



普通高等教育材料类“十二五”规划教材

材料化学专业实验

董国君 主编
李刚 李峻青 副主编

CAILIAO
HUAXUE
ZHUANYE
SHIYAN



化学工业出版社

普通高等教育材料类“十二五”规划教材

材料化学专业实验

董国君 主 编

李 刚 李峻青 副主编



化学工业出版社

· 北京 ·

本教材针对普通高等学校材料化学专业编写。内容涉及纳米材料、光学材料、磁性材料、电学材料、声学材料、陶瓷材料、半导体材料、高分子材料等多个学科领域,包括功能材料制备的溶胶-凝胶、水热合成、化学共沉淀等诸多合成方法及材料的性质与功能表征方法,其目的在于使学生在材料的合成及性能分析等方面不但对理论知识有较深入的理解,更重要的是使学生掌握并通晓材料制备的方法及其性能表征手段。教材分基础性实验、综合性实验和设计与研究性实验三个部分,以达到培养基础知识和独立设计开展实验及科学研究能力的目的。

本教材不但可作为材料化学专业基础实验教材使用,而且可供相关专业的学生及科研工作者参考使用。

图书在版编目(CIP)数据

材料化学专业实验/董国君主编. —北京:化学工业出版社,2013.5
普通高等教育材料类“十二五”规划教材
ISBN 978-7-122-17015-6

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

中国版本图书馆CIP数据核字(2013)第074838号

责任编辑:彭喜英

装帧设计:刘丽华

责任校对:宋 玮

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:大厂聚鑫印刷有限责任公司

787mm×1092mm 1/16 印张15 字数371千字 2013年7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: 29.00 元

版权所有 违者必究

前言

材料化学是从化学的角度研究材料的组成、结构、性质、制备、表征、设计与应用的一门科学。它是在学科生长和发展的相互交叉和相互渗透中,由基础学科化学直接介入材料科学而形成的新兴学科,它既是材料科学的一个重要分支,又是化学学科的一个组成部分,具有明显的交叉学科、边缘学科的性质。随着材料科学和化学科学领域的不断进展,作为新兴学科的材料化学发展日新月异。从材料角度讲,材料化学涵盖功能材料所涉及的纳米材料、光学材料、磁性材料、电学材料、声学材料、陶瓷材料、半导体材料、高分子材料等多个学科领域。因而,材料化学以培养较系统地掌握材料科学的基本理论与技术,具备材料化学相关的基本知识和基本技能,能在材料科学与工程及其相关的领域从事研究、教学、科技开发及相关管理工作的材料化学高级专门人才为目标。

目前在我国,开设材料化学专业的高等院校已超过百所,多数的985及211院校均设有材料化学及相关学科专业。各高校从材料、物理、化学及自身学科特点角度出发所开设的材料化学专业呈现各自特点,所开设的课程多有侧重,尤其在材料化学专业实验课程开设中,受学科特点的影响和实验学时的限制,表现出内容差别较大的现象。相应地,材料化学、材料化学专业实验教材也特色迥异。基于此,本实验教材以材料化学专业主干课程材料科学基础、固体化学、材料化学、功能材料、材料制备技术、材料近代分析测试方法等为基础,力争实现具有基础性强、涉及面广泛、内容新颖、涉及科学研究最新前沿、综合性强、体现学生设计实验和在实验中锻炼培养科学研究能力等特点,并在基础知识和能力培养方面更加注重学生对物质微观结构和性能的解析认识。使学生在完成基础理论学习的前提下,从化学的角度对材料的制备方法、性能分析测试手段等能力方面得到培养和训练。

教材以材料的化学制备方法与材料性能表征为主,注重收集近年来功能材料领域中新颖且比较成熟的相关材料的合成及性能分析作为实验内容,旨在为学生和指导教师提供可供材料化学专业使用的完备与系统的实验指导教材。在培养学生知识与能力方面注重实验内容的基础性、前瞻性、综合性及创新性。教材分基础性实验、综合性实验、设计与研究性实验三个部分,重点是使学生在通过仪器表征测试结果所反映的微观结构、功能、性质等的认知上提高分析能力,尤其是在实验内容的拓展上,期望对学生和实验指导教师提供有帮助的思考空间。

该教材有多所院校多位教师参与编写。其中实验1、4、7~10、17~19、33、34、46、51、55~57由张晓红副教授编写(哈尔滨工程大学),实验2、3、44、48~50由王敬平副教授编写(哈尔滨工程大学),实验5、11、24、25、29由岳群峰讲师编写(哈尔滨师范大学),实验12、14~16、35由冯静副教授编写(哈尔滨工程大学),实验13、20~23、47、

59 徐晓冬副教授编写 (哈尔滨工程大学), 实验 26、40~42、45、54 由李刚教授编写 (哈尔滨师范大学), 实验 27、28、30、43 由张旭教授编写 (哈尔滨师范大学), 实验 31、32、36~38、52、53、70、75 由董国君教授编写 (哈尔滨工程大学), 实验 39 由岳琪副教授编写 (哈尔滨工程大学), 实验 58 由张萌讲师编写 (哈尔滨工程大学), 实验 60、61 由沈军副教授编写 (哈尔滨工程大学), 实验 62 由刘福副教授编写 (哈尔滨工业大学), 实验 6、63~69、71 由李峻青副教授编写 (哈尔滨工程大学), 实验 72、73 由杨惠博士编写 (中国科学院化学研究所), 实验 74 由刘琦讲师编写 (哈尔滨工程大学)。全书审校工作由董国君完成。

