

# 无机材料合成与制备

陈光、刘海涛、彭旭镨

温州大学化学与材料工程学院材料研究所

2021.03.08

## 实验一（1，2） 水热法合成 $\text{TiO}_2$ 纳米粉体材料（8 学时）

实验目的：

- 1、了解水热法制备纳米氧化物的原理及实验方法
- 2、研究  $\text{TiO}_2$  纳米粉制备的工艺条件
- 3、学习用 X-射线衍射法(XRD)确定产物的物相种类。

实验原理：

水热法(Hydrothermal Synthesis)，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，通过对反应体系加热、加压(或自生蒸气压)，创造一个相对高温、高压的反应环境，使得通常难溶或不溶的物质溶解，并且重结晶而进行无机合成与材料处理的一种有效方法。

1840s: 英国地质学家 Roderick Murchison 是第一位使用“水热”一词来描述高温、高压条件下地壳中的岩石矿物形成的学者。845 年: K. F. E. Schafhäütl 发现水热条件下形成的石英微晶。1851 年: De Senarmont 将水热法引入到地质学研究中。1928 年: 德国人理查德纳肯进行了高压釜中水晶生长的研究。1943 年: 水晶生产工业化。1948 年: 成功地合成了自然界中不存在的沸石，开辟了分子筛技术这一新的研究领域。

在水热体系中发生的化学反应具有更快的反应速率。由于在水热条件下反应物反应性能的改变、活性的提高，水热合成方法可以制备其他方法难以制备的某

些物质。

纳米二氧化钛问世于 20 世纪 80 年代，粒径多为 10-50nm，粒子较细，吸收紫外线的能力比普通  $\text{TiO}_2$  强得多，同时，纳米二氧化钛以它独特的光学催化性能及其电磁性能使其在催化剂、紫外线吸收剂、抗菌剂、气敏传感器、光电池等领域具有广泛的应用前景。研究开发二氧化钛纳米材料具有重要的现实意义。

钛酸四丁酯中加入水后，发生水解反应，形成水合二氧化钛颗粒，在水热体系中，水合二氧化钛的结晶水脱去，生成纳米二氧化钛微晶。控制水解速度和水热条件，可以制备得到不同粒径和晶型的产品。

### 实验仪器：

50ml 内衬聚四氟乙烯不锈钢压力釜 12 套，恒温箱（带控温装置），X-射线粉末衍射仪，50ml 烧杯 24 个，100ml 烧杯 2 个，50ml 量筒 5 个，24 个磁力搅拌器（配搅拌子）6 台，塑料刻度吸管 24 个。

### 实验试剂：

钛酸四丁酯，无水乙醇，2M 盐酸溶液。

### 实验步骤：

量取 4ml 钛酸四丁酯倒入反应釜的内衬后，以体积比 1:5 量取 20ml 去离子水，将去离子水倒入内衬和钛酸四丁酯混合后，放入不锈钢外套密封，放入烘箱中，反应温度为  $150^\circ\text{C}$ ，保温时间为 5h。样品自然冷却后去除清液，将二氧化钛纳米晶体凝胶，用无水乙醇清洗 2~3 遍，干燥研磨获得纳米二氧化钛粉末晶体。用 X-射线粉末衍射仪测定产物的物相，利用物质的 XRD 衍射数据库或者文献对照样品的结果，确定目标产物是否是  $\text{TiO}_2$ 。

