

有机-无机杂化材料动力学与热力学转化以及荧光信息防伪应用研究

——介绍一个综合化学实验

吴越*, 李钧, 张波, 杨燕, 李海波*, 张宪玺*

聊城大学化学化工学院, 山东 聊城 252059

摘要: 有机-无机杂化发光材料易于调控的空间结构和发光性质, 在发光防伪领域备受青睐。本实验基于Sb(III)掺杂Bi(III)基零维有机-无机杂化金属卤化物, 利用不同的晶体生长方式实现动力学产物(化合物1)向热力学产物(化合物2)的转变, 采用X-射线粉末衍射和荧光光度法分别对其进行了物相表征和光学性能测试, 二者表现出截然不同的物相与光物理性质。化合物2在蒸馏水的作用下实现荧光淬灭, 而且具有很强的反水性。基于化合物2出色的发光变色性质, 制作了简易的可水写荧光信息防伪板/纸。本实验充分体现了“结构决定性质”的专业理论、“学以致用”的教学理念。该实验设计与实践旨在培养学生创新思维, 提高其分析和解决实际问题的能力。

关键词: Sb(III)掺杂Bi(III)基杂卤化物; 光致发光; 动力学与热力学转化; 水致变色; 可写荧光防伪应用

中图分类号: G64; O6

Research on Kinetic and Thermodynamic Transformations of Organic-Inorganic Hybrid Materials for Fluorescent Anti-Counterfeiting Application information: Introducing a Comprehensive Chemistry Experiment

Yue Wu*, Jun Li, Bo Zhang, Yan Yang, Haibo Li*, Xian-Xi Zhang*

School of Chemistry and Chemical Engineering, Liaocheng University, Liaocheng 252059, Shandong Province, China.

Abstract: Organic-inorganic hybrid luminescent materials are highly favored in the luminescence anti-counterfeiting field due to their tunable structural and luminescent properties. This study investigates Sb(III) doped Bi(III)-based zero-dimensional organic-inorganic hybrid metal halides, demonstrating the transformation from kinetic products (compound 1) to thermodynamic products (compound 2) by various crystal growth methods. X-ray powder diffraction and fluorescence spectroscopy were employed to characterize their phase and optical properties, revealing distinct differences between the two compounds. Compound 2 exhibits fluorescence quenching when exposed to distilled water and possesses robust hydrophobic properties, allowing for stable long-term storage in aqueous environments. Leveraging the exceptional color-changing properties of compound 2, a simple water-writable fluorescent anti-counterfeiting board/paper was fabricated. This experiment exemplifies the principle that “structure determines properties” and embodies the educational philosophy of “learning through application”. The experimental design and implementation aim to cultivate students' innovative thinking and enhance their abilities to analyze and solve practical issues.

收稿: 2024-03-11; 录用: 2024-04-19; 网络发表: 2024-05-07

*通讯作者, Emails: ywu_lcu@163.com (吴越); lihaibo@lcu.edu.cn (李海波); zhangxianxi@lcu.edu.cn (张宪玺)

基金资助: 省级大学生创新创业训练计划项目(S202310447076); 山东化学教指委教学改革研究项目(SDHX-YB-2022-22, SDHX-ZD-2022-12); 聊城大学教学研究重点资助项目(G2022004); 聊城大学实验教学改革项目(26322170106, 26322170212)

Key Words: Sb(III) doped Bi(III)-based hybrid halides; Photoluminescence;
Kinetic and thermodynamic conversion; Water-induced chromism;
Writable fluorescent anti-counterfeiting application

随着“科教兴国”全面推行素质教育的战略方针，国家对高校实验室建设提出了新的要求和任务，人才培养应该从单一专业型向复合型、创新型转变。化学是以实验为基础的一门学科，实验教学向应用性、综合性、创新性转变是必然趋势^[1,2]。综合化学实验是突破教材、发挥学生主观能动性，实现“学以致用”的重要途径，对于培养具有高素质、强综合能力的新世纪创新型人才具有重要现实意义^[3-6]。实验设计方面，针对化学前沿技术、材料、应用和现代化学发展趋势体现学科交叉与融合；课堂教学方面，倡导创新实践，理论知识与实际应用的结合^[7]，可以使得枯燥的理论知识变得更加直观、形象，更加容易提升学生的研究兴趣，培养学生科学研究思维。积极引导学生在科学研究过程中，善于去发现问题，寻找原因及解决办法，从而提高学生分析和解决实际问题的能力。

