

材料科学与工程（新能源材料）专业 实验指导书



材料科学与工程（新能源材料）教研室

2014年01月

目 录

新能源材料基础实验

实验一 绪论	1
实验二 水热法制备二氧化钛纳米材料	9
实验三 粉体粒度分布的测定.....	11
实验四 再沉淀制备有机半导体微粒.....	13
实验五 材料紫外可见光谱测试.....	18
实验六 材料红外性能测试.....	22
实验七 溶胶-凝胶法制备TiO ₂ 纳米薄膜材料.....	27
实验八 钢铁表面化学镀镍工艺实验.....	30
实验九 电化学方法沉积镍工艺实验.....	32
实验十 铝膜的热蒸发沉积.....	34
实验十一 磁控溅射制备氧化物薄膜.....	40
实验十二 线性电位扫描法测定银在 KOH 溶液中的电化学反应	44
实验十三 交流阻抗法测量电极过程参数.....	46

新能源材料专业实验

实验一 敏化太阳能电池制备及性能测试.....	48
实验二 硅太阳能电池制备及性能测试.....	54
实验三 锂电池电极材料的制备及性能表征.....	57

实验一 绪论

一、 实验目的

- 1、了解实验的基本程序
- 2、了解实验室安全知识
- 3、掌握实验数据处理方法

二 、实验的基本程序

1、实验预习

实验前要理解实验原理、了解实验过程和步骤、主要仪器的使用方法和注意事项，写好预习报告。预习报告要求包括完成实验报告的四个部分，包括是实验目的、实验原理、实验步骤、列出相关数据表格。只有写好预习报告才允许进入实验室进行实验。实验前的充分准备是做好实验的前提。

2、实验操作

在了解仪器的操作原理与使用方法及注意事项的基础上，根据实验原理与要求调整仪器，进行仪器观察和测量，并将原始数据记录在预先设计的数据表上，实验后将其整理写入报告。对异常现象要特别关注，遇到一些不能解释的现象要多加探讨。

如果操作中出现不正常现象（如烧焦味、异常声音等）要及时向指导老师报告。

操作完毕，得到指导老师对测试数据认可，并把所用的实验仪器整理好以后，方可离开实验室。

3、实验报告

完成实验报告是一个实验成功的最后一步，仅有完整的测量数据不一定能顺利地得出预期的结果。

实验报告是实验的书面文件，包括实验名称、实验者姓名、实验日期和实验正文。实验正文包括实验目的、实验原理、实验内容和步骤、实验结论，回答思考题和讨论题。

实验原理要在自己理解的基础上，简单地进行概括，切忌连篇照抄。实验原理要理解透彻，实验内容和步骤要明白无误。

对实验中所用的主要仪器设备、规格和编号要作好记录，这样可以培养选用仪器的能力。

写报告时要把记录的实验数据整理后写入报告，对得到的实验结果要作出适当的讨论。

三、实验室安全知识概述

（一）实验室安全常识

在实验室中，经常与毒性很强、有腐蚀性、易燃烧和具有爆炸性的化学药品直接接触，常常使用易碎的玻璃和瓷质器皿以及在煤气、水、电等高温电热设备的环境下进行着紧张而细致的工作，因此，必须十分重视安全工作。

1. 进入实验室开始工作前应了解气瓶门、水阀门及电闸所在处。离开实验室时，一定要将室内检查一遍，应将水、电、气的开关关好，门窗锁好。

2. 使用煤气灯时，应先将火柴点燃，一手执火柴紧靠近灯口，一手慢开煤气门。不能先开煤气门，后燃火柴。灯焰大小和火力强弱，应根据实验的需要来调节。用火时，应做到火着人在，人走火灭。

3. 使用电器设备（如烘箱、恒温水浴、离心机、电炉等）时，严防触电；绝不可用湿手或在眼睛旁视时开关电闸和电器开关。应该用试电笔检查电器设备是否漏电，凡是漏电的仪器，一律不能使用。

4. 使用浓酸、浓碱，必须极为小心地操作，防止溅出。用移液管量取这些试剂时，必须使用橡皮球，绝对不能用品口吸取。若不慎溅在实验台上或地面，必须及时用湿抹布擦洗干净。如果触及皮肤应立即治疗。

5. 使用可燃物，特别是易燃物（如乙醚、丙酮、乙醇、苯、金属钠等）时，应特别小心。不要大量放在桌上，更不要在靠近火焰处。只有在远离火源时，或将火焰熄灭后，才可大量倾倒易燃液体。低沸点的有机溶剂不准在火上直接加热，只能在水浴上利用回流冷凝管加热或蒸馏。

6. 如果不慎倾出了相当量的易燃液体，则应按下法处理：

(1) 立即关闭室内所有的火源和电加热器。

(2) 关门，开启小窗及窗户。

(3) 用毛巾或抹布擦拭洒出的液体，并将液体拧到大的容器中，然后再倒入带塞的玻璃瓶中。

7. 用油浴操作时，应小心加热，不断用温度计测量，不要使温度超过油的燃烧温度。

8. 易燃和易爆物质的残渣（如金属钠、白磷、火柴头）不得倒入污物桶或水槽中，应收集在指定的容器内。

9. 废液，特别是强酸和强碱不能直接倒在水槽中，应倒入废液桶，若倒入水槽，应用大量自来水冲洗水槽及下水道。

10. 毒物应按实验室的规定办理审批手续后领取，使用时严格操作，用后妥善处理。

（二）实验室灭火法

实验中一旦发生了火灾切不可惊慌失措，应保持镇静。首先立即切断室内一切火源和电源。然后根据具体情况正确地进行抢救和灭火。常用的方法有：

1. 在可燃液体燃着时，应立即拿开着火区域内的一切可燃物质，关闭通风器，防止扩大燃烧。若着火面积较小，可用抹布、湿布、铁片或沙土覆盖，隔绝空气使之熄灭。但覆盖时要轻，避免碰坏或打翻盛有易燃溶剂的玻璃器皿，导致更多的溶剂流出而再着火。

2. 酒精及他可溶于水的液体着火时，可用水灭火。
3. 汽油、乙醚、甲苯等有机溶剂着火时，应用石棉布或砂土扑灭。绝对不能用水，否则反而会扩大燃烧面积。
4. 金属钠着火时，可把砂子倒在它的上面。
5. 导线着火时不能用水及二氧化碳灭火器，应切断电源或用四氯化碳灭火器。
6. 衣服烧着时切忌奔走，可用衣服、大衣等包裹身体或躺在地上滚动，以灭火。
7. 发生火灾时应注意保护现场。较大的着火事故应立即报警。

（三）实验室急救

在实验过程中不慎发生受伤事故，应立即采取适当的急救措施。

1. 受玻璃割伤及其他机械损伤：首先必须检查伤口内有无玻璃或金属等物碎片，然后用硼酸水洗净，再擦碘酒或紫药水，必要时用纱布包扎。若伤口较大或过深而大量出血，应迅速在伤口上部和下部扎紧血管止血，立即到医院诊治。

2. 烫伤：一般用浓的（90%~95%）酒精消毒后，涂上苦味酸软膏。如果伤处红痛或红肿（一级灼伤），可用橄榄油或用棉花沾酒精敷盖伤处；若皮肤起泡（二级灼伤），不要弄破水泡，防止感染；烙伤处皮肤呈棕色或黑色（三级灼伤），应用干燥而无菌的消毒纱布轻轻包扎好，急送医院治疗。

3. 强碱（如氢氧化钠，氢氧化钾）、钠、钾等触及皮肤而引起灼伤时，要先用大量自来水冲洗，再用5%乙酸溶液或2%乙酸溶液涂洗。

4. 强酸、溴等触及皮肤而致灼伤时，应立即用大量自来水冲洗，再以5%碳酸氢钠溶液或5%氢氧化铵溶液洗涤。

5. 如酚触及皮肤引起灼伤，应该用大量的水清洗，并用肥皂和水洗涤，忌用乙醇。

6. 若煤气中毒时，应到室外呼吸新鲜空气，若严重时应立即到医院诊治。

7. 水银容易由呼吸道进入人体，也可以经皮肤直接吸收而引起积累性中毒。严重中毒的征象是口中有金属气味，呼出气体也有气味；流唾液，牙床及嘴唇上有硫化汞的黑色；淋巴腺及唾液腺肿大。若不慎中毒时，应送医院急救。急性中毒时，通常用碳粉或呕吐剂彻底洗胃，或者食入蛋白（如1升牛奶加3个鸡蛋清）或蓖麻油解毒并使之呕吐。

8. 触电：触电时可按下述方法之一切断电路：

（1）关闭电源；

（2）用干木棍使导线与受害者分开；

（3）使受害者和土地分离，急救时急救者必须做好防止触电的安全措施，手或脚必须绝缘。

（四）实验室操作常识

1. 挪动干净玻璃仪器时，勿使手指接触仪器内部。

2. 量瓶是量器，不要用量瓶作盛器。带有磨口玻璃塞的量瓶等仪器的塞子，不要盖

错。带玻璃塞的仪器和玻璃瓶等，如果暂时不使用，要用纸条把瓶塞和瓶口隔开。

3. 洗净的仪器要放在架上或干净纱布上晾干，不能用抹布擦拭；更不能用抹布擦拭仪器内壁。

4. 除微生物实验操作要求外，不要用棉花代替橡皮塞或木塞堵瓶口或试管口。

5. 不要用纸片覆盖烧杯和锥形瓶等。

6. 不要用滤纸称量药品，更不能用滤纸作记录。

7. 不要用石蜡封闭精细药品的瓶口，以免掺混。

8. 标签纸的大小应与容器相称，或用大小相当的白纸，绝对不能用滤纸。标签上要写明物质的名称、规格和浓度、配制的日期及配制人。标签应贴在试剂瓶或烧杯的 2 / 3 处，试管等细长形容器则贴在上部。

9. 使用铅笔写标记时，要在玻璃仪器的磨砂玻璃处。如用玻璃蜡笔或水不溶性油漆笔，则写在玻璃容器的光滑面上。

10. 取用试剂和标准溶液后，需立即将瓶塞严，放回原处。取出的试剂和标准溶液，如未用尽，切勿倒回瓶内，以免带入杂质。

11. 凡是发生烟雾、有毒气体和有臭味气体的实验，均应在通风橱内进行。橱门应紧闭，非必要时不能打开。

12. 用实验动物进行实验时，不许戏弄动物。进行杀死或解剖等操作，必须按照规定方法进行。绝对不能用动物、手术器械或药物开玩笑。

13. 使用贵重仪器如分析天平、比色计、分光光度计、酸度计、冰冻离心机、层析设备等，应十分重视，加倍爱护。使用前，应熟知使用方法。若有问题，随时请指导实验的教师解答。使用时，要严格遵守操作规程。发生故障时，应立即关闭仪器，请告知管理人员，不得擅自拆修。

14. 一般容量仪器的容积都是在 20℃ 下校准的。使用时如温度差异在 5℃ 以内，容积改变不大，可以忽略不计。

（五）玻璃仪器的洗涤及各种洗液的配制法

实验中所使用的玻璃仪器清洁与否，直接影响实验结果，往往由于仪器的不清洁或被污染而造成较大的实验误差，甚至会出现相反的实验结果。因此，玻璃仪器的洗涤清洁工作是非常重要的。

1. 初用玻璃仪器的清洗

新购买的玻璃仪器表面常附着有游离的碱性物质，可先用洗涤灵稀释液、肥皂水或去污粉等洗刷再用自来水洗净，然后浸泡在 1%~2% 盐酸溶液中过夜（不少于 4 小时），再用自来水冲洗，最后用蒸馏水冲洗 2~3 次，在 80~100℃ 烘箱内烤干备用。

2. 使用过的玻璃仪器的清洗

（1）一般玻璃仪器：如试管、烧杯、锥形瓶等（包括量筒），先用自来水洗刷至无污物；再选用大小合适的毛刷沾取洗涤灵稀释液或浸入洗涤灵稀释液内，将器皿内外（特

别是内壁)细心刷洗,用自来水冲洗干净后,蒸馏水冲洗2~3次,烤干或倒置在清洁处,干后备用。凡洗净的玻璃器皿,不应在器壁上带有水珠,否则表示尚未洗干净,应再按上述方法重新洗涤。若发现内壁有难以去掉的污迹,应分别试用下述各种洗涤剂予以清除,再重新冲洗。

(2)量器:如移液管、滴定管、量瓶等。使用后应立即浸泡于凉水中,勿使物质干涸。工作完毕后用流水冲洗,去附着的试剂、蛋白质等物质,晾干后浸泡在铬酸洗液中4~6小时(或过夜),再用自来水充分冲洗、最后用水冲洗2~4次,风干备用。

(3)其他:具有传染性样品的容器,如病毒、传染病患者的血清等沾污过的容器,应先进行高压(或其他方法)消毒后再进行清洗。盛过各种有毒药品,特别是剧毒药品和放射性同位素等物质的容器,必须经过专门处理,确知没有残余毒物存在方可进行清洗。

3. 洗涤液的种类和配制方法

(1)铬酸洗液(重铬酸钾-硫酸洗液,简称为洗液)广泛用于玻璃仪器的洗涤。常用的配制方法有下述四种:

①取100mL工业浓硫酸置于烧杯内,小心加热,然后小心慢慢加入5g重铬酸钾粉末,边加边搅拌,待全部溶解后冷却,贮于具玻璃塞的细口瓶内。

②称取5g重铬酸钾粉末置于250mL烧杯中,加水5mL,尽量使其溶解。慢慢加入浓硫酸100mL,随加随搅拌。冷却后贮存备用。

③称取80g重铬酸钾,溶于1000mL自来水中,慢慢加入工业硫酸100mL(边加边用玻璃棒搅动)。

④称取200g重铬酸钾,溶于500mL自来水中,慢慢加入工业硫酸500mL(边加边搅拌)。

(2)浓盐酸(工业用):可洗去水垢或某些无机盐沉淀。

(3)5%草酸溶液:用数滴硫酸酸化,可洗去高锰酸钾的痕迹。

(4)5%~10%磷酸三钠($\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$)溶液:可洗涤油污物。

(5)30%硝酸溶液:洗涤 CO_2 测定仪器及微量滴管。

(6)5%~10%乙二胺四乙酸二钠($\text{EDTA}-\text{Na}_2$)溶液:加热煮沸可洗脱玻璃仪器内壁的白色沉淀物。

(7)尿素洗涤液:为蛋白质的良好溶剂,适用于洗涤盛蛋白质制剂及血样的容器。

(8)酒精与浓硝酸混合液:最适合于洗净滴定管,在滴定管中加入3mL酒精,然后沿管壁慢慢加入4mL浓硝酸(比重1.4),盖住滴定管管口,利用所产生的氧化氮洗净滴定管。

(9)有机溶剂:如丙酮、乙醇、乙醚等可用于洗去油脂、脂溶性染料等污痕。二甲苯可洗脱油漆的污垢。

(10)氢氧化钾的乙醇溶液和含有高锰酸钾的氢氧化钠溶液:是两种强碱性的洗涤液,对玻璃仪器的侵蚀性很强,清除容器内壁污垢,洗涤时间不宜过长。使用时应小心慎重。上述洗涤液可多次使用,但是使用前必须将待洗涤的玻璃仪器先用水冲洗多次,除去肥皂、

去污粉或各种废液。若仪器上有凡士林或羊毛脂时，应先用纸擦去，然后用乙醇或乙醚擦净后才能使用洗液，否则会使洗涤液迅速失效。例如：肥皂水，有机溶剂（乙醇、甲醛等）及少量油污都会使重铬酸钾-硫酸洗液变成绿色，减低洗涤能力。

四、实验数据处理

实验中我们得到的测量数据都是含有误差的数值，对这些数值不能随意取舍，应反映出测量值的准确度，因此记录测量数据、计算及表示测量结果时，对所记数据的位数有严格的要求，应能大致反映出测量误差或不确定度的大小。

测量分为直接测量和间接测量。直接测量是把待测量与同类的标准量进行比较的过程，得到待测量值的大小和单位，例如用游标卡尺测量物体的长度、用天平测量物体的质量；间接测量的待测量则是由若干直接测量的量经过一定的函数关系运算获得，例如圆柱体的体积。

（一）有效数字的概念

在测量结果的数字表示中，由准确数字加一位估计数字（也叫估读数字、欠准数字，可疑数字），便组成了有效数字。

例如用毫米分度钢直尺测量某长度，正确的读法除了确切地读出有刻线的位数之外，还应估读一位，即读到 $1/10\text{mm}$ 。如测得某长度为 34.7mm ，这表明 34 是根据直尺刻度读出的，是可靠的准确数字。而最后的 7 是估计数字，因而是可疑的、有误差的。但它又是具有意义的，不能舍去，我们也称之为“有效”。所以该长度的测量结果 34.7mm 为三位有效数字。若记为 34.70mm 则是错误的，这一种记法把数字“0”当作估计读数，不符合测量仪器实际的准确度。同样的道理，若用该钢直尺测得某长度正好是 35mm ，应当记为 35.0mm ，因为 35 是准确数字，而读出最小分度值后的估读数字是“0”。

滴定管或移液管的最小刻度为 0.1ml ，量筒的最小刻度为 1ml ，所以滴定管或移液管的读数有四位有效数字，而量筒的读数只能有三位有效数字了。例如当用 25mL 移液管移取溶液时，应记录为 25.00mL ；用量筒量取 25mL 溶液，应记录为 25.0mL 。

由于测量不确定度的数量级只在可疑位，因此，有效数字越多，测量的相对不确定度越小，测量准确度越高。实验的测量记录、数所处理、结果报告中表示出的有效数字都必须正确。

表示有效数字，要注意以下几点：

1. 数字“0”的有效性

在数字中间和末位出现的“0”都是有效数字，如 $38.6\text{mm} \neq 38.60\text{mm}$ ，它们分别是三位和四位有效数字。但用来确定小数点位置的“0”，即第一个非零数字之前的“0”不算有效数字。例如： $21.5\text{mm}=0.0215\text{m}=0.0000215\text{km}$ 都是三位有效数字。由此可见，有效数字的位数与小数点的位置无关，移动小数点位置变换单位时，有效数字的位数不变。

2. 使用科学记数法

如果一个数值很大而有效数字位数又不多时,数字的大小与有效数字的表示就会发生矛盾。如测量一电阻,其阻值大约 200000Ω ,有效数字却只有 3 位,为了正确表示出其有效数字和数量级,应采用科学记数法,即表示成 $2.00 \times 10^5 \Omega$ 。又如 0.000633 mm ,应表示成 $6.33 \times 10^{-4} \text{ mm}$ 。