### 讨论与思考：

- 1、水热法合成无机材料具有哪些特点？
- 2、用水热法合成  $\text{TiO}_2$  纳米粉体材料过程中，哪些因素影响产物的粒子大小及其分布？

## 实验二（1, 2）低温燃烧合成 $\text{YMnO}_3$ 粉体(8 学时)

### 实验目的：

- 1、了解低温燃烧合成超细粉体的原理及方法
- 2、熟悉 sol-gel 的制备过程

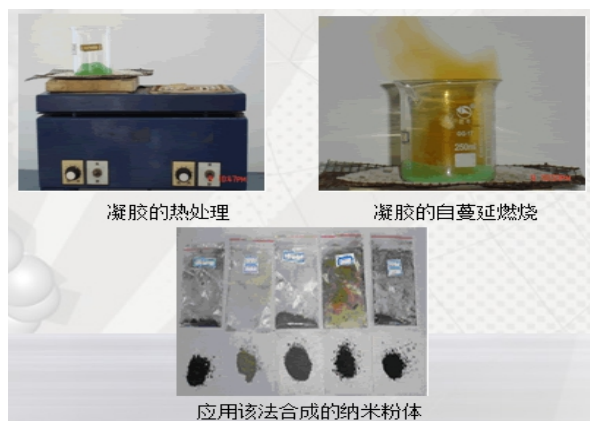
### 实验原理：

低温燃烧合成(LCS)是相对于自蔓延高温合成(SHS)而提出的一种新型材料制备技术,其主要过程是将可溶性金属盐(主要是硝酸盐)与燃料(如尿素、柠檬酸、氨基乙酸等)溶入水中,然后将溶液迅速加热直至溶液发生沸腾、浓缩、冒烟和起火,整个燃烧过程可在数分钟内结束。其产物为疏松的氧化物粉体。LCS 初始点火温度低,且能在分子水平上混合前驱体液各组分,可合成用 SHS 技术难以合成的多组元纳米级氧化粉体,因此近年来得到了广泛的重视。

LCS 技术基于氧化-还原反应原理,其中硝酸盐(硝酸根离子)为氧化剂;同时,溶液中有有机燃料还充当了络合剂的作用,有效地保证了各相组元发生外爆炸式的氧化还原热反应,产生的大量热量促使产物以晶相形成,产生的大量气体使得产物存在大量的气孔,最终有利于高活性纳米粉体的形成。

$\text{YMnO}_3$  是一种具有类钙钛矿型晶体结构的复杂金属氧化物,作为一个新兴的巨磁电阻材料体系和磁电复合材料体系,其蕴涵的理论背景及应用前景受到学术界的广泛重视。

本实验是采用柠檬酸盐法制备 sol-gel,从而得到的 gel 进行 LCS 反应,得到目标产物  $\text{YMnO}_3$  粉体。



### 实验仪器：

50ml 烧杯 10 个；10ml 量筒 5 个；分析天平 1 台；滴管若干；磁力加热搅拌器 5 台；烘箱 1 个。

### 实验试剂：

柠檬酸,  $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ ； 4:1 稀硝酸溶液； 硝酸锰溶液,  $Mn(NO_3)_2$ ； 氧化钇,  $Y_2O_3$ ； 去离子水,  $H_2O$ 。

### 实验步骤：

$YMnO_3$  超细粉体的低温燃烧合成工艺流程如图 1 所示：

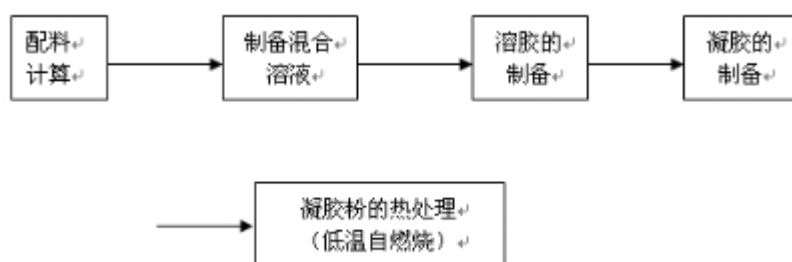


图 1 YMO 粉末的制备工艺流程图

具体步骤如下：

#### (1) 配料计算：

按最终制得产物量 2g 作为计算基准。

溶胶-凝胶法所需原料均为硝酸盐，部分硝酸盐不能直接得到，可用其氧化物溶于稀硝酸得到；部分硝酸盐易潮解，使用前预先去除里面的水分，但注意不能损失硝酸盐本身带的结晶水。实验所制物质为  $YMnO_3$ ，则摩尔比  $Y:Mn=1:1$ ，按化学计量计算实验中所需药品的质量。

