

# 廢棄物回收再利用：從稻殼製備海鞘狀中孔二氧化矽及其特性鑑定

許儷嘉<sup>a,b</sup>、林冠宏<sup>b,c</sup>、汪成斌<sup>\*a</sup>、簡淑華<sup>\*b,c</sup>

<sup>a</sup>國防大學理工學院化學與材料工程學系

<sup>b</sup>中央研究院化學研究所

<sup>c</sup>國立台灣大學化學系

\*E-mail address: chienhsh@gate.sinica.edu.tw

## 摘要

本實驗是以農業廢棄稻殼(RH, Rice husk)作為先驅物，製備具中孔之二氧化矽的可行性研究。我們參考並改良 Hyun Tae Jang 等人的合成方法 [1]，先將稻殼經水洗、煅燒 700 °C 生成之稻殼灰 (RHA, Rice husk ash) 作為矽材，經 XRD 檢測為非晶相 SiO<sub>2</sub> 結構。取 0.5 g RHA 加入 40 mL 1 M NaOH、2 g P123 及 80 mL 1.5 M HCl，於室溫下攪拌 1 小時後，經 40 °C 靜置 24 小時、100 °C 靜置 24 小時，過濾水洗並乾燥，再於 550 °C 煅燒 4 小時即得到初成品 (MS-C7)。合成樣品以 X 光粉末繞射儀 (XRD)、氮氣等溫吸附-脫附測試 (BET)、掃描式電子顯微鏡 (SEM) 和穿透式電子顯微鏡 (TEM) 等儀器進行特性鑑定。低角 XRD 圖譜顯示製得成品具有中孔二氧化矽的結構，由氮氣等溫吸附脫附曲線分析之孔洞大小為 3.7 nm，表面積達 748 m<sup>2</sup>/g，進一步經 SEM、TEM 鑑定具有海鞘狀的孔洞結構。

關鍵字：稻殼灰、中孔二氧化矽、熱穩定性

## 1 前言

地表上水稻含量大約 1%，它是數十億人的主要食物來源。統計資料顯示於 2002 年，全球每年所生產水稻總量為 579.5 萬噸，其中約有 95 % 的水稻是由 20 個國家生產，如表 1 所示 [2]。以 20 % 水稻生產量來計算，全球稻田所產生的廢棄稻殼估計在 116 萬噸 [2]，其中中國就佔了約 35 萬公噸。而在處理稻殼後所產生的稻殼灰約占 18 %，產量約 6.4 萬噸 [3]。稻殼屬於農業廢棄物，除了少部份運用在堆肥外，大部份皆置於田間焚燒，造成環境污染；因此，在現今講求環境保護及廢棄物回收再利用兩大觀念，以稻殼灰來做為先驅物，是一個農業廢棄物回收再利用的研究方向 [4]。

稻殼質地堅硬、不易磨碎，稻殼中成分主要包括無機物質與有機物質兩個部分，無機物質成分主要為非晶型二氧化矽及一些微量金屬和非金屬氧化物。稻殼燃燒成灰後，跟其他植物相比較之下，產生較多的灰份，且二氧化矽的比例也最高，如表 2 所示 [5]，研究以稻殼

Table 1 Rice paddy, potential husk and ash production in the 20 highest producing countries [2].

