

实验三 KH_2PO_4 (KDP) 单晶及 Au 纳米棒的合成和表征 [1]

王崇斌 1800011716

2021 年 4 月 21 日

1 实验原理

1.1 KDP 单晶结构与降温法培养单晶

磷酸二氢钾 (KDP) 晶体是一种优良的非线性光学晶体，在工业中有广泛的用途，因此培养其单晶很有实际意义。本实验中通过培养 KDP 晶体、观察晶体生长过程来了解晶体生长的基本规律。KDP 属于四方晶系，晶胞参数 $a = b = 7.4528 \text{ nm}$, $c = 6.9717 \text{ nm}$, $Z = 4$ 。其单晶理想外形为四方柱和两个四方锥的聚合体，四方柱的表面为 $[100]$ 面，四方锥扣在四方柱的上下底面，其表面为 $[110]$ 面，它的晶体结构和理想外形如图 1 所示。由于晶体生长过程中的各种因素影响，实际得到的 KDP 单晶常偏离理想外形。

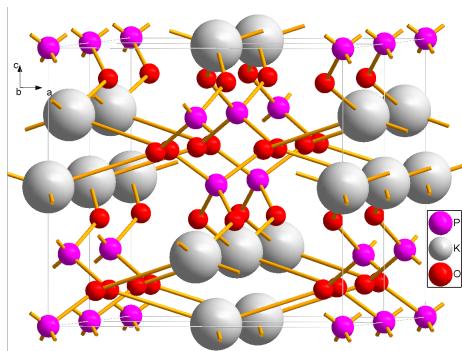


图 1: KDP 的晶体结构（图中展示了两个晶胞）

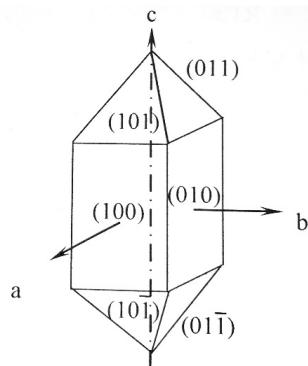


图 2: KDP 的生长习性

降温法是一种常用的培养单晶的方法，其利用大多数溶质溶解度随温度下降这一特性来生长晶体。当溶液的过饱和度不太大时，晶体生长的驱动力（严格来说应该用化学势来描述）正比于溶液的过饱和度，只有过饱和溶液中可以析出晶体。过饱和溶液可根据溶质析出的特点进一步分为亚稳状态、不稳定状态，处于亚稳状态的溶液只会在溶液中含有晶核或者机械杂质时，在这些物质表面析出晶体，处于不稳定状态的溶液会自发

快速的析出大量晶体。因此，降温法培养晶体的关键是温度的降低速率一定要小，保持溶液处于略微过饱和但是处在亚稳状态的情况下结晶，同时要保证溶液中机械杂质尽可能少，防止晶体在其上析出。

1.2 金纳米棒的合成与性质

将球状的纳米金种子加入包含金离子的溶液中，在溶液中的金离子、弱还原剂（本实验中为维生素 C）、辅助离子 Ag^+ 与表面活性剂 CTAB 作用下，金离子缓慢地被还原并沿球状金种子外延有方向性地生长为金纳米棒。

生长过程的可能机理为：维生素 C 迅速将 Au(III) 还原为 Au(I)（可以观察到溶液颜色变化），表面活性剂吸附在纳米金的特定晶面（个人推测 [100]）， Ag^+ 被还原为 Ag(0) 沉积在金种子特定晶面上（个人推测 [111]），随后与溶液中的 Au(I) 置换得到单向生长的金纳米棒。表面上看起来 Ag 起着催化剂的作用不会被消耗，但是表面上的置换反应难以进行完全，总会有少量的银原子沉积到金纳米棒中，因此 Ag 的用量会明显影响金纳米棒的生长。

