

中華民國第 57 屆中小學科學展覽會 作品說明書

國中組 化學科

佳作

030211

微型生物分子偵測器，氧化石墨烯濾紙電阻與蔗糖濃度關係

學校名稱：新北市立福和國民中學

作者： 國二 李承諺 國二 張杰暉 國二 簡新洲	指導老師： 李進興 趙孟軒
---	-----------------------------

關鍵詞：氧化石墨烯(graphene oxide, GO)、
微量偵測、蔗糖

摘要

本研究根基於氧化石墨烯的物理和化學性質，發展出能隨蔗糖濃度改變的氧化石墨烯濾紙電阻。在以漢默方法（Hummer's Method）製作出氧化石墨烯後，將氧化石墨烯懸浮液滴加於濾紙上，加熱使水分揮發，做成氧化石墨烯濾紙電阻。其電阻表現遵守電阻定律，電阻與濾紙長度有著正線性關係，且其電阻率會因所在環境不同而改變。以濕潤法測量電阻，當蔗糖濃度上升時，電阻率也隨之增加；反之，以蒸乾法測量電阻，電阻率卻會隨著蔗糖濃度上升而下降。在固態電阻中，氧化石墨烯有可能因為與蔗糖分子間的氫鍵作用而彼此靠近，使電子更容易在石墨烯分子間移動。此特性使氧化石墨烯濾紙成為一個可任意塑形、又可敏感於環境變化的偵測器。

壹、 研究動機

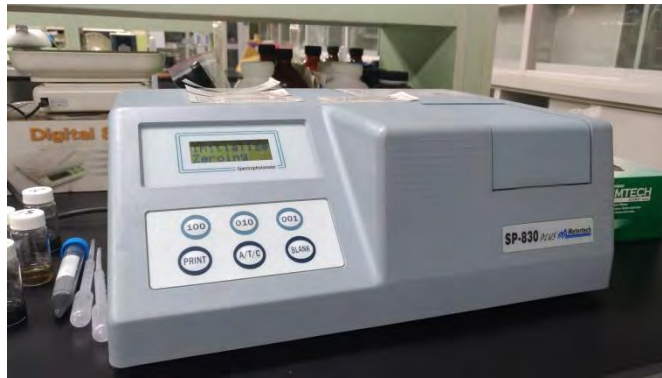
石墨烯是 2004 年才被英國物理學家 Andre Geim 和 Konstantin Novoselov 單獨分離出來的一種二維平面奈米材料，其特殊的單原子層結構決定了它具有豐富而新奇的物理性質：高透光、韌度、導熱、導電性強等及可以隨著氧化程度改變其電阻值。過去幾年中，探討石墨烯的物理機制和應用性的研究，已經成為了備受矚目的國際焦點。本研究即是利用國中實驗室的技術，製造石墨烯的氧化態-「氧化石墨烯」(graphene oxide, GO) 並探討其電阻性質，盼得到具參考價值之實驗數據。此外，蔗糖在自然界是提供養分的主要來源，其在生物體內濃度一直是醫藥和生化領域中重要的課題。於是，我們想結合氧化石墨烯的電子傳導特性和濾紙的可塑性，製作出可自由改變形狀、又能偵測蔗糖濃度的電子元件，也希望能在生物分子微型偵測器上提供新的思考方向。

貳、 研究目的

- 一、 探討氧化石墨烯濾紙之電阻長度與電阻值關係。
- 二、 探討蔗糖濃度與氧化石墨烯電阻之關係。
- 三、 探討自製氧化石墨烯電阻的實用性及發展。

參、 實驗設備、器材及藥品

- 一、 設備：離心機(3200 轉/分鐘)、超音波震盪器、三用電表、加熱攪拌器、通風櫥、吸收光譜儀。
- 二、 器材：燒杯(50ml、100ml、500ml)、錐形瓶、洗滌瓶、離心管、玻片、滴管、 **pipet**、培養皿、雙面導電銅膠帶紙、投影片、濾紙(ADVANTEC, NO.2)、篩網。
- 三、 藥品：石墨粉(碳棒來源)、硫酸(H_2SO_4)、過錳酸鉀($KMnO_4$)、過氧化氫(H_2O_2)、鹽酸(HCl)、硝酸鈉($NaNO_3$)、乙醇(C_2H_5OH)、去離子水(DI Water; H_2O)。



吸收光譜儀

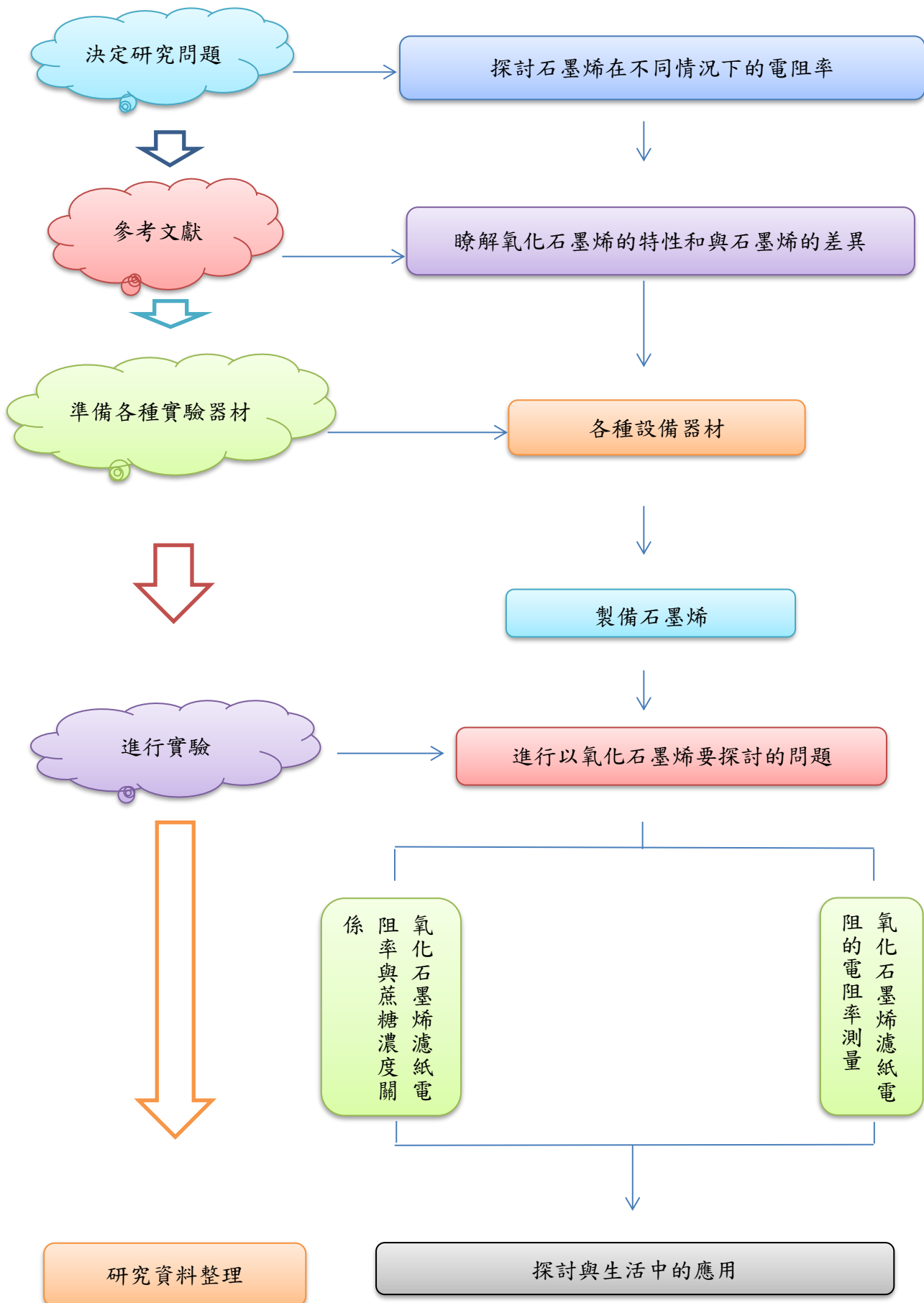


超音波震盪器



離心機

肆、研究架構與流程圖



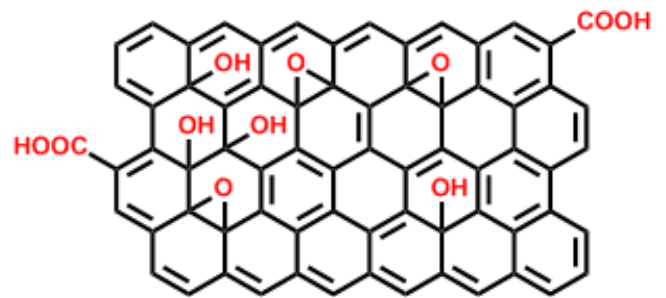
伍、 研究方法與過程

一、 製備氧化石墨烯 (Hummers 方法):

- (1) 量取 3 g 石墨粉、1.5g NaNO_3 與 69 mL 飽和 H_2SO_4 在冰浴中進行反應，控溫在 0°C 。
- (2) 9g KMnO_4 緩緩加入，並控制溫度在 20°C 下。
- (3) 離開冰浴，利用水浴控溫在 35°C ，攪拌反應 30 分鐘。
- (4) 加入 138 mL H_2O ，此時溫度上升至 98°C 並恆溫 至少 15 分鐘。
- (5) 利用冷水浴降溫至室溫 10 分鐘。
- (6) 再加入 420 毫升 H_2O 與 3 毫升 30% 的 H_2O_2 ，終止反應，進行再一次放熱，等待回到室溫。
- (7) 利用 $300\mu\text{m}$ 的篩網篩掉過大的石墨顆粒後，取濾液。
- (8) 清洗氧化石墨烯固體：將濾液離心 15 分鐘，放棄上層液體，加入容積比為 1:1:1 的 H_2O 、30% 之 HCl 與乙醇混和液。重複此清洗步驟二至三次。
- (9) 將清洗後的氧化石墨烯離心，將上層液置換成去離子水，並搖勻。
- (10) 對石墨烯溶液以超音波震盪器震盪 15 分鐘，再置入離心機離心 15 分鐘。
- (11) 取出上層澄清溶液，進行超音波震盪 2 小時，置入離心機離心 15 分鐘。



石墨烯



氧化石墨烯

二、還原氧化石墨烯的製備

- (1) 將步驟一之(8)的氧化石墨烯離心、棄置上層液、加入去離子水、調整氧化石墨烯溶液濃度成 25mg 氧化石墨烯 / 35g H₂O。
- (2) 以 1M NaOH 溶液將氧化石墨烯水溶液的 pH 調整至約等於 10。
- (3) 接著加入 1g NaBH₄ 作為還原劑。
- (4) 攪拌溶液，反應時間為 24 小時。
- (5) 以乙醇及去離子水作為洗劑清洗還原氧化石墨烯。
- (6) 重複步驟一之(9)-(11)，製備還原氧化石墨烯懸浮液。

三、石墨烯懸浮液濃度決定法

- (1) 濃度決定原理：某波長的光進入一特定厚度的溶液中，原本的光強度會衰減，光能量被溶液吸收，吸光度 A 隨著溶液厚度 b 和溶液體積莫耳濃度 C 的增加而增加，此關係稱為比爾定律，可以下式來表示

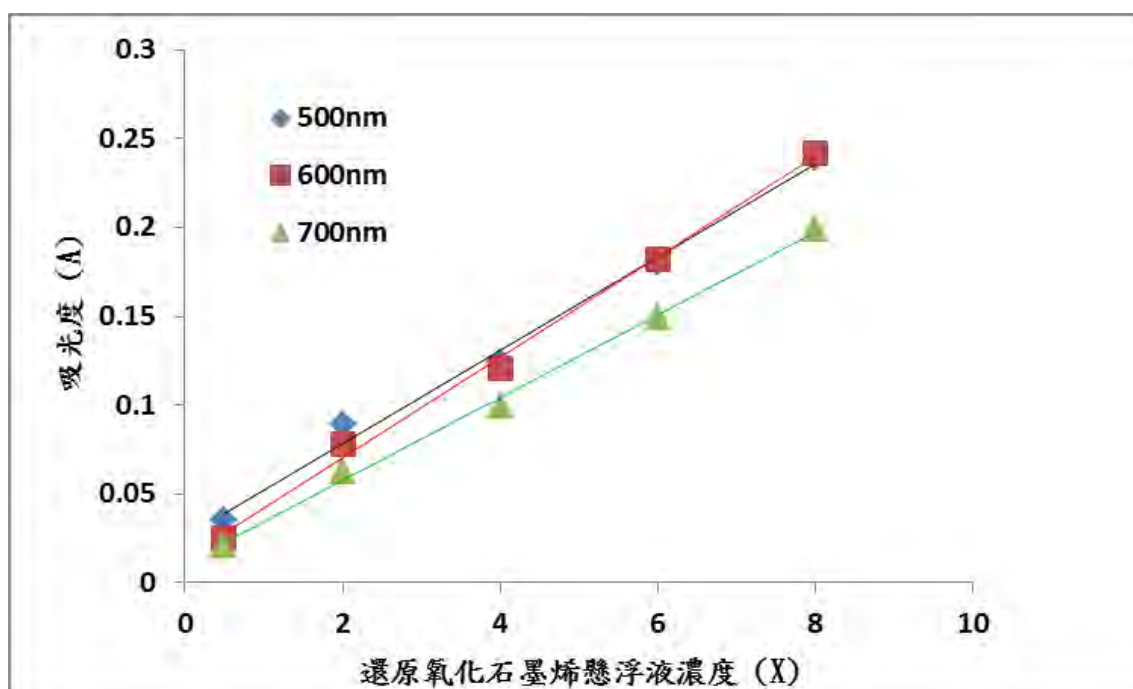
$$A = \epsilon b C \quad (\text{公式 1})$$

