

“十二五”普通高等教育本科规划教材

无机材料制备 与合成实验

刘树信 主编
何登良 刘瑞江 副主编

WUJI CAILIAO
ZHIBEI YU
HECHENG
SHIYAN



化学工业出版社

“十二五”普通高等教育本科规划教材

无机材料制备与合成实验

刘树信 主 编
何登良 刘瑞江 副主编



化学工业出版社

· 北京 ·

本实验教材共包括 33 个实验项目, 涉及化学沉淀法、均相沉淀法、水热法、溶胶-凝胶法、喷雾干燥法、微乳液法、室温固相法、高温固相法、原位合成法等实验室常用的无机非金属材料制备方法, 以及与无机非金属材料相关的分析及表征方法与技术。同时对相关材料的物理和化学性质、性能以及在实际中的应用进行了介绍。本实验教材内容涉及化学、材料、化工、环境、能源、物理等多个领域, 可作为高等学校化学及相关专业学生实验教材, 也可作为广大从事化学、材料、化工、能源等方面研究、开发、生产及相关工作人员的参考书。

图书在版编目 (CIP) 数据



无机材料制备与合成实验/刘树信主编. —北京: 化学工业出版社, 2015. 7

“十二五”普通高等教育本科规划教材

ISBN 978-7-122-24165-8

I. ①无… II. ①刘… III. ①无机材料-制备-实验-高等学校-教材②无机材料-合成-实验-高等学校-教材
IV. ①TB321-33

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2015) 第 118411 号

责任编辑: 杨 菁
责任校对: 王素芹

文字编辑: 李锦侠
装帧设计: 刘剑宁

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: 高教社 (天津) 印务有限公司

787mm×1092mm 1/16 印张 6 $\frac{3}{4}$ 字数 158 千字 2015 年 9 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: 20.00 元

版权所有 违者必究

编写人员

主 编 刘树信

副主编 何登良 刘瑞江

编 委 刘树信 何登良 刘瑞江 陈 宁

杜军良 郭文宇 何冀川 黎国兰

李 松 唐 杰 王 洪

前 言

《无机材料制备与合成实验》旨在帮助学生在完成基础化学实验，掌握了化学实验基本理论和基本操作的基础上，进一步提高学生的专业能力和技能。本实验教材的实验内容立足于“材料制备与合成技术”，结合现代无机材料领域近年来的最新研究成果，引进与材料科学最新进展相关的先进制备与表征测试技术，与学科前沿紧密结合。根据材料学科的专业特点以及本、专科实验课程的教学要求，本实验教材包括实验室常用的合成方法和手段以及材料表征与测试技术，充分体现了科学研究和教学的相互联系。本实验教材既考虑了本学科的基础与专业特点，注重体现材料合成的基本原理、常用实验方法与学科发展背景，又对材料的相关性能及应用有所涉及。另外，本实验教材还兼顾实验内容的先进性与代表性，涵盖了无机材料领域的诸多方面，其中不少实验可以作为专业应用型或学科前沿型实验研究专题。

《无机材料制备与合成实验》中的相关实验内容，大部分是各位作者在其科研领域多年的研究成果，文章发表于近年国内、外各著名期刊。《无机材料制备与合成实验》可作为高校本、专科教学的实验教材及相关技术人员的重要参考书，亦可作为高校研究生的教学参考书。

本书介绍了 33 个实验项目，参编人员及分工如下。

刘树信（实验教材的整体设计，实验 1、2、4、6、7、9、10、12~15、19、32）；何登良（实验 8、11、24~29）；刘瑞江（实验 5、16）；陈宁（实验 31、33）；郭文字（实验 20）；杜军良（实验 17）；唐杰（实验 18）；王洪（实验 22）；黎国兰（实验 23、30）；李松（实验 21）；何冀川（实验 3）。

