

**科技部補助**  
**大專學生研究計畫研究成果報告**

|            |                                      |
|------------|--------------------------------------|
| 計 畫<br>名 稱 | ： 探討農廢稻殼活性碳光觸媒去除水體咖啡因之吸附模式<br>與光反應模式 |
|------------|--------------------------------------|

執行計畫學生：陳泯蓁

學生計畫編號：MOST 108-2813-C-040-002-E

研究期間：108年07月01日至109年02月28日止，計8個月

指導教授：盧啟元

處理方式：本計畫涉及專利或其他智慧財產權，1年後可公開查詢

執行單位：中山醫學大學公共衛生學系（所）

中華民國 109年04月01日

# 摘要

本研究選擇以農廢稻殼為原物料，藉由碳化及活化的方式製備出屬於多孔性結構材料之活性碳，以其為擔體進行做活性碳光觸媒的製備，應用於水體中污染物的去除。本研究主要分為吸附及光催化兩部分，活性碳製備過程以微波法處理，實驗輔以 FESEM、BET、FTIR、XRD、EA 進行活性碳的物化分析。在吸附的探討中，以通入水氣之物理活化的方式促使孔洞形成，化學活化則以 KOH 具有最佳效果，BET 的分析結果顯示，比表面積大小依序為 RH-KOH > RH-H<sub>2</sub>O > RH > RH-ZnCl<sub>2</sub>，RH-KOH 擁有最大的比表面積 379.7 m<sup>2</sup>/g。本研究以田口法探討最佳活化方式，實驗設計參數為：微波瓦數(200w、600w、1000w)，微波時間(300\*1 秒、300\*3 秒、300\*5 秒)，活化方式(H<sub>2</sub>O、KOH、ZnCl<sub>2</sub>)其中去除效果最佳樣品的活化條件為 KOH、600w、300\*5s，為了解各參數之影響程度，以 ANOVA 分析計算得知當中只有藥劑活化之影響因子有顯著差異((p<0.05)，其餘兩者雖然沒有險顯著差異，卻對吸附效果有一定程度的影響，S/N ratio 結果顯示影響程度依序為 chemical > power > time，而吸附模式的探討以 Langmuir、Freundlich、BET 三種模式作為稻殼活性碳吸附模式的評估，結果發現稻殼活性碳的吸附較符合 Langmuir 之單層吸附，其 R<sup>2</sup> 為 0.9384。光催化的探討同樣以田口法進行，實驗設計為：重量百分比(wt%) (5%、10%、30%)，鍛燒溫度(400°C、500°C、600°C)，通入氣體(N<sub>2</sub>、Air、He)，測試結果以 5%-600°C-He 之樣品具有最佳降解效果，ANOVA 分析只有 TiO<sub>2</sub> 負載量之因子有顯著差異，S/N ratio 影響程度排序為 Ti (wt%) > temp(°C) > gas，光動力以 Pseudo-first-order kinetic、Pseudo-second-order kinetic 進行動力模式評估，所有樣品皆符合 Pseudo-second-order kinetic，R<sup>2</sup>>0.999，其中以 30%-600°C-air 具有最快的降解效率。本研究最後針對觸媒反應量、咖啡因濃度，及 UVA 與可見光兩種光源進行咖啡因去除效率影響的探討，當劑量過多時會因顆粒引起的散射，導致光催化活性下降，而咖啡因濃度高會使其光催化效果下降，不同光源照射的實驗結果在 UVA 照射下具有較高的降解率，而可見光的去除率雖然不及 UVA，卻仍然有不錯的降解效率，由上述結果可知，本研究所製備的 TiO<sub>2</sub> 稻殼光觸媒能夠有效應用於水體中藥物活性化合物 (PhAC) 污染物的去除。

關鍵字：稻殼、活性碳、光觸媒、微波法、吸附模式、動力模式

# 目錄

|  |    |
|--|----|
| 摘要.....                                | 1  |
| 目錄.....                                | 2  |
| 第一章 前言.....                            | 6  |
| 1.1 研究緣起.....                          | 6  |
| 1.2 研究目的.....                          | 6  |
| 1.3 研究架構.....                          | 7  |
| 第二章 文獻回顧.....                          | 9  |
| 2.1 咖啡因介紹.....                         | 9  |
| 2.2 光觸媒介紹及改質.....                      | 12 |
| 2.3 活性碳介紹.....                         | 15 |
| 2.4 吸附模式與光反應動力模式探討.....                | 16 |
| 2.5 文獻總結.....                          | 17 |
| 第三章 實驗步驟與方法.....                       | 19 |
| 3.1 實驗藥品.....                          | 19 |
| 3.2 製備流程.....                          | 19 |
| 3.3 田口法直交表設計.....                      | 20 |
| 3.4 吸附與光催化測試.....                      | 22 |
| 3.5 實驗試程.....                          | 22 |
| 3.6 分析儀器.....                          | 28 |
| 第四章 結果與討論.....                         | 31 |
| 4.1 原物料基本性質分析.....                     | 31 |
| 4.2 活性碳物理特性分析.....                     | 31 |
| 4.3 吸附測試.....                          | 36 |
| 4.4 改質之活性碳物化特性分析.....                  | 43 |
| 4.5 TiO <sub>2</sub> 稻殼活性碳光觸媒活性探討..... | 47 |
| 4.6 光動力探討.....                         | 51 |
| 4.7 觸媒反應劑量對咖啡因降解之影響.....               | 55 |
| 4.8 不同光源及咖啡因濃度之影響.....                 | 56 |
| 第五章 結論.....                            | 58 |
| 參考文獻.....                              | 59 |

# 圖目錄

|  |    |
|--|----|
| 圖 1-1 研究架構圖 .....                                | 8  |
| 圖 2-1 咖啡因、茶鹼、可可鹼結構式 .....                        | 9  |
| 圖 2-3 超臨界流體萃系統概要圖 .....                          | 11 |
| 圖 2-2 超臨界流體三相圖 .....                             | 11 |
| 圖 2-4 Fenton 高級氧化處理技術 .....                      | 11 |
| 圖 2-5 光催化去除污染物機制 .....                           | 11 |
| 圖 3-1 稻殼活性碳製備流程圖 .....                           | 19 |
| 圖 3-2 TiO <sub>2</sub> 稻殼活性碳製備流程圖 .....          | 20 |
| 圖 3-3 咖啡因檢量線 .....                               | 20 |
| 圖 3-4 熱場發射掃描電子顯微鏡 .....                          | 28 |
| 圖 3-5 X 光單晶繞射儀 .....                             | 28 |
| 圖 3-6 分光光度計 .....                                | 29 |
| 圖 3-7 元素分析儀 .....                                | 29 |
| 圖 3-8 微孔洞及表面積分析儀 .....                           | 30 |
| 圖 3-9 霍氏轉換紅外光譜儀 .....                            | 30 |
| 圖 4-1 稻殼、碳化後之稻殼 .....                            | 31 |
| 圖 4-2 稻殼碳化及氣體活化表面型態 FESEM 圖 .....                | 34 |
| 圖 4-3 稻殼經藥劑活化之表面型態 FESEM 圖 .....                 | 35 |
| 圖 4-4 稻殼活性碳 FTIR 分析圖 .....                       | 36 |
| 圖 4-5 不同活化環境測試結果 .....                           | 37 |
| 圖 4-6 吸附測試結果 .....                               | 39 |
| 圖 4-7 吸附測試結果柱狀圖 .....                            | 40 |
| 圖 4-8 活性碳 S/N ratio 雜訊比 .....                    | 40 |
| 圖 4-9 三種吸附模式結果圖 .....                            | 42 |
| 圖 4-10 TiO <sub>2</sub> 稻殼活性碳表面型態 FESEM 圖 .....  | 44 |
| 圖 4-11 TiO <sub>2</sub> 稻殼活性碳表面型態 FESEM 圖 .....  | 45 |
| 圖 4-12 TiO <sub>2</sub> 稻殼活性碳表面型態 FESEM 圖 .....  | 46 |
| 圖 4-14 光催化活性測試 .....                             | 49 |
| 圖 4-15 光催化測試結果 .....                             | 49 |
| 圖 4-16 光觸媒 S/N ratio 雜訊比 .....                   | 50 |
| 圖 4-17 田口法去除率最佳樣品與 S/N ratio 最佳製備條件樣品之比較結果 ..... | 50 |
| 圖 4-18 5%Ti 稻殼活性碳光動力模式圖 .....                    | 52 |
| 圖 4-19 10%Ti 稻殼活性碳光動力模式圖 .....                   | 53 |
| 圖 4-20 30%Ti 稻殼活性碳光動力模式圖 .....                   | 54 |
| 圖 4-21 5%-600-He 光觸媒經紫外光照射於不同反應劑量下對咖啡因之降解 .....  | 55 |
| 圖 4-22 咖啡因初始濃度與不同光源之去除效率 .....                   | 56 |

圖 4-23 光動力模式圖 .....57

# 表目錄

|                                  |    |
|----------------------------------|----|
| 表 3-1 田口法實驗設計之條件--稻殼活性碳 .....    | 21 |
| 表 3-2 田口法直交表實驗設計--稻殼活性碳 .....    | 21 |
| 表 3-3 田口法實驗設計之條件 .....           | 21 |
| 表 3-4 田口法直交表實驗設計 .....           | 22 |
| 表 3-5 碳化條件測試製備試程表 .....          | 23 |
| 表 3-6 活化條件測試製備試程表 .....          | 23 |
| 表 3-7 稻殼活性碳對咖啡因溶液吸附效果測試試程 .....  | 24 |
| 表 3-8 複合光觸媒對咖啡因溶液光催化活性測試試程 ..... | 26 |
| 表 4-1 元素分析(EA)分析原物料元素占比 .....    | 31 |
| 表 4-2 元素分析(EA)分析碳化後元素占比 .....    | 32 |
| 表 4-3 各樣品 H/C、O/C 之莫爾比 .....     | 32 |
| 表 4-4 活性碳特徵分析 .....              | 33 |
| 表 4-5 不同活化環境測試條件 .....           | 37 |
| 表 4-6 直交表吸附咖啡因參數結果 .....         | 38 |
| 表 4-7 三種吸附模式分析數據 .....           | 41 |
| 表 4-8 直交表降解咖啡因參數結果 .....         | 48 |
| 表 4-9 光動力分析結果 .....              | 51 |
| 表 4-10 不同劑量測試條件 .....            | 55 |
| 表 4-11 不同光源之光動力分析結果 .....        | 56 |

# 第一章 前言

## 1.1 研究緣起

隨著時代的更迭與檢測分析技術的進步，愈來愈多新興的污染物被發現，國內學者曾對北部淡水河流域及中部 7 條河川進行採樣分析，9 成以上均有咖啡因、普拿疼的乙醯胺酚及阿斯匹靈，非類固醇消炎止痛藥及抗生素-紅黴素也有檢測出，這些藥物對水體的污染可能造成人體長期累積而產生危害，所以，新的、具成本效益的方式與處理技術是非常重要的。

水是人體組成必要的元素之一，因此水體的淨化程度顯得格外重要，若是不慎接觸到受污染的水源，將會對人體造成危害。近年來有多項研究報告指出，工廠排放的廢水中含有許多新興污染物，其中包括了咖啡因、壬基苯酚、雙酚 A 等等，這些物質經由生物累積作用再由生物體吸收，造成嚴重的危害；除此之外，也會導致生態環境的破壞，像是土壤或其他水體。一個排放廢水的動作卻使動植物及環境都深受其影響，種種原因說明了污水處理的重要性，然而一般污水處理廠是無法有效去除這些水中的新興污染物，若這些含有污染物的廢水流入環境水體當中，並成為飲用水源，將會增加人體暴露在殘留新興污染物之風險。因此，如何從廢水中有效去除這些污染物是一個值得關注的議題。

## 1.2 研究目的

到目前為止，已有多項研究證實能夠以有效的方法去除水中污染物，方法大致分為幾個面向，分別為物理、化學、生物處理及光催化，大多研究皆以單一技術去進行廢水的處理，而吸附劑與光觸媒的結合是一種新興技術，因此成為我們深入探討及研究的項目。

吸附劑的去除能力受限於所選擇之吸附材料，且對特定物質之吸附效率並不高，此外還須控制溫度、pH 值等其他會影響結果之變因，因此，高級氧化處理為可行的方向，其中又以光觸媒處理具有發展潛力，然而  $\text{TiO}_2$  光觸媒在紫外光的照射下才會被激發，可見光照射其效能是非常低的，且粉末狀之  $\text{TiO}_2$  有回收困難的問題，該如何減少上述之缺點是提升光催化效率的關鍵。在相關的研究中可以發現吸附劑與光觸媒搭載在一起顯示出更高的吸收強度，也有較寬的吸收帶，進而增加光觸媒的催化活性，有助於提升污染物的去除效率。因此，本研究將進行稻殼活性碳的製備，活性碳以微波法處理減少活化處理時間，而後將其作為擔體，製備出  $\text{TiO}_2$  稻殼活性碳光觸媒，探討其吸附動力及光反應動力機制於水體咖啡因之除率。稻殼為農廢棄物，若能將其發展為再生能源，將有助於能源循環再利用，達到解決農廢問題，符合循環經濟的目標。

### 1.3 研究架構

本研究分為五個階段進行，研究架構圖如圖 1-1 所示：

- 第一部分：文獻回顧咖啡因的來源及危害，污染物處理技術種類及方法，光觸媒改質相關內容，以及吸附模式及光反應動力模式之探討。
- 第二部分：本研究選定農業廢棄物稻殼為原物料，利用微波加熱方式進行稻殼活性炭之碳化與活化作用，再將製備完成之稻殼活性炭做為擔體，以過量水溶液含浸法進行 TiO<sub>2</sub>-稻殼活性炭光觸媒之製備，並藉由田口法的輔助分別探討第一階段的微波功率、微波時間、活化方式等參數以及第二階段的 TiO<sub>2</sub> 負載量、鍛燒溫度、通入氣體種類，找到觸媒的最佳製備條件。
- 第三部分：為探討稻殼活性炭其物化特性，實驗輔以 BET、FESEM、FTIR、XRD、EA 進行各項鑑定。
- 第四部分：以咖啡因為反應物，利用 UVA 進行光催化反應測試，探討 TiO<sub>2</sub>-稻殼活性炭光觸媒去除咖啡因之吸附模式及光反應動力模式，評估 TiO<sub>2</sub> 稻殼活性炭應用於水體去除咖啡因之可行性，並以 ANOVA 分析探討影響因子，可得出效果最佳之光觸媒製備條件。
- 第五部分：將最佳去除效果之光觸媒加以探討：UVA 及可見光之光催化活性，觸媒反應劑量與去除率的相對關係，以及咖啡因濃度的影響。



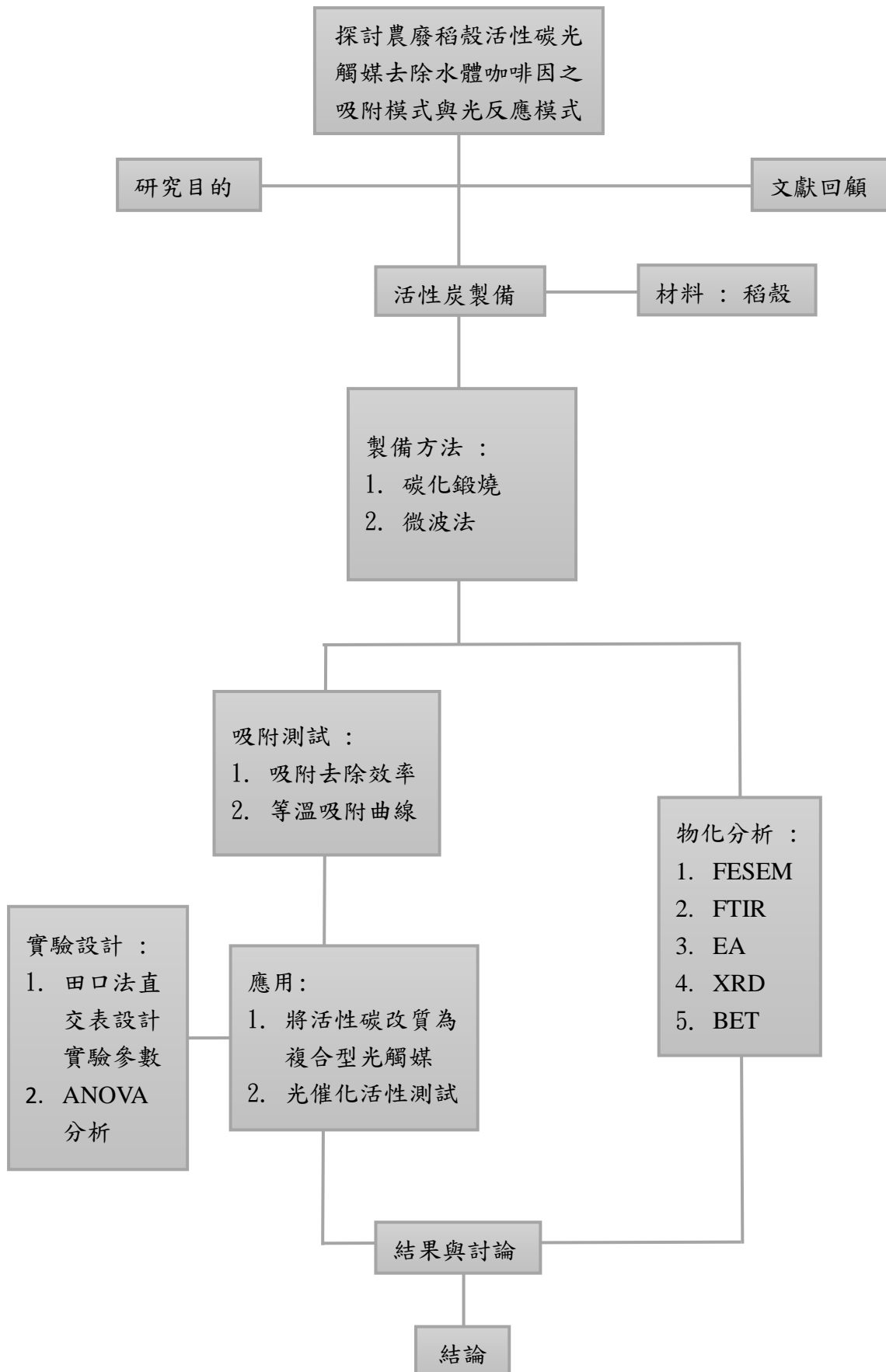


圖 1-1 研究架構圖

## 第二章 文獻回顧

### 2.1 咖啡因介紹

咖啡因是一種具刺激性的物質，另外還有兩種與咖啡因結構相似之物種，分別為茶鹼及可可鹼[1]，如圖 2-1 所示，三者同屬於甲基黃嘌呤類，除了結構相似之外，對於人體也具有類似的作用。此外，咖啡因在肝臟中能夠被分解成茶鹼及可可鹼，兩者皆有利尿作用，差別在於前者具有強心的功用。



圖 2-1 咖啡因、茶鹼、可可鹼結構式[1]

對人類而言，咖啡因是一種中樞神經興奮劑，能暫時驅走睡意並恢復精力，它的化學結構與腺苷非常接近，能穿越血腦屏障進入大腦，腺苷結合到神經元上的腺苷受體後會減緩中樞神經元的活動，而咖啡因之所以能夠達到提神效果的原因就在於它可以阻礙腺苷與受體的結合，使神經元保持活躍。咖啡因除了能刺激中樞神經之外，對於身體的代謝也有影響，有些特殊的分子會刺激細胞膜上的受體，使得受體改變，引發酵素將 ATP 轉變為 cAMP，然後 cAMP 再影響其他的酵素，受到 cAMP 刺激的酵素中，有一種稱為酵素激酶 A (PKA)，它能夠活化產生葡萄糖的途徑，包括讓肝糖分解成葡萄糖，或是由其他程序合成葡萄糖。此外，咖啡因也能夠使心跳速度增加，血液供應提高。這些機制串連起來可以發現，咖啡因不但刺激了腦部的活動，同時也能促進葡萄糖的生成，讓這些葡萄糖以更快的速度運送到身體各部位，以提供所需的能量，基本上是有助於身體的活動[2]。

咖啡因會刺激中樞神經系統特別是腦細胞，興奮大腦皮質，使人提高警惕性、情緒激昂、睡意降低並減輕疲勞，維持持久的工作能力，亦能提高身體基礎代謝，抗老化，具有利尿作用，並能刺激腸胃蠕動，幫助排便。咖啡因還可以縮短人的反應時間並提高反應能力，但過量攝入咖啡因也會帶來副作用，使人失眠、煩躁、易怒，或是其他不適的症狀出現[3]。綜合以上敘述得到了一個結論，適量的咖啡因能夠帶給人體多項有益的作用，然而若是過量攝取將會有副作用的產生，甚至可能導致成癮性的問題，因此在咖啡因的用量上仍需多加注意，避免帶來負面的影響。

### 2.1.1 來源及健康危害

許多植物都含有咖啡因的成分，像是天然的殺蟲劑，有些昆蟲如果吃了這些含有大量咖啡因的植物，會導致麻痺甚至是死亡。咖啡因廣泛應用於食品和藥物中，最主要的來源是咖啡豆，咖啡中的咖啡因含量極大程度上依賴於咖啡豆的品種和咖啡的製作方法，甚至同一棵樹上的咖啡豆中其咖啡因含量都有很大的區別。茶是另外一個咖啡因的重要來源，每杯茶的咖啡因含量一般只有每杯咖啡的一半，特定品種的茶，例如紅茶和烏龍茶，具有比其他茶類更高含量的咖啡因。茶含有少量的可可鹼以及比咖啡略高的茶鹼，茶的製作對於茶所含的物質有很大影響，但是茶的顏色並不代表咖啡因的含量多寡[4]。由可可粉製的巧克力也含有少量的咖啡因，巧克力是一種很弱的興奮劑，主要歸因於其中含有的可可鹼和茶鹼[5]。此外，咖啡因也是軟飲料中的常見成分，例如可樂、能量飲料，能量飲料的基本成分含有大量的咖啡因及少量的可可鹼、茶鹼，也因此普遍被認為是用來提神的好選擇之一。

