

中華民國第 65 屆中小學科學展覽會

作品說明書

國中組 化學科

第一名

030207

拜「鉀」兄弟—「催」出氧氣的化學力量

學校名稱：臺南市立建興國民中學

| | |
|--------|------------|
| 作者： | 指導老師： |
| 國一 黃堃捷 | 黃千芬 楊孟勳 |

關鍵詞：奈米酵素、催化產氧、氧化還原電位

得獎感言

朝向一位真正的研究者前進！

「朝一位真正的研究者前進！」

參加全國科展比賽，對我而言不僅是一個檢驗成果的舞台，更是一段充滿挑戰與收穫的旅程。最令我興奮的時刻，是站在看板前，與來自各地、同樣熱愛科學的同學交流研究與想法。那一刻，我看見了更多不同的觀點，也深刻體會到自己仍有許多可以努力與精進的地方。

「探究始於好奇！」

身為一個充滿好奇、總愛追問的學生，我常迫不及待地投入探索。但當實驗方法陌生、結果與預期全然不同時，焦慮便隨之而來。尤其是每個實驗步驟都需要大量時間與耐心，過程中，我和老師們不斷調整變因、修正步驟、重新測試。面對一次次失敗、錯誤，真的很想要放棄！幸好在指導老師一直諮詢輔導教授和許多學長姊，在老師們的建議以及父母的鼓勵下，我慢慢突破困難、繼續堅持，隨著經驗累積，我逐漸熟悉了流程，犯錯的次數減少，更在其中找到了樂趣。就在那一刻，我真切地感受到自己正以研究者的態度，用耐心和好奇心迎接未知的挑戰。

面對競賽，我和指導老師不斷思考研究完整度，以及將口頭報告和模擬問題練到滾瓜爛熟，因為我明白，研究不僅需要紮實的數據，更需要清楚且自信地傳達。感謝千芬老師白天陪練、晚上還視訊口試；孟勳老師的經驗傳承與訓練，讓我在比賽時，面對教授們提出的問題，立刻浮現練習的場景，讓我得以冷靜作答。而第一天留下的疑問，除了在晚上查找大量資料外，更在輔導教授陳炳宇老師協助下，最終找到合適的答案，讓隔天補充的報告更加完整！那份成就感與感恩的心至今仍令我難忘！回首競賽過程，我看見許多令人讚嘆的研究與創意十足的想

法，每位參賽者的專業態度都讓我佩服不已。對我而言，他們都值得掌聲與評審的肯定。因此，當我的名字出現在得獎名單中時，我既驚訝又感動。因為我深知，這份榮耀不只屬於我，而是屬於一路支持我的老師、家人與同學們。

這次比賽讓我明白，研究的價值不僅在於最終的成果，而在於不斷嘗試、修正，並在面對挑戰與未知時，仍選擇堅持、享受其中，並一次次勇敢站起來的過程。這段經驗將成為我前進的養分，讓我更有信心、更有勇氣去面對未來的挑戰。

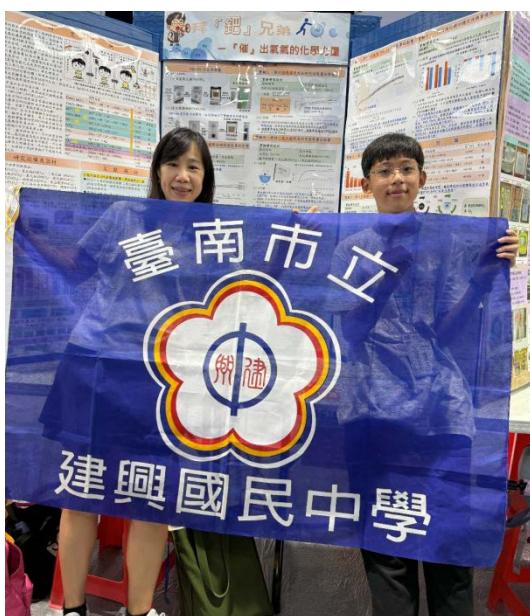
我希望自己能繼續懷抱好奇心與熱情，在化學的世界裡探索更多無限的可能！



假日在實驗室與兩位指導老師討論反應方程式。(左為楊孟勳老師、中為黃千芬老師、右為作者黃坤捷)



利用假日在實驗室進行不同pH實驗



競賽後與民眾互動解說時，校長親自帶來校旗，為我們勉勵加油！
(左為黃千芬老師、右為作者黃坤捷)

作品名稱: 拜「鈀」兄弟-「催」出氧氣的化學力量

摘要

本研究從還原電位角度切入催化劑與雙氧水產生氧氣的反應路徑，思考二氧化錳無法長時間穩定產生氧氣的原因。查閱文獻發現，雖然二氧化錳具高還原電位，但反應過程中易被還原為 Mn^{2+} 而使催化能力下降。藉由還原電位表知道二價與四價鈀型的分子皆能氧化雙氧水，催化產生氧氣，因此本研究設計將鈀沉積於氫氧化鎳表面防止鈀顆粒團聚，透過高溫熱氧化製作成氧化態的鈀奈米酵素，結果顯示，9% 鈀摻雜的 NiO 可快速催化反應，溶氧量達 12.8 mg/L，效率優於 MnO_2 與天然酵素，且連續反應三次後仍維持 96% 效率，金屬流失率小於 3.5%。本研究開發之 NiO:Pd 奈米酵素展現優異的催化活性與重複使用性，更適用於須穩定產氧量化的實驗課中和緊急供氧與環保催化等領域。

壹、前言

一、研究動機：

在小學自然科學課程中，了解到紅蘿蔔和金針菇的酵素能夠產生氧氣，這引發了對酵素反應的興趣。然而，隨著學習的深入，發現天然酵素在高溫和極端pH環境下的活性有限，促使思考是否存在更穩定且高效的催化劑。在課堂中，老師提到進行二氧化錳（ MnO_2 ）催化雙氧水分解的實驗也撥放影片，讓我對這一現象充滿好奇並在尋找研究題目的過程中，查閱了相關文獻，發現天然酵素在高溫和極端pH環境下活性會受到限制，這促使開始思考如何讓酵素在不同pH值下也能穩定地與雙氧水反應。許多科展作品也提出其催化效率會隨反應次數下降，這與課本中「催化劑不被消耗」的定義矛盾，而文獻中對此現象的解釋也存在兩種相互矛盾的觀點，讓我對其背後機制產生濃厚興趣。查閱資料後，二氧化錳酸性還原電位(+1.23 V)足以將雙氧水氧化轉變成氧氣，還會溶解出 Mn^{2+} 離子，此外二氧化錳在中性的還原電位降低至+0.15 V，便不適用於雙氧水產氧氣的實。查閱還原電位表，發現各類型陽離子鈀（Pd）還原電 $\geq +0.79$ V，若能微型化提供高比表面積，催化效率應不亞於二氧化錳，因此設計將Pd沉積於高分散的奈米支撐材料上，以避免Pd顆粒聚集，提升催化產氧活性，與探討奈米化後的Pd作為催化劑的穩定性。本研究將探討Pd奈米酵素的催化效率及其在不同pH環境下的穩定性，期望為未來催化劑的應用提供新方向。為了讓研究動機更加具體，以下圖示說明（如圖所示）。

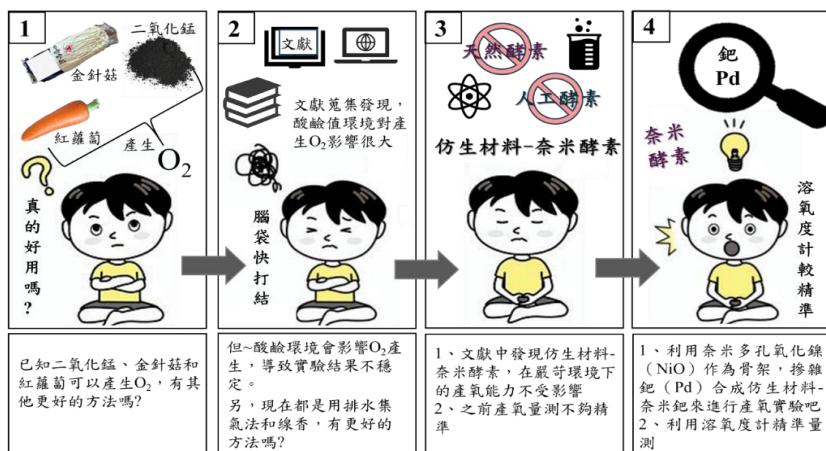


圖1、對天然酵素（紅蘿蔔、金針菇）的氧氣產生現象充滿好奇，2、觀察二氧化錳催化雙氧水的實驗，發現效率下降的問題。3、文獻查閱發現二氧化錳催化效率下降的矛盾點，4、發現奈米酵素為更穩定的催化劑。（圖片來源由作者繪製與拍攝，圖中的人物從「免費矢量 | 小學思想-冥想-靈感-男孩」節錄）

二、 研究目的:

本研究結合國小紅蘿蔔催化雙氧水產生氧氣，搭配國一教到的酵素反應為出發點，結合老師的課程經驗與我在實驗課觀察二氧化錳產氧實驗的誤差為開端，當老師引導查找還原電位表與網路上的文獻資料後，透過「二氧化錳」作為催化劑的穩定性矛盾觀察，以及還原電位表中物質進行可氧化雙氧水便可產生氧氣的科學假設，並找鄰近大學取經是否可以協助貴金屬催化劑的製作，最後透過溶氧度計的量化比較各種催化雙氧水產生氧氣的差異，希望能更進一步理解雙氧水產生氧氣的反應本質，且期待能找出更穩定促進雙氧水產生氧氣的元素。2022年IUPAC把奈米酵素訂為10大新興技術之一，本研究想以高分散仿酵素特性為構想，探討鈀(Pd)奈米酵素的催化活性，是否為可容忍嚴苛環境的產氧奈米酵素，且優於天然酵素的不耐酸鹼性、和較MnO₂更具穩定性，能重複使用則可降低浪費和節省成本。具體研究目的如下：

研究目的**一：製備與優化Pd奈米酵素催化劑的合成條件與結構效能**

1. 學習高分散性 Ni(OH)₂和NiO奈米顆粒製備，並製作成NiO:Pd奈米酵素。
2. 探討不同Pd摻雜比例、煅燒溫度，並和金與銀的添加的組別進行產氧效能的比較。

研究目的**二：紀錄氧氣產量實驗和繪製圖表比較**

1. 整合溶氧感測器的數據，學習雙氧水分解反應中氧氣的變化。
2. 學習實驗的精確性與再現性的精神。

研究目的**三：探討Pd奈米酵素於不同pH條件下的催化穩定性與活性變化**

1. 研究NiO:Pd奈米酵素於酸性、中性與鹼性環境下的產氧效率變化。
2. 在多樣反應條件下的催化穩定性，驗證其高pH適應性是否優於天然酵素與二氧化錳。

研究目的**四：建立NiO:Pd奈米酵素催化雙氧水產氧反應的可能路徑**

1. 結合標準還原電位表與反應觀察推導可能的反應機制。
2. 設計還原劑實驗減少氧化態的Pd與催化H₂O₂產氧能力的比較。

研究目的**五：比較不同催化劑（天然 vs 合成）對雙氧水分解反應的催化效率與穩定性**

1. 比較紅蘿蔔、金針菇、二氧化錳與NiO:Pd在雙氧水分解反應中的產氧能力差異。
2. 進行重複使用穩定性與pH耐受性產氧能力的探討。

研究目的**六：評估Pd奈米酵素於重複使用和反應穩定性**

1. 比較NiO:Pd與二氧化錳在三次反應循環中的產氧變化與失活情形。
2. 分析其失活機制（如金屬溶出分析），探討其作為「可重複使用奈米催化劑」的可行性。

本研究透過對多種催化劑（包括合成材料與天然催化劑）及環境條件的系統性分析，期望找出NiO:Pd奈米酵素適合的操作條件，未來可以在校園實驗課代替二氧化錳做為穩定產氧的催化劑，其相關實驗教案設計如(附錄2)。本研究未來亦可協助人類遭遇緊急狀況如氧氣鋼瓶不足時的應急替代方案(附錄1)，例如對於局限空間作業工人缺氧急救或是罹患Covid-19遭

遇血氧濃度低下時的病患。另一方面可設計成為化學給氧的催化劑，提供微生物分解廢水中的有機物質所需的生化需氧量 (biochemical oxygen demand, BOD)。

文獻回顧

(一) 天然酵素介紹:

酵素的組成是蛋白質，蛋白質結構中的金屬負責催化作用，可以執行如氧化還原反應、過氧化物酶反應等。國小課本有提到紅蘿蔔萃取酵素與雙氧水反應的產物是氧氣，有第54屆中小學科學展覽會科展的「誰是製氧小高手？」¹研究發現金針菇萃取酵素也可以和雙氧水反應產生氧氣。天然酵素的缺點是對溫度、pH 和其他環境因素非常敏感，容易失活，也不容易進行結構的改變，或是控制其催化特性。天然酵素大多需要生物製造過程，如果要取出酵素還需要純化或是細心的樣品保存，不容易有長的儲存壽命。

在網路上找資料時看到二氧化錳是一種新型的奈米酵素，在國中國小自然課本中的二氧化錳與雙氧水反應也是會產生氧氣，如果要用來做實驗探討的話，使用奈米酵素可以秤重，因此較植物類蔬果菇類萃取出的物質容易定量，也不用擔心天然酵素活性易受環境影響造成失去活性，使討論變成複雜。

(二) 奈米酵素介紹:

2022 IUPAC提出具有類酵素活性的奈米催化劑¹⁰，稱作奈米酵素，是十大新興化學領域。奈米酵素 (Nanozymes) 是一種人工設計的奈米材料，能夠模仿天然酵素的作用，如 catalase-like (CAT), oxidase-like (OXD), peroxidase-like (POD), superoxide dismutase-like (SOD), and glutathione peroxidase-like (GPx)。酵素在生物體內負責加速化學反應，奈米酵素也有相似的功能，但由於它們是由無機材料製成，因此比天然酵素更穩定、可以大量製造，且可以在更嚴苛的條件下工作，例如高溫或酸鹼環境中。

(三) 奈米酵素的學理:

嘉義大學應用化學系連經憶教授在「微小世界中的仿生材料」²提及幾個奈米酵素特性，包含奈米酵素結構特性通常具有較大的比表面積，使得其表面活性位點更多，從而提高催化效率。閱讀許多科普文章也介紹了1到100奈米之間的奈米顆粒，可能會在催化反應中能夠展現出獨特的物理和化學性質。奈米酵素的催化機制與天然酵素類似，通常涉及到底物(substance)的結合、轉化和產物的釋放。由於奈米顆粒的穩定性，奈米酵素可以在較嚴苛的溫度和較廣的pH範圍內進行催化，展現出的高表面積和反應

性是傳統酵素所無法比擬的。奈米酵素具有類似天然酵素的催化機制，但它們通常由金屬氧化物或金屬奈米顆粒組成，如鐵氧化物（ Fe_3O_4 ）、銅氧化物（ CuO ）、金（ Au ）、和鉑（ Pt ）。這些材料的表面能夠與分子結合並促進化學反應，幫助分解像是過氧化氫（ H_2O_2 ）等分子，產生水（ H_2O ）和氧氣（ O_2 ）。

（四）奈米酵素產生自由基和氧氣的機制：

奈米酵素能夠通過一個簡單的反應來分解過氧化氫，並產生氧氣和水。這個反應如下：



這個反應不僅會產生對人體有益的氧氣，還可以消除過氧化氫的毒性。

（五）奈米酵素的應用：

參考紐瑩姍與廖盈嘉在2022年的研究「AsqJ 酶素活性庫之篩選並探討其專一性與反應性之改變」³，了解到酵素的催化需要金屬作為反應核心，並且改變酵素的活性位點會影響反應的選擇性，這與國中學到酵素的空間結構提供選擇性反應的概念相符。最近，二氧化錳（MnO₂）被廣泛研究作為奈米酵素，特別是在與雙氧水反應後，可應用於缺氧環境中。例如，2022年【全國科學探究競賽】的「氧出大泡泡---催化劑與雙氧水的關係」⁴研究發現，二氧化錳的催化效率受pH值影響顯著，過酸環境甚至會破壞其結構。然而該研究採用直接加酸與加鹼的方式，未使用緩衝溶液，可能導致pH值波動產生誤差。同樣在【第60屆中小學科學展覽會】的「消失的催化劑」⁵研究則指出，二氧化錳雖能催化雙氧水分解產生氧氣，但容易因環境條件變化而失去活性，限制了其應用。此外，其他金屬氧化物如PbO₂在【第60屆中小學科學展覽會】的「快氧加鞭—催生一對氧！」⁶研究中被證實結合I₂後可提升雙氧水分解效率，但PbO₂的催化活性會因Pb(IV)還原為Pb(II)而大幅下降。同時，【第52屆中小學科學展覽會】的「『氧』眉吐氣」⁷研究則探討了Fe、Cu等陽離子與雙氧水的反應，並加入碘進行實驗，發現晶體溶解度與碘含量都會影響氧氣生成，但其變因相當複雜。

（六）製作奈米酵素：

在【第63屆中小學科學展覽會】中，廖挺鈞、廖柏愷、謝采軒和鍾沛璇的研究「『氧』添藏『酵』」⁸發現，高表面積的催化劑能加速氧氣的產生。2022 年臺灣國際科學展覽會³：酵素催化需要金屬作為反應核心，改變活性位點會影響反應選擇性。第 58 屆全國中小學科展¹¹：透過支撐阻隔可以避免金銅奈米顆粒聚集。閱讀了很多資料之後，啟發了想要製作「高表面積」奈米酵素的想法，並嘗試尋找其他奈米金屬作為材

料，跟老師討論後，本研究利用還原法將Pd(II)還原到氫氧化鎳（ Ni(OH)_2 ）表面，避免Pd聚集成長顆粒。由於奈米尺寸的金屬氧化物具有良好的分散特性，小顆粒的Pd可以均勻分布在 Ni(OH)_2 表面，並藉助其布朗運動特性穩定分散於水中。經過加熱處理後， Ni(OH)_2 轉變為 NiO ，而Pd則氧化形成Pd(II)和Pd(IV)。此時， NiO 的結構如同蛋白質骨架，而Pd則成為穩定的催化中心，能有效模擬酵素進行反應，實現穩定且高效的催化效果。

貳、研究設備及器材

一、研究中所用到的藥品：

| | | | | |
|------------------------|------------------------------|----------------------------------|-------------------------------|------------------------|
| 氯化鎳(NiCl_2) | 氯化亞鐵(FeCl_2) | 氯化錳(MnCl_2) | 氯化銅(CuCl_2) | 氯化鋅(ZnCl_2) |
| 硝酸銀(AgNO_3) | 氯金酸(HAuCl_4) | 氯化鈀(PdCl_2) | 雙氧水(H_2O_2) | 聚乙烯吡咯烷酮(PVP) |
| 酒精(EtOH) | 聯氨(N_2H_4) | 氫氧化鉀(KOH) | 硝酸(HNO_3) | 氧化鋅(ZnO) |
| 二氧化矽(SiO_2) | 二氧化錳(MnO_2) | 四氧化三鐵(Fe_3O_4) | | |

二、研究中所用到的器材：

| | | | | |
|------|------|-----|------|-----|
| 燒杯 | 攪拌磁石 | 果汁機 | 溶氧度計 | 離心管 |
| 微量天秤 | 高溫爐 | 烘箱 | 加熱板 | 雙頸瓶 |
| 微量吸管 | 冰浴冰塊 | | | |

參、研究過程或方法

一、研究架構

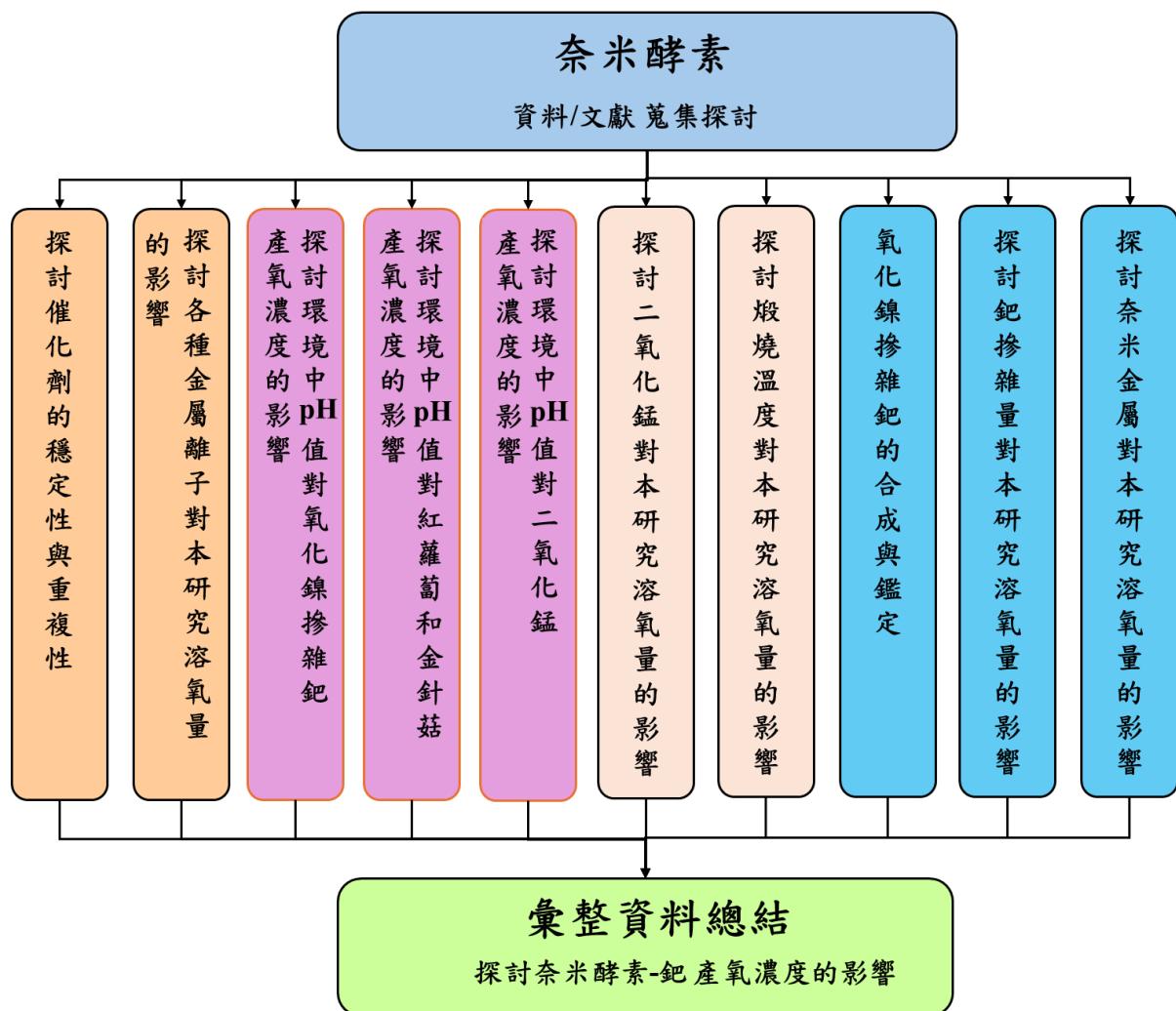


圖2、本研究實驗流程圖(圖片來源由作者繪製)