其中 ϵ 為吸收係數，會隨著不同物質和不同入射波長改變。

- (2) 在本實驗中，我們嘗試以吸光度來判斷氧化石墨烯懸浮液的濃度。因為所使用的吸收光譜儀光源範圍在 300nm-900nm，為了減少散射對吸光度測量的偏差，我們以 700nm 的光作為往後實驗溶液濃度校正的波長。另外，盛裝懸浮液的石英槽寬度固定為 1cm，石墨烯溶液濃度則會因每次製備而不同，在本文中，我們以第一次合成出的還原氧化石墨烯溶液作為標準(100X)、來決定其他石墨烯懸浮液的濃度。
- (3) 為了驗證吸光度隨著石墨烯懸浮液濃度的變化是否會遵守比爾定律，我們將所合成出的還原氧化石墨烯溶液(100X)分別稀釋成原本的 0.5X、2X、4X、6X、8X，而所測得的吸光度數據如表一、其趨勢變化呈現如圖一。從圖表可知，吸光度與懸浮液濃度呈現良好的線性關係，因此可利用此校正線做為石墨烯懸浮液濃度的測定，在後續實驗中，我們即以此線來校正所鋪在濾紙上的石墨烯濃度。

表一：吸光度隨著石墨烯濃度和入射波長的變化比較。此處的濃度為相對於第一次合成出還原氧化石墨烯溶液的相對濃度。定初始濃度為 100X，稀釋為 0.5X、2X、4X、6X 和 8X 的溶液、完成溶液濃度的校正。

濃度 波長	0.5X	2X	4X	6X	8X
500nm	0.035	0.089	0.124	0.18	0.239
600nm	0.025	0.078	0.121	0.182	0.242
700nm	0.021	0.063	0.099	0.15	0.199



圖一：石墨烯濃度校正線 ($R^2 > 0.99$)。隨著波長增加，因散射損失的光能減少，所以吸光度(A)下降。為了減少散射所造成的誤差，定 700nm 為校正溶液濃度所用波長。

四、氧化石墨烯濾紙電阻的製備與應用

石墨烯是個優良的導電材料，但在經過氧化反應成為氧化石墨烯後，原本平坦的二維平面出現缺陷和含氧官能基（-COOH、-OH），使碳-碳之間的鍵結產生變化，讓電子無法在其上順暢的流動，電阻因而比未氧化的石墨烯大上許多。然而，即使電阻上升，氧化石墨烯所具有的官能基反而提供傑出的化性，其物理化學性質能因著周圍環境而改變，為微量偵測的技術提供新的發展方向。本實驗中，我們將氧化石墨烯鋪在實驗室隨手可得的濾紙上，製作出一個方便、便宜的電阻，此濾紙電阻也能隨蔗糖濃度有所變化。在以下的實驗中，我們先量測氧化石墨烯濾紙電阻的電阻率，確認濾紙可以因氧化石墨烯的鋪設而開始導電，接著再探討蔗糖對電阻的影響。

（一）氧化石墨烯濾紙電阻測定

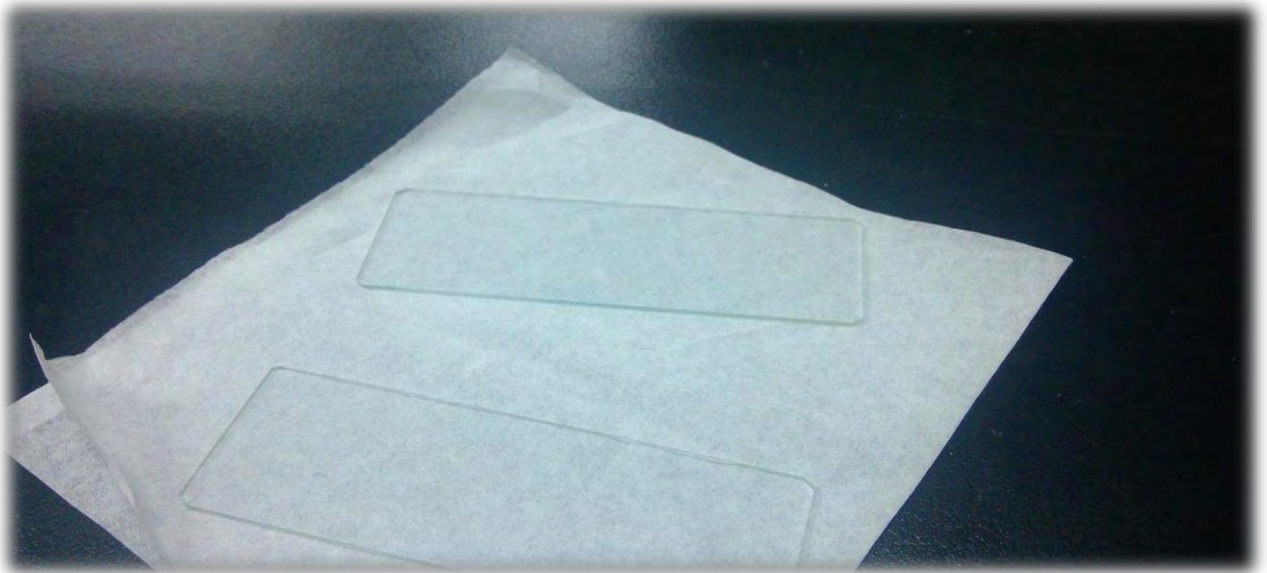
於步驟一製備取得氧化石墨烯以洗劑和去離子水清洗後，以滴染、漂染及浸泡等方式在不同載體上，並烘乾或靜置，使其附著有氧化石墨烯。在這個過程中，一開始，並不是用濾紙當載體，我們嘗試了不同的裝置與測定方法，以下是我們發展過程：

（第一代-1）

取氧化石墨烯懸浮液以滴管滴在載玻片上，並置於加熱板上使其烘乾，再以三用電表測量電阻值。

（第一代-2）

取氧化石墨烯懸浮液以滴管滴在載玻片上，另外蓋上一個載玻片，使溶液分布均勻並加速其水分蒸發，並置於加熱板上使其烘乾，再以三用電表測量之。



第一代修正原因:

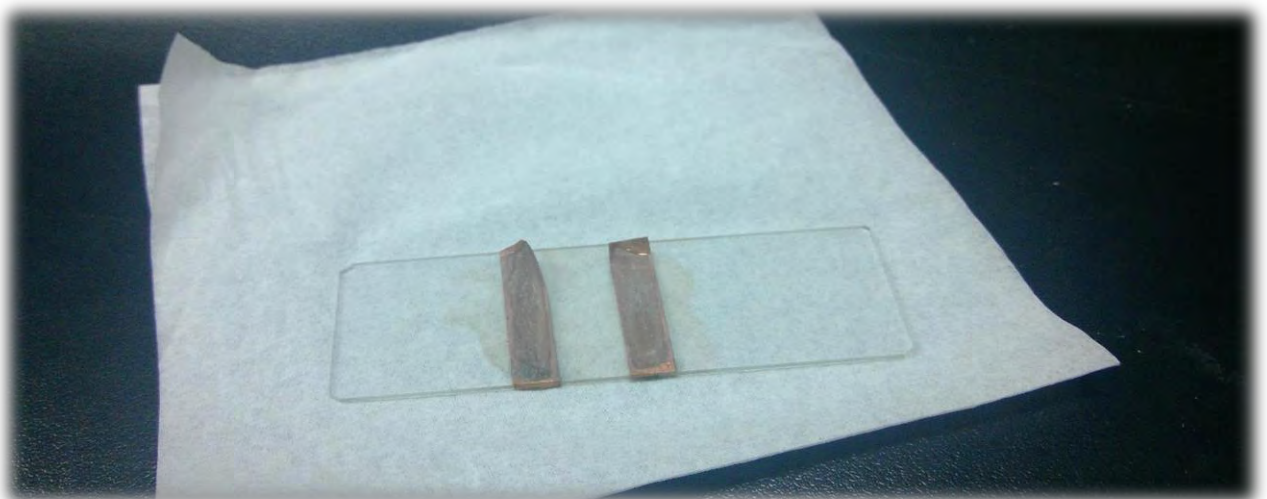
單純以滴置的方式只能確認氧化石墨烯是否附著且能導電。在連續測定的過程中，會刮下附著其上的氧化石墨烯，導致裝置狀態及實驗數據不穩定。

(第二代-1)

如第 1 代的方式，在製備完成後加上鋁箔紙以兩個環狀包覆，並固定之間的距離解決了第 1 代氧化石墨烯會被刮下的問題。

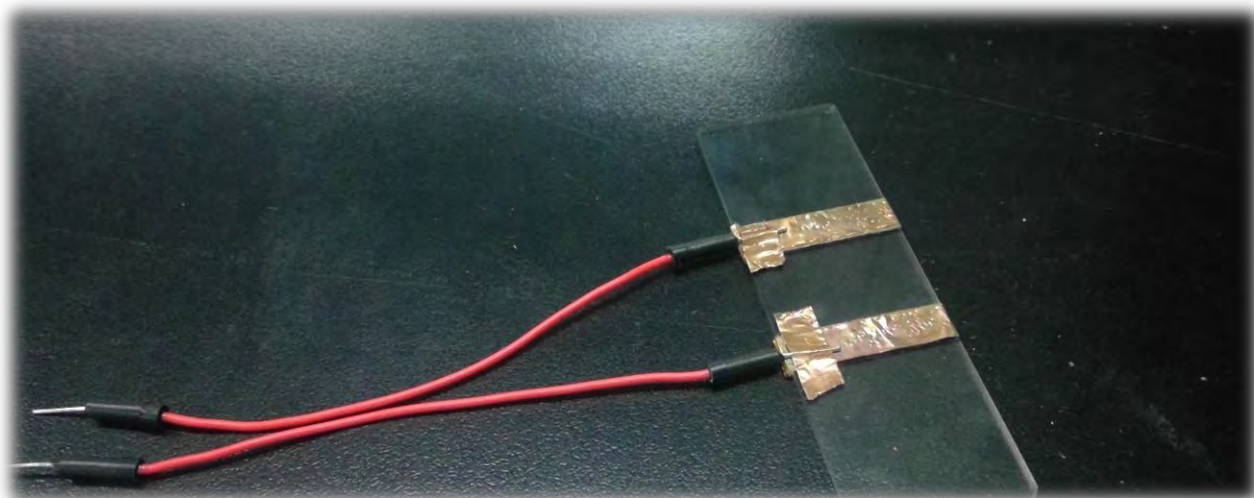
(第二代-2)

由於鋁箔紙剪裁不易，誤差甚大，故使用雙面導電之銅膠帶圍繞，使其有固定的寬度及間距。讓裝置和樣品狀態更穩定。



(第二代-3)

為解決每次測量位置(探針接觸位置)不同，故額外接上 2 條杜邦線，使裝置更加固定。



第二代修正原因:

雖然經過多次改良但是仍解決不了樣品在玻片上面的不穩定性，在操作的過程中反而很難讓懸浮液均勻分布，且樣品容易被汙染又保存不易，難以發展未來探討。

(第三代)

