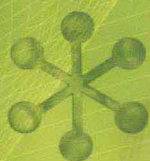


ZONGHEHUAXUESHIYAN

综合化学实验

主 编 / 罗娅君

副主编 / 边清泉



科学出版社

综合化学实验

罗娅君 主 编

边清泉 副主编

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书涵盖无机化学、有机化学、分析化学、高分子化学、应用化学、物理化学等与化学相关的实验内容,集成、分离与提纯、物理性质测定、化学性质研究、结构表征、性质解释等为一体,具有综合性、系统性、创新性。每个实验内容本身还有进一步探索的余地,为学生创新能力的发挥、个性发展留有空间。部分实验有与该实验研究相关的阅读资料,每个实验后面都有思考题和参考文献。

本书可供高等院校各化学相关学科的教师和学生阅读。

图书在版编目(CIP)数据

综合化学实验/罗娅君主编. —北京:科学出版社, 2013. 8

ISBN 978-7-03-038177-4

I. ①综… II. ①罗… III. ①化学实验—高等学校—教材
IV. ①O6-3

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2013) 第 164543 号

责任编辑: 杨 岭 郑述方 / 责任校对: 冯 铂

责任印制: 邝志强 / 封面设计: 墨创文化

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

成都创新包装印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2013 年 8 月第一版 开本: A5 (890×1240)

2013 年 8 月第一次印刷 印张: 7.5

字数: 250 千字

定价: 32.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)

《综合化学实验》委员会

主 编 罗娅君

副主编 边清泉

委 员 王 洪 何登良 孙玉希 刘树信
黎国兰 周 艳 李 松 罗娅君
边清泉 崔书亚 王志国 张洪奎
陈安齐 叶剑良 许炳雄 黄海霞

前 言

随着社会的快速发展,以及人才需求模式的更新,素质教育和创新能力作为新时代人才需求的两大基本要素,已经成为全社会教育关注的焦点。高等教育担负着为国家培养创新型人才的重任,而实验教学是创新人才培养过程不可缺少的重要组成部分,实验教学对学生综合素质的提高,对学生理论联系实际、实践能力、动手能力、创新能力的培养以及整个高等教育培养模式的转换都起着非常重要的作用。

综合化学实验是一门深层次的、多学科性和综合性的实验技能训练课程。通过综合实验的训练,可以使学生熟练地掌握实验技能、综合应用化学知识和多种化学研究方法,缩短学生专业基础知识与解决问题能力之间的差距,培养学生的科研能力和创新能力。

绵阳师范学院自2003年以来,便积极地探索实验教学体系改革,参照国内外多所大学的经验,结合自身的实际情况,基于学生和老师的素质、学校实验条件等内容,积极进行综合实验探索,推动教学改革实践,编写了综合化学实验讲义。经过几年的探索,并反复修改讲义,得以编写本书。本书不仅包括与现代工业生产水平相适应的设计路线、现代测试技能训练和素质的培养,也包括与现代科技发展水平相适应的创新精神和综合能力的训练,还包括与市场经济相适应的质量、成本、安全、竞争和协作意识的培养和训练。本书内容大多来自各科研课题组研究成果的改进,由各科研组的老师设计,还有从科研文献资料中选择和改进了少量实验内容作为设计型综合实验和研究型综合实验,也有从国内兄弟院校的教材中移植而来的实验内容。本书集成、分离与提纯、物理性质测定、化学性质研究、结构表征、性质解释等为一体,具有综合性、系统性、创新性,可以较为全面地提高学生的综合创新能力。每个实验内容本身还有进一步探索的余地,为学生创新能力的发挥、个性发展留有空间。部分实验有与该实验研究相关的阅读资料,每个实验后面都有思考题和参考文献,以拓宽学生的研究视野,进一步提高其实验能力。

