

中華民國第 60 屆中小學科學展覽會
作品說明書

高級中等學校組 化學科

第三名

050204

以單鐵源合成磁性氧化鐵之探討

學校名稱：臺南市私立瀛海高級中學

作者： 高二 郭秉勳 高二 李欣妮 高二 李奕辰	指導老師： 黃勤展 薛 龍
---	-----------------------------

關鍵詞：照度計、四氧化三鐵、草酸亞鐵

摘要

本研究嘗試利用「自製磁吸裝置」來探討傳統合成 Fe_3O_4 的條件、並開發以「草酸亞鐵」為前驅物經過氧化氫系統氧化合成 Fe_3O_4 的方法，成功控制以單一亞鐵源合成 Fe_3O_4 。為了能夠量產 Fe_3O_4 ，實驗以「窯燒」方式進行，使不同含鐵起始物隔絕氧氣並在高溫下重新排列組合。由於部分鐵源所製出的產物磁性強卻具雜質，因此我們採用虎克定律作為輔助以判別磁性差異。

實驗發現需要適當 pH 環境與反應速率才能得到磁性的 Fe_3O_4 產物。在熱裂解方法中，以「草酸亞鐵」作為前驅物進行 600°C 、2 小時封窯加熱後所製成的 Fe_3O_4 雜質少且磁性佳。實驗以銅置換反應及鐵硫氰鹽、普魯氏藍等顯色方法為依據，鑑定起始物在高溫下的磁性產物中不含鐵元素，最後也以科學上具有公信力的 XRD 證明此結果。

壹、研究動機

生活中有許多物品運用到磁性材料。例如，乘車所使用的磁性卡，還有用來指引方向的指南針等。使我們不禁好奇，能否自己做出磁性物質呢？且做出來的磁性又如何呢？是不是可以跟市面上的磁性物質比擬呢？於是我們就開始著手進行實驗，一開始我們使用傳統的雙鐵源製成法，卻發現其具有必須精秤、過程繁瑣等缺點，因此展開研究。首先我們嘗試以單鐵源的方式製作，並探討其合成的環境及速率。接著在嘗試大量製作的過程中，由於查詢到資料說， Fe_3O_4 是鐵氧化合物中最穩定的，我們就想，是不是只要給予足夠的能量，含鐵的前驅物就可以重新排列組合，形成 Fe_3O_4 。於是我們便採封窯加熱的方法來大量製作。

貳、研究目的

1. 建立簡易判斷磁性強弱並比較大小的裝置
2. 以自製儀器檢視傳統合成 Fe_3O_4 的最佳合成條件
3. 開發以草酸亞鐵為前驅物合成 Fe_3O_4 的方法
4. 以自製儀器探討新合成方法的最佳條件
5. 以海藻酸鈣為微胞系統檢驗新合成方法在不同條件下的反應速率
6. 探討以熱裂解方法量產磁性物質的可行性
7. 探討溫度對所合成 Fe_3O_4 的影響
8. 運用鑑定結果回推反應方程式









參、研究器材與藥品

一、藥品

名稱	學名	化學式	來源
硫酸亞鐵	Ferrous sulfate	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	立統
硫酸鐵	Ferric sulfate	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	立統
硝酸鐵	Ferric nitrate	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	立統
磷酸三鈉	Sodium phosphate	$\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	立統
碳酸鈉	Sodium carbonate	Na_2CO_3	立統
赤血鹽	Potassium ferricyanide	$\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$	立統
硫氰化鉀	Potassium thiocyanate	KSCN	立統
鐵粉	Iron powder	Fe	立統
硫酸銅	Copper sulfate	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	立統
氯化鐵	Ferric chloride	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	立統
氯化亞鐵	Ferrous chloride	$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	立統
草酸	Oxalic acid	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	立統
硫化鈉	Sodium sulfate-9-Hydrate	$\text{Na}_2\text{S} \cdot \text{H}_2\text{O}$	立統
海藻酸鈉	Sodium alginate	$\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_7\text{Na}$	立統
無水氯化鈣	Calcium chloride	CaCl_2	立統
四氧化三鐵	Iron oxide black	Fe_3O_4	立統
氫氧化鈉	Sodium hydroxide	NaOH	立統
去離子水	Deion water	H_2O	立統
雙氧水	Hydrogen peroxide	H_2O_2	立統

二、設備或器材

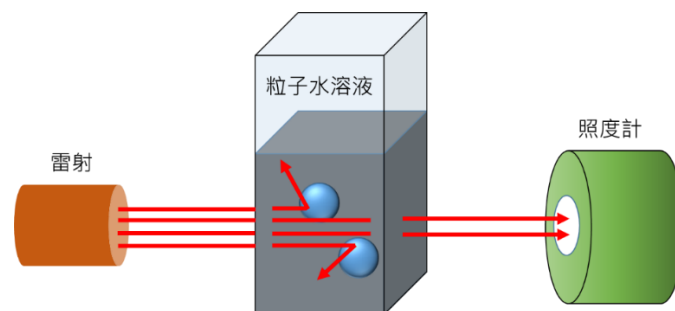
名稱	學名	名稱	學名
燒杯	Beaker	洗滌瓶	Wash bottle
漏斗	Funnel	定量瓶	Graduated flask
滴管	Drop	試管架	Tube holder
濾紙	Filter paper	酸鹼計	pH meter
試管	Tube	超音波震盪器	Ultrasound oscillator
秤量紙	Weight paper	鑷子	Tweezers
防風電子秤	Balance	微量吸量管	Pipette
量筒	Graduated cylinder	研鉢、研杵(杵臼)	Mortar and pestle
計時器	Timer	氦氖雷射	He-Ne laser
照度計	Lux meter	磁石加熱攪拌器	Magnetic stirrer

圖示			
說明	玻璃容器(燒杯漏斗試管量筒定量瓶)及耗材(滴管秤量紙)以及洗滌瓶、試管架	磁石加熱攪拌器及攪拌子	酸鹼計
圖示			
說明	計時器	三位數防風天平	二位數天平
圖示			
說明	研鉢、研杵(杵臼)	酒精燈	超音波震盪器
圖示			
說明	照度計	He-Ne 雷射	水流幫浦

肆、原理

一、[獨創]自製磁吸裝置的設計-用於簡易判斷磁性

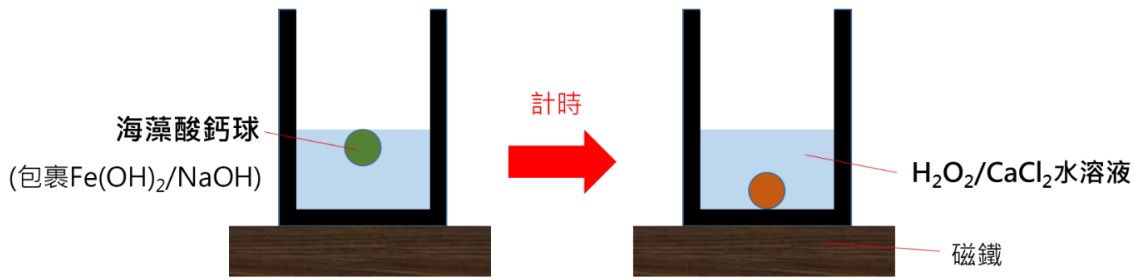
雷射穿過四氧化三鐵水溶液會撞擊許多粒子而散射光線，當粒子中具有磁性的粒子被強力磁鐵吸引後水會變澄清，雷射路徑上的粒子數減少，照度計就會接收到越多光線，繪製光線強度與磁吸時間關係，就可以大致辨別磁性強弱，若照度值較慢達到飽和值表示粒子磁性低，若飽和時的照度值偏低，則表示磁性粒子較少。



二、[獨創]海藻酸鈣微胞系統搭配浮力原理檢測 Fe_3O_4 生成速率的機制

透過海藻酸鈣球能夠浮於濃度 25% 的氯化鈣中，因此實驗設計以海藻酸鈣球包覆氫氧化亞鐵的鹼性溶液與雙氧水反應形成四氧化三鐵，並在下方置放磁鐵，當產生足夠多的磁性物質，則鈣球就會被往

下吸，。依比例調整雙氧水濃度以及鹼性強度，紀錄反應時間。

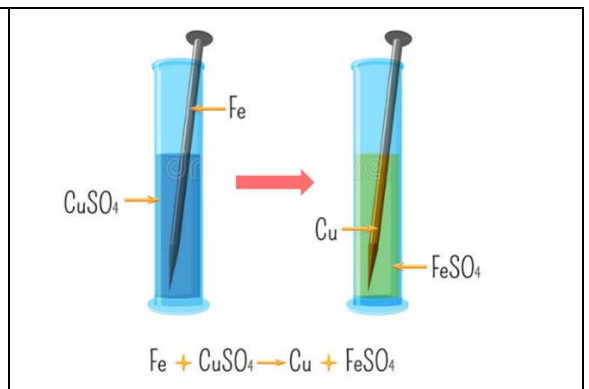


三、虎克定律用於比較磁力大小

當待測物的量「足夠」時，可以利用強力磁鐵與彈簧組合，並在彈簧的彈性限度內測量磁力大小。 $F=kx$ ，以彈簧將已吸在磁鐵表面的待測物緩慢拉起，當彈力與磁力相等瞬間，則彈簧讀數為磁力大小。

四、銅離子置換用於判定磁性物質是否為四氧化三鐵

活性大的金屬例如鐵，可以在水溶液中置換出銅離子， $Fe + Cu^{2+} \rightarrow Fe^{2+} + Cu(s)$ 使之形成紅色的銅析出，為取代反應。本實驗使用此法的時機在於當不確定產物中是否含有鐵元素時，可以在產物中加入銅離子，並觀察水溶液褪色情況，由於檢驗時，只使用微量的產物進行測試，於是以分光光度計 760 nm 的偵測光吸收度代替人的眼睛來讀取數據，藉此得知是否反應以及反應程度。



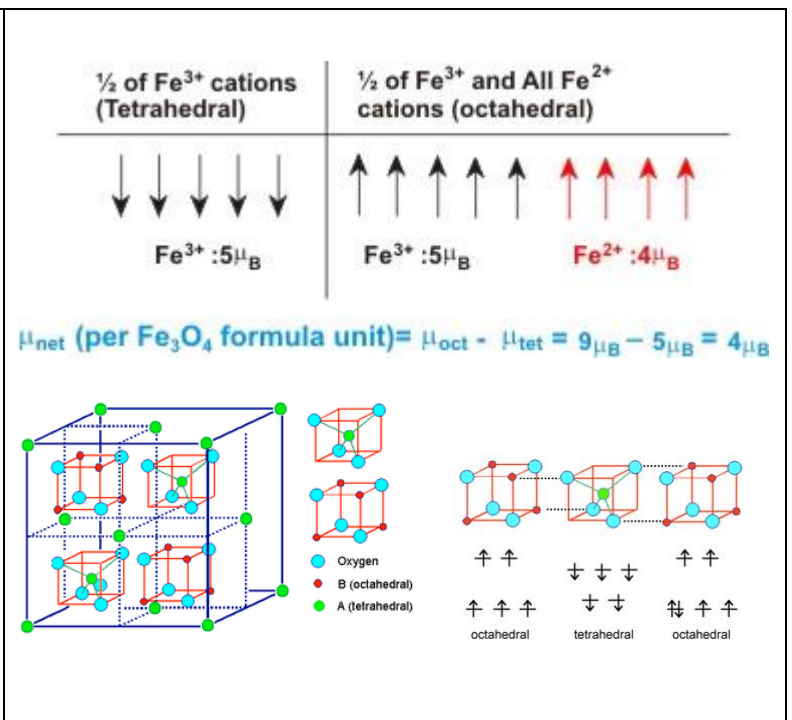
五、赤血鹽-硫氰酸鹽法用於定性判定結構中 Fe²⁺、Fe³⁺多寡

硫氰酸鹽可用於檢驗 Fe³⁺的存在： $Fe^{3+} + SCN^{-} \rightarrow [FeSCN]^{2+}$ 血紅色

赤血鹽可用於檢驗 Fe²⁺的存在： $Fe^{2+} + [Fe(CN)_6]^{3-} \rightarrow Fe_3[Fe(CN)_6]_2$ 普魯士藍

六、四氧化三鐵磁性原理

四氧化三鐵俗稱磁鐵礦，但卻不是鐵磁性 (ferromagnetic) 物質，鐵磁性物質表示只有一種方向的磁矩，鐵、鈷、鎳均屬於鐵磁性物質。Fe₃O₄ 可表示成 FeO·Fe₂O₃，屬於亞鐵磁性 (ferrimagnetic)，表示其結構具有兩種相反方向的磁矩，分別是 Fe²⁺ 及 Fe³⁺ 貢獻，由於這兩個相反方向的磁矩不會互相抵消，故 Fe₃O₄ 具有永久磁矩。結晶良好的四氧化三鐵呈現黑色，Fe₃O₄ 是熱力學中最穩定的鐵氧化物，不溶於水但是怕酸。常溫時具有不錯的導電性，是由於結構內 Fe²⁺ 與 Fe³⁺ 間的電子跳躍，故有傳遞電子的能力；而磁導性則是由於尖晶石 (spinel) 結構中的 Fe²⁺ 與 Fe³⁺ 中電子自旋無法互相抵銷造成的永久磁矩。



實驗架構

本研究目的是尋找其他製作 Fe_3O_4 的方法、開發更好的亞鐵源，希望能更輕易製作或是能大量製作。

過去，使用 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 的共沉澱法，缺點是必須精秤 1:2，且控制 pH 的過程也很繁瑣，許多合成參數在文獻上也沒有敘述使用的原因，譬如：

1. 為什麼較常使用的亞鐵源是 FeSO_4 或 FeCl_2
2. 適合合成的 pH 範圍為何
3. 控制 pH 值的速率是否影響它的磁性等

為了更了解 Fe_3O_4 ，實驗做了 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 滴定曲線，也利用一些現有的器材搭配建立一廉價且具有鑑別度的「簡易辨別磁性大小的磁吸裝置」作為偵測依據，並復刻古老實驗將磁性數據化，目的是為了瞭解 Fe_3O_4 在不同環境的情況，證明適當的鹼性條件可以促進 Fe_3O_4 形成。

在接下來的研究中，我們還想解決兩個問題：

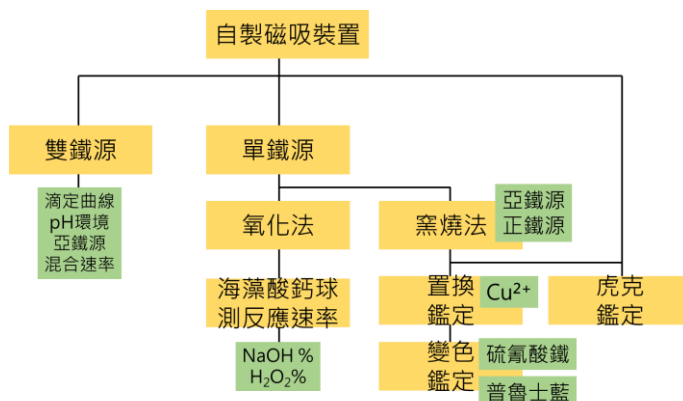
1. 像 FeSO_4 、 FeCl_2 這類不易保存的亞鐵源(ps.市面沒有販售 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$)，在潮濕的空氣中或水中很容易水解、氧化，這是因為硫酸根或氯離子沒有保護亞鐵的能力，於是實驗就想到「草酸根」是否有機會可以開發，草酸根是一良好的還原性陰離子，與亞鐵結合後可以使亞鐵長時間保存，即使在空氣中、水中、甚至在高溫中都可以輕易保存。
2. 使用「雙鐵源」在合成上的步驟繁瑣且耗時。

綜合以上，實驗希望開發以「草酸亞鐵」作為亞鐵源，並只使用草酸亞鐵一種鐵價來源，即只使用 Fe^{2+} 來合成 Fe_3O_4 。經過一連串的測試，實驗找到了較經濟的「沉澱法」來自製的草酸亞鐵。此外，草酸亞鐵必須在鹼性的水溶液中，並且搭配氧化劑的作用，才能生成具有一定數量且磁性較強的物質。於是實驗便探討了許多可能的變因。變因實驗結果以自製磁吸裝置成功鑑別不同參數的影響。

為了更進一步了解這些變因是否是因為影響「反應速率」才導致「磁性差異」這樣的結果，實驗以海藻酸鈣薄膜為發想，設計了磁吸下沉實驗來監控反應速率，最後也以「時間數據」證明變因(1.[NaOH] 2.[H_2O_2])是如何影響本研究方法合成 Fe_3O_4 的反應速率。

為了能夠大量製作磁性的 Fe_3O_4 ，實驗也嘗試了其他的方法，由於查詢到資料說， Fe_3O_4 是鐵氧化物中最穩定的，於是我們就想說，是不是只要給予足夠的能量，那麼含鐵的起始物就有機會按照道耳頓原子說的第四假設那樣，重新排列組合，形成 Fe_3O_4 。考慮到氧氣濃度太高可能促使鐵鏽(Fe_2O_3)生成，於是實驗決定以「窯燒」方式進行，利用陶藝社的高溫爐與陶土容器、紙黏土來，使不同含鐵起始物隔絕氧氣並在高溫下進行化學變化，並觀察是否能形成磁性物質，再透過一些定性實驗反推其可能進行的化學方程式。最後，成功將含鐵起始物轉成「大量」磁性物質，並得以使用虎克定律來辨別其磁性強弱。

實驗架構



伍、研究過程與方法

一、自製裝置並建立定量磁性大小的標準流程

實驗一:側吸式及下吸式裝置對檢驗數據的比較並探討差異

(一) 步驟

步驟 1-1 配置檢測液:將 0.5 g 四氧化三鐵均勻分散於 20 mL 的水中。

步驟 1-2 側吸式裝置由 4 個強力磁鐵組成，設計裝置如圖

步驟 1-3 下吸式裝置由 3 個強力磁鐵並排組成，設計裝置如圖

步驟 1-4 進行透光度的檢測

步驟 1-5 讀取數據

(二) 圖例說明



步驟 1-1

加入適量的水目的是使 Fe_3O_4 粉末能均勻分散



步驟 1-2

側吸式可讓磁性弱的物質留在中心，因雷射從中通過所以可以較精確的比出磁性強弱。



步驟 1-3

下吸式會使上層不容易被磁鐵吸引，且會有部分無磁性物質沉澱，效果較差。



步驟 1-4

由於折射的關係，待測物容器要儘可能靠近光源出口，但是由於側吸式與下吸式構造的不同，與光源的距離會有所偏差，因此每次的數據都只能與該次作比較，照度計的最大值也會因為光源距離或是因為小角度變化就可能影響。



步驟 1-5

讀取照度計數值，數據會從 0 開始遞增直到最大值(所有的磁性物質都被吸走)

備註：

懸浮的粉末會反射光線，因此雷射無法到達後端的偵測器(照度計)

當懸浮物被吸附時，光線就會逐漸穿透；而懸浮物中磁性物質越少或是磁力越弱，則照度計就會越晚接受到雷射光，磁吸曲線就越晚達到飽和。

實驗二: 建立以「側吸式」裝置定量磁性大小的標準程序

(一) 步驟

步驟 2-1 將裝置放於 He-Ne 雷射前。

步驟 2-2 先使用蒸餾水進行校正檢查雷射折射是否通過檢測液中心。

步驟 2-3 將檢測液放入裝置。

步驟 2-4 靜置後記錄其最大值。

步驟 2-5 將檢測液放入震盪器中震盪。

步驟 2-6 將檢測液放入裝置。

步驟 2-7 阻隔光源並定時。完成後測量其照度

(二) 圖例說明



步驟 2-1
固定雷射



步驟 2-2
準心校正



步驟 2-3
放入待測液



步驟 2-4
紀錄最大值



步驟 2-5
將粉末分散於水中



步驟 2-6
再次放入待測液



步驟 2-7
蓋上蓋子



手機錄影

二、自製裝置探討傳統合成法中不同合成條件對生成 Fe_3O_4 磁性強弱影響

實驗三:以「硫酸亞鐵 FeSO_4 」或為前驅物在不同沉澱 pH 值合成對四氧化三鐵磁性的影響

(一) 步驟

步驟 3-1 秤取 0.002mol (0.54 g 氯化鐵 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)

步驟 3-2 秤取 0.001mol (0.20 g 硫酸亞鐵 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)或(0.20g 氯化亞鐵 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)

步驟 3-3 將上述鐵鹽配成水溶液

步驟 3-4 以氫氧化鈉調整 pH 值

步驟 3-5 調整至指定 pH=1~13

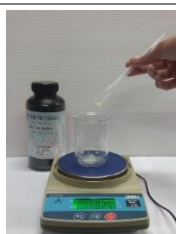
步驟 3-6 陳列並以磁石檢查磁性

步驟 3-7 靜置並以自製裝置檢測磁性物質強弱

(二) 圖例說明



步驟 3-1
添加磨碎的氯化鐵



步驟 3-2
添加亞鐵源



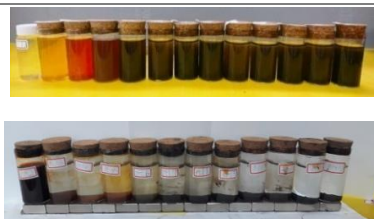
步驟 3-3
配成水溶液



步驟 3-4
用氫氧化鈉溶液調整 pH



步驟 3-5
陸續完成其他 pH 值



步驟 3-6
陳列並以磁石(上 FeSO_4 下 FeCl_2)



步驟 3-7
以自製裝置繪製磁吸曲線

實驗四:以硫酸亞鐵為前驅物，探討「緩慢」與「快速」對製作四氧化三鐵磁性之影響

(一) 步驟

步驟 4-1 配製 $\text{FeSO}_4/\text{FeCl}_3 = 0.001/0.002 \text{ mol}$ 是為 A

步驟 4-2 配製 pH=12 的鹼性 NaOH 溶液 100 是為 B 並置於攪拌器上攪拌

步驟 4-3 將 B 慢慢滴入 A

步驟 4-4 改變上述步驟，將 B 直接倒入 A

步驟 4-5 烘乾產物並以自製裝置檢測磁性物質強弱

(二) 圖例說明



步驟 4-1
配製 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$



步驟 4-2
配製 pH=12



步驟 4-3
緩慢合成



步驟 4-4
快速合成



步驟 4-5
產物烘乾

三、自製裝置探討以草酸亞鐵與雙氧水之新型合成法合成 Fe_3O_4 的最佳條件

實驗五:製作草酸亞鐵粉末 FeC_2O_4 及燃燒測試

(一) 步驟

步驟 5-1 秤取 1 g 草酸

步驟 5-2 再秤取 0.6 g 硫酸亞鐵

步驟 5-3 加入 100 g 蒸餾水將兩者混和，再進行水溶液過濾

步驟 5-4 將其烘乾並磨粉

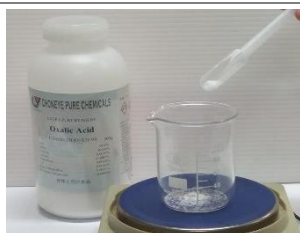
步驟 5-5 用 500°C 火焰加熱

步驟 5-6 觀察燃燒後的產物

步驟 5-7 以磁鐵檢驗磁性

步驟 5-8 將粉末產物分散於水中

(二) 圖例說明



步驟 5-1
秤取草酸



步驟 5-2
秤取硫酸亞鐵



步驟 5-3
在水中混合



步驟 5-3
過濾



步驟 5-4
烘乾



步驟 5-4
磨粉



步驟 5-5
燃燒草酸亞鐵



步驟 5-6
外觀呈紅色



步驟 5-7
檢查磁性



步驟 5-8
分散檢驗磁性

實驗六:改變不同莫耳比例 Fe^{2+} /草酸

(一) 步驟

步驟 6-1 配製 0.1 M 硫酸亞鐵水溶液

步驟 6-2 配製 0.1 M 草酸水溶液

步驟 6-3 分別加入(Fe^{2+} 、草酸) = (5 mL、2.5 mL)、(5 mL、5 mL)、(5 mL、10 mL)、(5 mL、15 mL)、(5 mL、20 mL)、(5 mL、25 mL)、(5 mL、30 mL)

步驟 6-4 觀察沉澱並收集濾液

步驟 6-5 完成其他參數

步驟 6-6 將濾液加入 1 滴 1 M 的 NaOH 後離心，觀察沉澱量與沉澱顏色

步驟 6-7 靜置一天後觀察結果

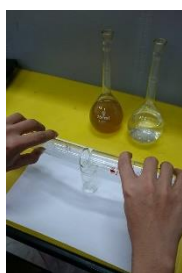
(二) 圖例說明



步驟 6-1
配製 0.1 M 硫酸亞鐵水溶液



步驟 6-2
配製 0.1 M 草酸水溶液



步驟 6-3
分別加入 Fe^{2+} 、草酸



步驟 6-4
觀察沉澱並收集濾液

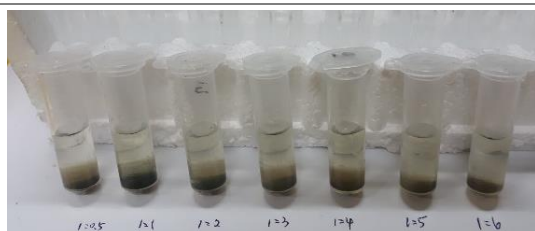


步驟 6-5
完成其他參數



步驟 6-5

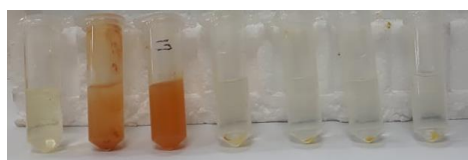
由左至右為 1/0.5, 1/1, 1/2, 1/3, 1/4, 1/5, 1/6。
出現黃色沉澱，靜置後上層液呈現淡黃色，取出離心。



