

中華民國第 56 屆中小學科學展覽會
作品說明書

國中組 化學科

佳作

030218

「烯」手「銅」心-自製儀器偵測氧化石墨烯複
合物對銅離子的吸附探討

學校名稱：高雄市立五福國民中學

作者： 國二 秦千賀 國二 姜又睿 國二 姜又婕	指導老師： 陳佳琪 余尚芸
---	-----------------------------

關鍵詞：氧化石墨烯、自製儀器

摘要

本實驗首先探討製備氧化石墨烯的最佳條件，及其氧化後的表面官能基的含量及特徵。為了有效增加水中銅離子的吸附效果，我們利用幾丁聚醣進行複合並製成試劑，經實驗得知本試劑其最佳複合比例，氧化石墨烯與幾丁聚醣的含量比為 3：2，複合後吸附銅離子效能為同質量活性碳的 8-9 倍。本試劑在重覆測試 10 次反應後，其吸脫附後的再生率為 78.1%，表示本試劑有良好回收再利用效果。最後我們利用自製儀器有效即時偵測銅離子的吸附情形，其吸附率可達 93.8%。

壹、研究動機

在新聞報導或是科學雜誌當中，常常介紹製成鉛筆筆芯的石墨，可製成活性碳用來作為淨化水質。每當使用鉛筆筆芯寫字或畫圖時，石墨筆芯會以層狀的方式剝落下來。近年來，已有相關報導提到石墨可以進行氧化反應，且氧化後的石墨烯對於有機物或是重金屬有更佳的吸附效果。在自然與生活科技二下第 2 單元氧化還原課程中，學到相關的化學反應知識，我們希望藉此多了解相關的化學反應，並進一步研究與應用，於是展開以下的實驗……。

貳、研究目的

- 一、建立銅氨錯離子的檢量線
- 二、比較活性碳、石墨稀與氧化石墨烯的差異
- 三、探討氧化石墨烯的最佳製備條件
- 四、探討活性碳與氧化石墨烯對銅離子的吸附情形
- 五、探討氧化石墨烯與幾丁聚醣複合物的製備並對銅離子的吸附情形
- 六、探討氧化石墨烯複合物吸附銅離子後，其脫附及再吸附的情形
- 七、探討自製儀器檢測氧化石墨烯複合物對銅離子的吸附效果

參、研究藥品與器材

一、研究藥品

CuSO₄ · 5H₂O、氨水、鹽酸、硫酸、氫氧化鈉、次氯酸、過錳酸鉀、硝酸鈉、二甲基甲醯胺(DMF)、石墨棒、雙氧水、碳酸鈉、碳酸氫鈉、氫氧化鈉、活性碳、幾丁聚醣、醋酸、硝酸。

二、研究器材

電腦、電子秤、烘箱、濾紙、燒杯、容量瓶、試管、滴管、針筒、數位照相機、分光光度計、微量吸取器、pH計、研钵、刮杓、冷凝管、溫度計、鱷魚夾、電源供應器、超音波震盪機、離心機、漏斗、LED燈、玻璃管、三通閥、光敏電阻、三用電錶、抽水馬達、橡皮管。

肆、研究過程與方法

實驗一 由分光光度計建立銅氨錯離子的檢量線

1.利用容量瓶配製0.01 M CuSO₄，稱取2.5克CuSO₄ · 5H₂O 溶解在去離子水中至1000 mL。

2.建立CuSO₄溶液的標準檢量線濃度

(1)以0.01 M CuSO₄標準水溶液，取10 mL配成16.35 mL，即為1000 ppm，並分別配製900 ppm、800 ppm…等溶液，取出5 mL後，再加入0.5 mL的氨水形成氨錯離子備用。

(2)分取Cu(NH₃)₄²⁺溶液放入5 cm樣品槽測量，選擇最佳的吸收波長，建立Cu²⁺的標準檢量線。

實驗二 探討石墨烯與氧化石墨烯的製備

1.製備石墨烯

(1)利用鱷魚夾，分別夾住兩個碳棒，並接在電源供應器的正負極。

(2)將 19.2 克的硫酸，加入 400 克的去離子水溶液，並將石墨棒電極放在硫酸溶液中。

(3)利用 10-15V 的電壓進行電解 30 分鐘。

(4)利用孔徑 100 nm 的濾膜將石墨烯過濾後進行收集，並用水洗淨。

(5)放入 60°C 的烘箱中烘乾一天。

(6)將烘乾後的石墨烯溶於二甲基甲醯胺(DMF)，並以超音波震盪機震盪 5 分鐘後，即得石墨烯溶液。

2. 製備氧化石墨烯

(1)取石墨 2 克加入硝酸鈉 1 克混合，再加入 50 mL 的硫酸後，置入冰浴中加以攪拌 30 分鐘。

(2)緩慢的加入過錳酸鉀 4 克在冰浴中攪拌 1 小時，再移到於 30°C 的水浴下持續攪拌 1 小時。

(3)緩慢加入 40 mL 的去離子水，並加熱至 98°C，反應 5 分鐘後，加入 3% 雙氧水至不再產生氣泡為止，並趁熱過濾。

(4)加入 5% 的鹽酸多次清洗並震盪後，再以去離子水經多次清洗並震盪後離心。

(5)放入 60°C 的烘箱中烘乾一天。

(6)取出後，加入去離子水用超音波震盪機震盪 5 分鐘後，得到氧化石墨烯水溶液。

3. 利用滴定法偵測活性碳、石墨烯與氧化石墨烯的官能基含量(Boehm's titration method)

(1)將乾燥後取活性碳、石墨烯與氧化石墨烯各 0.1 克 數份分別放入 100 mL 錐形瓶中。

(2)配製 0.1 M 之 NaHCO_3 、 Na_2CO_3 、 NaOH 、 HCl 溶液。

(3)配製好的 NaHCO_3 、 Na_2CO_3 、 NaOH 溶液取出 50 mL 分別加入以含有氧化石墨烯的錐形瓶中，並於 25°C 的恆溫箱中，以磁石攪拌混合 48 小時。

(4)離心後，分別取其上面澄清液 10 mL，並加入 100 mL 的 0.1M HCl 後，以酚酞為指示劑，採用 0.1M NaOH 反滴定至當量點。

實驗三 探討氧化石墨烯的最佳製備條件

1. 探討溫度對製備氧化石墨烯的影響

(1)調整冰浴條件的溫度由 0°C 變成 5、10、15、20°C。

(2)調整加入過錳酸鉀後，恆溫水浴的溫度由 30°C 變成 25、35、40、45°C。

(3)調整加入去離子水後，高溫加熱的溫度由 98°C 變成 95、90、85°C。

(4)所得的各種氧化石墨烯水溶液，並算出產量。

2. 探討反應時間對製備氧化石墨烯的影響

(1)調整冰浴條件的反應時間由 30 分鐘改為 1、2 及 4 小時。

- (2)調整加入過錳酸鉀後，恆溫水浴反應時間由1小時改為2、4及8小時。
- (3)調整加入去離子水後，高溫加熱的反應時間由5分改為10、20及40分。
- (4)所得的各種氧化石墨烯水溶液，並算出產量。

3.探討反應試劑的量對製備氧化石墨烯的影響

- (1)調整硝酸鈉的重量，分別取硝酸鈉的重量為 0、1、2、3 克進行反應。
- (2)調整硫酸的體積，分別取硫酸的體積為 25、50、75、100、125 mL 進行反應。
- (3)調整過錳酸鉀的重量，分別取過錳酸鉀的重量為 2、4、8、12 克進行反應。
- (4)所得的各種氧化石墨烯水溶液，並算出產量。

實驗四 探討活性碳與氧化石墨烯對於不同濃度的銅離子的吸附情形

1.以活性碳與氧化石墨烯進行銅離子的吸附

- (1)分別取活性碳與氧化石墨烯各 1 克，各加入 50 mL 0.01 M CuSO_4 溶液，持續以磁石攪拌，每隔 1 分鐘從各溶液中取出 5 mL 溶液，並各加入 0.5 mL 氨水後，靜置 5 分鐘，再偵測其吸光值。

2.以氧化石墨烯在不同條件下對銅離子的吸附

- (1)在 25°C 下，分別取 50 mL 0.01 M CuSO_4 溶液，並各加入 0.25、0.5、0.75、1.0、1.5、2.0 克不同克數氧化石墨烯後，持續以磁石攪拌，經 10 分鐘後，從各杯溶液中取出 5 mL 溶液，並加入 0.5 mL 氨水後，靜置 5 分鐘，再偵測其吸光值。
- (2)不同的溫度下，分別取 50 mL 0.01 M CuSO_4 溶液並加熱到 5、15、25、35、45°C 後，再各加 1 克氧化石墨烯，持續以磁石攪拌，經 10 分鐘後，從各杯溶液中取出 5 mL 溶液，並加入 0.5 mL 氨水後，靜置 5 分鐘，再偵測其吸光值。
- (3)分別取 50 mL 0.01 M CuSO_4 溶液，以 HCl 配置不同的 pH 值並用 pH 儀調整其 pH 值為 3、4、5、6、7 後，再各加 1 克的氧化石墨烯，持續以磁石攪拌，經 10 分鐘後，從各杯溶液中取出 5 mL 溶液，並加入 0.5 mL 氨水後，靜置 5 分鐘，再偵測其吸光值。

實驗五 探討氧化石墨烯與幾丁聚醣複合物的製備並對銅離子的吸附情形

- 1.分別取幾丁聚醣、氧化石墨烯各 1 克，分別加入 50 mL 0.02 M CuSO_4 溶液，以磁石攪拌 10 分鐘待測。抽取溶液 5 mL，加入氨水 0.5 mL，靜置 5 分鐘，再放入分光光度計測其吸光值。
- 2.將上述製得的氧化石墨烯固體，溶入去離子水，配製成每 1000 mL 去離子水分別含有氧化石墨烯 0.5、1.0、1.5、2.0 克的比例懸浮液，並以超音波震盪機震盪 30 min。
- 3.將 10 克幾丁聚醣，加入 0.1M 醋酸水溶液 500 mL，使其完全溶解，溶液呈現黃色，配製 2% 的幾丁聚醣溶液。
- 4.將 10 mL 幾丁聚醣溶液逐滴加入上述每一杯 200 mL 的氧化石墨烯分散液中，並以磁石攪拌 3 小時，形成氧化石墨烯複合物。
- 5.將上述產物在 60°C 的烘箱乾燥 1 天。
- 6.分取 50 mL 0.02 M CuSO_4 溶液，重覆實驗四的操作流程，各加入不同比例的氧化石墨烯複合物並在各條件下，以磁石攪拌 10 分鐘待測。
- 7.抽取溶液 5 mL，加入氨水 0.5 mL，靜置 5 分鐘，再放入分光光度計測其吸光值。

