.88$				$\frac{1}{0.23} - \frac{1}{1.0} = 3.34$			

乾燥及排水法的測量密度倒數的差跟吸水能力成正比



【圖】以測量的密度不同來進行吸水性測試

實驗發現：稻殼氧化矽吸水能力 \cong 市售矽藻土吸水能力

討論八、製作複合型 TiO₂/SiO₂ 吸附劑-Part I 探討檸檬酸鈦的性質與合成細節

為了要使稻殼氧化矽吸附亞甲藍後，可以重複使用，我們希望**在吸附劑的內部加入能分解染料的功能**，所以實驗希望在稻殼氧化矽可以與「光觸媒」結合，形成複合吸附劑。

參考過去學長文獻「第 18 屆旺宏科學獎-以室溫水相法合成 TiO₂ 光觸媒」，光觸媒二氧化鈦可以使用「檸檬酸鈦」來製作，檸檬酸鈦是市售檸檬酸與藥品四氯化鈦在酒精中混合得到的黃色液體，可以溶於水中產生穩定的鈦離子。實驗發現水中的鈦離子在 pH=10 時附近可以幾乎完全沉澱形成氫氧化鈦。

參考文獻 1：Inorg. Chem., 2003, 42 (15), pp 4632–4639

參考文獻 2：Joseph M. Collins, *Inorganic Chemistry: Titanium(IV) Citrate Speciation and Structure under Environmentally and Biologically Relevant Conditions*, 2005, 44, 3431-3440

參考文獻 3：植物生長調節劑應用技術網 <http://www.pgrat.com/html/product/2013-7-11/393.html>

一、檸檬酸鈦的沉澱條件



pH2	pH3	pH4	pH5	pH6	pH7	pH8	pH9	pH10	pH11	pH12
顆粒太小無法過濾				澄清			顆粒太小		可過濾	

【圖】檸檬酸鈦水溶液在不同 pH 的沉澱結果

二、檸檬酸鈦混合物的標定

由於檸檬酸鈦溶液是混合物，必須知道多少的檸檬酸鈦溶液沉澱後加熱最多大約可以產生多少克的二氧化鈦。

【表】檸檬酸鈦 1 g 直接加熱 500°C 得到的白色固體重量

	檸檬酸鈦 (g)	加熱後的白色產物 TiO ₂ (g)	平均
第一次	1.000	0.100	0.1 g
第二次	1.000	0.090	
第三次	1.000	0.110	

知道 1 g 的檸檬酸鈦約可以產生 0.1 g 的二氧化鈦之後，就可以進行 TiO₂ 與 SiO₂ 結合的實驗。

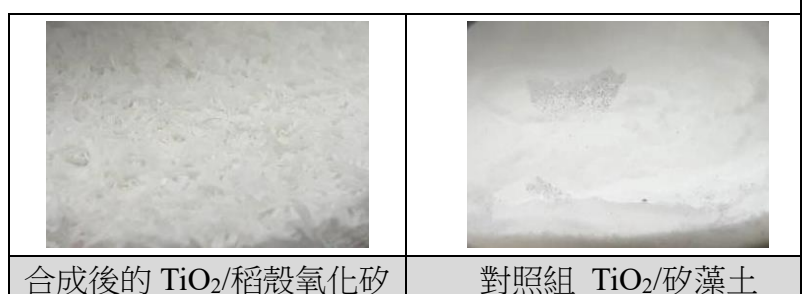
實驗發現：檸檬酸鈦轉成 TiO₂ 的比例約為 10%

討論九、製作複合型 TiO₂/SiO₂ 吸附劑-Part II 合成鑑定與建立 Ti 標準檢量線

將 SiO₂ 丟入檸檬酸鈦水溶液中，調整 pH=10 然後再放入高溫爐中加熱，就可以得到 TiO₂/SiO₂ 的混合物

為了證明 TiO₂ 確實有與 SiO₂ 結合，實驗做了以下測試：

- (1) 產物的鑑定-重力沉降時間
- (2) 產物的鑑定-雙氧水指示劑

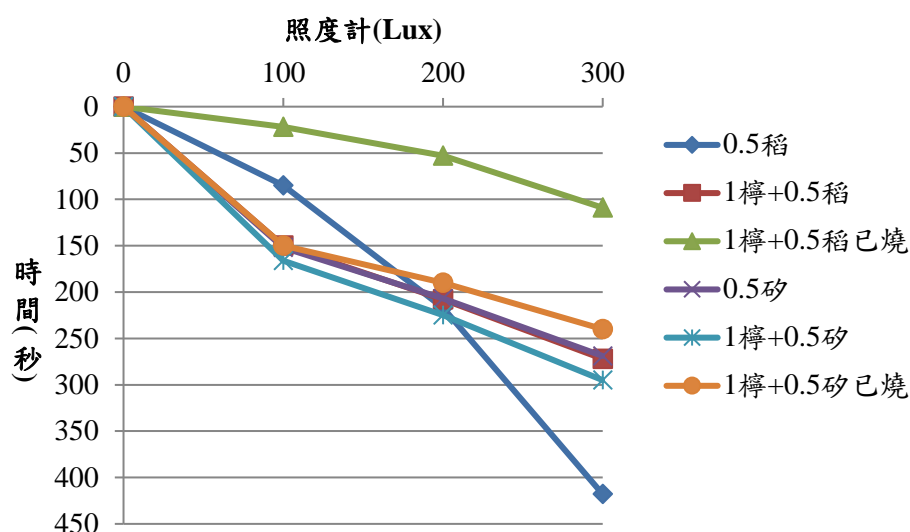


(1) 產物的鑑定-重力沉降時間

【表】自製 He-Ne 雷射-顆粒反射裝置測定沉降時間

	稻殼氧化矽		市售矽藻土		Ti(OH) ₄ /稻殼氧化矽		Ti(OH) ₄ /市售矽藻土		TiO ₂ /稻殼氧化矽		TiO ₂ /市售矽藻土	
※ 時間 (秒)	418	平均 417	269	平均 268	272	平均 271	295	平均 295	117	平均 109	234	平均 240
	421		262		267		301		103		235	
	413		273		274		288		107		251	

※雷射穿透溶液到達照度計達照度 300 所需時間



【圖】雷射穿透溶液到達照度計照度 100、200、300 LUX 所需時間(秒)

已知密度越小的顆粒，在水中沉降的速率越慢。

因此光線照射混濁的溶液時，光線會被顆粒反射而無法大量穿透過去；但是經過一段時間，水中的顆粒會慢慢沉降，那麼光線就會慢慢穿透過去，於是在後方的照度計(偵測器)就會收集到越多的光線(光線量回升)，因此，若 Ti(OH)₄ 成功與 SiO₂ 結合，被附著的 SiO₂ 密度就會上升，那麼光線穿透過去所需要的時間，就會減少。

實驗發現：

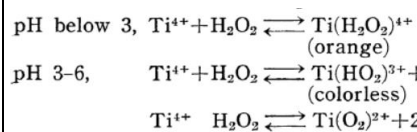
- 1、 稻殼氧化矽的沉降時間>矽藻土的沉降時間，表示稻殼氧化矽可以在水中懸浮分布較長時間，可能顆粒較小
- 2、 稻殼矽結合氫氧化鈦後，沉降速度快，且加熱處理後沉降速度更快，得知：氫氧化鈦有與稻殼矽結合，加熱後的 TiO₂/SiO₂ 密度會變大
- 3、 矽藻土結合氫氧化鈦後沉降速度沒什麼變，且加熱處理後也沒變，得知氫氧化鈦應沒有與矽藻土結合或是能結合的比例較少(表示兩者作用力弱)，推測，在水中氫氧化鈦是自行聚集而分相。

實驗發現：稻殼氧化矽懸浮能力>市售矽藻土懸浮能力
 從時間數據證明：Ti(OH)₄ 確實有與稻殼矽的 SiO₂ 結合

(2) 產物的鑑定-雙氧水指示劑

因為調整到 pH10 的沉澱物會穿透濾紙，因此只有跟 SiO₂ 結合成體積較大的沉澱物在過濾時可以留在濾紙上方，其他的 Ti(OH)₄ 沉澱物都會變成濾液的一部份。

要證明 SiO₂ 與 Ti(OH)₄ 合為一體，可以將濾餅(呈淡黃色)加入酸性的雙氧水(pH=1~2)中，變色即可證明(參考自日本期刊^[3])，成分含有 Ti。



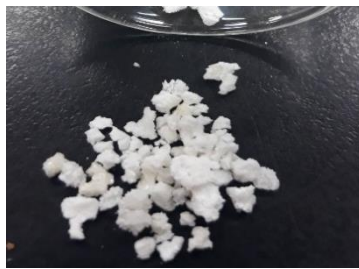
除此之外，變色的程度還可以計算濾餅中含有的 Ti 百分比，進而推知濾餅加熱後 TiO₂ 佔全部重量的百分比。

如圖是 Ti-H₂O₂ 的吸收光譜，得知如果要使用分光光度計來作為更靈敏的眼睛，需要使用 390 nm 光作偵測，優點是有較佳的靈敏度。

實驗將 2 g 的檸檬酸鈦溶於 100 mL 的雙氧水中，得到 2 g/100 mL 的深橘色溶液，如圖最右邊的溶液，接著一直稀釋成前一杯的一半濃度，直到溶液變成透明為止。

以 390 nm 最大吸收波長測量[檸檬酸鈦]=0~0.5 g/100 mL 區間的吸收度符合比爾定律，趨勢線為 $y = 3.6571x + 0.0321$ ，因此濃度方程式 [檸檬酸鈦] = $(A - 0.0321) / 3.6571$ ，只要代入測得的 A 就可以反推水中的 Ti 含量。Ti(g) = [檸檬酸鈦]/100

