

# 2016 年臺灣國際科學展覽會 優勝作品專輯

作品編號 030023

參展科別 化學

作品名稱 金屬奈米粒子/還原氧化石墨烯於直接甲醇  
燃料電池之應用

得獎獎項 大會獎：二等獎

就讀學校 臺北市立第一女子高級中學

指導教師 吳淑芳、張煥宗

作者姓名 陳芃叡、呂霽欣

關鍵字 金屬奈米粒子、還原氧化石墨烯、  
直接甲醇燃料電池

## 作者簡介



大家好，我是陳芃叡，目前就讀北一女中二年級。很高興可以進入數理資優班，讓我有機會接觸專題研究課程，可以藉由這個機會進行更多與化學相關的實驗，一步一步地完成我們的專題研究。

我是呂霽欣，目前就讀北一女中二年級數理資優班。身為一個原住民，很高興在高中可以有這個難得的機會進入實驗室做有趣的實驗，也學到許多實驗的方法，開拓自己的視野。

我們很高興這次有機會可以參加國際科展，讓我們可以接觸到其他優秀同學參展的作品，也從自己設計實驗、進行實驗的過程中學習到許多東西。最後，我們由衷感謝實驗室的教授、協助我們進行實驗的學長姊、指導我們的老師們，以及在過程中鼓勵我們、幫助我們的所有人，讓這段進行研究的日子成為非常難忘的回憶。

## 摘要

本研究的方向是以還原氧化石墨烯(RGO)為基礎，利用本材料具有優異的電子傳導以及高比表面積之特性，可成為燃料電池的優良電極觸媒材料。再進一步修飾上金屬奈米粒子以加強其電化學催化活性，並探討其用於甲醇氧化反應的效果。

本研究中藉由調整金屬奈米粒子成長的時間、反應溫度和與 RGO 的合成比例，探討改變不同變因下製備出的金屬奈米粒子/還原氧化石墨烯材料對催化效能的影響。最後藉由此最佳化的奈米複合材料做為直接甲醇燃料電池的陽極催化劑並探討其催化效果。

## Abstract

In this study, metallic nanoparticles are decorated onto the surface of reduced graphene oxide in order to strengthen its catalytic ability towards methanol oxidation. Taking advantage of the excellent ability in electron transportation and the high surface area of reduced graphene oxide, it is considered to be an outstanding catalyst.

During the process of synthesis, the ratio of the metallic nanoparticles and reduced graphene oxide, the temperature and the time of the reaction are adjusted in order to find out the best catalyst. The nanomaterial synthesized performed great catalytic ability and excellent resistance towards CO poisoning. The result shows that the nanomaterial may be useful for improving the properties of the catalysts towards methanol oxidation.

# 壹、前言

## 一、研究動機

現今的直接甲醇燃料電池多以鉑金屬作為催化劑，然而甲醇氧化過程中未反應完全的含碳中間產物會在鉑金屬表面競爭，因而阻礙後續甲醇分子吸附，導致鉑金屬催化活性的降低，稱之為毒化現象；除此之外，鉑的含量稀少，我們期望利用其他金屬降低鉑金屬的用量，並設法改善毒化現象，提高催化的效能。

## 二、研究目的

- (一)探討修飾不同金屬奈米粒子於 RGO 後催化甲醇氧化的效果。
- (二)探討此奈米複合材料之合成條件對於催化甲醇氧化的效果影響。
- (三)比較此奈米複合材料與現今催化劑鉑之催化活性及抗毒化效果的差異。

## 貳、研究方法和過程

### 一、研究原理

#### (一)氧化石墨烯(GO)的合成

採用 Hummers 法，在濃酸中加入過錳酸鉀與石墨粉經氧化反應之後，得到在邊緣有衍生羧基及在平面上主要為羥基和環氧基團的石墨薄片，此石墨薄片層再經高速離心剝離成為 GO。

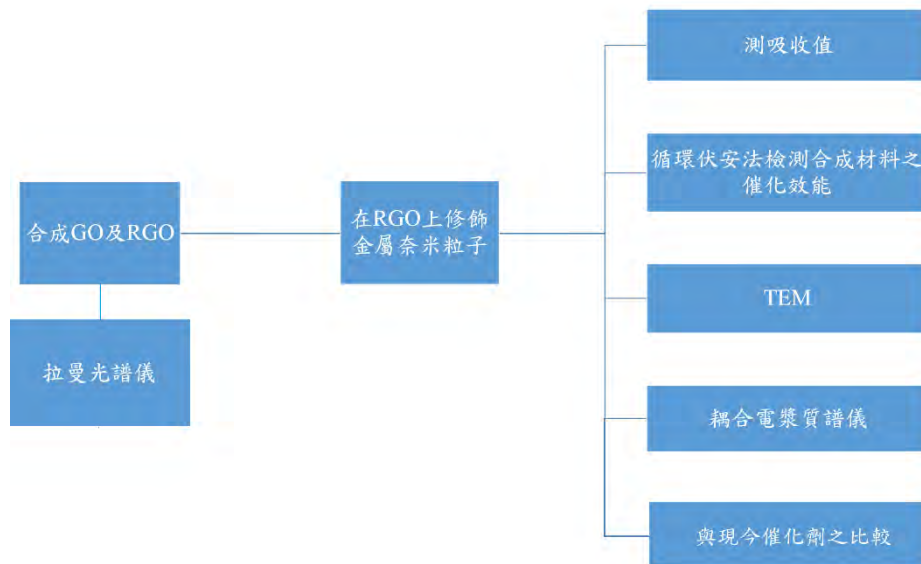
#### (二)還原氧化石墨烯(RGO)的合成

採用聯氨當還原劑，還原 GO 成為 RGO。

#### (三)金屬奈米粒子修飾在還原氧化石墨烯(RGO)表面

採用氧化還原法，其中利用兒茶素(Catechin)做為還原劑，使金屬離子還原在 RGO 表面。

### 二、研究方法



圖一 研究架構

#### (一)合成氧化石墨烯(GO)過程(如圖二)

- 1.取 90 mL 硫酸、10 mL 磷酸和 0.75 g 石墨粉在雙口瓶內混合。
- 2.將混合液隔水加熱至 50 °C，再緩慢加入 4.5 g 過錳酸鉀作為氧化劑並反應 12 小時。
- 3.待反應完成後，在冰浴下緩慢加入 100 mL 去離子水稀釋混合液。
- 4.加入 2~3 mL 32% 的過氧化氫以終止反應，直到溶液變成黃色。

