

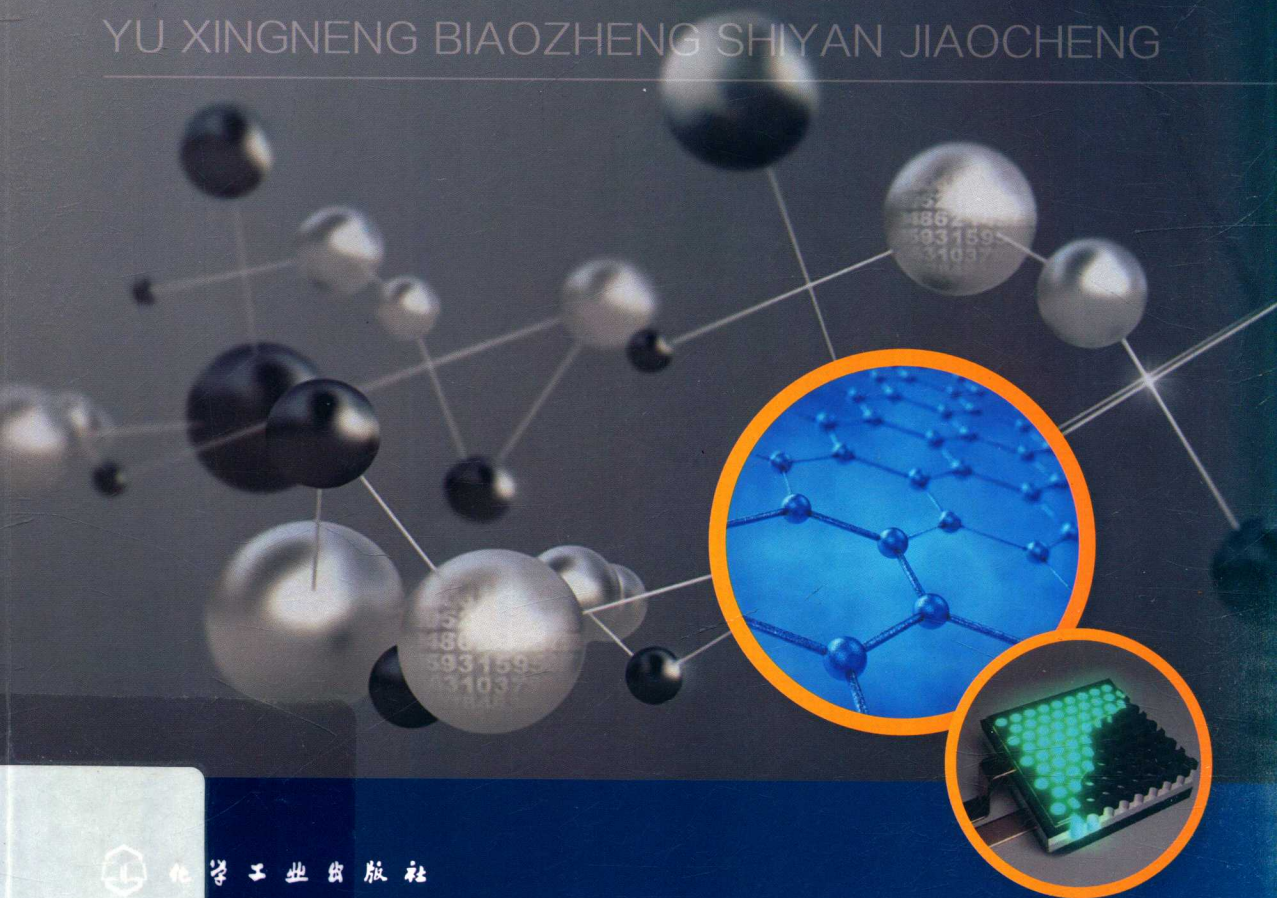
高等学校材料科学与工程专业规划教材

功能材料制备 与性能表征实验教程

刘德宝 · 主编

陈艳丽 · 副主编

GONGNENG CAILIAO ZHIBEI
YU XINGNENG BIAOZHENG SHIYAN JIAOCHENG



化学工业出版社

高等学校材料科学与工程专业规划教材

功能材料制备 与性能表征实验教程

刘德宝 · 主编 陈艳丽 · 副主编



化学工业出版社

· 北京 ·

本书紧密结合“功能材料”专业课程体系的教学内容，并集编者的教学体会和国内外相关文献资料编写而成。全书分为功能材料合成与制备、结构表征和性能测试三部分实验，主要着重于学生的专业知识、技术、实验方法和手段的综合应用训练和工程意识的培养。每个实验阐明了实验目的、实验原理和实验内容，详细介绍了实验仪器设备、实验方法与步骤、实验注意事项，并布置了相关的思考题。本教程选材紧密贴近功能材料科研领域的前沿和热点方向，具有较强的实用性和新颖性。

本书适用于功能材料专业、材料物理专业、材料化学专业以及新能源材料与器件专业的本科生实验课程教材以及研究生实验参考书。

图书在版编目 (CIP) 数据

功能材料制备与性能表征实验教程/刘德宝主编. 北京: 化学工业出版社, 2019.2

高等学校材料科学与工程专业规划教材

ISBN 978-7-122-33715-3

I. ①功… II. ①刘… III. ①功能材料-性能试验-高等学校-教材 IV. ①TB342

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2019) 第 029706 号

责任编辑: 陶艳玲
装帧设计: 关 飞
责任校对: 宋 夏

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 10³/₄ 字数 266 千字 2019 年 6 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 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: 38.00 元 版权所有 违者必究