Country	Rice, paddy production in 2002 (t)	Percentage of total paddy production (%)	Husk produced (20% of total) (t)	Potential ash production (18% of husk) (t)
China	177,589,000	30.7	35,517,800	6393,204
India	123,000,000	21.2	24,600,000	4428,000
Indonesia	48,654,048	8.4	9730,810	1751,546
Bangladesh	39,000,000	6.7	7800,000	1404,000
Viet Nam	31,319,000	5.4	6263,800	1127,484
Thailand	27,000,000	4.7	5400,000	972,000
Myanmar	21,200,000	3.7	4240,000	763,200
Philippines	12,684,800	2.2	2536,960	456,653
Japan	11,264,000	1.9	2252,800	405,504
Brazil	10,489,400	1.8	2097,880	377,618
USA	9616,750	1.7	1923,350	346,203
Korea	7429,000	1.3	1485,800	267,444
Pakistan	5776,000	1.0	1155,200	207,936
Egypt	5700,000	1.0	1140,000	205,200
Nepal	4750,000	0.8	950,000	171,000
Cambodia	4099,016	0.7	819,803	147,565
Nigeria	3367,000	0.6	673,400	121,212
Sri Lanka	2794,000	0.5	558,800	100,584
Colombia	2353,440	0.4	470,688	84,724
Laos	2300,000	0.4	460,000	82,800
Rest of the world	29,091,358	5.0	5818,272	1047,289
Total (world)	579,476,722	100	115,895,344	20,861,162

灰作為矽源，製備含有高表面積的二氧化矽，不僅能夠促進資源的再利用，並可有效解決環境污染的問題。

**Table 2 Ash and silica contents of various plants [5].**

Plant	Part of plant	Ash (%)	Silica (%)
Rice husk	Grain sheath	22.1	93.0
Wheat	Leaf sheath	10.5	90.50
Sorghum	Leaf sheath epidermis	12.5	88.7
Rice straw	Stem	14.6	82.0
Breadfruit tree	Stem	5.6	81.8
Bagasse	-	14.7	73.0
Corn	Leaf blade	12.1	64.3
Bamboo	Nodes (inner portion)	1.5	57.4
Sunflower	Leaf and stem	11.5	25.3
Lantana	Leaf and stem	11.2	23.3

## 2 實驗步驟

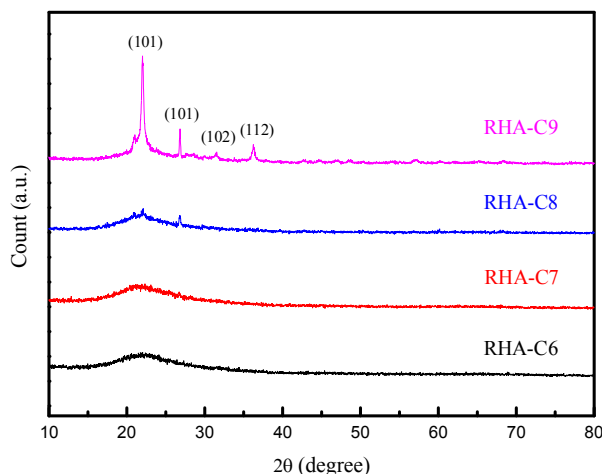
實驗以廢稻殼作為原料，經過水洗及 110 °C 烘乾後，在不同的煅燒溫度（分別為 600、700、800 及 900 °C）所得的稻殼灰 (RHA) 作為矽源。首先製備 1 M NaOH 水溶液，加入 0.5 g RHA 後，在 80 °C 下攪拌 2 小時，再逐滴加入 2 g P123 及 80 mL 1.5 M HCl 的混合溶液，持續攪拌 1 小時後，移至 40 °C 烘箱靜置 24 小時，再加熱至 100 °C 靜置 24 小時，待冷卻至室溫，取出沉澱物經水洗、過濾後，在 100 °C 下乾燥所得初成品(分別命名為 as-prepared MS-C6、as-prepared MS-C7、as-prepared MS-C8、as-prepared MS-C9)，再以 50 ccm/min 空氣流，在 550 °C 下煅燒 4 小時，合成之矽材分別命名為 MS-C6、MS-C7、MS-C8、MS-C9，並分別以 XRD、TGA、BET、SEM、TEM 等儀器作特性鑑定。熱穩定性實驗，是將合成的樣品在 TGA 實驗中，通入 20 ccm/min 的 O<sub>2</sub> 氣流，以 10 °C/min 的升溫速率，由室溫升至 900 °C 後，再以 XRD 檢測其晶相變化。

