

高等学校教材

CAILIAO
HUAXUE
CHUANGXIN
SHIYAN

材料化学

创新实验

鄢国平 喻湘华 主 编
李 亮 郭庆中 副主编



化学工业出版社

高等学校教材

材料化学创新实验

鄢国平 喻湘华 主 编
李 亮 郭庆中 副主编



化学工业出版社

· 北 京 ·

本书跟踪当今新材料领域的研究与发展前沿,针对材料化学学科学生培养计划中突出知识、能力、素质三者协调发展,以为社会培养厚基础、强能力、宽适应的创新性人才为目标。本书主要内容涉及多种功能高分子材料、纳米复合材料、无机功能材料的制备及表征,涵盖了导电高分子材料、生物医用高分子材料、高分子自组装材料、液晶材料、纳米材料、磁性材料、陶瓷纳米管材料、复合陶瓷材料等。为了方便材料化学及相关领域的研究生、大学生的学习,本书还将常规仪器的使用、高分子端基常规的化学分析、涂膜性能的常规测试方法等列入附录中。

本书可作为高等院校材料化学及相关专业本科生的实验教材,也可供材料学科领域的教师、科研或管理人员、新材料开发及技术应用人员参考使用。

图书在版编目(CIP)数据

材料化学创新实验/鄢国平,喻湘华主编. —北京:
化学工业出版社, 2010.5
高等学校教材
ISBN 978-7-122-08105-6

I. 材… II. ①鄢…②喻… III. 材料科学-应用
化学-化学实验-高等学校-教材 IV. TB3-33

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2010)第 053995 号

责任编辑:杨菁 彭喜英
责任校对:陶燕华

文字编辑:刘志茹
装帧设计:杨北

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)
印装:北京市彩桥印刷有限责任公司
787mm×1092mm 1/16 印张8 $\frac{3}{4}$ 字数234千字 2010年6月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899
网 址: <http://www.cip.com.cn>
凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:19.00 元

版权所有 违者必究

前 言

材料化学是材料科学与现代化学等学科相互交叉、渗透发展形成的一个有重要影响的新兴交叉边缘学科。其主要研究领域包括新材料的制备、加工、结构、性能、应用以及相互之间的关系,并进行材料设计和性能预报。材料化学学科的教学目标是培养高素质人才,即具备材料科学、化学、工程的基本知识,系统掌握材料化学领域的基础理论与基本技能,熟悉材料化学的发展前沿方向,能在材料科学与工程及相关领域从事研究、教学、管理、新材料开发及技术应用等工作的材料化学高级专门人才。

针对材料化学学科学生培养计划中突出知识、能力、素质三者协调发展,为社会培养厚基础、强能力、宽适应的人才的需要,我们在多年的教学实践中,努力探索“三实一创”材料化学学科人才的培养模式,激发学生对实验教学的兴趣,在教学中注重学生观察分析能力、实验科研动手能力、综合设计能力、创新意识和创新能力的培养,打破目前验证式常规专业实验教学的僵化模式,提高学生独立设计实验与自行组织实验的综合素质,建立了材料化学创新实验体系。材料化学创新实验对学生巩固和深化材料化学的基本概念和基本理论,深入学习材料的合成与制备、结构表征与性能测试、应用与改性等知识具有重要作用。

本实验教材跟踪当今新材料领域的研究与发展前沿,力求创新,其主要内容涉及多种功能高分子材料、纳米复合材料、通用高分子复合材料、无机功能材料的制备及表征,涵盖感光高分子材料、导电高分子材料、生物医用高分子材料、吸水性高分子材料、高分子催化剂、高分子自组装材料、环境刺激响应性高分子材料、超支化高分子材料、两亲性高分子材料、高分子资源循环利用、高分子/无机非金属复合材料、有机硅高分子材料、有机荧光材料、液晶材料、纳米材料、磁性材料、催化剂材料、陶瓷纳米管材料、复合陶瓷材料等内容。

为了方便材料化学及相关领域的研究生、大学生的学习,本书将常规仪器的使用、高分子端基常规的化学分析、涂膜性能的常规测试方法等列入附录中。本书还可为材料化学及相关领域的教师、科研或管理人员、新材料开发及技术应用人员等提供良好的参考作用。