5.將溶液以離心轉速 rcf 35000 離心 30 分鐘後將上層液體以微量吸量管抽取，並置換同等量的磷酸緩衝溶液(5 mM，pH 9)。

6.重複上述離心-清洗步驟數次將溶液洗至 pH 值接近 7。

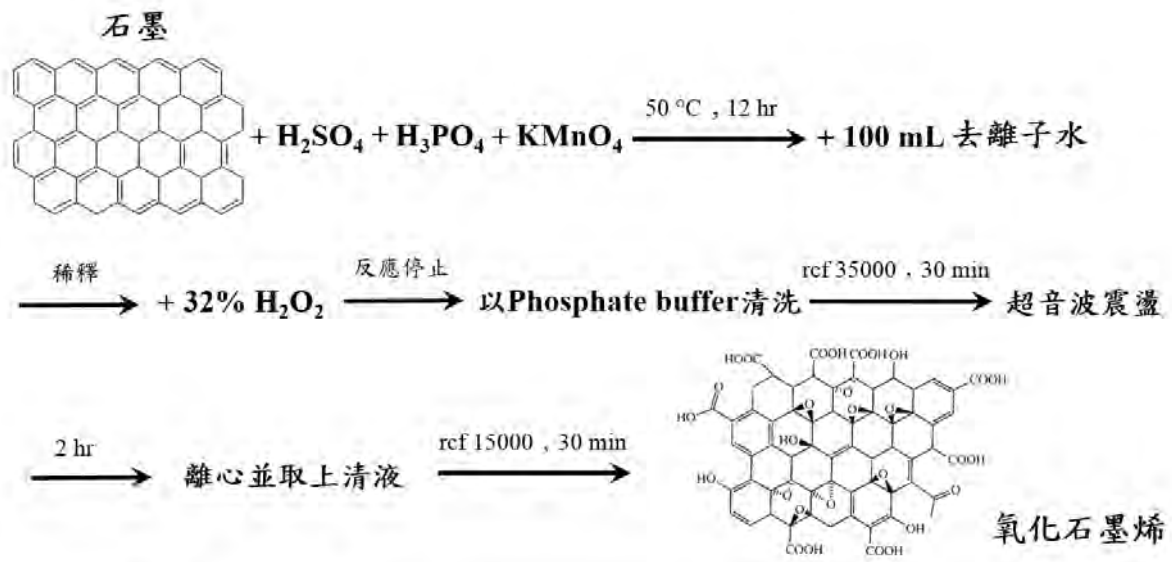
7.將清洗完之溶液以超音波震盪約 2 小時，確保 GO 溶液有好的分散性。

8.以離心轉速 rcf 15000 離心 30 分鐘後，使大、小片 GO 分離，取上清液。

(小片 GO 的表面積較大，有利於後續反應進行以及提高催化效果。)

9.利用紫外可見光吸收光譜儀將上清液定為 100 x，即可得到 100 x 的 GO 溶液。

(註：229 nm, Abs. 0.276  $\div$  1 x，229 nm 為 GO 的吸收峰值，而 x 是我們自行定義的濃度單位，以方便進行 GO 的濃度調控。由於儀器在測定吸收值大於 1 的材料時結果較不準確，因此我們將材料原液稀釋一百倍後進行量測，並將原液調配至 100 x。)



圖二 氧化石墨烯(GO)合成過程

## (二)合成還原氧化石墨烯(RGO)過程(如圖三)及鑑定

1.將 2 mL 100 x 的 GO 加入 18 mL 的去離子水中並以超音波震盪。

2.加入氫氧化鈉溶液將 pH 值升到 11.55。

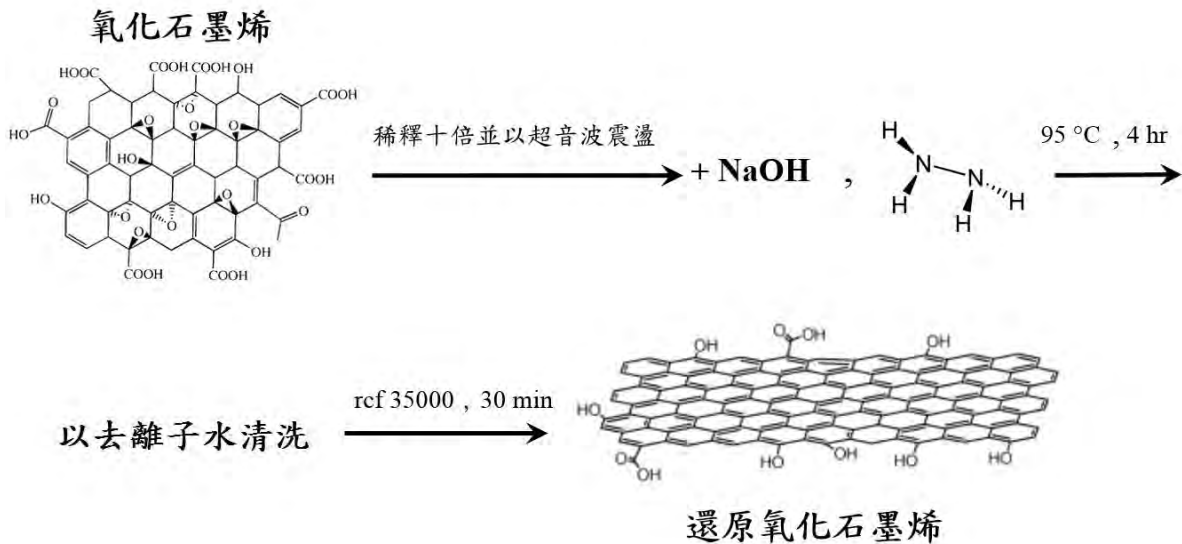
3.加入 5 mL 的聯氨並在 95 °C 下攪拌反應 4 小時。

4.將反應完之溶液裝入 2 mL 的小管中(一管只裝 1 mL)以離心轉速 rcf 35000 離心 30 分鐘後將上層液體以微量吸量管抽取，並置換同等量的去離子水。