實驗六 探討氧化石墨烯複合物吸附銅離子後，其脫附及再吸附的效果

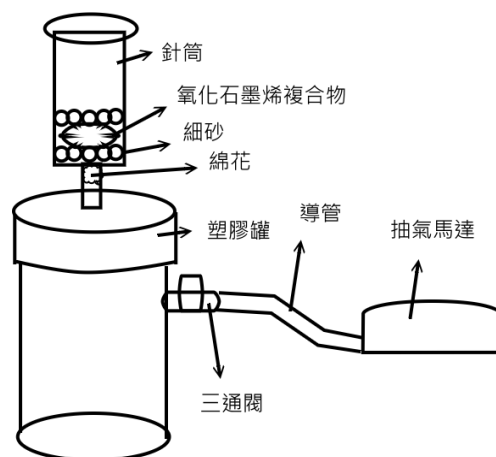
- 1.找出氧化石墨烯複合物脫附銅離子的最佳條件
 - (1)取 0.02 M CuSO_4 溶液 50 mL，加入 1 克氧化石墨烯與幾丁聚醣複合物，以磁石攪拌 1 小時，以達吸附平衡後，再抽取溶液 5 mL，加入氨水 0.5 mL，靜置 5 分鐘，放入分光光度計測其吸光值，計算其吸附量。
 - (2)將固體過濾並以丙酮沖洗後乾燥，再分別放入不同 pH 值的溶液 50 mL，以磁石攪拌 4 小時，再抽取溶液 5 mL，加入氨水 0.5 mL，靜置 5 分鐘，放入分光光度計測其吸光值，計算其脫附量。
- 2.進行 10 次脫附與再生探討其脫附率與重量損失率
 - (1)在最佳脫附劑濃度下，進行不同脫附時間，並偵測銅離子的脫附情形。
 - (2)選出最佳脫附再生之時間，由上述實驗結果之最佳脫附劑濃度及脫附時間，以 0.02 M CuSO_4 溶液 50 mL 進行吸附，再以 50 mL 酸液進行脫附，並重覆 10 次，偵測銅離子吸附與脫附

的情形，並秤量殘留的氧化石墨烯複合物重量。

實驗七 探討自製儀器檢測氧化石墨烯複合物對銅離子的吸附效果

1.取50 mL針筒裝填棉花後，在最下層填滿20克細砂，中間放置氧化石墨烯複合物，上層再以砂土覆蓋，並固定於塑膠罐上方中間處。

2.分別取50 mL 0.025 M CuSO_4 溶液，利用流速1 mL/s抽濾沖提中間放入0、0.5、1.0、1.5、2.0克氧化石墨烯複合物後，再以100 mL去離子水溶液沖洗，並在管柱流出口收集，加入氨水0.5 mL，以分光光度計測定 Cu^{2+} 的濃度。



3.分別取50 mL 0.025 M CuSO_4 溶液，利用不同流速1、2、3、4 mL/s抽濾沖提於內部裝置2.0克的氧化石墨烯複合物，再以100 mL去離子水溶液沖洗，並在管柱流出口收集，加入氨水0.5 mL，以分光光度計測定 Cu^{2+} 的濃度。

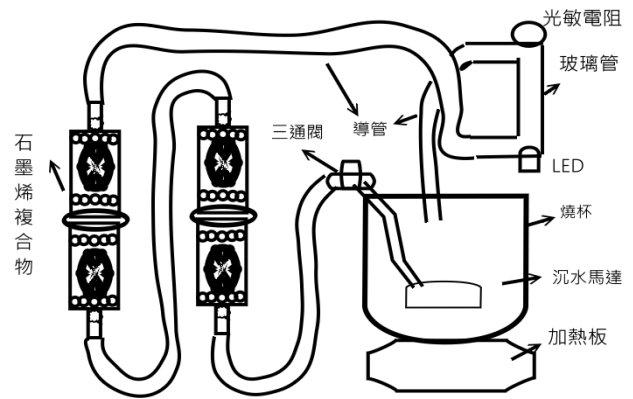
4.分別取50 mL 0.005、0.01、0.015、0.02、0.025 M CuSO_4 溶液，利用流速1 mL/s抽濾沖提於內部裝置2.0克的氧化石墨烯複合物，再以100 mL去離子水溶液沖洗，並在管柱流出口收集，加入氨水0.5 mL，以分光光度計測定 Cu^{2+} 的濃度。

5.取50 mL 0.025 M CuSO_4 溶液，利用不同流速1 mL/s抽濾沖提於內部裝置2.0克的氧化石墨烯複合物，並在管柱流出口收集，加入氨水0.5 mL，以分光光度計測定 Cu^{2+} 的濃度。再取另一杯50 mL 0.025 M CuSO_4 溶液，重覆上述的方法進行沖提後，濾液再進行第2次吸附，並偵測 Cu^{2+} 的濃度。同上，重覆偵測進行第3次及第4次 Cu^{2+} 的吸附。

實驗八 探討自製循環儀器檢測氧化石墨烯複合物對銅離子的吸附效果

1.自製循環儀器，探討循環時間對於氧化石墨烯複合物對銅離子的吸附效果，以高透亮黃色LED燈、玻璃管、三通閥、光敏電阻、三用電錶、抽水馬達、橡皮管建立一套循環自動偵測器，每1分鐘偵測一次銅離子的濃度，探討其吸附的動力學情形。

- 2.配製銅離子的濃度0、10、20… 至100 ppm，
溶液中加入氨水0.5 mL，利用自製比色儀器偵
測各濃度下的電阻值，建立銅離子的檢量線。
- 3.取 4 支 25 mL 針筒裝填棉花後，在最下層填
滿 20 克細砂，中間分別放置 2 克的氧化石墨
烯複合物，上層以砂土覆蓋，每兩支開口相
對連接固定成圓柱狀(如上圖)。



- 4.取 500 mL 100 ppm CuSO_4 溶液，利用流速 10 mL/s 由下方沖提，溶液中加入氨水 0.5 mL，以
自製儀器每 1 分鐘偵測其電阻值。
- 5.改變不同溫度 35°C、45°C，重覆步驟 4 實驗，以自製儀器 1 分鐘偵測其電阻值。
- 6.改變不同吸附劑的數量，重覆步驟 4 實驗，以自製儀器 1 分鐘偵測其電阻值。

伍、研究結果

實驗一 由分光光度計建立銅氨錯離子的檢量線

一、實驗結果



圖 1 左：銅離子溶液 右：銅氨錯離子溶液



圖 2 氧化石墨烯的溶液

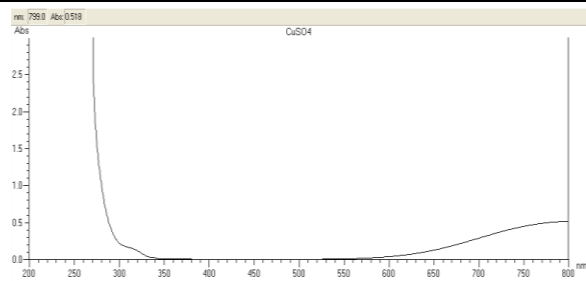


圖 3 銅離子的吸收光譜圖

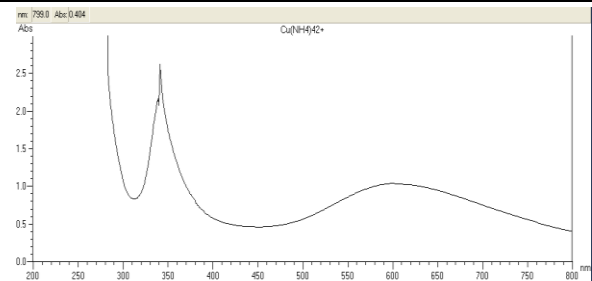


圖 4 銅氨錯離子的吸收光譜圖

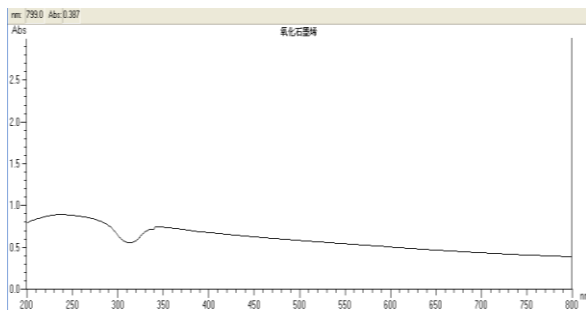


圖 5 氧化石墨烯的 UV-VIS 圖



圖 6 分光光度計

表 1 銅氨錯離子在波長 600 nm 下的吸光度

銅氨錯離子濃度(ppm)	0	100	200	300	400	500	600	700	800	900	1000
吸光值	0	0.1413	0.2439	0.3705	0.4956	0.5883	0.7185	0.8394	0.9645	1.0737	1.1835

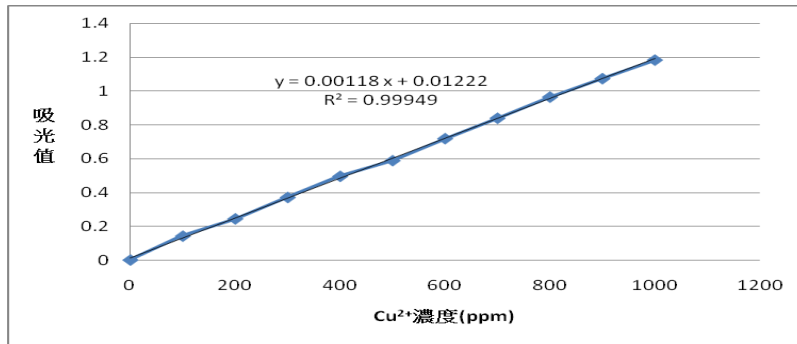


圖 7 銅氨錯離子濃度的檢量線

二、實驗討論

- (一)硫酸銅溶液呈現淡藍色，當加入氨水後產生銅氨錯離子，顏色為深藍色，以分光光度計掃描後，在可見光的吸收範圍下最大吸收波長在600 nm。
- (二)我們利用 Excel 軟體畫出檢量線並計算出吸光度與溶液濃度的關係，求出方程式與相關性，即可由溶液的吸光度直接轉換成銅氨錯離子的濃度。

