



高等学校化学化工实验新课程体系系列教材

丛书主编 何红运

应用化学 专业实验

主编 余丽萍

湖南师范大学化学化工实验教学中心 组编



湖南师范大学出版社



高等学校化学化工实验新课程体系系列教材

丛书主编 何红运

应用化学 专业实验

主 编

余丽群

副主编

张吉林

陈应庄

编 者

廉世勋

周文理

李添宝

李承志

马

铭

毛丽秋



湖南师范大学化学化工实验教学中心 组编

图书在版编目 (CIP) 数据

应用化学专业实验 / 余丽萍主编. —长沙: 湖南师范大学出版社, 2017. 5

ISBN 978 - 7 - 5648 - 2844 - 8

I. ①应… II. ①余… III. ①应用化学—化学实验 IV. ①O69 - 33

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2017) 第 078969 号

应用化学专业实验

余丽萍 主编

◇策划编辑: 宋 瑛

◇责任编辑: 宋 瑛

◇责任校对: 蒋旭东

◇出版发行: 湖南师范大学出版社

地址: 长沙岳麓山 邮编: 410081

电话: (0731) 88873070 88873071 传真: (0731) 88872636

网址: <http://press.hunnu.edu.cn>

◇经销: 湖南省新华书店

◇印刷: 长沙印通印刷有限公司

◇开本: 787 mm × 1092 mm 1/16

◇印张: 9

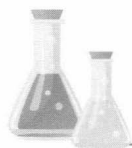
◇字数: 197 千字

◇版次: 2017 年 5 月第 1 版 2017 年 5 月第 1 次印刷

◇书号: ISBN 978 - 7 - 5648 - 2844 - 8

◇定价: 20.00 元

如有印装质量问题, 请与承印厂调换



高等学校化学化工实验新课程体系系列教材

编辑委员会

主 任 何红运

副主任 马 铭 曾 跃

委 员	胡瑞祥	谢祥林	徐广宇
	徐 琼	陈 超	唐 敏
	余丽萍	赵海红	孟 勇

前 言

化学实验教学是高校化学、化学工程与工艺、制药工程、应用化学、生物、农学、材料、资源循环、医学等多个专业教学体系的重要组成部分;是向学生传授知识,进行科学实验方法和技能训练,提高学生实践能力与分析解决问题的能力,培养学生科学精神与创新意识,形成科学的世界观和方法论的重要教学环节;是全面实施素质教育的有效形式。

为了适应新世纪人才培养的需要,我院于 2008 年组织教师编写出版了本科化学实验(一)、本科化学实验(二)和化学研究与设计性实验三本教材,全套教材内容由浅入深,由易到难,由简单到综合,涵盖了化学专业各门实验课程基本内容,满足教育部化学与化工学科教学指导委员会提出的化学类专业实验教学基本内容要求,融合了我院和部分高等院校实验教学改革的成果,内容丰富,结构新颖、合理,特别是在化学研究与设计性实验教材中,一批凝聚着我院大多教师心血与经验的许多科研成果恰当地转化成的研究设计性实验教学项目的开出,使学生有更自由的空间在更高层次上主动学习,更好地启迪和培养了学生的创新意识和创新能力。该教材已在我校多届学生中使用,在培养高素质人才中发挥了重要作用。但随着科学技术的迅猛发展和生产水平的快速提高,化学与其他学科相互渗透、交叉融合,大大促进了其他学科的发展以及新兴交叉学科的形成,进一步确立了化学中心科学的地位,也促进了化学实验课程体系与教学内容的不断调整、优化与更新。为巩固近年实验教学改革的成果,更好地指导今后的实验教学,我们感到很有必要再重新编写一套化学化工类实验系列教材。

编写本系列教材的筹备工作从 2013 年下学期开始,学院领导对本套教材的编写工作给予了高度重视,成立了编委会,由化学化工实验教学中心国家示范实验室主任何红运教授担任编委会主任兼总主编,并选定了各册教材的主编与副主编。