#### (2) 制备混合溶液

a. 溶解：（i）按计算值称量  $Y_2O_3$ ，放入 50ml 烧杯中，随即于此烧杯中加入 7ml 4:1 稀硝酸溶液，将烧杯放置于磁力加热搅拌器上进行搅拌（设置搅拌温度  $50^{\circ}C$ ，转速 100~300 转/分），直到得到无色透明溶液。

b. 混合：量取 2.6ml  $Mn(NO_3)_2$  溶液，缓慢加入到上一步制得的无色透明溶

液中，继续搅拌 10 分钟。

### （3）溶胶的制备

#### a. 柠檬酸的加入：

按照硝酸盐混合液中金属离子总摩尔数与柠檬酸分子摩尔数之比为 1：1.1 称量所需柠檬酸，用 10 ml 去离子水溶解（微加热），配置成所需的柠檬酸溶液。将配制好的柠檬酸溶液用滴管逐滴滴入放置在磁力搅拌器搅拌的混合液中，控制滴定速度为每秒 2 滴，即控制反应速度。

#### b. 溶胶的制备

柠檬酸溶液滴定结束后，继续搅拌 30 分钟。

### （4）凝胶的制备：

溶胶放入烘箱中烘 24 小时，箱内温度设置为 65 °C，制成淡黄色干凝胶。

### （5）凝胶粉的热处理：

将上述得到的干凝胶留适量在烧杯中，磨细，置于磁力加热搅拌器上加热，设置温度为 130 °C，约数秒钟后凝胶干粉自燃烧，燃烧后为黑色粉末。

### （6）将得到粉体拍照粘贴于实验报告中。

**注意：观察自燃烧时，不要让身体离烧杯太近，以免烧伤。**

思考题：1. 溶胶-凝胶粉末的细度、均匀性受哪些因素的影响？

2. 自蔓延燃烧的优缺点是什么？

## 实验三（1,2） $\text{Cu}_2\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{SnS}_4$ 五元半导体化合物的溶剂热合成

（8 学时）

### 一. 实验目的

- 1、掌握硫族半导体化合物的溶剂热合成方法；
- 2、掌握高压反应罐的使用方法；
- 3、掌握产物的分离、提纯方法。

### 二. 实验原理

金属硫族化合物半导体材料由于其具有一系列优异的物理和化学特性以及在光电子器件和生物医学领域所存在的巨大的应用前景，目前已经发展为物理学、化学以及材料学等许多学科最活跃的研究领域之一。

二元硫族化合物及其固溶体是研究最早也是最为成熟的热电材料之一。如  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  是一种重要的硫族无机半导体材料，在室温下的带隙能为  $1.33\text{eV}$ 。随着硫化铋( $\text{Bi}_2\text{S}_3$ )的纳米化，不仅能引起吸收波长与荧光发射发生蓝移，还能产生非线性光学响应,并增强纳米粒子的氧化-还原能力，具有更优异的光电催化性能,在发光材料、非线性光学材料、光催化材料等方面有着广泛的应用前景。

水热与溶剂热合成硫族化合物粉体是一种非常有效的方法，易于制备出纯度高、晶型好、单分散、形状以及大小可控的纳米微粒。同时，由于反应在密闭的高压釜中进行，有利于有毒体系中的合成反应，如可以避  $\text{H}_2\text{S}$  对环境的污染。但水热法存在有明显的不足，该法往往只适用于氧化物材料制备。

