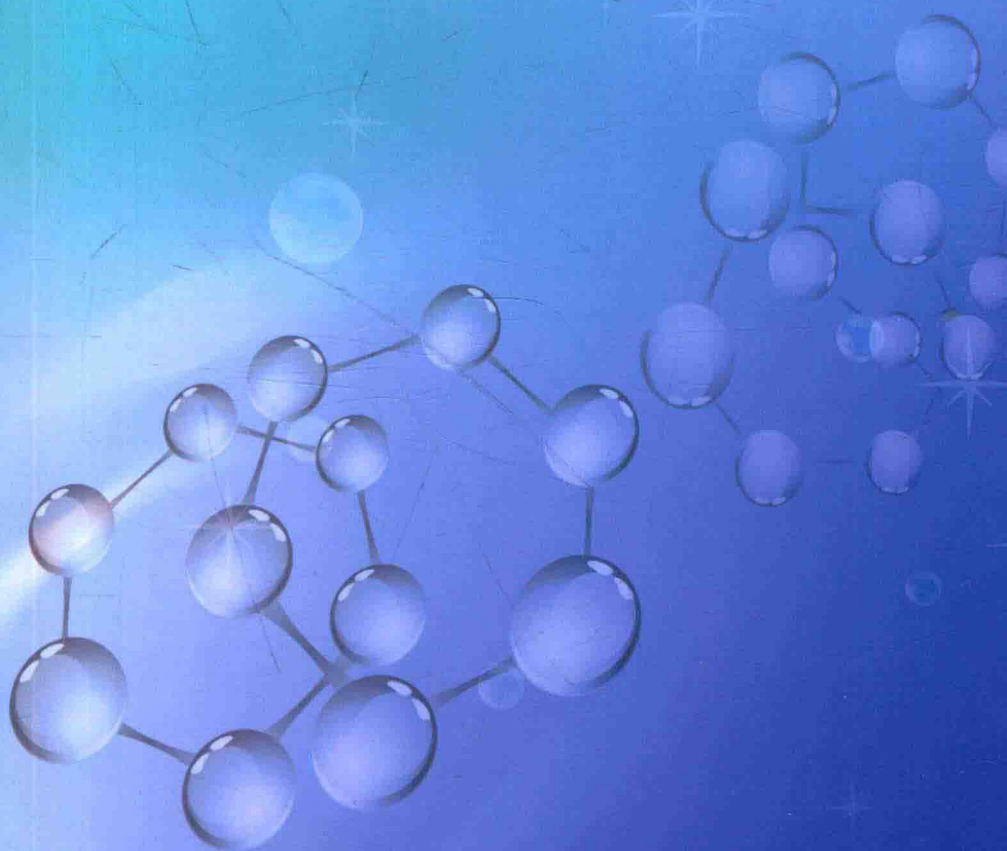


应用化学综合设计实验

尹 伟 编著



科学出版社

应用化学综合设计实验

尹 伟 编著

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书是在广东第二师范学院化学系应用化学专业(工科)的专业必修课“新能源、新材料及环保技术综合实验”基础上编著而成的。全书包含 4 个专题和 3 个附录。4 个专题分别为新能源(7 个实验)、新材料及环保技术(5 个实验)、绿色合成化学(2 个实验)和现代色谱分离技术(2 个实验),共计 16 个实验。新能源、新材料及环保技术专题的实验内容按照材料制备、材料表征、产品组装、工艺优化以及性能测试等进行设计,形成了较完整的理论、技术和工艺路线。实验内容涉及国家战略性新兴产业,如新能源、新材料、LED 发光、温室气体减排、工业污水处理和绿色合成化学等行业的技术,且凸显了绿色环保的理念;涉及化学、材料、光电子、环保、医药及现代色谱技术等学科领域的知识,内容较为丰富。附录内容分别为应用软件简介、精密仪器操作使用说明及应用化学专业综合实验安全操作规程。

本书可作为高等学校应用化学、化学和材料等专业的高年级本科生的实验教材,也可供相关研究人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