本系列教材分为基础化学实验、综合化学实验和专业实验三大模块,基础化学实验分为无机化学实验、分析化学实验、有机化学实验、物理化学实验、仪器分析实验、化工基础实验和普通化学实验共 7 册,综合化学实验分为综合化学实验(一)和综合化学实验(二)共 2 册,专业实验分为化学工程与工艺专业实验、资源循环科学与工程专业实验、应用化学专业实验、制药工程专业实验和中心化学实验教学研究共 5 册。

本系列教材的特点是:(1)基础化学实验各册仍然保持与各相关学科理论课的讲授相互配合,相互促进,但不相互依赖的特点,实验基础知识和基本操作技能叙述全

面,便于在基础知识还不够全面的低年级学生中组织教学;(2)综合化学实验包含两个以上二级学科内容,从化学不同分支学科的结合上培养学生综合解决问题的能力,从而使他们的科学思维能力和创新意识得到进一步的培养;(3)专业实验结合学生的专业特色选择实验项目,使学生实验后,既具备扎实的综合基础知识,又掌握了某个特殊专业领域的实验研究与实际操作技能,以满足社会对各类特殊人才的需要。

本册教材由余丽萍任主编,张吉林、陈应庄任副主编,参加本册教材编写工作的有:廉世勋、周文理、李添宝、李承志、马铭、毛丽秋。余丽萍负责实验一、七、八、十三、十五、十九的编写以及全书实验目录的制订和汇总修改工作,张吉林负责实验五、九、十、十六的编写及相关附录图表、理论和汇总图表的完善,陈应庄负责实验二十二、二十三、二十六、二十七和相关附录内容的编写以及工业分析方向实验目录的制订,廉世勋负责实验三、四、十四的编写以及材料能源方向实验目录的制订,周文理负责实验二、六、十一、十七的编写,李添宝负责实验二十一、二十五、二十八、二十九的编写,李承志负责实验十二、十八的编写,毛丽秋负责实验二十及相关附录内容的编写,马铭负责实验二十四的编写。

各册教材初稿完成后,由主编汇总修改,全套教材由何红运教授审阅定稿。

本套教材编写过程中,我们借鉴了兄弟院校教材中许多有益的内容,院学术委员会对该书进行了审阅并提出了许多宝贵的建设性意见,湖南师范大学出版社给予了大力支持,在此一并致谢。

限于编者学识水平和经验,书中难免有错误和疏漏之处,敬请有关专家和读者批评指正。

编委会

2017年3月

目 录

第一部分 材料、能源方向

实验一 稀土发光材料的高温固相法合成	(1)
实验二 溶胶凝胶-微波法合成超微/纳米材料和表征	(5)
实验三 无机粉末材料的粉碎、分级和粒度表征	(10)
实验四 无机粉末材料的表面改性和耐候性实验	(13)
实验五 LED 用单基白光荧光粉的制备及其光谱测试	(18)
实验六 光伏电池组装及其性能的测量	(24)
实验七 高温固相法合成锂离子电池正极材料	(32)
实验八 锂离子电池组装及电化学性能测试	(35)
实验九 白光 LED 照明器件组装及光色性能综合测试	(39)
实验十 生物质活性炭的制备和分析	(42)
实验十一 尿素沉淀法制备 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 红色荧光粉	(45)
实验十二 化学共沉淀法制备锰锌铁氧体磁性材料	(48)
实验十三 水热合成钛酸钡粉末	(52)
实验十四 湿法球磨合成微纳米 $\text{Ca}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{TiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ 荧光粉	(58)
实验十五 光能转换玻璃的制备及后处理	(62)
实验十六 还原法合成绿色夜光粉 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$	(68)
实验十七 长余辉荧光粉发光衰减及热释光谱的测试	(71)
实验十八 均苯四甲酸铈配合物发光材料的合成与表征	(76)
实验十九 功能陶瓷的成型与烧结	(80)