1.3 金纳米棒的表征

金纳米棒的可见和近红外光谱包含两个主要吸收，分别为横向吸收峰（520 nm 附近，不随长径比变化）和纵向吸收峰（600~800 nm，随长径比增加而红移）。纵向吸收峰与长径比有密切的关系，因此可以通过测定金纳米棒溶液的吸收光谱来区分它们的长径比。

2 实验过程

实验地点：北京大学化学院 D 区 3 楼第一教学实验室 2 号实验台

实验时间：2021 年 4 月 10 日（星期五）

2.1 磷酸二氢钾单晶的降温生长

(1) 搭建生长装置、设置生长程序 按照图3搭好实验装置，参考实验台上的说明设置好降温程序。具体的降温细节为：

$$20.0^\circ\text{C} \xrightarrow{10\text{min}} 43^\circ\text{C} \xrightarrow{60\text{min}} 43^\circ\text{C} \xrightarrow{60\text{min}} 41^\circ\text{C} \xrightarrow{30\text{min}} 41^\circ\text{C} \xrightarrow{4320\text{min}} 33.4^\circ\text{C}$$

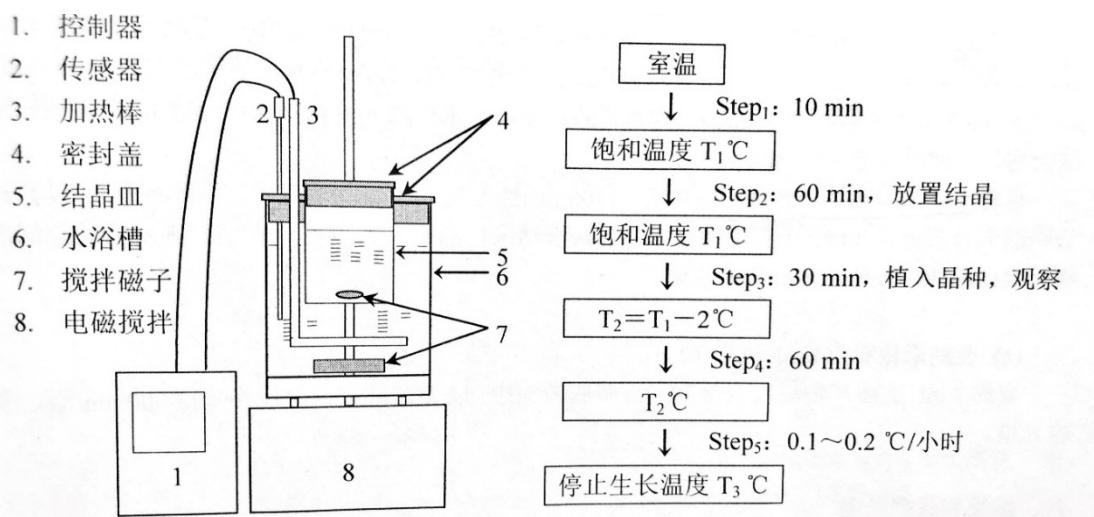


图 3: 控温设备图示

(2) 配置 KDP 饱和溶液 在烧杯中加入 120ml (实际 120.18g) 去离子水, 加入 43°C 温度下饱和溶液含量的 KDP, 理论为 43.8g (实际称取 43.84g)。在 $\approx 80^{\circ}\text{C}$ 的水浴中加热溶解, 用砂芯漏斗将溶液趁热过滤入结晶皿中, 将结晶皿继续置于水浴中加热 15min-20min。然后将结晶皿放入加热装置中, 开启加热程序。

(3) 植入晶种 在 step2 中将一块扁平略长的没有明显缺陷的晶种用棉线系好, 先悬挂在溶液上方短暂预热, 然后悬挂于溶液表面大约 1cm 处。晶种的质量为: 0.43g。

(4) 取出晶体 同周周日 15:00 去实验室取出晶体, 此时观察到烧杯底部已经析出了少量晶体。可以观察到晶体上方与棉线的接触点附近长出了一颗小的晶体、棉线与溶液表面的接触点、也有多晶析出但是并没有触及本体。可以从图中看出晶体表面没有任何缺陷, 生长比较完美, 基本按照图2所示的晶面生长, 内部可以看到隐约的与晶种的接触面。最终的晶体质量为 2.03g, 并没有长得很大。