本书由武汉工程大学、香港城市大学、武汉大学、华中科技大学、华南理工大学、中南民族大学等高校的教师结合自己的科研工作,并对相关科研领域的文献与资料进行收集整理,精心撰写而成。全书共包括39个实验,每个实验都按实验目的、实验原理、化学试剂及仪器、实验步骤、附注、思考题等形式编写,其中思考题的解答多需要查阅文献资料才能完成,以帮助读者更好地了解相关材料领域的研究成果、最新研究进展和今后的发展方向。

武汉工程大学(原武汉化工学院)鄢国平、喻湘华教授担任本书的主编,武汉工程大学李亮、郭庆中教授担任副主编。其中,实验十九~实验二十三由鄢国平教授编写;实验五~实验十五、实验三十一由喻湘华教授编写;实验一、实验二由李亮教授编写;实验三十二~实验三十五由郭庆中教授编写;实验二十四~实验二十八由武汉工程大学古云乐教授编写;实验二十九、实验三十由香港城市大学郭俊芳教授编写;实验三十六由武汉大学梁淑彩教授编写;实验三、实验四由华中科技大学杜飞鹏博士编写;实验十六~实验十八由华南理工大学程志毓博士编写;实验三十七~实验三十九由中南民族大学谢光勇教授编写。附录一、附录二由鄢国平教授编写;附录三由吴江渝教授编写;附录四、附录五由喻湘华教授编写。喻湘华教授负责全书校对工作,鄢国平教授负责对全书进行审核。编写过程中得到研究生艾朝武、彭磊、李振华、韩林、陈辉的帮助和支持,在此表示衷心感谢。

最后,感谢武汉工程大学(原武汉化工学院)对本书出版经费的支持,特别感谢武汉工程大学王存文教授、胡中功教授的悉心指导,感谢武汉工程大学材料科学与工程学院同仁的关心与支持。本书承蒙国家自然科学基金项目(50773060、20904044、20904045)、国家科技部“十一五”期间“863计划”项目(2007AA0218-09)、教育部“新世纪优秀人才支持计划”项目(教技函[2007]70号 NCET-07-0649)、湖北省自然科学基金——创新群体项目(2009CDA052)、湖北省教育厅教学研究重点项目(2009233)等课题的资助,特此感谢。

由于编者水平所限,书中文字和内容中有不妥之处恳请读者指正。

编者
2010年1月

目 录

实验一	聚苯胺的电化学合成与表征	1
实验二	聚吡咯的微乳液聚合与性能测试	4
实验三	敏化太阳能电池的制备	6
实验四	偶氮苯液晶的制备	9
实验五	薄层聚合制备热致型液晶高分子	11
实验六	高分子量聚乳酸的合成及表征	14
实验七	强碱性阴离子交换树脂的制备及其交换容量的测定	17
实验八	强酸性阳离子交换树脂的制备及其交换容量的测定	21
实验九	聚丙烯酸钠高吸水性树脂的制备及吸水性能测定	24
实验十	淀粉接枝丙烯腈制备高吸水性树脂	28
实验十一	聚(N-异丙基丙烯酸胺)温度敏感水凝胶的合成	30
实验十二	环氧丙烯酸酯制备紫外光固化涂料	32
实验十三	聚氨酯丙烯酸制备紫外光固化涂料	35
实验十四	Boltorn 型超支化聚酯的微波合成、端基改性及 UV-固化研究	38
实验十五	人造大理石的制备	43
实验十六	聚丙烯酸钠-十六烷基三甲基溴化铵自组装复合物的制备及其表征	46
实验十七	超拉伸聚丙烯酰胺-锂藻土纳米复合凝胶的合成	49
实验十八	支化聚乙烯亚胺-硬脂酸自组装复合物的制备及其表征	52
实验十九	氧化锌与壳聚糖复合材料的制备	55
实验二十	脂肪族环状碳酸酯的开环共聚	58
实验二十一	两亲性共聚物 PDTC-PEG-PDTC 的制备	60
实验二十二	两亲性高分子载药纳米胶束的制备	62
实验二十三	纳米磁性聚氨酯泡沫材料的合成及表征	65
实验二十四	六硼化钙(CaB ₆)纳米粉的合成	68
实验二十五	固相反应合成纳米-微米 BN 功能材料	71
实验二十六	镁热还原法制备六方氮化硼纳米粉	74
实验二十七	氨基官能团化学修饰 BN 纳米管及荧光性质分析	77
实验二十八	微波法烧结 BN 纳米管/Si ₃ N ₄ 陶瓷基复合材料	80
实验二十九	杂化锆-铁纳米磁性材料的制备与对含磷酸根类物质的吸附性能	83
实验三十	铈、铽三氟乙酰丙酮三元配合物的合成与发光性能	86
实验三十一	从虾蟹壳中提取甲壳素	89
实验三十二	单组分室温硫化硅橡胶的制备与力学性能测试	91
实验三十三	单分散的烷基改性纳米二氧化硅球的制备	93
实验三十四	界面缩聚反应制备芳香环状聚酯二聚体与开环聚合	96
实验三十五	酚酞聚芳醚酮(PEK-C)的制备与性能	99
实验三十六	化合物 4-N-甲基哌嗪-1,8-萘二甲酸(酐)的合成	102
实验三十七	非晶态 Ni-B 合金的制备以及退火温度对其结构的影响	105