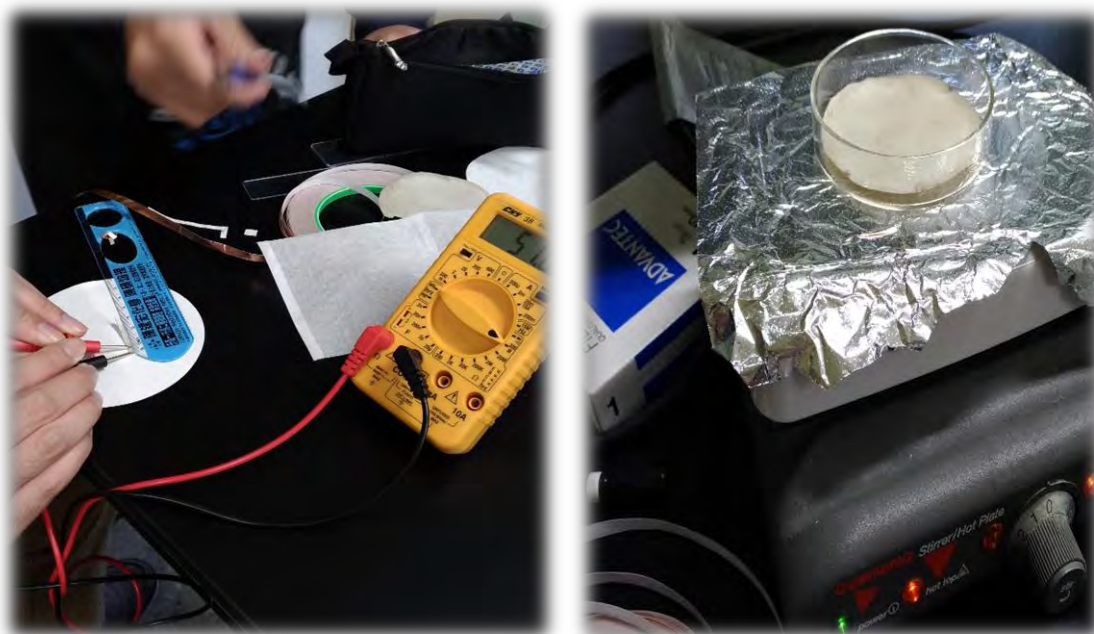
本次改用柔軟投影片為實驗裝置，剪好數片投影片後，在 2 個預留端接點上銅膠帶，並在中央滴上溶液，水分蒸發過後，測定其電阻值。



第三代修正原因:

這可能會發生類似第二的問題，而且製備的過程相對麻煩，人為操作誤差更大了。可以看見上圖千瘡百孔的銅膠帶，這都是造成實驗誤差的因素。但到了第三代，我們已經漸漸做出利用簡單輕巧的方式讓氧化石墨烯附著其上，發展出未來實驗相關的概念了。

(第四代)



在第四代製備法中，我們決定浸泡濾紙於裝有約 7mL 氧化石墨烯水溶液（濃度由吸收光譜法得知約為 80X）的培養皿中，加熱將水蒸發後，以三用電表測量寬度為 0.3cm，長度依序為 0.5cm、1cm、1.5cm、2cm、2.5cm、3cm 的氧化石墨烯濾紙電阻。實驗結果如表二所示，長度愈長，電阻值愈大。當對實驗結果做進一步分析時，可發現電阻值與濾紙長度有線性關係（圖二），可以用電阻定律

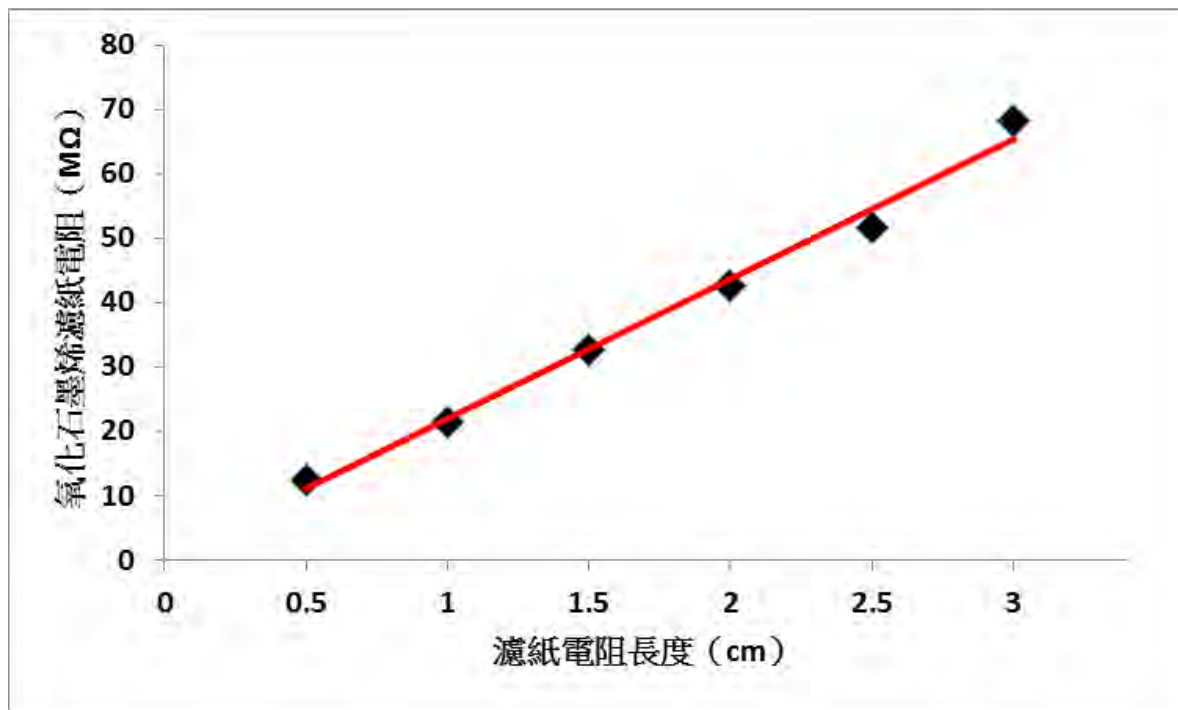
$$R=\rho L/A$$

(公式 2)

來求得氧化石墨烯濾紙電阻的電阻率。其中 R 為電阻 ($M\Omega$)、 ρ 為電阻率 ($M\Omega\text{-cm}$)、L 為沿電流方向濾紙電阻長度 (cm)、A 為垂直電流方向之濾紙電阻截面積 (cm^2)。因此，圖二的斜線斜率乘以電阻截面積 $7.8 \times 10^{-3} \text{cm}^2$ （濾紙厚度 0.26mm x 寬度 0.3cm）後，可得氧化石墨烯濾紙電阻率 ρ 約為 $0.17 M\Omega\text{-cm}$ ，略大於非導體矽的 $0.064 M\Omega\text{-cm}$ 。

表二：第四代氧化石墨烯濾紙電阻與電阻長度的關係，測量誤差為 5%~10%。

長度(cm)	第一次 (MΩ)	第二次 (MΩ)	第三次 (MΩ)	平均 (MΩ)
0.5	12.5	11.3	13.8	12.5
1	22.0	18.5	24.0	21.5
1.5	33.3	27.7	37.2	32.7
2	42.7	40.0	45.5	42.7
2.5	51.5	52.5	51.3	51.7
3	67.2	65.6	71.7	68.1

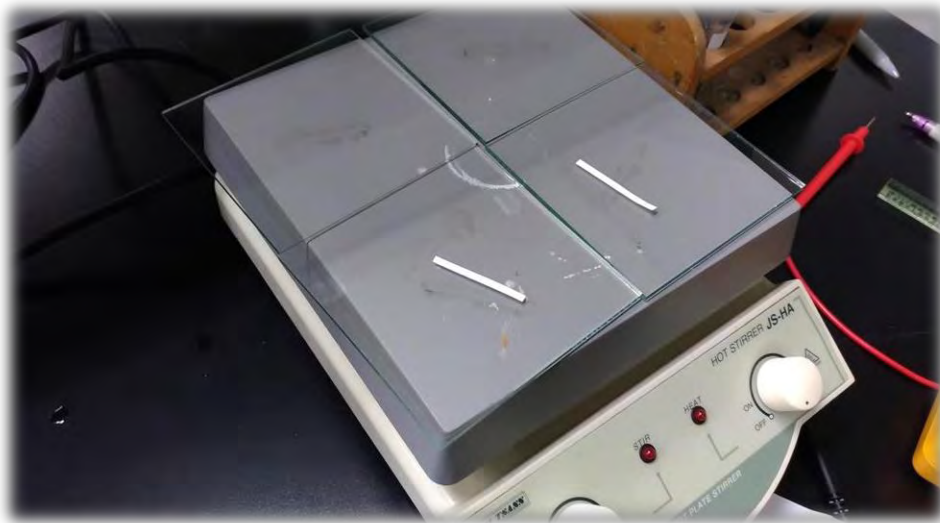


圖二：第四代氧化石墨烯濾紙電阻與濾紙長度的關係圖。斜率為 21.7 (MΩ/cm)， R^2 值為 0.99，誤差約為 5%。由圖表中可以發現第四代改良後的實驗數據較精準，趨勢也符合電阻定律。由公式 2 可知電阻率 ρ 約為 0.17 MΩ-cm。

第四代修正原因:

雖然濾紙電阻符合電阻定律，電阻和濾紙長度呈現良好的線性關係，但因為製備時是針對整片濾紙、所加入的氧化石墨烯溶液過多，容易耗盡材料，而必須不斷重複合成，造成時間的浪費。且濾紙上的氧化石墨烯在鋪設後還要再剪裁成長條形，過程中有可能影響濾紙上氧化石墨烯的數量或結構，影響濾紙電阻的品質，因此，我們將製備方法修改成第五代。

(第五代)

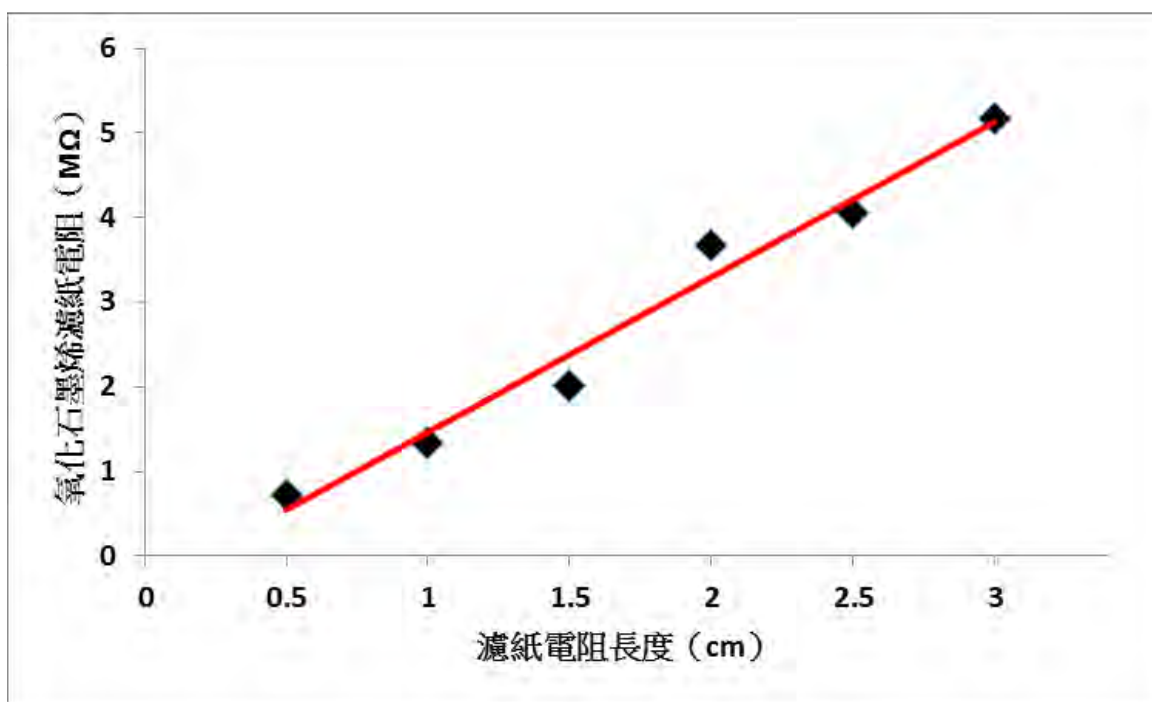


(a) 濾紙電阻—氧化石墨烯

在第五代方法中，我們先將濾紙剪裁成如第四代中的長方形（長、寬為 0.3cm、3cm），將濾紙放在玻璃上，以滴管均勻加 3 滴氧化石墨烯懸浮液（濃度約為 34.4X）於長條濾紙上後，用加熱法使濾紙的水分蒸發，好讓氧化石墨烯能較精準地鋪設。接著，我們以三用電表量測電阻隨著濾紙長度的變化，其結果如表三和圖三所示。

表三：第五代氧化石墨烯濾紙電阻與電阻長度的關係，測量誤差為 1%~2%，小於第四代，顯示穩定度較高。

長度(cm)	第一次 (MΩ)	第二次 (MΩ)	第三次 (MΩ)	平均 (MΩ)
0.5	0.72	0.72	0.74	0.73
1	1.36	1.34	1.33	1.34
1.5	1.98	2.03	2.06	2.02
2	3.63	3.73	3.68	3.68
2.5	4.54	4.48	4.50	4.51
3	5.11	5.23	5.48	5.17