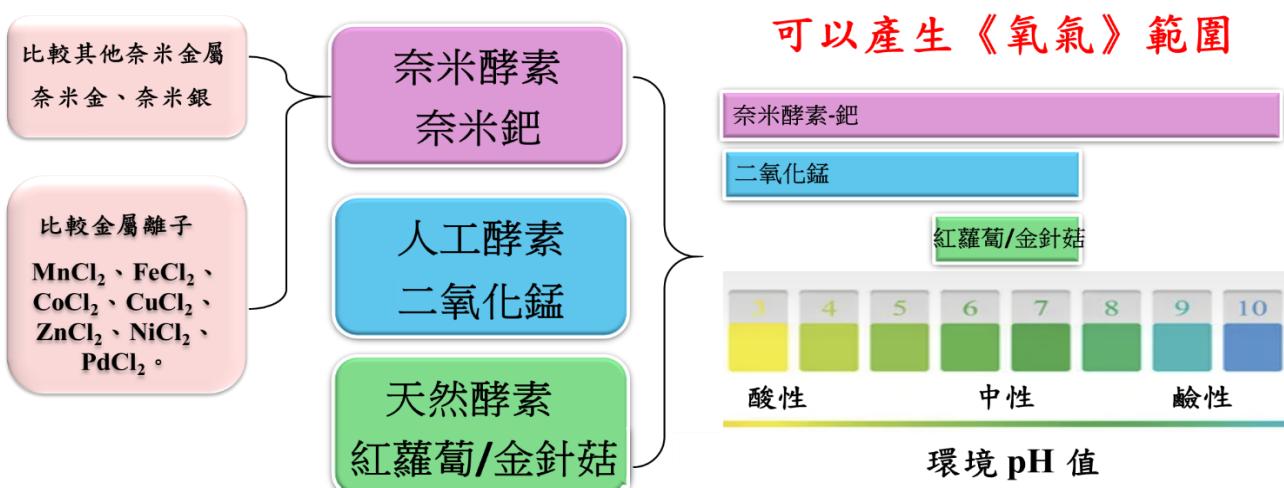


圖3、本研究實驗設計架構(圖片來源由作者繪製)

二、 實驗過程和方法:

(一) 討奈米金、奈米銀、奈米鈀對本研究溶氧量的影響

從標準還原電位得知，只要高於 +0.695 V 的金屬離子和金屬氧化物，如 Ag^+ (+0.80 V) 、 Au^{3+} (+1.50 V) 、 Pd^{2+} (+0.99 V) 、 PdO 、 PdO_2 及 MnO_4^- ，可與 H_2O_2 反應產生氧氣。因此，我們對奈米金、奈米銀、奈米鈀進行研究探討，進一步了解是不是金屬或金屬氧化物都能和雙氧水反應產生氧氣。

- (1) 計算比例，根據比例配置奈米氫氧化鎳 Ni(OH)_2 中 9 % 的 HAuCl_4 、 AgNO_3 進行反應。
- (2) 奈米氫氧化鎳 Ni(OH)_2 加入 HAuCl_4 、 AgNO_3 的 6 mL 溶液 (9 %) 冰浴反應 1 小時，270 °C 下煅燒 2.0 小時。本研究也有探討煅燒前後比較。
- (3) 使用溶氧度計進行溶氧量量測。

(二) 合成氧化鎳摻雜鈀(NiO:Pd)最佳條件

1. 奈米氫氧化鎳 Ni(OH)_2 :

- (1) 先秤取 131.9 mg 的 NiCl_2 溶在 4 mL 水溶液中，等待完全溶解後。
- (2) 將步驟(1)的 NiCl_2 溶液，加入 0.0222 mM N_2H_4 混合室溫下攪拌 15 分鐘混合均勻。
- (3) 接著加入 56.1 mg/1 mL KOH 室溫攪拌混合均勻反應 2 小時。
- (4) 將步驟(3)的溶液放進烘箱水熱反應，反應設定 140 °C 下反應 2.5 小時，即可合成奈米氫氧化鎳 Ni(OH)_2 。



圖4、奈米氫氧化鎳 Ni(OH)_2 合成示意圖。(圖片來源由作者拍攝繪製)

2. 氧化鎳摻雜鈀(NiO:Pd):

- (1) 將已合成的奈米氫氧化鎳 Ni(OH)_2 加入 PdCl_2 / 6 mL 在冰浴下 (4 °C) 攪拌 1 小時後，使用酒精純化去除未反應物。
- (2) 接著將樣品烘乾後，進到高溫爐 270 °C 下煅燒 2.0 小時，即可得到氧化鎳摻雜鈀(NiO:Pd)。

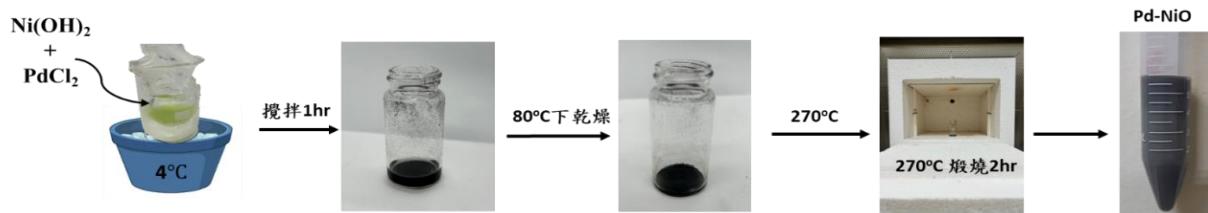


圖5、氧化鎳摻雜鈀(NiO:Pd)合成示意圖。(圖片來源由作者拍攝繪製)

(三) 探討鈀(Pd)摻雜量對本研究溶氧量的影響

鈀(Pd)催化劑多寡以及結構中Pd²⁺和Pd⁴⁺對產氧率影響重大。本實驗設計五個參數，進行測試找出最佳產氧率的鈀(Pd)摻雜量。

- (1) 計算比例，根據比例配置奈米氫氧化鎳Ni(OH)₂中的Pd含量為0 %、3 %、6 %、9 %、12 %進行反應。
- (2) 奈米氫氧化鎳Ni(OH)₂加入PdCl₂/ 6 mL (0 %、3 %、6 %、9 %、12 %)冰浴反應1小時，270 °C下煅燒2.0小時。
- (3) 使用溶氧度計進行溶氧量量測。

(四) 探討煅燒溫度對本研究溶氧量的影響

煅燒溫度會影響氧化鎳摻雜鈀(NiO:Pd)結晶性，本研究設計三組煅燒溫度: 250 °C、270和300 °C進行測試找出最佳溶氧量的煅燒溫度。

- (1) 奈米氫氧化鎳Ni(OH)₂加入HAuCl₄、AgNO₃的6 mL 溶液 (9 %) 冰浴反應1小時，分別250 °C、270和300 °C下煅燒2.0小時。
- (2) 使用溶氧度計進行產氧率濃度測。

(五) 探討二氧化錳溶氧量的影響

- (1) 二氧化錳和本研究氧化鎳摻雜鈀(NiO:Pd)進行溶氧量比較。
- (2) 氧化鎳摻雜鈀(NiO:Pd)加入 H₂O₂後使用溶氧度計進行溶氧量量測。

(六) 探討環境中pH值對二氧化錳溶氧量的影響

根據文獻資料和過往科展報告發現，很多關於二氧化錳的產氧資料結果不一致，再進一步搜尋文獻發現可能是環境中pH值造成的影響。二氧化錳在酸性下因還原電位高，容易使過氧化氫H₂O₂轉成氧氣和水；在鹼性環境下此反應不易進行，這也說明二氧化錳產氧率受限於環境pH值。設計pH= 4、pH= 7、pH= 9，進行測試找出探討環境pH值對產氧率的影響。

- (1) 配置緩衝溶液 pH= 4、pH= 7、pH= 9。
- (2) 二氧化錳加入 H₂O₂後使用溶氧度計進行溶氧量量測

(七) 探討紅蘿蔔和金針菇對本研究水中溶氧量的影響

國小老師有教過紅蘿蔔和金針菇可以產氧，那時候就想需要這麼多的紅蘿蔔才能產生氧氣，即使金針菇的產氧效率比紅蘿蔔高出很多，但仍然需要的體積量也很大，

- (1) 紅蘿蔔和金針菇和本研究氧化鎳摻雜鈀(NiO:Pd)進行溶氧量比較。
- (2) 使用溶氧度計進行溶氧量量測。

(八) 探討環境中pH值對紅蘿蔔和金針菇溶氧量的影響

- (1) 秤取 60 克紅蘿蔔和金針菇，加入 30 mL 的水，利用果汁機攪拌打成泥狀物，

在使用咖啡濾網將渣去除，萃取出紅蘿蔔汁和金針菇汁。

(2) 紅蘿蔔汁和金針菇汁中加入 H_2O_2 後使用溶氧度計進行溶氧量量測



圖6、紅蘿蔔和金針菇樣品處理示意圖。(圖片來源由作者拍攝繪製)

(九) 探討環境中pH值對氧化鎳摻雜鈀(NiO:Pd)溶氧量的影響

從文獻資料中得知，鎳(Pd)還原電位不論是在 Pd^{2+} 或是 Pd^{4+} 還原電位都高於 H_2O_2 ，因此有利氧氣的產生。因此，設計 $pH=4$ 、 $pH=7$ 、 $pH=9$ ，進行測試找出探討環境pH值對溶氧量的影響。

(1) 配置緩衝溶液 $pH=4$ 、 $pH=7$ 、 $pH=9$ 。

(2) 氧化鎳摻雜鈀(NiO:Pd)加入 H_2O_2 後使用溶氧度計進行溶氧量量測

(十) 探討金屬離子種類對溶氧量的影響

(1) 配置 50 ppm 金屬氧化物: $MnCl_2$ 、 $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ 、 $CoCl_2$ 、 $CuCl_2$ 、 $ZnCl_2$ 、 $NiCl_2$ 、 $PdCl_2$ 。

(2) 將金屬離子浸泡在緩衝溶液中加入 H_2O_2 後使用溶氧度計進行溶氧量量測。

(十一) 探討催化劑的穩定性與重複性

(1) 將 10 mL 超純水加入 20 mL 燒杯中，接著加入 25 ppm 的氧化鎳摻雜鈀(NiO:Pd)和二氧化錳，取 0.5 mL 混合均勻。

(2) 將反應後產物離心收集後，繼續和雙氧水反應產生氧氣，反覆三次。

(十二) 溶氧量檢測

(1) 將 10 mL 超純水加入 20 mL 燒杯中，接著加入 25 ppm 樣品 0.5 mL 混合均勻，加入 1mL H_2O_2 (1 mM)，並隨時間紀錄其數值，每 20 秒紀錄一次，紀錄至 10 分鐘，但如果數值已經維持不變(連續三次數值不變)即可停止紀錄。

(2) 將反應後樣品離心回收，再與雙氧水反應並記錄溶氧量，反覆三次。

(3) 接著插入溶氧度計，等水中溶氧量數值達平穩後，加入 1mL H_2O_2 (1 mM) 並隨時間紀錄其數值，每 20 秒紀錄一次，紀錄至 10 分鐘，但如果數值已經維

持不變(連續三次數值不變)即可停止紀錄。



圖7、產氣儀器圖和實驗圖(圖片來源由作者拍攝繪製)

肆、研究結果與討論

一、探討奈米金、奈米銀對本研究溶氧量影響

| 實驗變因設計 | |
|---------------|----------------------------------|
| 操縱變因 催化劑種類 | 設計參數 摻雜金屬: 鈀(Pd)、銀(Ag), 金(Au) |

根據氧化還原電位表(圖 8)¹²，可知標準還原電位高於 +0.695 V 的金屬離子，如 Ag^+ (+0.80 V) 、 Au^{3+} (+1.50 V) 、 Pd^{2+} (+0.99 V) 、 PdO 、 PdO_2 及 MnO_4^- ，可與 H_2O_2 反應產生氧氣。因此，想探討還原電位高於 +0.695 eV 的奈米金屬是否都能催化 H_2O_2 分解並產生氧氣？為了驗證這個論點是否正確，本研究利用氧化鎳 (NiO) 作為骨架，負載不同奈米貴金屬 (Pd、Ag、Au)，探討其對雙氧水 (H_2O_2) 分解產氣反應之催化能力。

雙氧水分解的主要反應： $2\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ ，此反應需要催化劑降低活化能，使 H_2O_2 快速分解。

| 還原反應 | E° (V) | 氧化強度 |
|--|---|------------|
| KMnO_4 (酸性) | $\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightarrow \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ | +1.690 強 |
| KMnO_4 (酸性) | $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$ | +1.510 非常強 |
| Au^{3+} | $\text{Au}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Au}$ | +1.420 非常強 |
| MnO_2 (酸性) | $\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$ | +1.230 強 |
| PdCl_6^{2-} | $\text{PdCl}_6^{2-} + 4\text{e}^- \rightarrow \text{Pd} + 6\text{Cl}^-$ | +0.960 強 |
| Pd^{2+} | $\text{Pd}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pd} (\text{s})$ | +0.987 中強 |
| PdO_2 | $\text{PdO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{PdO} + \text{H}_2\text{O}$ | +0.950 中強 |
| Ag^+ | $\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}$ | +0.80 中等 |
| PdO | $\text{PdO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pd} + \text{H}_2\text{O}$ | +0.790 中等 |
| H_2O_2 (氧化為 O_2) | $\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$ | +0.695 中等 |
| MnO_2 (\geq 中性) | $2\text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3$ | +0.150 弱 |
| Mn^{2+} | $\text{Mn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}$ | -1.029 - |

圖8、還原電位表參考文獻台大還原電位表(圖片來源由作者實驗取得繪製)

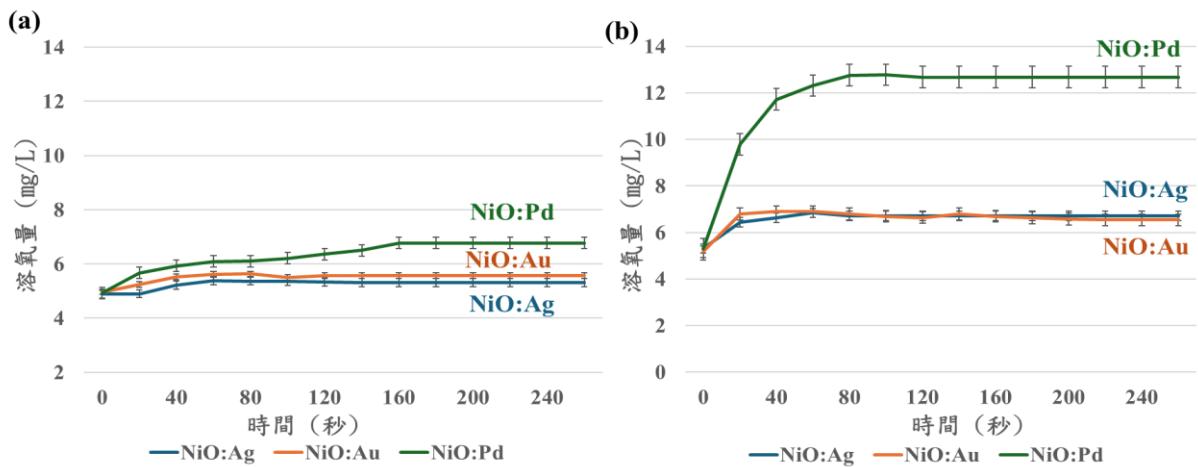


圖9、氧化鎳中摻雜金屬之溶氧量，鈀(Pd)、Au(金)、銀(Ag)之溶氧量比較(a) 未煅燒，(b) 270度煅燒。(圖片來源由作者實驗取得繪製)

從實驗數據（圖9a）觀察到，就算貴金屬具有較高的還原電位，實際的催化效果卻有明顯差異。奈米金（Au）與奈米銀（Ag）則幾乎無法產生氧氣，無法啟動類似酵素的催化反應。奈米鈀（Pd）雖然有效催化 H_2O_2 分解，釋放氧氣，但結果不如預期，便重新思考找資料收集文獻，發現加入氧化殼層將有助於反應的進行，因此將氧化鎳（NiO）負載不同奈米貴金屬（Pd、Ag、Au）進行高溫煅燒，從實驗數據（圖9b）觀察到，不同金屬催化劑與 H_2O_2 混合後產生氧氣的觀察照片，明顯可見僅有氧化鎳摻雜鈀(NiO:Pd)催化劑產生大量氣泡，NiO:Ag 和 NiO:Au 幾乎無氣泡產生，結果說明氧化鎳摻雜鈀(NiO:Pd)具有顯著的催化能力，而 NiO:Ag 與 NiO:Au 幾乎無催化效果。

這些結果顯示，雖然 Ag^+ 和 Au^{3+} 的還原電位高於 +0.695 V，實際上奈米銀與奈米金對 H_2O_2 的分解反應催化效果極差。這主要與其表面反應活性和反應機構有關：

1. 奈米金（Au）：其還原電位為 +1.50 V，理論上應具氧化能力，但實際上其表面穩定、不易活化 H_2O_2 ，無法啟動有效催化循環。
2. 奈米銀（Ag）：雖然還原電位為 +0.80 V，相對 Au 活潑，但主要與 H_2O_2 反應生成水（ H_2O ）與氫氧根離子（ OH^- ），產氧效率極低。
3. 奈米鈀（Pd）：表現出類似酵素（peroxidase）的催化行為，不僅能降低反應活化能，亦可藉由 Pd/PdO 的氧化還原循環有效加速 H_2O_2 分解反應，產生大量氧氣。

綜合上述結果可得出結論：單憑還原電位無法作為判斷貴金屬催化產氧能力的唯一指標，應同時考慮其表面性質、反應機構與活性氧化態的生成能力。

此外，本研究也顯示 Au 與 Ag 雖不具明顯催化活性，但若與具高催化活性的金屬如 Pd 或 二氧化錳結合為雙金屬合金或複合材料⁹，有潛力發展為高效且可重複使用的環保型 H_2O_2 分解催化劑，具未來應用與研究價值。

奈米金屬對 H_2O_2 分解產氧反應之影響比較表

| 比較項目 | NiO:Pd (奈米鈀) | NiO:Au (奈米金) | NiO:Ag (奈米銀) |
|-----------------|------------------------|--------------|-----------------|
| 還原電位 (V) | +0.915 | +1.50 | +0.80 |
| 未煅燒催化能力 | ✓ 可以產生 O_2 | ✗ 幾乎不會 | ✗ 幾乎不會 |
| 煅燒後催化能力 (270°C) | ✓ 可以產生 <u>大量</u> O_2 | ✗ 幾乎不會 | △ 可能會有一點，但不多 |
| 說明 | 穩定催化效果好，可作為綠色催化劑 | 金太穩定，不容易參與反應 | 需要非常小顆或與其他金屬合金化 |

二、 氧化鎳摻雜鈀(NiO:Pd)的合成與鑑定：

從文獻資料得知 Pd^{4+} 才能有效催化 H_2O_2 分解釋放氧氣，從結果中看到確實有產氧性能，但無法驗證是否存在 Pd^{4+} ，老師透過成大科教中心媒合找到成大教授輔導且協助本研究進行較高階的分析鑑定。

為了進一步確認氧化鎳摻雜鈀(NiO:Pd)催化劑中鈀的氧化態及其結構特性對催化性能的影響，本研究透過掃描電子顯微鏡 (SEM)、X射線繞射 (XRD) 及X射線光電子能譜 (XPS) 等高階分析技術進行鑑定。圖10(a)與 (b)掃描式電子顯微鏡影像顯示樣品表面為片狀結構，具有良好的層狀排列與均勻分佈，片狀結構的形成可能與氫氧化鎳 ($Ni(OH)_2$) 的生長機制相關，經煅燒後轉變為氧化鎳 (NiO)，並成功負載鈀顆粒。這種層狀結構有助於提升催化性能，因為較大的比表面積可增加與雙氧水 (H_2O_2) 的接觸機會，從而促進氧氣的生成。圖10 (c)穿透電子顯微鏡，可以觀察到黑色小點（紅色箭頭所指）均勻分佈在較大的片狀結構上，這些黑色小點被認為是鈀 (Pd) 奈米顆粒。量測顯示鈀顆粒的尺寸約為 10-20 nm，分佈較為均勻，且未見明顯的團聚現象，表明NiO作為支撐材料成功避免了鈀顆粒的團聚現象。圖10 (d) XRD圖譜顯示樣品中存在明顯的晶體繞射峰，主要歸屬於氧化鎳 (NiO) 的特徵峰 ($2\theta =$ 約 37° 、 43° 、 63°)，同時也出現鈀 (Pd) 的特徵峰 ($2\theta =$ 約 40° 、 46°)。這表明鈀成功摻雜於氧化鎳中，且樣品具有良好的結晶性。圖10 (e) XPS圖譜顯示Pd元素的特徵峰，分別對應於 Pd^0 、 Pd^{2+} 和 Pd^{4+} 的化學態，且 Pd^{4+} 的比例明顯存在。本研究透過XPS成功驗證了 Pd^{4+} 的存在，進一步支持了氧化鎳摻雜鈀(NiO:Pd)催化劑在氧氣生成中的高效表現。同時， Pd^0 和 Pd^{2+} 的存在則可能為反應過程中的中間態，參與氧化還原循環以維持催化反應的進行。