步驟 6-6

將離心後的濾液取出加入 1 滴強鹼，底部出現墨綠色沉澱，推測為殘留的 Fe^{2+} 與強鹼結合形成氫氧化亞鐵沉澱 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 。

1/0.5, 1/1, 1/2, 1/3, 1/4, 1/5, 1/6



步驟 6-7

靜置 1 天後

1/3~1/6 試管墨綠色沉澱物消失，
1/0.5~1/2 試管生成棕色沉澱物

1/0.5, 1/1, 1/2, 1/3, 1/4, 1/5, 1/6

實驗七:配製不同濃度的氫氧化鈉水溶液

(一) 步驟

步驟 7-1 依比例秤取不同重量的氫氧化鈉

步驟 7-2 加入適量水中攪拌溶解

步驟 7-3 攪拌溶解並等待降溫

步驟 7-4 依序配置 1%~10%不同濃度氫氧化鈉水溶液

(二) 圖例說明



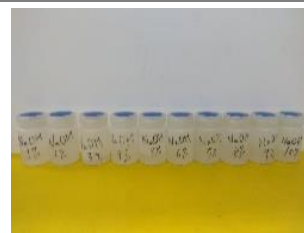
步驟 7-1
秤取 NaOH



步驟 7-2
加入的水秤重



步驟 7-3
溶解等待降溫



步驟 7-4
1%~10%不同濃度

實驗八:在不同氫氧化鈉水溶液濃度中觀察草酸亞鐵在水中的氧化情形

(一) 步驟

步驟 8-1 秤取 0.5 g 草酸亞鐵粉末

步驟 8-2 加入 10 g 不同濃度氫氧化鈉

步驟 8-3 放置三天時間後判別氧化程度

(二) 圖例說明



步驟 8-1
秤取 0.5 g 草酸亞鐵粉末



步驟 8-2
加入 10 g 不同濃度氫氧化鈉



步驟 8-3
放置三天時間後判別氧化程度

實驗九:建立以草酸亞鐵氧化方法合成四氧化三鐵的標準程序

(一) 步驟

步驟 9-1 秤 0.5 g 草酸亞鐵

步驟 9-2 加入 10 毫升蒸餾水並以震盪器分散

步驟 9-3 加入 10 毫升 3% NaOH 水溶液

步驟 9-4 加入 1 滴 15%雙氧水

步驟 9-5 過濾烘乾成粉末

(二) 圖例說明



步驟 9-1
秤取自製草酸亞鐵



步驟 9-2
加入 NaOH 水溶液



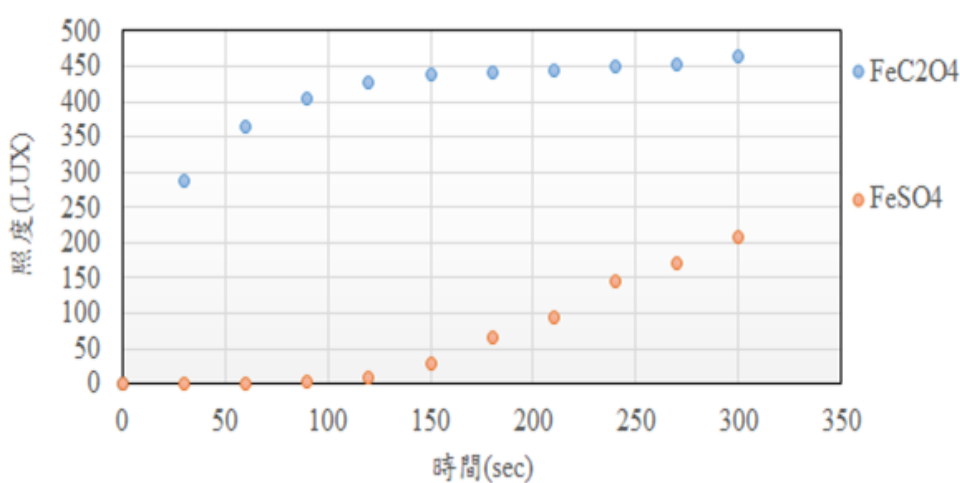
步驟 9-3
震盪



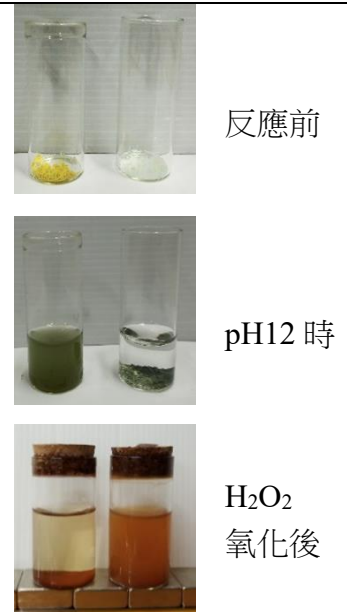
步驟 9-4
滴入 1 滴過氧化氫

研究心路歷程

起初將 FeC_2O_4 粉末直接加雙氧水，發生強烈的氧化還原(部分的水受到高熱直接氧化)，所有的 Fe^{2+} 全部變成 Fe^{3+} (土色物質產生)，無磁性物質產生；認為可能是氧化速率太快，於是將雙氧水稀釋後加入，但是一無所獲。後來透過鹼性環境的調整，發現此方法須在 pH=11 以上才能生成 Fe_3O_4 ，這是由於 FeC_2O_4 必須在 pH=11 才會釋放出 Fe^{2+} ，(在下一個實驗會提到)，實驗有思考過，既然需要的是 Fe^{2+} ，那何必大費周章使用 FeC_2O_4 呢？實驗嘗試用 FeSO_4 作為亞鐵源來重複一樣的氧化步驟，發現所生成的產物幾乎大多是不具磁性的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ，從下方的磁吸曲線以及實驗歷程圖就不難發現，草酸根的存在，在本研究設計的合成法中，具有一定的功用，可以從 Fe^{2+} 剛與鹼混合時所形成的綠色膠體溶液外觀就能發現，草酸根存在的溶液裡，所形成的 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 膠體能懸浮在水中而幾乎不沉降，這表示其顆粒夠小，當溶液被雙氧水氧化時，形成 Fe^{2+} 被氧化成 Fe^{3+} 的速率要與 Fe^{3+} 與周圍剩餘 Fe^{2+} 結合形成 Fe_3O_4 的速率相匹配，這樣產物才能產生較高比例的 Fe_3O_4 ，否則，則會生成較多的不具磁性的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 。雖然並不清楚草酸根的實際作用機制，但我們確定了使用草酸亞鐵的優勢。



【圖】以 FeC_2O_4 或是 FeSO_4 作為前驅物在 pH12 與 H_2O_2 反應得到產物的磁吸曲線



實驗十:【新型】探討系統 pH 值對合成四氧化三鐵的影響

(一) 步驟

步驟 10-1 將自製草酸亞鐵磨成粉

步驟 10-2 秤 0.45 g 草酸亞鐵，並裝入直立式試管中

步驟 10-3 在試管中加入配置好的 pH8 氫氧化鈉水溶液 10 mL

步驟 10-4 依序完成加入 pH8~pH14 氫氧化鈉水溶液

步驟 10-5 觀察變色情況

步驟 10-6 加入 10 mL 蒸餾水

步驟 10-7 加入 1 滴 25% 雙氧水

步驟 10-8 依序完成其他試管，均加入 1 滴 35% 雙氧水

步驟 10-9 待其反應後確認有無磁性

(二) 圖例說明



步驟 10-1
磨粉



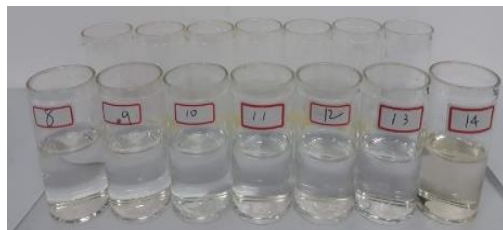
步驟 10-2
秤取 FeC_2O_4



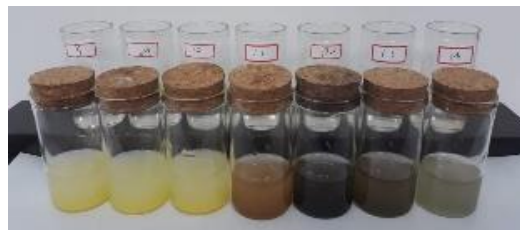
步驟 10-2
分裝



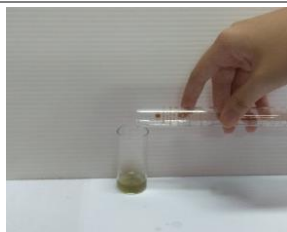
步驟 10-3
配置不同 pH 的鹼



步驟 10-4
依序完成其他試管



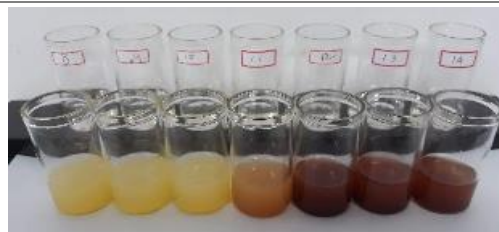
步驟 10-5
依序完成其他試管



步驟 10-6
加入 10 mL 蒸餾水



步驟 10-7
加入 1 滴 35% 雙氧水



步驟 10-8
依序完成其他試管

實驗十一:【新型】探討 NaOH 濃度對合成四氧化三鐵的影響

(一) 步驟

步驟 11-1 秤 0.45 g 草酸亞鐵

步驟 11-2 配置不同濃度 1%、2%、.....10% NaOH 水溶液

步驟 11-3 加入 10 毫升 1%、2%、.....10% NaOH 水溶液

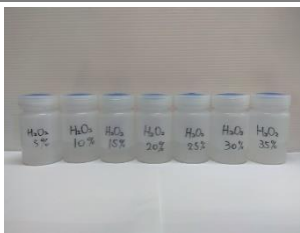
步驟 11-4 各加入 0.05 mL 的 25% 雙氧水

步驟 11-5 補水至 20 mL 後，直接用原溶液測得磁吸曲線

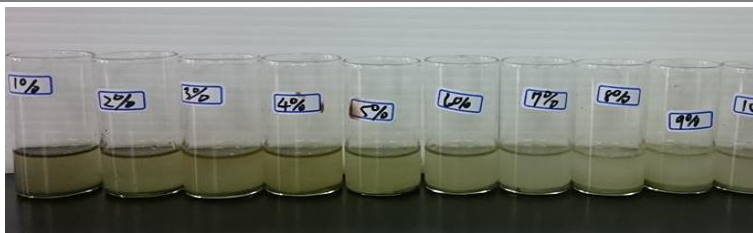
(二) 圖例說明



步驟 11-1
秤取 FeC_2O_4



步驟 11-2
配置不同濃度
NaOH



步驟 11-3
將 FeC_2O_4 溶於 1%~10% NaOH



步驟 11-4
加入 0.05 mL 雙氧水



步驟 11-5
補水後

實驗十二:【新型】探討 H_2O_2 濃度對合成四氧化三鐵的影響

(一) 步驟

步驟 12-1 秤 0.45 g 草酸亞鐵

步驟 12-2 加入 3% NaOH 水溶液

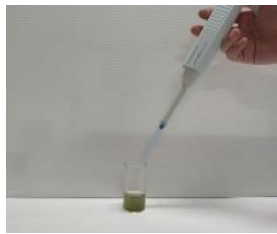
步驟 12-3 各加入 0.05 mL 的 5%、10%、15%、20%、25%、30%、35% 雙氧水

步驟 12-4 補水至 20 mL 後，直接用原溶液測得磁吸曲線

(二) 圖例說明



步驟 12-1
秤取 FeC_2O_4 並溶於
10 mL 的 3%NaOH



步驟 12-2
滴加 0.05 mL 雙氧
水



步驟 12-3
陸續完成其他



步驟 12-4
磁吸曲線

四、以「海藻酸鈣微胞系統-浮力原理」方法測定生成 Fe_3O_4 反應速率

實驗十三:尋找海藻酸鈣球成為浮體的條件-改變不同氯化鈣濃度

(一) 步驟

步驟 13-1 配製溶液 A 配製 5%、10%、15%、20%、25%、30% 氯化鈣水溶液

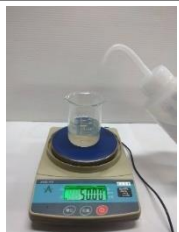
步驟 13-2 配製待測液 B

將 0.06 g 的 FeC_2O_4 溶於 1 mL 的 6% 氫氧化鈉後再加入 1 mL 的 2% 海藻酸鈉

步驟 13-3 吸取 B 0.05 mL 滴入 A

步驟 13-4 觀察海藻酸鈣球在不同濃度 $CaCl_2$ 中海藻酸鈣球的浮沉

(二) 圖例說明



步驟 13-1
配製 alginate



步驟 13-2
配製 Ca^{2+}



步驟 13-3~13-4
滴入海藻酸鈉，發現 25%(含)以上會浮

實驗十四: 尋找適當高度以建立「海藻酸鈣微胞系統-浮力原理」方法

(一) 步驟

步驟 14-1 配製溶液 A (0.5 cm、1.0 cm、1.5 cm)

將 25%CaCl₂ 水溶液加入試管中特定高度(0.5~1.5 cm)並滴入 0.05 mL 的 1.5%H₂O₂

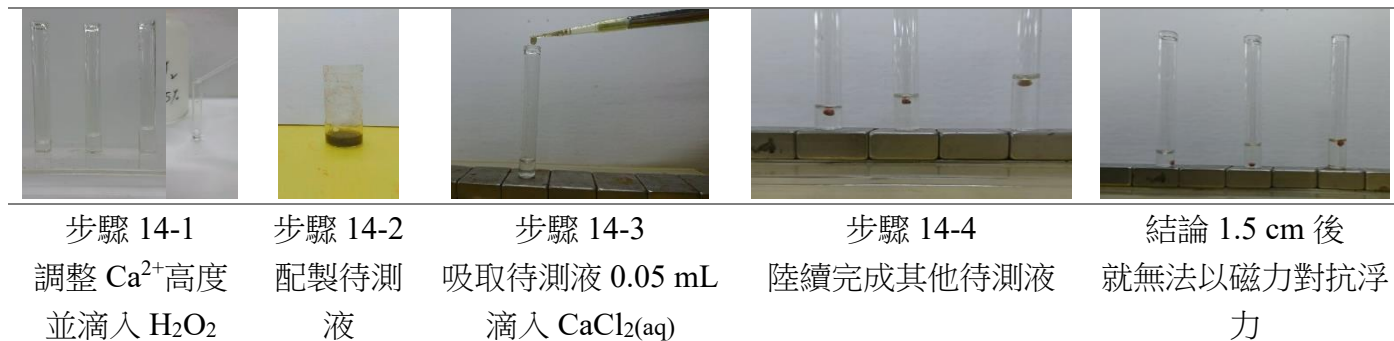
步驟 14-2 配製待測液 B

將 0.06 g 的 FeC₂O₄ 溶於 1 mL 的 6%氫氧化鈉後再加入 1 mL 的 2%海藻酸鈉

步驟 14-3 吸取 B 0.05 mL 滴入 A

步驟 14-4 觀察反應後(Fe₃O₄@海藻酸鈣)是否被磁鐵向下吸

(二) 圖例說明



實驗十五:以「海藻酸鈣微胞系統監控 Fe₃O₄ 生成速率」自創法監控草酸亞鐵在不同 NaOH 鹼性環境生成 Fe₃O₄ 的快慢

(一) 步驟

步驟 15-1 秤 0.06 g 草酸亞鐵

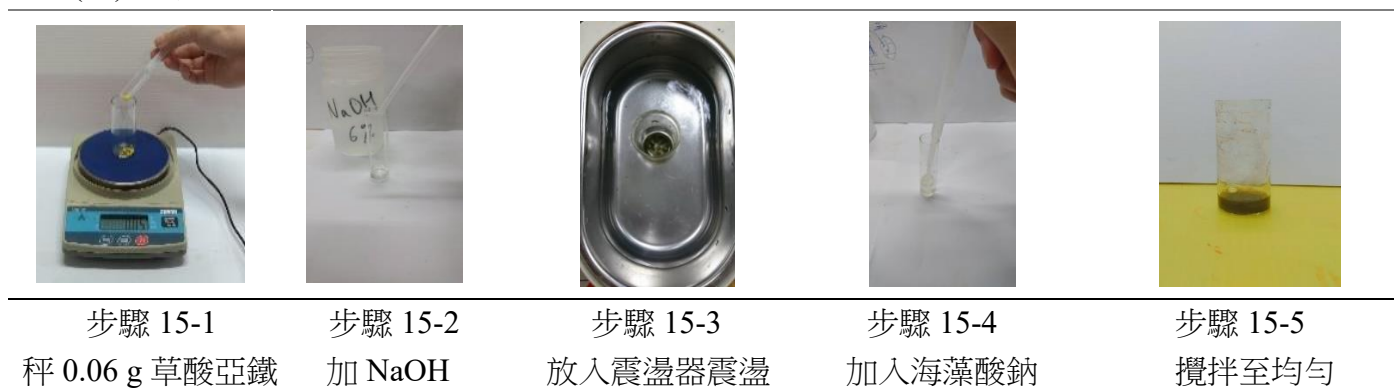
步驟 15-2 加入 10 ml 6%的氫氧化鈉水溶液

步驟 15-3 放入震盪器震盪

步驟 15-4 加入 10 ml 2%的海藻酸鈉

步驟 15-5 攪拌至均勻

(二) 圖例說明



實驗十六:以「海藻酸鈉-氯化鈣系統監控 Fe₃O₄ 生成速率」自創法監控草酸亞鐵在不同 H₂O₂ 濃度生成 Fe₃O₄ 的快慢

(一) 步驟

步驟 16-1 在試管內滴入約 0.5 cm 高度的氯化鈣

步驟 16-2 分別在氯化鈣中加入 1.5% 5% 10%雙氧水 1 滴

步驟 16-3 使用微量滴管各滴入 1 滴實驗十六配置之草酸亞鐵的海藻酸鈉鹼性水溶液

步驟 16-4 搖晃使海藻酸鈣球沒入液面

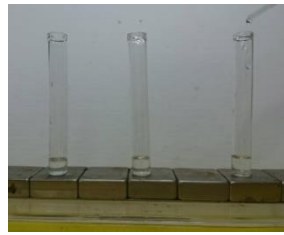
步驟 16-5 錄影並觀察結果

(二) 圖例說明



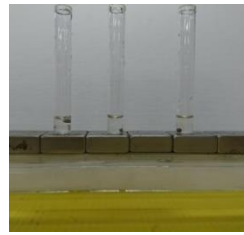
步驟 16-1

在試管內滴入約 0.5 cm 高度的氯化鈣



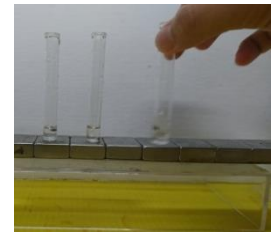
步驟 16-2

分別在氯化鈣中加入 1.5% 5% 10% 雙氧水 1 滴



步驟 16-3

使用微量滴管各滴入 1 滴草酸亞鐵的海藻酸鈉鹼性水溶液



步驟 16-4

搖晃使海藻酸鈣球沒入液面

五、以「窯燒」方法製作 Fe_3O_4 並檢測

實驗十七:以各種鐵源前驅物進行「熱裂解」製備 Fe_3O_4

(一) 步驟

步驟 17-1 分別秤取所需鐵源置入小坩堝

步驟 17-2 用紙黏土密封小坩堝

步驟 17-3 將小坩堝放入大鍋並用稻穀粉填滿

步驟 17-4 密封大坩堝

步驟 17-5 絕氧鍛燒以 600°C 鍛燒 2 小時

(二) 圖例說明



步驟 17-1

分別秤取所需鐵源置入小坩堝



步驟 17-2

用紙黏土密封小坩堝



步驟 17-3

小坩堝放入大坩堝，用稻穀粉填滿



步驟 17-4

密封大坩堝



步驟 17-5

絕氧鍛燒

實驗十八:以虎克定律檢驗磁性

(一) 步驟

步驟 18-1 用樣品瓶秤取 0.5 g

步驟 18-2 在瓶子上貼上固定用膠帶

步驟 18-3 將樣品瓶放在磁鐵上用彈簧秤拉起並用手機錄影

(二) 圖例說明



步驟 18-1

用樣品瓶秤取 0.5 g



步驟 18-2

在瓶子上貼上固定用膠帶



步驟 18-3

將樣品瓶放在磁鐵上用彈簧秤拉

實驗十九:以 Cu^{2+} 檢驗鐵元素是否存在

(一) 步驟

步驟 19-1 配製 1A 硫酸銅水溶液

步驟 19-2 找出最適當波長

步驟 19-3 將波長調整至 850nm

步驟 19-4 放入水並背景歸零

步驟 19-5 放入要測量的硫酸銅溶液

步驟 19-6 紀錄其 A 值

(二) 圖例說明



步驟 19-1

步驟 19-2

步驟 19-3

步驟 19-4

步驟 19-5

步驟 19-6

配製 1A 硫酸
銅水溶液

找出最適當波
長

將波長調整至 85

放入水並背景
歸零

放入要測量硫
酸銅溶液

紀錄其 A 值

實驗二十:以赤血鹽、硫氰酸鹽檢驗推知成分

(一) 步驟

步驟 20-1 配製赤血鹽和硫氰酸鹽水溶液各 0.005M

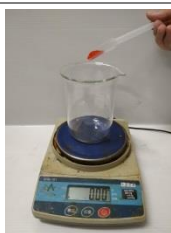
步驟 20-2 秤取少許窯燒後的鐵源

步驟 20-3 加酸(鹽酸)溶解

步驟 20-4 以滴管吸取溶液滴入配製好的赤血鹽和硫氰酸鹽水溶液

步驟 20-5 觀察顏色深淺並繪製成圖表

(二) 圖例說明



步驟 20-1

步驟 20-2

步驟 20-3

配製赤血鹽和硫氰酸鹽溶液

秤取少許窯燒後的鐵源

加酸(鹽酸)溶解



步驟 20-4

步驟 20-5

步驟 20-5

以滴管吸取溶液滴入配製好的
赤血鹽和硫氰酸鹽水溶液

觀察顏色深淺-赤血鹽

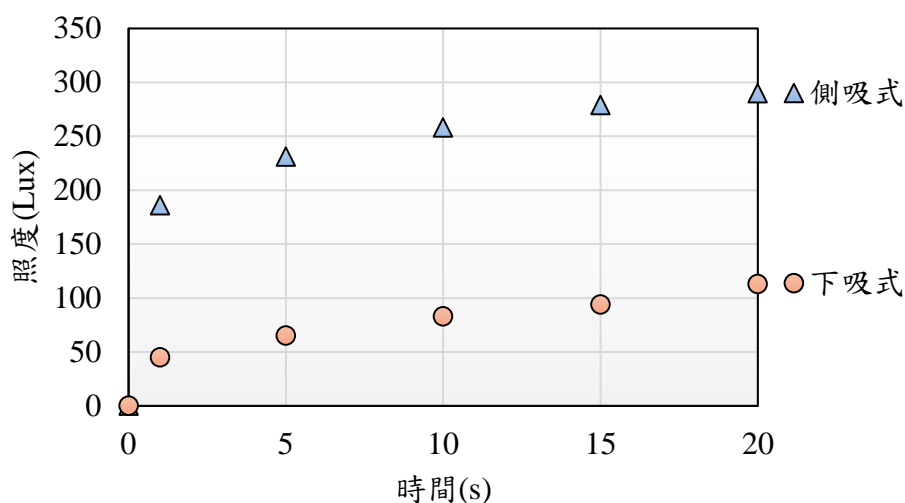
觀察顏色深淺-硫氰酸
鹽

陸、問題與討論

討論一、探討側吸式與下吸式的使用時機

【表】0.5 g 標準 Fe_3O_4 分散於 20 mL 水中受不同磁鐵設計吸引數據

照度(Lux)	側吸式	下吸式
0 秒	0	0
1 秒	186	45
5 秒	231	65
10 秒	258	83
15 秒	279	94
20 秒	290	113



【圖】側吸式裝置



【圖】下吸式裝置

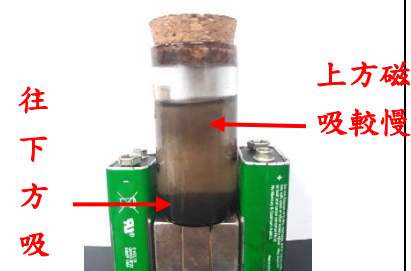
【圖】0.5 g 標準 Fe_3O_4 分散於 20 mL 水中在不同設計裝置的磁吸曲線

以 0.5 g 商用標準 Fe_3O_4 作為標準品，檢測兩種本研究設計的裝置，發現磁吸速率差 2~3 倍。

在本研究中，這兩種設計沒有好壞之分，當材料**磁力差很多**時，適合使用**側吸式**，就可以在**短時間達到鑑別磁力**的效果；不過當材料**磁力很強並且相近**時，可以**使用下吸式**，由於吸力較弱，希望藉此分辨出磁力相近的物質，其磁力大小。

此外，考慮到即使不需磁鐵，沉澱物也會因為重力而下沉等因素，若產物中含有較多非磁性物質，可能會以側吸式較適合，因為**側吸式是將沉澱物往兩側吸，可以避開向下沉降的問題**。