咖啡因是一種具毒性和環境持久性的新興污染物，雖然污染的濃度並不高，但它可能經由生物累積或協同毒性對生物體造成危害，甚至影響內分泌系統，可能導致荷爾蒙分泌失調[6]。咖啡因在食品和製藥工廠中被廣泛的應用，它會以液體的形式排放到環境中，若是不慎攝入將會對中樞神經系統及消化系統有不良的影響。土壤中的咖啡因會抑制種子萌發和幼苗的生長而影響土壤的肥沃度[7]。在水生環境中，生產咖啡因而產生的廢水進入水環境後會對多種水生動植物，特別是幼體動植物的生長發育產生抑制作用，從而影響生態環境[8]。雖然咖啡因在污水處理廠中的去除率超過 90%，但由於輸入量大，在自然河流中的檢測濃度仍可達幾千  $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ，是檢出率極高的一種有機物[9]。

咖啡因是環境中最常見且含量最高的藥物活性化合物(PhAC)污染物之一，由於長期暴露於受污染之水體後的生物累積，已發現在各種水生動植物中都可檢測到咖啡因，咖啡因殘留物在環境中的實際濃度已證明對許多生物都有不利的影響：(1)長期暴露於痕量咖啡因可能導致水生生物死亡 (2)環境濃度下的咖啡因會使蛤、蟹的健康狀況有所下降 (3)微量咖啡因對脂質過氧化具誘導作用，長期暴露最終可能導致無效的抗氧化劑防禦和氧化損傷，影響生物包括兩棲類、蟹類、魚類等等 (4)影響能量儲備和代謝活動 (5)咖啡因殘留物對暴露生物中乙酰膽鹼酯酶(AChE)的活性具抑制作用，影響動物神經的傳遞 (6)影響水中生物的繁殖能力與發育[10]。以上研究雖並非對人體直接的影響，卻也對其他生物造成了很大的危害，若是人體透過飲食接觸到了這些受污染的生物，經由生物累積作用，推測攝取到的劑量也不免對人體造成一定程度的影響。

### 2.2.2 處理技術

(1) 吸附: 吸附法具有吸附能力強、材料易得、可重複利用等特性，吸附劑通常為多孔性材料，本身具有高比表面積，且孔隙結構發達，在水污染控制上有廣泛的應用，常見的吸附劑材料有碳材料、黏土材料、生物材料、奈米材料[11]。

(2) 超臨界流體萃取: 介於氣體和液體間的流體[12]，如圖 2-2 所示，兼具兩者特性，因此有很強的溶解能力及良好的流動性，基於這些性質，超臨界流體可作為溶劑去進行污染物的萃取，而最常見的超臨界流體即為二氧化碳[13]。圖 2-3 為超臨界流體萃取系統之概要圖[14]。

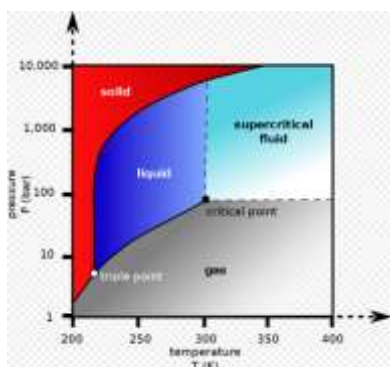


圖 2-2 超臨界流體三相圖[12]



圖 2-3 超臨界流體萃系統概要圖[14]

(3) Fenton 法: 化學氧化法，以過氧化氫 ( $H_2O_2$ ) 為氧化劑，亞鐵離子 ( $Fe^{2+}$ ) 為催化劑，兩者反應產生氫氧根自由基 ( $HO\cdot$ ) 和氧化羥基自由基 ( $HOO\cdot$ )，藉此氧化分解廢水當中的有機污染物[15]，如圖 2-4 所示[16]。

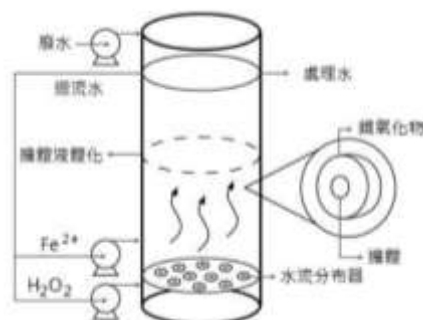


圖 2-4 Fenton 高級氧化處理技術[16]

(4) 生物處理: 在厭氧生物膜反應器中，甲烷生成過程促使了咖啡因的降解，主要是因為咖啡因轉化為中間體，中間體進而轉化為甲烷，因此達到了去除咖啡因的效果[17]。

(5) 光催化: 當光觸媒受到光照後會產生電子及電洞，電子會與氧分子生成氧離子，電洞則與水分子生成氫氧自由基，兩者不穩定物質經由光催化反應產生自由基，具強氧化性，能夠分解水中污染物[18]，如圖 2-5 所示[19]。

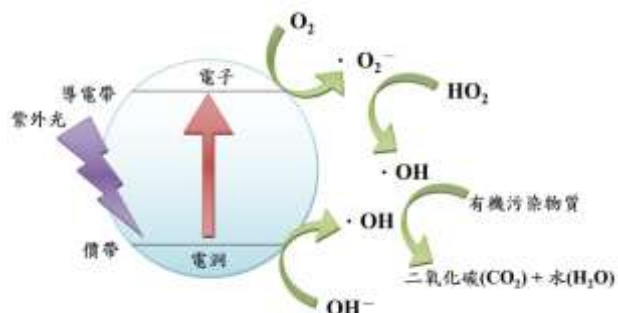


圖 2-5 光催化去除污染物機制[19]

## 2.2 光觸媒介紹及改質

光觸媒有很多材料，如  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{SnO}_2$  等等，但市面上最常見的便是  $\text{TiO}_2$ ，二氧化鈦有三種結構，最常見的是銳鈦礦(Anatase)和金紅石(Rutile)，較少見的是板鈦礦(Brookite)。近年來開始往奈米光觸媒的方向做研究，這是一種把原本光觸媒材料縮小到奈米的尺度的技術，當這些光觸媒奈米化後，粒徑與原本的光觸媒相比會較小，材料的比表面積也會因此增大，這就能產生更多的電子-電洞，加強氧化還原的能力[20]。然而光觸媒一般具有較大的能隙、低比表面積及較快的電子-電洞對的結合速度等而限制其應用領域，茲介紹光觸媒改質研究如下：

### 2.2.1 添加金屬

二氧化鈦受到光照後，會使電子電洞對有分離的現象產生，雖然電子電洞對的分離可產生氧化作用，但對於實際的應用上來說也有一些缺點存在，第一、二氧化鈦的能隙較寬，因此，對紫外光的吸收能力遠大於可見光，第二、光激發所產生的電子電洞對很容易重新結合，因而影響了光催化的效率。為了改善這些缺點，許多學者開始研究將金屬負載於二氧化鈦的表面上以提升光觸媒的光催化活性。將金屬負載於二氧化鈦後，當照光時，會使得二氧化鈦中的電子被激發而產生電子電洞對分離的現象，這時金屬離子會與電洞搶電子，使得電子電洞無法重新結合，進而使得二氧化鈦的表面上產生更多的  $\cdot\text{OH}$  和  $\cdot\text{O}^2$  以增加觸媒的氧化能力，藉以增強其光催化的活性。

Mardani et.al[21]改良共沉澱法及熱解法製備摻雜 Cu 及 Fe 之 ZnO 光觸媒，並將觸媒加入亞甲基藍溶液中於可見光下做測試，探討氧化鋅光觸媒在鐵與銅的添加後是否能增加觸媒之光催化效果，實驗結果顯示：(1)鐵及銅的添加能使觸媒的晶體尺寸降低，使得反應的面積增加，讓光催化活性因而提升；(2)銅和鐵於鋅上具有反應活性；(3)與氧化鋅相比，改質後的觸媒能隙較小，使得電子-電洞對可以更快的產生，讓光催化反應更容易進行，從分析及實驗結果得知，以鐵和銅改質的 ZnO 光觸媒較 ZnO 有更好的光催化活性，是因為添加鐵及銅不但能減少觸媒的晶體尺寸，還能減少觸媒的能隙，因此相較於改質前有較佳的去除亞甲基藍之效果。

Liu et.al[22]先以溶膠凝膠法製備  $\text{TiO}_2$  奈米粒子，再以簡單的化學還原法添加鎳製備出不同比例(3%、6%、9%、12%)的  $\text{Ni/TiO}_2$  光觸媒，並以甲基橙(MO)溶液做測試，透過實驗發現  $\text{Ni/TiO}_2$  光觸媒於太陽光下反應的光催化效果較紫外光好，這是由於在降解過程中光催化的活性是受電子電洞對再結合率影響的，以鎳改質  $\text{TiO}_2$  後，當  $\text{Ni/TiO}_2$  光觸媒在照光時，鎳的電子會從價帶躍升至導帶然後跑到二氧化鈦的表面上，再與氧氣反應形成  $\cdot\text{O}^2$ ，而  $\cdot\text{O}^2$  可以促進光催化的反應。

Vincenzo et.al[23]以 ZnO 摻雜三種貴金屬(Ag、Au、Pt)，製備出不同比例(0.5%、1%)之光觸媒，探討其在紫外光與可見光的照射下對咖啡因的去除效率，實驗結果發現 1% Ag/ZnO 和 1% Au/ZnO 有最佳的去除效果，Ag、Au 的摻雜使觸媒在可見光下具有光活性，這是由於金屬奈米粒子表面電漿共振造成的現象，在可見光的照射下咖啡因有不錯的去除效率，另外貴金屬奈米粒子扮演了使電子-電洞再結合的角色，因此在紫外光下咖啡因幾乎達到完全降解。

Elhalil et.al[24]以共沉澱法製備 ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，再以 Solid state impregnation 摻雜 Mg 得到樣品 Mg-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，實驗結果發現 Mg 的摻雜會增強樣品在紫外光波長的吸收值，因此能提升在紫外光照射下的光催化活性，與 ZnO 和 P-25 TiO<sub>2</sub> 相比，1% Mg-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 對咖啡因之光降解有最佳的降解效率，此外，咖啡因的吸附量與光催化效率具有高度相關，相較於 ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，1% Mg-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 明顯具有較大的吸附量，推測是由於 MgO 和 ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 混合金屬氧化物之間的協同作用導致。

### 2.2.2 添加非金屬

添加金屬雖然能降低觸媒的電子電洞對再結合率，但卻無法改善二氧化鈦能隙過寬的問題，因此，有學者開始以添加非金屬的方式來改質二氧化鈦，例如：氮(N)或硫(S)，這些非金屬的添加可以使二氧化鈦的能隙縮小，讓光觸媒對光的吸收延升至可見光區的範圍，使其在可見光下也有較好的光催化能力。

Lin et.al[25]以溶膠凝膠法製備同時摻雜矽和鐵的二氧化鈦觸媒，而他們也分別在二氧化鈦中單獨摻雜鐵及矽製備成 Fe-TiO<sub>2</sub> 及 Si-TiO<sub>2</sub> 光觸媒，指出由於矽的摻雜可以減少二氧化鈦的能隙，所以 Si-TiO<sub>2</sub> 的光催化效果會比 TiO<sub>2</sub> 好，對於 Si&Fe-TiO<sub>2</sub> 觸媒來說，添加鐵及矽的二氧化鈦可以使觸媒吸收紫外光區及可見光區的光之能力提升，因此相較其他觸媒而言，Si,Fe&TiO<sub>2</sub> 有較佳的去除能力。

Du et.al[26]利用溶劑熱法及硝化步驟(於 700°C 下，通入 99.8%的氮氣反應 30 分鐘)製備奈米八面體、奈米顆粒、奈米球狀這三種不同結構的 N-TiO<sub>2</sub> 光觸媒，並將這三種改質後的觸媒與 P25 做測試，探討於可見光的照射下，以氮改質的二氧化鈦觸媒是否有助於增加光催化的效率，結果指出在 TiO<sub>2</sub> 中添加了 N 之後會在價帶之上或之下形成一額外能階，改變對光之吸收波長往長波長延伸，使產生更多分離的電子或電洞，從而促進污染物之光解作用，且也能從中計算出奈米八面體、奈米顆粒、奈米球狀 N-TiO<sub>2</sub> 的能隙分別為 2.89eV、2.91eV、2.95eV。

Gómez-Avilés et.al[27]以溶膠凝膠法製備 TiO<sub>2</sub>，將 TiO<sub>2</sub> 與碳的前驅物-木質素混和於氫氧化鈉溶液中，在不同溫度下通入空氣及氮氣進行煅燒，探討 C-TiO<sub>2</sub> 對藥物成分之一的乙醯胺酚之太陽光降解，結果顯示樣品有 C-C 的存在，此種碳可做為光敏劑，在太陽光或可見光下增加光觸媒的活性，另外還發現到木質素的加入使樣品吸光有紅移的現象，在較高的溫度下煅燒，由於碳質材料的部分燃燒，可見光範圍內的吸收減少。在光催化活性測試中，部分樣品幾乎達到完全降解，因其結晶相為銳鈦礦，這是光催化應用中最活躍的 TiO<sub>2</sub> 相，此外，C 的摻雜使

TiO<sub>2</sub> 中存在空位，可做為電子捕獲中心，改善在可見光下的活性。

### 2.2.3 增加觸媒比表面積

光觸媒若有較大的比表面積，也可以提升光催化活性，較大的比表面積代表光觸媒在光照時有較多的反應面積，使其所能吸收的光也較多，因此，才能提升光觸媒之光催化效果。而提升二氧化鈦光觸媒的比表面積之方法有兩種，第一、將二氧化鈦製備成二氧化鈦奈米管(TNT)，第二、將二氧化鈦以高比表面積之觸媒改質，例如：活性碳(AC)，這兩種方式皆可以使二氧化鈦的比表面積提升，並增加其光催化活性。Liet.al[28]以溶膠凝膠法製備具有高比表面積的 TiO<sub>2</sub>/AC 光觸媒並以不同溫度(300°C、400°C、500°C、600°C、700°C)鍛燒，將 TiO<sub>2</sub>/AC 與 TiO<sub>2</sub> 分別於紫外光下及黑暗中做測試，結果顯示 AC 有助於抑制 TiO<sub>2</sub> 於高溫鍛燒時晶相轉變為金紅石相，此外 TiO<sub>2</sub>/AC 的 TiO<sub>2</sub> 之結晶相態也較純 TiO<sub>2</sub> 小，於 500°C 時 TiO<sub>2</sub>/AC 的晶粒尺寸為 30nm<40nm(TiO<sub>2</sub>)，進一步做比較銳鈦礦與金紅石於 TiO<sub>2</sub> 之分布比例，以 AC 有助於提高銳鈦礦結晶相之生成比例，於 500°C 時 TiO<sub>2</sub>/AC 之晶相比例提高為 95：5(銳鈦礦：金紅石)，除此，活性碳的添加會使觸媒的比表面積皆大幅的提升，也因為 TiO<sub>2</sub>/AC 具有高的比面積，使得觸媒能接收到光的面積增加，提升觸媒去除亞甲基藍的效果。

Xu et.al[29]以溶膠凝膠法製備 V- TiO<sub>2</sub>/AC 光觸媒，並探討在 250W 的鹵素燈(400nm)照射下，TiO<sub>2</sub>、V- TiO<sub>2</sub> 及 V- TiO<sub>2</sub>/AC 這三種觸媒對 X-3B 染料的去除效果，添加活性碳不但能使比表面積提高，也能讓孔洞體積變大，可以推測大的比表面積能使觸媒與反應介質接觸的面積增加，能讓觸媒的吸附能力提升，而孔洞體積的增加代表觸媒能吸附更多的污染物，因此，與 V- TiO<sub>2</sub> 相比時，V- TiO<sub>2</sub>/AC 更能有效的去除污染物，另外，鈦金屬的添加有利於增加可見光的吸收，經分光光度計分析後發現 V-TiO<sub>2</sub> 比 TiO<sub>2</sub> 所能吸收到光的範圍更多，這是因為在 TiO<sub>2</sub> 中添加鈦，會使 TiO<sub>2</sub> 的能隙中產生一個摻雜能階，使其對光產生紅移現象，增加對可見光之吸收能力，能讓電子更容易從價帶躍升至導帶，進而產生光催化的效果，觸媒中的電子所需吸收光的能量減少，代表光的能量降低仍可以產生光催化作用，也就是說 V-TiO<sub>2</sub> 能利用可見光來去除污染物的效能提高，所以添加鈦確實能提高光降解污染物的能力。

Liu et.al[30]以溶膠凝膠法與微波的輔助製備 N 和 La 共摻雜的 TiO<sub>2</sub>/AC 觸媒，探討在不同的 La 劑量(0.01、0.001、0.0005)和 N- TiO<sub>2</sub>/AC 等觸媒對 PAH 當中苯的去除效果，從結果可知藉由 La-N 共摻雜有效地將吸收光譜擴展到可見光區域，使得觸媒得已在可見光下產生光催化作用，並藉由活性碳的搭載提高了比表面積、孔洞體積增加、和較小的粒徑，大幅的提高了吸附能力，而且摻雜了 La 進入 TiO<sub>2</sub> 後促進了催化劑表面的氧空位和 Ti<sup>4+</sup> 的形成，促進了苯分子的吸附，另外 La-N 共摻雜可以促進光生電子和電洞的分離和加速光電流載體的傳輸。

Olga et. al[31]以含浸法將 ZnO 負載於沸石上(ZnO/ZEO)，透過吸附和光催化去除咖啡因，分別在黑暗與紫外光照射兩種不同情況下，觀察其對咖啡因之去除



效率。結果顯示 ZnO 以纖鋅礦的結構存在於沸石的中孔及微孔中，由於 ZnO 的嵌入，ZnO/ZEO 相較於沸石在紫外光區域有更高的吸收強度，咖啡因去除方面，在黑暗條件下，ZEO 與 ZnO/ZEO 之咖啡因去除率皆為 60%，在紫外光照射下，ZEO 去除效果沒有明顯增加，而 ZnO/ZEO 幾乎將咖啡因完全去除，證實在紫外光照射下，由於 ZnO 光觸媒的存在，咖啡因的去除率明顯提升。沸石本身具有高比表面積、高吸附容量，而 ZnO 經由光催化之後表現出良好的吸附效果，實驗結果說明了吸附劑搭配光觸媒能夠有效去除咖啡因。

### 2.3 活性碳介紹

舉凡存在於自然環境中之含碳成份較多的動、植、礦物之物質，其經過適當處理後均可成為活性碳；隨著原料來源之不同，活性碳之化學成份亦不一致，源自獸骨者，含碳量僅約 10%，源自木材者含碳量則高達 98%，大致可將活性碳分類：(1)骨炭及輕質木材與褐炭所得之活性碳，適合用作脫色劑用途；(2)源自中質木材及椰子殼製成之活性碳，適於作回收氣體用；(3)源自重質木材且經特別處理之活性碳則適於供作防毒面具之吸附劑，因此，在活性碳的製造來源上有部份學者以資源循環再利用之觀點，使用農業廢棄物進行活性碳之製備，除了可以減少農業廢棄物之產量與處理費用外，更可以活絡農業廢棄物之循環再生/再製促進資源有效利用。活性碳的製造主要是將天然材質如無煙煤等物質經過碳化、活化等步驟，使其增加吸附能力及表面活性而成為我們所需的活性碳，製造步驟如下所述[32]:

(1) 碳化：係將含碳原料經熱解 (pyrolysis) 過程，即在缺氧環境下加熱，使原料裂解成低分子化合物及碳的殘留物。在熱解過程中，所用原料種類、熱解溫度、溫度上升速率、熱解時間及連續或批式操作均可能影響產物成份及碳含量。對活性碳之吸附性具有影響的孔隙構造及比表面積將隨碳化溫度而變化，因此適當選擇碳化溫度相當重要（一般約在 600~800°C 之間）。碳化過程可依溫度分為三階段[33]：(a) 298-473K 水分的損失；(b) 473-773K 這個階段的重量損失主要是揮發物與焦油釋出，使整個密度下降，而且基本的焦炭結構會形成；(c) 773-1123K 在此階段重量損失已經非常小，整體密度會有些微上升。

(2) 活化：由於碳化過程中，經常會有膠質物質及其他物質形成而附著在活性碳結構邊緣上，堵塞了部份孔隙度造成比表面積減少而影響其吸附能力之情形，因此尚需藉著活化過程使孔隙入口變大，來增加其吸附面積以提昇吸附能力。另外有時活化的目的係為配合不同需要而製造具有均勻孔徑之細孔。活化過程大致上可分為氣體活活化法與藥品活活化法等二大類，而氣體活活化法係屬物理活活化法，藥品活活化法則為化學性活活化法[34-35]。



## 2.4 吸附模式與光反應動力模式探討

### 2.4.1 吸附模式

為說明在恆溫下吸附劑以及吸附物質之間的吸附平衡關係，許多學者利用假設吸附機制，發展出等溫吸附曲線數學式，等溫吸附曲線以經驗模式為主，可以解釋吸附平衡關係。最早是由 Freundlich(1907)根據實驗結果提出等溫吸附模式；隨後 Langmuir(1916)提出了單分子層吸附理論；於 1938 年，Brunayer、Emmett 與 Tellery 則根據 Langmuir 的假設與理論推導出多分子層吸附模式，又簡稱 B.E.T. 吸附方程式，此三種模式為目前解析吸附現象時最常用之模式，用於比較吸附劑對污染物的吸附性能[36-37]。

(a)Langmuir 為典型的單層等溫吸附曲線，推導的基礎為當考慮吸附時所有表面行為均相等。假設表面有許多活性位點，每一個位點可以吸附一個分子，並且每個吸附位點對吸附質的親和作用力均相同，當一個吸附位點吸附分子時，並不影響其他分子之吸附效應，且吸附一分子後便不會進行脫附，在所有活性位置均吸附一分子後因不再脫附，依照公式所得出之表面單層吸附量即為單位質量之最大吸附量。

$$q = q_m \frac{K_{ads}C}{1+K_{ads}C} \quad --(1)$$

$q$  = 吸附濃度(被吸附物質量/吸附劑質量); $q_m$  = 最大吸附量(被吸附物質量/吸附劑質量); $C$  = 被吸附物質之液相濃度; $K_{ads}$  = 被吸附物質對吸附劑之親和力常數  
 $0 < K_{ads} < 1$  為有利吸附 (favorable adsorption)