前言

功能材料是材料科学的重要组成部分,是指通过光、电、磁、热、化学等作用后具有特定功能的材料。随着科技生产的不断进步,功能材料不断向高性能化、高功能化、复合化、精细化和智能化方向发展,应用领域也不断扩大。为了满足功能材料领域对人才的需求,国家 2010 年倡导成立了功能材料这一战略型新型产业相关专业,从属于材料科学与工程一级学科,沿袭了材料学科实践性较强的特点。功能材料专业主要培养具备自然科学和工程技术基本知识,掌握功能材料专业基础理论和专业知识与技能,能够在相关功能材料领域从事与材料相关的科学研究、技术开发、工艺设计及经营管理等方面的工作,具有家国情怀、全球视野、创新精神和实践能力的复合型人才。在功能材料专业的教学内容体系中,实验教学环节对于培养学生实践能力、理论联系实际的能力以及运用所学知识综合创新的能力具有重要的作用。然而,由于功能材料相关专业成立的时间相对较晚,相关的专业课程教材,特别是实验教材方面亟待加强建设。因此,基于上述情况,我们撰写了《功能材料制备与性能表征实验教程》一书。

《功能材料制备与性能表征实验教程》主要涉及材料合成与制备、材料的组织结构表征、性能测试与分析、材料的工程应用评价等四个方面,主要着重于学生的专业知识、技术、实验方法和手段的综合应用训练和工程意识的培养。本书共分三部分:功能材料的制备实验、功能材料表征实验和功能材料性能测试实验。功能材料制备实验部分包括 26 个实验,以功能材料的制备和测定方法为主线选择实验内容,主要对学生进行功能材料的合成与制备的操作训练。制备实验教程部分涉及的合成制备方法主要包括高温固相法、溶胶凝胶法、水热法、共沉淀法等。功能材料表征实验包括 14 个实验,主要包括 X 射线衍射分析、扫描电子显微镜分析、激光粒度分析、热分析、紫外吸收光谱分析等现代分析和测试技术,能够使学生掌握使用材料分析和表征的仪器和培养谱图的分析能力。功能材料性能测试实验包括 21 个实验,涉及介电、热电、热膨胀、磁电等功能陶瓷及薄膜材料的电学、光学、磁学、热学、电化学性能等相关测试分析方法。编写人员分工为刘德宝编写第一篇实验 10~16,第二篇实验 27~30,第三篇实验 55~61;陈艳丽编写第一篇实验 1~9,第二篇实验 31~38;姚慧蓉编写第一篇实验 17~26,第二篇实验 39、40,第三篇实验 51~54;何朝成编写第三

篇实验 41~50。

本书选材紧密结合功能材料专业人才培养目标以及相关的专业课程体系，并贴近功能材料科研领域的前沿和热点方向，具有较强的实用性和新颖性，不仅便于学生自学，而且有利于学生实践能力及创新精神的培养和提高。本书编写过程中参考了国内外的相关书刊，并得到了天津理工大学教材建设基金和化学工业出版社的支持和帮助，在此深表感谢！

由于编者学识有限，难免有不妥之处，敬请读者批评指正。

编者

2018 年 10 月

目 录

第一篇 功能材料制备实验 / 1

实验 1	溶胶-凝胶法制备一维纳米材料	1
实验 2	水热法制备硫化锌纳米粒子	4
实验 3	水解法制备 α -三氧化二铝超细粉体	5
实验 4	水热法制备沸石分子筛及其比表面积、微孔体积和孔径分布	7
实验 5	溶胶-凝胶法共沉淀法制备钛酸钡粉体	11
实验 6	聚苯胺的制备及导电性能测定	13
实验 7	热处理制备介孔氧化镍、四氧化三钴及超电容性能	14
实验 8	Stober 法制备二氧化硅微球	18
实验 9	低维金属氧化物纳米材料的制备工艺试验	20
实验 10	染料敏化太阳能电池的制备及性能测试	21
实验 11	活性炭电极的制备与电容性能表征	24
实验 12	银纳米颗粒的制备及表面等离子共振效应的观察	26
实验 13	锂离子电池正极材料钴酸锂的制备和结构表征	29
实验 14	球状氧化亚铜的制备及吸附性能	31
实验 15	纳米二氧化钛的制备及光催化性能	32
实验 16	锂离子电池锰酸锂正极材料的制备及电化学性能	34
实验 17	半导体照明发光材料铈掺杂钇铝石榴石的制备表征与发光二极管性能测试	37
实验 18	球形纳米四氧化三铁的制备及超级电容性能研究	40
实验 19	真空蒸镀法制备金属薄膜研究	41
实验 20	废旧电池的回收	44
实验 21	Pt/C 催化剂对乙醇氧化的电催化行为	47
实验 22	甲基丙烯酸甲酯的本体聚合	51
实验 23	半导体二氧化钛溶胶观察工艺实验	57
实验 24	不同形貌氧化锌的制备与发光性能的测量	59
实验 25	导电墨水中纳米铜的制备及性能测量	61
实验 26	无机高分子复合光电薄膜材料的制备及其光谱特性	63

第二篇 功能材料表征实验 / 66

实验 27	X 射线衍射原理与材料物相分析	66
实验 28	扫描电镜在材料表面形貌观察及成分分析中的应用	69
实验 29	透射电镜在材料形貌观察及结构分析中的应用	72
实验 30	热分析仪在材料热稳定性及相转变分析中的应用	75
实验 31	化学法鉴定有机官能团	77
实验 32	黏度法测定聚合物的分子量	81
实验 33	荧光法测定维生素 B ₂ 的含量	84
实验 34	紫外可见分光光度法测量溶液中染料的浓度	87
实验 35	酸碱滴定及抗坏血酸含量测定	90
实验 36	固体氧化物燃料电池中电解质材料合成及电导率的测定	93
实验 37	玻璃表面改性及润湿性测定	96
实验 38	盐类物质化学提纯与分析实验	98
实验 39	温差发电观测	100
实验 40	有机荧光染料溶液的光谱性质测定	102