实验三十八 钒氧化物的制备及催化甲苯氨氧化反应合成苯甲腈.....	108
实验三十九 纳米钴酸锌的低温固相合成及其表征.....	111
附录一 GPC 操作步骤	115
附录二 接触角的测定步骤.....	119
附录三 Nicomp380/ZLS 激光粒度仪简要操作步骤	123
附录四 几种涂料合成及性能测试仪器使用说明.....	124
附录五 高分子端基化学分析方法.....	130

实验一

聚苯胺的电化学合成与表征

一、实验目的

1. 掌握聚苯胺的导电原理；
2. 了解聚苯胺的电化学性质的测定方法；
3. 掌握聚苯胺的电化学合成方法。

二、实验原理

共轭聚合物指的是主链为长程的大 π 共轭体系的聚合物，由于电子沿主链方向的迁移较为容易，因此是本征导体。最早的导电聚合物是于 20 世纪 70 年代发现的聚乙炔，以后人们又陆续发现了聚苯乙炔、聚苯、聚苯胺、聚噻吩等电子导电聚合物，纠正了人们对有机聚合物不具有导电性的误解。为功能高分子材料的应用开辟了崭新的领域，并由此派生出光导电、电致发光和光电存储等新的研究空间。

共轭聚合物作为导电聚合物使用，一般存在化学稳定性低、制备比较困难和加工性能差等缺点，而聚苯胺却具有制备方法简单，制备条件容易控制和稳定性高等特点，同时还有良好的导电性，因而受到广泛关注。聚苯胺除了导电之外，还具有质子交换、氧化还原、电致变色和三阶非线性光学等性质，在塑料电池、电磁屏蔽、导电材料、发光二极管和光学器件等方面具有很大的应用前景。

聚苯胺的合成有化学氧化聚合和电化学聚合。化学氧化聚合是苯胺在酸性介质中以过硫酸盐或重铬酸钾等作为氧化剂而发生氧化偶联聚合，聚合时所使用的酸通常为挥发性质子酸，浓度一般控制在 $0.5 \sim 4.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间，反应介质可为水、甲基吡咯烷酮等极性溶液，可采用溶液聚合和乳液聚合进行。介质酸提供反应所需的质子，同时以掺杂剂的形式进入聚苯胺主链，使聚合物具有导电性，所以盐酸为首选。电化学聚合是苯胺在电流作用下在电极上发生聚合，它可以获得聚苯胺薄膜。在酸性电解质溶液中得到的蓝色产物，具有很高的导电性、电化学特性和电致变色性，在碱性电解质溶液中则得到淡黄色产物。聚苯胺的变色性见图 1-1。

