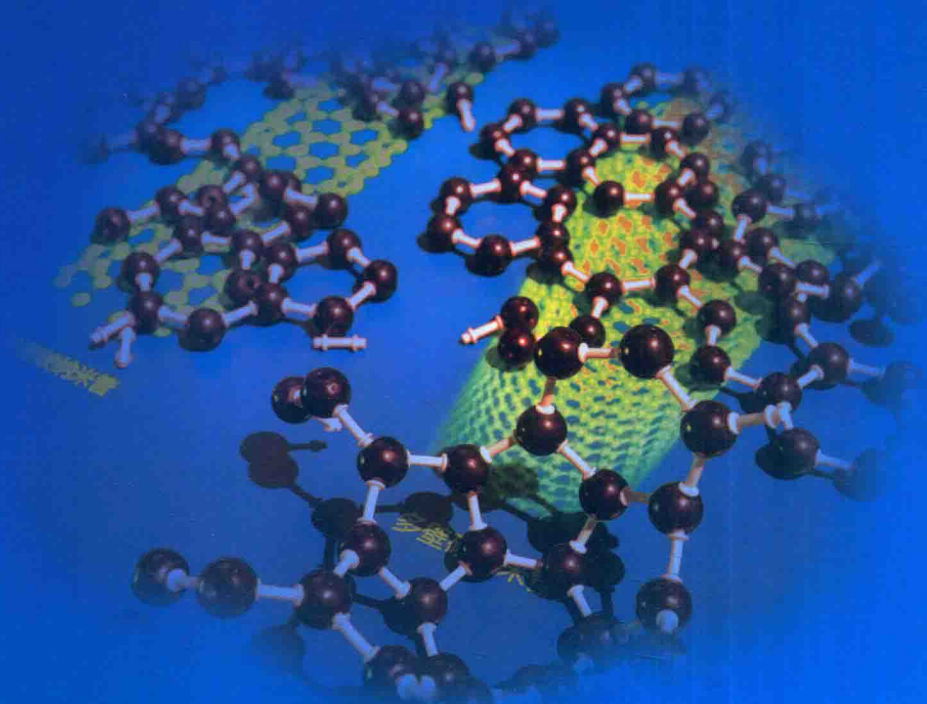




Professional Experiments of
Nanomaterials

纳米材料专业实验

邵名望 马艳芸 高旭 主编



外借



厦门大学出版社
XIAMEN UNIVERSITY PRESS

国家一级出版社
全国百佳图书出版单位

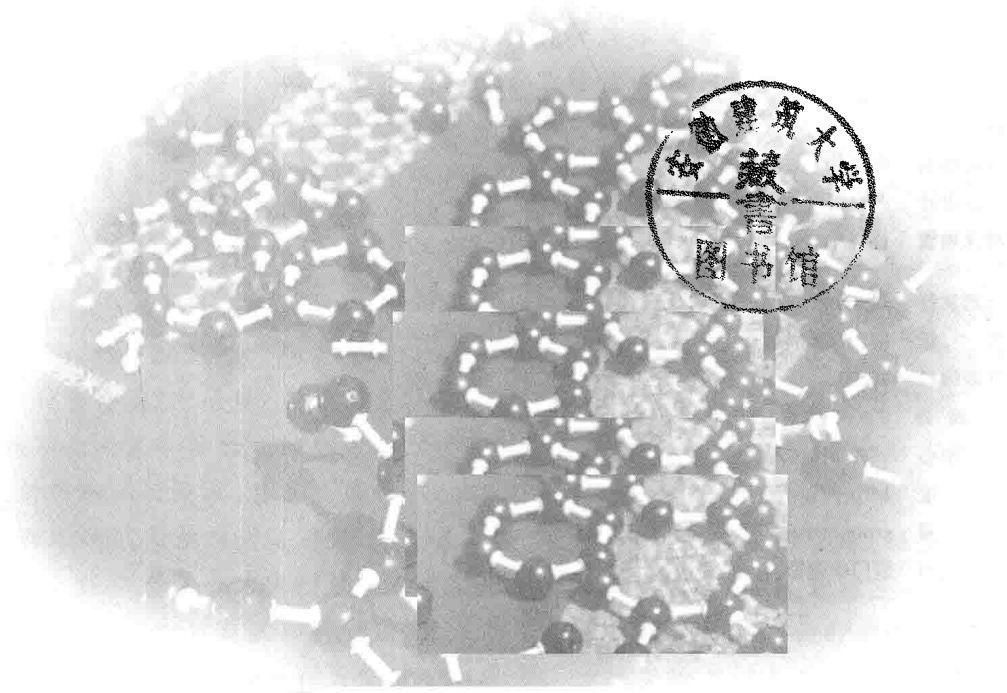


2016-2-077

Professional Experiments of Nanomaterials

纳米材料专业实验

邵名望 马艳芸 高旭 主编



厦门大学出版社
XIAMEN UNIVERSITY PRESS

国家一级出版社
全国百佳图书出版单位

图书在版编目(CIP)数据

纳米材料专业实验/邵名望, 马艳芸, 高旭主编. —厦门: 厦门大学出版社, 2017. 9
ISBN 978-7-5615-6695-4

I. ①纳… II. ①邵… ②马… ③高… III. ①纳米材料-材料试验 IV. ①TB383-33

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2017)第 232476 号

出版人 蒋东明
责任编辑 李峰伟
封面设计 蒋卓群
技术编辑 许克华

出版发行 厦门大学出版社
社 址 厦门市软件园二期望海路 39 号
邮政编码 361008
总 编 办 0592-2182177 0592-2181406(传真)
营销中心 0592-2184458 0592-2181365
网 址 <http://www.xmupress.com>
邮 箱 xmup@xmupress.com
印 刷 厦门市金凯龙印刷有限公司