绵阳师范学院对本实验教材的编写给予了经费支持，同时还得到了化学工业出版社的鼎力相助。同时，江苏大学药学院也给予了热情的帮助，在此表示衷心的感谢！

由于编者水平有限，本实验教材中疏漏及欠妥之处在所难免，恳请广大读者不吝指正。

编 者

2015 年 1 月于绵阳师范学院

目 录

CONTENTS

实验 1	化学共沉淀法制备超细碳酸铯粒子及其形貌控制	1
实验 2	化学共沉淀法制备纳米 Fe_3O_4 粉体及物相分析	4
实验 3	共沉淀法制备 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 三元正极材料	7
实验 4	尿素水解制备超细 BaCO_3 粉体及颗粒形貌观察	10
实验 5	均匀沉淀法制备 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 超细粉体的研究	13
实验 6	碳酸乙酯水解合成碳酸钡粉体及其白度的测试	15
实验 7	水热法制备纳米 SnO_2 微粉	17
实验 8	直接沉淀法制备碳酸钙超细粉体	20
实验 9	溶胶凝胶法合成纳米 SiO_2 粉体	22
实验 10	低温燃烧合成 $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 超细粉体及物相分析	25
实验 11	溶胶法低温制备铈掺杂纳米 TiO_2	28
实验 12	室温固相法制备碳酸铯粉体	31
实验 13	室温固相化学反应法合成 CuO 纳米粉体	33
实验 14	液相燃烧法合成钇掺杂氧化锆 ($\text{Zr}_{0.92}\text{Y}_{0.08}\text{O}_2$) 粉体及物相分析	36
实验 15	液相燃烧快速合成 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7/\text{ZrO}_2$ 热障涂层材料的 合成及物相分析	38
实验 16	氧化铁纳米棒的制备及表征	41
实验 17	MCM-41 分子筛的制备实验	43
实验 18	多孔陶瓷的制备	47
实验 19	反相微乳液法合成纳米 ZnO 粉体及其表征	51
实验 20	微型喷雾干燥实验	54
实验 21	差热-热重法研究五水硫酸铜的脱水过程	58
实验 22	碳热还原法合成 LiFePO_4/C 复合材料	64

实验 23	Ag 修饰 LiFePO_4/C 正极材料的制备及其电化学性能研究	66
实验 24	二氧化钛微晶的低温制备	72
实验 25	二氧化钛的热处理及相变分析	74
实验 26	粉石英初步提纯制备 SiO_2 粉体	76
实验 27	化学镀法电气石表面包覆金属镍	78
实验 28	铜离子真空浸渍包覆电气石粉体的物相及表面分析	81
实验 29	十八烷基三甲基氯化铵改性有机膨润土的制备	83
实验 30	直接法制备高铁酸钾	85
实验 31	氧化硅陶瓷坯体凝胶注模成型及 Zeta 电位测试	88
实验 32	粉体材料的激光粒度分析	91
实验 33	硬脂酸对碳酸钙的表面改性	96

实验1 化学共沉淀法制备超细碳酸锶粒子及其形貌控制

碳酸锶是生产其他锶盐的基本原料，也是最为重要的锶盐。由于采用碳酸锶制备的玻璃吸收 X 射线的能力较强，故其多用于彩色电视机与显示器阴极射线管的生产，因此它是一种重要的电子化学品；另外，为了达到设备小型化的目的，碳酸锶还可用于电磁铁、锶铁氧化物等磁性材料的制备（铁酸锶磁石比铁酸钡磁石具有高矫顽场强、磁学性能优越的特点，特别适宜音响设备小型化）以制成小型电机、磁选机和扬声器等；碳酸锶在高档陶瓷的生产中也有重要的应用价值（在陶瓷中加入适量的碳酸锶粉体作配料，可以减少皮下气孔，扩大烧结范围，增加热膨胀系数）^[1]。此外，碳酸锶还广泛应用于医药、化学试剂、颜料、涂料、电容、电解锌、制糖、烟火和信号弹等行业^[2~6]，是一种非常重要的资源。

一、实验目的

1. 掌握共沉淀法制备无机材料粉体的基本原理。
2. 掌握无机材料的物相表征方法。
3. 了解控制无机材料颗粒形貌的一些方法和原理。

二、实验原理

化学共沉淀法是液相化学反应合成粉体材料的常用方法。一般是把化学原料以溶液状态混合，包含一种或多种离子的可溶性盐溶液，并向溶液中加入适当的沉淀剂（如 OH^- 、 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 、 CO_3^{2-} 等），使溶液中已经混合均匀的各个部分按化学计量比共同沉淀出来，形成不溶性的氢氧化物、水合氧化物或盐类从溶液中析出，将溶剂和溶液中原有的阴离子洗去，得到产品沉淀物。如果需要制备氧化物粉体，则将所得到的沉淀物经热解或脱水即可。化学共沉淀法的优点是：反应过程简单，成本低，产物化学成分均一，便于推广和工业化生产。能避免固相法需要长时间混合焙烧，耗能大，研磨时易引入杂质等问题。

本实验以 $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为反应物，加入 Na_2CO_3 使 Sr^{2+} 沉淀生成 BaCO_3 。