實驗二 探討石墨烯與氧化石墨烯的製備

一、實驗結果

(一)製備石墨烯與氧化石墨烯

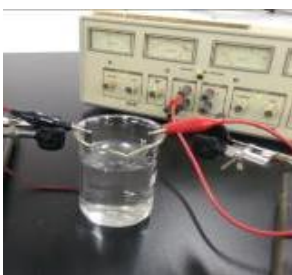


圖 8 電解石墨棒前



圖 9 電解石墨棒後



圖 10 石墨粉(左)與石墨烯(右)在水中的差異

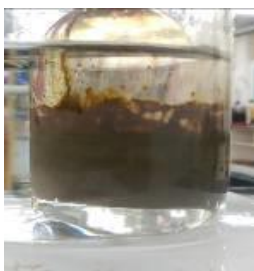


圖 11 製備氧化石墨烯反應前呈現墨綠色

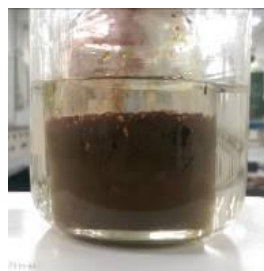


圖 12 製備氧化石墨烯氧化後呈現褐色



圖 13 恆溫水浴裝置



圖 14 氧化石墨烯

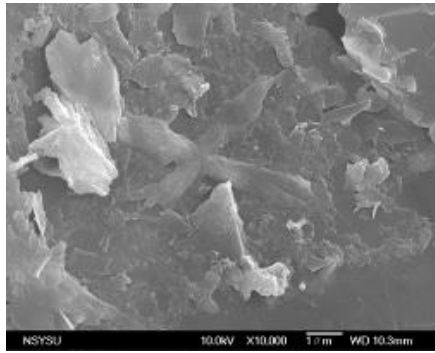


圖 15 石墨烯的 SEM 圖

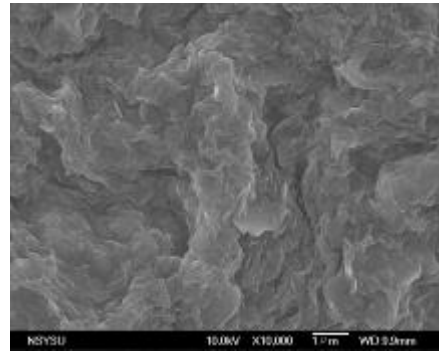


圖 16 氧化石墨烯的 SEM 圖

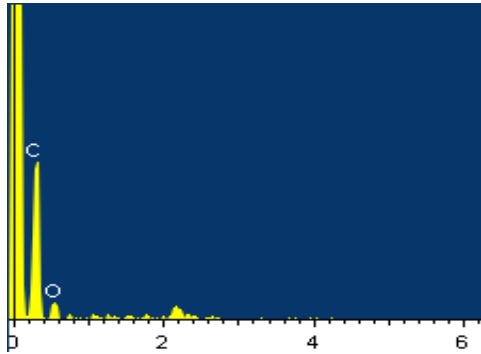


圖 17 石墨烯的 EDS 圖

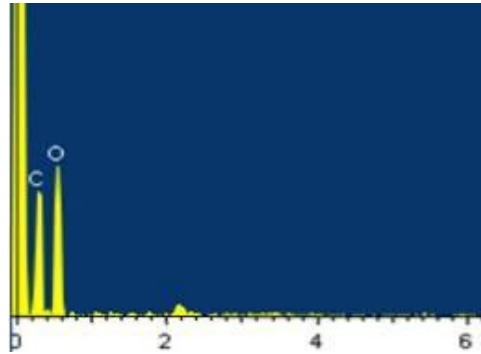


圖 18 氧化石墨烯的 EDS 圖

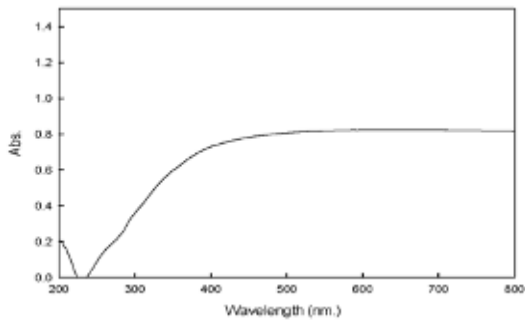


圖 19 石墨烯的 UV-VIS 圖

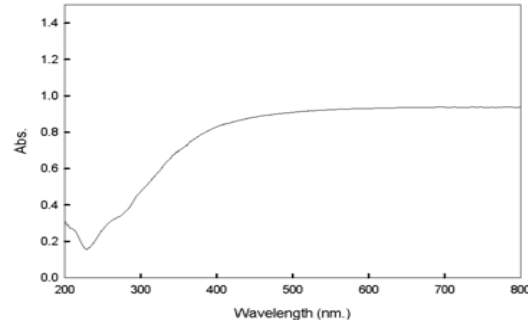


圖 20 氧化石墨烯的 UV-VIS 圖

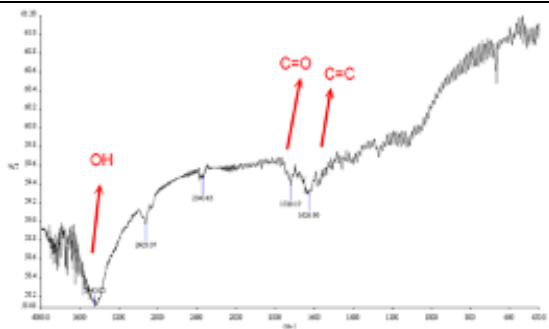


圖 21 石墨烯的 IR 圖

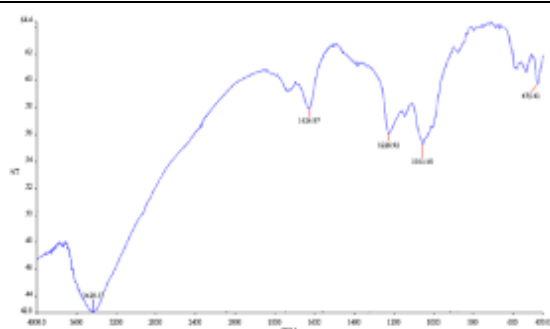


圖 22 氧化石墨烯的 IR 圖

表 2 石墨烯的元素百分比

Element	Weight%	Atomic%
C	77.51	82.11
O	22.49	17.89
Totals	100.00	

表 3 氧化石墨烯的元素百分比

Element	Weight%	Atomic%
C	44.30	51.47
O	55.70	48.53
Totals	100.00	

(二)活性碳、石墨烯及氧化石墨烯其表面官能基的含量比

表 4 活性碳、石墨烯及氧化石墨烯其羧基、內酯基、酚基的含量比

種類	與 NaHCO ₃ 反應		與 Na ₂ CO ₃ 反應		與 NaOH 反應	
	V _{NaOH} (mL)	-COOH (mmol/g)	V _{NaOH} (mL)	-COOR' (mmol/g)	V _{NaOH} (mL)	Ar-OH (mmol/g)
活性碳	50.25	0.250	2.05	0.180	54.55	0.250
石墨烯	51.15	1.150	6.00	0.485	67.10	0.750
氧化石墨烯	52.25	2.250	18.55	1.630	89.65	0.850

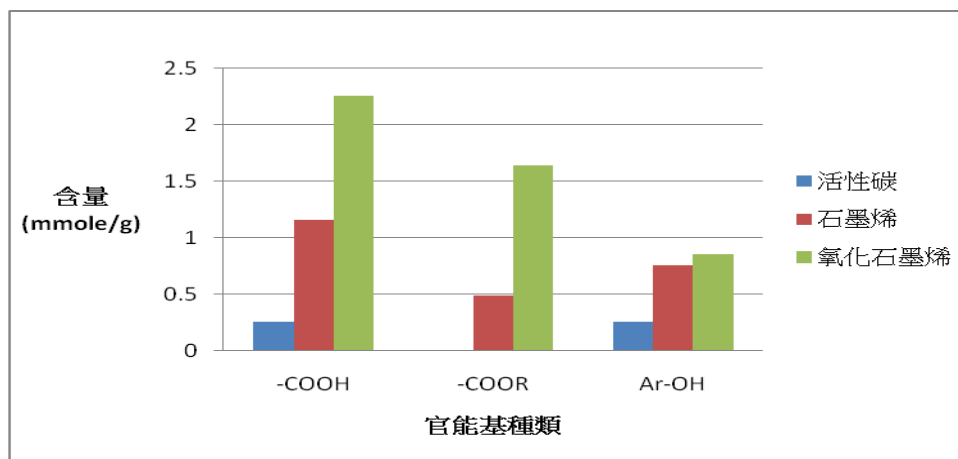


圖23 活性碳、石墨烯及氧化石墨烯其羧基、內酯基、酚基的含量比

二、實驗討論

- 1.經 10V 的電壓電解後，得到較易分散在水中的石墨烯(溶液呈現黑色且均勻，而原先的石墨粉不易分散在水中。我們製備出氧化石墨烯的產率約 11.5%。
- 2.由 EDS 圖可知，因為石墨烯邊緣會有部分 OH 及 COOH 官能基，所以比原來的石墨粉有較高的 O : C 比，大約為 0.286 : 1。經氧化後，得到氧化石墨烯，除邊緣氧化外，其表面也產生許多的羥基、羧基等官能基，並提高了 O : C 比，由原先的 0.286 : 1 變成 1.25 : 1。
- 3.由 SEM 的圖可知，石墨烯的表面較為平整光滑，並無其他的結構形成。而氧化石墨烯已由原先較平滑的部分增加許多的突出且不平整，可明顯看出其表面存在波紋和褶皺，這表示石墨烯的表面已經氧化成羥基、羧基等官能基，氧化石墨烯(GO)會導致表面收縮捲曲情形。
- 4.由 UV 的圖可知，石墨烯最大的吸收峰在 230-240 nm 間，其他並無明顯的吸收峰。而氧化石墨烯的吸收峰較石墨烯偏右在 250 nm 附近，顯示其氧化程度也較高。
- 5.由 IR 圖可知，石墨烯在 3400 nm 附近有-OH 的吸收峰，在 1700 nm 附近有-C=O 的吸收峰，

在 1650 nm 附近有-C=C-的吸收峰。而氧化石墨烯也有相同的圖像，但其吸收強度比原來石墨烯較強且明顯，原先石墨粉並不存在明顯的吸收峰，在氧化過程有大量官能基進入石墨的層間，改變了石墨的固有結構。

5. 假定 NaHCO_3 可中和 GO 表面的羧基， Na_2CO_3 可中和 GO 表面的羧基和內酯基，而 NaOH 可中和氧化石墨烯表面的羧基、內酯基和酚基。再根據 0.1 M NaOH 或 HCl 消耗量的不同，可計算出相應官能基團量。結果顯示，在羧基、內酯基、酚基的含量大小均為氧化石墨烯 > 石墨烯 > 活性碳，且氧化石墨烯的羧基含量相對較高。