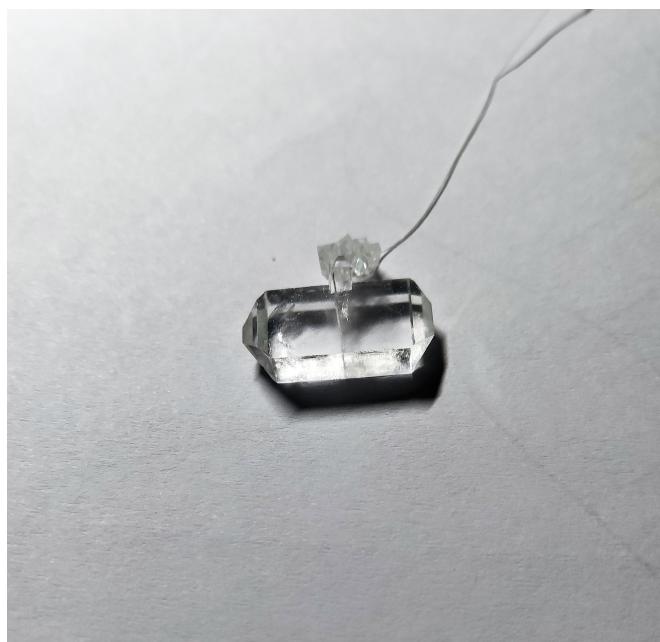


图 4: 实验者本人培养的晶体

2.2 金纳米棒的制备

(1) 配制 CTAB 水溶液 称取 1.34g CTAB($\text{Mr}=364.45\text{g/mol}$) 加入到 80.02g 去离子水中, 水浴加热溶解, 得到 0.05mol/L 的 CTAB 溶液。

(2) 金种子的制备 实验室老师已经制备好了。

(3) 金纳米棒的制备 用移液枪取 HAuCl_4 水溶液 1ml(0.01mol/L) 于离心管中, 快速加入到 20ml CTAB 溶液中混匀, 此时溶液呈现出橙黄色。再依次加入 AgNO_3 水溶液 $30\mu\text{L}$ (重复这个实验, 将硝酸银溶液的量改为 $50\mu\text{L}$, $100\mu\text{L}$, $150\mu\text{L}$)、 $400\mu\text{L}$, 1.0mol/L 的盐酸、 $160\mu\text{L}$, 0.1mol/L 的新制维生素 C 溶液, 溶液混匀后颜色从橙黄色变为无色, 说明三价金被还原为一价金 (溶液没有浑浊也没有沉淀生成, 说明不可能是析出了单质金)。将 $200\mu\text{L}$ 纳米金种子溶液加入其中, 放置于 30°C 的恒温水浴槽中完成纳米金棒的生长, 胶体溶液从最开始的几乎无色透明, 颜色逐渐加深, 加入 $30\mu\text{L}$ 硝酸银的离心管从无色逐渐变为浅紫红色, 颜色渐渐加深; 加入 $50\mu\text{L}$ 硝酸银的离心管从无色变为浅紫色, 逐渐加深为深蓝紫色; 加入 $100\mu\text{L}$ 硝酸银的离心管从无色逐渐变为褐紫色; 加入 $150\mu\text{L}$ 硝酸银的离心管溶液从无色逐渐变为深红褐色。最终的效果参见图5



图 5: 金纳米棒溶液

(4) 金纳米棒的吸收光谱测试 取少量产物溶液加入比色皿（加满多半比色皿，注意加入 $100\mu\text{L}$ 与 $150\mu\text{L}$ 硝酸银的产物溶液要用去离子水稀释），测定其在 400-100nm 的吸收光谱。吸收光谱结果参见图，其上已经标注了对应加入的硝酸银的量。