## 3 結果與討論

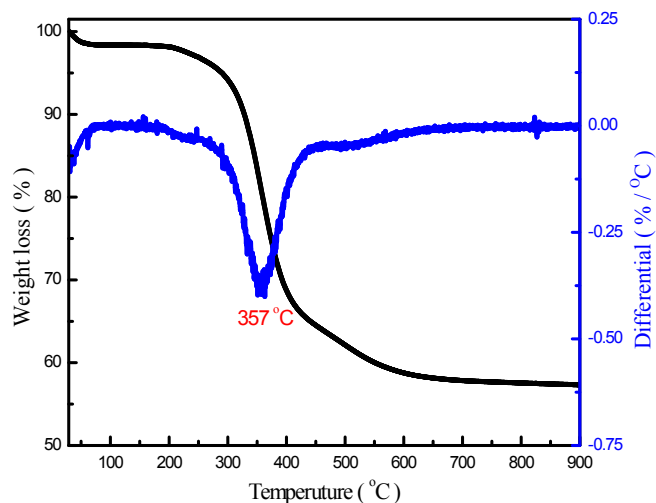
圖 1 是 RH 經不同煅燒溫度所得稻殼灰 (RHA) 之 XRD 檢測圖譜，RHA-C6 及 RHA-C7 均無明顯繞射峰出現，RHA-C8 則有微弱的繞射峰，而 RHA-C9 則有明顯繞射峰，顯示在煅燒溫度為 600 及 700 °C 時，SiO<sub>2</sub> 主要以非晶型 (amorphous) 型態存在，當煅燒溫度達 800 °C 時，已可見有少部分結晶性 SiO<sub>2</sub> 形成，而在煅燒溫度為 900 °C 時，明顯可見 2θ = 22.0、26.8、31.5、36.4 的繞射峰。

由於不同煅燒溫度所得 TGA 熱重損失曲線差異不大，因此本文僅顯示 as-prepared MS-C7 的 TG/DTG 圖譜如圖 2。其熱重損失分為 100 °C 之前及 200 至 600 °C

兩部分，在 100 °C 前應為初成品表面吸附水脫除的失重，而在 200 至 600 °C 應為 P123 介面活性劑的脫除及 Si-OH 縮合形成 Si-O-Si 後產生的水分子脫除。另由失重曲線亦可知，初成品在 550 °C 下煅燒 4 小時，應可將 P123 完全脫除。