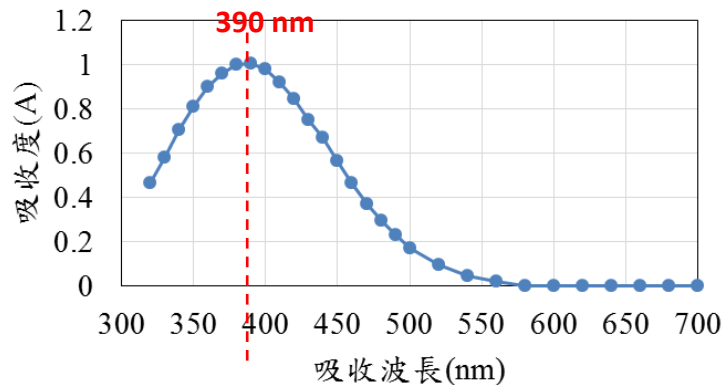
實驗將剛沉澱好的 Ti(OH)₄-SiO₂ 丟入雙氧水中，就會變色，利用檢量線回推 Ti 的量，就可以知道產物加熱最終應含有多少比例的 TiO₂。



【圖】濾餅 Ti(OH)₄-SiO₂ 外觀



【圖】燒後 TiO₂-SiO₂ 外觀

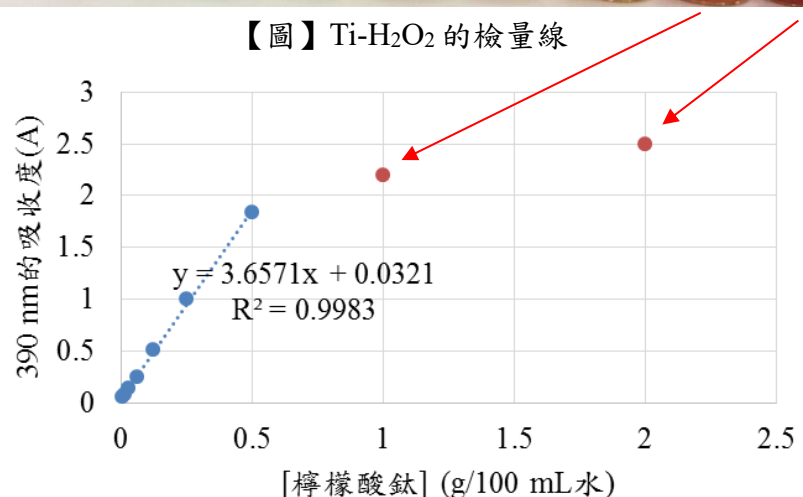


【圖】Ti-H₂O₂ 吸收光譜

文獻[3] Motoshichi MORI, Muraji SHIBATA, Eishin KYUNO and Syu ITO, Reaction of Hydrogen Peroxide with Titanium (IV) at Different pH Values, Bulletin of the Chemical Society of Japan 29(8), 904-907, 1956.




【圖】Ti-H₂O₂ 的檢量線



【圖】Ti-H₂O₂ 的檢量線

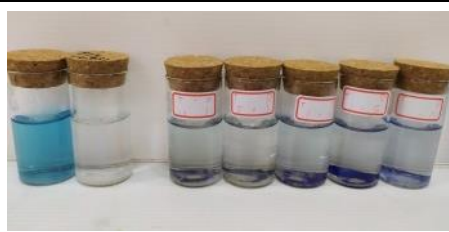
討論十、探討不同比例合成之複合吸附材料，太陽光下吸附、降解與復原時間

【表】稻殼氧化矽改良之複合吸附劑效能

		產物的理論重量比				
稻殼 氧化矽		TiO ₂ :SiO ₂ = 10:1	TiO ₂ :SiO ₂ = 5:1	TiO ₂ :SiO ₂ = 1:1	TiO ₂ :SiO ₂ = 1:5	TiO ₂ :SiO ₂ = 1:10
複合 鑑定	2 mg 濾餅加入 10 mL 雙氧水 溶液吸收度 A	0.525	0.642	0.288	0.237	0.379
	實驗狀況					
	雙氧水標定後 的實際 TiO ₂ %	65%	80%	36%	29%	47%
	溶液脫色時間	5~6 hr	5~6 hr	>6 hr	<5 hr	>8 hr
	復原時間	>20 hr(紫)	>20 hr(紫)	>20 hr(紫)	>20 hr(藍)	>20 hr(紫)



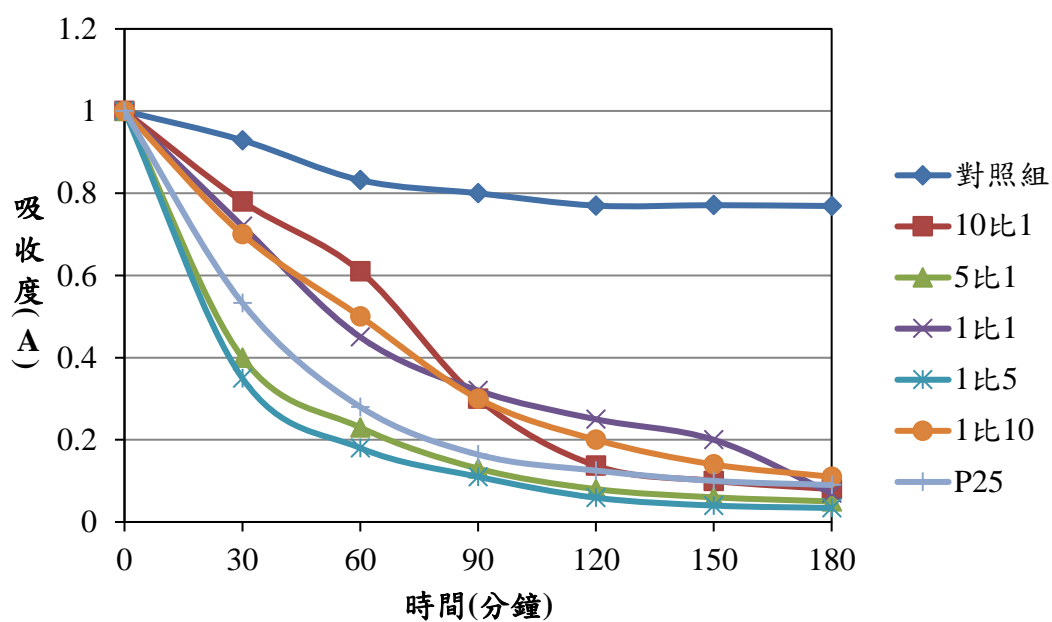
吸復後



脫色後



觀察是否復原




【圖】添加等重 2 mg 複合光觸媒對 1A 亞甲藍進行複合性吸附結果

解釋：

要在短時間具有較好的移除褪色效果，並不是有較高%的光觸媒越好，而是吸附與光催化效果互相搭配，這是因為實驗以等重(氧化矽+二氧化鈦)下進行測試。事實上，光催化的效能也受到吸附的效

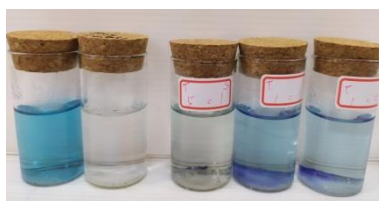
果好壞影響，實驗發現 5：1 會進行以光催為主、吸附為輔；1：5 則是進行吸附為主、光催為輔的作用，兩者在處理亞甲藍脫色的效能均超越市售光觸媒 P25。

【表】市售矽藻土改良之複合吸附劑效能

		產物的理論重量比		
矽藻土		TiO ₂ :SiO ₂ = 5:1	TiO ₂ :SiO ₂ = 1:1	TiO ₂ :SiO ₂ = 1:5
複合 鑑定	2 mg 濾餅加入 10 mL 雙氧水溶液吸收度 A	0.584	0.209	0.238
				
	雙氧水標定後的實際 TiO ₂ %	73%	26%	29%
	溶液脫色時間	<5 hr	< 8 hr	>8 hr
	復原時間	>20 hr(紫)	>20 hr(紫)	>20 hr(紫)



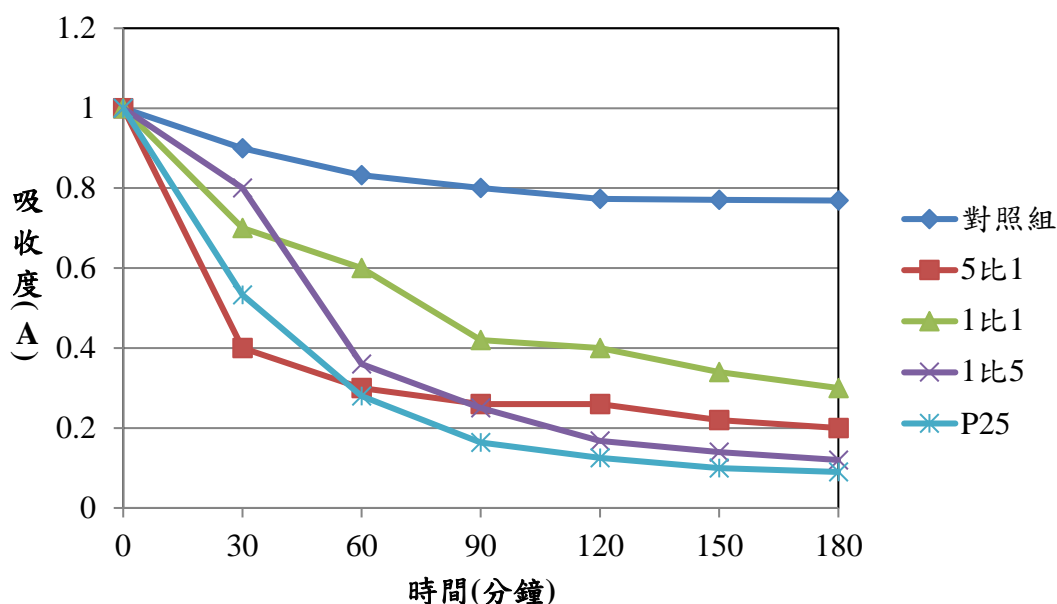
吸復後



脫色後



觀察是否復原

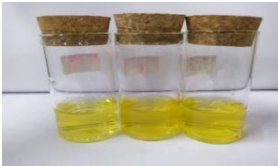
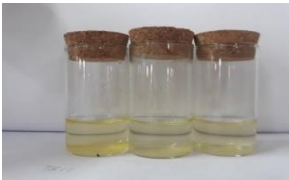


