

中華民國第 62 屆中小學科學展覽會
作品說明書

高級中等學校組 化學科

團隊合作獎

050205

生物炭電容應用於去離子淡化技術

學校名稱：臺南市私立瀛海高級中學

作者： 高二 宋昱賢 高二 葉祖恩 高二 胡修睿	指導老師： 曾子耘 陳奕宏
-----------------------------------	---------------------

關鍵詞：鳳梨皮、孔洞炭材、電雙層

摘要

海水淡化是未來重要課題。本研究選擇易取得的生物炭源來製成生物炭，實驗發現鳳梨皮所製成的炭作為電容電極吸附水中氯化鈉具有發展潛力。

透過簡易比較吸附染料能力、吸附級數圖形等來選擇及決定生物炭的合成條件，實驗製作炭電極並以自製淡化裝置來吸附海水中的食鹽，同時以偵測氯離子變化的方式來定量單位時間每克炭電極的氯化鈉吸附量。實驗利用簡易電表探討了鹽水濃度與施加電壓對吸附過程時所造成的電解影響，另一方面，致力於優化文獻中偵測水中氯離子濃度的方法學並應用於本研究中。

實驗發現：未處理之鳳梨炭、酸洗處理合成之雞骨、龍蝦及椰子炭吸附氯化鈉具有良好的潛力，在適當的通電條件下，每克生物炭材之炭電容可吸附 0.1~0.4 克的氯化鈉。

壹、前言

一、研究動機

許多含碳的農業廢棄物大都是直接燒掉，我們就思考，是否還有其他能在利用的方法呢？市面上有很多活性碳口罩，都聲稱說活性碳的多孔隙有強力的吸附效果，能吸除異味分子，所以我們就想我們是不是也能把植物與動物的廢棄物作成炭，比較跟活性碳的吸附效果與吸附離子的能力，因為剛好在科學期刊上看到 CDI 技術。那為了檢測生物炭電容是否有成功吸附離子，我們不能只用電性數據的積分法來證明，因此本研究還需額外建立檢測氯離子的滴定法，此外，建立自製的吸附裝置。

二、研究目的

- 1、 建立標準炭化程序並探討不同生物炭、不同炭化溫度處理之炭轉換率與石墨占比
- 2、 建立標準定量吸附能力程序並探討不同生物炭、不同炭化溫度處理的炭吸附級數
- 3、 對具有潛力的生物炭進行酸鹼前處理，觀察其對吸附能力的改變影響
- 4、 建立標準定量水中氯離子方法(與其他方法比較準確度)
- 5、 建立生物炭電極封裝流程(含膠的選擇、塗布改良的心路歷程)
- 6、 建立自製吸附裝置與系統(含電解槽的設計圖及參數選擇原因)
- 7、 以使用自製電路-電表探討電解質濃度對電解液(鹽水)、電極(炭棒、鋼片)電解的影響
- 8、 使用電化學分析儀尋找吸附鹽水合適的電位窗
- 9、 探討不同生物炭電容在正極去除氯離子的成效
- 10、 探討輔助電極材料的選用
- 11、 探討 CV 循環掃描對自製電極的必要性
- 12、 研究鳳梨炭電容吸附不同鹽類的效果

三、文獻回顧

1. 電雙層電容器電極碳材性質之探討。55 屆科展
2. 以 top-down 方法合成孔洞碳材應用於 EDLC。59 屆科展
3. 碳為觀止-回收式生物炭吸附光解膠囊。61 屆科展

延續第 55 屆科展封裝電雙層電容器的精神、第 59 屆科展探討植物經處理再製作成炭的電性的想法、第 61 屆科展研究多種植物炭並應用於吸附方面，本研究首先將結果應用於去離子的功能。

貳、研究器材與藥品

一、藥品

名稱	學名	化學式	來源	名稱	學名	化學式	來源
鹽酸	Hydrochloric acid	HCl	立統	氯化鈉	Sodium chloride	NaCl	立統
氫氧化鈉	Sodium hydroxide	NaOH	立統	酚甲醛樹脂	Phenolic formaldehyde resin	C7H6O2	立統
活性碳粉	Carbon powder	C	立統	結晶紫	Purple crystal	C25N3H30Cl	立統
甲基橙	Methyl orange	C14H14N3NaO3S	立統	間甲酚紫	Metacresol purple	C21H18O5S	立統
亞甲藍	Methylene blue	C16H18ClN3S	立統	硫酸	Sulfuric acid	H2SO4	立統
去離子水	Deion water	H2O	立統	氨水	ammonia	NH4OH	立統
硝酸鐵	nitrate nonahydrate	Fe(NO3)3	立統	氯化鉀	Potassium chloride	KCl	立統
硝酸銀	Silver nitrate	AgNO3	立統	溴化鉀	potassium bromide	KBr	立統
硝酸鎂	Magnesium nitrate	Mg(NO3)2	立統	碘化鉀	Potassium iodide	KI	立統
硝酸銻	Strontium nitrate	Sr(NO3)2	立統	鄰苯二甲酸氫鉀	Potassium hydrogen phthalate	KHC8H4O4	立統
硝酸鋇	Barium nitrate	Ba(NO3)2	立統	鉻酸鉀	potassium chromate	K2CrO4	立統
硝酸鈣	Calcium nitrate	Ca(NO3)2	立統	乙二胺四乙酸	Ethylenediaminetetraacetic acid	C10H16N2O8	立統
奈米氧化鋅	Zinc oxide	ZnO	立統	鉻黑 T	Eriochrome Black T	C20H12N3O7SNa	立統
鐵氰化鉀	Potassium ferricyanide	C6N6FeK3	立統	硫氰化鉀	Potassium thiocyanate	KSCN	立統
亞鐵氰化鉀	Potassium ferrocyanide	C6N6FeK4	立統				

二、設備或器材

名稱	學名	名稱	學名	名稱	學名	名稱	學名
照度計	illuminometer	試管	Tube	微量吸量管	Pipette	漏斗	Funnel
量筒	Graduated cylinder	烘箱	Oven	防風電子秤	Balance	滴管	Drop
電源供應器	Power supplier	洗滌瓶	Wash bottle	濾紙	Filter paper	鑷子	Tweezers
超音波震盪器	Ultrasound oscillator	定量瓶	Graduated flask	坩堝	Crucible	錐形瓶	Conical flask
研鉢、研杵	Mortar and pestle	試管架	Tube holder	刮勺	Spatula	攪拌子	Stir bar
分光光度計	Spectrophotometer	酸鹼計	pH meter	滴定管	Burette	磨豆機	grinder
磁石加熱攪拌	Magnetic stirrer	燒杯	Beaker	濾網	Filter screen		
導電度計	Conductivity meter	離心機	Centrifugal	鍛燒爐	Calciner		

圖示							
	陶藝高溫爐	分光光度計	烘箱	酸鹼計	三用電表	四位數防風天平	超音波震盪器
圖示							
	離心機	攪拌器	磨豆機	照度計	導電度計	電源供應器	均質機

參、原理與實驗架構

一、研究方法與架構

本研究旨在尋找具發展潛力的生物炭製成吸附電極，去除海水中食鹽以期達到淡化效果。

實驗分成三個部分，首先探討生物來源製成炭材的特性，尋找最佳化的合成條件；接著建立偵測鹽水濃度變化的方法，得以將海水淡化的生物炭工作效能進行量化；最後是電性測試的部分，先以自製電路尋找合適的吸附電壓(不能電解水、鋼片)，然後透過不斷改良電極封裝方法、自製吸附裝置(壓克力模型)，然後發展出具有再現性的實驗數據方法，例如加入參考電極、事先電容破界面、觀察 I-t 圖及開路電位(電極種類及固有離子)等，對電極的選擇(不能使用石墨棒)。經由以上的努力，實驗使用中孔碳材、活性炭作為對照組，得以鑑別不同來源生物炭電極的電性吸附結果。

第一部分

來自生物的有機物例如蛋白質、幾丁質、纖維素、木質素等都可以透過隔絕氧氣加熱而碳化，碳黑具有導電的特性，而且生物炭因為結構，有機會做成孔洞炭材，綜合以上，生物炭因此具有做成電極的潛力。實驗參考前人文獻，探討了各種不同的生物廢棄物，將其炭化後，研究其炭轉換率、石墨轉換率、吸附能力、吸附級數等性質。

	物理意義	研究意義
炭轉換率	生物炭重量/原料重量	海水淡化需要製作的電極面積很大，必須先知道每克的生物炭需要多少生物原料來製作。
石墨轉換率	100%–無機物重量/生物炭重量	可以知道生物炭中的無機物含量比例，因為無機物不會導電，無機物含量若太高將不利於生物炭製成電極。
吸附能力	被吸附後的染料吸光度/原始染料吸光度	一般來說，吸附能力與表面積有很大的關係，由於在研究一開始沒辦法直接知道生物炭吸附食鹽的效果，因此先以吸附染料來初步觀察炭材的吸附能力。
吸附級數	吸光度的對數值對吸附時間作圖 $d[\text{dyne}]/dt=k[\text{dyne}]^1$	一般來說，炭材的吸附級數為一級，也就是吸附物的濃度越高，吸附速率(單位時間的吸附量)越大，實驗可以透過吸附量隨時間變化，觀察圖形的斜率來了解吸附定律式的 k 值。

第二部分

實驗參考文獻，由於難以定量 Na^+ 含量(必須使用火焰原子光譜)，實驗決定藉由定量 Cl^- 來將生物炭工作吸附食鹽的效能數據化。本研究嘗試所有網路所提供的氯離子滴定方法並比較，最後決定採用導電度滴定方法，由於受限於學校導電度計設備，實驗必須改良並建立適合本研究的氯離子定量方法，實驗使用稀釋後的硝酸銀作為滴定液，探討不同鹽水濃度使用此法的偵測極限($0.003 \text{ M} < [\text{NaCl}] < 0.3 \text{ M}$)，同時推廣至其他鹵素離子(Br^- 、 I^-)均適用，證明本研究建立之 SOP 具有良好鑑別度，此外實驗也進一步確認電解質鹽析現象並不能作為肉眼判斷當量點的依據。

第三部分

電性測試部分是本研究最棘手的課題，由於通電時若造成水電解，吸附 NaCl 時卻同時導致水減少而鹽水濃度上升；除此之外，由於電極是使用 304 不銹鋼合金來單載炭材，因此所通的電壓也必須防止鋼片在正極被電解，故實驗必須先找到整個吸附裝置的電位窗，在一開始沒有電化學分析儀時，透過組裝簡易電路以及三用電表，可以初步知道，系統的電位窗會受到電極種類(石墨、鋼片)以及電解液

(海水濃度)的影響，例如在 0.06 M 下，正負極都使用鋼片的情況下，電位窗落在 0.5~1.0 V 之間，後來實驗也利用電化學分析儀(LSV 線性電位掃描模式)證明自製裝置所得到電位窗數據的正確性。ps 實驗發現必須使用三極式(從淘寶網購入 Ag/AgCl 參考電極)才能使電位數據準確。

其次棘手的問題是電極的封裝，實驗參考過去電雙層電容器文獻所提供的簡易封裝方法，首先必須先解決炭粉外漏問題，實驗利用經驗試錯挑選了合適的接著劑，並搭配酒精來加速固化，靜置乾燥時還必須倒立以防止接著劑流入炭粉中；實驗配合市售所能夠買到的木夾子大小、調整裁切電極的大小、訂製壓克力模型，製作出簡易的吸附裝置(食鹽水必須淹過電極)。

再者，便是「對電極」的選擇，實驗一開始希望使用惰性的石墨作為對電極，然後卻發現表面崎嶇的石墨表面也會產生電雙層而吸附 NaCl，干擾實驗，因此實驗最後選擇與工作電極相同材質的 304 不鏽鋼片作為對電極。

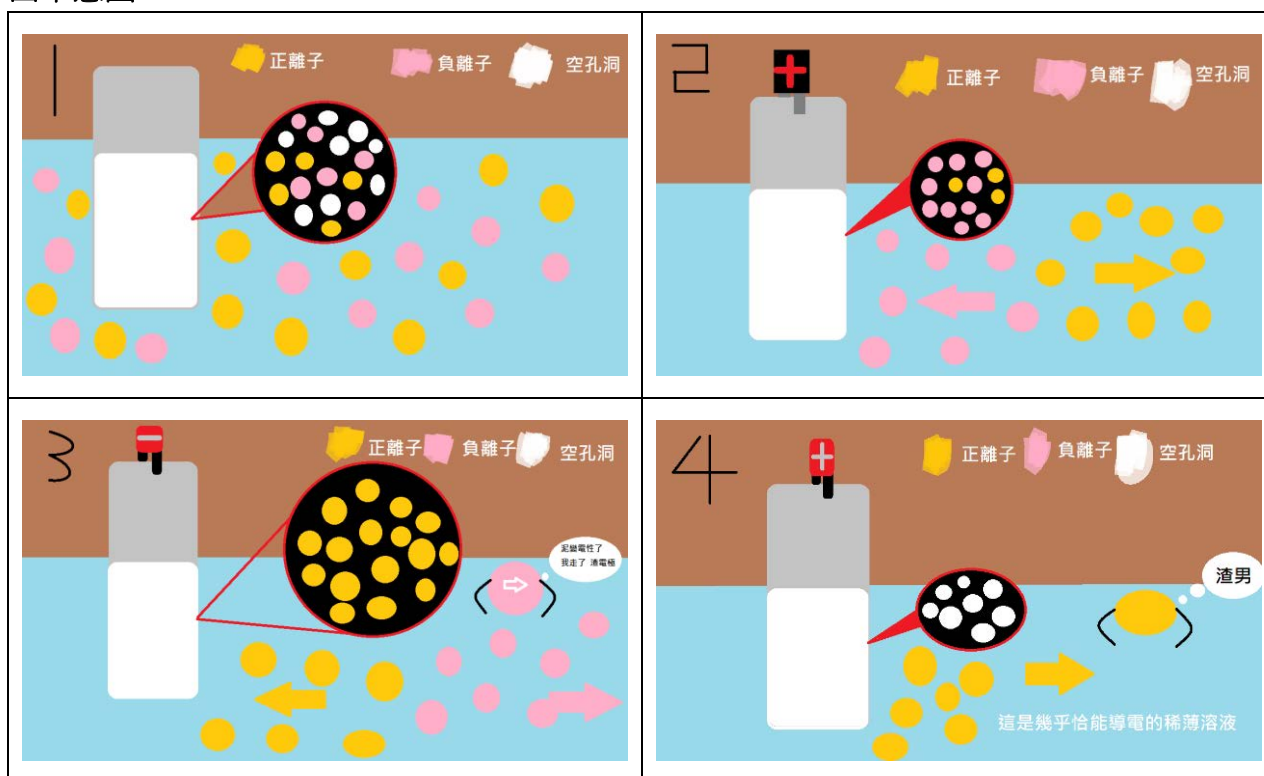
再者，是電極材料(例如石墨、鋼片)以及含固有離子的電極，會對開路電壓造成影響，進而影響通電吸附時的 I-t 圖，使得圖形失去再現性，實驗經過不斷的嘗試，終於找到原因並且校正之。

實驗為了消彌人為封裝所造成的隨機誤差，發現事先對待測電極進行 200 segments 的 CV 循環掃描，可以使電極在吸附離子時的 I-t 圖更具有再現性。

經由以上的嘗試錯誤調整，並且與電化學專家無數的討論後，總算建立電性吸附的標準流程，實驗找了兩種不同孔洞大小的炭材作為對照組，建立電性吸附模型。

將第三部分建立的實驗方法以及吸附後的濾液，配合第二部分所建立的定量法來偵測食鹽濃度變化，就可以計算出吸附率，再由第一部分的實驗數據來嘗試解釋吸附數據，並探究生物炭製作電極用於海水淡化電容去離子技術的發展潛力。

破界面示意圖



二、研究過程與步驟

實驗一、建立標準炭化方法

(一) 步驟

步驟 1-1 原料處理後並用磨豆機磨碎，並放入 70 度烘箱烘乾

步驟 1-2 秤取材料 1 克裝入坩堝(窯燒使用稻殼粉填充，紙黏土密封)

步驟 1-3 將坩堝放入陶藝社高溫爐中進行窯燒或燃燒 3 小時

步驟 1-4 操縱溫度 200 度~600 度

步驟 1-5 取出並計算質量轉換率，並計算炭轉換率和石墨率

(二) 圖例說明



步驟 1-1

使用磨豆機磨碎原料



步驟 1-2

秤取 1 克的原料並裝入坩堝



步驟 1-2

用紙黏土封住
小坩堝



步驟 1-2

將坩堝裝入大坩堝
並用稻殼粉填滿



步驟 1-2

用紙黏土封住大坩堝



步驟 1-3

放入陶藝社高溫爐



步驟 1-5

秤重計算轉換比例

實驗二、建立標準吸附流程

(一) 步驟

步驟 2-1 以最大吸收波長配製 1A 溶液

步驟 2-2 秤取 0.002 克的各窯燒後及燃燒後產物，放入離心管中

步驟 2-3 使用滴管吸取 2 mL 的 1A 溶液滴入裝有 0.002 克粉末的離心管中

步驟 2-4 放入超音波震盪器震盪 7 分鐘

步驟 2-5 取出後放入離心機中離心

步驟 2-6 使用滴管吸取上層液滴入分光槽，以分光光度計測量吸收度

(二) 圖例說明



步驟 2-1

配置 1A、2A 溶液



步驟 2-2 2-3

裝入粉末與染料



步驟 2-4

超音波震盪



步驟 2-5

離心



步驟 2-6

測量吸收度

實驗三、酸鹼洗原料

(一) 步驟

步驟 3-1 原料處理後並用磨豆機磨碎

步驟 3-2 加入鹽酸或氫氧化鈉水溶液

步驟 3-3 過濾溶液

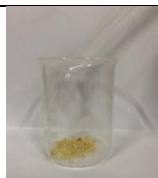
步驟 3-4 用烘箱烘乾

步驟 3-5 使用標準炭化方法以 600 度窯燒

(二) 圖例說明



步驟 2-1
使用磨豆機磨碎原料



步驟 2-2
加入酸、鹼水溶液



步驟 2-3
過濾溶液



步驟 2-4
烘乾

實驗四、參考文獻自製中孔炭作為對照組

(一) 步驟

步驟 4-1 秤取 1 g 酚甲醛樹脂

步驟 4-2 加入 3 M 氫氧化鈉 3 mL 溶解樹脂後加水至 50 mL

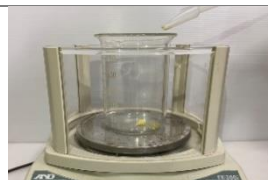
步驟 4-3 加入 5 g 奈米氧化鋅

步驟 4-4 用 1 M 鹽酸調整 pH 至 7(使樹脂包裹奈米氧化鋅沉澱)

步驟 4-5 過濾烘乾磨碎準備窯燒

步驟 4-6 窯燒後用 1 M 鹽酸酸洗溶解氧化鋅

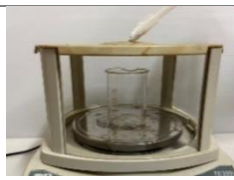
(二) 圖例說明



步驟 4-1
秤取 1 g 酚甲醛樹脂



步驟 4-2
加入氫氧化鈉



步驟 4-3
加入 5 g 奈米氧化鋅



步驟 4-4
調製 pH7



步驟 4-5
烘乾

實驗五、吸附取線

(一) 步驟

步驟 5-1 以分光光度計配置最大吸收波長的 1A、2A 染料

步驟 5-2 將炭材秤取 0.002 克加入離心管

步驟 5-3 將 2 毫升的染料加入離心管

步驟 5-4 以超音波震盪器震盪 7 分鐘

步驟 5-5 放入離心機中離心兩分鐘

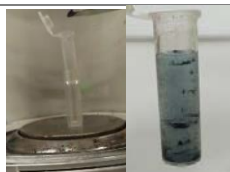
步驟 5-6 取出上層液後以分光光度計檢測其下降數值

步驟 5-7 重複步驟 5-4~5-6 五次

(二) 圖例說明



步驟 5-1
配置 1A、2A 溶液



步驟 5-2 5-3
裝入粉末與染料



步驟 5-4
超音波震盪



步 5-5
離心



步驟 5-6
測量吸收度

實驗六、亞甲藍與結晶紫檢量線測定

(一) 步驟

步驟 6-1 用分光光度計配置最大吸收波長的 2A 亞甲藍與結晶紫

步驟 6-2 利用排氣式吸量管吸取 1 毫升的亞甲藍及 1 毫升蒸餾水至樣品瓶中

步驟 6-3 用吸量管吸取上一個樣品瓶中 1 毫升溶液與 1 毫升蒸餾水至下一個樣品瓶，並重複此步驟 5 次

步驟 6-4 以分光光度計檢測每一個樣品瓶中溶液的 A 數

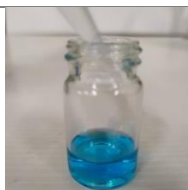
(二) 圖例說明



步驟 6-1
配置 2A 染料



步驟 6-1
配置 2A 染料



步驟 6-2
滴入 1 毫升蒸餾水



步驟 6-3
吸取前一樣品瓶
1 毫升溶液



步驟 6-3
滴入 1 毫升蒸餾水

實驗七、建立生物炭電極封裝流程

(一) 步驟

步驟 7-1 稱取 0.05 g 的炭粉

步驟 7-2 加酒精直到超過炭粉

步驟 7-3 配合方形壓克力版和隔離模抽濾

步驟 7-4 摺疊隔離模用快乾膠粘合

步驟 7-5 倒立風乾

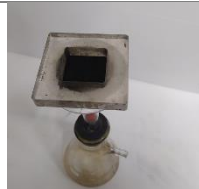
(二) 圖例說明



步驟 7-1
稱取 0.05 g 的炭粉



步驟 7-2
加入酒精



步驟 7-3
方形壓克力板抽濾



步驟 7-4
快乾黏合



步驟 7-5
倒立風乾

實驗八、找出電位窗

(一) 步驟

步驟 8-1 配置海水濃度的食鹽水 (35‰)