第二部分 工业分析方向

实验二十 蔬菜水果中有机农药的残留气相色谱检测	(85)
实验二十一 食用油溶剂残留气相检测	(89)
实验二十二 食品中 NO_2^- 含量的分光光度测定	(91)
实验二十三 食品中苏丹红的液相色谱法检测	(93)
实验二十四 包装食品中苯甲酸、山梨酸等添加剂的高效液相色谱测定	(96)

实验二十五	室内装修材料及环境中甲醛的比色分析	(99)
实验二十六	环境水中多环芳烃的高效液相色谱检测	(102)
实验二十七	原子荧光法测定工业排放的废水中汞含量	(104)
实验二十八	中草药中微量有益元素及有毒元素的分析检测	(107)
实验二十九	天然药物或合成药物的分子结构表征	(109)
附录 1	三价稀土离子 $4f^n$ 能级图	(116)
附录 2	部分过渡金属离子 d 电子构型能级图	(117)
附录 3	电磁波谱	(119)
附录 4	与荧光粉相关的一些经验公式	(120)
附录 5	玻璃设计参考组成及玻璃配方计算	(122)
附录 6	气相色谱——I 气相色谱填充柱的制备	(126)
附录 7	气相色谱——II 混合物的保留值法定性分析及归一化法定量分析 ...	(129)
附录 8	气相色谱常用的聚合物固定相、担体、固定液性质和用途	(130)
附录 9	高效液相色谱仪操作指南	(132)

第一部分 材料、能源方向

实验一 稀土发光材料的高温固相法合成

一、实验目的

1. 了解稀土发光材料的概念、稀土离子的发光特性及其表征方法。
2. 了解和掌握无机材料的基本合成方法(高温固相法)。
3. 掌握箱式高温炉的使用方法。

二、基本原理

高温固相反应法是合成稀土发光材料应用最早和最多的方法,是目前工业生产稀土发光材料的主要方法。该法是将符合要求纯度的原料与一定量的助熔剂充分混合、研磨均匀,然后在一定温度、气氛和时间条件下进行灼烧。由于高温固相法所获微粒的晶体质量优良、表面缺陷少、发光效率高,至今在开发新型稀土发光材料研究中仍然被采用。

对于固相反应来说,因为参与反应的各组分的原子或离子受到晶体内聚力的限制,不可能像在液相或气相反应中那样自由地迁移运动,因此它们参与反应的机会不能用简单的统计规律来描述,而且对于多相的固相反应,反应物质浓度的概念也是没有意义的,无需加以考虑。一个固相反应能否进行和反应进行的速度快慢,是由内部因素和外部因素共同决定的。内部因素包括:各反应物组分的能量状态(化学势、电化学势)、晶体结构、缺陷、形貌(包括粒度、孔隙度、内表面积等)。外部因素包括:反应物之间接触的状况,反应物受到的温度、压力以及预处理的情况(如辐照、研磨、预烧、淬火等),反应物蒸气压或分解压,液态或气态物质的介入等。

固相反应一般经历四个阶段:(1)固相界面如原子或离子跨过界面的扩散;(2)原子规模的化学反应;(3)新相成核;(4)固相的输运及新相晶核的长大。影响固相反应速率的主要因素是:(1)反应物固体的表面积和反应物间的接触面积;(2)生成物相的成核速度;(3)相界面间特别是通过生成物相层的离子扩散速度。

对于有多种固态反应物参加的多相反应,只能是在高温下通过各种离子之间的相互扩散、迁移进行。扩散的推动力是晶体中的缺陷和各种离子的化学势,扩散的外部条件是温度与反应物之间的充分接触。因此,反应之前应将反应物粉碎磨至很细的颗粒,并使它们混合均匀,以期使反应物之间有最大的接触面积和最短的互扩散距离。然后加热混合物至适当的高温以加速离子迁移。当然,即使把一种反应化合物磨细到 $10\text{ }\mu\text{m}$,其中仍含有 10000 个晶胞,另一种反应物离子需要扩散迁移通过这 10000 个晶胞才能反应完全。因此在某些发光材料的制备工艺中,也可以先采取在溶液中混合配料(如果反应物可溶的话),使反应物以分子或离子状态均匀混合,产生一种前驱体或非晶态产物,然后再高温焙烧,使反应进行完全并使产物晶化。