$K_{ads} > 1$  為不利吸附 (unfavorable adsorption)

$K_{ads} = 1$  為直線吸附 (linear adsorption)

$K_{ads} = 0$  為不可逆吸附 (irreversible adsorption)

(b)Freundlich 等溫吸附模式為理想的多層吸附模式，此模式之基本假設為固相表面具有不同的吸附位點，且每一吸附位點具有不同的吸附能力，常用於表面不均勻之吸附劑在一定濃度範圍對單一溶質系統的等溫吸附。

$$q = KC^{1/n} \quad --(2)$$

$q$  = 吸附濃度(被吸附物質量/吸附劑質量); $K$  = 吸附劑的吸附容量(被吸附物質量/吸附劑質量); $C$  = 被吸附物質之液相濃度;

$n$  = 吸附劑親和力( $n > 1$ ，表示有利於吸附， $n = 1$ ，表示為線性吸附， $n < 1$ ，表示不利於吸附)。

(c) BET 多層吸附即為一個孔洞進行多次的吸附，吸附的各層之間沒有相互作用，但吸附能力可能隨著吸附層的增加而遞減。BET 公式如下：

$$\frac{x}{m} = \frac{ax_m C_e}{(C_s - C) \left[ 1 + (a-1) \frac{C_e}{C_s} \right]} \quad --(3)$$

$x_m$  = 單層最大吸附量; $C_s$  = 污染物在水中的飽和濃度; $a$  = BET 吸附常數

## 2.4.2 光反應動力模式

為了對稻殼活性碳光觸媒對於咖啡因去除之光反應動力有更清楚的了解，明白反應時之速率限制步驟、反應速率常數，以做為評估其未來應用之可行性，將以近年學者常用於水體污染物-亞甲基藍、甲基橙降解之光反應動力模式進行探討，分別使用偽一階及偽二階動力模式進行[38-39]，模式如下：

(1)偽一階動力方程式：

在偽一階動力方程式中表現出的結果代表，若其中一種反應物的濃度大大超過另一種反應物，或保持其中一種反應物濃度恒定不變的情況下，則此反應會表現出一級反應的特徵，故稱為偽一級反應。

$$\text{Log}(q_e - q_t) = \text{log } q_e - \left[\frac{k_1}{2.303}\right] * t \quad \text{--(4)}$$

$q_e$ =平衡時的最大吸附量

$q_t$ =單位時間吸附量

$k_1$ =反應動力常數

(2)偽二階反應動力方程式：

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{h} + \frac{1}{q_e} t, h = k_2 \times q_e^2 \quad \text{--(5)}$$

$q_e$ :最大吸附量

$q_t$ :單位時間的吸附量

$k_2$ :反應動力常數

$h$ :初始吸附速率

## 2.5 文獻總結

有鑒於以前所使用的二氧化鈦光觸媒之比表面積小、對可見光的吸收能力差且不易從溶液中分離，不僅使得光催化活性不佳，於實際應用上的使用效率也不高，為了要提升二氧化鈦的光催化能力，學者們陸續研究出了不同的改質方式，像是添加金屬可以降低觸媒的電子電洞對再結合率、添加非金屬能使觸媒的能隙減少或者增加光觸媒之比表面積使其所能接收到光的反應面積增加，這些方法都能使二氧化鈦的光催化活性提升，其中我們選擇以增加比表面積的方式來提升觸媒的光催化活性。

在文獻中提到，以添加活性碳的方式來改質二氧化鈦，是因為添加活性碳有幾項優點：(1)能增加光觸媒的比表面積且減少孔隙體積，(2)會產生紅移現象，表示提升了觸媒對可見光的吸收能力，(3)於高溫鍛燒時能抑制金紅石相的生成，(4)能使觸媒的能隙減少，(5)二氧化鈦負載於活性碳上，會使觸媒容易從溶液中被分離。因此，本研究選擇以活性碳進行光觸媒之改良實驗評估其對廢水中咖啡因之

光降解效果，以常見之農業廢棄物-稻殼為原料，以微波方式取代傳統電加熱方式製備稻殼活性碳，再以含浸法將二氧化鈦負載其上進行光觸媒製備，探討其對於咖啡因之吸附模式及光反應動力機制，最後評估經改質之光觸媒對廢水中咖啡因之降解效用。

# 第三章 實驗步驟與方法

## 3.1 實驗藥品

1. 氯化鋅(CAS No. 7646-85-7 | Zinc chloride Technipur,  $\geq 99.0\%$ ,  $ZnCl_2$ )
2. 氫氧化鉀(CAS No.1310-58-3 | Potassium hydroxide, 85.0%, KOH)
3. 咖啡因(CAS No.58-08-2 | Caffeine,  $C_8H_{10}N_4O_2$ )
4. 四異丙烷氧化鈦(CAS No.546-68-9 | Titanium(IV) isopropoxide, 97%)
5. 稻殼(台中農地)
6. 異丙醇(67-63-0 | Isopropyl alcohol,  $\geq 99.7\%$ ,  $(CH_3)_2CHOH$ )
7. 氮氣(CAS No.7727-37-9 | Nitrogen Compressed Gas, 100%)
8. 二氧化碳(CAS No.124-38-9 | Carbon dioxide, 100%)
9. 氦氣(CAS No.7440-59-7 | Helium Gas, 100%)
10. 空氣(CAS No.- | Compressed AiR)

## 3.2 製備流程

(1)微波法製備稻殼活性碳(如圖 3-1 所示):

1. 首先以田口法設計製備之試程，探討參數:微波功率、微波時間、活化方式。
2. 以二次水清洗稻殼後，以  $110^\circ C$  隔夜乾燥。
3. 將洗淨乾燥稻殼進行碳化處理。
4. 以田口法設計之試程進行微波加熱反應製備活性碳。
5. 以二次水清洗製備之活性碳，烘乾備用。

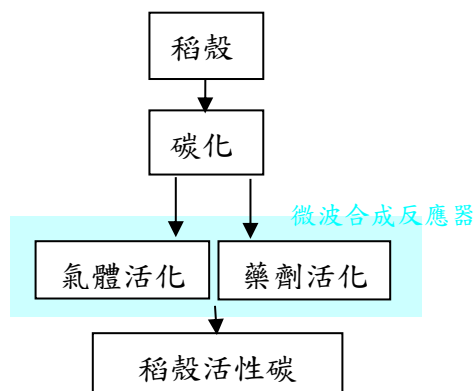


圖 3-1 稻殼活性碳製備流程圖

(2)過量水溶液法製備  $TiO_2$ -稻殼活性碳光觸媒(如圖 3-2 所示):

1. 首先以田口法設計製備試程，探討參數: $TiO_2$  負載量、鍛燒溫度、通入氣體種類。
2. 以異丙醇配製 TTIP 溶液。
3. 加入稻殼活性碳進行過量水溶液含浸法程序。
4. 以攪拌加熱使溶液揮發至泥濘狀。

5.以高溫鍛燒爐進行不同溫度鍛燒處理，即可獲得改質光觸媒。

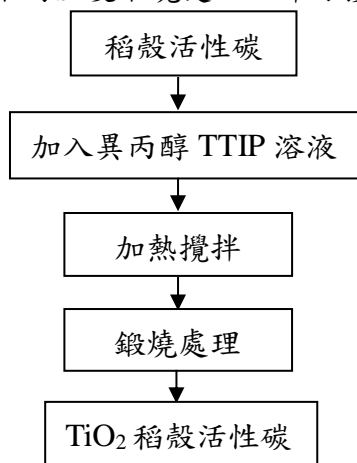


圖 3-2 TiO<sub>2</sub> 稻殼活性碳製備流程圖

### (3)光觸媒降解咖啡因測試

1.建置咖啡因標準檢量線，如圖 3-3 所示，分析波長設為 272nm。

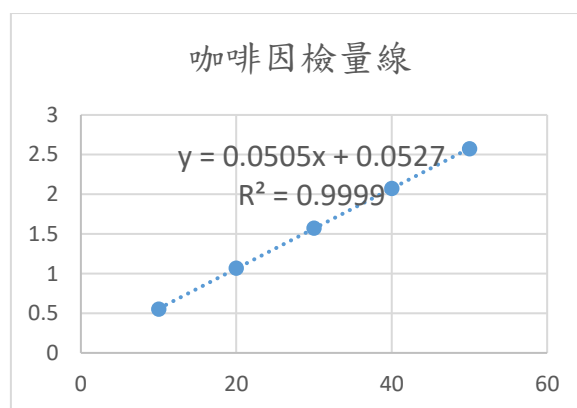


圖 3-3 咖啡因檢量線

- 2.配置咖啡因反應溶液。
- 3.將 TiO<sub>2</sub>-稻殼活性碳光觸媒加入反應溶液進行暗反應，以達吸脫附平衡。
- 4.打開燈源進行光催化反應降解咖啡因，光源為 UVA 與可見光二種。
- 5.步驟 3 和 4，於反應過程抽取反應溶液，經過濾後以分光光度計測量吸光值觀察反應前後咖啡因濃度變化。

### 3.3 田口法直交表設計

表 3-1 以田口法直交表設計的實驗試程，將稻殼以不同的化學藥劑活化，並設定不同瓦數及時間進行微波加熱製備稻殼活性碳，比較不同條件下何種因子為主要影響活性之因子，以及何者條件具有最佳的去除效果。表 3-2 以田口法直交表設計的實驗試程，以該試程製備樣品並進行吸附測試，可比較出效果最佳之樣品，將測試結果帶入 ANOVA 分析，可得各因子之影響程度，最終獲

得最佳活化條件。

表 3-1 田口法實驗設計之條件--稻殼活性碳

| Factor<br>Level | Power(w) | Time<br>(sec) | Chemical          |
|-----------------|----------|---------------|-------------------|
| a               | 200      | 300*1         | H <sub>2</sub> O  |
| b               | 600      | 300*3         | KOH               |
| c               | 1000     | 300*5         | ZnCl <sub>2</sub> |

表 3-2 田口法直交表實驗設計--稻殼活性碳

| Factor<br>Round | Power(w) | Time<br>(sec) | Chemical | Sample                            |
|-----------------|----------|---------------|----------|-----------------------------------|
| 1               | a        | a             | a        | RH-H <sub>2</sub> O/200w,300*1    |
| 2               | a        | b             | b        | RH-KOH/200w,300*3                 |
| 3               | a        | c             | c        | RH-ZnCl <sub>2</sub> /200w,300*5  |
| 4               | b        | a             | c        | RH-ZnCl <sub>2</sub> /600w,300*1  |
| 5               | b        | b             | a        | RH-H <sub>2</sub> O/600w,300*3    |
| 6               | b        | c             | b        | RH-KOH/600w,300*5                 |
| 7               | c        | a             | b        | RH-KOH/1000w,300*1                |
| 8               | c        | b             | c        | RH-ZnCl <sub>2</sub> /1000w,300*3 |
| 9               | c        | c             | a        | RH-H <sub>2</sub> O/1000w,300*5   |

表 3-3 以田口法直交表設計的實驗試程，將稻殼活性碳添加不同重量百分比之金屬鈦，在不同氣體及溫度下進行煅燒，比較不同條件下何種因子為主要影響活性之因子，以及何者條件具有最佳的去除效果。表 3-4 以田口法直交表設計的實驗試程，以該試程製備樣品並進行光催化活性測試，可比較出效果最佳之樣品，將測試結果帶入 ANOVA 分析，可得各因子之影響程度，最終獲得最佳製備參數。

表 3-3 田口法實驗設計之條件

| Factor<br>Level | Ti<br>(wt.%) | Temp<br>(°C) | Gas            |
|-----------------|--------------|--------------|----------------|
| a               | 5%           | 400          | N <sub>2</sub> |
| b               | 10%          | 500          | Air            |
| c               | 30%          | 600          | He             |

表 3-4 田口法直交表實驗設計

| Factor<br>Round | Ti<br>(wt.%) | Temp<br>(°C) | Gas | Sample                              |
|-----------------|--------------|--------------|-----|-------------------------------------|
| 1               | a            | a            | a   | RH-KOH+5%TTIP/400°C,N <sub>2</sub>  |
| 2               | a            | b            | b   | RH-KOH+5%TTIP/500°C,Air             |
| 3               | a            | c            | c   | RH-KOH+5%TTIP/600°C,He              |
| 4               | b            | a            | b   | RH-KOH+10%TTIP/400°C,Air            |
| 5               | b            | b            | c   | RH-KOH+10%TTIP/500°C,He             |
| 6               | b            | c            | a   | RH-KOH+10%TTIP/600°C,N <sub>2</sub> |
| 7               | c            | a            | c   | RH-KOH+30%TTIP/400°C,He             |
| 8               | c            | b            | a   | RH-KOH+30%TTIP/500°C,N <sub>2</sub> |
| 9               | c            | c            | b   | RH-KOH+30%TTIP/600°C,Air            |

### 3.4 吸附與光催化測試

首先配置 30mg / L 的咖啡因溶液，溶液的 pH 值約為 7.0，每個樣品取 100mg 加入至 100mL 的咖啡因溶液做測試，置於黑暗中持續攪拌 2 小時，每 15 分鐘吸取一次，離心後放入分光光度計中測量其吸光值，波常設為 272nm，將測量到的數值帶入檢量線公式即可得知濃度變化，計算其去除率。

光催化測試所使用的光源為紫外光(UVA, 365nm)及可見光(日光燈)，以五支燈管照射 2 小時，每 15 分鐘吸取一次，離心後測量其吸光值，帶入公式計算去除率，將吸附與光催化之結果做比較，探討光催化對於去除效果的影響。

最後以最佳條件之樣品做進一步的探討，包括不同光源之光催化活性，觸媒反應劑量與去除率的相對關係，以及咖啡因濃度的影響。

### 3.5 實驗試程

依據實驗規劃，以稻殼為原物料製備活性碳進行實驗，下表 3-5 為碳化條件試程，碳化後以微波加熱進行活化，表 3-6 為稻殼活性碳製備試程。而表 3-7 為稻殼活性碳進行咖啡因吸附測試，以了解稻殼活性碳之吸附效果。結果得知經由 KOH 活化後之稻殼活性碳具有最佳吸附效果，將稻殼活性碳作為擔體添加金屬鈦製成複合光觸媒，下表 3-8 為不同條件之光觸媒測試試程。

表 3-5 碳化條件測試製備試程表

| 試程 | 原物料 | 鍛燒溫度<br>(°C) |
|----|-----|--------------|
| 1  | 稻殼  | 600          |
| 2  | 稻殼  | 600          |
| 3  | 稻殼  | 600          |
| 4  | 稻殼  | 600          |
| 5  | 稻殼  | 600          |
| 6  | 稻殼  | 600          |
| 7  | 稻殼  | 600          |
| 8  | 稻殼  | 600          |
| 9  | 稻殼  | 600          |
| 10 | 稻殼  | 600          |
| 11 | 稻殼  | 600          |
| 12 | 稻殼  | 600          |
| 13 | 稻殼  | 600          |
| 14 | 稻殼  | 600          |
| 15 | 稻殼  | 600          |
| 16 | 稻殼  | 600          |
| 17 | 稻殼  | 600          |
| 18 | 稻殼  | 600          |
| 19 | 稻殼  | 600          |

表 3-6 活化條件測試製備試程表

| 試程 | 原物料 | 活化<br>(gas/chemical) | 功率<br>(w) | 時間<br>(sec) |
|----|-----|----------------------|-----------|-------------|
| 1  | 稻殼  | H <sub>2</sub> O     | 1000      | 300*5       |
| 2  | 稻殼  | KOH                  | 600       | 300*5       |
| 3  | 稻殼  | ZnCl <sub>2</sub>    | 1000      | 300*3       |
| 4  | 稻殼  | N <sub>2</sub>       | 200       | 300*1       |
| 5  | 稻殼  | H <sub>2</sub> O     | 1000      | 300*5       |
| 6  | 稻殼  | CO <sub>2</sub>      | 600       | 300*3       |
| 7  | 稻殼  | KOH                  | 200       | 300*3       |
| 8  | 稻殼  | ZnCl <sub>2</sub>    | 200       | 300*5       |
| 9  | 稻殼  | ZnCl <sub>2</sub>    | 600       | 300*1       |



|    |    |                   |      |       |
|----|----|-------------------|------|-------|
| 10 | 稻殼 | KOH               | 1000 | 300*1 |
| 11 | 稻殼 | CO <sub>2</sub>   | 1000 | 300*1 |
| 12 | 稻殼 | KOH               | 600  | 300*5 |
| 13 | 稻殼 | KOH               | 600  | 300*5 |
| 14 | 稻殼 | KOH               | 600  | 300*5 |
| 15 | 稻殼 | KOH               | 600  | 300*5 |
| 16 | 稻殼 | ZnCl <sub>2</sub> | 600  | 300*5 |
| 17 | 稻殼 | KOH               | 200  | 300*3 |
| 18 | 稻殼 | KOH               | 600  | 300*5 |
| 19 | 稻殼 | KOH               | 1000 | 300*1 |
| 20 | 稻殼 | ZnCl <sub>2</sub> | 200  | 300*5 |
| 21 | 稻殼 | ZnCl <sub>2</sub> | 600  | 300*1 |
| 22 | 稻殼 | ZnCl <sub>2</sub> | 1000 | 300*3 |
| 23 | 稻殼 | KOH               | 600  | 300*5 |
| 24 | 稻殼 | H <sub>2</sub> O  | 200  | 300*1 |
| 25 | 稻殼 | H <sub>2</sub> O  | 600  | 300*3 |
| 26 | 稻殼 | H <sub>2</sub> O  | 1000 | 300*5 |
| 27 | 稻殼 | KOH               | 600  | 300*5 |
| 28 | 稻殼 | KOH               | 600  | 300*5 |
| 29 | 稻殼 | KOH               | 600  | 300*5 |
| 30 | 稻殼 | KOH               | 600  | 300*5 |
| 31 | 稻殼 | KOH               | 600  | 300*5 |
| 32 | 稻殼 | KOH               | 600  | 300*5 |

表 3-7 稻殼活性碳對咖啡因溶液吸附效果測試試程

| 試程 | 咖啡因濃度<br>(mg/L) | 反應條件 | 反應時間<br>(min) | 反應之樣品                      | 活性碳量<br>(mg) |
|----|-----------------|------|---------------|----------------------------|--------------|
| 1  | 30              | 暗反應  | 120           | RH                         | 50           |
| 2  | 30              | 暗反應  | 120           | RH-H <sub>2</sub> O 1000w  | 50           |
| 3  | 30              | 暗反應  | 120           | RH-KOH                     | 50           |
| 4  | 30              | 暗反應  | 120           | RH-CO <sub>2</sub> 600w    | 50           |
| 5  | 30              | 暗反應  | 120           | RH-KOH 600w                | 50           |
| 6  | 30              | 暗反應  | 120           | P25                        | 50           |
| 7  | 30              | 暗反應  | 120           | RH-H <sub>2</sub> O 1000w  | 50           |
| 8  | 30              | 暗反應  | 120           | RH-CO <sub>2</sub> 600w    | 50           |
| 9  | 30              | 暗反應  | 120           | RH-ZnCl <sub>2</sub> 1000w | 50           |

|    |    |     |     |                            |     |
|----|----|-----|-----|----------------------------|-----|
| 10 | 30 | 暗反應 | 120 | RH-KOH 600w                | 50  |
| 11 | 30 | 暗反應 | 120 | RH-KOH 600w                | 100 |
| 12 | 30 | 暗反應 | 120 | RH-KOH 200w                | 50  |
| 13 | 30 | 暗反應 | 120 | RH-ZnCl <sub>2</sub> 200w  | 50  |
| 14 | 30 | 暗反應 | 120 | RH-ZnCl <sub>2</sub> 600w  | 50  |
| 15 | 30 | 暗反應 | 120 | RH-KOH 600w                | 200 |
| 16 | 30 | 暗反應 | 120 | RH-KOH 1000w               | 50  |
| 17 | 30 | 暗反應 | 120 | RH-CO <sub>2</sub> 1000w   | 50  |
| 18 | 30 | 暗反應 | 120 | AC                         | 50  |
| 19 | 30 | 暗反應 | 120 | RH-KOH                     | 50  |
| 20 | 30 | 暗反應 | 120 | RH-KOH 600w                | 50  |
| 21 | 30 | 暗反應 | 90  | RH-KOH+70%P25              | 100 |
| 22 | 30 | 暗反應 | 120 | RH-KOH+3%P25               | 100 |
| 23 | 30 | 暗反應 | 120 | RH-KOH+70%P25              | 100 |
| 24 | 30 | 暗反應 | 120 | RH-KOH+3%P25               | 100 |
| 25 | 30 | 暗反應 | 120 | RH-KOH+10%P25              | 100 |
| 26 | 30 | 暗反應 | 120 | RH-KOH+30%P25              | 100 |
| 27 | 30 | 暗反應 | 120 | RH-KOH+50%P25              | 100 |
| 28 | 30 | 暗反應 | 120 | RH-KOH+10%P25              | 200 |
| 29 | 30 | 暗反應 | 120 | RH-KOH 600w                | 100 |
| 30 | 30 | 暗反應 | 120 | RH-ZnCl <sub>2</sub> 600w  | 100 |
| 31 | 30 | 暗反應 | 120 | RH-KOH-Air                 | 100 |
| 32 | 30 | 暗反應 | 120 | RH-KOH+3%P25               | 100 |
| 33 | 30 | 暗反應 | 120 | RH-KOH 200w                | 100 |
| 34 | 30 | 暗反應 | 120 | RH-KOH 600w                | 100 |
| 35 | 30 | 暗反應 | 120 | RH-KOH 1000w               | 100 |
| 36 | 30 | 暗反應 | 120 | RH-KOH+5%P25               | 100 |
| 37 | 30 | 暗反應 | 120 | RH-ZnCl <sub>2</sub> 200w  | 100 |
| 38 | 30 | 暗反應 | 120 | RH-ZnCl <sub>2</sub> 600w  | 100 |
| 39 | 30 | 暗反應 | 120 | RH-ZnCl <sub>2</sub> 1000w | 100 |
| 40 | 30 | 暗反應 | 120 | RH-H <sub>2</sub> O 200w   | 100 |
| 41 | 30 | 暗反應 | 120 | RH-H <sub>2</sub> O 600w   | 100 |
| 42 | 30 | 暗反應 | 120 | RH-H <sub>2</sub> O 1000w  | 100 |
| 43 | 30 | 暗反應 | 120 | RH-KOH 600w                | 30  |
| 44 | 30 | 暗反應 | 120 | RH-KOH 600w                | 300 |