步驟 8-2 通 0 V~2 V 隨時間改變的電壓

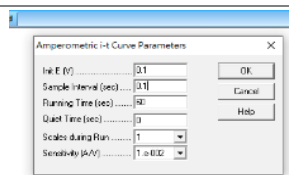
步驟 8-3 找出電解電壓

步驟 8-4 替換不同種類的電極

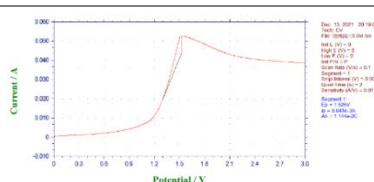
(二) 圖例說明



步驟 8-1
配置食鹽水



步驟 8-2
通 0 V~2 V 的電壓



步驟 8-3
找出電解電壓



步驟 8-4
替換不同種類的電極

實驗九、吸附實驗步驟影響

(一) 步驟

步驟 9-1 利用不停充電放電破介面

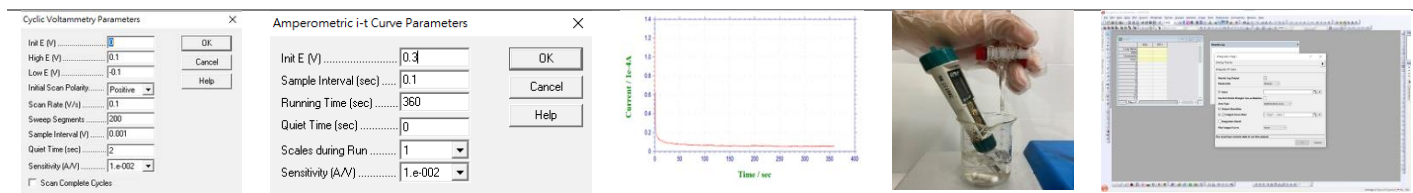
步驟 9-2 通 0.3 V 電壓 360 s

步驟 9-3 觀察電流至平衡位置

步驟 9-4 導電度滴定法比較電極優劣

步驟 9-5 再用積分算出 I-T 圖吸附電量

(二) 圖例說明



步驟 9-1
通電

步驟 9-2
觀察電流

步驟 9-3
觀察電流至平衡
位置

步驟 9-4
導電度滴定
法比較電極
優劣

步驟 9-5
再用積分算出 I-T 圖吸
附電量

實驗十、氨水反滴定

(一) 步驟

步驟 10-1 將 0.6 M 氯化鈉 1 mL 水溶液加入 0.1 M 7 mL 過量的硝酸銀(使氯離子全反應成氯化銀)

步驟 10-2 離心氯化銀混和液

步驟 10-3 倒出過量銀離子並取出氯化銀固體

步驟 10-4 在氨氙雷射裝置裡用 0.1 M 氨水滴定氯化銀至照度飽和(溶液澄清，氯化銀全反應成銀氨錯離子)

步驟 10-5 紀錄照度直到照度最大值時及當量點

(二) 圖例說明



步驟 10-1
氯化鈉水溶液加入
過量的銀離子



步驟 10-2
離心氯化銀混和
液



步驟 10-3
倒出過量銀離子
並取出氯化銀



步驟 10-4
在氨氙雷射裝置
裡用氨水滴定



步驟 10-5
紀錄照度直到當
量點

實驗十一、莫爾法:鉻酸銀滴定

(一) 步驟

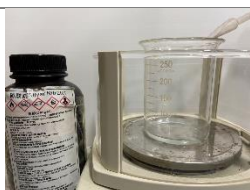
步驟 11-1 配製 0.1 M 硝酸銀水溶液

步驟 11-2 在燒杯中加入 0.006 M 氯化鈉水溶液 50 mL

步驟 11-3 加入 0.005 M 鉻酸鉀指示劑 3 mL

步驟 11-4 滴入硝酸銀至當量點(磚紅色沉澱)並算出氯離子莫爾數

(二) 圖例說明



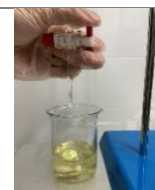
步驟 11-1
配製硝酸銀水溶液



步驟 11-2
加入氯化鈉水溶液



步驟 11-3
加入鉻酸指示劑



步驟 11-4
滴入硝酸銀至當量點

實驗十二、佛爾哈德法:硫氰酸根返滴定

(一) 步驟

步驟 12-1 配製硫氰化鉀水溶液 0.01 M

步驟 12-2 配製硝酸銀水溶液 0.1 M

步驟 12-3 將 0.6 M 氯化鈉 1 mL 水溶液加入 0.1 M 7 mL 過量的硝酸銀

步驟 12-4 離心並倒出過量的銀離子

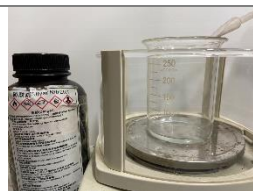
步驟 12-5 在銀離子中加入 0.1 M 硫酸 3 mL 與一些硝酸鐵

步驟 12-6 滴入硫氰酸鉀水溶液至當量點(血紅色沉澱)並計算氯離子莫爾數

(二) 圖例說明



步驟 12-1
配製硫氰化鉀水溶液



步驟 12-2
配製硝酸銀水溶液



步驟 12-3
在氯化鈉水溶液中加入過量的硝酸銀



步驟 12-4
離心並倒出過量的銀離子



步驟 12-5
加入硫酸與硝酸鐵



步驟 12-6
滴入硫氰酸鉀水溶液至當量點

實驗十三、沉澱法

(一) 步驟

步驟 13-1 秤量 15 mL 空離心管的重量

步驟 13-2 在 0.6 M 氯化鈉水溶液 1 mL 中加入 0.1 M 7 mL 過量的硝酸銀

步驟 13-3 離心使氯化銀沉降

步驟 13-4 將上方多餘銀離子倒出，留下氯化銀

步驟 13-5 烘乾秤取離心管重量算出氯化銀質量

(二) 圖例說明



步驟 13-1
離心管秤重



步驟 13-2
加入過量銀離子



步驟 13-3
離心並倒出過量氯化銀



步驟 13-4、13-5
上方溶液倒出並烘乾

實驗十四、導電度滴定

(一) 步驟

步驟 14-1 使用刻度吸量管吸取 1.000 mL 海水待測液(去離子處理前後)加入燒杯中稀釋到 50.00 mL(讓食鹽水淹過電極並同時可使待測液導電度落到導電度計的偵測極限內)

步驟 14-2 用定量瓶配置 0.1 M 硝酸銀

步驟 14-3 插入導電度計並滴定 0.1 M 硝酸銀直到導電度回升及當量點

步驟 14-4 藉由消耗銀離子莫爾數回推算出氯化鈉水溶液濃度

(二) 圖例說明



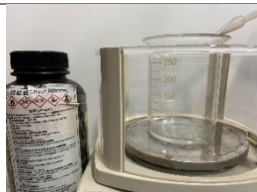
步驟 14-1

吸取待測液 1 mL



步驟 14-1

稀釋至 50 mL



步驟 14-2

配置硝酸銀



步驟 14-3

用導電度計滴定硝酸銀

實驗十五、標定滴定用硫酸

(一) 步驟

步驟 15-1 配製 {KHP} 10^{-4} M

步驟 15-2 取 2 mL NaOH 加入間甲酚紫及水

步驟 15-3 滴定 {KHP} 至黃色並算出 NaOH 體積莫爾濃度

步驟 15-4 取 2 mL 滴定用硫酸加入間甲酚紫及水

步驟 15-5 滴定 NaOH 至紫色並算出滴定用硫酸體積莫爾濃度

(二) 圖例說明



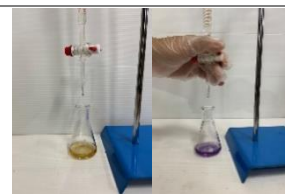
步驟 15-1

配製 {KHP}



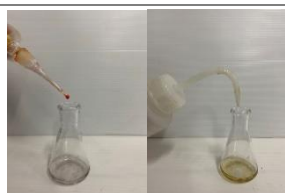
步驟 15-2

取 2 mL NaOH 加入間甲酚紫及水



步驟 15-3

滴定 {KHP}



步驟 15-4

取 2 mL 滴定用硫酸加入間甲酚紫及水



步驟 15-5

滴定 NaOH

實驗十六、自製電路檢測不同濃度食鹽水電位窗

(一) 步驟

步驟 16-1 組裝電路

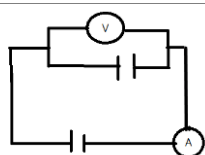
步驟 16-2 通電 20 秒後斷電，紀錄電流電壓數值至 40 秒

步驟 16-3 繪製 V-t 與 I-t 圖

(二) 圖例說明



步驟 16-1
組裝電路



步驟 16-1
電路圖



步驟 16-2
通電、斷電記錄電流電壓數值



步驟 16-3
繪製 V-t 與 I-t 圖

實驗十七、探討其他鹵鹽沉澱滴定確立推廣性

(一) 步驟

步驟 17-1 取定量瓶配置氯化鉀、溴化鉀、碘化鉀 0.6 M

步驟 17-2 配置 0.1 M 硝酸銀

步驟 17-3 將 0.6 M 鹵鹽水溶液取出 5 mL、2.5 mL、0.5 mL 稀釋至淹過電極(約 50 mL 水)

步驟 17-4 燒杯中的鹵鹽水溶液插入導電度計並滴定 0.1 M 硝酸銀直到導電度回升

步驟 17-5 藉由消耗銀離子莫爾數回推算出鹵鹽水溶液濃度

(二) 圖例說明



步驟 17-1
配置各溶液



步驟 17-2
配置硝酸銀



步驟 17-4
滴定硝酸銀

實驗十八、探討加入不同離子是否影響導電度滴定的準確性

(一) 步驟

步驟 18-1 在燒杯中加入硝酸鈣、硝酸鋇、硝酸鎂、硝酸鋇 0.001 mole 與 0.06 M 50mL 氯化鈉水溶液中

步驟 18-2 插入導電度計並滴定 0.1 M 硝酸銀直到導電度回升及當量點

步驟 19-3 藉由消耗銀離子莫爾數回推算出氯化鈉水溶液濃度

(二) 圖例說明



步驟 18-1
加入不同離子



步驟 18-2
滴定硝酸銀至當量點

肆、研究結果與討論

討論一、建立標準炭化程序並探討不同生物炭、不同炭化溫度處理之炭轉換率與石墨占比

本研究利用隔氧窯燒的方式製備生物炭，將原料裝進雙層坩堝內並填充稻穀粉，來達到隔氧的效果。為了找到最適合本研究之原料及窯燒溫度，藉由探討其轉換比例與窯燒後炭材石墨比來找出原料大致成分與符合經濟效益之比例。

其中轉換率意旨將原料直接進行窯燒後可以得到的總產量，主要損失的重量可能沸點較低的氣體或水分，而其中因為並不是絕氧環境，也有可能會有炭材損失。

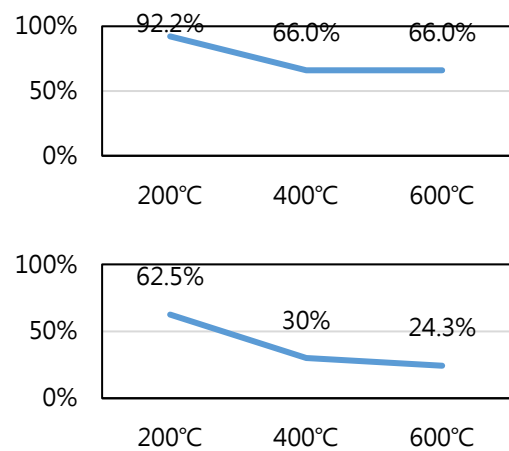
石墨比則是將窯燒過後的炭材經由對空燃燒，去除石墨成分留下無法燃燒的無機物，並將其扣掉原始炭材總重得出。



【圖】窯燒程序

【表】炭材總轉換率

轉換率%= 原料直接窯 燒後重量/生 物炭重	原料種類	200°C	400°C	600°C
	柚子皮	62.5%	30.2%	24.3%
	甘蔗渣	80.0%	34.1%	22.5%
	甘蔗皮	76.3%	31.4%	23.3%
	椰子殼	80.3%	45.4%	32.5%
	毛豆皮	74.4%	30.4%	26.5%
	鳳梨皮	62.3%	30.8%	26.6%
	雞骨頭	88.4%	58.6%	63.7%
	龍蝦殼	92.2%	66.3%	66.5%



【圖】柚子(上)與龍蝦(下)轉換率

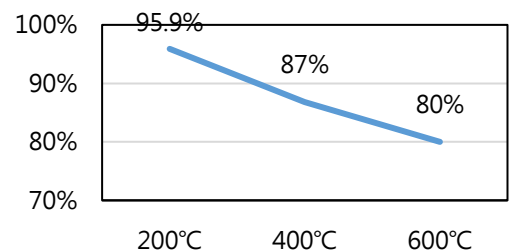
看到表格可以發現在 600 °C 時以植物當作原料，得到的生物炭總轉換率大約落在 20% ~ 30% 附近，而以動物(雞骨、龍蝦)當作原料則有較高的轉換率，其值在 60 % 附近(是因為包含無機物)。

以柚子為例降低窯燒溫度於 400 °C 能發現轉換率略為上升，但幅度不明顯。而降低至 200°C 時，能看到轉換率有大幅提升，龍蝦也是，在 200 °C 轉換率為最高，然後隨著溫度增高而減少。但對照照片在 200 °C 時，可以發現產物不全為黑色，代表尚未被完全炭化。其中值得注意的是在 200 °C 時動物炭幾乎沒有炭化，植物炭則大多有炭化跡象，代表植物炭較易炭化。

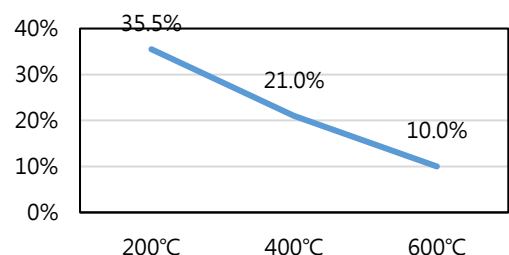
$$\text{石墨百分率} = 100\% - \frac{\text{燃燒後剩下的無機物重量}}{\text{生物炭的重量}}$$

【表】不同窯燒溫度得到之生物炭的石墨百分率

	200°C炭材	400°C炭材	600°C炭材
柚子皮	95.9%	87.0%	80.0%
甘蔗渣	99.1%	96.6%	93.5%
甘蔗皮	97.3%	95.5%	95.0%
椰子殼	99.0%	92.1%	85.5%
毛豆皮	96.5%	85.6%	83.9%
鳳梨皮	92.5%	84.8%	88.4%
雞骨頭	46.5%	20.1%	15.0%
龍蝦殼	35.5%	21%	10.2%



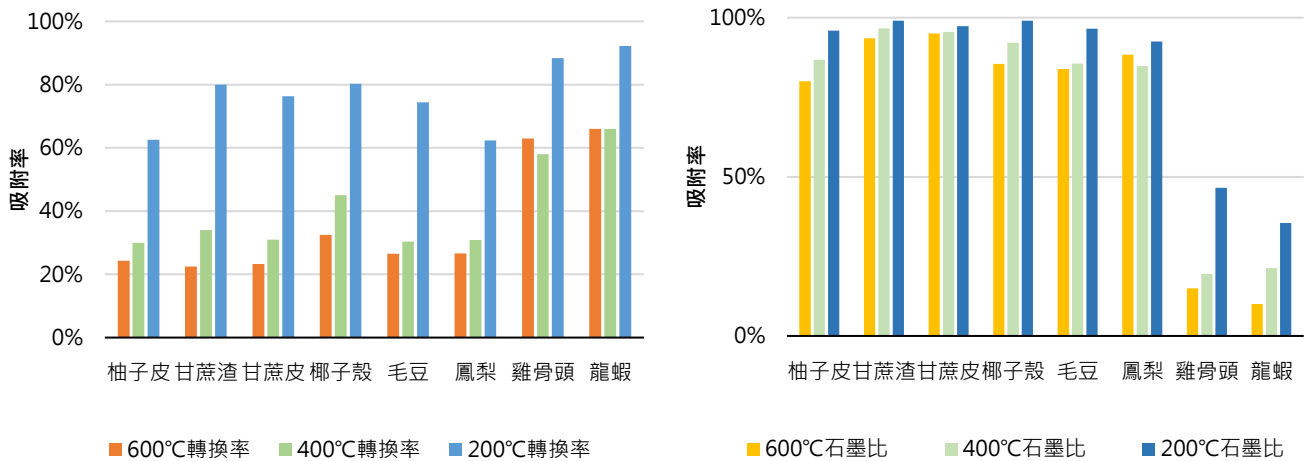
【圖】柚子炭的石墨率隨窯燒溫度遞減情況



【圖】龍蝦炭的石墨率隨窯燒溫度遞減情況

將窯燒過後所得的炭材，對空氣燃燒 600°C 不密封，可得到炭材中無法燃燒的無機物，接著將炭材原重扣掉無機物重，就能算出石墨含量。藉由石墨比例就能進一步得知，原始原料中的炭含量、灰分比例。算法分別為： $\text{石墨率} \times \text{總轉換率}$ 、 $\text{無機物} \times \text{總轉換率}$ 。

由圖中可以發現，以 600°C 窯燒後的炭材，柚子石墨率為 80%，龍蝦石墨率為 10%，這也分別代表動物、植物炭的趨勢。而以較低溫度窯燒所得的炭材，石墨含量都有上升，推測是石墨被燃燒比例較少。而為了得到本實驗所需的最佳炭材，我們必須得知炭產量，但同時也必須考慮到吸附效果的問題，若能夠產出很多的炭材卻沒有吸附能力，顯然是本末倒置的。所以接下來會進行吸附染料、離子的實驗，來決定最終窯燒溫度與原料的選擇。



【圖】各原料在不同窯燒溫度之轉換率(左)與石墨比(右)

照片	燒前	無封窯	200°C	400°C	600°C
柚子皮					
甘蔗渣					
甘蔗皮					
椰子殼					
毛豆皮					
鳳梨皮					
雞骨頭					
龍蝦殼					

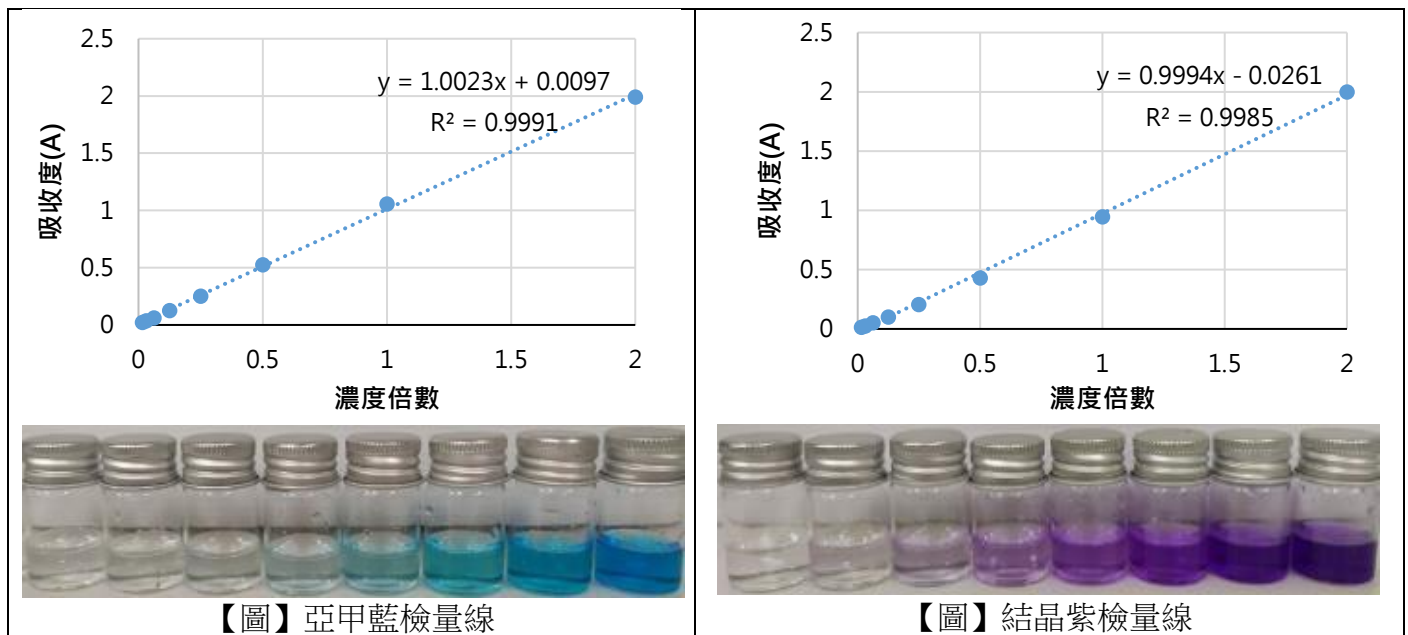
圖中可發現，以 200 °C 窯燒，植物原料部分呈棕色、黑灰色，大多具有炭化趨勢，動物原料則未被炭化，400 °C 時植物均呈黑色，動物還有少部分灰色，最終在 600 °C 時全部原料皆變為黑色代表接近完全炭化。其中 200 °C 的雞骨頭與龍蝦因為未被炭化的原故，無法使用研鉢進行磨碎，所以在後續實驗中無法使用。

實驗心得：

200 °C 時，購買的紙黏土還沒有硬化，導致拆除不便，差點毀了所有坩堝，所以 200°C 的實驗都只有做一次

【圖】各原料窯燒及對空燃燒照片

討論二、建立標準定量吸附能力程序並探討不同生物炭、不同炭化溫度處理的炭吸附級數



依次將 2A 染料稀釋成一半的濃度，並利用分光光度測量其數值。通過圖表可以發現染料濃度與 A 值為正比關係，也就是當染料濃度稀釋為一半時，A 值也會下降成原本的一半。同時這也說明染料在 2A 以內是符合比爾定律的。藉由檢量線就能夠量化數據，回推吸附染料的毫升數。