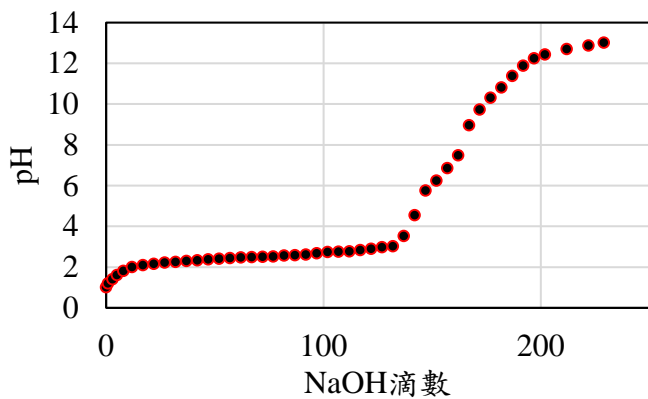
下吸式的缺點在於，遇到磁力較弱的物質時，分散於較靠近容器液面的顆粒可能會因為距離下方磁鐵太遠，而吸不到，變成必須慢慢重力沉降至某特定距離後才可受到下方磁鐵作用。



討論二、比較以 FeSO_4 或 FeCl_2 為前驅物合成 Fe_3O_4 的最佳 pH 條件

以 FeSO_4 為前驅物合成之 Fe_3O_4 磁性較強，較佳的合成條件在 pH11~12 附近。

實驗發現，pH=7(含)以上才具有明顯的磁性，實驗開始對 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 溶液滴加鹼時，溶液會出現棕色沉澱物，這些棕色沉澱物在 pH=7 以上時會轉黑，對照 Fe_3O_4 的滴定曲線，可知 pH3 附近沉澱反應被活化，產生大量沉澱，接著曲線會持平一段距離，此時添加更多的鹼並不會使 pH 有大幅度的上升，這是因為添加的 OH 都被消耗掉，直到沉澱結束後，多出來的 OH 就會使 pH 飆升，根據實驗結果，水中的鹼度必須提高到特定值，沉澱物才能轉成磁性物質，以觀察到的物理性質來看，隨著鹼度提高，沉澱產物便會變得越來越緻密，可能影響其磁性。



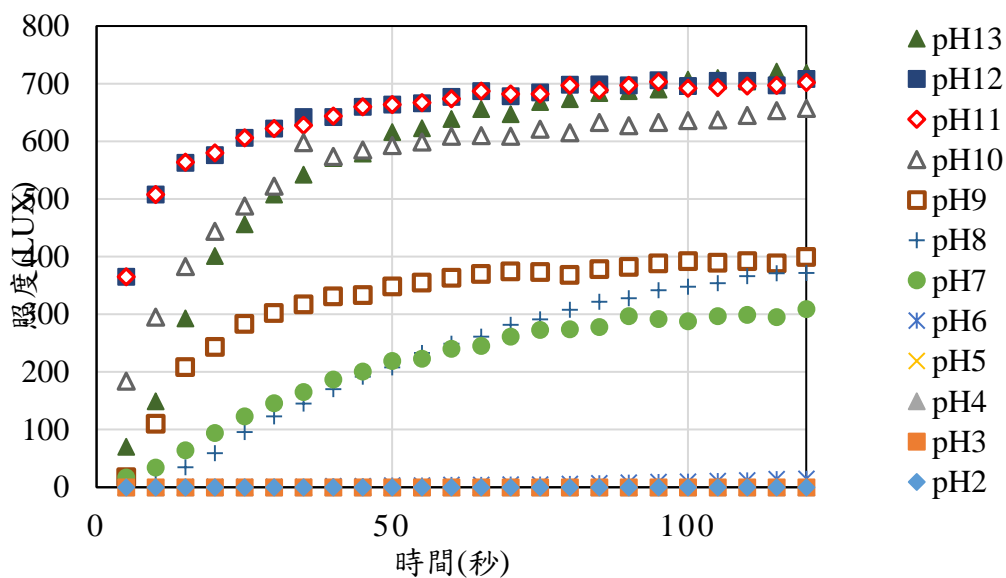
【圖】以 $\text{FeSO}_4/\text{FeCl}_3$ 為前驅物合成 Fe_3O_4 的 NaOH 滴定曲線(定性實驗，NaOH 約為 1 M)



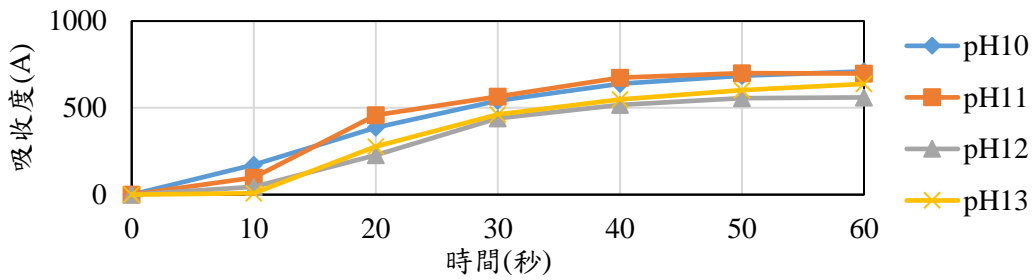
pH 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13
【圖】以 FeSO_4 為前驅物合成 Fe_3O_4 在不同 pH 下的沉澱物外觀及磁性



pH 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13
【圖】以 FeSO_4 為前驅物合成 Fe_3O_4 在不同 pH 下的沉澱物完全靜置沉降後



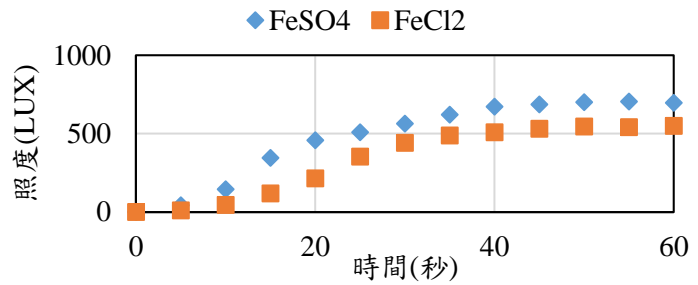
【圖】使用 FeSO_4 在不同 pH 下的 Fe_3O_4 沉澱物在自製儀器(側吸式)的磁吸曲線



【圖】使用 FeSO₄ 在不同 pH 下的 Fe₃O₄ 沉澱物在自製儀器(下吸式)的磁吸曲線

由於 pH10~12 太接近，為了驗證哪一個 pH 所生成的產物較強，實驗改以「下吸式」裝置再測量一次，如上圖，得知最佳的合成 pH 為 11 左右，而 pH13 的磁性反而變差。

實驗也使用 FeCl₂ 替換 FeSO₄ 作為亞鐵源，嘗試做了 pH2~13，發現趨勢性大致與 FeSO₄ 相同，只是磁吸曲線偏低，以肉眼觀察覺得磁性差不多，而 FeCl₂ 所得到的 Fe₃O₄ 得到的飽和曲線照度較低，可能是因為 FeCl₂ 藥品特別容易生鏽，所以水中反而混雜有部分不溶於水的氧化鐵，導致偏差。



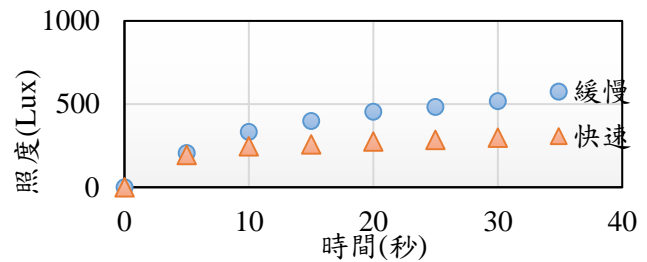
【圖】比較 FeSO₄ 或 FeCl₂ 在 pH=11 條件合成之 Fe₃O₄ 沉澱物在自製儀器(下吸式)的磁吸曲線

討論三、探討「緩慢沉澱合成法」及「快速高鹼沉澱法」對生成 Fe₃O₄ 的磁性影響

固定以 FeSO₄ 為前驅物，改變不同與鹼水溶液混合方式。

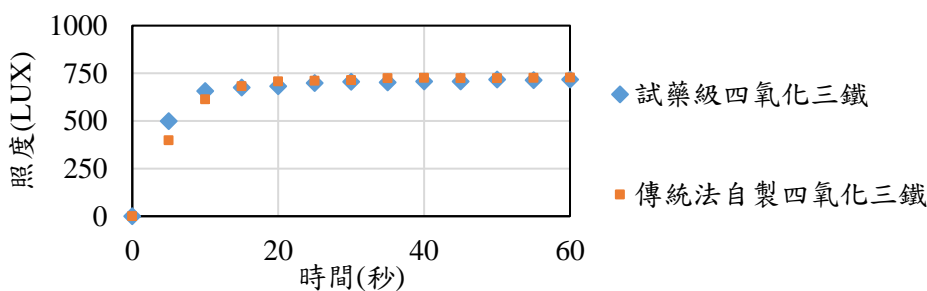
根據文獻^[3]，Fe₃O₄ 的磁性大小可能受到顆粒大小的影響，而顆粒大小則可能因為人為實驗操作，為了確定這項變因，探討滴加鹼的快慢是否會影響到磁性，實驗以氫氧化鈉水溶液緩慢滴加至 Fe²⁺/Fe³⁺ 中使其 pH=12，或是配好一杯大杯的 pH=12 的氫氧化鈉水溶液後將 Fe²⁺/Fe³⁺ 直接倒入，探討兩者所生成的 Fe₃O₄ 磁性強弱。實驗結果表示：兩操作所製成之 Fe₃O₄ 磁性有差。

兩不同操作心得：緩慢調整 pH 較花時間，而快速高鹼沉澱就只是大約知道要加多少，然後一口氣開攪拌全倒進去，原本我們以為緩慢是比較好的，因為做好後就直接測量磁吸曲線。但事實上，靜置一天後，緩慢法或是快速法，磁吸曲線會越來越接近，這告訴我們改變物裡混合的手段、加入的快慢，並無法實際大幅度改變 Fe₃O₄ 產物的磁性大小。



【圖】pH=12 下，使用不同過程合成方式得到之 Fe₃O₄ 沉澱物在自製儀器的磁吸曲線

討論四、以磁吸裝置比較



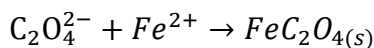
【圖】以試藥級四氧化三鐵作為對照組，與傳統法自製四氧化三鐵利用自製儀器的磁吸曲線做比較

討論五、探討合成草酸亞鐵前驅物的最佳 $Fe^{2+}/oxalate$

製備草酸亞鐵最佳比例為草酸/亞鐵莫耳比 3 : 1。

草酸亞鐵是將草酸水溶液與硫酸亞鐵水溶液混合得到的沉澱物，草酸亞鐵對水的溶解度 $0.097 \text{ g}/100 \text{ mL}$ 。

以直接混合方法得到的草酸亞鐵，沉澱速率慢，急著過濾的話，顆粒較小的沉澱物易穿透濾紙，實驗也發現草酸亞鐵溶於水會使水溶液黃黃的，黃黃的濾液(未沉澱完全)在穿透濾紙後，也會在過一陣子後於濾瓶內部產生黃色沉澱。



從草酸亞鐵的化學式來看，草酸根與亞鐵進行沉澱的比例應為 1 : 1，但老師認為環境由草酸提供的酸性會使得草酸亞鐵的溶解度增加(因為 $C_2O_4^{2-}$ 與 H^+ 結合使得 $C_2O_4^{2-}$ 濃度下降，根據勒沙特列原理使平衡向左)，雖然添加鹼可以抑制 H^+ 對沉澱複溶的影響，但實驗又顧慮到添加鹼可能會使溶液產生 $Fe(OH)_2$ ，因此決定藉由以添加更多草酸來提高水中 $C_2O_4^{2-}$ 比例使增加平衡向右的趨勢，實驗以改變不同草酸/亞鐵莫耳比例得到結果如右圖，將濾液以氫氧化鈉進行檢驗，發現草酸/亞鐵為 3 : 1 以上時能有效沉澱水中 Fe^{2+} 。

備註：草酸亞鐵 $K_{sp}=2.1 \times 10^{-7}$

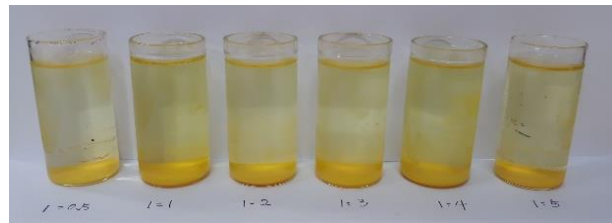
氫氧化亞鐵 $K_{sp}=1 \times 10^{-15}$

氫氧化鐵 $K_{sp}=1.1 \times 10^{-36}$

因此濾液中的亞鐵遇到鹼會先形成氫氧化亞鐵，但是時間一久，溶液中高濃度的草酸根會再次與亞鐵結合，因此氫氧化亞鐵又會消失，若氫氧化亞鐵過量，則會被水中的氧氣氧化而形成棕色氫氧化鐵，因此，若出現棕色氫氧化鐵沉澱，就表示該合成條件中的濾液中殘存較多的亞鐵離子，反之，若濾液澄清，底部出現黃色草酸亞鐵沉澱，就表示殘存的亞鐵離子較少。

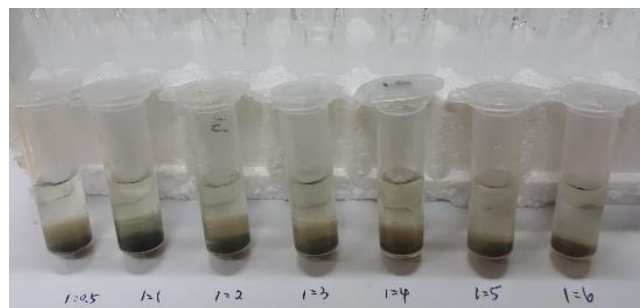


【圖】實驗初步亂做的不同克數比草酸亞鐵水溶液過濾結果



0.5/1 1/1 2/1 3/1 4/1 5/1 6/1

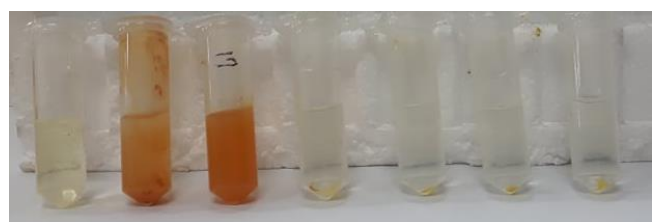
【圖】不同草酸/亞鐵莫耳比混合後的沉澱溶液



0.5/1 1/1 2/1 3/1 4/1 5/1 6/1

【圖】將濾液加入兩滴鹼觀察沉澱結果。

(底部出現墨綠色沉澱 $Fe(OH)_2$ 。)



0.5/1 1/1 2/1 3/1 4/1 5/1 6/1

【圖】靜置 1 天，沉澱複溶後的結果

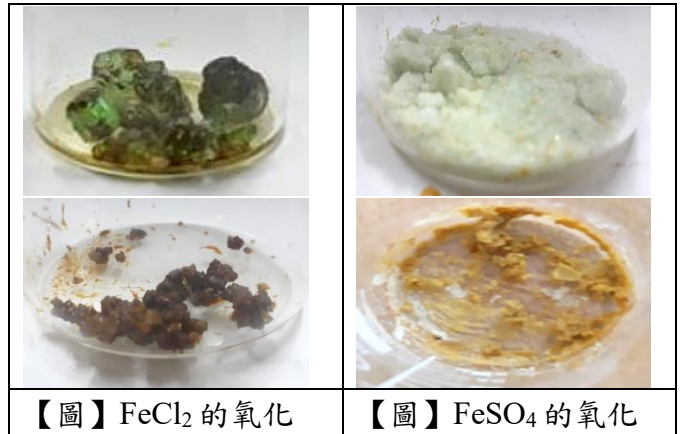
討論六、探討以草酸亞鐵為前驅物合成 Fe_3O_4 的構想與方法改良

氯化亞鐵本身吸濕性極強，為高度不穩定性，即使保存於瓶中也非常容易氧化，與廠商購得的氯化亞鐵經常裹著棕色雜質(正常為綠色晶體)；而硫酸亞鐵算是較常見的亞鐵來源，不過其接觸空氣也會逐漸氧化，雖然穩定性尚可，但經由討論，希望能尋找更穩定的亞鐵前驅物，來製備 Fe_3O_4 。

草酸是一種用於漂白稻草的還原劑，資料顯示草酸可以與亞鐵沉澱形成草酸亞鐵，經過我們的測試，草酸亞鐵不論是泡在水中或是暴露於空氣中，都很穩定，甚至泡在酸中或是 $\text{pH}<10$ 的水溶液一樣十分穩定，推測是草酸根為還原劑具有抑制亞鐵生鏽的效果，因此如果能開發出利用草酸亞鐵來製成 Fe_3O_4 的方法，將會更實用，文獻^[1]提到直接將草酸亞鐵加熱就可以得到 Fe_3O_4 並伴隨奈米鐵粉的產生，鐵粉如果在高溫下與空氣作用也會轉變成 Fe_2O_3 (紅)或是 Fe_3O_4 (黑)，如此看來，以加熱作為手段下得到的 Fe_3O_4 不僅雜質多、顆粒大小必定也不均，因此實驗嘗試開發以「水溶液」方法來製作純度更高的 Fe_3O_4 ，根據文獻^[2]，緩慢氧化法可以做出顆粒均勻的產物，因此實驗著手於設計：只用草酸亞鐵作為前驅物在雙氧水氧化下得到 Fe_3O_4 。

實驗一開始都是失敗的，因為草酸亞鐵若直接接觸到雙氧水會直接轉成棕色沉澱，如圖，原本以為可能是雙氧水濃度太高導致，不過即使降低雙氧水濃度一樣無法產生磁性物質。

由於雙氧水本身提供酸性環境，考慮之前傳統方法^[3]的 Fe_3O_4 都是在鹼性下才生成，也有些^[4]是使用氨水作為鹼性條件。因此實驗決定要將草酸亞鐵與雙氧水反應時的條件改成鹼性環境試試，如圖，實驗發現草酸亞鐵在鹼性環境下會釋放出 Fe^{2+} (溶液變成綠色)，並且有 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 膠體出現，若在此時加入雙氧水，溶液中會出現大量氣泡，綠色部分產生氣泡後就會變色，大部分地方都會轉成紅棕色，也有些位置出現黑色，而這些新生成的固體都會受到強力磁鐵的吸引，剛開始磁性不強，當氣泡消失後就會轉強。



【圖】 FeCl_2 的氧化

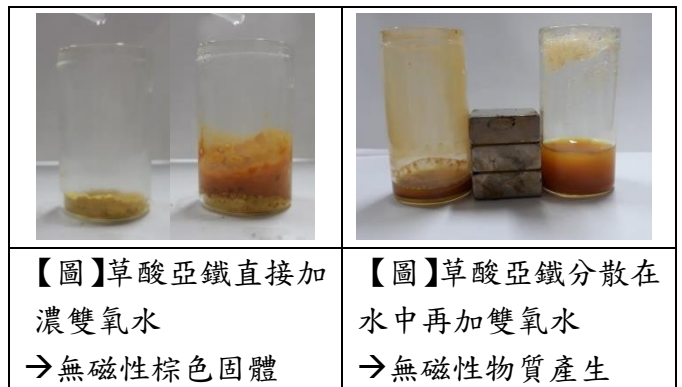
【圖】 FeSO_4 的氧化



【圖】草酸亞鐵經直接加熱後可生成磁性物質

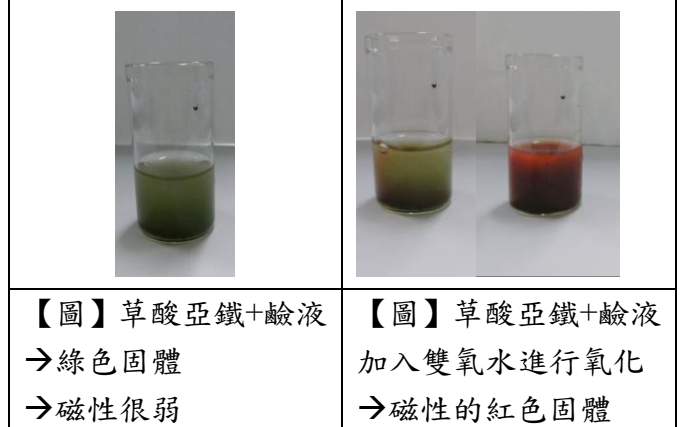
[1] Journal of Materials Chemistry 16(13) · March 2006

[2] Science and Technology, Vol.39 No.3, Jun. 2008



【圖】草酸亞鐵直接加濃雙氧水
→無磁性棕色固體

【圖】草酸亞鐵分散在水中再加雙氧水
→無磁性物質產生



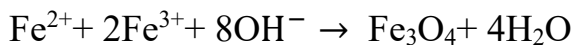
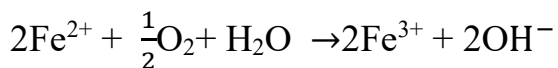
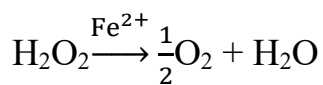
【圖】草酸亞鐵+鹼液
→綠色固體
→磁性很弱

【圖】草酸亞鐵+鹼液加入雙氧水進行氧化
→磁性的紅色固體

討論七、探討以草酸亞鐵為前驅物合成 Fe₃O₄ 的方法及改良-探討最佳 NaOH%

如圖是草酸亞鐵 FeC₂O₄ 在不同 pH 時的溶液顏色，實驗發現 pH10(含)以下，草酸亞鐵不與鹼作用，混合液為草酸亞鐵原本粉末顏色(黃色)；反應在 pH=11(含)以上被活化，pH=12 時溶液變成墨綠色，推測是由於草酸亞鐵結構中 Fe²⁺ 亞鐵離子的釋放，溶液同時也產生許多 Fe(OH)₂ 膠體，這些膠體能在溶液中懸浮許多而不沉降，當 pH=14 時溶液變為淡綠色，而溶液中的 Fe(OH)₂ 膠體則偏白。

加入 1 滴雙氧水後，溶液隨即發生氧化反應，溶液出現大量氣泡，反應式如下：

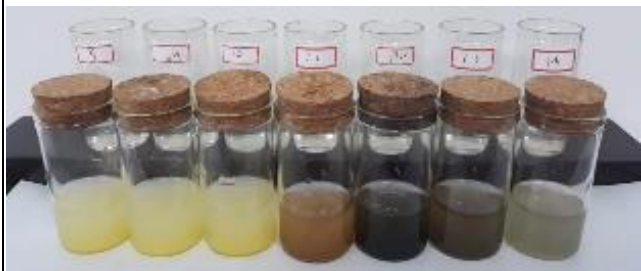


出現氣泡的位置則逐漸開始產生磁性物質，會受到強力磁鐵的吸引，發現 pH=11 時產生的磁性物質磁性極弱，pH=12 之後磁性物質的磁性大幅提升，不過 pH=14 時磁性又大幅下降，以上本研究部份用感官辨別的初步實驗，也只是「定性測試」，接著就要精確將結果數據化。

實驗以 1%~10% 的氫氧化鈉水溶液代表 pH12~13 附近區間的鹼性環境，重複上述實驗步驟，實驗發現 3%~5% 的產物偏黑，並且將溶液透過自製檢測器測量其磁性強弱，發現磁吸結果具有鑑別度，以 3% 氫氧化鈉合成之產物磁吸曲線最快達到飽和，由此可知鹼性不夠或鹼性太強都無法得到較多的磁性產物，反之可能得到的是磁性較弱的產物，或是沒有磁性的沉澱物，進而使磁吸曲線平躺在 X 軸上。

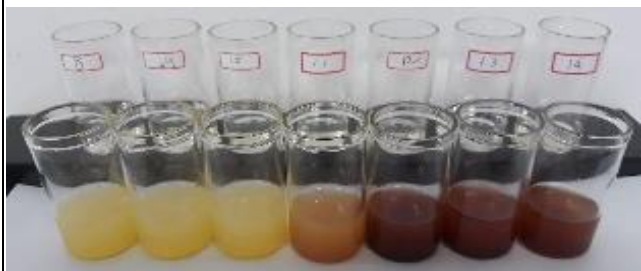
實驗發現草酸亞鐵在適當的鹼性條件進行氧化，才能越黑，產物的磁吸曲線才能越快達到飽和，這說明要利用「草酸亞鐵搭配雙氧水」方法來製成 Fe₃O₄ 是可行的。

