

“十二五”普通高等教育本科规划教材

材料化学实验

曲荣君 主编

殷平 陈厚 刘军深 副主编



化学工业出版社

“十二五”普通高等教育本科规划教材

材料化学实验



曲荣君 主编
殷平 陈厚 刘军深 副主编



化学工业出版社

本教材是以无机材料和高分子材料作为基础内容,所编排的实验大多数为适应我国实际情况的基础实验;此外,还编排了一些反映近代科学技术发展的实验。

本教材实验内容包括无机材料实验、高分子材料实验和设计性实验,共 72 个实验,并在附录部分中列出了一些常用仪器设备的使用方法。在选择实验时,编者除了考虑到实验的普适性以外,还特别注重实验的综合性、研究性及学科发展的前瞻性;在实验技术方面,除了常规技术以外,还介绍了近代常用先进实验技术等内容。

本书可作为综合性大学和高等师范院校材料类学生和研究生教材,也可供化学和材料研究工作者参考。

图书在版编目(CIP)数据

材料化学实验/曲荣君主编. —2 版. —北京: 化学工业出版社, 2015. 2
ISBN 978-7-122-22460-6

I. ①材… II. ①曲… III. ①材料科学-应用化学-化学实验 IV. ①TB3-33

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2014) 第 285650 号

责任编辑: 杨 菁
责任校对: 王素芹

文字编辑: 李锦侠
装帧设计: 韩 飞

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 刷: 北京永鑫印刷有限责任公司

装 订: 三河市宇新装订厂

787mm×1092mm 1/16 印张 13¼ 字数 322 千字 2015 年 2 月北京第 2 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

新材料技术、信息技术和生物技术被认为是 21 世纪三大支柱性高新技术。新材料已经渗透到国民经济、社会发展、国防建设和人民生活的各个领域，成为国民经济建设、社会进步和国家安全的物质基础和先导。材料技术是现代工业、国防和高技术发展的共性基础技术，是当前最重要、发展最快的科学技术领域之一。材料工业在我国整个工业体系中占较大比重。据统计，2004 年我国材料行业骨干企业约 7 万家，工业总产值达到 4 万亿元，产品销售收入 3.9 万亿元，工业增加值 1.5 万亿元，占当年我国 GDP 的 14.6%。发展材料科学技术将促进包括新材料产业在内的我国高新技术产业的形成与发展，同时又将带动传统产业和支柱产业的技术提升和产品的更新换代。

进入 21 世纪，我国进入小康社会、和谐社会和社会主义新农村全方位建设期，急需大量环境友好、节能降耗的高性能新材料，培养材料类专业化人才就显得尤为重要。相对于无机化学等传统专业而言，材料化学属于新专业，其相关教材在图书市场上比较少，专业教材《材料化学》在高等教育出版社、化学工业出版社等都有出版，但目前尚未见到其配套教材《材料化学实验》的出版。因此，设置材料化学专业的高校只能采用讲义的形式来进行相关教学，由曲荣君教授主编的《材料化学实验》的出版恰恰填补了这方面教材建设的空白。

纵观全书，本人认为本教材一方面很重视对基本实验操作技能的训练和掌握，强调实验操作的规范化；另一方面又十分注重实验的综合性和完整性。该教材涵盖了化学、材料等大学科及无机化学、高分子化学等二级学科，包括了材料合成、材料表征及材料性质等方面内容。此外，该教材内容充分体现了研究性和先进性，对学生的创新能力和创新意识等科技素质的培养起到了积极的促进作用。

《材料化学实验》即将出版了，在此，我高兴地向曲荣君教授以及在他领导下的编写组的老师们表示衷心的祝贺。这本书的出版本身就是我国高校材料化学建设和改革的一种体现，我相信它的出版对材料化学专业的建设和改革会有一定的促进作用。

国家 863 计划新材料领域专家组组长
中国科学院化学研究所副所长

徐坚

2007 年 11 月于北京

《材料化学实验》第一版，是一本适用面较宽的高等学校化学及相关专业的实验教材。本教材自 2008 年由化学工业出版社印刷出版以来，被兄弟院校广泛使用并受到普遍好评。采用此书的教师和学生给予充分肯定之余，也提出了许多宝贵的意见，编者在此表示衷心的感谢！鉴于近年来新材料、新技术和新合成方法的不断涌现，同时也为了适应材料化学实验教学改革的新趋势，我们根据部分读者的建议，在第一版的基础上，对该书进行了修订工作。这次修订主要基于以下原则。

1. 在实验选题上进行更新与补充。这次修订将无机材料实验题目由 21 个增加到 32 个，高分子材料实验由 16 个增加到 25 个，设计性实验由 9 个增加到 15 个。这些实验题目照顾到了不同类型院校的实际，为教师选定实验题目留有充分的余地。

2. 在实验选题的内容中，注意选用不同方法、不同仪器和不同难度的实验。教师可选择实验内容，既可加强学生的基础训练，也可培养学生的科研能力，同时也为开设材料化学实验选修课的学校提供了方便。