第三篇 功能材料性能测试实验 / 104

实验 41	压电效应的测量	104
实验 42	材料的热膨胀性能测量	106
实验 43	掺杂半导体薄膜磁电阻性能测试	108
实验 44	材料的热电性能测试	112
实验 45	材料介电损耗测定实验	114
实验 46	铁磁性材料的磁参数测定	116
实验 47	霍尔效应基本参数的测量	122
实验 48	材料的内耗测定	126
实验 49	锂离子电池的装配及电化学性能测试	128
实验 50	弱电解质的电导率与电离平衡常数的测定	130
实验 51	半导体材料的光学性能测量	132
实验 52	柔性有机发光二极管多次弯曲后的性能分析	137
实验 53	固体材料的热导率测定	141
实验 54	匀胶工艺参数对薄膜形貌的影响	144
实验 55	电化学测量方法的应用	146
实验 56	极化曲线的测定	149
实验 57	塔菲尔曲线测定金属的腐蚀速度	151
实验 58	四探针法研究导电薄膜的电阻率	153
实验 59	有机发光二极管的制备及 J-V-L 特性测量	154
实验 60	电解液的配制及电化学性能数据分析	159
实验 61	应用薄层色谱分离有机染料小分子	162

第一篇

功能材料制备实验

实验 1 溶胶-凝胶法制备一维纳米材料

一、实验目的

- ① 了解溶胶-凝胶法制备纳米硼酸铝晶须的凝胶化过程。
- ② 掌握溶胶-凝胶法制备一维纳米材料的原理。
- ③ 了解纳米材料常用的表征方法。

二、实验原理

溶胶-凝胶法 (Sol-Gel 法) 是指无机物或金属醇盐经过溶液、溶胶、凝胶而固化, 再经热处理而成的氧化物或其他化合物固体的方法。溶胶是指微小的固体颗粒悬浮分散在液相中, 并且不停地进行布朗运动的体系。根据粒子与溶剂间相互作用的强弱通常将溶胶分为亲液型和憎液型两类。由于界面原子的吉布斯自由能比内部原子高, 溶胶是热力学不稳定体系。凝胶是指胶体颗粒或高聚物分子互相交联, 形成空间网状结构, 在网状结构的孔隙中充满了液体 (在干凝胶中的分散介质也可以是气体) 的分散体系。并非所有的溶胶都能转变为凝胶, 凝胶能否形成的关键在于胶粒间的相互作用力是否足够强, 以致克服胶粒-溶剂间的相互作用力。对于热力学不稳定的溶胶, 增加体系中粒子间结合所须克服的能垒可使之在动力学上稳定。因此, 胶粒间相互靠近或吸附聚合时, 可降低体系的能量, 并趋于稳定, 进而形成凝胶。

其最基本的反应是:

- ① 水解反应: $M(OR)_n + x H_2O \longrightarrow M(OH)_x (OR)_{n-x} + x ROH$
- ② 聚合反应: $-M-OH + HO-M \longrightarrow -M-O-M- + H_2O$
 $-M-OR + HO-M \longrightarrow -M-O-M- + ROH$

在溶胶-凝胶法中一般都会用到螯合剂。螯合剂又名络合剂, 是一种能和重金属离子发生螯合作用形成稳定的水溶性络合物, 而使重金属离子钝化的有机或无机化合物。这种化合物的分子中含有能与重金属离子发生配位结合的电子给予体, 故有软化、去垢、防锈、稳定、增效等一系列特殊作用。

另外溶胶-凝胶法一般得到的是前驱体, 还需要后续的热处理过程, 在热处理过程中温度、时间、升温速率、气氛等因素也会影响材料的合成。

溶胶-凝胶法的优缺点如下:

溶胶-凝胶法与其他方法相比具有许多独特的优点: ①由于溶胶-凝胶法中所用的原料首先被分散到溶剂中而形成低黏度的溶液, 因此, 就可以在很短的时间内获得分子水平的均匀性, 在形成凝胶时, 反应物之间很可能是在分子水平上被均匀地混合。②由于经过溶液反应步骤, 那么就很容易均匀定量地掺入一些微量元素, 实现分子水平上的均匀掺杂。③与固相反应相比, 化学反应将容易进行, 而且仅需要较低的合成温度, 一般认为溶胶-凝胶体系中组分的扩散在纳米范围内, 而固相反应时组分扩散是在微米范围内, 因此反应容易进行, 温度较低。④选择合适的条件可以制备各种新型材料。溶胶-凝胶法也存在某些问题: ①所使用的原料价格比较昂贵, 有些原料为有机物, 对健康有害。②通常整个溶胶-凝胶过程所需时间较长, 常需要几天或几周。③凝胶中存在大量微孔, 在干燥过程中又将会逸出许多气体及有机物, 并产生收缩。但目前该项技术还处于发展完善阶段, 如采用的金属醇盐成本较高以及如何选择催化剂、溶液的 pH 值、水解、聚合温度以及防止凝胶在干燥过程中的开裂等。随着科学工作者的不断努力, 对溶胶-凝胶机理的进一步认识, 其方法在制备新材料领域会得到更加广泛的应用。

纳米材料的表征方法包括: ①形貌分析。扫描电镜、透射电镜、扫描探针显微镜和原子力显微镜等。②成分分析。包括体材料分析方法和表面与微区成分分析方法。体相材料分析方法有原子吸收光谱法, 电感耦合等离子体发射法, X 射线荧光光谱分析法。表面与微区成分分析方法包括电子能谱分析法、电子探针分析方法、电镜-能谱分析方法和二次离子质谱分析方法等。③结构分析。X 射线衍射, 电子衍射等。④界面与表面分析。X 射线光电子能谱分析, 俄歇电子能谱仪等。