5.重複上述離心-清洗步驟數次將溶液洗至 pH 值接近 7 即可得到 10 x 的 RGO 溶

液。

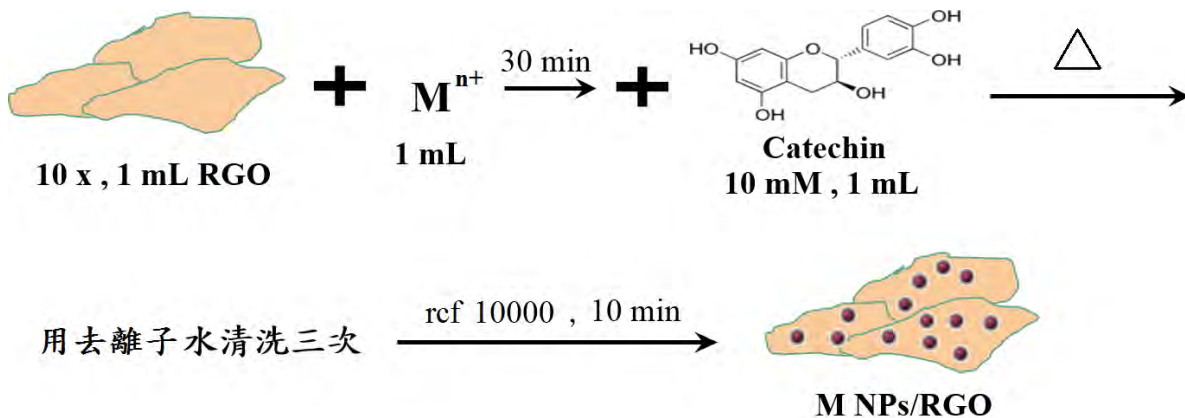
6.拉曼光譜儀分析，測定 GO 有無成功還原為 RGO。



圖三 還原氧化石墨烯(RGO)合成過程

### (三)修飾金屬奈米粒子於還原氧化石墨烯(RGO)表面(如圖四)

- 1.將 2 mL 去離子水、1 mL RGO、1 mL 金屬離子溶液混合並以磁石攪拌反應 30 分鐘。
- 2.加入 1 mL 10 mM 兒茶素作為還原劑並在油浴下攪拌反應。
- 3.以離心轉速 rcf 10000 離心並用去離子水清洗 3 次。



圖四 金屬奈米粒子修飾方法

### (四)改變修飾金屬於還原氧化石墨烯表面時之反應條件

- 1.改變修飾鈀-銅(Pd-Cu) 奈米粒子於還原氧化石墨烯(RGO)時之反應條件
  - (1)固定鈀離子濃度為 10 mM。
  - (2)固定銅離子濃度為 1 mM。
  - (3)改變合成材料的時間為 15、30、45、60、120 分鐘。

(4)改變合成材料的溫度為 60、70、80、100、120 °C。

(註：反應物比例及反應條件整理於 P.11 表二)

**(五)分析不同反應條件下合成之複合奈米材料的特性**

- 1.以紫外可見光吸收光譜儀測定其吸收光譜。
- 2.將已製備之複合奈米材料滴於電極表面作為工作電極，以鉑絲作為輔助電極，Ag/AgCl 作為參考電極，置入 1 M 甲醇的鹼性溶液，以循環伏安法檢測其催化峰值及電流值，並探討其催化甲醇氧化之效果。
- 3.穿透式電子顯微鏡(TEM)分析，觀測奈米粒子的表面構型與大小。
- 4.感應耦合電漿質譜儀分析，檢測不同金屬材料與 RGO 間的莫耳比例。

**(六)與現有的陽極催化劑鉑之催化效果比較**

- 1.將 5  $\mu$ L 氯鉑酸滴於玻璃探電極表面作為工作電極，以鉑絲作為輔助電極，Ag/AgCl 作為參考電極，置入 1 M 甲醇的鹼性溶液，以循環伏安法檢測其催化峰值及電流值，並探討其催化甲醇氧化之效果。



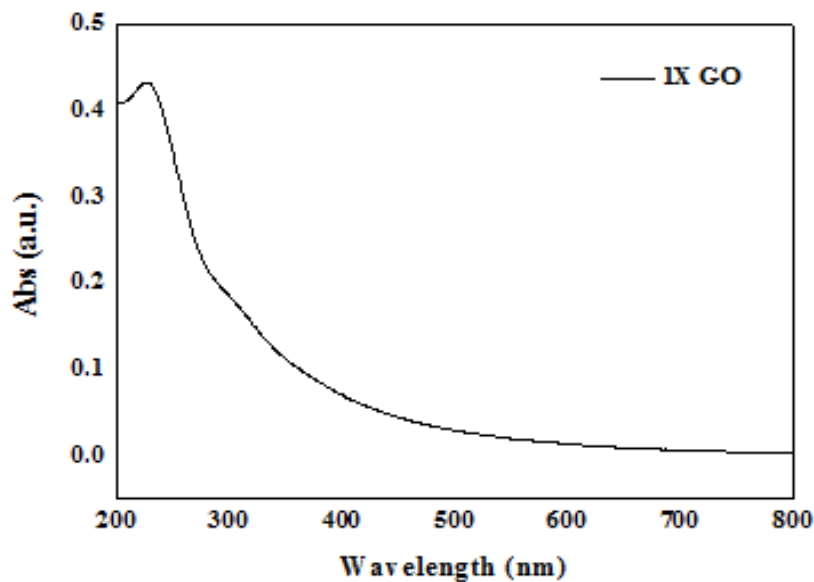
## 參、研究結果與討論

本研究以還原氧化石墨烯為基礎進一步在其上修飾金屬奈米粒子並應用於直接甲醇燃料電池陽極的催化劑。在複合材料的合成方面，挑選數種金屬奈米粒子進行合成，並對其離子濃度、反應溫度、反應時間等進行調控，控制奈米粒子的形狀、大小以及和還原氧化石墨烯的比例，並利用電化學的循環伏安法進行檢測，探討其對催化甲醇氧化的效果，並以 TEM、吸收圖、感應式耦合電漿質譜儀進行特性分析佐證實驗結果。