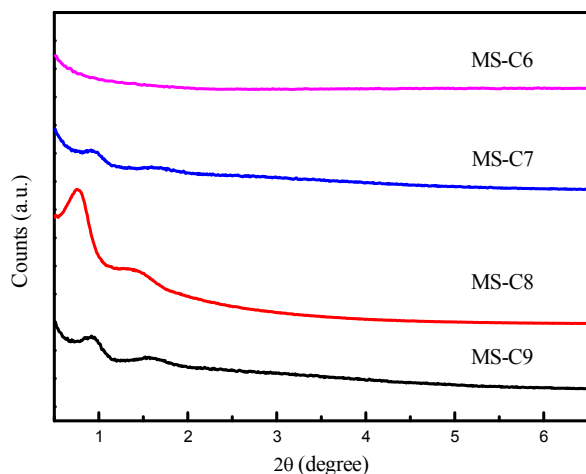


**Figure 1 XRD patterns of RHA samples: calcination of RH under 600, 700, 800 and 900 °C**



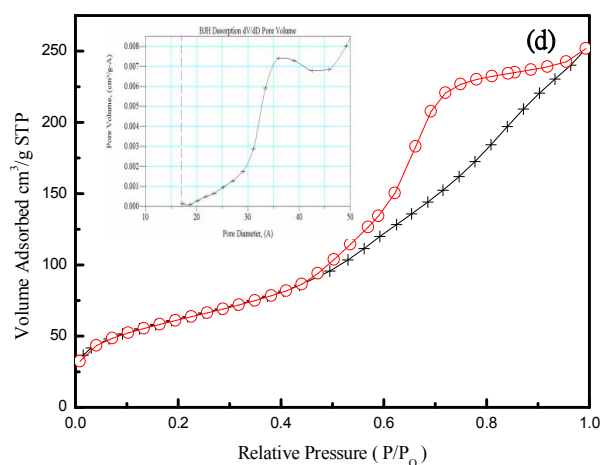
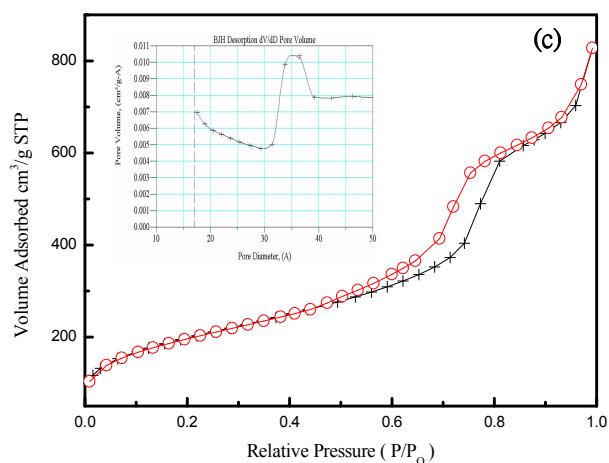
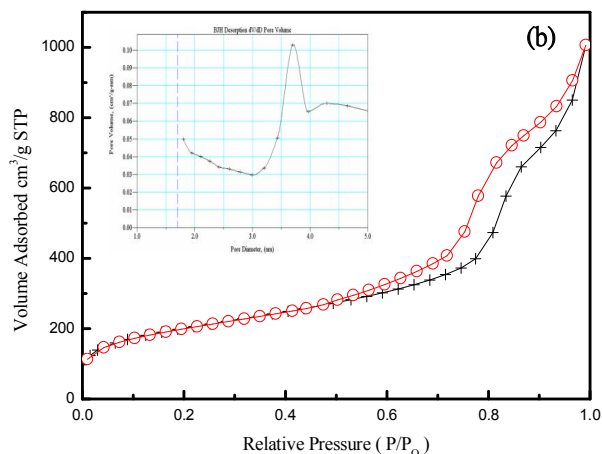
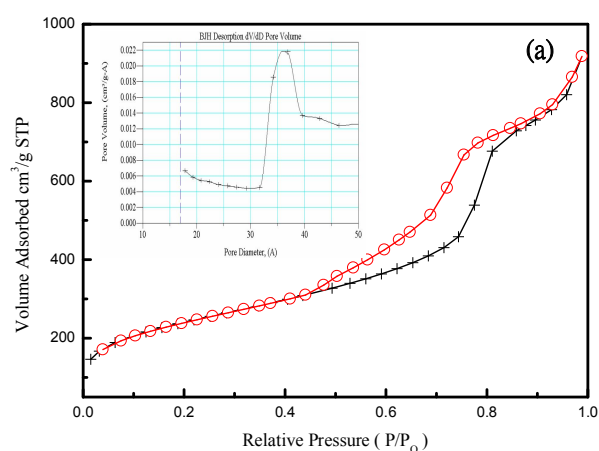
**Figure 2 TG/DTG profile of as-prepared MS-C7 precursor**

圖 3 為初成品經 550 °C 煅燒後之低角 XRD 檢測圖譜，MS-C6、MS-C7、MS-C8 都有繞射峰出現，而 MS-C9 則無繞射峰出現。顯示煅燒溫度為 600、700 及 800 °C 的 RHA 經合成後，都可形成有序的中孔結構，而藉由 RHA-C7 合成的初成品之繞射強度為最強，且向低角度偏移，推測其有序結構最完整，且其孔洞較大。但經 RHA-C9 合成之樣品，則無法形成有序結構。結果顯示 RH 煅燒溫度所得 RHA 確實對於孔洞材料的合成具有重要的影響。