3. 在编写上加强启发性和思考性，力求阐述明确简练。注意提供更多思考题以培养学生的思考能力，并通过补充知识的介绍增加学生对相关课题背景知识的了解。在附录部分增补了实验中常用大型仪器的工作原理、操作步骤及使用注意事项，可方便学生操作时使用。

本书的实验是按照无机材料实验、高分子材料实验和设计性实验来编排的，教师可根据本校的教学实际情况，编排自己具体的实验教学顺序和内容。

本书第二版由曲荣君主编，参与编写的还有殷平、陈厚、刘军深、杨正龙、牛余忠、徐彦宾、杨丽霞、王峰、张少华、王青尧、刘训惠、张振江、刘毅、祝丽荔等，曲荣君对全书进行了统稿。

本书在编写过程中，参考了国内外相关书刊，并得到化学工业出版社的支持和帮助，在此深表谢意！

由于我们的水平所限，欠妥及疏漏之处在所难免，恳请广大同仁和同学多提宝贵意见。

编者

于鲁东大学化学与材料科学学院

2014 年 7 月

信息技术、新材料技术、生物技术是当代高新技术的重要组成部分，其中新材料技术被视为高新技术革命的基础和先导；目前新材料技术是国家重点发展的高技术领域之一。材料化学是在学科的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边缘学科。

化学是一门实验性很强的学科，化学实验是化学理论、规律产生的基础。尤其是材料化学实验作为材料化学专业学生的第一门专业实验课程，它直接关系到学生能否掌握材料化学基础知识和基本技能，能否有效地掌握科学思维方法、培养科研工作能力、养成科学的精神和品质，该实验课程教学在材料类专业中占有举足轻重的地位。

本课程是为材料类专业学生编写的一本材料化学实验教材，目的是使学生掌握并加深材料化学的知识，了解现在材料化学的研究方法和实验技术，提高综合应用化学各学科和材料化学的知识和实验能力，打下坚实的实验基础，以适应 21 世纪对于材料类专业人才的要求。

本教材的实验内容主要涉及无机材料和高分子材料的合成、表征和性能测试，实验方法包括材料的合成、分离、组分分析和性质研究。涉及材料的稳定性、光学性质、磁学性质、机械性质等。实验手段是在酸度计、分光光度计等常规仪器的基础上，学习和掌握 X 射线衍射仪、原子吸收分光光度仪、热分析仪等近代分析手段。在选择实验时，编者除注意了实验的普适性以外，还特别注重实验的综合性及研究性，并考虑到学科的发展；在实验技术方面，除了常规技术以外，还介绍了近代常用先进实验技术等内容。

本书由鲁东大学化学与材料科学学院曲荣君主编，曲荣君、殷平、陈厚、刘军深、胡玉才、王春华、张丕俭、蒙延峰、孙昌梅、徐慧、柳全文、李桂英、徐彦宾、郭磊、刘刚、孔令艳和杨丽霞参与编写。全书由曲荣君主编和殷平副主编对编者提供的实验进行增删和修改，最后由曲荣君主编统稿。

本书在编写过程中，得到了鲁东大学学科发展基金、鲁东大学资助教材出版基金的资助，得到了青岛科技大学张书圣教授、聊城大学李文智教授、青岛农业大学曲宝涵教授的大力支持和帮助。本教材在出版过程中参考了国内外相关书刊，并得到化学工业出版社的支持和帮助，在此深表衷心的感谢！

目前市场上尚缺乏有关方面的教材。与一般的实验教材不同，除了基础性实验以外，本教材中的大部分实验都跟编者所从事的科学研究课题有关，具有较强的实用性和新颖性。由于编者水平所限，在内容取舍和编写中虽然尽了最大的努力，但书中的不当之处在所难免，恳请读者批评指正。

编 者

2007 年 9 月

第一部分 无机材料实验

实验 1	纳米 BaTiO_3 粉体的制备及其表征	1
实验 2	固体酸催化剂的制备、表征及催化性能测试	4
实验 3	水热法制备微孔材料	7
实验 4	无机耐高温涂料的制备	9
实验 5	草酸根合铁(Ⅲ)酸钾的制备及表征	12
实验 6	模板固相制备磷酸铝类化合物及其吸附性质的研究	16
实验 7	$\text{VO}(\text{acac})_2$ 配合物的制备及波谱研究	19
实验 8	无水四碘化锡的制备和性质	22
实验 9	化学镀镍磷合金镀层的制备及镀层性能测定	24
实验 10	固相室温模板法制备类分子筛材料磷酸镉及其吸附性能研究	28
实验 11	氧化铝粉末的压缩成型	31
实验 12	成型样品的抗压碎强度测试	33
实验 13	富勒醇的制备及表征	35
实验 14	锂离子电池正极材料 LiCoO_2 的制备和结构表征	36
实验 15	含咪唑基配体-锌配合物的制备及生物酶模拟研究	39
实验 16	纳米金胶体的制备及吸收光谱测定	42
实验 17	离子液体辅助液相法制备二氧化锰	45
实验 18	非晶态常温薄膜磷化及磷化膜性能测试	48
实验 19	水热法制备硫化锌纳米粒子	51
实验 20	锂离子电池正极材料 LiMn_2O_4 的电池性质测定	53
实验 21	水热法制备氢氧化钴及其热分解制备四氧化三钴	54
实验 22	大粒径水溶性金纳米粒子的制备及催化性能测试	57
实验 23	溶胶-凝胶法制备纳米二氧化硅	60
实验 24	单分散二氧化硅微球及其胶体晶的制备	62
实验 25	离子液体辅助模板法制备空心球状二氧化硅材料	65
实验 26	分光光度法检测水中六价铬及总铬的含量	67
实验 27	磁性四氧化三铁纳米材料的制备及其表面修饰	70
实验 28	特殊形貌氧化亚铜负极材料的制备及电池性能测试	72