为了开拓材料的多种用途和功能，近年来，对无机新型材料粒子的粒度和形貌进行有效的调控已成为该材料被广泛应用和功能化的关键因素，其中对粒度的控制研究已经取得了一定的进展，例如，采用超重力技术、模板技术、微乳液技术、固相合成技术以及超声波技术等均可达到对产品粒度控制的目的^[7~9]，但对于形貌调控的研究还处于起始阶段。

晶体生长所形成的几何外形，是由所出现晶面的种类和它们的相对大小决定的，也是由各晶面间的相对生长速度关系决定的。至于各晶面生长速度不同，本质上是受结构控制的，这遵循一定的规律。但实际上，它们不可避免地要受到生长时各种环境因素的影响。所以，一个实际晶体所表现的生长形貌是内部和外部两方面共同作用的结果^[10,11]。

影响晶体形貌的内因：常见的经典晶体形貌的理论模型主要有布拉维法则、居里-吴里

夫原理和周期键链理论等。布拉维法则以从晶体的面网密度出发，并考虑了晶体结构中螺旋位错和滑移对晶体最终形貌的影响，给出了晶体的理想生长形貌；居里-吴里夫原理指出在晶体生长中，就晶体的平衡态而言，各晶面的生长速度与该晶面的表面能成正比；周期键链理论从分子间的键链性质和结合能的角度出发描述了它们与晶体的生长形貌之间的关系。

影响晶体形貌的外因：影响晶体生长形态的外部因素主要有涡流、温度、杂质、介质黏度和过饱和度等。例如，涡流可以使得溶液对生长晶体的物质供应不均匀，使处于容器中不同位置上的晶体具有不同形态；介质温度的变化，可以直接导致过饱和度及过冷却度的变化，同时使晶面的比表面自由能发生改变，可以使得不同晶面的相对生长速度有所改变，从而影响晶体的形貌，等等。

通过使用添加剂是控制材料颗粒形貌的有效方法。添加剂可以在不同晶面上进行选择性地吸附，从而可以控制和改变不同晶面间的生长速率，达到控制晶体形貌的目的。

三、实验药品及仪器

主要试剂：六水氯化锶 ($\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, AR)，无水碳酸钠 (Na_2CO_3 , AR)，乙二胺四乙酸二钠 (EDTA, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, AR)。

主要仪器：恒温磁力搅拌器，烧杯，红外线干燥箱，X 射线粉末衍射仪，扫描电子显微镜。

四、实验步骤

① 配置 0.5mol/L 的氯化锶溶液和碳酸钠溶液。

② 分别取 100mL 的上述氯化锶溶液和碳酸钠溶液于 500mL 的烧瓶中，按照 EDTA 相对于氯化锶的含量，向氯化锶溶液中分别添加 0、1%、10%、20%、50% 的 EDTA（均指质量分数），搅拌均匀，使得 EDTA 完全溶解在溶液当中。

③ 室温下，在磁力搅拌的条件下，缓慢向氯化锶溶液中倒入碳酸钠溶液，反应 10min，生成白色沉淀即为碳酸锶粉体。

④ 将上述白色产品用蒸馏水洗涤 3~5 次，过滤，置于红外干燥箱中干燥，最后得到碳酸锶粉体。

⑤ 在实验过程中（洗涤过滤前）可以采用光学显微镜对产品进行粗略的形貌观察。

⑥ 采用 X 射线粉末衍射仪对产品进行物相分析；采用扫描电子显微镜对产品进行形貌观察。

五、实验记录与结果分析

① 物相分析结果：

样 品	物 相 名 称	晶 系	(111)晶面间距
空白样			
添加 5%EDTA			
添加 20%EDTA			
添加 50%EDTA			

② 颗粒形貌:

样 品	颗 粒 形 貌
空白样	
添加 5%EDTA	
添加 20%EDTA	
添加 50%EDTA	

③ 实验结论: _____

六、 思考题

1. 通过实验总结化学共沉淀法的缺点是什么?
2. EDTA 是否包覆在颗粒表面, 通过什么方法可以进行分析 and 表征?
3. 分析 EDTA 控制碳酸锶颗粒形貌的原因。