實驗筆記

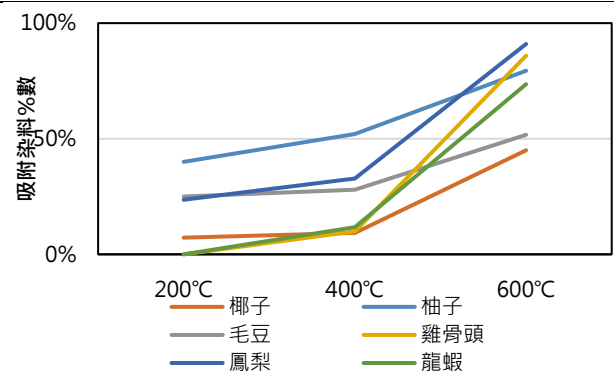
通過檢量線可以得知亞甲藍與結晶紫在 2A 以內是符合比爾定律的，也利於使用於吸附中，但除了量化數據外，更重要的是使實驗具有再現性，需要建立一套標準的實驗流程，使數據能夠互相比較。而本研究使用超音波震盪器，震盪 7 分鐘使炭材能夠均勻吸附，排除實驗誤差，接著用離心機離心兩分鐘使炭材沉降以利檢測。其中待測炭材是使用 0.002 克裝入小型離心管中，進程序，而使用 0.002 克的原因是為了讓數據有鑑別度，實驗不能使每樣炭材都吸附完染料，也不能全部都只吸附少量比例使 A 值下降不明顯，所以最後才選擇這個數字。

不過因為 0.002 克秤量不易，有時四位數天秤還會跳數字，所以造成了些許實驗誤差，但經由重複多次的實驗能夠將實驗誤差降低。

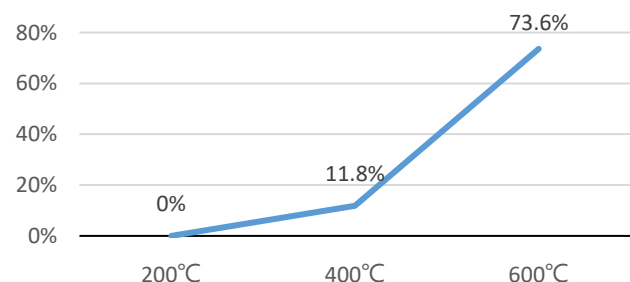
【表】不同窯燒溫度吸附亞甲藍的效果

原料種類	200°C	400°C	600°C
柚子皮	40%	52%	79.4%
椰子殼	7.2%	9.2%	49%
毛豆皮	25%	28%	51.7%
鳳梨皮	23.6%	32.8%	91.0%
雞骨頭	0%	10%	85.9%
龍蝦殼	0%	11.8%	73.6%

備註：0%代表未被炭化無法吸附



【圖】在不同溫度下窯燒之生物炭對亞甲藍的吸附效果



【圖】以龍蝦為例，在不同溫度下窯燒之生物炭對亞甲藍的吸附效果

如右圖，從實驗發現，窯燒溫度越高，吸附效果越好，代表有較多的有機物被炭化成功。以龍蝦炭為例，在 200 °C 尚未被炭化產物不為黑色，而在 400 °C 時逐漸轉灰轉黑，600°C 吸附效果提升。綜合所有的炭都在 600°C 時有巨大的吸附提升，也都炭化完全，故後續實驗皆優先以 600 °C 窯燒的方式進行比較，包含吸附染料、吸附離子的實驗。

【表】不同染料不同濃度吸附能力(600°C)

原料	1A 亞甲藍	2A 亞甲藍	1A 結晶紫
柚子皮	79.4%	45.2%	37%
甘蔗渣	38.2%	22.8%	24.8%
甘蔗皮	53.6%	28.5%	17.7%
椰子殼	49.0%	17%	24.4%
毛豆皮	51.7%	40.5%	22.2%
鳳梨皮	64.8%	49.5%	91.0%
雞骨頭	85.9%	66.4%	48.2%
龍蝦殼	73.6%	47.5%	48.5%

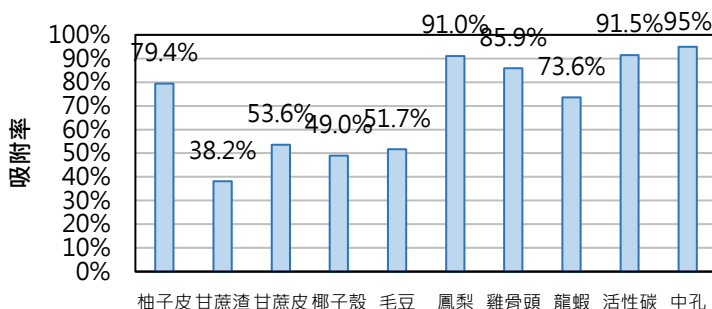


【圖】1A 亞甲藍(左)、2A 亞甲藍(中)、0.9A 結晶紫

實驗筆記

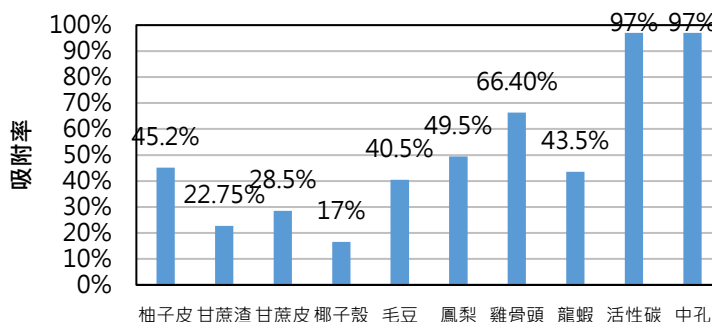
其中 2A 亞甲藍與 0.9A 結晶紫濃度大致相同，所以吸附%數等同於吸附克數，故互相比較。

如右圖，使用 1A 亞甲藍模擬廢水，進行吸附。其中以自製孔洞炭材與活性碳為對照組，龍蝦與雞骨頭為動物炭代表其餘為植物炭。我們認為植物炭因為維管束的原因，其吸附孔洞應該為微孔，而動物炭因為骨骼的關係為中孔。實驗發現鳳梨擁有將近 90% 的吸附效果，為全部最佳，而動物炭的雞骨頭、龍蝦也有不錯的吸附效果，而植物的部分，除鳳梨外吸附效果接續為柚子、甘蔗皮、毛豆等，都具有發展淺力。



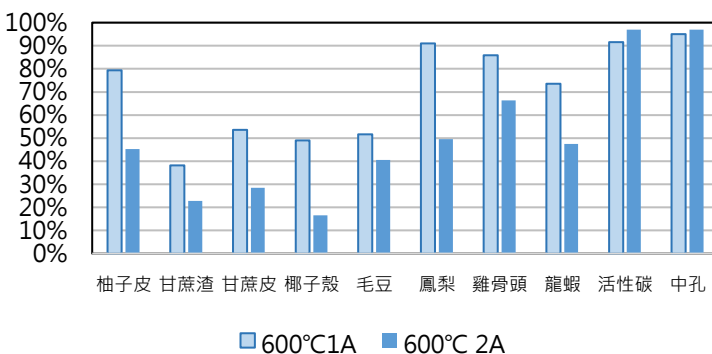
【圖】生物炭吸附 1A 亞甲藍

如右圖，而使用 2A 亞甲藍吸附，相較於 1A 亞甲藍濃度變為兩倍，代表炭材吸附相同比例時，吸附染量的毫克數為兩倍。從數據中得知，當使用 2A 亞甲藍進行吸附時，動物炭最佳依舊為雞骨頭，植物炭最佳也是鳳梨，但不同的是椰子、龍蝦在 2A 亞甲藍的情況下在名次上有明顯退步。



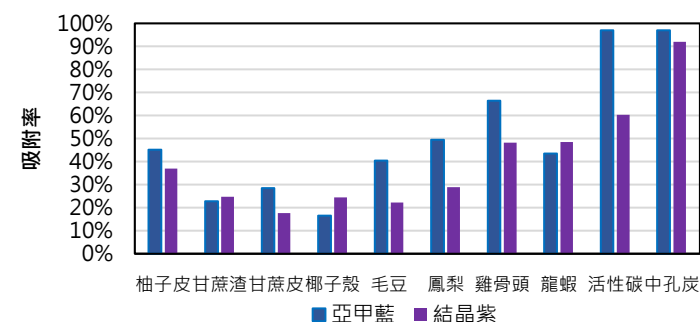
【圖】生物炭吸附 2A 亞甲藍

如右圖，除了椰子，各項炭材在 2A 的情況下皆吸附較多的染料，以柚子為例，吸附 1A 亞甲藍時，吸附了 79.4% 的染料，若吸附相同克數的染料，在 2A 亞甲藍時應吸附 39.4%，但實際上卻吸附高達 50.2% 的染料，代表炭材在高濃度時能吸附較多染料。這個實驗也同時證明炭材的吸附能力會受到濃度影響。



【圖】1A、2A 亞甲藍吸附效果疊圖

如右圖，接著我們比較不同染料吸附的效果，使用 0.9A 結晶紫、2A 亞甲藍，在相同濃度下互相對照，從數據中可發現炭材大多數在吸附亞甲藍的能力都較吸附結晶紫佳。



【圖】0.9A 結晶紫、2A 亞甲藍吸附效果疊圖

如下圖，所有生物炭對亞甲藍染料的吸附都呈現一級 $r = k[A]$

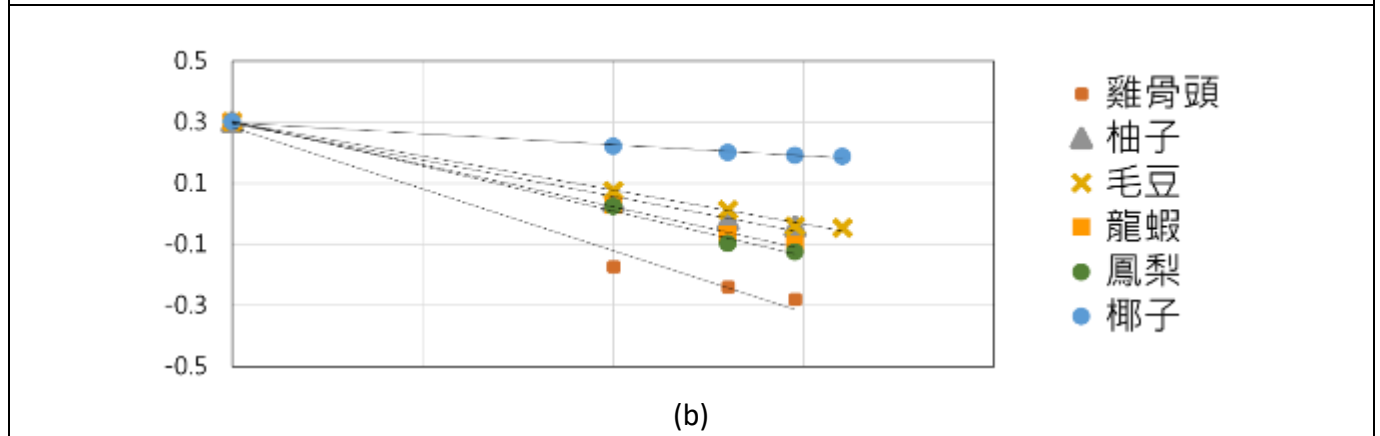
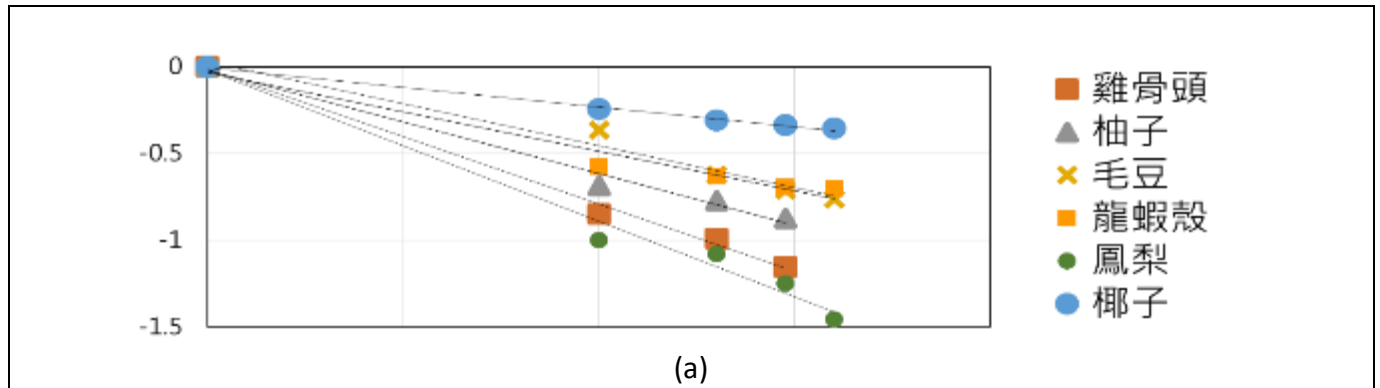
方程式為 $A=A_0-kt$

A=吸收度

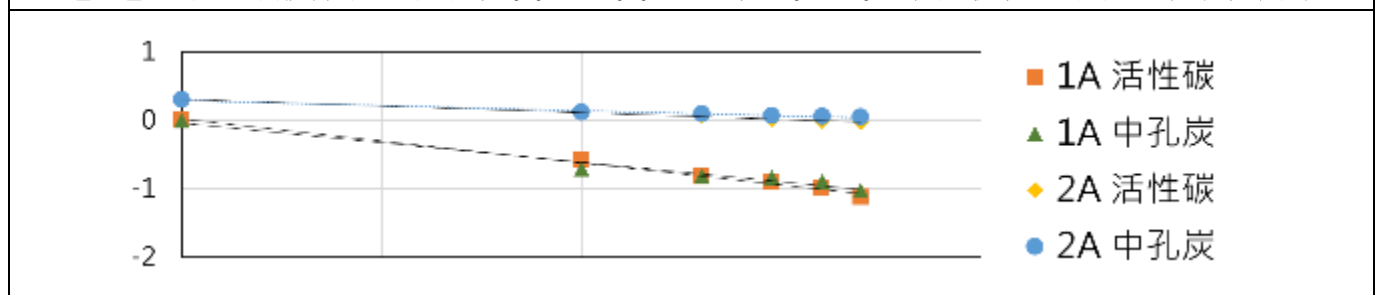
k 速率常數=圖形中的斜率

t 吸附時間

初濃度減半所需時間大小 $T_{1/2} \propto \frac{1}{k}$ ，因此 k 數值越大(斜率越負)，在相同時間內，吸附量越大



【圖】不同生物炭吸附不同濃度(a)1A、(b)2A 亞甲藍(2 mL)的吸附快慢。縱軸為吸收度對數



【圖】不同活性炭、中孔炭吸附不同濃度亞甲藍(15 mL)的吸附快慢

實驗筆記

將連續吸附的數值取對數 LOG 就能得到吸附級數，而根據上面的圖表，可以發現碳材都為「一級吸附」，代表每次吸附的染料佔總比例相同，也就是每次吸附的百分比皆相同，而趨勢線的斜率則可以代表吸附的快慢，但 1A 與 2A 不能一起比較(起始點不同)，其中為了讓中孔洞碳與活性炭能夠看出數值而不被吸光，所以裝了 10 倍的溶液進去，所以要分開比較。

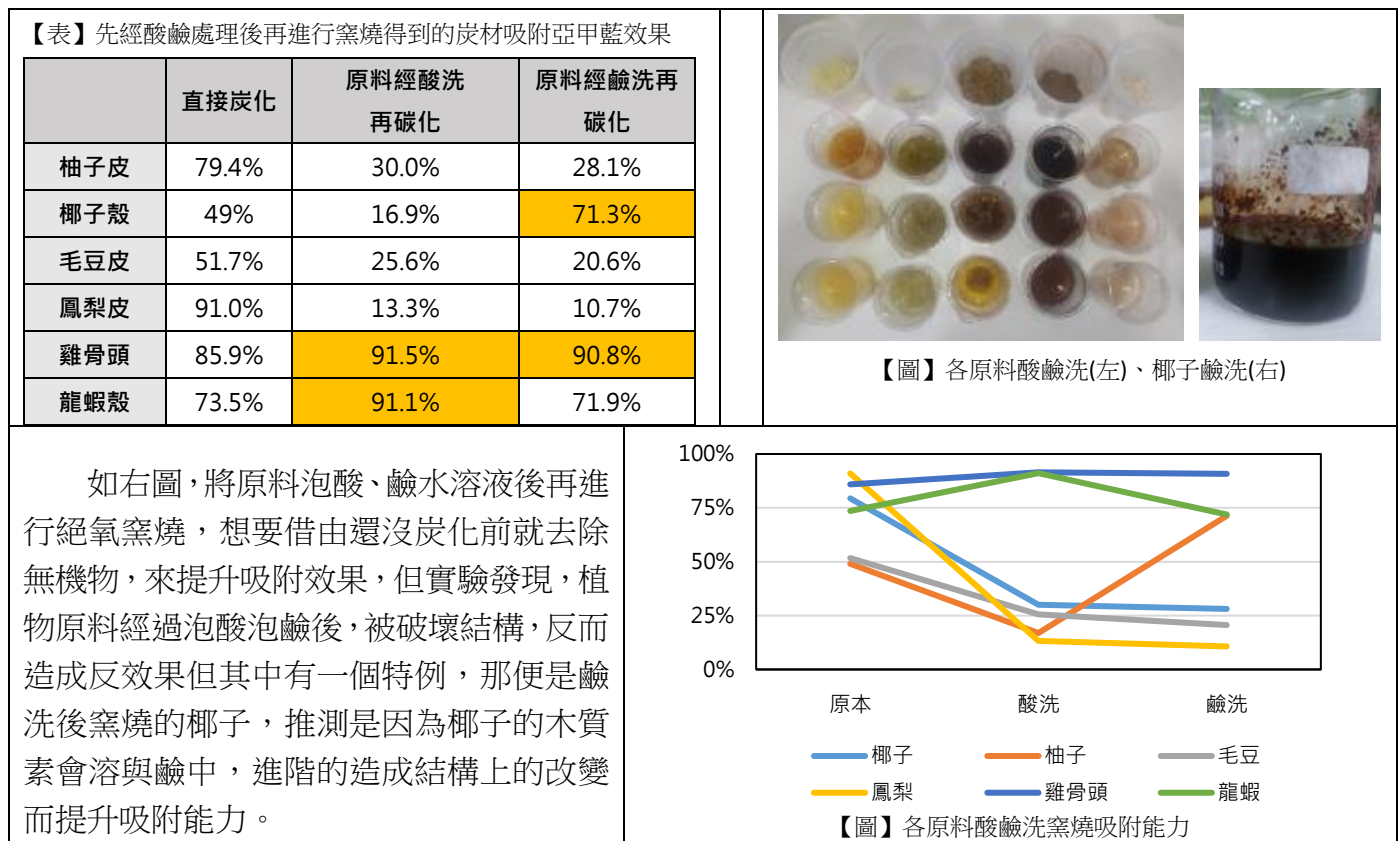
實驗發現：

在 2A 時，雞骨炭>鳳梨炭>龍蝦炭>毛豆炭=柚子炭>椰子炭 (以上均為未處理)

在 1A 時，鳳梨炭>雞骨炭>龍蝦炭>毛豆炭=柚子炭>椰子炭 (以上均為未處理)

參考文獻自製的中孔炭與市售活性炭由於吸附都太快了，所以無法比較出高下，在本實驗部分作為對照組，用來對照吸附 1A 以及吸附 2A 時，斜率的不同，證明本實驗部分的可信度。

討論三、對具有潛力的生物炭進行酸鹼前處理，觀察其對吸附能力的改變影響



討論四、建立標準定量水中氯離子方法(與其他方法比較準確度)

為了證明我們的生物炭電極能吸附氯化鈉，所以我們要建立能檢測並定量氯化鈉的方法，因為鈉離子不會與其他離子沉澱，所以我們要選擇氯離子來進行測量。

一開始我們試著靠自己想出方法，最直覺的就是「沉澱法」：秤出乾燥氯化銀的質量，藉此回推莫耳數，但做完後發現，氯化銀的質量太小，即使使用 4 位數天平誤差也很大，提高氯化鈉的量滴定管也放不下。

所以我們在網路上搜尋，找到了兩種方法，分別是「佛爾哈德法」跟「莫爾法」，我們試了這兩種方法後發現，不僅程序繁瑣，準確度也不高，使用的材料也都有毒性，所以我們決定放棄這兩個方法，另闢蹊徑。

後來我們想到了銀鏡反應的過程中，棕色的氫氧化銀加入氨水後會變成銀氨錯離子，讓溶液澄清，氯化銀加入氨水後也有此反應，所以我們想到能以廷得耳效應來測量，利用學校有的氬氬雷射照過氯化銀溶液，在溶液後方放置照度計，滴入氨水使得氯化銀與氨水反應，等到溶液完全澄清照度也會同時到達飽和，即滴定終點，再用滴入的氨水莫耳數來推出銀離子莫耳數再推出氯離子莫耳數，這個方法還算能用，但也有氨水揮發、無法倒出全部銀離子等問題。