實驗三 探討氧化石墨烯的最佳製備條件

一、探討溫度對製備氧化石墨烯的影響

(一)實驗結果

- 1.調整冰浴條件的溫度由 0°C 變成 5、10、15、20°C。

表 5 冰浴條件下在不同溫度時氧化石墨烯的產量

溫度(°C)	0	5	10	15	20
烘乾後的重量(克)	0.23	0.24	0.23	0.21	0.19

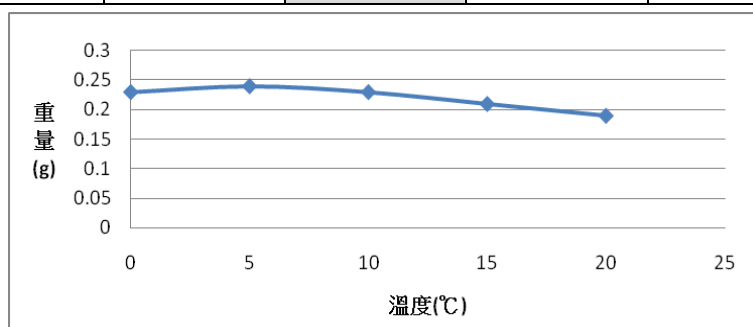


圖 24 冰浴條件下在不同溫度時氧化石墨烯的產量

- 2.調整加入過錳酸鉀後，恆溫水浴的溫度由 35 變成 30、40、45°C。

表 6 恆溫水浴條件下在不同溫度時氧化石墨烯的產量

溫度(°C)	25	30	35	40	45
烘乾後的重量(克)	0.19	0.24	0.28	0.27	0.27

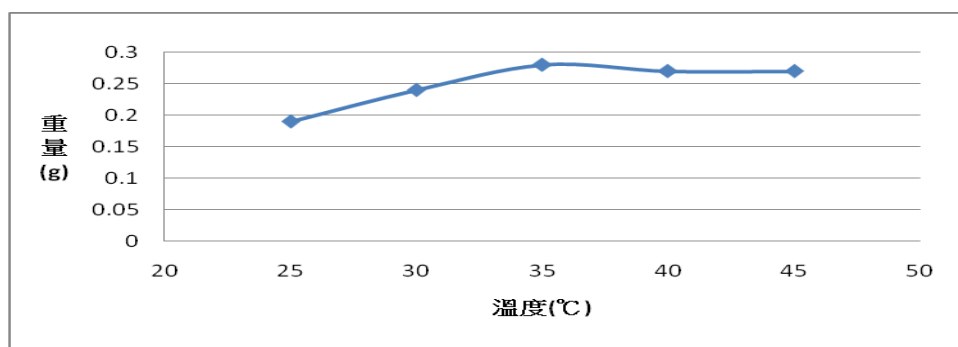


圖 25 恆溫水浴條件下在不同溫度時氧化石墨烯的產量

3.調整加入去離子水後，高溫加熱的溫度由 98°C 變成 95、90、85°C。

表 7 高溫加熱條件下在不同溫度時氧化石墨烯的產量

溫度(°C)	85	90	95	98
烘乾後的重量(克)	0.25	0.27	0.30	0.28

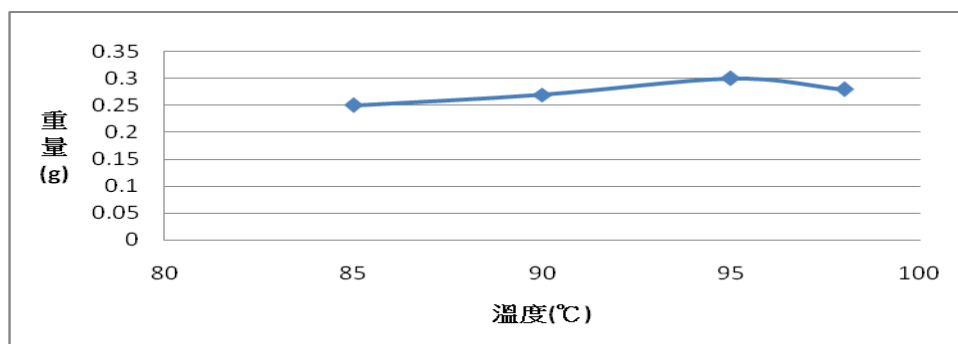


圖 26 高溫加熱條件下在不同溫度時氧化石墨烯的產量

(二)實驗討論

- 1.加入 KMnO_4 到硫酸溶液時，因為溶液會大量放熱，故需在冰浴下進行，避免突沸，需保持溶液溫度在 20 °C 以下，將 KMnO_4 加完。
- 2 一開始的溫度如果上升太快，溶液中會比較多黑色顆粒及綠色溶液，這表示氧化的效果不佳，會降低產率，但影響不大。
- 3.當過錳酸鉀加入一段時間後，持續低溫也會讓反應不再進行，一直保持綠色溶液而不變色，當溫度接近 35~40°C 時，其溶液的顏色較易從綠色變成褐色。反應三的階段大約在低溫階段 5°C、恆溫階段 35°C 及高溫階段 95°C 左右會有較佳的產率。
- 4.由於前面步驟石墨在邊緣的氧化上近完全，我們發現在加入水量的多寡會影響到最後的氧化石墨烯顆粒的粗細，而在高溫下，其主要是讓氧化石墨烯顆粒進行撥離，而讓氧化的程度提高。但溫度太低其分離的效果也降低，氧化石墨烯的水溶性不佳，造成產率

也下降。

二、探討反應時間對製備氧化石墨烯的影響

(一)實驗結果

1.調整冰浴條件的反應時間由 30 分鐘改為 1、2 及 4 小時。

表 8 冰浴條件下，在不同反應時間，氧化石墨烯的產量

反應時間(小時)	0.5	1	2	4
烘乾後的重量(克)	0.3	0.32	0.34	0.34

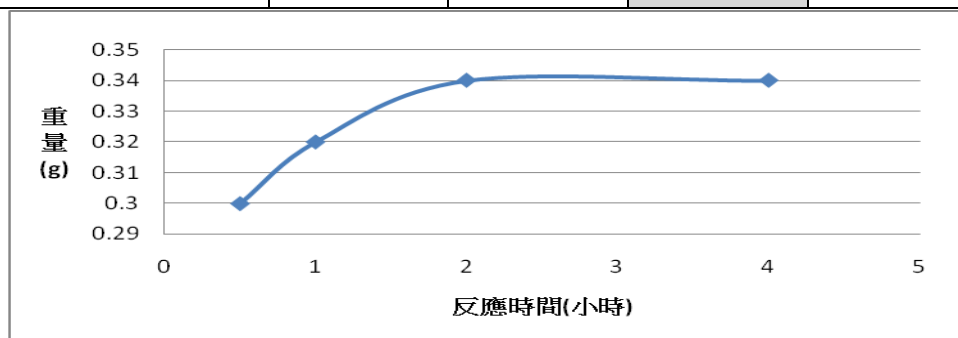


圖 27 冰浴條件下，在不同反應時間，氧化石墨烯的產量

2.調整加入過錳酸鉀後，恆溫水浴 40°C 的反應時間由 1 小時改為 2、3 及 4 小時。

表 9 恆溫水浴條件下，在不同反應時間，氧化石墨烯的產量

反應時間(小時)	1	2	4	8
烘乾後的重量(克)	0.34	0.35	0.36	0.36

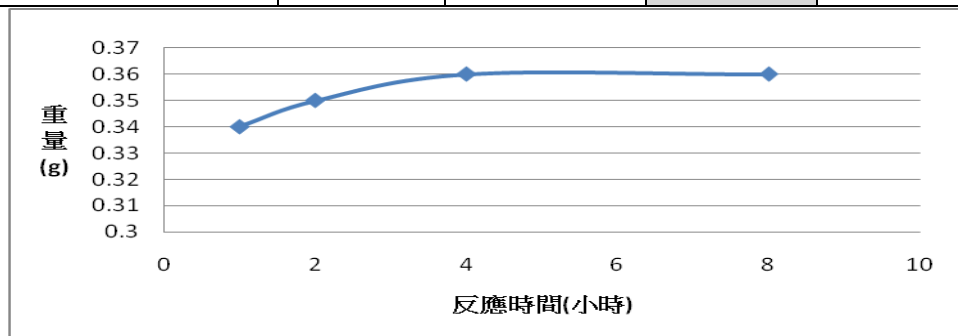


圖 28 恆溫水浴條件下，在不同反應時間，氧化石墨烯的產量

3.調整加入去離子水後，在高溫 100°C 下加熱的反應時間由 5 分改為 10、20 及 40 分。

表 10 高溫水浴條件下，在不同反應時間，氧化石墨烯的產量

反應時間(分)	5	10	20	40
烘乾後的重量(克)	0.36	0.36	0.37	0.37

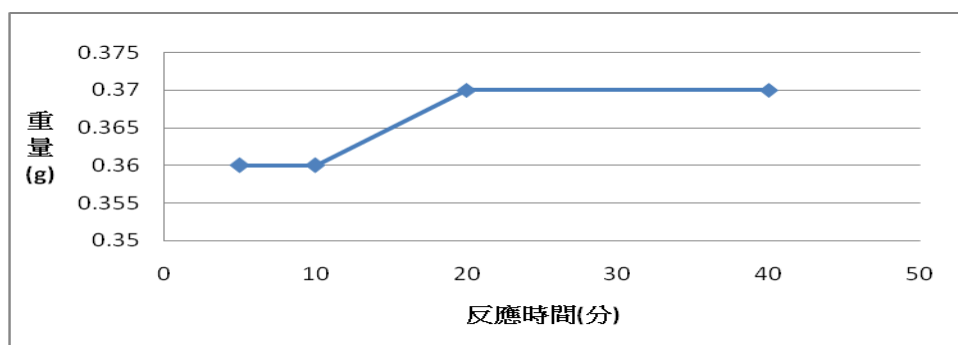


圖 29 高溫水浴條件下，在不同反應時間，氧化石墨烯的產量

(二)實驗討論

- 1.在低溫的反應過程中，大致 2 小時左右，即可讓綠色溶液逐漸變成褐色溶液，表示可達到表面氧化的狀況。
- 2.在恆溫水浴 35°C 的反應時間約 4 小時趨於定值量，之後產量差異不大。
- 3.在高溫 98°C 下加熱的反應，在 20 分鐘後，產量趨於定值。
- 4.本實驗發現，不論在任何溫度下反應，經適當時間後，其產量都可以趨於定值，表示在該溫度下，其反應時間影響因素較小。