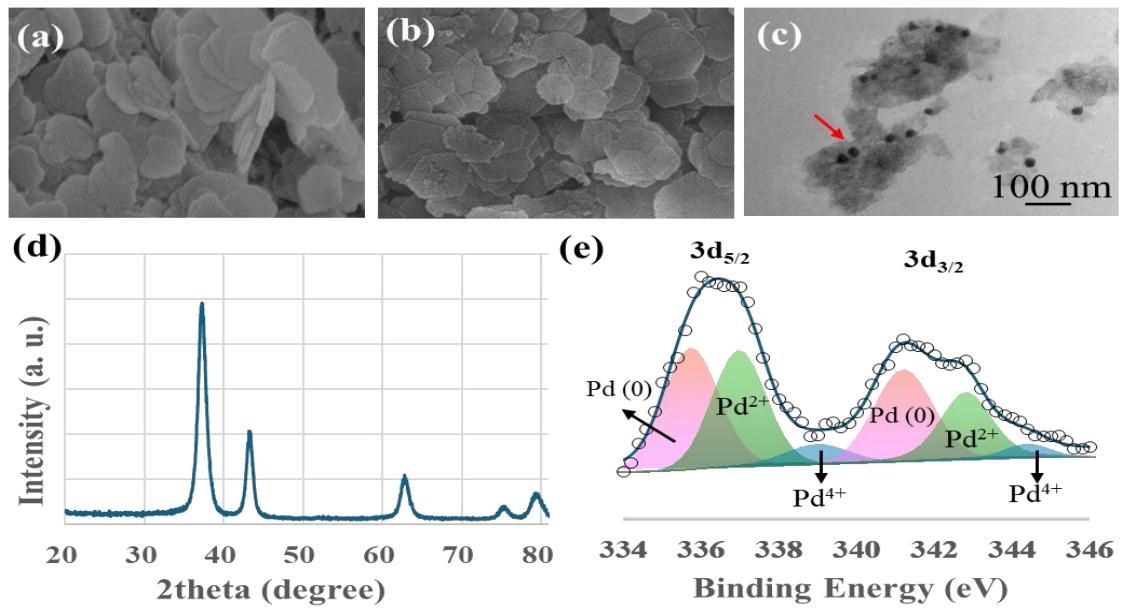


圖10、掃描式電子顯微鏡影像圖(a) Ni(OH)_2 ；(b) NiO:Pd ；(c) NiO:Pd 穿透式電子顯微鏡；(d) X射線繞射(XRD)；(e) X射線光電子能譜(XPS)。(圖片來源由輔導教授協助分析繪製)

三、探討鈀(Pd)摻雜量對本研究溶氧量的影響

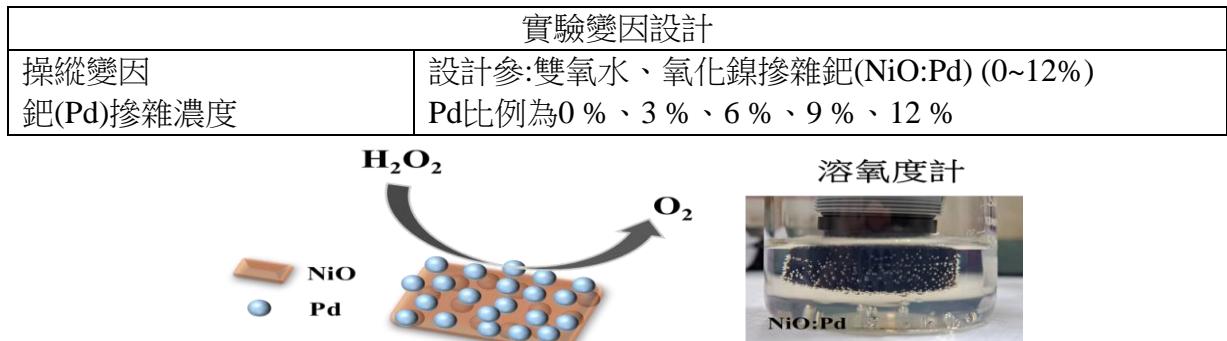


圖 11、氧化鎳摻雜鈀(NiO:Pd)產生氧氣示意圖以及產生氧氣照片圖。(圖片來源由作者實驗取得繪製)

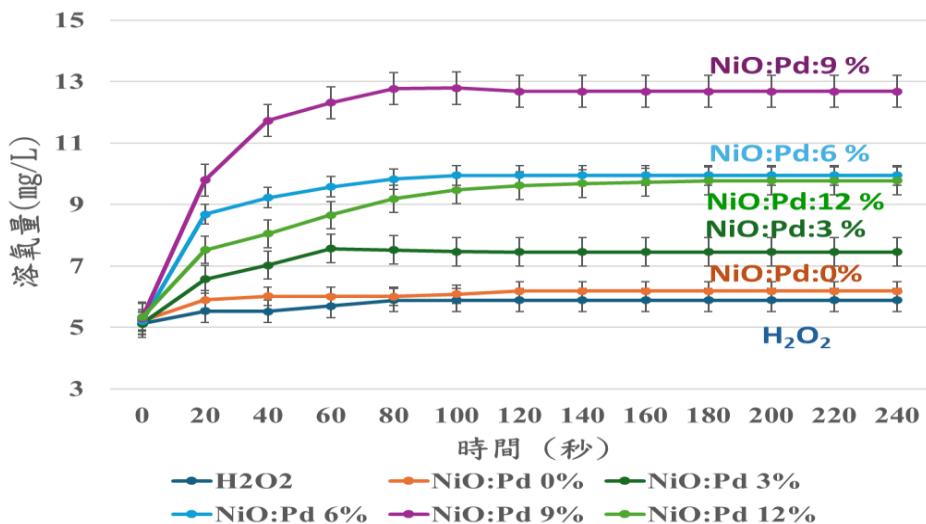


圖 12、氧化鎳中鈀(Pd)摻雜量之溶氧量，鈀(Pd)摻雜量分別為0、3、6、9和12%和純 H_2O_2 。(圖片來源由作者實驗取得繪製)

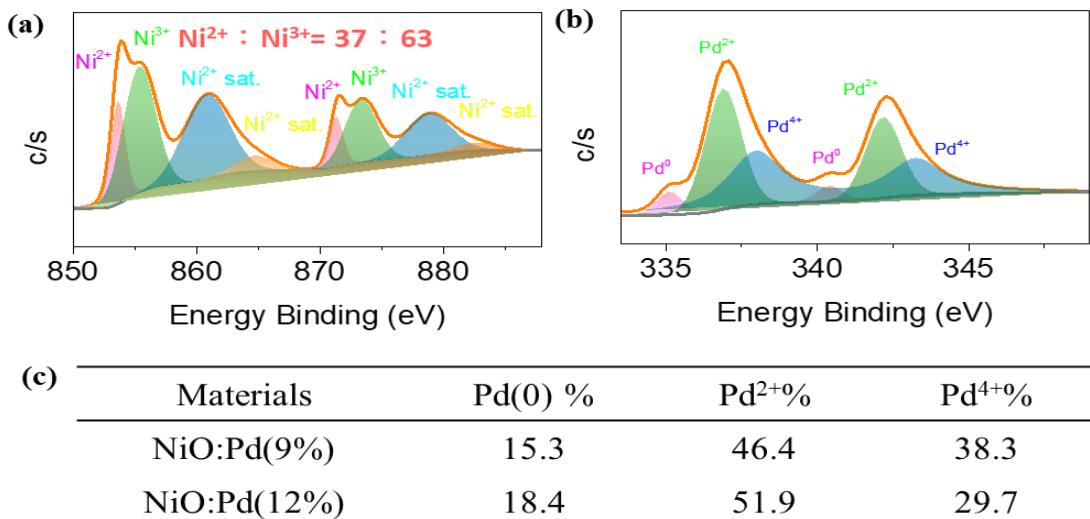


圖 13、氧化鎳中鈀(Pd)摻雜量 12 % 的 X 射線光電子能譜 (XPS) , (a)Ni 、(b)Pd 。(c) X 射線光電子能譜 (XPS) 計算 Pd^0 、 Pd^{2+} 、 Pd^{4+} 的面積分析比例。(圖片來源由輔導教授協助分析繪製)

在溶液中合成奈米鈀時， Pd^{2+} 需要還原為 Pd^0 。但鈀的還原動力學較快，容易形成大顆粒，而不是穩定的奈米級結構。且因鈀(Pd)金屬在奈米尺度下具有極高的表面能，容易發生團聚，導致顆粒變大並失去奈米材料的特殊性質。為了避免大顆粒團聚，通常利用氧化物作為支撐材料，氧化物表面提供活性位點，幫助控制 Pd^0 的成核與生長，提供穩定的界面使其更容易形成小尺寸且均勻分佈的奈米結構。本研究就是利用此概念將氧化鎳(NiO)作為支撐材料避免鈀聚集生成大顆粒，且氧化鎳(NiO)不具產氧特性(圖12中氧化鎳摻雜鈀(NiO:Pd 0%)，並不影響產氧結果探討)。

溶氧量量測方法為將 10 mL 超純水加入 20 mL 燒杯中，接著加入 25 ppm 氧化鎳摻雜鈀(NiO:Pd)樣品 0.5 mL 混合均勻，等溶氧度計數值達平衡後(穩定水中含氧量)，接著加入 1 mM H_2O_2 0.5 mL 進去，每 20 秒讀取數值紀錄(圖11)。本研究探討不同濃度的奈米鈀 (Pd) 對雙氧水 (H_2O_2) 分解產生氧氣 (O_2) 的影響，並以氧氣濃度隨時間變化的趨勢來分析其催化效果。從圖12可觀察到，隨著 Pd 濃度的增加(0-12 %)，氧氣產生的速度與最終氧氣濃度皆有明顯的提升，具體分析如下：

| NiO: Pd 比例 | 最終氧氣濃度 (mg/L) | 催化效果分析 |
|-------------------|---------------|--------------------------------|
| H_2O_2 in water | ~ 5 | 幾乎無催化活性，無法有效分解 H_2O_2 產生氧氣 |
| 0% (純 NiO) | ~ 6 | 幾乎無催化活性，無法有效分解 H_2O_2 產生氧氣 |
| 3% | ~ 7 | 少量 Pd 已能促進 H_2O_2 分解，但催化效果較弱 |
| 6% | ~ 9 | Pd 濃度增加有助於提升催化效率，氧氣產量顯著提升 |
| 9% | ~ 12.5 | 催化效果最佳，氧氣產量最高 |
| 12% | ~ 10 | 溶氧量低於 9% 組。 |

從實驗結果圖12來看，不同比例的Pd對雙氧水分解產生氧氣的效果有明顯差異，其中NiO摻雜9 % Pd的催化劑表現最好，溶氧量可以達到12.5 mg/L以上，反應速度也比其他組明顯快，而12 % Pd雖然含量更高，但效果卻比9%差一些，這讓我們一開始有點意外，後來進行XPS分析(圖13)，再進一步分析資料才發現，關鍵不只是Pd含量，而是Pd的價態比例。從圖13c的XPS圖可以看出，氧化鎳摻雜鈀(NiO:Pd 9%)裡面Pd⁴⁺的比例大約是38.3 %，比氧化鎳摻雜鈀(NiO:Pd 12 %)的29.7 %高不少，而高價態的Pd⁴⁺比較有氧化能力，也就是說比較能幫助H₂O₂分解出氧氣，所以即使9 %的Pd總量少一點，只要裡面高價態Pd多，效果還是比較好，這也說明了不是Pd越多越好，如果Pd太多，可能會堆積成金屬顆粒，反而讓活性點變少，導致效果變差。因此，NiO摻雜9% Pd為最佳參數，既有夠多的Pd參與反應，又能維持比較高比例的Pd⁴⁺，整體催化效果最好。

四、 探討煅燒溫度對本研究溶氧量的影響

| 實驗變因設計 | |
|--------------------|---------------------------|
| 操縱變因 | 設計參數 |
| 氧化鎳摻雜鈀(NiO:Pd)煅燒溫度 | 煅燒溫度:250 °C、270 °C、300 °C |

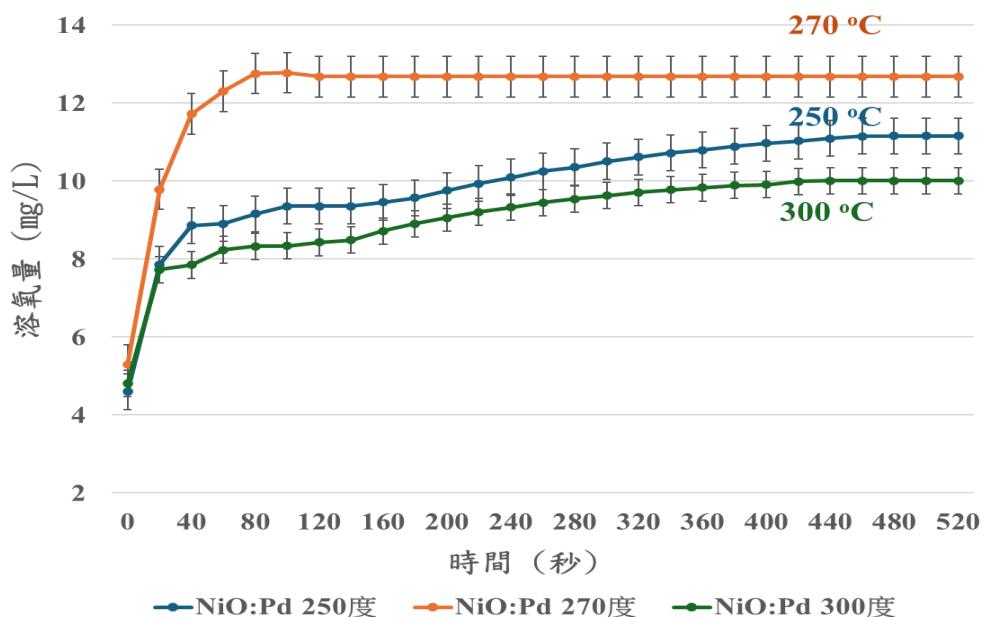


圖14、探討氧化鎳摻雜鈀(NiO:Pd)煅燒溫度:250度、270度和300度之溶氧量比較。(圖片來源由作者實驗取得繪製)

從圖14實驗結果來看，氧化鎳摻雜鈀(NiO:Pd)在不同煅燒溫度下對雙氧水分解產生氧氣的能力差異很明顯，270 °C 所製備之催化劑表現最好，在短時間內即達到最高溶氧量就達到12.5 mg/L左右，反應速度快、效率也高，且反應速率顯著優於 250 °C 與 300 °C 樣品。這差異可以從材料的氧化程度和結晶性來解釋。250 °C 煅燒樣品的氧化

程度與結晶性皆較差，可能導致其表面活性位點分布不均或穩定性不足，進而影響催化反應效率；而在 300°C 下煅燒，由於高溫造成 Pd 主要以較穩定的 Pd^{2+} 形式存在， Pd^{4+} 的比例明顯下降，使得材料的氧化能力降低，影響氧氣釋放效率。相較之下， 270°C 所製備之樣品同時具備良好結晶性與較高比例的 Pd^{4+} ，提供了充足且活性較高的催化中心，因此其在分解雙氧水時展現出最佳反應性。

| 煅燒溫度 | 穩定氧氣濃度 (mg/L) | 穩定時間 (秒) | 性能分析 |
|-----------------------|---------------|----------|---|
| 250°C | 約 11.5 | 約 120 | 1. 氧化程度和結晶性可能不足，活性位點數量有限。 2. 性能次於 270°C ，但優於 300°C 。 |
| 270°C | 約 13.5 | 約 40 | 1. 最佳煅燒溫度，晶體結構與活性位點最優化。 2. 展現最高的氧氣濃度與最快的穩定速度 |
| 300°C | 約 9.0 | 約 240 | 1. 大多以 Pd^{2+} 存在。 2. 性能最差，氧氣濃度最低。 |

五、探討二氧化錳溶氧量的影響

比較教課書中提到的二氧化錳對溶氧量影響

| 實驗變因設計 | |
|--|------------------------------|
| 操縱變因 本研究: 氧化錳摻雜鈀(NiO:Pd) 國中教課書: 二氧化錳 | 設計參數: 氧化錳摻雜鈀(NiO:Pd)、二氧化錳 |

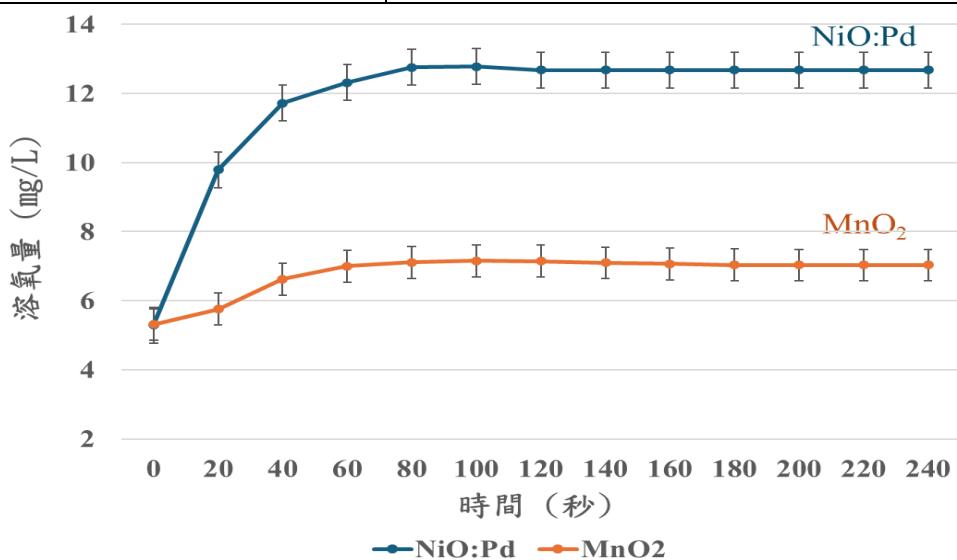
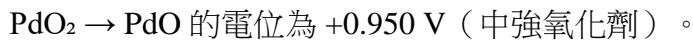


圖15、二氧化錳和氧化錳摻雜鈀(NiO:Pd)溶氧量比較。(圖片來源由作者實驗取得繪製)

本研究比較 氧化錳摻雜鈀(NiO:Pd) 與 MnO_2 作為催化劑催化過氧化氫 (H_2O_2) 分解反應產生氧氣的效果，並透過溶氧量 (mg/L) 隨時間變化進行評估。從圖15中可見，氧化錳摻雜鈀(NiO:Pd) 催化劑在前 60 秒內迅速提升溶氧量，並於 80 秒達到穩定平台期，

最大溶氧量約為 12.8 mg/L，顯示其具備快速且高效的催氧能力。相較之下， MnO_2 催化劑僅使溶氧量上升至約 7.2 mg/L，且反應速率緩慢，約需 100 秒後才趨於穩定。為解釋此現象，參考氧化還原電位表可知：



從過往所學知識中，學習到 MnO_2 具備強氧化性應能有效催化 H_2O_2 的分解。然而，實驗中觀察到催化效果較差，主要原因可歸因於 MnO_2 結構在反應過程中遭受破壞，並轉化為可溶性的 Mn^{2+} 離子。此轉變導致原本具備催化性的固態 MnO_2 逐漸消失，催化表面與反應活性下降，進而抑制反應效率。

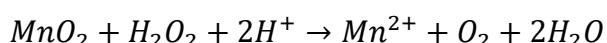
六、 探討環境中pH值對二氧化錳溶氧量的影響

| 實驗變因設計 | |
|--------------|-----------------|
| 操縱變因 | 設計參數: |
| 二氧化錳之環境pH值影響 | pH= 4、pH=7、pH=9 |

圖16比較了在 pH = 4、pH = 7 和 pH = 9 條件下，氧氣濃度隨時間的變化。酸性 (pH = 4) 和中性 (pH = 7) 條件下，催化劑的活性較高，能快速分解過氧化氫 (H_2O_2)，釋放氧氣。鹼性 (pH = 9) 條件下，催化劑的活性下降，可能是因為高 pH 值會影響催化劑表面的活性位點，導致反應效率降低。

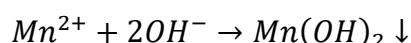
進一步探討酸鹼值對產氧反應機制的影響

MnO_2 在酸性條件下的氧化還原反應：



MnO_2 作為氧化劑，與 H_2O_2 反應釋放氧氣，同時 MnO_2 被還原為 Mn^{2+} 。

在鹼性條件下，可能發生副反應生成氫氧化物沉澱，影響催化劑活性：



此類副反應會降低催化劑的活性表面，導致氧氣釋放速率下降。

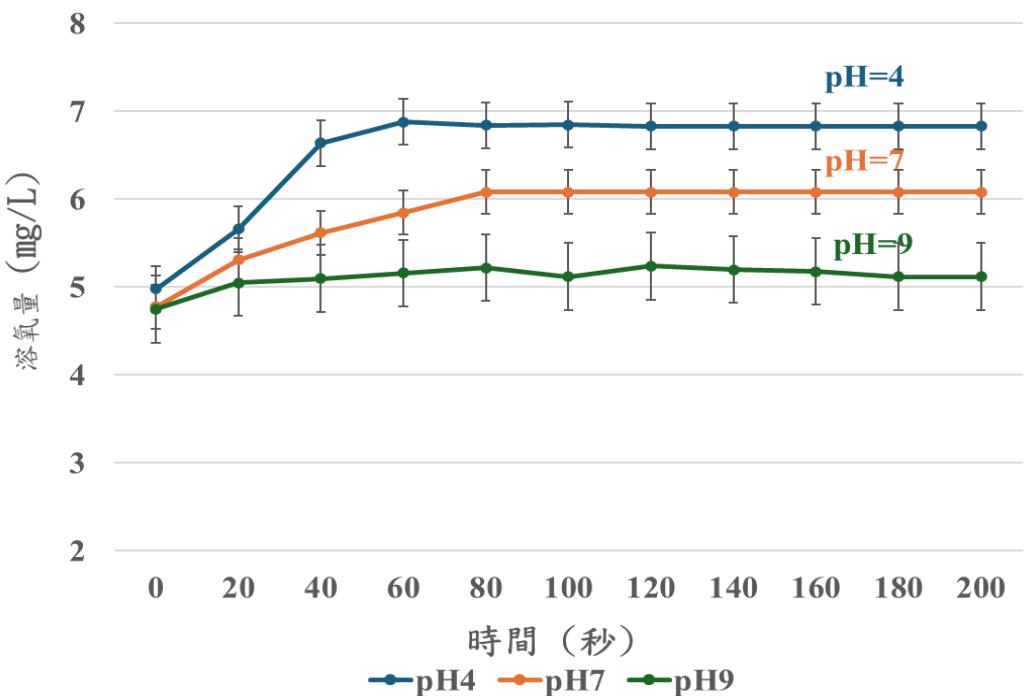


圖16、探討二氧化錳在pH=4, 7, 9 環境中溶氧量比較。(圖片來源由作者實驗取得繪製)