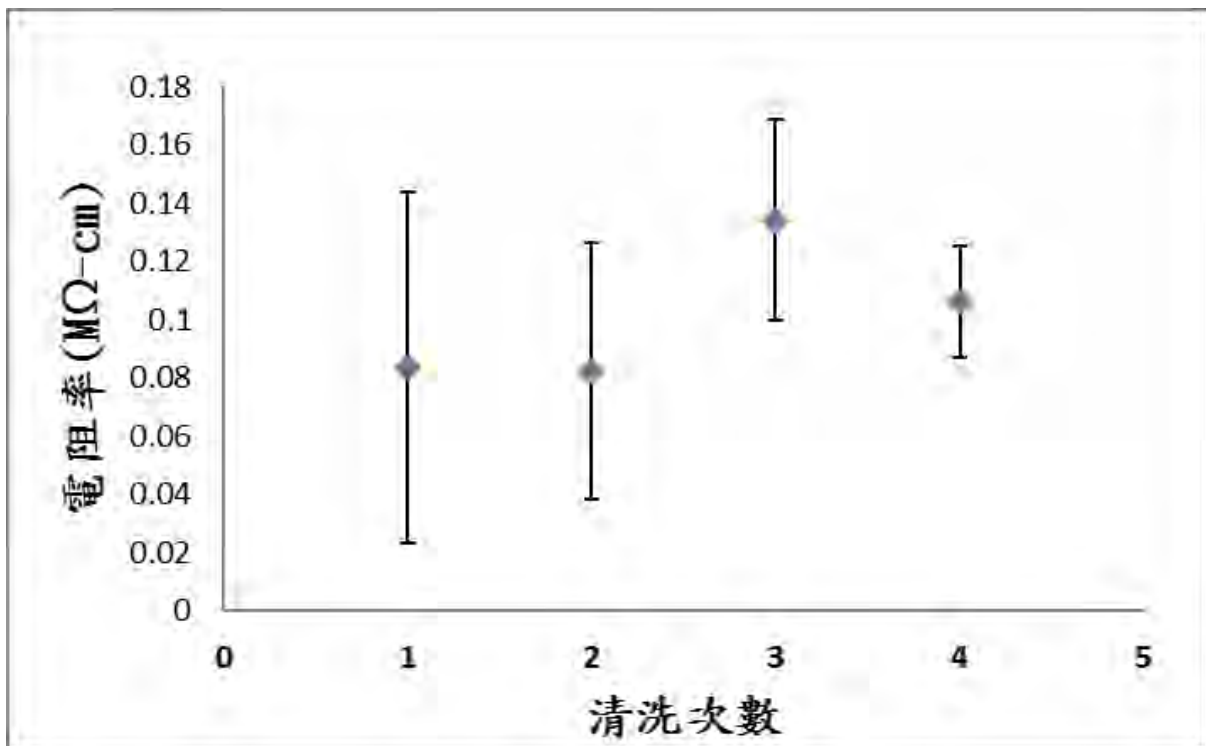


圖三：第五代氧化石墨烯濾紙電阻與濾紙長度的關係圖。斜率為 1.83 (MΩ/cm)， R^2 值為 0.97，誤差約為 7~8%。由公式 2 可知電阻率 ρ 約為 0.014 MΩ-cm。

另外，第五代的氧化石墨烯濾紙電阻率 ρ 以公式計算後約為 $0.014 \text{ M}\Omega\text{-cm}$ ，和第四代的製備方法所得到濾紙電阻的電阻率小了十倍左右，顯示出二方法所得到濾紙電阻品質有明顯差異。此差異造成的原因除了因氧化石墨烯數量不一，也有可能是因第四代的製程為先鋪氧化石墨烯後、再裁剪濾紙，造成濾紙表面氧化石墨烯剝離，使電阻較第五代為大。

(b) 氧化石墨烯懸浮液之清洗

為了能了解用去離子水清洗懸浮液次數與電阻率趨勢的關係，我們重複製備步驟(9)~(11)一到四次，希望藉此能得知我們應該清洗至少幾次，才能避免懸浮液殘留電解質造成的誤差。由圖可知，選用清洗 2~3 次的氧化石墨烯做濾紙電阻時，電阻率的誤差值即開始縮小，表現趨於穩定。在本實驗中，所有的氧化石墨烯都至少清洗二次以上，使後續的實驗能避免殘留電解質的影響。



圖四：清洗次數對氧化石墨烯濾紙電阻率的影響

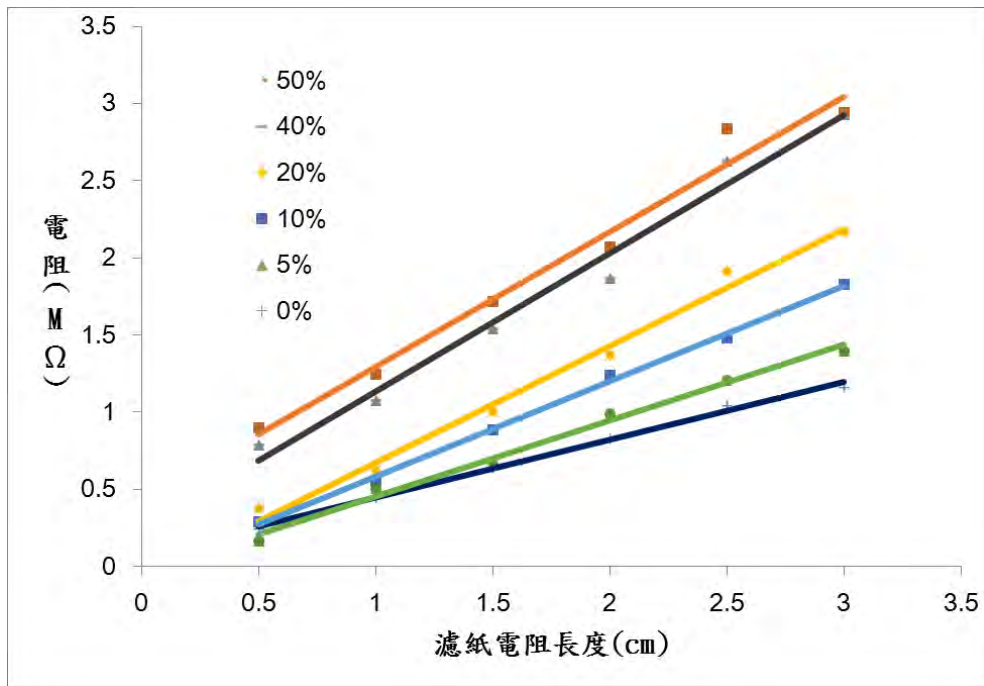
(二)、蔗糖濃度對氧化石墨烯濾紙電阻的影響



實驗一： 濕潤法—表層蔗糖/氧化石墨烯溶液

另外，為增加其應用性，我們探討了滴上不同濃度的糖水之後，電阻值隨著糖濃度的變化。我們配製了 50%、40%、20%、10%、5%（重量百分濃度）以及去離子水作為不同的操作變因，分別滴在先前製備的氧化石墨烯濾紙（**第四代**），並重新測量其電阻值。在糖溶液未蒸乾的情況下，其電阻隨濾紙長度的變化斜率、會因所滴加糖濃度提高而變大（**圖五**），濾紙電阻因而可偵測到周圍環境的改變。

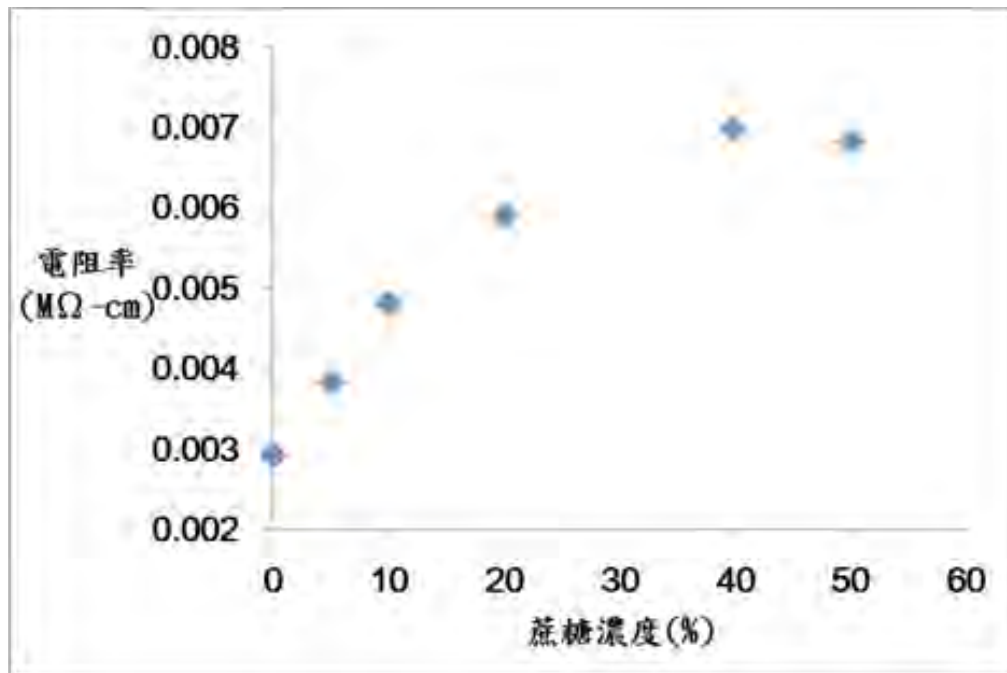
此外，電阻的斜率可由電阻定律（**式二**）轉換成電阻率（**表四**），其與糖水濃度的關係如**圖六**所示，電阻率在高蔗糖濃度下不再明顯增加，而趨於平緩。



圖五：在蔗糖溶液未烘乾的情況下，濾紙電阻與蔗糖濃度（重量百分濃度）的關係圖。斜率隨著蔗糖濃度增加而變得陡峭。誤差約為 5%

表四：電阻率隨蔗糖濃度（重量百分濃度）的變化。在未滴加糖水前，乾濾紙電阻率約為 0.24 ~ 0.28MΩ；滴加糖水後、電阻率開始改變，彼此間的變化有隨濃度增加的趨勢。實驗誤差約為 5~10%。

蔗糖濃度 (%)	電阻率(MΩ-cm)	
	加糖水前	加糖水後
0	0.24	0.0029
5	0.28	0.0038
10	0.28	0.0048
20	0.27	0.0059
40	0.29	0.0070
50	0.27	0.0068



圖六：電阻率與蔗糖濃度（重量百分濃度）關係圖。電阻率在低濃度蔗糖區間快速上升，在高濃度蔗糖的區間達到飽和。

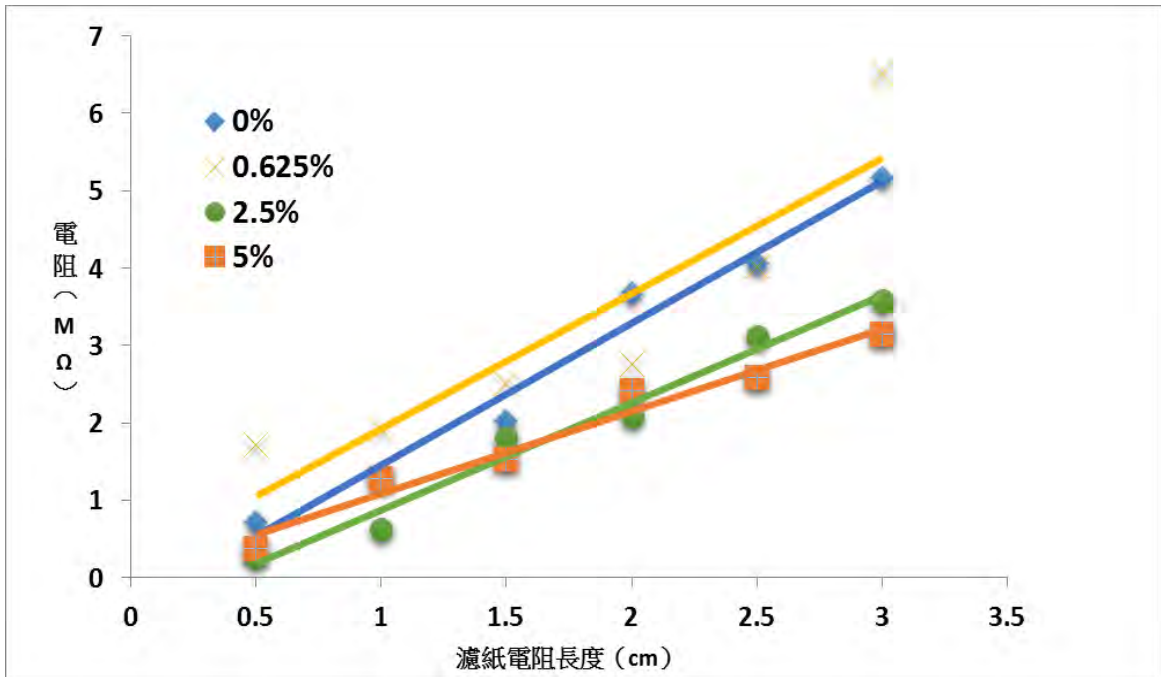
在此部分濾紙電阻隨蔗糖濃度的實驗中，當蔗糖溶液滴上濾紙電阻後，在未烘乾的情況下偵測濾紙電阻的電阻率，此時三用電表的電極偵測的是濾纸上方的濕潤溶液的電阻，而不是濾紙電阻本身。會如此認為是因濾紙電阻加水後，電阻率馬上降低，顯示出所測的電阻必定不是來自導電率較差的濾紙電阻。除了濾紙外，電極只有觸碰到濾紙的表層溶液，代表著電子訊號的傳輸繞過電阻較大的固態濾紙，循著表層溶液前進，電阻率變化因此極可能是水溶液中物質所產生的影響。