本书先后有王洪、边清泉、李松、孙玉希、王志国、刘树信、何登良、黎国兰、崔书亚、周艳、黄海霞等老师参加了编写工作，最后由罗娅君老师修订完成。教材建设是一个不断积累和继承的艰辛历程，由于编者水平有限，实验内容选择受到实验条件的制约，书中错误和不妥之处在所难免，恳请读者批评指正，共同完善。

向支持和帮助该项工作的绵阳师范学院教务处、化学与化学工程学院的老师们表示衷心的感谢！

编 者

2013 年 1 月

目 录

前言

实验一	锂离子正极材料钴酸锂自蔓延高温合成	(1)
实验二	燃烧法制备锂离子正极材料尖晶石型 LiMn_2O_4	(24)
实验三	固相法制备锂离子正极材料 LiFePO_4	(37)
实验四	低温 TiO_2 微粉的制备与表征	(49)
实验五	水热法制备纳米 SnO_2 微粉	(52)
实验六	铜蜡复合材料的制备	(55)
实验七	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	(62)
实验八	硬脂酸对碳酸钙的表面改性	(69)
实验九	8-羟基喹啉晶体培养与结构表征	(78)
实验十	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 纳米晶控制合成及其表征	(97)
实验十一	酪氨酸酶的米氏常数测定	(104)
实验十二	生物吸附剂对铬(VI)的吸附动力学和热力学研究	(112)
实验十三	腐殖酸对放射性核素 $\text{Sr}(\text{ II })$ 、 $\text{Cs}(\text{ I })$ 的吸附作用	(119)
实验十四	木质素表面改性处理及其对硝基苯吸附性能的研究	(123)
实验十五	苯酚与 H_2O_2 催化羟化制备对苯二酚与邻苯二酚 ...	(129)
实验十六	大豆黄素磷脂复合物的制备及物理化学性质的分析	(135)
实验十七	槐米中芦丁的提取分离、水解及其水解产物的分离 和测定	(146)

实验十八 植物叶绿体色素的提取、分离、表征及含量测定	(159)
实验十九 9, 10-二苯乙炔基蒽的合成	(175)
实验二十 功能化氮杂环卡宾前体的合成	(180)
实验二十一 1-氯-3-溴-5-碘苯的合成	(187)
实验二十二 强酸型苯乙烯系阳离子交换树脂的制备及性能测试	(193)
实验二十三 苯乙烯-丙烯腈自由基共聚及单体竞聚率的测定	(200)
实验二十四 用国家(或部颁)标准检测土壤的四项指标	(209)
实验二十五 文献实验	(214)
附录1 土壤质量 氟化物的测定离子选择电极法	(216)
附录2 土壤检测 土壤 pH 的测定	(220)
附录3 土壤检测 土壤硫酸根离子含量的测定	(223)
附录4 土粒密度、土壤容重(土壤密度)和孔隙度的测定	(227)

实验一

锂离子正极材料钴酸锂自蔓延高温合成

锂离子电池是目前综合性能最好的二次电池。随着新能源的开发和利用、环保意识的增强和电子信息技术的迅速发展,锂离子电池的技术朝着比能量更高、循环寿命更长、价格更便宜、安全性更好的方向发展^[1-24]。

锂电池最初的开发是在 20 世纪 60 年代。在金属中,锂元素有着最小的密度和最大的电负性,故而具有最高的比能量。但由于其抗腐蚀性及其安全性不易控制,当时并没有得到商业化应用。到了 70 年代,松下电器解决了上述不足,研制出 $\text{Li}/(\text{CF}_3)_n$ 电池;随后,三洋公司推出 Li/MnO_2 电池,并将其在计算器领域普及。1990 年索尼公司成功研制出二次锂离子电池,锂电池终于以自身的诸多优点在商业上得到广泛应用。90 年代中期,美国贝尔通信公司提出了聚合物锂离子电池的概念,使锂离子电池增加了新的内含,并赋予电池工程设计人员更多的想象空间。