参考文献

- [1] 韩恒泰. SrCO₃生产概况及应用和 market 发展方向 [J]. 无机盐工业, 1989, 29 (3): 23-27.
- [2] 司徒杰生. 无机化学品手册 [M]. 第 3 版. 北京: 化学工业出版社, 1999.
- [3] <http://baike.baidu.com/view/133659.htm>, 2006. 4. 18.
- [4] Erdemoglu M, Canbazoglu M. The leaching of SrS with water and the precipitation of SrCO₃ from leach solution by different carbonating agents [J]. Hydrometallurgy, 1998, 49: 135-150.
- [5] Owusu G, Litz J E. Water leaching of SrS and precipitation of SrCO₃ using carbon dioxide as the precipitating agent [J]. Hydrometallurgy, 2000, 57: 23-29.
- [6] Omata K, Nukui N, Hottai T, et al. Strontium carbonate supported cobalt catalyst for dry reforming of methane under pressure [J]. Catalysis Communications, 2004, 5 (12): 755-758.
- [7] 霍冀川, 刘树信, 王海滨. 碳酸钡粒子粒度与形貌控制研究进展: 1 粒度控制 [A]. 2005 年全国钡锶盐技术与信息交流大会论文集 [C]. 中国化工学会无机酸碱盐专业委员会, 天津化工研究设计院. 四川成都: 2005, 33-36.
- [8] 梁文平, 殷福珊. 表面活性剂在分散体系中的应用 [M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2003.
- [9] 周益明, 许娟, 孙冬梅等. 尿素 Fe (III) 配合物的固相合成 [J]. 应用化学, 2003, 20 (3): 305-306.
- [10] 罗谷风. 结晶学导论 [M]. 北京: 地质出版社, 1985.
- [11] 张克从, 张乐溥. 晶体生长 [M]. 北京: 科学出版社, 1981.

实验2 化学共沉淀法制备纳米 Fe_3O_4 粉体及物相分析

在众多磁性材料中以铁磁材料的研究最为广泛，而在铁磁材料中又以纳米 Fe_3O_4 的研究最为普通。四氧化三铁的化学稳定性好，原料易得，价格低廉，已成为无机颜料中较重要的一种，广泛应用于涂料、油墨等领域；在电子工业中由于四氧化三铁纳米粒子的磁性比大块本体材料强许多倍，其粒子的粒径小于 20nm，具有超顺磁性^[1]，超细 Fe_3O_4 是磁记录材料，磁性流体，气、湿敏材料^[2,3] 的重要组成部分。另外超细 Fe_3O_4 还可作为微波吸收材料及催化剂^[4~6]。近年来，四氧化三铁纳米粒子在生物医学方面表现出潜在的广泛用途，成为备受关注的研究热点。

1. 催化剂

在催化方面的应用：纳米粒子表面有效反应中心多，为纳米粒子作催化剂提供了必要的条件。如用 Pt 黑、Ag、 Al_2O_3 和 Fe_2O_3 在高聚物氧化还原及合成中作催化剂，可大大提高其反应效率，很好地控制反应速率和温度。

2. 传感器

在传感器方面的应用：纳米粒子由于其巨大的表面和界面，对外界环境如温度、光、气体等十分敏感，外界环境的变化会迅速引起表面或界面离子价态和电子运输的变化，是用于传感器方面最有前途的材料。如利用纳米 NiO、 Fe_2O_3 和 SiC 载体温度效应引起电阻变化，可制成温度传感器。

3. 磁记录材料

在磁记录上的应用：磁性纳米粒子由于粒径小，具有磁畴结构，矫顽力很高，用它作磁记录材料可以提高信噪比，改善图像质量。如日本松下电器公司已制成的纳米级微粒录像带，具有图像清晰、信噪比高、失真小等优点。

4. 工程方面

纳米粒子的小尺寸效应和表面效应，使得通常在高温下烧结的材料（如 SiC、WC、BN 等）在纳米态下可以在较低的温度下进行烧结，且不用加强剂仍使其保持良好的性能。

5. 生物医学工程

由于纳米粒子比红细胞小得多，可以自由地在血液中活动。因此，可以注入各种纳米粒子到人体的各个部位，检查病变和治疗。如用纳米粒子可进行定位病变治疗。

一、实验目的

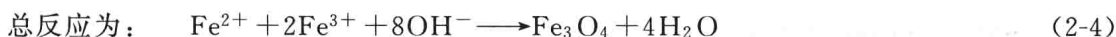
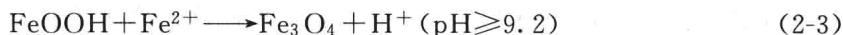
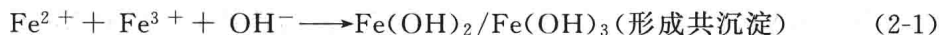
1. 学习共沉淀反应合成化合物的基本过程。
2. 复习材料物相分析的方法。