雖然利用本研究方法製成之 Fe₃O₄ 磁性較弱，之後仍會繼續研究提高磁性強度的方法。



pH8 pH9 pH10 pH11 pH12 pH13 pH14

【圖】0.5 克 FeC₂O₄ 分散於 10 mL 不同 pH 的氫氧化鈉水溶液中



pH8 pH9 pH10 pH11 pH12 pH13 pH14

【圖】0.5 克 FeC₂O₄ 分散於 10 mL 不同 pH 的氫氧化鈉水溶液中並加入 1 滴 35% 雙氧水

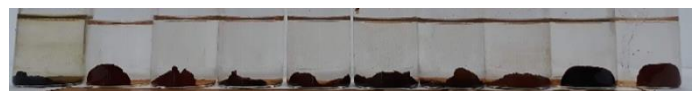


【圖】0.5 克 FeC₂O₄ 分散於 10 mL 不同濃度的氫氧化鈉水溶液中



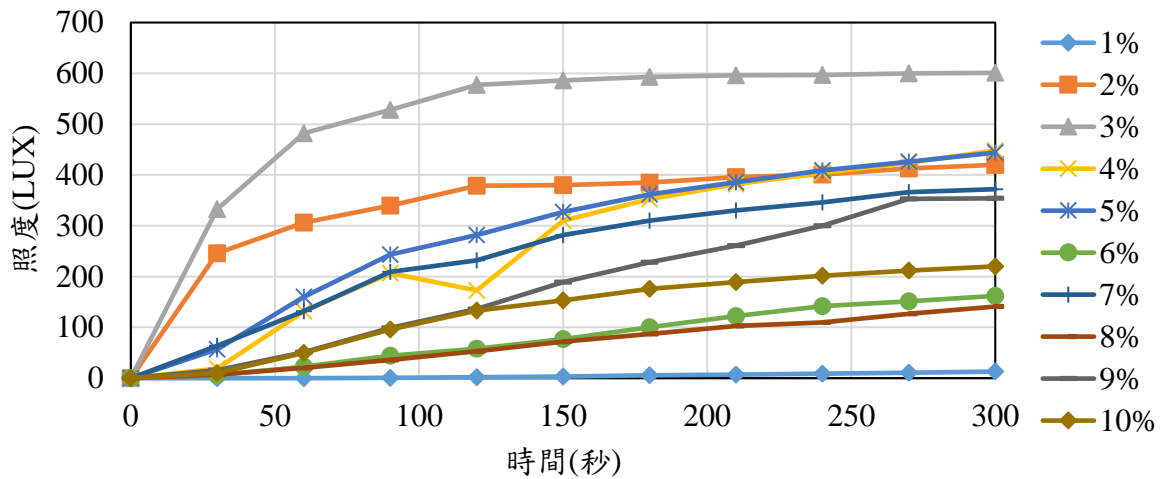
1% 2% 3% 4% 5% 6% 7% 8% 9% 10%

【圖】0.5 克 FeC₂O₄ 分散於 10 mL 不同濃度的氫氧化鈉水溶液中並加入 1 滴 25% 雙氧水



1% 2% 3% 4% 5% 6% 7% 8% 9% 10%

【圖】不同鹼性強度合成之產物經靜置一天完全沉降後的溶液外觀

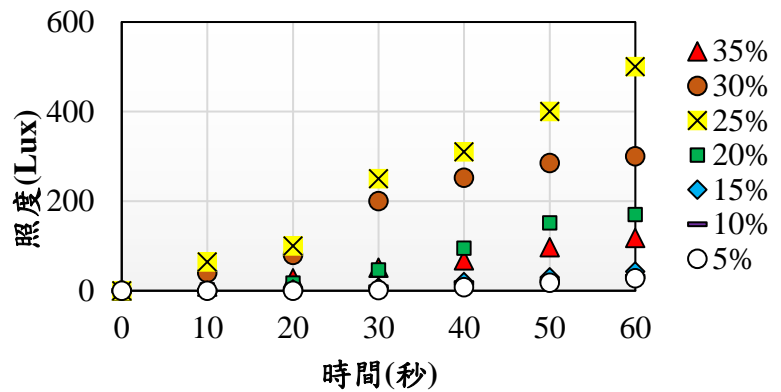


【圖】FeC₂O₄ 經不同濃度%的氫氧化鈉水溶液合成之產物經自製儀器測定的磁吸曲線

討論八、探討以草酸亞鐵為前驅物合成 Fe₃O₄ 的方法及改良-探討最佳 H₂O₂%

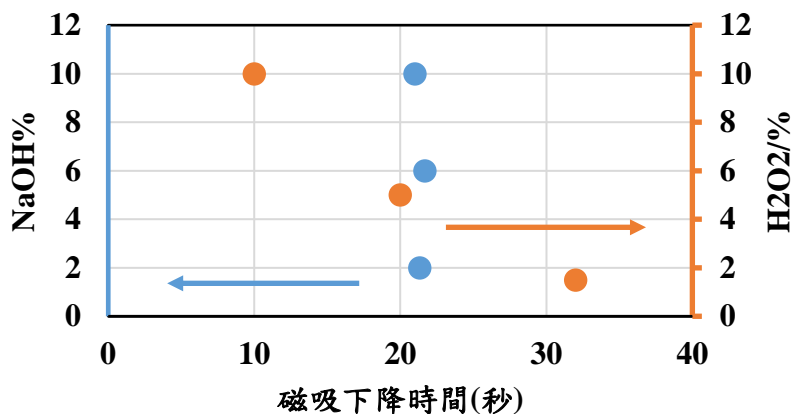
實驗發現，利用草酸亞鐵作為前驅物以氧化方法得到磁性較強的 Fe₃O₄，添加 25% 的雙氧水 0.05 mL 最佳。在已選擇最適當的鹼性環境(3%NaOH 鹼性約 pH11.5 附近)下，Fe²⁺ 被氧化生成 Fe³⁺ 的速率要與 Fe₃O₄ 沉澱速率做搭配，且

Fe³⁺ 產生之速率不能過慢或過快，否則會發生 Fe³⁺ 會與鹼生成不具磁性的氫氧化鐵，當沉澱物中 Fe(OH)₃ 比例太多，磁吸曲線的就越接近水平。



【圖】滴加不同 H₂O₂% 反應生成之 Fe₃O₄ 的磁吸曲線

討論九、探討以草酸亞鐵為前驅物在不同條件下(NaOH%、H₂O₂%)合成 Fe₃O₄ 的反應速率



【圖】不同 NaOH、H₂O₂% 反應生成之 Fe₃O₄ 的磁吸下降時間

因此單鐵源氧化法生成 Fe₃O₄ 的反應速率與 NaOH% 較無關，與 H₂O₂% 較有關。

討論十、探討以窯燒(熱裂解)方法製備磁性物質的可行性

窯燒前/窯燒後

硝酸鐵	草酸亞鐵	硫化鐵	硫化亞鐵
碳酸鐵	碳酸亞鐵	磷酸鐵	磷酸亞鐵
硫酸鐵	硫酸亞鐵	氯化鐵	氯化亞鐵

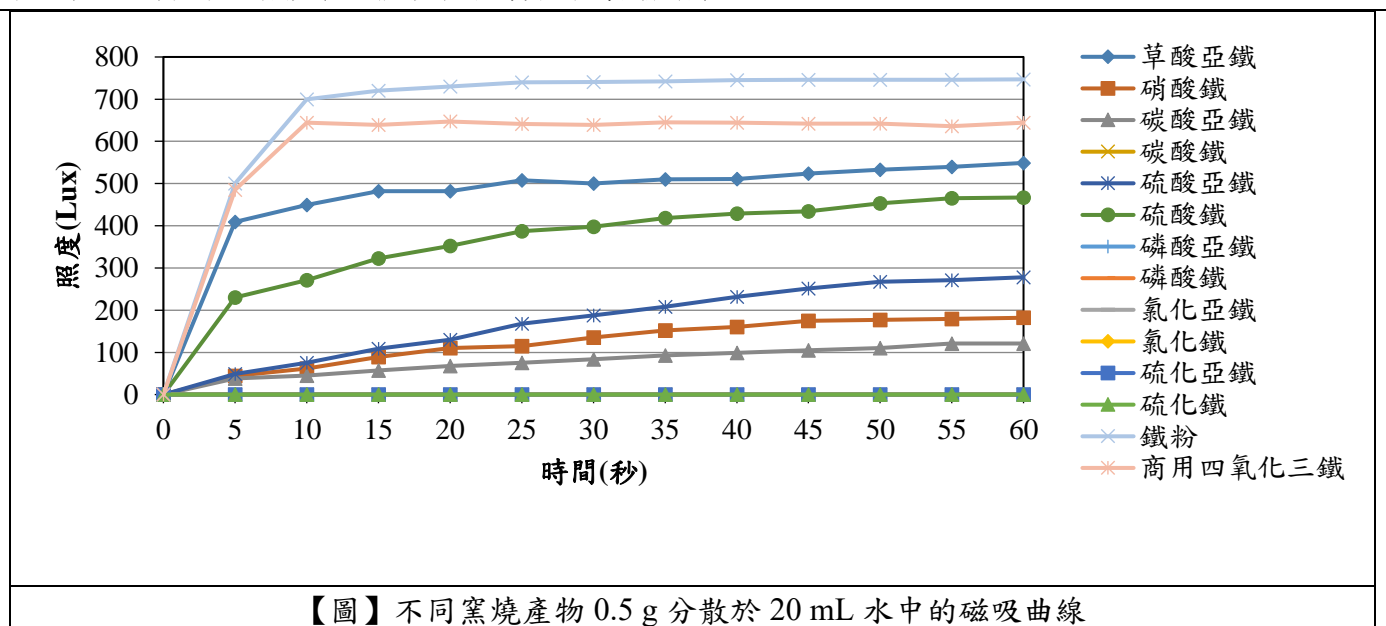
- 1.從外觀看來，幾乎所有產物都是「黑色」的「粉末」。符合四氧化三鐵的外觀。
- 2.有些鐵的起始物是晶體，在窯燒後都會變為粉狀。

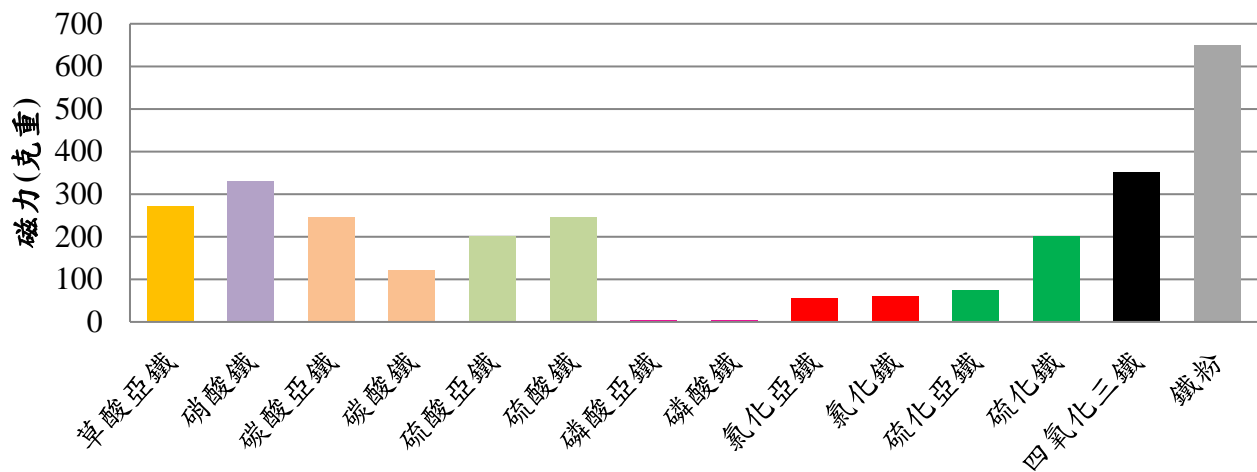
此外實驗也探討原料的克數轉換率

硝酸鐵	草酸亞鐵	硫化鐵	硫化亞鐵
1→0.319	1→0.437	1→0.32	1→0.4
碳酸鐵	碳酸亞鐵	磷酸鐵	磷酸亞鐵
1→0.514	1→0.530	1→0.204	1→0.2
硫酸鐵	硫酸亞鐵	氯化鐵	氯化亞鐵
1→0.430	1→0.409	1→0.2	1→0.2

不過有時候，產物潮濕，也烘不太乾，所以重量的數據頂多就參考。

討論十一、探討以磁吸裝置及虎克定律共同檢驗磁性





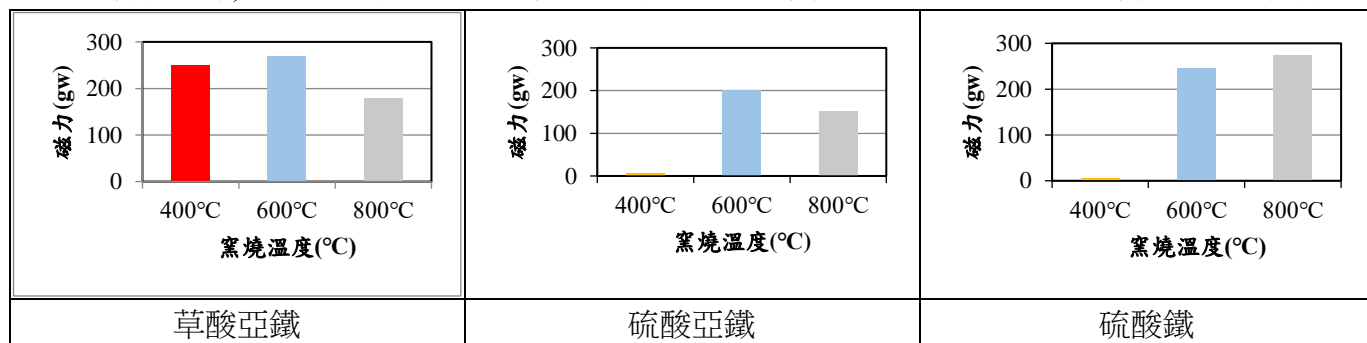
【圖】不同鐵起始物窯燒後 0.5 g 產物的虎克數據(右一右二為對照組)

比較

可得知以草酸亞鐵作為前驅物所製成的 Fe_3O_4 磁性最佳。硝酸鐵和硫化鐵的產物因含有不具磁性的雜質，導致影響其氬氬雷射照度曲線效果很差。因此我們再以虎克定律做為檢測磁性的輔助，從長條圖可看出，硝酸鐵的所需拉力最強，緊接著是草酸亞鐵及硫化鐵。

討論十二、探討不同窯燒溫度

綜合討論 11 結果，考慮產物磁性再強(去除磷酸鹽)，若雜質很多也不考慮的話(去除硫化物、硝酸鹽、氫氧化物等)，那麼磁性及純度具佳的剩下硫酸鹽。實驗進一步探討溫度對形成 Fe_3O_4 影響。



【圖】本實驗選用三種鐵起始物 0.5 g 在不同窯燒溫度後的虎克數據

這項實驗以道爾頓原子說的第四假設為基礎，當能量足夠使化學變化時，原子只是重新排列組合。從上圖的數據中我們可以發現：

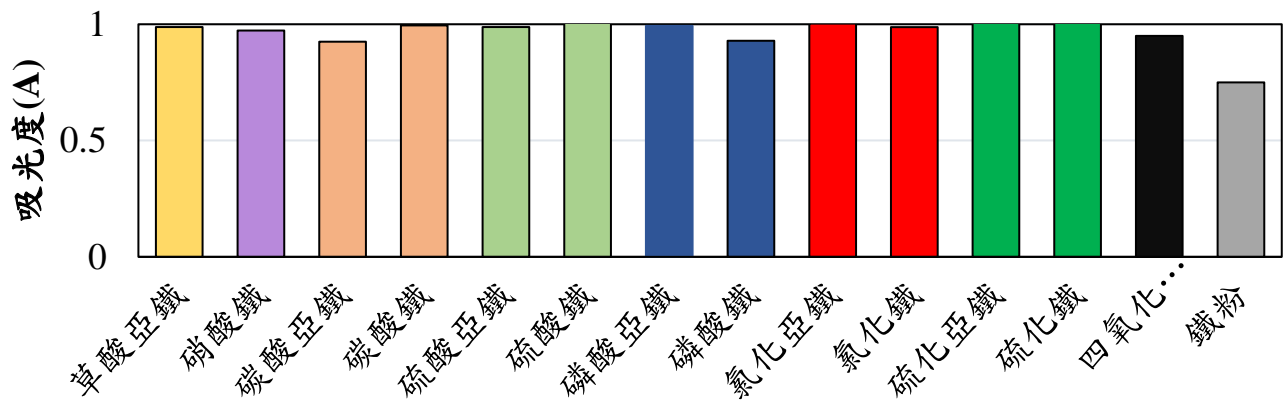
400°C 時除了草酸亞鐵外皆沒有磁性，推測因為草酸亞鐵為起始物的活化能最低，所以在能量一定的狀況下，草酸亞鐵的轉換百分比比較高，在 600°C 時可能落在最適合的反應溫度內，而 800°C 我們推測在這種溫度下可能會使結構或晶形產生變化，所以會影響磁性。

而草酸亞鐵 → 四氧化三鐵的活化能最低

【圖】不同窯燒溫度對產物磁性、轉換百分比的影響

討論十三、探討以置換銅離子活性判斷產物是否為 Fe_3O_4

活性大的金屬例如鐵，可以在水溶液中置換出銅離子，使之形成紅色的銅析出，為取代反應。本實驗使用此法的時機在於當不確定產物中是否含有鐵元素時，可以在產物中加入 1A 銅離子，並觀察水溶液褪色情況，由於檢驗時，只使用微量的產物進行測試，於是以分光光度計 850 nm 的偵測光吸收度代替人的眼睛來讀取數據，藉此得知是否反應以及反應程度。



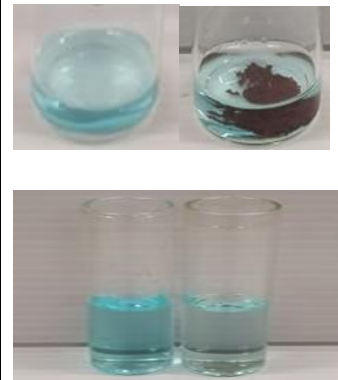
【圖】銅離子被鐵元素置換情形

從實驗結果可排除磁性產物是「鐵」的可能性。

鐵起始物在窯燒高溫中形成鐵氧體，而鐵氧體中的鐵離子不與 Cu^{2+} 反應，亞鐵離子也不與 Cu^{2+} 反應的情況下，表示 Cu^{2+} 不會褪色。而本實驗部分的數據均在 1.0 A 附近，與對照組鐵粉數據相差甚遠。

在 1A 附近的鐵源我們推測都是形成 Fe_3O_4 所以數據接近 1A，硫化鐵推測因有雜質懸浮導致溶液超過 1A，碳酸亞鐵跟磷酸鐵推測起始物氫氧化鐵含量多，以致產物內含鐵原子多，產生置換反應，使銅離子濃度降低，光度數據也較低。

推測含鐵原子的吸光度數據即會下降。



備註：由還原電位可知：亞鐵離子也不與 Cu^{2+} 反應

參考資料維基百科

[https://en.wikipedia.org/wiki/Standard_electrode_potential_\(data_page\)](https://en.wikipedia.org/wiki/Standard_electrode_potential_(data_page))

$\text{Cu}^{2+} + 2e^-$	\rightleftharpoons	$\text{Cu}_{(s)}$	$\Delta E = +0.34/e^-$
Fe^{2+}	\rightleftharpoons	$\text{Fe}^{3+} + e^-$	$\Delta E = -0.77/e^-$

討論十四、探討以赤血鹽-硫氰酸鹽方法判斷產物是否為 Fe_3O_4

【表】以赤血鹽-硫氰酸鹽方法分析產物成分

	草酸根		硝酸根		碳酸根		硫酸根		磷酸根		氯離子		硫離子		對照組	
	Fe^{2+}	Fe^{3+}	Fe^{2+}	Fe^{3+}	Fe^{2+}	Fe^{3+}	Fe^{2+}	Fe^{3+}	Fe^{2+}	Fe^{3+}	Fe^{2+}	Fe^{3+}	Fe^{2+}	Fe^{3+}	Fe	Fe_3O_4
A																
B																

A 列為 0.005 M 硫氰酸鹽反應之結果；B 列為 0.005 M 赤血鹽反應之結果。

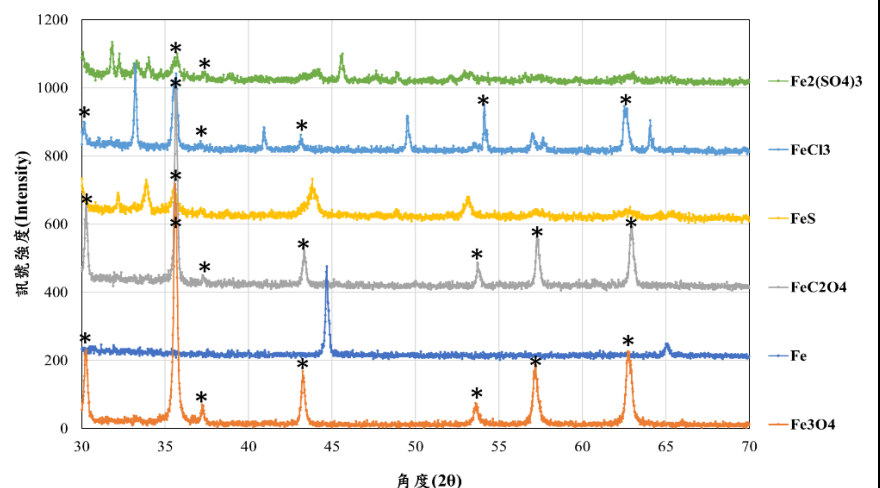
從顏色深淺可以大致判斷，產物溶於酸中 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 之比例。對照組鐵粉呈現 Fe^{2+} 佔大部分，而 Fe^{3+} 幾乎沒有，四氧化三鐵則是 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 皆有。再以 A、B 兩溶液對產物進行檢測，便可推測做出的為何產物。而我們也可以透過顏色變化的深淺來判斷含離子的多寡，在 A 組實驗裡我們可以看出鐵粉不變色，推測不具有 Fe^{3+} 離子，而在 B 組實驗裡則是發現磷酸亞鐵只有微小變色，表示 Fe^{2+} 極為少量。

討論十五、推知各種鐵起始物形成 Fe₃O₄ 的反應方程式

	推測的反應方程式	理由
草酸亞鐵	$\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{FeCO}_3 + \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ $\text{FeCO}_3 \rightarrow \text{FeO} + \text{CO}_2$, $\text{FeO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2$	因產物具三價鐵，推測是水在高溫下使 Fe ²⁺ 氧化，由 2+ 轉變為 3+。
硝酸鐵	$6\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \rightarrow 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + 5\text{O}_2 + 18\text{NO}_2$	因產物具二價鐵，推測是 O 使 Fe ³⁺ 離子還原，由 3+ 轉變為 2+
碳酸亞鐵	$\text{FeCO}_3 \rightarrow \text{FeO} + \text{CO}_2$, $\text{FeO} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$	產物滴加酸會產生 CO ₂ ，推知產物為碳酸鹽。
碳酸鐵	$\text{Fe}_2(\text{CO}_3)_3 \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$	雖然使用的是碳酸根，但形成的沉澱應為氫氧化鐵，OH 擔任還原劑
硫酸亞鐵	$3\text{FeSO}_4 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + 3\text{SO}_2 + \text{O}_2$	因產物具三價鐵，推測是 S 使 Fe ²⁺ 氧化，由 2+ 轉變為 3+。
硫酸鐵	$\text{FeSO}_4 + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{SO}_2 + \text{O}_2$	經過驗證：試藥級硫酸鐵含有 Fe ²⁺ 、Fe ³⁺ 離子，因此再由氧化還原反應形成 Fe ²⁺ 、Fe ³⁺ 。
磷酸亞鐵	$\text{Fe}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$ (?)	磷酸根與 Fe ²⁺ 只有極低機率放出氧與鐵結合，因此推測產生極少數磁性物質為沉澱氫氧化亞鐵所致。
磷酸鐵	$\text{Fe}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$ (?)	磷酸根與 Fe ³⁺ 只有極低機率放出氧與鐵結合，因此推測產生的磁性物質為氫氧化鐵所致。
氯化亞鐵	$\text{FeCl}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{Cl}_2$ (?)	推測有磁性是因裝填過程中被氧化，帶有 O ₂ 。
氯化鐵	$\text{FeCl}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{Cl}_2$ (?)	推測有磁性是因裝填過程中有氧化，帶有 O ₂ 。
硫化亞鐵	$\text{FeS} + \text{Fe}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{SO}_2 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (?)	推測為混和物，因溶液配製會帶氫氧根，使含有 FeS 跟 Fe(OH) ₃ ，而 Fe ²⁺ 難跟 S ²⁻ 結合所以多跟 OH 結合。
硫化鐵	$\text{Fe}_2\text{S}_3 + \text{Fe}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{SO}_2 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (?)	推測為混和物，因溶液配製會帶氫氧根，使含有 FeS 跟 Fe(OH) ₃ ，而 Fe ²⁺ 難跟 S ²⁻ 結合所以多跟 OH 結合。

討論十六、探討以 XRD 判斷產物

本實驗借助大學端儀器，X 光繞射光譜 (XRD)，來印證我們的銅離子和價數檢驗實驗。從圖中可發現，以草酸亞鐵煅燒製成的產物，訊號和市售 Fe₃O₄ 幾乎吻合。我們也發現有些產物出現既不是 Fe 也不是 Fe₃O₄ 的訊號，例如硫酸鐵的產物磁力很強、純度也算高，卻不是 Fe 也不是 Fe₃O₄，有查詢資料顯示，含有 Fe_(1-x)S (黃磁鐵礦) 的訊號，FeS 產物也是，這也合理說明硫化物產物磁性強於氯化物產物的現象，往後會繼續探討。而氯化鐵則是在氧氣不足的情況下產生具雜質的 Fe₃O₄。

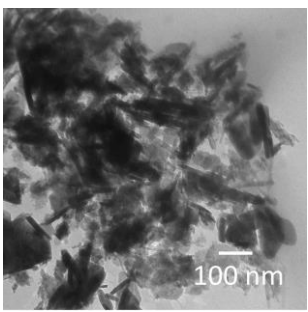
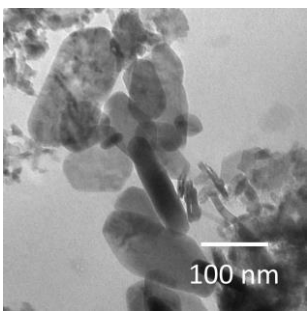
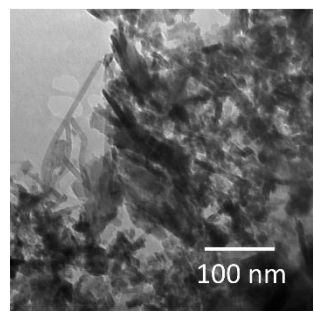
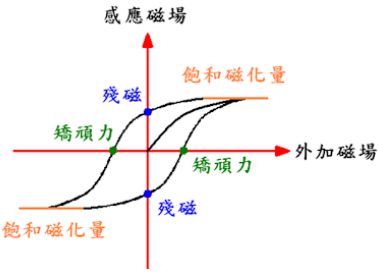
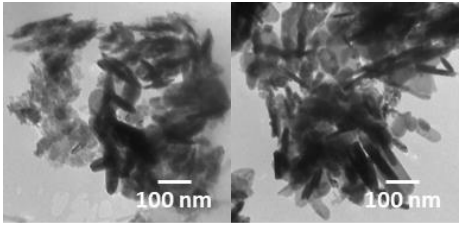