實驗二：蒸乾法-蔗糖/氧化石墨烯固態電阻

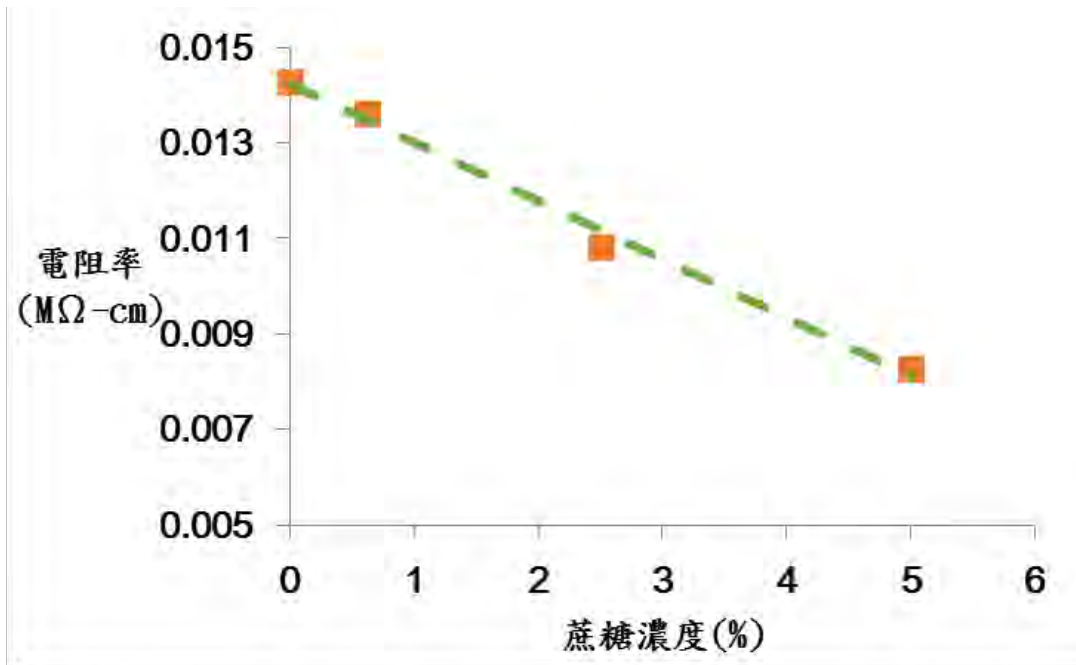
為了釐清濾紙電阻的電阻率與蔗糖濃度之間的關係，我們還進行了第二部分實驗。蔗糖滴加在氧化石墨烯濾紙上，先加熱使水揮發，濾紙上只餘氧化石墨烯和蔗糖固體後，再偵測電阻。此舉可保證所測得的電子訊號，沒有表層溶液的影響，完全來自於濾紙本身的導電行為。

首先，滴加高濃度的蔗糖溶液（50%，重量百分濃度）在濾紙電阻上，蒸乾後發現濾紙變得黏濁，表面都是糖。以三用電表量測，完全量不到電阻，表示電阻過大，濾紙的導電特性完全被糖掩蓋。於是，我們開始往低蔗糖濃度的方向進行，讓氧化石墨烯的導電特性可以凸顯。

低蔗糖溶液的濃度分別為 0%（純水）、0.625%、2.5%、5%（重量百分濃度），有蔗糖附著的濾紙、其電阻隨著蔗糖濃度的變化如圖七，斜率隨著蔗糖濃度增加而變得較平緩。若以公式 2 換算，濃度由低到高所對應的電阻率分別為 0.0143MΩ-cm、0.0136 MΩ-cm、0.0108 MΩ-cm、0.0083 MΩ-cm、誤差約 7~30%。誤差來源可能是蔗糖濃度在濾紙上分布不均，即使每片濾紙所滴加的溶液滴數是相同的，但每滴的實際體積與滴在濾紙上的位置卻難以統一，使蔗糖濃度小於 1%時，所測到的電阻率不確定性增大。即便如此，我們仍然發現，電阻率隨著蔗糖的加入而減少（圖八），導電性開始增加。有趣的是，電阻率變化大致呈線性關係，此特性正好有利於偵測未知溶液的蔗糖濃度。如果將實驗流程處理的更完善，說不定可以成為有效的蔗糖分子微型偵測器。



圖七：以蒸乾法製備後，濾紙電阻與蔗糖濃度（重量百分濃度）的關係圖。斜率隨著蔗糖濃度增加而逐漸變得平緩。誤差約為 7~30%。



圖八：電阻率與蔗糖濃度（重量百分濃度）關係圖。以蒸乾法製備後，電阻率隨著蔗糖濃度增加而減小，且大致呈線性關係。

五、討論與應用

從實驗結果可知，藉由濾紙多孔、可撓曲與彎折的特性，氧化石墨烯吸附在濾紙上後，形成一個可任意塑形和剪裁的電阻。從實驗結果（圖二、圖三）可知其電阻值遵守電阻定律，電阻的表現因此可容易掌握，只需要控制電阻的長度，就能得到不同大小電阻值的濾紙電阻。這種製作方法不僅便宜、所用的材料也不過是碳和紙，對環境的影響與傷害低，使氧化石墨烯濾紙有機會成為好操控、又環保的新型電阻。

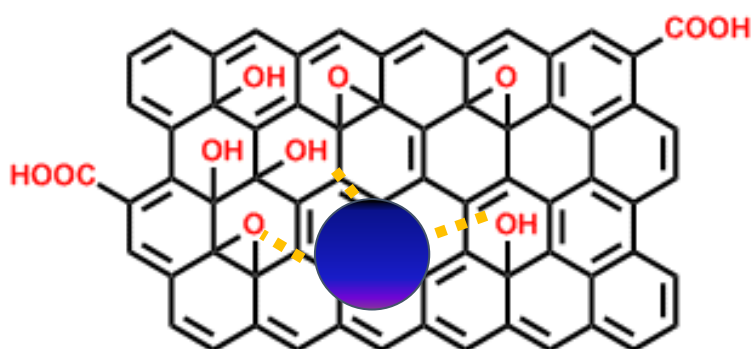
此外，氧化石墨烯上的官能基讓其有機會因為外在環境的不同而改變其物理化學性質。如吳教授等人在 2014 年發現，在不同的溶液裡，氧化石墨烯的螢光發光範圍會隨著激發波長而改變，原因是其上的-OH 基和-COOH 基在極性溶液裡易與溶液分子交互作用、讓激發態的氧化石墨烯比較難回到穩定的基態，進而造成光譜的變化。

在本實驗中，我們也可以觀察到環境對氧化石墨烯性質的影響。原本乾燥的氧化石墨烯濾紙，電阻率穩定的維持在 $0.28\text{M}\Omega\text{-cm}$ 左右（第四代濾紙電阻），在滴入去離子水之後、電阻率大幅下降 100 倍。蔗糖添加後，在未烘乾的情況下，我們發現氧化石墨烯的電阻率開始隨著蔗糖濃度上升而變大，顯示出氧化石墨烯和蔗糖間是有可能彼此作用的。我們又發現，當濃度大到 40~50%時、電阻率的上升趨於穩定，蔗糖濃度對電阻率的影響變得薄弱。從氧化石墨烯和蔗糖結構可知，富有-OH 基的蔗糖有可能以氫鍵相連於氧化石墨烯分子上的-OH 或-COOH 基，使蔗糖有機會吸附於氧化石墨烯上，讓氧化石墨烯分子變重，使其在溶液的流動性受到阻礙，造成電阻率上升。又每個氧化石墨烯分子受限其大小，使其可吸附的蔗糖數量有個上限，當氧化石墨烯平面上都鋪滿蔗糖時，電阻率會達到最大值，與我們所觀測到的現象符合。

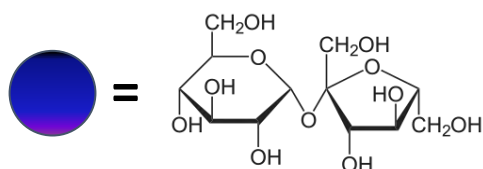
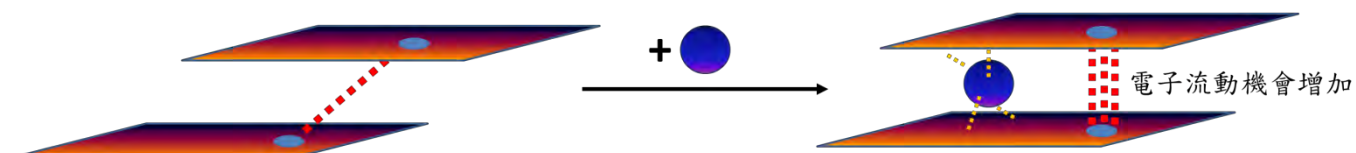
另外，若以蒸乾法進行實驗，使濾紙（第五代）上蔗糖溶液乾掉，我們發現電阻率反而隨著蔗糖濃度增加而降低，與濕潤法所測到的趨勢完全相反，代表著導電機制很不一樣。在固態電阻中，氧化石墨烯是不會動的，只要電子在氧化石墨烯上的移動程度減緩，導電性就會下降。又因蔗糖不是電解質，本身也沒有帶電，原本預期蔗糖的添加會阻礙氧化石墨烯上電子的運動，但從實驗結果看，電子卻因蔗糖的出現而變得更容易在材料上運行。

究其原因，蔗糖分子-OH 基有可能是個非常好的觸手，其多角度多數量的特性，幫助蔗糖分子有機會能以氫鍵抓住不同的氧化石墨烯分子，使原本隨意的堆疊，變成較有秩序的排列（圖九）。上層的氧化石墨烯帶有官能基的部分，因為蔗糖的關係與下層氧化石墨烯帶有官能基的部分相對，進而讓二層彼此未氧化的部分較可以有效重疊，易於電子在不同的氧化石墨烯平面上流動，增加導電性。如果蔗糖分子數量適當的增加，就可以看到材料的電阻率降低，與我們所得的結果吻合。

(a)



(b)



圖九：(a) 蔗糖與氧化石墨烯分子以氫鍵作用的示意圖。(b) 蔗糖/氧化石墨烯導電機制示意圖。濾紙上的氧化石墨烯，有可能因蔗糖分子的加入，層與層間重新排列，使電子流動性增加，造成導電度上升。

此種能敏感於環境變化的電阻，使氧化石墨烯濾紙有成為環境物質偵測器的可能。於此實驗，我們偵測了蔗糖濃度對電阻率的影響。在往後的實驗中，我們會發展更完備的方法，測試濾紙電阻對蔗糖的偵測極限和靈敏度。另外，也期許將此方法擴展到不同糖類上，如葡萄糖、果糖、乳糖等，觀察石墨烯濾紙與不同糖類作用後電阻率的變化，也希望能製作成水果甜度或者血糖的微型偵測器，發揮石墨烯濾紙最大的效能。

陸、 結論

- 一、 電阻值會隨著電極擺放在濾紙上之間的距離拉長而逐漸增大(如本研究實驗圖二、圖三)，並呈現線型關係，符合電阻定律。
- 二、 以濕潤法觀察蔗糖濃度與濾紙電阻關係，發現當糖的濃度越高，電阻率會逐漸上升，推測可能是因為蔗糖分子以氫鍵吸附在氧化石墨烯上後，使氧化石墨烯分子變重、阻礙了氧化石墨烯分子在溶液中的流動、使電阻增加。
- 三、 以蒸乾法觀察蔗糖濃度與濾紙電阻關係，發現當糖的濃度越高，電阻率會逐漸下降。可能是因蔗糖的多個-OH 基，成為良好的觸手，拉近氧化石墨烯分子距離，電子更容易在石墨烯分子間運動，使導電性增加。
- 四、 物質和氧化石墨烯之間的氫鍵關係可能是決定氧化石墨烯材料導電性的重要因素，進而可運用此原理在生物分子偵測器的開發上。

柒、 未來展望

我們希望能將石墨烯濾紙推廣到各種不同的實驗及應用，因其方便性且製作經費相較低廉，可自由剪出需要的形狀、凹折，且擁有隨著蔗糖濃度而改變其電阻值之氧化石墨烯的獨特性質，可嘗試將其運用在生活的不同領域中。因為我們有了這個發現，若將製備方法加以改良，說不定可以將其運用在生活中，例如清楚知道食物中糖濃度等，進而改變成健康的生活唷！

捌、參考資料

- 一、 石墨烯技術 2015-臺北市 劉偉仁等人 ISBN:978-957-11-8178-3。
- 二、 2012 年臺灣國際科學展覽會 編號：030028。-平面結構的石墨烯修飾並應用於直接
甲醇燃料電池。
- 三、 中國科學 B 輯_化學 -2009 年 39 卷 第 9 期 887~896。石墨烯功能化及相關應用。
- 四、 物理雙月刊 2011/8/25 p.163~p.167。
石墨烯氧化物之特性與應用前景。
- 五、 S. K. Cushing, M. Li, F. Huang and N. Wu. Origin of Strong Excitation Wavelength
Dependent Fluorescence of Graphene Oxide. *ACS Nano*, **2014**, 8, 1002-1013.

