

中華民國第四十五屆中小學科學展覽會
作品說明書

高中組 化學科

佳作

040203

新發現!!!



性質、互變及其應用的探討

國立板橋高級中學

作者姓名：

高二 趙邠艮 高二 張世薪 高二 簡聖芬

高二 游志忠

指導老師：

黃啟淵 黃敏彥

中華民國第四十五屆中小學科學展覽會

作品說明書

科 別：化學科

組 別：高中組

作品名稱：**新發現!!!**



性質、互變及其應用的探討



(10x4 倍)



(10x10 倍)

關鍵詞：鉛樹、氧化鉛、多晶形(Poly Morphism)、 α -PbO Tetragonal

crystals、 β -PbO orthorhombic crystals

編號：

壹. 摘要

貳. 研究動機

參. 研究目的

肆. 研究過程與結果

 第一部分

 第二部分

 第三部分

伍. 討論

陸. 結論

柒. 參考資料

壹.摘要

本研究目的有：一.歸納產生紅色沉澱物的方法及條件。二.歸納紅色沉澱物性質的探討。三.如何精確操控長出紅鉛樹(α -PbO)及自製鉛蓄電池電極放電效果的探討。

本研究總結論：

一.歸納產生紅色沉澱物的法及條件

1. $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{aq}) + \text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{aq}) + \text{NaOH}(\text{aq})$ ，加試劑先後順序、溫度、 $\text{NaOH}(\text{aq})$ 濃度均會影響生成紅色沉澱物、生成的時間。
2. $\text{PbCO}_3(\text{s})$ 及 $\text{PbO}(\text{s})$ 加入 1~3M $\text{NaOH}(\text{aq})$ ，在室溫下，均能在短時間內產生紅色物。
- 3 $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ 及 $\text{Pb}(\text{OH})_2(\text{s})$ 、少量水，在室溫下，加入 $\text{NaOH}(\text{s})$ ，均能在短時間內產生紅色物。

二.歸納紅色沉澱物性質的探討。

1. 紅色物不能氧化濃 $\text{HCl}(\text{aq})$ 產生 $\text{Cl}_2(\text{g})$ ，紅色物證明是 PbO 氧化鉛。
2. $\text{PbO}(\text{yellow}) \xrightleftharpoons{\text{OH}^-} \text{PbO}(\text{red}) + \Delta\text{H}$
3. $\text{PbO}(\text{yellow})$ 及 $\text{PbO}(\text{red})$ 對 H_2O_2 分解平均速率非常接近。

三.如何精確操控長出紅鉛樹(α -PbO)及自製鉛蓄電池電極放電效果的探討。

1. 以 5mL 注射針筒吸取 8M $\text{NaOH}(\text{aq})$ 0.04mL，逐滴加入部分白化的鉛樹中，能產生最快、最鮮紅的紅鉛樹(α -PbO)。
2. 自製鉛蓄電池電極放電時，電壓、電流大小順序均為：
 $\beta 1$ 型 > $\alpha 1$ 型 > $\alpha 2$ 型 > $\beta 2$ 型。

貳、研究動機：

在數理資優班專題研究課時，老師指導我們探討鉛錯離子與鋅片產生鉛樹的實驗。首先探討 $\text{Pb}(\text{OH})_3^-$ (aq) 與 Zn (s) 反應的問題時，因同組人員一時分心，將 0.1M $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (aq) 5mL 直接倒入 1.0M NaOH (aq) 5mL 燒杯中。當發現實驗步驟錯誤時，離下課時間只剩下幾分鐘，為了趕緊把實驗報告交出來，倉促之際竟忘了把做錯的白色化學沈澱物及廢液妥善處理。隔天到實驗室觀察，竟然發現此燒杯底部有紅色的沉澱，由於老師也無法果斷的指出沉澱物的成分為何？再者上一屆學長們也意外發現鉛樹白化後，會有長出紅色物來？它們之間是否有關聯性，我們是否能精確操控鉛樹長出紅色物？這一連串疑惑，引發了我們研究這專題的動機。

參、研究目的：

- 一、歸納產生紅色沉澱物的方法及條件。
- 二、歸納紅色沉澱物性質的探討。
- 三、如何精確操控鉛樹長出紅寶石($\alpha\text{-PbO}$)及自製鉛蓄電池電極放電效果的探討。

肆、研究過程與結果：

『第一部份』：歸納產生紅色沉澱物的方法及條件

實驗 1-1

1. 問題： $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 加入 NaOH (s) (含 Na_2CO_3)，會產生紅色物？
2. 實驗設計：
控制變因： NaOH (s) 各 1 克(含 Na_2CO_3)、室溫 = 16°C。
操作變因： $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ：0.5 克、1.0 克。
3. 結果： $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 加入 NaOH (s) (含 Na_2CO_3)，均會快速產生紅色物。



圖.1 廢棄物櫃



圖.2 個人安全防護裝備

實驗 1-2

一. 問題： $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{aq})$ 、 $\text{NaOH}(\text{aq})$ 何者能使 $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{aq})$ 產生紅色沉澱物？

二. 實驗設計：

1 控制變因： $0.1\text{M Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{aq})$ 5mL， $0.1\text{M Na}_2\text{CO}_3(\text{aq})$ 、 $1.0\text{M NaOH}(\text{aq})$ ，隔水加熱至沸騰 30 分鐘。

2 操作變因： $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{aq})$ 及 $\text{NaOH}(\text{aq})$ 體積。

三. 結果：

表. 1 $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{aq})$ 、 $\text{NaOH}(\text{aq})$ 何者能使 $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{aq})$ 產生紅色沉澱物

$\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 反應濃度	0.05M	0.05M	0.05M	0.05M	0.05M	0.05M
Na_2CO_3 體積 (mL)	0	1	2	3	4	5
Na_2CO_3 反應濃度	0	0.01M	0.02M	0.03M	0.04M	0.05M
NaOH 體積 (mL)	5	4	3	2	1	0
NaOH 反應濃度	0.5M	0.4M	0.3M	0.2M	0.1M	0
結果	白色沉澱	加熱前已產生紅色沉澱	紅色量最多 + 白色沉澱	紅色 + 白色沉澱	紅色最少 + 白色沉澱	白色沉澱

實驗 1-3

一. 問題： $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{aq})$ 、 $\text{NaOH}(\text{aq})$ 、 $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{aq})$ 加試劑先後順序會影響產生紅色沉澱物時間嗎？

二. 實驗設計：

1 控制變因： $0.1\text{M Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{aq})$ 5mL， $0.1\text{M Na}_2\text{CO}_3(\text{aq})$ 5mL、 $1.0\text{M NaOH}(\text{aq})$ 10mL，隔水加熱至沸騰。

2 操作變因：(1) $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{aq}) \rightarrow \text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{aq}) \rightarrow \text{NaOH}(\text{aq})$
(2) $\text{NaOH}(\text{aq}) \rightarrow \text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{aq}) \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3(\text{aq})$

3、結果：(1) 在 $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{aq}) \rightarrow \text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{aq}) \rightarrow \text{NaOH}(\text{aq})$ 實驗中，隔水加熱至沸騰 2 分鐘內，全部紅色沉澱完成。

(2) 在 $\text{NaOH}(\text{aq}) \rightarrow \text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{aq}) \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3(\text{aq})$ 實驗中，隔水加熱至沸騰 15 分鐘後，全部紅色沉澱完成。

實驗 1-4

一. 問題：不同溫度下， $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{aq})$ 、 $\text{NaOH}(\text{aq})$ 與 $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{aq})$ 反應會影響產生紅色沉澱物時間嗎？

二. 實驗設計：

1 控制變因： $0.1\text{M Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{aq})$ 5mL， $0.1\text{M Na}_2\text{CO}_3(\text{aq})$ 5mL、 $1.0\text{M NaOH}(\text{aq})$ 10mL，加入順序 $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{aq}) \rightarrow \text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{aq}) \rightarrow \text{NaOH}(\text{aq})$ 。

2 操作變因：溶液溫度=0、20、40、60、80、100℃。

三. 結果：

表. 2 不同溫度下, 產生紅色沉澱物時間

溶液溫度(°C)	0	20	40	60	80	100
剛產生紅色沉澱物時間	589 秒	347 秒	148 秒	97 秒	64 秒	45 秒

實驗 1-5

一. 問題：不同 NaOH_(aq) 濃度下，會影響 Na₂CO_{3(aq)} 與 Pb(CH₃COO)_{2(aq)} 產生紅色沉澱物時間？

二. 實驗設計：

1 控制變因：0.1M Pb(CH₃COO)_{2(aq)} 5mL，0.1M Na₂CO_{3(aq)} 5mL、NaOH_(aq) 10mL，。
加入順序 Na₂CO_{3(aq)} → Pb(CH₃COO)_{2(aq)} → NaOH_(aq)。溫度=20℃。