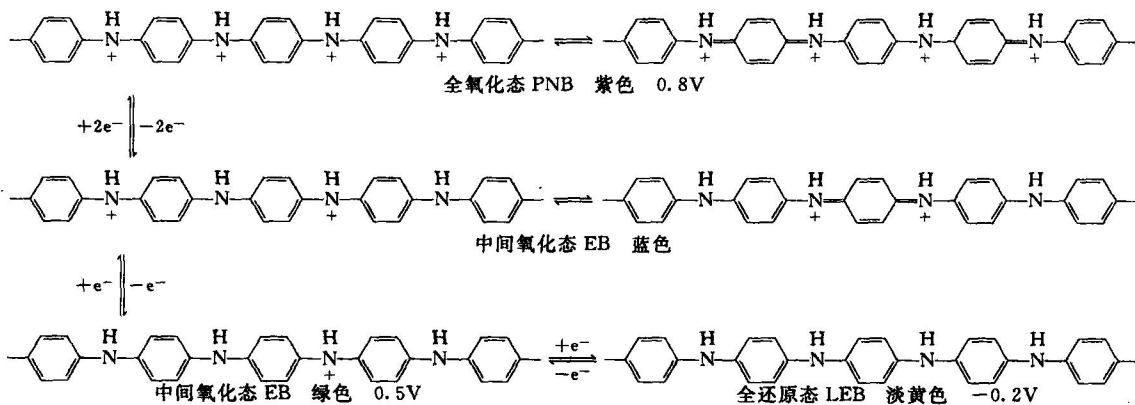


图 1-1 聚苯胺的变色性

聚苯胺在大多数溶剂中是不溶的，仅部分溶解于二甲基甲酰胺和甲基吡咯烷酮中，可溶于浓硫酸，采用苯胺衍生物聚合、嵌段共聚和接枝共聚等方法可以提高聚苯胺的溶解性，但是会给予其导电性带来负面影响。

聚苯胺的导电性取决于聚合物的氧化程度和掺杂度。当 $\text{pH} < 4$ 时，聚苯胺为绝缘体，导电率与 pH 无关；当 $2 < \text{pH} < 4$ 时，导电率随 pH 增加而迅速变大，直接原因是掺杂程度提高；当 $\text{pH} < 2$ 时，导电率与 pH 无关，聚合物呈金属特性。本实验采用溶液法和乳液法合成聚苯胺，经盐酸掺杂后得到导电材料，并采用简单的方法观察其导电性。

三、化学试剂及仪器

试剂：36%浓盐酸，苯胺，过硫酸铵，十二烷基苯磺酸，二甲苯，丙酮，蒸馏水、浓氨水（25%~28%）。

仪器：100mL 圆底烧瓶（带磨口瓶塞），100mL 量筒，50mL 烧杯，CHI630B 电化学工作站。

四、实验步骤

1. 循环伏安法制备聚苯胺

用 36%浓盐酸和蒸馏水配制成 2.0mol/L 盐酸溶液，取 30mL 稀盐酸并加入 0.47g 苯胺（0.005mol），搅拌溶液，配制成盐酸苯胺溶液。

用铂丝电极作为对电极， Ag/AgCl 电极作为参比电极，铂盘电极为工作电极，在配有上述三电极系统的电解池中进行电化学聚合反应。在电化学工作站上设置电位区间为 $-0.4 \sim 0.85\text{V}$ ，扫描速率为 $100\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ，反应时间 2h。结束后取出工作电极，用蒸馏水洗涤数次，观察工作电极的颜色变化。

2. 恒电位法制备聚苯胺

用 36%浓盐酸和蒸馏水配制成 $2.0\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸溶液，取 30mL 稀盐酸并加入 0.47g 苯胺（0.005mol），搅拌溶液，配制成盐酸苯胺溶液。

用铂丝电极作为对电极， Ag/AgCl 电极作为参比电极，铂盘电极为工作电极，在配有上述三电极系统的电解池中进行电化学聚合反应。在电化学工作站上设置工作电位为 0.85V ，反应时间 2h。结束后取出工作电极，用蒸馏水洗涤数次，观察工作电极的颜色变化。

3. 电化学性质的测定

用 36%浓盐酸和蒸馏水配制成 $2.0\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸溶液，将上述电化学聚合得到的聚苯胺电极置于其中。用铂丝电极作为对电极， Ag/AgCl 电极作为参比电极，铂盘电极为工作电极，在配有上述三电极系统的电解池中进行循环伏安测试。在电化学工作站上设置电位区间为 $-0.4 \sim 0.85\text{V}$ ，扫描速率为 $100\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

再将上述经过循环伏安测试的聚苯胺电极置于浓氨水中，取出后置于蒸馏水中。用铂丝电极作为对电极， Ag/AgCl 电极作为参比电极，铂盘电极为工作电极，在配有上述三电极系统的电解池中进行循环伏安测试。在电化学工作站上设置电位区间为 $-0.4 \sim 0.85\text{V}$ ，扫描速率为 $100\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

最后将上述经过浓氨水处理的聚苯胺电极再次置于 $2.0\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸溶液中。用铂丝电