实验 29	量子点敏化太阳能电池的制备及性能表征	74
实验 30	染料敏化 TiO_2 薄膜太阳能电池的制备和性能	77
实验 31	氧化锌的形貌控制及光催化性能测试	81
实验 32	陶瓷坯体的成型以及烧成收缩的测定	83

第二部分 高分子材料实验

实验 33	乙酸乙烯酯的溶液聚合	86
实验 34	甲基丙烯酸甲酯的悬浮聚合	88
实验 35	乙酸乙烯酯的乳液聚合(白乳胶的制备)	90
实验 36	苯乙烯的分散聚合	93
实验 37	黏度法测聚合物的分子量	95
实验 38	偏光显微镜观察聚合物的结晶形态	99
实验 39	GPC 法测定聚合物分子量及分子量分布	102
实验 40	原子转移自由基聚合制备聚苯乙烯	105
实验 41	苯乙烯系阳离子交换树脂的制备	108
实验 42	逆向原子转移活性自由基聚合法制备聚苯乙烯	110
实验 43	相转移催化法合成 3-取代喹啉-4-酮类药物材料	112
实验 44	酸性含磷苯淋树脂的制备及表征	116
实验 45	环氧氯丙烷交联淀粉的制备	119
实验 46	微波催化合成 4-氨基喹啉类药物材料	120
实验 47	硅胶表面的化学修饰	123
实验 48	聚合物的热分析——差示扫描量热法	126
实验 49	巯基聚倍半硅氧烷载银催化剂的制备、表征及催化性能测试	129
实验 50	乳液聚合法制备单分散聚(苯乙烯-甲基丙烯酸- β -羟乙酯) 微球	131
实验 51	吡咯烷类离子液体自组装制备超分子材料	134
实验 52	聚合物熔体流动速率及表观流动活化能的测定	136
实验 53	乌氏黏度计测定聚合物的特性黏度	139
实验 54	咪唑类阴离子交换树脂的制备及交换容量的测定	144
实验 55	两亲性自组装复合物的制备、表征及包裹客体应用	145
实验 56	聚离子液体对金纳米粒子的固载及复合物的催化性能	149
实验 57	微乳液聚合制备聚丙烯酸酯纳米粒子	151

第三部分 设计性实验

实验 58	纳米铈锆固溶体的制备、表征及催化性能测试	154
实验 59	低温锌系磷化工艺及磷化膜防腐性能测试	156
实验 60	锂离子电池正极材料 LiFePO_4 的掺杂改性研究	158
实验 61	交联聚苯乙烯微球的制备	160
实验 62	P507 浸渍树脂吸附铜(Ⅲ)的性能	163

实验 63	绿色方法制备纳米贵金属颗粒及其结构表征	165
实验 64	聚苯乙烯- <i>b</i> -聚丙烯酸甲酯嵌段共聚物的制备	166
实验 65	聚苯乙烯负载聚乙二醇 200 硫杂开链冠醚的合成	168
实验 66	多晶 X 射线衍射方法测定聚合物晶体结构	169
实验 67	微凝胶的制备、表征及其对金属离子的吸附	171
实验 68	小粒径油溶性金纳米粒子复合物的制备及催化应用	173
实验 69	介孔二氧化硅分子筛 SBA-15 的制备	175
实验 70	金纳米棒的制备及催化性能研究	177
实验 71	咪唑类离子液体的合成	179
实验 72	线型聚烯烃与长链支化聚烯烃特性黏度的测定	180

附录 常用大型设备的使用说明

附录 1	Rigaku D/max-2500VPC 型 X 射线粉末衍射分析仪	182
附录 2	Nicolet MAGNA-IR 550 (series II) 傅里叶变换红外光谱仪	183
附录 3	UV-2550 紫外可见分光光度计	185
附录 4	GBC932B 原子吸收分光光度计	188
附录 5	LS-55 型荧光分光光度计	190
附录 6	带冷热台 (THMS600, Linkam) 的偏光显微镜 Olympus BX51	192
附录 7	JSM-5610LV 型扫描电子显微镜	194
附录 8	LK98B II 型电化学仪	198
附录 9	GC-2010 型气相色谱仪	199