(二) 测量记录的有效数字

1. 游标类量具,有效数字最后一位为游标分度值;
2. 数字显示仪表直接读取其数显值;
3. 具有步进式标度盘的仪表一般应直读其示值。
4. 米尺、指针式仪表这类的刻度式仪器,要根据实验条件和实验者的判别能力进行估读,一般要估读到最小分度值的 $1/2 \sim 1/10$ (不能估读到 0.1 分度以下)。

(三) 有效数字的运算规则

1. 加减规则

在同一单位下,加、减运算结果的最后一位,和参与运算的各数中末位数位最高的那一位一致。

如: $N=15.43-4.263+503.2-87$, 结果是 427,

算式中加了下划线的数字是可疑数。根据保留一位可疑数的原则,可得加、减运算的结果应该是保留到各数中可疑位最高的那一位(即结果保留小数点后位数应与小数点位数最少者相同)。

2. 乘、除运算结果的有效数字位数,和参加运算的各数中有效位数最少的相同。

如 $N=4.326 \times 5.64 / 32.44 = 0.752$

3. 开方或乘方,结果有效数字位数不变,对数尾数的位数应与真数的有效数字尾数相同。
4. 准确数与常数及一些系数不影响有效数字,但在具体运用时所取数字的位数不得少于测量所得的各因子中有效数字最少的那个因子的数位。
5. 为提高计算的准确性,在运算过程中应比按有效数字运算规则的多保留一位,以防止由于多次取舍引入计算误差,但运算最后仍应舍去。运用电子计算器运算时,要对其运算结果进行修约,保留适当的位数,不可将显示的全部数字作为结果。

6. 尾数的舍入法则——“四舍六入五成双”法则

尾数小于 5 则舍,大于 5 则入,等于 5 则把尾数凑成偶数,即 5 前为偶数应将 5 舍去,5 前为奇数应将 5 进位,若 5 后面还有不为 0 的数,则不管前面数字奇偶一律进位。

例如将下列数据取两位有效数字

$7.3500 \rightarrow 7.4$, $7.4500 \rightarrow 7.4$, $7.4501 \rightarrow 7.5$

五、思考题

- 1、实验的基本程序有哪些步骤？
- 2、实验室发生火灾时，如何灭火和抢救？
- 3、强酸、强碱不慎接触皮肤引起灼伤，如何处理？

实验二 水热法制备二氧化钛纳米材料

一、实验目的

- 1、了解水热法的基本原理及其在纳米材料制备中的应用；
- 2、培养科学兴趣和科技创新能力；
- 3、增进对纳米科技的了解和兴趣。

二、实验原理

水热法简介

水热法是19世纪中叶地质学家模拟自然界成矿作用而开始研究的。1900年后科学家们建立了水热合成理论，以后又开始转向功能材料的研究。目前用水热法已制备出百余种晶体。水热法又称热液法，属液相化学法的范畴。是指在密封的压力容器中，以水为溶剂，在高温高压的条件下进行的化学反应。通常反应温度范围为100–400℃，压力从大于0.1MPa直至几十几百MPa。即提供一个在常压条件下无法得到的特殊的物理化学环境，使前驱物在反应系统中得到充分的溶解，形成原子或分子生长基元，从而成核结晶。水热法制备出的纳米晶，晶粒发育完整、粒度分布均匀、颗粒之间团聚少，原料较便宜，可以得到理想的化学计量组成材料，颗粒度可以控制，生产成本低。

三、实验试剂与仪器

- 1、**实验试剂**：硫酸氧钛、尿素、氢氧化锂、去离子水、
- 2、**实验仪器**：水热釜、烘箱、搅拌器、磁子、烧杯、天平、

四、实验过程

- 1、6.26g硫酸氧钛与80ml蒸馏水混合、搅拌，直至溶液变得比较澄清，然后用滤纸过滤，得到硫酸氧钛水溶液。
- 2、将0.1g尿素和0.336g氢氧化锂溶于20ml蒸馏水中配成溶液。
- 3、取5ml第一步得到的硫酸氧钛水溶液放置于50ml的小烧杯，加入15ml的蒸馏水，然后在搅拌条件下，缓慢加入20ml第二步得到的尿素和氢氧化锂的水溶液，得到白色的沉淀。
- 4、将上述产物溶液转移到55ml的水热釜中，拧紧水热釜，并将其放置于150度的烘箱中，保温2个小时。
- 5、待水热釜冷却至室温，打开水热釜，将产物取出，并用蒸馏水洗至中性，得到质子钛

酸盐钛纳米片。

五、注意事项

- 1、注意水尤其其他有机溶剂的填充量不能超过80%，实验前先检查反应釜的密封性以及烘箱的温度控制系统。
- 2、氢氧化锂有腐蚀性，实验请注意安全。
- 3、反应釜一定要降到室温才能打开

实验三 粉体粒度分布的测定

一、实验目的

1. 了解粒度分布测试的基本方法和基本知识
2. 掌握用激光粒度分布仪测定粉体粒度分布的基本原理和操作方法

二、实验原理

激光粒度分布仪是基于激光（波长 $0.6328\mu\text{m}$ ）散射原理测量粒度分布的一种仪器。BT-9300S 激光粒度分布仪的工作原理如图 1 所示：从 He-Ne 激光器发出的激光束经扩束镜后会聚在针孔，针孔将滤掉所有的高阶散射光，只让空间低频的激光通过。然后，激光束成为发散的光束，该光束遇到傅立叶透镜后被聚焦。当样品池内没有颗粒时，光束将被聚焦在环形光电探测器的中心；当样品池内有颗粒样品时，会聚的光束会有一部分被颗粒散射到环形探测器的各探测单元以及大角探测器上，形成“靶芯”状的衍射光环，此光环的半径与颗粒的大小有关（大颗粒的散射角小，小颗粒的散射角大），衍射光环的强度与相关粒径颗粒的多少有关，通过环形光电接受器阵列就可以接受到这些光能信号，光能信号通过光电探测器转换成了相应的电流信号，送给数据采集卡，该卡将电信号放大，再进行 A/D 转换后送入计算机，计算机用 Mie 散射理论对这些信号进行处理，即得样品的粒度分布。

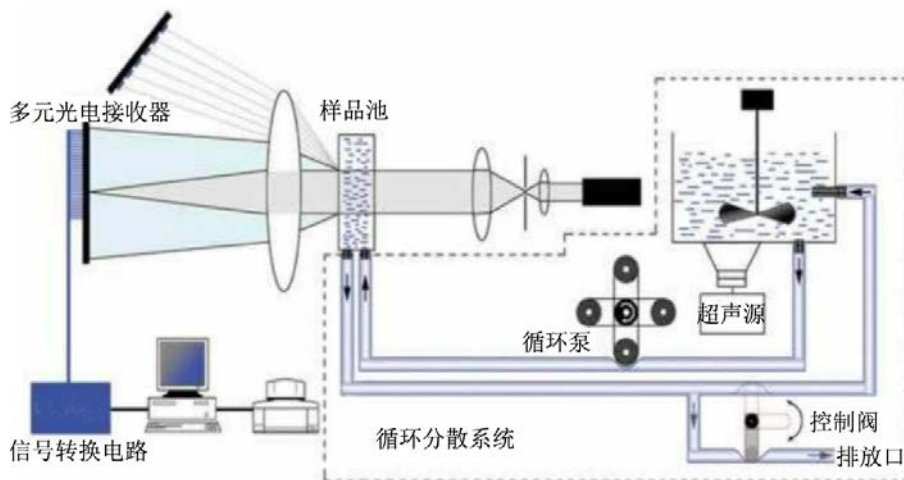


图 1 BT-9300S 激光粒度分布仪的工作原理

三、仪器及材料

- 1、实验仪器：BT-9300S 激光粒度分布仪、电子天平、超声清洗器、烧杯
- 2、实验材料： SiO_2 、 TiO_2 、蒸馏水

四、实验步骤

- 1、接通仪器电源，预热 10-15 分钟。
- 2、打开前盖板，用小块白纸插入光路，检查激光器工作是否正常（白纸上出现一圆形红

色光斑则正常)。

- 3、打开自动循环分散器的电源，向容器中添加约 700ml 水，将超声波分散“时间”调到 3 分钟，将离心泵转速调到 1600 转/分，按“循环”按钮使池中的水充满管路。
- 4、排除气泡。为防止管路中存有气泡影响测试结果，应先将管路中的气泡排除。排除气泡的方法为：先停止循环，打开超声波，会看到有气泡排出，5 秒钟后关闭超声波，重新启动循环，然后再停止循环，打开超声波，如此反复，直到没有气泡排出为止。
- 5、向循环池中加入约 700ml 水，按“循环”按钮使介质处于循环状态，当介质充满管路并从回水口流回循环池后测量“背景”。
- 6、停止循环，向容器中加入样品和适量分散剂，然后打开超声波开关，样品进行 3-5 分钟的分散与均化处理。分散结束后按“循环”按钮启动循环，将分散后的悬浮液连续输送到激光粒度仪的测量区域中。
- 7、启动测试程序进行“浓度”测试，BT-9300S 激光粒度仪的最佳浓度范围为 20-40 之间。若浓度过高或过低则要重新进行调节。
- 8、浓度适宜后，单击“测量-测试”菜单进行粒度分布测试。测试结束后打印结果。
- 9、测试结束后对激光粒度仪进行清洗。再重复上述步骤测量第二种试样的粒度分布。

五、实验结果处理

所测粉体的粒度分布情况

六、注意事项

- 1、样品加入量约为 0.1~0.5g，样品不同加粉量不同。
- 2、分散剂用量不宜过多。
- 3、每测完一个样品，样品池（静态样品池或循环进样器）都必须立即清洗干净，并保持透光面的完整和清洁。

七、思考题

- 1、粒度分析有哪些常用的方法？
- 2、用激光法测定粉体的粒度分布有什么特点？

实验四 再沉淀制备有机半导体微粒

有机半导体微粒子在光伏，光催化，抗癌药物等领域有着广泛的应用价值和前景。通过本实验学生可掌握再沉淀制备有机半导体微粒的方法和原理，并熟悉激光粒径分析仪的使用。

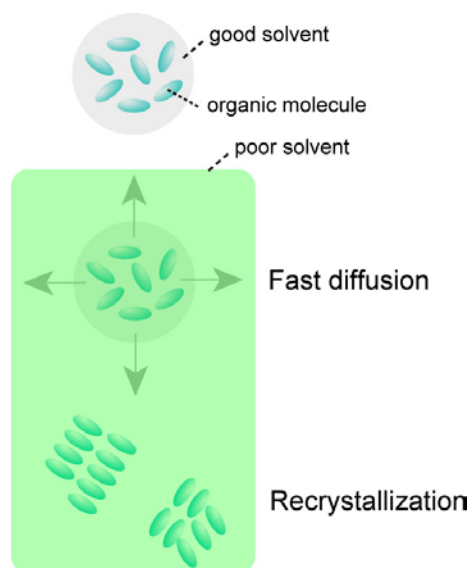
一、实验目的

- 1、掌握再沉淀得原理
- 2、了解影响再沉淀过程的因素
- 3、为材料紫外可见光谱测试准备测试材料
- 4、了解激光粒径分析仪的使用方法
- 5、了解判断微粒生成的现象

二、实验原理

1. 再沉淀原理

物质M可溶解于溶剂SA（如 1-甲基吡咯烷酮）中，但M不能溶解于溶剂SB（如水）中。将一定量的M溶解于SA制成溶液，再将该溶液注入到SB中，保证SB的体积是上述溶液体积的数倍（如十倍）。由于SA和SB是可以互溶的（以任意比例混合），在上述溶液注入到SB的过程中就会发生SA和SB的相互扩散；又由于SB的体积是SA的数倍，所以会造成混合溶剂溶解M的能力大为下降，甚至完全失去溶解能力。这时，本来溶解的M就要从溶液中析出，如果控制析出的条件（如加以搅拌、超声，添加表面活性剂等）就可以使析出的M以微粒（微米甚至纳米尺度）的形式存在。该微粒的形状和大小可通过多种因素控制，除上述的搅拌、超声和表面活性剂外，还可以通过溶质（M）在SA中的浓度、SA和SB的种类及比例以及反应的温度等进行调节。



2. 激光粒径分析仪测试原理

(1) 粒径分析测试在本实验中的意义

通过该实验，提供再沉淀法生成微粒的直观认识和直接证据。理论上，溶液状态下的光散射和衍射十分微弱，不会满足激光粒径分析仪测试的要求；而经过再沉淀后，在混合溶剂中生成了大量的微粒，会产生强烈的光散射和衍射，从而通过激光粒径分析仪得到粒径分布的情况。

(2) BT-9300S 型激光粒度仪的工作原理

BT-9300S 型激光粒度仪是利用激光所特有的单色性准直性及容易引起衍射现象的光

学性质制造而成的。当分散在液体中的颗粒受到激光的照射时，即产生光衍射和散射现象。当衍射和散射光通过富氏透镜后，在焦平面上形成“靶芯”状的衍射光环。衍射光环的半径与颗粒的大小有关，衍射光环光的强度与相关粒径颗粒的多少有关。通过放置在焦平面上的环形光电接收器阵列，就可以接收到不同粒径颗粒的衍射和散射信号。将光电接收器阵列上接收的信号经 A/D 转换等变换后传输给计算机，再用夫朗和费衍射理论和 Mie 散射理论对这些信号进行处理，就可以得到样品的粒度分布。BT-9300S 型激光粒度仪的工作原理图如图 2 所示。

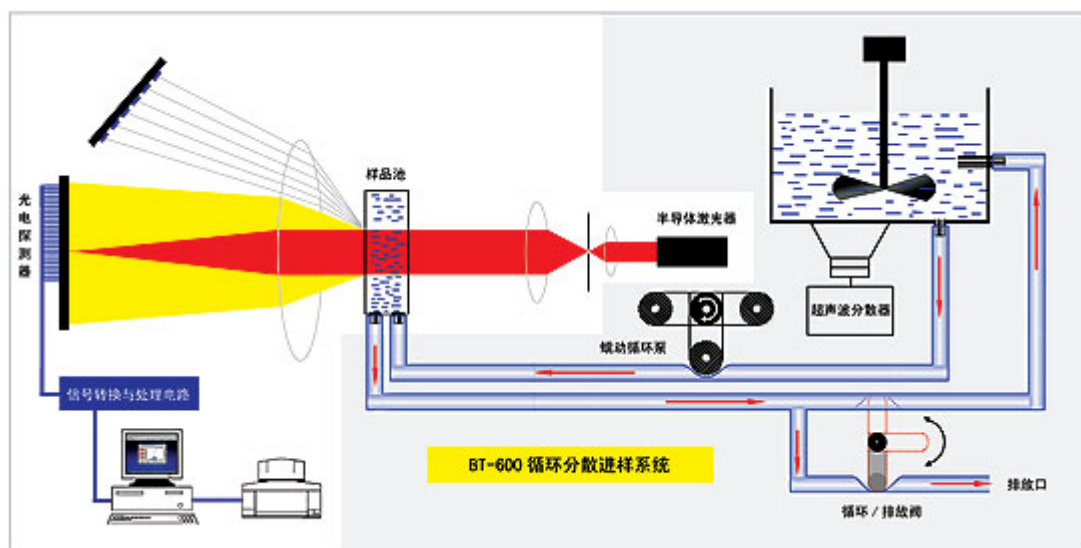


图 2. 激光粒度分析仪工作原理图

(3) 反映颗粒分散系粒度分布的五个 D_m 、 $D_{1/2}$ 、 \bar{D} 、 σ 和 g

图 2.2 实际测量中经常遇到的粒度分布直方图。横坐标表示各粒级的起讫粒度，纵坐标表示该粒级的颗粒所占百分数 $\Delta\Phi/\Delta D$ 。图 2.3 中可以看到一条沿矩形图所做的光滑曲线，这条曲线被称为粒度分布曲线。只有当测量粒度间隔 ΔD 取的无限小时，该曲线才有意义。这条曲线表示的意义是：任意粒度间隔内颗粒的百分数等于曲线下方该间隔内的面积占曲线下方总面积的百分数。在图 2.3 的粒度分布曲线上，有三个特征粒度，分别对应最高点的多数径或最可几径 D_m ，累积百分数为 50% 的中位径 $D_{1/2}$ 和平均径 \bar{D} 。

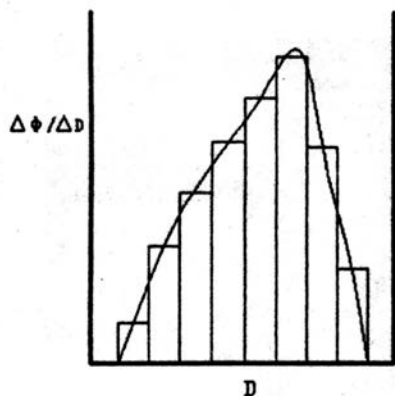


图 3. 粒度间隔相等的粒度分布直方图
 D_m -最多数径， $D_{1/2}$ -中位径， \bar{D} -平均径

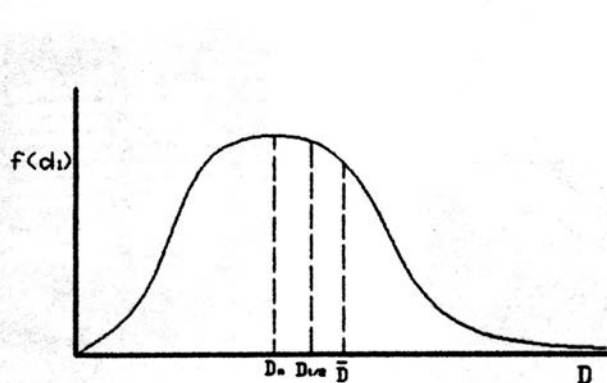


图 4. 粒度分布曲线

已知粒度分布曲线，即可计算 \bar{D} ：

$$\bar{D} = \sum_{i=1}^n f_{di} D_i$$

式中： n -粒度间隔的数目

D_i -每一间隔内的平均径

f_{di} -颗粒在该粒度间隔的个数或质量分数。

这里引入标准偏差 σ ：定义为 D_i 对于平均径 \bar{D} 的二次矩的平方根，即：

$$\sigma = \sqrt{\sum_{i=1}^n f_{(di)} (D_i - \bar{D})^2}$$

σ 反映了分布对于 \bar{D} 的分散程度。 σ 越大，表明粒度分布的分散性越大；反之，粒度分布越集中。当粒度分布曲线关于 D_m 对称时， $D_m = D_{1/2} = \bar{D}$ ，曲线符合正态分布；反之，若曲线不关于 D_m 对称， D_m 、 $D_{1/2}$ 、 \bar{D} 不相同，则表明该曲线的分布有一定的偏度。用 g 表示这种偏度：

$$g = \sum_{i=1}^n f_{(di)} (D_i - \bar{D})^3$$

它实际上是粒径 D_i 关于 \bar{D} 的三次矩。若 $g > 0$ ， $D_m < D_{1/2} < \bar{D}$ ，分布是正偏的；若 $g < 0$ ， $D_m > D_{1/2} > \bar{D}$ ，分布是负偏的。