为了促进高温固相反应容易进行,还可采用在反应物中添加助熔剂的办法,即选择某些熔点较低、对产物发光性能无害的碱金属或碱土金属卤化物、硼酸等添加在反应物中。助熔剂在高温下熔融,可以提供一个半流动态的环境,有利于反应物离子间的相互扩散,有利于产物的晶体化。

固体反应一般要在高温下进行数小时甚至数周,因而选择适当的反应容器材料是至关重要的。所选的材料在加热时对反应物来说应该是化学惰性和难熔的。常用的容器有石英、刚玉、石墨或碳化硅等材料制成的坩埚。坩埚一般要求配有坩埚盖。

加热炉有小型或大型箱式电炉。许多制备发光材料的反应需要在还原性气氛下进行,可以在密封式的箱式电炉中通入 $5\% \text{ H}_2 + 95\% \text{ N}_2$ 的混合气体,或在坩埚中的反应物上覆盖碳纤维织物,或覆盖炭粒。为了避免活性炭的灰分渗入反应物中,可以在坩埚外再套一个大坩埚,在两个坩埚之间填充炭粒。如果是制备硫化物发光体时,应在硫化物中混入硫黄粉,使其在加热时产生硫蒸汽以保护硫化物不被氧化。硫化物发光材料的制备都应该将反应物置于较深的石英坩埚中进行,使反应物与空气的接触面尽可能小。

Pr^{3+} 离子基态的核外电子排布为 $4f^2$,其基态光谱项为 $^3\text{H}_4$,其吸收光谱与发射光谱主要发生在内层 $4f \rightarrow 4f$ 能级之间的跃迁。根据跃迁选律,这种 $\Delta l = 0$ 的电偶极跃迁原属于禁戒的,但由于 $4f$ 组态与相反宇称的组态发生混合,或对称性偏离反演中心,使原属于禁戒的 $f \rightarrow f$ 跃迁变为允许,镧系离子的 $f \rightarrow f$ 跃迁光谱具有谱线强度较低、呈线状或荧光寿命较长等特点。典型的 Pr^{3+} 的激发谱为位于 275 nm 、 330 nm 的两个尖峰以及位于 365 nm 的肩峰,分别归属于 Pr^{3+} 的 $4f^2 \rightarrow 4f5d$ 跃迁、价带到导带的跃迁和 $\text{Pr}^{3+}/\text{Ti}^{4+} \leftrightarrow \text{Pr}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$ 之间的电荷迁移带。其最大发射位于 614 nm 附近,对应于 Pr^{3+} 的 $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$ 的特征红光发射。

三、仪器和试剂

1. 仪器

F4500 型荧光分光光度计,电子天平, 365 nm 紫外灯,硅碳棒高温炉,烘箱,玛瑙研钵,刚玉坩埚,坩埚钳,石棉手套,移液枪或 1 mL 移液管,压片机。

2. 试剂

CaCO_3 (AR), ZnO (AR), Li_2CO_3 (AR), Pr_6O_{11} (4N), TiO_2 (AR), Na_2CO_3 (AR), K_2CO_3 (AR)。

四、实验步骤

1. 物料混合及成型

按照化学计量比 $\text{Ca}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{TiO}_3 : x \% \text{Pr}^{3+}, x \text{R}^+$ ($\text{R} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) 准确称取原料 CaCO_3 、 ZnO 、 TiO_2 、 Li_2CO_3 、 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 和 Pr_6O_{11} ($\text{Li}^+/\text{Na}^+/\text{K}^+$ 作为电荷补偿剂)。置于玛瑙研钵中充分研磨均匀(超过 20 min)后,装入刚玉坩埚。或是将粉末用压片机压制成型待烧。