三元铜铟硫（ $\text{CuInS}_2$ ）是 I -III-VI<sub>2</sub> 半导体化合物材料，具有黄铜矿结构，由于其出色的光电特性，近年来引起了科研工作者很大的兴趣。 $\text{CuInS}_2$  作为一个带隙为  $1.53\text{eV}$  的三元半导体材料，与太阳光谱密切匹配，且对温度的变化不敏感，因此不需要添加其他元素来调整其禁带宽度，从而简化了太阳能电池生产过程，提高了生产稳定性，另外还有较大的吸收系数。与  $\text{CdTe}$ 、 $\text{PbS}$ 、 $\text{CuInSe}_2$  等其他太阳能电池材料相比， $\text{CuInS}_2$  不含任何有毒成分，不会对环境造成负担。

二次大战期间，德国化学家建立了工业化的水晶水热生产方法后，水热合成方法逐渐受到人们的注意。随后，Bibby 等人首次报道了从非水体系中合成沸石的方法，从而拉开了非水体系进行溶剂热合成无机材料的序幕。Schafer 和 Sheldrick 等人早期以碱金属和碱土金属作为平衡阳离子，在水热条件下合成了 1.4 和 1.5 主族金属元素与硫和硒形成的三元硫属化物。Koils 等人探索了在超临界氨体系下硫属化物的合成，通过硫单质氧化过渡金属得到了

含过渡金属的三元和四元硫属化物，丰富了硫属化物的合成。

溶剂热合成已成为近年来硫属化物的重要合成方法，通过选择合适的反应介质，不仅能极大地提高反应物的溶解度与扩散度，加快反应进程，而且还能影响硫属阴离子骨架的结构。但是影响硫属化物溶剂热合成的因素复杂，平衡阳离子、反应介质、反应温度等，通常它们的作用都是相互的，单独研究一个因素对合成的影响是很困难的。

通过溶剂热合成反应合成的亚稳相多元金属硫属化物，特殊的结构赋予了其特殊的物理性能和化学性能，必然会在催化材料、生物活性材料、光电转换材料等方面发挥巨大的作用，创造更大的经济效益。

本实验利用溶剂热合成法，选择 N,N-二甲基甲酰胺（DMF）为溶剂，氯化亚铜（CuCl）为铜源，氯化亚铁（FeCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O）为铁源，氯化锰（MnCl<sub>2</sub>）为锰源，氯化亚锡（SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O）为锡源，L-半胱氨酸（C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>N<sub>0</sub>S）为硫源，分别溶于溶剂 DMF 中，研究不同的 x 值，不同反应温度和时间对溶剂热合成反应的影响。

### 三. 仪器和试剂

#### 1、仪器

50mL 反应釜（内衬聚四氟乙烯），电子天平、10mL 量筒、塑料刻度滴管、玻璃搅拌棒、50mL 烧杯、200mL 烧杯、磁力搅拌器、离心机、真空泵、减压过滤装置、烘箱。

#### 2、原料及试剂

N,N-二甲基甲酰胺（DMF），氯化亚铜（CuCl），氯化亚铁（FeCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O），氯化锰（MnCl<sub>2</sub>），氯化亚锡（SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O），L-半胱氨酸（C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>N<sub>0</sub>S）

### 四. 实验步骤

1. 准确计算称量所需的原料，将无机盐溶解于 10 ml DMF 中，不断搅拌，作为溶液 A。
2. 称取半胱氨酸溶解于 10ml DMF（滴加 2M HCl 至溶解），然后慢慢地加入到溶液 A 中。
3. 补足至 40mL,不断地搅拌均匀，加入到 50ml 的内衬聚四氟乙烯的反应釜中。
4. 密封，在不同温度和反应时间下进行溶剂热反应，然后自然冷却至室温。用蒸馏水洗涤 3 次，然后用无水乙醇洗涤 3 次。最后在 60℃ 的真空干燥箱中干燥。
5. 表征。

## 实验四 高温固相法制备 $\text{La}_{10}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 发光粉 (1)、(2)

(8 学时)