2 操作變因：NaOH_(aq) 濃度=1.0M、2.0M、3M、4M、5M、10M。

三. 結果：

表. 3 不同 NaOH_(aq) 濃度下, 產生紅色沉澱物時間

NaOH _(aq) 濃度(M)	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	10
NaOH _(aq) 反應濃度(M)	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	5.0
剛產生紅色沉澱物時間	142 秒	89 秒	56 秒	34 秒(紅色沉澱少)	21 秒(紅色沉澱更少)	透明液體



圖. 3 不同 NaOH_(aq) 濃度下, 產生紅色沉澱物的情形

實驗 1-6

一. 問題：PbCO_{3(s)} 及 PbO_(s) (黃色) 加入 NaOH_(aq)，能否產生紅色物及測出其生成時間？

二. 實驗設計：

1. 控制變因：白色 $\text{PbCO}_3(\text{s})$ 重 0.1 克、 $\text{PbO}(\text{s})$ (黃色) 重 0.1 克、氫氧化鈉溶液 2mL
溫度 = 20°C。
2. 操作變因：氫氧化鈉溶液：1.0M、2.0M、4.0M、8.0M、16M、。

三. 結果：

表.4 $\text{PbCO}_3(\text{s})$ 及 $\text{PbO}(\text{s})$ 在不同濃度氫氧化鈉溶液下，產生紅色物情形

NaOH (aq) 濃度 (M)		0	1.0	2.0	4.0	8.0	16
$\text{PbCO}_3(\text{s})$	剛產生紅色物時間(sec)	對照組	49	27	18	5	3
	三十分鐘後紅色物量		1/5	2/5	3/5	5/5/	5/5
$\text{PbO}(\text{s})$ (黃色)	剛產生紅色物時間(sec)	對照組	423	217	105	55	8
	三十分鐘後紅色物量		4/5	4/5	5/5	5/5	5/5/

實驗 1-7

1. 問題： $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ 加入 $\text{NaOH}(\text{s})$ ，會產生紅色物？

2. 實驗設計：

控制變因：純 $\text{NaOH}(\text{s})$ 各 1 克、室溫 = 23°C、密閉錐形瓶中觀察。

操作變因： $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ ：0.5 克、1.0 克。

3、結果：密閉錐形瓶中觀察， $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 加入純 $\text{NaOH}(\text{s})$ ，在固體氫氧化鈉表面均快速產生紅色物。



圖.4 $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ 加入 $\text{NaOH}(\text{s})$ 表面物顏色變化過程。

實驗 1-8

1. 問題： $\text{Pb}(\text{OH})_2(\text{s})$ 加入 $\text{NaOH}(\text{s})$ ，會產生紅色物？ $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{s})$ 加入 $\text{NaOH}(\text{s})$ ，會產生黑色物？

2. 實驗設計：

控制變因：純 $\text{NaOH}(\text{s})$ 各 1 克、 $\text{H}_2\text{O} = 1.0\text{mL}$ 、室溫 = 23°C、密閉錐形瓶中觀察。

操作變因：1 $\text{Pb}(\text{OH})_2(\text{s})$ ：0.5 克、1.0 克。

2. $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{s})$ ：0.5 克、1.0 克。

3、結果：(1)密閉錐形瓶中觀察， $\text{Pb}(\text{OH})_{2(s)}$ 加入 $\text{NaOH}_{(s)} + 1.0\text{mLH}_2\text{O}$ ，會快速產生紅色物。

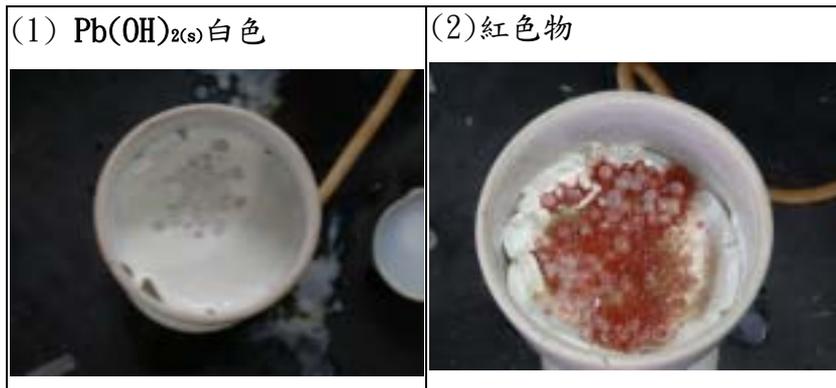


圖.5 $\text{Pb}(\text{OH})_{2(s)}$ 加入 $\text{NaOH}_{(s)}$ ，會產生紅色物

(2)密閉錐形瓶中觀察， $\text{Cu}(\text{OH})_{2(s)}$ 加入 $\text{NaOH}_{(s)} + 1.0\text{mLH}_2\text{O}$ ，會快速產生黑色物。

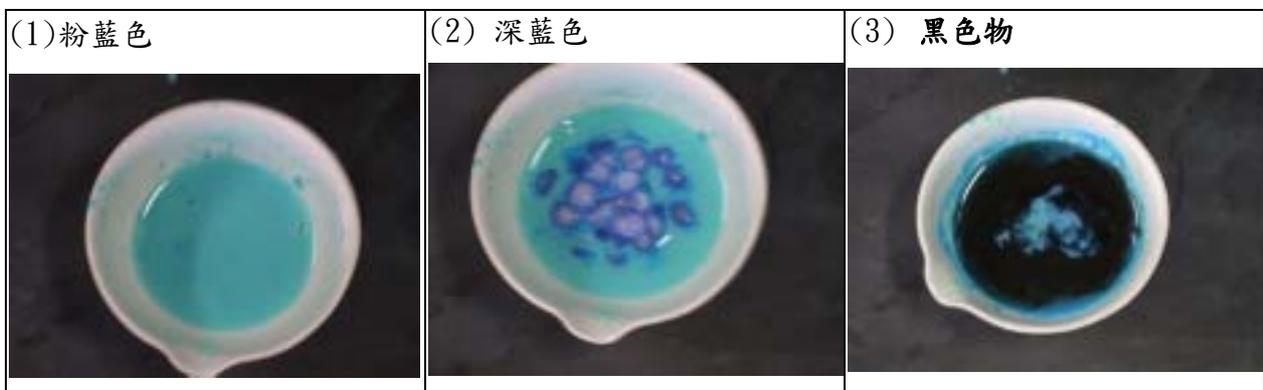


圖.6 $\text{Cu}(\text{OH})_{2(s)}$ 加入 $\text{NaOH}_{(s)} + 1.0\text{mLH}_2\text{O}$ ，會快速產生黑色物

『第二部份』：紅色沉澱物性質的探討

實驗 2-1

一. 問題：紅色物能氧化濃 $\text{HCl}_{(\text{aq})}$ 產生 $\text{Cl}_{2(\text{g})}$?

二. 實驗設計：

1. 控制變因：12.0M $\text{HCl}_{(\text{aq})}$ 1.0mL，室溫=16°C。

2. 操作變因：(1)紅色 A: 固體碳酸鉛重 1.0 克+8.0 M 氫氧化鈉溶液 10mL，30 分鐘後過濾、蒸餾水 100mL 清洗製得。

(2)紅色 B: 固體氧化鉛(黃色)重 1.0 克+8.0 M 氫氧化鈉溶液 10mL，30 分鐘後過濾、蒸餾水 100mL 清洗製得。

(3)氧化鉛(黃色) 1 克

(4)四氧化三鉛(Pb_3O_4)1 克

3. 操作方式：將紅色 A、紅色 B、氧化鉛(黃色) 四氧化三鉛(Pb_3O_4) 各加入 12.0M $\text{HCl}_{(\text{aq})}$ 1.0mL，以碘化鉀澱粉試紙變藍色，檢定之是否產生 $\text{Cl}_{2(\text{g})}$?