一、锂离子电池的相关背景

(一) 锂离子电池的化学反应基础——嵌入化学

1841 年, Schaufaut 首次报道了硫酸根离子在石墨中的嵌入反应 (intercalation reaction)。嵌入反应最初被定义为“客体在具有层状结构主体中的插入过程”。目前, Webster 将其定义为:“嵌入反应为在原已存在的物质中引入或插入其他物体的过程。”这一定义扩展了嵌入反应

的研究范围。一般来说,嵌入反应是客体粒子(guest specie)在主体晶格(host lattice)中可逆插入,而晶体结构基本不变的化学过程,其反应方程式可表示为



其中, G 代表客体粒子(嵌质), $[H]$ 代表主体晶格分子(嵌基), $G_x[H]$ 为所生成的非计量化合物,简称嵌合物。嵌入反应的突出特点是具有可逆性,生成的嵌合物在化学、电子、光学、磁学等方面与嵌基可以有很大不同。所以,嵌入反应在化学电源材料及新型功能材料等领域具有广阔的应用前景。

生成嵌合物的方法主要有化学嵌入和电化学嵌入两种。前者是通过化学反应制备,如金属钠在液氨中与 MoS_2 反应生成非计量化合物 $Na_x MoS_2$, TiS_2 和正丁基锂反应生成非计量化合物 $Li_x TiS_2$ 等,均属于化学反应制备。后者是以嵌基物质为电极,通过电化学反应制备嵌合物。以锂在嵌基中的电化学嵌入为例,电化学嵌入反应可以表示为



式中, $[H]$ 表示嵌基。

1. 电化学嵌入反应中的理论

电化学嵌入反应与一般电化学反应的区别可以从两方面来解释。一是电化学嵌入电极的组成在充放电时随时间而变化,其电极电位与嵌质在电极/电解液界面的浓度不符合能斯特主方程;而一般电化学反应的电极组成恒定,电极电位与电极/电解液界面活性物质的浓度符合能斯特方程。二是界面上电荷传递的方式不同,电化学嵌入反应是靠离子传递,而一般电化学反应是靠电子传递。

2. 嵌合物的晶体结构研究

(1) 晶体结构与嵌入位置

嵌入粒子虽然没有破坏晶体的结构,但粒子的嵌入会使嵌基的晶格产生歧变。X 射线衍射结果表明,锂嵌入层状结构化合物会引起晶格膨胀,使层间距增大。如锂嵌入 TiS_2 后,当锂嵌入浓度接近于 1 时,其晶格沿 c 轴方向可膨胀约 $0.5 \text{ \AA}$ 。锂嵌入石墨后也会使石墨面间距增大 6%

左右。也有一些层状结构化合物的晶体结构在嵌入过程中保持不变,如有些层状过渡金属三硫属磷化物就属于这种情况。粒子嵌入非层状化合物后引起的晶体结构变化较为复杂。嵌入后,有的晶体结构膨胀;有的晶体结构收缩;还有的会发生晶格的重排,如 Li_xTiO_2 、 Li_xVS_2 、 $\text{Li}_x\text{V}_5\text{S}_8$ 等。

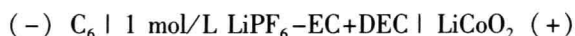
嵌入粒子在嵌基中的位置是嵌合物结构研究的另一个重要方面。由于锂的相对原子质量小,用 XRD 方法无法直接表征,只能通过间接方法得到。胡震东用穆斯堡尔谱研究了锂在氧化铁中的嵌入,确定锂进入 Fe_3O_4 的四面体空隙,原四面体空隙中的部分铁转移到了八面体位置上。余爱水用中子衍射方法直接得出锂位于 LiMn_2O_4 的 $8a$ 和 $16d$ 的位置。Pistoia 等研究了锂在 $\text{Mo}_{18}\text{O}_{32}$ 中的嵌入反应,对于高的锂浓度,锂进入了其中的四面体位置。