表格整理:

| pH 值 | 主要反應機制 | 催化劑性能 |
|--------|---|---|
| pH = 4 | $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}^+ \rightarrow \text{HO}_2\cdot \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ | 在酸性條件下， H_2O_2 的分解受到 H^+ 的促進作用，因為 H^+ 能夠穩定中間產物（如 $\text{HO}_2\cdot$ 自由基），酸性條件下的高 H^+ 濃度有助於提高反應速率和氧氣釋放量。 |
| pH = 7 | $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2\cdot \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ | 在中性條件下， H_2O_2 的分解速率稍低於酸性條件，但催化劑仍能穩定運作，反應主要通過 $\text{H}_2\text{O}_2\cdot$ 和 O_2 的生成進行。穩定的催化劑活性使得氧氣濃度接近酸性條件。 |
| pH = 9 | $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH}^- \rightarrow \text{HO}_2^- \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 副反應生成金屬氫氧化物沉澱 | 在鹼性條件下， OH^- 的濃度較高，會與 H_2O_2 反應生成過氧化物離子（ HO_2^- ），而 HO_2^- 的氧化能力較弱，此外，高 pH 值可能會導致催化劑表面發生鈍化（如生成金屬氫氧化物沉澱），進一步降低催化效率。 |

七、探討金針菇和紅蘿蔔對本研究溶氧量的影響

| 實驗變因設計 | |
|---|---------------------------------|
| 操縱變因 本研究:氧化鎳摻雜鈀(NiO:Pd) 國小教課書:紅蘿蔔、金針菇 | 設計參數: 氧化鎳摻雜鈀(NiO:Pd)、金針菇、紅蘿蔔 |

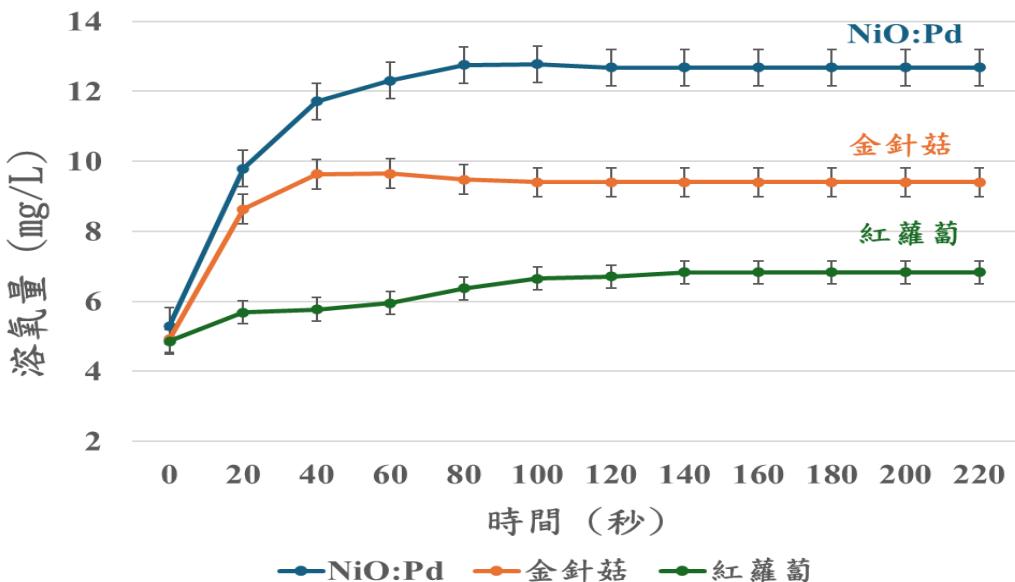


圖17、金針菇和紅蘿蔔和氧化鎳摻雜鈀(NiO:Pd)之溶氧量比較。(圖片來源由作者實驗取得繪製)

從小學的紅蘿蔔可以產生氧氣，且金針菇可以產生更多的氧化。因此，把天然酵素紅蘿蔔和金針菇做為本研究對照組，從圖13看到金針菇的溶氧量比紅蘿蔔高，這結果跟預測相符。而本研究使用的氧化鎳摻雜鈀(NiO:Pd)奈米酵素溶氧量遠比金針菇和紅蘿蔔來的高出許多。

圖17比較奈米酵素（NiO:Pd）及兩種天然酵素（金針菇、紅蘿蔔）在反應過程中對氧氣濃度的影響。氧化鎳摻雜鈀(NiO:Pd)的氧氣濃度上升最快，並達到最高穩定濃度（約 13 mg/L）。金針菇產氧氣濃度次之，穩定濃度約 10 mg/L。紅蘿蔔產氧氣濃度最低，穩定濃度僅約 6 mg/L。金針菇的催化性能優於紅蘿蔔，可能是因為金針菇含有更高活性的過氧化氫酶（Catalase），能更有效地催化過氧化氫分解。紅蘿蔔的催化性能較弱，可能是因其過氧化氫酶活性較低，或其他成分對催化作用有抑制效果。

從結果中得知奈米酵素（NiO:Pd）在氧氣產生性能上顯著優於天然酵素，展現出更高的氧氣濃度與更快的反應速率。

八、探討環境中pH值紅蘿蔔和金針菇溶氧量的影響

| 實驗變因設計 | |
|-------------------------|--------------------------|
| 操縱變因 紅蘿蔔和金針菇之環境pH值影響 | 設計參數: pH= 4、pH=7、pH=9 |

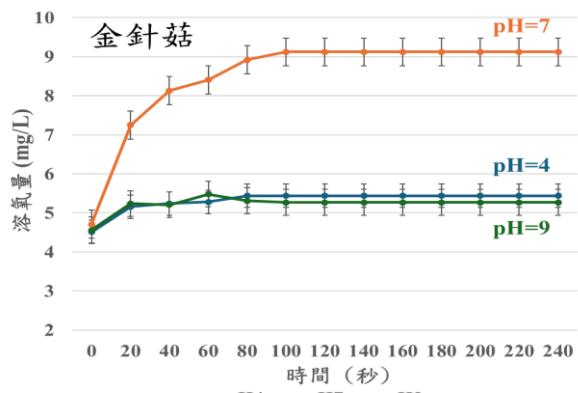
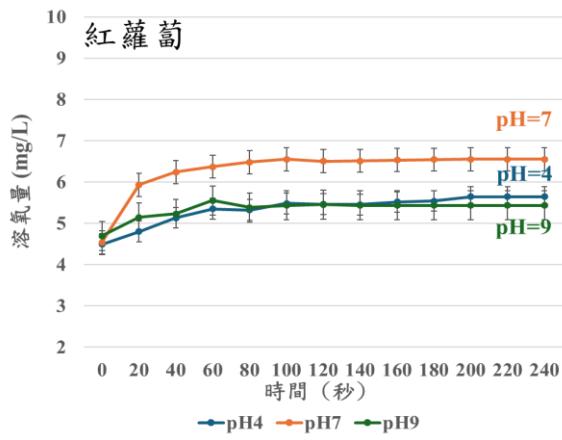


圖18(左)、19(右)探討紅蘿蔔、金針菇在pH=4, 7, 9環境中溶氧量比較。

紅蘿蔔中含有天然酵素（如過氧化物酶，Peroxidase），能催化過氧化氫（ H_2O_2 ）的分解，釋放氧氣。酵素的活性會受到 pH 值的影響，不同 pH 條件下，酵素的結構穩定性和催化效率有所不同。從文獻資料得知金針菇天然酵素和紅蘿蔔天然酵素在中性（pH = 7）為產氧效果最佳條件，因紅蘿蔔中的酵素（如過氧化物酶）在中性條件下結構最穩定，催化效率最高，能有效分解 H_2O_2 ，釋放最多氧氣。圖17實驗結果看到，金針菇天然酵素和紅蘿蔔天然酵素中性條件下表現最佳，結果和理論結果一致。

綜合以上結果得知，天然酵素(紅蘿蔔和金針菇)的最適 pH 值

- (1) 金針菇酵素和紅蘿蔔酵素的最適 pH 值通常在 6.5~7.5，因此在中性條件下產氧效果最佳。
- (2) 在酸性和鹼性條件下，酵素結構容易變性或失活，導致催化效率下降，無論是紅蘿蔔還是金針菇酵素，氧氣釋放量均最低。

九、探討環境中pH值對氧化鎳摻雜鈀(NiO:Pd)溶氧量的影響

| 實驗變因設計 | |
|------------------------------------|--------------------------|
| 操縱變因 氧化鎳摻雜鈀(NiO:Pd)之環境pH 值影響 | 設計參數: pH= 4、pH=7、pH=9 |

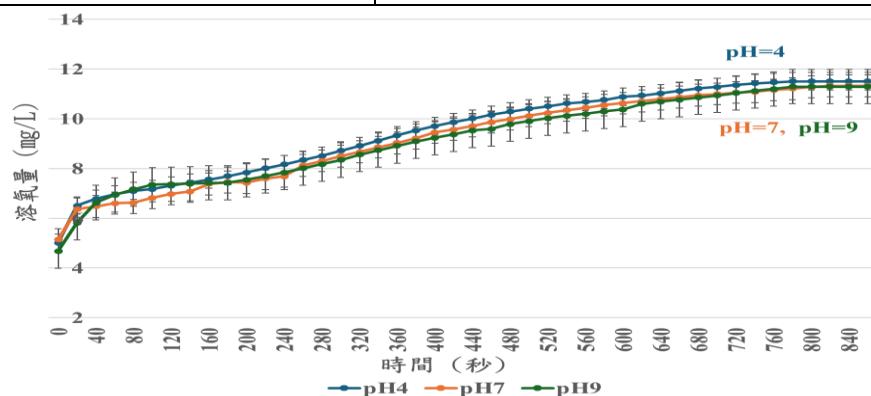


圖20、探討氧化鎳摻雜鈀(NiO:Pd)在pH=4, 7, 9環境中溶氧量比較。(圖片來源由作者實驗取得繪製)

利用PBS 來維持穩定的 pH 值，避免因酸鹼波動導致奈米鈀活性下降，特別是在酸性或鹼性條件下。從圖20結果中發現奈米鈀的產氧性能，不受pH值限制，酸性、中性和鹼性產氧效果最佳。也發現到產氧性能和圖20中的奈米鈀相比，反應速率較慢且在720秒後才逐漸達到穩定，推測可能是PBS 中的高鹽濃度（如 Na^+ 和 Cl^- ）可能改變奈米鈀表面的電荷分佈，影響其活性位點的可用性。

十、 探討各類酵素在環境酸鹼中比較

根據前面奈米酵素、人工酵素和天然酵素在不同環境pH中進行溶氧量量測數據，因為數據較多不容易立即判斷，因此，在進行綜合討論，以下為不同催化劑在不同pH條件下的催化活性產氧數據彙整進行討論：

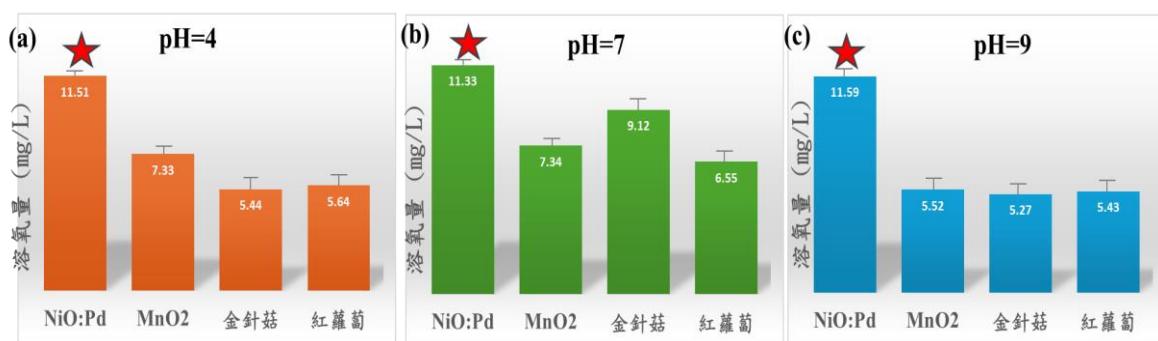


圖21、奈米酵素、人工酵素和天然酵素在pH=4, 7, 9環境中溶氧量討論比較圖，(a) pH=4、(b) pH=7、和(c) pH=9。(圖片來源由作者實驗取得繪製)

| 催化劑 | pH = 4 | pH = 7 | pH = 9 | 綜合討論 |
|------------------|--------|--------|--------|---|
| NiO:Pd | 11.51 | 11.33 | 11.51 | - 在所有 pH 條件下均表現出最高的催化活性，且活性幾乎不受 pH 值影響，展現出極高的穩定性與適應性。 - 適合用於多種環境的催化應用，特別是在需要穩定高效催化的場景中。 |
| MnO ₂ | 7.33 | 7.34 | 5.52 | - 在酸性環境 (pH = 4) 下具有一定的催化效果，但在中性和鹼性條件下活性顯著下降。 - 可能因降解生成 Mn^{2+} 等低活性物種，限制了其在廣泛 pH 範圍內的應用。 |
| 金針菇 | 9.12 | 6.55 | 5.43 | - 在中性環境下催化活性高於二氧化錳，但在酸性和鹼性環境下表現較弱，接近二氧化錳和紅蘿蔔。 - 作為天然催化劑，效果有限，需進一步優化。 |
| 紅蘿蔔 | 5.64 | 5.44 | 5.27 | - 在所有 pH 條件下的催化活性最低，且變化幅度小，顯示其作為天然催化劑的效果較差。 - 適用性有限，需結合其他技術提升性能。 |

(一) 氧化鎳摻雜鈀(NiO:Pd)的優勢

1. 氧化鎳摻雜鈀(NiO:Pd)在所有pH條件下均表現出最高的催化活性，且活性幾乎不受pH值變化的影響，顯示出其在酸性、中性和鹼性環境中的穩定性與高效性。

2. 這使其成為應用於廣泛化學反應和工業催化的理想材料。

(二) 二氧化錳的局限性

1. 二氧化錳僅在酸性環境下具有一定催化效果，但在中性和鹼性條件下活性顯著下降，顯示出其穩定性不足，限制了其應用範圍。
2. 未來可以考慮通過改性或結合其他材料來提升其穩定性與催化性能。

(三) 天然催化劑的表現

1. 金針菇在中性環境下的催化效果高於MnO₂，但在中酸性和鹼性條件下表現不佳，紅蘿蔔的催化效果在所有條件下均偏低。
2. 作為天然催化劑，金針菇和紅蘿蔔的催化活性有限，需進一步研究提取其有效成分或進行改性以提升性能。

十一、 探討金屬離子種類對溶氧量的影響

| 實驗變因設計 | |
|-----------------|--|
| 操縱變因 金屬氧化物種類 | 設計參數: MnCl ₂ 、 FeCl ₂ · 4H ₂ O 、 CoCl ₂ 、 CuCl ₂ 、 ZnCl ₂ 、 NiCl ₂ · 6H ₂ O 、 PdCl ₂ 。 |

本實驗進一步比較多種金屬離子 (Ni²⁺、Mn²⁺、Fe²⁺、Co²⁺、Pd²⁺、Cu²⁺、Zn²⁺) 與過氧化氫 (H₂O₂) 反應所產生的溶氧量，結果顯示大部分金屬離子與H₂O₂反應後僅產生極少量氧氣，溶氧變化多在 5–6 mg/L 範圍內，反應活性極為有限。與之相比，先前實驗中使用的固態 Pd 奈米酵素能在短時間內將溶氧量提高至 12 mg/L，產氧效率遠高於所有金屬離子形式。

其中，唯一氧化還原電位高於 H₂O₂ → O₂ ($E^\circ = +0.695$ V) 反應的金屬離子為 Pd²⁺ ($E^\circ = +0.915$ V)，理論上具備催化雙氧水產氧的能力。然而從圖中可見，Pd²⁺ 所產生的溶氧量亦僅上升約 1.5 mg/L，推測其反應活性仍遠低於固態 Pd 奈米酵素。此結果清楚說明：Pd 奈米酵素的催化效應來自其固態奈米結構，並非來自離子態 Pd²⁺，推測其在表面形成局部熱點與電子轉移微環境，有效促進 H₂O₂ 分解反應。

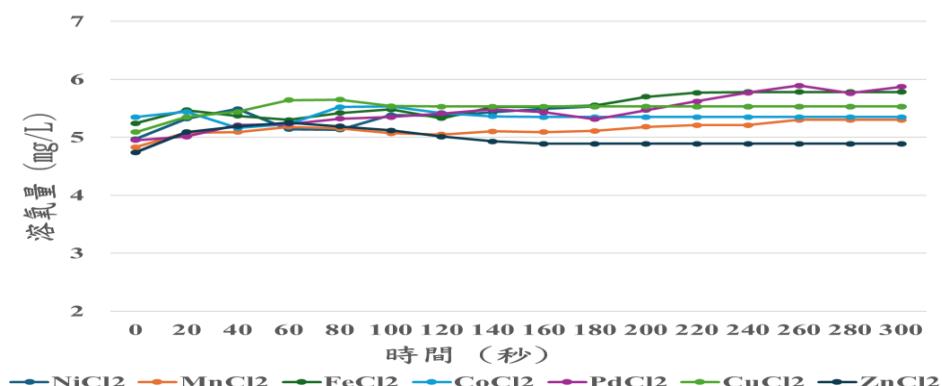


圖22、探討金屬離子種類對溶氧量的影響(圖片來源由作者實驗取得繪製)

此外，值得關注的是 Mn^{2+} 的反應表現極為平穩，幾乎不造成氧氣釋放，支持過往文獻的推論。根據標準還原電位表， MnO_2 在酸性條件下催化 H_2O_2 時會被還原為 Mn^{2+} ($E^\circ = +1.230\text{ V}$)，雖然初期可產氧，但隨著反應進行， MnO_2 結構遭破壞並轉化為 Mn^{2+} ，不再具備氧化能力。2022 年全國科學探究競賽與第60屆科展研究均指出此現象，而本實驗更直接驗證了 Mn^{2+} 本身無法與過氧化氫反應產生氧氣，說明 MnO_2 催化能力衰退與其結構性降解密切相關。

綜合以上結果，可歸納出以下結論：

1. 金屬離子狀態對過氧化氫催化效果有限。
2. 僅有 Pd^{2+} 在熱力學上具備催化潛力，但其效能遠不及固態 Pd 奈米酵素。
3. MnO_2 在反應過程中轉化為 Mn^{2+} ，失去活性，造成催氧能力明顯下降。
4. 催化效應的穩定性與結構性關聯密切，固態奈米材料展現出明顯優勢。

十二、探討催化劑的穩定性與重複性

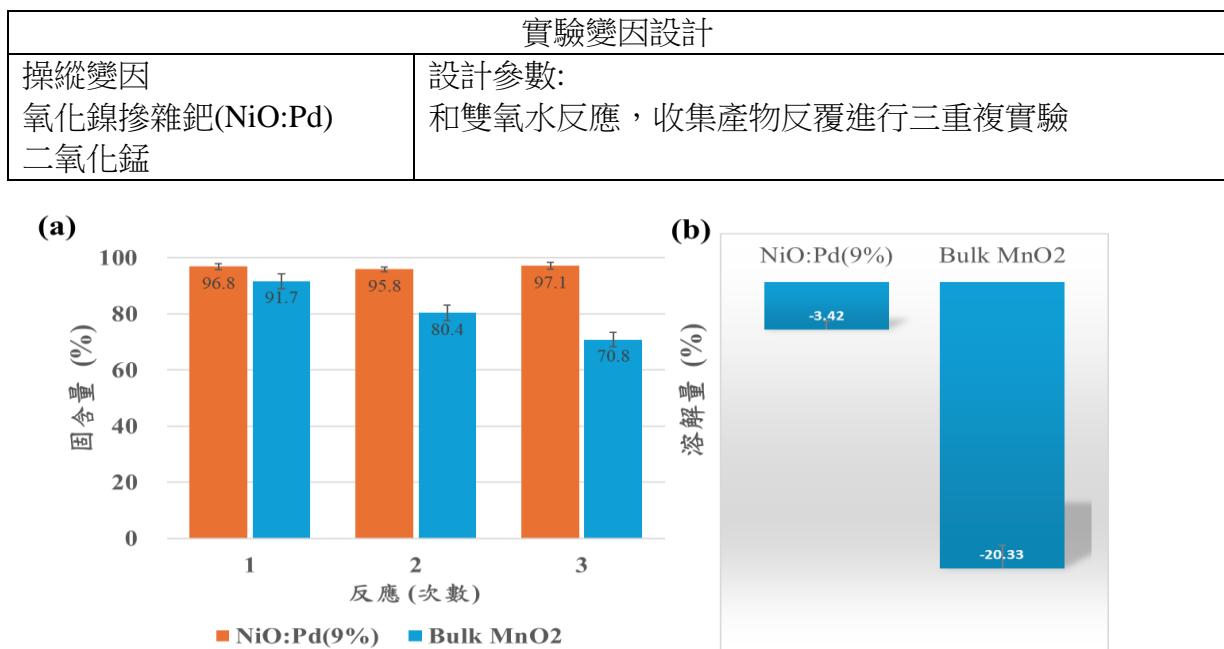


圖23、探討金屬離子種類對溶氧量的影響(圖片來源由作者實驗取得繪製)

為評估催化劑的穩定性與可重複使用性，本研究針對氧化鎳摻雜鈀(NiO:Pd 9%) 與傳統的塊狀氧化錳 (Bulk MnO_2) 進行三次連續重複的過氧化氫 (H_2O_2) 分解反應，並利用原子吸收光譜法(AAS)進行元素分析量測各次催化反應後固態樣品和上清溶液的鈀離子和錳離子含量。

從圖23(a)可觀察到，氧化鎳摻雜鈀(NiO:Pd 9%) 在三次反應中均維持極高的催化

效率 (96.8%、95.8%、97.1%)，幾乎未出現明顯衰退，顯示其結構穩定、反應活性持久，具備良好的重複使用潛力。圖23(b)的催化劑流失量分析進一步支持此結果，氧化鎳摻雜鈀(NiO:Pd) 僅流失 3.42% 的活性，證明其結構在反應過程中並未遭到破壞。

相較之下， MnO_2 的催化效率從第一次的 91.7% 明顯下降至第三次的 70.8%，且三次平均總損耗高達 20.33%。這一現象可歸因於二氧化錳在與雙氧水反應後，其固態結構會被還原為可溶性的 Mn^{2+} 離子，導致催化劑逐漸流失，進而降低其後續催化能力。此現象亦與前述溶氧實驗及還原電位分析相符，進一步驗證二氧化錳結構不穩定、不適合作為可重複使用的催化劑。

綜合以上結果，氧化鎳摻雜鈀(NiO:Pd 9%)不僅具有優異的催氧能力，更展現出高度的耐久性與回收再利用特性，符合綠色化學中對於高效能、低耗損催化材料的設計需求。相比之下，二氧化錳在實際應用上易於活性衰減與溶出損失，不適合長期催化反應系統使用。