【圖】X 光繞射光譜(晶體指紋)



柒、市賽後研究-鑑定

本研究草酸亞鐵窯燒後產物雖然磁性強，但是易聚集且比重大，分散性差故推論其並非奈米材料。

因此實驗進一步將草酸亞鐵氧化法所合成之產物 Fe_3O_4 以穿隧式電子顯微鏡(TEM)進行鑑定，如圖：

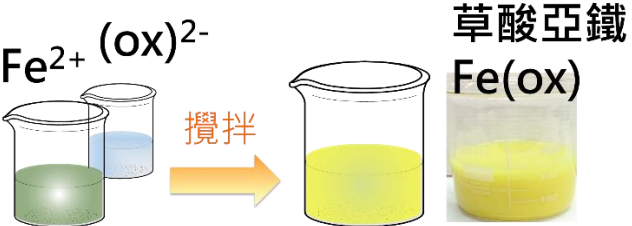
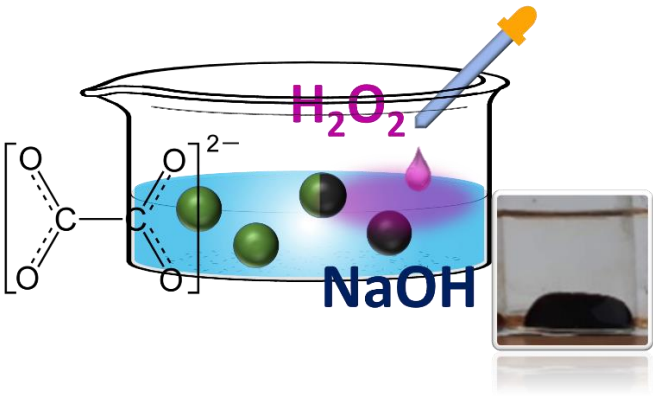
<p>局部外觀看起來，大小約為 100 奈米的片狀結構，由於具有磁性的緣故，有聚集的傾向。也有一些區域，是屬於棒狀奈米粒子聚集。而他們的平面尺度明顯小於 100 nm。故屬於奈米級材料。</p>			
<p>【圖】 TEM image of synthesized iron oxide black</p>			
<p>磁滯曲線可進一步得知本研究合成黑氧化鐵之亞鐵磁、順磁的特性分配。</p> <p>一般來說尺度越小(已透過 TEM 初步鑑定)，磁矩越易受溫度擾亂，亂度越趨於最大，外部磁場移除後越快恢復原來混亂狀態，下降殘磁率。(成果將 Show 於會場)</p>			
<p>另一部分則是本研究以「100°C 水熱方法」成功提升草酸亞鐵方法合成之 Fe_3O_4 之規則排列。</p> <p>實驗發現從 TEM 圖可知，拍攝時，經水熱合成之 Fe_3O_4 有明顯的反光現象，老師說，這是由於其結晶度高導致。</p>			

捌、後續規劃研究-應用

<p>本研究使用草酸亞鐵在鹼性環境中製作分散性良好的氫氧化亞鐵膠體，在溶液中草酸根的保護下，氫氧化亞鐵膠體粒子相當安定(即使接觸氧氣也不易氧化，保持綠色)，並且由高中課本得知：鐵的氫氧化物膠體表面帶正電，而溶液中帶負電的草酸根作為電解質具有凝聚的效果，在加入雙氧水後，足夠的鐵原子能在較近的距離，消耗水中氫氧根進行重新排列組合，形成磁性氧化鐵。</p> <p>優點 1、合成步驟簡單。</p> <p>2、前驅物(草酸亞鐵)容易保存。</p>	 <p style="text-align: right;">可望量產→</p>
<p>研究將進一步測量本研究製備之 nano-Fe_3O_4 其對無線電波的「磁耗損」情況(順磁性黑氧化鐵具有 sheilding 交流磁場的效果)，以測試粉體塗佈作為隱匿(stealth capability)的發展潛力，本研究所使用的無線電波來源由自製固態特斯拉線圈，頻率約為 200 KHz。</p> <p>(雷達主要也是使用無線電波)</p>	 <p>目前仍持續進行實驗中，成果將 SHOW 於會場。</p>

玖、結論

1. 本研究建立以「照度計」與「氬氖雷射」的自製裝置利用「光線遮蔽現象」來定量磁性大小。
2. 在自製裝置中：側吸式與下吸式，本實驗以商用 Fe_3O_4 探討出側吸式吸力較強，為了節省測量時間，選擇採用側吸式，當待測物磁力接近時，則使用吸力較弱的下吸式來做為第二次鑑別。
3. 探討以硫酸亞鐵在不同 pH 的環境下合成四氧化三鐵磁性的比較，**pH7 以上產物開始具有磁性，pH10 以上磁力獲得有效提升**，並隨著產物浸泡在鹼中，一天後 pH9~13 的產物磁性相差不大。
4. 比較以 FeCl_3 或是 FeSO_4 合成 Fe_3O_4 ，發現以氯化亞鐵製成的四氧化三鐵，磁性略遜於硫酸亞鐵製成的推測是由於 FeCl_2 表面生鏽導致的氧化鐵干擾比較。
5. 以硫酸亞鐵製成的四氧化三鐵磁性較強，而選擇硫酸亞鐵作為控制變因，探討緩慢滴定和快速合成的磁性差異，但發現剛合成時磁性存在差異，而浸泡鹼中一段時間後磁性相差不大，推測：鹼性係提供生成 Fe_3O_4 合成環境。
6. 製備用於製作四氧化三鐵的原料草酸亞鐵並找到**最佳 mol 比例為草酸：硫酸亞鐵=3：1**。是利用勒沙特列原理來提高草酸亞鐵的產率。
7. 利用自製裝置尋找本研究建立以草酸亞鐵為前驅物合成 Fe_3O_4 方法的最佳合成條件為：10 mL 的 3%NaOH 溶解草酸亞鐵 0.45 g 後，滴加 0.05 mL 的 25% H_2O_2 可製成黑色 Fe_3O_4 。
8. 以參數微調後的海藻酸鈣微胞系統搭配浮力原理，測量草酸亞鐵緩慢氧化生成 Fe_3O_4 的過程，在鹼性 2%~10%NaOH 對 Fe_3O_4 生成速率影響不大；而主要影響合成 Fe_3O_4 磁性大小是 H_2O_2 濃度。

示意圖	機制
	<p>① $\text{H}_2\text{O}_2 \xrightarrow{\text{Fe}^{2+}} \frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$</p> <p>② $2\text{Fe}^{2+} + \frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Fe}^{3+} + 2\text{OH}^-$</p> <p>③ $\text{Fe}^{2+} + 2\text{Fe}^{3+} + 8\text{OH}^- \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$</p> <p>④ $\text{Fe}^{3+} + 3\text{OH}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3$</p>
	<p>滴入雙氧水後，由於產生氣泡的位置都在氫氧化亞鐵膠體的附近，因此推論可能是方程式①，並且產生氣泡處馬上就會生成磁性物質而被周圍的強力磁鐵吸過去，因此推論是方程式② 鹼性環境的存在對於製備磁性氧化鐵，除了本身是反應物之外，還有促進其原子重排。</p> <p>事實上，我們必須控制雙氧水濃度，藉此控制 $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ 的氧化速率，然後氧化速率若沒有跟黑氧化鐵的生成速率匹配，則出現方程式④副反應不具磁性的物質。(勒沙特列原理)</p>

9. 以窯燒(熱裂解)方法製成的產物，幾乎都是黑色粉末，符合四氧化三鐵的外觀。
10. 以自製磁性檢驗裝置測試不同鐵源，可得知以草**酸亞鐵作為前驅物進行 600°C、2 小時封窯加熱後所製成的 Fe_3O_4 磁性最佳**。值得一提的是，硝酸鐵和硫化鐵的產物因含有不具磁性的雜質，導致影響其氬氖雷射照度。因此我們再以虎克定律做為檢測磁性的輔助，從長條圖可看出，硝酸鐵的所需拉力最強，緊接著是草酸亞鐵及硫化鐵，可推測其磁性佳。
11. 以不同溫度進行窯燒相同鐵源，發現**大部分鐵源在 600°C 時呈現較強的磁性，而草酸亞鐵因為活**

化能低，在窯燒的過程中也比其他鐵源更容易成功。

12. 因不確定產物中是否含有鐵元素，所以我們在產物中加入銅離子，並以分光光度計 850 nm 觀察水溶液褪色情況。鐵氧體中的鐵離子及亞鐵離子皆不與 Cu^{2+} 反應，表示 Cu^{2+} 不會褪色。而本實驗數據均在 1.0 A 附近，與對照組鐵粉相差甚遠，可排除磁性產物是「鐵」的可能性。
13. 以赤血鹽和硫氫酸鹽檢測各項鐵源，發現所有產物皆具 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} ，推測幾乎都為四氧化三鐵。
14. 總結上述所有實驗可以發現，無論以何種方式製作磁性氧化鐵，以草酸亞鐵做為鐵源不僅磁性佳，且產生的雜質也較少，也發現單鐵源的效率比雙鐵源佳，出錯率與時間皆減少許多，以「照度計」與「氦氖雷射」的自製裝置雖有懸浮物的影響，但在量化磁性上具有更佳的精確性。
15. 研究進一步以 XRD 得知含硫的鐵前驅物有重排形成 $\text{Fe}_{(1-x)}\text{S}$ 的趨勢、磷酸鐵/亞鐵鹽的熱穩定性高。並再次印證「草酸亞鐵」合成 Fe_3O_4 的潛力。
16. 研究進一步以 TEM 證明本研究以雙氧水與草酸鐵的簡易自創方法可以合成出奈米級材料。
17. 本研究開發之單鐵源方法可適用於量產。
18. 全國賽之前將繼續進行自製 Fe_3O_4 ，其隱匿性質(stealth capability)的相關研究。

拾、參考文獻

1. 鐵磁流體之製備與研究。第 49 屆中小學科展。
2. 鈦鐵磁性複合材料去除有機物之探討。第 53 屆中小學科展。
3. 稻砂雙贏。第 56 屆中小學科展。
4. 磁性流體在外加磁場下之有序結構與光學研究。2013 臺灣國際科學展覽會優勝作品。
5. 奈米碳管複合粒子形成穩定皮克林乳液之研究與應用。第 56 屆中小學科展。
6. 101 大樓抗震的啟發—智慧型避震系統磁性液體合成研究。第 49 屆中小學科展。
7. 『題西林壁』新解—應用鐵磁流體作為磁力線觀測器之研究。第 54 屆中小學科展。
8. 蔡僑迪、謝季遠、李育松。科展：神奇的鐵磁流體。高雄市立中正高工。
9. 陳燕華，神奇的奈米磁鐵礦。科學發展，2013 年，2 月，482 期，頁 18-23。
10. 水热法合成纳米 Fe_3O_4 及其对含酚废水的处理。JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY, Vol. 38, No. 1, January, 2010
11. 空气氧化法制备 Fe_3O_4 的反应机理，中南大学学报(自然科学版), Vol.39 No.3, Jun. 2008
12. He, K.; Xu, C.Y.; Zhen, L.; W.Z. Shao, 2007, “Hydrothermal Synthesis and Characterization of Single-crystalline Fe_3O_4 Nanowires with High Aspect Ratio and Uniformity.”, Material Letters, 61, pp3159-3162.
13. Sun, S.; Zeng, H.; Robinson, D.B.; Raoux, S.; Rice, P. M.S.; Wang, X.; Li, G., 2004, “Monodisperse MFe_2O_4 (M= Fe, Co, Mn) Nanoparticles.” J. Am. Chem. Soc, 126, pp273-279.
14. Wikipedia, 2008, “A selection of crystalline ferromagnetic materials, along with their Curie temperatures in Kelvins.”, Ferromagnetism--Ferromagnetic materials section, Wikipedia, the free encyclopedia.
15. T.H.Ting, “Synthesis, characterization of Fe_3O_4 /polymer composites with stealth capabilities”, Results in Physics, Volume 16, March 2020, 102975.

【評語】 050204

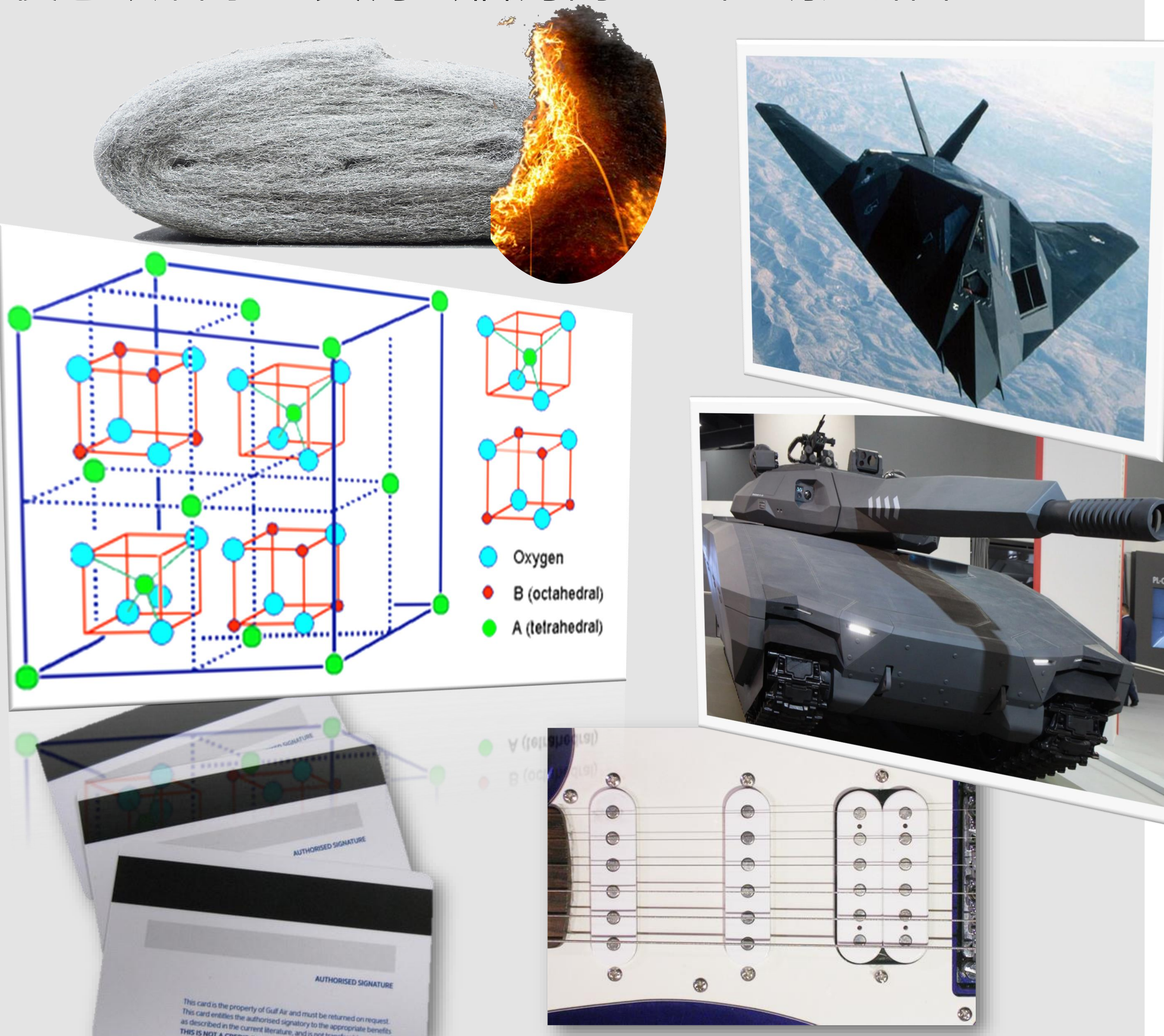
1. 研究主題清楚，主要是自製定量磁性大小的裝置與流程有些創意。
2. 以窯燒法將自製的反應物(單鐵源)裂解成亞鐵磁的 Fe_3O_4 ，十分有趣。
3. 回答問題清楚，了解作品相關的原理。

摘要

本研究嘗試利用「自製磁吸裝置」來探討傳統合成 Fe_3O_4 的條件、並開發以「草酸亞鐵」為前驅物經過氧化氫系統氧化合成 Fe_3O_4 的方法，成功控制以單一亞鐵源合成 Fe_3O_4 。

為了能夠量產 Fe_3O_4 ，實驗以「窯燒」方式進行，使不同含鐵起始物隔絕氧氣並在高溫下重新排列組合。由於部分鐵源所製出的產物磁性強卻具雜質，因此我們採用虎克定律作為輔助以判別磁性差異。

實驗發現需要「適當pH環境」與「反應速率」才能得到磁性的 Fe_3O_4 產物。在熱裂解方法中，以「草酸亞鐵」作為前驅物進行 600°C 、2小時封窯加熱後所製成的 Fe_3O_4 雜質少且磁性佳。實驗以銅置換反應及鐵硫氰鹽、普魯氏藍等顯色方法為依據，鑑定起始物在高溫下的磁性產物中不含鐵元素，最後也以科學上具有公信力的XRD證明此結果。



壹、研究動機

生活中有許多物品運用到磁性材料。例如，乘車所使用的磁卡。使我們不禁好奇，能否自己做出磁性物質呢？且做出來的磁性又如何呢？是不是可以跟市面上的磁性物質比擬呢？

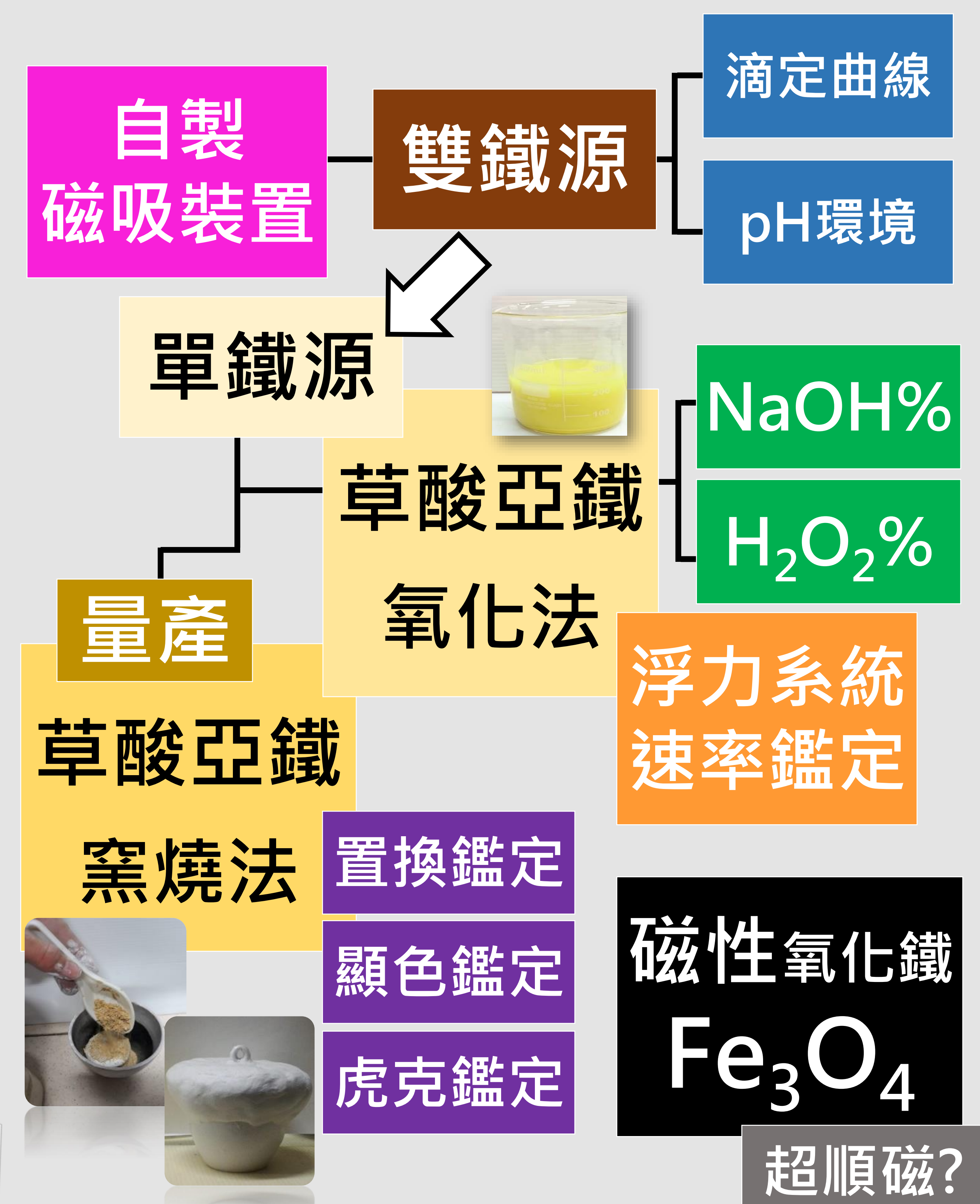
一開始我們使用傳統的雙鐵源製成法，卻發現其具有必須精秤、過程繁瑣等缺點，因此展開研究。首先我們嘗試以單鐵源的方式製作，並探討其合成的環境及速率。接著在嘗試大量製作的過程中，由於查詢到資料說， Fe_3O_4 是鐵氧化物中最穩定的，我們就想，是不是只要給予足夠的能量，含鐵的前驅物就可以重新排列組合形成 Fe_3O_4 。於是我們便發想採封窯加熱的方法來創造合適環境。

貳、研究目的

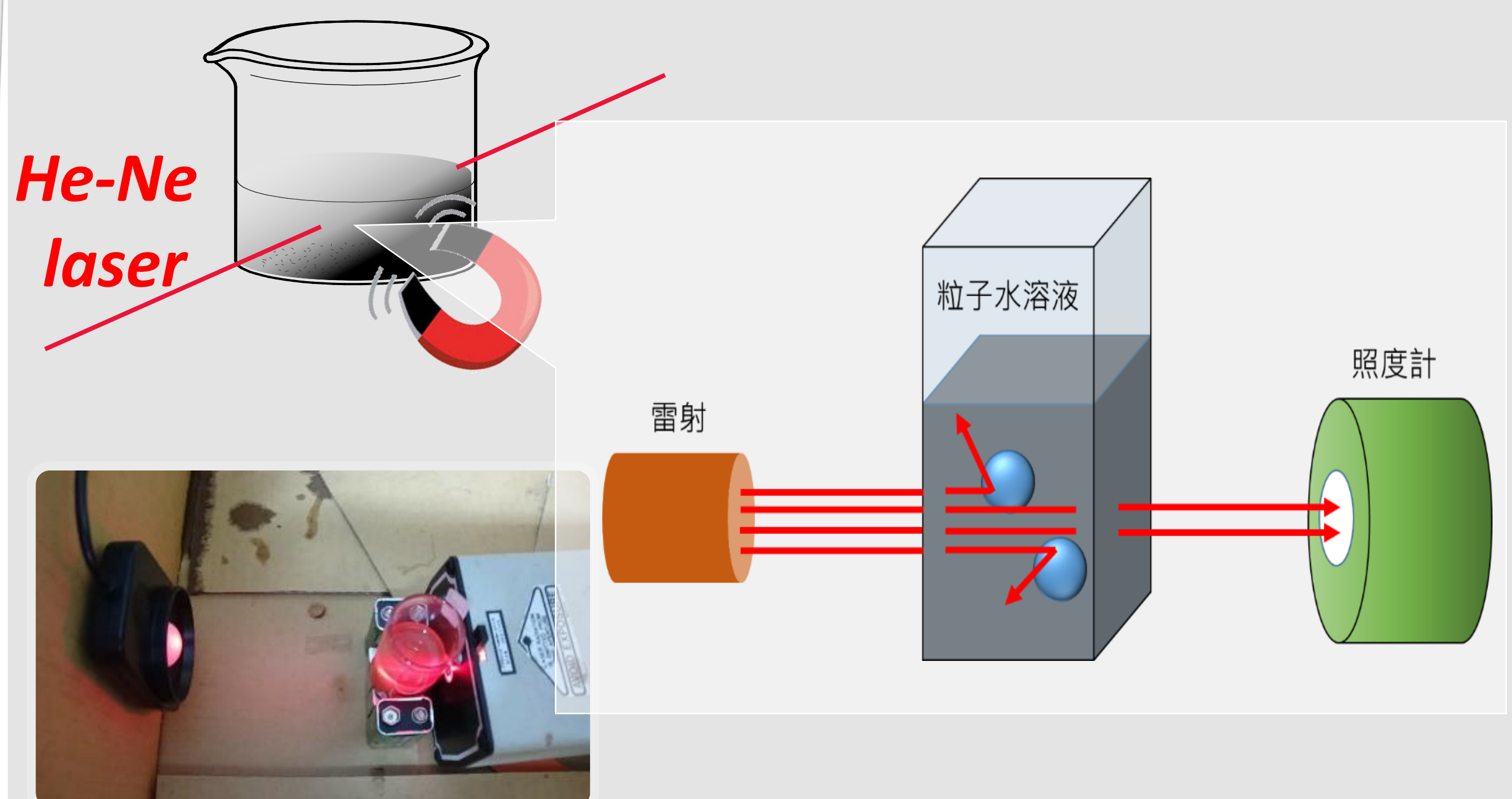
1. 建立簡易判斷磁性強弱並比較大小的裝置
2. 以自製儀器檢視傳統合成 Fe_3O_4 的最佳合成條件
3. 開發以草酸亞鐵為前驅物合成 Fe_3O_4 的方法
4. 以海藻酸鈣浮力系統檢驗不同條件下的反應速率
5. 探討以熱裂解方法量產磁性物質的可行性
6. 探討溫度對所合成 Fe_3O_4 的影響
7. 運用高中可行的鑑定結果回推熱裂解反應方程式
8. 以科學上較具公信力之設備鑑定產物