(2) 电子结构

嵌基在嵌质嵌入之后,电子结构的变化表现在:颜色显著变化,电子电导数量级增加,顺磁性明显增加。对于一些锂的嵌合物,电子能谱和核磁共振谱测量表明,锂在嵌合物中以离子态存在,电子进入了嵌合物晶体的导带。Schollhorn 较系统地讨论了离子嵌入嵌基后电子的转移情况,他将这类反应中的电荷转移情况分为 3 种情况:①发生嵌质向嵌基的定量电荷转移。②发生嵌质向嵌基的部分电荷转移。在这种情况下,嵌质之间或嵌质与嵌基之间往往能够成键,电子能谱可以证明其存在。③不发生嵌质向嵌基的电荷转移。

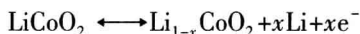
(二) 锂离子电池的工作原理

锂离子电池区别于金属锂电池和其他电池的化学本质特征在于,其正负极材料均使用了能可逆地嵌入及脱嵌锂离子的插层化合物。这些插层化合物具有提供锂离子嵌入及脱出反应的一维、二维或三维通道,而在锂离子嵌入及脱出后,其本身的骨架结构(基本)保持不变。锂离子电池的工作原理如图 1-1 所示。国内外已商品化的锂离子电池通用的正极是 LiCoO_2 , 负极是石墨化或部分石墨化碳,电池的化学表达式为

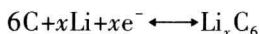


以 C/LiCoO₂ 锂离子电池为例，电池充放电过程电极反应如下

正极：



负极：



总反应：

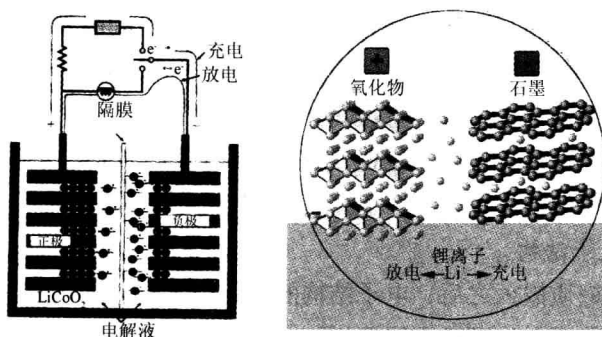
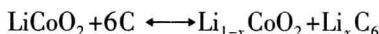


图 1-1 锂离子电池的工作原理示意图

锂离子电池实际上是一种锂离子浓差电池，采用两种能够可逆地嵌入脱出锂离子的材料作为正极和负极，并配以适当的电解液构成电池体系。充电时，锂离子从正极脱嵌经过电解质嵌入负极，负极处于富锂态，正极处于贫锂态，同时电子的补充电荷从外电路供给到碳负极，保证负极的电荷平衡。放电时则相反，锂离子从负极脱嵌，经过电解质嵌入正极，正极处于富锂态。在电池充放电过程中，在电池的正负极上发生的是锂在嵌入化合物中的嵌入与脱嵌，也就是发生的电极反应是电化学嵌入反应。在正常充放电情况下，锂离子在层状结构的碳材料和层状结构氧化物的层间嵌入和脱出，一般只引起层面间距变化，不破坏晶体结构，在充放电过程中，负极材料的结构基本不变。因此，从充放电反应的可逆性看，锂离子电池是一种理想的可逆反应电池。

新型锂离子电池——聚合物锂离子电池，具有轻、薄、安全性高，有利于 PACK 装配、尺寸设计柔性大等优点。将常规的液态电解液用先进的聚合物电解质膜取代，就可形成聚合物锂离子电池，如图 1-2 ~ 图 1.4 所示。