三、探討反應試劑的量對製備氧化石墨烯的影響

(一)實驗結果

- 1.調整硝酸鈉的重量，分別取硝酸鈉的重量為 0、1、2、3 克進行反應。

表 11 不同重量的硝酸鈉，其氧化石墨烯的產量

硝酸鈉(克)	0	1	2	3
烘乾後的重量(克)	0.36	0.37	0.37	0.37

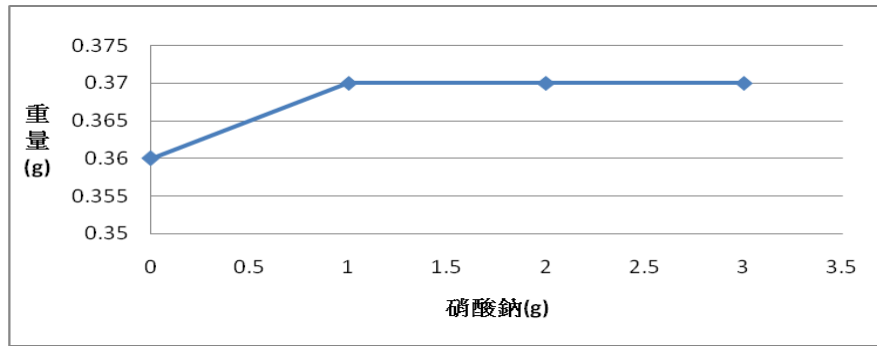


圖 30 不同重量的硝酸鈉，其氧化石墨烯的產量

2.調整硫酸的體積，分別取硫酸的體積為 25、50、75、100、125 mL 進行反應。

表 12 不同體積的硫酸，其氧化石墨烯的產量

硫酸(mL)	25	50	75	100	125
烘乾後的重量(克)	0.28	0.37	0.41	0.43	0.42

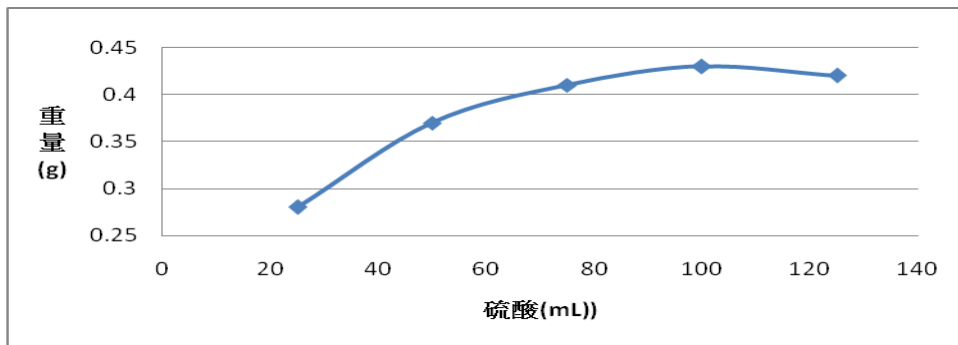


圖 31 不同體積的硫酸，其氧化石墨烯的產量

3.調整過錳酸鉀的重量，分別取過錳酸鉀 2、4、8、12 克進行反應。

表 13 不同重量的過錳酸鉀，其氧化石墨烯的產量

過錳酸鉀(克)	2	4	8	12
烘乾後的重量(克)	0.37	0.43	0.43	0.42

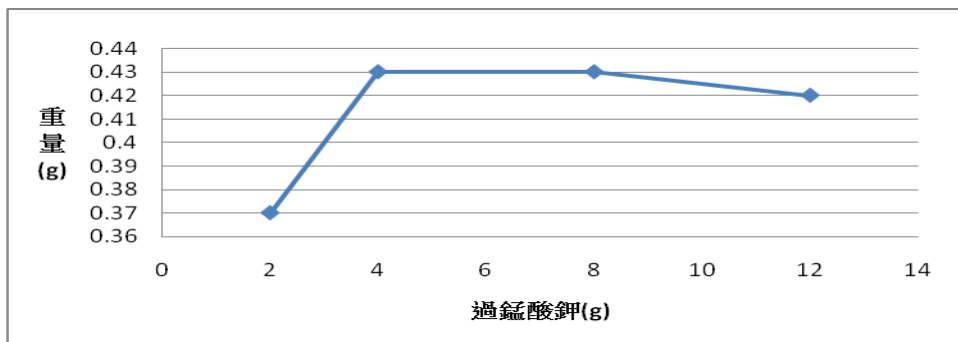


圖 32 不同重量的過錳酸鉀，其氧化石墨烯的產量

(二)實驗討論

- 1.本實驗發現硝酸鈉的重量多寡並不影響到氧化石墨烯的產量，相對的，硫酸的酸度與用量，以及過錳酸鉀的用量影響較大。
- 2.在硫酸及過錳酸鉀不足量的情形之下，其氧化的情形較不理想，硫酸量多寡會影響到反應的黏稠度。硫酸太少，造成石墨烯氧化分離不易，而造成較低的產量，故硫酸除了催化外，也提供較佳溶劑的角色。
- 3.在硫酸的催化下，過錳酸鉀是主要的氧化劑，在一定量下，可使石墨烯完全反應。而過量未反應的過錳酸鉀最後會影響之後雙氧水的使用量。
- 4.我們改變相關反應條件，找出較佳的氧化石墨烯產率，約 21.5%。

實驗四 探討活性碳與氧化石墨烯對於不同濃度的銅離子的吸附情形

一、實驗結果

(一)以活性碳與氧化石墨烯進行銅離子的吸附

1.活性碳與氧化石墨烯隨時間變化下，吸附銅離子的情形

表 14 活性碳與氧化石墨烯吸附銅離子隨時間的變化情形

	時間(分)	1	2	3	4	5	6
活性碳	Cu(NH ₃) ₄ ²⁺ 吸光值	0.7025	0.6600	0.6270	0.6105	0.6058	0.6061
	Cu ²⁺ 的吸附量(mg)	2.5	4.3	5.7	6.4	6.6	6.6
氧化石墨烯	Cu(NH ₃) ₄ ²⁺ 吸光值	0.6081	0.4594	0.3320	0.2588	0.1904	0.1880
	Cu ²⁺ 的吸附量(mg)	6.5	12.8	18.2	21.3	24.2	24.3

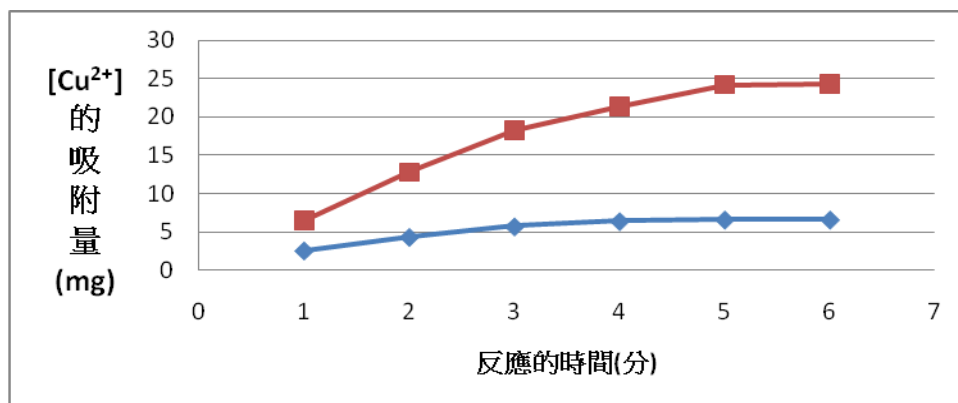


圖 33 活性碳與氧化石墨烯吸附銅離子隨時間的變化情形

(二)以氧化石墨烯在不同條件下對銅離子的吸附



圖 34 銅離子與氧化石墨烯的反應
左圖為氧化石墨烯加銅氨錯離子
右圖為銅氨錯離子

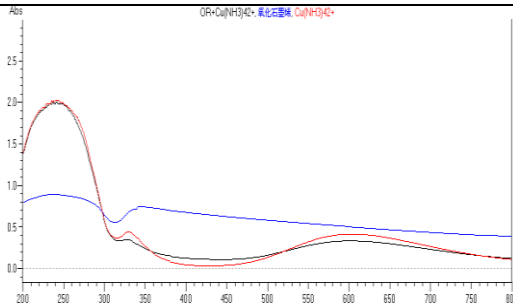


圖 35 銅離子、氧化石墨烯及銅離子加入氧化石墨烯反應後的光譜圖

1.在 25°C 下，不同重量氧化石墨烯吸附銅離子的情形

表 15 不同重量的氧化石墨吸附銅離子的情形

氧化石墨烯重量(克)	0.25	0.5	0.75	1	1.5	2
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 吸光值	0.6152	0.4689	0.3391	0.1880	0.0370	0.0087
Cu^{2+} 的吸附量(mg)	6.2	12.4	17.9	24.3	30.7	31.9

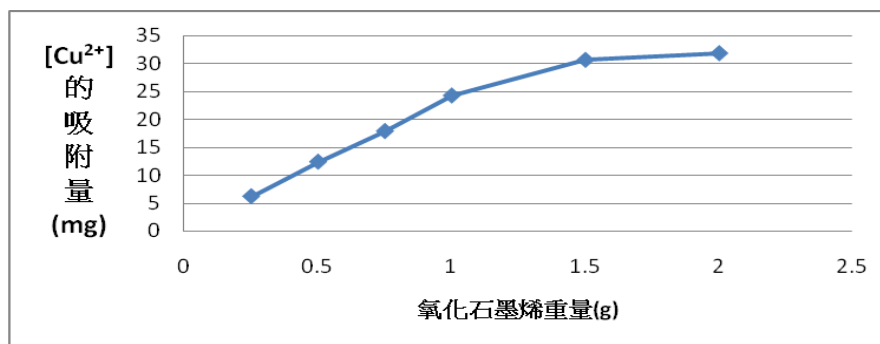


圖 36 不同重量的氧化石墨吸附銅離子的情形

2.不同的溫度下，1 克的氧化石墨烯吸附銅離子的情形

表 16 不同的溫度對氧化石墨烯吸附銅離子的情形

溫度(°C)	5	15	25	35	45
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 吸光值	0.4170	0.2872	0.1880	0.1196	0.0205
Cu^{2+} 的吸附量(mg)	14.6	20.1	24.3	27.2	31.4

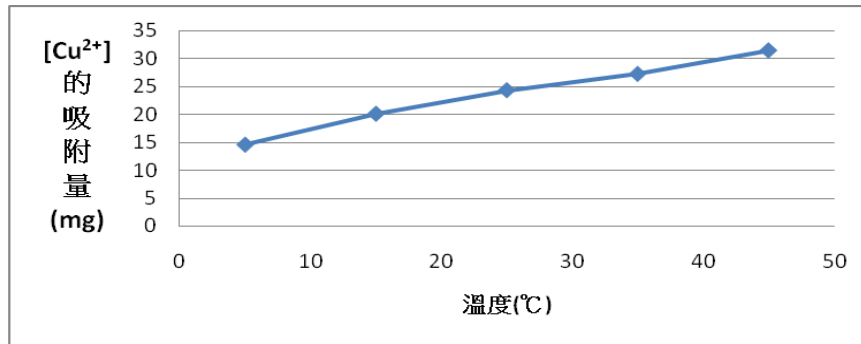


圖 37 不同的溫度對氧化石墨烯吸附銅離子的情形

3.不同的 pH 值下，氧化石墨烯吸附銅離子的情形

表 17 不同的 pH 值下，氧化石墨烯吸附銅離子的情形

pH 值	3	4	5	6	7
Cu(NH ₃) ₄ ²⁺ 吸光值	0.4878	0.2895	0.1882	0.1904	0.1880
Cu ²⁺ 的吸附量(mg)	11.6	20	24.3	24.2	24.3

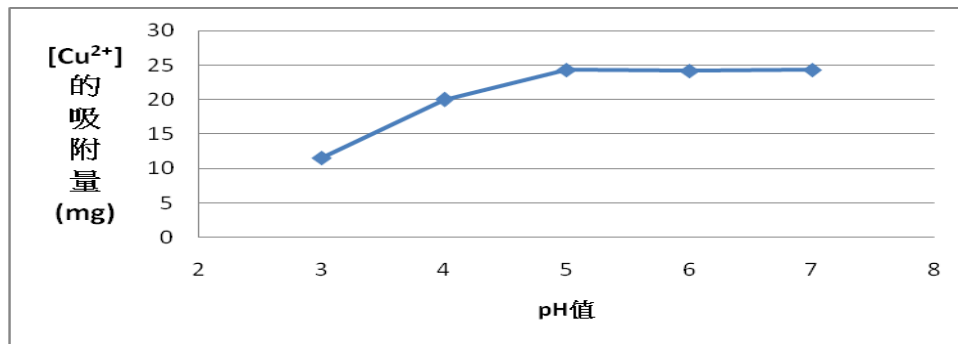


圖 38 不同的 pH 值下，氧化石墨烯吸附銅離子的情形

二、實驗討論

(一)在吸附過程中，大致在 5 分鐘後就可以達到吸附平衡。而活性碳對於銅離子的吸附量為 6.6 mg/g，而氧化石墨烯對銅離子的吸附量為 24.3 mg/g，表示氧化石墨烯的吸附效果比活性碳好。