极作为对电极，Ag/AgCl 电极作为参比电极，铂盘电极为工作电极，在配有上述三电极系统的电解池中进行循环伏安测试。在电化学工作站上设置电位区间为 $-0.4 \sim 0.85\text{V}$ ，扫描速率 $100\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

五、思考题

1. 比较经过浓氨水和盐酸处理的聚苯胺的性能。
2. 解释聚苯胺颜色变化的原因，以及聚苯胺循环伏安特性曲线变化的原因。
3. 电化学聚合反应具有怎样的结构？
4. 设计一个小装置，比较聚苯胺和常规聚合物的导电性。

实验二

聚吡咯的微乳液聚合与性能测试

一、实验目的

1. 掌握聚吡咯的微乳液聚合的基本原理；
2. 掌握聚吡咯的微乳液聚合的实验步骤；
3. 了解聚吡咯性能测试的基本方法。

二、实验原理

在过去的十年中，有相当多种类的具有独特物理性能的导电高分子受到了广泛的研究。其中，导电聚吡咯 (PPy) 由于其高导电性和好的环境稳定性而成为最有前途的选择。通常来说，吡咯单体可以很容易地通过电化学法聚合成片状聚吡咯或通过化学法聚合成粉状 PPy。

在已发表的研究成果中，许多的科学研究是建立在吡咯的电聚合方法上的，并且合成条件的变化产生的影响受到了相当大的关注。然而，吡咯的化学聚合实际上也是很重要的，因为这种方法更适合大规模地生产聚吡咯。一般来说，吡咯是在添加了氧化剂的水介质中进行化学聚合的，并且可以得到“吡咯黑”的聚合物粉末。在水介质中通过化学法合成导电聚吡咯的一系列前提研究已经发表。

近来，纳米结构导电材料的制备已成为材料研究领域的一个重要分支；人们希望这些材料能显出不寻常的化学物理性质，同时希望能在生物、微电子和信息产业领域得到应用。通过分散方法可以在水介质中得到纳米级 PPy 颗粒。使用的分散剂主要是水溶性的聚合物级别的表面活性剂，例如聚乙烯吡咯烷酮和聚丙烯醇，但这种方法有时会得到可见的析出物，并且在特定条件下得到低产量的胶状颗粒。为避免沉淀，也可将单体接枝到聚合物表面来制备胶体颗粒，也就是在聚合反应体系中，聚合物表面不仅仅起空间稳定器的作用，同时也是共聚单体，并且它们得到的纳米级微球经常是共聚物或是导电复合材料。众所周知，微乳液聚合法在生产 5~100nm 范围内的聚合物微粒有很大的影响。微乳液是有组织的微观异相系统，能提供一个大的界面区域，并且总体上黏度较小。通常来说，一个典型的微乳液体系包含水、油和表面活性剂，并且经常需添加辅助表面活性剂到体系中去。微乳液体系是分子有序的系统的结论被人们广泛接受。

吡咯单体在氧化剂的存在下能比较迅速地氧化聚合成 PPy，但纯 PPy 即不经过掺杂时其导电性较差，只有经过合适掺杂剂掺杂后才能表现出较好的导电性。所谓掺杂就是在共轭聚合物上引入第二组分的掺杂剂，PPy 常用的掺杂剂有金属盐类如 FeCl_3 ，卤素如 I_2 、 Br_2 ，质子酸如 H_2SO_4 及路易斯酸如 BF_3 等。不同种类的掺杂剂对 PPy 掺杂以形成高导电性的机理不同，一般分为电荷转移机理和质子酸机理。

三、化学试剂及仪器

试剂：在氨气氛围下减压蒸馏的新鲜吡咯单体， FeCl_3 ，SDBA，丁醇，己烷，三重蒸馏

的去离子水（在实验期间，在氨气流中去氧），乙醇，十二烷基苯磺酸钠（SDBA）。

仪器：磁子，磁力搅拌器，抽滤瓶，布氏漏斗，真空干燥机，SDY-4 四探针测试仪，Philips XL30 型扫描电子显微镜（SEM），Bio-Rad UMA 500 显微反射红外光谱仪。