後來我們上網查到了利用電導率測量的方法，建立了本研究使用的方法：導電度滴定，利用硝酸銀水溶液滴定氯化鈉水溶液。原理是：滴入銀離子會使氯離子與其沉澱，水中游離的陰離子原本主要是氯離子，**滴定後會被逐漸置換成硝酸根離子**，又因硝酸根離子的導電率比氯離子還低，所以即使加入更濃的溶液，導電度仍然會下降，直到所有氯離子結合成氯化銀後，新加入的離子無法沉澱，使水中游離的離子濃度上升，就會使導電度回升，但前提是硝酸銀水溶液的導電度必須大於下方混和液的導電度，這樣當量點時導電度才會明顯回升，**因此我們會加水稀釋氯化鈉水溶液使其導電度低於硝酸銀**，以及**導電度計偵測上限(14.1ppt)的問題也順帶解決**。以此來檢測總氯離子需要多少銀離子反應，反推氯離子數量。這個方法準確且步驟簡單，之後也證明了此實驗的條件，所以之後實

驗採用這個方法。

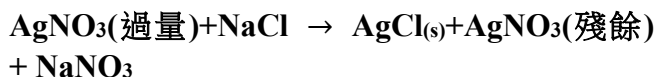
【表】 298 K 下水溶液中離子的極限電導率

陽離子	$\lambda^+ / \text{mS m}^2 \text{mol}^{-1}$	陰離子	$\lambda^- / \text{mS m}^2 \text{mol}^{-1}$
H ⁺	34.96	OH ⁻	19.91
Li ⁺	3.869	Cl ⁻	7.634
Na ⁺	5.011	Br ⁻	7.84
K ⁺	7.350	I ⁻	7.68
Mg ²⁺	10.612	SO ₄ ²⁻	15.96
Ca ²⁺	11.900	NO ₃ ⁻	7.14
Ba ²⁺	12.728	CH ₃ CO ₂ ⁻	4.09

網址來源:<https://reurl.cc/qO4MRR> 維基百科

方法演進

一、沉澱法-可行性:失敗



優點:步驟簡單,需時短,節省材料。

缺點:沉澱出來的氯化銀質量太小,採用4位數天平誤差還是很大,倒出多餘的銀離子也會倒出少許氯化銀。

	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次
空管重	6.8692 g	6.8549 g	6.9078 g	6.8437 g	6.8077 g
含有氯化銀的管重	6.9372 g	6.9043 g	7.0206 g	6.9681 g	6.9103 g

二、莫爾法-

可行性:成功但不採用



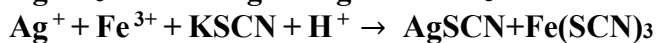
優點:當量點還算明顯,肉眼可識別。

缺點:程序繁複,且鉻酸根具有毒性。

0.06M 氯化鈉水溶液 50mL	第一次	第二次	第三次
0.1 M 銀離子	28.1 mL	31.5 mL	32.0 mL

三、佛爾哈德法-

可行性:失敗



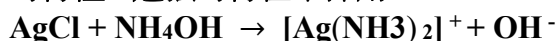
優點:無

缺點:當量點不明顯,步驟繁瑣。

	第一次	第二次	第三次
10 ⁻⁴ M 硫氰酸鉀	1.3 mL	0.8 mL	0.5 mL

四、氨水複溶反滴定法-

可行性:勉強可行但不採用



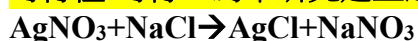
優點:還算準確,步驟不算繁瑣。

缺點:氨水揮發影響濃度,也無法取出所有的氯化銀,會有殘留。

	第一次	第二次	第三次
10 ⁻⁴ M 氨水	2.5 mL	1.7 mL	2.3 mL

五、導電度沉澱滴定-

可行性:可行,為本研究建立之方法



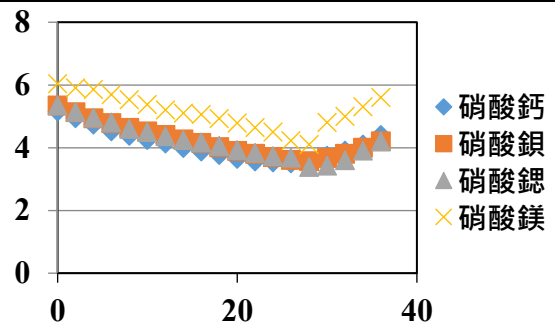
優點:步驟簡單,偵測範圍廣,節省材料。

缺點:無法以肉眼識別,只能靠導電度計,有偵測上限(14.1 ppt)。

(數據見下方證明)

(一)探討加入不同離子是否影響導電度滴定的準確性(海水的基質效應)

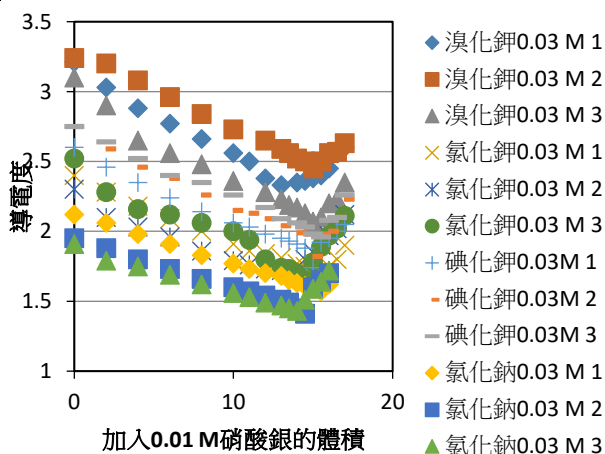
為了證明海水中其他離子不會影響導電度滴定，我們加入硝酸鈣、硝酸鋇、硝酸鎂、硝酸鉍 4 種不會與氯離子沉澱的鹽類 0.001 mole(但不超過導電度偵測上限 14.1 ppt)到 0.06 M、50 mL 的食鹽水中，使用 0.1 M 硝酸銀水溶液進行導電度滴定，最後發現 4 種狀況的滴定終點都不會被影響，仍與理論值 0.1 M、30 mL 硝酸銀到當量點相符，證明導電度滴定在不超過偵測上限下加入不會產生反應的離子不會影響滴定終點。



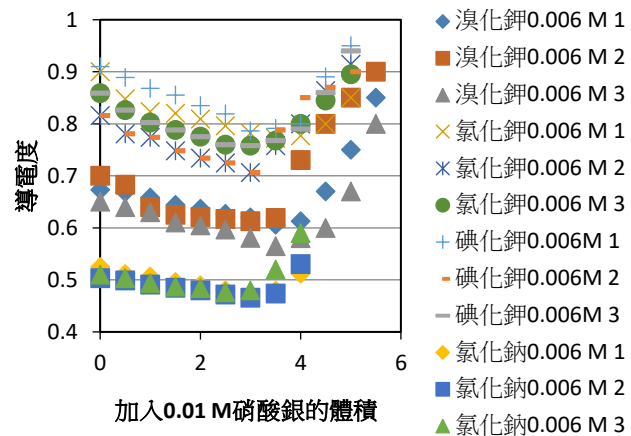
【圖】加入不同離子的導電度滴定曲線

(二)探討其他鹵鹽沉澱滴定確立推廣性

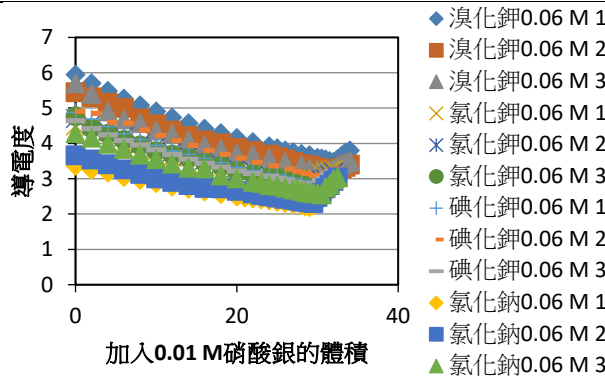
為了證明導電度滴定不再特定濃度與特定鹽類才可行，我們將氯化鉀、溴化鉀、碘化鉀、氯化鈉 4 種鹵鹽 0.6 M 取出 5 mL、2.5 mL、0.5 mL 加水稀釋至約 50 mL 在使用 0.1 M 硝酸銀進行各 3 次的導電度滴定，結果發現不同濃度的不同鹵鹽離子的滴定結果都符合理論值:0.06 M 時 30 mL 的硝酸銀會到達滴定終點，0.03 M 時則是 15 mL 會到達滴定終點，0.006 M 時則是 3 mL 會到達滴定終點，證明了導電度滴定的推廣性、準確性與再現性。



【圖】各鹵素離子 0.03 M 的導電度滴定曲線(各做三次)



【圖】各鹵素離子 0.006 M 的導電度滴定曲線(各做三次)



【圖】各鹵素離子 0.06 M 的導電度滴定曲線(各做三次)

(三)探討此法的偵測極限，以及受限的條件與時機

一開始我們直接將導電度計插入海水中，發現導電度計偵測不到數值，濃度太高了，所以我們在水溶液中慢慢加入食鹽至導電度計爆表的方式檢測導電度計的偵測上限，發現是 14.1 ppt，接著在用導電度滴定測出氯化鈉的濃度，發現約是 0.33 M，由此可知導電度滴定不能直接滴定濃度約是 0.6 M 的海水，必須稀釋至至少一半以下才符合實驗條件。

討論五、建立生物炭電極封裝流程(含膠的選擇、塗布改良的心路歷程)

電極製作方法的核心思想是要利用隔離膜將炭粉和包覆起來，同時要利用鋼片能使炭粉在通電時同樣能帶有電性，所以照著這個想法，隔離膜必須附著在鋼片上並且要包著炭粉，所以要如何使隔離膜能牢固密合黏接在鋼片上，使炭粉不會因縫隙而脫落，我們決定只用黏著膠作為將隔離膜與鋼片黏接的工具，藉由黏著膠塞滿隔離膜與鋼片之間的縫隙，並達到黏接隔離膜與鋼片的功能。

黏著劑在製作電極的重要材料，他必須要能緊密的將隔離膜與鋼片黏接在一起，我們試過的膠有白膠、模型膠、保麗龍膠、快乾膠。

白膠無法很好的黏接於金屬上，導致隔離膜有空隙而炭粉會從空隙中，而且白膠的水分会弄濕隔離膜讓隔離膜變得易碎，在者就是白膠黏合的時間真的太長，需要一整天才能黏合，因為缺點實在太多，所以很快她就被淘汰了。

模型膠他擁有快速黏結的優點，而且黏性也夠不易產生空隙，但是他無法黏接金屬表面，儘管他有很多的優點，他仍被淘汰。

保麗龍膠容易產生很多的氣泡導致隔離膜與鋼片之間有著很大的空隙，而且因為保麗龍膠的流動性不佳，所以在硬化時會使隔離膜產生許多不規則的高低起伏，因此做好的電極在放入吸附裝置時容易摩擦到邊壁，導致隔離膜破裂炭粉流出，所以保麗龍膠也是不適合做黏著膠的人選。

快乾膠黏著力強且快速，不容易損毀隔離膜，且接觸處不會高低不平的問題，唯一的缺點只有因為快速且黏著強力的特點，表示機會只有一次黏不好電極就報廢了。



【圖】白膠



【圖】模型膠



【圖】保麗龍膠



【圖】快乾膠

討論六、建立自製吸附裝置與系統(含電解槽的設計圖及參數選擇原因)

一開始是使用裝食鹽水的夾鏈袋，但是發現夾鏈袋容易被割破，而且兩端的距離無法固定，因此在使用不久後便被淘汰。

我們也曾試過拿方形牙籤盒作為吸附容器，但很快就發現他的缺點，便是牙籤盒的尺寸明顯不符合我們的預期，電極會因為過小的寬度導致隔離膜必須緊貼邊壁甚至是受到擠壓，所以在使用牙籤盒作為吸附容器時，在拿出電極的時候隔離膜會因為與邊壁劇烈的摩擦導致破裂，炭粉便會從破口中流出，散落於溶液中的炭粉因為離開電極所以失去電性，而在孔洞之中離子沒有吸引力便會離開，再次重新回到溶液中，因此只要電極損毀就不會有吸附效果，從這裡就可以看出拿方形牙籤盒作為吸附容器是不合適的。

所以新的吸附裝置是一個不易破且能固定兩端電極的裝置，為了達成這兩項需求，最終決定使用訂製壓克力方盒。

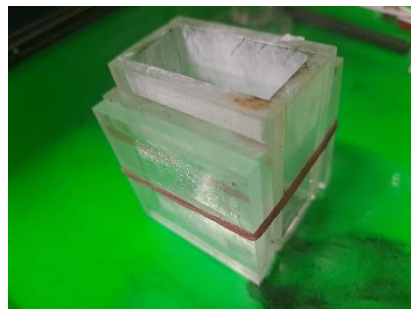


【圖】夾鏈袋電極示意圖



【圖】方形牙籤盒

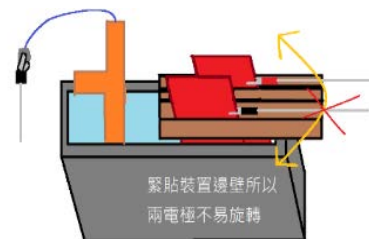
由於壓克力方盒是訂做的，所以尺寸能自己掌控不容易出現因為尺寸過大而電極發生位移旋轉。我們自己設計壓克力方盒的參數都是經過設計的，藉由事先測量電極的長和寬藉此設計出剛好能夠適配的參數，便不會發生出因為尺寸太小導致鋼片發生形變割破隔離膜，使炭粉由破口流出，最終電極損毀的窘境。



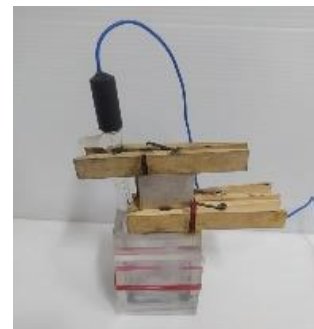
【圖】自製壓克力方盒



【圖】木夾子使電極等距



【圖】吸附裝置示意圖

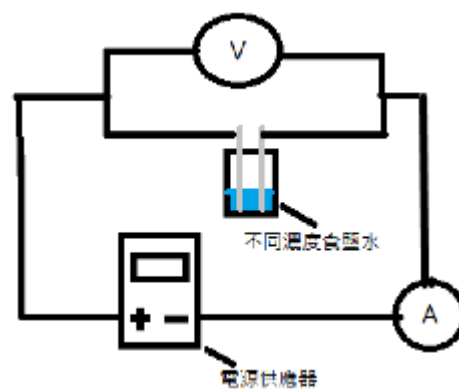


【圖】吸附裝置

討論七、以使用自製電路-電表探討電解質濃度對電解液(鹽水)、電極(炭、鋼片)電解影響

為了使生物炭電極吸附時不會有額外的反應發生，我們用自製電路來檢測不同電極與不同濃度食鹽水的電位窗。

我們使用 0.6 M、0.06 M、0.006 M 的氯化鈉水溶液 20 mL 倒入小燒杯中通入固定電壓 20 秒，在觀察放電至 40 秒並繪製 40 秒內的 V-T 圖與 I-T 圖，發現鋼片有無電解主要是藉由電流來觀察，電流上升時代表水溶液或鋼片被電解。因為電壓的改變只有在碳棒在負極時鋼片在正極時電壓為 0.6 V、0.5 V、0.4 V 時波動才會比較明顯，其餘皆是緩慢上升。推測是因為鋼片在正極被電解，而電壓不足以電解食鹽水導致，而電壓 1V 以上食鹽水就會開始電解，電壓就恢復正常。那為什麼正負極皆鋼片的電路沒有相同情況呢？推測碳棒為負極鋼片為正極時電壓 0.6 V、0.5 V、0.4 V 有碳棒作為負極吸附，使得一邊在吸附離子一邊再釋出離子導致電壓波動的現象。為了證明鋼片有被電解，我們則用赤血鹽與黃血鹽來檢測水溶液中有無鋼片被電解後的 Fe^{3+} 。



【圖】自製電路



【圖】通電 20 秒的溶液加入赤血鹽



【圖】通電 20 秒的溶液加入黃血鹽



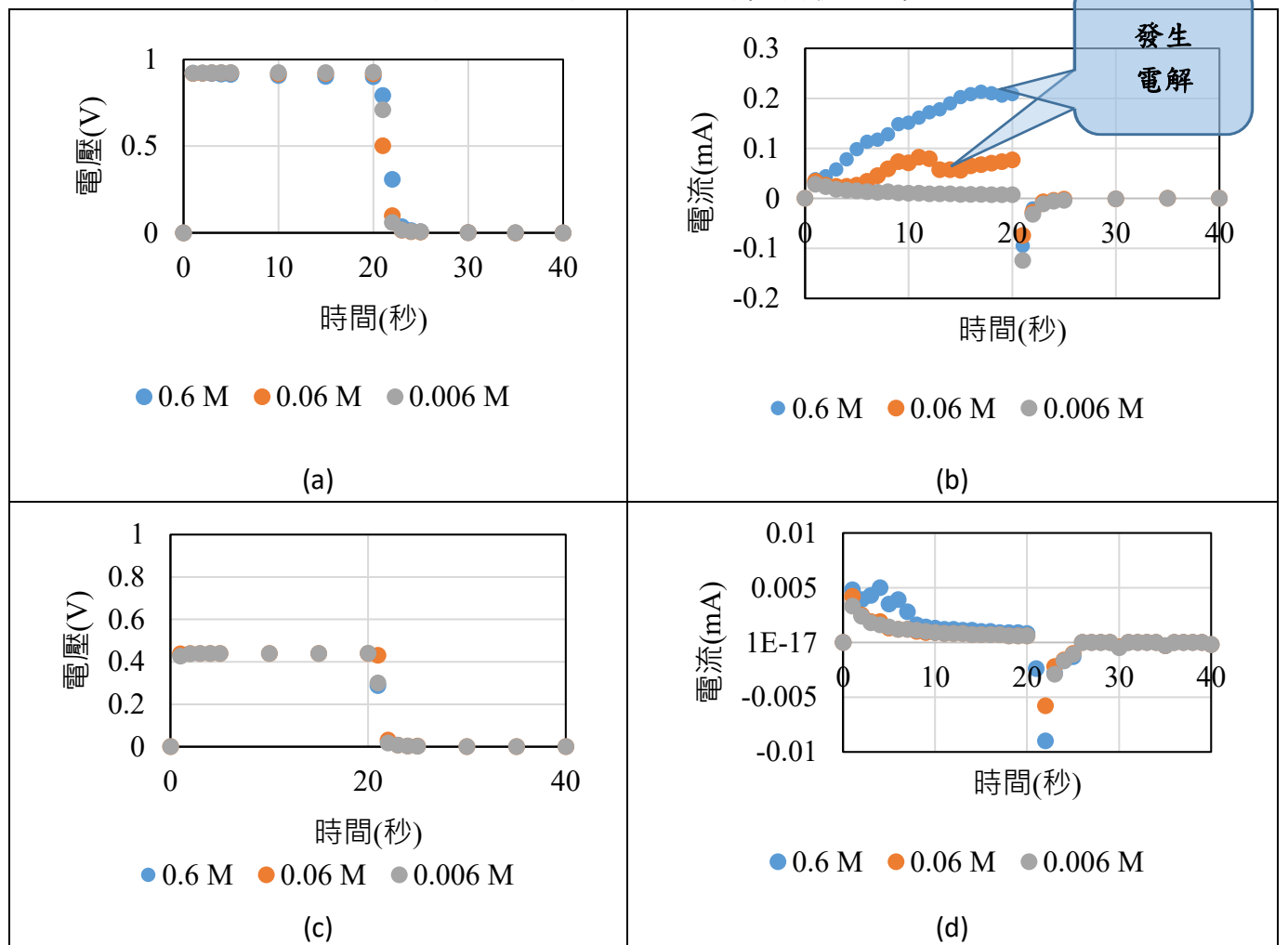
【圖】通電 60 秒的溶液加入赤血鹽



【圖】通電 60 秒的溶液加入黃血鹽

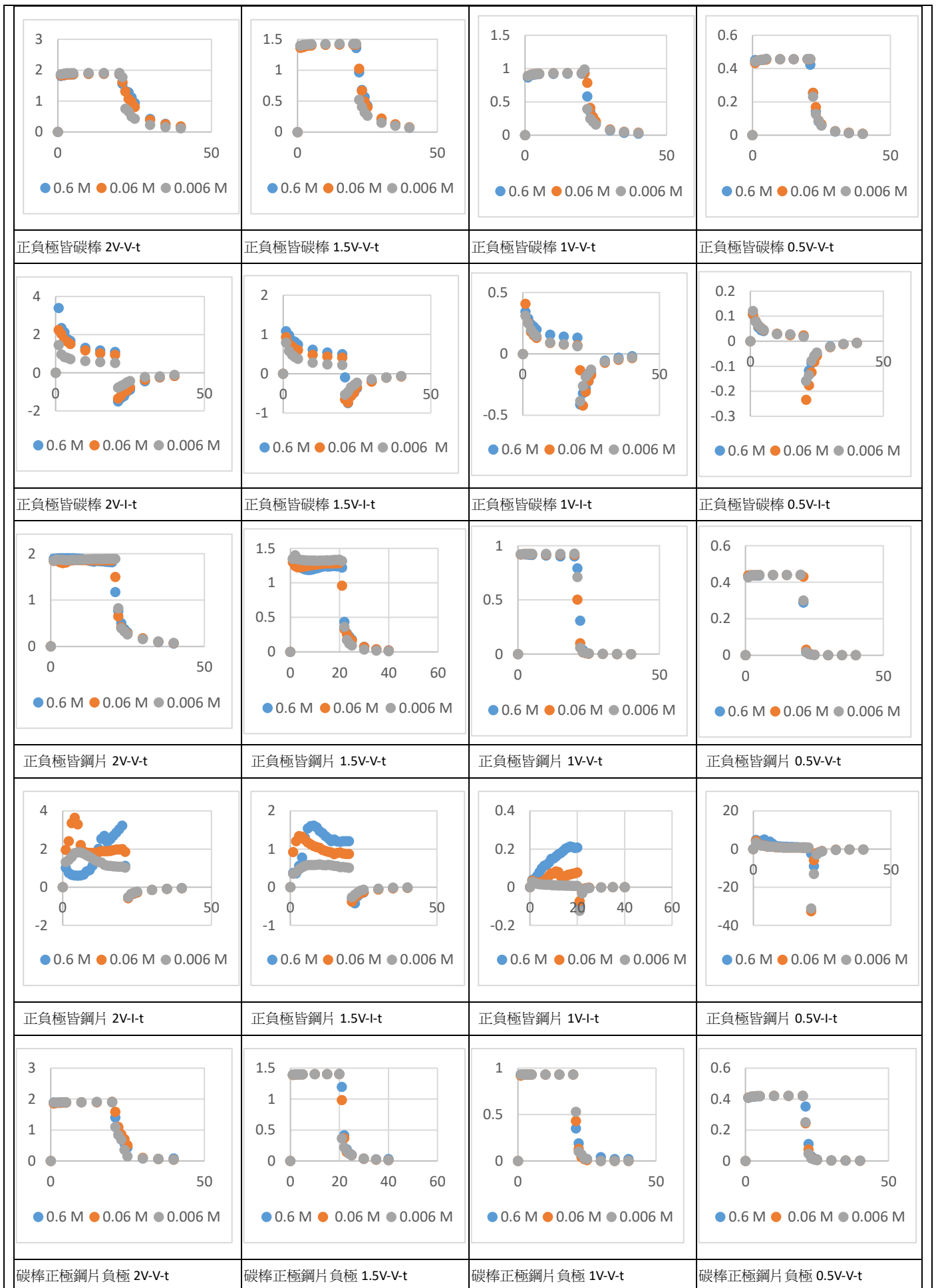
結果發現正負極時皆鋼片、碳棒為負極鋼片為正極、碳棒為正極鋼片為負極時 0.6 M 只通電 0.5 V 20 秒時沒有赤血鹽與黃血鹽訊號，推測是只電解了鋼片的氧化銻保護膜，還未電解到鋼片本身，之後我們做了通電 0.5 V 1 分鐘，正負極時皆鋼片、碳棒為負極鋼片為正極出現了黃血鹽訊號，而赤血鹽沒有，碳棒為正極鋼片為負極則是赤血鹽及黃血鹽訊號皆無。證明正負極時皆鋼片、碳棒為負極鋼片為正極的 0.6 M 氯化鈉水溶液內含有鋼片被電解的 3 價鐵離子。由此可推論當電壓改變代表只電解了鋼片的氧化合金鍍層而不是電解鋼片本身，所以有無電解必須觀察電流有無上升。