第一部分 无机材料实验

实验 1 纳米 BaTiO₃ 粉体的制备及其表征

一、实验目的

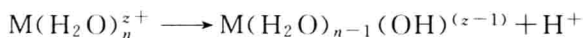
1. 掌握使用溶胶-凝胶法、直接沉淀法合成纳米 BaTiO₃ 粉体材料。
2. 通过化学分析方法测定纳米钛酸钡中钡和钛的含量。
3. 学习和了解使用 X 射线衍射仪、激光粒度分析仪以及扫描电镜等测试手段对纳米粉体产物进行表征。

二、实验原理

钛酸钡是电子和精细陶瓷高新技术的关键性材料，具有高的介电常数，良好的铁电、压电、耐压及绝缘性能，广泛应用于体积小、容量大的微型电容器、电子计算机记忆元件、压电陶瓷等，它是电子陶瓷领域应用最广泛的材料之一。随着现代科学技术的发展，由传统固相法合成的 BaTiO₃，因颗粒粒径粗、均匀性差、烧结活性低，不能满足高科技应用的要求。现常用的合成方法是液相法（湿化学法），包括溶胶-凝胶法、水热法、化学沉淀法等，本实验主要介绍利用溶胶-凝胶法、直接沉淀法合成纳米 BaTiO₃ 粉体材料。

溶胶-凝胶法是指将金属醇盐或无机盐水解成溶胶，然后使溶胶凝胶化，再将凝胶干燥焙烧后得到纳米粉体。其基本反应原理如下：

(1) 溶剂化 能电离的前驱体——金属盐的金属阳离子 M^{z+} 吸引水分子形成溶剂单元 $M(H_2O)_n^{z+}$ (z 为 M 离子的价数)，具有为保持它的配位数而强烈地释放 H^+ 的趋势。

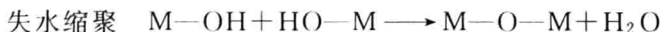


(2) 水解反应 非电离式分子前驱体，如金属醇盐 $M(OR)_n$ (n 为金属 M 的原子价) 与水反应：



反应可持续进行，直至生成 $M(OH)_n$ 。

(3) 缩聚反应 缩聚反应可分为：

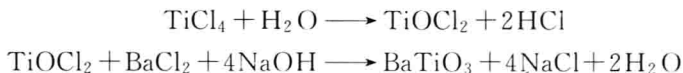


反应生成物是各种尺寸和结构的溶胶体粒子。

本实验采用醋酸钡和钛酸丁酯为原料的溶胶-凝胶法制备纳米 BaTiO₃ 粉体，并对不同煅烧温度处理的样品用 X 射线衍射法进行结构表征。

溶胶-凝胶法的原料价高，高温煅烧能耗大，且煅烧过程中往往造成晶粒长大和颗粒硬

团聚。以四氯化钛和氯化钡溶液分别为钛源和钡源，以 NaOH 溶液为沉淀剂，使用直接沉淀法合成纳米 BaTiO₃ 粉体，可以避免上述缺点，得到球形形貌、颗粒尺寸均匀的纳米粉体。该反应的反应方程式为：



对于合成制备出的纳米 BaTiO₃ 粉体产品，使用化学分析方法可快速测定其中钡和钛的含量。用浓盐酸溶样，EDTA 掩蔽钛，硫酸铵作为沉淀剂测定钡含量。另外，用硫酸、硫酸铵溶样，金属铝还原二氧化钛，硫氰酸铵作指示剂，硫酸铁铵作标准滴定溶液测定钛含量。

此外，使用 X 射线衍射仪、激光粒度分析仪以及扫描电镜等大型仪器作为测试手段对纳米粉体产物进行物相、粒度分布及形貌表征。

三、仪器和试剂

1. 仪器

电子天平、量杯、磁力搅拌器、研钵、45 目筛子、电热恒温干燥箱、坩埚、马弗炉、烧杯、称量瓶、移液管、500mL 锥形瓶、滴定管、快速定量滤纸、501A 型恒温水箱、pH 计、X 射线衍射仪、激光粒度分析仪、扫描电镜。

2. 试剂

醋酸钡（分析纯）、冰乙酸（分析纯）、钛酸丁酯（分析纯）、无水乙醇（分析纯）、四氯化钛（分析纯）、氯化钡（分析纯）、氢氧化钠（分析纯）、乙二胺四乙酸二钠（分析纯）、甲基橙指示剂、硫酸铵（分析纯）、金属铝箔（纯度 99.9%）、碳酸氢钠（分析纯）、硫酸铁铵（分析纯）、硫氰酸钾（分析纯）。

四、实验步骤

1. 溶胶-凝胶法制备纳米 BaTiO₃ 粉体

① 计算配置 20mL 0.3mol/L 的钛酸钡前体溶液所需的醋酸钡和钛酸丁酯的用量，精确到小数点后 3 位，用电子天平称量所需钛酸丁酯的质量，并由此计算出实际所需醋酸钡的用量，并称出。