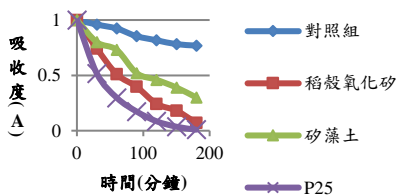
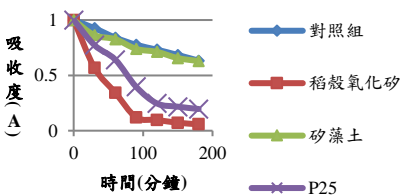
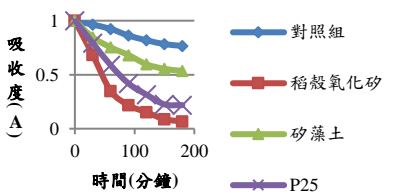
【圖】矽藻土光觸媒複合性吸附結果


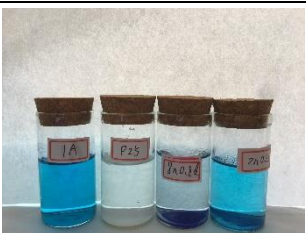

解釋：

矽藻土複合光觸媒的效果不如 P25，由此可見從稻殼製作「生質氧化矽」並應用於複合吸附材料的發展優勢。

柒、科展市賽後研究

		產物理論重量比	
TiO ₂ :SiO ₂	稻殼氧化矽	矽藻土	
	1 比 1	1 比 1	
2 mg 濾餅加入 10 mL 雙氧水 溶液吸收度 A	0.294	0.209	
	0.302	0.233	
	0.299	0.235	
實際狀況 (重複三次)			
實際 TiO ₂ % 合成再現性佳	35.80%	36.6%(0.571:1)	26.00%
	36.90%		27.40%
	36.40%		27.70%
		27.0%(0.37:1)	

		
UVI=9	UVI=12	UVI=11
第一次複合吸附 鈦/矽 1 : 1	第二次複合吸附 鈦/矽 1 : 1	第三次複合吸附 鈦/矽 1 : 1

		燃燒後光催測試	
TiO ₂ :SiO ₂		稻殼氧化矽	矽藻土
		1 比 1	1 比 1
第一次(紫外線指數 UVI=9)	脫色	>6hr	<8hr
	復原	>20hr(紫)	>20hr(紫)
第二次(紫外線指數 UVI=12)	脫色	>5hr	>7hr
	復原	>18hr(紫)	>18hr(紫)
第三次(紫外線指數 UVI=11)	脫色	>5hr	>7hr
	復原	>20hr(紫)	>20hr(紫)
吸附後	脫色後	復原效果	解說
			當紫外線指數較低時，P25 為主的光催化褪色較快速；當指數高時，複合性吸附的淨水效能會超越商用光觸媒。
【圖】複合性吸附材料光催效果			

捌、結論

1. 稻殼須事先磨碎成粉，做為控制變因，再改變其他條件才有機會得到白色「生質二氧化矽」。
2. 酸洗要配合水熱 100 度+2hr,才能讓酸有足夠動能滲入灰分中破壞有機物，讓氧氣得以進入。
3. 本研究稻殼燒成稻殼矽的轉換比例為 10%（平均約 11.2%）。
4. 酸性處理 pH<1 才適合；中性處理燒後顏色最黑，吸附效果最差；pH>11 燒後反而產生黑色斑點。
5. 燃燒溫度為 500 度時，產物的顏色最白，且吸附能力比燒 400 度好(1.28 倍):比 600 度好(1.47 倍)。
6. 燃燒時間為 2hr 時，產物的顏色最白，且吸附能力比燒 1hr 好(1.4 倍)；比 3hr 好(1.34 倍)。
7. 有磨碎比未磨碎吸附效果好(1.19 倍)；有水熱比無水熱吸附效果好(1.52 倍)。
8. 本研究最佳參數為已磨碎，pH1，水熱 100 度/2hr，燃燒 500 度/2hr 顏色最白。
9. 以最佳參數處理之稻殼氧化矽對亞甲藍吸附率 78.1%比市售矽藻土(吸附率 17.3%)吸附效果好、也比活性碳(吸附率 67.9%)吸附效果好
10. 對亞甲藍染料吸附能力：稻殼氧化矽（4.51 倍）>矽藻土（1 倍）。
11. 證明：稻殼氧化矽並不是因為特別會吸水才這麼會吸亞甲藍。p.s.矽藻土也很會吸水
吸水能力：稻殼氧化矽 \cong 矽藻土。懸浮能力：稻殼氧化矽>矽藻土。
12. 檸檬酸鈦轉成 TiO₂的比例約為 10%。
13. 稻殼矽結合氫氧化鈦後，因密度增加，沉降速度快，得知氫氧化鈦有與稻殼矽結合。
14. 以雙氧水製作 Ti 檢量線，可反推稻殼氧化矽中有結合的光觸媒比例。 $Ti(g)=(A-0.0321)/(3.6571 \times 100)$
15. 複合型吸附劑確實可以使亞甲藍染料褪色得更快(1:5 可超越 P25)，但是缺點是復原時間較長。
16. 添加的鈦源：矽源比，不一定是真實合成後複合材料的鈦矽比，而當矽比越高，分散越不均勻。
17. 當紫外線指數較低時，P25 為主的光催化褪色較快速；當紫外線指數高時，複合性吸附的淨水效能會超越商用光觸媒。

玖、參考文獻

1. 林詩潔、李姿瑩、蘇郁婷、蔡宛伶，落葉變黑金—由校園落葉製成活性炭應用於高中實驗室廢液處理之研究，第 50 屆中小學科展。
2. 鄭雅云、吳芄蓁、王雨莉，新式光觸媒奈米磁鐵(TiO₂@Fe₃O₄) 分解玫瑰紅染料之研究。第 54 屆中小學科展。
3. 牡蠣殼粉與稻殼灰製瓷磚用釉之研究。第 55 屆中小學科展。
4. 稻矽雙贏。第 56 屆中小學科展。
5. 名偵「炭」「殼」南—炭化稻殼的秘密。第 58 屆中小學科展。
6. 倪德明 (2005)，用直接染料替代鹼性染料降低水污染，浙江造紙，29 (3)，24-26。
7. Zhang Yanan, Liu Bowen, Wu Hao, Wu Pingping, Bai Peng, Yan Zifeng. Synthesis of hierarchical zeolite Y using rice husk as raw material[J]. Industrial Catalysis , 2018,26(12): 39-42.
8. 何佳容, Synthesis of Phosphors by Using Bio-mesoporous Silica from Rice Husk, 成功大學化學系學位論文, 2015.
9. 曾婉婷, 白曠綾, Zeng, Wan-Ting, Bai, Hsun-Ling, Utilization of rice husk agriculture waste for the fabrication of porous silica adsorbents and their performance for air pollution control, 清大環境工程系論文, 2016.
10. 胡峰倪, Preparation and Modification of Activated Carbons from Rice Husks and its Application, 台科大化工系論文, 2004.

【評語】 030211

在這個研究中，同學們試著利用自然材料來執行永續科學的應用，和之前的研究所不同的是利用稻殼中的矽，而不是碳來作為吸附的軸心，對於研究的想法和熱情，值得鼓勵，同學的實驗心情筆記反應出對實驗的認真，令人印象深刻。然而對於所使用的科學原理，最好有更全面的認識，對於整個循環經濟的計算，也需有更全面的想法，希望同學再接再勵。

摘要

現今人們追求色彩，染料汙染已不容小覷。

過去人們使用活性炭處理染料汙染，卻不能重複使用，與現今重視的綠色科學相違背，為了達到吸附後又能重複利用的目的，本研究使用廢棄稻殼製作吸附劑，並結合光觸媒，能同時吸附並分解染料。

實驗發現：使用稻殼可製作出的二氧化矽吸附劑約占原稻殼的10%；採用已磨碎、pH=0.74並加熱100度2小時(使醣類水解)、500°C燃燒2小時(燒去粗纖維)可得最純白的SiO₂，對於1A、2 mL亞甲藍有最好的吸附效果(吸附率約80%/5mg，而市售矽藻土<20%，活性炭<70%)；與同樣主要是SiO₂組成的矽藻土相比，自製稻殼氧化矽也具有易吸水的特性，有助於親近水溶性染料。