三、实验方法

1. 溶液的制备

天平分别称取一定量的酞菁或 C_{60} ，加入到磨口带塞锥形瓶中。像其中加入一定量的1-甲基吡咯烷酮溶剂（溶液浓度为0.3 mg/ml，例如3.0 mg酞菁或 C_{60} 、10 mL1-甲基吡咯烷酮）。向锥形瓶内放入磁子后，将锥形瓶塞好，放置磁力搅拌器上搅拌30 min。

注意：a 量取溶剂注意佩戴手套。

b 所用玻璃仪器等应清洁、干燥。

c 搅拌时转速适中。

2. 再沉淀制备酞菁微粒

在等待酞菁及 C_{60} 溶解的过程中，可进行该步骤的准备工作。首先在一烧杯内放入磁子，接着量取一定量的纯水（如20 ml，视加入酞菁溶液的量而定），并倒入已放入磁子的烧杯内。把上述烧杯放在磁力搅拌器上，并测试搅拌情况。等待酞菁及 C_{60} 在1-甲基吡咯烷酮溶液中完全溶解后，量取2 ml酞菁或 C_{60} 溶液，将该溶液注入到正在搅拌的水中，可用滴管等逐滴滴加，也可用量筒进行倾倒。溶液加入完毕后，保持烧杯的搅拌状态约15 min。

注意：a 有条件的情况下，所有操作应在通风橱内完成。

b 烧杯的搅拌速度应该较快，但应注意溶剂的溅出。

c 酞菁溶液应剩余4-5 ml，供后续吸收光谱测试实验使用。

d 所得的酞菁微粒分散液保存，供吸收光谱测试实验使用。

3. C₆₀微粒的粒径测量

1. 接通仪器电源，预热 10-15 分钟；
2. 打开钱盖板，用小块白纸插入光路，白纸上若出现一圆形红色光斑，说明激光器工作正常；
3. 向微量样品池内加入C₆₀微粒悬浮液
4. 浓度调整：BT-9300S激光粒度仪的最佳浓度范围是 20-90 之间，如浓度过高时，加水稀释C₆₀微粒悬浮液，直至浓度合适为止。
5. 如制得的粒径过小，仪器无法测出，则向溶液中滴加少许 1 M 盐酸水溶液后进行测量。

四、实验仪器和药品

1、实验仪器：激光粒径分析仪 BT-9300S、天平、磁力搅拌器及磁子、石英比色皿、烧杯（50 ml）、磨口带塞锥形瓶（50 ml）及玻璃试剂瓶（带盖，30 ml）、容量瓶（10 ml）、量筒（10 ml、20 ml）、滴管

2、实验药品：富勒烯C₆₀、酞菁、乙醇、丙酮、1-甲基吡咯烷酮 等

五、实验步骤

1. 分别称量酞菁及C₆₀
2. 量取 1-甲基吡咯烷酮 溶剂
3. 分别溶解酞菁或C₆₀于 1-甲基吡咯烷酮 中（0.3 mg/ml）
4. 量取纯水
5. 将酞菁或C₆₀溶液加入到搅拌下的纯水中
6. 测量C₆₀微粒的粒径

六、实验结果

1. C₆₀溶液和C₆₀微粒分散液的表现特征
2. C₆₀微粒分散液的粒径分布图，并指出最多数径和平均径

七、注意事项

1. 严格按仪器设备的操作程序要求操作，违规操作致仪器设备损坏者，按规定要赔偿损失。
2. 实验必须二人以上操作，征得教师认可后开始。

八、问题讨论

1. 根据本实验方法并查阅相关资料，思考如要制备C₆₀微粒的分散液，还可选取那些溶剂作为SA和SB？

2. 请问根据再沉淀方法的原理，思考可采取哪些手段来减小所得到的微粒粒径？

实验五 材料紫外可见光谱测试

紫外吸收光谱和可见吸收光谱都属于分子光谱，它们都是由于价电子的跃迁而产生的。利用物质的分子或离子对紫外和可见光的吸收所产生的紫外可见光谱及吸收程度可以对物质的组成、含量和结构进行分析、测定、推断。根据上述原理，紫外可见分光光度计可用于化合物的鉴定、纯度检查、异构物的确定、位阻作用的测定、氢键强度的测定以及其他相关的定量分析。它主要由光源、单色器、样品池（吸光池）、检测器、记录装置组成。

一、实验目的

- 1、了解分光光度计原理
- 2、了解朗伯-比尔（Lambert-Beer）定律
- 3、掌握紫外可见分光光度计测量溶液样品的方法
- 4、掌握紫外可见分光光度计测量固体样品的方法

二、实验原理

1. 朗伯-比尔（Lambert-Beer）定律

紫外可见分光光度法的定量分析基础是朗伯-比尔（Lambert-Beer）定律。即物质在一定波长的吸光度与它的吸收介质的厚度和吸光物质的浓度呈正比。

$$A = -\lg T = -\lg(I/I_0) = E \cdot C \cdot l \quad (\text{溶液}) = E \cdot l \quad (\text{固体})$$

其中 A 为吸光度， T 为透光率， I 和 I_0 为透射光强和入射光强， E 为吸光系数， C 为浓度（对溶液）， l 为光程长度。

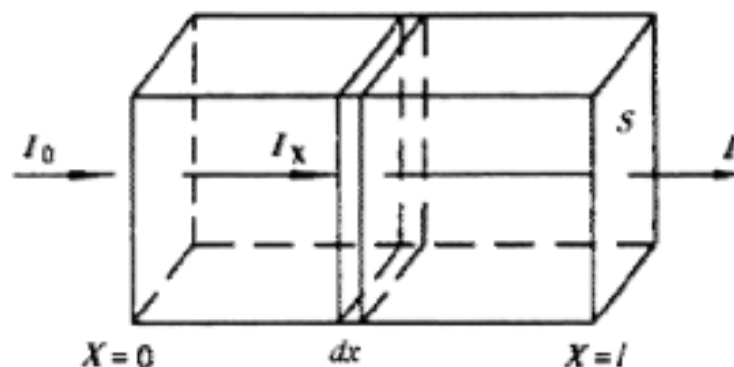


图 1. 光通过截面积 S 厚度 l 的吸光介质

上述定理成立的条件：入射光为平行单色光且垂直照射；吸光物质为均匀非散射体系；吸光质点之间无相互作用；辐射与物质之间的作用仅限于光吸收过程，无荧光和光化学现象发生。

2. 紫外可见分光光度计原理

紫外-可见分光光度计由 5 个部件组成：①辐射源。必须具有稳定的、有足够输出功率的、能提供仪器使用波段的连续光谱，如钨灯、卤钨灯（波长范围 350~2500 纳米），氘灯或氢灯（180~460 纳米），或可调谐染料激光光源等。②单色器。它由入射、出射狭缝、透镜系统和色散元件（棱镜或光栅）组成，是用以产生高纯度单色光束的装置，其功能包括将光源产生的复合光分解为单色光和分出所需的单色光束。③试样容器，又称吸收池。供盛放试液进行吸光度测量之用，分为石英池和玻璃池两种，前者适用于紫外到可见区，后者只适用于可见区。容器的光程一般为 0.5~10 厘米。④检测器，又称光电转换器。常用的有光电管或光电倍增管，后者较前者更灵敏，特别适用于检测较弱的辐射。近年来还使用光导摄像管或光电二极管矩阵作检测器，具有快速扫描的特点。⑤显示装置。这部分装置发展较快。较高级的光度计，常备有微处理机和记录仪等，可将图谱、数据和操作条件都显示出来。测试样品时，通常先进行基线的扫描（样品或参比池内放入参照溶剂或空白透明的固体基板等），来获得背景信息；接着在样品池内放入待测溶液或覆盖样品薄膜的固体基板，这样就能得到溶液中溶质或固体样品薄膜的光吸收或透射情况。

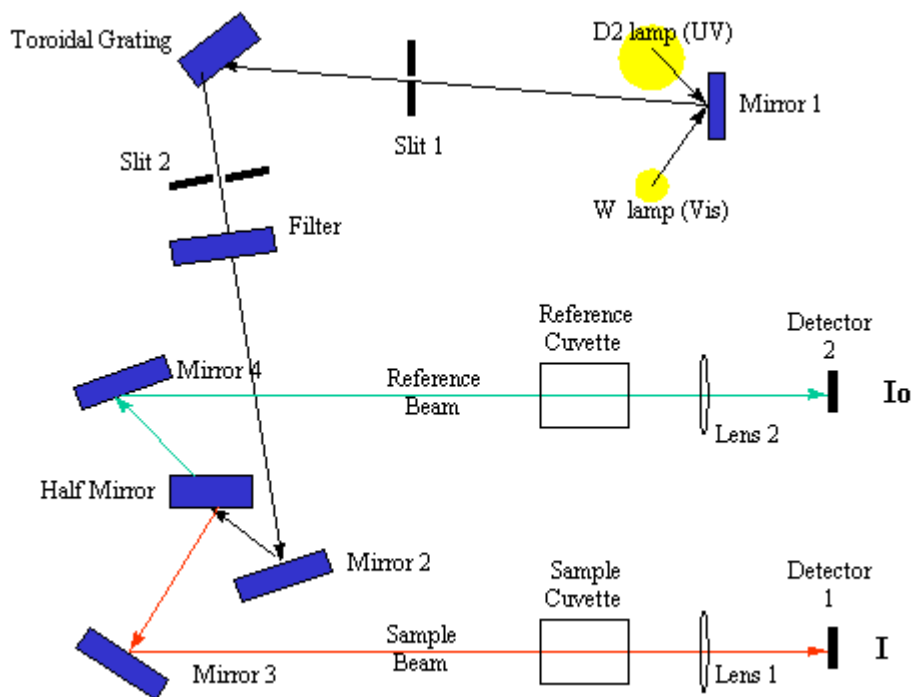


图 2. 紫外可见分光光度计测试原理图

3. 在本实验中该测试的意义

在本实验中，紫外可见光谱的测试除了分析所制得的溶液和微粒分散液的吸收光谱外，更重要的是比较两者的不同。由于在溶液状态，溶质分子间及溶质与溶剂分子间的相互作用不同于微粒分散液，通过比较两者的光谱，可以得到微粒生成的间接证据。

三、实验方法

1. 酞菁溶液吸收光谱的测定

首先扫描纯 N-甲基吡咯烷酮的基线 (baseline)，扫描结束后做一次测定扫描，判断在所选范围内基线是否达到要求；接着在样品池内放入酞菁溶液（经过稀释），并进行扫描；最后储存数据。

注意：a 选择针对液体样品配件

b 比色皿的透光面严禁手的触摸，要求佩戴手套

2. 酞菁纳米粒子分散液吸收光谱的测定

首先扫描纯水的基线 (baseline)，扫描结束后做一次测定扫描，判断在所选范围内基线是否达到要求；接着在样品池内放入酞菁纳米粒子分散液（先前实验制备），并进行扫描；最后储存数据。

注意：a 选择针对液体样品配件

b 比色皿的透光面严禁手的触摸，要求佩戴手套

3. 导电玻璃透射光谱的测定

首先以空气为基底扫描基线 (baseline)，扫描结束后做一次测定扫描，判断在所选范围内基线是否达到要求；接着在样品固定部位插入导电玻璃，并进行扫描；然后储存数据。

注意：a 选择针对固体样品配件

b 待测样品严禁手的触摸，要求佩戴手套

四、实验仪器和药品

1、实验仪器：紫外可见分光光度计 UV2450、石英比色皿、导电玻璃、烧杯、滴管、吹风机、手套

2、实验药品：酞菁溶液（N-甲基吡咯烷酮为溶剂）、酞菁纳米粒子分散液（再沉淀制备有机半导体纳米粒子实验制得）、纯水、N-甲基吡咯烷酮、丙酮等

五、实验步骤

1. 开机：

(1) 打开稳压电源，打开电脑和仪器电源。

(2) 打开软件 UVProbe，点击快捷键 Connect，仪器自检，待 15 项检查全部通过后，等待 10-15 min 进行预热。

2. 测试：

(1) 选择正确的样品固定配件

(2) Edit>Method，编辑方法，设置各参数，保存方法文件 (*.smd)。

(3) 在参比池、样品池上均放置空白溶液，点击快捷键 Auto Zero 和 Baseline，输入扫描范围，进行基线校正。

(4) 在参比池、样品池上放置空白溶液和待测样，点击快捷键 Start 可得到相应的光谱图，扫描结束，保存数据文件 (*.spc) 和 (*.txt)。

(5) 可点击快捷键 Peak pick/Point pick/Peak Area 等，查看峰参数。

3. 关机（最后一组同学）：

(1) 试验完毕，点击快捷键 Disconnect，关闭软件。

(2) 关闭电脑和仪器电源，关闭稳压电源。

(3) 洗净比色皿，清理实验台，打扫实验室卫生。

六、实验结果

1. 酞菁溶液的吸收光谱

2. 酞菁纳米粒子分散液的吸收光谱

3. 透明导电玻璃的透射光谱，并根据朗伯-比尔（Lambert-Beer）定律计算其吸收光谱

七、注意事项

1. 严格按仪器设备的操作程序要求操作，违规操作致仪器设备损坏者，按规定要赔偿损失。

2. 实验必须二人以上操作，征得教师认可后开始。

八、问题讨论

1. 试思考根据该实验得到的透明导电玻璃的吸收光谱是否真实代表了其对光的吸收？并说明理由。

2. 比较酞菁溶液和酞菁纳米粒子分散液的吸收光谱，尝试讨论两者的区别及其原因。

实验六 材料红外性能测试

红外光谱都是分子振动光谱。通过谱图解析可以获取分子结构的信息。任何气态、液态、固态样品均可进行红外光谱测定，这是其它仪器分析方法难以做到的。由于每种化合物均有红外吸收，尤其是有机化合物的红外光谱能提供丰富的结构信息，因此红外光谱法是有机化合物结构解析的重要手段之一。

傅立叶变换红外光谱仪是 20 世纪 70 年代发展起来的新一代红外光谱仪，它具有以下特点：一是扫描速度快，可以在 1s 内测得多张红外谱图；二是光通量大，可以检测透射较低的样品，可以检测气体、固体、液体、薄膜和金属镀层等不同样品；三是分辨率高，便于观察气态分子的精细结构；四是测定光谱范围宽，只要改变光源、分束器和检测器的配置，就可以得到整个红外区的光谱。广泛应用于有机化学、高分子化学、无机化学、化工、催化、石油、材料、生物、医药、环境等领域。

通过学习红外光谱仪的构成和使用方法，及其在定性、定量分析中的应用，培养学生严谨的科学态度、细致的工作作风、实事求是的数据报告和良好的实验习惯（准备充分、操作规范，记录简明，台面整洁、实验有序，良好的环保和公德意识）。培养培养学生的动手能力、理论联系实际的能力、统筹思维能力、创新能力、独立分析解决实际问题的能力、查阅手册资料并运用其数据资料的能力以及归纳总结的能力等。

一、实验目的

- 1、了解红外光谱与原子或分子振动的联系
- 2、了解傅立叶变换红外光谱仪的测试原理
- 3、掌握固体样品的红外光谱测试的方法

二、实验原理

1. 红外光谱学基本理论

电磁光谱的红外部分根据其同可见光谱的关系，可分为近红外光、中红外光和远红外光。远红外光（大约 $400-10\text{ cm}^{-1}$ ）同微波毗邻，能量低，可以用于旋转光谱学。中红外光（大约 $4000-400\text{ cm}^{-1}$ ）可以用来研究基础振动和相关的旋转-振动结构。更高能量的近红外光（ $14000-4000\text{ cm}^{-1}$ ）可以激发泛音和谐波振动。红外光谱法的工作原理是由于振动能级不同，化学键具有不同的频率。共振频率或者振动频率取决于分子等势面的形状、原子质量、和最终的相关振动耦合。为使分子的振动模式在红外活跃，必须存在永久双极子的改变。这样，振动频率可以和特定的键型联系起来。简单的双原子分子只有一种键，那就是伸缩。更复杂的分子可能会有许多键，并且振动可能会共轭出现，导致某种特征频率的红外吸收可以和化学组联系起来。常在有机化合物中发现的 CH_2 组，可以以“对称和非对称伸缩”、“剪刀式摆动”、“左右摇摆”、“上下摇摆”和“扭摆”六种方式振动

2. 傅立叶变换红外光谱仪的测试原理

(1) 所使用红外光谱仪的构造

Fourier 变换红外光谱仪设有色散元件，主要由光源（硅碳棒、高压汞灯）、Michelson 干涉仪、检测器、计算机和记录仪组成。核心部分为迈克尔孙（Michelson）干涉仪，它将光源来的信号以干涉图的形式送往计算机进行 Fourier 变换的数学处理，最后将干涉图还原成光谱图。它与色散型红外光度计的主要区别在于干涉仪和电子计算机两部分。这种新技术具有很高的分辨率、波数精度高、扫描速度极快（1 秒内可完成）、光谱范围宽、灵敏度高等优点。



图 1. 所使用的傅立叶变换红外光谱仪及其内部构造

(2) 傅立叶变换红外光谱仪的工作原理

光源发出的红外辐射，经干涉仪转变成干涉图，通过试样后得到含试样信息的干涉图，由电子计算机采集，并经过快速傅立叶变换，得到吸收强度或透光度随频率或波数变化的红外光谱图。干涉图从数学观点讲，就是傅立叶变换，计算机的任务是进行傅立叶逆变换。