② 用量杯将 8mL 冰乙酸加入到烧杯中，用刻度吸管注入 2mL 去离子水，烧杯放在磁力搅拌器上搅拌，直至醋酸钡完全溶解，再将 3mL 无水乙醇和称量瓶里的钛酸丁酯缓慢倒入烧杯中，继续搅拌混合均匀，最后向烧杯中加入无水乙醇，使溶液达到 20mL，搅拌均匀，利用盐酸或氨水调节溶液的 pH 值（大约为 4），直至形成溶胶。

③ 将形成的溶胶放在 60℃ 的干燥箱中干燥得到凝胶，然后在研钵中磨碎烘干好的凝胶，并过 45 目的筛子，将筛好的原料放入坩埚中，在马弗炉中 650℃、800℃ 和 1000℃ 煅烧 2h（保留小部分凝胶粉末，以备下面实验用）。

2. 直接沉淀法制备纳米 BaTiO₃ 粉体

① 将 TiCl₄ 溶液在冰水浴中进行水解，得到浓度为 2.5mol/L 清亮透明的 TiOCl₂ 水溶液。另配置浓度为 1.2mol/L 的 BaCl₂ 溶液。

② 将 TiOCl₂ 水溶液和 BaCl₂ 溶液按照 Ba 和 Ti 的摩尔比为 1.07 : 1.00 的比例进行混合，制得反应液。

③ 再将预热到一定温度的反应液与浓度大于 6mol/L 的 NaOH 溶液按一定比例加入到反应器中，同时搅拌并用 pH 计检测反应过程，需保持 pH 不变。反应时间需要 15~20min。

④ 将所得沉淀物分离、洗涤、烘干并研磨，得到纳米 BaTiO_3 粉体。

3. 制备纳米 BaTiO_3 中的钡和钛含量测定

① 准确称量样品 0.5g 于 100mL 烧杯中，加入 25mL 浓盐酸，加热溶解至黄色消失时，加水 25mL。继续加热煮沸至样品全部溶解。进行过滤、洗涤操作，并在滤液中加入 50mL 乙二胺四乙酸二钠的氨性溶液，调整溶液体积至 300mL，加入 1~2 滴甲基橙指示剂，滴加氨水至溶液刚呈黄色，加热至沸。在不断搅拌下滴加硫酸铵溶液，保温陈化 2h，用快速定量滤纸过滤，热水洗涤沉淀直至没有氯离子存在（用硝酸银溶液检验）。在 80~85℃ 灼烧沉淀至恒重，计算 BaO 的含量。

② 准确称量样品 0.5g 置于 500mL 锥形瓶中，加 12g 硫酸铵和 30mL 硫酸，加热至样品溶解，冷却后加 80mL 水和 20mL 浓盐酸，充分摇匀后加 3g 金属铝，装上盛有饱和碳酸氢钠溶液的液封瓶，当金属铝完全溶解并且溶液颜色呈现出紫色后，用流动水将其冷却至室温。取下液封瓶，将其中的碳酸氢钠饱和溶液倒入锥形瓶中，立刻用 0.1mol/L 硫酸铁铵滴定至溶液呈淡紫色。然后加入 3mL 硫氰酸钾饱和溶液，继续滴定至溶液呈淡红色，30s 不褪色即为终点。根据所消耗的硫酸铁铵标准溶液体积来计算样品中钛的含量。

4. 纳米 BaTiO_3 粉体的物相分析、粒度分布以及形貌表征

在专职教师的指导下，分别使用 X 射线衍射仪、激光粒度分析仪以及扫描电镜等大型仪器作为测试手段对纳米 BaTiO_3 粉体进行物相、粒度分布及形貌表征。

五、实验结果和处理

1. 制备纳米 BaTiO_3 粉体制备

(1) 溶胶-凝胶法

理论产量：_____ g； 实际产量：_____ g；

产率：_____ %。

(2) 直接沉淀法

理论产量：_____ g； 实际产量：_____ g；

产率：_____ %。

2. 化学分析结果

(1) 样品中钡含量的测定

样品 1 号

m_1/g			$m_{\text{平均值}}/\text{g}$	BaO 含量/%
m_2/g		$\Delta m/\text{g}$		
m_3/g		$\Delta m/\text{g}$		
m_4/g		$\Delta m/\text{g}$		

样品 2 号

m_1/g			$m_{\text{平均值}}/\text{g}$	BaO 含量/%
m_2/g		$\Delta m/\text{g}$		
m_3/g		$\Delta m/\text{g}$		
m_4/g		$\Delta m/\text{g}$		

(2) 样品中钛含量的测定

试样编号	1	2	3
m 样品 /g			
V 滴定后 /mL			
V 滴定前 /mL			
ΔV /mL			
Ti含量前平均值 /%			
标准偏差 s			
$T(T= Ti\%_{\text{平均}}-Ti\%_i /s)$			
Ti含量后平均值 /%			

3. 产品物相、形貌及粒度分布等表征结果

煅烧温度/℃	XRD 物相分析
未煅烧样品	
650	
800	
1000	

使用激光粒度仪测定样品的粒度分布为：_____

使用扫描电镜检测样品的形貌为：_____

六、思考题

- 1. 冰乙酸在溶胶-凝胶法中的作用是什么？
- 2. 在测定样品中的钡和钛含量过程中，关键需注意什么？

七、参考文献

[1] 范广能，皇甫立霞，施建军. 纳米钛酸钡中钡和钛含量的快速测定. 化工时刊，2005，19（10）：27.