(二)由前面實驗可得知，氧化石墨烯能有效吸附銅離子的原因，主要是氧化石墨烯表面上有大量的含氧羧基、內酯基及酚基。表面容易呈現負電特性，而銅離子為正電，能有效產生吸附作用，因此吸附量較好。

(三)在氧化石墨烯吸附銅離子過程中，我們發現在不同 pH 值下及不同溫度下，氧化石墨烯對銅的吸附效果也不同，其中，在酸性強的情形下或是低溫下時，其對銅離子的吸附效

果不佳。因此，當氧化石墨烯在吸附銅離子後，可以考慮利用溫度及酸鹼值來進行銅離子脫附，讓氧化石墨烯再生。

(四)氧化石墨烯吸附銅離子的效果雖然較佳，但因為氧化石墨烯對水的分散性良好，吸附後通常比較難以回收。因此，我們嘗試將氧化石墨烯修飾到一些材料上，除了有效吸附銅離子外，還能進一步達到回收氧化石墨烯的功用。

實驗五 探討氧化石墨烯與幾丁聚醣複合物的製備並對銅離子的吸附情形

一、實驗結果



圖 39 幾丁聚醣與氧化石墨烯的反應情形-1



圖 40 幾丁聚醣與氧化石墨烯的反應情形-2



圖 41 幾丁聚醣與氧化石墨烯所合成的氧化石墨烯複合物

1.在 25°C 下，每克幾丁聚醣在不同含量的氧化石墨烯複合物下，其吸附銅離子的情形

表 18 不同幾丁聚醣：氧化石墨烯含量比，其吸附銅離子的情形

幾丁聚醣：氧化石墨烯的比例	0(幾丁聚醣)	1：0.5	1：1	1：1.5	1：2
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 吸光值	1.3315	1.1069	0.8709	0.4712	0.7150
Cu^{2+} 的吸附量(mg)	7.6	17.1	27.1	44.1	33.7
與每克 GO 吸附量比值	0.31	0.70	1.12	1.81	1.39

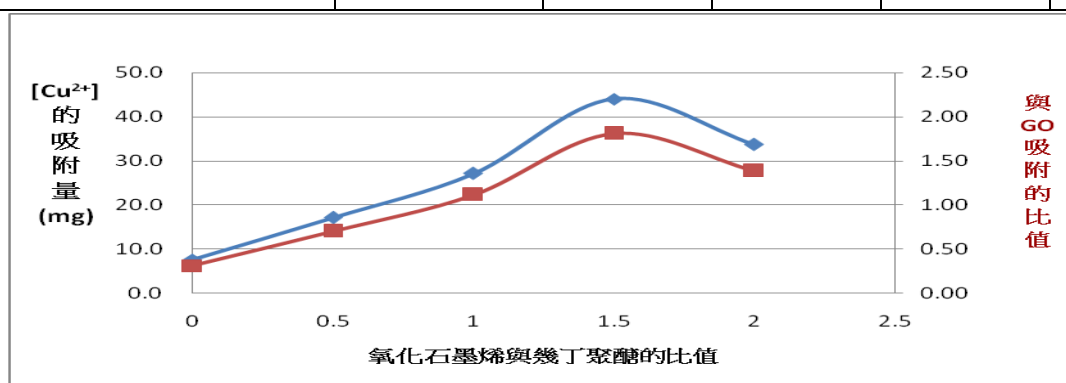


圖 42 不同幾丁聚醣與氧化石墨烯含量比，其每克複合物吸附銅離子的情形

2.在不同的時間下，1克氧化石墨烯複合物與吸附銅離子的情形

表 19 在不同的時間下，氧化石墨烯複合物與吸附銅離子的情形

時間(分)	1	2	3	4	5	6
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 吸光值	1.00814	0.74382	0.59986	0.47478	0.47006	0.47006
Cu^{2+} 的吸附量(mg)	21.3	32.5	38.6	43.9	44.1	44.1

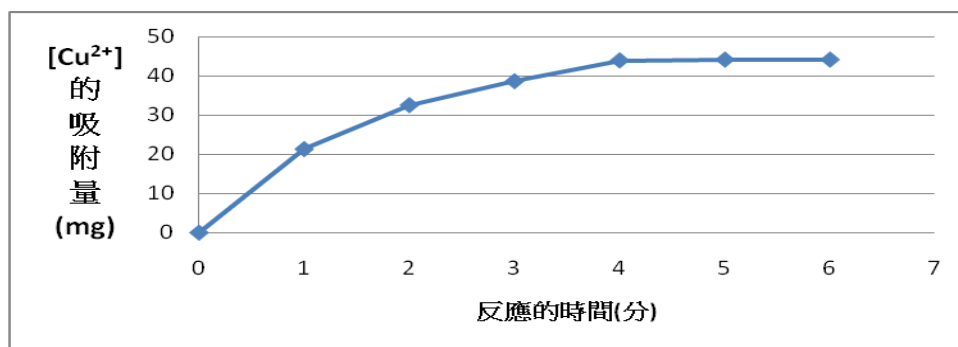


圖 43 在不同的時間下，氧化石墨烯複合物與吸附銅離子的情形

3.不同的溫度下，1克的氧化石墨烯複合物在不同時間對銅離子的吸附情形

表 20 在不同的溫度下，氧化石墨烯複合物與吸附銅離子的情形

Cu^{2+} 的吸附量(mg)		時間(分)						
		0	1	2	3	4	5	6
溫度 (°C)	25	0	21.3	32.5	38.6	43.9	44.1	44.1
	35	0	22.5	38.7	45.3	49.7	52.9	53.7
	45	0	28.4	42.3	49.7	54.3	57.6	58.4

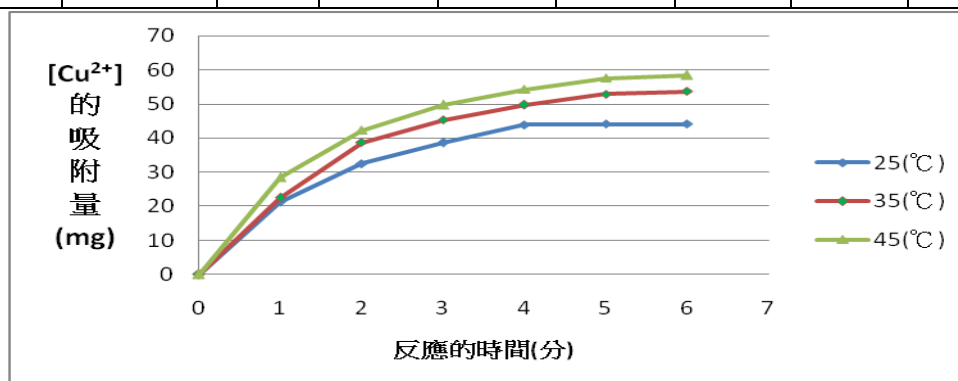


圖 44 在不同的溫度下，氧化石墨烯複合物與吸附銅離子的情形

4.不同溫度及 pH 值下，1 克的氧化石墨烯對銅離子的吸附情形

表 21 在不同的 pH 值下，氧化石墨烯複合物與吸附銅離子的情形

Cu ²⁺ 的吸附量 (mg)		pH 值				
		3	4	5	6	7
溫度 (°C)	25	31.3	41.3	42.2	44	44.1
	35	39.7	50.3	52.7	53.1	53.7
	45	42.3	55.7	57.6	57.4	58.4

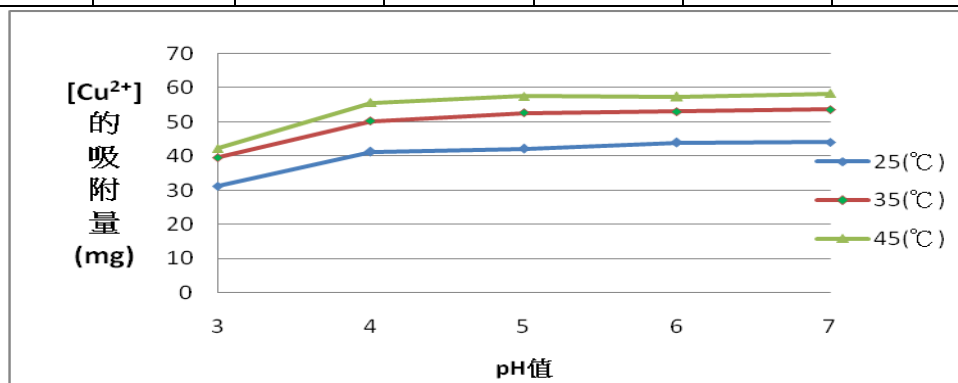


圖 45 在不同的 pH 值下，氧化石墨烯複合物與吸附銅離子的情形

二、實驗討論

1. 利用幾丁聚醣來吸附銅離子為 7.6 mg/g，較本實驗製備的氧化石墨烯 24.3 mg/g 低許多，而氧化石墨烯複合幾丁聚醣的吸附量卻可高達 44.1 mg/g，代表氧化石墨烯的複合物更能有效吸附銅離子。
2. 不同比例的氧化石墨烯與幾丁聚醣複合後對銅離子的吸附量明顯都增加許多，而當氧化石墨烯與幾丁聚醣複合物的含量比為 3：2 時，其增加吸附量最大。吸附時間大致在 5～6 分鐘後即可達到平衡。
3. 氧化石墨烯與幾丁聚醣複合物對銅離子的吸附隨溫度升高，其吸附量也有上升的趨勢。而在 pH 值小於 4 以下時，因為會產生酸性脫附，所以不利於氧化石墨烯與幾丁聚醣複合物對銅離子的吸附。
4. 氧化石墨烯與幾丁聚醣複合物對水溶液的分散性較差一些，可以通過低速離心或過濾來進行分離，且其吸附銅離子的量也相對較大，容易回收，可重覆再使用。因此，我們可利用此材料來進行一些裝置上的應用，希望更能有效去除水溶液中的銅離子含量。

實驗六 探討氧化石墨烯複合物吸附銅離子後，其脫附及再吸附的效果

一、實驗結果

(一)找出氧化石墨烯複合物脫附銅離子的最佳條件

1.在不同酸濃度下，銅離子的脫附百分比

表22 不同酸度下，其銅離子的脫附百分比

[H ⁺]	1	0.5	0.1	0.05	0.01	0.005	0.001
吸光度	0.4819	0.4819	0.6801	0.8901	0.9916	1.0671	1.1450
脫附量(mg)	43.6	43.6	35.2	26.3	22.0	18.8	15.5
脫附%	96.4	96.5	77.9	58.2	48.6	41.6	34.2