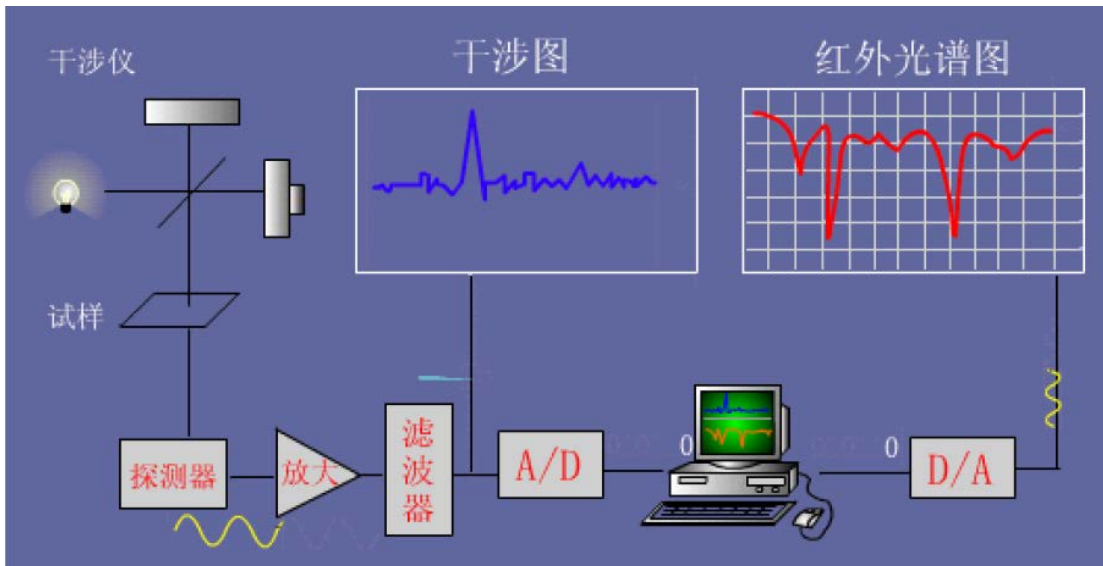


图 2. 傅立叶变换红外光谱仪的工作原理

仪器的核心部分是 Michelson 干涉仪，如图 3：M1 和 M2 为两块平面镜，它们直互垂直直放置，固定不动，则可沿图示方向作微小的移动，称为动镜。在和之间放置一呈 45 度角的半透膜光束分裂器 BS (beam-splitters)，可使 50% 的入射光透过，其余部分被反射。当光源发出的入射光进入干涉仪后就被光束分裂器分成两束光——透射光 1 和反射光 2，其中透

射光1穿过BS被动镜反射，沿原路回到BS并被反射到达探测器D，反射光2则由固定镜沿原路反射回来通过BS到达D。这样，在探测器D上所得到的1光和2光是相干光。1光和2光的光程差为波长的整数倍时，为相长干涉；分数倍时为相消干涉，动镜连续转动获得干涉图。

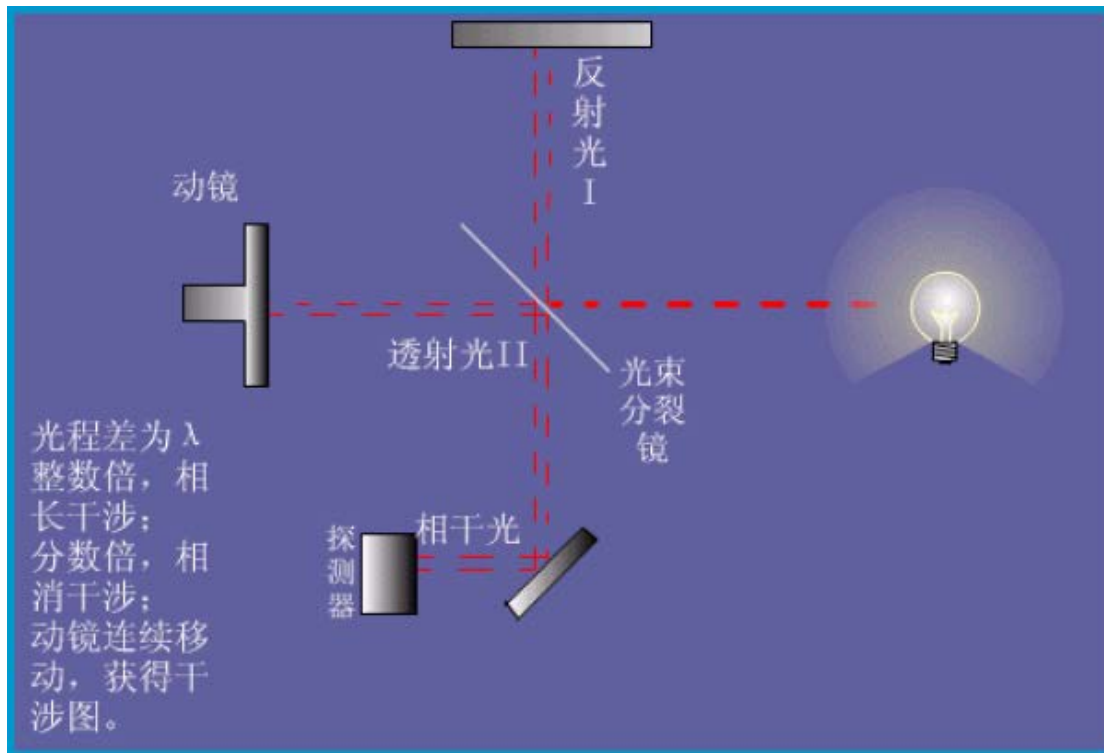


图 3. 迈克耳孙干涉仪工作原理

3. 红外光谱法对式样的要求

红外光谱的试样可以是液体、固体或气体，一般应要求：

(1) 试样应该是单一组份的纯物质，纯度应 $>98\%$ 或符合商业规格，才便于与纯物质的标准光谱进行对照。多组份试样应在测定前尽量预先用分馏、萃取、重结晶或色谱法进行分离提纯，否则各组份光谱相互重叠，难于判断。

(2) 试样中不应含有游离水。水本身有红外吸收，会严重干扰样品谱，而且会侵蚀吸收池的盐窗。

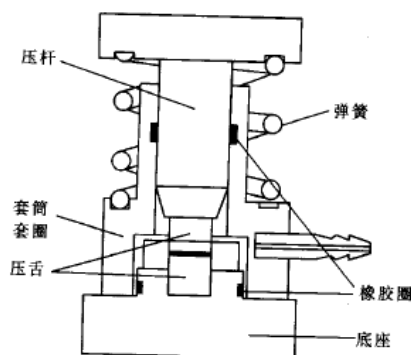
(3) 试样的浓度和测试厚度应选择适当，以使光谱图中的大多数吸收峰的透射比处于 $10\% \sim 80\%$ 范围内。

三、实验方法

1. 固体样品的制备

首先将固体样品 C_{60} 先在玛瑙研钵中粉碎磨细，加入溴化钾粉料，继续研磨，直到磨细并混和均匀。固体样品制样由压模进行，压模的构造如右图所示。压模由压杆和压舌组成。压舌的直径为 13mm ，两个压舌的表面光洁度很高，以保证压出的薄片表面光滑。因此，使用时要注意样品的粒度、湿度和硬度，以免损伤压舌表面的光洁度。组装压模时，将其中

一个压舌光洁面朝上放在底座上，并装上压片套圈，加入研磨后的样品，再将另一压舌光洁面朝下压在样品下，轻轻转动以保证样品面平整，最后顺序放在压片套筒、弹簧和压杆，通过液压器加压力至10t，保持1min。



2. 样品测试

(1) 将制好的样品用夹具夹好，放入仪器内的固定支架上进行测定，样品测定前要先行测定本底。

(2) 测试操作和谱图处理按工作站操作说明书进行，主要包括输入样品编号、测量、基线校正、谱峰标定、谱图打印等几个命令。

(3) 测量结束后，用无水乙醇将研钵，压片器具洗干净，烘干后，存放于干燥器中。

四、实验仪器和药品

1、**实验仪器：**傅立叶变换红外光谱仪、玛瑙研钵、压模及其附件、压片机、红外、药勺、手套

2、**实验药品：**溴化钾粉料、C₆₀

五、实验步骤

1、**准备工作：**打开红外光谱仪开关，预热 30 min 后进行测试；启动计算机，打开 OMNIC 软件，经初始化后进入操作界面。

2、**背景采集：**点击“Col Bkg”按钮，进行背景采集（视样品形式选择相应的背景，如薄膜类样品以空气为背景，由压片法制得的样品以 KBr 切片为背景）。

3、**制样：**对于固体样品，通常采用粉末压片法，即将固体研磨成 2 μm 以下的粉末后均匀分散在 KBr 粉末中，通过压片机制成薄片；对于液体样品，取微量直接涂敷在 KBr 切片表面即可（压片时压力至 10 MPa 停留 60 s）。

4、**样品测试：**将测试样品放置在光路中，点击“Col Smp”按钮，进行样品信息采集。

5、**数据处理：**选中谱线（红色谱线为当前操作对象），依次点击“数据处理”中的“吸光度”、“自动基线校正”、“其它修正”中的“H₂OandCO₂”（若参考谱图无法调入，需从‘编辑’菜单、‘选项’、‘处理’标签中选中‘H₂OandCO₂. SPA’文件，其位于‘My Documents’下‘OMNIC’中的‘Spectra’文件夹内），然后点击“自动平滑”，完成数据

处理。

6、**谱图分析**：根据需要选择在吸收或透过模式下进行谱图分析，点击“谱图分析”中的“标峰”，选择合适的灵敏度标出所需峰值，点击“替代”。

7、**谱图打印**：如需打印，在“打印”对话框中的“首选项”中选中“Grayscale Printing”选项，点击确定。

8、**关机**：关闭红外光谱仪，电脑及接线板开关；用酒精清洁模具内壁、药勺和研钵，分别将 KBr 药品放入干燥器中防潮，模具浸在环己烷中防锈。

六、实验结果

1. C₆₀固体的红外透射光谱

七、注意事项

1. 严格按仪器设备的操作程序要求操作，违规操作致仪器设备损坏者，按规定要赔偿损失。
2. 实验必须二人以上操作，征得教师认可后开始。
3. 测试前需给光谱仪 30 min 以上的预热过程。
4. 研磨样品应在红外灯下进行
5. 尽量减少 KBr 粉末吸水，忌用手接触 KBr 切片，以免影响谱图质量。

八、问题讨论

1. 查阅相关资料，找出所得C₆₀红外光谱的特征吸收峰，并讨论其他峰代表的含义。

实验七 溶胶-凝胶法制备TiO₂纳米薄膜材料

一、 实验目的

- 1、掌握溶胶-凝胶法合成纳米级半导体材料TiO₂；
- 2、复习及综合应用无机化学的水解反应理论，物理化学的胶体理论；
- 3、通过实验方案设计，提高分析问题和解决问题的能力。

二、 实验原理

纳米材料由于颗粒尺寸的微细化，使得纳米粉体在保持原物质化学性质的同时，与块状材料相比，在磁性、光吸收、热阻、化学活性、催化和熔点等方面表现出奇异的性能。

纳米TiO₂具有五大效应：1.体积效应，当纳米粒子的尺寸与传导电子的德布罗意波相当或更小时，周期性的边界条件将被破坏，磁性、内压、光吸收、热阻、化学活性、催化性及熔点等都较普通粒子发生了很大的变化，这就是纳米粒子的体积效应；2.表面效应，表面效应是指纳米粒子表面原子与总原子数之比随着粒径的变小而急剧增大后所引起的性质上的变化，表现出很大的化学和催化活性；3.量子尺寸效应，粒子尺寸下降到一定值时，费米能级接近的电子能级由准连续能级变为分立能级的现象称为量子尺寸效应；4.宏观量子隧道效应，微观粒子具有贯穿势垒的能力称为隧道效应；5.介电限域效应。

这一系列效应导致了纳米材料在熔点、蒸气压、光学性质、化学反应性、磁性、超导及塑性形变等许多物理和化学方面都显示出特殊的性能。基于上述特点，纳米TiO₂具有广阔的应用前景。利用纳米TiO₂作光催化剂，可处理有机废水，其活性比普通TiO₂(约10 μm)高得多；利用其透明性和散射紫外线的的能力，可作食品包装材料、木器保护漆、人造纤维添加剂、化妆品防晒霜等；利用其光电导性和光敏性，可开发一种TiO₂感光材料。如何开发、应用纳米TiO₂，已成为各国材料学领域的重要研究课题。

纳米TiO₂的制备方法主要有：

(1) 惰性气体下蒸发凝聚法。通常由具有清洁表面的、粒度为1-100nm的微粒经高压成形而成，纳米陶瓷还需要烧结。国外用上述惰性气体蒸发和真空原位加压方法已研制成功多种纳米固体材料，包括金属和合金，陶瓷、离子晶体、非晶态和半导体等纳米固体材料。我国也成功的利用此方法制成金属、半导体、陶瓷等纳米材料。

(2) 化学方法：1.水热法，包括水热沉淀、合成、分解和结晶法，适宜制备纳米氧化物；2.水解法，包括溶胶-凝胶法、溶剂挥发分解法、乳胶法和蒸发分离法等。

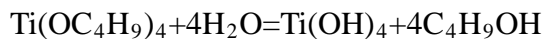
(3) 综合方法。结合物理气相法和化学沉积法所形成的制备方法。其他一般还有球磨粉加工、喷射加工等方法。

因为溶胶-凝胶法则可以在低温下制备高纯度、粒径分布均匀、化学活性大的单组分或多组分分子级纳米催化剂，透明且稳定，因此，本实验采用溶胶-凝胶法来制备纳米二氧化钛薄膜材料。目前利用溶胶凝胶技术制备薄膜的方法主要有3种：浸渍法、旋涂法、层流法，这3种方法各有其特点。其中浸渍法和旋涂法较为常用，可根据衬底材料的尺

寸与形状以及对所制薄膜的要求而选择不同的方法。采用这几种方法制备纳米薄膜时，凝胶膜都是由于溶剂的快速蒸发而不是由于缩聚反应的不断进行形成的。然后再根据需要加热处理凝胶膜，即可得到所要求的薄膜材料。本实验中选取浸渍提拉法。

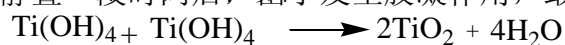
本实验制备溶胶所用的原料为钛酸丁酯(TBOT, AR. 先驱体)、蒸馏水、无水乙醇(AR. 溶剂)以及三乙醇胺(TEAH3, AR. 络合剂)。反应物为 $Ti(O-C_4H_9)_4$ 和水，分相介质为 C_2H_5OH ，使 $Ti(O-C_4H_9)_4$ 在 C_2H_5OH 中水解生成 $Ti(OH)_4$ ，脱水后即可获得 TiO_2 。在后续的热处理过程中，只要控制适当的温度条件和反应时间，就可以获得金红石型和锐钛型二氧化钛。

钛酸丁酯总水解反应表示为下式，水解产物为含钛离子溶胶。



一般认为，在含钛离子溶液中钛离子通常与其它离子相互作用形成复杂的网状基团。

上述溶胶体系静置一段时间后，由于发生胶凝作用，最后形成稳定凝胶。



三、实验器材

1、实验仪器：紫外可见分光光度计、恒温磁力搅拌器、烘箱、移液管(5 mL)、量筒(10 mL)、量筒(50 mL)、烧杯(150 mL)、干净载玻片4片、滴管

2、实验试剂：钛酸丁酯(TBOT, AR. 溶剂)、无水乙醇(AR. 先驱体)、三乙醇胺(TEAH3, AR. 络合剂)、蒸馏水

四、实验过程

1、用适宜的量筒量取 8.5ml 钛酸丁酯、35.5ml 无水乙醇、2.5ml 三乙醇胺按次序混合于 150ml 烧杯中；

2、放在磁力搅拌机上搅拌 10min；

3、用滴管滴加 10 滴蒸馏水于混合溶液，约 0.5ml。

4、继续搅拌 1h 得到淡黄色的 TiO_2 溶胶，清澈透明；

5、在步骤 4 时可以取 4 块干净载玻片，用清水洗净后用蒸馏水洗净，再用丙酮润洗后晾干，放在烘箱里(40℃)烘干；

6、取出后，冷却，然后贴上标签。标号 1(二层膜)、2(四层膜)、3(六层膜)、4(八层膜)；

7、将 2 号载玻片浸入步骤 4 后得到的溶胶里，10S 后缓慢提拉，速度约 1mm/s，提拉后就得到一层薄膜；

8、将步骤 7 后的载玻片自然晾干后，再提拉第二层膜，如此将 1、2、3、4 载玻片均按膜数拉完；

9、将完全拉完的载玻片放入 40℃烘箱 10min 后取出，冷却 5min；

10、依次测透光度；(本次时间有限，测试了四层膜和六层膜的载玻片)

五、 数据记录与处理

1. 数据处理:

由紫外—可见分光光度仪测出来的是吸光度A与波长 λ 的关系图，因此根据公式， $T=10^{-A}$ 将A转换为T，利用 Origin中作图，其中横坐标为波长 λ ，纵坐标为透光率T。

六、 思考题

- 1、溶胶-凝胶法制备TiO₂纳米薄膜材料的影响因素有哪些？
- 2、溶胶-凝胶法制备TiO₂纳米薄膜材料的评估？

实验八 钢铁表面化学镀镍工艺实验

一、实验目的

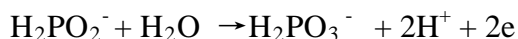
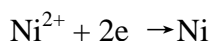
- 1、了解化学镀镍的基本原理
- 2、了解化学镀镍的工艺条件
- 3、掌握钢铁表面化学镀镍的一般操作步骤

二、实验原理

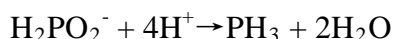
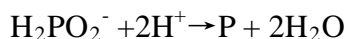
化学镀又称为无电解镀，指在无外加电流的状态下，借助合适的还原剂，使镀液中的金属离子还原成金属，并沉积到工件表面的一种镀覆方法。化学镀过程中，以工件作为阴极，镀液作为虚拟阳极，组成一个虚拟电流回路，金属离子在具有催化作用的工件表面发生还原反应，从而沉积出金属并附着在工件表面。溶液内的金属离子是通过获得还原剂提供的电子而被还原成相应的金属。

化学镀镍发生在水溶液与具有催化活性的固体界面，由还原剂将镍离子还原成金属镍层。

化学镀镍的机理：



伴随磷的析出



三、实验工艺流程

除油→水洗→酸洗→水洗→施镀→水洗→后处理

四、实验仪器及材料

1、实验仪器：化学镀槽（大烧杯），可加热磁力搅拌器，电子天平，温度计，PH计或者PH试纸，吹风机，烧杯，量筒。

2、实验材料：钢片（阴极试片），金属夹子和电线，磁子，玻璃棒，六水硫酸镍，醋酸钠，次磷酸钠，乳酸，丙酸，氯化亚锡，盐酸，硫酸，醋酸，氨水，去离子水，氢氧化钠。

五、实验步骤

1、溶液的配制：固体颗粒分别溶解，配置溶液 200 mL，依次加入硫酸镍（25 g/L）、醋酸钠（20 g/L）、乳酸 20 mL/L、丙酸 10 mL/L、次磷酸钠（30 g/L）、氯化亚锡（10 g/L）。

2、除油：将去污粉液加热到 90℃，放入试片，经 0.3~20 min 取出，用去离子水漂洗，

以水洗后试片不挂水珠为合格。

3、酸洗：10%盐酸(98%)溶液常温下进行，时间0.5~10 min，以表面氧化膜、锈迹脱落，现出金属基体颜色为准。酸洗后用去离子水充分漂洗。

4、阴极试片干燥后，在天平上称重，并记录阴极试片的重量。

5、施镀：在200 mL的烧杯中，加入约100mL镀液，用醋酸或氢氧化钠调节镀液至pH值在4.5~5.5之间，加热到80—90℃，放入试片，即产生剧烈反应，试片上冒出大量气泡。约10min试片上即可出现光亮的镀层，反应时间可延长至1h以上。

6、后处理：取出试片，用去离子水漂洗，用吹风机彻底吹干，冷却至室温，在天平上称重，记录数据。

7、实验结束后，清理实验台。

六、实验结果处理

根据实验结果记录，得出下表中所需数据

阴极试件长度_____阴极试件宽度_____镀层密度_____

施镀时间	阴极试件的 初始重量/g	阴极试件的 镀后重量/g	镀件增重/g	镀层厚度 /mm

七、思考题

1. 试述用化学镀方法施镀对镀膜质量的影响因素有哪些？
2. 试述化学镀的特点有哪些？

参考文献：

周书天等，钢铁光亮化学镀镍，湘潭大学自然科学学报，1998，3：117—119.