伍、機制探討

根據奈米NiO對於雙氧水反應結果是沒有顯著的氧氣產生，而經過鍛燒的Pd較未鍛燒的效果有顯著提升，因此對於NiO:Pd結構中應是由Pd元素所主導，且要是氧化態的Pd為主要貢獻雙氧水的分解。比較Pd型材料與MnO₂的催化效果，元素分析顯示NiO:Pd與雙氧水反應後，三次反應僅有低於5 %質量減少，但與雙氧水三次反應後的二氧化錳質量達20.33%。此外，我們的研究也完成使用少量Pd金屬搭配溶氧度計便可進行產氧的量測，更優於使用MnO₂的產氧氣量與可忽略的質量消失符合高效催化劑的開發精神，並研究其在不同pH值條件下的穩定性與應用潛力。

Pd (鈀) 基材料在雙氧水催化反應中展現出顯著的優勢，可能與其還原電位，並與其和雙氧水的氧化還原機制有關。各類Pd離子(Pd^{2+} 和 Pd^{4+})的還原電位普遍高於0.695 V，都有助於雙氧水氧化，因為鍛燒後樣品具備 Pd^{4+} 氧化態，我們推測與雙氧水的氧化半反應為



含有Pd²⁺或是PdO結構可與雙氧水產生的還原半反應為



如此一來，便可能為(1)總反應式: $H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + O_2$ ，反應前後的NiO:Pd並沒有質量的損失，推測(2)-(3)的反應使PdO₂和PdO之間形成反覆的循環，確保在催化產氧氣釋放過程中，避免催化活性不會因為溶解出離子而喪失和性，此點也於三重複實驗中觀察到。

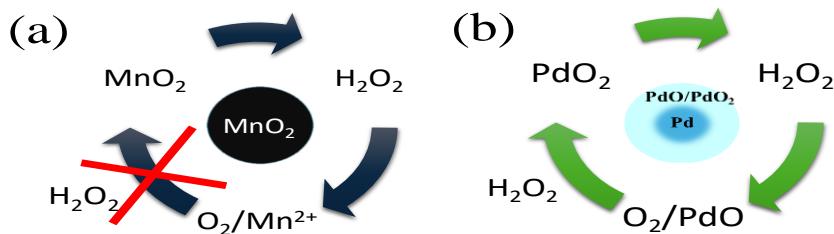
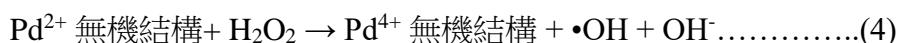


圖24、氧化鎳摻雜鈀(NiO:Pd 9%) 與傳統的塊狀氧化錳 (Bulk MnO₂) 與雙氧水反應示意圖。(圖片來源由作者實驗取得繪製)

根據氧化還原反應的標準電位 (E°) ，比較Mn²⁺離子的還原電位 -1.029 V，需要極大的電功才可以還原成Mn元素態，Pd²⁺和Pd⁴⁺的還原電位普遍高於0.695 V，除了可進行催化雙氧水產生氧氣之外，也較Mn型材料更適合透過電化學方法進行回收再利用。Pd基材料在催化效率上具有明顯優勢。以下是不同氧化劑的還原反應與其標準電位的比較：

| 還原反應 | E° (V) | 氧化強度 |
|---|--------|------|
| PdO ₂ $PdO_2 + 4H^+ + 2e^- \rightarrow PdO + 2H_2O$ | +0.950 | 強 |
| Pd ²⁺ $Pd^{2+} + 2e^- \rightarrow Pd (s)$ | +0.915 | 中等 |
| PdO $PdO + 2H^+ + 2e^- \rightarrow Pd + H_2O$ | +0.790 | 中等 |
| H ₂ O ₂ (氧化為 O ₂) $O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2$ | +0.695 | 中等 |

最後，我們在六月與大學端教授討論過程中，教授指出化學反應通常是複雜的，可能包含許多基元反應，除了反應(3)的雙氧水還原路徑外，也不排除底下的"elementary reaction":



我們便趕快進行實驗分析之，透過pH值的量測確實也觀察到pH值得上升，並以3,3'5,5'-四甲基聯苯胺 (3,3'5,5'-Tetramethylbenzidine, TMB) 指示劑分析到•OH的存在。這代表著NiO:Pd還有許多未知的化學仍待發掘，可以同時進行兩種酵素反應的催化劑：一是類似過氧化氫酶 (catalase) 的反應，將雙氧水分解產生氧氣；二是類似辣根過氧化酶 (horseradish peroxidase, HRP) 的反應，將雙氧水轉化為氫氧自由基。我也會在老師們的指導下持續探索相關氧化反應。

一、鈀(Pd)的優勢:

1. 鈀(Pd)在還原過程中容易形成小於 100 nm 的奈米顆粒，與 Mn 材料常見的大尺寸顆粒 (>100 nm) 相比，Pd 奈米顆粒具有更高的比表面積，能提供更多的活性位點，進一步提升催化效率。
2. Pd 基材料不僅能在酸性環境下穩定催化雙氧水分解，還能在中性和鹼性環境中保持較高的活性，這是 MnO₂無法達到的。

二、 MnO_2 在雙氧水反應中的主要問題包括：

1. 可能因 $\cdot\text{OH}$ 氧化轉變為 KMnO_4 ，影響反應穩定性與催化能力。
2. 反應後可能形成 Mn^{2+} ，導致催化活性喪失且難以回收再利用。

三、Pd基催化劑具備以下優勢：

1. 較高的還原電位，適合電化學回收。
2. 可逆氧化還原機制（ $\text{PdO}_2 \leftrightarrow \text{PdO}$ ），可穩定產生氧氣或氫氧自由基。
3. 奈米顆粒尺寸小，比表面積高，催化效率更高。

本研究將聚焦於Pd基材料在雙氧水催化反應中的應用，並探討其在奈米酵素發展中的潛力與優勢。

陸、結論

本研究從國小自然課和國中生物課對酵素反應的觀察與疑問出發，逐步延伸至對催化機制的深入探究。我們發現二氧化錳雖然在課本中被視為「不被消耗的催化劑」，但實驗證實其實際反應後容易結構破壞並轉化為 Mn^{2+} ，導致催化效率明顯下降，與教科書敘述產生衝突。這樣的現象在過去科展中雖被提及，但多以觀察為主，缺乏明確的電位解釋與結構分析。而本研究進一步引入標準還原電位表的應用，提出以貴金屬Pd為核心設計奈米催化劑的假設，並實際合成 NiO:Pd 奈米酵素，透過XPS與XRD等材料分析技術驗證 Pd^{4+} 的存在，並觀察其在雙氧水反應中穩定產氧、可重複使用、且於酸鹼環境下皆表現出高活性。

與歷屆科展作品相比，本研究不僅提出具體的元素選擇依據（還原電位對應雙氧水反應），還整合了材料科學、分析化學與綠色化學的概念，從天然酵素（紅蘿蔔、金針菇）、二氧化錳、到奈米鈀的系統性比較，建立一套理論驗證與應用並重的完整科展實驗流程。特別是在pH影響與重複使用性上的量化比較，以及實驗中成功控制Pd顆粒大小、避免團聚的技術，皆為同類型研究中的創新突破。

本研究除了發展具高穩定性與高催氧效率的奈米催化劑 NiO:Pd 外，也同步與指導老師討論設計了可應用於國中自然或理化課程的加廣延伸教材，作為教科書中「雙氧水分解實驗」的補充實驗設計。在現行課綱中，雙氧水與二氧化錳的催化實驗屬於常見的教學內容，但教學現場經常遇到反應效率隨使用次數降低、反覆加入高濃度雙氧水易造成實驗風險等問題。本研究所開發的 NiO:Pd 奈米酵素催化劑不僅可在短時間內有效催化氧氣生成，且三次重複使用後仍維持高於96%的效率，溶出率極低，極具實驗安全性與重複性，突破過去教材中的瓶頸。

透過本實驗所設計之延伸教案(附錄2)，學生除了能進行催化效率的實際比較與量化紀錄，更能在教師引導下思考催化反應的本質、非均相催化的原理，以及「催化劑是否會被消耗」這一關鍵化學概念的延伸探討。這樣的設計不僅補足傳統教材對觸媒機制解釋的不足，也讓學生

接觸現代奈米材料與還原電位分析等跨領域知識，強化探究與實作能力。整體而言，本研究成果不僅在催化效能與材料穩定性上超越歷屆同類科展，更成功實踐了「從學生觀察到科學研究」的教學理念，為自然與生活科技課程提供一個具啟發性、可實作、且貼近生活應用的創新教材模組。

未來，本研究所開發的NiO:Pd奈米酵素除了可用於教學實驗的替代催化劑外，也具備多元應用潛力。其在酸鹼環境中皆能穩定產氧的特性，使其**可望應用於緊急供氧裝置(附錄1)**，如**密閉空間作業、山難求生、或疫情期間血氧低下患者的補氧需求**，作為非電力依賴的化學給氧系統。另一方面，若能進一步調整**Pd**摻雜比例與氧化態控制，可朝向環保催化與水質處理發展，作為分解水中過氧化有機污染物的催化材料，甚至搭配微生物技術，補充生化需氧量(**BOD**)以提升廢水處理效率。

柒、參考文獻

1. 王小芩等(2014)，「誰是製氧小高手？」，中華民國第 54 屆中小學科學展覽會作品集。
2. 連經億，「微小世界中的仿生材料—奈米酵素」，台灣網路科教館。
3. 2022 年臺灣國際科學展覽會作品—AsqJ 酵素活性庫之篩選並探討其專一性與反應性之改變。
4. 2022 年【全國科學探究競賽】作品—氣出大泡泡---催化劑與雙氧水的關係。
5. 陳美瑄(2020)，「消失的催化劑—探討不同條件與添加物對二氧化錳催化雙氧水後變質程度的影響」中華民國第 60 屆中小學科學展覽會作品集。
6. 賴品任等(2014)，「快氣加鞭—催生一對氣！」，中華民國第 60 屆中小學科學展覽會作品。
7. 鍾雅晴等(2013)，「『氣』眉吐氣」，中華民國第 52 屆中小學科學展覽會作品。
8. 陳瑩雯(2023)，「『氣』添藏『酵』」，中華民國第 63 屆中小學科學展覽會作品。
9. 王若彤等(2015)，「球狀銀奈米粒子結合金屬離子所誘導出之仿生物酵素活性與其應用」，2015 年臺灣國際科學展覽會優勝作品專輯。
10. 國際純化學暨應用化學聯合會 (IUPAC)，2023 年「2022 年化學領域 10 大新興技術」
11. 呂承樺等(2016)，「利用硫醇分子合成之金銅奈米團簇偵測過氧化氫及葡萄糖」，中華民國第 58 屆全國中小學科學展覽會作品。
12. 台大化學系教學網，臺大普化實驗-標準還原電位 A-1。

附錄一、緊急供氧裝置:海報設計以及使用說明圖(圖片來源由作者繪製)



附錄二、自然或理化課程的加廣延伸教材

理化課程(延伸)-教案

雙氧水製氧實驗中替代催化劑之探討

一、前言：

在國民中學階段的自然實驗課中，製造氧氣常用的方法是將雙氧水加入二氧化錳當作催化劑的方式(翰林版二上自然與生活科技，2025)，但經過實驗證明以二氧化錳作為催化劑時，重複2-3次實驗後，產氧的效率會明顯下降，此時若要快速產氧，大多老師或學生會再持續加入雙氧水(35%)，導致高濃度雙氧水與手部接觸風險增加。

根據本研究所設計之新型奈米酵素，以奈米多孔氧化鎳(NiO)作為骨架，並摻雜9%鉑做活化中心(NiO : Pd)，且在pH 4-9的範圍內可保持穩定催化效果。為比較本研究之新型奈米酵素與二氧化錳作為催化劑產氧效率之差異，因此設計以下實驗，進行探討。

二、實驗器材與藥品

- 純水、二氧化錳、新奈米酵素(氧化鎳摻雜鉑，以下簡稱 NiO : Pd)、1mM 雙氧水
- 溶氧度計、秒錶

三、實驗原理：

- 雙氧水製造氧氣的化學反應式： $2\text{H}_2\text{O}_2 \xrightarrow{\text{催化劑}} 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$
- 在化學工業中，觸媒佔有極為重要的角色，因觸媒的參與，有利於加速化學反應的進行及提升產率。一般的觸媒系統可分為均相 (homogeneous) 、非均相 (heterogeneous) 及混成相 (hybrid) 三大類。
- 非均相催化劑(heterogeneous catalyst)：又稱異相催化劑或觸媒，催化劑與反應物為不同的相。在非均相催化反應中，反應物先吸附(adsorption)在催化劑表面，接著反應物結構內原有的化學鍵斷裂並有新鍵產生，最後產物從催化劑表面脫附(desorption)離開；在國中實驗中雙氧水產氧實驗中，加入二氧化錳即為非均相催化劑。

四、實驗目的：

比較國民中學階段自然科學中使用之催化劑(二氧化錳)，及本研究開發之NiO：Pd催化劑，應用於雙氧水製氧實驗中的產氧效率。

五、實驗步驟：

1. 將 10 mL 純水加入 20 mL 燒杯中，接著加入 25 ppm 催化劑 0.5 mL 混合均勻
2. 接著插入溶氧度計，等水中溶氧度計數值達平穩後，加入 1 mL 、1 mM 之 H_2O_2 (L)
3. 每 20 秒記錄一次，紀錄至 10 分鐘，若數值以達平衡不再改變下(連續三次數值不變)即可停止紀錄。
4. 比較同濃度雙氧水中，以二氧化錳及 NiO：Pd 作為催化劑，產氧效率之差異。

六、觀察與紀錄

(一)、請將二氧化錳作為催化劑之產生氣體結果紀錄如下

| | | | | | | | | | |
|----------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| 時間(秒) | 0 | 20 | 40 | 60 | 80 | 100 | 120 | 140 | 160 |
| 氧氣濃度 (mg/L) | | | | | | | | | |
| 時間(秒) | 180 | 200 | 240 | 260 | 280 | 300 | 320 | 340 | 360 |
| 氧氣濃度 (mg/L) | | | | | | | | | |

(二)、請將 NiO：Pd 作為催化劑之產生氣體結果紀錄如下

| | | | | | | | | | |
|----------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| 時間(秒) | 0 | 20 | 40 | 60 | 80 | 100 | 120 | 140 | 160 |
| 氧氣濃度 (mg/L) | | | | | | | | | |
| 時間(秒) | 180 | 200 | 240 | 260 | 280 | 300 | 320 | 340 | 360 |
| 氧氣濃度 (mg/L) | | | | | | | | | |

1. 做完實驗後，請觀察燒杯內產生的氣泡應該充滿著什麼氣體？
2. 請繪製時以二氧化錳及 NiO：Pd 作為催化劑產氧濃度與時間關係圖，並根據你的觀察同時間下哪一個產生氣體的速度較快？
3. 呈上題，以二氧化錳及 NiO：Pd 作為催化劑，根據你的觀察，2 分鐘後哪一個產生氣體的濃度較高？
4. 根據你的觀察，利用兩種催化劑產生氧氣的效率是否相同？若不相同，請簡述造成不同的原因為何。
5. 透過實驗結果，並參考催化劑的定義。請你簡要說明做為催化劑應具備的條件為何？

【評語】030207

本研究從還原電位角度探討催化劑穩定性，發現 MnO_2 易被還原導致活性下降。為改善此問題，設計將鈀沉積於 NiO 表面，製備氧化態 $NiO:Pd$ 奈米酵素。結果顯示，9%鈀摻雜 NiO 可高效催化雙氧水產氧，溶氧量達 12.8 mg/L ，三次反應後仍保有 96% 效率，具高穩定性與低金屬流失，適用於實驗教學與應用場域。

從還原電位角度切入催化劑與雙氧水產生氧氣的反應路徑，思考二氧化錳無法長時間催化穩定產生氧氣的原因。本研究設計將鈀沉積於氧化鎳表面防止鈀顆粒團聚，透過高溫熱氧化製作出氧化態的鈀奈米催化劑，結果顯示，9%鈀摻雜的 NiO 可快速催化雙氧水產生氧氣的反應，溶氧量達 12.8 mg/L ，效率優於 MnO_2 與天然酵素，且連續反應三次後仍維持 96% 效率，金屬流失率小於 3.5%。顯示所開發之 $NiO:Pd$ 奈米催化劑有優異的催化活性與重複使用性，可用於須穩定產氧的實驗課中或需緊急供氧的領域。

本實驗使用紅蘿蔔、金針菇、二氧化錳與 $NiO:Pd$ 來看其催化雙氧水分解產氧的活性與穩定性，雙氧水(H_2O_2)是一種常溫下穩定的液體，但加熱到 $153\text{ }^\circ\text{C}$ (426 K)便猛烈分解為水和氧氣，若使用適當的催化劑，分解溫度可降低。本篇作品使用鈀分散在

NiO 作為催化劑來與文獻報導的 MnO₂ 及紅蘿蔔、金針菇所含的天然酵素，探討在不同酸鹼度時的活性比較，且將氧化還原電位等概念列入研究中，實驗也有 XPS 數據（但只說用途沒討論結果），值得肯定，但知識還是不足。例如：將 Ni(OH)₂ 加入 PdCl₂/ 6 mL 在冰浴下（4 °C）攪拌 1 小時後，在高溫 27°C 下煅燒 2.0 小時，為何即可得到鈀摻雜氧化鎳（NiO:Pd）（作品寫成氧化鎳摻雜鈀）。紅蘿蔔、金針菇確實含有天然酵素，但實驗將紅蘿蔔、金針菇打碎再取其汁液使用，如何確定紅蘿蔔、金針菇汁液含所要的天然酵素呢？另外最重要的是那一個證據說合成了 NiO:Pd 奈米催化劑呢？

本項作品提出了利用貴金屬所製造的催化劑作為產生氧氣的機制，本項科學展覽作品的主題所用的材料設計相當複雜合成方法也有一定的難度，研究的過程的確證明了本項科學展覽作品有觸媒可以大幅度的提高將雙氧水分解成氧氣的過程，在報告的尾端也有提出可能的應用價值，在研究過程中使用到許多超過中學階段能夠理解的科學技術，比如說 X 光譜儀所量測到的電子束縛能量，通常要到大學以後階段才能學習到，希望能了解本項主題的學生在進行專題研究的過程當中所學習到的深度。相對於天然的材料，例如金針菇，這一類特別設計的奈米材料自然具有優勢，但是否具有毒性呢？

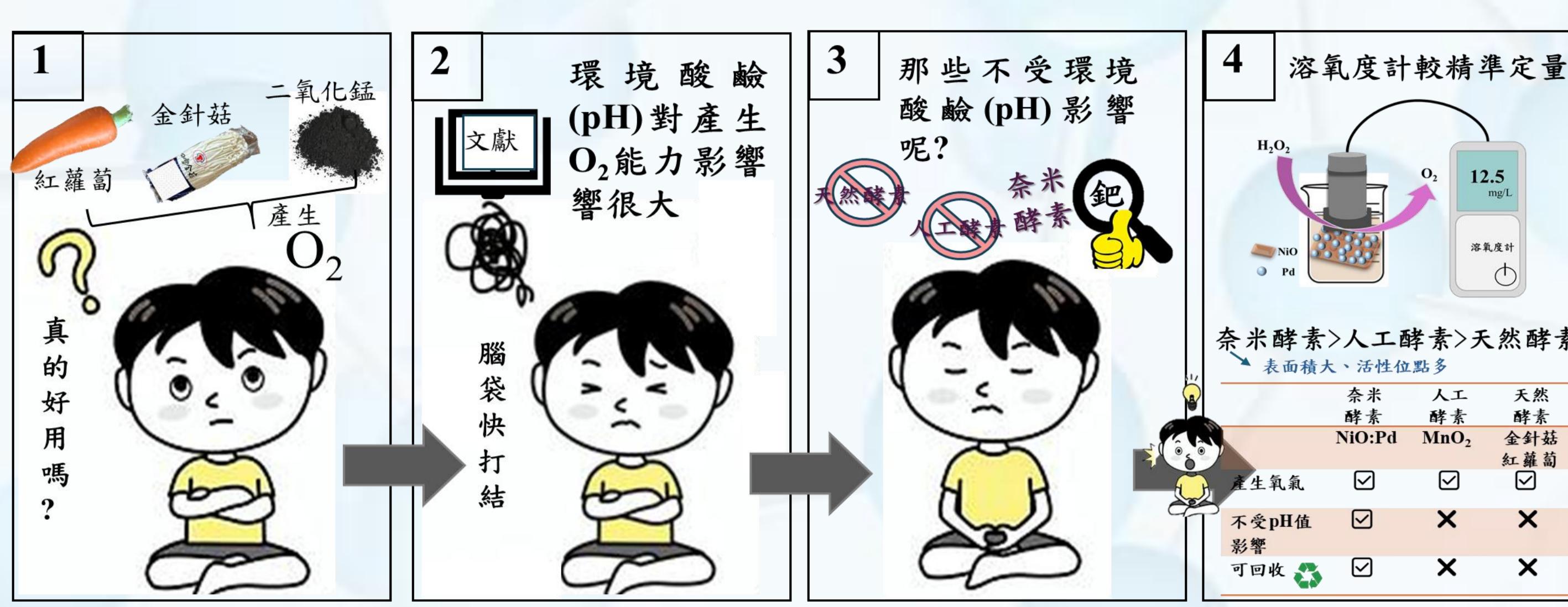
作品海報



研 究 動 機

在小學的自然科學課程中，我們學習到紅蘿蔔和金針菇的酵素能夠產生氧氣，這激發了我對酵素反應的濃厚興趣。特別是在國中生物課上，也剛好教到酵素活性在高溫和極端pH環境下的活性有限，我便好奇是否有其他替代性的酵素可以較少受pH影響，跟自然老師討論才知道只要還原電位高於雙氧水，便可將 H_2O_2 轉成氧氣和水，查了還原電位表知道 Pd^{2+} 和 Pd^{4+} 的還原電位接近或是高於課本中排水集器法使用的二氧化錳(MnO_2)催化雙氧水，我便著手設計Pd型的催化劑，研究合成鉑奈米酵素，並與天然酵素及二氧化錳進行比較，評估其在不同pH條件下的催化效率和穩定性。我希望通過這項研究，能夠為未來催化劑的應用提供新的方向。