2. 高温灼烧

将装好样品的坩埚置于 $1300\text{ }^\circ\text{C}$ 的高温炉中,灼烧 3 h,自然冷却至室温。

3. 样品发光特性测试

将煅烧后冷却的样品在玛瑙研钵中研磨,用 F-4500 荧光分光光度计于室温测定样品的激发和发射光谱。激发源为 175 W 氙灯,光电倍增管电压 400 V,扫描速度 240 nm/min,390 nm 滤波片滤掉倍/半频峰,采用 Origin 软件分析与处理数据。

五、数据处理

1. 所得产品质量_____g;外观_____。

2. 根据测试数据,用 origin 软件做出合成粉末的激发和发射光谱图,并对结果进行分析。

六、评注启示

Sung Hee Cho 等于 1996 年报道了 $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ 的红色发光,发射峰位于 618 nm,色坐标位于($x=0.625, y=0.297$)。1997 年, Diallo P T 等首次报道了 $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ 的红色长余辉性质,且该种材料性质稳定发光色纯度高,色坐标位于($x=0.68, y=0.31$),与美国国家电视标准委员会(简称 NTSC)公布的理想红光($x=0.67, y=0.33$)十分接近,是一类很有潜在应用前景的红色长余辉材料。同年, Royce 等首次报道了 Mg^{2+} 和 Zn^{2+} 的掺杂能显著提高 $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ 的光致发光强度及延长余辉时间。随后越来越多的研究集中在提高钛酸盐基材料的发光强度和延长余辉时间上。目前主要有三种方式来增强发光和延长余辉,分别是添加电荷补偿剂、基质的变化和荧光粉的合成方法。

根据固体材料的缺陷理论和电中性原理,稀土离子取代金属离子格位形成的正电性缺陷需要在原料中掺入某些离子形成负电性缺陷或者由基质自身产生的空位来抵消。因为 Pr^{3+} 取代了 Ca^{2+} 的位置,易造成基质晶格中形成钙空位或氧空位等缺陷,而这些缺陷会增加电子的非辐射跃迁概率,降低 Pr^{3+} 的发光强度。因此为了使材料呈电

中性,可以采取补偿 Ca 空位的方法,即按照化学式 $\text{Ca}_{(1-x-x/2)}\text{TiO}_3:\text{Pr}_x^{3+}$ 来合成材料, $\#_{(x/2)}$ 表示 Ca 空位。或采取加入不同价态的阳离子做电荷补偿剂的方法来解决。通过掺入一价阳离子 R^+ ,包括 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ 、 Ag^+ 和 Tl^+ 等来占据 Ca^{2+} 的格位,形成 R'_{Ca} 负电荷缺陷补偿 Pr_{Ca} 正电荷缺陷。掺入二价阳离子 M^{2+} ,如 Zn^{2+} 离子,其中有少量的 Zn^{2+} 会取代 Ti^{4+} 的位置,形成 Zn''_{Ti} 。掺入三价阳离子如 Al^{3+} 、 Bi^{3+} 、 B^{3+} 、 Ga^{3+} 、 Lu^{3+} 、 La^{3+} 、 In^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Dy^{3+} 和 Gd^{3+} 等来取代 Ti^{4+} 的格位,形成 M'_{Ti} 负电荷缺陷。 Mg^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Zn^{2+} 对 $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ 基质的掺杂都能改善荧光粉的光学性能。此外,还可以通过溶胶-凝胶法、水热法、溶剂热法、静电纺丝法、燃烧法、共沉淀法、微波合成法、脉冲激光沉积法等进行粉末的合成,从颗粒均匀度方面获得较大的改善。

七、提问思考

1. 高温固相法合成稀土发光材料有哪些优点和缺点?
2. 为什么在大多数情况下固体间的反应都很慢?怎样才能加快反应速率?
3. 简述稀土离子 Pr^{3+} 的发光特性。

八、参考资料

- [1] 张中太,张俊英. 无机光致发光材料及应用[M]. 北京:化学工业出版社, 2011.
- [2] CHO S H, YOO J S, LEE J D, et al. Synthesis and Low-Voltage Characteristics of $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}$ Luminescent Powders [J]. J Electrochem Soc, 1996, 143 (10), L231 - L234.
- [3] ROYCE M R, MATSUDA S, TAMAKI H, et al. Red emitting long decay phosphors;US, 5650094 [P]. 1997 - 07 - 22.
- [4] DIALLO P T, BOUTINAUD P, MAHIOU R, et al. Red Luminescence Pr^{3+} -Doped Calcium Titanates [J]. Phys. Stat. Sol. (a), 1997, 160(1):255 - 263.