该教材定有诸多不足之处, 恳请国内专家学者、教师及学生予以斧正, 以期不负教材之名。

编者
2013 年 2 月

目 录

第1部分 基础性实验	1
实验 1 共沉淀法制备 BaTiO_3 微粉	1
实验 2 硬磁性 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 的溶胶-凝胶法合成与性能	4
实验 3 软磁性四氧化三铁纳米粒子的共沉淀法合成及磁性	6
实验 4 有机物填充法制备氧化锆泡沫陶瓷	8
实验 5 苯乙烯悬浮聚合及性能	12
实验 6 304 不锈钢表面纳米 TiO_2 涂层的制备及性能	14
实验 7 机械合金法原位合成二硅化钨粉和钛铝合金粉	16
实验 8 溶胶-凝胶法制备氧化硅块状玻璃	18
实验 9 浸渍法制备 SiO_2 多孔泡沫陶瓷	22
实验 10 固相合成法制备莫来石粉体	25
实验 11 水质稳定剂低相对分子质量聚丙烯酸钠盐的合成	28
实验 12 微波水解法制备纳米 ZnO 及其气敏特性	30
实验 13 丙烯酸官能化聚丙烯的制备与亲水性表征	32
实验 14 钇铝石榴石稀土 Ce 掺杂的合成及发光性质	37
实验 15 羟基磷灰石的制备及表征	39
实验 16 钛酸钡系热敏陶瓷材料的制备及热敏性质	41
实验 17 溶胶-凝胶法制备 TiO_2 光学薄膜	45
实验 18 自蔓延高温合成碳化锆和铁氧体吸波材料粉体	48
实验 19 保护气氛下常压烧结致密氧化铝复合陶瓷	53
实验 20 对苯二甲酰氯与己二胺的界面缩聚反应	56
实验 21 聚合物的球晶形态及球晶的径向生长速率	58
实验 22 热分析法测定聚合物的热转变温度及温度稳定性	62
实验 23 甲基丙烯酸甲酯本体聚合与有机玻璃工艺品的制作	65
实验 24 乙酸乙烯酯的乳液聚合及性能	68
实验 25 低分子量端羟基聚酯的制备及性能	71
实验 26 微波辐射合成磷酸锌纳米粒子及表征	73
实验 27 油水界面合成 CdS 空心球及其光学性能研究	75
实验 28 微乳液法合成 BaCrO_4 纳米棒微阵列及表征	77

实验 29	甲基丙烯酸甲酯-苯乙烯悬浮共聚合及性能	79
实验 30	Cu ₂ O 纳米晶的形貌控制合成及光催化性能研究	81
实验 31	化学气相沉积制备氧化锌纳米线	83
实验 32	碱显影耐高温酚醛环氧树脂/马来酸酐感光树脂的制备	85
实验 33	MoO ₃ 纳米带的水热合成与性能表征	88
实验 34	复合陶瓷 Ti ₃ AlC ₂ /Al ₂ O ₃ 制备及性能	90
实验 35	固相法合成 PZT 压电陶瓷及其介电性质	93
参考文献	97

第2部分 综合性实验 103

实验 36	介孔分子筛 MCM-41 的合成及性能	103
实验 37	磁性流体的制备及性能表征	106
实验 38	镁合金阳极氧化膜的制备及其耐腐蚀性能	108
实验 39	锂离子二次电池正极材料 LiNiO ₂ 的制备及电化学性能	111
实验 40	高分子网络凝胶法合成 Ca ₃ Co ₄ O ₉ 及其热电性能	115
实验 41	阳极氧化制备二氧化钛纳米管阵列及其表征	118
实验 42	BiFeO ₃ 薄膜的液相自组装制备与表征	121
实验 43	超声合成半导体硒纳米线及表征	123
实验 44	La _{0.67} Sr _{0.33} MnO ₃ 的固相法合成及磁阻性能	125
实验 45	Er, Yb: YF ₃ 上转换发光材料的合成与表征	127
实验 46	La _{1-x} Sr _x CoO ₃ 的合成及其催化氧化性能	130
实验 47	光学活性聚丙烯酰胺的合成及光学性能	131
实验 48	ZnS 纳米粒子的超声化学法制备及其光致发光性能	135
实验 49	Y ₂ O ₃ : Eu ³⁺ 的复合熔盐法合成与荧光性质	137
实验 50	ZnO 纳米粒子的微乳液法制备与气敏性能	139
实验 51	固体酸碱催化剂的制备	141
实验 52	TiO ₂ 纳米粒子的制备及其液相光催化性能	144
实验 53	介孔 ZrO ₂ 的合成及四方晶相稳定性	147
实验 54	溶胶-凝胶法合成 PZT 薄膜及其表征	150
实验 55	凝胶注模法制备氧化铝泡沫陶瓷	152
实验 56	提拉法制备 SiO ₂ 减反射复合薄膜	155
实验 57	反应结合技术制备碳纤维增强氮化硅复合材料	156
实验 58	离子液体辅助法合成微纳米氧化铜及形貌研究	159
实验 59	离子液体辅助法合成纳米氧化锌及其微观形貌	161
实验 60	直链淀粉苯基氨基甲酸酯类手性固定相的制备及手性识别性能	165
实验 61	纤维素苯甲酸酯的合成与结构表征	167
实验 62	金属有机框架多孔材料 MOF-5 的制备和性能	169
参考文献	172