1. 结晶的基本过程

结晶是由成核和晶体长大两个基本过程所组成。认识并掌握其规律, 从而控制结晶过程, 是很重要的。观察一些盐类的结晶, 能给人一些深刻的印象, 有助于了解金属的结晶过程。

将适量的饱和硝酸铅的水溶液滴在载玻片上, 由于溶液中的水蒸发不断结晶出硝酸铅。在一批晶核形成长大的同时, 又有许多新的晶核形成并长大。因此, 整个晶体的结晶就是不断形成新晶核和晶核不断长大的过程。由各晶核长成的不同晶粒, 在未接触之前, 都能自由生长, 清楚地显示出各自的外形; 一旦相遇, 则互相妨碍生长, 直至液相消失, 各晶粒完全接触, 在晶粒之间形成分界即晶界。

2. 晶体生长形态

(1) 成分过冷

固溶体合金结晶时在液-固界面前沿的液相中有溶质聚集, 引起界面前沿液相熔点的变化。在液相的实际温度分布低于该熔点变化曲线的区域内形成过冷。这种由于液相成分变化与实际温度发表共同决定的过冷度, 称为成分过冷。根据理论计算, 形成成分过冷的临界条件是

$$\frac{G}{R} < \frac{mC_0}{D} \left[\frac{1-k_0}{k_0} \right]$$

式中, G 为液相中自液-固界面开始的温度梯度; R 为凝固速度; m 表示相图上液相线的斜率; C_0 为合金的原始成分; D 为液相中溶质的扩散系数; k_0 为平衡分配系数。合金的成分、液相中的温度梯度和凝固速度是影响成分过冷的主要因素。高纯物质在正的温度梯度下结

晶为平面生长，在负的温度梯度下成树枝状生长。固溶体合金或纯金属含微量杂质时，即使在正的温度梯度下也会因有成分过冷成树枝状或胞状生长，晶体的生长形态与成分过冷区的大小有密切的关系，当成分过冷区较窄时形成胞状晶；当成分过冷区足够大时形成树枝晶。

(2) 树枝晶

观察硝酸铅的结晶过程，可以清楚地看到树枝晶生长时各次轴的形成和长大，最后每个枝晶形成一个晶粒。根据各晶粒主轴指向不一致，可知它们有不同的位向。

硝酸铅水溶液在载玻片上结晶，只能显示出枝晶的平面生长形貌。

(3) 胞状晶

合金凝固时常出现成分过冷，当液固界面前沿的成分过冷区较窄时，固相表面上偶然的凸起，不可能向更远的液相中延伸，因此界面不能形成树枝状，而只能形成一些凸起的曲面，称为胞状界面。

3. 过冷度

金属结晶时需要过冷度，以提供相变的驱动力。因此金属实际开始结晶的温度低于其熔点，两者之差称为过冷度。同种金属结晶时的过冷度随冷却速度的增加而增大。过冷度越大，所得晶粒越小。

三、实验设备与材料

① 设备：玻璃器皿（烧杯、斜三口烧瓶、三角烧瓶、直形冷凝管、广口瓶），称量纸，乳胶管，胶塞，打孔器，标签纸，活性炭口罩，一次性滴管，一次性乳胶手套，铁方台，台式低速离心机，磁力搅拌器，电热恒温鼓风干燥箱，高温电阻加热炉。

② 试剂：见下表。

组分	异丙醇铝 ($C_9H_{21}AlO_3$)	异丙醇 (C_3H_8O)	乙酰乙酸乙酯 ($C_6H_{10}O_3$)	硼酸三甲酯 [(CH_3O) $_3B$]	水 (H_2O)
分子量	204	60	130	104	18

四、实验步骤与方法

按照摩尔比异丙醇铝：异丙醇：乙酰乙酸乙酯：硼酸三甲酯=1：15：1：1.5 称取四种化学试剂。

①块状的异丙醇铝样品研磨成粉末，加入异丙醇中在 60℃左右搅拌数小时，使其完全溶解。②慢慢滴加乙酰乙酸乙酯，继续搅拌使其混合均匀。③加入硼酸三甲酯并搅拌。④慢慢滴加去离子水，形成凝胶。⑤形成的凝胶需要陈化一段时间。⑥凝胶通过 50℃恒温干燥成干胶。⑦用无水乙醇清洗三遍，过滤干燥得到前驱体。⑧前驱体放在管式炉中 1000℃热处理得到硼酸铝纳米晶须。

五、数据记录与处理（见下表）

数据记录表

姓名	瓶子重量	总质量	溶胶质量	水质量	反应时间
		溶胶			
		水			

根据化学配比、混合液的质量和水的质量，求出异丙醇铝与水的摩尔比。

六、思考题

- ① 溶胶-凝胶法制备纳米材料过程中，哪些因素影响产物的大小及其分布？
- ② 溶胶-凝胶法制备纳米材料的优点和缺点有哪些？

参 考 文 献

- [1] 武志刚，高建峰，溶胶-凝胶法制备纳米材料研究进展 [J]，精细化工，2010，27（1）：21-25。
[2] 赵婧，李怀祥，溶胶-凝胶法制备无机纳米材料的研究现状 [J]，微纳电子技术，2005，42（11）：500-505。