实验二 溶胶凝胶—微波法合成超微/纳米材料和表征

一、实验目的

1. 了解溶胶凝胶的原理,学会采用溶胶—凝胶法设计前驱体的制备步骤。
2. 了解微波加热原理和微波吸收介质的选择。
3. 掌握微/纳米功能材料的一般合成方法。

二、基本原理

溶胶—凝胶法作为低温或温和条件下合成无机化合物或无机材料的重要方法,在软化学合成中也占有重要地位。该法已在制备玻璃、陶瓷、薄膜、纤维、复合材料等方面获得应用,也广泛用于制备纳米粒子。

溶胶—凝胶法的化学过程是:首先将无机盐、金属醇盐或其他有机盐溶解在水或有机溶剂中形成均匀的溶液,然后将所得混合溶液保持在一定温度下;在磁力或机械搅拌下,溶质在溶剂中发生水解、醇解或螯合反应,生成活性单体;活性单体进行聚合,开始成为均匀、透明的溶胶,进而生成具有一定空间结构的凝胶;最后经过干燥和热处理制备出纳米粒子和所需材料。其最基本的反应是:

(1) 水解反应:



(2) 缩合反应:



上述反应可能同时进行,从而可能存在多种中间产物,因此,其过程非常复杂。控制反应条件可以改变凝胶结构。

采用溶胶—凝胶法制备 CeO_2 纳米粒子的过程为:称取 10.6 g 草酸铈,用蒸馏水调成糊状并滴加浓 HNO_3 和 H_2O_2 溶液,加热至完全溶解,加入 18.6 g 柠檬酸,加水溶解成透明溶液,于 50 ~ 70 °C 下缓慢蒸发形成溶胶,继续干燥,有大量气泡产生,并形成白

色凝胶,将凝胶于 120 °C 下干燥 12 h,得到淡黄色的干凝胶。将干凝胶在不同温度下处理,可得到不同粒径的 CeO_2 粉末。

干凝胶在不同温度下焙烧的 X 射线衍射数据表明,热处理温度低于 230 °C 时为无定形,焙烧温度在 250 ~ 1000 °C 范围内均生成单相面心立方的 CeO_2 ,属于萤石型结构。观察到随着焙烧温度的降低,衍射峰逐渐变宽,根据衍射峰的特征可计算出平均粒径和平均晶格畸变率,发现随着焙烧温度的降低,晶粒减小,晶格畸变率明显增大。

热重分析表明,在 250 °C 以前,随着焙烧温度的增加,烧失量增加,而 250 ~ 800 °C 之间的烧失量只略有增加。比较焙烧温度与时间对粒度的影响表明,随着焙烧温度的升高,晶粒明显地增大,而焙烧时间的增加,晶粒仅稍有增大。电镜分析表明, CeO_2 纳米粒子基本上是球形。250 °C 时生成的纳米粒子平均粒径可达 8 nm。

当焙烧温度高于 250 °C 时,随着 CeO_2 粒径逐渐增大,粉体颜色由深黄逐渐过渡到黄白色。这可能是因为粒径越小时,对光吸收能力越强所致。

采用光电子能谱研究了在溶胶-凝胶法合成 CeO_2 纳米粒子过程中 Ce 价态的变化。观察到在干凝胶中 Ce^{3+} 和 Ce^{4+} 共存,当在空气中焙烧,温度低于 230 °C 时,随着温度的升高, Ce^{3+} 的含量逐渐减少,而 Ce^{4+} 的含量逐渐增加;当焙烧温度高于 230 °C 时, Ce^{3+} 快速氧化为 Ce^{4+} ,至 250 °C 时全部氧化成 Ce^{4+} 。顺磁共振波谱也表明,250 °C 以上时均为 Ce^{4+} 。