第3部分 设计与研究性实验 178

实验 63	原位合成纳米颗粒及其聚合物基复合材料的制备	178
-------	-----------------------------	-----

实验 64	材料表面的硅烷化改性	180
实验 65	单向纤维增强树脂基复合材料的制备及表征	183
实验 66	碳纳米管的分散及其聚酰亚胺复合材料薄膜的制备及表征	189
实验 67	苯基类异氰酸酯的合成及表征	192
实验 68	分子印迹材料制备及手性分离	196
实验 69	电沉积法制备 ITO/TiO ₂ /CdS 半导体复合薄膜	201
实验 70	染料敏化纳米晶 TiO ₂ 薄膜电极的制备与性能	203
实验 71	化学气相沉积法制备碳纳米管	207
实验 72	两亲性 PAMAM 基树枝大分子的合成及性能	210
实验 73	多乙烯多胺为起始剂嵌段大分子的合成及表征	216
实验 74	壳核结构聚丙烯酰胺磁性功能微球的合成与表征	223
实验 75	纳米 Fe ₃ Ni ₃ B 合金的合成及其高表面活性认知	226
参考文献	229

第1部分

基础性实验

实验1 共沉淀法制备BaTiO₃微粉

一、实验目的

1. 掌握纳米材料的共沉淀制备技术。
2. 掌握利用 XRD 的物相和成分分析的方法。

二、实验原理

钛酸钡 (BaTiO₃) 具有强介电、压电、铁电和正温度系数效应等优异的电学性能, 是电子工业和陶瓷工业的关键材料, 广泛应用于陶瓷电容器、PTC 元器件、压电换能器等电子元器件的制造。近年来, 随着电子元件的高精度、高可靠性和小型化, 对钛酸钡粉体也有了高纯、超细和均匀化的要求, 多种制备方法取得了很大进展, 如溶胶-凝胶法、水热法、化学沉淀法和微乳液法等。化学沉淀法因具有条件温和、粉体性能优异等特点而得到广泛关注。其中共沉淀法从工艺条件、经济成本、粉体性能综合考虑, 为制备钛酸钡的较好方法。

用共沉淀法制备纳米 BaTiO₃ 粉体的工艺是从对应水热法的工艺演变而来的。共沉淀法制备纳米 BaTiO₃ 粉体, 不需要加额外压强, BaTiO₃ 粉体可以在 90℃ 下得到, 即纳米 BaTiO₃ 粉体可以在常压低温下得到。溶液的 pH 值和 CO₂ 分压是两个非常重要的热力学变量。BaTiO₃ 的溶解性强烈依赖于 pH 值, 90℃ 下, 当 $[Ba^{2+}] = 10^{-6} \text{ mol/L}$ 时, 完全沉淀 BaTiO₃ 需要 pH 值 ≥ 4 ; 当 $[Ba^{2+}] = 10^{-1} \text{ mol/L}$ 时, 完全沉淀 BaTiO₃ 需要 pH 值 ≥ 11 。温度的降低使溶解度曲线移向高 pH 值方向, 即当温度降低时, 需要更高的 pH 值使之沉淀完全。同时应该避免 CO₂ 的存在, 因为 BaCO₃ 较 BaTiO₃ 稳定。

传统的钛酸钡共沉淀法采用的是草酸共沉淀法, 草酸盐共沉淀法已经工业化生产, 是将 TiOCl₂ 和 BaCl₂ 的混合溶液在室温下加入到草酸溶液中, 并加入表面活性剂, 不断搅拌, 发生沉淀反应生成 BaTiO(C₂H₄)₂ · 4H₂O 沉淀, 经过滤、洗涤、干燥、煅烧, 制得 BaTiO₃ 粉体, 但是这种方法引起的 Ti/Ba 波动较大, 不能保证其化学组成, 同时, 还存在团聚。本实验选择采用改进的草酸盐共沉淀法和 NaOH 共沉淀法制备 BaTiO₃ 粉体。

改进的草酸盐共沉淀法的制备原理: 利用在钛酸丁酯溶液中, TiO²⁺ 与 H₂C₂O₄ 在一定

条件下形成 $\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{2-}$ 配合离子的特点, 先形成络离子, 再使它与 Ba^{2+} 反应生成 $\text{BaTiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 前驱体, 然后经过滤、洗涤、干燥、煅烧得到 BaTiO_3 超细粉体。此过程相对于传统的草酸氧钛沉淀法, 具有操作简单、操作条件的微小变化不会造成产物 Ba/Ti 波动大的优点。在 TiO^{2+} 和 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 体系中涉及的反应式如表 1.1。