四、实验步骤

1. 聚吡咯的合成

称取 0.49g FeCl_3 ，将其溶解在 10mL 去离子水中做氧化剂；再称取 4g SDBA，量取 0.9mL 丁醇及 6mL 己烷，分别加入 FeCl_3 溶液中，在磁力搅拌器作用下进行搅拌，混合物迅速变为透明状。在搅拌过程中，向溶液中加入 55mL 吡咯单体，并且在体系中 FeCl_3 与吡咯单体的摩尔比保持在 3.75 : 1。此时停止搅拌，反应物放置在室温下反应 24h。在反应过程中，反应物的颜色从褐黑色变成黑色，并且看不到明显沉淀。将反应物倒入丙酮中，使聚吡咯完全沉淀。然后过滤黑色粉末，并且用去离子水和丙酮冲洗，直至 SDBA 彻底洗掉。将聚吡咯放置在真空中室温干燥 48h。

与此方法类似，常规的乳液聚合反应是在加入了 10% SDBA 的 FeCl_3 溶液中进行的，氧化剂同反应单体的摩尔比也相同。在这个反应中，反应物的颜色迅速变为黑色，并且反应在室温下保持强力搅拌 24h。合成的聚吡咯粉末同样用去离子水和丙酮冲洗，并在强力真空中室温干燥 48h。

同样的氧化剂与单体的摩尔比，一个类似的溶液聚合反应作为对照。反应在室温下搅拌 24h，并且得到的聚吡咯同样用去离子水冲洗，然后在真空中室温干燥 48h。

2. 聚吡咯的性能表征

（1）电导率测定 采用广州半导体材料研究所生产的 SDY-4 四探针测试仪，试样在 30MPa 压力下冷压成型（厚度 > 1mm）。

（2）聚吡咯膜的红外光谱分析 将聚吡咯膜与 KBr 混合压片，在红外光谱仪上测得 FT-IR 图谱。将聚吡咯直接置于 Bio-Rad UMA 500 显微反射红外光谱仪，测得反射红外光谱图。

（3）扫描电镜分析（SEM）采用荷兰 Philips 公司 XL30 型扫描电子显微镜。将样品粉末用双面胶固定在样品盘上，利用辉光放电喷金处理，然后进行测试。

五、思考题

1. 微乳液合成法与常规合成方法相比有哪些优缺点？
2. 试比较聚吡咯与聚苯胺的结构与性能。

实验三

敏化太阳能电池的制备

一、实验目的

1. 了解绿色能源的意义；
2. 了解染料敏化太阳能电池的制备过程；
3. 掌握二氧化钛太阳能电池的工作原理。

二、实验原理

煤、石油、天然气等属于不能再生的能源，随着世界不断地、大规模地开发与消耗而日益殆尽。而太阳能、水力、风力、生物质能等，属于再生能源，在短期内能自行补充，能反复使用持续供应。特别是太阳能，能反复大量地使用，对人类能源的供应具有无穷的潜力。太阳每年辐照到地球表面的辐射能 (E) 大约为 $1.7 \times 10^{17} \text{ W}$ ，全人类每年消耗的太阳能 (E) 大约为 $1.4 \times 10^{13} \text{ W}$ 。太阳辐射 1h 相当于全人类一年的消耗量，因此人类可以大力发展太阳能，取代非再生能源。并且太阳能干净无污染，取之不尽、用之不竭，发展太阳能产业能减缓非再生能源的消耗。

太阳能电池分为无机太阳能电池和有机太阳能电池。有机太阳能电池柔性好，但光电转换效率比较低，目前还处于研发阶段。而无机太阳能电池中，硅系太阳能电池无疑是发展最为成熟的，但由于成本居高不下，远远不能满足大规模推广应用的要求。为此，人们一直不断在工艺、新材料、电池薄膜化等方面进行探索。而最近发展起来的纳米晶 TiO_2 太阳能电池受到国内外科学家的广泛关注。

发展 TiO_2 太阳能电池的优势在于：①来源广，钛为地壳元素中蕴含量第四的元素， TiO_2 即为其氧化物之一；② TiO_2 无毒性且化学性质稳定，由于其良好的光学特性而广泛地应用于太阳能电池抗反射涂层；③ TiO_2 太阳能电池的低成本、简易制备工艺及基板材料选择性多的特点使其在未来新材料太阳能电池的发展中具有很大的竞争优势。

染料敏化纳米晶体太阳能电池 (DSSCs) 主要由镀有透明导电膜的玻璃基底、染料敏化的半导体材料、对电极及电解质等几部分组成。 TiO_2 本身为半导体，经光辐照后电子从价带跃迁到导带，形成电子 (e^-)/空穴 (h^+) 对，如图 3-1 所示，染料分子吸收太阳光能跃迁到激发态，由于激发态不稳定，电子快速注入紧邻的 TiO_2 导带，染料中失去的电子则很快从电解质中得到补偿，进入 TiO_2 导带中的电子最终进入导电膜，然后通过外回路产生光电流。