**Figure 3 Low angle XRD patterns of MS samples**

圖 4 是 as-prepared MS 初成品經 550 °C 煅燒後之氮氣等溫吸附脫附實驗結果，MS-C6、MS-C7 及 MS-C8 等樣品均可見明顯的遲滯現象，顯示材料的孔洞性存在，但 MS-C9 則無。另由 BJH 脫附曲線分析，顯示 MS-C7 是其中孔洞分布最均勻，而 MS-C6、MS-C8 的孔洞分布較不均勻，MS-C9 孔洞分布則最差，結果與低角 XRD 圖譜一致。表 3 是歸納整理的比表面積、孔洞體積及孔洞大小，MS-C6 具有最高的比表面積 830 m<sup>2</sup>/g，MS-C7 的表面積亦達 748 m<sup>2</sup>/g，以 MS-C9 的比表面積最差，僅有 220 m<sup>2</sup>/g。在孔洞大小方面，以 MS-C7 具有最大孔洞為 3.71 nm，而 MS-C6 及 MS-C8 分別為 3.60 及 3.52 nm，實驗結果均與圖 3 的低角 XRD 圖譜相符。圖 5 是 MS-C7 的 SEM 照片，可明顯看到該樣品具有開口中空球體的型態，且大小分布很均勻。



**Figure 4 N<sub>2</sub> adsorption-desorption of MS samples: (a) MS-C6 (b) MS-C7 (c) MS-C8 (d) MS-C9**

**Table 3 Physical characterization of MS samples**

Sample	BET surface area (m <sup>2</sup> /g)	Pore volume (cm <sup>3</sup> /g)	Pore diameter (nm)
MS-C6	830	1.38	3.60
MS-C7	748	1.56	3.71
MS-C8	695	1.19	3.52
MS-C9	220	0.38	3.59

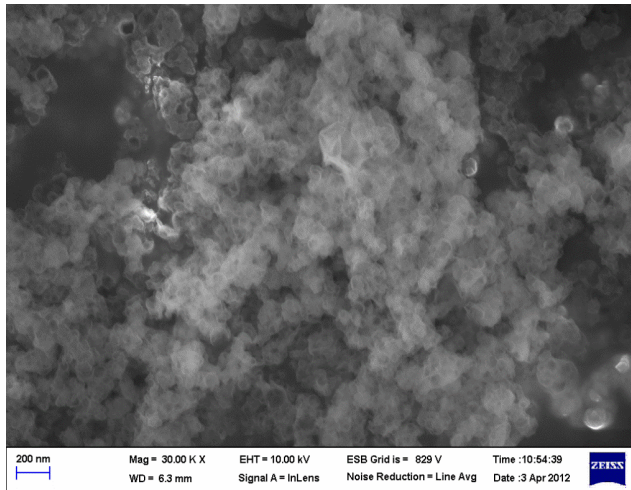


Figure 5 SEM image of MS-C7 sample

我們進一步用 TEM 觀察合成樣品的型態，圖 6 為 as-prepared MS 初成品經 550 °C 煅燒後的 TEM 照片，MS-C6 及 MS-C8 為小顆粒中空球體的堆積，均有孔洞形成，其中又以 MS-C7 的孔洞結構最明顯，由小洞堆疊形成具中空且有開口的球體，形狀類似海鞘，而 MS-C9 並未見明顯的孔洞型態。