表 1.1 TiO^{2+} 和 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 体系中反应及反应常数

化学反应式	平衡及其反应常数
$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons \text{HC}_2\text{O}_4^- + \text{H}^+$	$\lg k_1 = 1.25$
$\text{HC}_2\text{O}_4^- \rightleftharpoons \text{C}_2\text{O}_4^{2-} + \text{H}^+$	$\lg k_2 = -4.27$
$\text{TiO}^{2+} + \text{HC}_2\text{O}_4^- \rightleftharpoons \text{TiOC}_2\text{O}_4$	$\lg \beta_1 = 6.6$
$\text{TiO}^{2+} + 2\text{C}_2\text{O}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{2-}$	$\lg \beta_2 = 9.9$
$\text{TiO}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{TiO}(\text{OH})_2$	$\lg k_{\text{sp}} = -29$

适当比例的 TiCl_4 溶液与 BaCl_2 溶液混合, 加入添加剂后倒入 NaOH 溶液中产生沉淀, 反应机理及工艺流程如下:



原理图如图 1.1 所示:

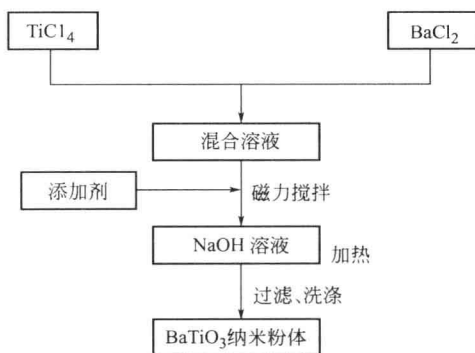


图 1.1 BaTiO_3 粉体制备工艺流程图

三、实验设备及材料

1. 实验设备: X 射线衍射仪, 扫描电子显微镜, 拉曼光谱仪, 电感耦合等离子发射光谱仪 (ICP-AES)。

2. 实验材料: 二水氯化钡, 四氯化钛, 八水氧氯化锆, 氢氧化钠, 二水合柠檬酸三钠, 草酸, 钛酸丁酯, 硝酸钡, 碳酸钡, 二氧化钛, 氨水, 乙二醇, 乙醇。

四、实验内容与步骤

(一) BaTiO_3 微粉的 NaOH 共沉淀法制备

1. 配制溶液: 在通风橱中, 用移液管抽取一定量的 TiCl_4 液体, 缓慢滴入置于冰水浴的烧杯中稀释并不断搅拌。 BaCl_2 和 NaOH 溶液的配制相对简单, 用电子天平称取一定量的固体, 放入烧杯中加水溶解并不断搅拌直至完全溶解。溶液的浓度用 ICP-AES 标定。使用已标定浓度的 BaCl_2 溶液和 TiCl_4 溶液, 配制指定浓度和 $[\text{Ba}]/[\text{Ti}]$ 比的钡钛前驱体溶液,

并置于磁力搅拌器上搅拌 60min 以混合均匀。配制指定浓度的 NaOH 溶液。

2. 沉淀反应：将 NaOH 溶液在恒温油浴中预热到指定温度，快速将钡钛前驱体溶液倒入 NaOH 溶液中，并不断搅拌一定时间得到白色沉淀物。

3. 洗涤沉淀：使用蒸馏水洗涤所得沉淀至 pH 值为中性，并检测 Cl^- 含量，将洗涤干净的沉淀转移至烧杯中。

4. 烘干：将沉淀置于烘箱中，在 80°C 下烘干 12h。然后用玛瑙研钵磨碎并转移至样品袋中待测。

(二) BaTiO_3 微粉的改进草酸盐共沉淀法制备

本实验用氨水调节草酸溶液 $\text{pH} \approx 3$ ，把钛酸丁酯的醇溶液缓慢加入其中，边搅拌边调节控制溶液的 pH 值，待搅拌均匀；之后把硝酸钡溶液以一定的速度加入上述溶液中，并不停搅拌，得到白色配合物沉淀；然后将草酸配合物沉淀置入一定温度下的水浴中陈化几个小时；然后把配合物抽滤、清洗干净，用乙二醇分散，最后把所得配合物放在 80°C 左右的烘箱中烘干，用 TG-DTA 确定煅烧工艺，如图 1.2 所示。