开本 787mm×1092mm 1/16
印张 12.75
字数 300 千字
版次 2017 年 9 月第 1 版
印次 2017 年 9 月第 1 次印刷
定价 35.00 元

本书如有印装质量问题请直接寄承印厂调换



厦门大学出版社
微信二维码



厦门大学出版社
微博二维码

前 言

几十年来,随着纳米相关研究领域的飞速发展,纳米材料与技术已逐渐成为一门在化学、物理、生物、材料等基础学科上发展起来的新兴交叉学科,该学科近些年在国际上为数不多的高水平高等院校中崭露头角。我国在纳米材料/纳米技术及其应用的相关领域研究紧跟国际步伐,并在某些方向处于世界领先水平,因此在高等院校和研究机构培养纳米专业人才显得十分必要和紧迫。我国于2010年首次在北京航空航天大学、南京理工大学、北京科技大学、大连理工大学和苏州大学批准设置纳米材料与技术本科专业,并将该专业作为2011年新增专业在全国招生。苏州大学成为全国首批设置该专业的5所高校之一,对该学科十分重视,获批后立即组建了“纳米科学技术学院”(下面简称“纳米学院”)。该学院是苏州大学、苏州工业园区政府和加拿大滑铁卢大学携手共建的一所高起点、国际化的新型学院,经过前期的积极建设,于2011年10月成功获批为教育部首批设立的17所试点学院之一,成为高等教育体制改革特区之一。

纳米材料与技术是在材料科学与工程一级学科下的一个特设本科专业,是综合性强、学科交叉广泛的实验科学,因此,相关的本科实验教学是专业纳米产业人才培养的关键步骤。在苏州大学纳米学院,除开设配合专业理论课程的传统化学类、物理类、生物医学类的基础实验外,为了更好地适应纳米科学与技术这一新兴交叉学科的实验需求,开设了一门集专业性、创新性、综合性、研究性于一体的实验课程——“纳米材料专业实验”,并作为本专业学生的核心专业课来设置。该课程中涉及的实验偏向于初级科研型实验,每个实验都相对独立。实验内容都是纳米学院教师针对最新科研热点、结合本院科研特色提出的,适合纳米材料与技术相关专业高年级本科生或低年级研究生学习。实验分为材料化学、器件物理和生物医学3个方向,每个方向又包括专业实验(每周6学时)和综合实验(每周18学时)两种类型。实验在内容设计上区别于传统化学、物理、生物专业的设计实验或综合实验,具有强烈的“学科交叉”特色,并着眼于科研前沿的热点材料和热门技术,具有浓厚的“创新”特色。

该课程在纳米学院经过充分的前期准备,于2013年秋季学期对2010级大四本科生正式开课。结合几年来的实验教学经验,课程中所用自编实验讲义经过不断调整、修改和完善,作为纳米科学与技术的专业实验教材正式整理出版,以便更好地为本院乃至兄弟院校纳米相关专业实验课程提供借鉴和参考。传统实验教材大多是为了配合相应的理论课而设置的,有针对性地训练学生的基础实验操作技能或实验方法;而本教材是在学生已掌握基本的实验技能和专业知识后,通过开设偏向于综合型、应用型或研究型的实验以进一步加强学生对理论知识的理解,提升学生实验动手能力和实验设计能力,从而提高其社会竞争力。本实验教材针对纳米材料或纳米技术,合理地设计了涵盖材

料化学、器件物理、生物医学等方向的特色实验,将多门基础学科的内容和实验技术进行有机融合,在实验背景与原理部分中突出实验意义,并扩充大量的相关背景知识,这样不仅能有效地巩固和补充专业基础课上所学的知识,而且增强了实验的独立性。期望本教材的出版能为纳米材料与技术专业实验类教材填补空白,为培养纳米专业研究型人才提供具有普适性的参考教程,为其他相关实验教材的修订和出版提供一定的借鉴。

本教材的编写得到了苏州大学纳米学院院长领导的高度重视与广大教师的鼎力支持和帮助,主要参编教师有(按实验序号排序,两名参编教师按贡献主次排名):

实验一,马艳芸、刘宇;实验二,李绍娟;实验三,胡建臣;实验四,黄慧;实验五,胡海良;实验六,廖凡;实验七,王雪东;实验八,宋涛;实验九,张丹丹、杨旭敏;实验十,高旭;实验十一,徐建龙;实验十二,张海明;实验十三,黄丽珍;实验十四,姜享旭、谭晓芳;实验十五,程亮;实验十六,冯良珠;实验十七,马艳芸;实验十八,张琦、姜政志;实验十九,王后禹;实验二十,杨旭敏;实验二十一,梁志强;实验二十二,许利耕、谭晓芳;实验二十三,张琦;实验二十四,张琦。

主编邵名望教授负责教材的规划、“材料化学”类实验的二级审定和全书内容的最终审定,主编马艳芸负责教师的协调、教材内容的整理、“材料化学”类实验的初级审定和全书主体内容的修订,主编高旭负责教材内容的整理、“器件物理”和“生物医学”类实验的初级审定。李青教授负责“器件物理”类实验的二级审定,殷黎晨教授负责“生物医学”类实验的二级审定。此外,本教材还得到纳米学院副院长王穗东教授的高度重视和刘阳教授的悉心指导,并得到学院教学秘书李文娟、吴思聪、杨阳的大力支持。同时,特别感谢厦门大学出版社的帮助和支持。

纳米材料与技术是一个新兴的多学科交叉专业,相应的专业实验教学和改革刚刚起步,我们将努力在今后的实验教学中不断探索,使《纳米材料专业实验》教材逐步臻于完善。限于编者水平,书中难免有疏漏和不足之处,恳请同行和广大读者批评指正。