应用化学综合设计实验 / 尹伟编著. —北京: 科学出版社, 2016.2
ISBN 978-7-03-047288-5

I. ①应… II. ①尹… III. ①应用化学-化学实验-高等学校-教材
IV. ①O69-33

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2016)第 025500 号

责任编辑: 陈雅娟/ 责任校对: 张小霞
责任印制: 徐晓晨/ 封面设计: 迷底书装

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>

北京教图印刷有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2016 年 2 月第 一 版 开本: 720×1000 B5

2016 年 2 月第一次印刷 印张: 12 3/4

字数: 257 000

定价: 39.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)

前 言

广东第二师范学院化学系四年制本科应用化学专业(工科)是教育部于 2011 年 3 月 8 日批准公布的有关国家战略性新兴产业相关的本科专业。对照 2010 年专业申报材料中人才培养计划,我们制订了国家急需的新能源、新材料及环保技术领域人才的专业培养计划。在全系师生五年来的共同努力下,第二届应用化学专业培养计划即将顺利完成。因此,编者把五年期间开设过的专业综合设计实验编著成册,以了却多年的心愿,也希望能为广东第二师范学院化学系学科专业建设略尽绵薄之力。

本书实验内容分为新能源、新材料及环保技术、绿色合成化学和现代色谱分离技术 4 个专题。新能源是有关锂电池、太阳能电池和燃料电池工艺技术方面的内容;新材料及环保技术是关于温室气体减排、污水处理工艺技术和 LED 荧光粉制备及表征的内容;绿色合成化学涉及阿司匹林药物和系列席夫碱化合物的绿色合成;现代色谱分离技术主要涉及液相色谱和气相色谱-质谱联用技术相关的内容。本书还附有 ZView 阻抗分析软件的应用案例、Origin 6.0 数据处理软件的应用案例以及一些精密仪器的简要使用说明。

本书的实验内容贯穿了实验设计的教学理念。大部分实验中有多种实验条件的选项,学生可在实验中自主选择。例如,合成太阳能电池光电极材料掺杂稀土元素的选择,光电极材料的选择及电池组装条件的选择等。这就要求学生在实验前查阅文献,设计好选项的实验内容和步骤等,给学生创造了参与实验设计的机会,也使得综合设计实验的理念在实验教学中得以实施。

本书的环境功能材料 $\text{CaC}_2\text{O}_4/\text{AR138}$ -海藻酸钠毫米级微球的制备及性能测试(实验十一)由赵丹华副教授设计编写;乙酰水杨酸的合成及表征(实验十三)由尹伟教授与史蕾博士共同设计编写;其他实验和附录内容由尹伟教授编写完成。

感谢广东省高等教育“创新强校工程”基金项目“纳米太阳能电池理论与技术”对本书的资助!本书还得到了广东第二师范学院化学系应用化学专业本科生刘秀勤、汤利等同学的专业综合实验数据的支撑,在此特表示感谢!向所有给予本书支持和帮助的人表示衷心的感谢!

限于编者的能力水平，书中难免存在不妥之处，敬请读者批评指正。

尹 伟

2015 年 10 月 22 日

目 录

前言

第一部分 新 能 源

实验一	锂电池、碱性电池和镍氢电池的性能测试	3
实验二	纽扣式锂离子模拟电池的制作与性能测试	18
实验三	纽扣式锂电池的制作与性能测试	24
实验四	锂离子电池的制作与性能测试	27
实验五	单晶硅和多晶硅太阳能电池的性能测试	31
实验六	自加湿型质子交换膜氢燃料电池的性能测试	39
实验七	稀土敏化太阳能电池的制作及性能测试	43

第二部分 新材料及环保技术

实验八	$x\% \text{Ln-TiO}_2/\text{Ln-MCM}$ 复合材料的光催化降解有机染料	51
实验九	$\text{NH}_3\text{-CaSO}_4$ 法固定 CO_2 温室气体	59
实验十	LED 荧光粉制备及 LED 灯的封装	66
实验十一	环境功能材料 $\text{CaC}_2\text{O}_4/\text{AR138}$ -海藻酸钠毫米级微球的制备及性能测试	72
实验十二	海藻酸钠微球吸附铜离子的性能研究	79