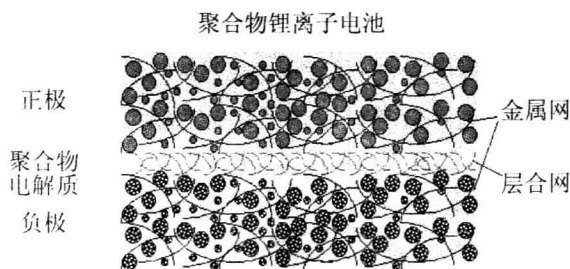


图 1-2 聚合物电解质电池单元内部微结构示意图

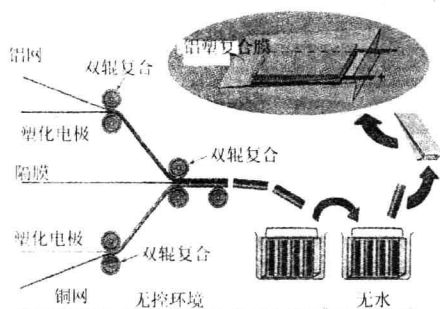


图 1-3 聚合物锂离子电池的连续生产过程示意图

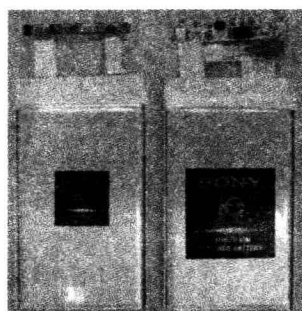


图 1-4 聚合物锂离子电池实物外观图

(三) 锂离子电池的特征

锂的氧化还原电位为 -3.03 V ，原子序数为 3，是地球上最轻的金属，一个锂原子的相对原子质量是 6.941，密度为 0.534 g/cm^3 ，这种轻但能量密度高的金属是小尺寸可充电电池的理想材料。

目前商业化的锂离子电池的能量密度为 $260\sim 500\text{ Wh/L}$ ，是镍镉电池的 2 倍以上。而高能量密度电池的关键在于高负载容量的电极材料的开发，对可逆的电极材料而言，具有层状或隧道结构等开放性结构材料最为适用。在锂离子电池中，此类结构提供了锂离子容易进出的管道与快速的迁移率，可增加电池的循环寿命。

(四) 锂离子电池的材料学

目前市场上的商品锂离子电池有圆形、方形、扣式以及聚合物锂离子电池的口香糖形等多种外形构造，这些不同形状的锂离子电池基本上

包括正极材料、负极材料、电解液、隔膜、集流体、绝缘材料、密封材料、电池壳以及一些用于安全保护的附属部件（见图1-5）。其中，正极材料、负极材料和电解液是对锂离子电池性能影响最大的3个主要构件。

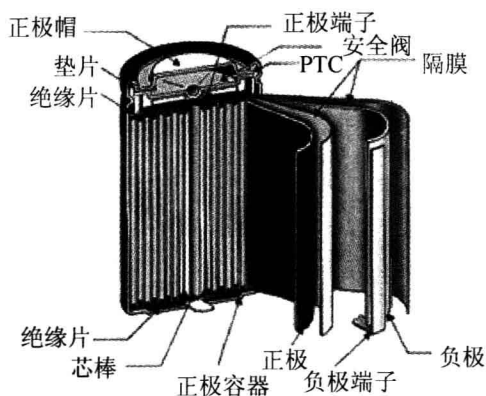


图 1-5 典型的圆形锂离子电池的结构示意图

锂离子电池的发展过程，就是不同种类的锂离子嵌入脱出材料以及能够传导锂离子的“有机电解液或聚合物材料”的不断研制和发明的推动下实现的。有关锂离子电池的研究工作，大部分也集中在这3个领域。经过十多年的研究开发，锂离子电池的电极材料和电解液的种类得到丰富，许多不同结构、不同性质、不同类别的无机化合物或有机化合物被考虑应用于锂离子电池。

1. 正极材料的要求

对于正极材料共有6方面的要求：①嵌锂反应 Gibbs 自由能较负→高嵌锂电位；②相对分子质量小、嵌锂量大→高比容量；③锂的扩散系数较大→高功率密度；④嵌脱锂过程中材料结构变化较小→长循环寿命；⑤材料制备简单→易实现工业化生产；⑥化学稳定性好、无毒、廉价、环境友好。