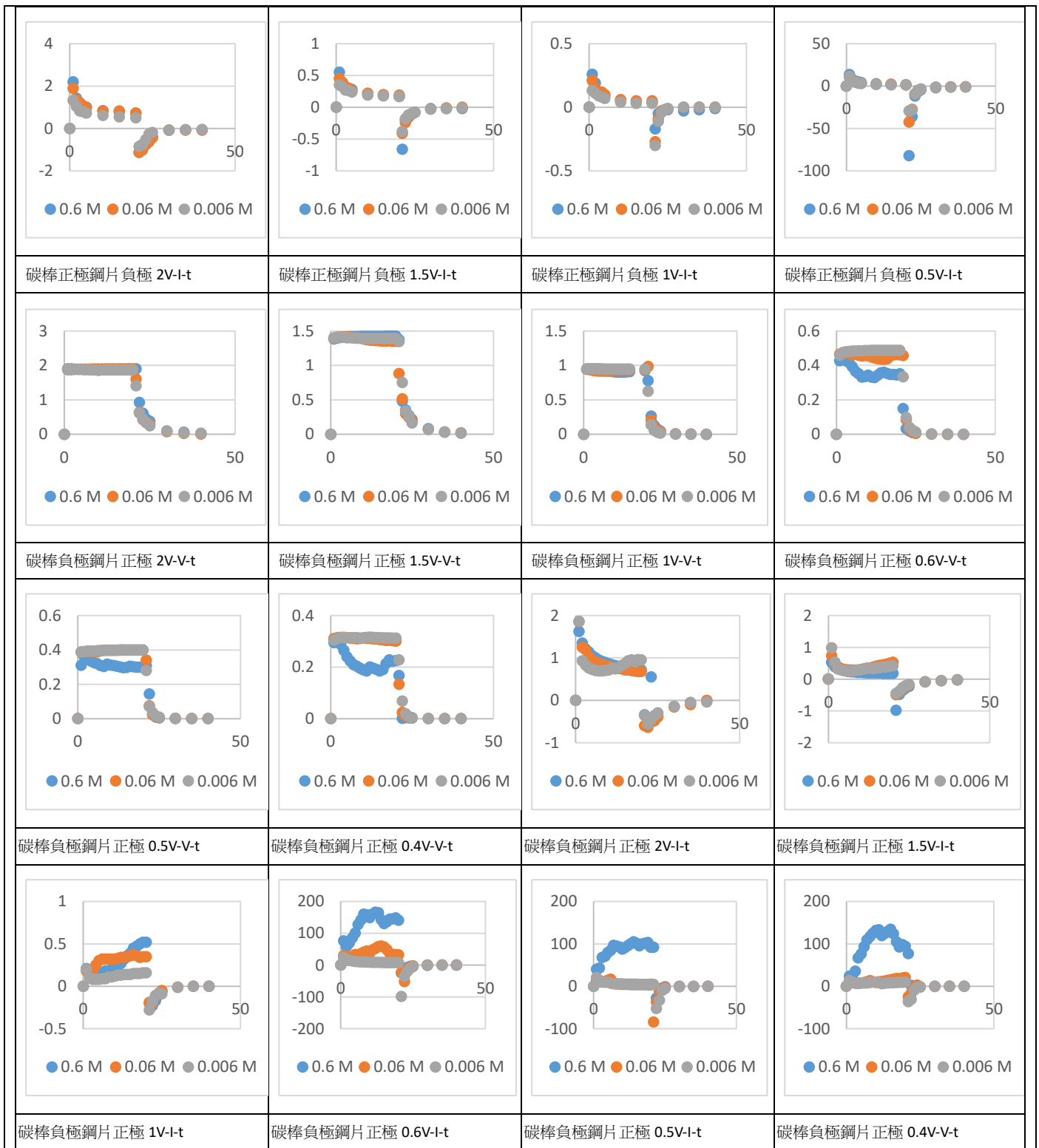
觀察後發現正負極皆為鋼片時電壓為 0.5 V 在 0.6 M 的食鹽水濃度中電流會上升(有電解反應發生)，電壓為 1 V 時 0.06 M 的電流開始上升，1.5 V 以上 3 個不同濃度的電流皆會上升，推論發生電解的原因除了電壓還有電解質濃度，電解質變濃時發生電解所需的電壓就會減少。正負極皆為碳棒的電流都不會上升，1 V 開始不同濃度電流差距變大，推測是碳棒吸附了離子。碳棒正極鋼片負極的電流也都不上升，推論鋼片本身在負極的時候不會被電解，1 V 開始不同濃度電流差距變大，但電流的差距不比正負極皆碳棒明顯，推測正負極皆碳棒明顯能吸附較多離子。正負極皆為鋼片 1 V 時 0.6 M 與 0.06 M 電流開始上升，1.5 V 3 種濃度皆上升(鋼片被電解)。



【圖】自製電路對「雙鋼片」電極通電 20 秒隨即放電 20 秒的電性圖。
 供電 1 V 的(a)V-t 圖、(b)I-t 圖；供電 0.5 V 的(c)V-t 圖、(d)I-t 圖

※其他電極材料條件、施加電壓的參數的數據列在下方





討論八、使用電化學分析儀尋找吸附鹽水合適的電位窗

一開始我們找電位窗的實驗是使用三用電表和電源供應器進行，所以我們找電位窗是使用定點電壓去找，那一開始我們選了 0.5 V 和 1 V 的電壓，那實驗結果發現在 0.5 的電壓下不會有反應發生，而 1 V 的電壓時則會有反應發生。

所以根據實驗數據吸附電壓大於 0.5 V 時，是有機會發生反應的，代表我們吸附電壓不能超過 0.5 V，但是為了避免在 0.5 V 的電壓是恰能發生反應的電壓，我們將 0.4 V 定為吸附電壓。在有了電化學分析儀後，我們便能以掃描的方式找出電位窗，有了它之後能以更精確的方找到電位

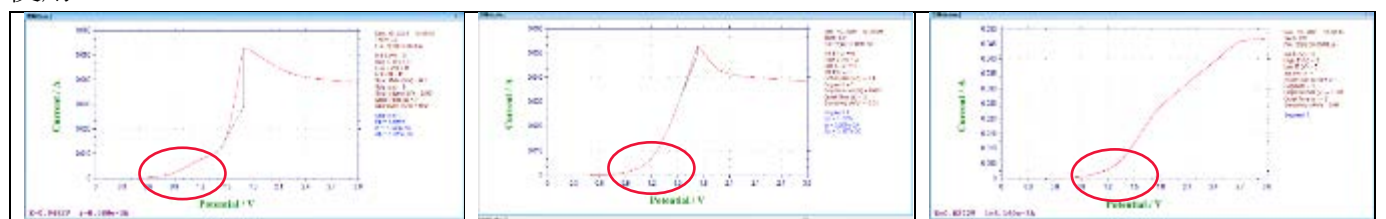
窗，而不是在以定電壓點的方式尋找電位窗。

利用掃描可以找出在三種不同的濃度下 0.6 M、0.06 M、0.006 M 電解水分別大約是在電壓 1.1 V~1.2 V 發生反應，也發現在三種不同的濃度下 0.6 M、0.06 M、0.006 M 鋼片不受電解質濃度的影響皆在 0.7 V 時會被電解。

在有了電化學分析儀後，我們能夠用循環掃描法，一格一格電壓點在極短的時間進行掃描，使我們能夠找出準確的反應電壓，經過實驗發現反應電壓是 0.7 V，表示 0.4 V 是一個安全的吸附電壓，由於吸附電壓在足夠能使吸附進行時，吸附電壓的大小並不影響吸附的總離子電量，而是影響完成吸附所需要的總時間，由此可知使用 0.4 V 作為吸附電壓是能夠得到正確的實驗結果的參數，也就是說 0.4 V 是可行的。

但是經過後續的實驗發現使用 0.4 V 作為吸附電壓同樣會造成鋼片被電解，電位窗的結果顯示出只有在 0.7 V 或是高於 0.7 V 時鋼片才會被電解，但經後續實驗發現使用吸附電壓 0.4 V 同樣會電解鋼片，只是它所需時間較長，而電位窗的結果則是在 0.7 V 或是高於 0.7 V 時鋼片能一瞬間就被電解，也就是說 0.4 V 不是不會電解鋼片，而是它所需時間較長。根據經驗一套剛做好的電極大約在通 0.4 V 的電壓五分鐘時就會開始電解，由於之前的實驗吸附時間都為兩分鐘所以沒有遇到此情形，所以當我們在比較吸附時間是否影響吸附成效時，我們將吸附時間加兩倍吸附六分鐘時便會發現此情形，所以我們必須重新找到能夠不電解鋼片的吸附電壓。最終發現 0.3 V 能夠符合我們的需求，既不會電解鋼片，也能達到吸附的效果。

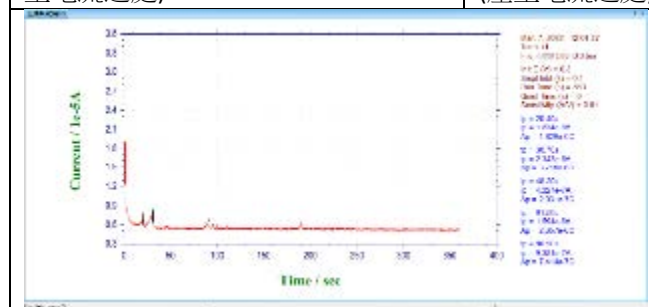
電位窗關乎著整個實驗的準確度和精準度，因為在吸附過程中我們不希望有額外的附加反應發生，影響計時電流法所呈現的圖造成無法用積分算出吸附的電量。例如水的電解或是鋼片的電解皆會造成電流的上升，如此便影響了吸附的電流，正常的吸附電流應是凹口向上迅速遞減在緩慢遞減的曲線，若是電解發生電流則會上升，如此電流-時間圖就無法用積分算出真正吸附的面積。當電壓過大時，水的電解就會發生，不僅影響積分面積的結果，因為氧氣的產生造成隔離膜與鋼片之間產生氣泡造成隔離膜破裂，碳粉就會從中流出，這樣電極就不能再使用，所以找到電位窗是不可或缺的。且當電壓過大時，鋼片就會被電解，一旦被電解就會有金屬離子被放出，雖然電極不會壞掉，但是這樣就達不到吸附的效果，因為水中的離子被吸附近電極中，但是金屬離子會被排入水中，一吸一放不符合我們想要海水的淡化的初衷，再者當鋼片被電解後，鋼片便會生鏽導致電極無法繼續使用。



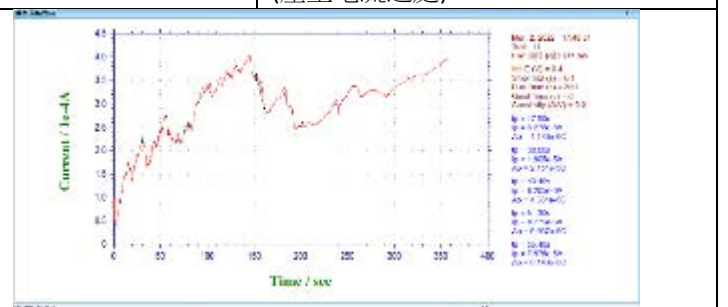
【圖】0.6 M 正負極皆鋼片電位窗(產生電流之處)

【圖】0.06 M 正負極皆鋼片電位窗(產生電流之處)

【圖】0.006 M 正負極皆鋼片電位窗(產生電流之處)



【圖】通 0.3 V 長時間鋼片不會被電解

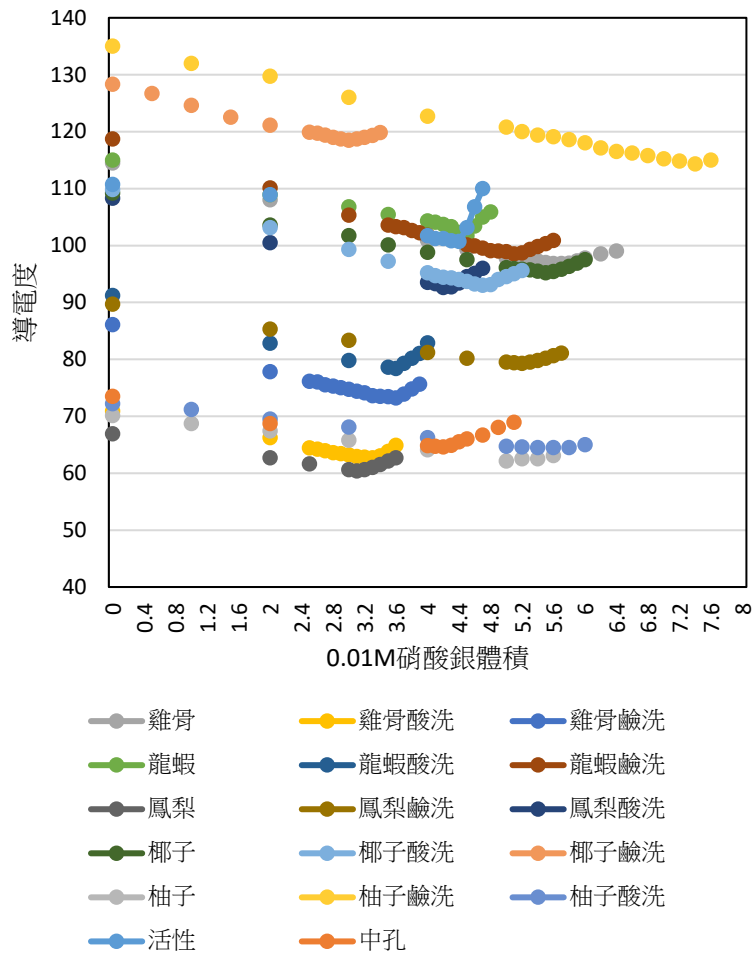


【圖】通 0.4 V 長時間鋼片被電解

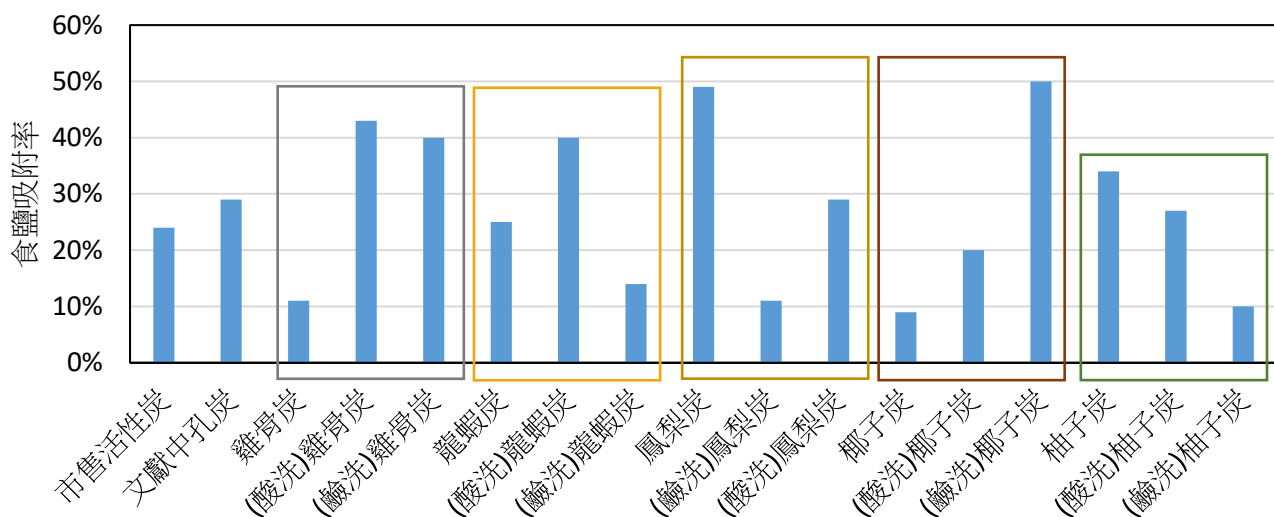
討論九、探討不同生物炭電容去除氯化鈉的成效

從右圖可推算殘餘食鹽水中的氯離子濃度。根據電雙層理論，兩極在吸附離子會再吸附一層相反電性的離子，且吸附後溶液仍然保持電中性，因此在不電解水的情況下，水中若減少一個氯離子，同時會減少一個鈉離子才對。所以當水中的氯離子濃度下降，意味著氯化鈉被吸附。

備註：縱軸是導電度 (ppm)，橫軸是 0.1 M 硝酸銀毫升數，吸附是使用 0.1 g 的生物炭吸附 0.06 M 的氯化鈉水溶液 30 mL，滴定是取 1 mL 吸附過的氯化鈉水溶液加水至約 50 mL (淹過電極及可，水量不影響滴定結果)。滴定測量出各種生物炭吸附的離子濃度，再回推算各 0.1 g 生物炭能吸附氯化鈉 (克)。



【圖】導電度滴定，以硝酸銀滴定“經不同炭電極吸附氯離子”的沉澱滴定曲線



【圖】利用導電度滴定所得氯離子變化推得之食鹽吸附率
(對 0.06 M 食鹽水 30 mL 以 0.1 g 生物炭雙電極通以 0.3 V 持續 360 秒鐘)

根據實驗結果可知：

1. (未處理)鳳梨炭和(鹼洗)椰子炭所得生物炭電容通電 0.3 V 對食鹽有很好的吸附能力。

- 雞骨的吸附能力在有無酸鹼洗的情況下有很大的落差，雞骨未酸鹼洗製成的雞骨炭和經過酸洗或鹼洗製成的雞骨炭吸附能力能有將近 4 倍的落差。
- 龍蝦炭具有不錯吸附能力，龍蝦酸洗有更好的吸附能力，這可能是因為洗去了碳酸鈣。
- 鳳梨經過酸鹼洗後的鳳梨炭吸附能力則是明顯的下降。
- 椰子炭的吸附效果跟雞骨炭很像，未處理也很差，而椰子鹼洗吸附能力則有助於大幅提升吸附能力，根據文獻(以 top town 方法合成中孔洞炭材應用於 EDLC，第 59 屆科展。)的解釋，推測是因為洗去了部分木質素。
- 柚子炭無論是否處理或是原先都較差，而且未處理也很差，並不適合做為候選電極材料。

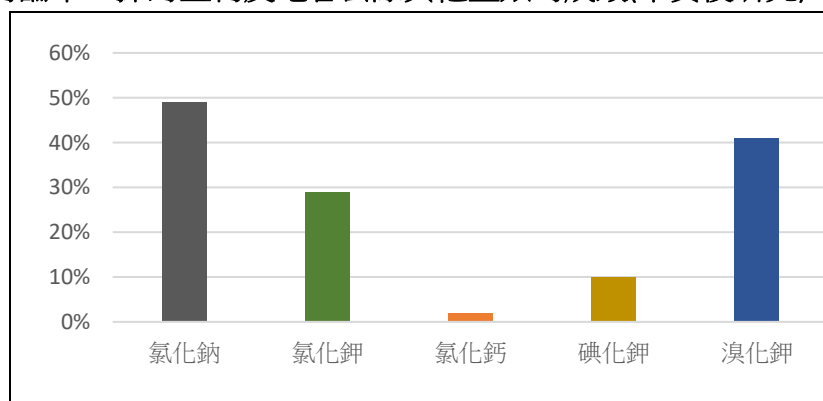
※在對照組活性炭以及參考文獻所製作的中孔炭，所製作的電極在吸附食鹽的效果並不突出，實驗對此感到好奇，詢問了專業的教授，推測是因為表面的官能基的親疏水造成的，活性炭及文獻製作的中孔炭較疏水而生物炭較親水。