第三部分 绿色合成化学

实验十三	乙酰水杨酸的合成及表征	85
实验十四	席夫碱的合成与性能表征	88

第四部分 现代色谱分离技术

实验十五	菠菜色素的提取及薄层色谱、柱色谱、高效液相色谱分离	93
实验十六	苯、甲苯和二甲苯的高效液相色谱和气相色谱-质谱联用分析	96

附 录

附录 1	应用软件简介	115
附录 1.1	ZView 阻抗分析软件的应用	115
附录 1.2	数据处理软件 Origin 6.0 的应用	131

附录 2 精密仪器操作使用说明	144
附录 2.1 CorrTest CS350 系列电化学工作站操作规程	144
附录 2.2 GC-MS 操作规程	149
附录 2.3 Summit P680P 高效液相色谱仪操作规程	153
附录 2.4 BELSORP-Max 全自动比表面吸附分析仪操作规程	156
附录 2.5 ST-03A 比表面与孔径测定仪操作规程	164
附录 2.6 TJ270-30 红外光谱仪操作规程	166
附录 2.7 TENSOR27 红外光谱仪操作规程	169
附录 2.8 970CRT 荧光分光光度计操作规程	170
附录 2.9 RF-5301PC 荧光分光光度计操作规程	173
附录 2.10 TU-1901 紫外-可见分光光度计操作规程	174
附录 2.11 UV-2600 紫外-可见分光光度计操作规程	175
附录 2.12 WFX-10 原子吸收光谱仪操作规程	176
附录 2.13 JP-303 示波极谱仪操作规程	179
附录 2.14 D8A A25 X 射线衍射仪操作规程	181
附录 3 应用化学专业综合实验安全操作规程	196

第一部分

新 能 源

实验一 锂电池、碱性电池和镍氢电池的性能测试

一、实验目的

- (1) 通过测试人们日常使用的锂电池、碱性电池和镍氢电池的性能，初步掌握化学电池的主要性能指标和 CorrTest CS350 电化学工作站的使用。
- (2) 初步掌握开路电位 (open circuit potential)、恒电位极化 (constant potential polarization)、恒电位阶跃 (constant potential step)、线性扫描伏安 (linear scan voltammetry, LSV) 法、循环伏安 (cyclic voltammetry, CV) 法和电化学阻抗谱 (electrochemical impedance spectroscopy, EIS) 对化学电源 (battery) 的分析测试方法和基本原理。

二、实验原理

化学电源又称电池，是将氧化还原反应的化学能直接转变为电能的装置。化学电源主要由电极(正、负极)、隔膜(防止两极直接接触而短路)、具有高离子传输能力的电解液(化学稳定性好、不易挥发的高电导率溶液)和外壳构成。图 1-1 为磷酸铁锂离子电池的结构示意图。化学电源对外电路供给能量的过程称为放电 (discharge) 过程，反之则称为充电 (charge) 过程。化学电源可以分为一次电池(原电池)、二次电池(可充电电池或蓄电池)、燃料电池(连续电池)等。

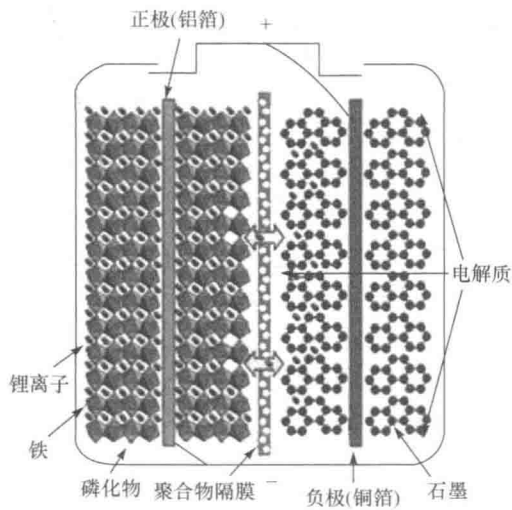
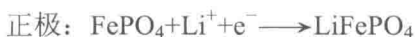