### 一、氧化石墨烯(GO)和還原氧化石墨烯(RGO)

#### (一)氧化石墨烯(GO)的性質鑑定

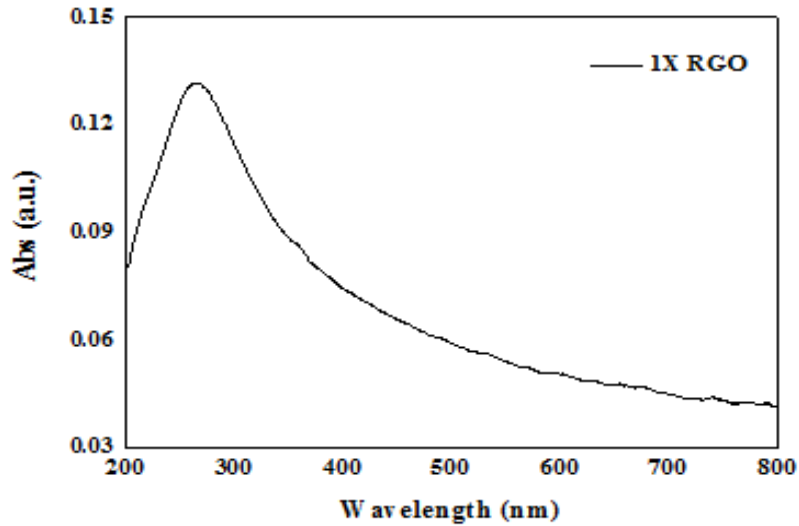
如圖五，利用紫外可見光吸收光譜儀測定合成材料的吸收值並與文獻資料相比較，發現出現峰值的位置與文獻中的 GO 符合，故確定合成材料即為氧化石墨烯。



圖五 GO 的紫外可見光吸收圖

#### (二)還原氧化石墨烯(RGO)性質鑑定

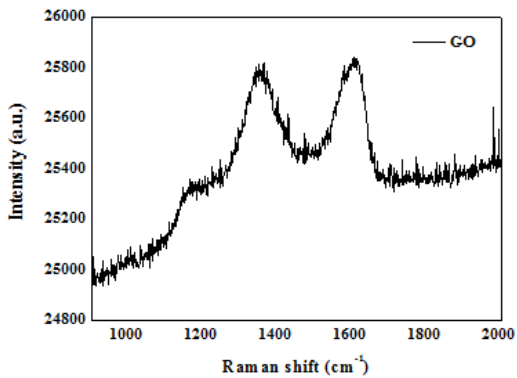
如圖六，利用紫外可見光吸收光譜儀測定合成材料的吸收值，發現出現峰值的位置與參考文獻中的 RGO 符合，故確定合成材料即為還原氧化石墨烯。



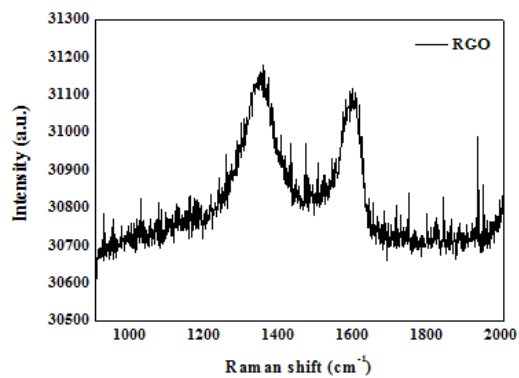
圖六 RGO 的紫外可見光吸收圖

(三) 還原氧化石墨烯(RGO)的還原程度鑑定

如圖七和八，以拉曼光譜儀檢測 GO 和 RGO 後，以  $I_D$ (左方的峰值)除以  $I_G$ (右方的峰值)，由表一可以看到此數值 RGO 比 GO 來得大，證明 GO 確實已還原成 RGO。



圖七 GO 的拉曼圖譜



圖八 RGO 的拉曼圖譜

表一 進行還原反應前後 GO 和 RGO 的  $I_D/I_G$  值

	GO	RGO
$I_D/I_G$	0.999110	1.002057

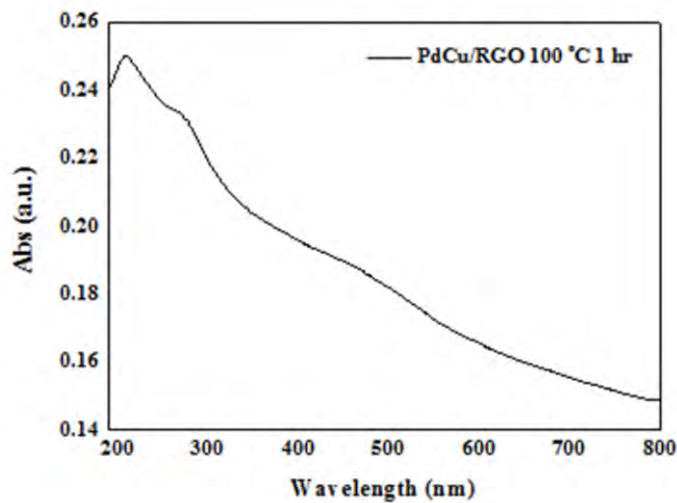
二、鈀-銅/還原氧化石墨烯(Pd-Cu/RGO)

表二 Pd-Cu/RGO 的反應物比例及反應條件

Pd 濃度 (mM)	10	10	10	10	10	10	10
Cu 濃度 (mM)	1	1	1	1	1	1	1
反應時間	30 min.	30 min.	1 hr	30 min.	1 hr	15 min.	30 min.
反應溫 (°C)	60	70	80	100	100	120	120