实验九 电化学方法沉积镍工艺实验

一、实验目的

- 1、掌握电镀的基本过程
- 2、了解镀液成份对镀层性能的影响实验

二、实验原理

镍具有很强的钝化能力，在空气中能迅速地形成一层极薄的钝化膜，使其保持持久不变的色泽。常温下，镍能很好地防止大气、水、碱液的侵蚀。在碱、盐和有机酸中很稳定，在硫酸和盐酸中的溶解速度很小。另外，镍的硬度较高，在其他金属的表面镀一层镍层，可以提高制品的表面硬度，并使其具有较好的耐磨性。

镍是铁族元素，属于电化学极化较大的体系，当电解时能产生较大的极化作用，即使在很小的电流密度下，也会产生显著的极化作用。因此，镀镍与镀锌、铜等不同，它不需要特殊的络合剂和添加剂。因为电沉积镍时有较大的极化作用，所以在强酸中根本不可能把它沉积出来(可能极化较大，导致沉积电位较正或较负，而超出了强酸电镀液的电位窗口)，因此镀镍的电镀液只能使用弱酸性电解液。

电镀镍电解液的组成和工艺条件

组成(克/升)及工艺	配方	光亮镀镍
硫酸镍		250—300
氯化镍		30—50
硼酸		35—40
糖精		0.5—1.0
十二烷基硫酸钠		0.05—0.15
pH		3.8—4.6
温度(°C)		40—50
阴极电流密度(A/dm ²)		1.0—3.0
搅拌		需要

三、实验仪器和材料

- 1、**实验仪器**：电解槽（矩形槽），稳压直流电源（5A）一台，可加热磁力搅拌器，电子天平，温度计，PH计或者PH试纸，吹风机，烧杯，量筒。
- 2、**实验材料**：镍板（阳极），铜片（阴极试片），金属夹子和电线，磁子，玻璃棒，六水硫酸镍，氯化镍，硼酸，糖精，十二烷基硫酸钠，去离子水。

四、实验步骤

- 1、配制镀镍溶液：六水硫酸镍（224 g/L），氯化镍（45 g/L），硼酸（30 g/L），糖精（适量），十二烷基硫酸钠（0.11 g/L），分别溶解后配置成 500 mL 的水溶液。
- 2、试片准备：将阴极试片和阳极镍板用丙酮除油，再用去污粉擦洗，最后用稀盐酸去除表面氧化层或者锈，表面无油无锈后，用去离子水冲洗，用吹风机吹干待用。
- 3、阴极试片冷却至室温后，在天平上称重，并分别记录阴极试片的重量
- 4、将洗净后的阴极试片和阳极放入槽中相应位置，加入镀液。
- 5、镀液中采用的电流密度分别为 2 A/dm^2 , 3 A/dm^2 时的电流强度值。
- 6、接好线路，先按电流密度为 2 A/dm^2 电镀 15 分钟。
- 7、将阴极片取出，用去离子水冲洗干净，用吹风机彻底吹干，冷却至室温，在天平上称重，记录数据。
- 8、重复上述实验步骤，再分别做出其他电流强度值的实验数值。
- 9、实验结束后，清理实验台。

五、实验结果处理

1. 计算镀件的增重和镀层的厚度。

根据实验结果记录，得出下表中所需数据

阴极试件长度_____ 阴极试件宽度_____ 镀层密度_____

电流密度 A/dm^2	阴极试件的 初始重量/g	阴极试件的 镀后重量/g	镀件增重/g	镀层厚度 /mm
2				
3				

2. 比较二种电流强度值得到镀层的异同。

六、思考题

1. 试述电镀镍光亮剂的分类
2. 试述光亮剂的作用机理

实验十 铝膜的热蒸发沉积

真空镀膜技术，在现代工业和科技中有广泛的应用，例如光学仪器上的各种反射膜、增透膜和滤光片、电子器件中的薄膜电阻、大规模集成电路的介质膜和金属膜、硬质保护膜、磁性薄膜等。通过本实验可掌握真空镀膜的实验原理和方法，也可掌握利用复合真空计测量高低真空的方法。

一、实验目的

- 1、了解常用真空泵：机械泵和分子泵的使用方法；
- 2、了解利用复合真空计的真空测量方法；
- 3、了解真空镀膜机的操作程序；
- 4、了解铝薄膜的电阻加热蒸发方法。

二、实验原理

1. 真空测量

本实验ZHD-300M3 真空镀膜机的真空测量，采用TDF-5227 复合真空计。它由一个电阻真空计和一个电离真空计组成。(1)电阻真空计是根据气体热传导与压力有关的原理制成。当给热丝加恒定的电流时，由于气压不同通过气体传导走的热量不同，热丝所保持的温度就不同，这导致热丝电阻大小不同，通过测量热丝电阻推算气压。电阻真空计的测量范围是 $5 \times 10^5 - 1 \times 10^{-1} \text{Pa}$ 。(2)电离真空计是利用低压气体被快速电子碰撞而电离的规律制成的。它是一种三极电子管，将灯丝通以电流使其发射电子，电子与气体分子碰撞使气体分子电离，离子电流正比与气体分子浓度，因此可以用电流去测量气体压强。电离真空计的测量范围是 $10^{-1} - 1 \times 10^{-5} \text{Pa}$ ，必须注意的是：电离真空计不可在小于 0.1Pa 的真空中测量，否则会因为离子电流过大而烧毁电离规。

它们的工作原理如下：

(1) 电阻真空计

电阻真空计由电阻规管和测量仪器组成。电阻规管与被测真空系统相通，内有一个电阻随温度变化的热丝，两端连接电极。通过电极给热丝热丝会发热，气体分子碰撞热丝或热辐射或通过固体热传导等方式，热丝的热量会被夺走。若压强高，气体热导率大，被气体带走的热量多，加热丝温度降低，加热丝的电阻也随之减小；反之，则电阻增大。通过测量热丝电阻大小就可以推算气压大小。

(2) 电离真空计

这种真空计主要用于测量高真空度。在低压强气体中，气体分子被电离生成的正离子数与气体压强成正比按照离产生的方法不同，利用热阴极发射电子使气体电离的真空计叫热阴极电离真空计；其中，热阴极电离真空计由热阴极规管和测量仪器组成。测量仪器由规管工作电源、发射电流稳压器、离子流测量放大器等部分组成。热阴极电离规管与被测

真空系统相通。热阴极电离规管是一个三极管，管内有阴极、栅及和收集极。收集极电位相对于阴极电负电位；栅极相对于阴极电正电位。当电离规管通电加热后，阴极发射电子，在电子到达栅极的过程中，与气体分子碰撞而产生正离子和电子的电离现象。当发射电流一定时，正离子数日与被测气体压强成正比。正离子被收集极收集后，经测量电路放大，可由批示电表读出所要测量的真空度。

在电离计规定的测量范围内，即 $1.0 \times 10^{-1} \text{Pa} \sim 1.0 \times 10^{-5} \text{Pa}$ 之间，离子流与系统压强大小呈线性关系。

(3) 复合真空计

通常，对低真空和高真空的测量不能用一种真空计来完成，而应采用复合真空计，应用较多的是电离与电阻式复合真空计。热偶真空计测量 $10^5 \sim 0.1 \text{Pa}$ 的低真空；电离真空计测量 $0.1 \sim 10^{-5} \text{Pa}$ 的高真空

2. 真空热蒸发沉积

真空蒸发镀膜最常用的是电阻加热法，其优点是加热源的结构简单，造价低廉，操作方便；缺点是不适用于难熔金属和耐高温的介质材料。电子束加热则能克服电阻加热的缺点。电子束加热，利用聚焦电子束直接对被轰击材料加热，电子束的动能变成热能，使材料蒸发。采用电阻加热，可加热蒸发各种低熔点的金属与非金属材料。将高纯低熔点金属或其它待蒸发粉体悬挂于钨电阻丝或放置到钨舟上，通电加热使它们熔化。在高真空腔体中，由于蒸汽压的差别，熔化的金属或其它材料在真空容器中快速蒸发，沉积到衬底表面，形成待沉积的薄膜。

沉积薄膜的厚度与蒸发时间成正比，与加热元件（钨丝或钨舟）到待沉积衬底的距离及钨丝或钨舟的加热温度有关。距离越小，沉积速率越高；加热温度越高，蒸发速率越快，达到同样厚度所需的蒸发时间越短。蒸发时，可以用旋转了安装样品的工件盘来提高沉积膜的厚度均匀性。

沉积膜对衬底的粘附，与衬底的种类、衬底表面的洁净度、表面张力等因素有关。本实验采用载玻片为衬底，Al 为蒸发金属。Al 在洁净的载玻片上有良好的附着。所以关键是如何将载玻片清洗干净，去除其表面的油污和灰尘。

蒸发沉积薄膜的质量，决定于蒸发腔体真空度的高低和蒸发条件。真空度越高，蒸发沉积得到的 Al 膜越亮，电阻率越低，质量越高；真空度低，剩余气体中的氧会使 Al 氧化，使 Al 膜发灰，电阻率升高；加热元件的温度高，蒸发速率快，沉积膜的致密性差，薄膜的粗糙度高。

三、实验方法

1、衬底的清洗

将载玻片先用丙酮棉花擦洗干净，然后浸没于酒精中，在超声波清洗机中清洗 10 分钟。取出后用去离子水冲洗 5 分钟，在 80°C 的烘箱中烘烤 20 分钟。这样的干净和干燥衬底可立即装入蒸发腔的样品架上。

注意： a, 不能用手抓捏样品，必须套一次性手套，并用镊子装、取样品和 Al 丝或 Al 片；

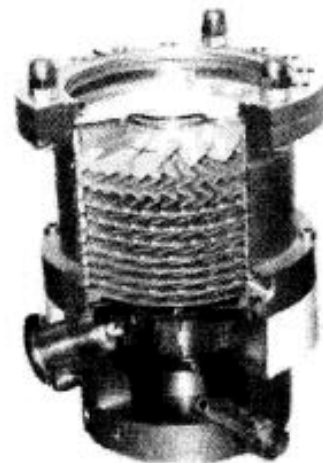
b, 不面对样品讲话、呼气，最好戴口罩；

c, 原则上应去净化室进行，无条件时应尽量减少灰尘在样品表面的沉积机会。

2、真空泵的使用

本实验采用机械泵作前级泵，分子泵为高真空泵。

机械泵是利用机械方法来获得低真空的设备，主要有圆柱形定子、偏心转子和滑动翼片组成。机械泵不宜用于抽蒸汽；转动方向必须是顺时针方向；停止工作后要防止“返油”，故在抽气口装有电磁阀。电磁阀的作用是在机械泵停止工作时，立即对机械泵放气。机械泵的极限真空为 10^{-1}Pa (10^{-3} 托)，它常作为高真空泵的前级真空泵和低真空容器的预抽泵。



分子泵在电机的带动下高速旋转，采用变频电源驱动电机，目的是得到较高的转速。在分子流区域内，气体分子与高速转动的叶片表面碰撞，动量传递给气体分子，使部分气体分子在刚体表面的运动方向上，产生流动而被排出泵外，

从而达到抽气的目的。本实验采用涡轮分子泵，泵内有多组动轮叶和定轮叶，每个轮叶上有许多按一定角度斜置的叶片。涡轮分子泵也是一种机械真空泵，通过高速的多级涡轮转子叶片和静止叶片的组合进行抽气，在分子流区域对被抽气气体产生很高的压缩比，从而获得所需要的真空性能。正常工作时需要一定的前级真空度，可采用机械泵作为前级泵。分子泵一般采用水冷方式。所以，先用机械泵预抽，再开分子泵。开分子泵前先开冷却水是必需的开机程序。先关分子泵，10 分钟后再关机械泵和切断冷却水是正确的关机程序（见铝膜的热蒸发沉积操作程序）。错误的操作程序将损坏蒸发设备。

3、真空的测量

(1) 先用电阻规真空计测量系统真空度。

(2) 在钟罩内的真空度高于 0.1Pa 时，可用电离规测量钟罩内的真空度。测量时，点“置数”，“电离”灯亮，真空度到 0.1Pa 时，电离规表显示数值。如果长期未使用电离规，应当在测量前将板把开关板到除气位置 1-2 分钟，排除电离规灯丝吸附的气体，提高测量精度。由于除气时灯丝电流很大，长时间接通会损坏电离规管。

4、Al 的热蒸发沉积

a、样品的安装 将清洗干净的待蒸发样品平放在样品架上，待沉积面面对蒸发源。可根据需要调节样品架的高低。样品架高，源与样品距离大，蒸发沉积速率低。

b、Al 丝或 Al 片的安放 本实验装置可采用钨丝加热，使 Al 丝熔化、蒸发，也可用钨舟或钼舟加热。钨丝采用绕成螺旋状的钨丝。Al 丝剪短后弯成“V”形，挂放其上。悬挂数量的多少取决于欲蒸发沉积的 Al 膜厚度。但不能悬挂太多，以加热熔化后均匀沾附满钨丝表面，而不起球为宜。Al 丝为高纯 Al（纯度 99.999%），使用前必须在 10:1 的盐

酸水溶液中浸泡 10 分钟，并用去离子水冲洗干净，在 80° C 的烘箱中烘烤 20 分钟。不能用手触摸。

c、加热蒸发沉积 在真空度达到蒸发要求后，开始加热蒸发沉积加热前首先确认遮板位于其正上方。关闭电离规测量，打开蒸发电源开关，按下“蒸发电源工作”按钮，慢慢加大蒸发加热电流，从观察窗看到 Al 粒熔化，移开遮板，对样品开始沉积。

四、实验仪器和材料

- 1, ZHD-300M3 型电阻蒸发镀膜设备
- 2, TDF-5227 复合真空计
- 3, 超声波清洗机
- 4, 低温烘箱
- 5, 干涉显微镜
- 6, 镊子、塑料手套、培养皿、烧杯
- 7, 酒精、丙酮、棉花
- 8, 高纯 Al 丝或铝粒
- 9, 载玻片

五、实验步骤

- 1、丙酮棉花擦洗载玻片表面；
- 2、超声波清洗 5~10 分钟；
- 3、去离子水冲洗 5 分钟；
- 4、烘干 60° C，20 分钟；
- 5、装样品，AL 丝或 Al 粒；
- 6、低真空测量：A. 预抽钟罩时，每 1 分钟测量一次钟罩真空度，记下到达 5Pa 的时间；
7. 高真空度测量：在分子泵与钟罩连通后，每 5 分钟测量一次钟罩真空度，并记下到达 3×10^{-3} Pa 的时间。
- 8、加热蒸发沉积；
- 9、利用干涉显微镜作厚度测量（备选）；
- 10、光学显微镜下作形貌分析。

六、实验结果

对实验过程和实验结果的记录列表：

表1 预抽钟罩真空度测量记录

时 间	开始时	1 分钟后	2 分钟后	3 分钟后	4 分钟后	5 分钟后	
真空度							
到达 5Pa 所需时间							

表2 分子泵与钟罩连通后钟罩真空度测量记录

时 间	连通时	5 分钟后	10 分钟后	15 分钟后	20 分钟后	25 分钟后	30 分钟后
真空度							
到达 3×10^{-3} Pa 时 所需时间							

表3 Al 膜蒸发记录

观察窗清洁度	铝的数量	样品离蒸发源距离	加热电压	加热电流
铝熔化时间	蒸发时间	铝膜形貌	铝膜厚度	铝膜电阻率

七、注意事项

1. 严格按仪器设备的操作程序要求操作，违规操作致仪器设备损坏者，按规定要赔偿损失。
2. 充分放气后才能打开钟罩，钟罩下降时小心用手扶正。
3. 分子泵只有在系统真空度达到 5 Pa，并通有适当流量的冷却水时才能启动。
4. 当钟罩真空度高于 0.1 Pa 时才能启动电离计，电离规的除气时间不能长于 2 分钟。
5. 如遇停电，立即关电离计以及分子泵
6. 实验必须二人以上操作，征得教师认可后开始。

八、问题讨论

1. 要镀出优质薄膜，应注意哪些因素？
2. 为什么系统真空度必须高于 5 Pa 时，并通有适当的冷水时才能启动分子泵？
3. 为什么真空度必须高于 0.1 Pa 时，才能启动电离计？