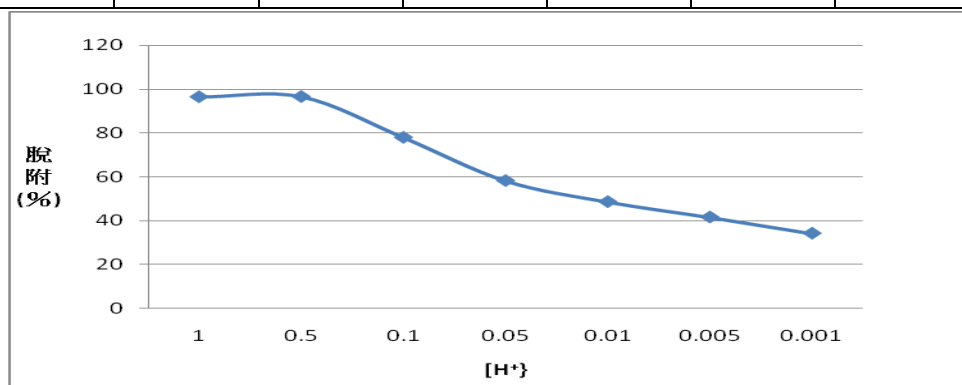


圖46 不同酸度下，其銅離子的脫附百分比

(二)進行 10 次脫附與再生探討其脫附率與重量損失率

1.不同時間下，銅離子的脫附百分比

表23 在0.5M的酸度下，銅離子隨時間的脫附百分比

時間(小時)	1	2	3	4	5	6
吸光度	0.5361	0.5361	0.6801	0.8901	0.9916	1.0671
脫附量(mg)	31.3	38.7	41.3	43.3	43.6	43.6
脫附%	69.2	85.6	91.4	95.8	96.5	96.5

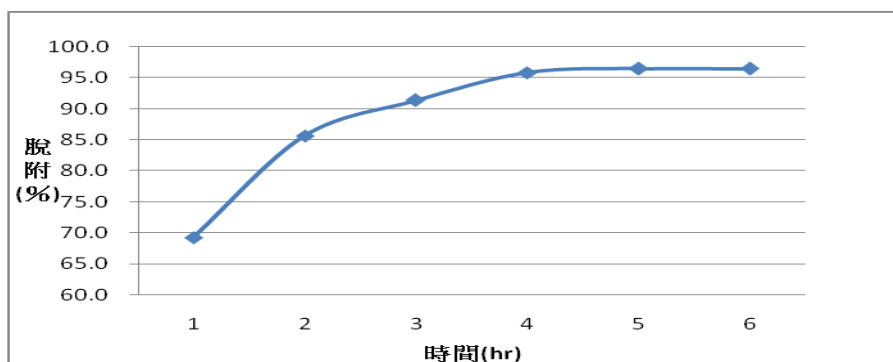


圖47 在0.5M的酸度下，銅離子隨時間的脫附百分比

表24 進行10 次反應，其脫附率與重量損失率關係

次數	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
氧化石墨烯重量(克)	1	0.96	0.91	0.91	0.91	0.9	0.89	0.89	0.86	0.86
重量損失率(%)	0.0	4.0	9.0	9.0	9.0	10.0	11.0	11.0	14.0	14.0
吸附量(mg)	45.2	43.5	41.8	41.6	39.3	38.7	38.1	37.6	36.1	35.3
再吸附率(%)	100.0	96.2	92.5	92.0	86.9	85.6	84.3	83.2	79.9	78.1

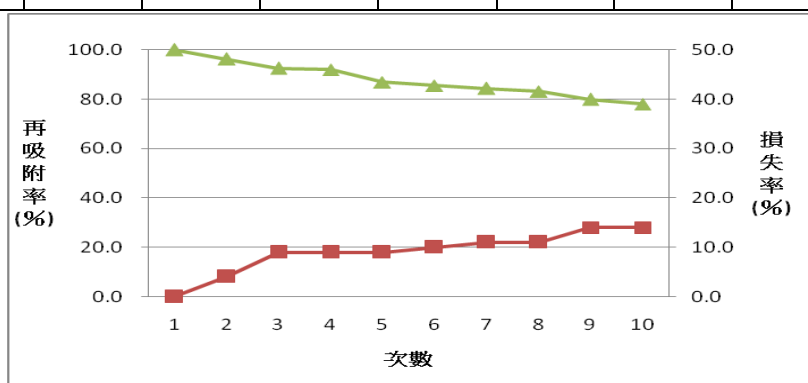


圖48 進行10 次反應，其脫附率與重量損失率關係

二、實驗討論

- 1.當酸濃度越大，其脫附的比例越高，而酸的濃度在為 0.5M 以上時，可達到最大脫附量為 91.4%。
- 2.在 0.5M 酸性下進行脫附，發現在 4hr 後能夠達到脫附的最大值。
- 3.由實驗所得之條件進行 10 次吸脫附，得之回收率及重量損失。結果顯示經 10 次吸附及脫附後再生率為 78.1%，重量損失 14 %，此材料再利用有不錯的效益。

實驗七 探討自製儀器檢測氧化石墨烯複合物對銅離子的吸附效果

一、實驗結果

(一)探討不同氧化石墨烯克數在重力沖提下對銅離子吸附的情形

表 25 不同重量的氧化石墨烯複合物在重力沖提下吸附銅離子的情形

氧化石墨烯複合物重量(克)	0	0.5	1	1.5	2
Cu ²⁺ 的吸附量(mg)	1.3	7.6	17.3	28.6	38.2
與浸泡吸附法的比值(%)		68.93%	78.46%	86.47%	86.62%

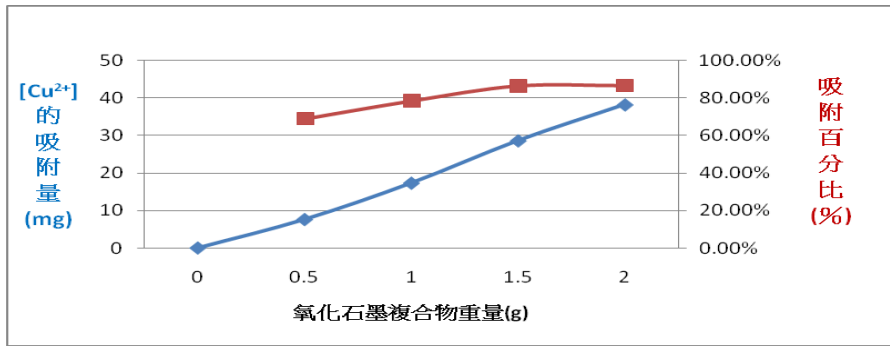


圖 49 不同重量的氧化石墨烯複合物在重力沖提下吸附銅離子的情形

(二)探討重力沖提的流速對銅離子吸附的情形

表 26 不同的流速下，重力沖提下對銅離子吸附的情形

重力沖提的流速 (mL/s)	1	2	3	4
Cu ²⁺ 的吸附量 (mg)	38.2	36.2	31.5	28.4

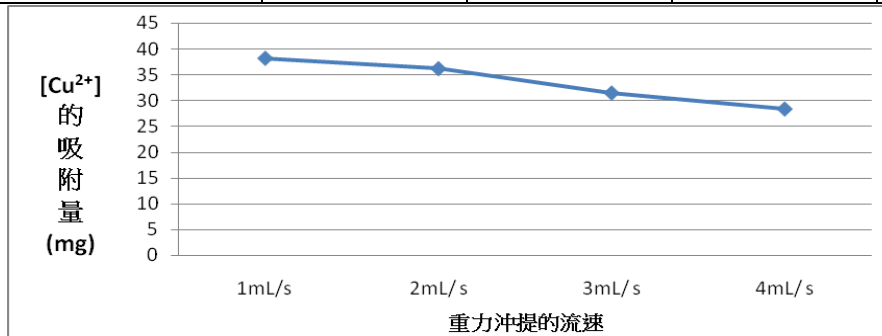


圖 50 不同的流速下，重力沖提下對銅離子吸附的情形

(三)探討不同銅離子濃度在重力沖提下對銅離子吸附的情形

表 27 不同的銅離子濃度，重力沖提下對銅離子吸附的情形

銅離子濃度 (M)	0.005	0.01	0.015	0.02	0.025
Cu ²⁺ 的吸附量 (mg)	12.3	19.5	26.7	34.6	38.2
與溶液中銅離子的 mole 的吸附比率 (%)	77.48%	61.42%	56.06%	54.49%	48.13%

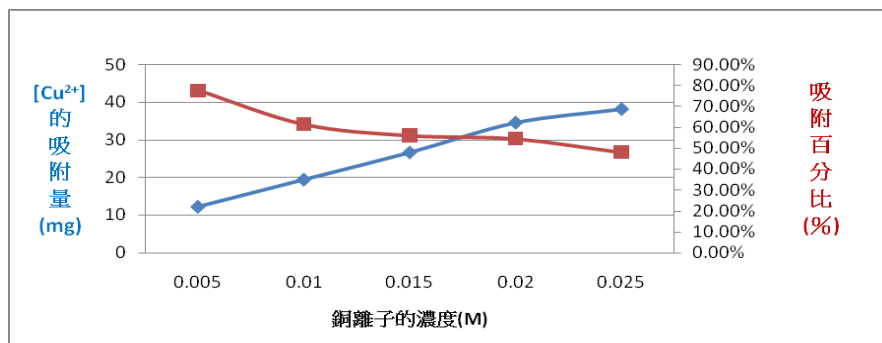


圖 51 不同的銅離子濃度，重力沖提下對銅離子吸附的情形

(四)探討重覆沖提次數對銅離子吸附的情形

表 28 不同的重覆沖提次數下，重力沖提對銅離子的吸附情形

重力沖提的次數	1 次	2 次	3 次	4 次
Cu ²⁺ 的吸附量(mg)	38.2	18.3	7.4	3.5
總吸附比率(%)	48.13	71.18	80.50	84.91

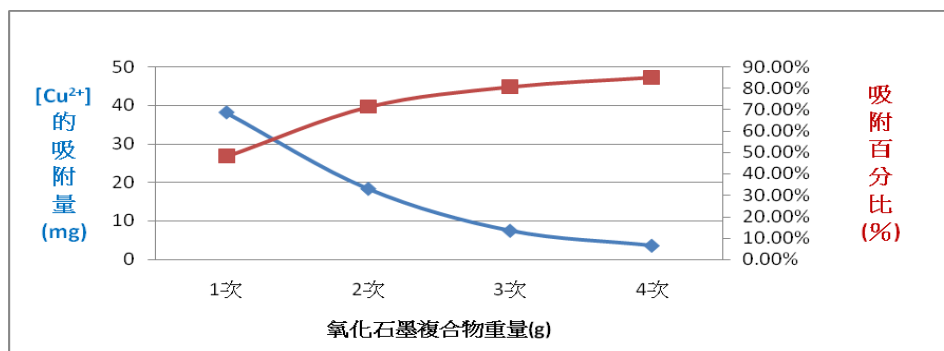


圖 52 不同的重覆沖提次數下，重力沖提對銅離子的吸附情形

二、實驗討論

- 1.我們利用抽氣馬達及三通閥來製作減壓抽濾裝置，並用氧化石墨烯複合物來對銅離子的吸附，結果顯示，在不同氧化石墨烯克數下，其吸附銅離子的克數也會增加，而在 1.5 克及 2 克下，其對於與浸泡吸附法的比值可達約 80%左右。
- 2.在增加抽氣速度下，發現抽濾的速度越快，其吸附的效果越差。
- 3.在利用不同濃度的銅離子進行吸附，結果發現，濃度越低的吸附比例較高，但所吸收的質量相對較少。
- 4.為了提高吸附效果，我們進行重覆抽濾，結果發現高濃度的銅離子抽濾效果的吸附比例不佳，可以利用多次吸附來增加吸附率，銅離子 0.025 M 在第 4 次抽濾時，可達 84.91% 的總吸附率。