图 1-1 磷酸铁锂离子电池结构示意图

1. 化学电池的电极反应

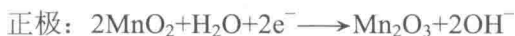
1) 锂离子电池的电极反应



2) 锂电池的电极反应



3) 碱性锌锰干电池的电极反应



4) 镍氢二次电池的电极反应



2. 化学电池的主要性能指标

1) 电动势和开路电压

电池的电动势(electromotive force)又称为理论电压,是指没有电流流过外电路时电池正、负两极之间的电极电势差,其大小是由电池反应的吉布斯(Gibbs)自由能变化决定的。电池的开路电压(open circuit voltage)是在无负荷情况下的电池电压。只有可逆电池的开路电压才等于电池电动势,一般电池的开路电压总小于电池的电动势。

2) 工作电压和内阻

电池的工作电压是指电池有电流流过时的端电压,它随输出电流的大小、放电深度和温度等变化而变化。当有电流流过电池时,会产生电化学极化、浓差极化和欧姆降等,使得电池的工作电压总低于开路电势。额定电压是指电池工作时公认的标准电压。中点电压是指电池放电期间的平均电压。截止电压是指电池放电终止时的电压值,是放电倍率的函数。截止电压一般由电池制造商规定。

当电池外加一负载时,外线路中有电流通过,电池对外做电功,电池的工作电压为

$$\text{放电时} \quad V = E - |\eta_+| - |\eta_-| - IR_\Omega - IR_p$$

充电时 $V=E+\eta_++\eta_-+IR_{\Omega}+IR_p$

内阻是化学电源的电动势(或开路电压)与工作电压的差值除以通过的工作电流。内阻分为欧姆内阻(电解液的欧姆电阻、电极材料欧姆电阻和隔膜电阻)和极化内阻。极化内阻是由电池工作时的电化学极化和浓差极化所引起。可以通过缩短正负电极的距离、增加隔离膜的离子导电能力、使用高电导率的电解质溶液等方法来降低欧姆内阻。

3) 电流和反应速率

电流是电池放电(或充电)速率的量度,也是电化学反应速率的量度,它与活性物质发生电极反应时的电子迁移速率、电解质中的离子迁移速率、电池的制造工艺和电池大小等有关。为降低电极反应的极化、提高电池的输出电流,电极一般做成多孔扩散电极。

4) 容量及影响因素

电池容量是指在一定放电条件下,电池放电到终止电压时所放出的电量,单位为库仑(C)或安·时(A·h)。电池容量与活性物质用量、放电速率、放电的截止电压等有关。

电池理论容量可通过法拉第定律(1-1)式计算:

$$Q=nFm/M \quad (1-1)$$

由于非反应成分(电解液、隔膜、外壳等)增加了电池的质量和体积,存在欧姆极化和电化学极化等,电池的实际容量总是小于理论容量,其比值称为活性物质利用率 η 。

比容量指单位质量或单位体积电池所输出的电量,分别以 A·h/kg 或 A·h/L 表示。质量比容量间接地反映了活性物质的利用率;体积比容量则反映了电池结构的特征。

额定容量指在设计和生产电池时,规定或保证在指定的放电条件下电池应该放出的最低限度的电量。电池的容量可通过放电时的放电曲线测定。容量与放电条件有关,放电条件一般指放电电流、放电深度、放电形式、放电期间电池的温度等。电池容量和放电电压随放电电流的增加而减小,电池的使用寿命也随着减小。只有当电池以很小的电流放电时,才能接近理论电压和理论容量。

放电深度指电池放电量占其额定容量的百分数。一般情况下二次电池的放电深度为 20%~40%。电池的放电形式和放电时的温度对容量和性能有影响。间隙放电时,电池的容量比连续放电时大;低温放电时,因电池活性物质化学活性降低和电池内阻增加,工作电压和放电容量将降低。