实验2 水热法制备硫化锌纳米粒子

一、实验目的

- ① 了解水热法的基本概念及特点。
- ② 掌握高温高压下水热合成纳米粒子材料的特殊方法和操作的注意事项。

二、实验原理

水热合成是无机合成的一个重要分支。水热合成研究从模拟自然界矿石生成到沸石分子筛和其他晶体材料的合成，已经历了100多年的历史。它是指在特制的密闭反应器（高压釜）中，采用水溶液作为反应体系，通过反应体系加热、加压（或自生蒸汽压），创造一个相对高温、高压的反应环境，进行无机合成与材料处理的一种有效方法。

水热合成技术不仅仅用来制备工程材料，如人造铁电硅酸盐，还用来制备许多在自然界并不存在的新化合物。水热法已成为合成目前多数无机功能材料、特种组成与结构的无机化合物以及特种凝聚态材料，如超微粒、溶胶与凝胶、非晶态、无机膜等越来越重要的途径。

水热合成法有以下特点。

- ① 由于在水热条件下反应物性能的改变、活性的提高，水热合成方法有可能代替固相反应以及难以进行的合成反应，并制备一系列难以制备出的化合物。
- ② 由于在水热条件下中间态、介稳态以及特殊物相易于生成，因此能合成开发一系列特种介稳结构、特种凝聚态的新合成产物。
- ③ 能够使低熔点化合物、高蒸气压且不能在融体中生成的物质、高温分解的物质在水热与溶剂热低温条件下晶化生成。
- ④ 水热合成的低温、等压、溶液条件，有利于生成极少缺陷、取向好、完美的晶体，且合成产物结晶度高以及易于控制晶体的粒度。
- ⑤ 由于易于调节水热条件下的环境气氛，因而有利于中间价态与特殊价态化合物的生成，并能均匀地进行掺杂。

纳米材料因其独特的性质而具有广阔的应用前景。虽然目前纳米材料的制备技术多种多样，但大多数都需要昂贵的设备以及复杂的工艺，这些都阻碍了其进一步应用。水热合成技术具有设备简单，成本较低，易于制备出纯度高、结晶好的材料等优点，因此成为一种合成

纳米材料与结构的非常有效的方法。

硫族化合物半导体因其具有重要的非线性光学性质、发光性质、量子尺寸效应及其他重要的物理化学性质等,受到物理、化学和材料学家的高度重视。硫化锌是宽禁带 (3.66eV) II B-VI A 族半导体,因为具有红外透明、荧光、磷光等特性,一直是受到广泛研究的材料。硫化锌在这些物理和化学属性方面的特殊应用强烈依赖于其尺寸和形状,因此,制备出具有量子限域效应、窄粒度分布、合适形状的纳米粒子具有重大意义。

本实验采用水热法以尿素为矿化剂在低温和较简单的工艺条件下制备硫化锌纳米粒子。

三、实验设备与材料

- ① 设备:分析天平,控温烘箱,磁力搅拌器,烧杯,水热反应釜,离心机。
- ② 试剂:尿素,乙酸锌,硫化钠,氨水。

四、实验步骤与方法

(1) 样品的制备

将 3mmol 的二水乙酸锌溶于 30mL 蒸馏水中,在磁力搅拌器搅拌的同时,向溶液中逐滴滴入氨水 (1mL/min),直至溶液的 pH 值为 9~10 为止。将上述溶液移入容积为 50mL 带聚四氟乙烯内衬的水热反应釜中,再向反应釜中加入 4.5mmol 的九水硫化钠和 21mmol 的尿素。将密封的反应釜放入干燥箱中,在 150℃ 下保温 24h。反应结束后,自然冷却至室温,离心分离,用蒸馏水对产物进行多次洗涤,然后在 80℃ 下干燥 4h。

(2) 样品的表征

采用 X 射线衍射仪对样品进行 X 射线衍射的测试,得到硫化锌纳米粒子的物相。用扫描电镜观察粒子的形貌。用荧光分光光度计测定样品的发光性能。

五、数据记录与处理

- ① 所得到的硫化锌的质量为: _____, 产率为: _____。
- ② X 射线衍射表征结果中,特征衍射峰对应的 2θ 衍射角为: _____。
- ③ 荧光光谱中,激发光谱的最大波长为: _____, 发射光谱的最大波长为: _____。

六、思考题

尿素的作用是什么?

参 考 文 献

- [1] 周向玲,丁晓丽,拜合提亚,郑毓峰. 水热法合成 ZnS 纳米粉晶及其生长机理探究 [J]. 长春师范大学学报, 2010, 29 (6): 53-55.
- [2] 贺颖,刘鹏,朱刚强,边小兵. 水热法制备 ZnS 纳米粒子 [J]. 陕西师范大学学报 (自科版), 2007, 35 (2): 80-82.

实验 3 水解法制备 α -三氧化二铝超细粉体

一、实验目的

- ① 掌握水解法制备纳米颗粒 (超细粉体) 的工艺流程并了解其主要影响因素。

- ② 掌握三氧化二铝超细粉体的制备方法及用处。
- ③ 提高纳米颗粒和超细粉体实验的设计能力。

二、实验原理

水解法是利用金属盐在一定条件下水解生成氧化物、氢氧化物或水合物,经洗涤、干燥、煅烧等处理后制备超细粉末的方法。根据所用金属盐的种类可将其分为无机盐水解法和金属醇盐水解法。有机醇盐水解法由于不需添加碱就能进行加水分解,且没有有害阴离子和碱金属离子,是制备高纯超细颗粒的理想方法之一,但其成本高,过程不易有效控制。无机盐水解法所用原料价低易得,通过配制无机盐的水合物,控制其水解条件,可合成单分散性的球、立方体等形状的超细颗粒。