### 1. 实验目的和要求

- [1] 掌握高温固相合成法制备无机粉体的方法;
- [2] 了解发光粉的发光机理;
- [3] 了解 XRD 在物相分析中的应用。

### 2. 实验原理

#### 1) 发光现象

发光就是物体把吸收的能量转化为光辐射的过程。当材料受到诸如光照、外加电场或电子束轰击等的激发后,吸收外界能量,处于激发状态,它在跃迁回到基态的过程中,吸收的能量会通过光或热的形式释放出来。如果这部分能量是以光的电磁波形式辐射出来,即为发光,而具有这种发光行为的物质就称为发光材料,发光材料也被称为荧光体或磷光体。通常,发光材料包括基质、发光中心(激活剂)两个主要部分。发光的物理过程从发光行为角度可简单理解为:如图 1 所示,发光中心吸收激发能量,并将其转化为辐射发光和非辐射的晶格热震动能,而从能级跃迁的角度理解则可认为:如图 2 所示,发光中心吸收激发光的能量跃迁到激发态,然后从激发态又以能级辐射跃迁的形式回到基态并发出光,或以非辐射的形式回到基态。

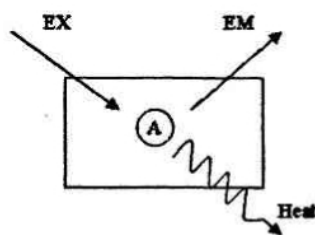


图 1 一种发光中心 A 在它的基质晶格中的  
发光行为

EX-激发, EM-发射(辐射回到基态),

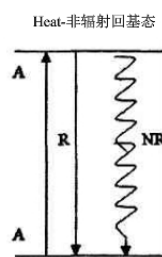


图 2 发光中心 A 能级示意图

R-辐射回到基态, NR-非辐射回到基态

#### 2) $\text{Eu}^{3+}$ 的发光特性

稀土元素因具有特殊的发光特性,在光致发光、电致发光、X 射线发光、阴极射线发光等方面有广泛应用。稀土元素的发光特性取决于其 4f 轨道上电子的特性,其电子组态为  $4f^n 5s^2 5p^6$ ,随着 n 值的增加,表现出不同的电子跃迁形式及众多的跃迁能阶。稀土元素离子的 4f 亚层外,还有  $5s^2$ 、 $5p^6$  电子层,由于后者的屏蔽作用,使 4f 亚层受化合物中的晶体场



或配位场影响较小，三价稀土发光中心基本是孤立的。这造成了它的能级结构基本保持自由离子的特征，在不同基质中的变化较小，发光基本都是线谱。 $4f$  电子在不同能级之间的跃迁，产生了大量的吸收和荧光光谱跃迁，很适合作为激光和发光材料的激活剂离子。

$\text{Eu}^{3+}$  离子是研究最多，应用最广泛的一种红色发光激活剂，其能级结构简单，发光单色性好、量子效率高。 $\text{Eu}^{3+}$  的最外层电子组态为  $4f^6$ ，它的发射通常呈现为位于红色区域的线峰，这使得它在照明和显示中得到了重要的应用。

### 3) 稀土发光材料的制备方法

#### a. 高温固相反应法

高温固相反应法是发光材料的一种传统的合成方法。固相反应通常取决于材料的晶体结构以及缺陷结构，而不仅是成分的固相反应性。固相反应的充分必要条件是反应物必须相互接触，即反应是通过颗粒界面进行的。反应物颗粒越细，其比表面积越大，从而有利于固相反应的进行。另外，其它一些因素如温度、压力、添加剂、射线的辐照等也是影响固相反应的重要因素。固相反应一般包括以下四个步骤：(1)固相界面的扩散；(2)原子尺度的化学反应；(3)新相成核；(4)固相的输运及新相的长大。决定固相反应的两个重要因素是成核和扩散速度。固相反应所制得的荧光粉一般需要进行一下后处理工作，如粉碎、选粉、洗粉、包覆、筛选等工艺。