二、实验原理

化学共沉淀法是指在含两种或两种以上阳离子的溶液中加入沉淀剂后，所有离子完全沉

淀的方法。该法其实是溶液中形成的交替粒子的凝聚过程。可分为两个阶段：第一个阶段是形成晶核，第二个阶段是晶核成长。可大量制备高分散的 Fe₃O₄ 颗粒，且颗粒尺寸分布范围窄，颗粒直径小且易于控制、设备要求低、成本低、操作简单、反应时间短，颗粒的表面活性强。

该法是最早采用的液相化学反应合成金属氧化物纳米颗粒的方法。它在有两种或多种阳离子反应后，可得到成分均一的沉淀。将二价铁盐 (Fe²⁺) 和三价铁盐 (Fe³⁺) 按一定比例混合，加入沉淀剂 (OH⁻)，搅拌反应即得超微磁性 Fe₃O₄ 粒子，反应式为：



在整个制备过程中，共沉淀反应是在氮气的保护下进行的，这样才能避免 Fe²⁺ 被氧化，保证生成的产物是 Fe₃O₄，生成的 Fe₃O₄ 一定要防止被氧化，否则将导致 Fe₃O₄ 纯度很低。

三、实验仪器和试剂

主要试剂：九水硝酸铁 [Fe(NO₃)₃ · 9H₂O, AR]，四水氯化亚铁 (FeCl₂ · 4H₂O, AR)，氢氧化钠 (NaOH, AR)，氮气 (N₂)。

主要仪器：集热式恒温加热磁力搅拌器，红外线干燥箱，其他玻璃仪器等。

四、实验步骤

1. 滴定反应

装好装置图，如图 2-1 所示，选择适当的水温，并保持不变。向烧瓶内加入 100mL 蒸馏水，打开氮气，并调好氮气的流出量。称取 2.99g FeCl₂ · 4H₂O 加入水中，开动磁力搅拌装置，待溶解后再加入 12.12g Fe(NO₃)₃ · 9H₂O，溶解完全后，向体系滴加 3mol/L NaOH 溶液，并用 pH 计测定溶液 pH 值并控制最终 pH 值在某一个数值，观察滴定前后颜色的变化。在整个反应过程中，搅拌器始终处于开启状态，反应溶液处于氮气的保护下。

2. 离心处理

待反应至一定时间后，停止滴定，将产品倒出，用蒸馏水洗涤至用 AgNO₃ 检查无 Cl⁻，

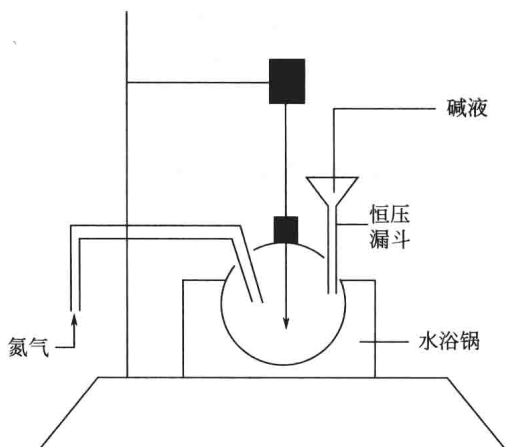


图 2-1 实验装置示意图

因所制得的产品粒径很小不易沉淀，所以洗涤操作及纳米颗粒的收集都采用离心处理。

3. 干燥处理

将离心所得的产物置于红外干燥箱中进行干燥，得到纳米颗粒的团聚体，然后将其在研钵中充分研磨，得到纳米颗粒粉体。

五、材料的分析与表征

产品的物相鉴定采用 XRD 分析仪，采用入射波长为 1.5406nm，工作电压 35kV，工作电流为 60mA 进行测定，产品的粒径及晶胞参数的计算都可依据 XRD 分析所得的数据进行。XRD 的分析过程是比较简单的。首先获得试样的 X 射线衍射的数据，然后与国际粉末衍射标准联合会出版的 PDF 卡片进行对比，据此确定试样所具有的物相。