3 结果与讨论

3.1 单晶生长

可以根据前面的讨论计算出晶体生长了 1.60g ，由于取出晶体时距离降温结束还有大概 24h ，因此可以推算出取出晶体时溶液的温度为 38.5°C ，可以根据实验教材给出的近似公式计算出溶解度为 $33.74\text{g}/100\text{g}$ ，因此溶液中残余 40.49g ，理论上晶体生长量为： 3.31g ，实际生长量约为理论生长量的一半。生长量偏小的原因是结晶皿底部有少量晶体析出（实验室中有一位同学结晶皿底部没有析出晶体），这说明了溶液中残存有少量机械杂质充当了晶核，提示我们以后生长晶体一定要保持溶液与结晶皿的洁净。取晶体时仔细观察了同学的晶体，基本上都出现了棉线穿过晶体表面的地方生长多晶的现象，这有可能是悬挂法长单晶的一个固有缺陷。

3.2 金纳米棒的生长

实验中探究了加入不同量的硝酸银对于金纳米棒生长的影响。可以看出，当加入 $30\mu\text{L}$ 硝酸银时，溶液的只有一个在 520nm 左右的吸收峰，对应了溶液看起来为紫红色，这是球状纳米金颗粒的吸收；当加入 $50\mu\text{L}$ 硝酸银时，吸收曲线出现了明显的变化，在 520nm 峰的右侧 620nm 左右出现了新的吸收峰，这说明纳米金颗粒已经不再是球对称的，开始展现出各向异性；当加入 $100\mu\text{L}$ 硝酸银时，可以观察到溶液在 710nm 处有一个明显的吸收峰，而 520nm 处的吸收峰基本上没有变动；当加入 $150\mu\text{L}$ 硝酸银时，溶液第二个吸收峰继续红移到 830nm 处，第一个吸收峰的位置依然没有明显变化。那么可以看出，随着硝酸银的用量增加，短波处的吸收峰没有变化，长波处的吸收峰逐渐红移，这说明随着硝酸银用量的增加，金纳米棒的直径没有明显的变化，而长度不断增长，从而导致了纵向振动的频率下降，进一步导致吸收光的频率下降。

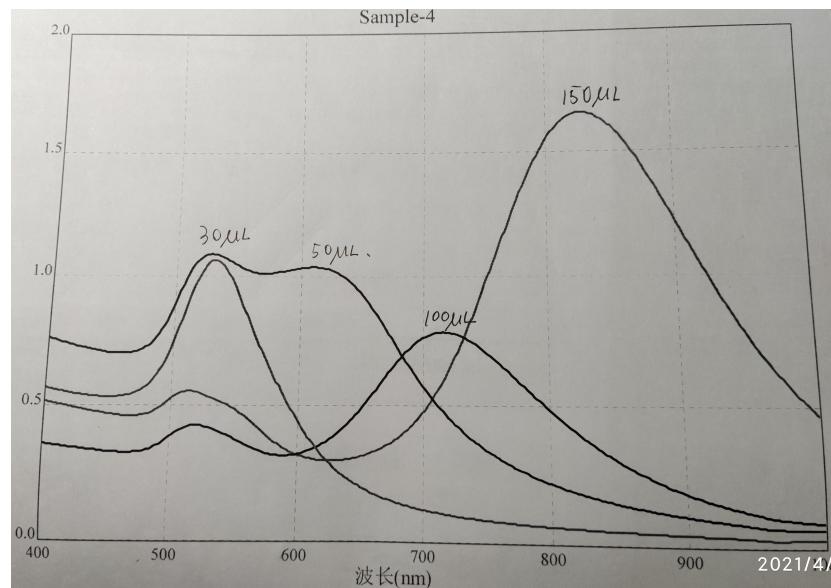


图 6: 金纳米棒光谱

参考文献

- [1] 北京大学化学与分子工程学院-无机化学实验教学组. 实验三磷酸二氢钾单晶及金纳米棒的合成和表征, pages 23–31. 2021.