表 3-8 複合光觸媒對咖啡因溶液光催化活性測試試程

| 試程 | 咖啡因濃度<br>(mg/L) | 反應條件 | 反應時間<br>(min) | 反應之樣品                                   | 觸媒量<br>(mg) |
|----|-----------------|------|---------------|---|-------------|
| 1  | 30              | UVA  | 120           | P25                                     | 50          |
| 2  | 30              | UVA  | 120           | RH-KOH+30% TTIP                         | 50          |
| 3  | 30              | UVA  | 120           | RH-KOH+30% TTIP                         | 50          |
| 4  | 30              | UVA  | 120           | P25                                     | 50          |
| 5  | 30              | UVA  | 120           | RH+10%P25                               | 50          |
| 6  | 30              | UVA  | 120           | RH-KOH+30% TTIP                         | 100         |
| 7  | 30              | 可見光  | 120           | RH-KOH+30% TTIP                         | 100         |
| 8  | 30              | UVA  | 120           | RH+15%P25                               | 100         |
| 9  | 30              | UVA  | 120           | RH-KOH+15%P25                           | 100         |
| 10 | 30              | UVA  | 120           | RH-KOH+70%P25                           | 100         |
| 11 | 30              | UVA  | 120           | RH-KOH+3%P25                            | 100         |
| 12 | 30              | UVA  | 120           | RH-KOH+70%P25                           | 100         |
| 13 | 30              | UVA  | 120           | RH-KOH+70%P25                           | 200         |
| 14 | 30              | UVA  | 120           | RH-KOH+30%P25                           | 100         |
| 15 | 30              | UVA  | 120           | RH-KOH+50%P25                           | 100         |
| 16 | 30              | UVA  | 120           | RH-KOH+50%P25                           | 200         |
| 17 | 30              | UVA  | 120           | RH-KOH+10%P25                           | 100         |
| 18 | 30              | UVA  | 120           | RH-KOH+10%P25                           | 200         |
| 19 | 30              | UVA  | 120           | RH-KOH+3%P25                            | 100         |
| 20 | 30              | UVA  | 120           | RH-KOH+5%P25                            | 100         |
| 21 | 30              | UVA  | 90            | RH-KOH+5% TTIP<br>500°C,Air             | 100         |
| 22 | 30              | UVA  | 120           | RH-KOH+10% TTIP<br>500°C,He             | 100         |
| 23 | 30              | UVA  | 120           | RH-KOH+5% TTIP<br>400°C,N <sub>2</sub>  | 100         |
| 24 | 30              | UVA  | 120           | RH-KOH+10% TTIP<br>400°C,Air            | 100         |
| 25 | 30              | UVA  | 120           | RH-KOH+5% TTIP<br>600°C,He              | 100         |
| 26 | 30              | UVA  | 120           | RH-KOH+10% TTIP<br>600°C,N <sub>2</sub> | 100         |
| 27 | 30              | UVA  | 120           | RH-KOH+30% TTIP<br>400°C,He             | 100         |

|           |    |     |     |   |     |
|-----------|----|-----|-----|---|-----|
| <b>28</b> | 30 | UVA | 120 | RH-KOH+30% TTIP<br>500°C,N <sub>2</sub> | 100 |
| <b>29</b> | 30 | UVA | 120 | RH-KOH+30% TTIP<br>600°C,Air            | 100 |
| <b>30</b> | 30 | UVA | 120 | RH-KOH+10% TTIP<br>600°C,N <sub>2</sub> | 100 |
| <b>31</b> | 30 | UVA | 120 | RH-KOH+10% TTIP<br>400°C,Air            | 100 |
| <b>32</b> | 30 | UVA | 120 | RH-KOH+5% TTIP<br>500°C,Air             | 100 |
| <b>33</b> | 30 | UVA | 120 | RH-KOH+10% TTIP<br>500°C,He             | 100 |
| <b>34</b> | 30 | UVA | 120 | RH-KOH+5% TTIP<br>400°C,N <sub>2</sub>  | 100 |
| <b>35</b> | 30 | UVA | 120 | RH-KOH+30% TTIP<br>400°C,He             | 100 |
| <b>36</b> | 30 | UVA | 120 | RH-KOH+5% TTIP<br>600°C,He              | 100 |
| <b>37</b> | 30 | UVA | 120 | RH-KOH+30% TTIP<br>400°C,He             | 100 |
| <b>38</b> | 30 | UVA | 120 | RH-KOH+30% TTIP<br>500°C,N <sub>2</sub> | 100 |
| <b>39</b> | 30 | UVA | 120 | RH-KOH+30% TTIP<br>500°C,N <sub>2</sub> | 100 |
| <b>40</b> | 30 | UVA | 120 | RH-KOH+30% TTIP<br>600°C,Air            | 100 |
| <b>41</b> | 30 | UVA | 120 | RH-KOH+10% TTIP<br>500°C,N <sub>2</sub> | 100 |
| <b>42</b> | 30 | UVA | 120 | RH-KOH+10% TTIP<br>500°C,N <sub>2</sub> | 100 |
| <b>43</b> | 30 | UVA | 120 | RH-KOH+5% TTIP<br>600°C,He              | 500 |
| <b>44</b> | 30 | UVA | 120 | RH-KOH+5% TTIP<br>600°C,He              | 200 |
| <b>45</b> | 30 | UVA | 120 | RH-KOH+5% TTIP<br>600°C,He              | 50  |
| <b>46</b> | 30 | 可見光 | 120 | RH-KOH+5% TTIP<br>600°C,He              | 200 |

|    |    |     |     |                           |     |
|----|----|-----|-----|---------------------------|-----|
| 47 | 60 | UVA | 120 | RH-KOH+5%TTIP<br>600°C,He | 200 |
| 48 | 60 | 可見光 | 120 | RH-KOH+5%TTIP<br>600°C,He | 200 |
| 49 | 15 | UVA | 120 | RH-KOH+5%TTIP<br>600°C,He | 200 |
| 50 | 15 | 可見光 | 120 | RH-KOH+5%TTIP<br>600°C,He | 200 |

### 3.6 分析儀器

#### 1. 熱場發射掃描式電子顯微鏡(FE-SEM)，型號:日本 JEOL JSM-7800F

以聚焦電子束掃描樣品表面，電子數撞擊樣品產生訊號後由偵測器接收，利用接收物體表面所釋出的電子做為成像依據，另有加裝元素能量分析儀(Energy Dispersive Spectrometer, EDS)可對材料做進一步區域性的元素定性與定量分析。



圖 3-4 熱場發射掃描電子顯微鏡  
(來源:中興大學貴儀系統)

#### 2. X 光單晶繞射儀(XRD)，型號: Bruker D8 VENTURE

將 X 射線照射到物體上，物體中原子散射形成散射波，波與波之間相互干擾而產生衍射，分析衍射結果便可獲得晶體結構，主要用於各種材料組成的分析及微觀結構的觀察，如結晶狀態、結晶度、結晶分析及平均晶粒大小等等。



圖 3-5 X 光單晶繞射儀  
(來源:中興大學貴儀系統)

### 3.分光光度計 (UV Vis Spectrophotometer) ，型號:Thermos Genesys 10S UV-Vis

將含有各種波長的混合光分散為單一色光，各個單色光依次通過某一濃度之溶液，測定溶液對每種波長的吸光度，而後繪製出吸收光譜。此外，利用特定波長的單色光，將標準溶液與待測溶液之吸光度做比較，可做定量分析。



圖 3-6 分光光度計  
(本實驗室儀器)

### 4.元素分析儀(EA)

此儀器分析方法是利用垂直式燃燒管，將欲分析之物質盛於錫/銀金屬容器內，置於樣品自動供給器上，利用重力原理，定期加入 1150°C 左右燃燒管，在錫/銀之助燃下使樣品瞬間燃燒溫度高達 1800°C，促使樣品足以完全燃燒，再經過銅還原處理後，生成之  $N_2$ 、 $CO_2$ 、 $H_2O$  混合物經過特殊之分離管分離後，可利用熱傳導偵檢器(TCD)分別測定其含量，再經資料處理機運算，即可自動列計碳、氫、氮及硫之重量百分比。



圖 3-7 元素分析儀  
(中興大學貴儀系統)

### 5.微孔洞及表面積分析儀(BET) (92)，型號：Micromeritics ASAP 2020

以特定氣體為吸附質吸附在待測物表面，根據吸附量計算出量測物的表面積，此儀器可用來測定氮氣等溫吸脫附曲線、BET 表面積測定、微孔洞材料孔徑分析、微孔洞體積測定、氫氣等溫吸脫附曲線、二氧化碳等溫吸脫附曲線、無毒性可揮發溶劑分子等溫吸脫附曲線。



圖 3-8 微孔洞及表面積分析儀  
(來源:中原大學貴儀系統)

### 6.霍氏轉換紅外光譜儀(FTIR)，型號:德國 Bruker, Vertex 80v 及 Tensor 27

以含有多種頻率的光照射到樣品上，測量有多少的光被樣品吸收，而後將光束的頻率更改進行下一次的照射，此過程重複數次，所有數據整合分析後推斷出每個光波長下的吸光值，將產生的光譜與標準圖譜做對應即可得知樣品的官能基訊息。



圖 3-9 霍氏轉換紅外光譜儀  
(來源:清華大學貴儀系統)

## 第四章 結果與討論

### 4.1 原物料基本性質分析

原物料的組成元素為活性碳影響其活性的主要原因之一，為了解其組成，將原物料以元素分析儀進行基本元素占比含量分析。圖 4-1 為稻殼碳化前後差異，本研究以 RH 代稱。表 4-1 是稻殼經元素分析儀分析後所得到之基本元素占比(N、O、H、C)，從表中可以知道 RH 本身含碳量就不低，接近 40%，而含碳量高之原物料在後續的煅燒能保留較高的產量。

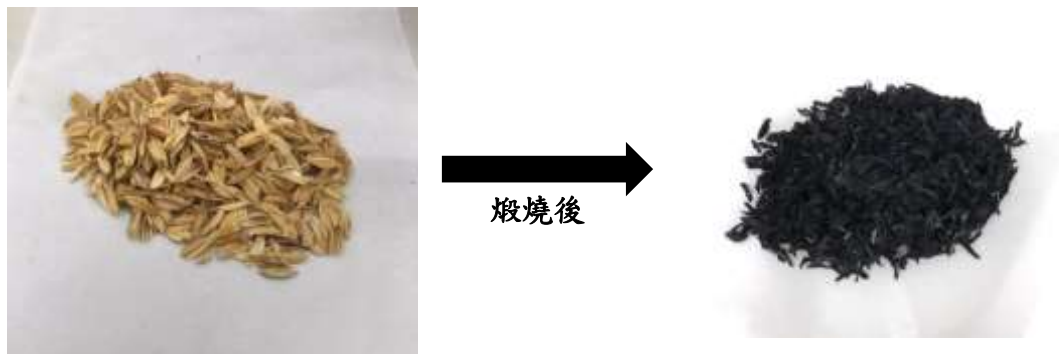


圖 4-1 稻殼、碳化後之稻殼

表 4-1 元素分析(EA)分析原物料元素占比

| sample | weight(mg) | N%   | C%    | H%   | O%    | else% | total% |
|--------|------------|------|-------|------|-------|-------|--------|
| RH     | 5.156      | 0.43 | 39.82 | 5.80 | 47.07 | 6.88  | 100    |

### 4.2 活性碳物理特性分析

#### 4.2.1 碳化程度

表 4-2 為碳化煅燒後之元素占比，經由碳化煅燒之後含碳量明顯提高，已超過 50%，佔了一半以上的元素占比，而 O 的占比下降許多，判斷其在煅燒時因高溫反應而燒失，也因為物質的燒失，使得每個樣品的碳比例都增加。此外，表中列出了以水氣及藥劑活化後之樣品，可以發現不論是物理性或是化學性活化元素占比皆沒有太大的差距，因此可以得知化學藥劑的添加並不會影響樣品的元素占比，C 含量比例介於 54~59%，且其燒失趨勢與 RH 相同，經活化處理後重量減少比例為 20~30%。



表 4-2 元素分析(EA)分析碳化後元素占比

| sample                             | weight(mg) | N%   | C%    | H%   | O%    | else% | total% |
|------------------------------------|------------|------|-------|------|-------|-------|--------|
| RH<br>600°C                        | 3.093      | 1.49 | 57.46 | 2.18 | 17.75 | 21.12 | 100    |
| RH-KOH<br>600w/300*5               | 2.499      | 0.96 | 59.98 | 2.40 | 20.39 | 16.27 | 100    |
| RH-ZnCl <sub>2</sub><br>600w/300*1 | 3.096      | 0.96 | 55.26 | 2.19 | 18.15 | 23.44 | 100    |
| RH-H <sub>2</sub> O<br>1000w/300*5 | 2.060      | 0.69 | 54.18 | 2.16 | 16.34 | 26.63 | 100    |

為了解樣品在煅燒後之碳化程度，需計算出樣品的 H/C 和 O/C 莫爾比，根據 IBI 及 EBC 規定，生物碳需符合 H/C 莫爾比 < 0.7 及 O/C 莫爾比 < 0.4 之規範 [40]，表 4-3 顯示出各樣品皆符合上述之生物碳規範，適合去除有機污染物。

表 4-3 各樣品 H/C、O/C 之莫爾比

| sample                             | H/C  | O/C  |
|------------------------------------|------|------|
| RH-600°C                           | 0.03 | 0.31 |
| RH-KOH<br>600w/300*5               | 0.04 | 0.34 |
| RH-ZnCl <sub>2</sub><br>600w/300*1 | 0.04 | 0.33 |
| RH-H <sub>2</sub> O<br>1000w/300*5 | 0.04 | 0.30 |

#### 4.2.2 比表面積極孔隙特性

表 4-4 為碳化及活化之樣品分析結果，比表面積依序為 RH-KOH > RH-H<sub>2</sub>O > RH > RH-ZnCl<sub>2</sub>，RH-KOH 擁有最大的比表面積 379.7 m<sup>2</sup>/g，顯示活化後確實有助於提升擴大孔洞結構，分析平均孔徑可以發現 RH、RH-H<sub>2</sub>O、RH-ZnCl<sub>2</sub> 呈微孔分布，RH-KOH 則具有中孔型態。孔隙體積大小則為 RH-KOH > RH-H<sub>2</sub>O >

RH-ZnCl<sub>2</sub> > RH，分析結果顯示不同的活化方式會影響其孔洞結構特性，推論吸附測試結果也會因此而有所差異。

表 4-4 活性碳特徵分析

| sample               | BET(m <sup>2</sup> /g) | pore volume(cm <sup>3</sup> /g) | pore size(nm) |
|----------------------|------------------------|---------------------------------|---------------|
| RH                   | 275.57                 | 0.112                           | 1.63          |
| RH-H <sub>2</sub> O  | 299.43                 | 0.130                           | 1.73          |
| RH-ZnCl <sub>2</sub> | 268.19                 | 0.113                           | 1.68          |
| RH-KOH               | 379.70                 | 0.213                           | 2.24          |

#### 4.2.3 表面型態與結構

將碳化及活化後之原物料以掃描式電子顯微鏡(FESEM)觀察其表面型態，圖 4-2 (a)、(b)為碳化後之稻殼，圖 4-2 (a)可以發現稻殼經碳化後結構呈塊狀，圖 4-2 (b)觀察到其具有許多孔洞生成，表面有些微雜質殘留。圖 4-2 (c)、(d)稻殼在微波加熱過程中通入水氣以物理方式活化，圖 4-2 (c)可以觀察到除了本來就存在的較大型孔洞，另外生成了一些較細小的孔洞，圖 4-2 (d)中同樣發現表面具有雜質的殘留。圖 4-2 (e)、(f)稻殼以通入氣體二氧化碳進行活化，圖 4-2 (e)其外觀結構呈現塊狀及片狀，圖 4-2 (f)可看出雖然仍有孔洞存在，但孔洞生成量不如水氣活化來的多，根據表面型態與結構之結果，推測以水氣活化之稻殼會有較佳的吸附效果，因此後續的製備本研究選擇在水氣環境中進行活化。

圖 4-3 為稻殼經由藥劑活化後之 FESEM 圖，圖 4-3 (a)、(b)稻殼以 KOH 活化後，再以 1000w 之微波功率進行加熱，圖 4-3 (a)可以看到表面有許多孔洞，圖 4-3 (b)將白色部分放大，由於微波功率過高，導致樣品表面受到破壞，影響到其孔洞的生成。圖 4-3 (c)、(d)同樣以 KOH 進行活化，微波功率為 600w，圖 4-3 (c)可以發現有許多較大的孔洞形成，圖 4-3 (d)表面沒有白色物質存在，結果顯示，以 600w 微波能生成孔洞，且不對樣品造成破壞。圖 4-3 (e)、(f)以 ZnCl<sub>2</sub> 活化，微波功率 600w，圖 4-3 (e)表面有許多細小孔洞，圖 4-3 (f)放大後可以看到樣品上具有白色顆粒物質，推測以 ZnCl<sub>2</sub> 活化後，於活性碳表面出現 Zn 顆粒。圖 4-3 (g)、(h)為 ZnCl<sub>2</sub> 活化，微波功率 200w 之樣品，圖 4-3 (g)可見許多孔洞在表面生成，將其以放大倍率觀察，圖 4-3 (h)發現到雖然有很多孔洞形成，卻因上述之 Zn 殘留物聚集，堵住了孔洞，對吸附造成極大的影響。

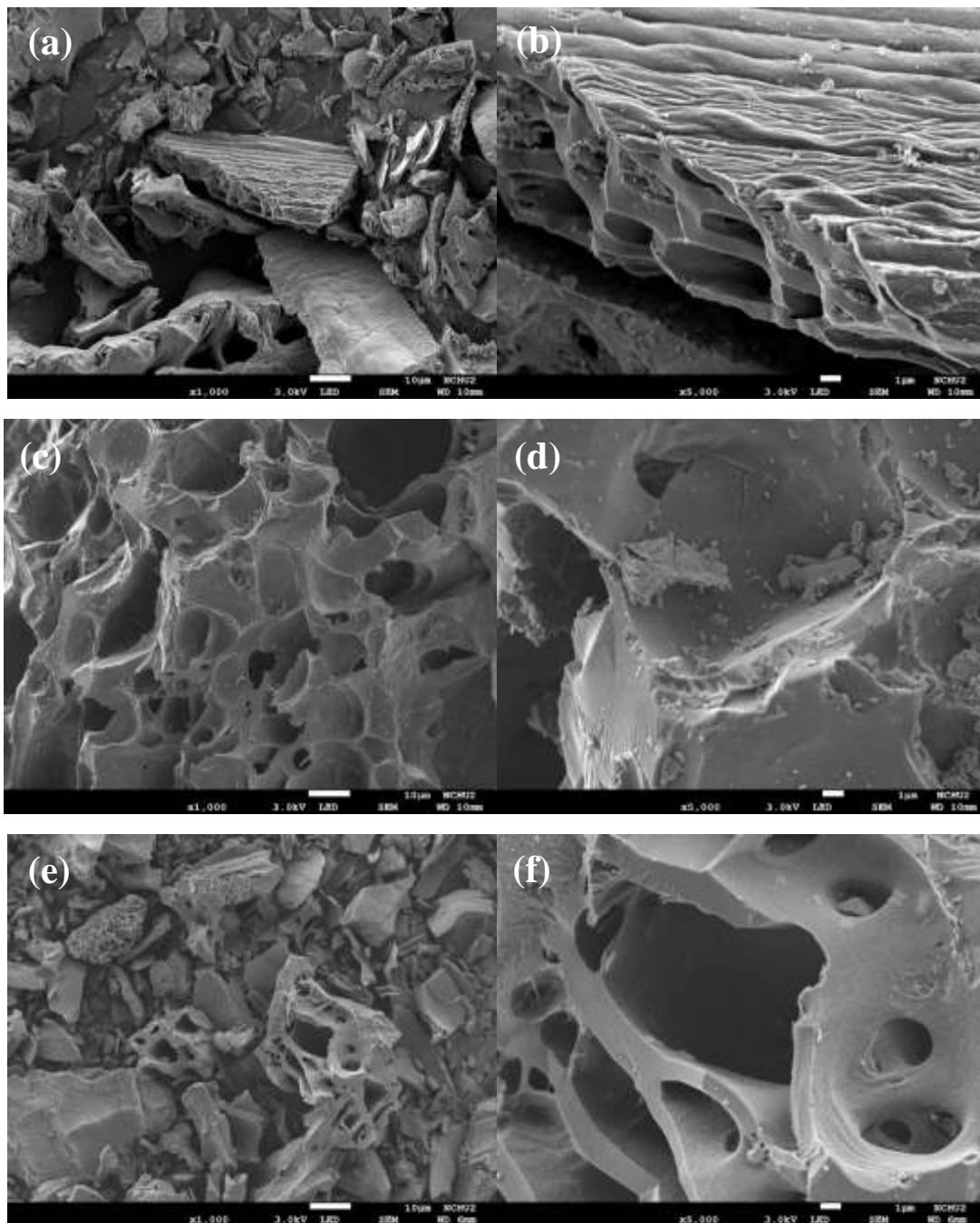


圖 4-2 稻殼碳化及氣體活化表面型態 FESEM 圖，(a) RH(倍率 x1000)，(b) RH(倍率 x5000)，(c) RH-H<sub>2</sub>O 1000w(倍率 x1000)，(d) RH-H<sub>2</sub>O 1000w(倍率 x5000)，(e) RH-CO<sub>2</sub> 600w(倍率 x1000)，(f) RH-CO<sub>2</sub> 600w(倍率 x5000)