參、實驗原理

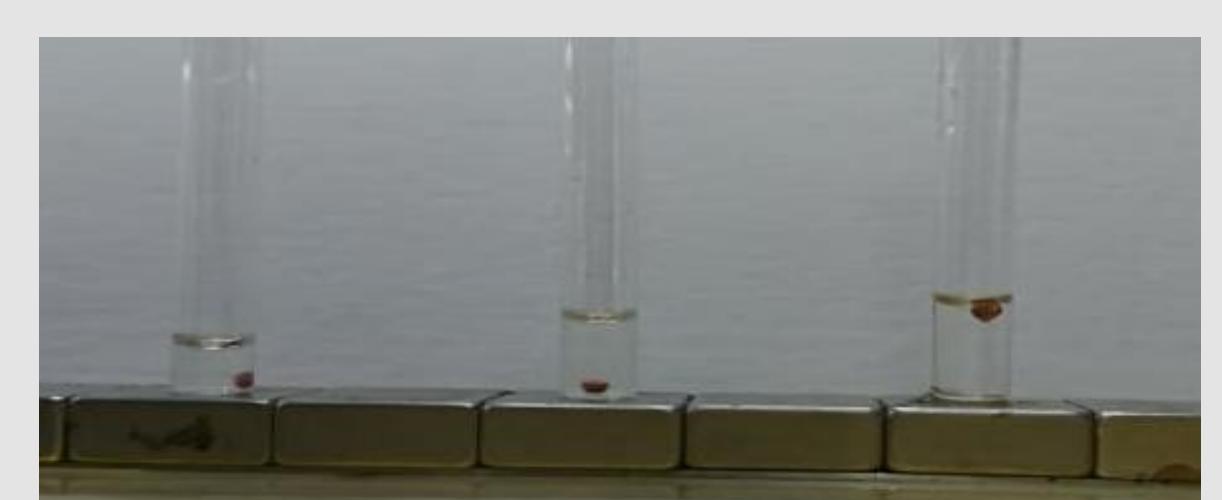
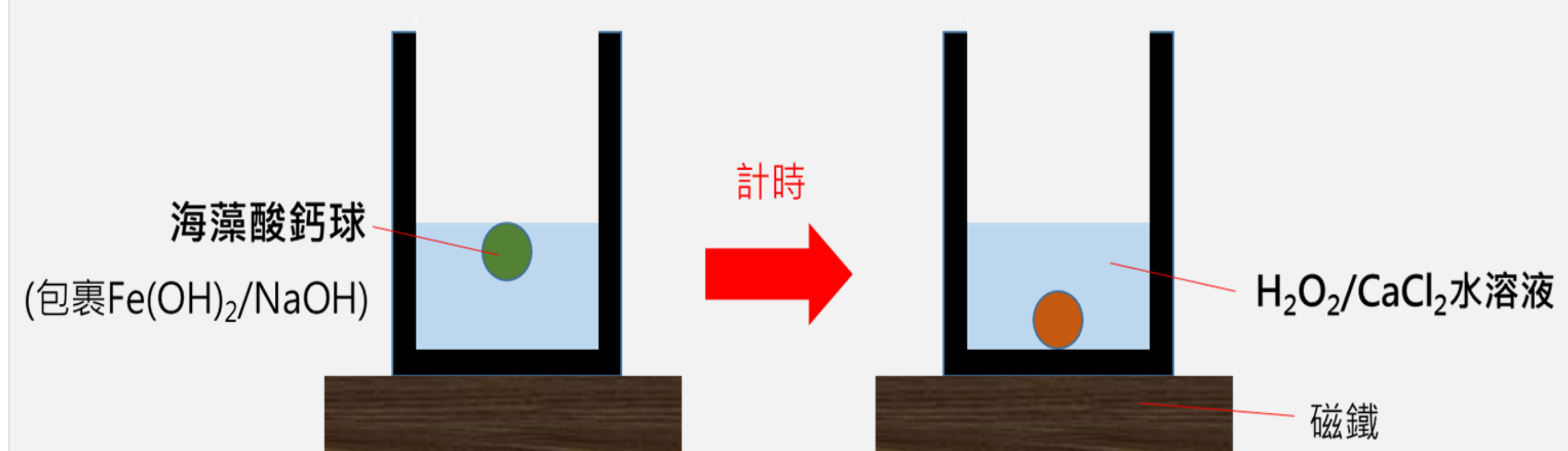
一、實驗架構



二、磁吸裝置&照度計



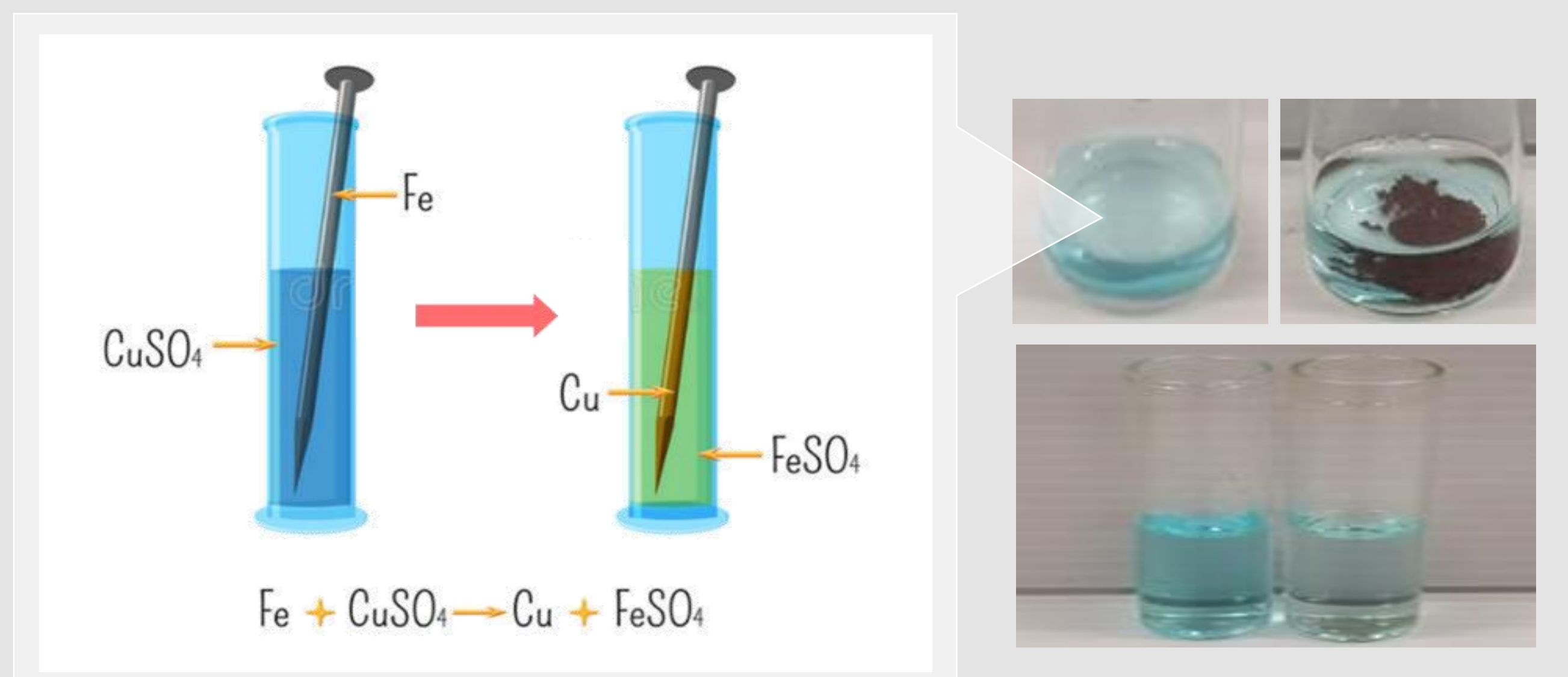
三、海藻酸鈣浮力球機制



【圖】球在不同 $\text{CaCl}_2\%$ 的浮沉

【圖】球在不同高度的浮沉

四、置換原理(檢驗鐵)



肆、研究過程與方法

第一部分、單鐵源「氧化法」合成磁性 Fe_3O_4

$Fe^{2+} (ox)^{2-}$

草酸亞鐵 $Fe(ox)$

攪拌

$K_{sp}=2.1 \times 10^{-7}$

H_2O_2

$NaOH$

- $H_2O_2 \xrightarrow{Fe^{2+}} \frac{1}{2}O_2 + H_2O$
- $2Fe^{2+} + \frac{1}{2}O_2 + H_2O \rightarrow 2Fe^{3+} + 2OH^-$
- $Fe^{2+} + 2Fe^{3+} + 8OH^- \rightarrow Fe_3O_4 + 4H_2O$
- $Fe^{3+} + 3OH^- \rightarrow Fe(OH)_3$

第二部分、單鐵源「窯燒法」合成磁性 Fe_3O_4

高溫絕氧環境

封陶窯燒 $600^\circ C$

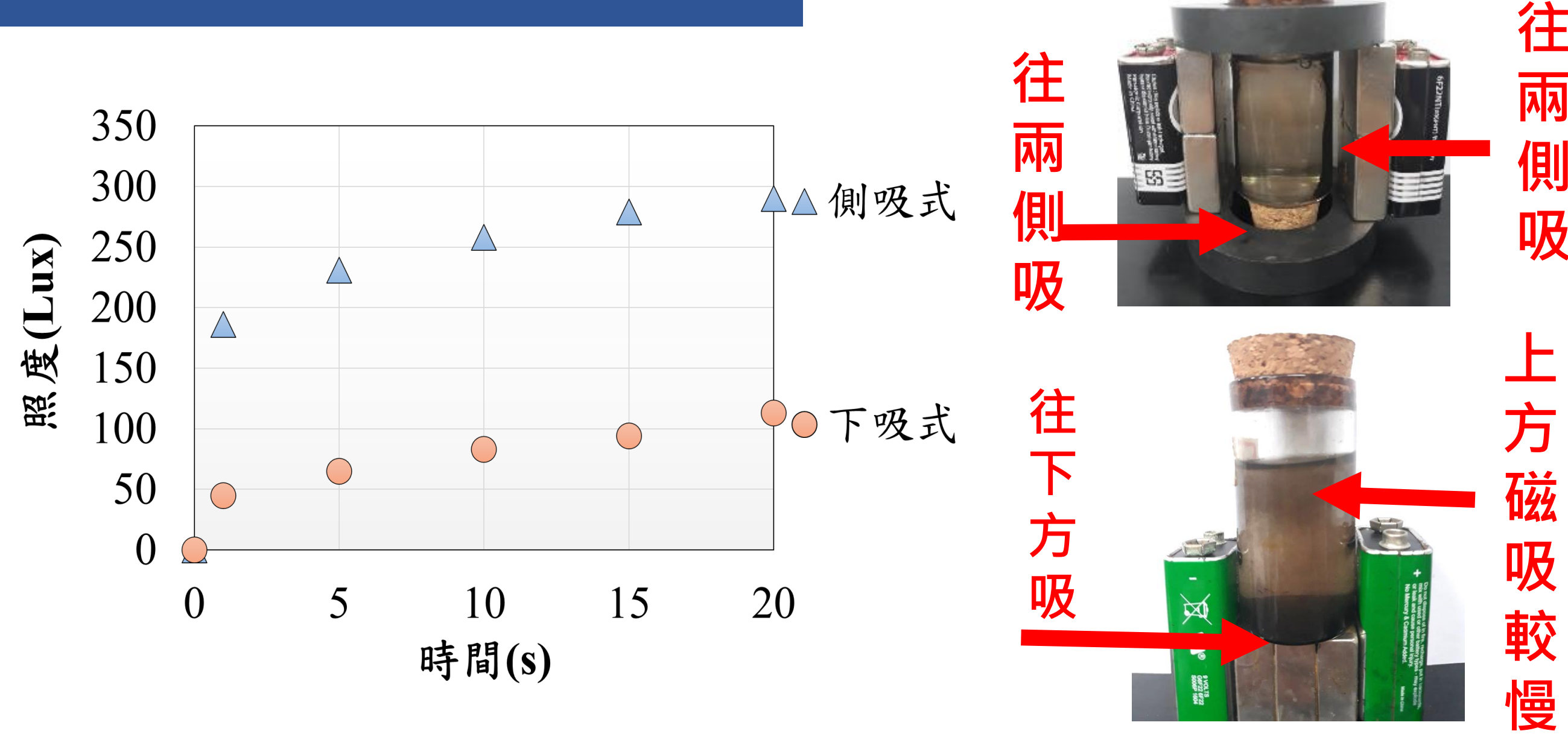
原子重新排列組合

道耳頓原子說

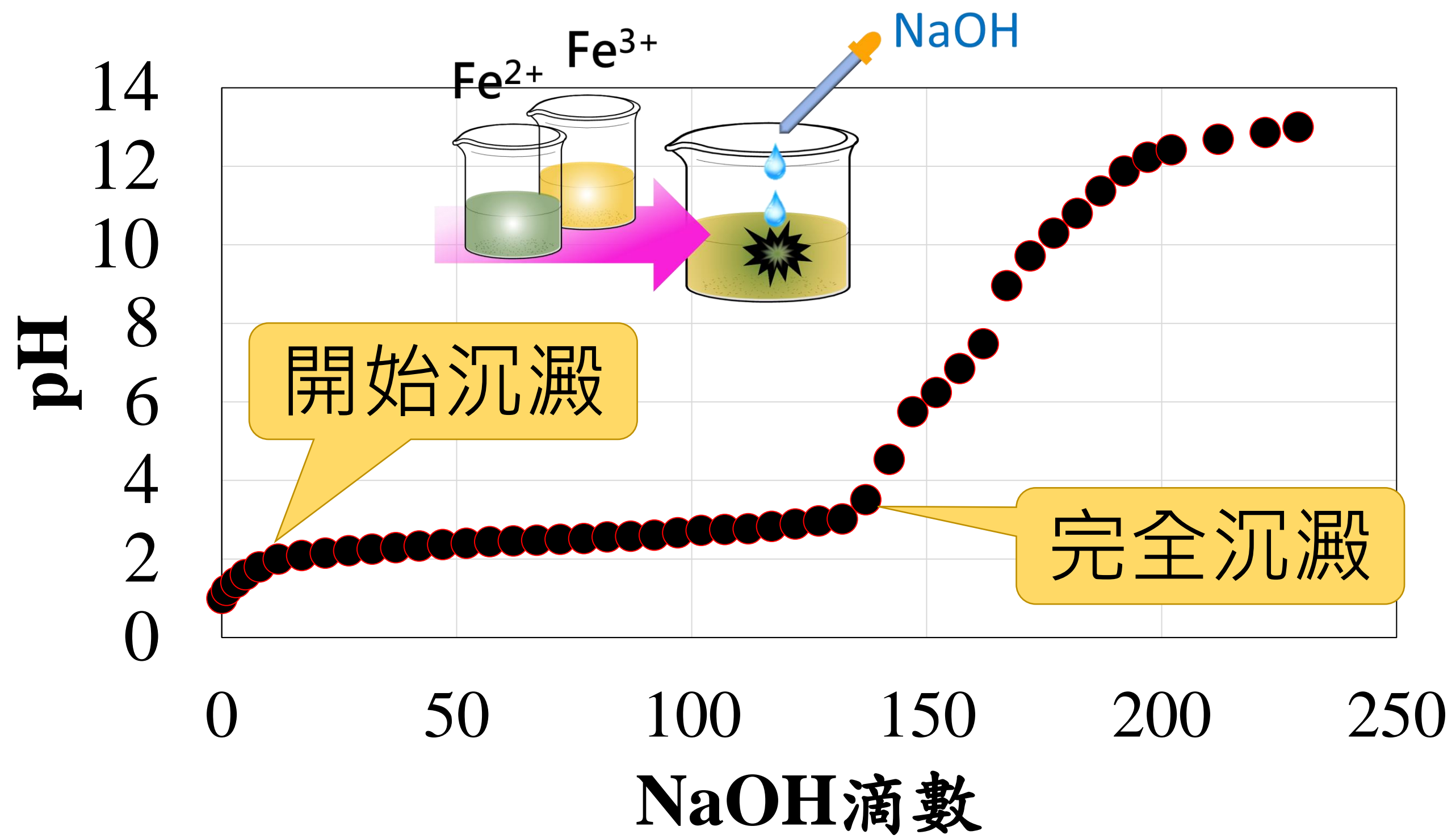
$Fe_A(Fe_B)_2O_4$

伍、實驗結果與討論

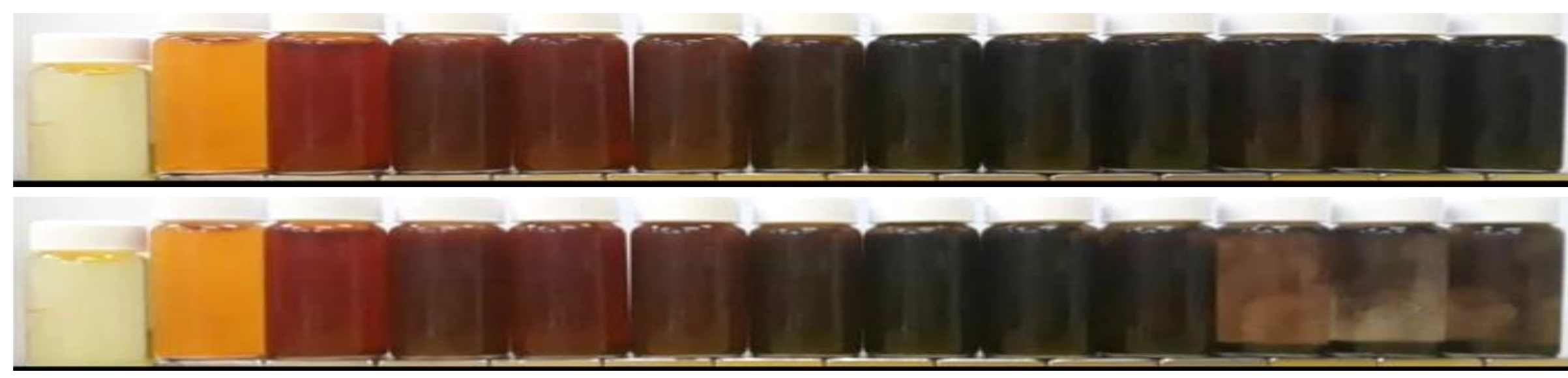
自製磁吸裝置性能



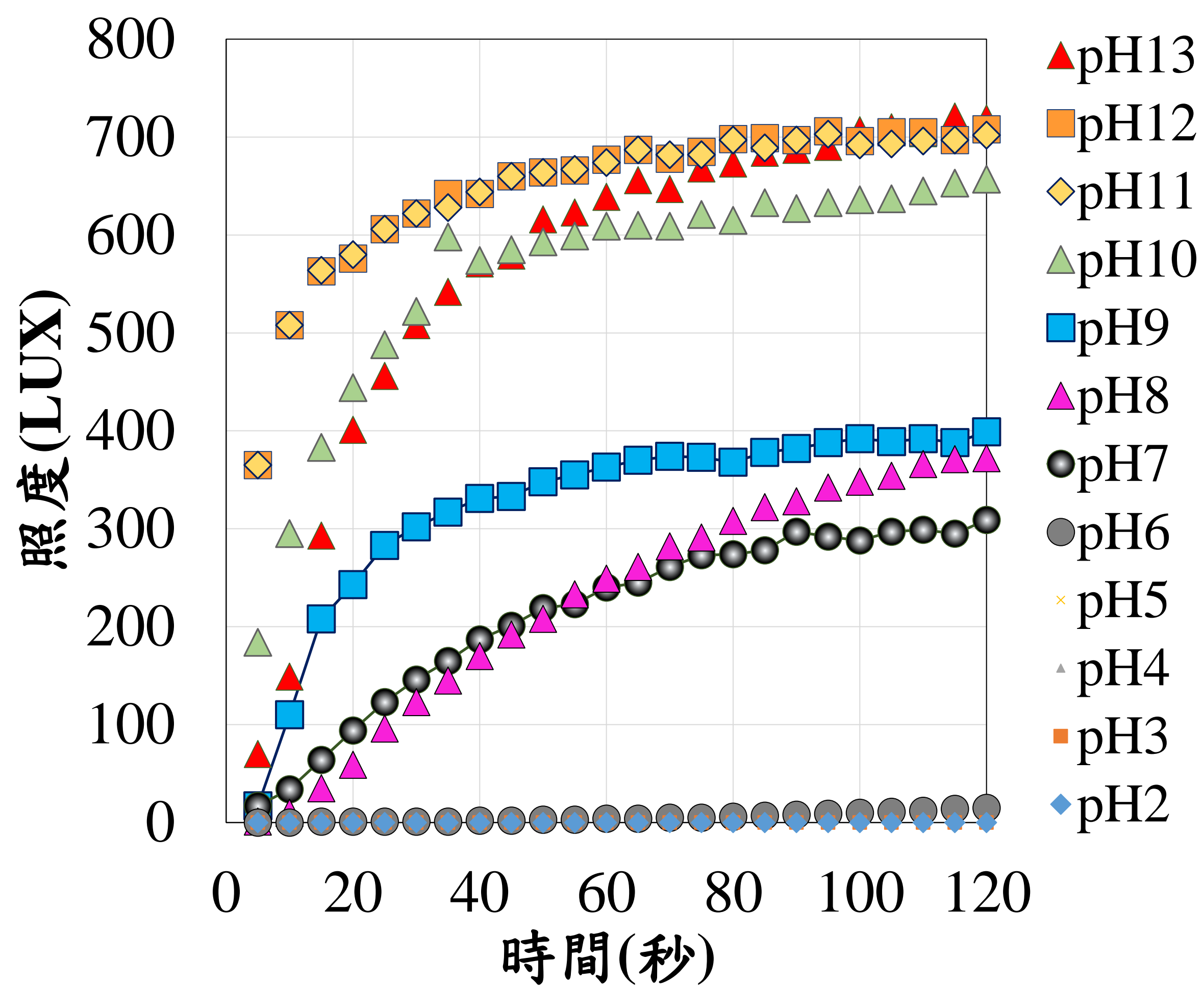
【圖】0.50 g標準品以雷射-照度計方法將磁吸趨勢數據化



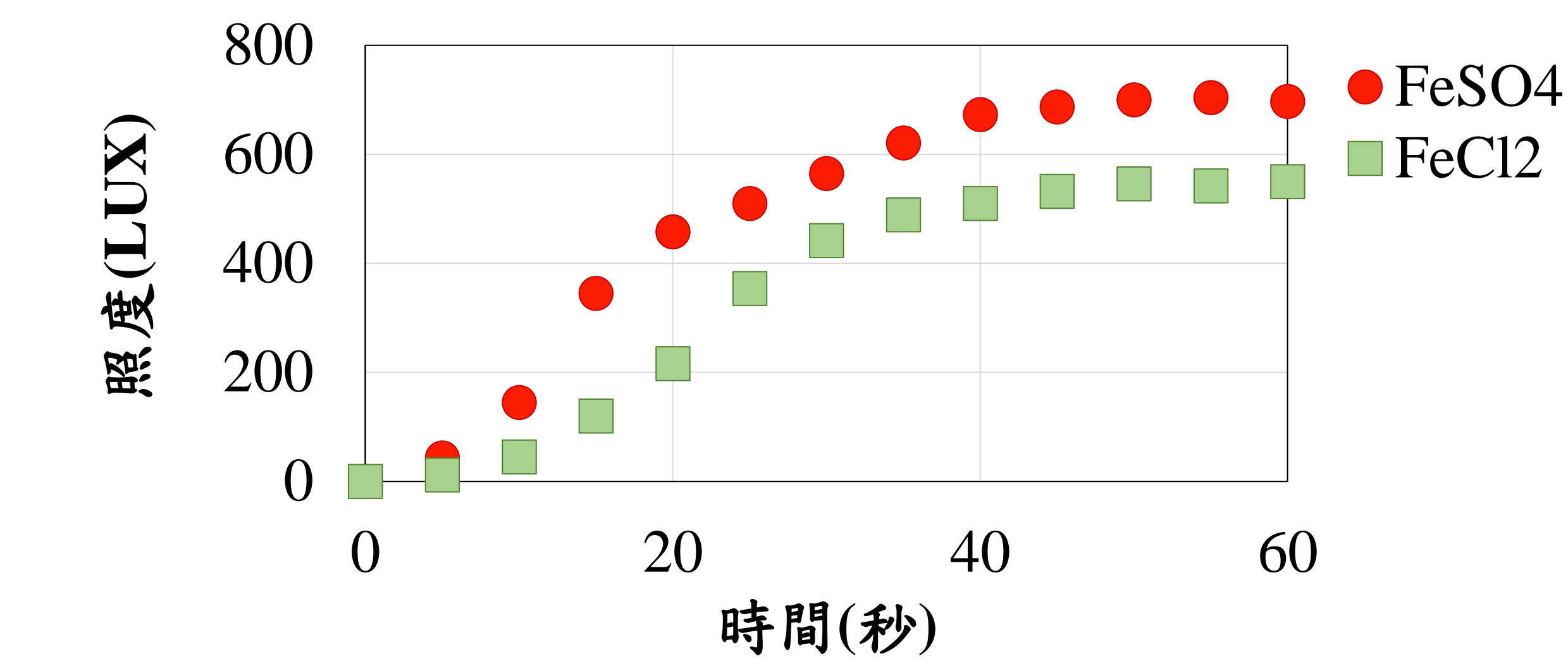
【圖】雙鐵源的沉澱曲線(在 $Fe^{2+}:Fe^{3+}=1:2$ 條件下)