目前采用溶胶-凝胶法的具体工艺或技术相当多,但按其产生溶胶-凝胶过程不外乎三种类型:传统胶体型、无机聚合物型和络合物型。

1. 溶胶-凝胶法的优点

(1) 由于溶胶-凝胶法中所用的原料首先被分散在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上的均匀性,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,固相反应时组分扩散是在微米范围内,而溶胶-凝胶体系中组分的扩散是在纳米范围内,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。

2. 微波

微波是指频率在 300 MHz 到 3000 MHz 的电磁波。微波的频率比无线电波频率高,比红外线频率低,通常称为超高频电磁波。各种电磁波的频谱划分及其不同的用途见表 2-1 所示。

表 2-1 各种电磁波的频谱划分及其不同的用途

	名称	频率	波长(米)	一般应用	工业应用
微波	长波 LF	30 ~ 300 KHz	$10^4 \sim 10^3$	通信、广播	高频感应加热
	中波 MF	300 ~ 3000 KHz	$10^3 \sim 10^2$		
	短波 HF	3 ~ 30 MHz	$10^2 \sim 10$		
	超短波 VHF	30 ~ 300 MHz	10^{-1}	通信、电视、广播	高频介质加热
	分米波 UHF	300 ~ 3000 MHz	$1 \sim 10^{-1}$		
	厘米波 SHF	3 ~ 30 GHz	$10^{-1} \sim 10^{-2}$	电视广播、雷达、微波通信、卫星通信	微波加热及其他应用
	毫米波 EHF	30 ~ 300 GHz	$10^{-2} \sim 10^{-3}$		

3. 微波加热原理

各种不同的物质,在微波电磁场中,对微波能吸收的情况是不一样的。导电物质遇到微波时,会在其表面产生全反射。微波不可能深入到导体内部。因此,微波不能用来加热良导体(金属材料)。

微波能透入介质内部。由极性分子组成的介质材料,在微波电磁场的作用下,这些极性分子从原来的随机分布状态转向依照微波场的极性排列取向。由于这些取向是按微波频率不断变化的,这种交变过程使分子运动相互摩擦而产生热能,使介质温度不断升高,这种通过介质分子运动将微波能转化为热能的效应就是微波加热。

例如水分子就是极性分子,它是吸收微波最好的介质。所以,凡含有水分子的介质材料,吸收微波能力都很强。

由非极性分子组成的介质材料,如聚乙烯、聚丙烯、聚四氟乙烯等塑料制品和陶瓷、玻璃等,它们基本上不吸收微波,但能透过微波,故可作为微波加热用的容器。

微波加热的特点:

(1) 快速加热

微波能在瞬间渗透到被加热物中,无需热传导过程,就能即时把微波电磁能转换为热能。

(2) 均匀加热

微波的渗透力远比红外强,其渗透深度与波长成正比,可达几厘米到十几厘米。因此,被加热物表里各部位同时受到微波作用,均匀产生热量。

(3) 消毒杀菌

科学研究发现,微生物、细菌在微波电磁场中能在较低温度下被杀灭,这是因为微波与物体相互作用时,除产生热效应外,还有非热效应所致。因此,能在较低温度和较短时间内杀灭细菌,并能较多保持受热物的活性及营养成分。

(4) 高效节能

在加热过程中,被加热物吸收微波产生热量,而炉体和炉内的空气以及相应的容器都不吸收微波,所以没有热损耗。

(5) 容易控制

微波能量是以光速传输的,具有快速响应能力。只要开启微波发生器,使微波能量作用于物体即开始发热,切断微波输出,立即停止加热。因此,只要操作功率控制旋钮,即可快速启动、停止以及调整输出功率,操作简单。