5) 比能量和比功率

电池的能量是指在一定放电条件下,电池所能做出的电功,常用单位为瓦·时(W·h)。比能量(或能量密度)是指单位质量或单位体积的电池所输出的能量,分

别以 $\text{W}\cdot\text{h/kg}$ 或 $\text{W}\cdot\text{h/L}$ 表示。比功率是指一定放电条件下, 单位质量或单位体积的电池单位时间内输出的能量, 单位为 W/kg 或 W/L 。在放电过程中, 电池的比功率总是不断下降。电池的比能量和比功率都是评价电池性能的重要指标。

化学电池的性能还受电池自放电 (self-discharge) 和过充电的影响。自放电指由电池中一些自发过程的进行而引起的电池容量的损失。引发电池自放电的原因主要有: 不期望的副反应的发生; 电池内部变化而导致的接触问题; 活性物质的再结晶; 电池的负极发生阳极溶解; 无外接负载时电池在电解质桥上的放电等。二次电池的过充电是指电池被过充电而出现新的电极反应, 如水的电解, 从而影响电池的循环寿命。

3. 化学电池分析测试的原理

1) 开路电位

开路电位是电池处于平衡状态及零电流条件下的电位测量值(图 1-2)。换言之, 就是电池的正、负电极未出现极化状态时电极间的电位测定值。该值的大小反映了在热力学平衡条件下的吉布斯自由能高低。

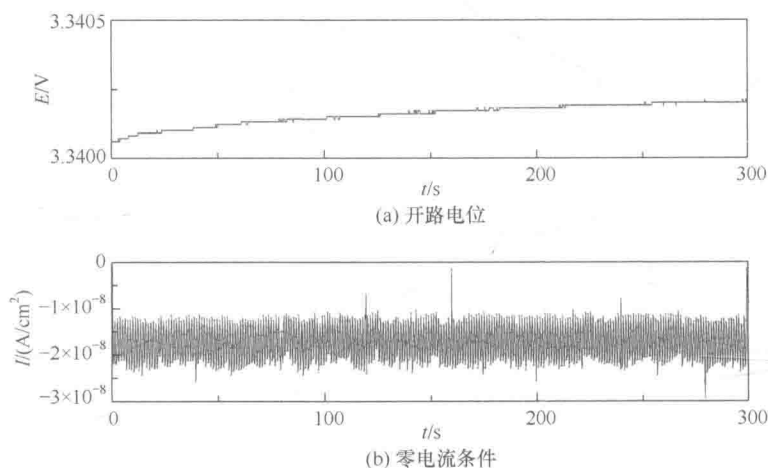


图 1-2 纽扣锂电池 (CR2032) 的开路电位测试图

2) 恒电位极化

恒电位极化是一种测量稳态极化曲线的电化学方法。该测试方法是将一个恒定的极化电位施加到工作电极上, 同时监测电流随时间的变化关系, 极化时间可以由用户所指定, 也可指定当极化电流达到某一特定值后, 让 CorrTest 软件自动终止测试过程(同时从极化切换到自然状态), 如图 1-3 所示。这种测量方式和下面介绍的恒电位阶跃比较接近, 与经典的恒电位极化模式稍有不同, 能够测定电池的电容、溶液电阻、反应电阻和扩散速率等。

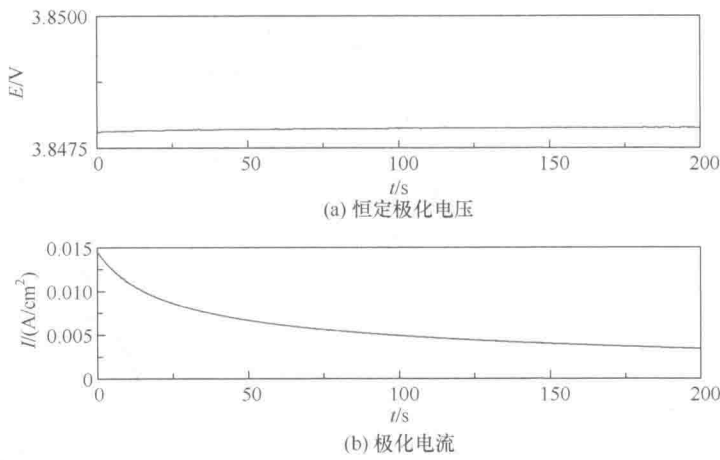


图 1-3 纽扣锂电池 (CR2032) 的恒电位极化

3) 恒电位阶跃

恒电位阶跃属于暂态电化学测试方法，其实验测试之前极化电流为零，研究电极处于开路电位(平衡电位或稳定电位)状态，实验开始时将研究电极电位突然跃迁至某一指定的恒定值直到实验结束，同时记录极化电流随时间的变化趋势(图 1-4)。