在正极材料部分，钴酸锂（ LiCoO_2 ）、镍酸锂（ LiNiO_2 ）及尖晶石锰酸锂（ LiMn_2O_4 ）3种较为常见。其中 LiCoO_2 电池性能较好，其价格也是这三者中最贵的，而 LiNiO_2 的性能较 LiCoO_2 的性能差，价格也稍

便宜,至于尖晶石 LiMn_2O_4 电池其电池性能是三者中最差的,当然价格最便宜。

在结构方面, LiCoO_2 和 LiNiO_2 具有极为相似的构造,均可视为类似 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 的层状结构,而尖晶石 LiMn_2O_4 则类似尖晶石构造。具有尖晶石构造的 LiMn_2O_4 在充放电下的结构安定性较佳,在大的放电速率与放电深度下最为稳定,较不易崩溃而使结构产生变化。

从表 1-1 可以看出这 3 种锂金属氧化物的特性各有优缺点。 LiCoO_2 原料蕴藏量最少,但是最为普遍且制造容易,是目前商品化电池主要使用的正极材料。 LiNiO_2 的重量能量密度最高,但是其安全性一直无法寻得适当的解决,因此尚未普及及商业化。 LiMn_2O_4 的价格是最便宜的,蕴藏量也最丰富,若能克服较低的能量密度及高温之热稳定性这两个主要问题,可能是未来锂离子电池最可能被大量采用的正极材料。但多年研究的结果并不理想。

表 1-1 3 种常用正极材料性能对照表

种类		LiCoO_2	LiNiO_2	LiMn_2O_4
能量密度 (mAh/g)	开发阶段	135 ~ 145	135 ~ 180	110 ~ 120
	实用阶段	135 ~ 150	未进入实际应用	90 ~ 120
热安定性		稍安定	较不安定	不安定
安全性		中	差	好
储量		稀少	尚可	丰富
价格		高	中	低
合成困难度		容易	合成难	合成难
电池性能		佳	尚可(实际差)	差
工作电压(V)		3.7 ~ 4.1	3.6 ~ 4.0	3.8 ~ 4.3

2. 常用正极材料

① LiCoO_2 。 LiCoO_2 为层状结构,比容量:约 140 mAh/g,其嵌锂电位高,放电平稳,循环性能好。 LiCoO_2 存在的主要问题:比容量偏低;钴资源匮乏,价格高。

② LiNiO_2 。主要优点:比容量高;价格较低廉,仅为 LiCoO_2 的 1/3。 LiNiO_2 存在的问题:大电流充放能力差;结构稳定性差,存在安全隐

患, 因此很难于工业化应用。掺杂其他金属离子 $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$, 是提高 LiNiO_2 性能的可行性措施。

③ LiMn_2O_4 。尖晶石 LiMn_2O_4 的优点: 资源丰富 (约 50 亿 t), 廉价, 材料成本约为 LiCoO_2 的 1/10; 耐过充性能及电池安全性能好。尖晶石 LiMn_2O_4 存在的问题: 循环稳定性差 (特别在 45 °C 以上的高温下); 锰的溶解、流失; 比容量低: 约 120 mAh/g, 实际商用品只有 90 mAh/g 左右。

④磷酸铁锂 (LiFePO_4)。 LiFePO_4 是最近几年才出现的一种新型锂离子电池正极材料, 为橄榄石型结构, 如图 1-6 所示, 其突出的优点是廉价, 存在的问题是大电流放电能力差, 放电电压平台偏低。放电电压约为 3.4 V, 比容量约为 130 mAh/g (理论比容量 170 mAh/g), 循环性能较好。