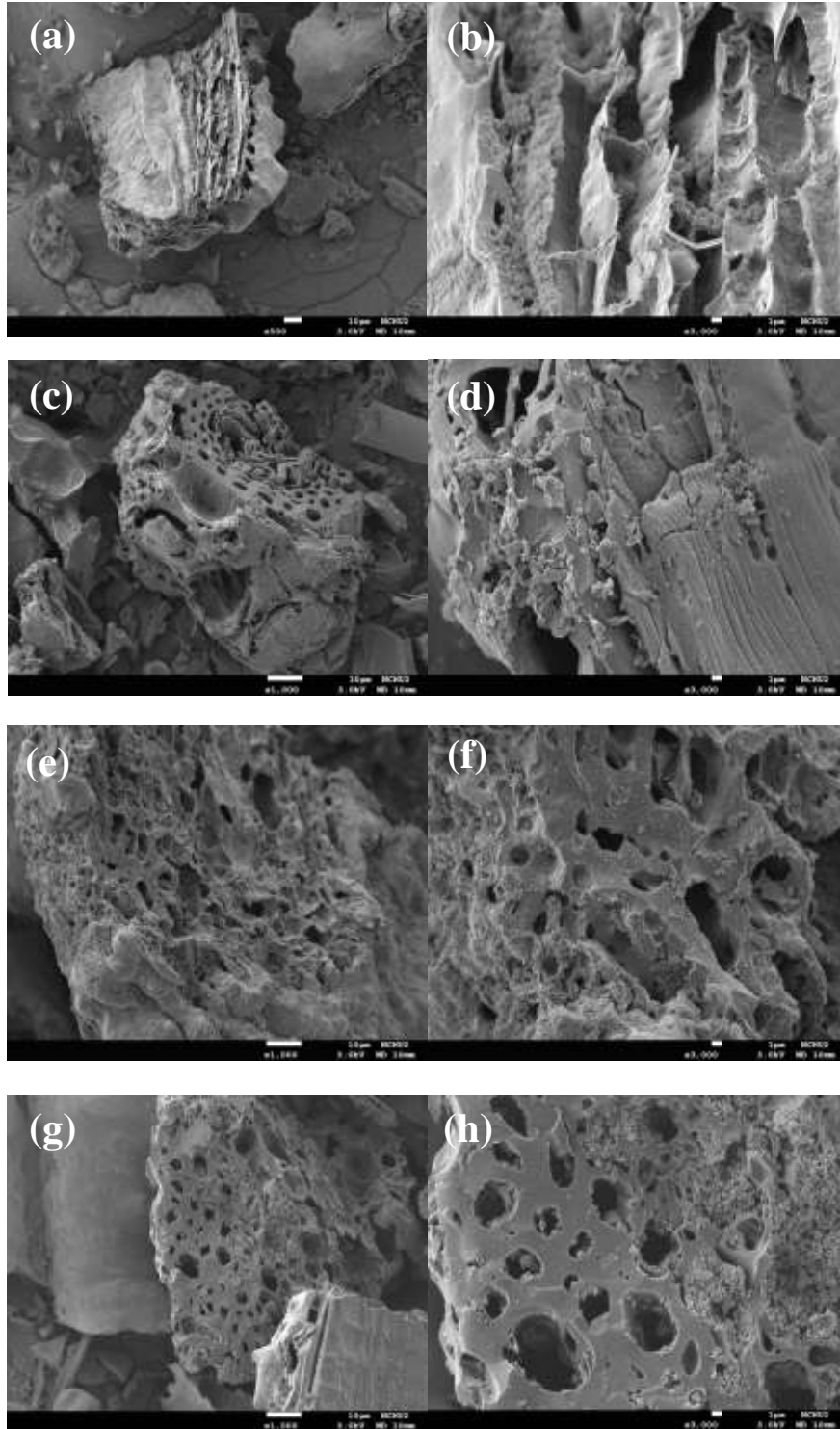


圖 4-3 稻殼經藥劑活化之表面型態 FESEM 圖，(a) RH-KOH 1000w，(b) RH-KOH 1000w，(c) RH-KOH 600w，(d) RH-KOH 600w，(e) RH-ZnCl<sub>2</sub> 600w，(f) RH- ZnCl<sub>2</sub> 600w，(g) RH-ZnCl<sub>2</sub> 200w，(h) RH- ZnCl<sub>2</sub> 200w

#### 4.2.4 表面官能基

除了孔洞結構之外，樣品的表面官能基對吸附效果同樣扮演了重要的角色，因此本研究對碳化稻殼及三種活化稻殼進行了 FTIR 分析，圖 4-4 為其分析結果。四個樣品所含特徵峰相似，在  $807\text{ cm}^{-1}$  觀察到 C-H 彎曲震動， $1093\text{ cm}^{-1}$  為 C-O 伸縮震動，代表結構中含有醇類， $1592\text{ cm}^{-1}$  為 C=C 伸縮震動，表示具有芳香族結構。依照分析結果，可以發現稻殼經由活化後並不會影響表面官能基種類，比較特別的是 KOH 的活化使樣品表面存有較多的 C-O，其餘沒有太大的差異。蘇等人[41]指出生質碳所含官能基包括 OH、C-O、C=O、C=C、CH、CH<sub>2</sub>、CH<sub>3</sub> 及 Si-O，與本次分析結果相仿。

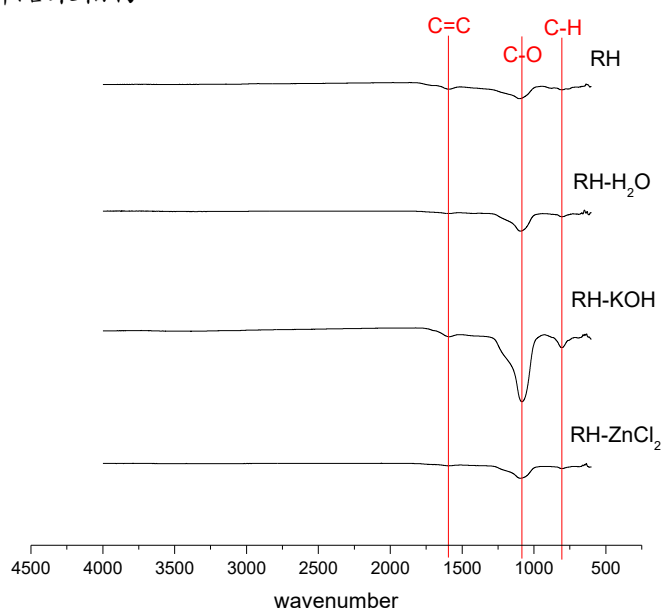


圖 4-4 稻殼活性碳 FTIR 分析圖

### 4.3 吸附測試

#### 4.3.1 比較活化反應環境

為探討不同氣體活化環境對咖啡因吸附效果的影響，本研究以純稻殼、通入水氣及二氧化碳之稻殼為樣品，將其去除率進行比較，三者皆以微波加熱處理，表 4-5 為測試條件，測試結果如圖 4-5 所示。根據實驗結果得知，未經氣體活化的稻殼其去除率只有 6.73%，經二氧化碳活化後去除率並未明顯提升，只有 7.54%，而水氣活化後之去除率比純稻殼高了兩倍以上，達到 14.97%，結果顯示經由水氣活化能夠促使孔洞形成，藉此提升其吸附效果，此一結果與圖 2 電顯觀察結果相吻合，顯示以微波方式進行活化處理確實可達到活化目的。

表 4-5 不同活化環境測試條件

| Sample              | caffeine | Dose | Removal(%) |
|---------------------|----------|------|------------|
| RH                  | 30mg/L   | 50   | 6.73       |
| RH-CO <sub>2</sub>  | 30mg/L   | 50   | 7.54       |
| RH-H <sub>2</sub> O | 30mg/L   | 50   | 14.97      |

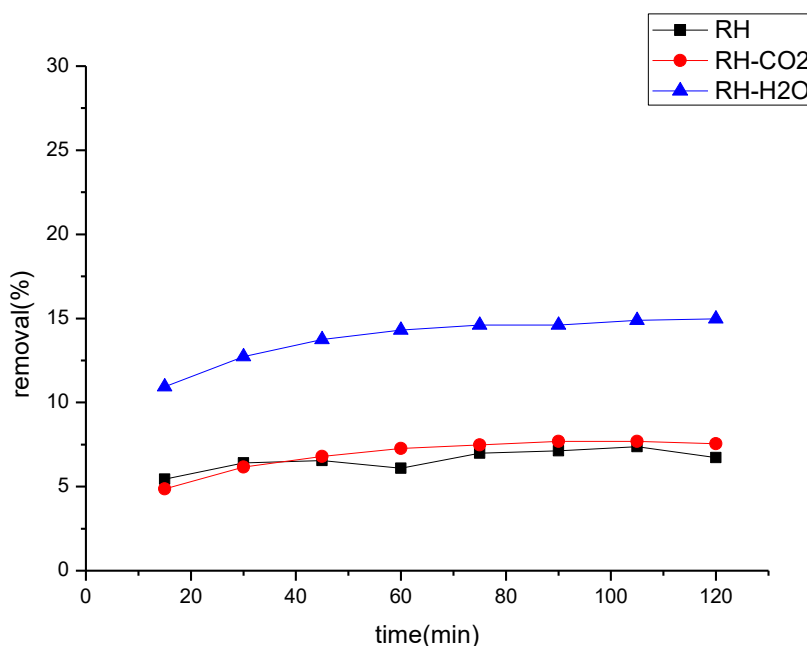


圖 4-5 不同活化環境測試結果

#### 4.3.2 以田口法探討最佳活化方式

本實驗採用田口法直交表進行實驗計，透過不同參數的實驗組合，找出具有最佳效果的活化條件，結果或許不能確切指出最佳化條件，卻能顯示出最佳化趨勢當作參考依據。實驗設計包含：微波瓦數(200w、600w、1000w)，微波時間(300\*1秒、300\*3秒、300\*5秒)，活化方式(H<sub>2</sub>O、KOH、ZnCl<sub>2</sub>)等變因。表 4-6 為田口法直交表實驗所進行的吸附測試，其中以第 6 組的吸附效果最佳，其去除率為 47.8%。圖 4-6 為不同活化方式對咖啡因吸附之去除率比較圖。圖 4-6 (a)以水氣進行活化，去除效率在 10% ~ 30%之間，依序為 1000w-300\*5 > 600w-300\*3 > 200w-300\*1。圖 4-6 (b)以 KOH 活化，去除率在 30%以上，依序為 600w-300\*5 > 1000w-300\*1 > 200w-300\*3。圖 4-6 (c)以 ZnCl<sub>2</sub> 活化，去除率偏低，依序為 600w-300\*1 > 1000w-300\*3 > 200w-300\*5。圖 4-7 將吸附測試結果以柱狀圖表示，可看出 KOH 明顯高於其他兩者，實驗結果顯示去除效率以 KOH 活化者最佳，去除效率不高的原因在於測試所用之劑量為 50mg，若提高劑量將會有更好的去除率，

而由結果可知稻殼活性碳具有高比表面積以及多孔性結構，具有作為擔體製備光觸媒之潛力，進而提升光催化效果。

表 4-6 直交表吸附咖啡因參數結果

| <b>Factor</b><br><b>Round</b> | <b>Power</b><br><b>(w)</b> | <b>Time</b><br><b>(sec)</b> | <b>Chemical</b> | <b>Sample</b>                       | <b>Removal</b><br><b>(%)</b> |
|-------------------------------|----------------------------|-----------------------------|-----------------|-------------------------------------|------------------------------|
| <b>1</b>                      | a                          | a                           | a               | RH-H <sub>2</sub> O<br>200w/300*1   | 19.6                         |
| <b>2</b>                      | a                          | b                           | b               | RH-KOH<br>200w/300*3                | 44.2                         |
| <b>3</b>                      | a                          | c                           | c               | RH-ZnCl <sub>2</sub><br>200w/300*5  | 15.2                         |
| <b>4</b>                      | b                          | a                           | c               | RH-ZnCl <sub>2</sub><br>600w/300*1  | 17.6                         |
| <b>5</b>                      | b                          | b                           | a               | RH-H <sub>2</sub> O<br>600w/300*3   | 21.8                         |
| <b>6</b>                      | b                          | c                           | b               | RH-KOH<br>600w/300*5                | 47.8                         |
| <b>7</b>                      | c                          | a                           | b               | RH-KOH<br>1000w/300*1               | 46.2                         |
| <b>8</b>                      | c                          | b                           | c               | RH-ZnCl <sub>2</sub><br>1000w/300*5 | 16.2                         |
| <b>9</b>                      | c                          | c                           | a               | RH-H <sub>2</sub> O<br>1000w/300*5  | 30.4                         |

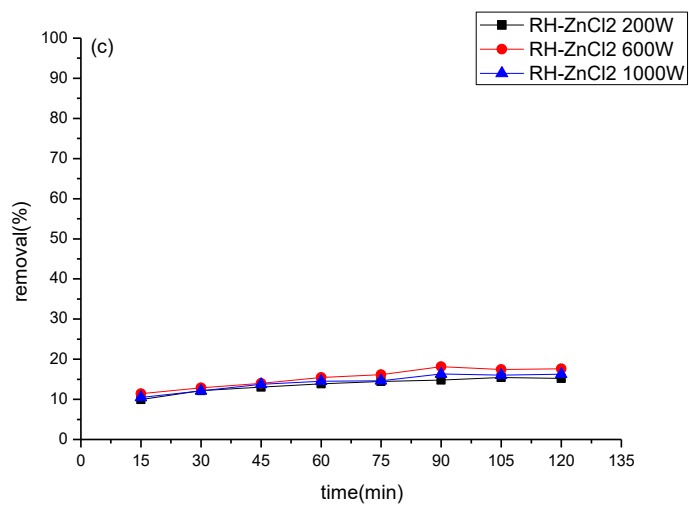
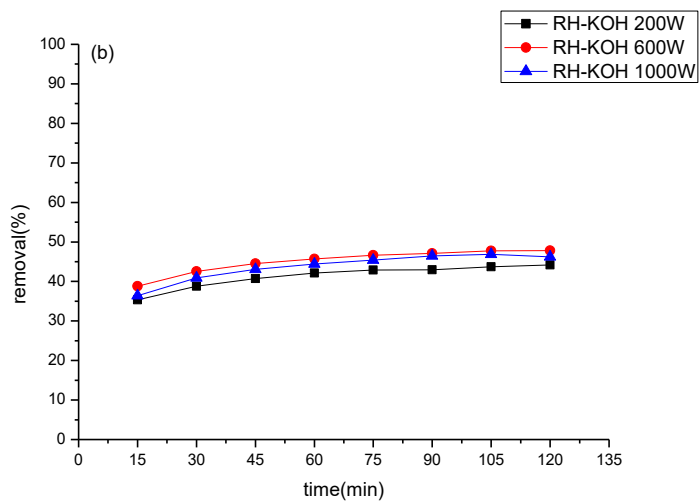
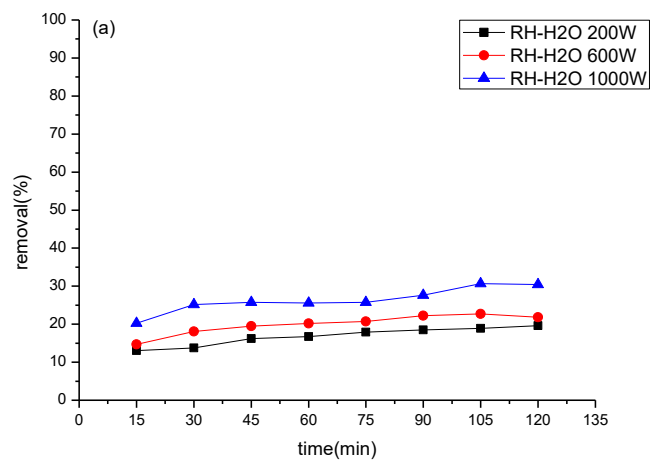


圖 4-6 吸附測試結果



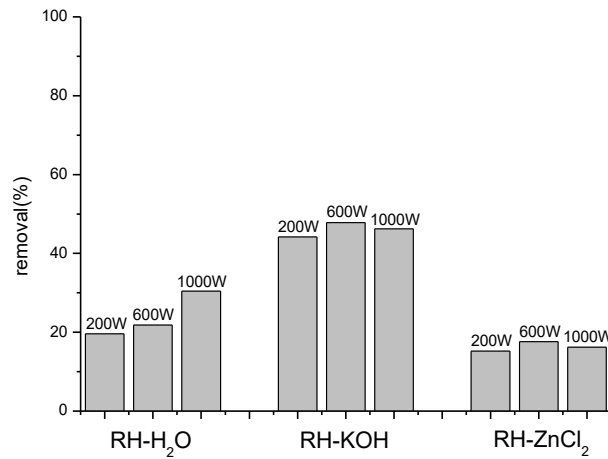


圖 4-7 吸附測試結果柱狀圖

為探討各因子與去除率之間的影響程度，本研究進行了 ANOVA 變異數分析，根據分析結果顯示，影響因子 C(活化方式)對去除率的影響其 F 值為 86.41， $p < 0.05$  達統計顯著，而其他兩者(微波功率、微波時間) p 值皆  $> 0.05$  未達統計顯著，依上述結果可得知活化方式為主要影響去除率的因子，微波瓦數及微波時間並無明顯的影響。為了進一步了解三種製備參數對吸附效果的影響程度，本研究依據實驗測試結果計算出雜訊比(S/N ratios)，藉此推估三種影響因子吸附效果的影響程度，影響程度依序為 chemical  $>$  power  $>$  time，圖 4-8 以 S/N 平均值繪製出各個因子水準 S/N 筆直強度圖，由圖可知 3 個製備因子中各自最佳的條件參數為 power (1000w)、time (300\*5 s)、chemical (KOH)。

雖然 1000w、300\*5 s、KOH 為 ANOVA 分析出來的最佳活化條件，但由於 1000w 之微波功率會對樣品產生破壞，如圖 4-3 所示，因此在後續的光觸媒活性本研究以 600w 進行製備。

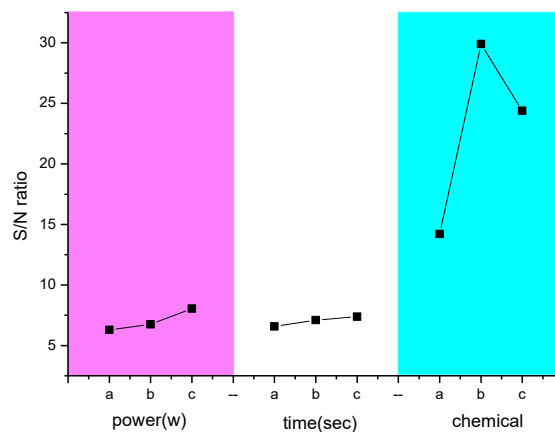


圖 4-8 活性碳 S/N ratio 雜訊比

### 4.3.3 吸附模式

為了解本研究中稻殼活性碳的吸附機制，將以 KOH 活化過的稻殼(RH-KOH) 分別帶入 Langmuir、Freundlich、BET 三種模式中進行比較，圖 4-9 為三種吸附模式結果圖。分析結果中 Langmuir 的相關係數  $R^2=0.9384$ ，Freundlich 為 0.827，BET 則為 0.8778，由分析出來的  $R^2$  數據可知 Langmuir 的相關係數  $R^2$  數值最大，故 RH-KOH 在吸附中較符合 Langmuir 吸附模式，Langmuir 屬於單層吸附，該吸附模式之假設前提為各吸附位點親和作用力相同且不相互影響，當吸附位點吸附一分子後不會有脫附現象出現，最終達到飽和，而單層吸附基本上屬於化學吸附，是由表面官能基團所含之化學鍵與欲吸附物質進行反應，藉此將污染物以吸附方式去除。表 4-7 列出了三種吸附模式分析數據，Langmuir 中  $K_L$  為吸附劑對吸附物之吸附常數， $R_L$  為吸附親和力，當  $R_L$  值小於 1 大於 0，表示吸附是有利於吸附的，分析結果  $R_L$  為 0.0015，故 RH-KOH 有利於咖啡因吸附。

在 Freundlich 分析中， $K_f$  為吸附常數， $n$  為親和力，當  $n$  值大於 1 則有利於吸附，表 4-7 所列  $n=1.295>1$ ，有利吸附，與 Langmuir 之結果一致。BET 為多層吸附，其吸附能力與溫度及壓力相關，可透過改變其溫度與壓力來增加吸附量，多層吸附有時並無最大吸附量，若樣品符合 BET 模式，推測能有較大的吸附量。一個吸附劑並非只符合一種吸附模式，有些材料在兩種或是三種吸附模式中都能有不錯的  $R^2$  數值，可能為孔洞引起的物理吸附，亦或是表面官能基所造成的化學吸附。本研究的吸附結果顯示，Langmuir 單層吸附為較符合之模式，而在另外兩個模式分析中  $R^2$  也達到 0.8 以上，Freundlich 之  $n$  值  $>1$ ，再次說明研究當中所使用的 RH-KOH 是有助於吸附咖啡因並將其去除的。

表 4-7 三種吸附模式分析數據

|                   |             |         |
|-------------------|-------------|---------|
| <b>Langmuir</b>   | $K_L(L/mg)$ | 68.3109 |
|                   | $R_L$       | 0.0004  |
|                   | $R^2$       | 0.9384  |
| <b>Freundlich</b> | $K_f(mg/g)$ | 33.0724 |
|                   | $n$         | 1.295   |
|                   | $R^2$       | 0.827   |
| <b>BET</b>        | $R^2$       | 0.8778  |