(一) 吸收圖

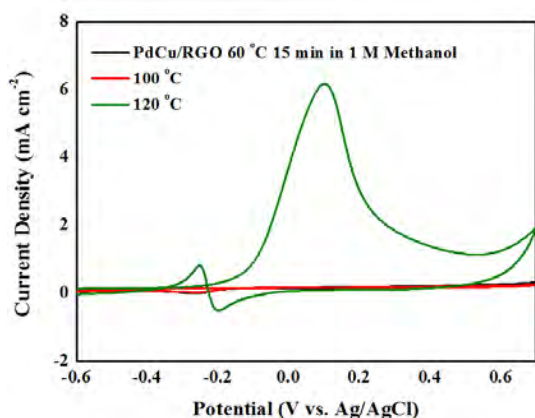
由於所使用的合成材料皆為 10 mM 的鈀離子和 1 mM 的銅離子以及 RGO，在吸收圖中所可以觀測到的峰值出現位置皆相同，因此選擇效果最好的材料測得的吸收值為代表呈現如圖九。



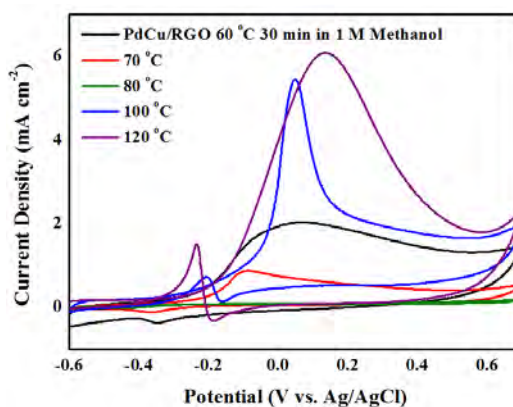
圖九 Pd-Cu/RGO 的紫外可見光吸收圖

(二) 電化學 CV 圖

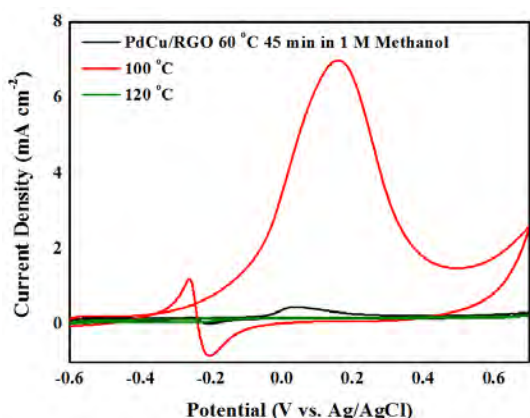
將在不同反應條件下製得之 Pd-Cu/RGO 以循環伏安法測定其催化甲醇氧化及抗毒化效果，並將反應時間相同的材料檢測所得數據進行疊圖，所得結果如圖十~圖十三。



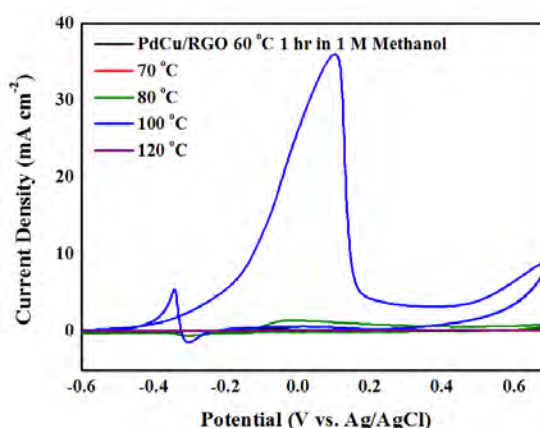
圖十 反應時間 15 min. 的 Pd-Cu/RGO 催化甲醇氧化的 CV 曲線



圖十一 反應時間 30 min. 的 Pd-Cu/RGO 催化甲醇氧化的 CV 曲線



圖十二 反應時間 45 min. 的 Pd-Cu/RGO 催化甲醇氧化的 CV 曲線



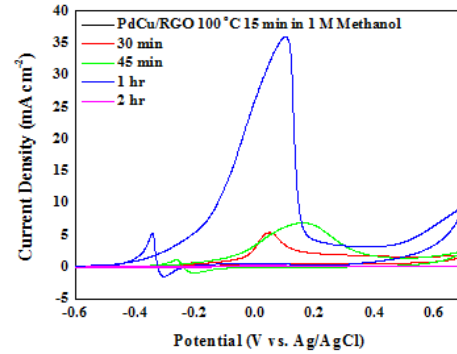
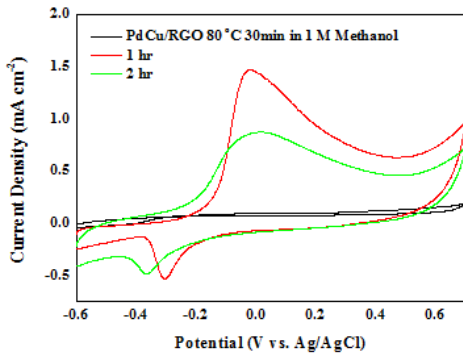
圖十三 反應時間 1 hr 的 Pd-Cu/RGO 催化甲醇氧化的 CV 曲線

由圖十可以看到除了反應溫度為 120 °C 的材料外，其他反應時間為 15 分鐘的材料皆無明顯催化峰值，這個現象是因為 15 分鐘的時間並不足以讓奈米粒子有很足夠的時間接合在還原氧化石墨烯上，導致催化效果較差。反應溫度 120 °C 由於溫度較高、反應速率較快，因此接合了足夠數量的奈米粒子，出現了明顯的催化峰。

由圖十一可以看到雖然反應溫度為 120 °C 的材料催化效果仍然最好，但因為 30 分鐘的反應時間較長使奈米粒子生長得比較好，一些其他反應溫度下製備的材料也可以觀測到明顯催化峰值。並且，可以看到一些材料是沒有毒化峰值的，推測可能是因為在甲醇氧化的電位銅也氧化成銅離子，之後在一氧化碳黏附於材料上時由銅離子幫助其氧化成二氧化碳離開材料表面因而解決了毒化現象的發生。