(6) 完全无害

微波是在封闭的金属加热室和波导管中工作的,所以微波能泄漏很少;微波没有放射线及有害气体排放;用微波加热不产生环境高温,能改善劳动条件。

三、仪器和试剂

1. 仪器

集热式磁力搅拌器,烘箱,高温炉,玛瑙研钵,刚玉坩埚,250 mL 烧杯,100 mL 烧杯,分析天平,F4500 分光光度计,Rise-1800 粒径分布仪,扫描电子显微镜(SEM)和透射电子显微镜(TEM)。

2. 试剂

钛酸丁酯(AR),柠檬酸(AR),乙二醇(AR),无水乙醇(AR), $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (AR), $\text{Mg}(\text{NO}_2)_2$ (AR), Eu_2O_3 (4N), $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ (AR), HNO_3 (AR),去离子水。

四、实验步骤

1. 按化学式 $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{TiO}_3:\text{Eu}^{3+}, \text{Bi}^{3+}$ 的计量比移取适量 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Eu^{3+} 和 Bi^{3+} 的盐溶液,混合均匀后得到金属离子的混合溶液 A。

2. 于干燥的烧杯中准确称取 6.8072 g 的钛酸丁酯,将 20 mL 乙二醇溶液与 4 g 柠檬酸加入,充分搅拌后得到澄清的混合溶液 B。

3. 将 A 溶液缓慢地逐滴加到 B 溶液中,并不断搅拌,滴加完后将水浴温度提高到 95 °C,待溶胶转变为凝胶后,将凝胶放入 150 °C 烘箱中保温直至得到干凝胶。

4. 将所得干凝胶在 400 °C 下预烧 2 h,除去部分有机物,把所得前驱体粉末研磨均匀,最后在 1400 °C 煅烧 4 h,得到样品。

5. 用 F4500 荧光分光光度计测量样品的激发和发射光谱。测试条件:激发源为 175 W 氙灯,光电倍增管电压 400 V,扫描速度 1200 nm/min,350 nm 滤波片滤掉倍/半频峰。

6. 用 Rise-1800 激光粒度仪进行粒度分布测量。

7. 用 SEM 或 TEM 观察所制备材料的形貌。

五、数据处理

- 合成粉末的质量_____g;颜色:_____。
- 绘制合成粉末的激发与发射光谱。
- 合成粉末的粒度分布。

4. 形貌观察结果。

六、评注启示

溶胶-凝胶法也存在某些问题:首先是目前所使用的原料价格比较昂贵;其次是整个溶胶-凝胶过程所需时间较长;第三是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。

七、提问思考

1. 溶胶凝胶法合成荧光粉的优缺点有哪些? 溶胶凝胶法合成过程中有哪些需要注意的事项?

2. 溶胶凝胶法与微波合成相结合在纳米材料合成上有何优势?

3. 纳米粒子有哪些特异性能和效应?

4. 简述微波加热原理,并说明如何选择微波吸收介质。

5. 设计合成下列纳米材料的工艺路线。

(1) 纳米 CaS ; (2) 纳米 ZnS ; (3) 纳米 CoAl_2O_4 。

八、参考资料

[1] 张启龙, 王焕平, 杨辉. CaTiO_3 纳米粉体溶胶-凝胶法合成、表征及介电特性[J]. 无机化学学报, 2006, 22(9): 1657-1662.

[2] 杨南如, 余桂郁. 溶胶-凝胶法简介第一讲——溶胶-凝胶法的基本原理与过程[J]. 硅酸盐通报, 1992, 2(1): 56-63.

[3] 孙志红, 袁多荣, 段秀兰, 等. 溶胶-凝胶法制备 YAG 材料概述[J]. 硅酸盐通报, 2004, 4(1).

[4] ZHANG L, LU Z, ZHU J, et al. Citrate sol-gel combustion preparation and photoluminescence properties of $\text{YAG}:\text{Ce}$ phosphors [J]. J Rare Earths, 2012, 30(1): 289-296.

[5] LI LY, YU Y, ZHOU Z H, et al. Sol-gel processing of a transparent upconversion luminescent film with $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ microrods as activator [J]. Chinese J Struct Chem, 2014, 33(12).