圖.7 紅色 A(左)、紅色 B(右)

三. 結果：

表.5 紅色物與氧化濃 $\text{HCl}_{(\text{aq})}$ 反應生

反應物	紅色 A	紅色 B	PbO (黃色)	Pb_3O_4
碘化鉀澱粉試紙變藍色?	否	否	否	是(全部深藍)

實驗 2-2

一. 問題：溫度對 $\text{PbO}(\text{yellow})$ 互變 $\text{PbO}(\text{red})$ 的探討?

二. 實驗設計：

1. 控制變因：(1)將氧化鉛(PbO) (yellow)=0.5 克×12。

(2) $\text{PbO}(\text{red})$ 紅色 B =0.5 克×12。

(紅色 B: 固體氧化鉛(黃色)重 10.0 克+1.0 M 氫氧化鈉溶液 10mL，30 分鐘後過濾、蒸餾水 100mL 清洗製得。)

2. 操作變因：

- (1) 低溫度 = -10°C 。
- (2) 中高溫度 = 100°C 、 125°C 、 150°C 、 175°C 、 200°C 。
- (3) 高溫度 $\pm 10^{\circ}\text{C}$ = 250°C 、 300°C 、 350°C 、 400°C 、 450°C 、 500°C 。

3. 操作方式：

- (1) 低溫度：一般家用電冰箱冷藏庫及冷凍庫，1 日。
- (2) 中高溫度：學校設備溫控箱，1 日。
- (3) 高溫度：本生燈、坩堝（蒸發皿）、高溫測定器，調整火焰與坩堝（蒸發皿）高度測穩定溫度後，再將 PbO 置入坩堝（蒸發皿）中。當溫度到達時，10 分鐘後即停止加熱，在抽氣裝置及個人安全裝備防護下進行操作。
- (4) 每一反應物依(1)~(3)加溫度後，冷卻其產物在加 $12.0\text{M HCl}_{(\text{aq})}$ 1.0mL，以碘化鉀澱粉試紙檢定之是否產生 $\text{Cl}_{2(\text{g})}$ ？



圖. 8 高溫度測定過程

三. 結果：

(1) 表. 6 低溫度及中高溫度對 $\text{PbO}(\text{yellow})$ 互變 $\text{PbO}(\text{red})$ 情形

溫度 ($^{\circ}\text{C}$)及結果	-10°C	100	125	150	175	200
氧化鉛 (PbO) 黃色	黃色	黃色	黃色	黃色	黃色	黃色
碘化鉀澱粉試 紙變藍色?	否	否	否	否	否	否
氧化鉛 (PbO) 紅色 B	紅色	紅色	紅色	紅色	紅色	紅色
碘化鉀澱粉試 紙變藍色?	否	否	否	否	否	否

(2)

表.7 高溫度對 PbO(yellow)互變 PbO(red)情形

溫度 (°C)及結果	250	300	350	400	450	500
氧化鉛(PbO) 黃色	黃色→ 紅色→ 恢復室溫 →黃色	黃色→ 紅色→ 恢復室溫 →黃色	黃色→ 暗紅色→ 恢復室溫 →黃色	黃色→ 暗紅色→ 恢復室溫 →黃色	黃色→ 暗紅色→ 恢復室溫 →黃色	黃色→ 暗紅色→ 恢復室溫 →黃色
碘化鉀澱粉試 紙變藍色?	否	否	有(非常微 量)	有(非常微 量)	有(非常微 量)	有(非常微 量)
氧化鉛(PbO) 紅色 B	紅色→ 恢復室溫 →黃色	紅色→ 恢復室溫 →黃色	紅色→ 暗紅色→ 恢復室溫 →黃色	紅色→ 暗紅色→ 恢復室溫 →黃色	紅色→ 暗紅色→ 恢復室溫 →黃色	紅色→ 暗紅色→ 恢復室溫 →黃色
碘化鉀澱粉試 紙變藍色?	否	否	有(非常微 量)	有(非常微 量)	有(非常微 量)	有(非常微 量)



圖 9 PbO(red)+ $\Delta H \rightarrow$ PbO(yellow)過程

實驗 2-3

一. 問題：高濃度 $\text{CH}_3\text{COOH}_{3(\text{aq})}$ 與 $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ $\text{PbO}(\text{yellow})$ 互變 $\text{PbO}(\text{red})$ 的探討？

二. 實驗設計：

1. 控制變因：將氧化鉛(PbO) (yellow)=0.5 克， $\text{PbO}(\text{red})$ 紅色 A:=0.5 克，
室溫 = 23°C 。

2. 操作變因：由 $\text{CH}_3\text{COOH}_{3(\text{aq})}$ = 4、8、16M，各 5mL。

由 $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ = 4、8、16M，各 5mL。

3. 操作方式：將(PbO)(yellow)及 $\text{PbO}(\text{red})$ 分別加入 4、8、16M $\text{CH}_3\text{COOH}_{3(\text{aq})}$ 、 $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ 各 5mL，1 小時後觀察結果。

三. 結果：

表. 8 濃度 $\text{CH}_3\text{COOH}_{3(\text{aq})}$ 與 $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ $\text{PbO}(\text{yellow})$ 互變 $\text{PbO}(\text{red})$ 的情形

	$\text{CH}_3\text{COOH}_{3(\text{aq})}$			$\text{NaOH}_{(\text{aq})}$		
	4M	8M	16M	4M	8M	16M
$\text{PbO}(\text{yellow})$	黃色 (部分溶解)	黃色 (部分溶解)	黃色 (部分溶解)	紅色 (部分溶解)	紅色 (部分溶解)	紅色
碘化鉀澱粉 試紙變藍色?	否	否	否	否	否	否
$\text{PbO}(\text{red})$	紅色 (部分溶解)	紅色 (部分溶解)	紅色 (部分溶解)	紅色 (部分溶解)	紅色 (部分溶解)	紅色
碘化鉀澱粉 試紙變藍色?	否	否	否	否	否	否



圖 10 $\text{PbO}(\text{yellow}) \xrightarrow{\text{OH}^-} \text{PbO}(\text{red})$

實驗 2-4

一. 問題：PbO(yellow)及 PbO(red)對 H₂O₂ 分解速率的探討？

二. 實驗設計：

1. 控制變因：(1) 氧化鉛(PbO) (yellow)=0. 01mol (2) PbO(red)紅色 B=0. 01mol
(3) 2. 9% H₂O₂=15. 0mL

2. 操作變因：每隔一分鐘測氧氣體積。恆溫槽溫度=20℃。

3. 操作方式：

(1) 過氧化氫水溶液的精製：因市販的過氧化氫水溶液，常含有有機安定劑如乙醯苯胺，所以須經蒸餾後再用適量的水稀釋。

(2) 過氧化氫水溶P%= $[(V \times N \times 0.017) / \text{試樣重}(g)] \times 100\%$

V：KMnO₄標準溶液滴定體積(mL) N：KMnO₄標準溶液滴定濃度(N)

(3) 隨時調整量水準瓶內水面與量氣管上方刻水面相平。

(4) 檢測漏氣的方法：降低水準管，若量氣管水面跟著下降，則有漏氣處，需要重新連接。若量氣管水面不降，說明量氣系統不漏氣。

(5) **固體催化劑的製備**：將PbO(yellow)、PbO(red)B，各50克分別至入500mL燒杯(100mL蒸餾水)，以裝CD片的不織布過濾(如圖8)之，取上層固體在恆溫箱90℃中、3小時後，取出研磨次數各50次使用，如圖9。而通過不織布濾液而沉澱的PbO(yellow)、PbO(red)B，在恆溫箱90℃中、3小時後，取出供 **實驗3-2** 製造電極用。



圖.11 裝CD片的不織布孔徑



圖.12 PbO(yellow)、PbO(red)B

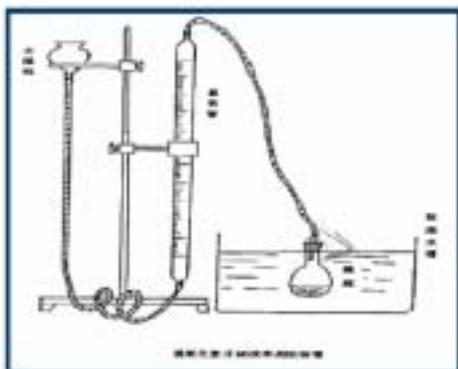


圖.13 H₂O₂ 分解速率測定裝置示意圖

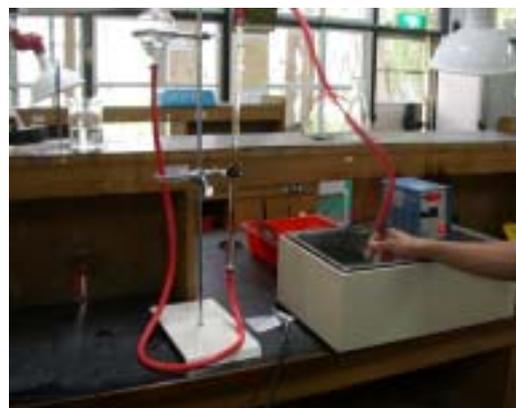


圖.14 H₂O₂ 分解速率測實驗裝置圖

三. 結果：

表.9 比較不同物質的催化速率 (產生氧氣體積/時間)