由圖十二~圖十三都可以看到在 100 °C 下合成的材料效果是最好的，而 120 °C 下合成的材料效果反而較差，是因為反應速率較快而奈米粒子開始互相沾黏影響到反應表面積，導致催化效果下降。

將在不同反應條件下製得之 Pd-Cu/RGO 以循環伏安法測定其催化甲醇氧化及抗毒化效果，並將反應溫度相同的材料檢測所得數據進行疊圖，所得結果如圖十四～圖十五。

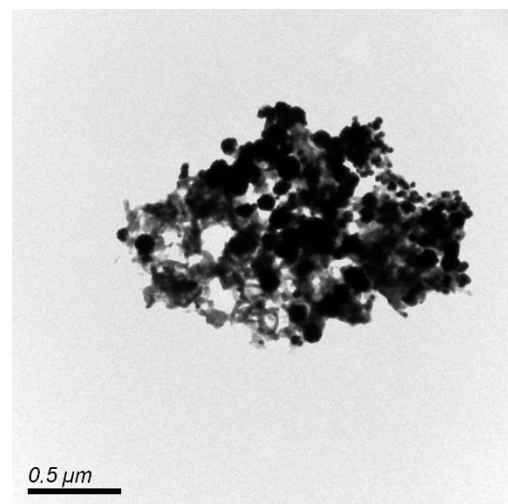
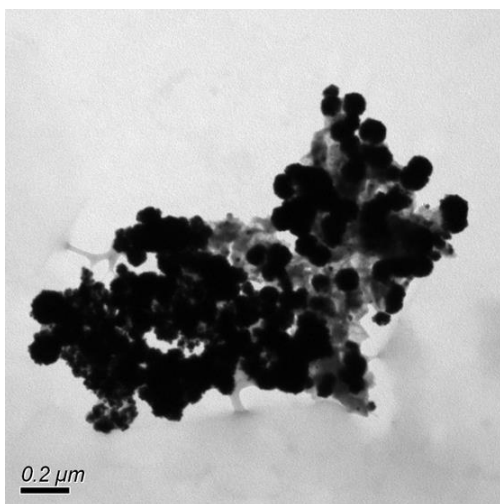


圖十四 反應溫度 80 °C 的 Pd-Cu/RGO 圖十五 反應溫度 100 °C 的 Pd-Cu/RGO  
催化甲醇氧化的 CV 曲線 催化甲醇氧化的 CV 曲線

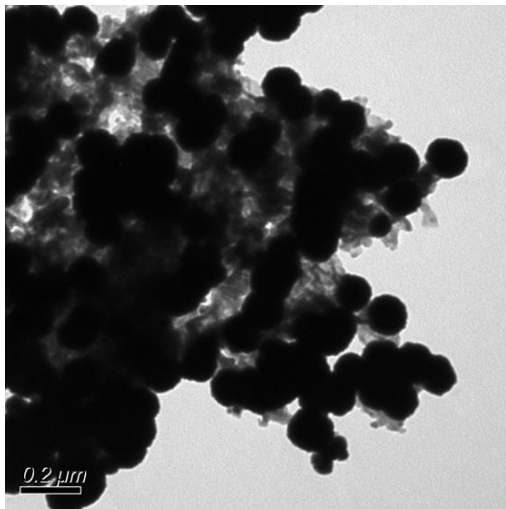
由圖十四和圖十五可以看到在 80 °C 和 100 °C 兩種反應溫度下合成出的材料都以反應時間一小時的催化效果為佳，是因為這時的奈米粒子已經生長得差不多了，但當反應時間來到兩小時，奈米粒子可能會開始互相沾黏，因而導致材料的催化效果降低。

### (三) 材料以 TEM 檢測的構型及大小

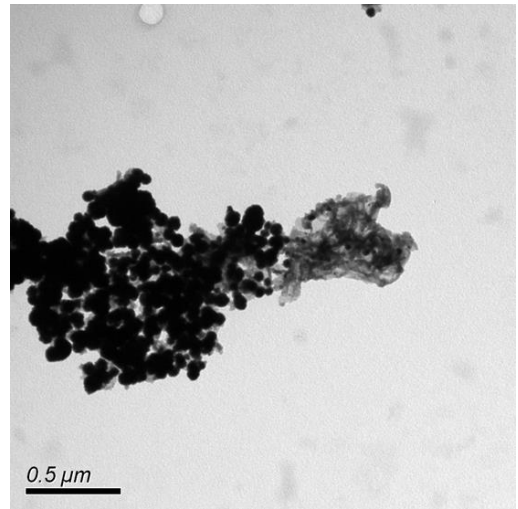
在我們將合成出的材料進行電化學檢測後，我們挑選幾個催化效果較好的材料進行 TEM 檢測以確認其構型及大小，如圖十六～圖二十三，反應條件及奈米粒子的直徑整理如表三。



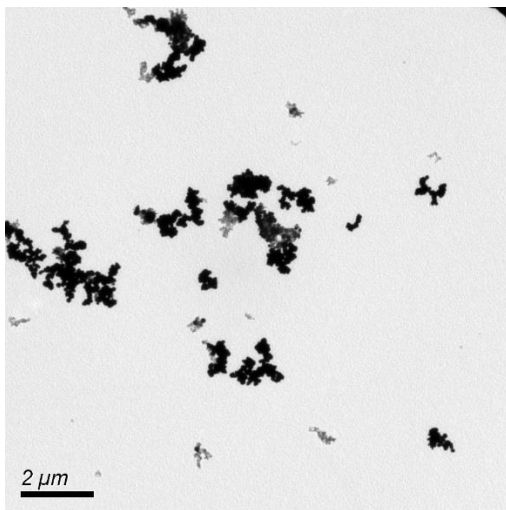
圖十六 60 °C 30 min. Pd- Cu/RGO 的 TEM 圖 圖十七 70 °C 30 min. Pd- Cu/RGO 的 TEM 圖