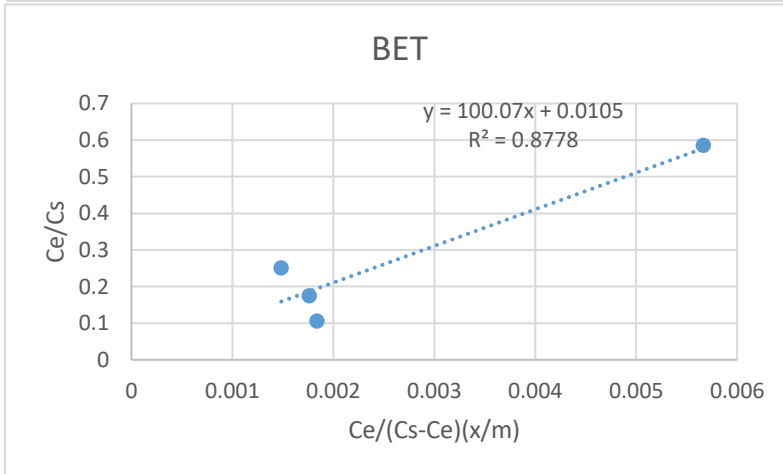
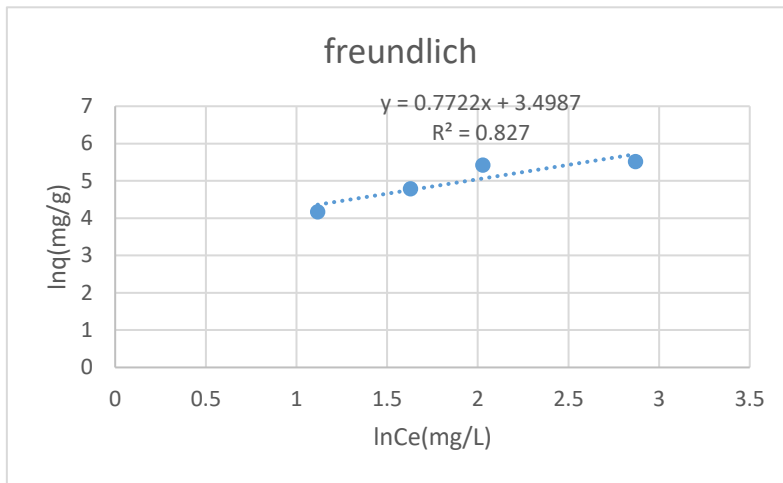
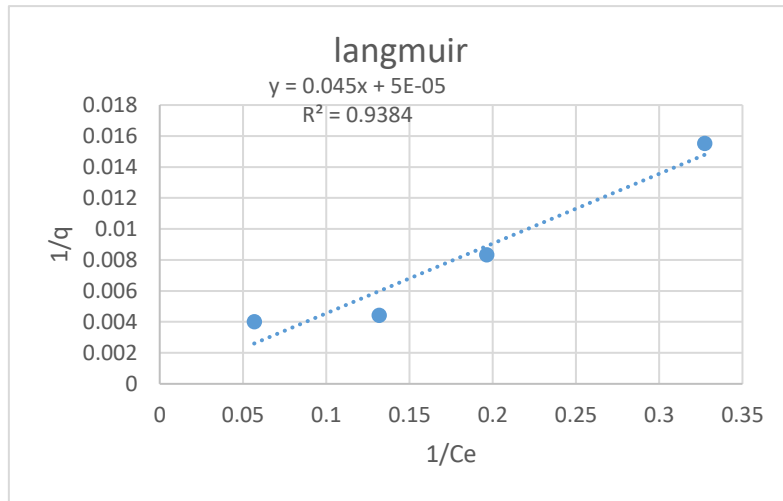


圖 4-9 三種吸附模式結果圖

#### 4.4 改質之活性碳物化特性分析

##### 4.4.1 表面金屬附載型態與結構

圖 4-10、4-11、4-12 為稻殼活性碳以 FESEM 觀察之表面型態。圖 4-10(a)、(b)為 5%-400-N<sub>2</sub>，(c)、(d)為 5%-500-air，(e)、(f)為 5%-600-He，由圖 4-10(a)、(c)、(e)可以看到樣品表面具有孔洞結構，且 TiO<sub>2</sub> 呈均勻分布，將倍率放大之後，圖 4-11(b)、(d)中顆粒狀的白色物質便是 TiO<sub>2</sub>，平均分散在樣品表面，圖 4-10(f)因煅燒溫度高，導致活性碳擔體產生變化，因此可以看到類似裂痕的出現。

圖 4-11(a)、(b)為 10%-400-air，(c)、(d)為 10%-500-He，(e)、(f)為 10%-600-N<sub>2</sub>，圖 4-11(a)、(c)可看見樣品表面有些散落的白點，與 5%的樣品相比，10%樣品中的 TiO<sub>2</sub> 分散較不均勻，將其放大觀察，圖 4-11(b)、(d)明顯看到 TiO<sub>2</sub> 聚集的現象，將煅燒溫度提升到 600°C時，圖 4-11(e)可見不少孔洞以及 TiO<sub>2</sub> 散落負載於樣品表面，除此之外還觀察到燒失結構的存在，放大後圖 4-11(f)可看到深色區域的部分，此即為燒失導致的結果，表面白色顆粒並非 TiO<sub>2</sub>，TiO<sub>2</sub> 混於其中且占少數，推測其餘白色物質為活性碳燒失之後所產生的灰分。

圖 4-12(a)、(b)為 30%-400-He，(c)、(d)為 30%-500-N<sub>2</sub>，(e)、(f)為 30%-600-air，圖 4-12(a)、(c)發現樣品表面具有較大且不規則型的孔洞，同樣有 TiO<sub>2</sub> 白色顆粒負載於其上，然而在圖 4-12(b)、(d)中發現了 TiO<sub>2</sub> 嚴重聚集的現象，圖 4-12(e)、(f)可以看到 TiO<sub>2</sub> 甚至覆蓋了整個樣品表面，顆粒聚集導致孔洞堵塞，覆蓋表面使孔洞無法有效吸附，推測 30%樣品的去除效率將低於 5%及 10%。

綜合所有觀察結果可知，當 TiO<sub>2</sub> 比例提高時，可能因顆粒聚集或將表面覆蓋而影響到污染物的去除效果，另一方面，若煅燒溫度高於 600°C會導致樣品部分物質燒失，此現象在通入空氣煅燒時更加明顯。

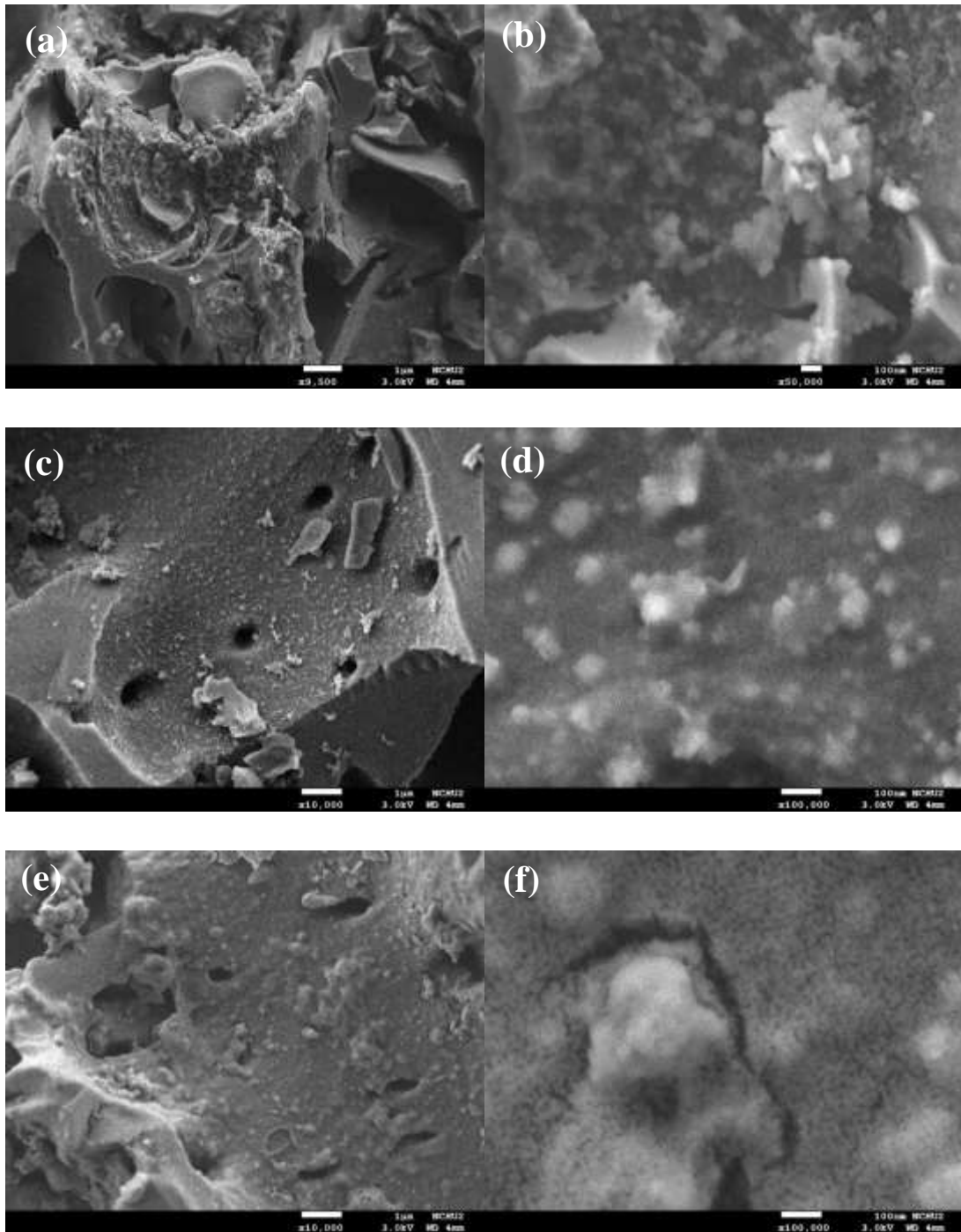


圖 4-10  $\text{TiO}_2$  稻殼活性碳表面型態 FESEM 圖，圖(a)、(b) RH-KOH+5%TTIP,  $400^\circ\text{C}$ ,  $\text{N}_2$ ，圖(c)、(d) RH-KOH+5%TTIP,  $500^\circ\text{C}$ , Air，圖(e)、(f) RH-KOH+5%TTIP,  $600^\circ\text{C}$ , He

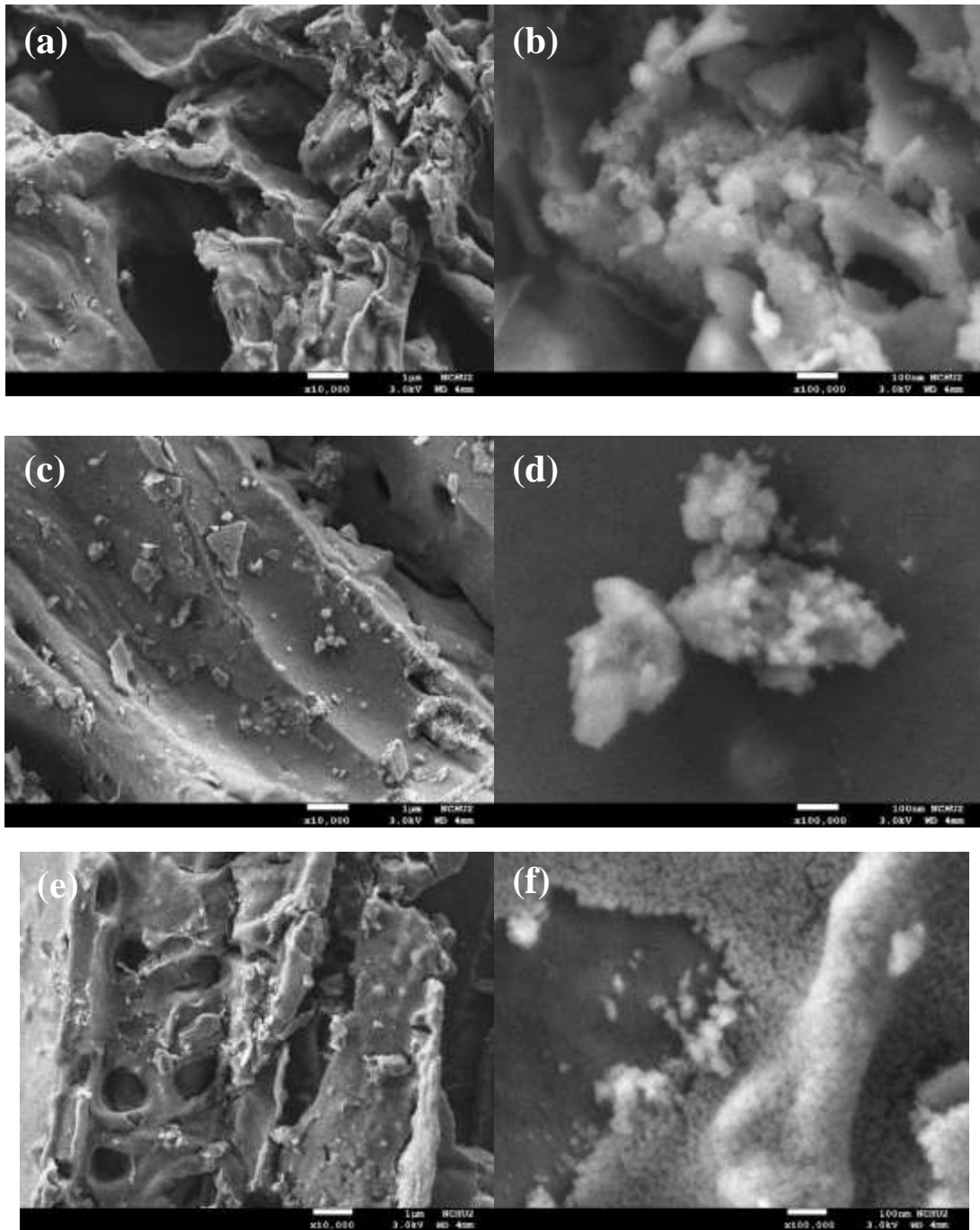


圖 4-11  $\text{TiO}_2$  稻殼活性碳表面型態 FESEM 圖，圖(a)、(b) RH-KOH+10%TTIP, 400 °C , Air , 圖 (c)、(d) RH-KOH+10%TTIP, 500 °C , He , 圖 (e)、(f) RH-KOH+10%TTIP, 600°C,  $\text{N}_2$

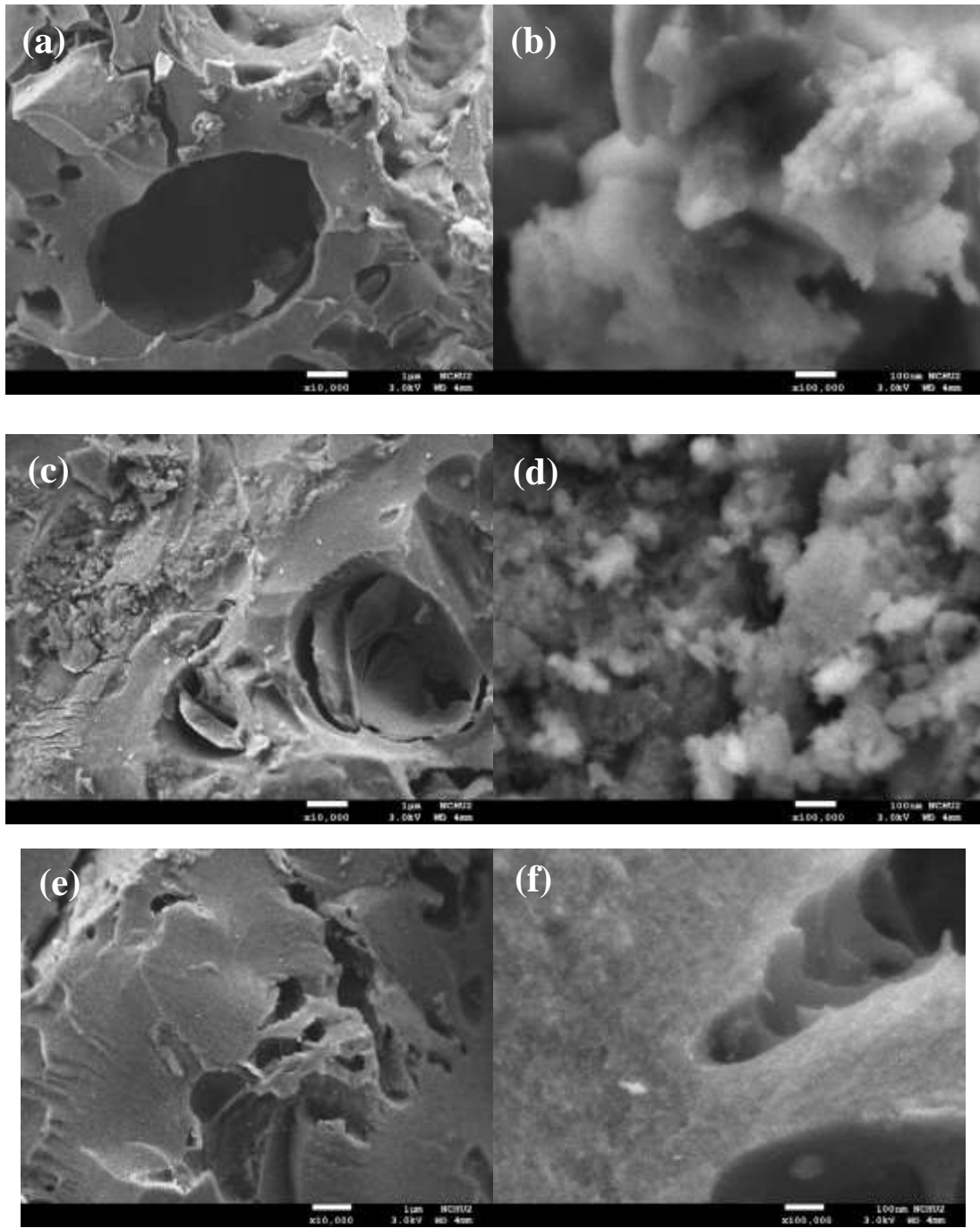


圖 4-12  $\text{TiO}_2$  稻殼活性碳表面型態 FESEM 圖，圖(a)、(b) RH-KOH+30%TTIP, 400 °C , He , 圖 (c)、(d) RH-KOH+30%TTIP, 500 °C ,  $\text{N}_2$  , 圖 (e)、(f) RH-KOH+30%TTIP, 600°C, Air

#### 4.4.2 晶體結構

為了解各個光觸媒之晶體結構，本研究進行了 XRD 分析，分析結果如圖 4-13 所示。隨著  $\text{TiO}_2$  的比例增加，衍射峰的強度隨之增強，樣品在  $25.2^\circ$ 、 $37.8^\circ$ 、 $47.9^\circ$ 、 $54.0^\circ$ 、 $55.0^\circ$ 、 $75.1^\circ$  觀察到峰，分別對應到(1 0 1)、(0 0 4)、(2 0 0)、(1 0 5)、(2 1 1)、(2 1 5)之銳鈦礦相，部分樣品在煅燒後產生些微相變，在  $62.8^\circ$  有峰的出現，其對應到(0 0 2)之金紅石相。一般來說，當溫度高於  $600^\circ\text{C}$  時會導致相變，從圖中可知  $600^\circ\text{C}$  的樣品皆有些微金紅石的存在，由於金紅石的自由能較銳鈦礦低，因此銳鈦礦轉變為金紅石在動力學上是不利的[42]，這也使得  $\text{TiO}_2$  負載量 30% 的樣品去除效率受到限制，此一結果與 Li et.al 研究結果相吻合，AC 與  $\text{TiO}_2$  相結合，有助於抑制  $\text{TiO}_2$  結晶於  $600^\circ\text{C}$  以上晶相轉變為金紅石[28]。整體而言，金紅石生成的原因由分析的結果，推測出當煅燒溫度大於  $600^\circ\text{C}$  時，會有部分的銳鈦礦轉變為金紅石，除此之外也可以發現當負載量達到 30% 時，煅燒溫度不管在 400、500、600 都可以發現金紅石生成的情形。

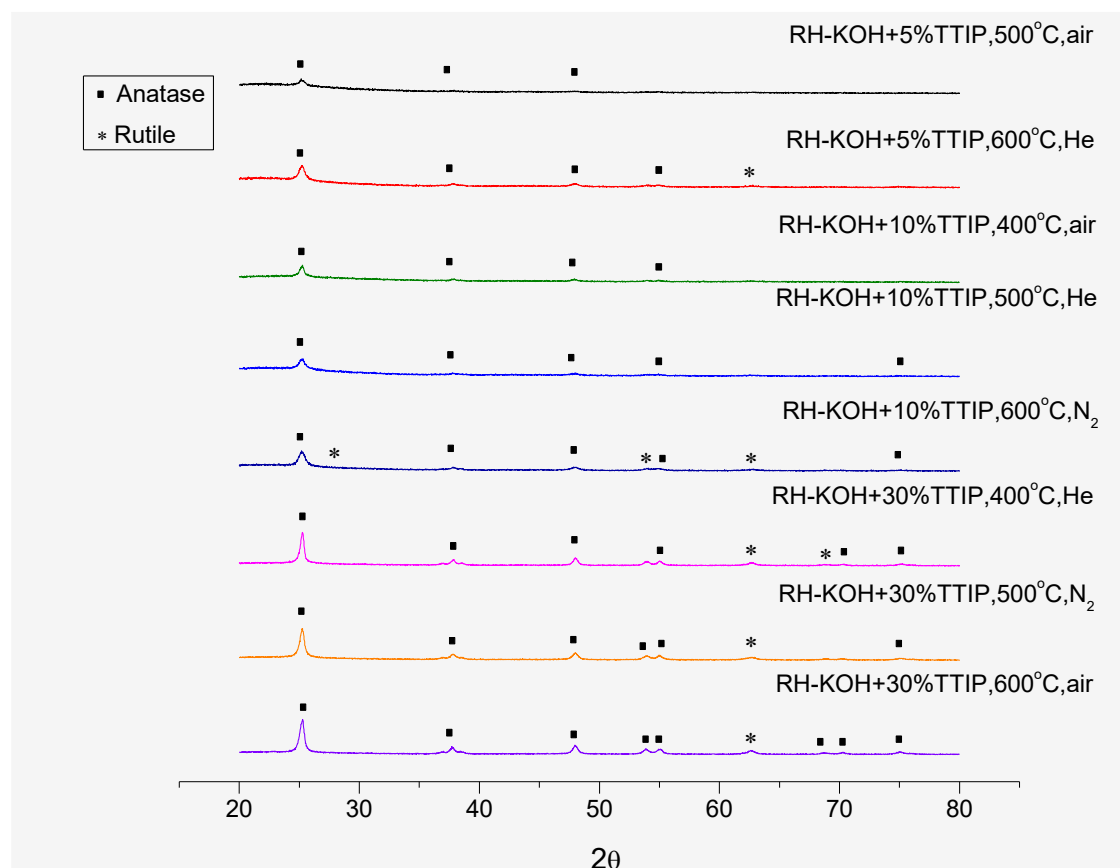


圖 4-13 光觸媒 XRD 分析圖

#### 4.5 $\text{TiO}_2$ 稻殼活性碳光觸媒活性探討

本實驗採用田口法直交表進行實驗計，透過不同參數的實驗組合，找出可能為最佳效果之製備條件，實驗設計包含： $\text{TiO}_2$  負載量重量百分比(wt%) (5%、10%、30%)，煅燒溫度( $400^\circ\text{C}$ 、 $500^\circ\text{C}$ 、 $600^\circ\text{C}$ )，通入氣體( $\text{N}_2$ 、Air、He)等變因。表 4-