此外，實驗使用自製檸檬酸鈦製作光觸媒並與稻殼氧化矽結合，發現TiO₂/SiO₂=1：5時具有較佳的亞甲藍褪色效果但粉體復原時間長。



壹、研究動機

經由資料查詢，得知碳化稻殼能夠作為有機肥料，處理土壤酸化的問題，增進植物根部的氧氣吸收，更是有質鬆多孔性質。

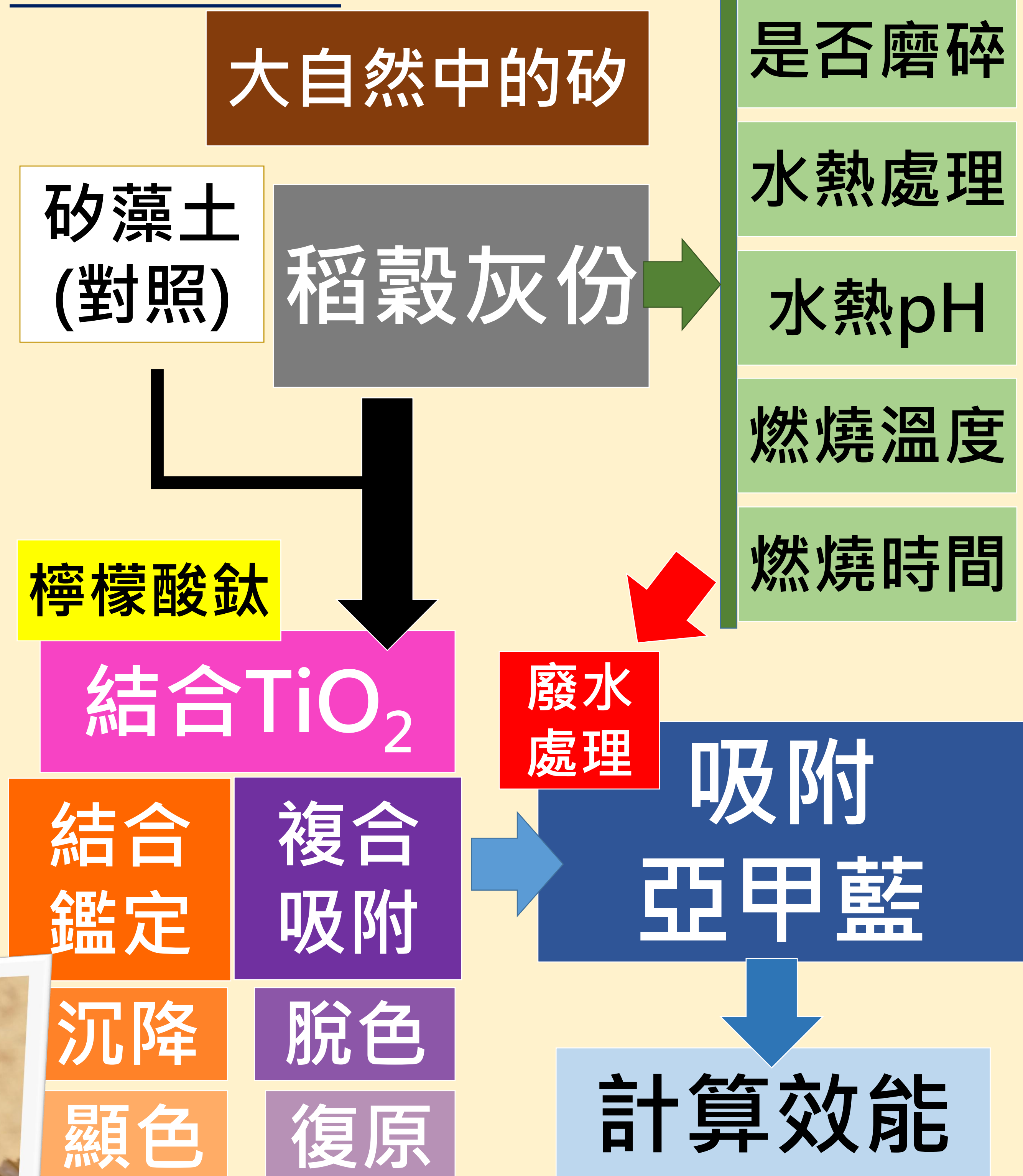
不過為了讓稻殼做更有效的應用，經由詢問老師得知，稻殼在煅燒溫度到一定高度時，不會因溫度不足而脫水碳化，反而能夠獲得具有吸附能力的二氧化矽；然而吸附有機染料也是只能使用一次，我們為了響應綠色科學，將具吸附能力的稻殼氧化矽結合了具有光催效果的二氧化鈦，形成複合型吸附材料，快速吸附染料後經光催即可重複使用。

貳、研究目的

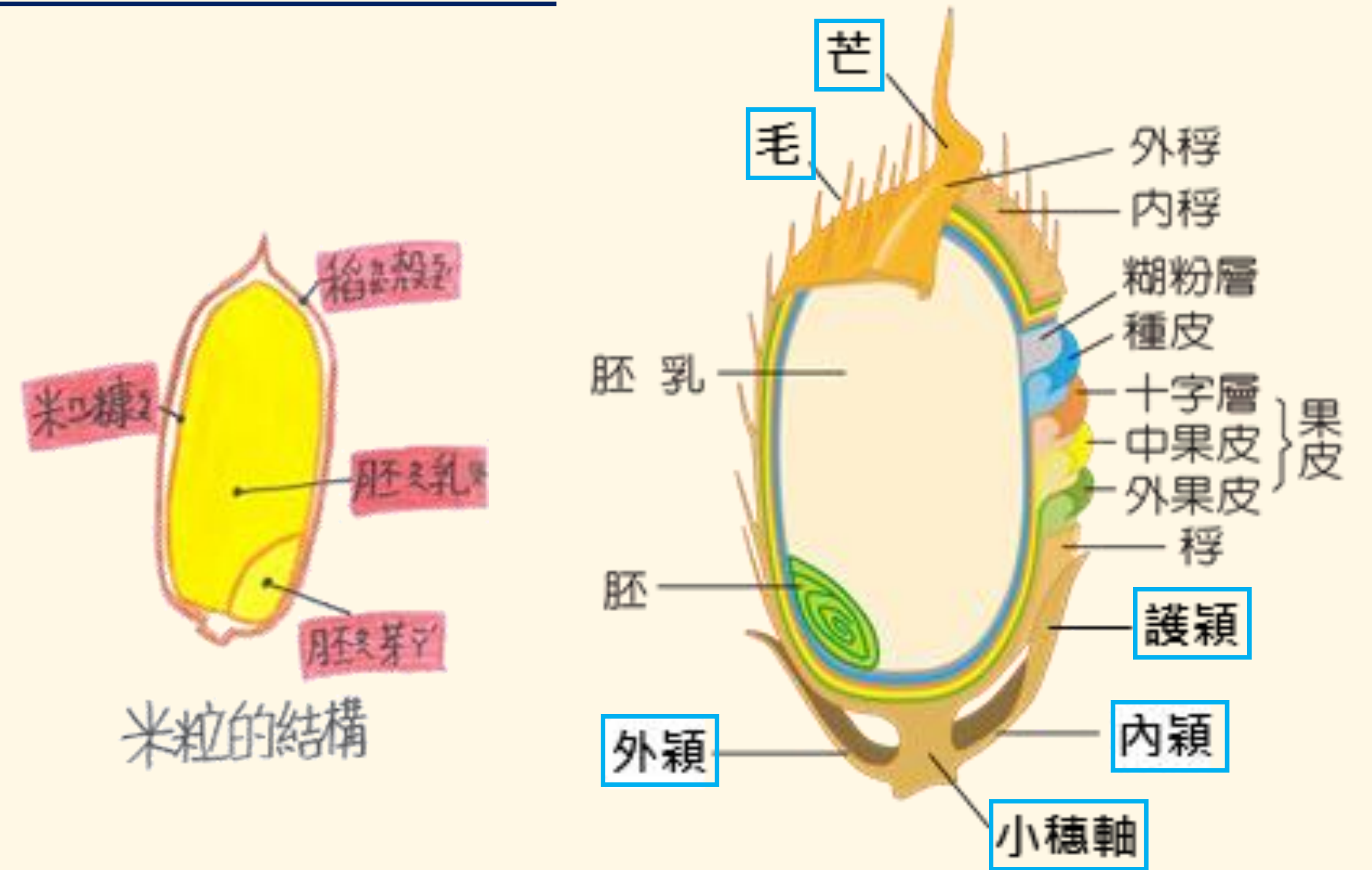
1. 探討自製稻殼氧化矽與市售矽藻土比較吸附能力
2. 探討稻殼處理未磨碎與已磨碎之影響
3. 探討稻殼處理pH不同之影響
4. 探討稻殼處理有無水熱之影響
5. 探討稻殼處理燃燒條件之影響
6. 使用雙氧水指示劑檢測產物是否含有鈦化合物
7. 製作複合型吸附劑應用於吸附廢水並重複使用

參、實驗原理

一、實驗架構



二、稻穀與稻殼



三、比爾定律與吸附率定義

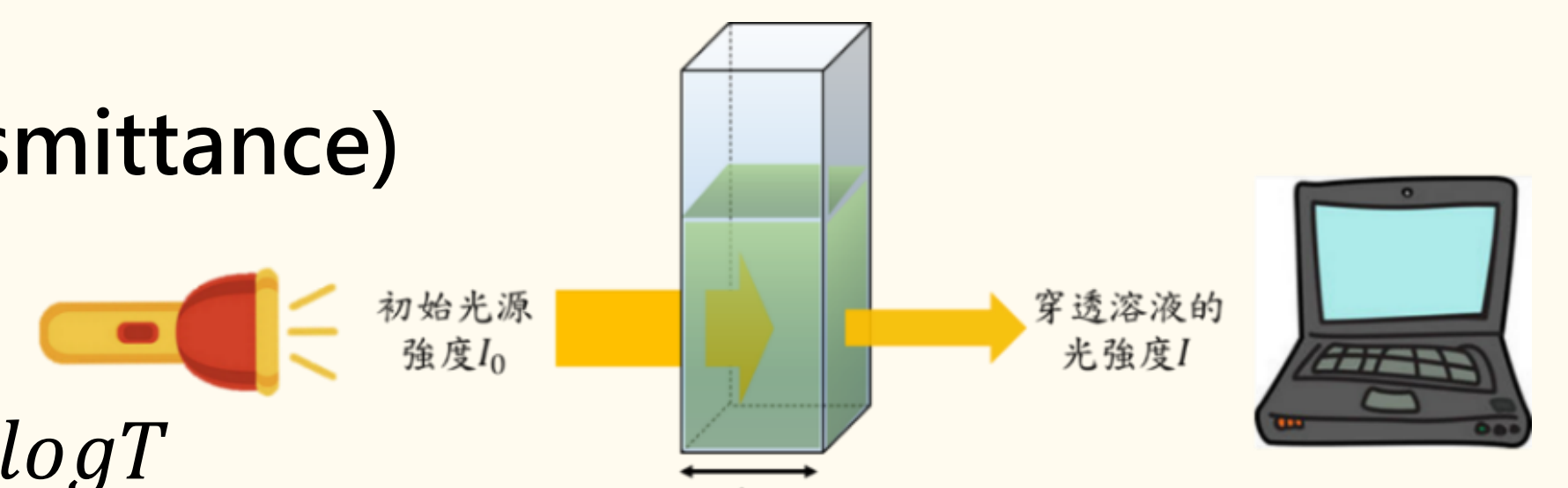
(一) 穿透率(Transmittance)