编者

2017年8月

目 录

绪论 实验室安全知识	1
第一章 材料化学创新实验	7
实验一:沉淀法制备具有微/纳结构的氧化锌材料	7
实验二:化学气相沉积法制备石墨烯及其湿法转移	13
实验三:二元溶剂对有机小分子自组装形貌的影响	18
实验四:微乳液法可控合成硫酸钡纳米粒子	21
实验五:纳米尺寸金属-氧簇 $\alpha\text{-Na}_{10}[\text{SiW}_9\text{O}_{34}] \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 的合成及表征	25
实验六:乙二醇回流法制备 NiSb 合金纳米材料	30
实验七:有机半导体微纳晶态结构的溶液法制备与表征	34
第二章 器件物理创新实验	38
实验八:柔性透明导电薄膜的制备与表征	38
实验九:有机电致发光器件(OLED)的制备和测试	43
实验十:有机薄膜场效应晶体管单元器件的制备与测试	54
实验十一:基于一维无机半导体纳米结构的柔性光电探测器制备及性能表征	58
实验十二:自组装单层膜的制备与表征	64
实验十三:真空沉积晶态有机半导体薄膜制备与表征	67
第三章 生物医学创新实验	73
实验十四:哺乳动物单层贴壁培养细胞基因组 DNA 制备	73
实验十五:高温热分解法合成上转换荧光纳米材料及生物成像	80
实验十六:基于脂质体的近红外荧光探针构建与小鼠肿瘤实时成像	88
第四章 材料化学综合实验	92
实验十七:晶种法分步控制合成金纳米球、金@银核壳纳米立方体和金纳米笼	92
实验十八:还原氧化石墨烯的制备及亲疏水改性	103
实验十九:基于硅纳米线的表面增强拉曼散射基底的制备及功能化 DNA 的修饰和检测	112
第五章 器件物理综合实验	121
实验二十:微纳加工技术	121

实验二十一:基于氧化锌(ZnO)纳米棒阵列的倒置型聚合物太阳能电池的制备 与表征	128
第六章 生物医学综合实验	141
实验二十二:质粒的提取及基因转染技术	141
实验二十三:聚乙丙交酯超声造影剂的制备及模拟动物影像分析	146
实验二十四:材料界面性质对大肠杆菌行为的影响	153
附 录	160
附录 1 2017 年版《易制爆危险化学品名录》	160
附录 2 常见的危险化学品及有毒有害物质的基本信息和防护措施	166
附录 3 英文缩写中英文对照表	193

绪论 实验室安全知识

一、实验室守则

(一) 总 则

实验室是开展科学研究的重要场所,为了确保科研、实验的顺利进行,保证人身和财产安全,为实验室的日常工作提供安全、有序的实验保障条件,为培养良好的实验习惯,实验室人员必须严格遵守以下安全守则:

(1)熟悉实验室水、电、可燃气体的阀门,消防器材,洗眼器与紧急淋浴器的位置和使用方法;熟悉实验室安全出口和紧急情况时的逃生路线。

(2)遵守个人防护规程,进入实验室须穿实验服(长袖、过膝),并根据实验需要佩戴适当的防护用品,如防护眼镜、手套等。严禁穿无袖、短裤、拖鞋或凉鞋进行实验。要保持实验室的良好秩序,绝对禁止在实验室内饮食、吸烟和存放食物。

(3)端正实验态度,严肃认真地对待实验内容。使用仪器设备前,应首先阅读使用说明书并参加相关技术培训,严格按规程操作,尤其是对大型仪器及危险步骤的操作更要谨慎。

(4)实验前要认真预习,了解实验中所涉及的化学试剂的物理、化学性质,特别注意其腐蚀性、毒性、危险性等。重点预习实验中可能存在的危险性和注意事项,并时刻保持警惕。

(5)熟悉实验室的安全程序,实验前要检查仪器安装是否正确。启动或关闭电器设备时,应先检查电源开关和设备各部分是否良好。当设备发生异常(如有过热现象或糊焦味等)时,应立即切断电源。

(6)人员离开实验室时间较长时,要切断电源开关,尤其要注意切断加热类电器设备的电源开关。当有加热电器设备工作时,确保有人在岗。

(7)电线和电器设备要保持干燥,防止受潮漏电。实验室内不应有裸露的电线头和放置不当的拖线板,应妥善接地,以防触电事故。不得擅自更改电器设施,或随意拆修电器设备。

(8)气瓶及其他气体装置必须定期检查,并经常检查易燃气体管道、接头、开关及器具是否有泄漏,注意测试安全和方法正确。易燃气器具附近,严禁放置其他易燃易爆等危险物品。

(9)一切有毒、危险类物品及化学药剂要严格按类存放,并根据学校或研究机构的相关规定由专人保管、发放、使用。

(10)盛放试剂、试样、废弃物的容器必须明确标注,不得使用无标签容器盛放的试剂、试样。装有混合溶液或废液的容器还须注明混合液的主要成分和相应比例。

(11)使用大量易挥发试剂或有毒有害物质的实验必须在通风橱或相应的保护设施中进行,必要时可用真空泵、水泵连接在发生器上,构成封闭实验系统;实验时须使用防毒口罩或防毒面具进行实验操作。

(12)注意保持实验室的清洁,严禁将废弃杂物和化学试剂直接倒入水池,防止出现水池堵塞、下水管腐蚀、废液发生化学反应等安全隐患。实验中产生的废液、废物应按实际情况和物品的特性进行分类和集中处理,放入指定的回收缸和废液桶,不得任意排放,必须在教师指导下严格按照学校或研究机构的相关规定操作。