【評語】 030211

本研究係使用氧化石墨烯做為基材，觀測其於不同狀態下吸附蔗糖之對其電阻改變之情形，立意創新且於未來具有應用潛力，所使用之藥品與儀器也適合國中實驗室操作，後續研究可對蔗糖分子之選擇性進行探討，並將其應用於具有相似結構之分子與實際樣品進行檢測，同時亦可將實驗裝置朝向微型化設計邁進，可提升作品之水準並使作品具有創新性及發展性。另外測量電阻時需進行校正，同時於機制解釋時可參考文獻提出更和合理之解釋及佐證。

作品海報

摘要

本研究根基於氧化石墨烯的物理和化學性質，發展出能隨蔗糖濃度改變的氧化石墨烯濾紙電阻。在以漢默方法 (Hummer's Method) 製作出氧化石墨烯後，將氧化石墨烯懸浮液滴加於濾紙上，加熱使水分揮發，做成氧化石墨烯濾紙電阻。其電阻表現遵守電阻定律，電阻與濾紙長度有著正線性關係，且其電阻率會因所在環境不同而改變。以濕潤法測量電阻，當蔗糖濃度上升時，電阻率也隨之增加；反之，以蒸乾法測量電阻，電阻率卻會隨著蔗糖濃度上升而下降。在固態電阻中，氧化石墨烯有可能因為與蔗糖分子間的氫鍵作用而彼此靠近，使電子更容易在石墨烯分子間移動。此特性使氧化石墨烯濾紙成為一個可任意塑形、又可敏感於環境變化的偵測器。

壹. 研究動機

石墨烯是 2004 年才被英國物理學家 Andre Geim 和 Konstantin Novoselov 單獨分離出來的一種二維平面奈米材料，其特殊的單原子層結構決定了它具有豐富而新奇的物理性質：高透光、韌度、導熱、導電性強等及可以隨著氧化程度改變其電阻值。過去幾年中，探討石墨烯的物理機制和應用性的研究，已經成為了備受矚目的國際焦點。本研究即是利用國中實驗室的技術，製造石墨烯的氧化態-「氧化石墨烯」(graphene oxide, GO) 並探討其電阻性質，盼得到具參考價值之實驗數據。此外，糖在自然界是提供養分的主要來源，其在生物體內濃度一直是醫藥和生化領域中重要的課題。於是，我們想結合氧化石墨烯的電子傳導特性和濾紙的可塑性，製作出可自由改變形狀、又能偵測糖濃度的電子元件，也希望能在生物分子微型偵測器上提供新的思考方向。

貳. 研究目的

- 一、探討氧化石墨烯濾紙之電阻長度與電阻值關係。
- 二、探討蔗糖濃度與氧化石墨烯電阻之關係。
- 三、探討自製氧化石墨烯電阻的實用性及發展。

參. 實驗設備、器材及藥品

- 一、設備：離心機(3200 轉/分鐘)、超音波震盪器、三用電表、加熱攪拌器、通風櫥、吸收光譜儀。
- 二、器材：燒杯(50ml、100ml、500ml)、錐形瓶、噴瓶、離心管、玻片、滴管、培養皿、雙面導電銅膠帶紙、投影片、濾紙(ADVANTEC,NO.2)、篩網。
- 三、藥品：石墨粉(碳棒來源)、硫酸(H_2SO_4)、過錳酸鉀($KMnO_4$)、過氧化氫(H_2O_2)、鹽酸(HCl)、硝酸鈉($NaNO_3$)、乙醇(C_2H_5OH)、去離子水(DI Water; H_2O)



吸收光譜儀



超音波震盪器

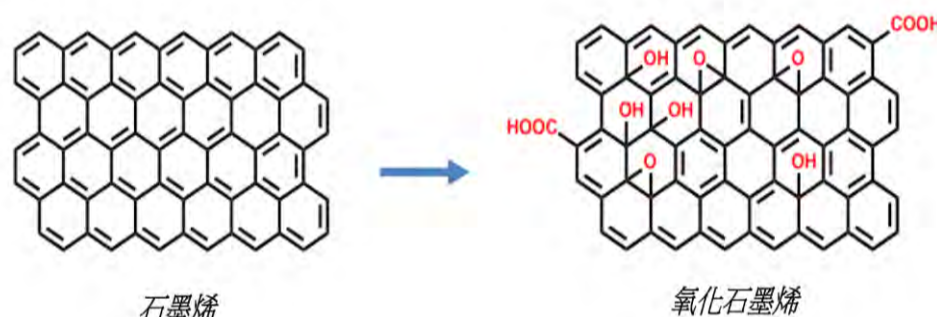


離心機

肆. 實驗方法與過程

一、製備氧化石墨烯:

- (1) 量取 3 g 石墨粉、1.5g $NaNO_3$ 與 69 mL 飽和 H_2SO_4 在冰浴中進行反應，控溫在 $0^\circ C$ 。
- (2) 9g $KMnO_4$ 緩緩加入，並控制溫度在 $20^\circ C$ 下。
- (3) 離開冰浴，利用水浴控溫在 $35^\circ C$ ，攪拌反應 30 分鐘。
- (4) 加入 138 mL H_2O ，此時溫度上升至 $98^\circ C$ 並恆溫 15 分鐘。
- (5) 利用冷水浴降溫至室溫 10 分鐘。
- (6) 再加入 420 毫升 H_2O 與 3 毫升 30% 的 H_2O_2 ，進行再一次放熱，等待回到室溫。
- (7) 利用 $300\mu m$ 的篩網取濾液再離心，取部份固體並利用 200 毫升 H_2O 和 200 毫升 30% HCl 與 200 毫升乙醇混和液。清洗此樣品兩次。
- (8) 進行過濾和真空抽乾，得到粉末固體樣品。
- (9) 將石墨烯粉末加入去離子水，並持續攪拌 10 分鐘。
- (10) 對石墨烯溶液以超音波震盪器震盪 30 分鐘，再置入離心機離心 30 分鐘。
- (11) 取出上層澄清溶液，進行超音波震盪 2 小時，置入離心機 15 分鐘。



二、石墨烯懸浮液濃度決定法

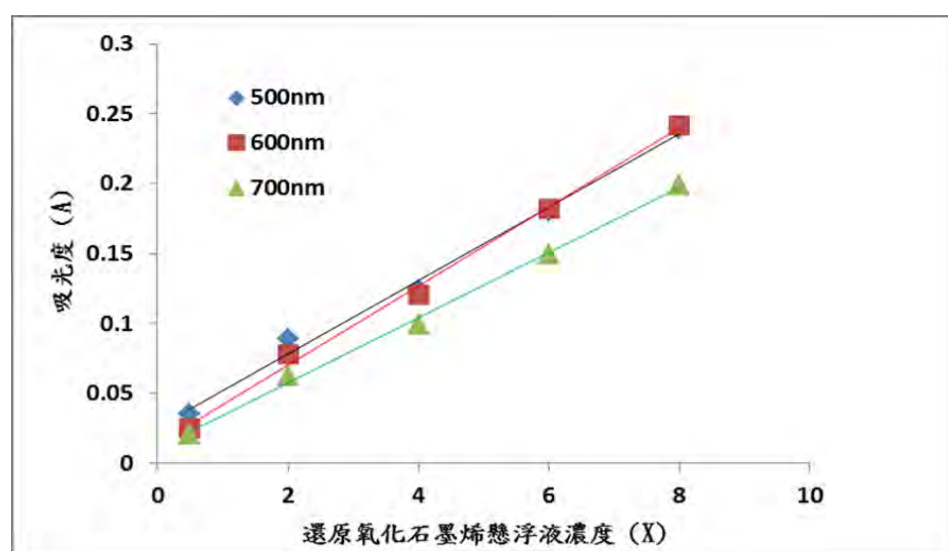
- (1) 濃度決定原理：比爾定律

$$A = \epsilon b C$$

- A：吸光度
b：溶液厚度
C：溶液體積莫耳濃度。
 ϵ ：吸收係數，會隨著不同物質和不同入射波長改變。

- (2) 在本實驗中，我們嘗試以吸光度來判斷氧化石墨烯懸浮液的濃度。因為所使用的吸收光譜儀光源範圍在 300nm-900nm，為了減少散射對吸光度測量的偏差，我們以 700nm 的光作為往後實驗溶液濃度校正的波長。另外，盛裝懸浮液的石英槽寬度固定為 1cm，石墨烯溶液濃度則會因每次製備而不同，在本文中，我們以第一次合成出的還原氧化石墨烯溶液作為標準 (100X)、來決定其他石墨烯懸浮液的濃度。

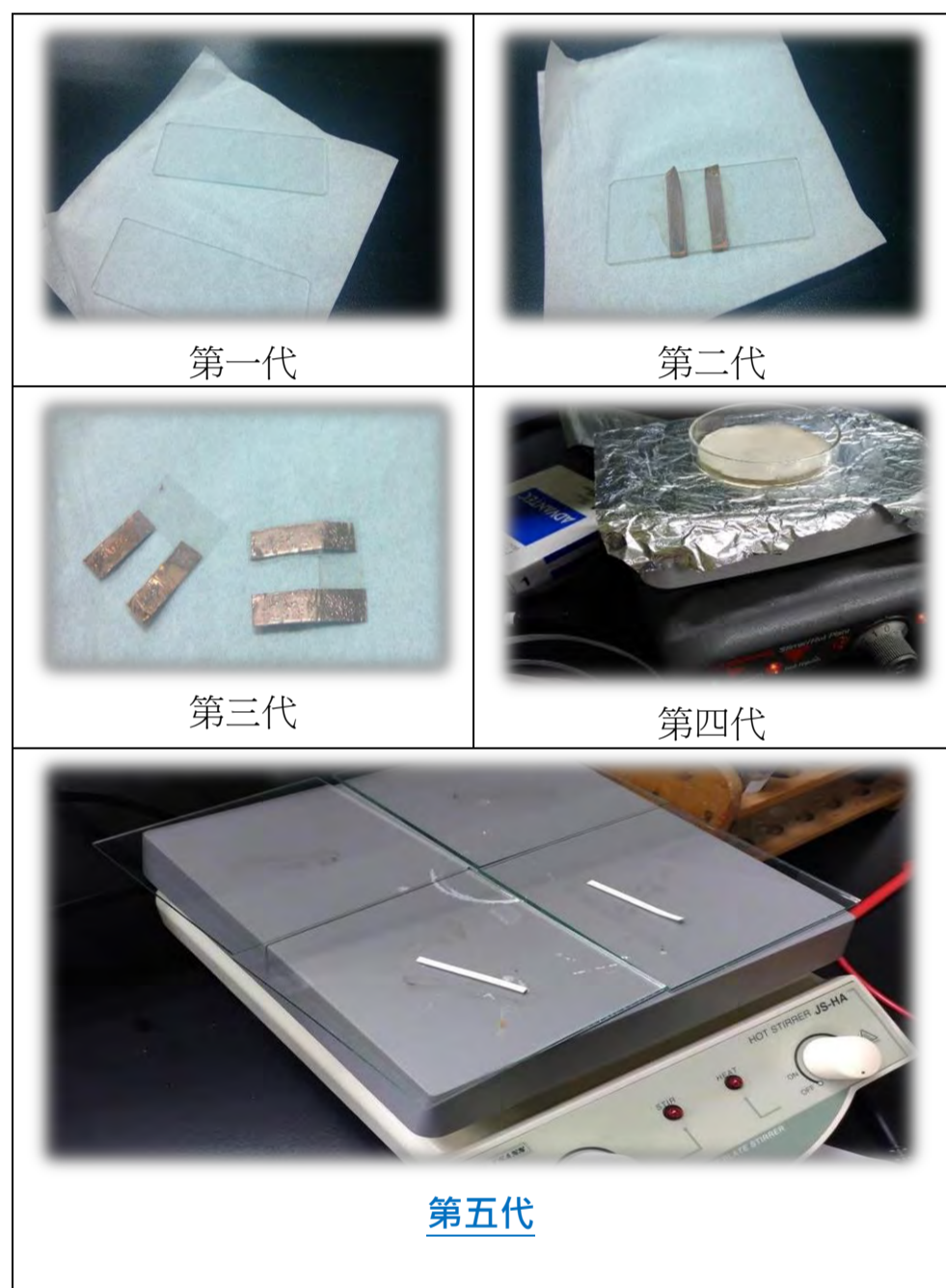
- (3) 我們將所合成出的還原氧化石墨烯溶液(100X)分別稀釋成原本的 0.5X、2X、4X、6X、8X，其趨勢變化呈現如圖一。從圖可知，吸光度與懸浮液濃度呈現良好的線性關係，因此可利用此校正線做為石墨烯懸浮液濃度的測定，在後續實驗中，我們即以此線來校正所鋪在濾紙上的石墨烯濃度。