- Pd離子溶於水不容易沉澱，在本研究中會先製作Pd奈米顆粒，再高溫氧化鍛燒成氧化態， PdO (Pd^{2+})和 PdO_2 (Pd^{4+})。
- 小顆粒奈米Pd經過高溫會因為熔融太聚集所以我讓奈米Pd沉積於高分散的水中的奈米鎳表面，高溫下會脫水變成氧化鎳。
- 2023年IUPAC提出具有類酵素活性的奈米催化劑，稱作奈米酵素，是十大新興化學領域，我的實驗會研究 $NiO:Pd$ 奈米酵素的過氧化氫酶溶氧量活性，並與天然酵素及二氧化錳進行水中溶氧量比較。
- 許多高中、國中科展進行二氧化錳產氧研究，發現二氧化錳產氧能力會隨著pH值和反應時間等改變造成產氧不穩定。所以本研究也將與天然酵素及二氧化錳進行溶氧量比較，並探討不同pH值條件下的催化效率和穩定性。



(圖片來源由作者繪製，圖中的人物從「免費矢量|小學思想-冥想-靈感-男孩」節錄)

我希望通過這項研究，能夠為未來催化劑的應用提供新的方向。

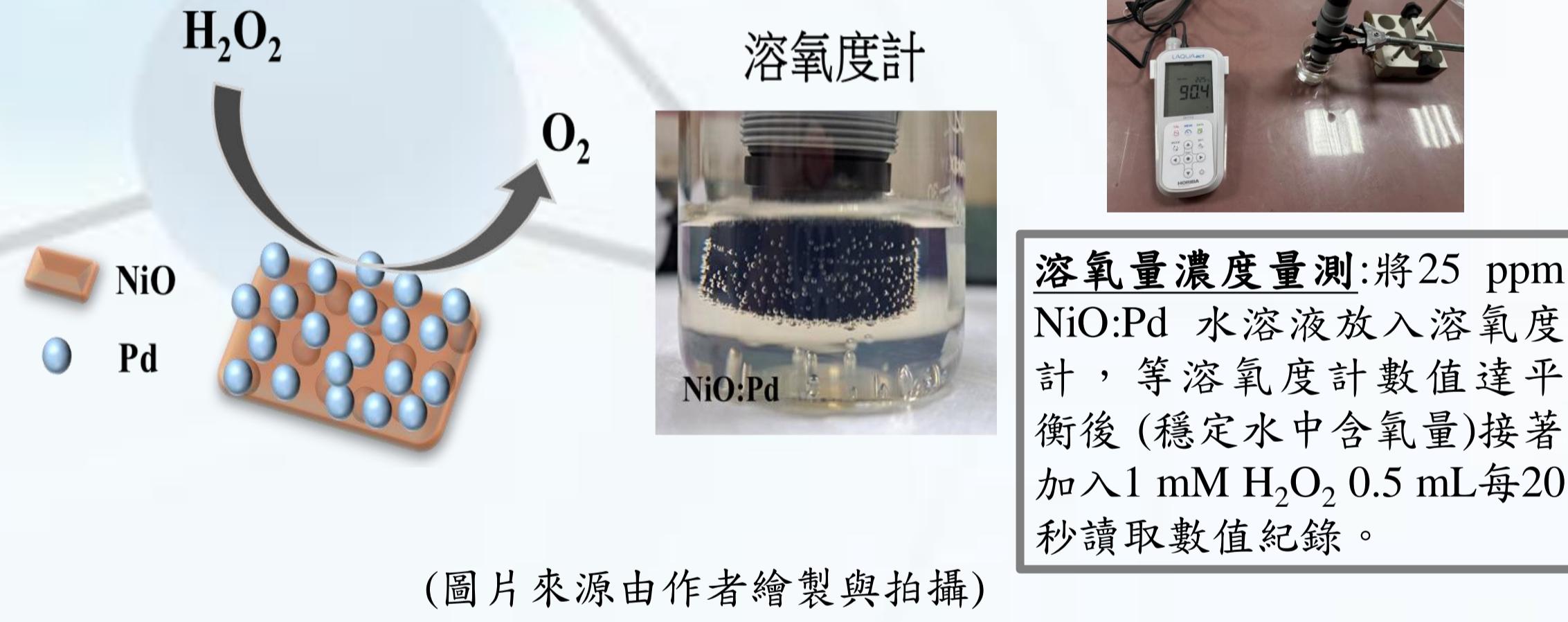
研究設備及器材

(一) 研究中所用到的藥品：

氯化鎳($NiCl_2$)、氯化鉑($PdCl_2$)、二氧化錳(MnO_2)、氯化亞鐵($FeCl_2$)、氯化錳($MnCl_2$)、氯化銅($CuCl_2$)、氯化鋅($ZnCl_2$)、硝酸銀($AgNO_3$)、氯金酸($HgCl_4$)、雙氧水(H_2O_2)、聚乙稀吡咯烷酮(PVP)、酒精($EtOH$)、聯氨(N_2H_4)、氫氧化鉀(KOH)、硝酸(HNO_3)、紅蘿蔔、金針菇。

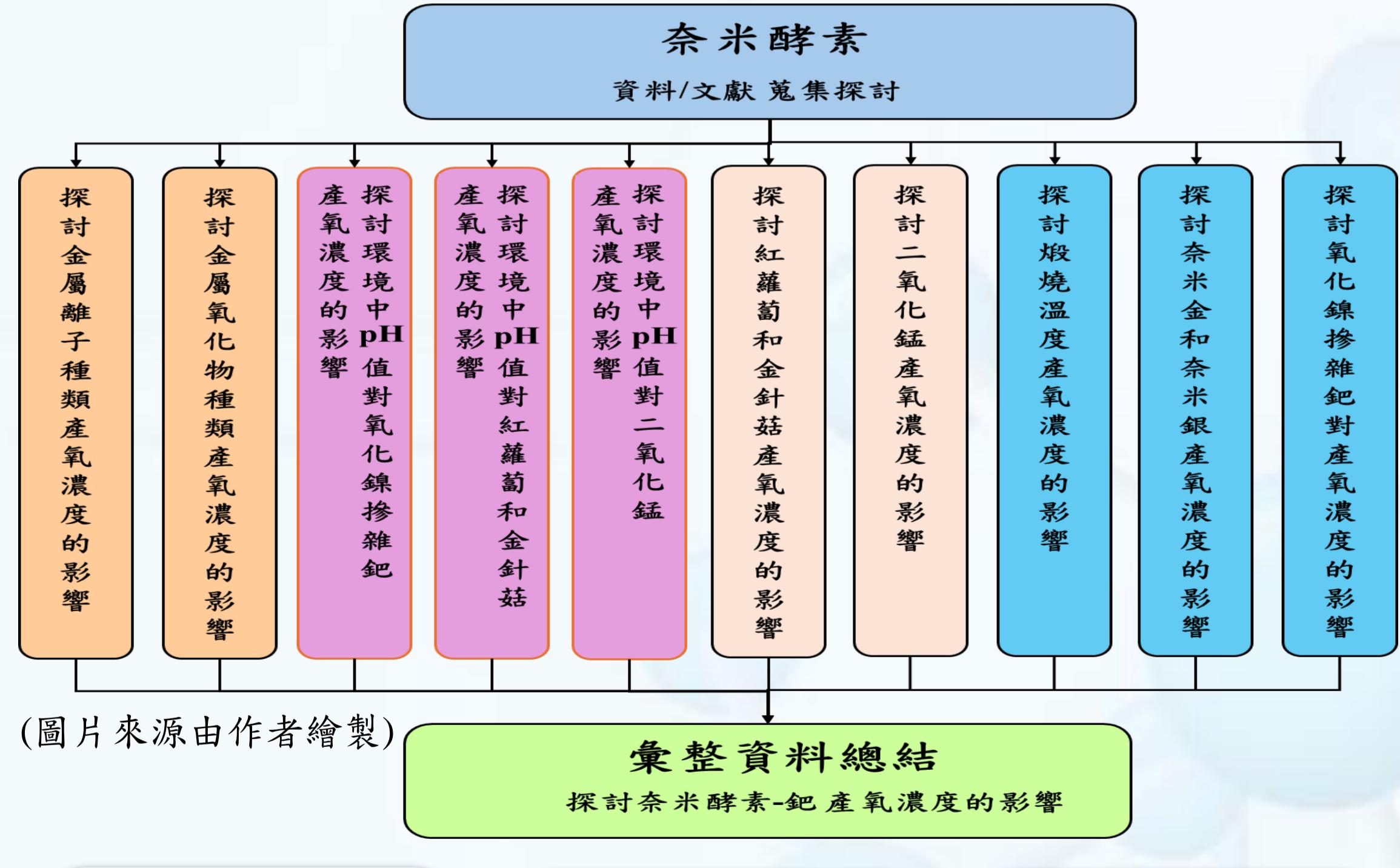
(二) 研究中所用到的器材：

溶氧度計、燒杯、攪拌磁石、果汁機、高溫爐、烘箱加熱板、微量天秤、雙頸瓶、微量吸管、計時器。



(圖片來源由作者繪製與拍攝)

研究架構



(圖片來源由作者繪製)

| 還原反應 | | $E^\circ (V)$ | 氧化強度 |
|-----------------------|---|---------------|------|
| $KMnO_4$ (酸性) | $MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- \rightarrow MnO_2 + 2H_2O$ | +1.690 | 非常強 |
| $KMnO_4$ (酸性) | $MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$ | +1.510 | 非常強 |
| Au^{3+} | $Au^{3+} + 3e^- \rightarrow Au$ | +1.420 | 非常強 |
| MnO_2 (酸性) | $MnO_2 + 4H^+ + 2e^- \rightarrow Mn^{2+} + 2H_2O$ | +1.230 | 強 |
| Pd^{2+} | $Pd^{2+} + 2e^- \rightarrow Pd (s)$ | +0.987 | 強 |
| $PdCl_6^{2-}$ | $PdCl_6^{2-} + 4e^- \rightarrow Pd + 6 Cl^-$ | +0.960 | 強 |
| PdO_2 | $PdO_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow PdO + H_2O$ | +0.950 | 強 |
| Ag^+ | $Ag^+ + e^- \rightarrow Ag$ | +0.80 | 中等 |
| PdO | $PdO + 2H^+ + 2e^- \rightarrow Pd + H_2O$ | +0.790 | 中等 |
| H_2O_2 (氧化為 O_2) | $O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2$ | +0.695 | 中等 |
| MnO_2 (≥中性) | $2MnO_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow Mn_2O_3$ | +0.150 | 弱 |
| Mn^{2+} | $Mn^{2+} + 2e^- \rightarrow Mn$ | -1.029 | - |

(表格來源由作者繪製)

文 獻 探 討

二氧化錳受pH值環境影響，導致結果不一致

- ◆ 2022年全國科學探究競賽：二氧化錳的催化效率受pH值影響顯著，該研究未使用緩衝溶液，可能導致pH值波動誤差。
- ◆ 第60屆全國中小學科展作品：二氧化錳雖能催化雙氧水分解產生氧氣，因環境變化失去活性，限制應用。

二氧化錳作為新型奈米酵素，與雙氧水反應也產生氧氣，使用奈米酵素便於秤重和定量，避免天然酵素活性受環境影響，減少討論的複雜性。

奈米酵素產生自由基和氧氣的機制：

奈米酵素能夠通過一個簡單的反應來分解過氧化氫，並產生氧氣和水。這個反應如下：



✓ 第54屆中小學科學展覽會：紅蘿蔔和金針菇萃取酵素與雙氧水反應產生氧氣。

→ 天然酵素對溫度、pH等環境因素敏感，易失活。

酵素催化需利用『金屬』作為反應核心。

- ◆ 2022年臺灣國際科學展覽會：酵素催化需要金屬作為反應核心，改變活性位點會影響反應選擇性。

需有支撐體可『避免』奈米顆粒聚集

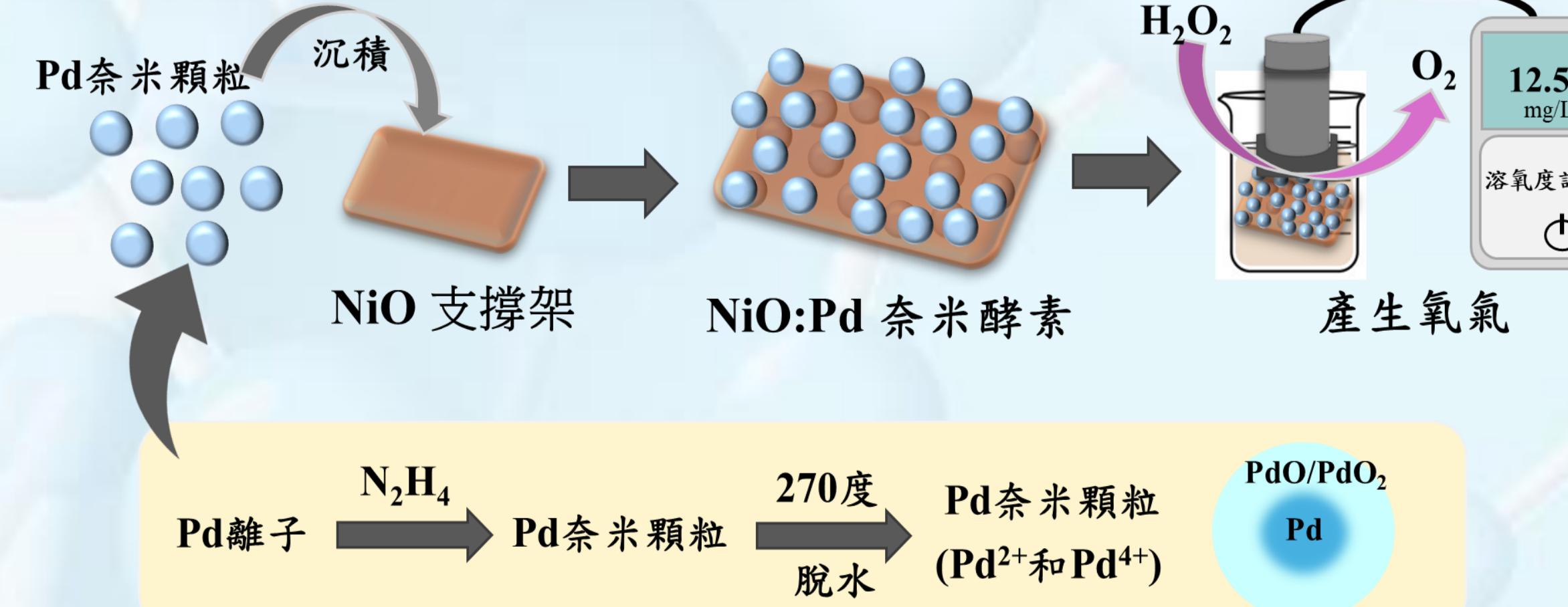
- ◆ 第58屆全國中小學科展：透過支撐阻隔可以避免金銅奈米顆粒聚集。

提高表面積有助於反應進行

- ◆ 第63屆中小學科學展覽會：高表面積的催化劑能顯著加速氧氣的產生。

2022 IUPAC提出具有類酵素活性的奈米催化劑，稱作奈米酵素，是十大新興化學領域，所以我的實驗會研究氧化鎳-鉑奈米酵素的過氧化氫酶溶氧量活性，並與天然酵素及二氧化錳進行溶氧量的比較。

本研究架構圖：



(圖片來源由作者繪製)



(圖片來源由作者繪製)

結果與討論

NiO:Pd 合成流程圖

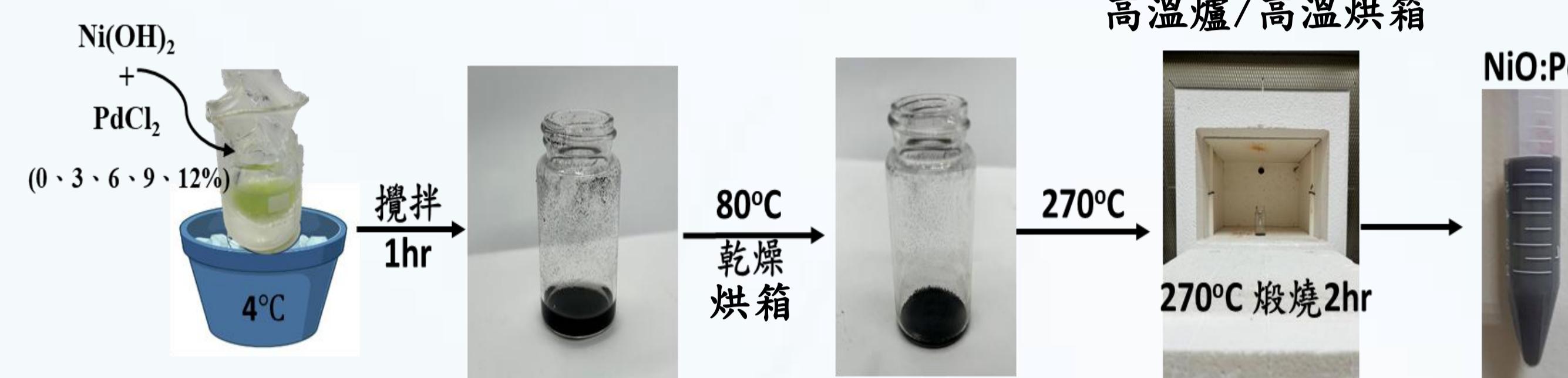
(圖片來源由作者繪製)

(一) 奈米氫氧化鎳Ni(OH)₂



(二) 氧化鎳摻雜鉑(NiO:Pd)

NiO:Pd 是作者合成製作，從這開始以下實驗皆由作者完成

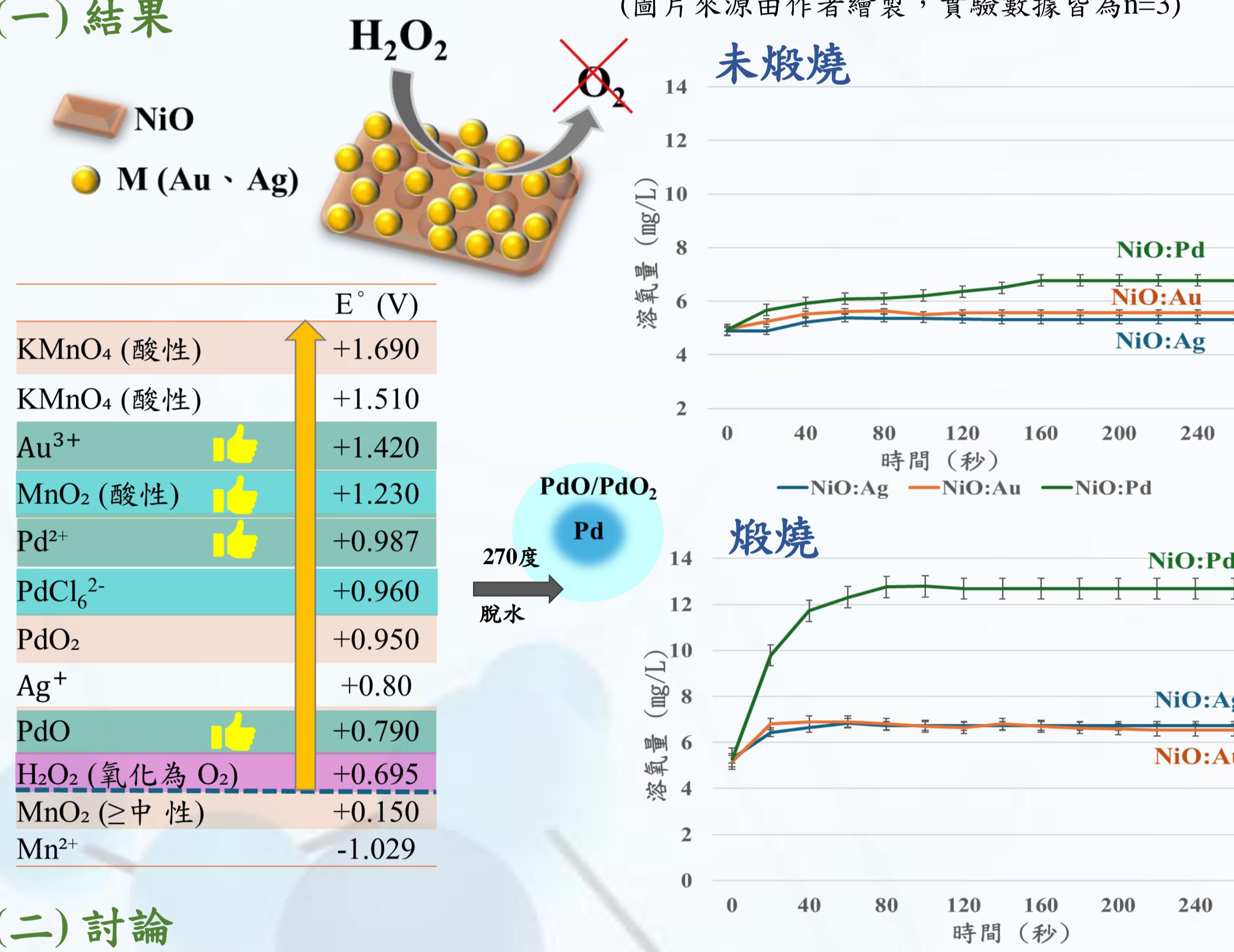


實驗一、探討奈米金、奈米銀對本研究溶氧量的影響

實驗變因設計

| 操縱變因 | 設計參數: 摻雜金屬、有無鍛燒 |
|-------|-------------------|
| 催化劑種類 | 鉑(Pd)、銀(Ag)、金(Au) |

(一) 結果



(二) 討論

1. 還原電位 ≠ 催化活性:

雖然 Ag⁺ 和 Au³⁺ 的還原電位高於 +0.695 V，實際上奈米銀與奈米金對 H₂O₂ 的分解反應催化效果極差。

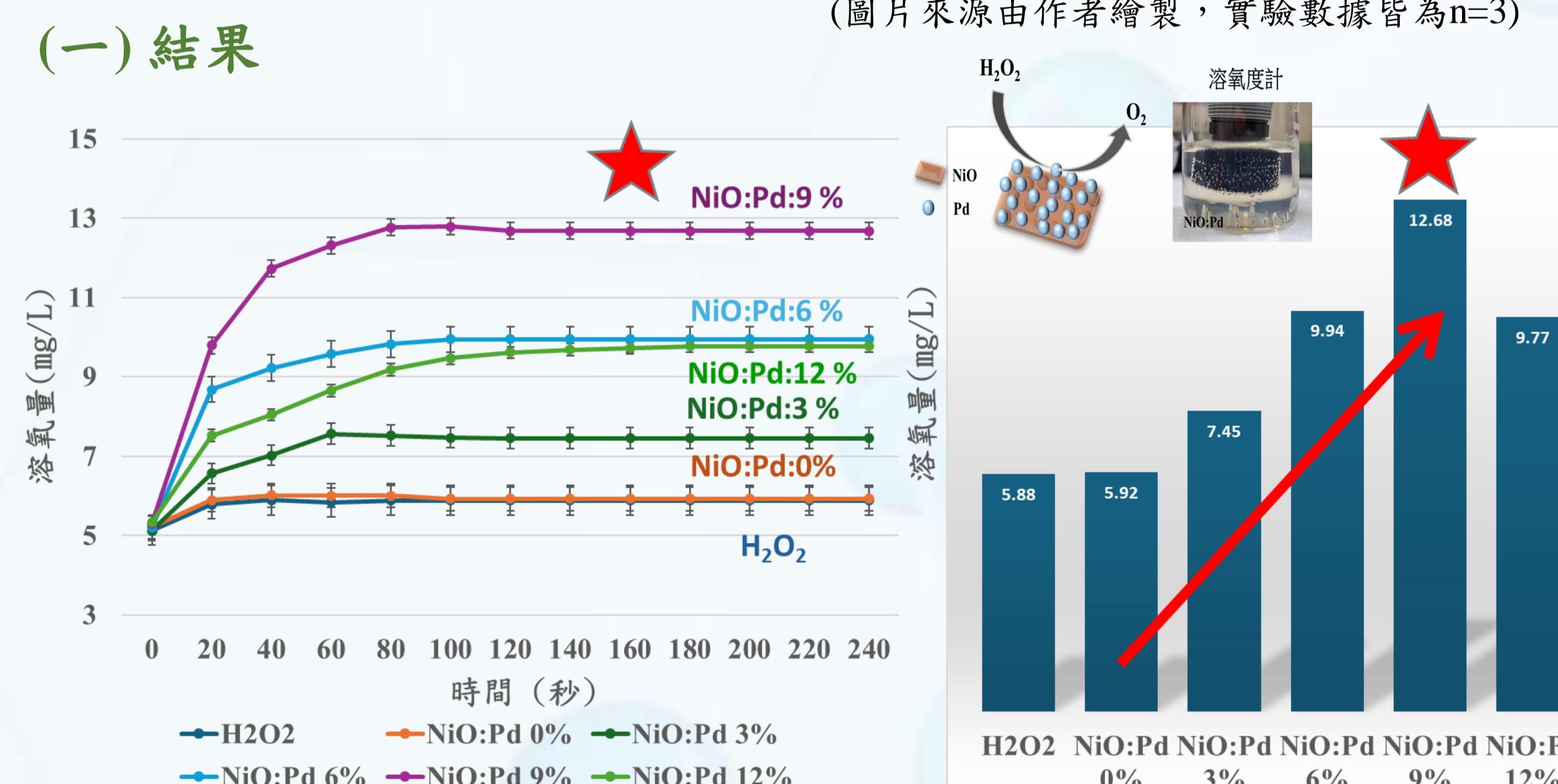
2. 氧化層將有助於反應的進行，氧化鎳摻雜鉑(NiO:Pd)催化劑表現出類似酵素 (peroxidase) 的催化行為，藉由 Pd/PdO 的氧化還原循環有效加速 H₂O₂ 分解反應，產生大量氧氣。

實驗二、探討鉑(Pd)摻雜量對溶氧量的影響

實驗變因設計

| 操縱變因 | 設計參數: H ₂ O ₂ 、NiO:Pd (0~12%) |
|-----------|---|
| 鉑(Pd)摻雜濃度 | Pd比例為 0%、3%、6%、9%、12% |

(一) 結果



(二) 討論

1. 溶氧量量測: 將 25 ppm NiO:Pd 水溶液放入溶氧度計，等溶氧度計數值達平衡後 (穩定水中含氧量) 接著加入 1 mM H₂O₂ 0.5 mL 每 20 秒讀取數值紀錄。

2. 將 氧化鎳(NiO) 作為 支撐材料 避免鉑聚集變成大顆粒，且 NiO 本身沒有催化作用，結果證實並不影響溶氧量結果探討。

3. 與 Pd 結合後可顯著提升催化效果，Pd 是有效的 H₂O₂ 分解催化劑，隨著 Pd 含量增加，溶氧量也隨之提升。

4. 當 Pd 濃度達到 9% 時，溶氧量達到最大值，進一步增加 Pd 濃度可能無法帶來更高的溶氧效果。本研究後續以 NiO:Pd (9%) 進行討論。

實驗三、探討煅燒溫度對本研究溶氧量的影響

實驗變因設計

操縱變因

NiO:Pd 煅燒溫度

設計參數: 煅燒溫度

250 °C、270 °C、300 °C

(一) 結果

(圖片來源由作者製)

(實驗數據皆為 n=3)

產 O₂ 能力

煅燒溫度 弱 強 強

250 °C: Pd 的氧化程度較差

300 °C: 以 Pd²⁺ 為主

(二) 討論

1. 煅燒溫度對 NiO:Pd 催化劑的氧氣產生比較，其中 270 °C 為最佳煅燒溫度，能夠產生最高的氧氣濃度與最快的反應速率。

2. 煅燒溫度過高 (300 度) 大多 Pd²⁺ 為主，煅燒溫度過低 (250 度) 過低的話 Pd 氧化程度較低。

實驗四、探討二氧化錳對本研究溶氧量的影響

實驗變因設計

操縱變因

本研究: NiO:Pd

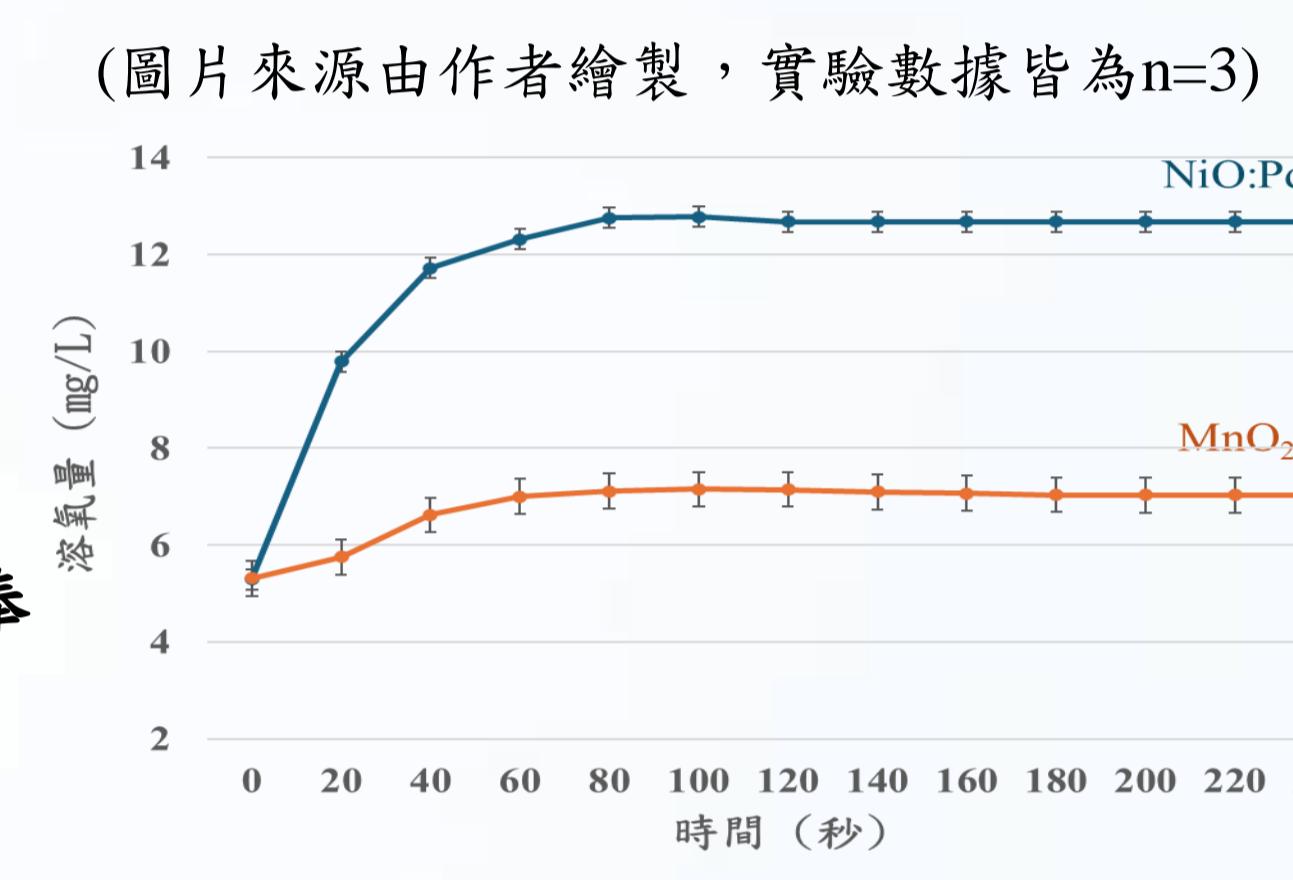
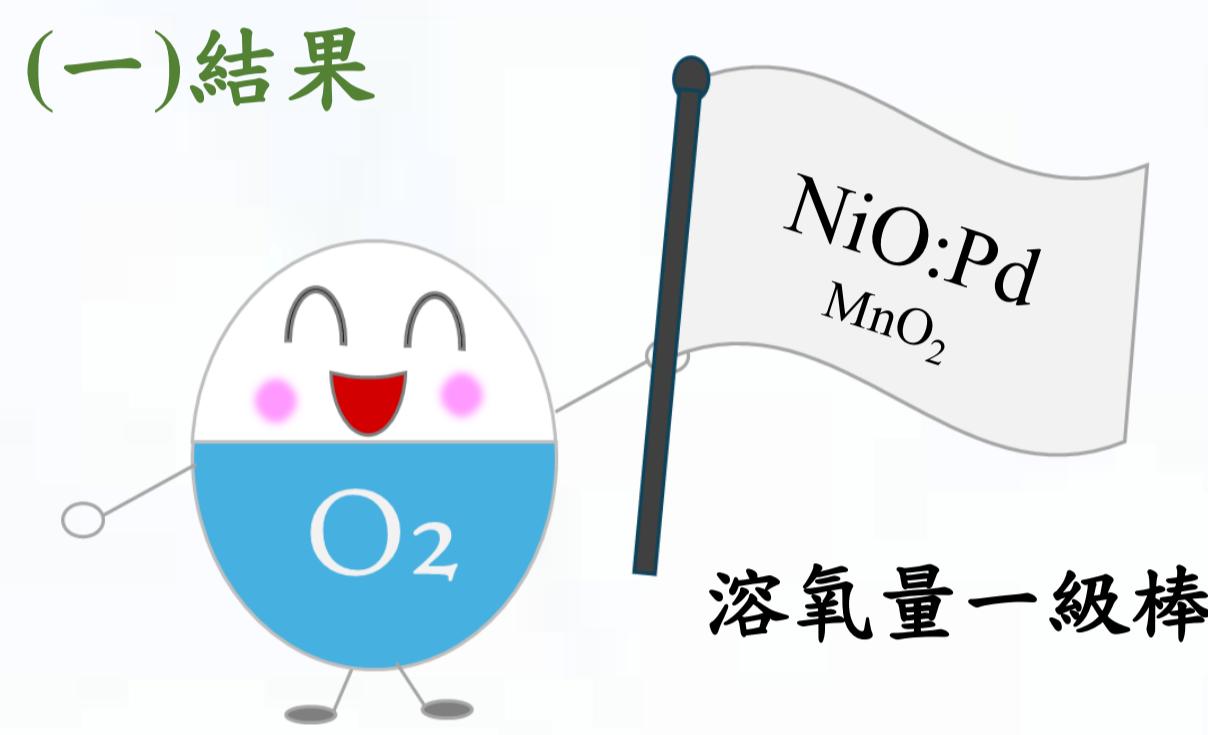
國中教課書: 二氧化錳(MnO₂)

設計參數:

氧化鎳摻雜鉑(NiO:Pd)

二氧化錳(MnO₂)

(一) 結果



(二) 討論

1. 催化劑的氧化能力高於 +0.695 V 即可進行反應，氧化能力遠高於這個門檻，能穩定且快速地幫助雙氧水分解，釋放出氧氣。

2. MnO₂ 作為傳統的氧化催化劑，其高氧化還原電位 (約 +1.23 V) 使其能快速分解過氧化氫 (H₂O₂)。

3. Pd⁴⁺、PdO₂、Pd²⁺、PdO 的氧化高還原電位約 +1.67V、+1.36V、+0.951V 和 +0.915 V，使其能快速分解過氧化氫 (H₂O₂)，釋放氧氣的效率更高。

實驗五、探討 pH 值對二氧化錳溶氧量的影響

實驗變因設計

操縱變因

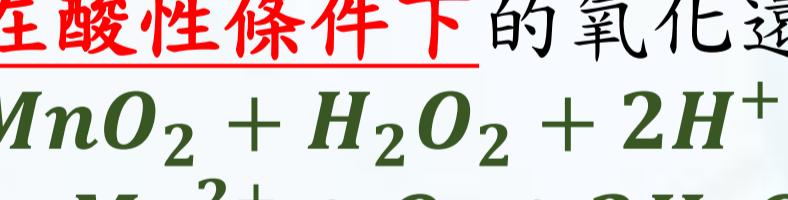
二氧化錳之環境 pH 值影響

設計參數:

pH = 4、pH = 7、pH = 9

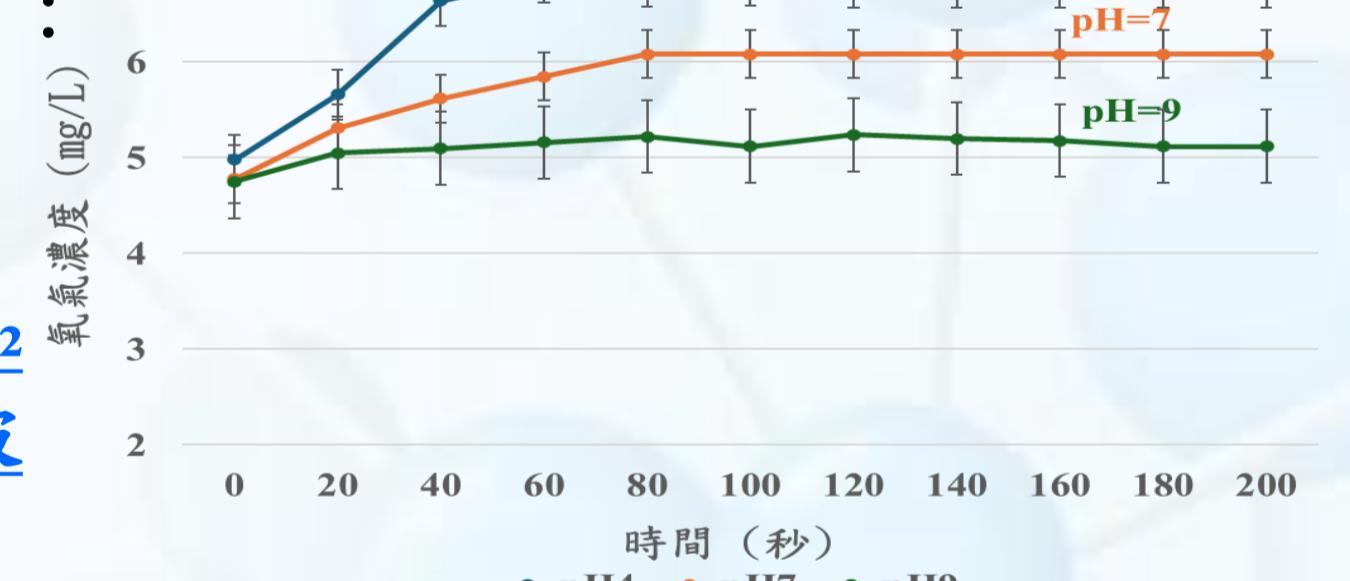
(一) 結果與討論

在酸性條件下的氧化還原反應：



MnO₂ 作為氧化劑，與 H₂O₂ 反應釋放氧氣，同時 MnO₂ 被還原為 Mn²⁺。

(圖片來源由作者繪製，實驗數據皆為 n=3)



實驗六、探討天然酵素溶氧量的影響

實驗變因設計

操縱變因

催化劑種類

環境 pH 質影響

設計參數:

NiO:Pd、金針菇、紅蘿蔔

pH = 4、pH = 7、pH = 9

(一) 結果



不同 pH 值

紅蘿蔔

金針菇

pH=4

pH=7

pH=9



(二) 討論

1. 紅蘿蔔和金針菇中含有天然酵素 (如過氧化物酶)，能催化過氧化氫 (H₂O₂) 的分解，釋放氧氣。

2. 天然酵素金針菇的催化性能優於紅蘿蔴，可能是因為金針菇含有更高活性的過氧化氫酶，能更有效地催化過氧化氫分解。

實驗八、探討pH值對NiO:Pd對溶氧量的影響

實驗變因設計

操縱變因

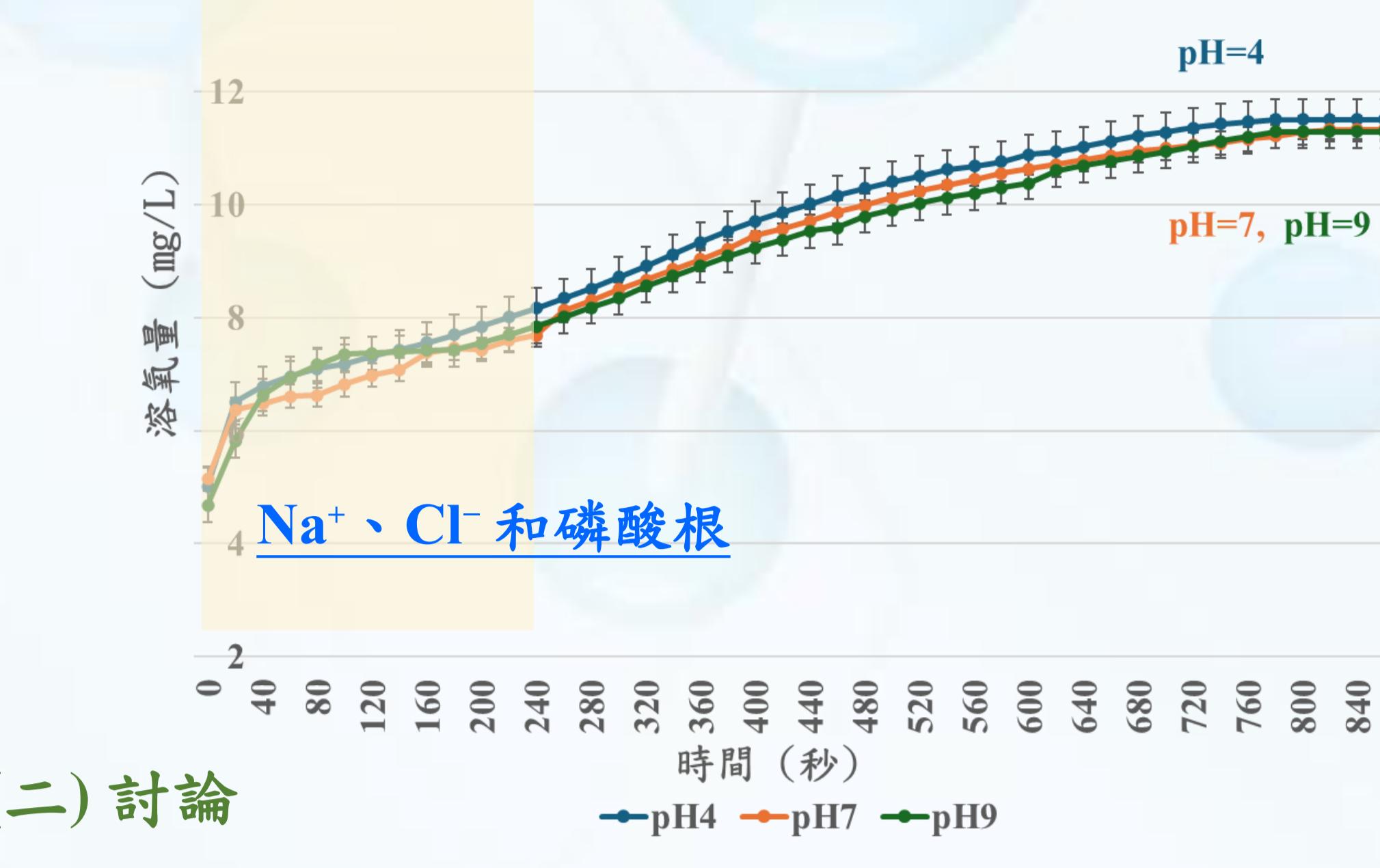
NiO:Pd之環境pH值影響

設計參數:

pH=4、pH=7、pH=9

(一) 結果

(圖片來源由作者繪製，實驗數據皆為n=3)

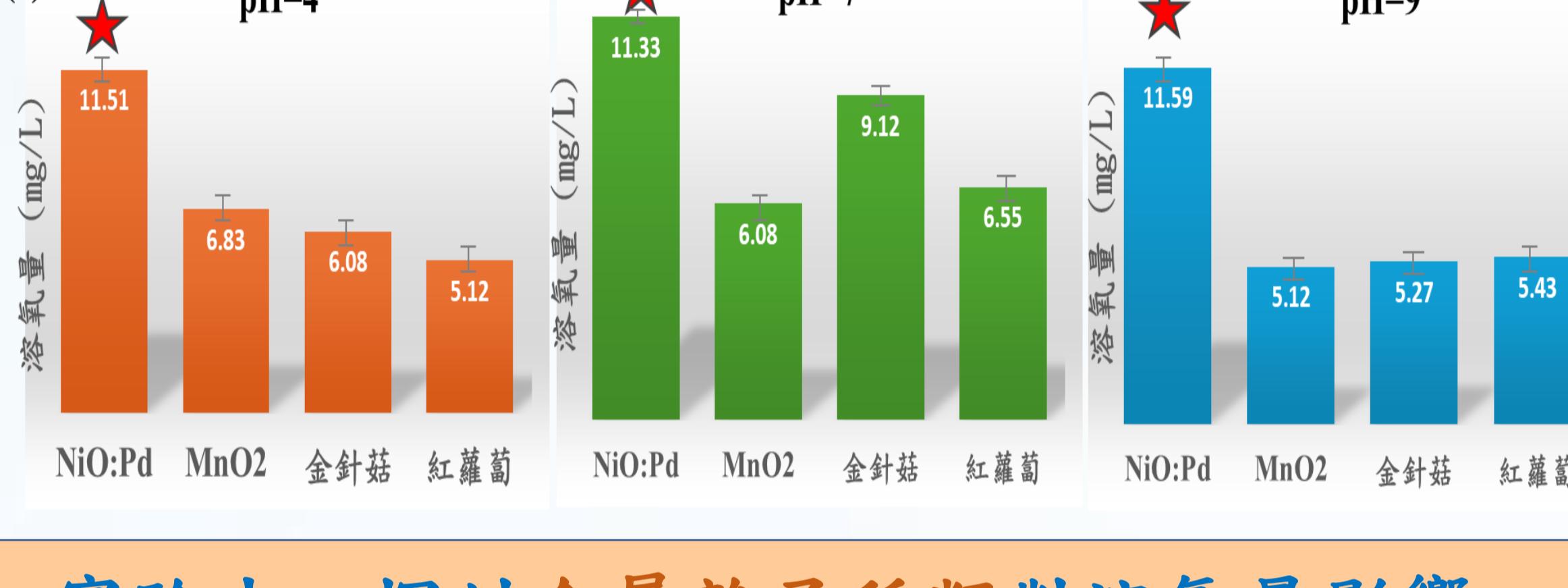


(二) 討論

- 利用PBS來維持穩定的pH值，避免量測時因酸鹼跳動。
- 從結果中發現奈米鈀的溶氧性能，不受pH值限制，酸性、中性和鹼性溶氧效果最佳。
- 也發現到溶氧性能和中性水溶液奈米鈀相比，反應速率較慢且在720秒後才逐漸達到穩定，推測可能是PBS中的高鹽濃度（如Na⁺和Cl⁻）可能改變奈米鈀表面的電荷分佈，影響其活性位點的可用性。