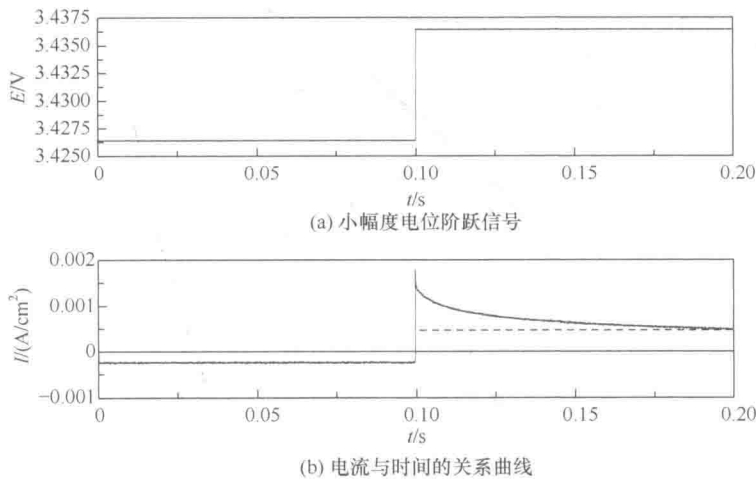


图 1-4 纽扣锂电池 (CR2032) 的恒电位阶跃

对处于开路电位的电池正、负电极间突然施加一个小幅度的电位阶跃信号，且持续时间不太长，使电池的电极电位在平衡位置附近波动，此时可以认为电化学反应阻抗 R_{ct} 和双电层电容 C_d 为恒定值，浓差极化所造成的影响可以忽略，此时电池的等效电路图如图 1-5 所示。

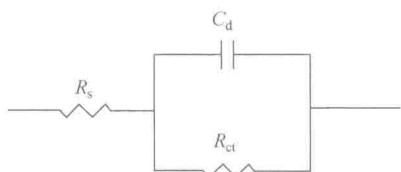


图 1-5 无浓差极化时的等效电路图

施加一小幅度($<10\text{ mV}$)电位阶跃信号时, 电池电极上不发生电极反应($R_{ct}\rightarrow\infty, i_r\rightarrow 0$ 时), 这时极化电流是只给双电层充电的充电电流, 其充电电量 q 由电流-时间曲线积分可得, 电位阶跃值是设定的, 将其代入(1-2)式, 即可求得 C_d 值。

$$C_d = dq/dE = q/\Delta E \quad (1-2)$$

当电位阶跃开始的瞬间, 给双电层充电的充电电流(最大值)通过溶液电阻和双电层, 此时可以认为双电层没有电阻效应, 阶跃电压全部施加在溶液电阻 R_s 上, 因此 R_s 可按(1-3)式求出。

$$R_s = \Delta E / i_{\max} \quad (1-3)$$

当电化学极化达到稳态时, 充电电流等于零, 在电流-时间曲线上出现平台电流, 此电流为电化学反应电流 i_r [图 1-4(b)], 电化学反应电阻可以由(1-4)式求出。

$$R_{ct} = \Delta E / i_r - R_s \quad (1-4)$$

化学电源电极多由粉末多孔材料和导电骨架构成, 由于这种电极的空隙率和比表面积大, 在相同的电极面积下, 相对于非多孔材料电极, 其实际工作电流密度大大降低, 从而可以降低电化学极化, 改善了化学电源的性能。恒电位阶跃法还可以用来测定化学电源的电极实际面积。