圖一：石墨烯濃度校正線 ($R^2 > 0.99$)。隨著波長增加，因散射損失的光能減少，所以吸光度(A)下降。為了減少散射所造成的誤差，定 700nm 為校正溶液濃度所用波長。

三、氧化石墨烯電阻測定

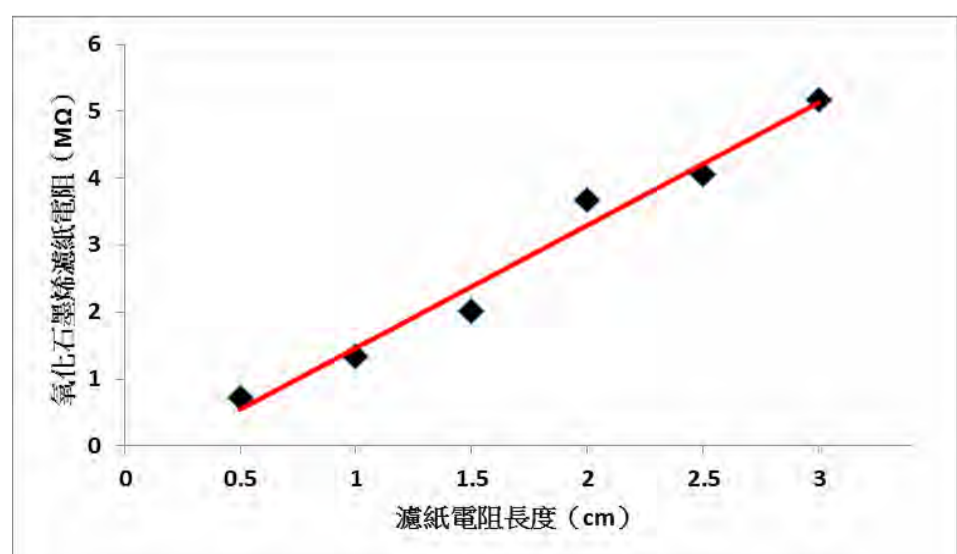
於步驟(三)製備取得樣化石墨烯懸浮液並以洗劑和去離子水清洗後，以滴染、漂染及浸泡等方式在不同載體上，並烘乾或靜置，使其附著有氧化石墨烯。在這個過程中，我們嘗試了不同的裝置與測定方法，惟第五代是我們最後選用的方法：



四、蔗糖濃度對氧化石墨烯濾紙電阻的影響

(a) 濾紙電阻—氧化石墨烯

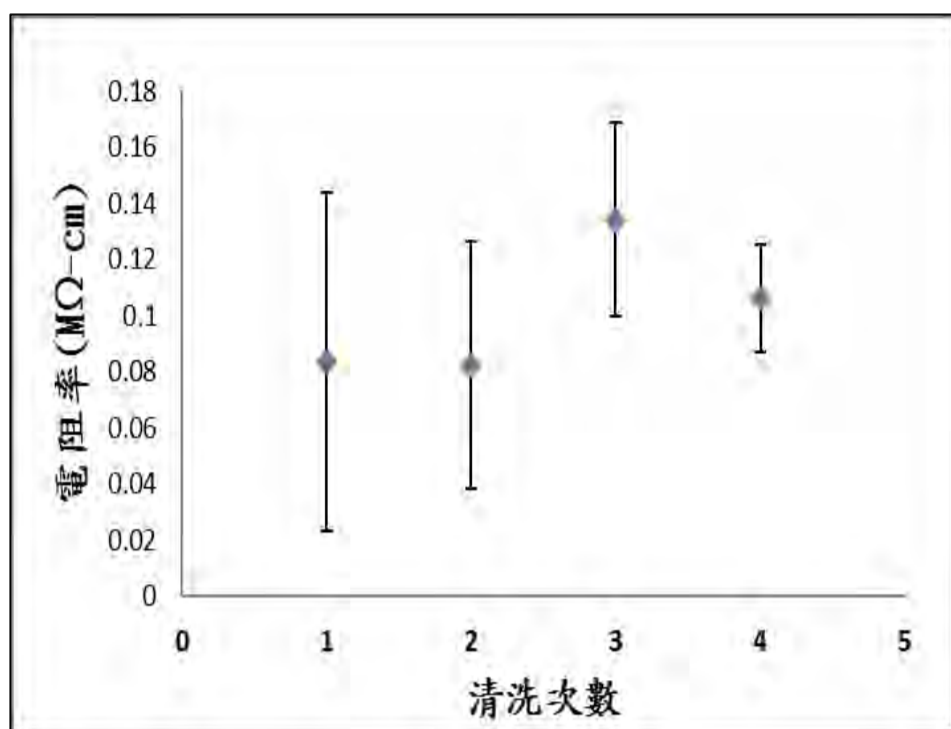
在第五代方法中，我們先將濾紙剪裁成長方形(長、寬為 3cm、0.3cm)，將濾紙放在玻璃上，以滴管均勻加 3 滴氧化石墨烯懸浮液(濃度約為 34.4X)於長條濾紙上後，用加熱法使濾紙的水分蒸發，好讓氧化石墨烯能較精準地鋪設。接著，我們以三用電表量測電阻隨著濾紙長度的變化，其結果如圖二所示。



圖二：第五代氧化石墨烯濾紙電阻與濾紙長度的關係圖。
斜率為 1.83 (MΩ/cm)， R^2 值為 0.97，誤差約為 7~8%。
由 $\rho = RA/L$ 可知電阻率 ρ 約為 0.014MΩ-cm。

(b) 氧化石墨烯懸浮液之清洗

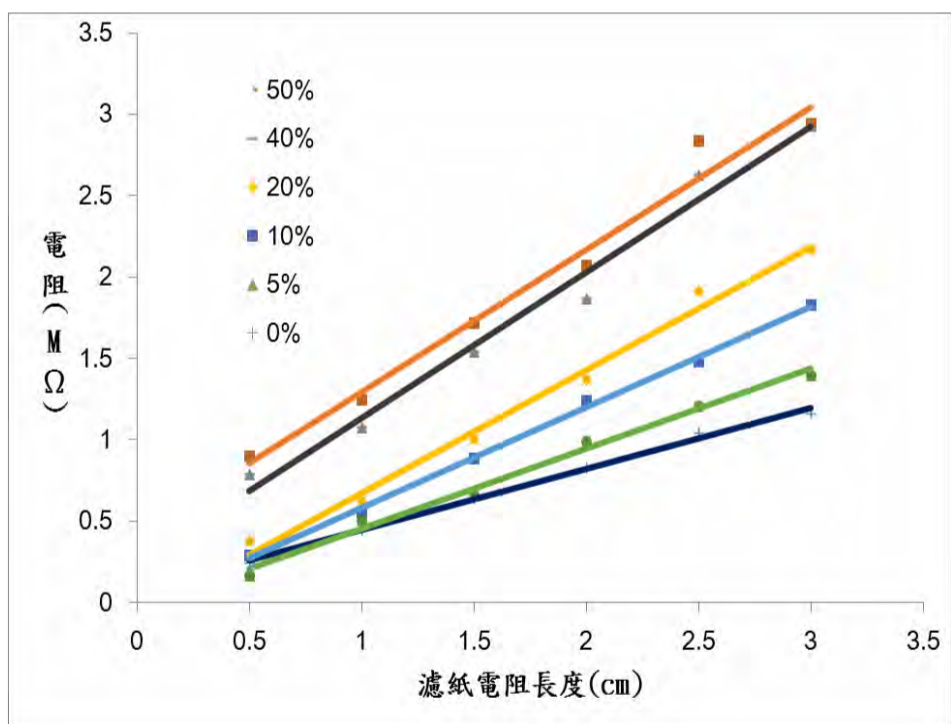
為了能了解用去離子水清洗懸浮液次數與電阻率趨勢的關係，我們重複製備步驟(9)~(11)一到四次，希望藉此能得知我們應該清洗至少幾次，才能避免懸浮液殘留電解質造成的誤差。由圖可知，選用清洗 2~3 次的氧化石墨烯做濾紙電阻時，電阻率的誤差值即開始縮小，表現趨於穩定。在本實驗中，所有的氧化石墨烯都至少清洗二次以上，使後續的實驗能避免殘留電解質的影響。



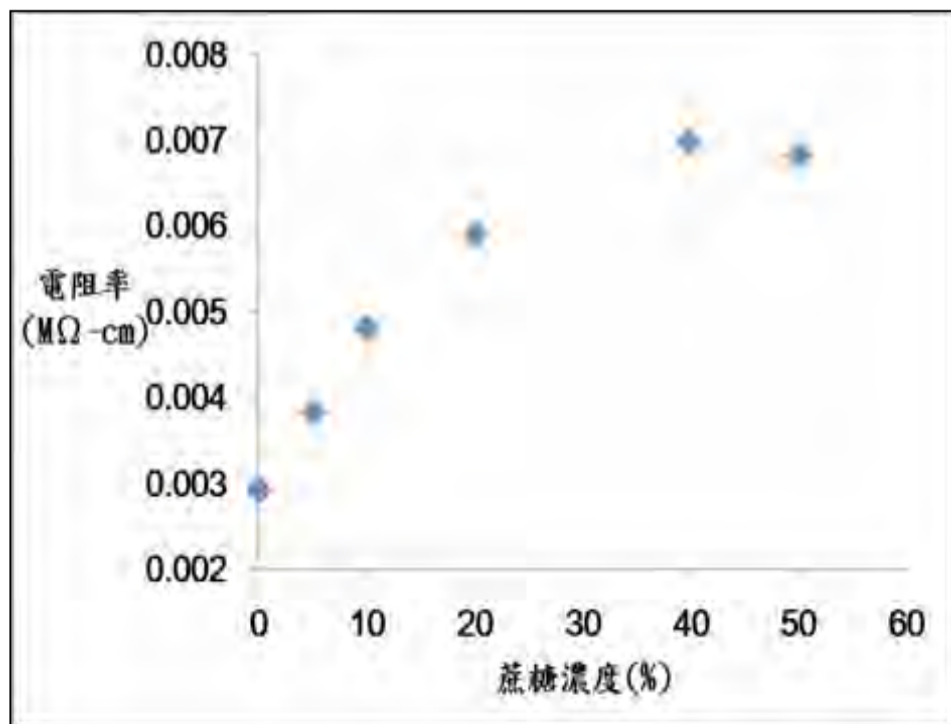
圖三：清洗次數對氧化石墨烯濾紙電阻率的影響。

實驗一：濕潤法—表層蔗糖/氧化石墨烯溶液

我們配製了 50%、40%、20%、10%、5% 的蔗糖水溶液(重量百分濃度)以及去離子水作為不同的操作變因，分別滴在先前製備的氧化石墨烯濾紙，並重新測量其電阻值。在糖溶液未蒸乾的情況下，其電阻隨濾紙長度的變化斜率、會因所滴加糖濃度提高而變大，濾紙電阻因而可偵測到周圍環境的改變。此外，電阻的斜率可由電阻定律轉換成電阻率，電阻率在高蔗糖濃度不再明顯增加，而趨於平緩。