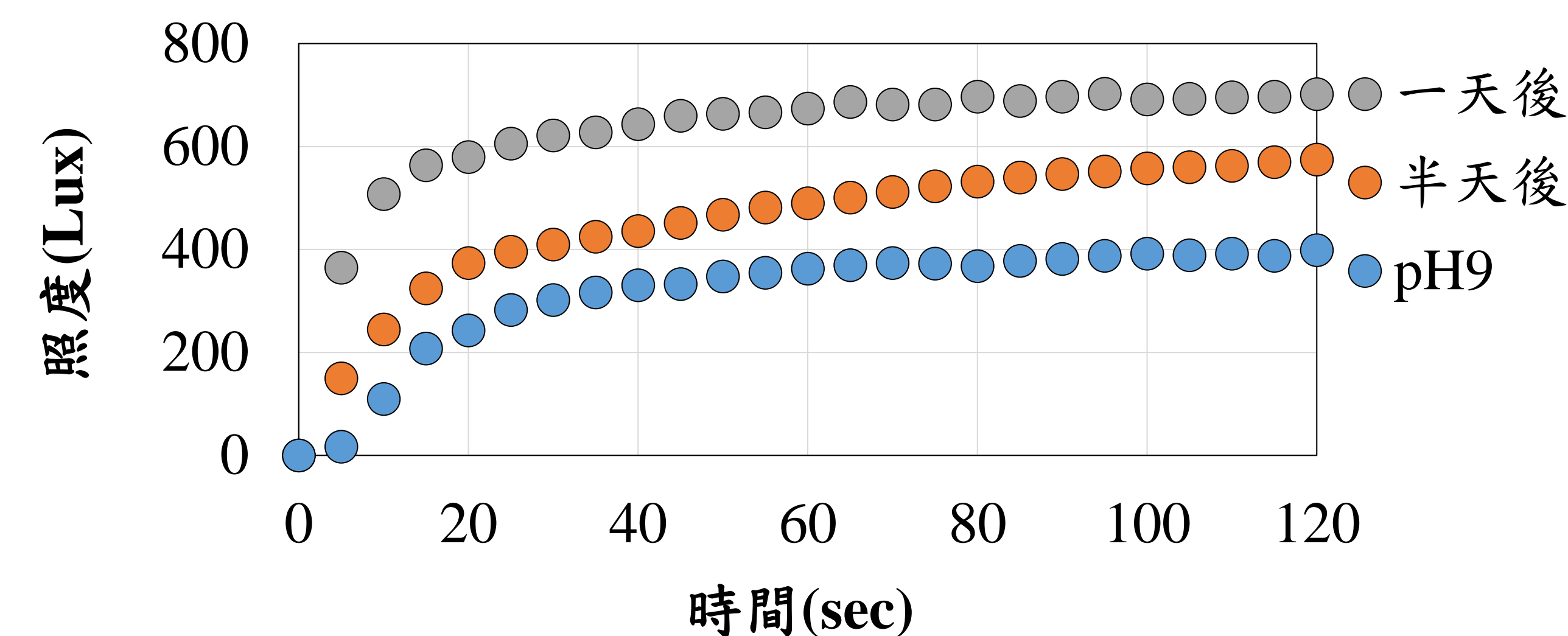
【圖】雙鐵源在不同pH下沉澱物受磁沉降結果



【圖】在不同pH下沉澱物的「側吸式」磁吸曲線

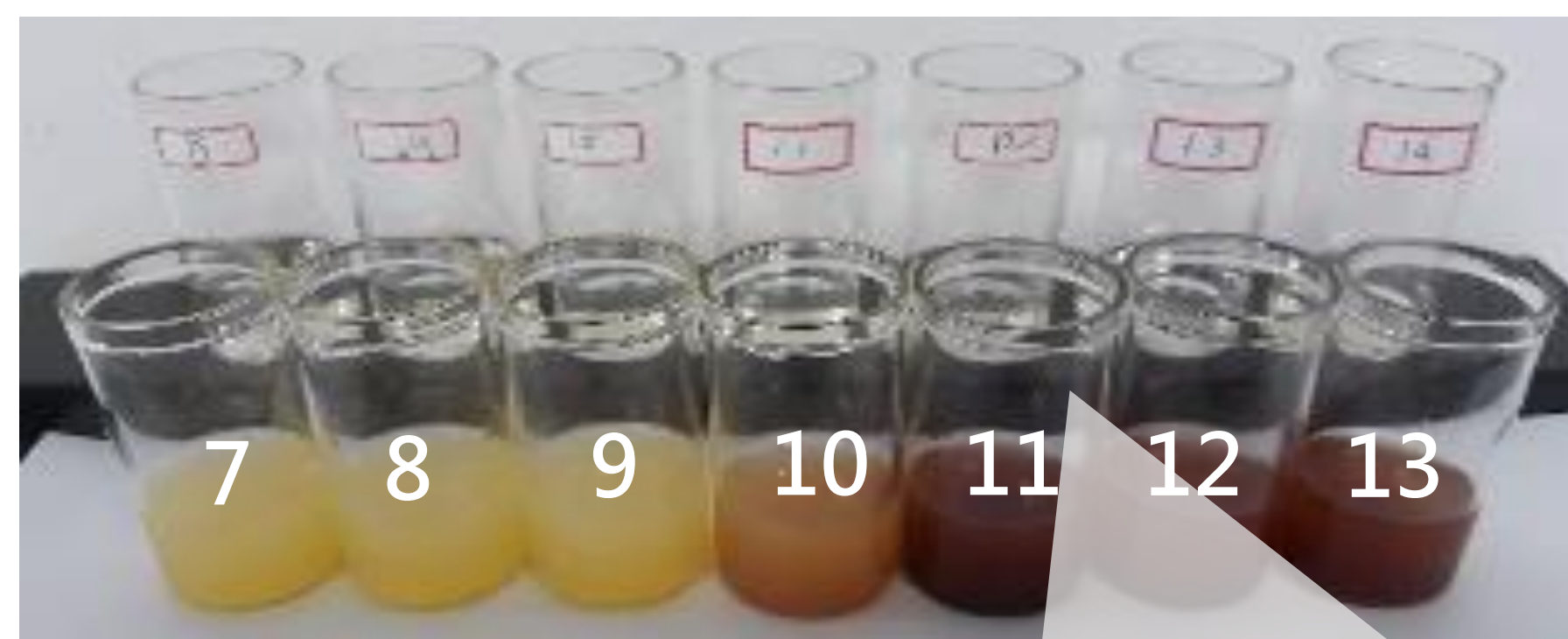


【圖】改變不同亞鐵源來調整pH11得沉澱物的磁性結果

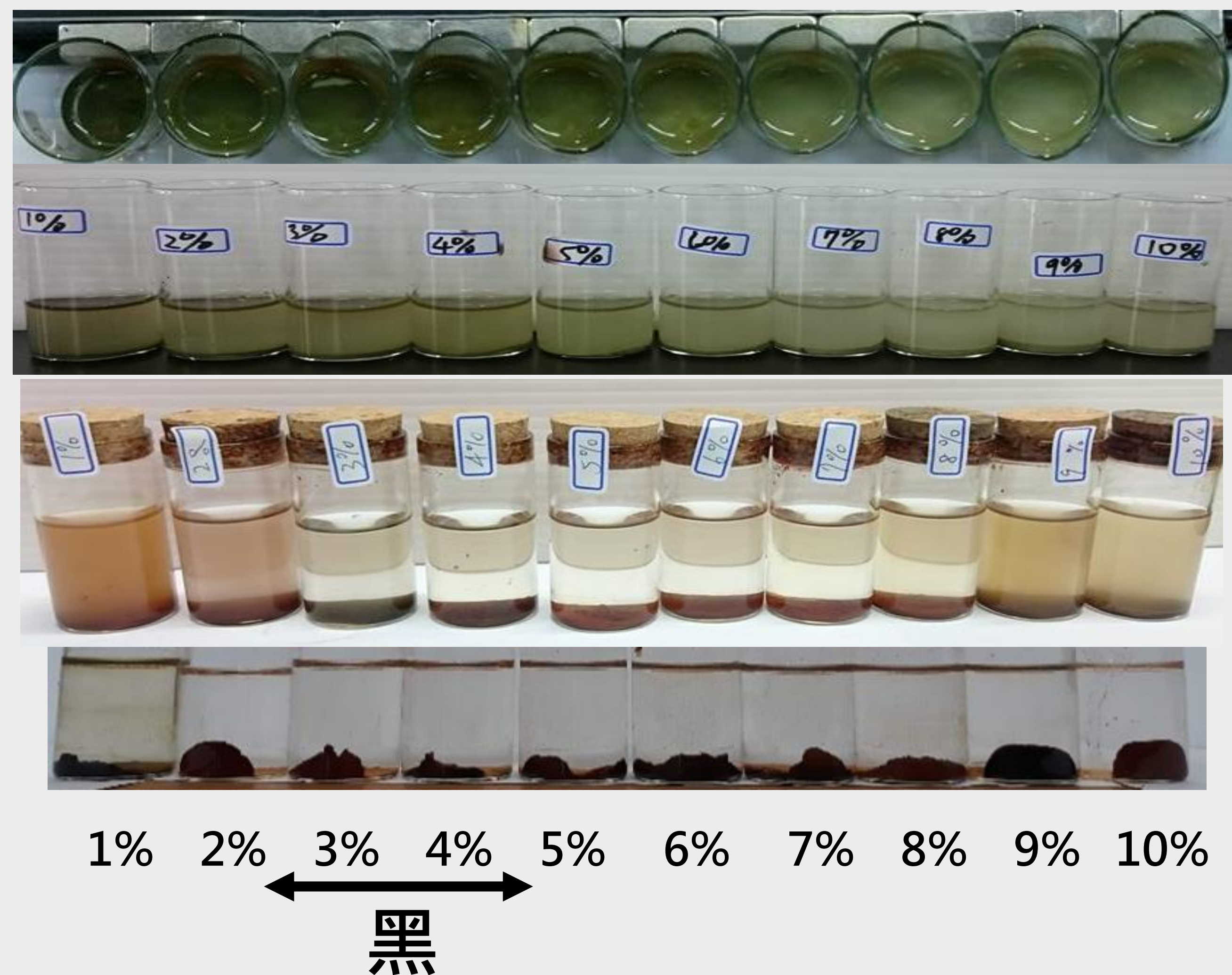


【圖】延長沉澱物浸泡於pH>9之水溶液一天後的磁性結果

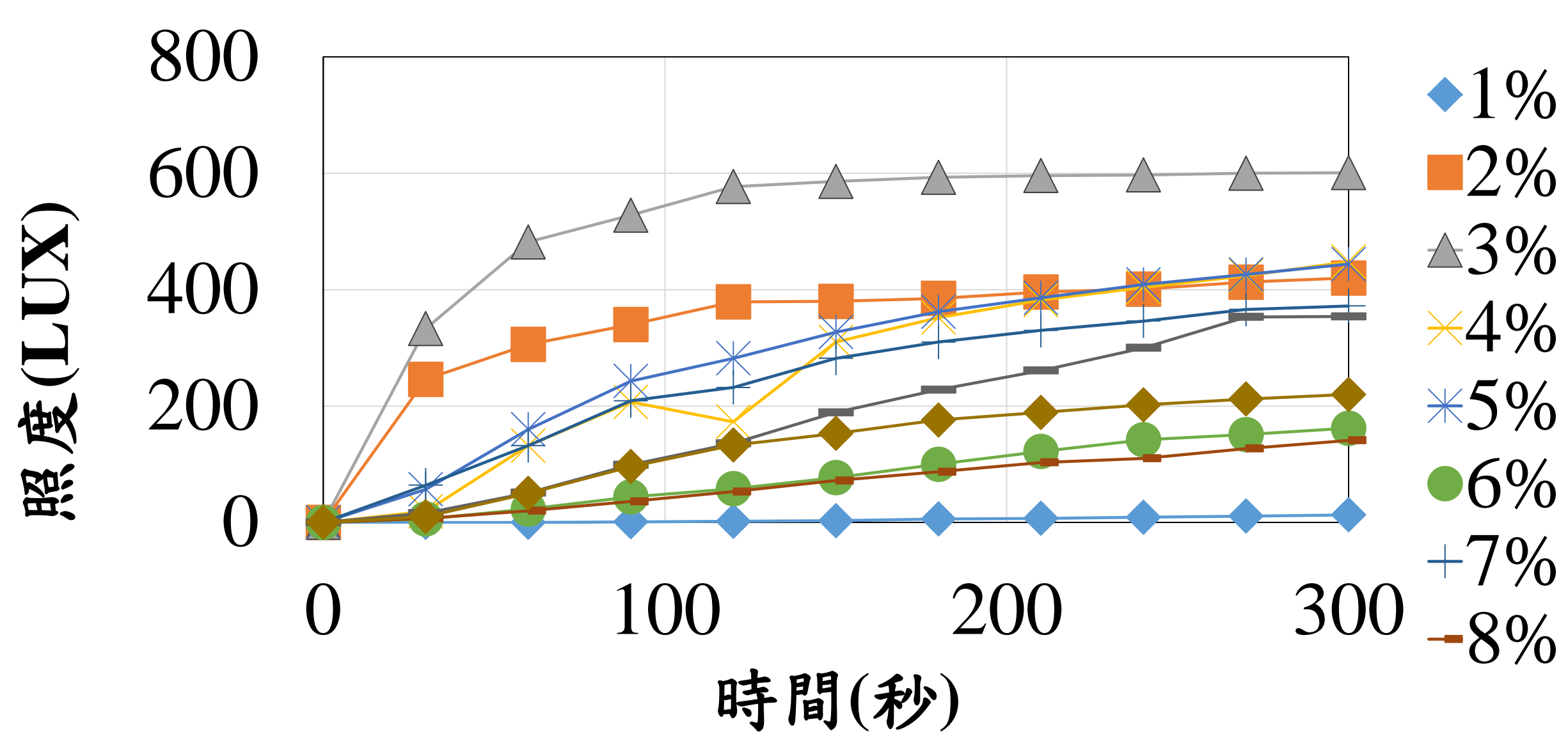
單鐵源氧化法



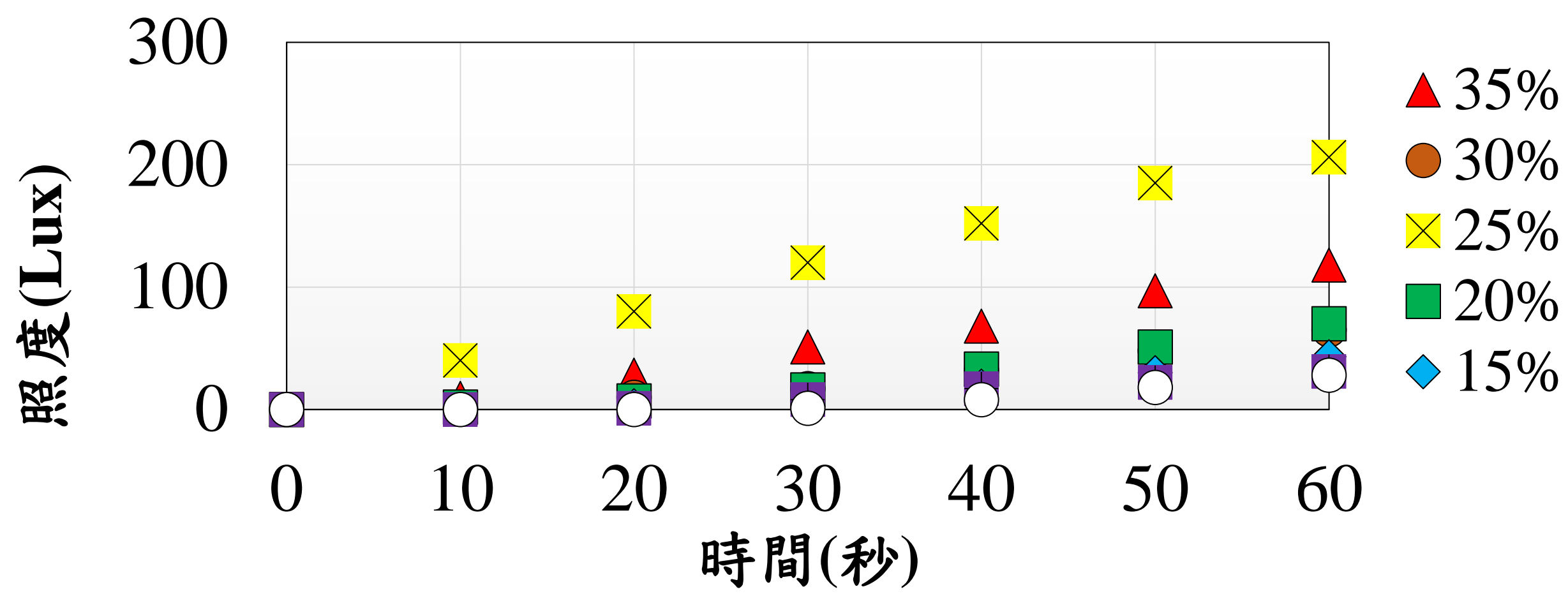
【圖】草酸亞鐵在不同pH下氧化合成四氧化三鐵



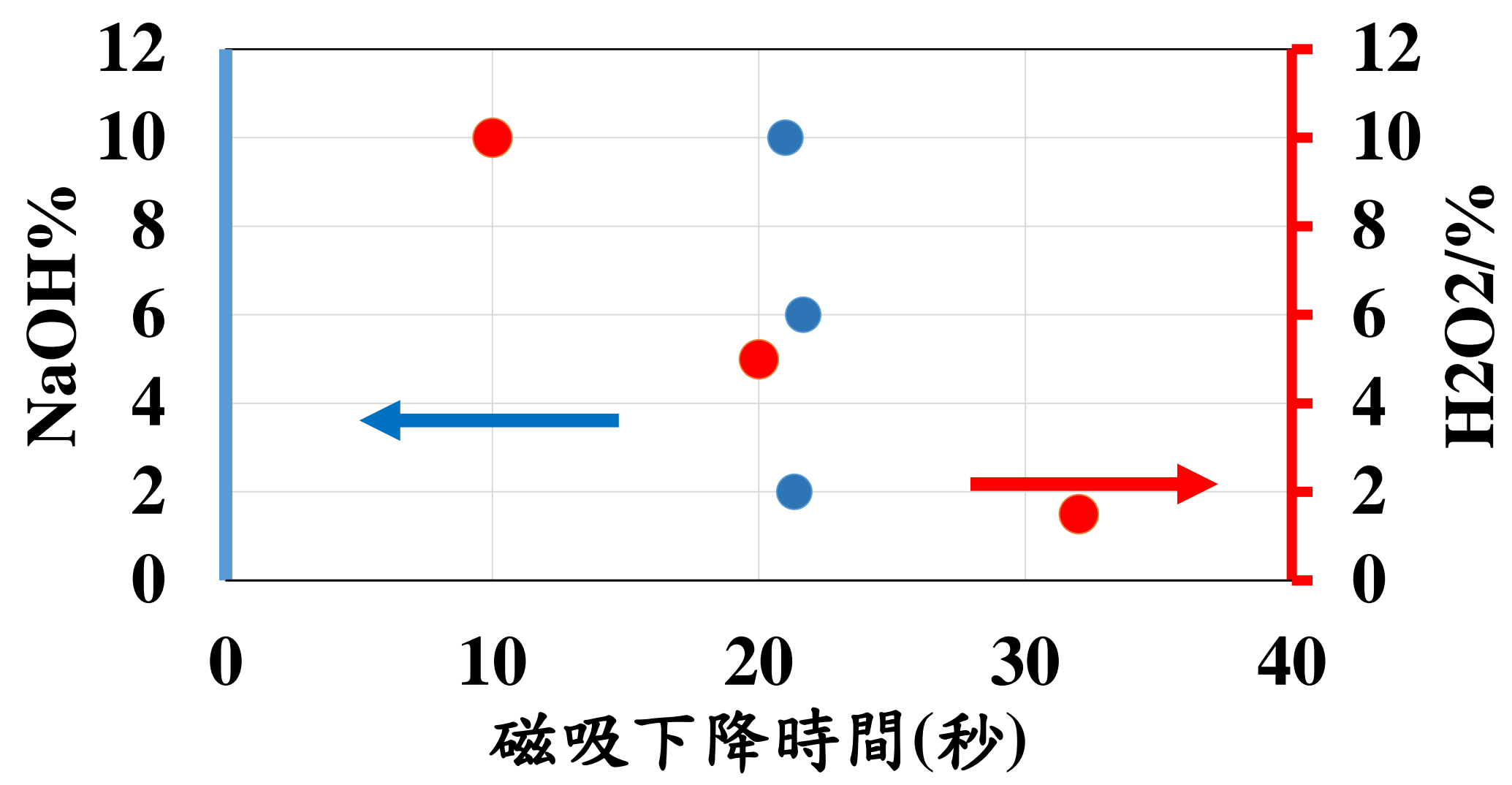
【圖】改變不同NaOH%來合成四氧化三鐵的產物外觀



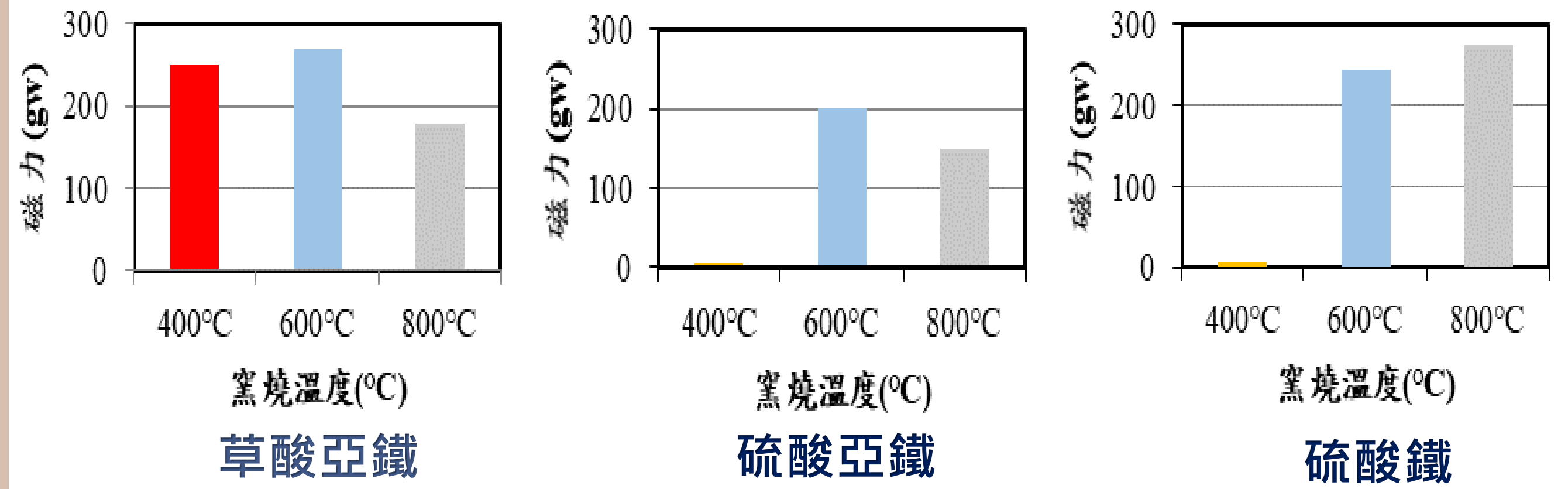
【圖】改變不同NaOH%來合成四氧化三鐵的磁吸曲線



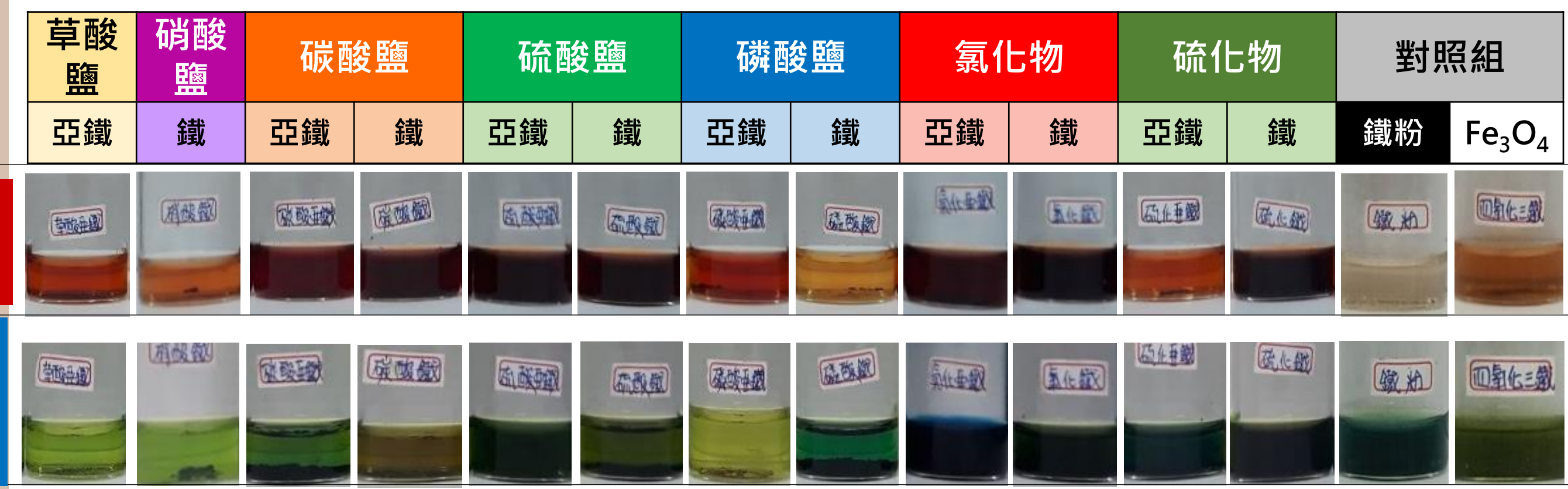
【圖】改變不同H₂O₂%來合成四氧化三鐵的磁吸曲線



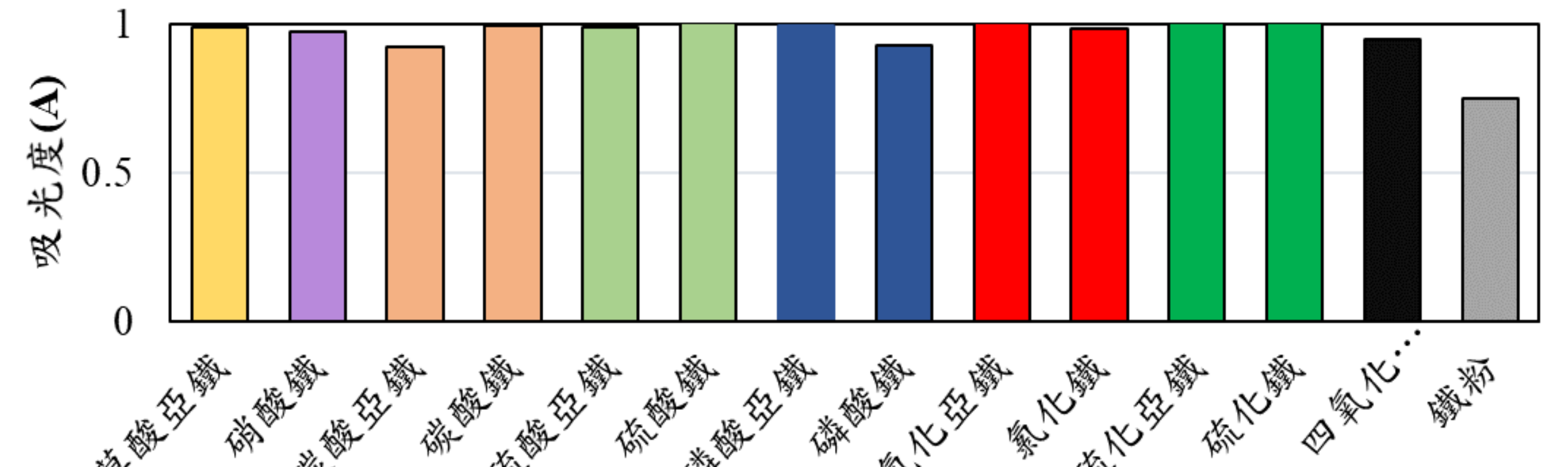
【圖】不同NaOH、H₂O₂%生成Fe₃O₄的反應速率關係



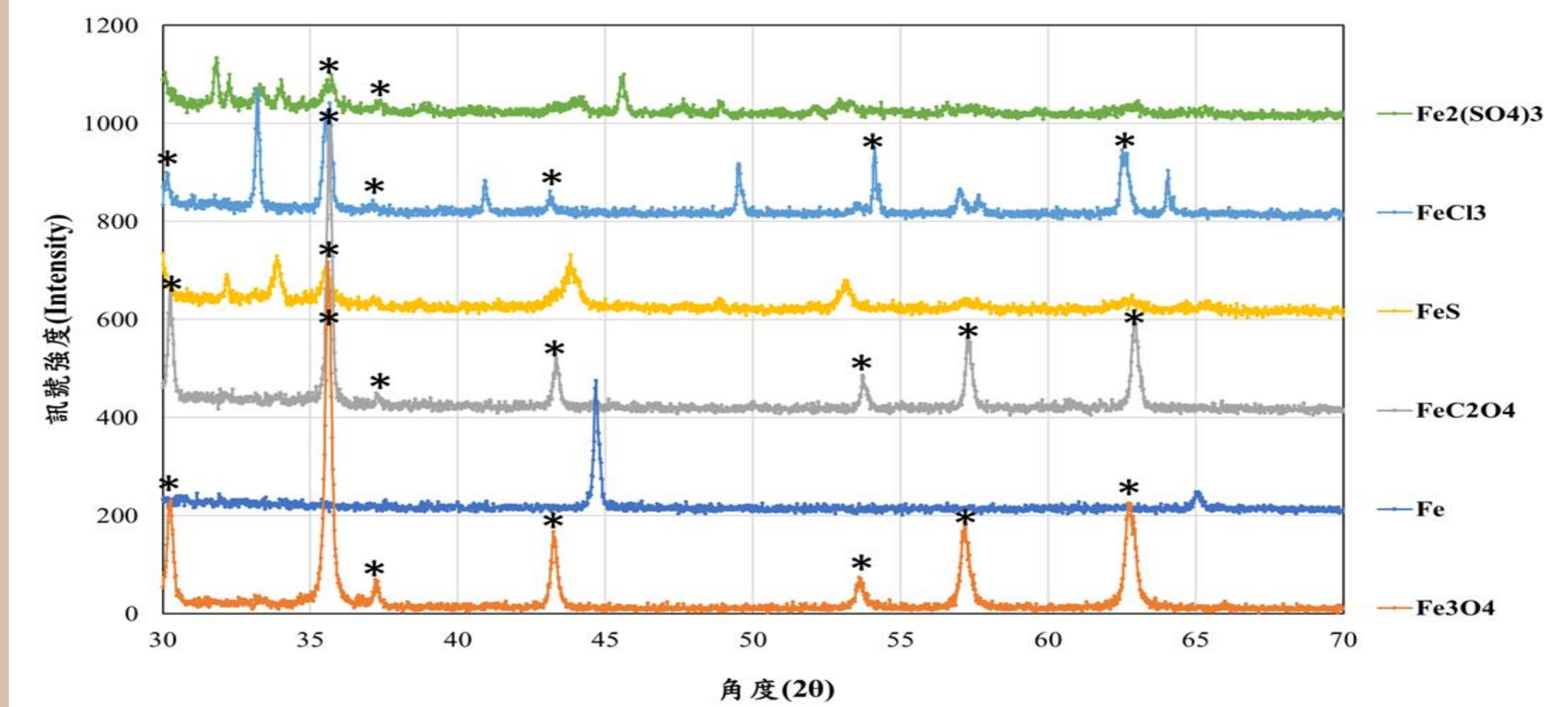