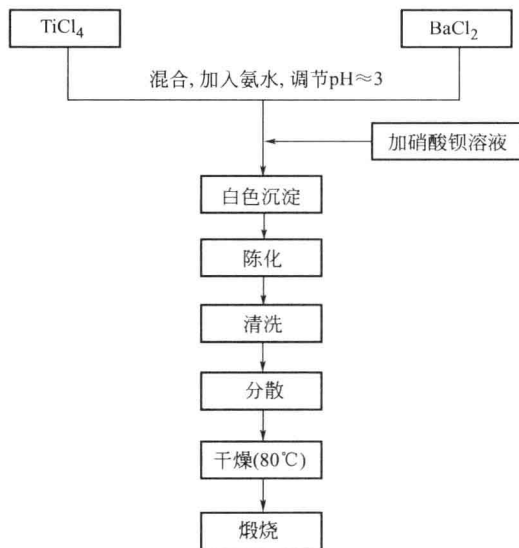


图 1.2 草酸盐共沉淀法制备 BaTiO_3 粉体工艺流程图

(三) 纳米 BaTiO_3 结构表征

1. 成分与物相检测：利用 XRD 检测产物成分，并得出物相。
2. 形貌分析：利用 SEM 对纳米 BaTiO_3 表面形貌和晶粒尺寸进行分析。
3. 物相分析：利用拉曼光谱进一步对产物进行物相分析。
4. 成分分析：利用电感耦合等离子体发射光谱仪对产物进一步分析。

五、实验结果与讨论

1. 按上述测定内容撰写实验报告。
2. 改变 $[\text{Ba}]/[\text{Ti}]$ 比的钡钛前驱体溶液，再进行上述测试研究，比较结果。
3. 探讨影响纳米 BaTiO_3 相结构的因素。

4. 如何使用 XRD、拉曼光谱对产物进行成分、物相分析。

六、问题与讨论

1. 为什么要在冰水浴中配制 TiCl_4 溶液?
2. 为什么要事先对 NaOH 溶液加热?
3. 共沉淀反应过程是怎样的? 写出每一步的化学反应式。

实验2 硬磁性 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 的溶胶-凝胶法合成与性能

一、实验目的

1. 掌握溶胶-凝胶法合成无机功能材料原理及方法。
2. 掌握通过 XRD 进行无机材料的晶相分析。
3. 了解硬磁性 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 的磁性参数测试。

二、实验原理

$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 磁铅石材料, 属于六方晶系, 矫顽力很高, 对称性差, 各向异性大, 属于硬磁材料。自 1952 年 Went 等人成功研制出各向同性的钡铁氧体永磁材料以来, 磁铅石型六角铁氧体作为一种永磁材料已广泛地应用于电声器件、磁性轴承、家用电器、汽车、通信等许多领域, 而且由于其低廉的价格, 已成为目前用量最大、产量最高的永磁材料。同时, 由于它具有单轴磁晶各向异性, 作为一种磁记录材料, 在专业用录像带、数字录音带及纵向硬盘等方面也获得了可喜的应用, 成为一种前景光明的新型高密度磁记录材料。

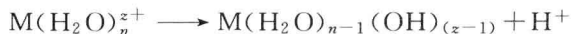
为得到纯度高、超细、较好分散性及磁性能优良的 BaM 铁氧体, 相继采用了化学沉淀法、溶胶-凝胶法、水热法、自蔓延法及熔盐法等来制备。

溶胶-凝胶法是将金属有机或无机化合物经溶液制得溶胶; 溶胶在一定的条件下 (如加热) 脱水时, 具有流动性的溶胶逐渐变黏稠, 成为略显弹性的固体凝胶; 再将凝胶干燥、焙烧得到纳米级超细产物。

目前采用溶胶-凝胶法制备钡铁氧体的工艺过程相当多, 但按其产生溶胶-凝胶的机制主要有三种类型。①传统胶体型: 通过控制溶液中金属离子的沉淀过程来得到稳定均匀的溶胶; 再经过蒸发溶剂 (脱水) 得到凝胶。②无机聚合物型: 通过可溶性聚合物在水或有机相中的 Sol-Gel 过程, 使金属离子均匀地分散在其溶胶中来制备凝胶。常用的聚合物有聚乙烯醇、硬脂酸、聚丙烯酰胺等。③配合物型: 利用配合剂将金属离子形成配合物, 再经过溶胶-凝胶过程形成配合物凝胶。该溶胶-凝胶法主要用于复合材料和薄膜、涂层的制备, 尤其在薄膜、涂层的应用方面, 溶胶-凝胶法具有极大的优势。

溶胶-凝胶法容易实现离子取代, 可以用来制备几乎任何组分的六角晶系的铁氧体材料; 能够保证严格控制化学计量比, 易实现高纯化; 原料容易获得, 工艺简单, 反应周期短, 反应温度低; 产物粒径小, 分布均匀。溶胶-凝胶法原理包括如下过程。

(1) 溶剂化 金属阳离子 M^{z+} 吸引水分子形成溶剂单元 $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_n^{z+}$, 为保持其配位数, 具有强烈释放 H^+ 的趋势:



(2) 水解反应 非电离式分子前驱物, 如金属醇盐 $M(OR)_n$ 与水反应:



(3) 缩聚反应 按其所脱去分子种类, 可分为两类。

(a) 失水缩聚



(b) 失醇缩聚



图 2.1 显示了溶胶-凝胶法的工艺过程。

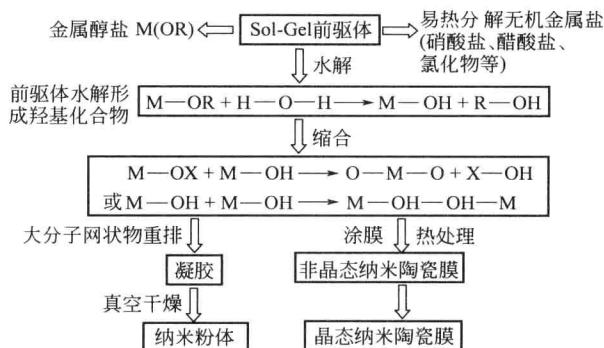


图 2.1 溶胶-凝胶法的工艺过程

三、实验设备及材料

实验设备: 烧杯, 刚玉坩埚, 陶瓷蒸发皿, 分析天平, 水浴锅, 电动搅拌机, 酸度计 (pH 试纸), 马弗炉。

实验材料: 硝酸铁, 硝酸钡, 柠檬酸。

四、实验内容与步骤

(一) $BaFe_{12}O_{19}$ 的溶胶-凝胶法合成

按合成样品 5g, $n [Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O] : n[Ba(NO_3)_2] = 1 : 11$ 计算需要的药品量; 将 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 、 $Ba(NO_3)_2$ 、 $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ 按 1 : 11 : 13 物质的量之比溶于一定量水中, 在 $80^\circ C$ 水浴持续搅拌下, 用氨水调节溶液 pH 值为 9, 搅拌得到黄绿色透明溶胶; 将溶胶继续水浴加热, 形成干凝胶。将干凝胶在 $250^\circ C$ 灰化, 研磨, 得到前驱体。然后将前驱体分成 4 份, 置于刚玉坩埚中, 分别于 $400^\circ C$ 、 $600^\circ C$ 、 $700^\circ C$ 、 $850^\circ C$ 煅烧 4h, 升温速率为 $15^\circ C/min$ 。最后自然冷却至室温即得到相应的产物。流程工艺见图 2.2。

(二) 性能测试

1. 采用 X-射线衍射仪测定样品的 XRD 谱, 确定物质结构, 合成物质是否为单相。
2. 用扫描电子显微镜观察样品的形貌。
3. 用振动样品磁强计测试样品的磁性能, 主要测试磁滞回线, 获得基本磁性参数: 饱和磁化强度和矫顽力。

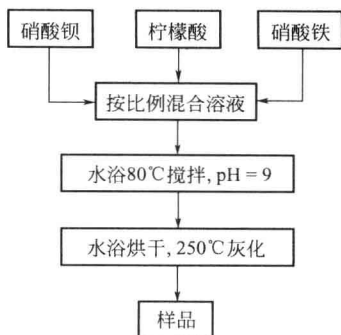


图 2.2 溶胶-凝胶法合成 M 型铁氧体工艺流程

五、实验结果与讨论

1. 将测得的 XRD 图与标准卡片对比，确定合成产物的晶相，并通过不同温度下获得样品的 XRD 图，分析可能的反应历程。
2. 观察样品的形貌，材料的形态是否满足实际应用的需要，如何进一步控制形态。
3. 对样品进行磁性测试，获得比饱和磁化强度、矫顽力两个基本磁性参数。结合 XRD 结果，分析不同煅烧温度获得样品的磁性变化。

六、问题与讨论

1. 如要降低溶胶-凝胶法合成硬磁性 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 的温度，可以对方法进行怎样的改进？
2. 影响 $\text{BaFe}_2\text{O}_{19}$ 磁性能的因素有哪些？

实验3 软磁性四氧化三铁纳米粒子的共沉淀法合成及磁性

一、实验目的

1. 掌握共沉淀法合成无机功能材料的原理和方法。
2. 掌握 XRD、SEM 进行无机材料的晶相，形态分析方法。
3. 理解并测试磁性材料的基本性能参数。

二、实验原理

近年来，纳米 Fe_3O_4 颗粒的制备及性能研究受到广泛关注。 Fe_3O_4 纳米颗粒在磁记录、微波吸波、废水净化，特别是核磁共振成像、药物运输和热磁疗等生物医学领域有着巨大的应用价值。纳米材料的粒径是影响其物理化学性质的重要因素，不同的应用领域对 Fe_3O_4 纳米颗粒的粒径有着不同的要求。因此制备尺寸和性能可调的纳米 Fe_3O_4 颗粒有着十分重要的意义。制备 Fe_3O_4 纳米颗粒的方法很多：如共沉淀法、水热和溶剂热法、微乳液法、溶胶-凝胶法等，但制备粒径可调的 Fe_3O_4 纳米颗粒的方法却不多。其中一些方法涉及的反应条件苛刻而且工序复杂，给工业生产带来了极大的不便，寻求一种简便有效的方法来实现粒径调控的纳米 Fe_3O_4 颗粒的制备显得尤为重要。

沉淀法是在原料溶液中加入适当的沉淀剂，使得原料溶液中的阳离子形成各种形式的沉

淀物的方法。沉淀颗粒的大小和形状可由反应条件来控制,然后再经过滤、洗涤、干燥,有时还需经过加热分解等工艺过程而得到陶瓷粉体。沉淀法又可分为直接沉淀法、共沉淀法和均匀沉淀法。