$$T = I/I_0$$

經過數學轉換

$$\text{定義吸收度 } A = -\log T$$

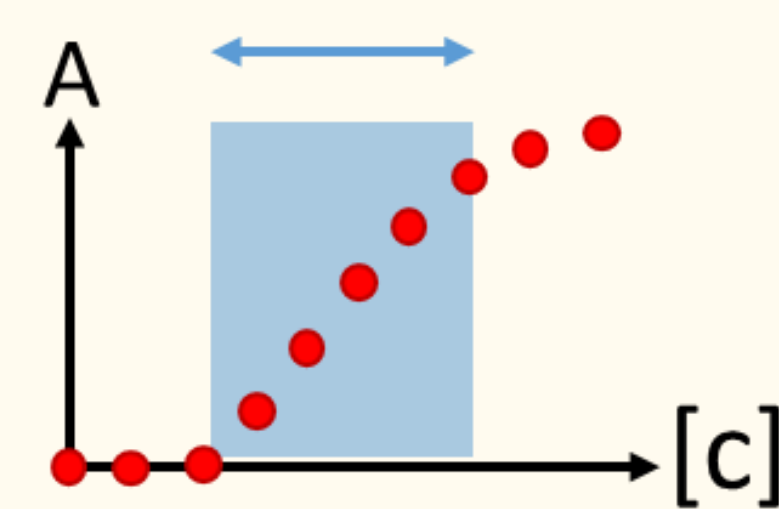
例如A=1與A=2表示兩個不同濃度的溶液其吸光程度差10倍



(二) 吸收度(Absorbance)

公式A = ε b [c]：吸收度在特定濃度範圍與物質濃度成正比

遵守比爾定律



ε稱為吸光係數：與物質種類有關

b稱為光徑：通常為1 cm

[c]是物質的濃度：單位通常為粒子濃度C_M

(三) 吸附率計算

實驗發現0~1A的亞甲藍，遵守比爾定律，因此吸附前後，水中剩下的亞甲藍比例為

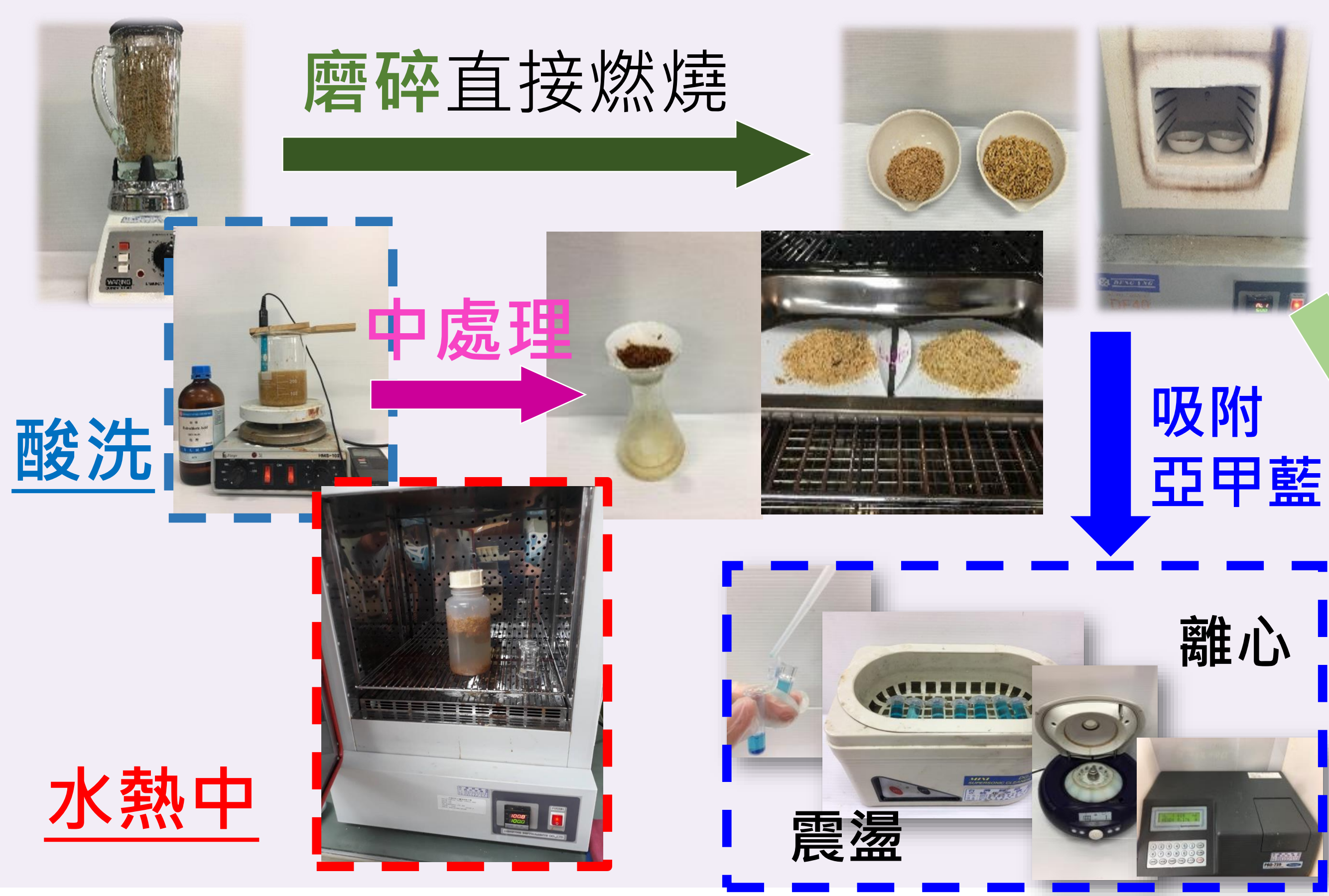
$$\text{粒子殘留率} = \frac{[\text{亞甲藍}]_{\text{吸附後}}}{[\text{亞甲藍}]_{\text{吸附前}}} = \frac{A_{\text{吸附後}}}{A_{\text{吸附前}}}$$

因此可計算得

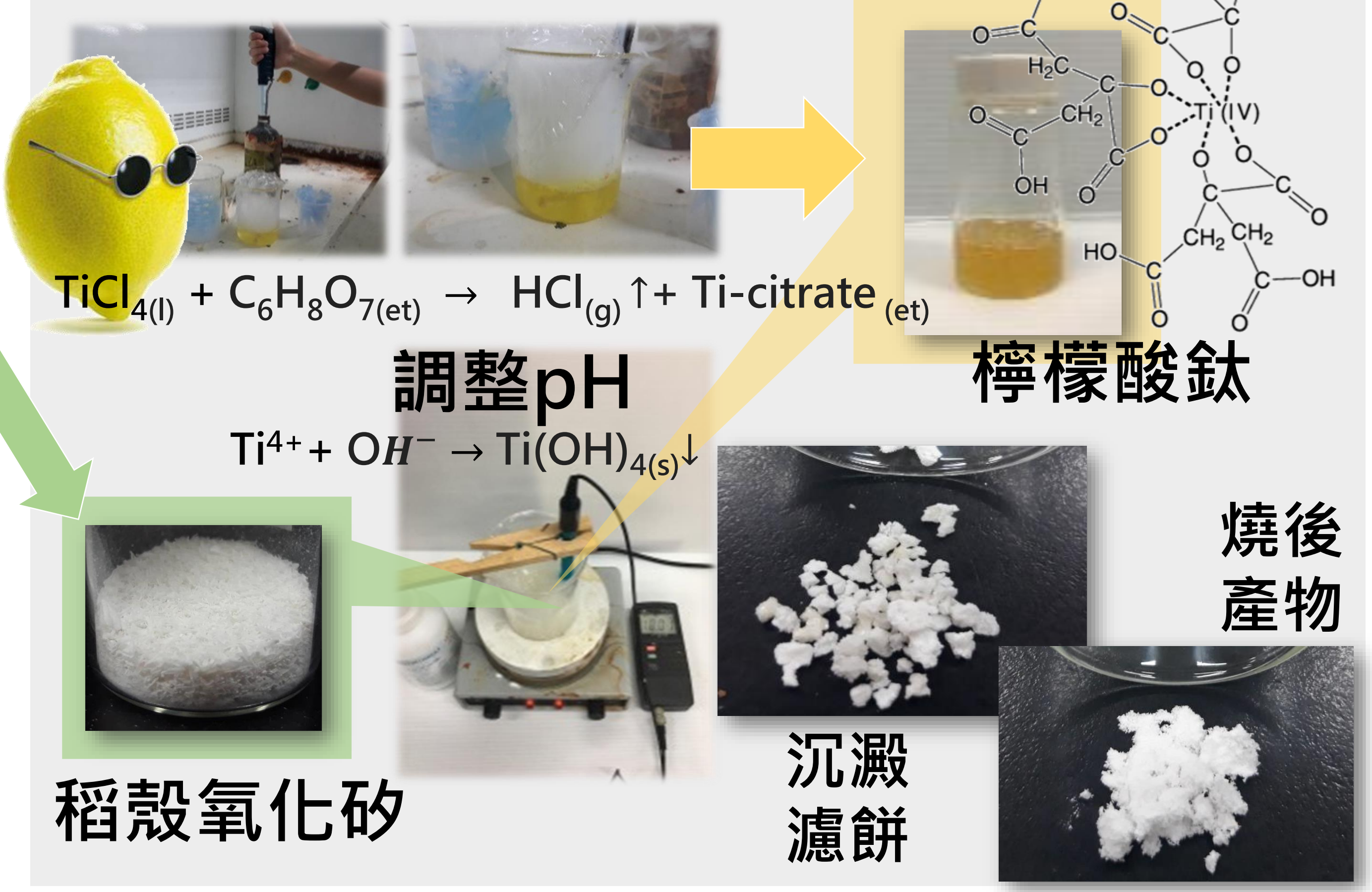
$$\text{吸附率 \%} = 100\% - \text{殘留率} = \left(1 - \frac{A_{\text{吸附後}}}{A_{\text{吸附前}}}\right) \times 100\%$$