(13)特别注意,实验中产生的玻璃碎片或玻璃废弃物应统一放置并明确标记后处理;实验中产生的针头等尖锐物品需要套好保护套后放在固定的废物盒中,明确标记后统一处理。

(14)实验结束后,整理实验台面和相关公用区域,打扫实验室卫生;公用仪器和试剂用完要放回原处,不得私自带出实验室;实验人员离开前要检查水、电、加热装置、正在独立运行的仪器、门窗等,确保安全,待教师检查并同意后方可离开实验室。

(二)生物实验室守则

(1)凡接触微生物的实验,必须在超净工作台操作,工作人员应小心操作,确保安全,使用后必须用酒精消毒手和台面。

(2)进入细胞洁净室必须换鞋、穿工作服、戴工作帽及酒精净手,严格无菌操作,以免污染;所使用的材料、试剂必须首先经紫外线照射或其他方法消毒/灭菌后才可使用。

(3)所用的培养物、被污染的玻璃器皿及阳性的检验标本,都必须用消毒水泡过夜或煮沸或高压蒸汽灭菌等方法处理后再清洗;报废危险品严格按照学校或科研机构的相关规定(如《医疗废物管理条例》《废弃危险化学品管理条例》《病原微生物安全管理条例》)执行。

(4)在实验室中使用高压灭菌锅时,必须熟悉操作过程,操作时不得离开,时刻注意压力变化,不得超过额定范围,以免发生危险。

(5)实验完毕,实验人员必须洗手及消毒后方可进食。

二、实验室安全知识

(一)防火及灭火常识

1. 防火常识

除在“实验室守则(总则)”中提到的注意事项外,尤其应注意:不能用敞口容器加热和放置易燃、易挥发的化学试剂;根据实验要求和物质的特性选择正确的加热方法,对于沸点低于80℃的液体,应用水浴、油浴间接加热;加热时需适当搅拌使液体受热均匀;尽量减少或防止易燃气体的外逸;在处理和使用易燃物时须在通风橱内进行,实验室严禁明火;特殊易燃危险品需特殊处理,比如金属钠、金属锂的废弃物要专门回收特殊处理;实验室不得存放大量易燃、易爆、易挥发等危险物质。

2. 灭火常识

一旦发现着火迹象(起烟或小火苗),应冷静判断着火原因并采取正确的应对措施,争取及时灭火或有效控制事故发展。应尽快切断电源、移走周边易燃物,同时根据起火物质的性质和火势,采取适当的灭火方法:

(1)烧瓶内反应物着火时,用石棉布盖住瓶口,火很快会熄灭。

(2)地面或桌面着火时,若火势不大,则首选沙子盖住灭火;在不明确起火物质时不要用水灭火,因为大多数有机液体、油类及与水能剧烈反应的物质都不能用水灭火!

(3)衣服着火,用石棉布包着火部位,或就近卧倒在地上滚动灭火,切忌在实验室内

乱跑。

(4)火势较大时应采用灭火器灭火。实验室常用的是二氧化碳灭火器,特别适用于油脂、电器及其他较贵重的仪器着火时灭火,注意仪器起火时先切断电源。常用灭火器的有效成分、性能及特点列于表 0-1,灭火时一定要注意灭火器的正确选择和使用。例如,在使用二氧化碳灭火器时,一手提灭火器,另一手应握在喷二氧化碳的喇叭筒的把手上(不能握在喇叭筒上,以免冻伤!),打开开关,二氧化碳即可喷出。需要注意的是,任何一种灭火方式都是从火的周围向中心扑灭的。

表 0-1 常用灭火器的有效成分、性能及特点

灭火器类型	药液成分	适用范围及特点
二氧化碳灭火器	液态 CO_2	适用于扑灭电器设备、小范围的油类及忌水的化学药品的着火情况
泡沫灭火器	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 和 NaHCO_3	适用于油类着火,但污染严重,后处理麻烦,尽量少用
四氯化碳灭火器	液态 CCl_4	适用于扑灭电器设备、小范围的汽油/丙酮等的着火情况。切忌用于扑灭金属钾、金属钠等活泼金属的着火,因为 CCl_4 高温下会分解产生剧毒的光气,甚至可能发生爆炸
干粉灭火器	主要成分是 NaHCO_3 等盐类物质和适量的润滑剂、防潮剂	适用于扑灭油类、可燃性气体、电器设备、精密仪器、图书文件等物品的初期火灾
酸碱灭火器	H_2SO_4 和 NaHCO_3	适用于扑灭非油类和电器着火的初期火灾

需要特别指出的是,发现火情时一定要冷静判断,在火情较小时果断采取以上有效措施,在火情已经较大不可控时尽快沿安全通道逃离并报警!平时,实验人员需定期进行安全培训和火警演习以有效锻炼防火、灭火能力。

(二) 易燃气、防爆常识及处理

(1)如无特殊原因,在使用易燃气或在有易燃气管道、器具的实验室,应开窗保持通风;出现易燃气停止供应时,应立即关闭一切器具上的开关、分阀或总阀,避免恢复供气后室内充满易燃气而发生严重事故。