實驗八 探討自製循環儀器檢測氧化石墨烯複合物對銅離子的吸附效果

一、自製循環儀器：

以 LED 燈、玻璃管、三通閥、光敏電阻、三用電錶、抽水馬達、橡皮管建立一套循環自動偵測器，並每 1 分鐘偵測一次銅離子的濃度，並探討其吸附的動力學情形。

二、實驗結果

表 29 銅離子在自製儀器下的檢量線

Cu ²⁺ _(aq) 濃度 (ppm)	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
電阻值(KΩ)	10	23	39	59	77	96	124	147	174	193	214

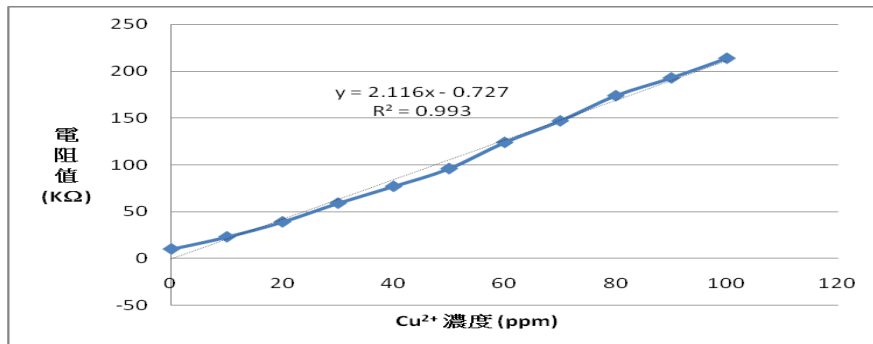


圖 53 銅離子在自製儀器下的檢量線

1. 探討在不同溫度，自製儀器隨著時間對銅離子的吸附情形

表 30 不同溫度下，自製儀器隨時間吸附銅離子的情形

電阻值(KΩ)	時間(分)	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	25°C	214	143	95.0	75.7	65.5	56.3	56.6	56.0	55.8	56.1	55.2
	35°C	214	139	88.0	67.1	53.1	43.0	40.4	40.5	40.3	40.5	40.3
	45°C	213	120	76.6	53.1	38.5	28.1	25.5	25.9	25.7	25.3	25.5

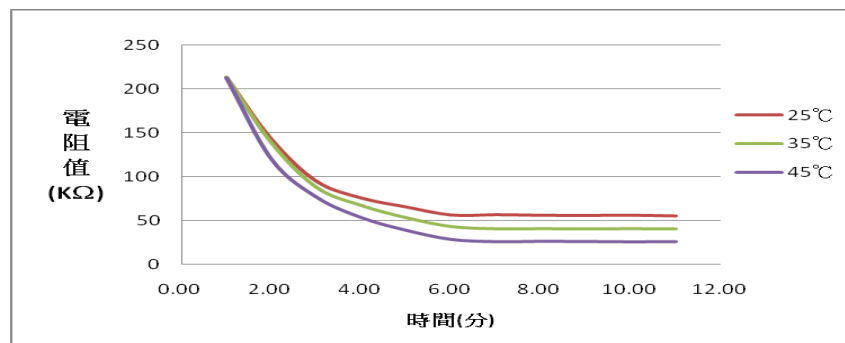


圖 54 不同溫度下，自製儀器隨時間吸附銅離子的情形

2.探討不同的吸附試劑，自製儀器隨著時間對銅離子的吸附情形

表 31 不同數量的氧化石墨烯複合物吸附試劑，其隨著時間吸附銅離子的情形

電阻值 (KΩ)	時間 (分)	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	1 管		214.0	143.3	95.0	75.7	65.5	56.3	56.6	56.0	55.8	56.0
2 管		213.0	107.8	73.8	52.8	45.4	38.6	32.9	32.3	31.9	31.6	31.6
3 管		214.0	91.3	52.8	31.6	21.7	15.6	12.6	12.4	12.6	12.4	12.4

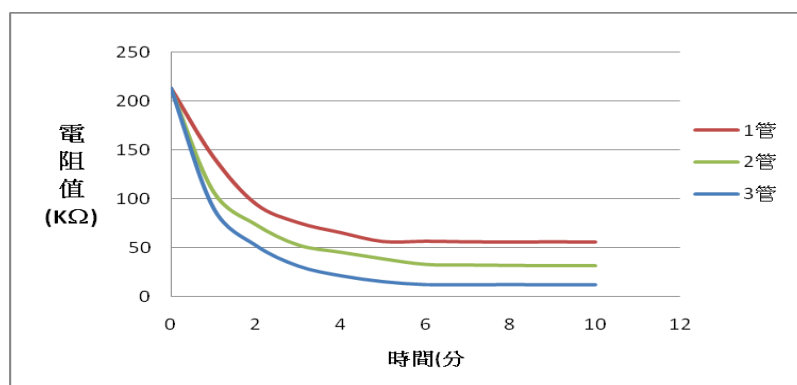


圖 55 不同數量的氧化石墨烯複合物吸附試劑，其隨著時間吸附銅離子的情形

三、實驗討論

- 1.我們利用自製儀器能有效偵測銅離子濃度，用 Excel 軟體來畫出檢量線，得到電阻值 = 2.116[銅離子 ppm] - 0.727 相關性，可計算出電阻值與溶液濃度的關係，直接可轉換成銅氨錯離子的濃度，即銅離子的濃度。
- 2.在不同溫度方面，約在 6 分鐘左右即可達到平衡，經換算後 25°C 的吸附率為 73.3%，35°C 的吸附達 80.6%，45°C 的吸附率 87.6%，表示越高溫可以有效增加吸附的比例。
- 3.由於去乙醯化反應後所形成的幾丁聚醣表面，乙醯基已經變成大量胺基，幾丁聚醣吸附 Cu²⁺ 的過程中是錯合反應，當 Cu²⁺ 被吸附時，溶液會產生氫離子，若氨水的濃度不足的話，會造成吸附比例大量降低，pH 值為 5 至 8 時，有利於錯合反應的進行，其吸附效果也較好。
- 4.在不同吸附劑方面，大約在 5-6 分鐘左右即可達到平衡，經換算後 1 管的吸附率為 73.3%，2 管的吸附達 84.7%，3 管的吸附率 93.8%。
- 5.反應後的石墨烯複合物在吸附銅之後，可利用酸或是低溫下進行再生，可達到環保綠能的前景。

陸、結論

- 一、實驗一，我們利用銅離子加入氨水後產生銅氨錯離子當顯色劑，其吸收最大吸收波長在 600 nm附近，以Excel-軟體來畫出檢量線並計算出吸光度與溶液濃度的關係。
- 二、實驗二，石墨烯邊緣會有部分 OH 及 COOH 官能基，其 O : C 比約為 286 : 1，在 SEM 下表面較為平整光滑。而氧化石墨烯除邊緣上的-OH 及-COOH 官能基外，表面也產生許多的 C-O-C 或是-OH 及-COOH 等官能基，也提高了 O : C 比，其 O : C 約為 1.25 : 1，在 SEM 下表面已經由原先較平滑的部分增加許多的突出部分且不平整。在羧基、內酯基、酚基的含量大小均為氧化石墨烯 > 石墨烯 > 活性碳，且氧化石墨烯的羧基含量相對較高。
- 三、實驗三，本實驗製作氧化石墨烯，其成本相較其他方法低，且在一般常溫下即可進行，方法快速且安全，在實驗過程中也找出最佳的產量的條件 0.43 克氧化石墨烯/ 2 克石墨。
- 四、實驗四，氧化石墨烯在吸附銅離子的過程約5分鐘後可達到吸附平衡，其吸附量24.3 mg/g，相較於活性碳對於銅的吸附量在6.6 mg/g，氧化石墨烯優於活性碳，主要原因是表面上有大量的含氧官能基，呈現負電特性，而銅離子為帶正電，能造成靜電吸引的效能，進一步產生吸附作用。
- 五、實驗五，原先利用幾丁聚醣來吸附銅離子，其吸附量為7.6 mg/g，比本實驗的氧化石墨烯吸附量為24.3 mg/g來得低，但幾丁聚醣與氧化石墨烯複合後的的吸附量卻可高達44.1 mg/g，代表氧化石墨烯的複合物能有效吸附銅離子。其最佳的比例為氧化石墨烯與幾丁聚醣複合物的含量比為3 : 2。
- 六、實驗六，本實驗在0.5M酸性下進行脫附，發現在4hr後能夠達到脫附的最大值。而酸濃度在 0.5M以上時，可達到最大脫附量 96.4%。而在進行 10 次吸脫附後再生率為78.1%，重量損失14 %，表示此材料再利用有不錯的效益。
- 七、實驗七，我們利用抽氣馬達及三通閥來製作減壓抽濾裝置，並用氧化石墨烯複合物對銅離子的吸附，其對於與浸泡吸附法的比值可達約 80%左右效果，多次重覆抽濾下，2 克氧化石墨烯複合物吸附銅離子 0.025 M 在第 4 次抽濾時，可達 84.91%的總吸附率。
- 八、實驗八，利用自製循環儀器配合氧化石墨烯複合物吸附銅離子，大約在 5~6 分鐘左右即

可達到平衡，經換算後 1 管的吸附率為 73.3%，2 管的吸附率達 84.7%，3 管的吸附率可高達 93.8%。

柒、參考資料

一、氧化石墨烯，維基百科。

<https://zh.wikipedia.org/zh-tw/%E6%B0%A7%E5%8C%96%E7%9F%B3%E5%A2%A8>

二、蘇清原(2011)。石墨烯氧化物之特性與應用前景。物理雙月刊。33 卷 2 期。

三、全國第 51 屆科展。高中組化學科。「水」中送「碳」—活性碳對各類水溶液的吸附研究。

四、全國第 53 屆科展。高中組生活與應用科。鈦鐵磁性複合材料去除有機物之探討。

五、Chen, W., Yan, L. & Bangal, P. R. (2010). Chemical Reduction of Graphene Oxide to Graphene by Sulfur-Containing Compounds. *The Journal of Physical Chemistry*, 114(47), 19885-19890. DOI: 10.1021/jp107131v.9

【評語】 030218

利用氧化石墨吸附銅離子，立意新穎，其中銅離子吸附量隨溫度上昇而增加，非常有趣，實驗完整度高值得推薦。