肆、研究過程與方法

第一部分、製作稻殼氧化矽及測量吸附效率

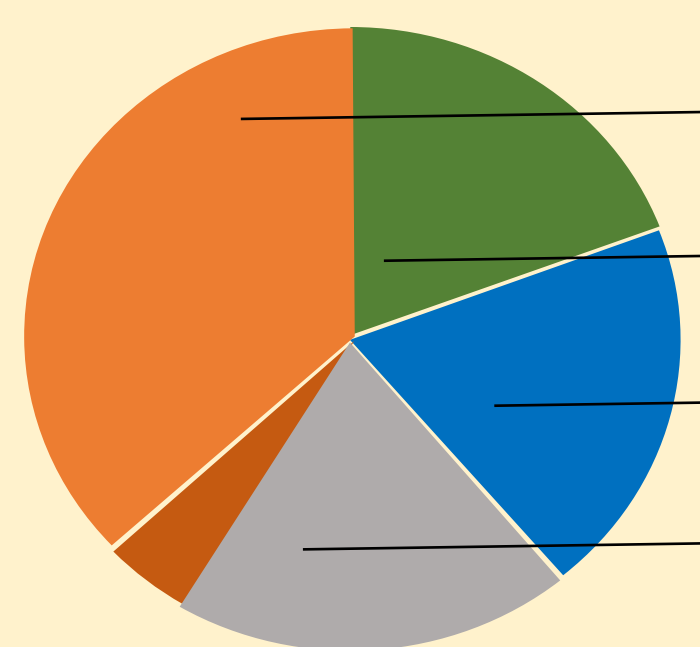


第二部分、製備複合型吸附劑



伍、實驗結果與討論

稻殼



粗纖維	40%
半纖維	20%
澱粉	20%
灰分	15-20%
其他	<5%

資料來源：華人百科

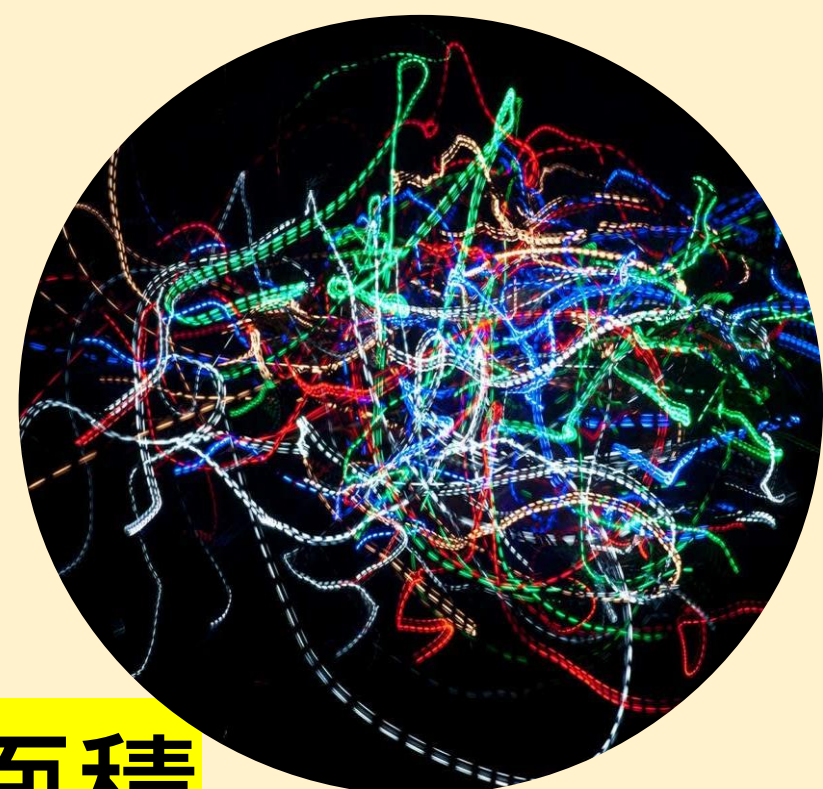


【圖】稻殼直接400°C燃燒

【圖】稻殼直接600°C燃燒

若直接將稻殼加熱燃燒，因為富含大量的碳水化合物(澱粉、纖維素、半纖維素)，脫水變黑的機率很高。而黑色的物質，就是碳黑，跟炒飯焦掉、竹筴乾餾的煤焦產物類似。要將碳黑燒掉，就如同傳統火車燃燒煤礦那樣，必須要非常高溫，因此想要以「直接燃燒」的方式來得到灰分，也就是本研究所要從稻殼中分離出的SiO₂，是相當耗費能源的。

稻殼含有的碳水化合物(纖維素或澱粉)可能與灰分「均勻」交纏



1. 有無研磨成粉狀 → 燃燒接觸面積
2. 泡酸時有無水熱 → 酸是否有足夠動能滲入稻殼結構中破壞內部的結合

有無磨碎

	原片狀-未磨碎	粉狀-有磨碎
稻殼外觀		
有無水熱	泡25°C酸 泡100°C酸	泡25°C酸 泡100°C酸
燃燒溫度	燃燒600°C 燃燒600°C	燃燒600°C 燃燒600°C
燒後顏色	灰 灰	灰 白
燒後外觀		