(2)当发现实验室里有可燃气泄漏时,应立即停止使用,切断电源,撤离人员并迅速开门窗通风,检查泄漏处并及时修理;在故障未完全排除前,不准点火,也不得接通电源。

(3)如果由于易燃气管道或开关装配不严,引起着火时,应立即关闭通向漏气处的开关或阀门,切断气源,然后用湿布或石棉纸覆盖以扑灭火焰。

(4)反应过于剧烈时,应适当控制加料速率和反应温度,采取必要的冷却措施;不要随意按比例放大反应。

(5)在用玻璃仪器组装实验装置时(尤其是大多数有机合成实验),认真检查,确保玻璃仪器和接口处没有破损。

(6)常压操作时,不能在密闭体系内进行反应或加热,并经常检查实验装置是否被堵塞;减压蒸馏时,不能用平底烧瓶、锥形瓶等不耐压容器作为接收瓶或反应瓶;蒸馏时不能将液

体蒸干,避免局部过热发生炸裂。

此外,可以参考附录 1:2017 年版《易制爆危险化学品名录》详细了解易燃易爆危险品信息。

(三)中毒的预防及处理

大多数化学药品都具有一定的毒性,中毒主要通过呼吸道和皮肤接触有毒物品而对人体造成伤害。预防中毒应做到以下几点:

(1)实验前对试剂的物理化学性质、毒性、危险性等基本信息进行了解,称量和使用时佩戴手套、口罩、防护眼镜,并使用正确的称量器具,操作尽量在通风橱内进行。

(2)对于反应过程中可能生成有毒气体的实验应加气体吸收或处理装置,并将尾气导出室外。

(3)使用盛装汞的仪器,如温度计、气压计等,要防止仪器破裂及汞的流失,溅洒汞的地方应迅速撒上硫黄或石灰糊。

假如已发生中毒,原则上按照如下分类进行初步处理,然后尽快送医院医治:

(1)有毒物质溅入口中尚未咽下时,立即吐出,并用大量水清洗口腔;如已吞下,根据中毒物质的性质给以合适的解毒剂(在指导下进行),然后立即送医院救治。

(2)腐蚀性毒物中毒时,对于强酸性物质,先饮大量水,然后服用氢氧化铝膏、鸡蛋清;对于强碱性物质,也应先饮大量水,然后服用醋、酸果汁、鸡蛋清;不论是酸还是碱中毒,都应该再多喝牛奶,不要吃呕吐剂。

(3)刺激剂及神经性毒物中毒时,先喝牛奶或鸡蛋清使之立即冲淡或缓和,再用硫酸镁(约 30 g,一大匙)溶于一杯水,口服催吐;有时也可用手指深入喉部促使呕吐,然后立即送医院救治。

(4)吸入气体中毒时,将中毒者迅速移至室外或空气流通好的地方,解开衣领和纽扣呼吸新鲜空气;吸入少量氯气或溴蒸气时,可用碳酸氢钠溶液漱口;中毒较严重的尽快就医。

(四)灼伤的预防及处理

皮肤接触了高温、低温或腐蚀性物质后均可能被灼伤。为避免灼伤,在接触这类物质时,应戴好防护手套和眼镜。发生灼伤时原则上按照下面的情况分别处理:

(1)被碱灼伤时,先用大量水清洗,再用 1%~2%的乙酸或硼酸溶液冲洗,接着用水清洗,最后涂上烫伤膏。

(2)被酸灼伤时,先用大量水清洗,再用 1%~2%的碳酸氢钠溶液冲洗,然后涂上烫伤膏。

(3)被热水、热油、蒸汽等烫伤时,立即小心地将被热液浸透的衣裤、鞋袜脱掉,用洁净的冷水喷洒伤处或将伤处浸入清洁的冷水中(半小时左右),然后涂上烫伤膏。尽可能不要挑破水泡或表皮,以免引起细菌感染。为了防止烫伤处起水泡,可先用食醋或鸡蛋清涂擦患处;如果水泡已经被擦破,用消毒过的纱布覆盖伤处,然后送医院治疗。

(4)被活泼金属钠灼伤时,用镊子将小块的钠迅速移走,用无水乙醇擦洗后再用大量水冲洗,最后涂上烫伤膏。

(5)被溴灼伤时,先用大量水冲洗,再用无水乙醇擦洗或用 2%的硫代硫酸钠溶液洗至灼伤处呈白色,然后涂上甘油或鱼肝油软膏加以按摩。

(6)当酸性/碱性/腐蚀性/高温液体溅到眼睛里时,立即用大量水清洗(实验室一般都配有洗眼器),然后立即就医。

三、化学药品的危险性和管理

(一)化学药品的危险性

有些化学药品有一定的危险性,包括易燃、易爆、强氧化性、腐蚀性、毒性、致癌物质、放射性等,其中一些药品同时具有几种危险性。我国对这些危险化学品进行了详细分类并用国际通用的标志进行区分,详细内容可以参考国标文件《化学品分类和危险性公示(通则)》(GB 13690—2009)。药品的危险性标志都会印在化学药品、试剂的标签和外包装上,实验人员应熟悉表 0-2 所列的“化学药品常见危险性标志”,快速对未知化学品进行危险性分析和判断。

表 0-2 化学药品常见危险性标志

序号	危险特性	象形图	序号	危险特性	象形图	序号	危险特性	象形图
1	爆炸危险		4	加压气体		7	警告	
2	燃烧危险		5	腐蚀危险		8	健康危险	
3	加强燃烧危险		6	毒性危险		9	危害水环境	

(二)化学试剂的储存与管理

(1)易爆品:宜单独储存,量少时可与一般毒害品同库分区储存,与火(热、电)源隔离,防雨(水)、曝晒、撞击、摩擦、震动等,禁用铁质工具开箱,库房应阴凉、通风、干燥。多硝基化合物加 35%~75%的蒸馏水做稳定剂,冬天要保暖。叠氮钠要防潮。

(2)氧化剂:宜单独储存,禁与易燃品、还原剂、易爆品和酸类混储,应与火(热、电)源隔离,防撞、防震,储于小于 80% 相对湿度的阴凉、通风、干燥库内。 NaNO_2 、 KNO_2 、 NH_4NO_3 、过氧化物应隔离储存。有机过氧化物应单独储存,冬天要保暖。