六、实验记录与结果分析

① 根据 XRD 谱图，分析所制备粉体的物相结构。

② 计算产品的晶粒大小。

谢乐公式：
$$d = \frac{K\lambda}{B \cos\theta}$$

式中， K 为 Scherrer 常数，其值为 0.89； d 为晶粒尺寸，nm； B 为积分半高宽度，在计算的过程中，需转化为弧度，rad； θ 为衍射角，(°)； λ 为 X 射线波长，为 0.154056nm。

晶粒大小 $d =$ _____

③ 实验结论： _____

参考文献

- [1] 李冬梅，徐光亮．制备超顺磁性 Fe_3O_4 纳米粒子的研究进展 [J]．中国粉体技术，2008，14（4）：55-58.
- [2] 童乃虎，徐宏，古宏晨．新型水基磁流体的制备及其生物磁热效应研究 [J]．功能材料，2006，37（4）：555-558.
- [3] 廖鹏飞，夏金兰，聂珍媛．磁性微球的制备及在生物分离应用中的研究进展 [J]．生物磁学，2005，4（5）：47-51.
- [4] Jana Křizová, Alenaž Španová, Bohuslav Rittich et al. Magnetic hydrophilic methacrylate-based polymer microspheres for genomic DNA isolation [J]．Journal of Chromatography A，2005，1064（2）：247-253.
- [5] Lucía Gutiérrez, Francisco J Lázaro, Ana R Abadía, et al. Bioinorganic transformations of liver iron deposits observed by tissue magnetic characterisation in a rat model [J]．Journal of Inorganic Biochemistry，2006，100（11）：1790-1799.
- [6] 连佳芳，张三奇，顾宜．氟尿苷二乙酸酯固体脂质纳米粒的制备 [J]．第四军医大学学报，2006，27（3）：205-208.

实验3 共沉淀法制备 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 三元正极材料

随着人类文明的发展和人类数量的激增，尤其是工业革命之后，人类对能源的依赖和需求越来越大。传统的自然能源，例如煤、石油、天然气等不可再生的化石资源正在面临着枯竭和耗尽，人类正面临着严重的能源危机。伴随着能源危机，环境问题也日益突出。锂离子二次电池因其具有较高的能量密度、较长的循环寿命、无记忆效应、较低的自放电率和环境友好等优点，已成为二次电池的主要发展趋势，并且日益受到学术界及产业界的青睐。同时，在能源危机和环境危机的推动下，纯电动汽车（EV）、混合动力车（HEV）、燃料电池汽车（FCEV）的发展日趋成熟，因此，高性能、低成本的锂离子电池及相关材料也成为目前科研人员的研发重点和热点。

$\text{Li}(\text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co})\text{O}_2$ 正极材料具有 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 层状结构，Li 原子在锂层中占据 3a 位，过渡金属原子 Ni、Co 和 Mn 随机占据在 3b 位，而 O 原子则分布在共边的 MO_6 (M=Ni、Co 或 Mn) 八面体中的 6c 位，锂离子则嵌入过渡金属原子与氧原子形成的 (Ni, Mn, Co) O_2 层之间^[1]。相对于 LiMnO_2 正极材料， $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co})\text{O}_2$ 三元材料 Ni^{2+} 含量的减少降低了晶体结构的错位，增强了结构的有序性，从而提高了其电化学性能。Co 的添加也可以帮助减少 Ni^{2+} 在 Li 层的数量^[2]，同时提高材料层状结构的稳定性和材料的电子电导率^[3,4]，从而有效地提高了材料的比容量和循环性能。而锰的加入，不仅可以大幅度降低材料的成本，而且还能有效地改善材料的安全性能。

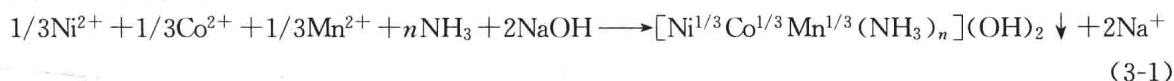
一、实验目的

1. 掌握共沉淀法制备 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 正极材料的原理和方法。
2. 了解粉末 X 射线衍射分析的基本原理。掌握粉末 X 射线衍射实验方法，利用粉末 X 射线衍射数据进行物相分析。
3. 了解扫描电子显微镜的测试原理。掌握扫描电子显微镜样品制备方法，利用扫描电子显微照片观察样品形貌和粒径大小。

二、实验原理

共沉淀法是指在溶液中含有两种或多种阳离子，它们以均相存在于溶液中，加入沉淀剂，经沉淀反应后，可得到各种成分均一的沉淀，它是制备含有两种或两种以上金属元素的复合氧化物超细粉体的重要方法，也是制备金属掺杂化学物的重要方法。