本实验以 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 为原料,铝盐溶解于纯水中电离出 Al^{3+} ,并溶剂化,其存在状态受溶液 pH 值的影响,在酸性溶液中,铝以 $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_n]^{3+}$ ($n=1\sim6$) 水合离子的形式存在。在碱性溶液中,其主要存在形式为 $\text{Al}(\text{OH})_n^{3-n}$,pH 值达一定值后,形成 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 沉淀,沉淀经洗涤去杂质离子,干燥去水,最后经热处理得到一定晶相的超细氧化铝粉。

三、实验设备与原料

① 设备:恒温磁力搅拌器,抽真空装置一套(真空泵、锥形瓶、布氏漏斗、滤纸)或离心机一台,分析天平,烘箱,高温炉,烧杯,带塞试管。

② 试剂: $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (分析纯),尿素,表面活性剂十二烷基硫酸钠,氨水,蒸馏水。

四、实验步骤与方法

① 计算物料 称取 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 0.02mol, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Co}(\text{NH}_2)_2$, 物质的量比为 $1:X:Y$, 其中 $X=10、20、30$, $Y=60、90$ 。

② 称取物料 准确称取各物料,同组物料置于同一烧杯中。

③ 磁力搅拌 将烧杯置于磁力搅拌器上, 40°C 水浴加热下搅拌 1h 至透明均匀溶液,测其 pH 值。

④ 恒温水解 将上述溶液倒入试管中,密闭后放入恒温烘箱,烘箱温度为 60°C 、 70°C 、 80°C 、 90°C 中的任一温度,开始计时,放置 24h,并每隔一定时间测某些样品的 pH 值,注意观察出现胶体状态的时间。

⑤ 抽滤 上述水解后的样品,用真空泵抽滤或用离心机离心分离,所得沉淀用蒸馏水洗涤多次。

⑥ 干燥 将洗涤过的沉淀物放入烘箱中干燥,温度由低到高(最高 105°C),直至恒重。

⑦ 煅烧 干燥后粉体放入高温炉中,在不同温度下进行煅烧。

五、实验结果与处理

① 煅烧后粉体用 XRD 分析其晶体结构,用扫描电镜观察粉体颗粒大小、形状、团聚状态,用粒度分析仪测定粉体粒度及其粒度分布,并分析配料比、水解温度、煅烧温度等对粉

体性能的影响。

② 试验记录。将试验测定的反应时间与 pH 值记录入表。

③ 数据处理。以 pH 值为纵坐标, 以时间 t 为横坐标, 画出所测样品的 pH- t 关系图。

④ 根据扫描电镜、粒度分布仪、XRD 测试结果, 分析配料比、水解温度、煅烧温度等对粉体性能的影响, 并解释。

六、思考题

① 尿素的作用?

② 最后一步热处理的目的是什么?

③ α - Al_2O_3 , β - Al_2O_3 , γ - Al_2O_3 之间有什么区别?

④ 实验中发生的主要化学反应。

参 考 文 献

- [1] 卢长德, 冯源, 林秀萍, 孙文周. 三异辛醇氧基铝水解法制备超细 γ - Al_2O_3 粉体 [J]. 中国粉体技术, 2012, 18 (2): 55-58.
- [2] 林元华, 张中太, 黄传勇, 唐子龙, 陈清明. 前驱体热解法制备高纯超细 α - Al_2O_3 粉体 [J]. 硅酸盐学报, 2000, 28 (3): 268-271.

实验 4 水热法制备沸石分子筛及其比表面积、微孔体积和孔径分布

一、实验目的

- ① 了解沸石分子筛的结构及用途。
- ② 掌握循环水式真空抽滤装置的操作方法和注意事项。
- ③ 熟悉激光粒度分布仪测定材料粒径的方法。

二、实验原理

(1) 沸石分子筛的结构与合成

沸石分子筛是一类重要的无机微孔材料, 具有优异的择形催化、酸碱催化、吸附分离和离子交换能力, 在许多工业过程包括催化、吸附和离子交换等有广泛的应用。沸石分子筛的基本骨架元素是硅、铝及与其配位的氧原子, 基本结构单元为硅氧四面体和铝氧四面体, 四面体可以按照不同的组合方式相连, 构筑成各式各样的沸石分子筛骨架结构。

α 笼和 β 笼是 A、X 和 Y 型分子筛晶体结构的基础。 α 笼为二十六面体, 由六个八元环和八个六元环组成, 同时聚成十二个四元环, 窗口最大有效直径为 $4.5\text{\AA}$, 笼的平均有效直径为 $11.4\text{\AA}$; β 笼为十四面体, 由八个六元环和六个四元环相连而成, 窗口最大有效直径为 $2.8\text{\AA}$, 笼的平均有效直径为 $6.6\text{\AA}$ 。A 型分子筛属立方晶系, 晶胞组成为 $\text{Na}_{12}(\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}) \cdot 27\text{H}_2\text{O}$ 。将 β 笼置于立方体的八个顶点, 用四元环相互连接, 围成一