8 為田口法直交表實驗所進行的 UVA 降解測試，其中以第 3 組的降解效果最佳，其去除率為 60.11%，利用田口法直交表所製備的觸媒之活性測試如下圖 4-14，TiO<sub>2</sub> 負載量為 30% 之樣品在活性測試中的去除效率普遍偏低，推測 TiO<sub>2</sub> 比例提高，因顆粒聚集導致孔洞堵塞，進而影響其去除效率。圖 4-15 將光催化測試結果以柱狀圖表示，TiO<sub>2</sub> 負載量 5% 及 10% 之去除率相近，兩者皆明顯高於 30%，煅燒溫度之影響在 5%、10% 並無明顯趨勢，而 30% 則是隨著煅燒溫度上升，去除率也跟著提升，至於通入氣體的部分，沒有觀察到氣體與去除率之間的關係。

表 4-8 直交表降解咖啡因參數結果

| Round | Ti<br>(wt.%) | Temp<br>(°C) | Gas | Sample                                  | Removal<br>(%) |
|-------|--------------|--------------|-----|---|----------------|
| 1     | a            | a            | a   | RH-KOH+5% TTIP<br>400°C,N <sub>2</sub>  | 54.26          |
| 2     | a            | b            | b   | RH-KOH+5% TTIP<br>500°C,Air             | 59.58          |
| 3     | a            | c            | c   | RH-KOH+5% TTIP<br>600°C,He              | 60.11          |
| 4     | b            | a            | b   | RH-KOH+10% TTIP<br>400°C,Air            | 57.85          |
| 5     | b            | b            | c   | RH-KOH+10% TTIP<br>500°C,He             | 56.34          |
| 6     | b            | c            | a   | RH-KOH+10% TTIP<br>600°C,N <sub>2</sub> | 58.53          |
| 7     | c            | a            | c   | RH-KOH+30% TTIP<br>400°C,He             | 30.89          |
| 8     | c            | b            | a   | RH-KOH+30% TTIP<br>500°C,N <sub>2</sub> | 37.36          |
| 9     | c            | c            | b   | RH-KOH+30% TTIP<br>600°C,Air            | 27.04          |

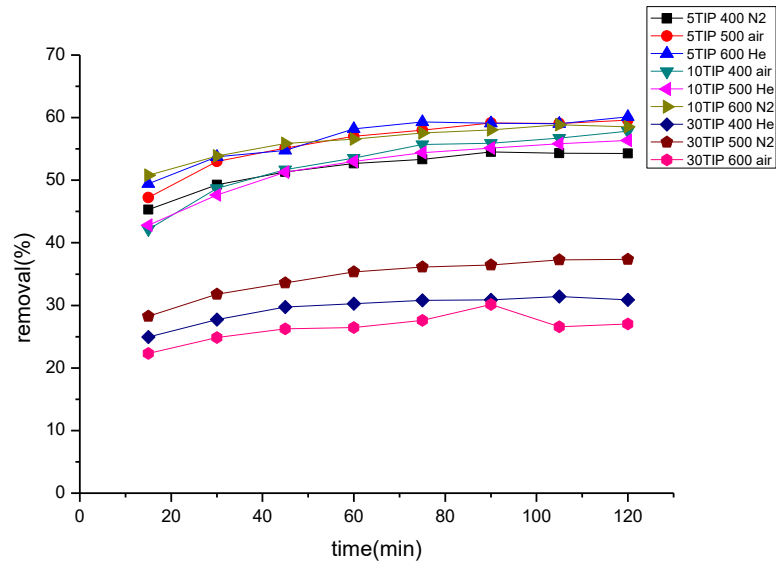


圖 4-14 光催化活性測試

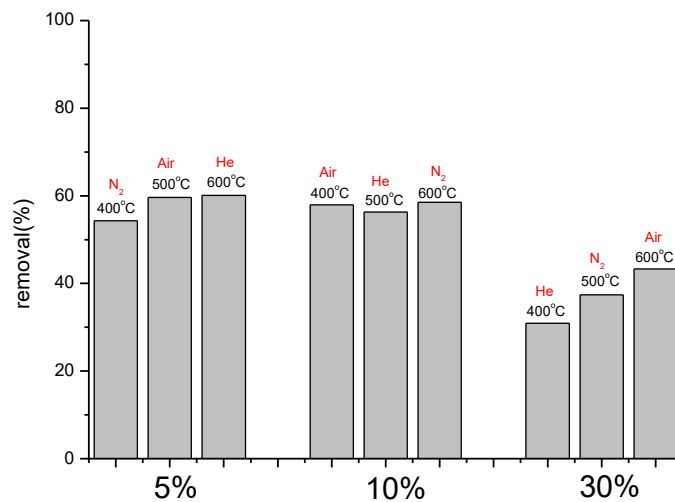


圖 4-15 光催化測試結果

為探討各因子與去除率之間的影响程度，本研究再次進行了 ANOVA 變異數分析，根據分析結果顯示，影响因子 A (TiO<sub>2</sub> 負載量)對去除率的影响其 F 值為 78.26， $p < 0.05$  達統計顯著，煅燒溫度和通入氣體之 p 值皆  $> 0.05$  未達統計顯著，依上述結果可得知 TiO<sub>2</sub> 負載量為主要影响去除率的因子，煅燒溫度及通入氣體並無明顯的影响，與圖 4-15 觀察結果一致。依據實驗測試結果計算出了雜訊比(S/N ratios)，藉此推估三種影响因子吸附效果的影响程度，影响程度依序為 Ti (wt%)  $>$  temp(°C)  $>$  gas，圖 4-16 以 S/N 平均值繪製出各個因子水準 S/N 筆直強度圖，由圖可知 3 個製備因子中各自最佳的條件參數為 Ti (10%)、temp (500°C)、gas (N<sub>2</sub>)。後續本研究以 S/N ratio 分析之最佳條件製備觸媒，並與上述田口法中

最佳去除率(5%-600-He)之測試結果做比較，結果如圖 4-17 所示，可以發現最佳製備條件(10%-500-N<sub>2</sub>)之去除率並沒有 5%-600-He 高，推測田口法中所列參數條件可能未包含影響程度較高之因子，導致分析結果有些誤差，而在後續的研究將以去除率最高者(5%-500-N<sub>2</sub>)做為延伸探討之樣品。

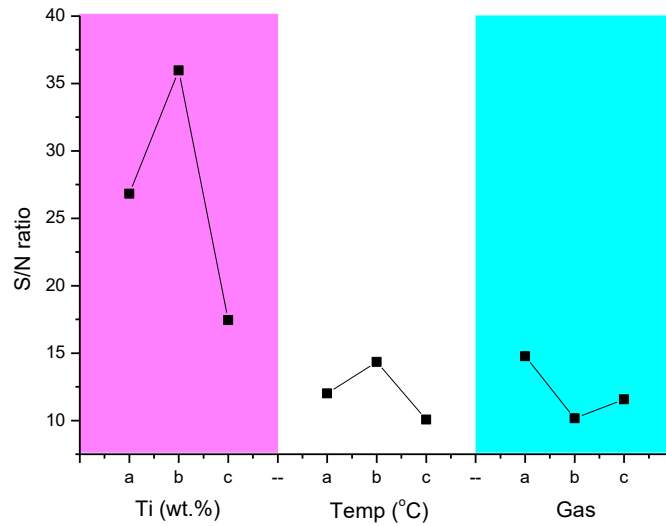


圖 4-16 光觸媒 S/N ratio 雜訊比

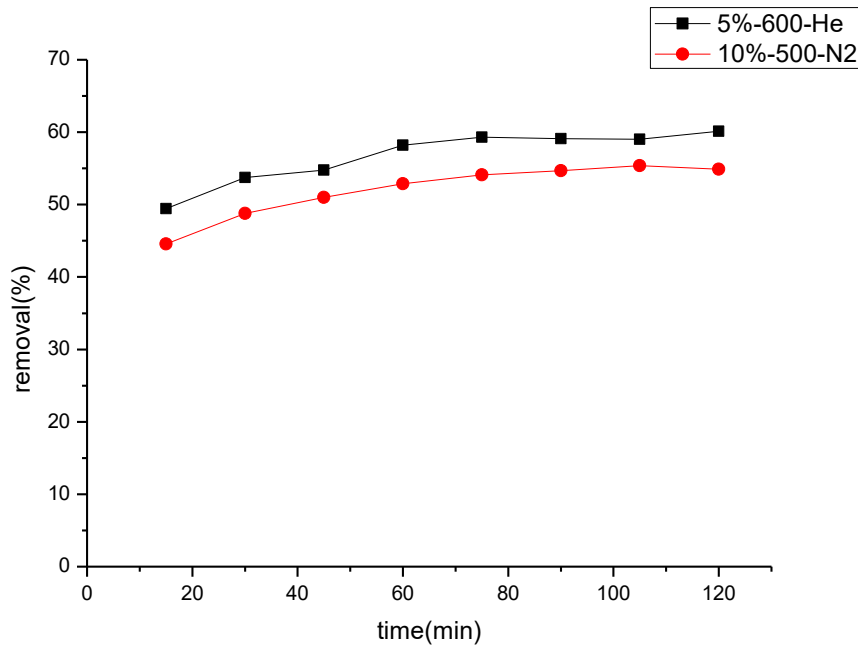


圖 4-17 田口法去除率最佳樣品與 S/N ratio 最佳製備條件樣品之比較結果

#### 4.6 光動力探討

將九種不同的稻殼光觸媒對咖啡因光降解之動力模式做分析，透過兩種動力學模型進行探討，分別為：偽一階動力(pseudo-first-order kinetic)、偽二階動力(pseudo-second-order kinetic)，計算其相關性，以求取反應速率常數，模式結果如圖 4-18、4-19、4-20 所示，表 4-9 列出了所有的參數。將兩個動力的相關係數  $R^2$  做比較，發現所有樣品皆符合偽二階動力模式， $R^2 > 0.999$  接近理想值( $R^2 = 1$ )，因此後續將以偽二階模式之數據進行討論。TiO<sub>2</sub> 負載量為影響程度最高之因子，故選擇以同溫度不同含 Ti 量之樣品做為分類進行探討，5%-400-N<sub>2</sub>、10%-400-air、30%-400-He 三個樣品之速率常數 k 分別為  $1.47 \times 10^{-2}$ 、 $8.75 \times 10^{-3}$ 、 $1.70 \times 10^{-2}$ ，降解速率：30%-400-He > 5%-400-N<sub>2</sub> > 10%-400-air。500°C 的樣品中，含 Ti 量由低到高的樣品 k 值依序為  $1.09 \times 10^{-2}$ 、 $1.06 \times 10^{-2}$ 、 $1.33 \times 10^{-2}$ ，降解速率：30%-500-N<sub>2</sub> > 5%-500-air > 10%-500-He。依上述之排序，600°C 的樣品 k 值依序為  $1.11 \times 10^{-2}$ 、 $1.75 \times 10^{-2}$ 、 $2.1 \times 10^{-2}$ ，降解速率：30%-600-air > 10%-600-N<sub>2</sub> > 5%-600-He。由前述結果可知，本研究所製備的稻殼光觸媒對咖啡因光降解之動力模式皆符合偽二階動力(pseudo-second-order kinetic)，在九個樣品中具有最快降解效率者為 30%-600-air，其 k 值為  $2.1 \times 10^{-2}$ 。

表 4-9 光動力分析結果

| model                       | sample                 | caffeine | K       | R <sup>2</sup> |
|-----------------------------|------------------------|----------|---------|----------------|
| pseudo-first-order kinetic  | 5%-400-N <sub>2</sub>  | 30mg/L   | 0.03570 | 0.9996         |
|                             | 5%-500-air             | 30mg/L   | 0.038   | 0.9896         |
|                             | 5%-600-He              | 30mg/L   | 0.05435 | 0.9404         |
|                             | 10%-400-air            | 30mg/L   | 0.03270 | 0.9961         |
|                             | 10%-500-He             | 30mg/L   | 0.03892 | 0.9825         |
|                             | 10%-600-N <sub>2</sub> | 30mg/L   | 0.02649 | 0.9974         |
|                             | 30%-400-He             | 30mg/L   | 0.03524 | 0.9949         |
|                             | 30%-500-N <sub>2</sub> | 30mg/L   | 0.03132 | 0.9941         |
|                             | 30%-600-air            | 30mg/L   | 0.01750 | 0.9576         |
| pseudo-second-order kinetic | 5%-400-N <sub>2</sub>  | 30mg/L   | 0.01473 | 0.9998         |
|                             | 5%-500-air             | 30mg/L   | 0.01090 | 0.9997         |
|                             | 5%-600-He              | 30mg/L   | 0.01105 | 0.999          |
|                             | 10%-400-air            | 30mg/L   | 0.00875 | 0.9993         |
|                             | 10%-500-He             | 30mg/L   | 0.01063 | 0.9982         |
|                             | 10%-600-N <sub>2</sub> | 30mg/L   | 0.01749 | 0.9998         |
|                             | 30%-400-He             | 30mg/L   | 0.01702 | 0.9997         |
|                             | 30%-500-N <sub>2</sub> | 30mg/L   | 0.01332 | 0.9991         |
|                             | 30%-600-air            | 30mg/L   | 0.02101 | 0.9991         |