染料敏化 TiO_2 太阳能电池 (DSSC) 的优缺点如下：

① TiO_2 的物理、化学性质稳定且无毒性，与其他材料或硅基太阳能电池相比无环境污染。

② 制备工艺简单，制作成本较硅太阳能电池低很多。

③ 能制备大尺寸材料，且能制成可绕式外形。

④ 缺乏长效稳定性，有机染料容易变质。

⑤ 光电转换效率比硅基太阳能电池低。

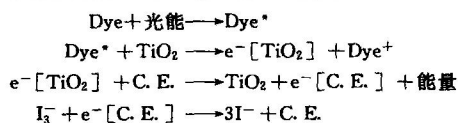
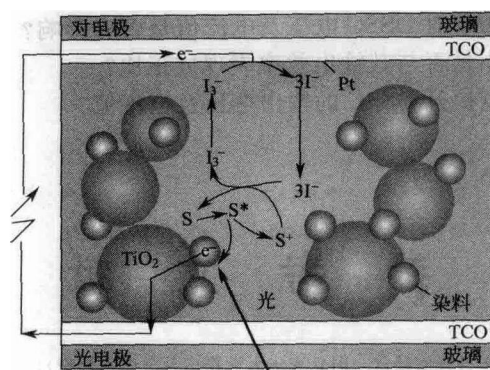


图 3-1 染料敏化 TiO_2 太阳能电池的结构示意图与导电机制

三、化学试剂及仪器

试剂：纳米二氧化钛晶体，深紫红色果实，十二烷基苯磺酸钠，碘化钾，碘，去离子水。

仪器：滴管，导电玻璃，烧杯，镊子，万用电表，蜡烛，火柴，棉花棒，载玻片，烘箱，小钢夹，胶带，过滤装置，磁力搅拌器，磁石，研钵，天平。

四、实验步骤

1. 取 2g 的纳米级 TiO_2 粉末，放入研钵中，加入数滴水，反复研磨。加入少许表面活性剂，直到获得近似膏状的均匀胶体即可。把导电玻璃的导电面朝上，用一般透明胶带将其中三个边贴着，用蘸有乙醇的棉花棒轻轻拭去表面污垢或油脂。

2. 用载玻片将 TiO_2 胶体均匀地平铺在导电玻璃的导电面上。涂布后小心地把胶带及时移除（应避免在干燥之后才撕去胶带，以免破坏薄膜）。将涂有 TiO_2 薄膜的导电面朝上以 120°C 的条件下加热烘烤 10~20min。

3. 将天然果实捣碎浸泡于乙醇中，磁力慢速搅拌 1h，然后过滤，得到的滤液待用（天然果实以深紫红色系较优）。

4. 将烘烤完的 TiO_2 电极，浸泡于染料色素中 2h。另取一片等面积的导电玻璃，将导电面在蜡烛燃烧的火焰上来回移动，即可镀上一层碳膜。然后用棉花棒拭去其中三个边的碳膜，即得电池的对电极。将两电极镀膜面相对组装起来，延伸电极的侧边交错开。用小钢夹组装及固定两片电极。

5. 用乙二醇调制 $0.5\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的碘化钾 (KI) 和 $0.05\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的碘 (I_2) 的混合电解液。然后在两电极间的缝隙间加入 1~2mL 电解液。

6. 将涂有 TiO_2 薄膜的电极面朝上，置于模拟灯源或阳光下，将两电极接至万用电表上（负端接 TiO_2 工作电极，正端接镀有碳膜的对电极）测试。

五、思考题

1. 哪一个电极才是 DSSC 的工作电极？

2. 光线照射的角度与明暗对 DSSC 电压及电流值是否有影响？
3. 工作电极的尺寸大小是否与其输出效率表现成正比？
4. 串联或并联是否可以提升 DSSC 的输出电压及电流值？