附件 1： 铝膜的热蒸发沉积操作程序

- 1、打开主电源。
- 2、打开冷水机，检查水路是否接通。
- 3、打开真空镀膜机的控制面板的电源开关，打开真空计电源，点电离规表“功能”，切换至手动状态，“手动”灯亮。
- 4、打开石英罩（若石英罩打不开，检查电阻规表显示是否压力过低，点放气阀），将需镀膜的样品放在板上，镀膜材料颗粒放入舟内，挡板移至舟上。
- 5、抽真空：先检查放气阀是否关闭（若未关闭，请先关闭），打开机械泵，前级阀，抽至电阻规表显示为 5.0 E0Pa 左右，启动分子泵，点击分子阀电源“工作”，分子泵转速稳定后，打开电离规，点“置数”，“电离”灯亮，真空度到 1.0E-1 时，电离规表显示数值。
- 6、设置膜厚仪参数：打开膜厚仪电源，设置材料，厚度等参数，探头选择“D”，设置后点击“start”。
- 7、基片加热：如果基片需加热，真空度达到要求后，打开“基片加热”，设置所需温度。
- 8、蒸发镀膜：真空度达到要求后，关闭电离规，点“置数”，电离面板显示 P；点击蒸发材料所在的舟，即“切换 A”或“切换 B”或“切换 C”；打开蒸发电源开关，蒸发电源开关位于柜前门，按下“蒸发电源工作”按钮，根据材料调节电流，观察舟内材料熔化状态；膜厚仪点“start”，“film deposition”灯亮，膜厚仪工作；等舟内材料完全熔化后，再移开挡板，当达到膜厚仪设定厚度，蒸发电源自动关闭，先盖上挡板，调节电流到 0
- 9、镀膜结束后，点击分子泵电源“工作”，分子泵转速降为 0 以后继续等待十分钟，关闭前级阀，机械泵；温度降到接近室温时，打开放气阀，取出样品。
- 10、使用结束后，用丙酮擦干净石英罩内壁，真空室抽到低真空状态，依次关闭真空镀膜机的电源，冷水机，墙面电源。

实验十一 磁控溅射制备氧化物薄膜

一、实验目的

- 1、了解磁控溅射真空镀膜的基本原理；
- 2、了解磁控溅射真空镀膜设备结构；
- 3、掌握磁控溅射真空镀膜台设备的操作方法；
- 4、实践磁控溅射真空镀膜工艺。

二、实验仪器

真空镀膜系统、机械泵、分子泵、电离硅管、热偶真空计

三、工作原理

1、真空的获得

用来获得真空的设备称为真空泵，真空泵按其工作机理可分为排气型和吸气型两大类。

排气型真空泵是利用内部的各种压缩机构，将被抽容器中的气体压缩到排气口，而将气体排出泵体之外，如机械泵、扩散泵和分子泵等。吸气型真空泵则是在封闭的真空系统中，利用各种表面(吸气剂)吸气的办法将被抽空间的气体分子长期吸着在吸气剂表面上，使被抽容器保持真空，如吸附泵、离子泵和低温泵等。

(1) 机械泵

机械泵是运用机械方法不断地改变泵内吸气空腔的容积，使被抽容器内气体的体积不断膨胀压缩从而获得真空的泵，机械泵的种类很多，目前常用的是旋片式机械泵。机械泵可在大气压下启动正常工作，其极限真空度可达 10^{-1}Pa 。

(2) 分子泵

分子泵是利用高速旋转的转子把动量传输给气体分子，使之获得定向速度，从而被压缩、被驱向排气口后为前级抽走的一种真空泵。

2、溅射镀膜

溅射技术与真空蒸发技术有所不同。“溅射”是指荷能粒子轰击固体表面(靶)，使固体原子或分子从表面射出现象。射出的粒子大多呈原子状态，常称为溅射原子。用于轰击靶的溅射粒子可以是电子，离子或中性粒子，因为离子在电场下易于加速获得所需要动能，因此大都采用离子作为轰击粒子。溅射过程建立在辉光放电的基础上，即溅射离子都来源于气体放电。不同的溅射技术所采用的辉光放电方式有所不同。直流二极溅射利用的是直流辉光放电；三极溅射是利用热阴极支持的辉光放电；射频溅射是利用射频辉光放电；磁控溅射是利用环状磁场控制下的辉光放电。溅射镀膜与真空蒸发镀膜相比，有许多优点。如任何物质均可以溅射，尤其是高熔点，低蒸气压的元素和化合物；溅射膜与基板之间的

附着性好；薄膜密度高；膜厚可控制和重复性好等。缺点是设备比较复杂。

磁控溅射的工作原理是指电子在电场 E 的作用下，在飞向基片过程中与氩原子发生碰撞，使其电离产生出 Ar 正离子和新的电子；新电子飞向基片，Ar 离子在电场作用下加速飞向阴极靶，并以高能量轰击靶表面，使靶材发生溅射。在溅射粒子中，中性的靶原子或分子沉积在基片上形成薄膜，而产生的二次电子会受到电场和磁场作用，产生 $E \times B$ （电场） $\times B$ （磁场）所指的方向漂移，简称 $E \times B$ 漂移，其运动轨迹近似于一条摆线。若为环形磁场，则电子就以近似摆线形式在靶表面做圆周运动，它们的运动路径不仅很长，而且被束缚在靠近靶表面的等离子体区域内，并且在该区域中电离出大量的 Ar 来轰击靶材，从而实现了高的沉积速率。随着碰撞次数的增加，二次电子的能量消耗殆尽，逐渐远离靶表面，并在电场 E 的作用下最终沉积在基片上。由于该电子的能量很低，传递给基片的能量很小，致使基片温升较低。

磁控溅射是入射粒子和靶的碰撞过程。入射粒子在靶中经历复杂的散射过程，和靶原子碰撞，把部分动量传给靶原子，此靶原子又和其他靶原子碰撞，形成级联过程。在这种级联过程中某些表面附近的靶原子获得向外运动的足够动量，离开靶被溅射出来。

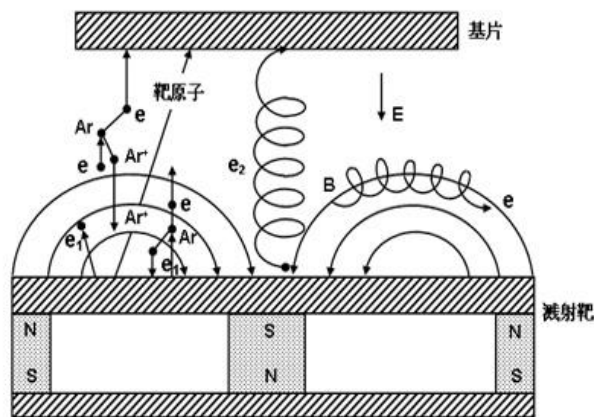


图 1 磁控溅射镀膜工作原理图

四、实验仪器

该设备是一种多功能磁控溅射镀膜设备，适用于镀制各种单层膜、多层膜系；可镀金属（磁性和非磁性）、合金、化合物、半导体、陶瓷膜等。

1. 配备的三支磁控靶可实现单靶独立或二靶、三靶共溅工作的工作模式。射频直流兼容，靶材可以是金属、陶瓷、磁性材料或非磁性材料等。
2. 为避免微粒物资落到基片上，采用基片在上、磁控溅射靶在下的结构，即由下向上溅射。
3. 每支磁控靶均配备电动挡板。这种防护措施为预溅射、多层膜、抗干扰和防止靶材与靶材之间交叉污染提供了有利的保障。
4. 样品台可升降、可旋转。并配有基片挡板，有效的预防了靶未稳定工作时对基片的污染。

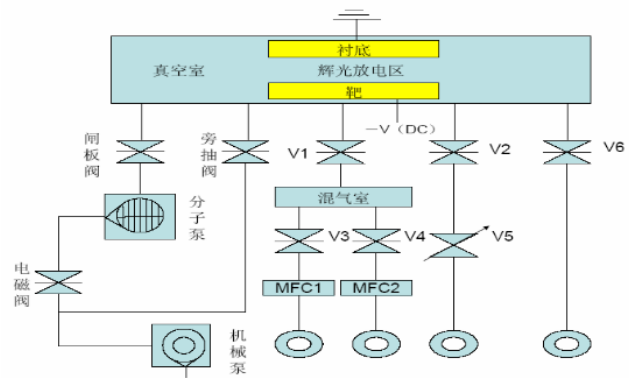
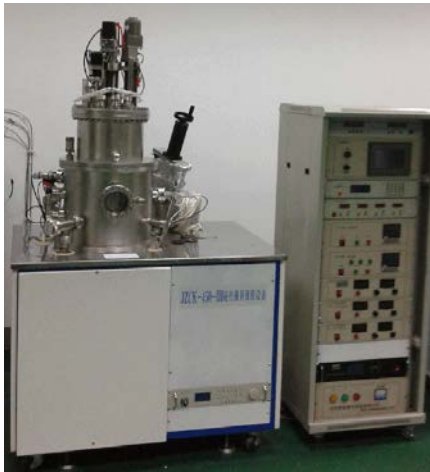


图 2 磁控溅射镀膜设备图和气路图

五、实验步骤

- 1、用酒精清洗衬底玻璃基板、靶材，清洗完毕后用电吹风吹干。
- 2、实验前仔细检查各开关的状态，接通电源。电源接通后打开水循环开关，完成此两步后，按下充气按钮，待充气结束后，将待镀材料置入电极凹槽内，同时在真空室顶部装载玻璃基片，注意装载过程中确保玻璃面的整洁。置入内衬，关闭充气阀门。
- 3、点击机械泵，机械泵开始工作，打开预抽阀。开启复合真空计电源。
- 4、观察电阻规计示数的变化，待到测真空室的真空度达到 10Pa 时，此时关闭预抽阀。
- 5、打开前级阀，打开分子泵开关，打开插板阀。
- 6、打开电离硅管，观察压强示数，至压强到 4×10^{-4} pa 左右。
- 7、充入氩气，开始镀膜（镀膜前一定要确定蒸发挡板是关闭的），打开电流开关，慢慢加大电流至起辉，待溅射一段时间后，打开挡板，开始镀膜，完成后关闭挡板。然后逐渐调小电流至 0，关闭电流开关。
- 8、关闭插板阀，关闭分子泵。
- 9、等分子泵转速降为 0 后，再关闭前级阀、机械泵。
- 10、充气，打开真空室取出样品。
- 11、在真空系统停止工作时，如无特殊要求，应将系统各元件保持在真空状态下封存。故需重新安装好仪器，打开机械泵，对真空室进行粗抽真空，待真空室压强达到 10Pa 左右时关闭机械泵，同时关闭真空计，最后关闭整个系统，镀膜实验完成。

六、实验结果

对实验过程和实验结果进行记录

注意事项：

- 1、本系统为三相五线制供电，中性线（即零线）与接地线分开连接。并单独设立专用地线，否则可能造成设备易用受干扰，也有可能干扰其它 设备运行。接地线径不应小于

4mm²。

2、应保证相序准确，不乱接，更不可随意改变，否则将会造成机械泵反转，系统返油污染真空系统。当发现机械泵空气开关跳闸，机械泵泵口返油，请检查机械泵转向，及供电相序。

3、真空计报警点设置禁止改变，否则将造成系统运行紊乱。

4、保证冷却水供应充足，水压正常，冷却水流量: 2L/H

5、在溅射实验时，请手动关闭电离真空计，使用电阻真空计进行真空测量，以免长时间在低真空下工作造成电离规管氧化损坏。也可以避免直流溅射时产生对电离真空计的干扰。

6、抽极限真空时需对真空系统进行烘烤，烘烤时请打开样品台加热电源，利用样品台测温系统对测量烘烤温度，一般烘烤温度不应超过 200℃。

7、本系统在运行过程中发热量较大，应加强通风，在室内气温过高时使用应配风机或用空调降温，，以免引过热保护而停机。

实验十二 线性电位扫描法测定银在 KOH 溶液中的电化学行为

一、实验目的

- 1、掌握电化学综合测试仪的使用方法；
- 2、应用线性电位扫描法研究银电极在 KOH 溶液中的电化学行为；
- 3、了解电位扫描速率对线性电位扫描曲线的影响。

二、实验原理

线性电位扫描法，也称动电位扫描法，就是控制电极电位以恒定的速率变化，同时测量通过电极的电流，就可以得到线性电位扫描曲线。线性电位扫描法是暂态法的一种，当电位由起始值起扫描至某一电位后，依相同扫速回扫至起始值即为循环伏安法。扫描速率对暂态曲线的形状和数值影响很大，只有当扫描速率足够慢时，双电层充放电的电流 i_c 才能忽略不计。这时的电流就等于法拉第电流 i_f 。大幅度运用线性电位扫描时，电位扫描范围较宽，可在感兴趣的整个电位范围内进行扫描。线性电位扫描法常用于对电极体系作定性或半定量的观察，判断电极过程的可逆性及控制步骤；观察整个范围内可能发生哪些化学反应；研究吸脱附现象及电极反应的中间产物。

对于扩散控制的电极过程，线性电位扫描曲线中会出现电流峰值。这是两个相反的因素共同作用的结果。当处于平衡电位的电极加上一个大幅度的线性扫描电压时，一方面电极反应随着所加过电位的增加而速率加快，反应电流增大；但另一方面电极反应的结果使电极表面附近反应物的浓度下降，生成物的浓度升高，促使电极反应速率下降。这两个相反的因素导致了电流峰值的出现。峰值前，过电位变化起主导作用；峰值后，反应物的扩散流量起主导作用。扫描速率不同，峰值电流不同， $i-\varphi$ 曲线的形状和数值也不相同。

图 1 为银在 7molL^{-1} 的 KOH 溶液中电位扫描曲线。在 a 点，银的电极电位 $\varphi(\text{vs. Hg/HgO}) = 0\text{V}$ 。从 a 点开始向正向扫描时，研究电极表面是金属银，当电位增加至 0.25V 左右时，电流开始逐渐上升，这表明金属银开始氧化为 Ag_2O ，电极反应为 $2\text{Ag} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$ 。此时的电位与平衡电位偏离不大，故可以认为此反应的极化很小。当电流增加一定值后，因为 Ag 表面被反应产物 Ag_2O 覆盖而产生阻抑作用，使电流又逐渐减小，待电位增加至 $\varphi(\text{vs. Hg/HgO}) = 0.65\text{V}$ 左右时，又开始出现新的电流峰。一般认为此时进行如下电极反应 $\text{Ag}_2\text{O} + 2\text{OH}^- \rightarrow 2\text{AgO} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$ ，反应生成 AgO 的电极电位偏离反应的平衡电位 (0.47V vs. Hg/HgO) 较大，这是由于研究电极上覆盖了一层电阻率极高的 Ag_2O 使得反应难以进行，即极化较大，此后，电位增至 0.85V ，电流开始上升，在电极表面有氧气逸出： $2\text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + 1/2\text{O}_2\uparrow + 2\text{e}^-$ 。以后，随着电位逐渐增加，氧气的逸出不断加快，电流不断增加。当电位至 1.0V 时，正向扫描结束，开始转为负向扫描，即阴极过程。随着电位的下降，电流也下降，直至电流为零。这是氧气停止逸出，当电位负扫到 0.47V 左右时，开始出现一个阴极电流峰，这里显然是由于 AgO 的阴极还原。这个反应的极化较小，可能与 AgO 的电阻率较小有关。当电位降低到 0.15V 左右时，出现一个很陡的电流峰。这

是由于 Ag_2O 阴极还原为 Ag 。

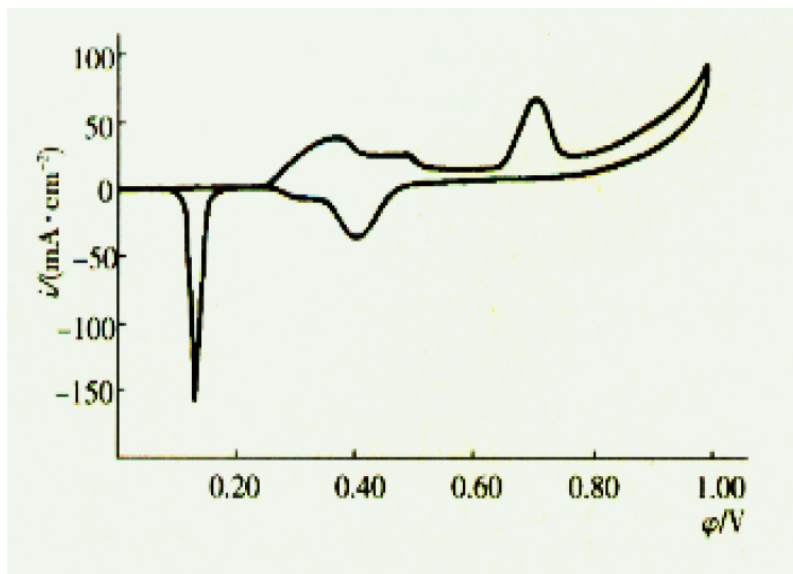


图 1 Ag 在 7molL^{-1} 的 KOH 溶液中电位扫描曲线

三、实验仪器和试剂

1、**实验仪器：**电化学工作站；三电极电解池，其中研究电极是把银丝用环氧树脂封在玻璃管中，露出管外 1 cm，参比电极为 7molL^{-1} 的 KOH 溶液的 Hg/HgO 电极，辅助电极为铂丝。

2、**实验试剂：** KOH (分析纯)， KCl (分析纯)。

四、实验步骤

1、将研究电极放在 6molL^{-1} 的 HNO_3 溶液中浸蚀 10 s，用蒸馏水洗净。用二次蒸馏水清洗电解池，注入 7molL^{-1} 的 KOH 溶液，插入电极。

2、连接测试线路，开启电化学工作站，选择循环伏安扫描，扫描范围为 $0\sim 1.0\text{V}$ ，扫描速率为 100mVs^{-1} 。

3、改变扫描速率为 50mVs^{-1} 和 25mVs^{-1} ，重复上述步骤。

五、数据记录和处理

记录实验中观察到的现象；读取循环伏安曲线上各峰的峰电位和峰电流值，并列表比较。

六、思考题

1、研究银在 KOH 溶液中的电化学行为时，为什么电位扫描范围要选择在 $0\sim 1.0\text{V}$ (vs. Hg/HgO)之间？

实验十三 交流阻抗法测量电极过程参数

一、实验目的

- 1、掌握交流阻抗法的工作原理和方法。
- 2、测定 OCP（三电极体系的开路电位）下电化学系统的电极过程参数。

二、实验原理

将小幅度正弦信号施加于电化学系统时，研究电极的电流密度或电势也按同频率变化，可用交流电桥、椭圆分析（Lissajous图）、选相调辉和选相检波技术等法测量电极系统的阻抗。若将不同频率交流阻抗的虚数部分对其实数部分作图，可得虚、实阻抗（分别对应于电极的电容和电阻）随频率变化的曲线，称为电化学系统的交流阻抗测试又称为电化学阻抗谱技术（EIS）。通过对阻抗图谱的解析，可获得所需的电极过程参数，如电化学阻抗 R_f ，电极/溶液界面双电层电容 C_d ，电解质溶液电阻 R_s 等。