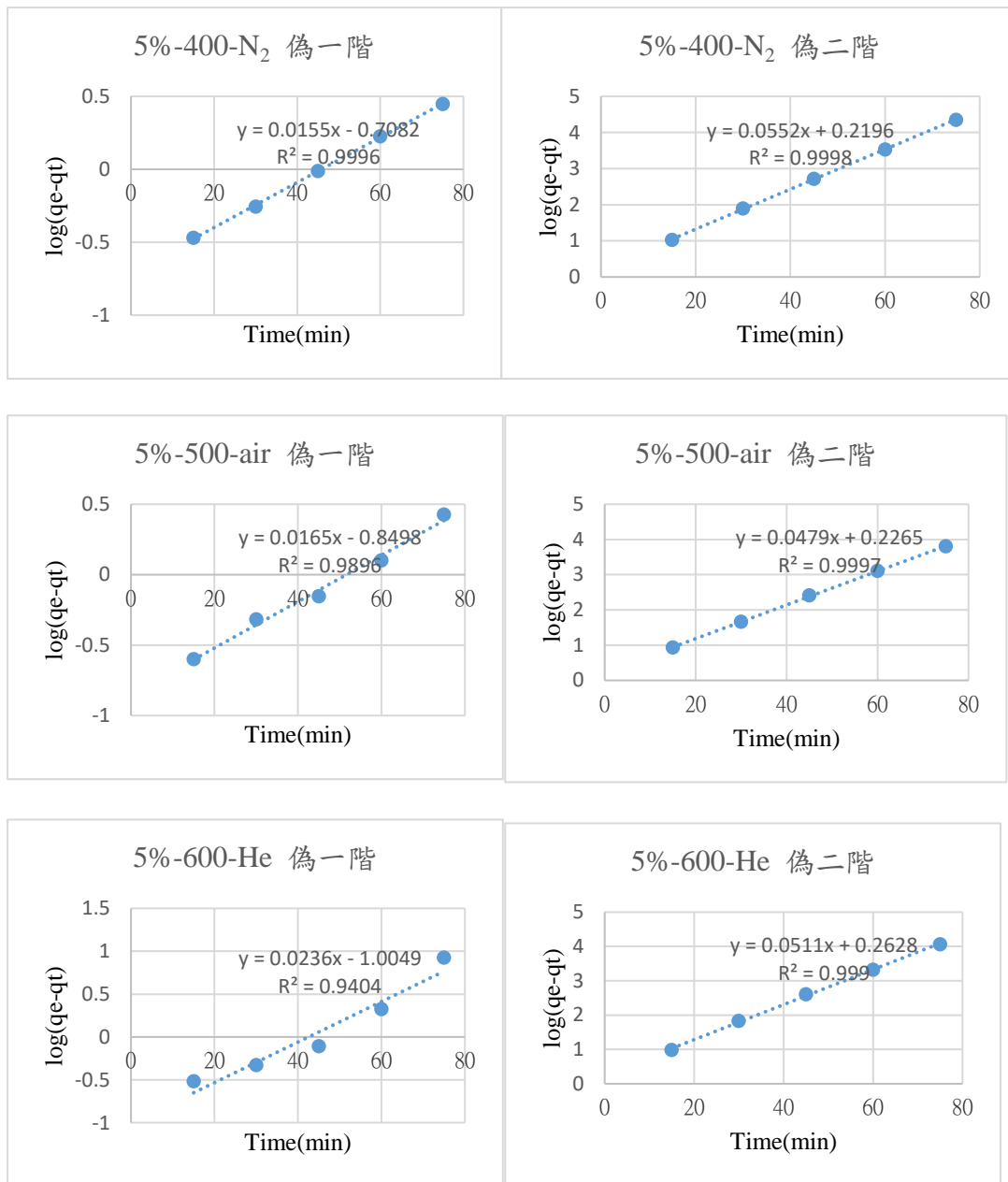


圖 4-18 5%Ti 稻殼活性碳光動力模式圖

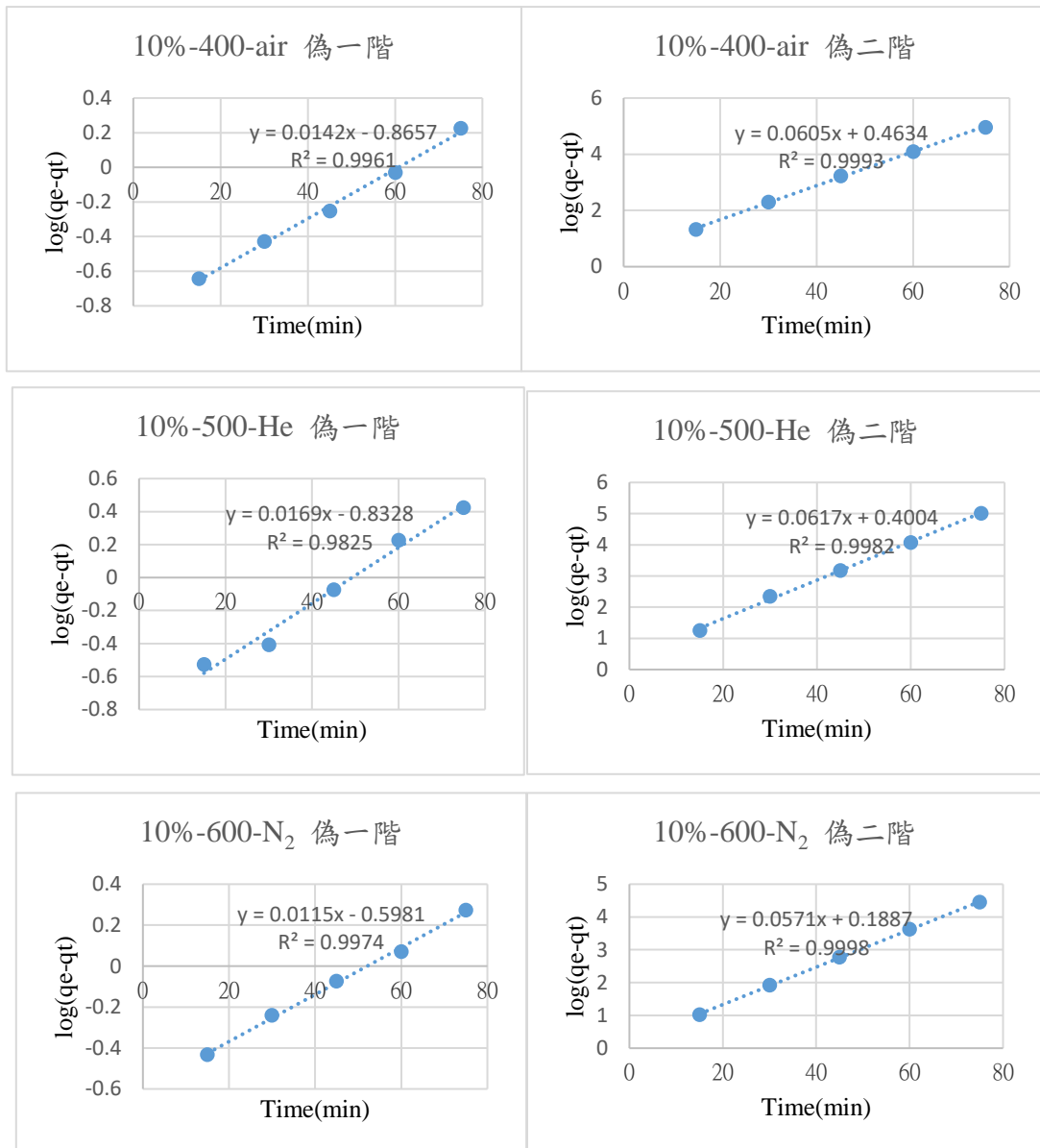


圖 4-19 10%Ti 稻殼活性碳光動力模式圖

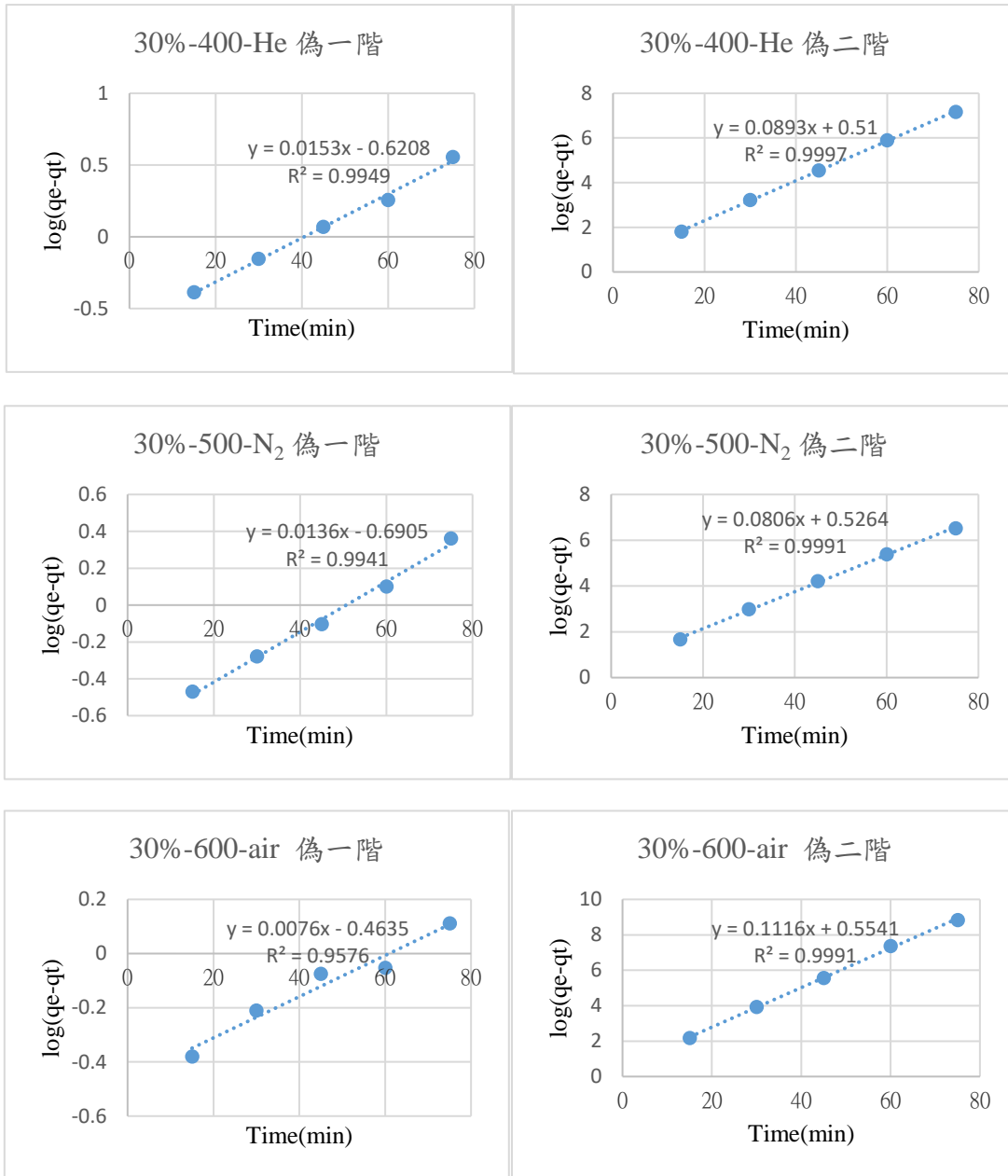


圖 4-20 30%Ti 稻殼活性碳光動力模式圖

#### 4.7 觸媒反應劑量對咖啡因降解之影響

本研究以去除效率最佳之樣品(5%-600-He)做測試，針對不同觸媒反應量與咖啡因降解效果之間的關係作探討，測試所用咖啡因濃度為 30mg/L，劑量分別為 50mg、100mg、200mg、500mg，表 4-10 為測試結果，圖 4-21 為去除率比較圖。由測試結果可知，咖啡因的去除率與觸媒劑量是成比例關係的，劑量越高所能去除的物質也就越多，在 200mg 去除率就已達 90% 以上，然而當劑量提高到 500mg 時去除率卻只上升 1%，推測原因可能為劑量過高引起散射現象，溶液濁度增加導致光透射率降低，進而減少了光催化的體積，使去除率無法有效提升 [23]。

表 4-10 不同劑量測試條件

| Sample    | caffeine | Dose | Removal(%) |
|-----------|----------|------|------------|
| 5%-600-He | 30mg/L   | 50   | 31.58      |
| 5%-600-He | 30mg/L   | 100  | 60.11      |
| 5%-600-He | 30mg/L   | 200  | 92.51      |
| 5%-600-He | 30mg/L   | 500  | 93.47      |

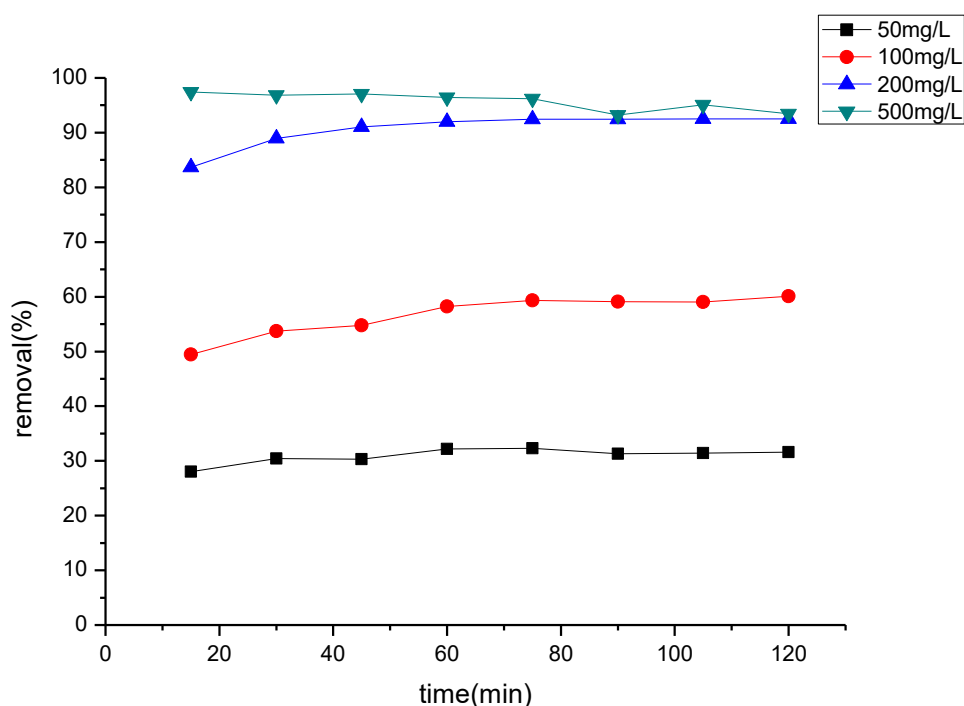


圖 4-21 5%-600-He 光觸媒經紫外光照射於不同反應劑量下對咖啡因之降解



#### 4.8 不同光源及咖啡因濃度之影響

為探討光源與咖啡因初始濃度對去除效率的影響，本研究使用可見光及 UVA 對 30mg/L、60mg/L 之咖啡因進行降解，所用測試樣品為去除效果最佳者 (5%-600-He)，觸媒劑量為 0.2g，結果如圖 4-22 所示。由圖可知，在咖啡因濃度的部分顯然低濃度去除效率優於高濃度，原因在於高濃度之污染物分子會吸收部分的光，使光子無法抵達觸媒表面，導致光催化性能降低，另外，吸附反應物之分子會占據部分光活性位點，進而降低其去除效率[23]。可見光與 UVA 之間的比較，可以看到不論在什麼濃度下，UVA 的去除率都略高一些，進一步將測試結果帶入動力學模型中，發現四者皆符合偽二階模型， $R^2$  值皆大於 0.999，圖 4-23 為光動力模式圖，表 4-11 為其分析結果，偽二階之速率常數  $k$  依 30mg/L visible light、30mg/L UVA、60mg/L visible light、60mg/L UVA 之順序，分別為  $1.44 \times 10^{-2}$ 、 $1.88 \times 10^{-2}$ 、 $1.06 \times 10^{-2}$ 、 $1 \times 10^{-2}$ ，由此可見在咖啡因濃度為 30mg/L，以紫外光照射下具有最快的降解速率，高濃度的咖啡因會影響其降解速率，在可見光下的效果雖然較差，卻仍然有不錯的降解效率。

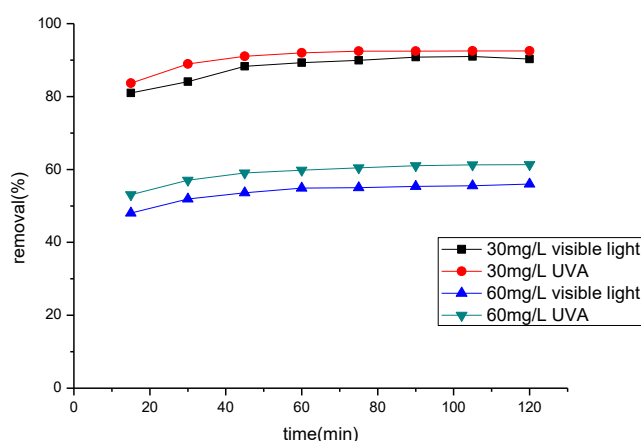


圖 4-22 咖啡因初始濃度與不同光源之去除效率

表 4-11 不同光源之光動力分析結果

| model                       | sample    | caffeine | light source  | K       | $R^2$  |
|-----------------------------|-----------|----------|---------------|---------|--------|
| pseudo-first-order kinetic  | 5%-600-He | 30mg/L   | visible light | 0.03938 | 0.9799 |
|                             | 5%-600-He | 30mg/L   | UVA           | 0.07761 | 0.9598 |
|                             | 5%-600-He | 60mg/L   | visible light | 0.03616 | 0.9638 |
|                             | 5%-600-He | 60mg/L   | UVA           | 0.03685 | 0.9927 |
| pseudo-second-order kinetic | 5%-600-He | 30mg/L   | visible light | 0.01435 | 0.9998 |
|                             | 5%-600-He | 30mg/L   | UVA           | 0.01879 | 1      |
|                             | 5%-600-He | 60mg/L   | visible light | 0.01057 | 0.9999 |
|                             | 5%-600-He | 60mg/L   | UVA           | 0.01004 | 1      |

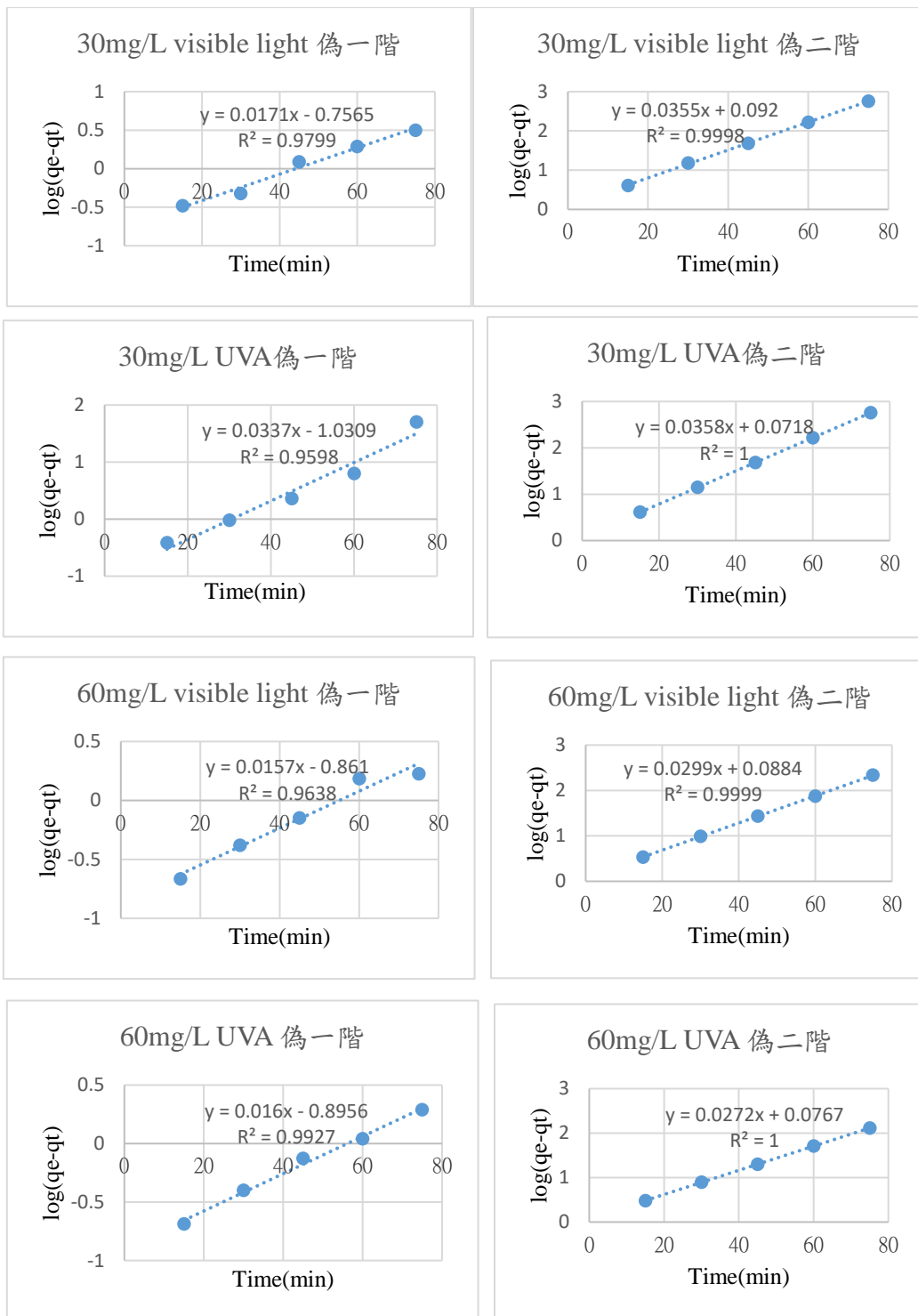


圖 4-23 光動力模式圖

## 第五章 結論

秉持回收再利用的精神以農廢稻殼作為活性碳材，在去除水體中污染物的同時還能提高其價值，奈米科技是近期備受矚目的領域，從吸附劑到光觸媒，經過一連串的改質為的就是能使原物料發揮最大的價值，將對環境的影響降到最低，而以下為本研究之結論歸納：

1. 稻殼經碳化後能有效提高其比表面積，藥劑活化同樣有助於孔洞的形成，在比表面積分析中結果依序為 RH-KOH > RH-H<sub>2</sub>O > RH > RH-ZnCl<sub>2</sub>，RH-KOH 擁有最大的比表面積 379.7 m<sup>2</sup>/g。
2. 在微波加熱過程中以通入氣體的方式作為物理活化，實驗證實通入水氣能夠促使孔洞形成，通時提高比表面積，在吸附測試中，去除率比單純碳化後的稻殼多了兩倍以上。
3. 以田口法探討最佳活化方式，經 KOH 活化、微波功率 600w、微波時間 300\*5s 之製備的樣品具有最佳吸附效果，去除率為 47.8%，後以雜訊比(S/N ratio)了解各參數之影響程度，依序為 chemical > power > time，最佳製備條件為 KOH、1000w、300\*5s，考慮到功率過高會對樣品表面造成破壞，後續研究以 KOH、600w、300\*5s 進行製備。
4. 將 RH-KOH 以 Langmuir、Freundlich、BET 三種吸附模式進行探討，最終結果得知其較符合 Langmuir 單層吸附，R<sup>2</sup> 為 0.9384。
5. 以田口法探討稻殼活性碳光觸媒之活性，九種觸媒中以 5%-600-He 具有最佳效果，S/N ratio 分析之影響程度依序為 Ti (wt%) > temp(°C) > gas，最佳製備條件為 10%、500°C、N<sub>2</sub>，在設計田口法參數時沒有考量到其他影響因子，導致 S/N ratio 的結果並非為最佳去除率之製備條件。
6. 田口法直交表的九個樣品在光動力探討中符合偽二階動力模式，R<sup>2</sup> > 0.999，其中以 30%-600-air 具有最快的降解效率，k 值為 2.1×10<sup>-2</sup>。
7. 觸媒反應量並非多就能有效提升去除率，當劑量過多時會因顆粒引起的散射，導致光催化活性下降，本研究在觸媒量為 200mg 時便能使咖啡因去除率達 92.51%。
8. 實驗結果顯示咖啡因濃度高會使其光催化效果下降，在 UVA 與可見光兩種光源下，UVA 具有較高的降解率，而可見光也有不錯的去除效率，而不論何種光源，在光動力探討中皆符合偽二階動力模式。
9. 綜合上述結果，農廢稻殼可以做為活性碳及光觸媒製備之原物料，透過吸附及光催化有效去除水中污染物，將其回收再利用可降低農廢產量同時達到循環經濟再利用的目的。

## 參考文獻

- [1]鄭永銘,跟著鄭大師玩科學(2015) <https://www.masters.tw/21071/>咖啡、濃茶與巧克力中的咖啡因
- [2]龐中培,科學人雜誌,(2009)第 93 期
- [3]易超然,衛中慶,醫學研究生學報, 3 (2005) 270-273.
- [4] B.H. Monique, Y-H. Peggy Hsieh, N.B. Leonard, Food Research International, 29 (1996) 325-330.
- [5] H.J. Smit, E.A Gaffan, P.J. Rogers, Psychopharmacology, 176 (2004) 412-419.
- [6] M.I. Farré, S.Pérez, L.Kantiani, D.Barceló, Trends in Analytical Chemistry, 27 (2008) 991-1007.
- [7] S. Nanjundiah, S. Mutturi, P. Bhatt, Biochemical Engineering Journal, 125 (2017) 73-80.
- [8] J.B. Ignaz, Thomas Poiger, D.M. Markus, Hans-Rudolf Buser, Environmental Science & Technology, 37 (2003) 691-700.
- [9] G.Dai, B.Wang, J.Huang, R.Dong, S.Deng, G.Yu, Chemosphere 119 (2015) 1033-1039.
- [10]S. Li, B. He, J. Wang, J. Liu, X. Hu, Chemosphere, 243 (2020) 125343.
- [11]工業水處理雜誌, (2017)第 6 期
- [12]維基百科
- [13]陳虹,張承紅,化學進展,11 (1999)第 3 期
- [14]環境檢驗所,超臨界流體萃取法(2004)
- [15]洪嘉駿,芬頓反應與廢水處理(2016)
- [16]萬年清環境工程股份有限公司
- [17] R.Chen, H.Jiang, Y.Y. Li, Chemical Engineering Journal 334 (2018) 444-452.
- [18]黃教程,光觸媒於環境污染物降解的應用(2015)
- [19]拾埃生技有限公司
- [20]石豫臺,楊和學,科學研習(2013)
- [21] H.R. Mardani, M. Forouzani, M. Ziari, P. Biparva, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy,141 (2015) 27-33.
- [22] Y. Liu, Z. Wang, W. Fan, Z. Geng, L. Feng, Ceramics International, 40 (2014) 3887-3893.
- [23] V. Vaiano, C.A. Jaramillo-Paez, M. Matarangolo, J.A. Navío, M.C. Hidalgo, Materials Research Bulletin, 112 (2019) 251-260.
- [24] A. Elhalil, R. Elmoubarki, M. Farnane, A. Machrouhi, M. Sadiq, F.Z. Mahjoubi, S. Qourzal, N. Barka, Environmental Nanotechnology, Monitoring& Management, 10 (2018) 63-72.
- [25] Y. Lin, Z. Jiang , C. Zhu, X. Hu, X. Zhang, H. Zhu, J.Fan, S.Hsien, Applied

- Catalysis B: Environmental, 142-143 (2013) 38-44.
- [26] J.Dua , G.Zhao , Y.Shi , H.Yanga , Y.Li , G.Zhu , Y.Mao , R.Sa, W.Wang, Applied Surface Science, 273 (2013) 278-286.
- [27] A. Gómez-Avilés, M. Peñas-Garzón, J. Bedia, J.J. Rodriguez, C. Belver, Chemical Engineering Journal, 358 (2019) 1574-1582.
- [28] Y.Li, S.Zhang , Q.Yu, W.Yin, Applied Surface Science, 253 (2007) 9254–9258.
- [29] J.Xu , Y.Ao , M.Chen , D.Fu , C.Yuan, Thin Solid Films, 518 (2010) 4170-4174.
- [30] D.Liu , Z.S. Wu, F. Tian, B.C. Ye, Y.B. Tong, Journal of Alloys and Compounds, 676 (2016) 489-498.
- [31] O.Sacco, V.Vaiano, M.Matarangolo, Separation and Purification Technology, 193 (2018) 303-310.
- [32] F.Rodríguez-Reinoso in: J.Lahaye, P.Ehrburgor, editors, Kluwer Academic (1991) 533.
- [33] F.Caturla, M.Molina-Sabio, F. Rodrfiguez-Reinoso, Carbon, 29 (1991) 999-1007.
- [34] O.Okasfe, H.Bosch, Carbon 31(1980) 3-10.
- [35] F.Rodríguez-Reinoso, M.Molina-Sabio, Carbon, 30 (1992) 1111-1118.
- [36] 黃富昌，以等溫吸/脫附動力曲線探討土壤對有機污染物吸附特性之研究，博士論文，國立中央大學環境工程研究所，(2004)
- [37] D. Mohammed, A. Tanweer, M. Shahnaz, A. Mehraj, Z. Lou, P. Zhou, Colloids and Surfaces A, 3 (2018) 127–137.
- [38] Y. Li, Z. Zhang, Y. Zhang, X. Sun, J. Zhang, C. Wang, Z. Peng, H. Si, Ceramics International, 40 (2014) 13275–13280.
- [39] M. Danish, T. Ahmad, S. Majeed, M. Ahmad, L. Ziyang, Z. Pin, S.M. Shakeel Iqbal, Bioresource Technology Reports, 3 (2018) 127–137.
- [40] 黃懋宸，生物碳特性與吸附水中氨氮能力關聯性之研究，碩士論文，國立交通大學 環境工程研究所(2018)。
- [41] 蘇博信，林永鴻，不同種類生質碳之特性分析及其對金屬離子吸附之研究，高雄區農業改良場研究彙報，第 20 卷第 2 期
- [42] L.G. Devi, S.G. Kumar, Applied Surface Science, 257 (2011) 2779-2790.