催化劑		PbO (紅)				PbO (黃)			
質量		0.98g (0.01mol)				0.98g (0.01mol)			
2.9%雙氧水		15 Ml				15mL			
1 分鐘	產生氧氣 體積 (mL)	1	2	3	平均	1	2	3	平均
		11.0	10.5	10.2	10.6	23.5	17.8	18.2	19.8
2 分鐘	產生氧氣 體積 (mL)	26.0	28.4	25.0	26.5	35.4	26.3	28.4	30.0
3 分鐘	產生氧氣 體積 (mL)	37.5	33.0	32.5	34.4	36.4	35.7	38.2	36.8
4 分鐘	產生氧氣 體積 (mL)	39.6	34.3	37.9	37.3	36.5	38.5	41.5	38.8
5 分鐘	產生氧氣 體積 (mL)	40.9	35.4	40.2	38.8	36.9	39.4	42.6	39.6
6 分鐘	產生氧氣 體積 (mL)	41.4	38.7	41.5	40.5	39.8	39.2	42.8	40.6
7 分鐘	產生氧氣 體積 (mL)	41.4	38.7	41.5	40.5	39.8	39.2	42.8	40.6

[註]本實驗不考慮壓力與氣體體積關係，水蒸氣的分壓亦一併忽略。

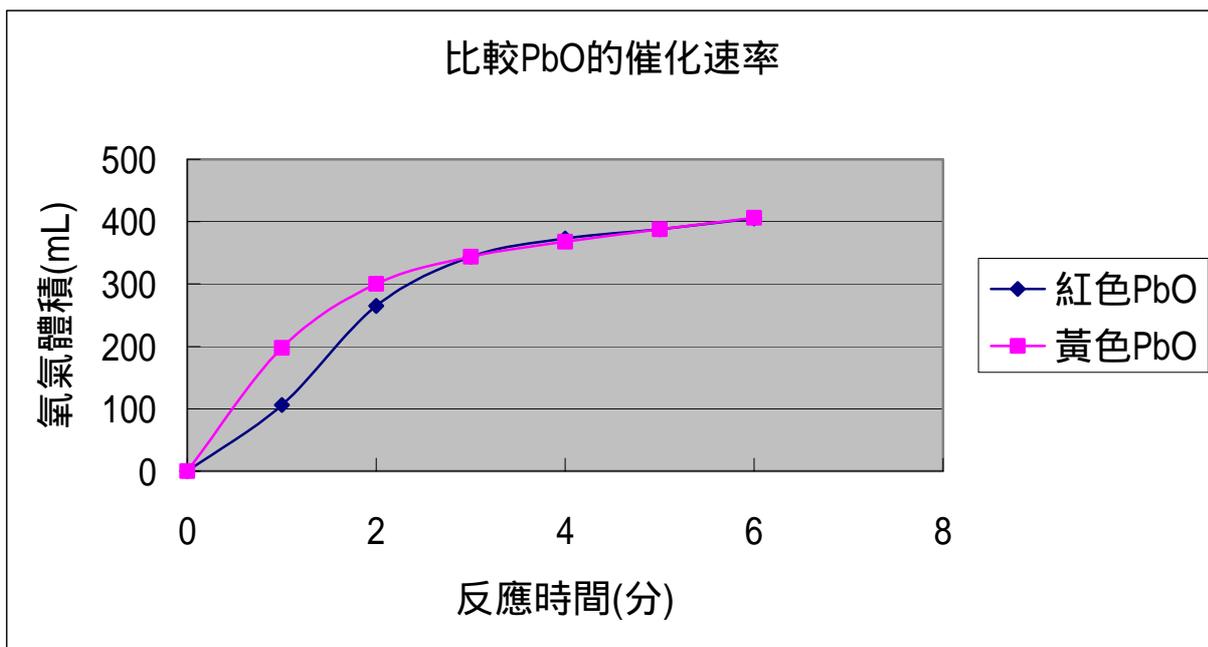


圖.15 PbO(yellow)及 PbO(red)對 H₂O₂ 分解速率

『第三部份』：如何精確操控長出紅鉛樹(α -PbO)及自製鉛蓄電池電極放電效果的探討

實驗 3-1

一. 問題：如何精確操控長出紅鉛樹(α -PbO)?

二. 實驗設計：

1. 控制變因：(1) 鉛樹:1M 醋酸鉛溶液各 20mL; 鋅重約 1.5 克
($1.0 \times 1.5 \text{ cm}^2$)6 片、反應八小時分鐘，以 $20 \times 5 \text{ mL}$ 蒸餾水浸泡，傾析除去剩餘的醋酸鉛溶液、室溫 24°C 。

(2) 鉛樹+5mL 蒸餾水、恆溫箱 40°C 、恆溫時間=1 小時。

2. 操作變因： $\text{NaOH}_{(\text{aq})} = 2\text{M}$ 、 10M 。各 0.2mL

3. 操作方式：(1)以 5mL 注射針筒吸取 $\text{NaOH}_{(\text{aq})} = 2$ 、 8M ，各 0.04mL，逐滴加入部分白化的鉛樹中。

(2)以噴霧器裝入 30.0mL $\text{NaOH}_{(\text{aq})} = 8\text{M}$ ，距離部分白化的鉛樹高 1 公尺處噴一次、二次、三次。

(3)以數位相機在顯微鏡下拍攝。



圖.16 製造鉛樹



圖.17 噴霧器

三. 結果：

1. 短時間內長出紅鉛樹(α -PbO)過程的圖片

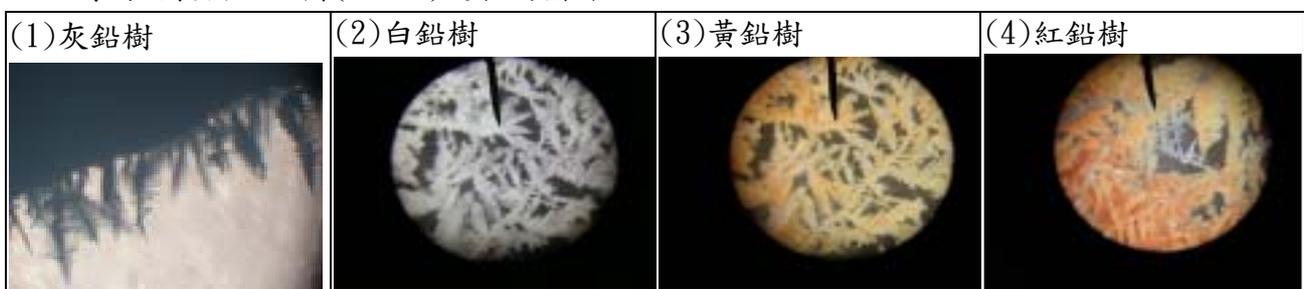


圖 18 長出紅鉛樹(α -PbO)過程 (10×4 倍)

2.