[2] 周东明，尤静林，蒋国昌等. BaTiO₃ 纳米粉体的制备及结构的光谱表征. 散射学报，2005，16（4）：307.

[3] 王松泉，刘晓林，陈建峰等. 直接沉淀法制备纳米钛酸钡粉体的表征与介电性能. 北京化工大学学报，2004，31（4）：32.

[4] 王春风，黎先财. 纳米 BaTiO₃ 的制备及其研究现状. 江西化工，2002，4：28.

实验 2 固体酸催化剂的制备、表征及催化性能测试

一、实验目的

- 1. 通过固体酸的制备掌握催化剂制备过程中一些基本的操作技术。
- 2. 通过固体酸的表征了解和掌握催化剂的一些常用的表征技术。
- 3. 通过催化剂性能的测试理解固体酸催化的机理。

二、实验原理

- 1. 固体酸的定义及分类

现代化学工业提供的化学产品中有 85%是借助于催化过程生产的，其生产总值约占工业

生产总值的 18%，催化剂是整个催化过程的核心。在石油炼制和石油化工中，酸催化剂占有重要的地位。烃类的催化裂化、烯烃的催化异构化、烯烃的水合制醇和醇的催化脱水等反应，都是在酸催化剂的作用下进行的。酸催化剂按照状态可分为液体酸和固体酸，按照酸类型可分为质子酸和路易斯酸。液体酸如硫酸、HF、 AlCl_3 等，尽管酸性较强，但存在着腐蚀性大、不易与反应液分离、副反应较多的缺点。而固体酸无腐蚀，酸性可调，易与反应液分离，符合绿色化学发展的要求。工业上应用的酸催化剂多数是固体酸。

固体酸一般可认为是能够化学吸附碱的固体，也可以理解为能够使碱性指示剂在其上改变颜色的固体，或者按照酸碱质子理论和酸碱电子理论：能够给出质子或接受电子对的固体就可以叫做固体酸。常见的固体酸见表 1。

表 1 固体酸的分类

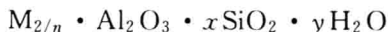
1. 天然黏土类：高岭土、膨润土、活性白土、蒙脱土、天然沸石等
2. 浸润类： H_2SO_4 、 H_3PO_4 等液体酸浸润于载体上，载体为 SiO_2 、 Al_2O_3 、硅藻土等
3. 阳离子交换树脂
4. 活性炭在 573K 下进行热处理
5. 金属氧化物和硫化物： Al_2O_3 、 TiO_2 、 CeO_2 、 V_2O_5 、 MoO_3 、 WO_3 、 CdS 等
6. 金属盐： MgSO_4 、 SrSO_4 、 ZnSO_4 、 NiSO_4 、 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ 、 AlPO_4 、 TiCl_3 、 BaF_2 等
7. 复合氧化物： SiO_2 - Al_2O_3 、 SiO_2 - ZrO_2 、 Al_2O_3 - MoO_3 、 Al_2O_3 - Cr_2O_3 、 TiO_2 - V_2O_5 、 MoO_3 - CoO - Al_2O_3 、杂多酸、合成分子筛等

本实验采用酸化了的商品分子筛原粉作为固体酸催化剂使用。

2. 分子筛简介

自然界有一种结晶硅铝酸盐，当将它们加热时，会熔融并发生类似起泡沸腾的现象。人们称这类矿石为沸石或泡沸石。沸石的结构中有许多大小相同的“空腔”，空腔之间又有许多直径相同的微孔相连，形成均匀的、尺寸大小为分子直径数量级的孔道。因而不同孔径的沸石就能筛分大小不一的分子，故又得名“分子筛”（molecular sieve）。在对众多的天然沸石进行研究之后，为得到纯净的沸石，人们开始致力于人工合成沸石。1954 年，人工合成的沸石就实现了工业化。到目前为止，已合成了各式各样的分子筛。这些分子筛在化学工业中，被广泛地用作催化剂、催化剂载体以及吸附剂等，并在化学的分支中形成了一门学科——分子筛化学。

沸石分子筛是结晶硅铝酸盐，其化学组成可表示为：



式中，M 为金属离子，人工合成时通常从钠离子开始； n 为金属离子的价数； x 为 SiO_2 的个数，也可称作 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的摩尔比，俗称硅铝比； y 为 H_2O 的个数。几种典型分子筛的结构如图 1 所示。

分子筛在催化中的应用主要有择形作用、离子交换特性、表面酸碱性和静电场效应等特点。其中表面酸碱性是它具有酸催化功能的关键所在，同时利用其离子交换特性，还可以调节其酸碱性，使其适用于各种催化反应中。

下面以脱阳离子分子筛为例，说明分子筛表面质子酸形成的机理。

合成的 NaY 形分子筛在 NH_4Cl 溶液中进行离子交换，然后加热脱氨即可变成 HY 沸石分子筛。由于氨的逸出，在骨架中的铝氧四面体就留下一个质子酸，这是质子酸的来源。其