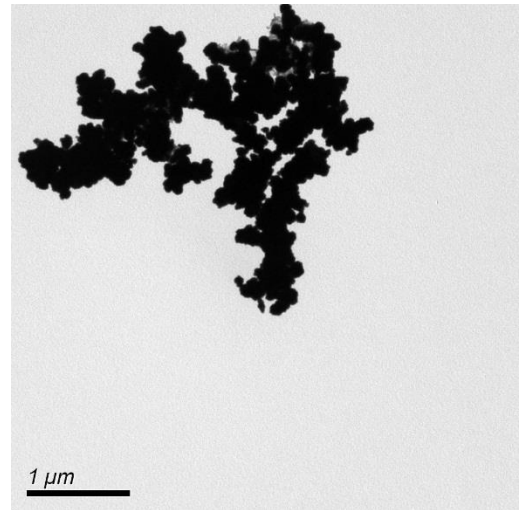
圖十八 80 °C 1 hr Pd- Cu/RGO 的 TEM 圖



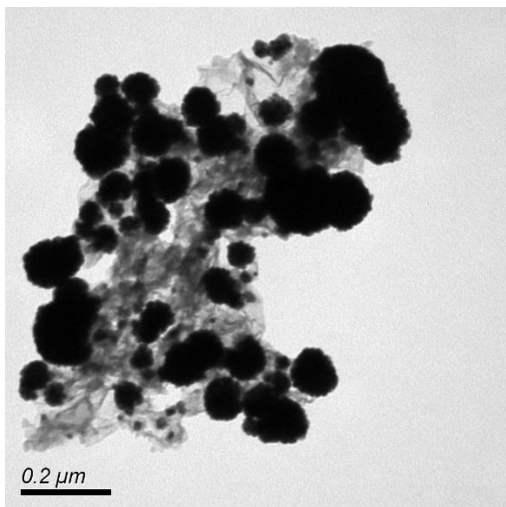
圖十九 80 °C 2 hr Pd- Cu/RGO 的 TEM 圖



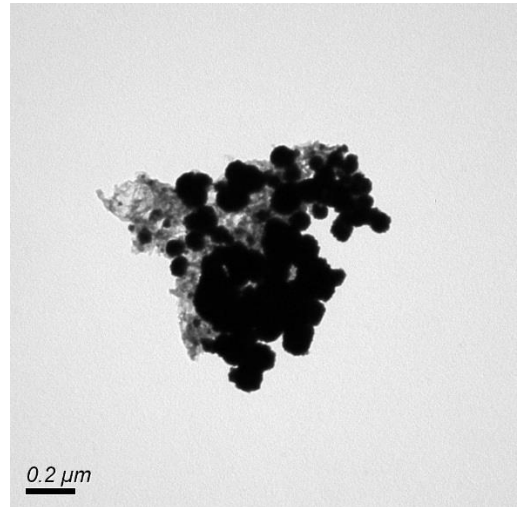
圖二十 100 °C 30 min. Pd- Cu/RGO 的 TEM 圖



圖二十一 100 °C 1 hr Pd- Cu/RGO 的 TEM 圖



圖二十二 120 °C 15 min. Pd- Cu/RGO  
的 TEM 圖



圖二十三 120 °C 30 min. Pd- Cu/RGO  
的 TEM 圖



表三 反應物條件及其在 TEM 下觀測到的粒子大小

反應溫度(°C)	60	70	80	80	100	100	120	120
反應時間	30 min.	30 min.	1 hr	2 hr	30 min.	1 hr	15 min.	30 min.
粒子直徑(μm)	0.16	0.12	0.14	0.15	0.1	0.07	0.12~0.15	0.16

由圖十六~圖二十三以及表三搭配電化學的圖表可以看出奈米粒子的直徑以及奈米粒子在還原氧化石墨烯上的覆蓋率會影響到材料的催化效果。

#### (四) 耦合電漿質譜儀

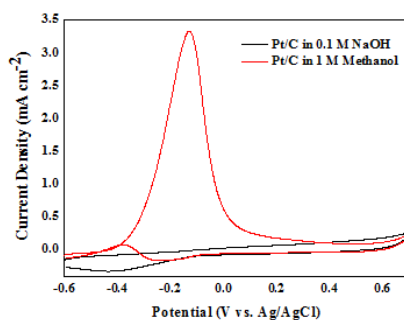
我們將催化效果較好的材料進行耦合電漿質譜儀的檢測以確認真正合成在還原氧化石墨烯上的銅和鈦奈米粒子的確切重量，所得結果如表四。

表四 合成出的材料的單位體積中 Pd 及 Cu 兩金屬的質量

反應溫度(°C)	反應時間	Pd 重量(μg)	Cu 重量(μg)
60	30 min.	9.663	0.1556
70	30 min.	11.27	0.5891
80	1 hr	10.84	0.6683
100	30 min.	14.32	2.027
100	1 hr	18.98	0.9580
120	15 min.	0.1342	0.07385
120	30 min.	8.579	0.9082