【圖】探討「磨碎」與「水熱」的重要性

不同水熱pH



【圖】稻殼粉體經不同pH值水熱並燃燒600°C

半纖維素(hemicellulose):指在植物細胞壁中與纖維素共生、可溶於鹼溶液，遇酸後遠較纖維素易於水解的植物多糖。

木質素(lignin)是一類複雜的有機聚合物，可溶於強鹼。

燃燒溫度

燃燒前			
燃燒溫度	400°C	500°C	600°C
燃燒後			
轉換百分比	19.9%	11.1%	15.8%

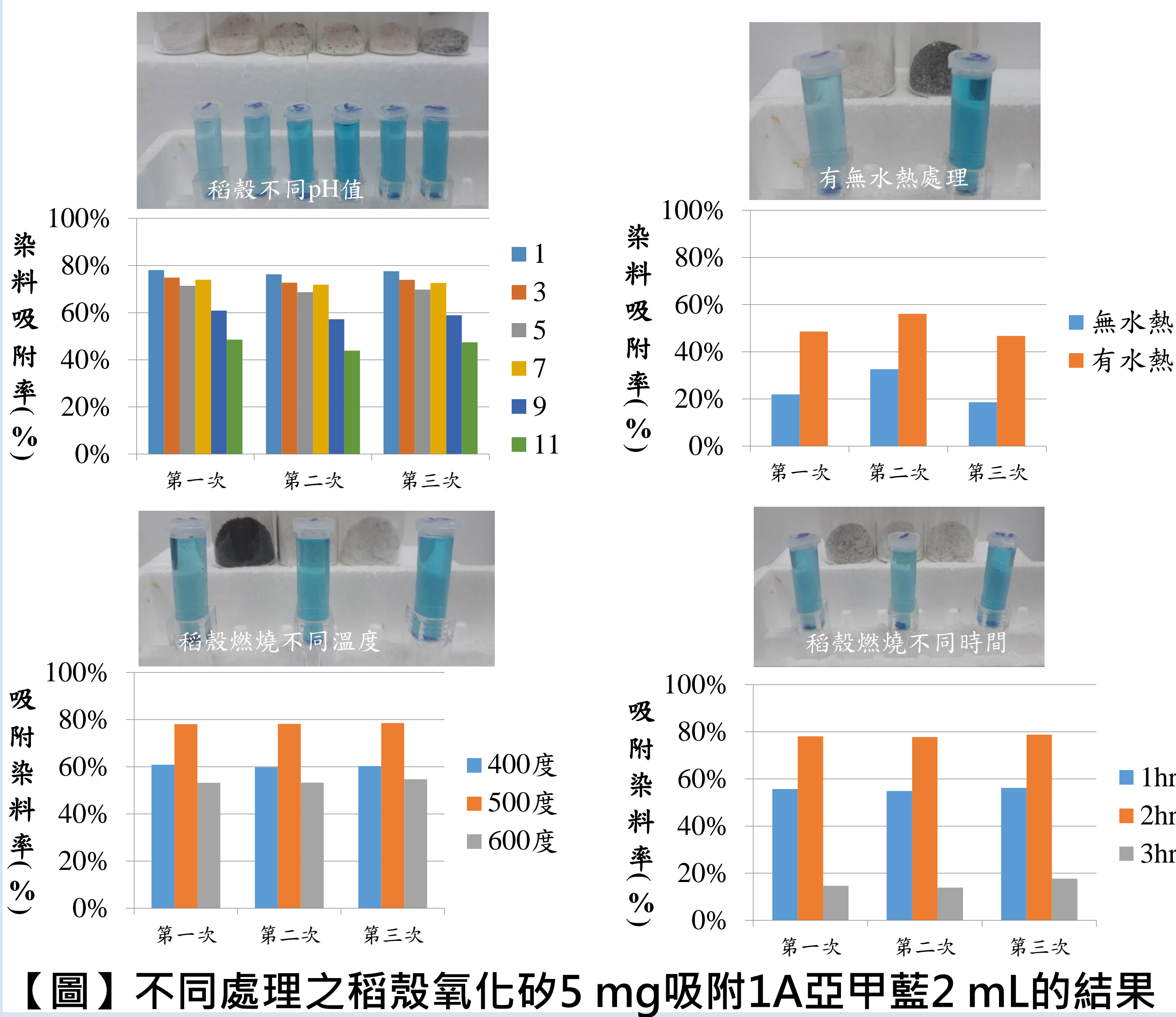
因此可選擇的燃燒溫度需>400°C

燃燒時間

燃燒前			
燃燒時間	1小時	2小時	3小時
燃燒後			
轉換百分比	15.6%	11.1%	12.3%

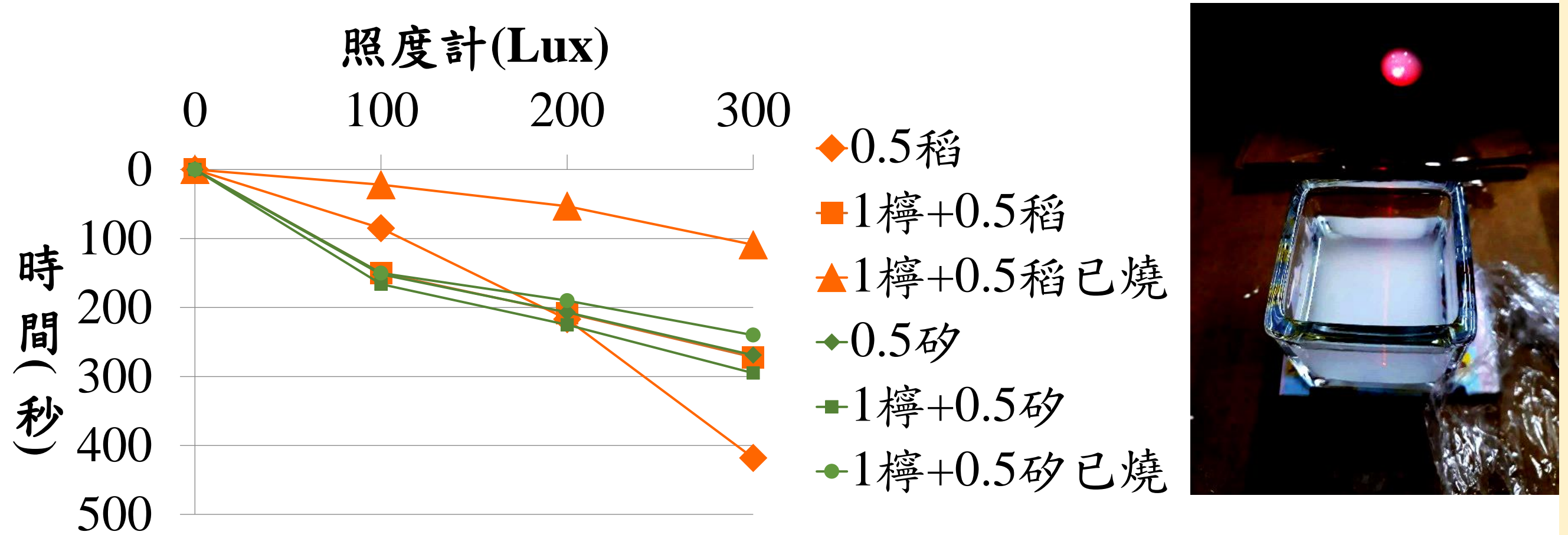
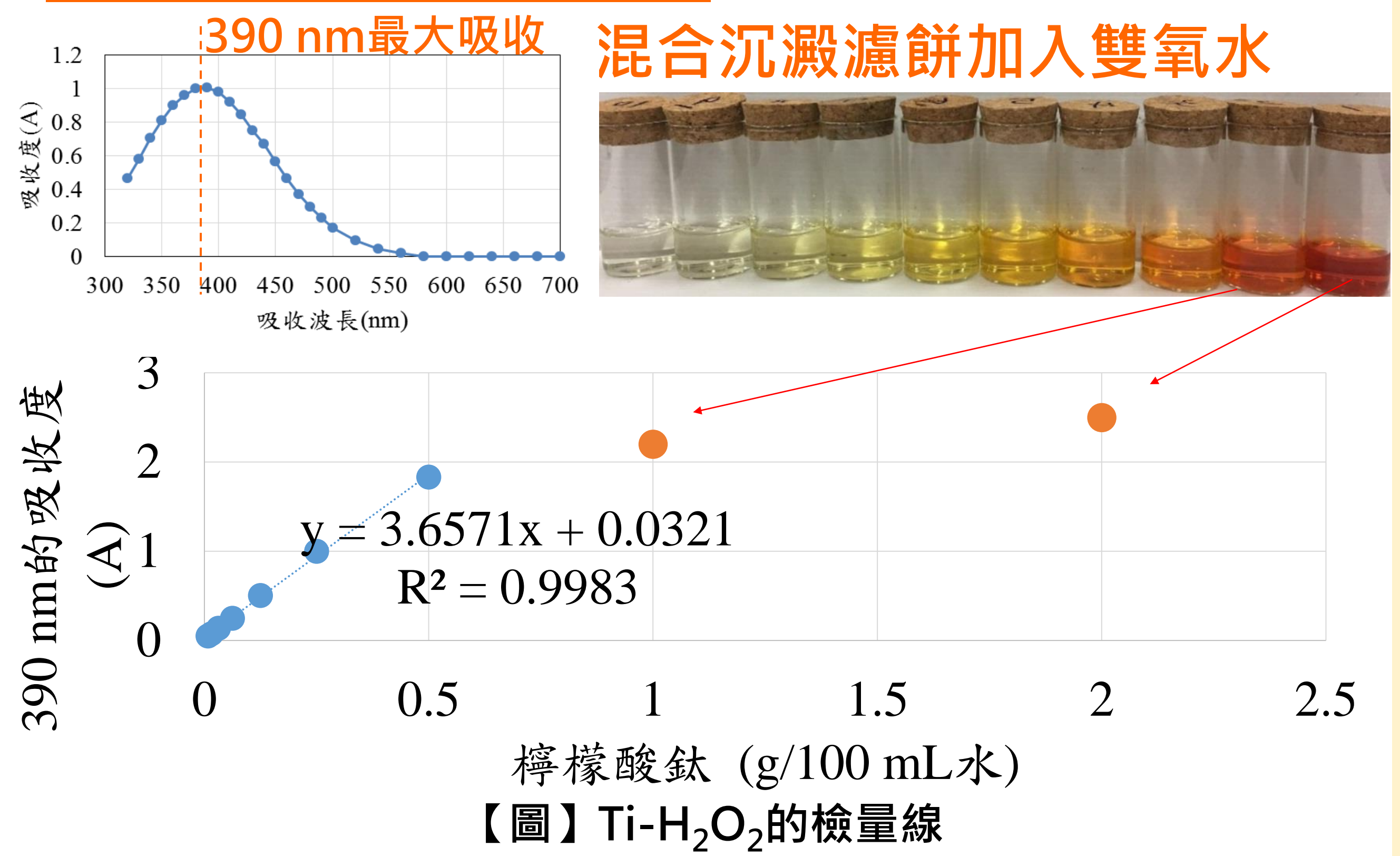
因此可選擇的燃燒時間需>1 hr

不同處理的吸附率



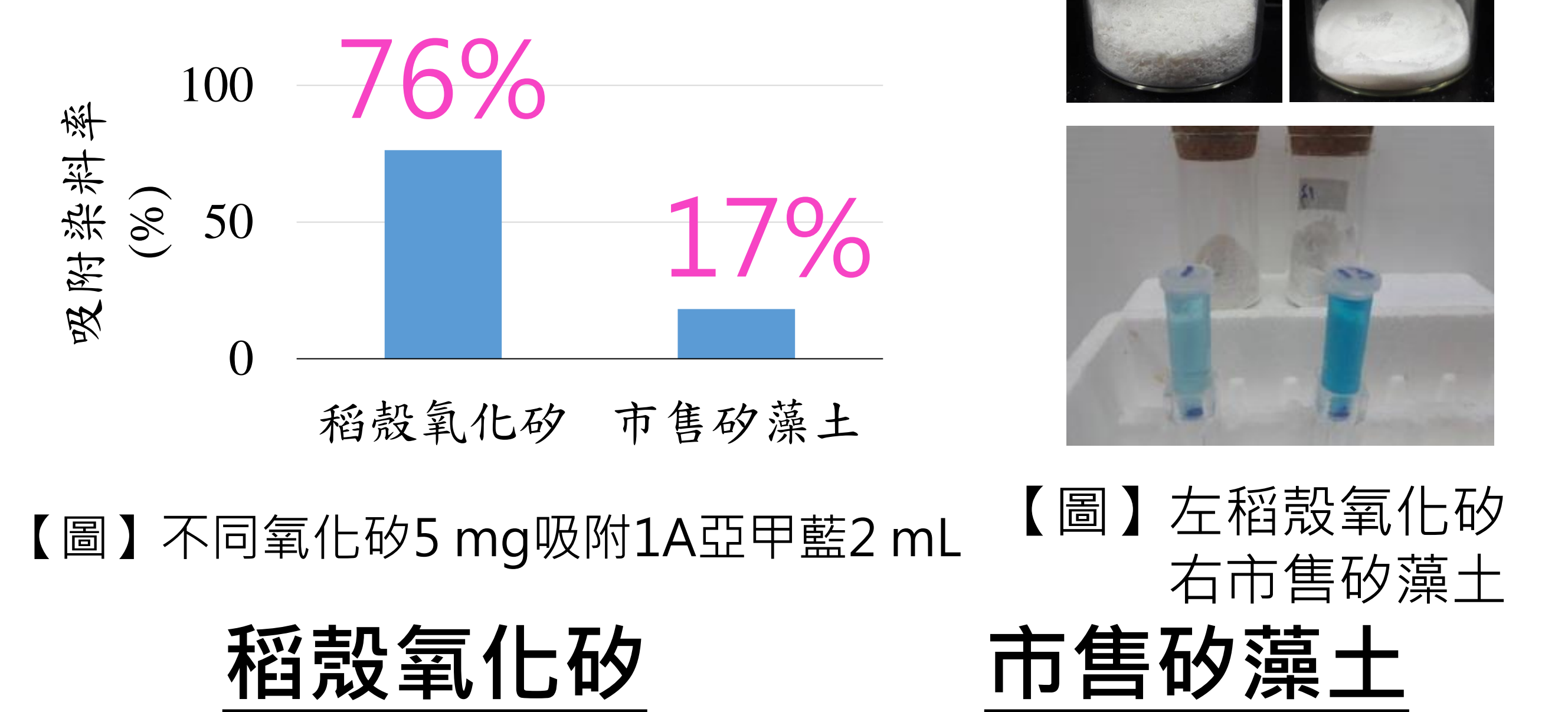
【圖】不同處理之稻殼氧化矽5 mg吸附1A亞甲藍2 mL的結果

結合鑑定



【圖】雷射穿透溶液到達照度計照度100、200、300 Lux所需時間

與矽藻土的比較



稻殼氧化矽

市售矽藻土

【表】吸水性測試

乾燥	體積 (mL)	質量 (g)	密度 (g/mL)	平均密度
	2.5	0.5	0.2	0.17
1.1	0.21	0.19		
1.0	0.13	0.13		

排水法	累積體積 (mL)	累積質量 (g)	密度 (g/mL)	平均密度
	水	6.0	-	-
0.1	6.1	1		
0.2	6.2	1		
0.3	6.2	1		
0.3	6.2	1		