【圖】三種鐵起始物0.5 g在不同窯燒溫度後的虎克數據



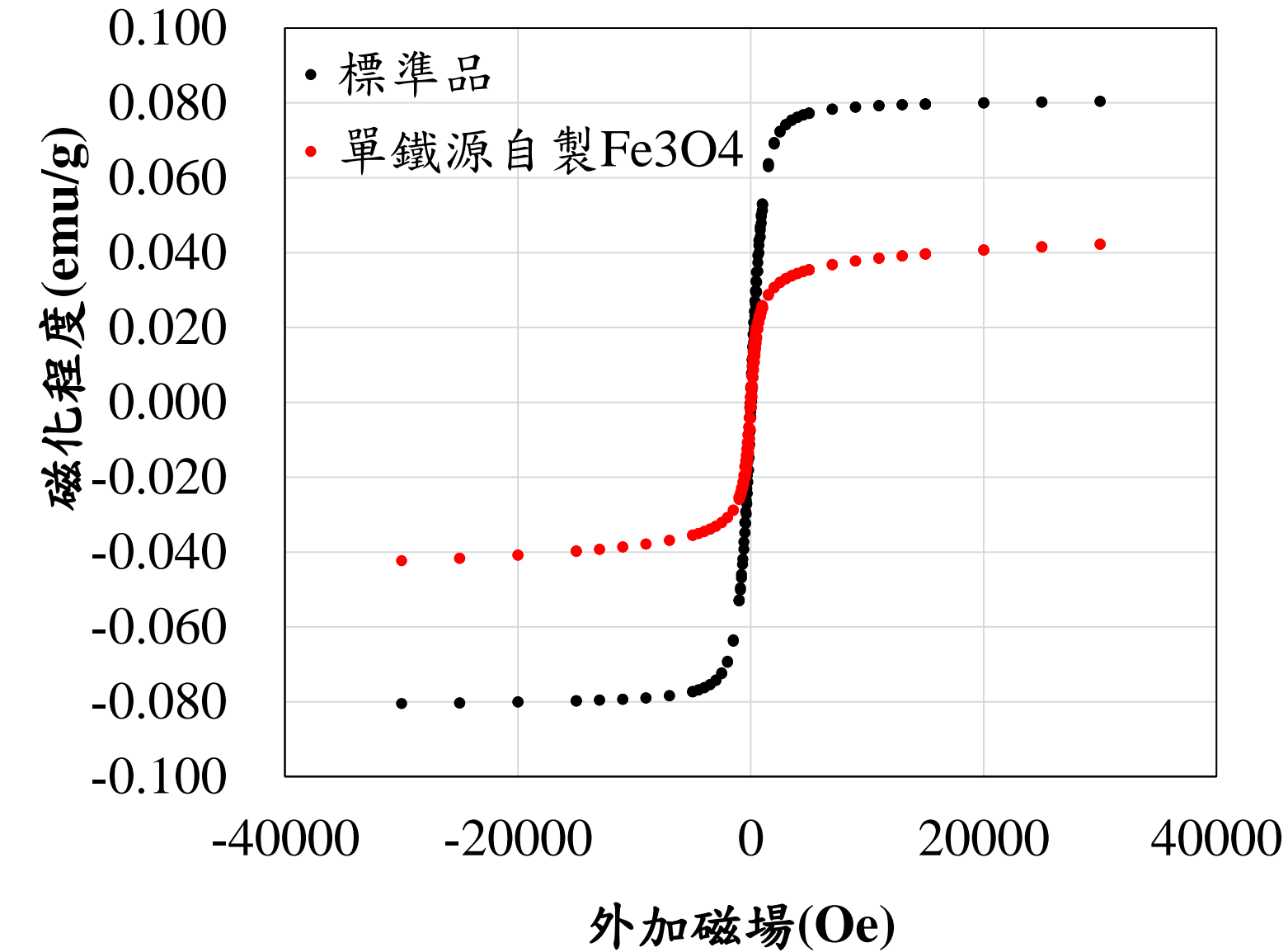
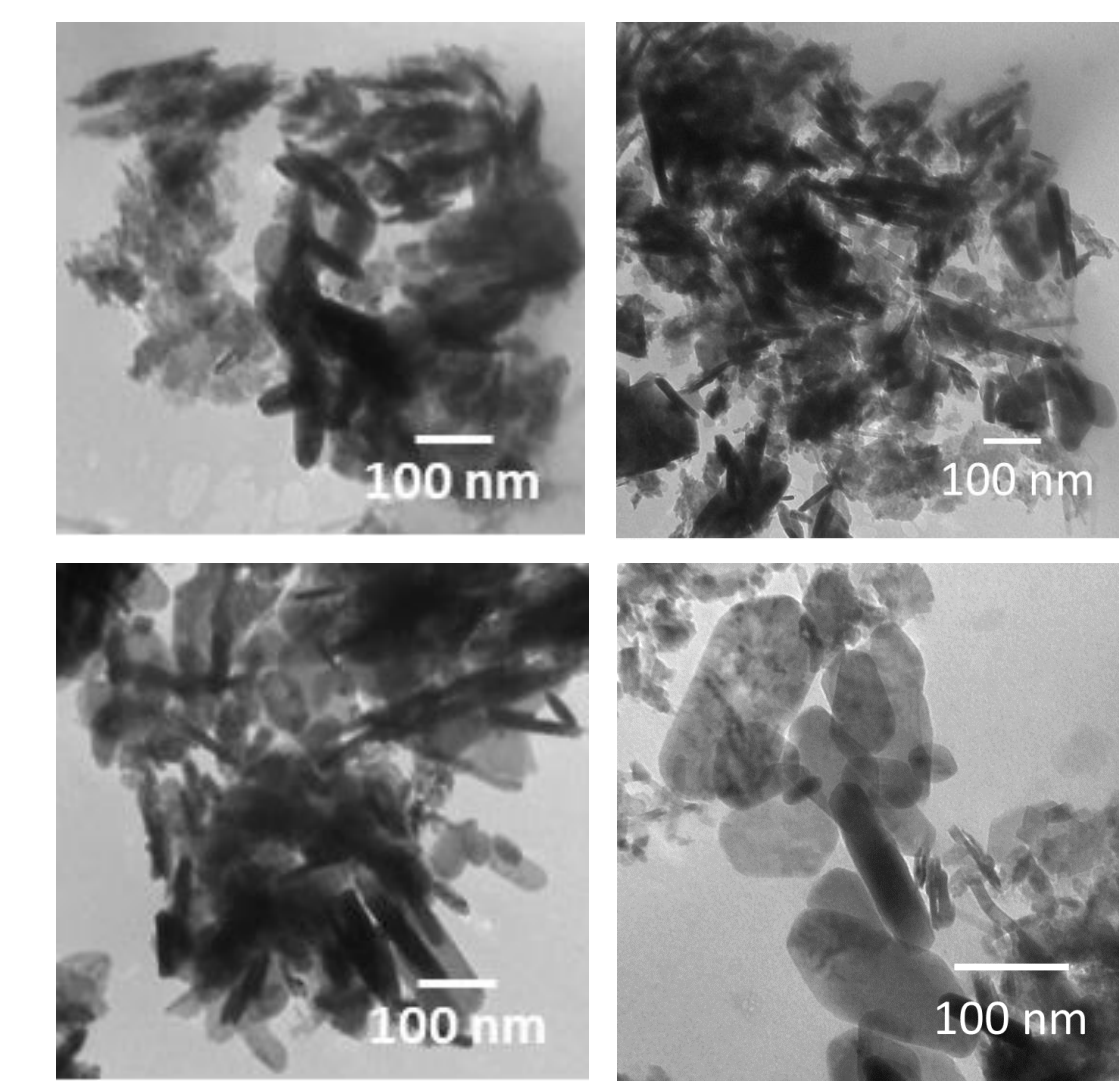
【圖】檢驗產物剛溶於酸時的Fe²⁺/Fe³⁺分布



【圖】銅離子被鐵元素置換情形

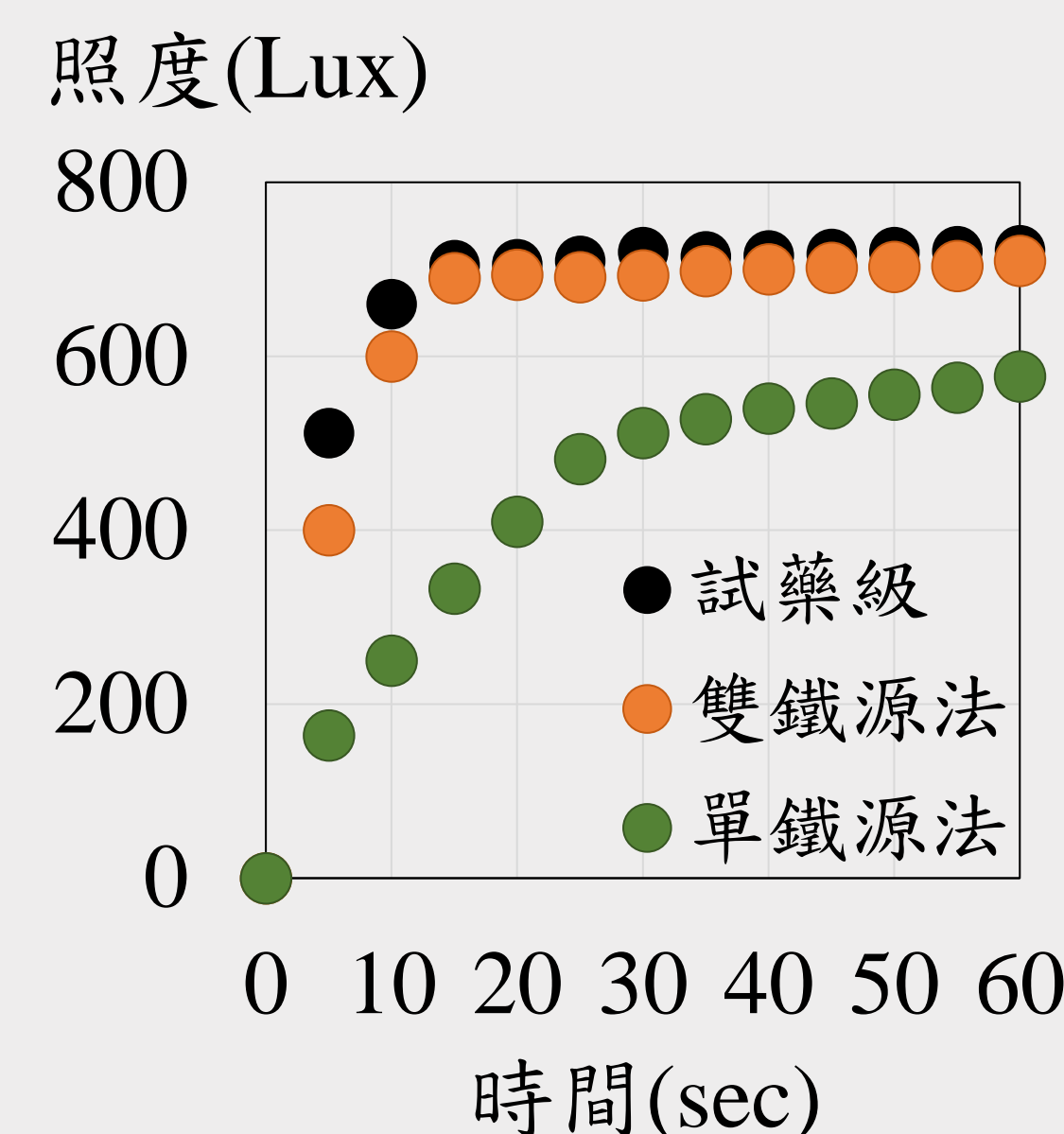


進階研究



陸、結論

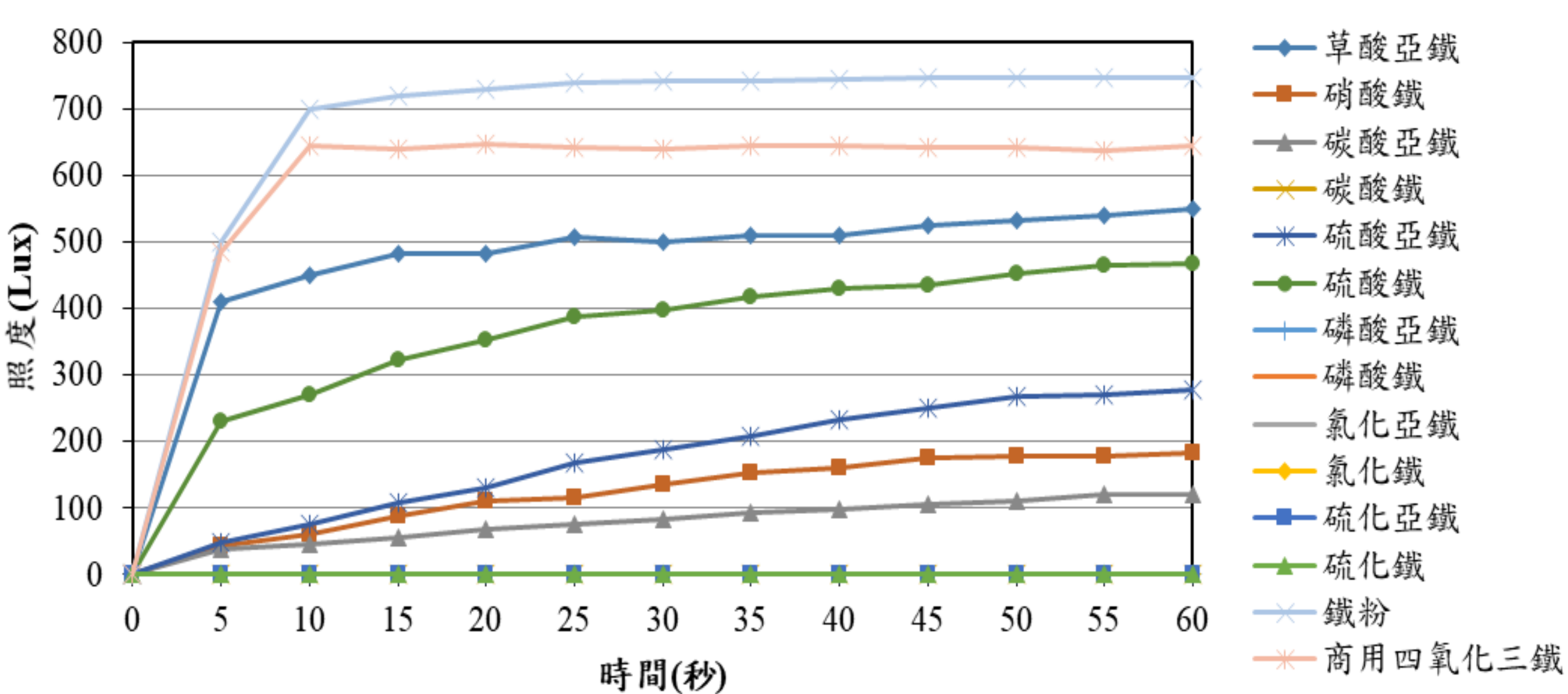
1. 自製磁吸裝置具有良好鑑別度。
2. 無論單鐵源或雙鐵源方法，在水中合成Fe₃O₄的較佳pH=11~12。
3. 單鐵源氧化法中的雙氧水濃度是主要影響反應速率因素。並與鹼性環境共同影響生成的Fe₃O₄磁性大小。
4. 單鐵源窯燒法中以草酸亞鐵(磁鐵化的活化能最低)加熱600°C、2小時所得Fe₃O₄磁性最佳、雜質最少。
5. 本研究設計定性實驗與定量檢測(磁吸、虎克)、鑑定產物，及XRD證明草酸亞鐵合成磁性氧化鐵的潛力。
6. 由TEM及SQUID證明本研究開發之單鐵源方法可合成奈米級Fe₃O₄其具有超順磁性的特性。



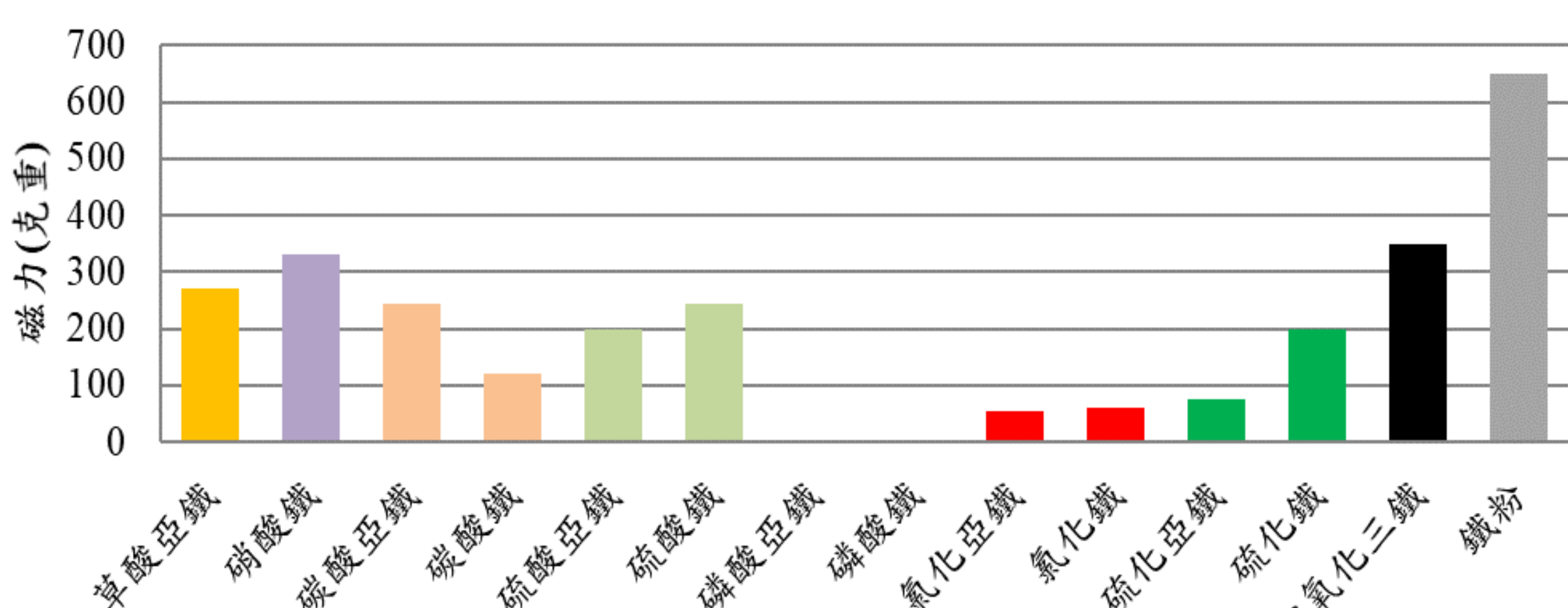
單鐵源窯燒法(前/後)



【圖】不同鐵前驅物經窯燒後的粉體顏色幾乎都為黑色



【圖】不同窯燒產物0.5 g分散於20 mL水中的磁吸曲線



【圖】不同鐵起始物窯燒後0.5 g產物的虎克數據(右一二為對照組)