(3)遇水易燃品:宜单独储存,禁与酸、氧化剂、易爆品混储,禁与水接触,储于阴凉、通风、干燥、遮光库内,相对湿度小于 80%,要防潮。保险粉与钠、钾、钠汞齐等隔离储存。钾、钠存于煤油或蜡中。铯、铷、锂放熔封管中或固体蜡中,再存于铁听中。其他可存于密封柜或塑料袋中。

(4)易燃液体:宜单独储存,与易爆品、氧化剂、酸隔离存放,防晒,并与火(热、电)源隔离,夏季要降温,凝固点低的冬天要防冻。禁用铁工具开箱和穿铁钉鞋入库,应用铜制工具开箱。一级易燃品和二级易燃品宜分库储存。闪点 $<28\text{ }^\circ\text{C}$ 的应储于地下室。

(5)易燃固体物品:宜与氧化剂、酸、易爆品隔离储存,与火(热、电)源相隔离,防止日光直射。库房应阴凉、干燥、通风。铝粉、镁粉、五硫化磷应防水。

(6)自燃品:宜分别单独储存在与火(电、热)源隔离的阴凉、通风、散热的库房内,禁与酸、氧化剂接触,开包装应用铜制工具,防止撞击、摩擦、倾倒。黄磷应存于水中。三乙基铝等金属有机化合物应密封在非铁质的金属容器内。

(7)毒害品:与易爆品、氧化剂、易燃品、酸隔离储存。剧毒品应专柜或专库存放于阴凉、通风、干燥、遮光处,实行“五双”管理。

(8)腐蚀性物品:与易爆品、氧化剂、易燃品、自燃品隔离储存。无机物与有机物、酸与碱需要分开储存。卤化磷与氯化铬酰隔离存放。冰乙酸、溴水、甲醛等在冬天应保暖。库内应阴凉、通风、干燥,室温低于 35 ℃。

(9)放射性物品:X 射线机等放射性器材应存放在用铅板或铅玻璃防护的专库中。同位素源(含废源)、放射性试剂等物质应储存在特殊专库内的密封铅罐中,并在铅罐外用铅砖围住,库房内射线年剂量应小于 0.05 伦琴,库房应阴凉、通风、干燥,防止光照射,并与火(热、电)源隔离,实行“五双”管理。

综上所述,实验安全是每个实验人员和实验室负责人都需要时刻警惕的问题,也是实验顺利开展的重要保障,所有进入实验室的人员务必严格遵守实验守则,并提前学习相关的安全知识,对有危险的化学品、物品、操作做到心中有数并进行有效防护。附录 2 是“常见的危险化学品及有毒有害物质的基本信息和防护措施”,供读者参考。

第一章 材料化学创新实验

实验一:沉淀法制备具有微/纳结构的氧化锌材料

【目的要求】

- (1)了解沉淀法制备纳米粉体材料的实验原理。
- (2)掌握沉淀法制备纳米氧化锌的过程和化学反应原理。
- (3)掌握油浴冷凝回流装置的搭建。
- (4)了解纳米晶体的基本表征手段——扫描电子显微镜(SEM)、X射线衍射(XRD)和透射电子显微镜(TEM)。

【实验背景与原理】

氧化锌(ZnO)是一种重要的直接带隙宽禁带(3.37 eV,对应于 387 nm 的紫外波长) n 型半导体金属氧化物,常温下激发能为 60 meV,透明度较高,且具有优异的发光性能,在发光二极管、液晶显示器、薄膜晶体管等产品中已有广泛应用。近年来,低维(零维、一维、二维)ZnO 纳米材料由于具有新颖的性质已经引起了人们广泛的研究兴趣,且在纳米发电机、紫外激光器、传感器、催化和燃料电池等领域得到应用。在生活中,ZnO 是一种使用广泛的物理防晒剂,通过吸收和散射来屏蔽紫外线。其吸收紫外线的原理是:ZnO 价带上的电子可以接受紫外线波段的能量激发而发生跃迁。而其对紫外线的散射主要和材料的尺寸有关,当尺寸远小于紫外线的波长时,粒子就可以将作用于它的紫外线向各个方向散射,从而有效减少紫外线的强度,因此,纳米级 ZnO 材料在防晒应用上有着显著的优势。

值得指出的是,在目前的研究中,ZnO 是氧化物半导体中微/纳结构最为丰富和多样的一种材料,已报道的形貌包括纳米带、纳米棒、纳米梳、纳米环、纳米管、纳米线、纳米钉、纳米笼等,如图 1-1 所示^[1]。其独特的维度效应使其具有多种特性,可综合光电、压电、热电、铁电、铁磁、传感、催化等性质。微/纳结构的 ZnO 兼具较高的热稳定性和化学稳定性而被广泛应用于各种器件的制备和各种催化剂及其载体上。

从晶相和结构上看,已报道的 ZnO 晶体包括六方纤锌矿、立方闪锌矿和岩盐矿 3 种,其中最常见的是六方纤锌矿结构,如图 1-2 所示^[2]。由图可知,每个 Zn 原子和相邻的 4 个 O 原子构成一个四面体,占据一半的四面体孔隙。从晶面能角度来看,ZnO 的(0001)面表面能最低,因而在晶体生长过程中沿[0001]方向生长最快,容易在制备时得到一维纳米线或纳米棒状产物^[3]。同时,由于 ZnO 表面存在大量缺陷,有大量的活性吸附位用于俘获气体分子或其他小分子,该结构特性决定了其在光催化、气相催化、气敏传感、生物传感等领域的广