采用共沉淀前驱体法合成锂离子电池 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 正极材料。实验原理（以氢氧化物沉淀为例）如下：





三、实验仪器与试剂

主要试剂：镍盐、钴盐、锰盐（以硫酸盐为佳，分析纯），氢氧化钠（NaOH，AR），氨水（ $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ，AR），碳酸氢铵（ NH_4HCO_3 ，AR），碳酸钠（ Na_2CO_3 ，AR），无水碳酸锂（ Li_2CO_3 ，AR）。

主要仪器：常量玻璃仪器（漏斗和滤纸、表面皿、烧杯、10mL和100mL量筒、锥形瓶、250mL单颈或三颈烧瓶、滴液漏斗、药匙、吸液管、玻棒），铁架台，磁力搅拌加热装置及附属玻璃仪器，200℃温度计，抽滤装置，循环水式真空泵，坩埚。检测仪器：电子分析天平，X射线衍射仪（XRD），扫描电镜（SEM）。

四、实验步骤

1. 共沉淀剂的配制

配制 6mol/L NaOH 和 6mol/L $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 混合溶液 100mL 或 Na_2CO_3 的饱和溶液 $[\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NH}_4\text{HCO}_3 (4 : 1)]$ 100mL。

2. 共沉淀前驱体的合成

利用控制结晶法合成镍、钴、锰三元共沉淀物前驱体。沉淀剂分别为 $\text{NaOH} + \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NH}_4\text{HCO}_3$ 。以 $n(\text{Ni}) : n(\text{Co}) : n(\text{Mn}) = 1 : 1 : 1$ 的比例称取相应量的可溶性镍盐、钴盐、锰盐配成适当浓度的混合溶液，将此混合溶液和适当浓度的沉淀剂，滴加入到反应釜中，控制搅拌速度、pH 值、温度。反应一定时间后，陈化、过滤，所得沉淀用去离子水反复洗涤，干燥后得到镍、钴、锰三元共沉淀物前驱体 $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}(\text{OH})_2$ 或 $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{CO}_3$ 。

① 以 $\text{NaOH} + \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ （浓度为 6mol/L）混合溶液为沉淀剂合成镍、钴、锰三元共沉淀物前驱体。分别称取 11.81g(0.044mol) $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ，7.55g(0.044mol) $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ，12.5g(0.044mol) $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 配制成 100mL 镍、钴、锰三元阳离子混合溶液。将混合溶液置于 250mL 三颈烧瓶或烧杯中，在 55℃ 恒温搅拌下，将 $\text{NaOH} + \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的共沉淀剂缓慢滴加入三元阳离子混合溶液中（约每秒一滴），当 $\text{pH} = 12.6$ 时，停止加液，继续搅拌 2h，静置陈化 3h，抽滤，并用去离子水反复洗涤，100℃ 下烘干，得镍、钴、锰三元共沉淀物前驱体。

② 以 $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NH}_4\text{HCO}_3$ 混合溶液为沉淀剂合成镍、钴、锰三元共沉淀物前驱体。分别称取 11.81g (0.044mol) $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、7.55g (0.044mol) $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、12.5g (0.044mol) $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 配制成 100mL 镍、钴、锰三元阳离子混合溶液。将混合溶液置于 250mL 三颈烧瓶或烧杯中，在 55℃ 恒温搅拌下，将 $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NH}_4\text{HCO}_3$ 沉淀剂缓慢滴加入金属盐溶液中（约每秒一滴），当 $\text{pH} = 7.5$ 时，停止加液，继续搅拌 2h，静置陈化 3h，抽滤，并用去离子水反复洗涤，100℃ 下烘干，得镍、钴、锰三元共沉淀物前驱体 $[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{CO}_3$ 。

3. 层状 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 正极材料的制备

以 $n(\text{Li}) : n(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}) = 1.05 : 1$ 的比例将 Li_2CO_3 和镍、钴、锰三元共沉淀物前驱体 $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}(\text{OH})_2$ 或 $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{CO}_3$ 在研钵中充分研磨，将混合好的原料干燥后取一部分进行热重实验，以确定焙烧条件。将混合好的剩余原料放入干净的坩埚

中，并用一定大小的压力将混合物压紧，然后将坩埚放入程序控温箱式电阻炉内，在空气气氛下先于 480°C （升温速率为 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ ）恒温 4h，再升温至 900°C （升温速率为 $2^\circ\text{C}/\text{h}$ ），保温 12~16h 后，随炉冷却至室温，取出研磨，得到目标产物锂离子电池 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 正极材料。