實驗九、探討各類催化劑在環境酸鹼中比較

(圖片來源由作者繪製，實驗數據皆為n=3)



實驗十、探討金屬離子種類對溶氧量影響

實驗變因設計

操縱變因

金屬氧化物種類

設計參數:

MnCl₂、FeCl₂、CoCl₂、CuCl₂、ZnCl₂、NiCl₂、PdCl₂。

(一) 結果與討論

- 七種金屬離子（含Pd²⁺）與H₂O₂反應下皆僅釋氧0.5–1.5 mg/L，催化活性明顯不足。
- MnO₂與H₂O₂反應後會轉為Mn²⁺導致結構崩解，導致重複使用效率越來越差的現象。
- 結果看到只有Pd²⁺的催化才有些微產氧效果，但是相較固態NiO:Pd是非常微弱→證明催化活性主要來自固態Pd顆粒，非水中的離子性Pd。

(圖片來源由作者繪製，實驗數據皆為n=3)

實驗十一、探討催化劑的穩定性與重複性

實驗變因設計

操縱變因

催化劑重複性研究

設計參數:

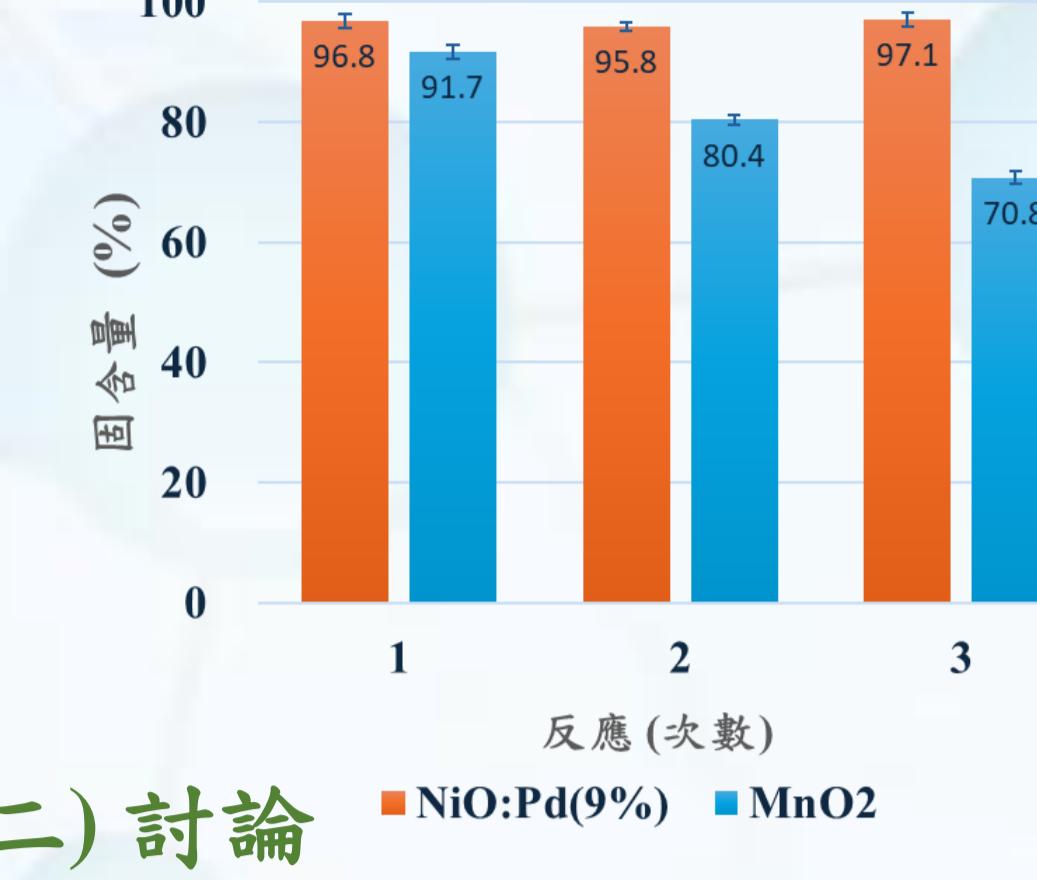
NiO:Pd和MnO₂與雙氧水反應三循環

(一) 結果

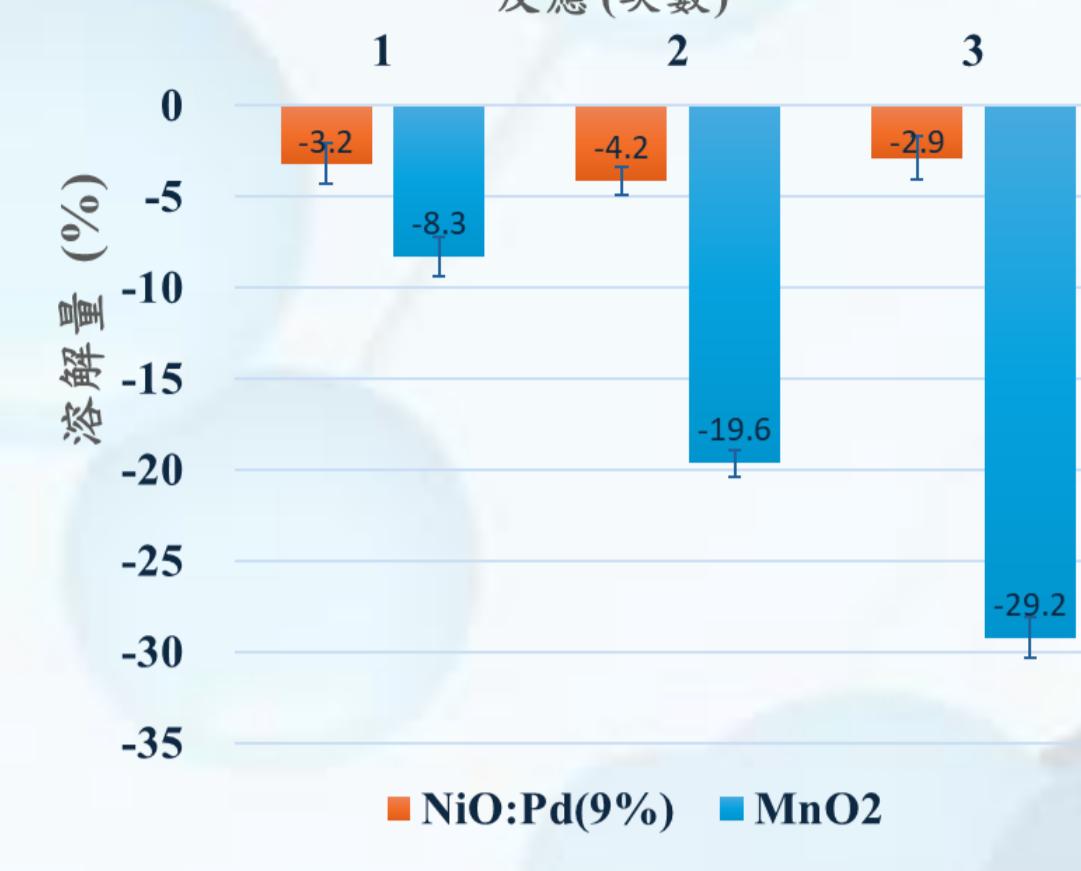
原子吸收光譜法(AAS)分析錳離子和鈀離子

(圖片來源輔導教授協助進行貴重儀器分析鑑定與作圖) (實驗數據皆為n=3)

(a) 反應後固態樣品



(b) 反應後上清溶液



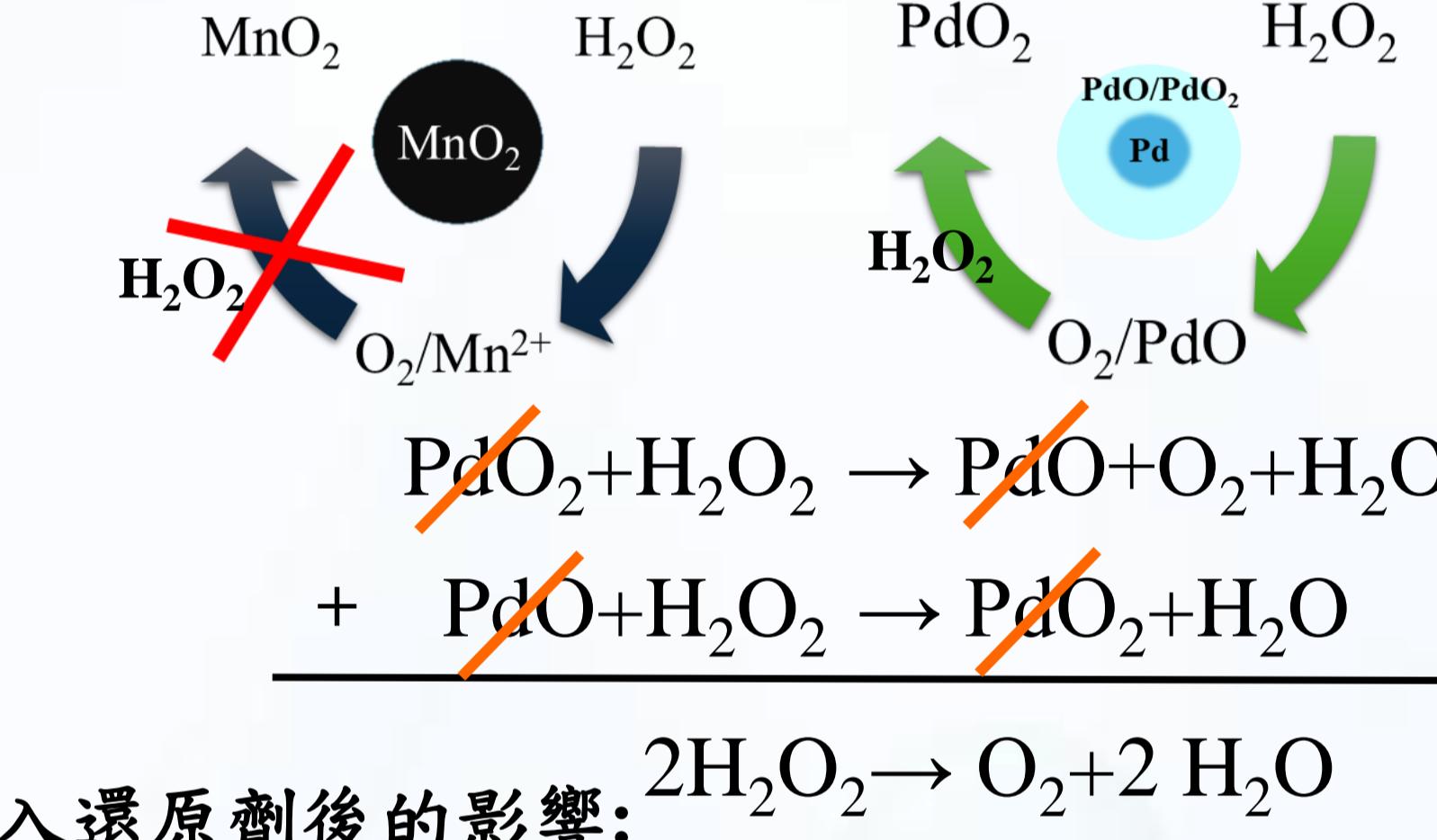
(二) 討論

- NiO:Pd和MnO₂奈米催化劑與雙氧水反應後，將催化劑回收再度與雙氧水反應，分別分析沉澱物以及上清溶液中的Pd離子和Mn離子濃度。
- NiO:Pd與雙氧水反應三循環，固態催化劑均維持在95%以上，且損失僅3.4%，表現出極佳的穩定性與重複使用性；相對地，Bulk MnO₂催化效率隨反應次數下降至70.8%，每重複使用一次大約溶氧量下降10%。
- MnO₂會因反應生成Mn²⁺而失活，無法有效重複使用；反觀NiO:Pd，具備優異的穩定性與循環再用潛力，更適合作為實用的綠色催化劑。

討論

| | 還原反應 | E° (V) | 氧化強度 |
|---|--|--------|------|
| Pd ²⁺ | Pd ²⁺ + 2e ⁻ → Pd (s) | +0.987 | 強 |
| PdCl ₆ ²⁻ | PdCl ₆ ²⁻ + 4e ⁻ → Pd + 6 Cl ⁻ | +0.960 | 強 |
| PdO ₂ | PdO ₂ + 2H ⁺ + 2e ⁻ → PdO + H ₂ O | +0.950 | 強 |
| PdO | PdO + 2H ⁺ + 2e ⁻ → Pd + H ₂ O | +0.790 | 中等 |
| H ₂ O ₂ (氧化為O ₂) | O ₂ + 2H ⁺ + 2e ⁻ → H ₂ O ₂ | +0.695 | 中等 |

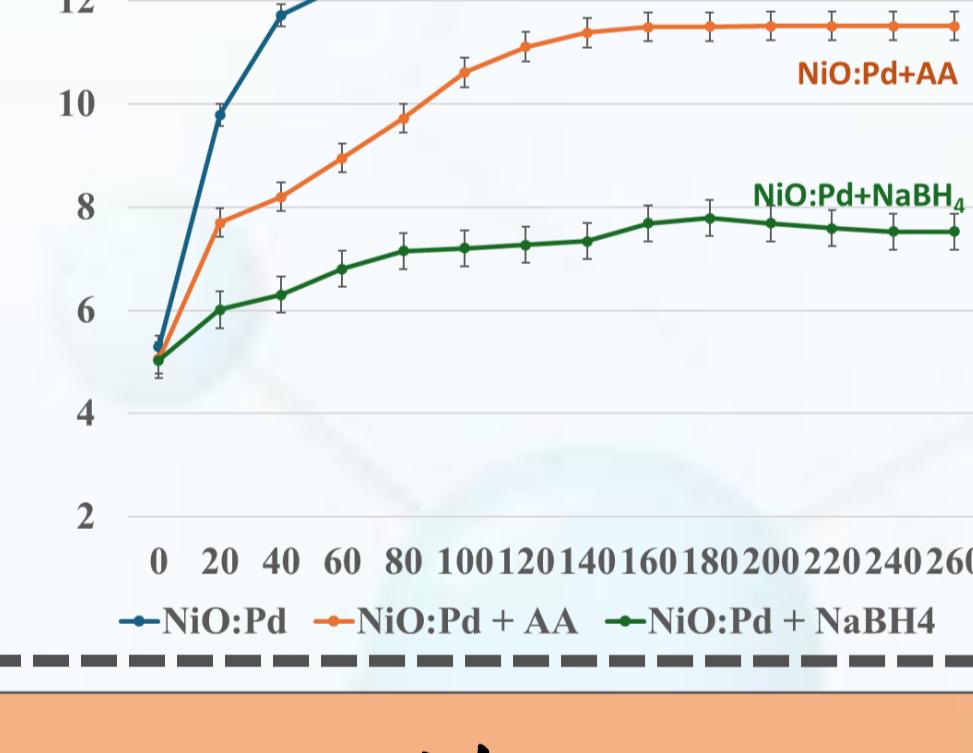
NiO:Pd奈米酵素的高效循環，能持續性地分解雙氧水生成氣體催化性能來源於Pd⁴⁺和Pd²⁺的氧化還原。



多PdO/PdO₂
多O₂

少PdO/PdO₂
少O₂

加入還原劑後的影響:



(圖片來源由作者繪製，實驗數據皆為n=3)

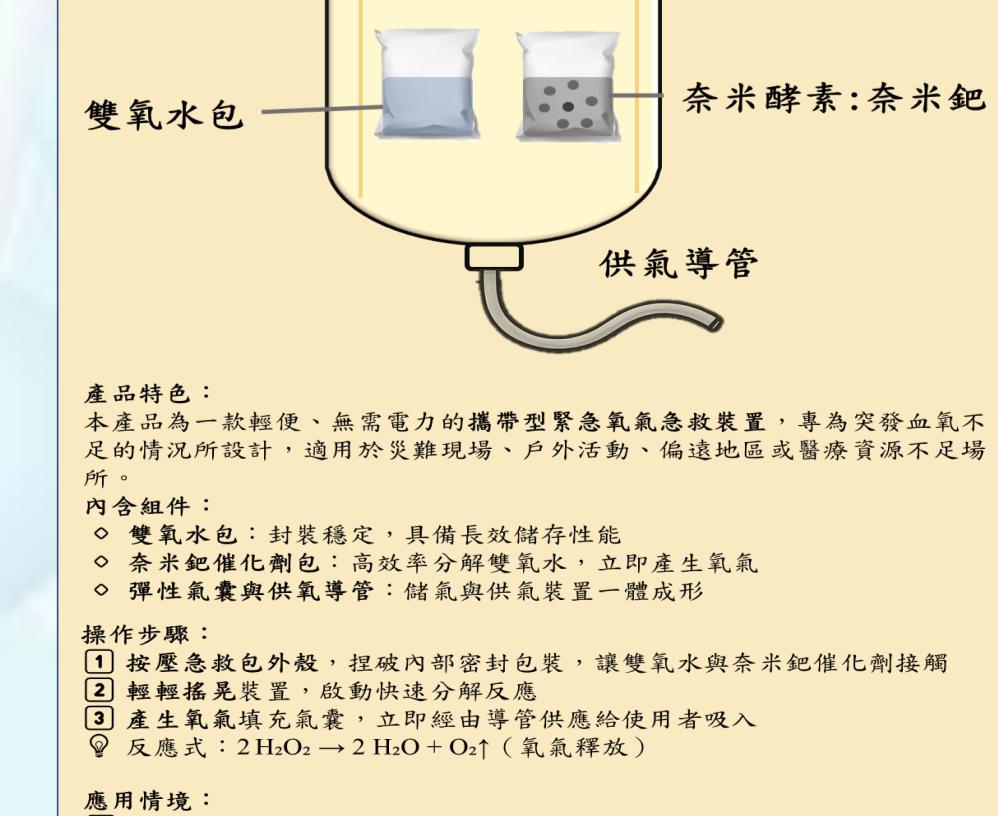
結論

本研究以「拜『鈀』兄弟—『催』出氣體的化學力量」為主題，製備了一種以氧化鎳摻雜鈀(NiO:Pd)為基礎的奈米酵素，並以Pd元素化學的特性系統性地探討了其催化雙氧水分解溶氧量的性能及穩定性。研究結果顯示，NiO:Pd奈米酵素在各種實驗條件下均展現出卓越的催化活性與穩定性，特別是在不同pH環境(pH=4、7、9)中，其溶氧量均保持穩定，且不受酸鹼變化的影響。

- 本研究NiO:Pd奈米酵素-催出『氣體』的能力比二氧化錳和天然酵素有更優異的反應性。
- 本研究創新點在於結合『奈米酵素』和『催化化學』，開發出高效率且適用性廣的奈米催化劑。
- 許多高中、國中科展進行二氧化錳產氣研究，發現二氧化錳產氣能力會隨著pH值和反應時間改變造成產氣不穩定。我有進行三次回收重複性實驗，NiO:Pd奈米酵素仍維持95%的溶氧能力，可稱為『綠色催化劑』。反觀，二氧化錳經過三次之後溶氧能力依序為第一次下降91%、第二次下降80%、第三次下降70%，隨著循環重複實驗水中溶氧量逐漸下降。
- 2022年IUPAC提出具有類酵素活性奈米催化劑，稱作奈米酵素，是十大新興化學領域。
- 本研究未來應用可作為化學科學、化學催化劑，因不受環境、水質酸鹼影響，讓每一間學校、每一位老師和每一位同學進行實驗都能有一致性的結果，且NiO:Pd奈米酵素非常穩定可作為溶氧量的定量實驗。
- 未來短期目標可作為化學催化劑教材或加深加廣教材，以及未來長遠願景可做為緊急氣體急救包用途。

參考文獻

- 王小苓等(2014)，「誰是製氣小高手？」，中華民國第54屆中小學科學展覽會作品集。
- 連經億，「微小世界中的生物材料—奈米酵素」，台灣網路科教館。
- 2022年臺灣國際科學展覽會作品—AsQJ酵素活性庫之篩選並探討其專一性與反應性之改變。
- 2022年【全國科學探究競賽】作品—氣出大泡泡—催化劑與雙氧水的關係。
- 陳美瑄(2020)，「消失的催化劑—探討不同條件與添加物對二氧化錳催化雙氧水後變質程度的影響」中華民國第60屆中小學科學展覽會作品集。
- 賴品任等(2014)，「快氧加鞭—催生一對氧！」，中華民國第60屆中小學科學展覽會作品。
- 鍾雅晴等(2013)，「『氣』『氧』眉吐氣」，中華民國第52屆中小學科學展覽會作品。
- 陳瑩雯(2023)，「『氣』『氧』添藏『酵』」，中華民國第63屆中小學科學展覽會作品。
- 王若彤等(2015)，「球狀銀奈米粒子結合金屬離子所誘導出之生物酵素活性與其應用」，2015年臺灣國際科學展覽會優勝作品專輯。
- 國際純化學暨應用化學聯合會(IUPAC)，2023年「2022年化學領域10大新興技術」。
- 呂承輝等(2016)，「利用硫醇分子合成之金銅奈米簇偵測過氧化氫及葡萄糖」，中華民國第58屆全國中小學科學展覽會作品。
- 台大化學系教學網，臺大普化實驗-標準還原電位A-1。



圖片來源由作者繪製