【表】 生物炭電容吸附食鹽克數

(對 0.06 M 食鹽水 30 mL 以 0.1 g 生物炭雙電極通以 0.3 V 持續 360 秒鐘)

雞骨炭	雞骨酸洗得之雞骨炭	雞骨鹼洗得之雞骨炭
0.0116 g	0.0453 g	0.0421 g
鳳梨炭	鳳梨酸洗得之鳳梨炭	鳳梨鹼洗得之鳳梨炭
0.0515 g	0.0305 g	0.0116 g
龍蝦炭	龍蝦酸洗得之龍蝦炭	龍蝦鹼洗得之龍蝦炭
0.0263 g	0.0421 g	0.0147 g
椰子炭	椰子酸洗得之椰子炭	椰子鹼洗得之椰子炭
0.0095 g	0.0211 g	0.0527 g
柚子炭	柚子酸洗得之柚子炭	柚子鹼洗得之柚子炭
0.0357 g	0.0283 g	0.0105 g
中孔炭	活性炭	
0.0305 g	0.0210 g	

討論十、探討生物炭電容去除其他鹽類的成效(市賽後研究)



就由比較吸附水中其他鹽類的成效，以標準吸附程序分別對含有不同鹽類的水容易進行吸附，再藉由導電度滴定將吸附效能數據化。可發現氯化鈉為最好，溴化鉀次之，氯化鉀第三，碘化鉀第四，氯化鈣最差。 $\text{NaCl}(49\%) > \text{KBr}(41\%) > \text{KCl}(29\%) > \text{KI}(10\%) > \text{CaCl}_2(2\%)$

【圖】 不同鹽類吸附效能長條圖

【表】 298 K 下水溶液中離子的極限電導率 (節錄自維基百科)

陽離子	H ⁺	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Ba ²⁺
$\lambda^{\circ}/\text{mS m}^2\text{mol}^{-1}$	34.96	3.869	5.011	7.350	10.612	11.900	12.728
陰離子	OH ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	CH ₃ CO ₂ ⁻
$\lambda^{\circ}/\text{mS m}^2\text{mol}^{-1}$	19.91	7.634	7.84	7.68	15.96	7.14	4.09

討論十一、探討不同製程所製得的生物炭去除氯化鈉的成效(市賽後研究)

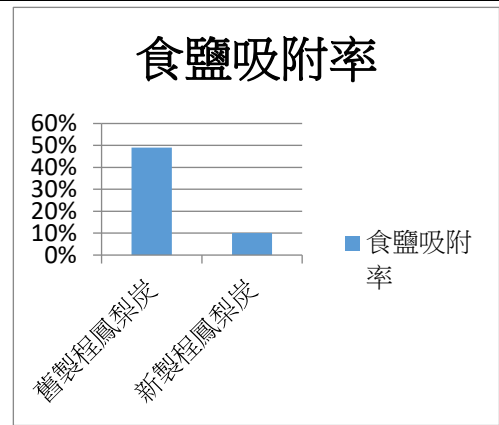
為了能夠大量生產炭，所以改進炭源的製程，改用以不加入稻穀粉隔絕氧氣的方式下，將放稻穀的空間改為更多的鳳梨，藉此便能得到更大的單位產量。為了驗證以新製程所做的炭也能夠符合吸附的要求，畢竟吸附太差就算產量再大也是白搭。

透過導電度滴定會發現新舊製程所製成的鳳梨炭對於食鹽吸附率有很大差距，兩者的吸附率差了大約 40%，透過實驗發現雖然新製程能夠大量生產炭，但是吸附能力卻會大幅下降，這表示相比舊製程，新製程的單位產量上升，但是單位吸附效能卻下降了。

透過觀察新製程燒出來的鳳梨炭，會發現到鳳梨上有很多的白斑甚至有一些排色的顆粒，藉由實驗經驗白斑的產生是因為碳在加熱的過程和其他物質一起成為氣體逸散掉了，而白色物質便是鳳梨中的無機物。

由於新製程中將稻穀的位置換成鳳梨，那麼隔氧的工作就會交由鳳梨接手，因此鳳梨會損失一部份的碳消耗氧氣，所以利用新製程做出來的炭的石墨率會較低，吸附效能也隨著石墨率下降，這便是導致相較於舊製程食鹽吸附率較低的原因。

再者新製程的各部分的鳳梨炭石墨率皆不相同，且相差十分可觀，石墨率分布由低到高隨著干焗位置由上到下，所以我們認為在新製程中再干焗最底部的鳳梨會有最高的石墨率也最能吸附。然而由於鳳梨不像稻穀粉一樣緻密，所以熱要經由一部份的空氣傳導，這也就表示鳳梨可能會有碳化不完全的問題，這也有可能導致吸附效能不佳，因為這兩個因素會導致新製程同一批所燒出的炭吸附無再現性。



【圖】新舊製程食鹽吸附率長條圖



【圖】新舊製程鳳梨炭(左舊/右新)

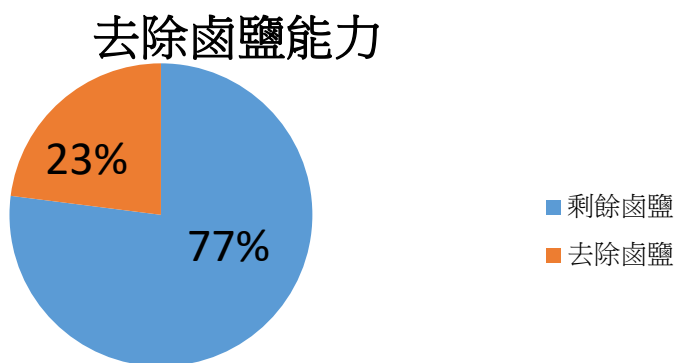


【圖】新舊製程封裝(左舊/右新)



【圖】新舊製程示意圖(左舊/右新)

討論十二、探討生物炭電容去除海水中鹵鹽的能力(市賽後研究)



【圖】生物炭電容去除鹵鹽效能

將生物炭電容實際應用於吸附海水，再經由導電度滴定，發現生物炭電容能夠有效的去除海水中 23% 的鹵鹽。

討論十三、探討輔助電極材料的選用

實驗發現鋼片做工作電極時，石墨做當作輔助電極是不合適的，因為石墨的面積大於鋼片數倍，所以當對電路通電時絕大多數水中的離子都會被石墨吸附，而孔洞碳材吸附占極小部分，所以若是用水溶液導電度滴定法是無法辨別孔洞碳材的優劣。

所以輔助電極不能選擇有吸附效果的材料，因為我們自製電極所使用的碳材很少，所以不能選有吸附效果的輔助電極，因為輔助電極的面積是工作電極面積的好幾倍，所以當拿有吸附效果的輔助電極時，輔助電極會吸附大部分的水中離子，我們自製電極吸附效果會不明顯，導致我們根本找不出真正的吸附離子重，就之前以石墨作為輔助電極時的實驗結果來說，用 35 % 的海水濃度進行吸附，我們的自製孔洞碳材電極平均能夠吸附 40 % 這表示說我們自製孔洞碳電極平均能吸附 0.42 g (30 mL*40 %*3.5 g/100 mL) 的離子，但是我們自製電極所加的碳粉只有 0.05 g 的量，這樣的吸附量明顯不符合邏輯，吸附量能夠超過自身重量的八倍，這不科學!!!而當我們發現作為輔助電極的石墨棒時，我們理解了這不合邏輯背後的真相，原來一切都是石墨棒搞的鬼，我們發現石墨碳的表面嵌著食鹽的晶體，表示造成實驗失去準確度的原因是石墨棒也會吸附，而且吸附效果遠遠大於孔洞碳材自製電極，所以才造成孔洞碳材自製電極能夠吸自身重量八倍的離子。

而觀察 I-T 圖也能發現端倪，就是石墨吸附離子的電流是我們自製孔洞碳材的電極吸附水中離子的電流的一百倍，有了這個證據我們更加確信石墨不能夠作為這個三極吸附系統當中的對電極。這就表示了對電極不能選有吸附效果的材料，若是選了像是石墨的能夠吸附的材料，那麼就會影響實驗的結果，我們能夠用白金來做輔助電極就可以避免這類事情的發生，但是很明顯地使用白金做為我們輔助電極的材料是不符合經濟的，因為白金的價值昂貴他如果做為輔助電極的話整個裝置的成本就會變高，讓吸附這件事情看得好像是一件很昂貴的事。最終決定用另外一片自製的孔洞碳材電極作為輔助電極，這樣我們就可以看成是兩支自製孔洞碳材電極的吸附，利用這種方式我們就能巧妙的化解輔助電極選用吸附材料導致實驗不準確的尷尬情況。

討論十四、探討 CV 循環掃描對自製電極的必要性

實驗發現，當我們自製電極剛做出來時並不能直接使用，必須要先破界面，否則對於吸附的效果影響很大(因為殘留的酒精不會導電)。在沒有破界面時直接去吸附的話幾乎不會有效果，但是如果有了破界面的話，在相同吸附時間裡有破界面的電極能夠去除溶液百分之十五(15%)的離子，根據數據可知有無破界面對於吸附的影響甚大，有此可知破界面對於吸附是重要的一環。且自製電極經由酸洗後，碳材的孔洞中都包含離子，所以在吸附會導致不真實的吸附面積，為了解決這個問題，在吸附前自製電極需先放置恰能導電的電解質溶液中，通正電壓使正離子離開孔洞，然後拿新的稀薄電解質溶液通負電壓將負離子逼出，然後就可得到孔洞中未有離子的碳材。而利用 CV 循環掃描，便能利用不斷充電放電達到破界面和清除孔洞離子的效果。*不同生物炭所需破界面最小次數不同

伍、結論

1. 原料的總轉換率，即能夠產生的炭材克數會受溫度影響，越高溫則總轉換率越低(燒掉的碳越多)，植物炭與動物炭的轉換率也有差別，以 600°C 為例動物炭較高(60%~70%)，植物炭較低(20%~30%)，而實驗發現以 200°C 窯燒的產物並未完全炭化或是未炭化，而 400°C 時植物炭大多炭化，動物炭則轉黑，但直到 600°C 生物炭才都完全炭化。
2. 將不同溫度的炭材吸附亞甲藍，在 600°C 時有巨大的吸附效果提升，故後續實驗使用 600°C 窯燒的炭材進行實驗。
3. 炭材無機物含量檢測(石墨率)實驗中發現，植物炭的無機物較少在 10%~20% 之間，動物炭則高達

90%，我們想到以酸鹼洗的方式去除無機物來提高吸附效果。

4. 然而酸鹼洗植物依舊會因為被破壞碳結構而降低吸附效果，但同時卻有意外的發現，那就是先酸鹼洗窯燒後的動物炭，會比窯燒後酸洗跟沒處理要來的好。還有鹼洗後窯燒的椰子殼因木質素溶鹼，造成孔洞變大而大幅提升吸附效果，這部分與過去文獻相符。
5. 比較不同濃度與染料的實驗發現，吸附結晶紫或亞甲藍之間幾乎擁有相同排名而生物炭吸附亞甲藍的能力較好。而不同濃度的比較發現，在較高濃度的染料下生物炭會吸附較多的量，代表濃度會影響吸附。
6. 綜合上述實驗發現酸鹼洗雞骨頭、無處理鳳梨與鹼洗後窯燒的椰子有較好的發展潛力
7. 重複吸附(吸附級數)實驗中發現，生物炭皆是一級吸附，也就是重複吸附的比例皆相同，也就是說吸附能力會受到濃度影響。
在 2A 時，雞骨炭>鳳梨炭>龍蝦炭>毛豆炭=柚子炭>椰子炭 (以上均為未處理)
在 1A 時，鳳梨炭>雞骨炭>龍蝦炭>毛豆炭=柚子炭>椰子炭 (以上均為未處理)
8. 導電度滴定實驗中，發現在不同濃度的鹵素離子下以及加入不同 II A 離子進行滴定只要在偵測極限內都準確，為本研究建立之方法。
9. 自製電路三用電表檢測電位窗中，正負極皆鋼片的在 0.06 M 時 0.5 V 以下鋼片不會被電解，碳棒正極鋼片負極時鋼片皆不電解，碳棒負極鋼片正極時 0.06 M 0.5 V 以下鋼片不會被電解，去除氯離子時的 0.4 V 是安全電壓。
10. 由電化學分析儀尋找電位窗的實驗可知正負極皆為鋼片，在三種食鹽水濃度鋼片都在 0.7V 被電解，配合自製電路檢測電位窗的結果，所以將吸附電壓設為 0.4 V，但後續發現 0.4 V 在長時間通電下仍會電解鋼片，經過實驗發現 0.3 V 在任何情況下皆不會電解鋼片，所以將 0.3 V 設為吸附電壓。
11. 破界面對於電極的吸附有決定性的影響，又自製電極孔洞中本來就有殘存離子，利用 CV 循環掃描不斷充放電達到破界面和清除孔洞中離子的功效。
12. 實驗發現鳳梨、雞骨酸鹼洗、龍蝦酸洗、椰子鹼洗所得之生物炭電容在吸附電壓 0.3 V 下，有可觀的吸附能力，能夠有效的吸附水中的食鹽。
13. 在適當的通電條件下，每克生物炭材之炭電容可吸附 0.1~0.4 克的氯化鈉。
14. 本研究建立之方法學能夠鑑別炭材之炭電容吸附不同鹽類的效果差異，其中在所選取的鹽類中：鳳梨炭吸附氯化鈉的效果最好，其次是氯化鉀。
NaCl(49%)>KBr(41%)>KCl(29%)>KI(10%)>CaCl₂(2%)。
15. 將生物炭電容實際應用於吸附海水中的離子，經過實驗發現能夠有效去除「海水」中鹵鹽 23 %。

陸、參考文獻

4. 「碳」為觀止-超級電容器的應用，第 48 屆中小學科展
5. 「水」中送「碳」—活性碳對各類水溶液的吸附研究。第 51 屆科展作品。
6. 奇妙的黑色精靈—活性碳對酸鹼水溶液的吸附研究。第 56 屆科展作品。
7. 生活中的碳- 碳的碳之碳吸附及竹炭會激發活性。2007 年台灣國際科展。
8. 落葉變黑金-由校園落葉製成活性碳應用於高中實驗室廢液處理之研究。50 屆科展。
9. 咖啡王子一號店~研製咖啡渣活性碳。52 屆科展。
10. 電雙層電容器電極碳材性質之探討。55 屆科展
11. 以 top-down 方法合成孔洞碳材應用於 EDLC。59 屆科展
12. 碳為觀止-回收式生物炭吸附光解膠囊。61 屆科展
13. D. Qu and H. Shi, Journal of Power Sources, 1998, 74, 99-107.

【評語】 050205

本研究的優點為實驗發現多種測試氯離子濃度的方法具巧思。所做的實驗很多，相信必須花很多時間。有些可再改進的缺點或可更清楚說明的詳列於下：

1. 轉換率% = 原料直接窯燒後重量 / 生物炭重。石墨比則是將窯燒過後的炭材經由對空燃燒，去除石墨成分留下無法燃燒的無機物，並將其扣掉原始炭材總重得出。因為原料直接窯燒後重量 = 石墨 + 無法燃燒的無機物，原研究定義石墨百分率 = $100\% - \text{燃燒後剩下的無機物重量} / \text{生物炭的重量}$ ，不應該用 100% 來減，應該用轉換率% 來減？難道燃燒後不全變石墨嗎？那沒轉換的部分是否為無法燃燒的無機物？有矛盾之處是龍蝦殼在 600 度 C 轉換率高，但石墨率低。
2. 導電度沉澱滴定 是測海水中被 AgNO_3 沉澱後 Cl^- 濃度嗎？海水中有其他離子會影響導電度嗎？
3. 窯燒製作植物炭需要耗能，而且還需製作成電極及通電，這樣用植物炭吸附水中氯化鈉的方法，相對於常用的逆滲透、蒸餾法，或者離子交換，成本可能更高。和植物炭應用於吸附有機分子而脫色，脫臭不同，對大量海水去鹽的應用性可能不足。
4. 要測量不同炭材窯燒成石墨的吸附水中其他鹽類的成效為何有所不同。和離子電價及大小有關嗎？

5. 要測量不同炭材窯燒成石墨的孔洞大小及跟移除鹽種類及速率的關係。
6. 吸附完 NaCl 後如何解吸附以便重新使用？

作品簡報

中華民國第62屆中小學科學展覽會
National Primary&High School Science Fair In New Taipei City

全國科展在新北

新 知 所 向 ， 由 你 掌 舵

生物炭電容

應用於去離子淡化技術

化學科
050205

摘要與架構

海水淡化是未來重要課題。本研究選擇易取得的生物炭源來製成生物炭，實驗發現鳳梨皮所製成的炭作為電容電極吸附水中氯化鈉具有發展潛力。

透過簡易比較吸附染料能力、吸附級數圖形等來選擇及決定生物炭的合成條件，實驗製作炭電極並以自製淡化裝置來吸附海水中的食鹽，同時以偵測氯離子變化的方式來定量單位時間每克炭電極的氯化鈉吸附量。實驗利用簡易電表探討了鹽水濃度與施加電壓對吸附過程時所造成的電解影響，另一方面，致力於優化文獻中偵測水中氯離子濃度的方法學並應用於本研究中。