4. 晶型测定

采用扫描电镜（SEM）观察材料的形貌，利用 X 粉末衍射实验（XRD）测定其晶型。

五、实验记录与结果分析

① 确定合成正极材料的物相组成，测定材料的晶型。

a. $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 与 LiCoO_2 的 XRD 结果对比：

样 品	物相名称	晶 系	某一衍射峰位置	有无杂质
LiCoO_2				
$\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$				

b. 对上述表格中存在的区别，分析其原因。

② 观察正极材料的颗粒形貌。

③ 实验结论：_____

六、思考题

1. 在共沉淀法制备多元氧化物时，应注意的主要问题是什么？

2. 沉淀剂的选取原则是什么？

参考文献

- [1] 苏继桃. 锂离子电池用层状 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 的合成工艺优化与性能研究 [D]. 中南大学博士学位论文, 2007.
- [2] Whittingham M S. Lithium batteries and cathode materials [J]. Chemical Reviews, 2004, 104 (10): 4271-4302.
- [3] Li D, Yuan C, Dong J, et al. Synthesis and electrochemical properties of $\text{LiNi}_{0.85-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{0.15}\text{O}_2$ as cathode materials for lithium-ion batteries [J]. Journal of Solid State Electrochemistry, 2008, 12 (3): 323-327.
- [4] Oh S W, Myung S T, Kang H B, et al. Effects of Co doping on $\text{Li}[\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_x\text{Mn}_{1.5-x}]\text{O}_4$ spinel materials for 5V lithium secondary batteries via co-precipitation [J]. Journal of Power Sources, 2009, 189 (1): 752-756.

实验4 尿素水解制备超细 BaCO₃ 粉体 及颗粒形貌观察

碳酸钡是重要的基本化工原料之一，也是较为重要的钡盐之一。它的应用涉及钡盐、皮革、光学玻璃、陶瓷、电子管和钡铁氧体等，以及应用于制备超导体和陶瓷材料的前驱体材料^[1~3]。碳酸钡产品大体上可分为粉状碳酸钡、粒状碳酸钡和高纯碳酸钡。按结晶形态，碳酸钡也可分为无定形和结晶型，其中结晶碳酸钡又分为 α、β、γ 三种结晶型态^[4]，工业品为白色粉末，相对密度 4.43。α 型熔点 1740℃ (90.9×10⁵ Pa)，982℃ 时 β 型转化成 α 型，811℃ 时 γ 型转化成 β 型。

我国现已查明的钡矿藏量居世界首位，其中碳酸钡矿主要产于重庆、四川、陕西等地，我国是世界上最大的碳酸钡生产国和出口国，但远不是一个生产强国。我国有碳酸钡生产企业 40 余家，但能与国外同类企业相抗衡的屈指可数，达到经济规模的企业仅有 2~3 家。我国碳酸钡产品结构单一，技术含量低，高纯度碳酸钡极少，国内只有 2 家生产，虽然有些工厂目前也在研究生产高纯度碳酸钡，但由于缺乏工业化生产装置，因而稳定性较差。高纯度碳酸钡（电子级产品）多由德国、意大利和日本公司生产，国内需求依赖进口，市场供不应求。

一、实验目的

1. 学习均相沉淀法合成超细粉体的原理及方法。
2. 熟悉粉体的制备过程。

二、实验原理

均相沉淀法是利用某一化学反应使溶液中的构晶离子（构晶阳离子或构晶阴离子）由溶液中均匀地、缓慢地释放出来的方法。在这种方法中由于沉淀剂是由溶液中沉淀剂宿主通过化学反应缓慢生成的，因此，只要通过在反应过程中很好地控制沉淀剂的生成速率，就可以使过饱和度控制在适当的范围内，从而达到对粒子生长速率的控制；获得粒度均匀、致密、结晶完整的粒子。均相沉淀法还具有原料成本低、工艺简单、操作简便、对设备要求不高、易于工业化的优点，在国内外受到越来越广泛的关注^[5]。尿素在水溶液的温度逐渐升高至 70℃ 附近时，会发生水解，即：



采用尿素水解均相沉淀法制备碳酸钡，由于尿素在 70℃ 左右开始发生水解生成 CO₂，从而提供了 Ba²⁺ 的沉淀剂，又由于在八水氢氧化钡溶解的溶液中呈强碱性，所以整个反应过程可能存在着以下基本反应：