圖. 19 紅寶石(α -PbO) (10×10 倍)

實驗 3-2

一. 問題：能否應用 $\text{PbO}(\text{yellow}) \rightarrow \text{Pb} + \text{PbO}_2$ 及 $\text{PbO}(\text{red}) \rightarrow \text{Pb} + \text{PbO}_2$ ，測定自製鉛蓄電池放電時，電壓及電流？

二. 實驗設計：

1. 控制變因：33.80% H_2SO_4 50mL，兩極距離=0.2cm，室溫=24°C，測定 50 秒。

2. 操作變因： $\alpha 1$ 、 $\alpha 2$ 、 $\beta 1$ 、 $\beta 2$ 型電極

3. 製造方式：(1)化成 $\alpha 1$ 型電極： $\text{PbO}(\text{red}) \rightarrow \text{Pb} + \text{PbO}_2$

(A) 將 5 克 $\text{PbO}(\text{red})$ 與調成糊狀物塗在 $\text{Pb}(1 \times 6 = 6 \text{ cm}^2)$ 片上，在 40°C 烘乾箱烘乾 3 小時。同上述製造 6 片 Pb 片。

(B) 將(A)之兩極板浸入 50mL $\text{NaOH}(1\text{M})$ 1 分鐘後，分別接電源供應器(3 伏特、電流密度=0.004 A/cm^2)、之(+)極，(-)極，兩極距離=0.2cm，室溫=24°C、10 分鐘後，取出兩電極置入 50mL 蒸餾水中 1 分鐘。



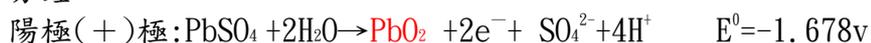
(2)化成 $\alpha 2$ 型電極： $\text{PbO}(\text{yellow}) \rightarrow \text{Pb} + \text{PbO}_2$ 步驟同(1)。

(3)化成 $\beta 1$ 型電極： $\text{PbO}(\text{red}) \rightarrow \text{Pb} + \beta - \text{PbO}_2$

(A) 將 5 克 $\text{PbO}(\text{red})$ 與調成糊狀物塗在 Pb 片($1 \times 6 = 6 \text{ cm}^2$)上，在 40°C 烘乾箱烘乾 3 小時。同上述製造 6 片 Pb 片。

(B) 將(A)之塗好乾燥塗料之極板浸於 50mL 稀硫酸 1 分鐘後，則其表面形成硫酸鉛。

(C) 將(B)之兩極板分別接電源供應器(3 伏特、電流密度=0.004 A/cm^2)之(+)極、(-)極，10 分鐘後，取出兩電極置入 50mL 蒸餾水中 1 分鐘。



(4)化成 $\beta 2$ 型電極： $\text{PbO}(\text{yellow}) \rightarrow \text{Pb} + \beta - \text{PbO}_2$ 步驟同(3)。

4. 操作方式：將化成 $\alpha 1$ 、 $\alpha 2$ 、 $\beta 1$ 、 $\beta 2$ 型電極(Pb 、 PbO_2)置入 33.80% H_2SO_4 50mL 燒杯中，兩極距離=0.2cm，室溫=24°C、測定電壓、電流 50 秒。重複實驗一次，算出平均電壓、平均電流紀錄之。



圖. 20 化成前電極



圖. 21 化成後生成紅棕色 PbO_2 電極



圖. 22 化成後生成灰色 Pb 電極

三. 結果：

1. 表. 12 $\alpha 1$ 、 $\alpha 2$ 、 $\beta 1$ 、 $\beta 2$ 型電極在 H_2SO_4 產生電壓 V 變化

時間 t (秒)	1	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50
A1 型電極	2.02	2.01	2.01	1.97	1.93	1.91	1.90	1.87	1.83	1.81	1.79
A2 型電極	1.96	1.92	1.90	1.88	1.85	1.73	1.68	1.67	1.66	1.64	1.64
B1 型電極	2.05	2.04	2.03	2.02	2.01	1.96	1.93	1.91	1.89	1.83	1.81
B2 型電極	1.79	1.78	1.77	1.66	1.65	1.65	1.65	1.61	1.54	1.51	1.50

2. 表. 13 $\alpha 1$ 、 $\alpha 2$ 、 $\beta 1$ 、 $\beta 2$ 型電極在 H_2SO_4 產生電流 A 變化

時間 t (秒)	1	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50
A1 型電極	1.8	0.7	0.6	0.5	0.4	0.3	0.2	0.1	0.09	0.08	0.07
A2 型電極	1.5	0.4	0.3	0.2	0.1	0.08	0.07	0.06	0.04	0.03	0.02
B1 型電極	2.1	0.9	0.7	0.6	0.5	0.4	0.3	0.2	0.2	0.2	0.1
B2 型電極	1.3	0.2	0.1	0.09	0.08	0.06	0.05	0.04	0.03	0.02	0.01

3.



圖.23 $\beta 1$ 型電極放電情形

4.

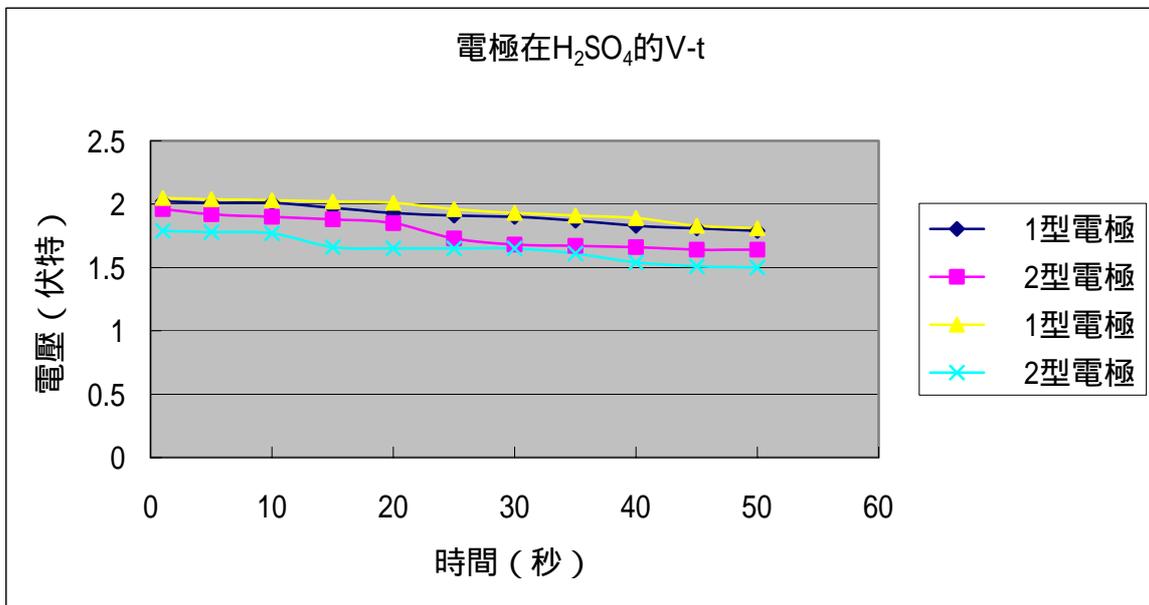


圖.24 電極在 H_2SO_4 的 V-t

5.