个 α 笼, α 笼之间可通过八元环三维相通, 八元环是 A 型分子筛的主窗口, 见图 4.1(a)。NaA (钠型) 平均孔径为 $4\text{\AA}$, 称为 4A 分子筛, 离子交换为钙型后, 孔径增大至约 $5\text{\AA}$, 而钾型的孔径约为 $3\text{\AA}$ 。X 型和 Y 型分子筛具有相同的骨架结构, 区别在于骨架硅铝比例的不同, 习惯上, 把 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比等于 $2.2\sim 3.0$ 的称为 X 型分子筛, 而大于 3.0 的叫作 Y 型分子筛。类似金刚石晶体结构, 用 β 笼替代金刚石结构中的碳原子, 相邻的 β 笼通过一个六方柱笼相接, 形成一个超笼, 即八面沸石笼, 由多个八面沸石笼相接而形成 X、Y 型分子筛晶体的骨架结构, 见图 4.1(b)。十二元环是 X 型和 Y 型分子筛的主孔道, 窗口最大有效直径为 $8.0\text{\AA}$ 。阳离子的种类对孔道直径有一定影响, 如称作 13X 型分子筛的 NaX, 平均孔径为 $9\sim 10\text{\AA}$, 而称为 10X 型分子筛的 CaX 平均孔径在 $8\sim 9\text{\AA}$, Y 型分子筛的平均孔径随着硅铝比和阳离子种类的不同而变化。ZSM-5 分子筛属于正交晶系, 具有比较特殊的结构, 硅氧四面体和铝氧四面体以五元环的形式相连, 八个五元环组成一个基本结构单元, 这些结构单元通过共用边相连成链状, 进一步连接成片, 片与片之间再采用特定的方式相接, 形成 ZSM-5 分子筛晶体结构, 见图 4.1(c)。因此, ZSM-5 分子筛只具有二维的孔道系统, 不同于 A 型、X 型和 Y 型分子筛的三维结构, 十元环是其主孔道, 平行于 a 轴的十元环孔道呈 S 型弯曲, 孔径为 $5.4\text{\AA}\times 5.6\text{\AA}$, 平行于 c 轴的十元环孔道呈直线形, 孔径为 $5.1\text{\AA}\times 5.5\text{\AA}$ 。

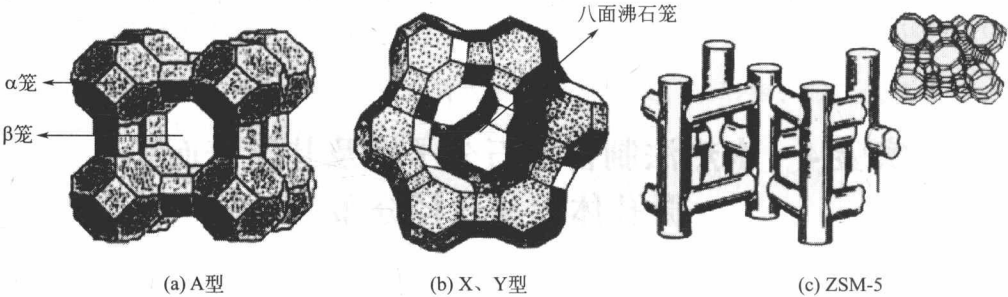


图 4.1 分子筛晶穴结构示意图

常规的沸石分子筛合成方法为水热晶化法, 即将原料按照适当比例均匀混合成反应凝胶, 密封于水热反应釜中, 恒温热处理一段时间, 晶化出分子筛产品。反应凝胶多为四元组分体系, 可表示为 $\text{R}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$, 其中 R_2O 可以是氢氧化钠、氢氧化钾或有机胺等, 作用是提供分子筛晶化必要的碱性环境或者结构导向的模板剂, 硅和铝元素的提供可选择多种多样的硅源和铝源, 例如硅溶胶、硅酸钠、正硅酸乙酯、硫酸铝和铝酸钠等。反应凝胶的配比、硅源、铝源和 R_2O 的种类以及晶化温度等对沸石分子筛产物的结晶类型、结晶度和硅铝比都有重要的影响。沸石分子筛的晶化过程十分复杂, 目前还未有完善的理论来解释, 粗略地可以描述分子筛的晶化过程为, 当各种原料混合后, 硅酸根和铝酸根可发生一定程度的聚合反应形成硅铝酸盐初始凝胶。在一定的温度下, 初始凝胶发生解聚和重排, 形成特定的结构单元, 并进一步围绕着模板分子 (可以是水合阳离子或有机胺离子等) 构成多面体, 聚集形成晶核, 并逐渐成长为分子筛晶体。鉴定分子筛结晶类型的方法主要是粉末 X 射线衍射, 各类分子筛均具有特征的 X 射线衍射峰, 通过比较实测衍射谱图和标准衍射数据, 可以推断出分子筛产品的结晶类型。此外, 还可通过比较分子筛某些特征衍射峰的峰面积大小, 计算出相对结晶度, 以判断分子筛晶化状况的好坏。

(2) 比表面积、孔径分布和孔体积测定原理和方法

比表面积、孔径分布和孔体积是多孔材料十分重要的物性参数。比表面积是指单位质量

固体物质具有的表面积值,包括外表面积和内表面积;孔径分布是多孔材料的孔体积相对于孔径大小的分布;孔体积是单位质量固体物质中一定孔径分布范围内的孔体积值。等温吸脱附线是研究多孔材料表面和孔的基本数据。一般来说,获得等温吸脱附线后,方能根据合适的理论方法计算出比表面积和孔径分布等。为此,必须简要说明等温吸脱附线的测定方法。所谓等温吸脱附线,即对于给定的吸附剂和吸附质,在一定的温度下,吸附量(脱附量)与一系列相对压力之间的变化关系。最经典也是最常用的测定等温吸脱附线的方法是静态氮气吸附法,该法具有优异的可靠度和准确度,采用氮气为吸附质,因氮气是化学惰性物质,在液氮温度下不易发生化学吸附,能够准确地给出吸附剂物理表面的信息,基本测定方法如下:先将已知重量的吸附剂置于样品管中,对其进行抽空脱气处理,并可根据样品的性质适当加热以提高处理效率,目的是尽可能地让吸附质的表面洁净;将处理好的样品接入测试系统,套上液氮冷阱,利用可定量转移气体的托普勒泵向吸附剂导入一定数量的吸附气体氮气。吸附达到平衡时,用精密压力传感器测得压力值。因样品管体积等参数已知,根据压力值可算出未吸附氮气量。用已知的导入氮气总量扣除此值,便可求得此相对压下的吸附量。继续用托普勒泵定量导入或移走氮气,测出一系列平衡压力下的吸附量,便获得了等温吸脱附线,见图 4.2。