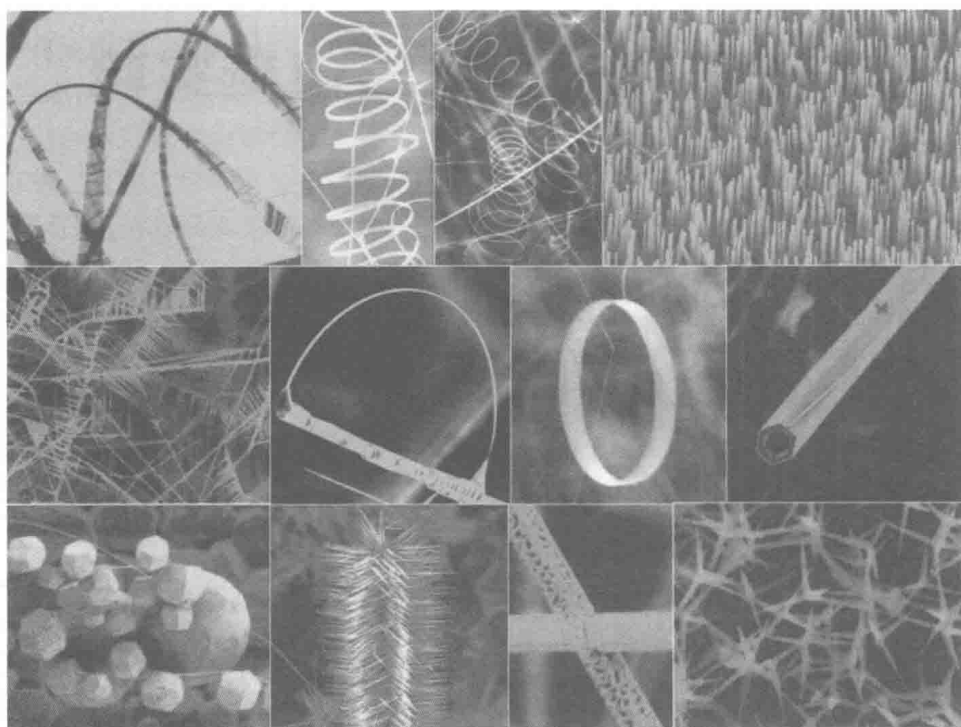


图 1-1 不同形貌的 ZnO 纳米材料^[1]

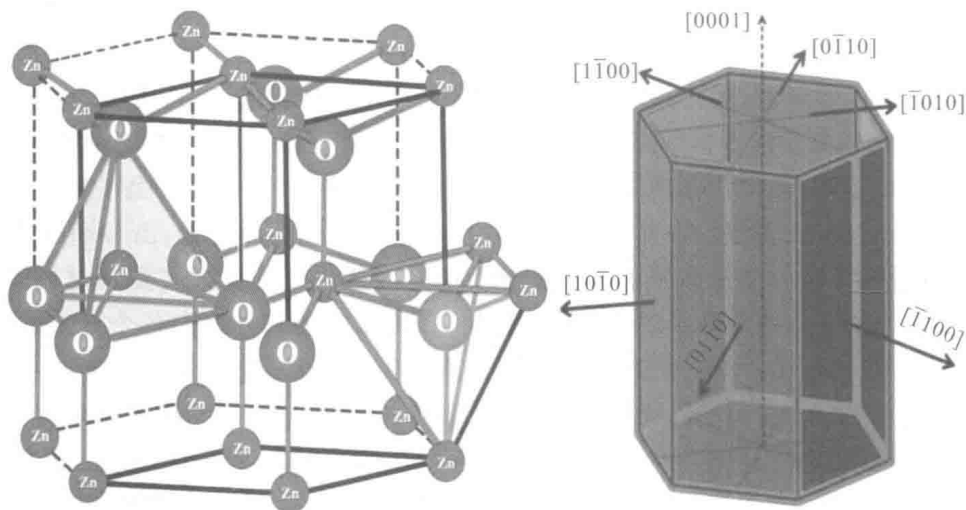


图 1-2 六方纤锌矿 ZnO 的晶体结构和生长方向^[2]

泛应用^[4]。

通常, ZnO 的制备方法主要有气相沉积法和液相法。沉淀法是液相合成法的一种, 是制备超细微粒广泛采用的一种方法。沉淀法是指包含一种或多种离子的可溶性盐溶液, 当加入沉淀剂后, 或在一定温度下使溶液发生水解, 形成不溶性的氢氧化物、水合氧化物或盐类从溶液中析出, 并将溶剂和溶液中原有的阴离子洗去, 经热分解或脱水即得到所需的化合物粉体。常见的沉淀剂有: 氨水($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、氢氧化钠(NaOH)、尿素 $[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]$ 、碳酸铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3]$ 、碳酸钠(Na_2CO_3)、草酸铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4]$ 等。沉淀法的最大特点是: 成核

快、易控制、工艺及设备简单、产品综合成本低等,可制得高纯度的纳米粉体,易实现工业化生产。均匀沉淀法是利用化学反应使溶液中的构晶离子由溶液中缓慢均匀地释放出来。加入的沉淀剂不是立即在溶液中发生沉淀反应,而是在加热的情况下缓慢水解,在溶液中均匀地反应。

纳米颗粒在液相中的形成和析出可以分为两个过程:一个是核的形成过程,称为成核过程;另一个是核的长大过程,称为生长过程。当溶液中构晶离子的溶度积远远大于其相应的溶度积常数时,溶液呈过饱和状态,这时由静电作用等粒子相互作用形成微小的晶核;晶核形成后,溶液中的构晶离子不断向晶核表面扩散,并沉积在晶核上,使晶核逐渐长大为纳米颗粒。这两个过程的有效控制对于产物的晶相、尺寸和形貌是非常重要的。