过程可用图 2 表示。这种质子酸的存在，是引起催化裂化、烯烃聚合、芳烃烷基化和醇类脱水等正碳离子反应的活性中心。

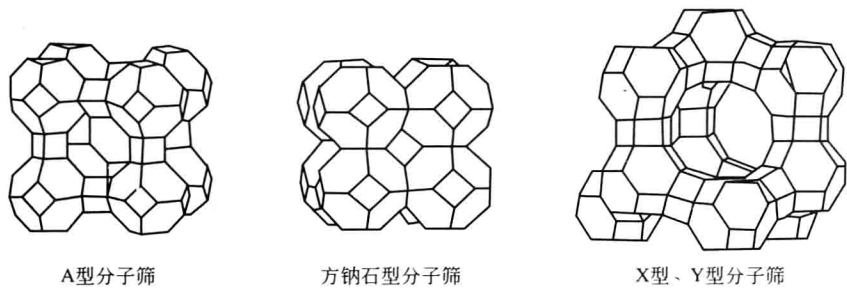


图 1 几种典型分子筛的结构

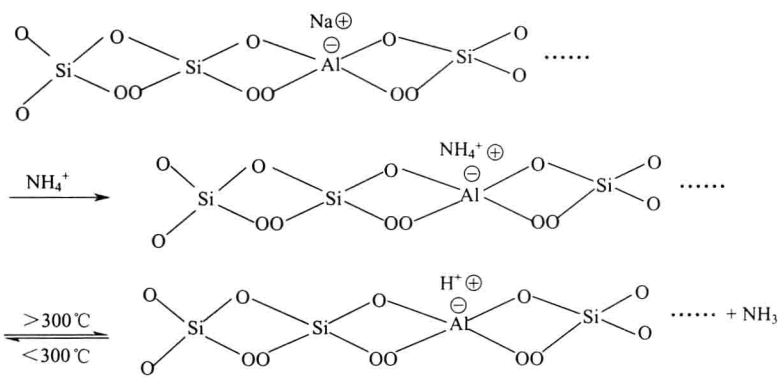


图 2 阳离子分子筛表面质子酸形成的机理

三、仪器和试剂

1. 仪器

电子天平	1 个	布氏漏斗	1 个
烧杯(100mL)	2 只	循环水真空泵	1 台
分水器	1 只	磁力搅拌器	1 台
圆底烧瓶(50mL)	1 个	烘箱	1 个
电热套	1 台	马弗炉	1 个
挤条机	1 台		

2. 试剂

NaY 分子筛原粉	工业级	氯化铵	C. P.
正丁醇	A. R.	冰乙酸	A. R.
羧甲基纤维素	A. R.		

四、实验步骤

1. HY 分子筛的制备

- ① 称取 NaY 分子筛 5g，加入到烧杯中。
- ② 往烧杯中加入 20mL 浓度为 1.0mol/L 的 NH₄Cl 溶液，在磁力搅拌器上搅拌 2h。
- ③ 过滤，滤饼反复用去离子水洗涤至不含 Cl⁻。
- ④ 120℃ 于烘箱中干燥 2h。

⑤ 将样品转移到坩埚中，400℃于马弗炉中煅烧 2h，得到 HY 固体酸催化剂。

⑥ 将 10g 催化剂粉末样品、0.3g 羧甲基纤维素和 1mL 蒸馏水进行混合，然后进行挤条成型。得到的条形催化剂首先在烘箱中 100℃干燥 2h，然后在马弗炉中 350℃下焙烧 2h。

2. HY 分子筛的表征

① 对 HY 分子筛进行物相分析，测定其 XRD 图谱（日本理学 MAX-2500VP 型转靶 X 射线衍射仪）。

② 比表面分析：用吸附仪进行测定（ASAP-2000 吸附仪）。

③ 酸性表征：用 NH_3 -TPD（程序升温脱附）进行测定（TP-5000 多用吸附仪）。

3. HY 的酸催化性能测试

以乙酸和正丁醇的酯化反应为模型反应，进行 HY 的酸催化性能测试。反应装置如图 3 所示。

① 称取 1g HY，加入到盛有 50mL 乙酸和正丁醇混合溶液（二者的摩尔比为 1 : 1）的烧瓶中。

② 安上分水器、冷凝器，通水回流。加热使反应液沸腾，开始计时，继续加热回流 2h。

③ 待反应液冷却后，取 0.5mL 反应液，用 1.0mol/L 的 NaOH 溶液进行滴定。

④ 以乙酸的转化率来衡量 HY 酸催化性能的大小。

五、实验结果和处理

实验记录如下。

滤饼干燥后的质量/g	所制得的 HY 分子筛的质量/g	0.5mL 未反应的反应液消耗 NaOH 的体积/mL	0.5mL 反应后的反应液消耗 NaOH 的体积/mL	乙酸的转化率/%