直接沉淀法是使溶液中的某一种金属阳离子发生化学反应而形成沉淀物,其优点是可以制备高纯度的氧化物粉体。

化学共沉淀法一般是把化学原料以溶液状态混合。并向溶液中加入适当的沉淀剂,使溶液中已经混合均匀的各个组分按化学计量比共同沉淀出来,或者在溶液中先反应沉淀出一种中间产物,再把它煅烧分解。由于反应在液相中可以均匀进行,从而获得在微观尺度中按化学计量比混合的产物。共沉淀法是制备含有两种或两种以上金属元素的复合氧化物粉体的重要方法。

Fe_3O_4 纳米粒子的共沉淀制备反应如下:



在室温或者更高温度惰性气氛下,通过共沉淀 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 盐溶液合成 Fe_3O_4 , 此法简便易得。磁性纳米粒子的粒径、形状及组成取决于所用盐的种类(如氯酸盐、硫酸盐、硝酸盐)、 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 的比率、反应温度、pH 值以及介质的离子强度。

共沉淀法最大的困难是如何阻止粒子的团聚现象。近年来,通过使用有机添加剂作为固定剂或还原介质,在制备不同尺寸单分散磁性纳米粒子的方法上有了重大的改进。

三、实验设备及材料

实验设备:容量瓶,烧杯,分析天平,水浴锅,搅拌器,鼓风干燥箱,电动搅拌机,酸度计(pH 试纸)。

实验材料:氯化铁,氯化亚铁,氢氧化钠和无水乙醇。

四、实验内容及步骤

(一) 四氧化三铁纳米粒子的共沉淀法合成

首先,配制 0.026mol/L 的 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液和浓度为 0.014mol/L 的 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 溶液,然后,在室温条件下,将各 100mL 上述溶液混合,搅拌,缓慢滴加 0.4mol/L 的 NaOH 至体系 pH 值为 11,将反应容器移入 50℃ 恒温水浴晶化 2h。最后,用磁铁分离出产物,再用蒸馏水和无水乙醇交替洗涤数次,室温干燥。

维持反应溶液铁离子的总浓度 0.04mol/L 及其他工艺条件不变,改变体系中 $n(\text{Fe}^{2+}) : n(\text{Fe}^{3+})$ 比例,制备不同粒径的 Fe_3O_4 纳米颗粒。

(二) 样品的表征

1. 采用 X-射线衍射仪测定样品的 XRD 谱,确定物质结构。
2. 用扫描电子显微镜观察样品的形貌。
3. 用振动样品磁强计测试样品的磁性能,主要测试磁滞回线,获得基本磁性参数:比饱和磁化强度和矫顽力。

五、实验结果与讨论

1. 将测得的 XRD 图与标准卡片对比,确定合成产物的晶相,通过 XRD 图谱分析晶粒

尺寸随 $n(\text{Fe}^{2+}) : n(\text{Fe}^{3+})$ 比例变化的变化趋势。

2. 观察样品的形貌，观察粒子尺寸随 $n(\text{Fe}^{2+}) : n(\text{Fe}^{3+})$ 比例变化的变化趋势。与 XRD 结果对照分析粒子尺寸的变化。分析控制 Fe_3O_4 纳米颗粒粒径的方法。

3. 对样品进行磁性测试，获得比饱和磁化强度、矫顽力基本磁性参数。得到磁性能随粒子尺寸变化的规律。

六、问题与讨论

1. 共沉淀法合成 Fe_3O_4 纳米颗粒中，对粒子尺寸影响因素有哪些？试分析。
2. 试分析磁性能随粒子尺寸变化的原因。
3. 分析 XRD 测得的晶粒尺寸和 SEM 观察到的粒子尺寸的区别和关系。

实验4 有机物填充法制备氧化锆泡沫陶瓷

一、实验目的

1. 掌握制备泡沫陶瓷的有机物填充法。
2. 学习并掌握有机物造孔的原理。

二、实验原理

有机物填充法是通过在陶瓷配料中添加有机造孔剂，利用造孔剂在坯体中占据一定的空间，然后经过烧结，造孔剂离开基体而形成气孔来制备泡沫陶瓷。造孔剂颗粒的形状和大小决定了泡沫陶瓷材料气孔的形状和大小。利用这种方法可以制得形状复杂的泡沫陶瓷制品，但制品气孔分布的均匀性较差。造孔剂在加热过程中要易于排除。造孔剂的种类和用量的选择是该方法的关键。有机造孔剂有天然纤维、淀粉、高分子聚合物和有机酸等。

采用单一分散的 PMMA 为造孔剂，利用高分子悬浮技术，可制得平均粒径 500nm 的 ZrO_2 多孔陶瓷，孔径尺寸通过改变造孔剂尺寸来控制，孔隙率通过改变造孔剂和陶瓷颗粒的比例来控制。该法制备多孔陶瓷关键在于造孔剂种类和用量的选择。造孔剂加入的目的在于调节孔隙度，通常可分为无机和有机两类，这些造孔剂均在低于基体陶瓷烧结温度下分解或挥发，气孔的大小和形状由造孔剂颗粒的大小和形状所决定，因此，在较低温度形成的微孔会在高温烧结时部分封闭，造成渗透性能降低。