實驗發現：未處理之鳳梨炭、酸洗處理合成之雞骨、龍蝦及椰子炭吸附氯化鈉具有良好的潛力，在適當的通電條件下，每克生物炭材之炭電容可吸附0.1~0.4克的氯化鈉。

生物炭 製備

植物炭

動物炭

窯燒
溫度

吸附
SOP

酸鹼
改良

建立水中 殘餘NaCl 定量方法

文獻眾多方法

導電度沉澱滴定

偵測極限

海水其他
離子干擾

推廣鹵鹽

比較 生物炭電容 去離子成效

建立淡化吸附SOP

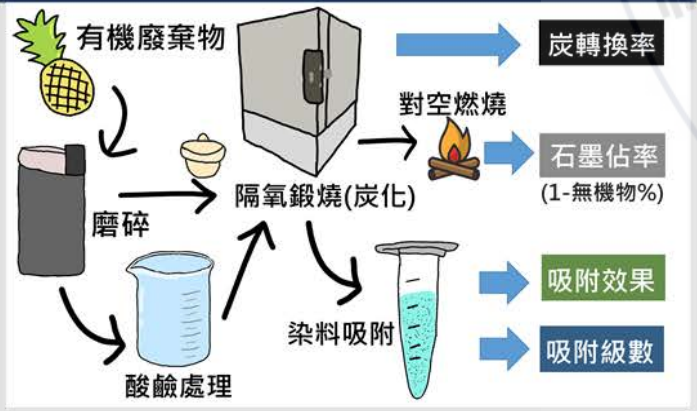
設計裝置

電極選擇

吸附電壓

穩定數據

第一部分:有機物炭化並探討其性質



第二部分:有潛力之生物炭通電吸附

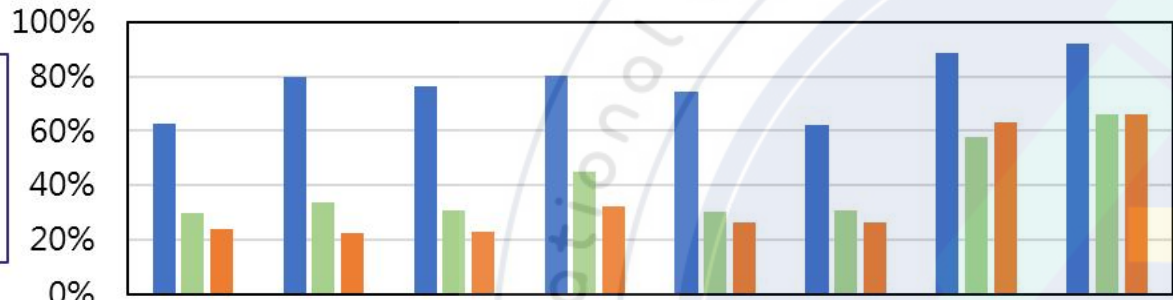


生物炭製備最佳溫度

$$\text{炭轉換率} = \frac{\text{生物炭}}{\text{原料}}$$

$$\text{石墨占比} = 1 - \frac{\text{灰分}}{\text{生物炭}}$$

炭轉換率

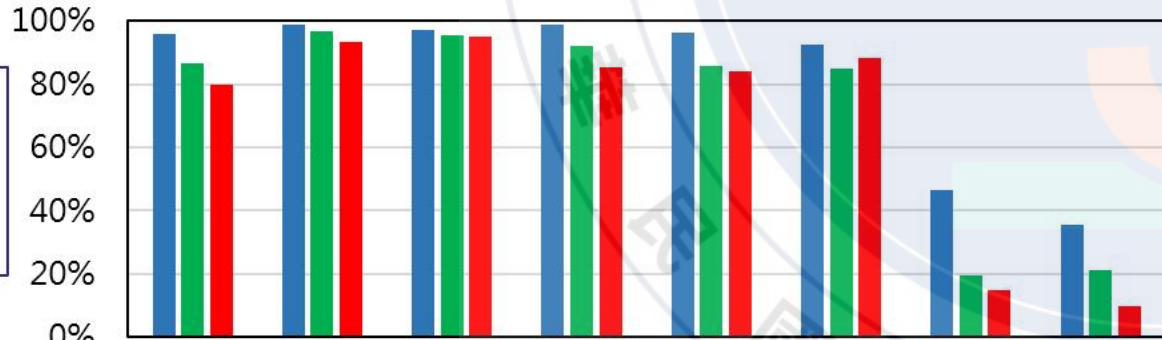


柚子皮 甘蔗渣 甘蔗皮 椰子殼 毛豆 鳳梨 雞骨頭 龍蝦

■ 轉換率200°C ■ 轉換率400°C ■ 轉換率600°C

【圖】各原料在不同窯燒溫度之轉換率

石墨占比

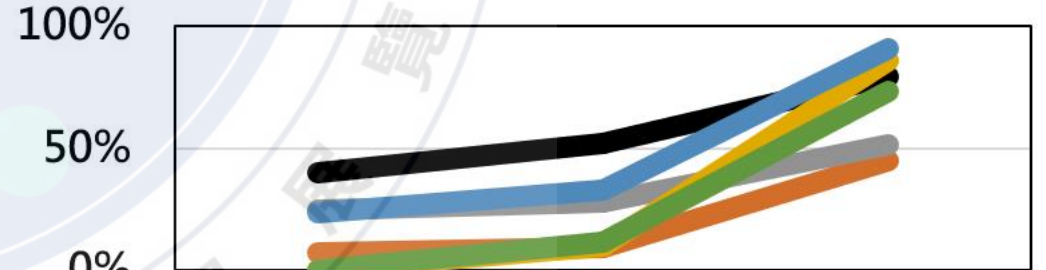


柚子皮 甘蔗渣 甘蔗皮 椰子殼 毛豆 鳳梨 雞骨頭 龍蝦

■ 石墨比200°C ■ 石墨比400°C ■ 石墨比600°C

【圖】各原料在不同窯燒溫度之石墨占比

染料被吸附率



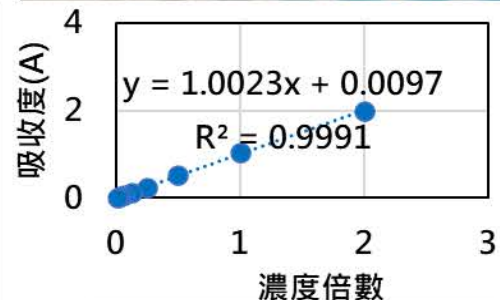
● 椰子 ● 柚子 ● 毛豆 ● 雞骨頭 ● 鳳梨 ● 龍蝦

【圖】不同窯燒溫度對吸附亞甲藍染料的影響

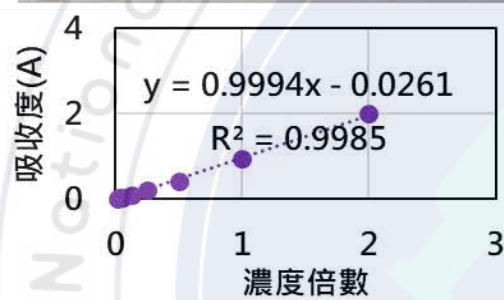


生物炭的吸附能力

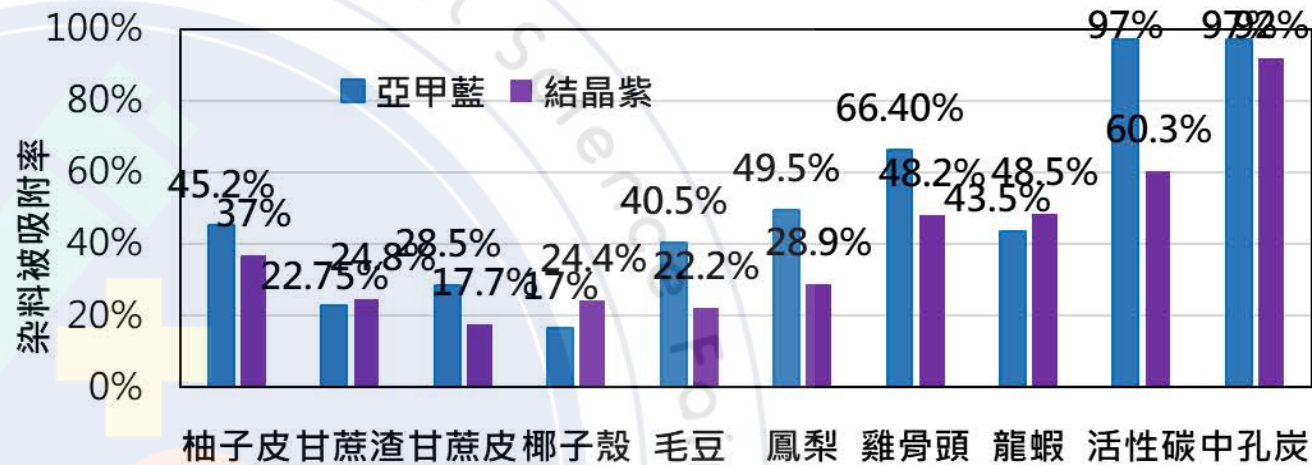
選用兩種染料



【圖】亞甲藍檢量線

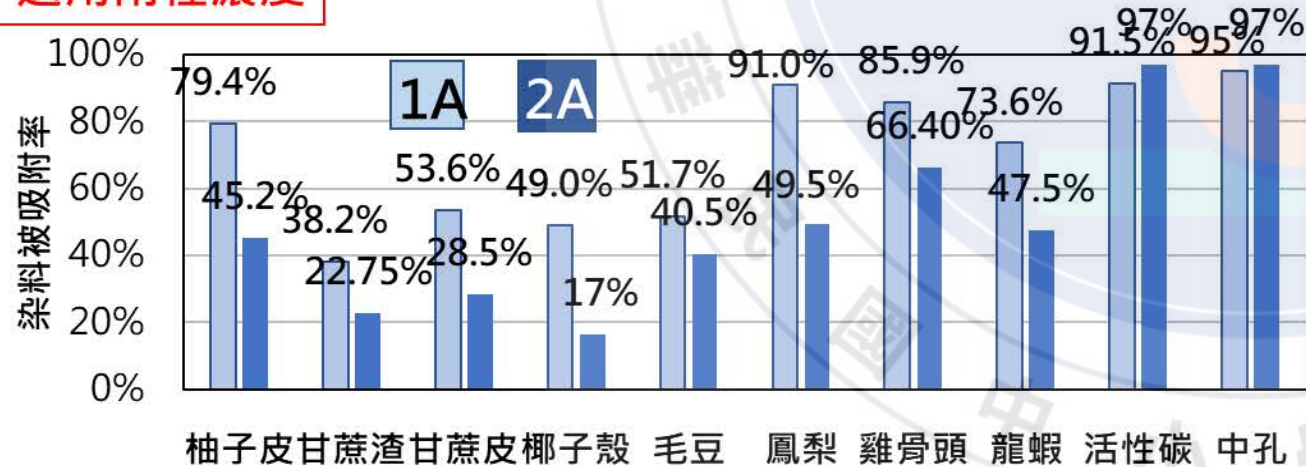


【圖】結晶紫檢量線

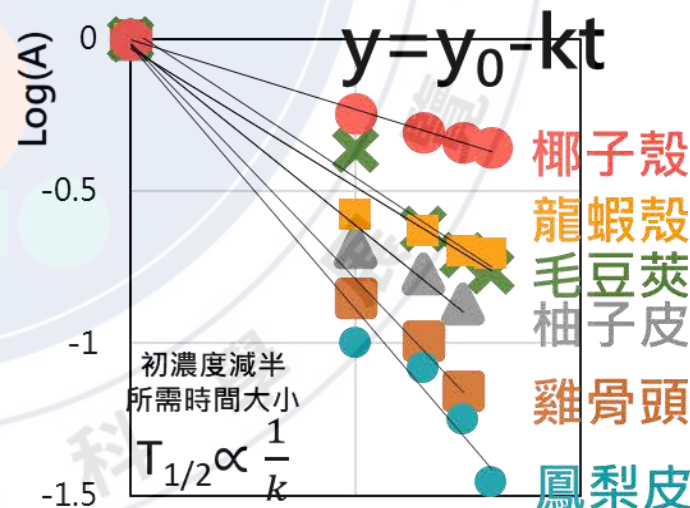


【圖】未經酸鹼處理之生物炭吸附2A亞甲藍、0.9A結晶紫吸附效果疊圖

選用兩種濃度



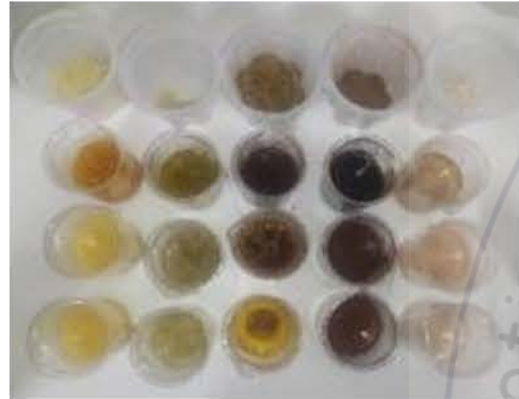
【圖】各式碳材吸附1A、2A亞甲藍的效果比較



【圖】不同生物炭吸附1A亞甲藍(2 mL)的吸附快慢

生物炭
(活性炭、
中孔炭等)
均為
一級吸附

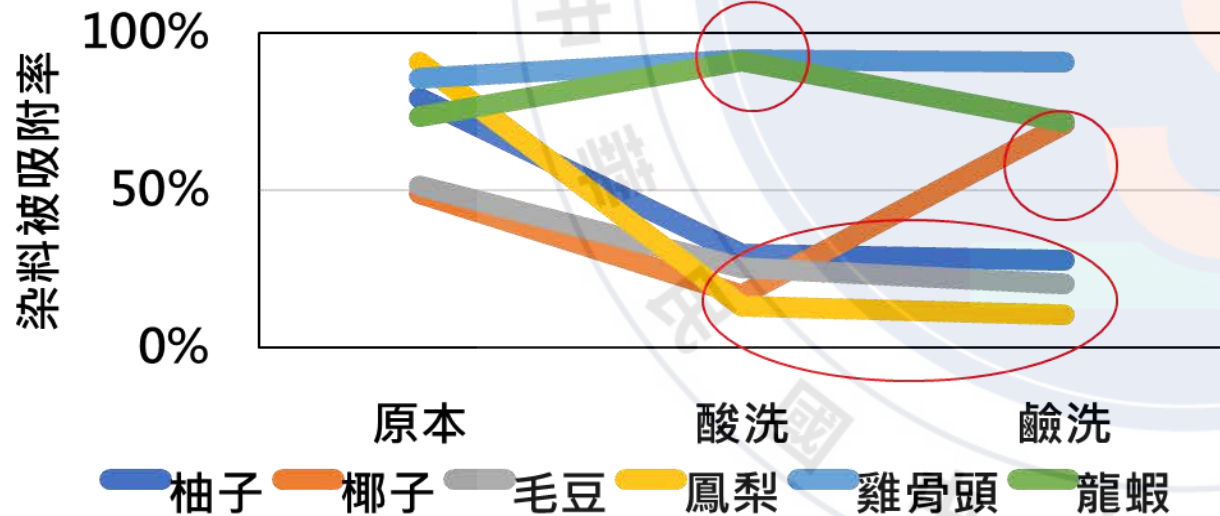
改質後生物炭的吸附能力



【圖】各式原料浸泡酸鹼的顏色



【圖】椰子殼絲經鹼泡鹼後的溶液外觀，有物質被洗出



【圖】經不同處理之生物炭吸附亞甲藍染料能力差異

決定生物炭去離子能力

建立定量鹽類的方法學

建立離子吸附的SOP

建立吸附離子的SOP-1
[電極封裝設計]

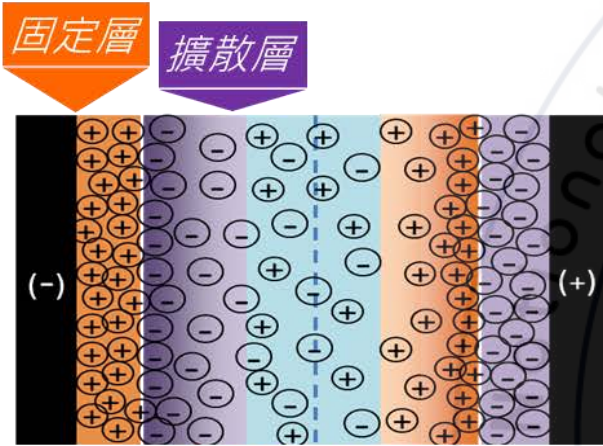
建立吸附離子的SOP-2
[尋找合適吸附電壓]

建立吸附離子的SOP-3
[提升再現性]

定量水中鹽類的方法學

考慮基質效應-海水中除了NaCl尚有其他離子

1924年由Stern等科學家提出電雙層模型

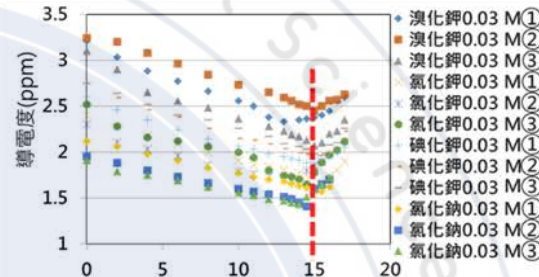


電解質水溶液

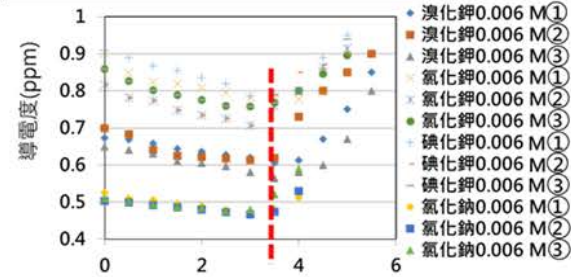
本研究方法學理念

1. 電雙層理論：
兩極都有被吸附的NaCl
2. 電中性&源子不滅：
 $[NaCl] = [Na^+] = [Cl^-]$
由殘留氯離子反推殘留食鹽水濃度
3. 被吸附的NaCl莫耳數n
 $n = ([NaCl]_0 - [NaCl]) \times V$
食鹽水濃度差 × 鹽水總體積

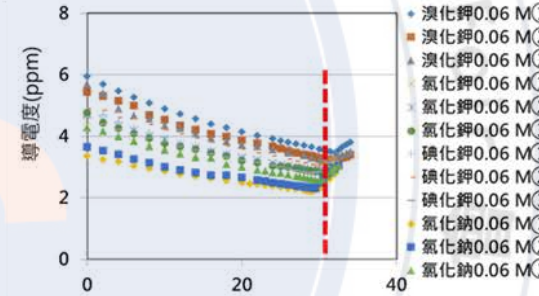
其他鹵鹽沉澱滴定確立推廣性



【圖】各鹵素離子0.03 M的導電度滴定曲線(各做三次)



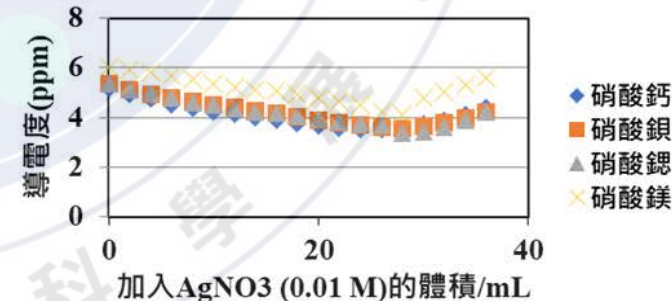
【圖】各鹵素離子0.006 M的導電度滴定曲線(各做三次)



【圖】各鹵素離子0.06 M的導電度的硝酸銀滴定曲線(各做三次)

不同鹵鹽
在不同濃度下
皆符合理論值

加入不同離子不會影響導電度滴定的準確性



【圖】加入不同離子後進行氯離子的導電度滴定曲線

0.001 mole鹽類
加入0.6 M食鹽水
皆與理論值相符

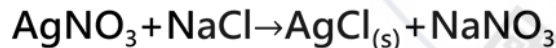
(偵測範圍：1/2倍原海水濃度到1/100倍海水濃度)

測定氯離子方法

1. 莫爾法 $AgNO_3 + NaCl + K_2CrO_4 \rightarrow AgCl + Ag_2CrO_4 + NaNO_3 + KNO_3$ **有毒**
2. 佛爾哈德法 $AgNO_3 + NaCl \rightarrow AgCl + Ag^+ + NaNO_3$
 $Ag^+ + Fe^{3+} + KSCN + H^+ \rightarrow AgSCN + Fe(SCN)_3$ **操作不便 準確度不高**
3. 沉澱法 $AgNO_3 + NaCl \rightarrow AgCl + Ag^+ + NaNO_3$ **誤差大**
4. 氨水反滴定 $NaCl + AgNO_3 \rightarrow AgCl + NaNO_3$
 $AgCl + NH_4OH \rightarrow [Ag(NH_3)_2]^+ + OH^-$ **氨水揮發問題**



導電度滴定



待測液1 mL

加水稀釋

硝酸銀滴定

滴定條件：
硝酸銀溶液的
導電度
> 待測液的

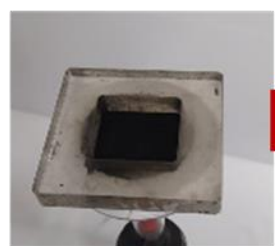
攪拌子使數值
更快恢復穩定
使滴定有效率

建立吸附離子的SOP-1[電極封裝設計]

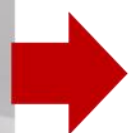
對有潛力之生物炭通電吸附離子

訂做壓克力方盒容器

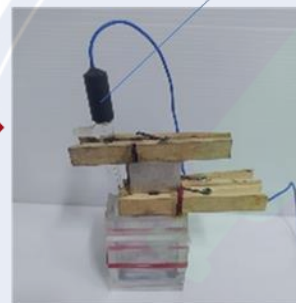
訂做吸附裝置



均勻分散

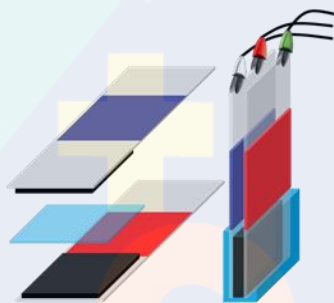


製成電極

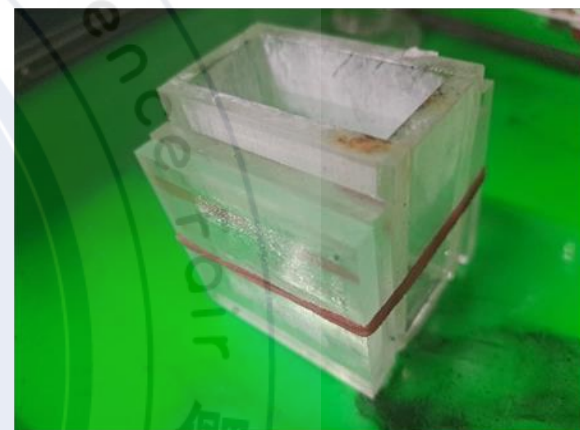


吸附裝置

參考電極



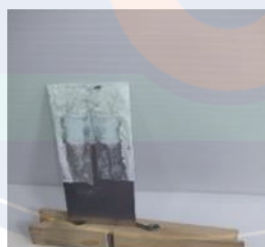
示意圖



本研究選擇 快乾 作為封裝膠



快乾



封裝最困難的是「手工藝」
經過無數失敗
發現等待封裝時可以先進行
倒立靜置必須防止膠回流！



配合金玉堂購買的木夾大小
亞鉛行客制化的304不鏽鋼片

建立吸附離子的SOP-2[尋找合適吸附電壓]



石墨棒具有良好化學惰性
不鏽鋼片較易製作炭電極



發現使用石墨棒作為對電極時進行吸附工作後乾燥會有鹽晶體析出

最後：
選擇兩極均為鋼片

嚴重干擾
鑑別度

【圖】石墨棒(對電極)吸附後

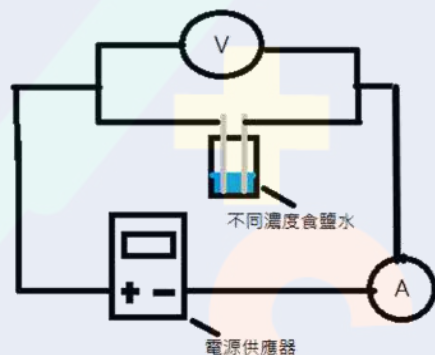
但使用鋼片須防止其他反應發生!