4) 线性扫描伏安法

线性扫描伏安法是指控制电极电位在一定的范围内, 以一定的速度均匀连续增大或减小, 同时记录电流的变化, 从而得到电流-电位曲线, 即伏安曲线的方法。在商品电池标称电压范围内进行线性扫描, 可以测试电池的电流或电流密度随电位变化是否呈现线性变化; 也可以相对于电池的开路电位进行扫描, 扫描范围一般设定在 $\pm 0.5 \sim \pm 1\text{ V}$, 测试电池电极的极化情况(图 1-6)。

5) 循环伏安法

循环伏安法是以快速线性扫描的方式将激发电位施加于极化电池上。循环伏安法的激发信号是一个等腰三角波电位。从起始电位 E_i 开始, 电位沿某一方向线性变化至终止电位 E_m , 立即换向回扫至起始电位, 并多次重复上述过程。一般仪器的电位扫描速率可以从每秒数毫伏至 1 V , 常用悬汞电极、铂电极、金电极和玻碳电极等固定电极作为工作电极。用三角形脉冲电压得到的循环伏安曲线包括上下两部分: 上部分为电活性物质的氧化态被还原形成的还原波, 称为还原分支或阴极分支; 下部分为还原反应产物氧化形成的氧化波, 称为氧化分支或阳极分支。但有的仪器可能是相反的设置, 图 1-7(b)正是这种情况。循环伏安法可以直接测得阳极峰电流与阴极峰电流的比值, 阳极峰电位与阴极峰电位的差值。循环

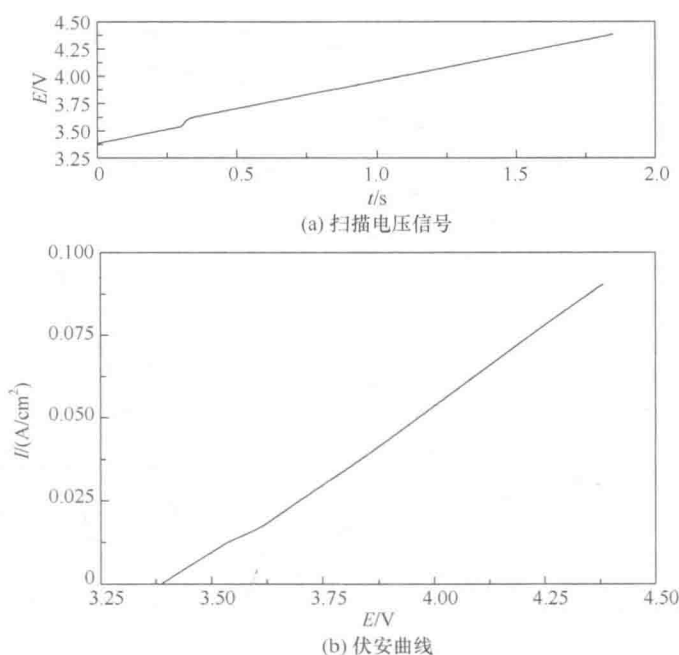


图 1-6 纽扣锂电池(CR2032)的线性扫描伏安曲线

伏安法一般不进行成分分析，多用于电极过程、电极吸附现象等电化学基础理论的研究。对于可逆体系，若阴极还原产物是稳定的，则有 $i_{pc}/i_{pa}=1$ ，若 $i_{pc}/i_{pa} \neq 1$ ，则存在其他电极过程。