圖四：在蔗糖溶液未烘乾的情況下，濾紙電阻與蔗糖濃度(重量百分濃度)的關係圖。斜率隨著蔗糖濃度增加而變得陡峭。誤差約為 5%

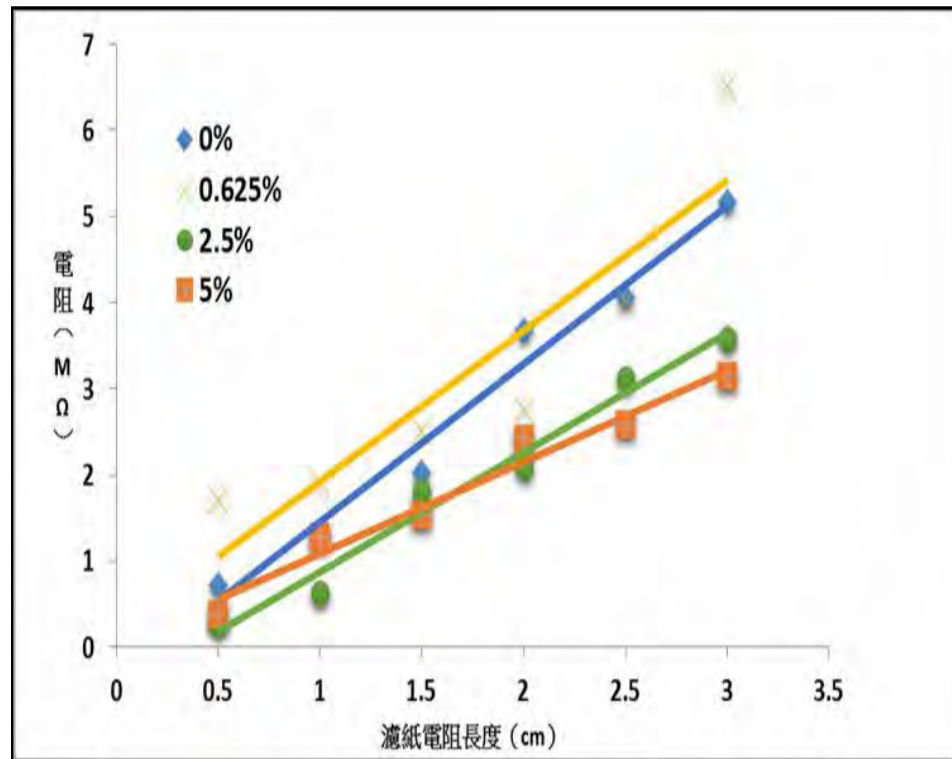


圖五：電阻率與蔗糖濃度(重量百分濃度)關係圖。電阻率在低濃度蔗糖區間快速上升，在高濃度蔗糖的區間達到飽和

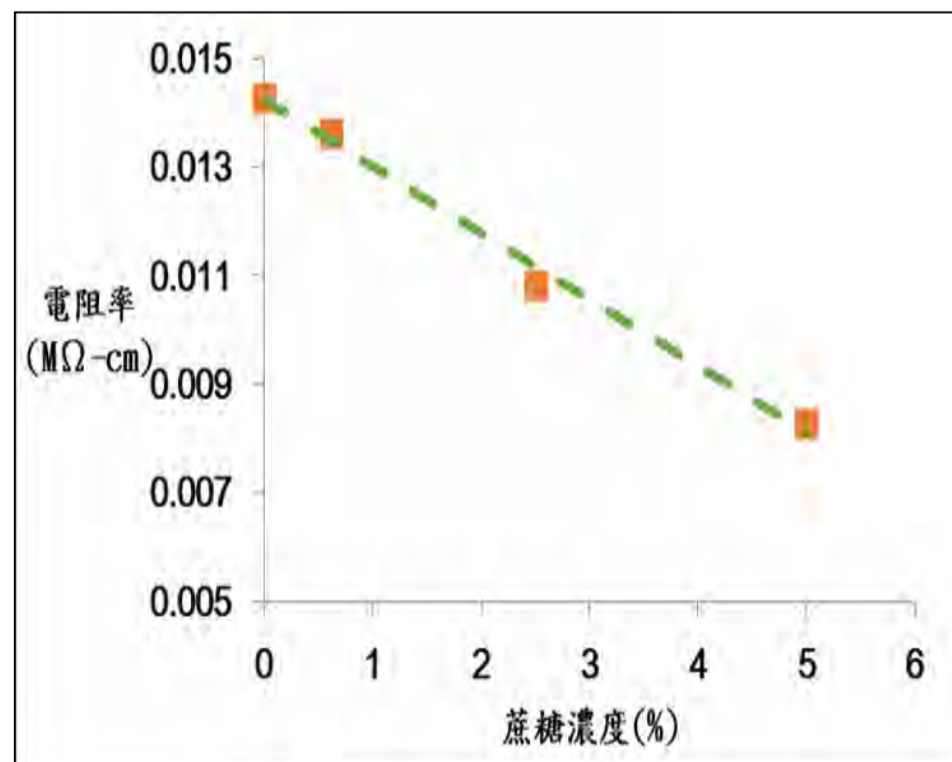
實驗二：蒸乾法-蔗糖/氧化石墨烯固態電阻

蔗糖滴加在氧化石墨烯濾紙上，先加熱使水揮發，濾紙上只餘氧化石墨烯和蔗糖固體後，再偵測電阻。此舉可保證所測得的電子訊號，沒有表層溶液的影響，完全來自於濾紙本身的導電行為。

蔗糖溶液的濃度分別為 0%（純水）、0.625%、2.5%、5%（重量百分濃度），電阻斜率隨著蔗糖濃度增加而變得較平緩。若以 $R=\rho L/A$ 換算，濃度由低到高所對應的電阻率分別為 0.0143、0.0136、0.0108、0.0083 $M\Omega\cdot cm$ ，誤差約 7~30%。誤差來源可能是蔗糖濃度在濾紙上分布不均。有趣的是，電阻率變化大致呈線性關係，此特性正好有利於偵測未知溶液的蔗糖濃度。如果將實驗流程處理的更完善，說不定可以成為有效的蔗糖分子微型偵測器。



圖六：以蒸乾法製備後，濾紙電阻與蔗糖濃度（重量百分濃度）的關係圖。斜率隨著蔗糖濃度增加而逐漸變得平緩。誤差約為 7~30%。

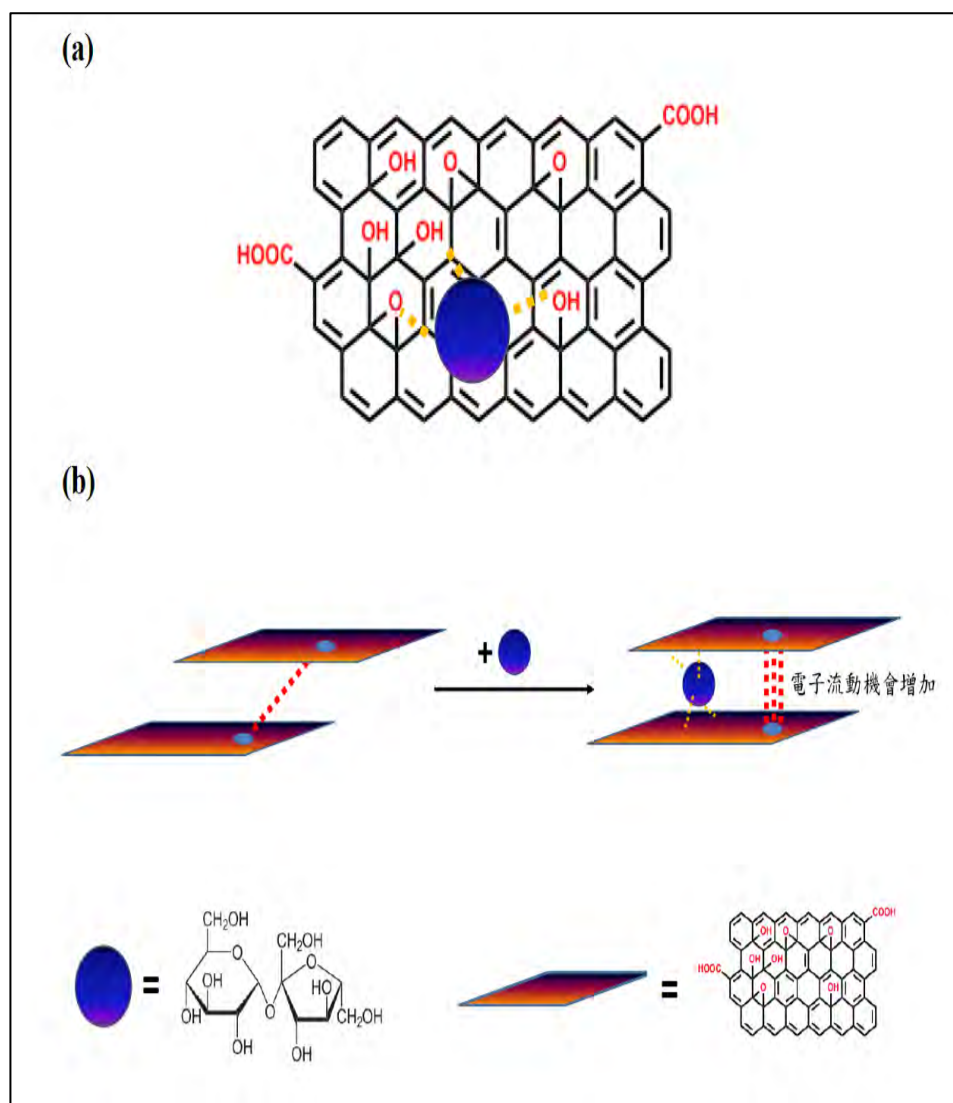


圖七：電阻率與蔗糖濃度（重量百分濃度）關係圖。以蒸乾法製備後，電阻率隨著蔗糖濃度增加而減小，且大致呈線性關係。

伍、討論與應用

從實驗結果可知，藉由濾紙多孔、可撓曲與彎折的特性，氧化石墨烯吸附在濾紙上後，形成一個可任意塑形和剪裁的電阻。從實驗結果可知其電阻值遵守電阻定律，電阻的表現因此可容易掌握，只需要控制電阻的長度，就能得到不同大小電阻值的濾紙電阻。這種製作方法不僅便宜、所用的材料也不過是碳和紙，對環境的影響與傷害低，使氧化石墨烯濾紙有機會成為好操控、又環保的新型電阻。

另外，若以蒸乾法進行實驗，我們發現電阻率反而隨著蔗糖濃度增加而降低，與濕潤法所測到的趨勢完全相反，代表著導電機制很不一樣。



圖八：(a) 蔗糖與氧化石墨烯分子以氫鍵作用的示意圖

(b) 蔗糖/氧化石墨烯導電機制圖。濾紙上的氧化石墨烯，有可能因蔗糖分子的加入，層與層間重新排列，使電子流動性增加，造成導電度上升

陸、結論

- 一、電阻值會隨著電極擺放在濾紙上之間的距離拉長而逐漸增大（如本研究實驗圖二），並呈現線型關係，符合電阻定律。
- 二、以濕潤法觀察蔗糖濃度與濾紙電阻關係，發現當糖的濃度越高，電阻率會逐漸上升，推測可能是因為蔗糖分子以氫鍵吸附在氧化石墨烯上後，使氧化石墨烯分子變重、阻礙了氧化石墨烯分子在溶液中的流動、使電阻增加。
- 三、以蒸乾法觀察蔗糖濃度與濾紙電阻關係，發現當糖的濃度越高，電阻率會逐漸下降。
- 四、物質和氧化石墨烯之間的氫鍵關係可能是決定氧化石墨烯材料導電性的重要因素，進而可運用此原理在生物分子偵測器的開發上。

柒、未來展望

我們希望能將石墨烯濾紙推廣到各種不同的實驗及應用，因其方便性且製作經費相對低廉，可自由剪出需要的形狀、凹折，且擁有隨著蔗糖濃度而改變其電阻值之氧化石墨烯的獨特性質，可嘗試將其運用在生活的不同領域中。因為我們有了這個發現，若將製備方法加以改良，說不定可以將其運用在生活中，例如清楚知道食物中糖濃度等，進而改變成健康的生活！

捌、參考資料

- 一、石墨烯技術 2015-臺北市 劉偉仁等人 ISBN:978-957-11-8178-3。
- 二、2012 年臺灣國際科學展覽會 編號：030028。-平面結構的石墨烯修飾並應用於直接甲醇燃料電池。
- 三、中國科學 B 輯_化學 -2009 年 39 卷第 9 期 887~896。石墨烯功能化及相關應用。
- 四、物理雙月刊 2011/8/25 p.163~p.167 石墨烯氧化物之特性與應用前景。
- 五、S. K. Cushing, M. Li, F. Huang and N. Wu. Origin of Strong Excitation Wavelength Dependent Fluorescence of Graphene Oxide. ACS Nano, 2014, 8, 1002-1013