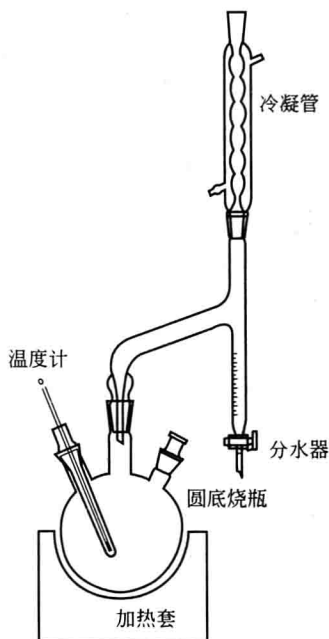


图 3 HY 分子筛催化酯化反应的装置图

六、思考题

1. 简述 HY 分子筛质子酸形成的机理。
2. 对于干燥后的滤饼进行焙烧时，温度是否越高越好？为什么？

七、参考文献

- [1] 吴越. 催化化学. 北京：化学工业出版社，1998：188.
- [2] 刘旦初. 多相催化原理. 上海：复旦大学出版社，1997：179.
- [3] 陈焕章，赵地顺，王云山. 分子筛催化剂在酯化反应中的应用. 化工生产与技术，1996，11（3）：36.

实验 3 水热法制备微孔材料

一、实验目的

1. 了解过渡金属磷酸盐类无机微孔材料的性质应用和水热合成方法。
2. 掌握高温高压水热法的实验操作方法与注意事项。

二、实验原理

水热法可简单地描述为利用高温高压水溶液使得通常难溶或不溶的物质溶解和重结晶的化学过程。水热合成法是研究物质在高温和密闭或高压条件下溶液中的化学行为与规律的重要化学分支，按照研究的对象和目的的不同，可以分为水热晶体生长、水热合成、水热反应、水热处理、水热烧结等，可以分别用来实现单晶生长、超细粉体材料制备、有机废弃物处理、低温材料烧结等特殊的实验操作。因为合成反应在高温高压下进行，所以对水热法有特殊的技术要求，需要耐高温、耐化学腐蚀的反应釜等，按照设备的不同还可分为普通水热法和特殊水热法。

沸石分子筛以及近年来开发的新型无机微孔材料，由于它们在结构与性能上的独特优点，已被广泛地应用在催化、吸附及离子交换等各个领域。在实际应用中，对分子筛型材料不断提出新的性能与结构方面的要求，进一步促进了新型无机微孔材料的研究与开发。分子筛型磷酸盐无机微孔材料的研究与开发是在沸石分子筛发展的基础上，1982 年美国联合碳化物公司的 Wilson 等首次报道合成了 20 余种新型磷酸铝分子筛，打破了沸石分子筛由硅氧四面体和铝氧四面体组成的传统观念，继而研究合成出很多过渡金属磷酸盐类分子筛微孔材料。其中磷酸镍的稳定性较好，而且镍本身就是很好的催化剂。因此，微孔磷酸镍被认为是一类很好的类分子筛材料，它在吸附、离子交换尤其是催化方面具有非常诱人的应用前景。水热合成的晶体纯度高、缺陷少、内应力小，是制备此类材料晶体的重要方法之一。本实验将采用水热合成法，选择乙二胺作为模板剂，合成磷酸镍微孔材料。

三、仪器和试剂

1. 仪器

50mL 烧杯	2 个	水热反应釜(25mL)	4 只
25mL 量筒	1 支	控温烘箱	1 台
1mL 移液管	1 支	磁力搅拌器	1 台
分析天平	1 台	循环水真空泵	1 台
红外光谱仪	1 台	X 射线衍射仪	1 台
偏光显微镜	3 台	热分析仪	1 台

2. 试剂

NiCl ₂ · 6H ₂ O	A. R.	Zn(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O	A. R.
NH ₄ F	A. R.	H ₃ PO ₄	A. R.
Cu(NO ₃) ₂ · 3H ₂ O	A. R.	乙二胺(en)	A. R.

四、实验步骤

① 先在分析天平上准确称取 1mmol NiCl₂ · 6H₂O 和 1mmol Zn(NO₃)₂ · 6H₂O 固体，放入干燥的 50mL 小烧杯中，加入 15mL 蒸馏水使其完全溶解。再用移液管移取 0.20mL H₃PO₄ (85%) 逐滴加入上述溶液中混合均匀。快速搅拌条件下用滴管逐滴滴入 4mmol 乙二胺溶液，产生浅绿色沉淀，最后加入 3mmol NH₄F 固体并在室温下搅拌 0.5h，将混合物倒入反应釜中，填充量为 70% 左右，装配好反应釜并置于 180℃ 烘箱中晶化 6 天。反应物之间摩尔比例关系为 1NiCl₂ · 6H₂O : 1Zn(NO₃)₂ · 6H₂O : 3H₃PO₄ : 4en : 3NH₄F。最后将反应混合物进行抽滤，洗涤，空气中晾干得样品一，称量，计算产率。

② 基本实验操作同上，仅将反应物及其之间的摩尔比例改为 2NiCl₂ · 6H₂O : 3H₃PO₄ :