#### 四、現有電極的檢測以及與自行合成材料之比較

##### (一) 現有電極之電化學 CV 圖

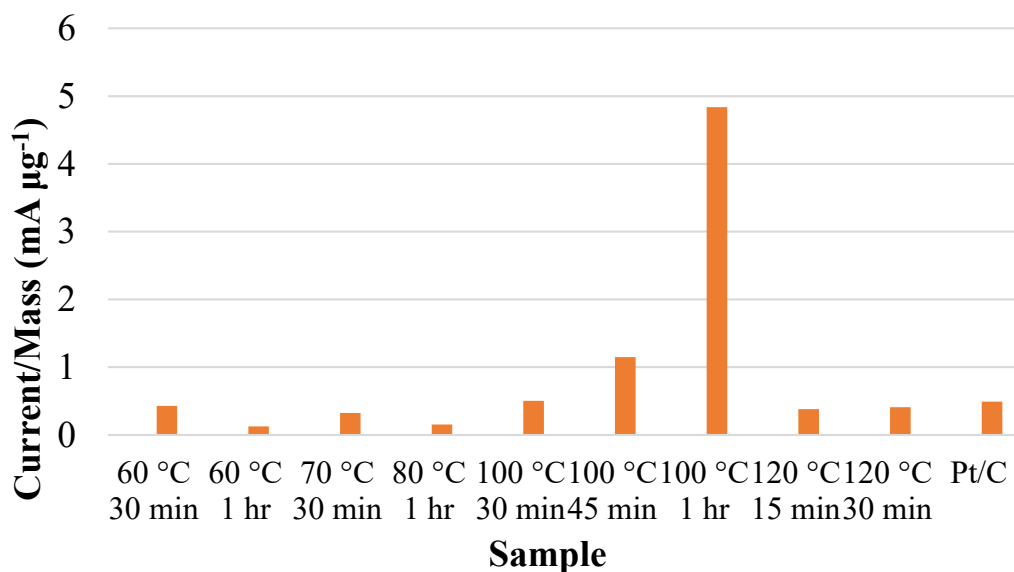


圖二十四 市售 Pt/C 電極催化甲醇氧化的 CV 曲線

## (二)和自行合成材料之比較

### 1.單位質量催化能力

由於材料的催化效果和使用的材料重量有很大的關係，因此我們計算出了單位質量的材料所可以達成的催化效果。



圖二十五 Pd-Cu/RGO 和 Pt/C 的單位質量催化能力比較

由圖二十五可以看到 Pd-Cu/RGO 的催化能力非常好，尤其是在 100 °C 下反應一小時的材料電流值比市售催化劑好很多，其電流值接近市售催化劑的十倍，而 100 °C 下反應 45 分鐘的材料催化效果也較市售催化劑為佳。

### 2.抗毒化能力

在我們所合成的 Pd-Cu/RGO 中，有些材料不會產生毒化峰，而我們針對會產生毒化峰的材料以及市售催化劑將氧化峰值除以還原的峰值(即毒化峰)，用以判斷材料的抗毒化能力。

表五 Pd-Cu/RGO 的抗毒化能力

	100 °C 30 min.	100 °C 45 min.	100 °C 1 hr	120 °C 15 min	120 °C 30 min	Pt/C
I <sub>f</sub> /I <sub>b</sub>	7.51	5.85	6.64	7.58	4.03	40.4

由表五可以發現我們所合成的 Pd-Cu/RGO 的抗毒化能力相較於市售催化劑是比較差的，但某些 Pd-Cu/RGO 由於完全不會產生毒化峰，因此其抗毒化能力是優於市售催化劑的。



## 肆、結論與應用

本研究成功合成出還原氧化石墨烯，並進一步在還原氧化石墨烯上修飾銅和鈀奈米粒子，檢測其對於甲醇之催化能力。在本研究的實驗方式之下，發現在還原氧化石墨烯上修飾 Pd-Cu 奈米粒子兩者的催化能力佳，價格亦較低。在抗毒化能力的部分，部分 Pd-Cu/RGO 並未出現毒化現象，推測可能由於在氧化過程中銅氧化成銅離子，在還原為銅奈米粒子時可以幫助一氧化碳氧化而得以減少毒化現象的發生。與市售電極進行比較，發現本研究實驗方式所製備出的奈米複合材料對於催化甲醇氧化的效果比市售電極還要好，並且效果最好的材料電流值甚至接近市售電極的十倍，顯示以 Pd-Cu/RGO 來進行甲醇的催化是可行的。與目前市售的電極相比，以本研究合成出的奈米複合材料進行甲醇催化並運用於直接甲醇燃料電池的陽極催化劑即能降低成本價格，並且可以提高催化甲醇氧化的效率

## 伍、參考文獻

- 一、Ryan Muszynski; Brian Seger; Prashant V. Kamat, Decorating Graphene Sheets with Gold Nanoparticles, **2008**
- 二、Weiguang Ma; Xiangyu Lv; Dongxue Han; Fenghua Li; Xiandui Dong; Li Niu, Decoration of electro-reduced graphene oxide with uniform gold nanoparticles and their application in methanol oxidation, **2013**
- 三、Yuri Choi; Minsu Gu; Jongnam Park; Hyun-Kon Song; Byeong-Su Kim, Graphene Multilayer Supported Gold Nanoparticles for Efficient Electrocatalysts Toward Methanol Oxidation, **2012**
- 四、Zhen Yin; Wu Zhou; Yongjun Gao; Ding Ma; Christopher J. Kiely; Xinhe Bao, Supported Pd-Cu bimetallic nanoparticles that have high activity for the electrochemical oxidation of methanol, **2012**
- 五、Sasha Stankovich; Dmitriy A. Dikin; Richard D. Piner; Kevin A. Kohlhaas; Alfred Kleinhammes; Yuanyuan Jia; Yue Wu; SonBinh T. Nguyen; Rodney S. Ruoff, Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide, **2007**
- 六、Gyoung Hwa Jeong; Donghyeuk Choi; Meejae Kang; Jinseon Shin; Ji-goo Kang; Sang-Wook Kim, One-pot synthesis of Au@Pd/graphene nanostructures: electrocatalytic ethanol oxidation for direct alcohol fuel cells (DAFCs), **2013**
- 七、Shih, Z.-Y.; Wang, C.-W.; Xu, G.; Chang, H.-T. Porous Palladium Copper Nanoparticles for Electrocatalytic Oxidation of Methanol in Direct Methanol Fuel Cells. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 4773-4778.
- 八、Periasamy, A. P.; Liu, J.; Lin, H.-M.; Chang, H.-T. Synthesis of copper nanowire decorated reduced graphene oxide for electro-oxidation of methanol. *J. Mater. Chem. A* . **2013**, *1*, 5973-5981.

## 【評語】 030023

本研究是使用新型銅鈇奈米材料與石墨烯作為甲醇燃料新電池電極的研究，實驗的數據詳盡完整，具有開發的潛力。建議研究同學加強相關文獻的搜尋，並與相關文獻數據的比較。