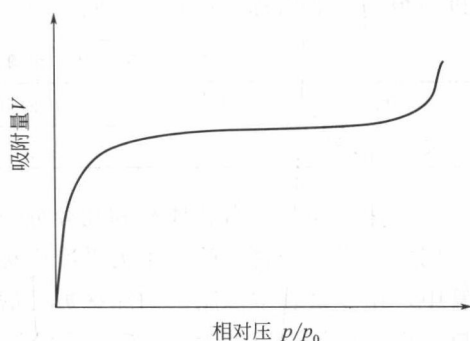


图 4.2 I 型等温吸脱附线

获取等温吸脱附线后,需根据样品的孔结构的特性,选择合适的理论方法推算出表面积和孔分布数据。一般来说,按孔平均宽度来分类,可分为微孔(小于 2nm)、中孔(2~50nm)和大孔(大于 50nm),不同尺寸的孔道表现出不同的等温吸脱附特性。对于沸石分子筛而言,其平均孔径通常在 2nm 以下,属微孔材料。由于微孔孔道的孔壁间距非常小,宽度相当于几个分子的直径总和,形成的势场能要比间距更宽的孔道高,因此表面与吸附质分子间的相互作用更加强烈。在相对压很低的情况下,微孔便可被吸附质分子完全充满。通常情况下,微孔材料呈现 I 型等温吸脱附线型,见图 4.2。这类等温线以一个几乎水平的平台为特征,这是由于在较低的相对压力下,微孔发生毛细孔填充。当孔完全充满后,内表面失去了继续吸附分子的能力,吸附能力急剧下降,表现出等温吸脱附线的平台。当在较大的相对压力下,由微孔材料颗粒之间堆积形成的大孔径间隙孔开始发生毛细孔凝聚现象,表现出吸附量有所增加的趋势,即在等温吸脱附上表现出一陡峭的“拖尾”。

由于 BET 方程适用相对压范围为 0.05~0.3,该压力下沸石分子筛的微孔已发生毛细孔填充,敞开平面上 Lagmuir 理想吸附模型也不合适,均带来较大误差,目前常采用 D-R 方程来推算微孔材料的比表面积,尽管该法仍不十分完善。

三、实验设备与材料

(1) 设备

分析天平,磁力搅拌器,控温烘箱,水热反应釜,超声波分散仪,BT-9300HT 激光粒度分布仪,循环水式真空抽滤装置。

(2) 试剂

去离子水,硅溶胶(30% SiO₂ 水溶液),四丙基溴化铵(TPABr),氢氧化钠,偏铝酸钠。

四、实验步骤与方法

(1) 样品的制备

反应配比为 1.0 SiO₂ : 0.2 TPABr : 0.01 NaAlO₂ : 0.2 NaOH : 20.0 H₂O

具体步骤：将 0.01mol 的偏铝酸钠和 0.2mol 的氢氧化钠加入 20.0mol 的蒸馏水搅拌混合 5min，然后称取 0.2mol 的四丙基溴化铵加入混合溶液中，搅拌 5min，最后称取 1.0mol 的硅溶胶加入混合溶液中，继续搅拌 12~24h。搅拌结束得到糨糊状的白色混合液，将混合液转移至水热反应釜中，密封，放入 170℃ 烘箱里静止晶化 2.5 天。晶化结束后，取出反应釜，待自然冷却后，打开反应釜，抽滤洗涤晶化产物至滤液为中性，然后产物转移到表面皿中，放在 80℃ 烘箱中干燥 12h。将干燥样品移至瓷坩埚，放入马福炉中 550℃ 焙烧 8h 除去有机模板剂，取出称重后置于硅胶干燥器中存放，见表 4.1。

表 4.1 用摩尔比计算各试剂所需用量

原料	氢氧化钠	偏铝酸钠	水	四丙基溴化铵	30%硅溶胶
所需质量/体积					

(2) 比表面积、微孔体积和孔径分布测定

用精度为万分之一的电子天平准确称取 0.2g 左右的干燥分子筛粉末，转移至吸附仪样品管中，用少量真空油脂均匀涂抹玻璃磨口，套上考克并旋紧阀门，接入吸附仪的预处理脱气口。设置预处理温度为 300℃，缓慢打开考克阀门。样品处理的目的是使样品表面清洁。约处理 2h 后，转移至吸附仪测试口上进行氮气等温吸附线的测定，测试完毕后，取下样品管，回收样品并清洁样品管。

五、数据记录与处理

- ① XRD 表征结果中，特征衍射峰对应的 2θ 衍射角为：_____（写出三个特征峰）
- ② 描述扫描电镜图片中 ZSM-5 分子筛的形貌和尺寸大小。
- ③ 用软件分别处理 ZSM-5 分子筛的数据，计算比表面积和微孔体积孔径分布。记录比表面积、平均孔径和微孔体积数据，并打印，见下表。

分子筛	产量/g	比表面积/(m ² /g)	微孔体积/(cm ³ /g)	平均孔径/nm
ZSM-5				

六、思考题

- ① 自查资料讨论 ZSM-5 分子筛的结构，孔径及用途。
- ② 讨论模板剂在合成中所起到的作用。
- ③ 进行等温吸附线测试前，为何要对样品抽真空及加热处理？将样品管从预处理口转移至测试口时，应注意些什么？

参 考 文 献

[1] 严继民，张启元．比表面积与孔径分布测定及计算中一些问题的研究Ⅲ．关于微孔法孔结构分析 [J]．化学学报，1980，38（2）：112-120.