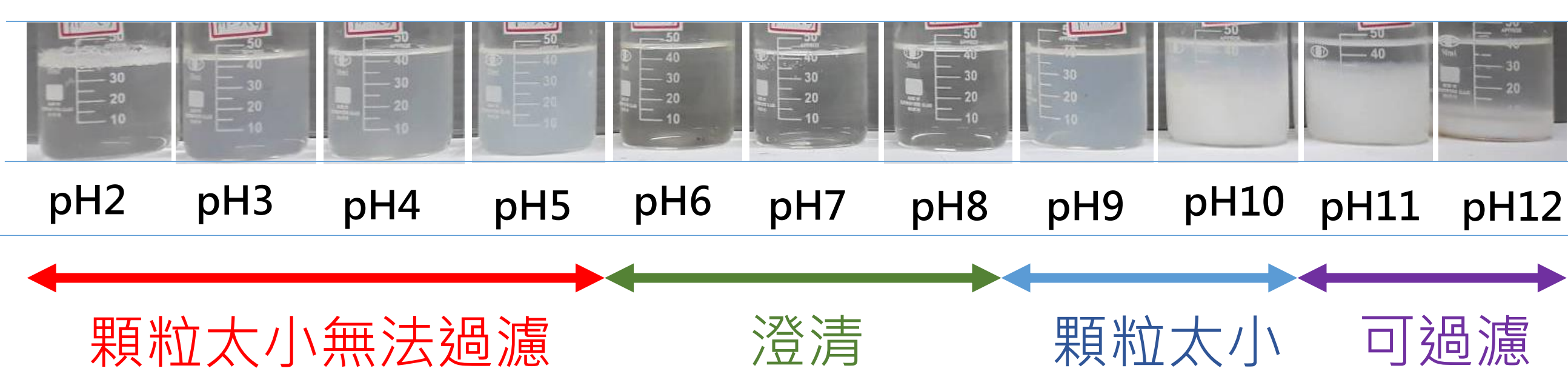
吸水趨勢 (單位體積吸收水體積)

$$\frac{1}{0.17} - \frac{1}{1.0} = 4.88$$

$$\frac{1}{0.23} - \frac{1}{1.0} = 3.34$$

稻殼氧化矽吸水能力 ≈ 市售矽藻土吸水能力

自製檸檬酸鈦性質



【圖】檸檬酸鈦水溶液在不同pH的沉澱結果

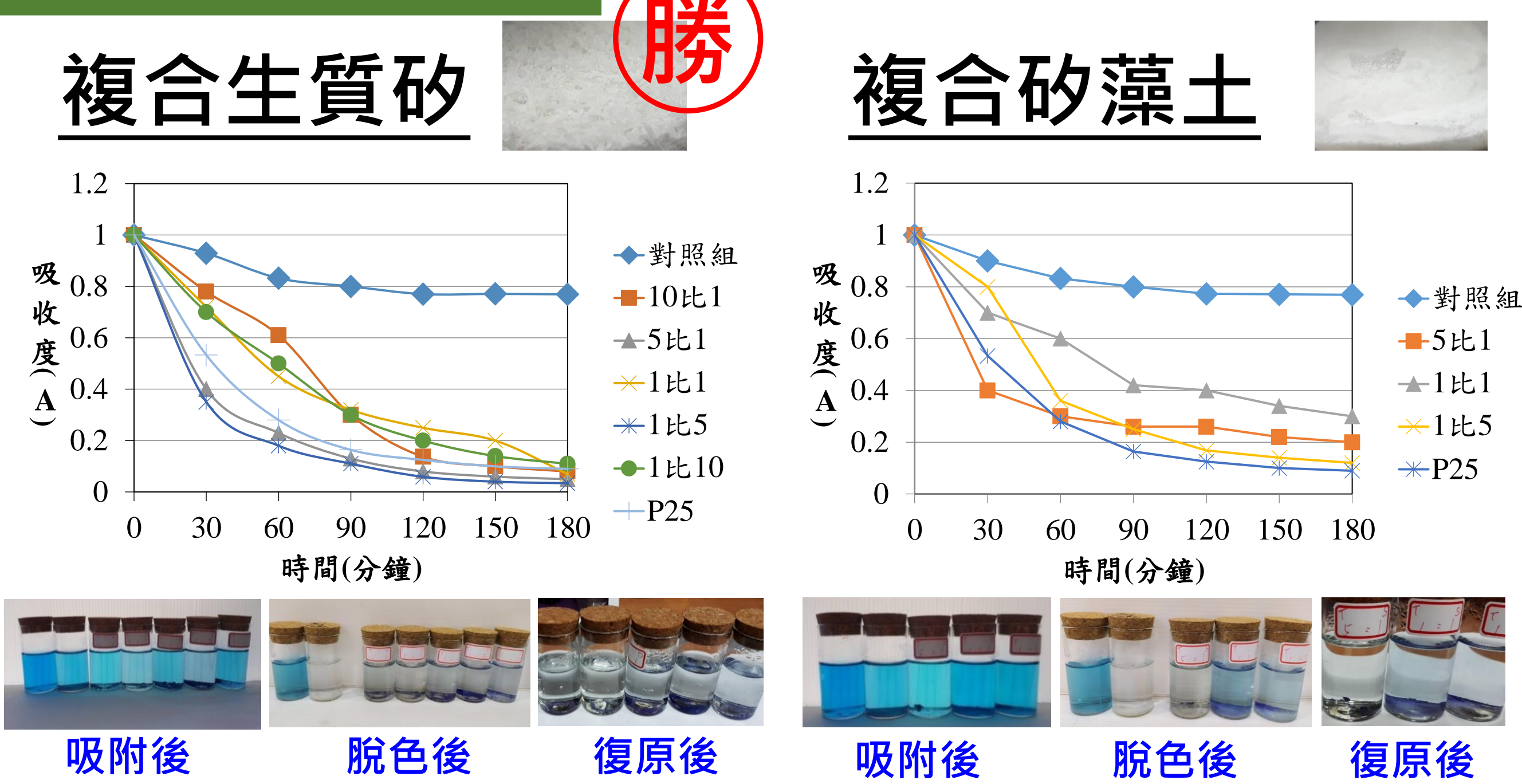


【表】標記檸檬酸鈦混合物中含有的TiO₂

	檸檬酸鈦 (g)	加熱後的白色產物 TiO ₂ (g)	平均
第一次	1.000	0.100	0.1 g
第二次	1.000	0.090	
第三次	1.000	0.110	

實驗發現：檸檬酸鈦轉成TiO₂的比例約為10%

複合吸附效能



稻殼氧化矽	TiO ₂ : SiO ₂	產物的理論重量比				
		10:1	5:1	1:1	1:5	1:10
2 mg濾餅加入10 mL雙氧水溶液吸收度A		0.53	0.64	0.29	0.24	0.38
實驗狀況						
標定後的實際TiO ₂ %		65%	80%	36%	29%	47%
複合鑑定						
溶液脫色時間		5~6 hr	5~6 hr	>6 hr	<5 hr	>8 hr
復原時間		>20 hr (紫)	>20 hr (紫)	>20 hr (紫)	>20 hr (藍)	>20 hr (紫)

要在短時間具有較好的移除褪色效果，並不是有較高%的光觸媒越好，而是吸附與光催化效果互相搭配，這是因為實驗以等重(氧化矽+二氧化鈦)下進行測試。事實上，光催化的效能也受到吸附的效果好壞影響，實驗發現5:1會進行以光催為主、吸附為輔；1:5則是進行吸附為主、光催為輔的作用，兩者在處理亞甲藍脫色的效能均超越市售光觸媒P25。

陸、結論

1. 稻殼煅燒前需先磨碎、以pH1酸洗，配合100度2hr水熱。
2. 煅燒溫度500度，時間為2小時能取得白色SiO₂且吸附效果好。
3. 最佳處理稻殼氧化矽對亞甲藍吸附率為78.1%(矽藻土17.3%)
4. 檸檬酸鈦可以pH=10與氧化矽結合，轉成TiO₂的比例約10%。
5. 稻殼氧化矽結合氫氧化鈦後，因密度增加，沉降速度快，得知氫氧化鈦有與稻殼氧化矽結合。
6. 以H₂O₂製作Ti檢量線，成功結合的TiO₂比例。
7. 複合型吸附劑使亞甲藍染料褪色快，缺點是復原時間較長。
8. 鈦源:矽源比，非真實合成後複合材料的鈦矽比，而當天加氧化矽比越高，二氧化鈦分散越不均勻。
9. 紫外線指數高時，複合性吸附的淨水效能會超越商用光觸媒。