对于纯电化学控制的电极系统，可用图 1 所示的等效电路表示。电极对应频率下的阻抗可用复数形式表示。其阻抗的虚部和实部之间有一半圆关系，存在于数轴的第一象限，如图 2 所示。

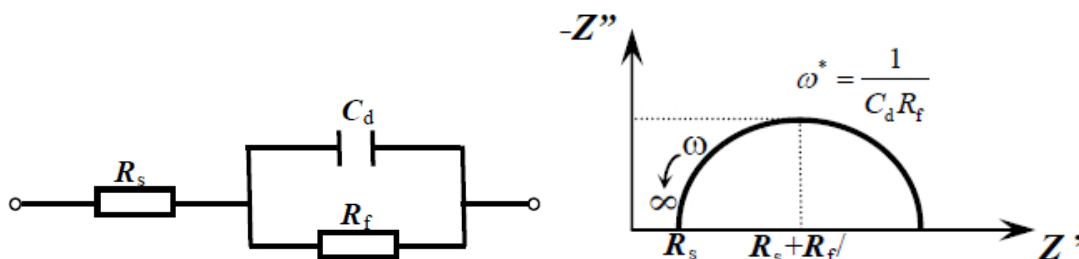


图1电化学系统无浓差极化时的等效电路图 图2纯电化学极化下的电极系统的Nyquist图

交流阻抗法可以应用于研究修饰电极表面的性质；用小幅度交流信号扰动电解池，观察体系在稳态时对扰动跟随的情况；还可以明显的看出修饰电极表面的电子传递速率与裸电极表面的电子传递速率的区别。

三、实验仪器及试剂

- 1、实验仪器：电化学工作系统；三电极系统任选。
- 2、实验试剂：根据需要选择。

四、实验步骤

1、电化学系统

2、交流阻抗法测量

- (1) 将电化学系统与Autolab电化学工作系统连接好。
- (2) 打开计算机和电化学工作系统开关。运行Fra软件包，进入测试系统。

(3) 在“Method”菜单下选择“Potentiostatic”，选择“Single potential”。然后在“Window”菜单下选择“Edit procedure”再点击“Edit frequencies”；在弹出的窗口中编辑测试条件。修改“Begin frequency”值，如，“100000.0”Hz；修改“End frequency”值，如，“.00001”Hz；修改“Amplitude(rms)”后的数，如，“.01000”V；其它项目可以不更改；点击“Calculate”，再点击“Ok”关闭该弹出窗口。

(4) 检查设定好测试条件、检查电化学系统连接电池无误后，按压电化学工作系统面板上的“CELL ENABLE”，再点击“Start”按钮，开始测试。

(5) 待实验按参数设置要求结束。关闭电池开关。保存测量结果。

(6) 关闭电解池开关。保存实验数据。

五、数据记录与处理

- 1、用“origin”软件绘制Nyquist图；
- 2、用Autolab电化学工作系统中自带的软件拟合得到电极过程参数。

六、思考题

- 1、分析影响交流阻抗法实验的可能因素。
- 2、简述交流阻抗法的工作原理。
- 3、简述交流阻抗法的应用领域。

实验一 敏化太阳能电池制备及性能测试

一、 实验目的

- 1、掌握光伏相关基本概念，以及染料敏化太阳能电池的光电转换机理；
- 2、掌握TiO₂纳米晶多孔膜的制备技术和Pt对电极的制备；
- 3、掌握刮涂法制备TiO₂纳米晶光阳极的技术；
- 4、学习电池光电转换性能测试技术和电池参数的计算方法。

二、 实验原理

能源是人类社会赖以生存的物质基础和社会经济发展的动力。世界上能源种类有很多，但 80% 的能源都是不可再生的化石能源。开发可再生清洁能源成为 21 世纪最重要的一个课题，并有望解决世界能源危机和促进环境保护。占地球总能量 99% 以上的太阳能是一种能量储存极其丰富的清洁能源，它具有取之不尽、用之不竭、没有环境污染、使用方便、不受地域限制和利用成本低等诸多优点，近年来已成为世界各国科学家着重开发和利用的新能源之一。太阳能电池是人类利用无污染的、清洁的和可持续再生的太阳能资源的一种非常重要的方式，它对解决世界能源危机和环境污染的问题起着至关重要的作用。它是一种能将太阳能转变为电能的装置。目前，基于半导体硅的太阳能电池的光电转换效率最高已达 33%。

染料敏化太阳能电池(dye-sensitized solar cells, DSSCs)是一种新型的光电化学太阳能电池。由于成本低和组装简易等特点受到了广泛的关注。它是以宽禁带半导体TiO₂作为基体半导体材料，在其上吸附适量的敏化染料，借助染料对太阳光谱的吸收，可将TiO₂光谱响应从紫外区拓展到可见光区，增加了整个染料敏化太阳能电池对太阳光的吸收率。

DSSC 结构及工作原理：

染料敏化TiO₂纳米薄膜太阳能电池主要由三部分组成：光阳极、光阴极和电解质。光阳极是将纳米TiO₂半导体薄膜涂在导电玻璃上并吸附一定的染料光敏化剂构成的。电解质可以是液态的、准固态的或是全固态的（本实验采用的是液态电解质）。对电极一般是镀有一层铂的导电玻璃。DSSC的结构及工作原理如图 1 所示：

光电流的产生经历了如下几个过程：

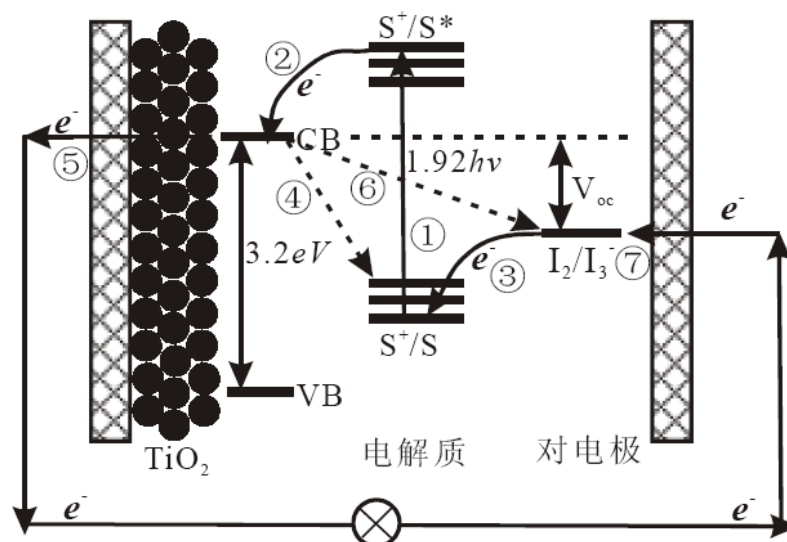
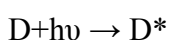
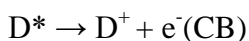


图 1 染料敏化太阳能电池的结构及工作原理示意图

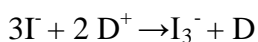
①染料(D)受太阳光激发, 电子由基态跃迁到激发态(D*):



②激发态的电子快速注入到半导体的导带中(电子注入速率常数为 k_{inj}):



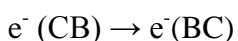
③同时电解质中的I⁻离子将氧化态染料还原, 使染料再生:



④处于纳米半导体薄膜导带中的电子与氧化态染料之间发生复合(电子回传速率常数为 k_b):



⑤纳米半导体薄膜导带(CB)中的电子在纳米晶网络中传输到导电玻璃的背面, (back contact, 用BC表示)而后由外电路传到对电极:



⑥纳米半导体薄膜中传输的电子与进入膜孔中的I₃⁻离子发生复合(速率常数用 k_{et} 表示):



⑦被染料氧化的I₃⁻离子扩散到对电极(CE)上, 得到电子再生:



在染料敏化太阳能电池中, 染料分子和半导体材料分别起着吸收光子和传输电子的作用。在光电流产生的几个过程中, ②、④两步是一对敌对反应, ④是一个逆反应, 它们是决定电子从染料分子注入到二氧化钛导带的关键步骤。②步电子注入速率常数(k_{inj})比④步逆反应速率常数(k_b)越大(一般大于 3 个数量级), 电荷发生回传的机会就越小, 电子注入效率就越高。染料分子的氧化还原电势跟二氧化钛的氧化还原电势很好的匹配, 电子的

注入效率都能达到 100%。③是氧化态的染料被还原态的电解质还原的过程。步骤⑥是一个负反应，它是造成电流损失的一个主要原因。⑤是电子在纳米晶网络中的传输过程，电子传输速度要快，防止逆反应⑥的发生。同时在电子传输过程中，被氧化了的 I_3^- 离子扩散到对电极上，得到从外电路传输过来的电子变成 I^- 离子(步骤⑦)，完成一次电流循环。

三、 实验试剂与仪器

1、**实验试剂**：钛酸四丁酯、 TiO_2 (P25)、染料 (N719)、硝酸、无水乙醇、碘、碘化锂、乙腈、叔丁基吡啶、去离子水、聚乙二醇20000、聚乙二醇1000、乙基纤维素、氯铂酸、固体石蜡。

2、**实验仪器**：500W氙灯光源、电化学工作站、水热釜、烘箱、马弗炉、离心机、搅拌器、水浴锅、超声波清洗器、研钵、电烙铁、导电玻璃、载玻片、玻璃棒、胶带、烧杯、玻璃刀、万用表、培养皿、镊子、称量瓶。

四、 实验过程

1、将氟掺杂导电玻璃 (FTO) 切成大小为 $2 \times 1.5 \text{cm}^2$ 的方块，尽量使边缘平整无破碎。用万用表测出导电玻璃的导电面，电阻约在 $15 \Omega/\text{cm}^2$ 。用蒸馏水将导电玻璃冲洗干净，吹干，再用无水乙醇冲洗，在空气中自然凉干，导电面向上并用培养皿盖起来，以便不被灰尘污染，以备后用。

2、 TiO_2 胶体的准备：

方法一：将 TiO_2 (P25) 与适量的无水乙醇、聚乙二醇 20000 和乙基纤维素混合在一起，并用研钵将其研磨均匀，得到粘稠状的溶液。

方法二：通过水热法制备 TiO_2 胶体，具体工艺为：将 20ml 钛酸丁酯迅速倒入 200ml 的蒸馏水中，立即生成白色沉淀。将沉淀过滤并用 200ml 的蒸馏水洗三次，然后将得到的滤饼加入到 $\text{pH} = 1$ 的 HNO_3 水溶液中，在 80°C 的水浴中搅拌直到生成透明的蓝色溶液。将此溶液倒入到聚四氟乙烯的高压釜中于 240°C 水热处理 12-24h 形成白色乳液，将此乳液浓缩至原来体积的 1/4，再加入 20 wt. % 的聚乙二醇 20,000 及几滴 Triton X 100 以形成纳米 TiO_2 胶体。

3、纳米 TiO_2 多孔膜电极的制备：将切好的导电玻璃用蒸馏水、无水乙醇清洗并吹干，然后用透明胶带固定在桌面上，三边各盖住约 1-2mm，而第四边约盖住 4-5 mm 宽。透明胶带的大部分与桌面的表面相粘，这有利于使玻璃固定。这样形成一个约 $50 \mu\text{m}$ 深的沟槽，用于填充二氧化钛胶体。取 3-4 滴制备好的二氧化钛胶体置于导电玻璃上，然后用载玻片进行刮涂，待胶体自然晾干后撕掉胶带，将其转入带盖的坩埚后放入马弗炉中进行烧结。在 450°C 的马弗炉中恒温烧结 0.5 小时，然后使其自然冷却。烧结后的二氧化钛膜厚大约在 $10 \mu\text{m}$ ，且富含纳米孔洞。

4、 TiO_2 多孔膜电极吸附染料：当烧结好的纳米二氧化钛多孔膜电极浸泡在制备好的染料溶液中，浸泡 24 小时，使二氧化钛多孔膜电极充分的吸附染料分子。

5、铂对电极的制备：采用热分解法制备铂对电极，具体操作如下：称取氯铂酸 0.3g，加入 20 mL 水配成溶液，然后加入一定量的聚乙二醇（分子量 1000），适量的羟乙基纤维素，充分溶解调节溶液粘度，得到备用液。将上述溶液均匀的涂在导电玻璃上，在 500°C 下保温 10 min，自然冷却得光亮的铂镜。

6、电解液的配制：0.5 M LiI、0.05 M I₂ 和 0.5 M TBP (4-tert-butylpyridine)的乙腈溶液。

7、电池的组装：把在染料中浸泡 24 小时的二氧化钛多孔膜电极用镊子取出，用无水乙醇清洗并晾干（以确保其表面不含有水分）。把晾干或烘干后的染料敏化二氧化钛多孔膜电极膜面朝上放在干净的桌面上，膜的两边贴上绝缘隔膜，再将修饰有铂的对电极面朝下放在已吸附染料的多孔膜上，两片玻璃微微错开，留出约 4mm 宽的导电部分作为电池测试时用。用两个夹子把电池夹住。将整个电池倾斜放置，从一端的缝中滴入电解质。由于毛细管原理，电解质很快在两个电极间扩散均匀，直至充满整个电池。然后在其四周小心的涂上固体石蜡热封，待晾干后测试其性能。

8、DSSC 性能测试：

I-V 曲线测试：判断染料敏化太阳能电池是否具有应用前景的最直接方法是测定电池的输出光电流和光电压曲线，即 I-V 曲线。典型的 I-V 曲线如图 2 所示。从 I-V 曲线可以得出太阳能电池的主要性能指标，包括短路电流密度 (J_{sc})、开路电压 (V_{oc})、填充因子 (FF) 和光电转换效率 (η) 等参数。

短路电流是指电池处于短接状态下流经电池的电流大小，表征太阳电池所能提供的最大电流大小。它与染料的电子注入速率、电子在 TiO₂ 中的复合速率、暗电流以及电池的内阻有很大关系。单位面积短路光电流称为短路光电流密度。

开路电压即电路处于开路时电池的输出电压，表示太阳电池的电压输出能力。对于染料敏化太阳能电池来说，在理论上它取决于 TiO₂ 费米能级与电解质的氧化还原电势之差。

填充因子定义为电池具有最大输出功率时的电流密度 (J_{opt}) 和光电压 (V_{opt}) 的乘积与短路光电流和开路电压乘积的比值。可以表示为：

$$FF = \frac{J_{opt} \times V_{opt}}{J_{sc} \times V_{oc}}$$

光电转换效率是电池的最大输出功率 (P_{opt}) 与输入光功率 (P_{in}) 的比值，即：

$$\eta = \frac{P_{opt}}{P_{in}} = \frac{J_{sc} \times V_{oc} \times FF}{P_{in}}$$

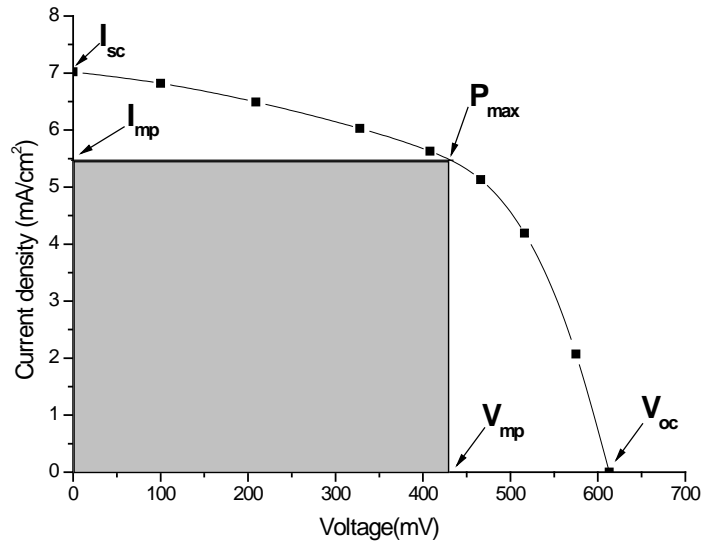


图 2 染料敏化太阳能电池的 I-V 特性曲线

从图2I-V曲线中的横坐标和纵坐标可以直接得到电池的短路光电流和开路光电压的数据。在电压为零时，电池所能产生的最大电流即为太阳能电池的短路光电流，即为I-V曲线上纵坐标上的截距。在电流为零时，电池所能产生的最大电压值为电池的开路光电压，即为I-V曲线上横坐标上的截距。作为太阳能电池两个最重要的参数，短路光电流和开路光电压是决定太阳能电池光电转换效率的重要因素。在图2的曲线上，垂直于Y轴和X轴的点所对应的数值分别为太阳能电池具有最大输出功率时的光电流和光电压，其光电流和光电压所对应的矩形面积即为最大输出功率。短路光电流和开路光电压所对应的矩型面积为电池理论上所能产生的最大功率。两个功率的比值，即最大输出功率/理论最大功率的比值为电池的填充因子(FF)。 FF 是评价太阳能电池输出性能的一个重要的参数。对于短路光电流和开路光电压都相同的两个电池，制约其效率大小的参数就是填充因子，填充因子大能量转换效率就高。

五、实验结果

对实验结果的记录列表：

电池	短路电流 (mA)	开路电压 (mV)	填充因子 (FF)	光电转换效率 (η)
1				
2				

六、注意事项

- 1、导电玻璃切割及清洗过程要小心谨慎。在切割玻璃的时候要带手套，一方面保护手不被划伤，另一方面避免手上的油污污染导电玻璃。在切割的时候要注意避免划伤玻璃的导电面。
- 2、在初学染料敏化太阳能电池的制作过程中，纳米晶多孔膜制备的好坏严重影响着电池的效率，因此为了能够得到好的多孔膜电极，在胶体制备、刮涂以及烧结等过程中要严格按照操作步骤进行。避免在上述过程中，对纳米多孔膜的划伤。
- 3、在测量电池光电性能时，氙灯要先预热几分钟，待光源稳定后再使用。

七、思考题

1. 查阅相关文献，比较染料敏化太阳能电池的光电转换机理与传统太阳能电池光电转换机理有什么不同？染料、 TiO_2 、电解质和Pt电极分别起什么作用？
2. 为什么要采用纳米晶多孔膜？还有哪些材料可以用作光阳极半导体材料？