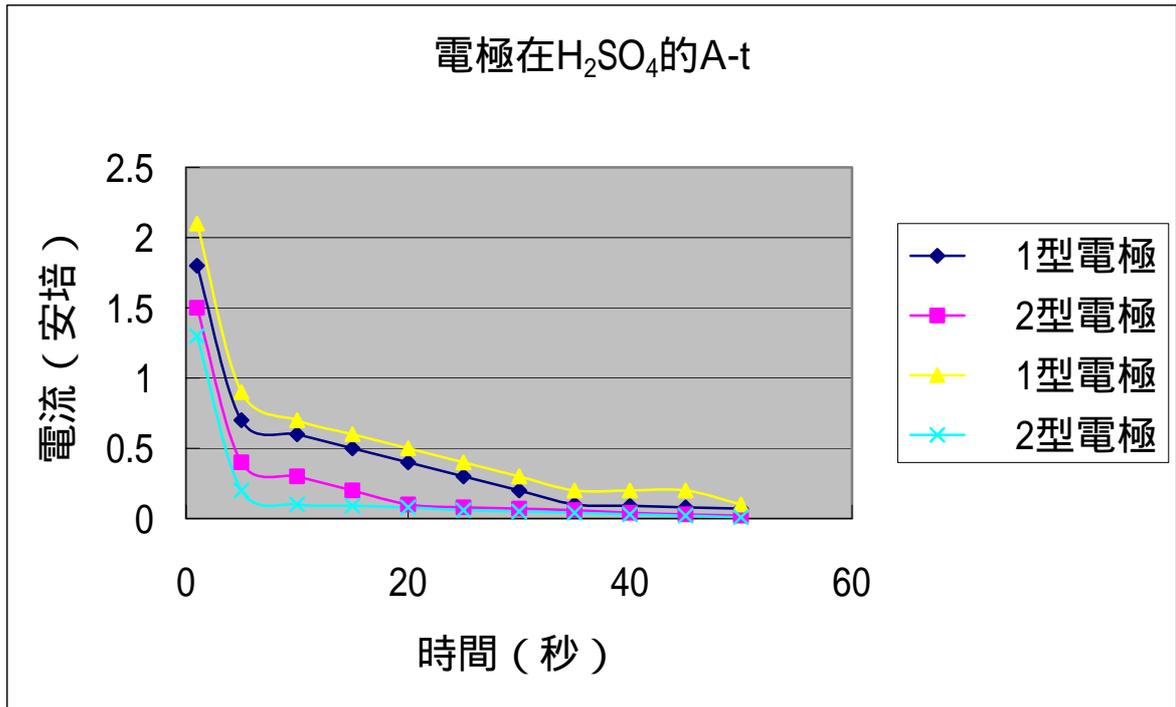


圖. 25 電極在 H_2SO_4 的 A-t

伍、討論：

『第一部份』：歸納產生紅色沉澱物的方法及條件

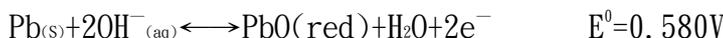
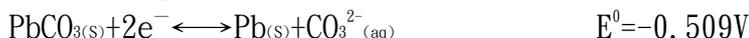
一. NaOH 藥劑不純(含 Na_2CO_3)與 $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{aq})$ 反應，因而意外發現 PbO (紅色)。

一般 $\text{Pb}(\text{OH})_3^-$ (aq) 或 $\text{Pb}(\text{OH})_4^{2-}$ (aq) 配置方式：將 $\text{NaOH}(\text{aq})$ 滴入 $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COOH})_2$ (aq) 先生成白色 $\text{Pb}(\text{OH})_2(\text{s})$ ，再繼續加入 $\text{NaOH}(\text{aq})$ ，使之生成澄清的 $\text{b}(\text{OH})_3^-$ (aq) 或 $\text{Pb}(\text{OH})_4^{2-}$ (aq)。本實驗發現 0.1M $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{aq})$ 5mL 直接倒入 1.0M $\text{NaOH}(\text{aq})$ 5mL 燒杯中，發現有白色化學沈澱物產生，隔天到實驗室觀察，竟然發現此燒杯底部有紅色的沉澱物？經過長時間的實驗及紅色的沉澱物無法穩定重複出現，於是嘗試以實驗 1-1. 將固體醋酸鉛加入固體氫氧化鈉，結果會產生紅色物。於是我們的迷惑終於解開，因本實驗原先使用其中一瓶的 $\text{NaOH}(\text{s})$ ，因長時間吸收 $\text{CO}_2(\text{g})$ 部分變成 $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s})$ ，於是在實驗中就會先生成白色 PbCO_3 後，而 PbCO_3 在 0.5~1.0M $\text{NaOH}(\text{aq})$ 下，經 24 小時後，才可生成 PbO (紅色)。

二. $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{aq})$ 、 $\text{NaOH}(\text{aq})$ 、 $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{aq})$ 加試劑先後順序會影響產生紅色沉澱物時間的說明：

1. 在 $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{aq}) \rightarrow \text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{aq}) \rightarrow \text{NaOH}(\text{aq})$ 實驗中，較快產生紅色沉澱。

因本實驗就會先生成白色 PbCO_3 後，並在強鹼下生成 PbO (紅色)，其相關的原電位與氧化電位如下：

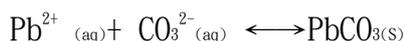


全反應：



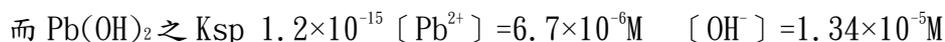
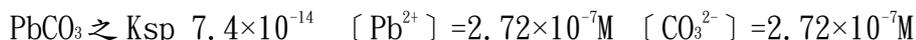
2. 在 $\text{NaOH}(\text{aq}) \rightarrow \text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{aq}) \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3(\text{aq})$ 實驗中，較慢產生紅色沉澱。

因新生成 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 沉澱，而 CO_3^{2-} 才慢慢與 $\text{Pb}(\text{OH})_2(\text{s}) \longleftrightarrow \text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{OH}^-(\text{aq})$

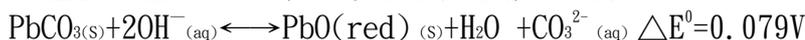


接著才是 $\text{PbCO}_3(\text{s}) + 2\text{OH}^-(\text{aq}) \longleftrightarrow \text{PbO}(\text{red}) (\text{s}) + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_3^{2-}(\text{aq}) \quad \Delta E^0 = 0.079\text{V}$ 反應

在 25°C PbCO_3 與 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 之 K_{sp} 如下：



三. 1. 在反應溫度溫度 = 40 °C、 $\text{NaOH}(\text{aq})$ 反應濃度在 0.5~1.5M 下， $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{aq})$ 與 $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{aq})$ 產生紅色沉澱物時間隨反應濃度增加而變短，由此方成可知：



2. 在反應溫度溫度 = 40 °C、 $\text{NaOH}(\text{aq})$ 反應濃度在 5.0M 起， $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{aq})$ 與 $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{aq})$ 無法產生紅色沉澱物，而是透明液體，可由 $\text{Pb}(\text{OH})_2 + \text{OH}^- \rightarrow \text{Pb}(\text{OH})_3^- \quad K = 1/50$ 說明之。

四. 純 NaOH 固體有脫水性使 $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 轉變成 $\text{PbO}(\text{red}) (\text{s})$?

一般的醋酸鉛化學式應該是 $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ，當純 NaOH 固體與 $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 接觸時， NaOH 固體有脫水性與 H_2O 產生高濃度 $\text{NaOH}(\text{aq})$ ；接著高濃度 $\text{NaOH}(\text{aq})$ 並不是由 $\text{Pb}(\text{OH})_2 + \text{OH}^- \rightarrow \text{Pb}(\text{OH})_3^- \quad K = 1/50$ ，而是將 $\text{Pb}(\text{OH})_2(\text{s})$ 脫水成 $\text{PbO}(\text{yellow}) (\text{s})$ ，接

著 PbO(yellow) (s) 在高濃度 NaOH (aq) 轉變成 PbO(red) (s)。KOH(s) 與數種乾燥劑之平衡水蒸氣壓力如表.14 所示。

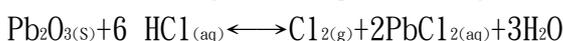
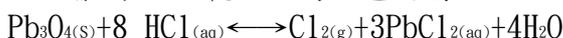
表.14 數種乾燥劑之平衡水蒸氣壓力 吳振成(民 72)

乾燥劑	P ₄ O ₁₀ (s)	Mg(ClO ₄) ₂ (s)	KOH(s)	濃 H ₂ SO ₄ (l)	CaSO ₄ (s)	CaO(s)	CaCl ₂ (s)
水之蒸氣壓(mmHg)	2×10 ⁻⁵	5×10 ⁻⁴	2×10 ⁻³	4×10 ⁻³	4×10 ⁻³	0.2	0.36

『第二部份』：紅色沉澱物性質的探討

五. 紅色物不能氧化濃 HCl(aq) 產生 Cl₂(g)，紅色物證明是氧化鉛？

從文獻得知鉛氧化物為紅色者有：Pb₃O₄、Pb₂O₃ 兩種。



而紅色 A、紅色 B 與氧化鉛(黃色)均不能氧化濃 HCl(aq) 產生 Cl₂(g)，故證明紅色物是氧化鉛。

六. 溫度對 PbO(yellow) \longleftrightarrow PbO(red) + ΔH 熱力學的探討，實驗結果：加熱方式無法有效由 PbO(yellow) 得到 PbO(red)；而加熱方式 200°C < ΔH < 300°C，10 分鐘內可有效由 PbO(red) 得到 PbO(yellow)。

1. 多晶形 (Poly Morphism)：兩分子雖具完全相同之組成卻可有不同的分子結構，我們稱之為同分異構物。非常重要的類似情況也發生在結晶固體中。多晶形是相同的組成卻有不同的結晶型態。最為人熟悉的例子是碳的兩種不同結晶形態：石墨和鑽石。
(<http://pilot.mse.nthu.edu.tw/med/index02.htm>)