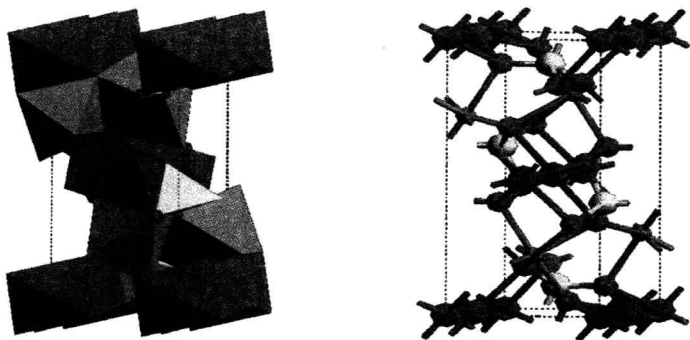


图 1-6 LiFePO_4 的结构示意图

LiFePO_4 具有锂的可逆嵌入和嵌出行为, 其最早是由 Goodenough 研究组发现的。后来由索尼公司的 Yamada 进行了改进提高, 而加拿大蒙特利尔大学提出了在其表面涂覆碳, 改善其电子导电性, 接着一系列学者对它进行了更为细致的研究, 包括美国 MIT 通过掺杂提高其电子导电性, 改善其在电池中的高倍率放电特性等。

作为锂离子的载体, 当 LiFePO_4 中全部锂脱嵌时, 其理论比容量可为 170 mAh/g。表面涂覆碳后, 在 0.2 C 放电条件下, 其实际比容量可达 160 mAh/g 左右, 放电电压平均为 3.4 V 左右 (较 LiCoO_2 低 0.2 ~ 0.3 V)。 LiFePO_4 全充电以后进行的热分析表明, 其热稳定性非常好,

甚至优于 LiMn_2O_4 。

然而, LiFePO_4 的密度仅为 3.6 g/cm^3 , 比 LiCoO_2 低得多。表面涂覆碳后, 其密度更呈下降趋势, 加上其电位有 $0.2 \sim 0.3 \text{ V}$ 的降低, 因此其体积比能量有十分明显的下降。例如, LiFePO_4 理论体积比能量仅为 1.21 Wh/cm^3 (电压以 3.5 V 计), 而 LiCoO_2 为 2.79 Wh/cm^3 (电压以 3.9 V 计)。

(五) 锂离子电池正极材料 LiCoO_2 及其研究进展

1. LiCoO_2 的结构

对 LiCoO_2 的研究始于 1980 年。 LiCoO_2 的晶体结构如图 1-7 所示。

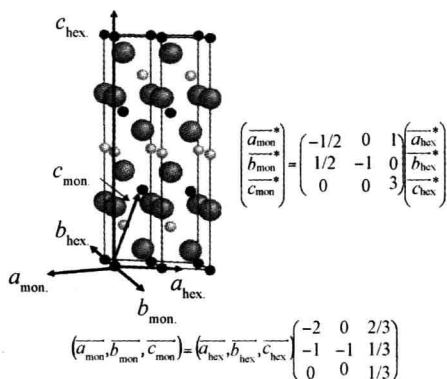


图 1-7 LiCoO_2 的晶体结构

LiCoO_2 的六方晶系属于 $R3m$ 空间群, 三价钴占据八面体 $3a$ 位置, 锂离子占据 $3b$ 位置, 氧离子占据 $6c$ 位置, 具有二维层状 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型结构, 理论容量为 274 mAh/g , 实际容量为 $120 \sim 140 \text{ mAh/g}$, Li_xCoO_2 在 $x=1$ 时大约为 3.9 V 开路电位, 充放电时可逆的 x 范围为 $0.99 \sim 0.5$ 。嵌锂时层状结构收缩, 脱锂时膨胀, 是目前商业化锂离子电池最为广泛采用的正极材料。合成方法有高温固相反应和低温固相反应。在充电时电位不易超过 4.2 V , 以维持可逆的结构, 这限制了材料的容量。采用溶胶-凝胶法制备材料时加入有机酸作为载体可以改善粒子的大小和结构的均一性; 由于羧基上的氧和锂与钴结合, 保证粒子的尺寸是纳米级; 锂与钴在原子级别上发生反应, 在低温即可得到均匀的材料。采用