采用熔点较高而又可溶于水、酸或碱溶液的各种盐或化合物作为造孔剂可以克服这些缺点，这类造孔剂在烧结温度下不熔化、不分解、不烧结、不与基体反应，特别适用于制备玻璃质较多的多孔陶瓷。造孔剂颗粒的形状、大小及其与原料的混合方式也很重要。造孔剂的大小和形状直接决定了多孔陶瓷气孔的形态，而混料的均匀性直接影响了气孔分布的均匀性。

氧化锆材料所具有的优良的物理、化学性能使其在 20 世纪 70 年代以后得到了更广泛的关注和研究，用氧化锆材质制作多孔材料能够兼有良好的力学性能、化学和热稳定性以及选择透氧性等，而引起了众多研究者的关注。氧化锆是一种多功能材料，具有十分优异的物理和化学性能，除硫酸和氢氟酸外，对酸、碱及碱熔体、玻璃熔体和熔融金属具有良好的稳定性，而且热导率低、热稳定性好、高温蠕变小，在工业生产中得到了广泛的应用，也是制备

耐超高温、抗热震的多孔陶瓷的首选材料，是多孔陶瓷研究的重点和热点。ZrO₂ 共有三种晶型，高温段 (>2370℃) 为立方相，中温段 (1200~2370℃) 为四方相，低温段 (<950℃) 为单斜相，这三种晶型在不同的温度下可以相互转换 (图 4.1)：

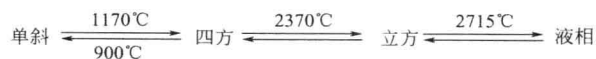


图 4.1 氧化锆三种晶型的转变

三种晶型的晶格常数和密度列于表 4.1 中，立方相氧化锆为萤石结构，四方晶型相当于萤石型结构沿着 *c* 轴伸长而变形的晶体结构，而单斜晶型则为四方晶型偏转一个角度而成的。

表 4.1 三种晶型的晶格常数和密度

晶型	晶格常数			密度/(g/cm ³)
单斜(m)	5.118	5.214	5.383	5.65
四方(t)	5.148	5.148	5.269	6.10
立方(c)	5.080	5.080	5.080	6.27

从氧化锆的相变看，体积膨胀 (t→m) 能够带来裂纹的产生，纯氧化锆烧结体是很难制造的，怎样控制氧化锆中的相变是制备氧化锆陶瓷的关键，其相稳定方法的机理研究主要有物理方法和化学掺杂法，高温下形成的立方晶型、四方晶型结构产生不可逆相变，结构得到稳定，从而使得室温下氧化锆材料中含有大量稳定的立方或四方晶型，主要的相稳定方法如下。

(1) 化学掺杂稳定是向二氧化锆中加入稳定剂抑制其晶型转化，常用的方法和所涉及的原理有：掺杂离子的半径尺寸效应稳定，是在二氧化锆中掺杂离子半径比锆离子半径大的四价氧化物 (如 CeO₂) 来增大阳离子和阴离子的半径比。单纯靠阳离子半径的增大影响四方晶型或立方晶型 ZrO₂ 的低温稳定，效果不太明显；掺杂低价金属氧化物固溶稳定，是在 ZrO₂ 中掺杂化合价低于四价的碱土金属氧化物或稀土金属氧化物，如 MgO、CaO、Y₂O₃、Sc₂O₃ 等。这些氧化物的阳离子半径与 Zr⁴⁺ 半径相差小于 12%。它们在 ZrO₂ 中溶解度很大，经高温处理，这些低价阳离子将取代 Zr⁴⁺ 的位置。此时为了保持材料的局部电中性而在点阵中引入氧空位，分布在二氧化锆体内，锆离子周围的空位降低了局部 O—O 之间的排斥力，使配位层产生较大的畸变，从而形成能够在室温下保持稳定的立方或四方晶格置换型固溶体。这种固溶体可以通过快冷避免共析分解，以亚稳态保持到室温；阴离子的掺杂稳定是利用碳、氮等阴离子的掺杂稳定作用，解决阳离子掺杂易与体内空位复合而降低材料稳定性的缺陷问题，许多研究者尝试利用阴离子掺杂稳定 ZrO₂ 来解决相稳定性和体内空位的湮灭。

(2) 物理稳定是利用二氧化锆从四方相到单斜相的变化存在临界尺寸，通过控制二氧化锆的晶粒尺寸来稳定二氧化锆，在室温下只要二氧化锆粒子足够小，就能得到稳定的四方相二氧化锆。

本实验采用淀粉作为有机造孔剂制备多孔氧化锆陶瓷，将添加造孔剂和淀粉固结成型工艺相结合，淀粉的溶胀是该工艺的基础，淀粉不仅仅充当造孔剂，而且在该工艺中还能充当造粒剂的作用，它取代了黏结剂，压制素坯前的粉料不需要经过加入黏结剂造粒的过程，能够简化制备工艺，充分发挥淀粉的优良物理性能。