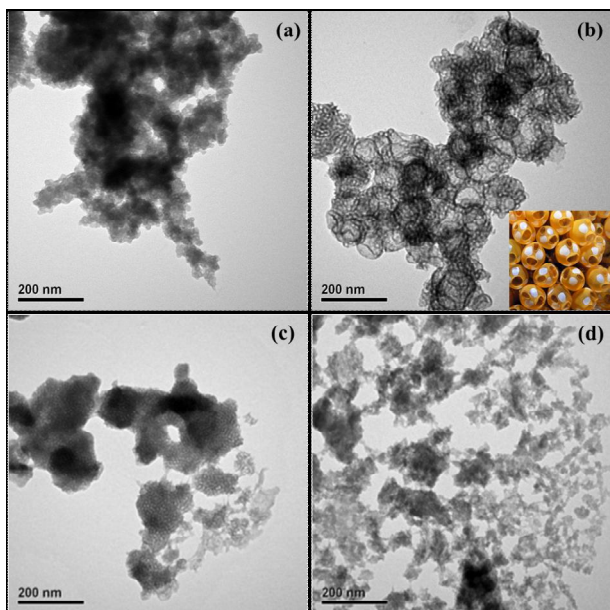


Figure 6 TEM images of MS samples: (a) MS-C6 (b) MS-C7 (c) MS-C8 (d) MS-C9

我們將 MS 樣品以 TGA 通氧氣，由室溫加熱到 900 °C，再以 XRD 檢測其晶相變化，來了解合成樣品的熱穩定性。圖 7 是樣品經熱穩定性試驗後的低角 XRD 圖譜，MS-C6、MS-C7 及 MS-C8 的低角度繞射峰仍然存在，顯示經高溫處理後，結構並沒有被破壞，孔洞性質仍然存在，顯見其熱穩定性良好。

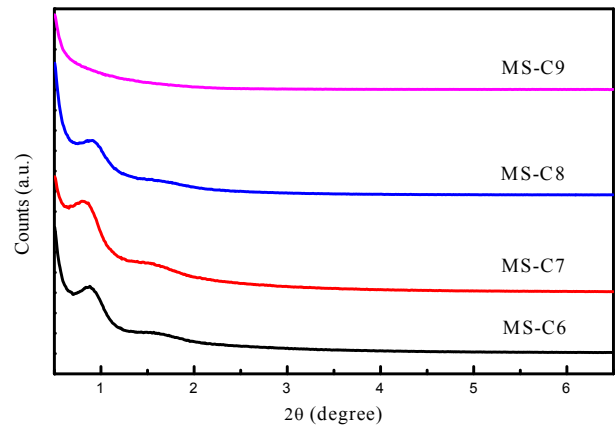


Figure 7 Low angle XRD patterns of MS samples under 900 °C treatment

#### 4 結論

研究結果顯示以農業廢棄稻殼作為矽源先驅物，成功的製備出具中孔之二氧化矽，不僅能夠促進資源的再利用，並可有效解決環境污染的問題。RH 煅燒溫度所得 RHA 確實對於孔洞材料的合成具有重要的影響，以非晶型的  $\text{SiO}_2$  為先驅物具有較佳的合成效果。其中以 MS-C7 之中孔結構最完整，孔洞大小約 3.7 nm，表面積達 748  $\text{m}^2/\text{g}$ 。進一步經 SEM、TEM 鑑定，顯示該樣品具有海鞘狀的孔洞結構，且其熱穩定性良好，相信具有做為各種催化實驗材料的應用潛力。

#### 參考文獻

- [1] Margandan Bhagiyalakshmi, Ji Yun Lee, Hyun Tae Jang. "Synthesis of mesoporous magnesium oxide: Its application to  $\text{CO}_2$  chemisorption", *International Journal of Greenhouse Gas*, 4, pp. 51–56, 2010.
- [2] Bronzeoak Ltd. "Rice husk ash market study". <<http://www.berr.gov.uk/files/file15138.pdf>>.
- [3] Velupillai L, Mahin DB, Warshaw JW, Wailes EJ. "A study of the market for rice husk-to-energy systems and equipment". Louisiana State University Agricultural Center, USA, 1997.
- [4] Memon SA, Sheikh MA, Akbar H. "Utilization of rice husk ash as viscosity modifying agent in self compacting concrete". *Construction and Building Materials*, 25, pp.1044–1048, 2011.
- [5] Rizwan SA. "High-performance mortars and concretes using secondary raw materials". PhD Thesis, *Technischen Universitat Bergakademie, Freiberg*, 2006.