一氧化鉛有黃色和紅色兩種型態，是一種多晶形 (Poly Morphism)；在室溫紅色較穩定，但即使在 100°C 時，由黃色變成紅色也是很慢。(林清川, 民 68)p. 371。於是本實驗想以增加溫度來增加反應速率，但 PbO(yellow) \longleftrightarrow PbO(red) + ΔH 是放熱反應，增加溫度不利 PbO(red) 之生成。

2. 又依鉛相關熱力學數據(曾國輝, 民 80)A. 14，假設在 500°C 內， ΔH_f° 、 S° 值固定，計算出

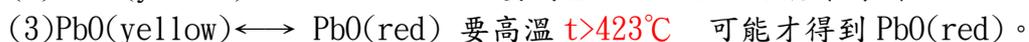
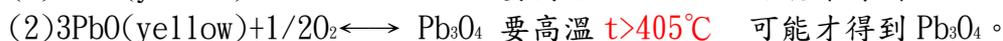


表.15 鉛相關熱力學數據(曾國輝, 民 80)A. 14

	ΔH_f° (kJ/mol)	ΔG_f° (kJ/mol)	S° (J/ K mol)	C_p° (J/ K mol)
O ₂	0.0	0.0	205.029	29.355
Pb	0.0	0.0	64.81	26.44
PbO(yellow)	-217.32	-187.90	68.9	45.77
PbO(red)	-218.99	-188.95	66.5	45.81
PbO ₂	-277.4	-217.36	68.6	64.64
Pb ₃ O ₄	-718.4	-601.2	211.3	146.9

3. 表. 16 PbO、Pb₂O₃、Pb₃O₄、PbO₂ 相關資料(默克索引 THE MERCK INDEX)

	PbO	Pb ₂ O ₃	Pb ₃ O ₄	PbO ₂
性質	1. D=9.53、mp=888°C、有毒！。 2. 有兩種晶型：紅至紅黃色四方晶(α-PbO Tetragonal crystals)，常溫下穩定；黃色斜方晶(β-PbO orthorhombic crystals)489°C以上穩定。 3. 在 300~450°C 空氣中慢慢轉變成 Pb ₃ O ₄ ，但於更高溫度則又變成 PbO。 4. 不溶於水、乙醇，溶於乙酸、稀硝酸、熱的鹼金屬氫氧化物溶液。	1. 370°C 在空氣中轉變成 Pb ₃ O ₄ ，約 530°C 分解為 PbO。 2. 紅黃色粉末，不溶於水、被濃鹽酸或硫酸分解並釋出氯氣或氧氣。	1. D=9.1、約 500°C 分解並釋出氧氣、有毒！。 2. 鮮紅色粉末，不溶於水、乙醇，溶於過量冰醋酸，熱鹽酸並釋出氯氣；在 H ₂ O ₂ 存在下溶於稀硝酸。	1. D=9.38°C、棕色粉末，加熱時釋出氧氣，首先形成 Pb ₃ O ₄ ，高溫生成 PbO。 2. 棕色粉末，不溶於濃鹽酸並釋出氯氣，溶於稀硝酸(在 H ₂ O ₂ 、草酸或其它還原劑之下)可溶於熱的鹼金屬氫氧化物溶液。

七. 以高濃度 CH₃COOH_{3(aq)} 與 NaOH_(aq) 對 PbO(yellow) → PbO(red) 動力學的探討，實驗結果：

OH⁻ 在短時間內效催化，PbO(yellow) $\xrightarrow{\text{OH}^-}$ PbO(red)。

1. PbO 為兩性氧化物，PbO 比 PbO₂ 更具鹼性，易溶於酸中形成鉛鹽(II)溶液：PbO_(s) + 2H⁺_(aq) → Pb²⁺_(aq) + H₂O_(l)；PbO 同時亦具弱酸性，可溶於強鹼性氫氧化物中，形成 Pb(OH)⁻_{3(aq)}。

2. α PbO (red) 與 β PbO (yellow) 晶系

晶系	相關軸長	角度	實例
Tetragonal(四方)	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	α PbO (red)
Orthorhombic(斜方)	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	β PbO (yellow)



八. 迷思?! 若固體催化劑顆粒愈小，則 H₂O₂ 分解反應速率愈大，進而求得活化能 E_a 愈準確?

1. 一般欲提高準確測定 PbO(yellow)、PbO(red) 催化 H₂O₂ 分解的活化能 E_a 注意事項：

- (1) 過氧化氫水溶液的精製
- (2) 過氧化氫水溶液要低於 3% (因本反應是放熱)，求精確的 H₂O₂ 由過錳酸鉀滴定得知。
- (3) 氣體的體積受溫度和壓力影響較大，在實驗中要保證所測得的 V_t 和 V_∞ 都是在相同的溫度和壓力下的資料。(A) 恆溫槽 (t ± 0.1°C) (B) 隨時調整量氣管和水準瓶的水平應保持等高。
- (4) 固體催化劑顆粒大小相同的製備：一般而言，固體催化劑的催化效率和其有效碰撞面積成正比，所以催化劑常製作成粉末或海綿狀，以加大接觸面積。
- (5) 實驗過程中攪拌速度保持恆定，以確保反應生成速率忽快忽慢。
- (6) 檢測漏氣的方法：降低水準管，若量氣管水面跟著下降，則有漏氣處，需要重新連接。

若量氣管水面不降，說明量氣系統不漏氣。

(7)酸鹼性： H_2O_2 受不同催化劑分解速率有所不同，在中性與酸性溶液中為一級反應；而在鹼性溶液中近似零及反應。

2. 表.17 全國科展中 H_2O_2 與固體催化劑反應速率相關研究彙整

全國科展	相關文獻	研究成果	發表學校及題目
1992 年 (第 33 屆)	H_2O_2 與催化劑反應速率大小: $PbO_2 > mossy Zn > MnO_2$ (Billinger, 1932)	H_2O_2 與催化劑反應速率大小: $PbO_2 > MnO_2 > PbO \rightleftharpoons Pb$ (鉛樹晶體)	國立板橋高中 紫!白!棕?綠?鹵化鉛與雙氧水的探討
2003 年 (第 43 屆)		H_2O_2 與催化劑活化能 E_a 大小: $MnO_2(54.2Kj/mol) > PbO(35.1Kj/mol)$	國立嘉義高中 袋裏乾坤—亞弗加厥定律的應用
2004 年 (第 44 屆)	第三十八、四十屆中小學科學展覽會優勝作品	H_2O_2 與催化劑活化能 E_a 大小: $Pt(45.63Kj/mol) > MnO_2(20.22Kj/mol) > PbO_2(9.16Kj/mol)$	台中市立惠文高中 金雙氧、鉛雙氧、氧氣雙連!

上述 H_2O_2 與催化劑反應速率大小或催化劑活化能 E_a 大小實驗時均未說明顆粒大小?

3. 因無法精確估算出不織布孔徑大小，本研究僅比較 $PbO(\text{red})$ 、 $PbO(\text{yellow})$ 催化 H_2O_2 分解速率而已

本研究原先構想是要以 $PbO(\text{red})$ 、 $PbO(\text{yellow})$ 在不同溫度下，催化 H_2O_2 分解速率進而求 E_a 如表.18、19。但著手實驗時，一再重複測出 $PbO(\text{red})$ 僅 $PbO(\text{yellow})$ 催化 H_2O_2 分解速率的一半。因此，我們就注意觀察 $PbO(\text{red})$ 催化 H_2O_2 時，在液體表面產生非常多大大泡泡，而大大泡泡中有微粒在表面上。我們於是驚訝想出，若固體催化劑顆粒愈小，則 H_2O_2 分解反應速率愈大，進而求得活化能 E_a 愈準確?這種說法不一定正確，而且歷屆科展中及文獻都沒有提及。因為若固體催化劑顆粒愈小，當 H_2O_2 分解時其產生的氣體浮力大於顆粒重力時，反而與 H_2O_2 接觸時間及面積變小，故反應速率就變小。

表 18 例 20°C $PbO(\text{red})$ 催化 H_2O_2 分解速率

t (分)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	平均
V_∞ (ML)											
V_t (mL)											
$V_\infty - V_t$ (mL)											
一級 k											

表.19 $PbO(\text{yellow})$ 及 $PbO(\text{red})$ 催化 H_2O_2 分解的 E_a

藥品	k_1	k_2	k_3	E_{a2-1}	E_{a3-1}	E_{a3-2}	平均 E_a
$PbO(\text{yellow})$							
$PbO(\text{red})$							

『第三部份』：如何精確操控長出紅鉛樹(α -PbO)及自製鉛蓄電池電極放電效果的探討

九. 灰鉛樹在水中一段時間後，變成白鉛樹(PbCO_3 或 Pb(OH)_2)；白鉛樹加入 $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ 濃度(10M) 快速變成紅鉛樹(α -PbO)。至於產生紅寶石(α -PbO)是較難控制 $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ 濃度(10M)滴入量，以噴霧式技術，可再改進以控制其再現性。

十. 首創由 $\text{PbO}(\alpha、\beta)$ 製成 $\text{PbO}_2(\alpha、\beta)$ 電極的研究!