沉淀法制备 ZnO 常用的原料是可溶性的锌盐,如硝酸锌 $[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2]$ 、氯化锌 (ZnCl_2) 、醋酸锌 $[\text{Zn}(\text{Ac})_2]$ 。常用的沉淀剂有 NaOH 、 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 。一般情况下,锌盐在碱性条件下只能产生 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 沉淀,不能得到 ZnO 晶体,要得到 ZnO 晶体通常需要进行高温煅烧。均匀沉淀法通常使用 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 作为沉淀剂,通过 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 分解在反应过程中产生 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 与锌离子反应生成沉淀。反应如下:



OH^- 的生成:



CO_3^{2-} 的生成:



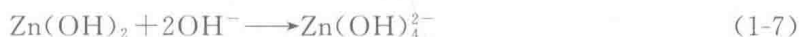
形成先驱物碱式碳酸锌的反应:



热处理后得产物 ZnO:



本实验将采用 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 和 NaOH 反应得到 $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$, 并通过热分解制备 ZnO 纳米晶体。用 NaOH 作为沉淀剂一步法直接制备纳米 ZnO 的反应如下:



该实验方法过程简单,不需要煅烧处理就可得到具有微/纳结构的 ZnO 晶体。

【仪器与试剂】

主要配套仪器及设备:加热磁力搅拌器、油浴控温加热装置、台式离心机、电子天平、超声仪和电热鼓风干燥箱。

所需玻璃仪器及耗材:回流冷凝管、单颈圆底烧瓶(150 mL)、玻璃棒、烧杯(100 mL)、磁子、玻璃培养皿、塑料离心管和塑料一次性滴管。

主要试剂:六水合硝酸锌 $[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、氢氧化钠(NaOH)、无水乙醇均为分析纯试剂,实验用水为去离子水。

本实验所使用的化学试剂均为商品化试剂,使用时未经任何处理。

【实验步骤】

(1)室温下,在 100 mL 烧杯中称取 1.5 g $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (5 mmol),然后加入

40 mL去离子水,搅拌,得到无色澄清的 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 溶液。

(2)室温下,在 100 mL 烧杯中称取 0.8 g NaOH(20 mmol),然后加入 40 mL 去离子水,搅拌,得到无色澄清的 NaOH 溶液。

(3)室温下,将 NaOH 溶液转移至 150 mL 圆底烧瓶中,在磁力搅拌下将 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 溶液快速滴加至圆底烧瓶中得到白色的悬浊液。

(4)将圆底烧瓶转移至 80 °C 油浴中,搭建冷凝回流装置,反应约 1 h,得到白色浑浊液。

(5)反应结束停止加热,待圆底烧瓶冷却后,将白色悬浊液离心(6 000 r/min,6 min),去除上清液,并将白色沉淀物用去离子水超声洗涤、离心(6 000 r/min,6 min)2次以去除可能的杂质。最后,将白色沉淀均匀分散在 30 mL 无水乙醇中,待干燥后得到白色粉体。

(6)对白色粉体产物分别进行 XRD 和 SEM 表征,有条件的情况下可对产物超声分散后进行 TEM 表征。

【注意事项】

(1)根据本实验的精度要求,称量时选择精度为 0.01 g 的电子天平即可;使用天平前注意查看并调整水平。

(2)根据本实验的精度要求,可用 40 g 去离子水代替 40 mL 去离子水配制溶液。

(3)NaOH 属于强碱,具有强腐蚀性,称量时注意不要洒落出来;一旦洒出来要及时处理,用实验纸擦拭、溶解、稀释、中和。

(4)放置烧杯、烧瓶于磁力搅拌装置前务必使转速归零,然后放在中间慢慢调大转速,直至出现稳定的液体旋涡。

(5)冷凝回流装置“由下至上”搭建,保持垂直不倾斜;冷凝水“下进上出”。

【结果分析与数据处理】

图 1-3 所示是所得白色粉体的 XRD 图谱。全部衍射峰与六方结构 ZnO 的标准图谱(JCPDS No.70-2551)相吻合,晶格常数 $a=b=0.3249\text{ nm}$, $c=0.5207\text{ nm}$ 。六方结构的 ZnO 在 $30^\circ\sim 40^\circ$ 之间有 3 个特征衍射峰,其强度比约为 1:1:2。从图谱中还可以看出,所有衍射峰均比较尖锐,说明合成的 ZnO 粉体不需要煅烧就具有良好的结晶度。

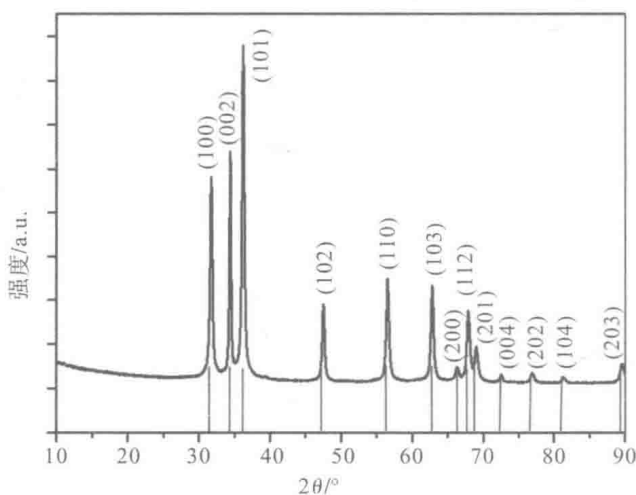


图 1-3 本实验所得纳米 ZnO 粉体的 XRD 图谱