参 考 文 献

戴明凤，染料敏化太阳电池 DIY 实作科普活动营，国立清华大学物理系（中国台湾）。

实验四

偶氮苯液晶的制备

一、实验目的

1. 了解液晶的概念；
2. 了解液晶的基本表征手段；
3. 掌握偶氮类液晶的制备原理。

二、实验原理

一些物质受热熔融或溶剂溶解之后，表观上虽然失去了固体物质的刚性，具备了液体的流动性质，但是结构上仍然保持着一维或二维有序排列，从而在物理性质上呈现出各向异性，形成一种兼有部分晶体和液体性质的过渡状态，这种中介状态称为液晶态。液晶态是物质的一种存在形态，处在这种状态下的物质称为液晶 (liquid crystal, LC)。液晶并不罕见，迄今为止，已经发现了两万种以上的液晶物质，液晶这一形态已经成为一个颇大的物质家族。

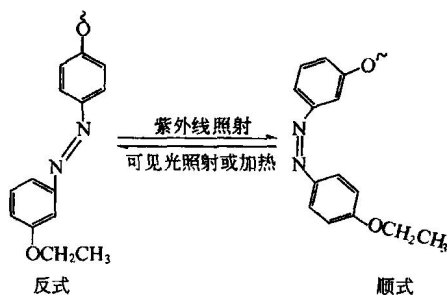
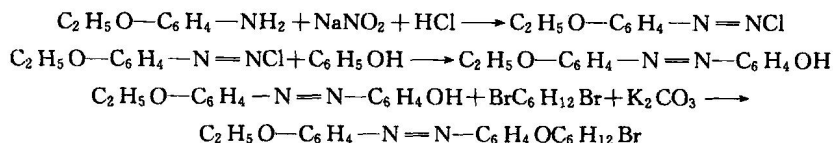


图 4-1 液晶偶氮苯单元的构象变化示意图

其中，偶氮类液晶在紫外线照射下可发生反-顺构型的转化，转化后的分子构型在可见光照射或受热时又可发生顺-反构型的转变，恢复到原来的分子结构（见图 4-1）。这种可逆的分子构型转化过程，使分子的形态、尺寸以及物质的颜色发生明显变化，在纳米器件、光学开关、信息存储以及液晶显示等方面具有重要的应用。本实验从乙氧基苯胺出发制备偶氮类小分子液晶，其制备原理如下：



三、化学试剂及仪器

试剂：无水乙醇，冰醋酸，浓盐酸，乙氧基苯胺，苯酚，1,6-二溴己烷，亚硝酸钠，碳酸

钾，丙酮， N,N' -二甲基甲酰胺（DMF）。

仪器：集热式恒温加热磁力搅拌器，偏光显微镜。

四、实验步骤

1. 重氮化

将 6.8mL 对乙氧基苯胺和 60mL $0.5\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCl 溶液加入 250mL 烧瓶中，置于冰水浴中 15~20min。取 4.00g 亚硝酸钠溶于 20mL 蒸馏水中并转移至滴液漏斗中。在机械搅拌下，将亚硝酸钠溶液缓慢滴加到烧瓶中，滴加完毕后继续反应 30min。然后调节溶液的 $\text{pH}=8\sim 9$ 。

2. 接枝苯酚

取 5.000g 苯酚溶于 40mL $0.5\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 中，转移至滴液漏斗，在机械搅拌下缓慢滴加到 1. 的溶液中，滴加完毕后继续反应 2h。然后停止反应，用 $0.5\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCl 酸化、抽滤、并水洗两次，然后将产物用乙醇/水=1:1 的溶液重结晶 2 次，得到深黄色的产物。干燥称重，计算产率。

3. 接枝 1,6-二溴己烷

称取 3.000g $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$ ，加入装有 100mL 丙酮的烧瓶中，并加入 3.600g 碳酸钾，在磁力搅拌下滴加 10mL 的 1,6-二溴己烷到反应体系中。滴加完毕后水浴加热到 75°C ，反应 8h。反应结束后，趁热抽滤，然后将滤液旋蒸浓缩。用 1:1 的乙醇/水混合溶液重结晶 2 次，得到黄色鳞片状产物。干燥称重，计算产率。

4. 取 0.1g 合成的偶氮苯溶于 15mL 的 DMF 中，在紫外灯下照射，观察颜色变化；然后在可见光下观察颜色变化。

5. 在偏光显微镜下，初步观察液晶的织构、清亮点。

五、思考题

1. 重氮苯为什么要在弱碱性条件下和苯酚发生偶合反应？
2. 亚硝酸钠为什么不能过量？