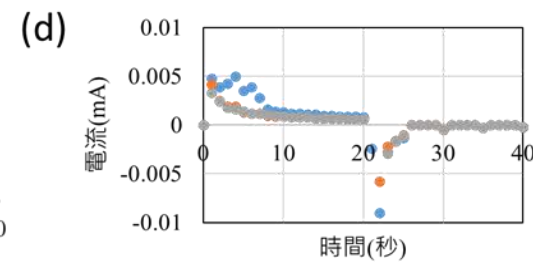
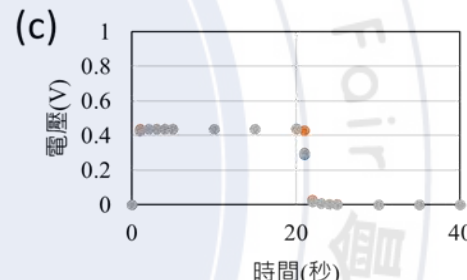
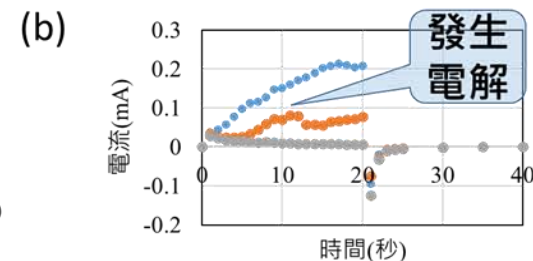
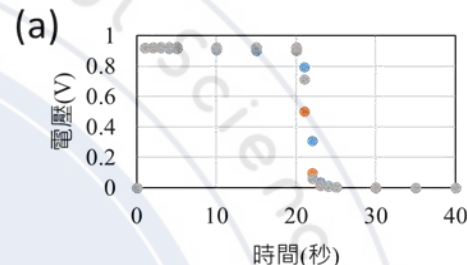
發現水中
產生鐵離子

【圖】使用赤、黃血鹽來檢驗炭電極鋼片對溶液通電0.5 V後溶液內離子變化

用自製電路尋找
不同濃度、電極
情況下的電位窗

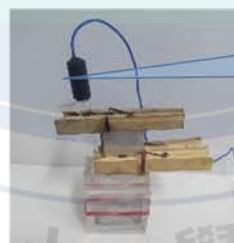


【圖】自製電路



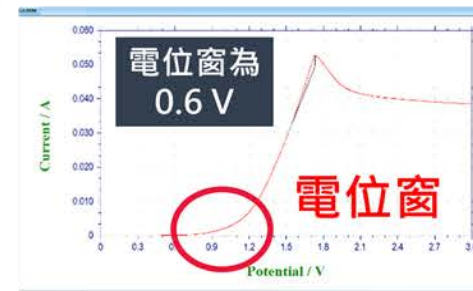
【圖】自製電路對「雙鋼片」電極通電20秒隨即放電20秒的電性圖。供電1 V的(a)V-t圖、(b)I-t圖；供電0.5 V的(c)V-t圖、(d)I-t圖

電化學分析儀尋找電位窗



網購的Ag/AgCl
參考電極

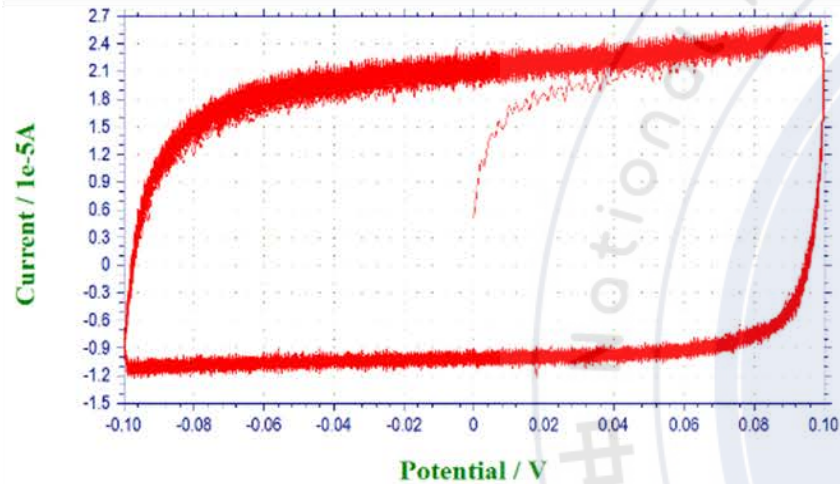
※測試過若無參考電極
無法進行電位掃描...



為保險起見，吸附電壓最後設為0.3 V

建立吸附離子的SOP-3[提升再現性]

破界面以提升實驗再現性

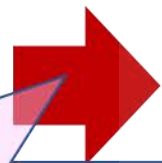


【圖】進行吸附前先對生物炭雙電極進行0.1 V進行CV

重複充放電破界面

食鹽
吸附率

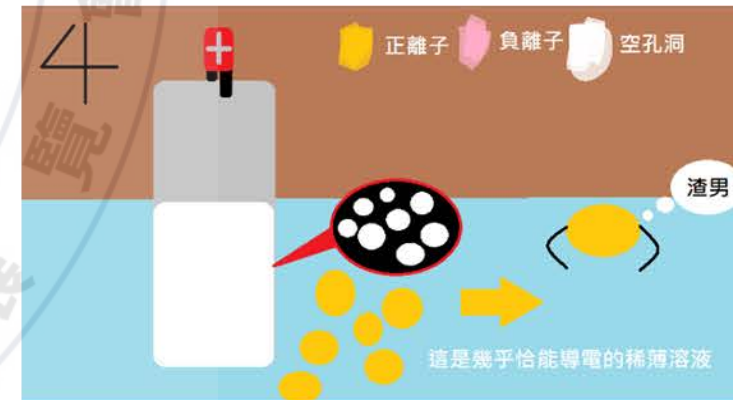
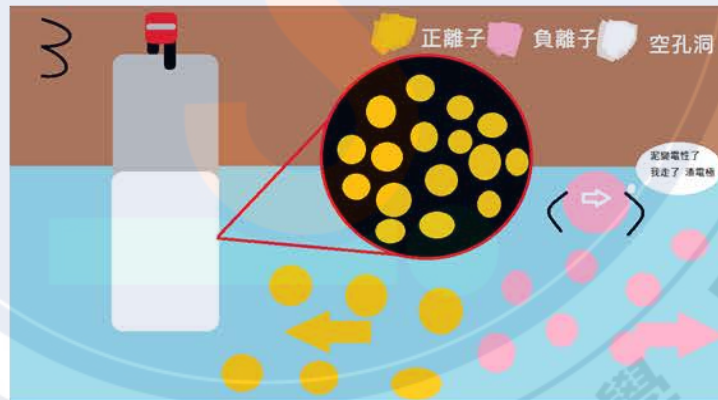
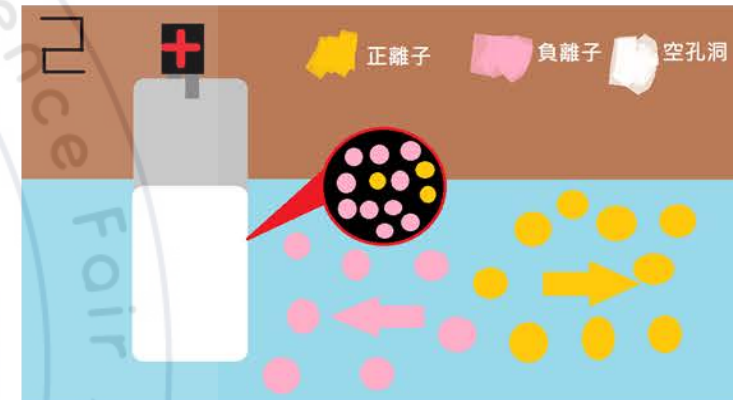
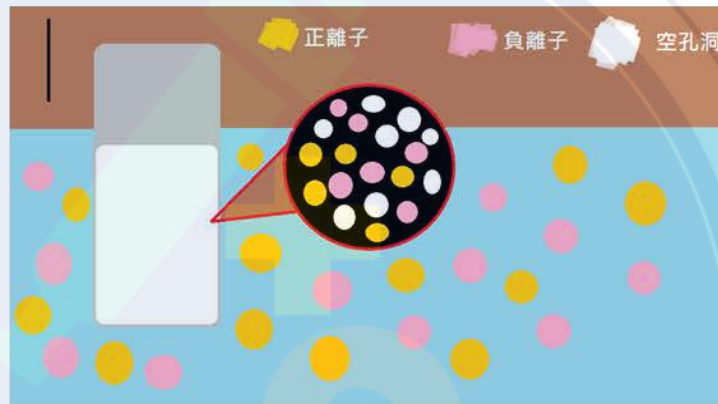
7%



15%

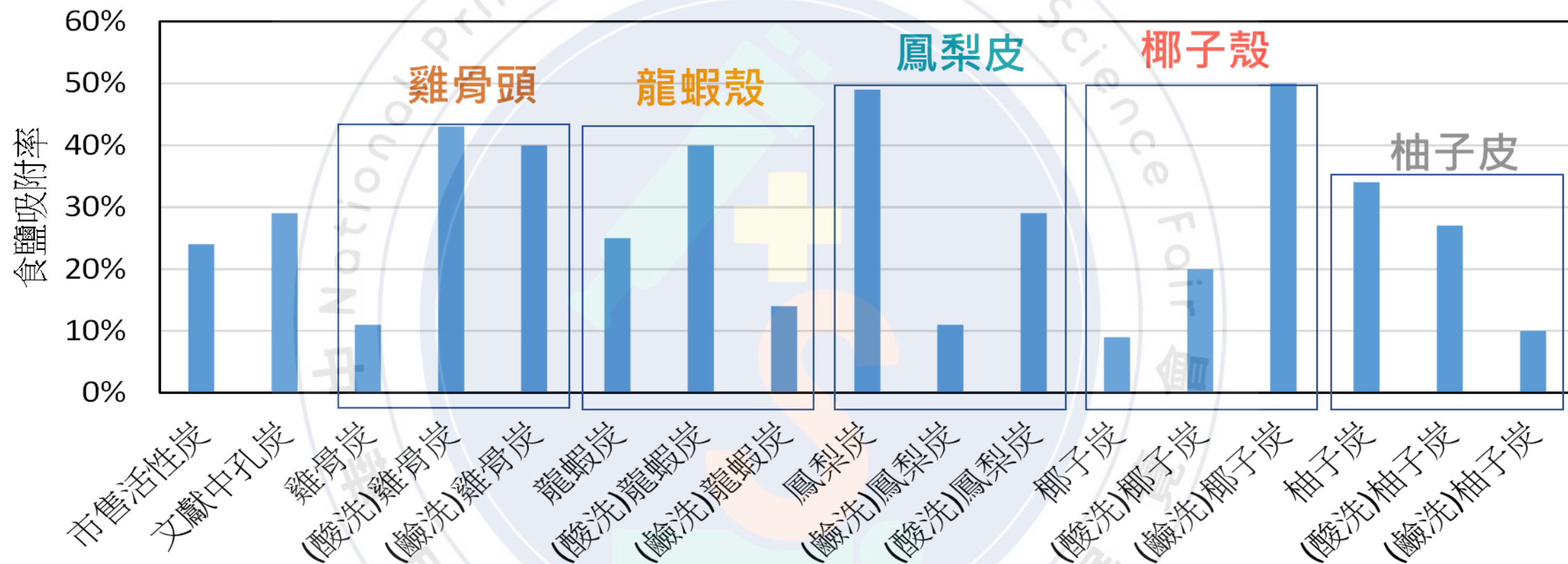
破界面是必要的，才能使相同條件的實驗組具有信度，使不同條件的實驗組間具有鑑別度，探討生物炭差異才具有效度。

示意圖-破除(電極-水溶液)界面電阻



1. 除此之外，原本孔洞含浸在不具導電性的酒精，透過多次CV，也可以清出孔洞裡的酒精，破除界面電阻。
2. 不同生物炭破界面所需的次數不同，可能是表面的官能基不同的緣故。

生物炭電容去離子能力差異

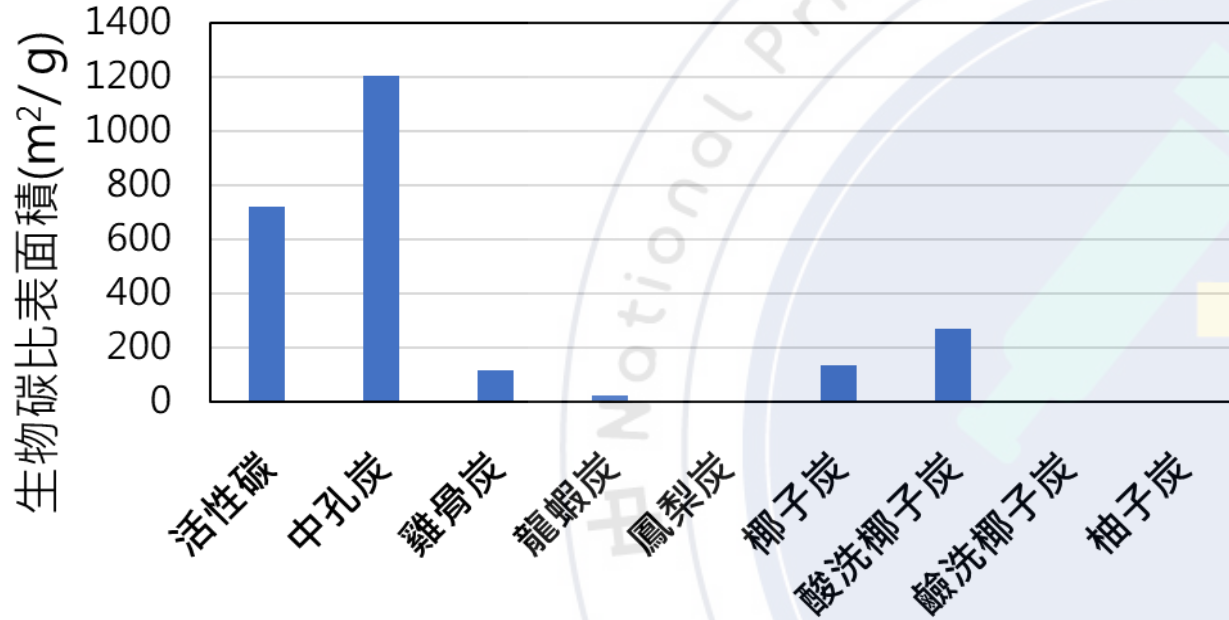


【圖】利用導電度滴定所得氯離子變化推得之食鹽吸附率
(對 0.06 M 食鹽水 30 mL 以 0.1 g 生物炭雙電極通以 0.3 V 持續 360 秒鐘)

與吸附染料數據趨勢大致符合

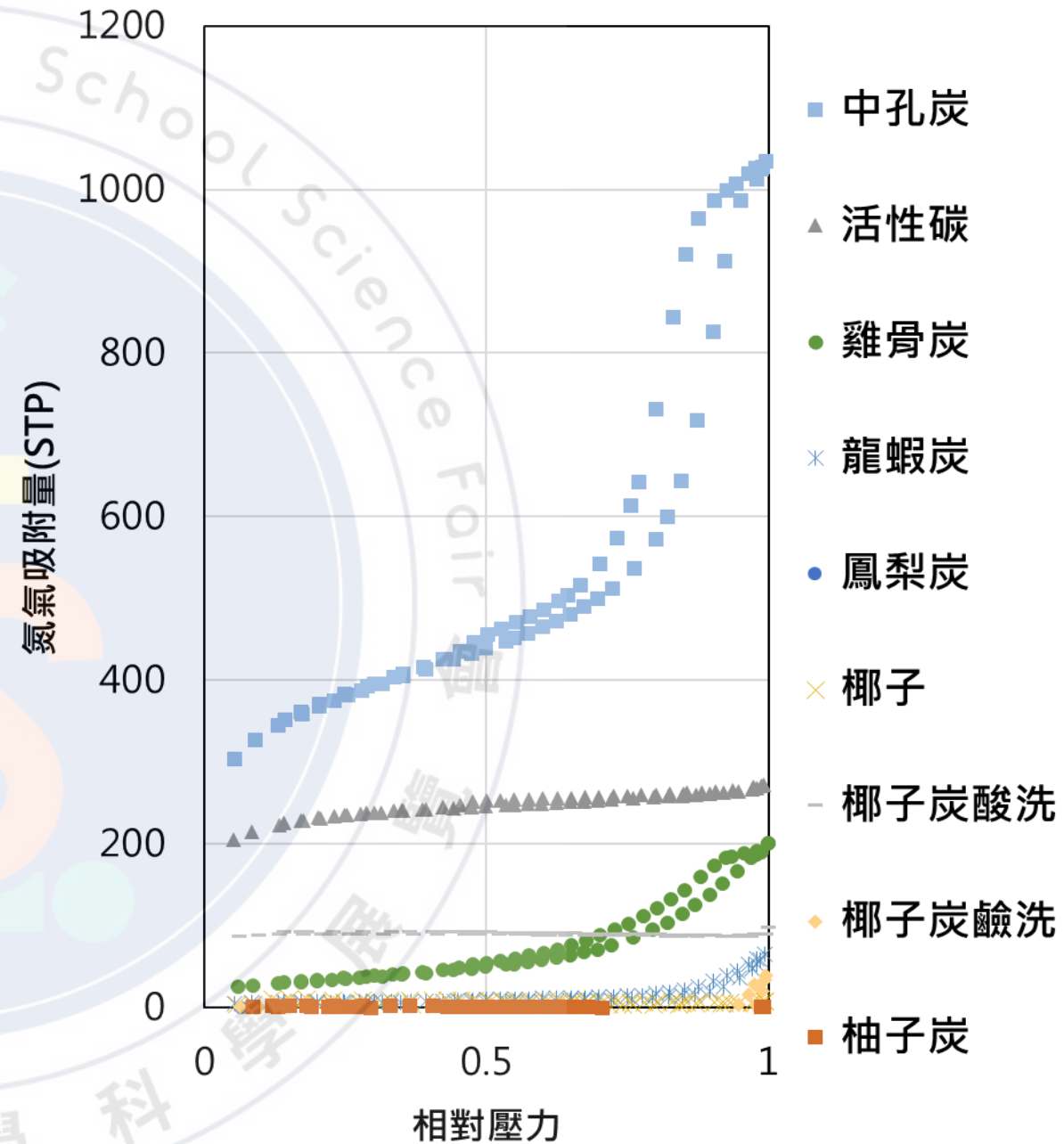
但...

炭材表面&孔洞分析



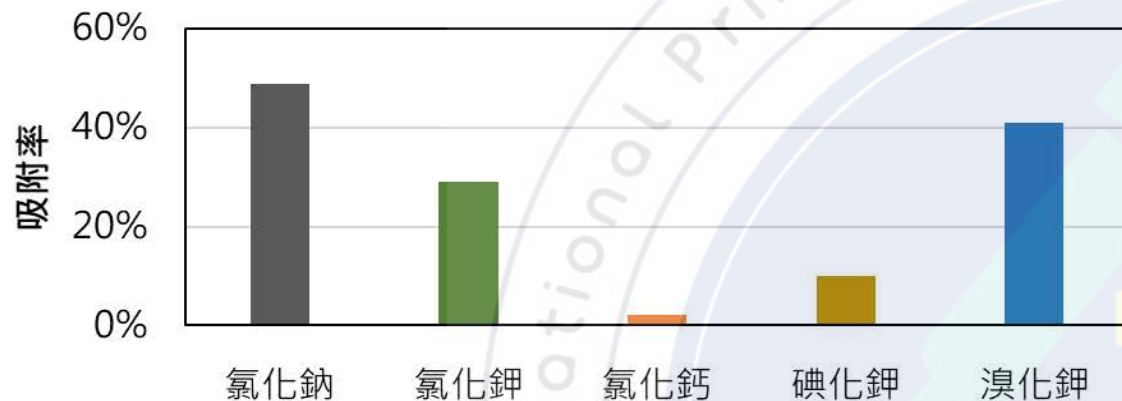
【圖】不同生物炭經孔徑分析儀及BET公式計算比表面積

但吸附數據與不同炭材實際的表面積趨勢有很大的差距，例如鳳梨炭測不出表面積、鹼洗製得的椰子炭表面積低於酸洗的但它們無論吸附染料或是鹽類效果都很好？

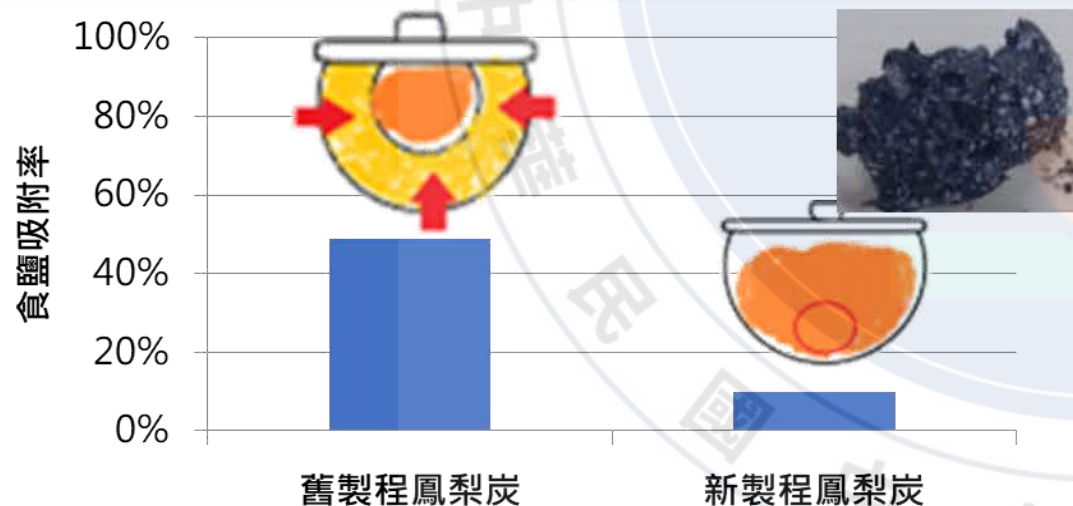


【圖】本研究各種生物炭的等溫氮氣吸附脫附圖

炭電極吸附離子進階探討



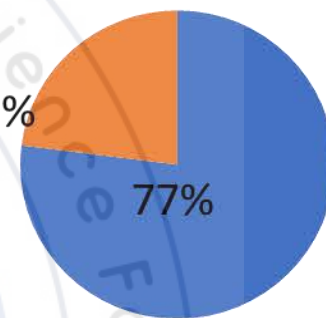
【圖】不同電解質水溶液被鳳梨皮炭電極吸附的效果
(對0.06 M各鹽水30 mL以0.1 g生物炭雙電極通以0.3 V持續 360秒鐘)



【圖】不同炭化方式之鳳梨皮炭吸附食鹽的效果
(對0.06 M食鹽水30 mL以0.1 g生物炭雙電極通以0.3 V持續 360秒鐘)

取海水實測

去除鹵鹽能力 23%



■ 剩餘鹵鹽
■ 去除鹵鹽

結論

1. 計算生物炭在不同溫度、不同處理時的炭轉換率及吸附性質等。接著進一步計算各種生物炭進行吸附時的動力學。
2. 探討各種定量海水中氯離子的方法，採用鹵化銀沉澱-導電度滴定並建立其適用於偵測海水濃度範圍使之準確定量的SOP，進一步確認其他IIA族離子不干擾，並推廣至定量其他鹵鹽，確認此方法的信度與效度。
3. 以自製電路及電表探討各種雙電極搭配作為電容電極基板的電位窗、不同食鹽水濃度的電位窗，確認合適的吸附電壓(吸附時不能電解電極基板及食鹽水)，將數據與LSV圖比較。
4. 實驗利用CV進行預處理，解決炭電容工作時吸附效果沒有再現性的問題，並確認對電極為石墨棒時會影響鑑別度。
5. 實驗自製簡易吸附裝置，測得各種生物炭電容吸附食鹽效能。