1. 譚小金(民 90)指出鉛酸蓄電池近年來材料開發動向，作一綜述：1. 電解液添加劑。2. 有效抑制電解液減少的添加劑。3. 負極添加劑。4. 降低高溫浮充電流值的添加劑。5. 正極添加劑方面的研究，主要有 4 大方向，分別為(1)提高活性物質的孔率及導電性；(2)提高鉛膏的存水能力及穩定性；(3)改變二氧化鉛的結晶型態；(4)加強質子 H^+ 的傳導。

其中 **改變二氧化鉛的結晶型態**：研究方向包括使用複合添加劑促進 β - PbO_2 和活性物質的微細化，除了能使正極電容量提高外，更有利於活性物質和電極柵板的結合定，有效提高了鉛酸蓄電池循環使用壽命等性能。相關方法為將 Pb_3O_4 和鉛混合、高溫固化後得到的 4 $\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$ 膏製成正極柵板，結果活性物質中的 α - PbO_2 含量顯著增加；或使用適量的氟塑料、纖維素鹽和乙炔黑來改變 α/β - PbO_2 的比例。

2. 正極板軟化問題

正極板活性物質的有效成分是氧化鉛，氧化鉛分 α - PbO_2 和 β - PbO_2 ，其中， α - PbO_2 是活性物質的骨架，容量比較小； β - PbO_2 依附 α - PbO_2 構成的骨架上面，其荷電能力比 α - PbO_2 強很多。氧化鉛放電放電以後輸出硫酸鉛，充電時硫酸鉛生產氧化鉛。而充電的時候，在強酸環境中只能夠生成 β - PbO_2 。所以電池深放電以後，一旦具有骨架作用的 α - PbO_2 參與放電生成硫酸鉛以後，就再也不能夠恢復成為 α - PbO_2 ，而充電只能生成 β - PbO_2 。正極板軟化就出現了。正極板一旦出現軟化，起到支援作用的多孔結構被破壞了，正極板的多孔被電池極板的壓力壓實了，就降低了參與反應的真實面積，電池容量就下降了。這樣，防止過放電就是控制正極板軟化的重要措施。而這個靠的是控制器的欠壓保護。如果欠壓保護電壓過低，電池就會出現過放電，一些 α - PbO_2 參與放電，就會出現正極板軟化。

放電的時候，如果連續放電電流比較大，深層的 β - PbO_2 來不及參與放電反應，外層的 α - PbO_2 就要參與放電反應，這樣，也會形成正極板軟化。所以控制器中的限流參數也浮充重要。電摩的放電電流相對比較大，差不多在 1C 左右放電，加上放電深度相對比較深，所以非常容易產生正極板軟化。

(http://ncqq.nease.net/xianguan/diandongche/new_page_6.htm)

3. 根據英國利茲大學化學系 W.T. 梅森研究指出：有關二氧化鉛電極製備的早期報道，大多沒有注意到二氧化鉛存在著兩種多晶體， α - PbO_2 和 β - PbO_2 ，這兩種多晶體可用下述兩種方法成功地製備。1. α - PbO_2 在鹼性環境製備鉛電池的正極。2. β - PbO_2 在酸性環境製備鉛電池的正極。

4. 本研究無法確知： $\text{PbO}(\alpha、\beta)$ 在鹼性環境是否均能製備鉛電池的正極 α - PbO_2 ? 及 $\text{PbO}(\alpha、\beta)$ 在酸性環境是否均能製備鉛電池的正極 β - PbO_2 ? 但是發現 $\text{PbO}(\alpha)$ 在酸性環境製備鉛電池的正極 β - PbO_2 ，放電效果最佳，推論其理由是顆粒小附著效果好；而 $\text{PbO}(\beta)$ 在酸性環境製備鉛電池的正極 β - PbO_2 ，在化成過程中較易脫落，故放電效果最差。

十一.未來研究方向:先確定不同方式製造出 α -PbO 顆粒大小等級,再者探討與 H_2O_2 反應求出 Ea? α -PbO 顆粒大小等級對鉛蓄二次電池實用性的探討?

陸. 結論：

一. 歸納產生紅色沉澱物的方法及條件

1. $Na_2CO_3(aq) + Pb(CH_3COO)_{2(aq)} + NaOH(aq)$ ，加試劑先後順序、溫度、 $NaOH(aq)$ 濃度均會影響生成紅色沉澱物、生成的時間。
2. $PbCO_3(s)$ 及 $PbO(s)$ 加入 $M NaOH(aq)$ ，在室溫下，均能在短時間內產生紅色物。
3. $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O(s)$ 及 $Pb(OH)_{2(s)}$ 、少量水，在室溫下入 $NaOH(s)$ ，均能在短時間內產生紅色物。

二. 歸納紅色沉澱物性質

1. 紅色物不能氧化濃 $HCl(aq)$ 產生 $Cl_{2(g)}$ ，紅色物證明是 PbO 氧化鉛。
2. 溫度在 $200^\circ C < t < 250^\circ C$ 間，加熱時間 10 分鐘，紅色 $PbO(\alpha) \rightarrow$ 恢復室溫 \rightarrow 黃色 $PbO(\beta)$ 。
3. 僅在高濃度強鹼中，發生 $PbO(yellow)$ 能快速變成 $PbO(red)$ 。
4. $PbO(yellow)$ 及 $PbO(red)$ 對 H_2O_2 分解平均速率非常接近。

三. 如何精確操控長出紅鉛樹(α -PbO)及自製鉛蓄電池電極放電效果的探討

1. 以 5mL 注射針筒吸取 8M $NaOH(aq)$ 0.04mL，逐滴加入部分白化的鉛樹中，能產生最快、最鮮紅的紅鉛樹(α -PbO)。
2. 自製鉛蓄電池電極放電時，電壓、電流大小順序均為：
 $\beta 1$ 型 $>$ $\alpha 1$ 型 $>$ $\alpha 2$ 型 $>$ $\beta 2$ 型。

柒. 參考資料：

- 一. 田福助(民 76) 電化學—理論與應用 新科技書局。
- 二. 曾國輝(民 80) 化學—上冊 藝軒出版社。
- 三. 林清川(民 68) 定性分析 合記圖書出版社。
- 四. 譚小金(民 90) 鉛酸蓄電池材料研發動向鉛酸蓄電池材料研發動向。
<http://www.itri.org.tw/chi/services/ieknews/c0901-B10-51000-E2BD-0.doc>
- 五. 吳振成(民 72)化學實驗 三民書局印行 p. 229。
- 六. 第 33、43、44 屆中小學科學展覽會優勝作品。
- 七. THE MERCK INDEX(民 87)，化學化工大辭典，中央圖書出版社印行，合記圖書出版社總經銷。
- 八. W. T. 梅森：
http://216.239.57.104/search?q=cache:JQtSPr4GacIJ:www.ynu.edu.cn/ynu/chemeng/teachnet_cn/13/class_gb13.htm。
- 九. http://ncqq.nease.net/xianguan/diandongche/new_page_6.htm。
- 十. <http://pilot.mse.nthu.edu.tw/med/index02.htm>。

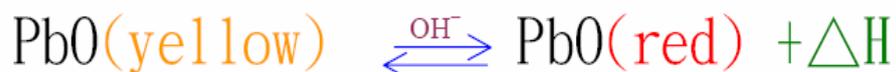
中華民國第四十五屆中小學科學展覽會
評 語

高中組 化學科

佳作

040203

新發現!!!



性質、互變及其應用的探討

國立板橋高級中學

評語：

本作品由鉛樹研究觀察到紅色產物的產生引發紅色 pbo 及黃色 pbo 之探討，作品以氧化力驗證紅色 pbo，及 pbo 於鋁電池之應用，工作相當廣泛，唯研究方法上應加強嚴謹性。