实验二 晶体硅太阳能电池制备及性能测试

晶体硅太阳能电池已经成为当今光伏工业的主流，随着单晶硅、多晶硅太阳能电池工厂的新近投资，这种作用还将持续下去。从 1954 年 Chapin, Fuller 和 Pearson 研制成功硅 PN 结太阳能电池以来，这一利用 p-n 结光伏效应工作的器件经过半个世纪的改进和演变，发展成为具有多种几何结构和相应的制造流程的一类太阳能电池产品。到目前为止，尽管被称为“第二代光伏器件”的薄膜太阳（CdTe、CIS、非晶硅、微晶硅、多晶硅、硅-锗合金）电池也取得了进展，但在短期内仍然无法替代晶体硅太阳能电池。

一、实验目的

- 1、通过实验了解并初步掌握工业硅太阳能电池制备的方法。
- 2、获得太阳能电池的暗态下和光照下的伏安特性曲线。
- 3、通过实验研究并探索如何提高太阳能电池的光电转换效率。

二、实验仪器

扩散炉，烧杯，蒸发台，合金炉，电流—电压测试仪

三、实验原理

1、硅太阳能电池工作原理和结构

太阳能电池发电的原理主要是半导体的光生伏特效应。当 PN 结晶片受光照后，光照会在空间电荷区附近激发电子空穴对，在内建电场作用下空穴往 P 型区移动，而电子往 N 型区移动，从而形成从 N 型区到 P 型区的电势差，加上负载就可以工作了，这就是光伏电源。

晶体硅太阳能电池的基本结构见图 1，它由扩散法在表面形成的浅 PN 结，正面欧姆接触栅格电极，覆盖于整个背面的欧姆接触电极以及正面减反射膜构成。

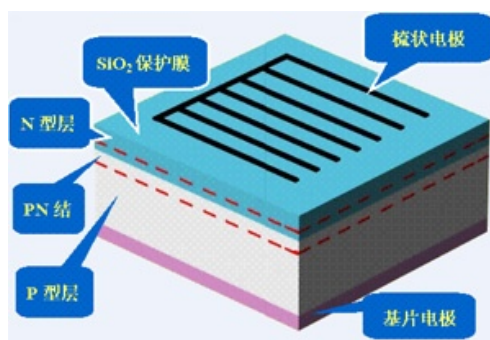


图 1 晶体硅太阳能电池的基本结构

2、硅太阳能电池制造工艺流程

(1) 硅片切割，材料准备：工业制作硅电池所用的单晶硅材料，一般采用坩锅直拉法制的太阳级单晶硅棒，原始的形状为圆柱形，然后切割成方形硅片（或多晶方形硅片），硅片的边长一般为 10~15cm，厚度约 200~350um，电阻率约 $1\Omega\cdot\text{cm}$ 的 p 型（掺硼）。

(2) 去除损伤层:

硅片在切割过程会产生大量的表面缺陷,这就会产生两个问题,首先表面的质量较差,另外这些表面缺陷会在电池制造过程中导致碎片增多。因此要将切割损伤层去除,一般采用碱或酸腐蚀,腐蚀的厚度约 10 μm 。

(3) 制绒:

制绒,就是把相对光滑的原材料硅片的表面通过酸或碱腐蚀,使其凹凸不平,变得粗糙,形成漫反射,减少直射到硅片表面的太阳能的损失。对于单晶硅来说一般采用 NaOH 加醇的方法腐蚀,利用单晶硅的各向异性腐蚀,在表面形成无数的金字塔结构,碱液的温度约 80 度,浓度约 1~2%,腐蚀时间约 15 分钟。对于多晶来说,一般采用酸法腐蚀。

(4) 扩散制结:

扩散的目的在于形成 PN 结。普遍采用磷做 n 型掺杂。由于固态扩散需要很高的温度,因此在扩散前硅片表面的洁净非常重要,要求硅片在制绒后要进行清洗,即用酸来中和硅片表面的碱残留和金属杂质。

(5) 边缘刻蚀、清洗:

扩散过程中,在硅片的周边表面也形成了扩散层。周边扩散层使电池的上下电极形成短路环,必须将它除去。周边上存在任何微小的局部短路都会使电池并联电阻下降,以至成为废品。目前,工业化生产用等离子干法腐蚀,在辉光放电条件下通过氟和氧交替对硅作用,去除含有扩散层的周边。扩散后清洗的目的是去除扩散过程中形成的磷硅玻璃。

(6) 沉积减反射层:

沉积减反射层的目的在于减少表面反射,增加折射率。广泛使用 PECVD 淀积 SiN,由于 PECVD 淀积 SiN 时,不光是生长 SiN 作为减反射膜,同时生成了大量的原子氢,这些氢原子能对多晶硅片具有表面钝化和体钝化的双重作用,可用于大批量生产。

(7) 丝网印刷上下电极:

电极的制备是太阳能电池制备过程中一个至关重要的步骤,它不仅决定了发射区的结构,而且也决定了电池的串联电阻和电池表面被金属覆盖的面积。最早采用真空蒸镀或化学电镀技术,而现在普遍采用丝网印刷法,即通过特殊的印刷机和模版将银浆铝浆(银铝浆)印刷在太阳能电池的正背面,以形成正负电极引线。

(8) 共烧形成金属接触:

晶体硅太阳能电池要通过三次印刷金属浆料,传统工艺要用二次烧结才能形成良好的带有金属电极欧姆接触,共烧工艺只需一次烧结,同时形成上下电极的欧姆接触。在太阳能电池丝网印刷电极制作中,通常采用链式烧结炉进行快速烧结。

(9) 电池片测试:

完成的电池片经过测试分档进行归类。

四、实验步骤

(1) 制备绒面：单晶硅用碱溶液对硅片进行各向异性腐蚀在硅片表面制备绒面。多晶硅用酸溶液对硅片进行各向异性腐蚀在硅片表面制备绒面。

(2) 磷扩散：采用涂布源（或液态源，或固态氮化磷片状源）进行扩散，制成 PN^+ 结，结深一般为 $0.3\text{--}0.5\mu\text{m}$ 。

(3) 周边刻蚀：扩散时在硅片周边表面形成的扩散层，会使电池上下电极短路，用掩蔽湿法腐蚀或等离子干法腐蚀去除周边扩散层。

(4) 去除背面 PN^+ 结。用湿法腐蚀除去背面 PN^+ 结。

(5) 制作上下电极：用真空蒸镀方法先制作下电极，然后制作上电极。或用丝网印刷工艺制备。

五、性能测试

对实验过程和电池性能测试结果进行记录

实验三 锂电池电极材料的制备及性能表征

一、实验目的

- 1、通过制备一种扣式锂离子电池，了解化学电源的工作原理和制备方法。
- 2、通过对制备电池性能的测试，掌握表征电池性能的实验技术。

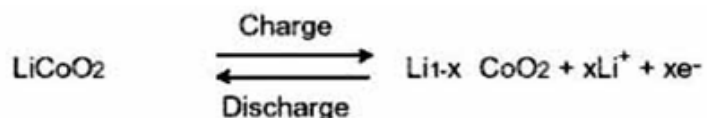
二、实验原理

1、实验背景

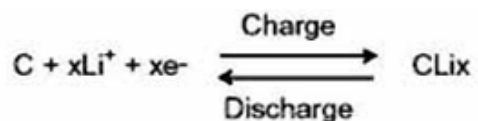
化学电源也就是通常所说的电池，是一类能够把化学能转化为电能的便携式移动电源系统，现已广泛应用在人们日常的生产和生活中。电池的种类和型号(包括圆柱状、方形、扣式等)很多，其中，对于常用的电池体系来说，通常根据电池能否重复充电使用，把它们分为一次(或原)电池和二次(或可充电)电池两大类，前者主要有锌锰电池和锂电池，后者有铅酸、镍氢、锂离子和镍镉电池等。除此之外，近年来得到快速发展的燃料电池和电化学电容器(也称超级电容器)通常也被归入电池范畴，但由于它们所具有的特殊的工作方式，这些电化学储能系统需特殊对待。在这些电池的制备和使用方法上，有很多形似的地方，因此通过熟悉一种电池可以达到了解其它电池的目的。本实验即通过制备一种扣式可充电的锂离子电池，并通过测试电池的性能，以此使同学们在电池制备及其性能表征等方面得到训练。

2、锂离子电池工作原理

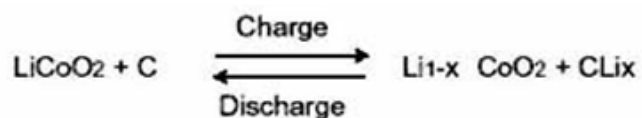
正极反应：放电时锂离子嵌入，充电时锂离子脱嵌。

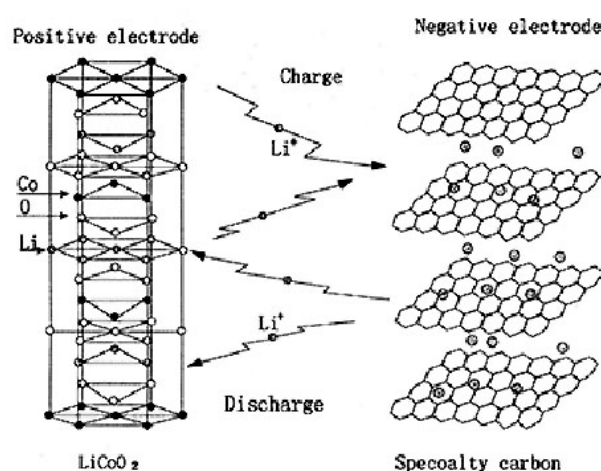
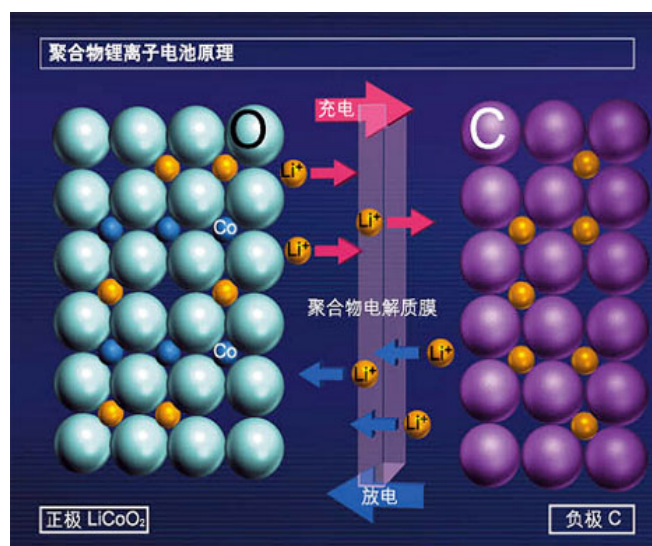


负极反应：放电时锂离子脱插，充电时锂离子插入。



电池总反应





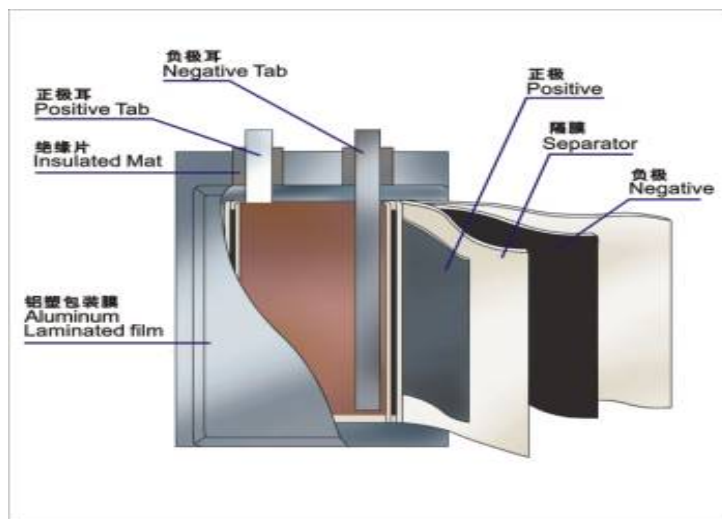
以炭材料为负极，以含锂的化合物作正极的锂电池，在充放电过程中，没有金属锂存在，只有锂离子，这就是锂离子电池。当对电池进行充电时，电池的正极上有锂离子生成，生成的锂离子经过电解液运动到负极。而作为负极的碳呈层状结构，它有很多微孔，达到负极的锂离子就嵌入到碳层的微孔中，嵌入的锂离子越多，充电容量越高。同样，当对电池进行放电时（即我们使用电池的过程），嵌在负极碳层中的锂离子脱出，又运动回正极。回正极的锂离子越多，放电容量越高。我们通常所说的电池容量指的就是放电容量。在Li-ion的充放电过程中，锂离子处于从正极→负极→正极的运动状态。Li-ion Batteries就像一把摇椅，摇椅的两端为电池的两极，而锂离子就象运动员一样在摇椅来回奔跑。所以Li-ion Batteries又叫摇椅式电池。

一般锂电池充电电流设定在0.2C至1C之间，电流越大，充电越快，同时电池发热也越大。而且，过大的电流充电，容量不够满，因为电池内部的电化学反应需要时间。就跟倒啤酒一样，倒太快的话会产生泡沫，反而不满。

可选正极材料很多，LiMn₂O₄具有原料丰富，成本低（约为Co系材料的1/10），毒性小，易回收，特别是制备容易，比容量大（理论比容量为148mA·h/g）等优点而备受关注。

正极反应：放电时锂离子嵌入，充电时锂离子脱嵌。

负极材料多采用石墨。新的研究发现钛酸盐可能是更好的材料。负极反应：放电时锂离子脱插，充电时锂离子插入。



三、药品和仪器

1、实验药品：氢氧化锂LiOH，化学纯；电解氧化锰MnO₂，电池级；导电炭黑（乙炔炭黑）；铝箔：厚度 0.1±0.02mm，Al 99.5%；聚偏氟乙烯乳液；聚偏氟乙烯；高纯石墨粉末（电池级）山东产；铜箔 20 μ m厚度，Cu 99.5% ；电解液（标准电解液）；电池隔膜规格 20 μ m厚度。

2、制备和检测设备：星式球磨机；刚玉瓷坩；电阻炉 1000℃；玛瑙研钵；刮刀；冲片机；封口机；压片机；标准扣式电池模具，规格 Φ10mm；真空干燥箱；手套箱；电化学工作站；电池综合测试仪；电子分析天平；差热分析仪；X 射线衍射仪（XRD）；扫描电镜（SEM）。

四、实验步骤

根据电池的外壳尺寸和对性能的要求，确定正负极板和隔膜的尺寸以及活性物质的装填量，然后制备正负极片、裁制隔膜并配制电解液，再把正负极片与隔膜卷绕或折叠在一起放入电池壳中，加入适量的电解液后封口，最后把电池化成后检测性能。具体步骤如下：

1、电池外壳、正负极片和隔膜的裁剪

①电池外壳的尺寸大小，剪出比外壳直径略小的电极片。

②再根据电极片的大小，剪出比电极片直径略大的隔膜，称量电极片的质量，记录数据。

2、正尖晶石LiMn₂O₄的固相合成

按 n(Li): n(Mn)=1.05: 2.00 混合锂源和处理后的锰源，在行星式球磨机上进行机械球磨，球料比为 8:1，转速为 200r/min；球磨介质：无水乙醇；球磨时间：4 小时。球磨后将料在电烘箱内 80℃以下温度干燥，然后在玛瑙碾钵中进行人工研磨，时间为 0.5h。

再转移至刚玉坩埚中，在电阻炉中、空气气氛下进行热处理：先以 5°C/min 的速度升温至 470°C 并保温 6h，冷却后稍微研磨，使预烧后的粉体散开，再将预烧料以 5°C/min 的速度升温至 750°C 并保温 24h。随炉冷却后，将焙烧后的样品研磨粉碎，60 目标准筛网筛分，所得的粉末即为样品。

3、正负极片的制备

①LiMn₂O₄电极的制备

本实验以LiMn₂O₄粉末为活性物质，导电炭黑为导电剂，聚偏四氟树脂为粘结剂，铝箔为集电极，用辊压法制备电池正极。

将合成的LiMn₂O₄样品与导电剂乙炔黑（工业级）、粘结剂聚偏氟乙烯（工业级）按质量比 85: 10: 5 混匀，涂覆在 20 μ m 厚的铝箔（成都产，99.5%）上，用刮刀涂覆在铝箔上，涂层厚度 0.5mm，然后在压片机压制至厚度 0.2mm 厚度制成正极基片，最后在 120°C 下真空（真空度为-0.1MPa）干燥 8h，制成Φ10mm的正极片，其中活性物质含量为 85%。

②锂电池负极极片的制备

以石墨为负极活性物质，聚偏四氟树脂为粘结剂，铜箔为集电极，用压片法制备电池负极。

按照石墨粉：聚偏氟乙烯乳液=1： 1（重量比）比例称量，在玛瑙钵中人工混合 1 小时，可以加入无水乙醇稀释。然后用刮刀涂覆在铜箔上，涂层厚度 0.5mm。然后在压片机压制至 0.2mm 厚度，最后在 120°C 下真空（真空度为-0.1MPa）干燥 8h，制成 Φ10mm 的负极片。

4、扣式实验电池的装配实验

本实验将实验 1、2、3 获得的电极和隔膜组装成锂离子电池，主要内容是电池的结构组成及电池的封装过程。电池之间的绝缘和电解液泄露是常见的故障。

在充满氩气的手套箱内，将正电极涂覆活性物质的一面用电池隔膜完全覆盖，放入电池模具内，将电解液均匀滴在隔膜上，用负极片涂覆石墨的一面叠在隔膜上，旋入电池模具压盖。然后在封口机上封口，确认密封完好。注意电池模具的集电极接线与电极片接触良好。

5、LiMn₂O₄锂离子电池充放电性能测试

在电化学工作站上测试电池在不同扫描电压下的 V—A 曲线，在电池综合测试仪上，测试不同倍率充放电条件下容量密度。

装备的电池在电池综合测试仪上以 0.5C（60mA/g）的电流进行一次恒流预充放电（3.40~4.35V），进行激活，再进行测试。

在电化学工作站上进行循环伏安测试，扫描速率为 0.15mV/s，电压为 3.4~4.5V；

在电池综合测试仪上进行充放电测试，以 0.5C 在 3.40~4.35 恒流充放电 20 次。

记录： A—V 曲线及数据；20 次充放电曲线及数据。

五、思考题：

- 1、怎样计算电池容量？
- 2、制备纽扣锂离子电池需要注意哪些方面？