高温固相反应法的优点是工艺流程简单，不需要复杂的设备，适合于工业批量生产；缺点是煅烧温度高，保温时间长，对设备要求高，粒径分布不均匀，粒子容易团聚。

#### b. 水热法

液相法是目前实验室和工业生产中较为广泛采用的方法。通常是让溶液中的不同分子或离子进行反应，产生固体产物，成为所需粉体的前驱体，经热处理得到发光材料。液相法具有设备简单、原料易得、产物纯度高、化学组成可准确控制等优点。但液相法存在工艺流程长、对环境污染大、颗粒易团聚等缺点。液相法主要包括溶胶-凝胶法、沉淀法、燃烧法、水热法、喷雾热解法和微乳液法等。

水热法 (Hydrothermal Method) 指的是在密闭的体系中，以水为介质，加热至一定的温度 ( $100\sim 1000^{\circ}\text{C}$ ) 时，在水蒸发 (气化) 后自身产生的压强 ( $1\sim 100\text{MPa}$ ) 下，体系的物质进行化学反应，产生新的物相或者新的物质的一种合成方法。在高温高压下，水处于临界或超临界状态，反应活性提高。一系列中、高温，高压水热反应的开拓及其在此基础上开发出来的水热合成，已成为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合成的越来越重要的途径。

水热反应有如下特点：(1)水热条件下反应物反应性能改变，活性提高，水热合成有可能代替固相合成以及难于进行的合成反应，并产生一系列的合成方法；(2)水热条件下中间态、介稳态以及特殊物相易于生成，易于合成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、高蒸汽压且不能在融体中生成的物质、高温分解相在水热低温条件下晶体化生成；(4)水热的低温、等压、溶液条件，有利于生长极少缺陷、取向好、完美的晶体，且合成产物结晶度高，易于控制产品晶体的粒度；(5)易于调节水热条件下的环境气氛，有利于低价态、中间价态与特殊价态化合物的生成，并能均匀地进行掺杂。水热反应通常在反应釜中进行。在合成中，反应物混合物占反应釜密闭空间的体积分数称为装填度，它与反应的安全性有关，在试验中要保持反应物处于液相传质状态，同时又要防止装填度过高而使反应系统的压力超出安全范围，一般装填度在 60~80%。

## 2. 主要实验仪器、器材及药品

[1] 设备：硅碳棒电炉 1 台，分析天平 4 台，玛瑙研钵 4 个，10ml 刚玉坩埚 50 个。紫外观察箱 1 台，X-射线粉末衍射仪 1 台。

[2] 试剂：氧化镧（99.99%），氧化铕（99.99%），硅酸（AR），硼酸（GR）无水乙醇（AR）。

## 3. 实验步骤、内容

[1] 根据基质化合物的化学式，按照化学计量比计算原料的质量（精确到小数点后四位），准确称取各原料以及适量助熔剂，于玛瑙研钵中与无水乙醇研磨混合，移入带盖的刚玉坩埚内，在 1000℃ 高温炉中煅烧 3h，冷却后取出，充分研磨，再于 1100℃ 高温炉中煅烧 6h，降温冷却后研细即得试样。制备工艺如图 3 所示：

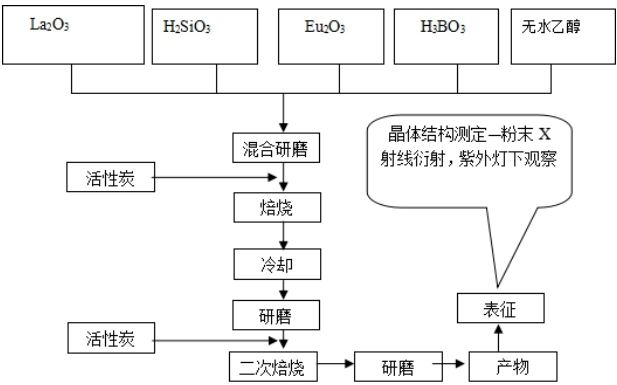


图 3 试样制备工艺流程图

[2] X-射线粉末衍射测试及发光性质观察。

[3] 用 Origin 软件对 XRD 衍射数据进行分析，分析合成产物的物相种类及结晶性能。