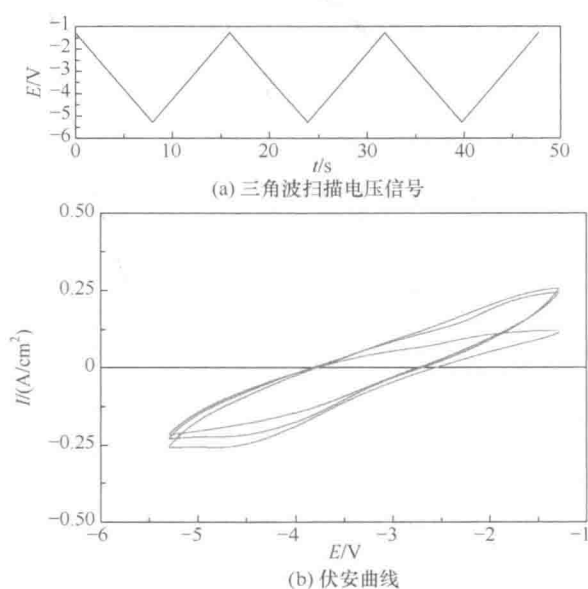


图 1-7 纽扣锂电池(CR2032)的伏安分析图

电极过程可逆性的判断,对于可逆电极反应,阴极波的峰电位 E_{pc} 为 $E_{pc}=E_{1/2}-28.25/n$, 阳极波的峰电位 E_{pa} 为 $E_{pa}=E_{1/2}+28.25/n$ 。由于可逆电极反应的半波电位 $E_{1/2}$ 是相等的,所以阳极峰分支与阴极峰分支电位之差为 $\Delta E_p=E_{pa}-E_{pc}=56.6/n$ 。

ΔE_p 值与循环扫描时换向电位有关,如果 $n=1$,当换向电位较 E_{pc} 负 100 mV 时, ΔE_p 为 59 mV; ΔE_p 还与实验条件有关,其值为 55~65 mV ($n=1$) 时,可以判断为可逆过程。当反应物和产物在电极上发生强吸附时,可逆波的循环伏安曲线对称, E_{pc} 与 E_{pa} 相等, i_{pa} 与 i_{pc} 相等。

在测量商品电池时,根据循环伏安曲线可以分析电池的反复充放电(charge and recharge)情况及电池电极的极化情况。

6) 交流阻抗

电化学阻抗谱是一种以小振幅的正弦波电位(或电流)为扰动信号的电化学测量方法。由于小振幅的电信号对测量体系不会产生大的影响,并且扰动与体系的响应近似呈现线性关系,因而对测量结果的数学处理变得简单。交流阻抗又是一种频率域的测量方法,它以测量得到的频率范围很宽的阻抗谱来研究电极系统,因而比其他常规的电化学方法得到更多的动力学信息及电极界面结构信息。对于化学电池的性能测试而言,交流阻抗是一种理想而有效的电化学测试方法,也是研究电极过程动力学和电极表面现象的重要手段之一。交流阻抗实验一般采用不同频率下的小幅度交流电压(3~10 mV)对研究体系进行微扰,测量反馈的电压和电流信号,推测电极反应的等效电路,并计算出电极等效电路中各元件参数,进而分析反应动力学过程、电极结构及反应机理等。待测电极体系阻抗包含电解液的电阻 R_s , 界面间电荷产生的双电层电容 C_d , 以及发生氧化还原反应时因电荷迁移产生的阻抗(R_{ct})和物质扩散而产生的 Warburg 阻抗(Z_w)形成的法拉第阻抗 Z_f , 即 Z_f 可以等于 R_{ct} 与 Z_w 之和。体系的 Warburg 阻抗决定着电极反应的界面物质迁移速度的大小,因此通过界面的 Z_w 测定扩散系数 D , 通过法拉第阻抗 Z_f 测定交换电流密度 i_0 等有关反应的参数,可以研究电极反应进行的方式,如(1-5)式所示的电极氧化还原反应



假定电极反应只受界面电荷迁移和物质扩散两个过程所支配,测定时所叠加的交流极化振幅 $\Delta E < 10$ mV, 那么极化电位和电流之间具有如下关系:

$$dE/di = (dE/dt) \times (dt/di) = (R_{ct} + \sigma/\omega^{1/2}) I \omega \cos \omega t + I \sigma \omega^{1/2} \sin \omega t \quad (1-6)$$

其中

$$R_{ct} = RT/nFi_0 \quad (1-7)$$

$$\sigma = RT \times [1/(D_O^{1/2} C_O^*) + 1/(D_R^{1/2} C_R^*)] / (2^{1/2} n^2 A F^2) \quad (1-8)$$

(1-6) 式中右边第 1 项和第 2 项分别表示界面电荷迁移过电位和扩散过电位的变化。