动力学与热力学反应在“有机化学”与“物理化学”本科课程中都有涉及到。化学热力学和动力学是物理化学的一个重要分支学科，化学热力学主要研究物质系统在各种条件下的物理、化学变化中所伴随着的能量变化，化学动力学是研究化学反应过程的速率和反应机理^[8]。抛开专业理论知识，应该鼓励学生从实验的角度更加直观化地去理解动力学与热力学反应的区别和联系。本教学实验从不同的晶体生长方式实现动力学产物(化合物1)向热力学产物(化合物2)的转变，利用荧光光谱和X-射线粉末衍射分别表征了动力学和热力学产物，二者具有截然不同的物相以及光物理性质，证明了这一转化过程的发生。这一环节的实践内容有助于帮助学生深刻理解化学反应动力学和热力学相关知识；深刻体会、理解“结构决定性质”的专业理念。

此外，在信息泄露普遍存在的当今社会，信息安全问题日益突出，信息防伪技术近年来受到广泛关注^[9,10]。基于荧光的防伪技术因其操作简单、反应速度快、可视化等优点而受到广泛关注^[11-14]。有机-无机金属杂卤化物(organic-inorganic metal halide hybrids, OIMHHs)由于其结构多样，易于在各种外部刺激下调节光致发光(photoluminescence, PL)开关，成为潜在的发光防伪材料^[15]。鉴于有机-无机杂化材料出色的荧光的防伪性质，在本科基础教学实验中引入荧光防伪应用实践部分，能够使枯燥的课堂变得更加有趣，更能激发学生实验探索的兴趣；学生能更加深刻体会到“理论与实际相结合”以及“学以致用”的学习理念。

基于以上背景，本文基于Sb(III)掺杂Bi(III)基有机-无机金属杂卤化物结构转化、光致发光以及防伪应用的科研成果设计了一个综合化学实验。目标产物是一种具有零维结构的有机-无机杂化金属卤化物，其合成结合了配位反应、晶体生长以及动力学向热力学产物转化反应，涉及无机化学、结构化学和物理化学相关理论；利用X-射线粉末衍射(powder X-ray diffraction, PXRD)、荧光性质表征确定结构转化，涉及仪器分析相关理论；荧光信息防伪板/纸的制作体现了学以致用的教学理念。该综合实验旨在巩固所学基本理论知识，提升学生实验基本操作技术，提升学生科研兴趣、培养严谨的科研思维，以及能应用所学知识分析和解决生产生活中的实际问题，从而提高学习能力和创新能力。让学生掌握完整的科学研究流程，为其日后进行独立科研工作奠定坚实的基础。

1 实验目的与原理

1.1 实验目的

(1) 通过文献查阅，让学生熟悉零维OIMHHs这种新型无机功能材料的应用前景以及前沿研究进展；

(2) 掌握化合物制备以及晶体培养的实验方法，包括降温结晶和静置挥发结晶，并熟悉影响化合物结晶的因素；巩固称量、研磨、减压过滤、干燥、微波超声、回流冷凝装置的安装等操作；掌握应用型材料的简单制作方法。

(3) 通过动力学产物与热力学产物的制备过程以及性质表征, 加深学生对动力学与热力学反应理论知识的深刻理解;

(4) 学习物相表征的基本研究方法、工作原理及数据分析, 包括如何利用X-射线粉末衍射进行物相表征;

(5) 熟悉如何利用荧光光谱仪进行激发和发射光谱、发光寿命以及发光量子产率光学性质的测试和数据分析处理。

1.2 实验原理

反应物氯化铋、醋酸锑和硫代吗啉在室温下很难溶解、相互反应, 因此无法自组装得到目标化合物。高温搅拌下既可以促进反应物溶解, 也可以提高反应活性。

动力学产物**1**的生成是一个较快速的过程。对于动力学产物**1**, 反应过程中能垒和活化能较低, 由于反应物自组装较快, 当反应结束, 体系温度稍微降低, 晶体就能够从过饱和母液中析出。但由于晶体生长速度过快, 因此晶体**1**尺寸较小, 属于微晶级别。热力学产物**2**的生成是一个较缓慢的过程, 反应结束后, 即使温度降低至室温, 晶体也不能够从过饱和母液中析出, 因为此时动力学产物**1**占据主导地位。热力学产物**2**可以由动力学产物**1**得来, 当把母液连同由动力学产物**1**静置于空气中, 晶体**1**在溶液中发生结构转化, 倾向于向能量较低状态的晶体**2**转化, 待溶剂进一步挥发, 溶液浓缩, 逐渐会有较大尺寸的晶体**2**析出。热力学产物**2**能量低, 最终能够长时间稳定存在。化合物**1**和**2**的合成路线如图1所示。

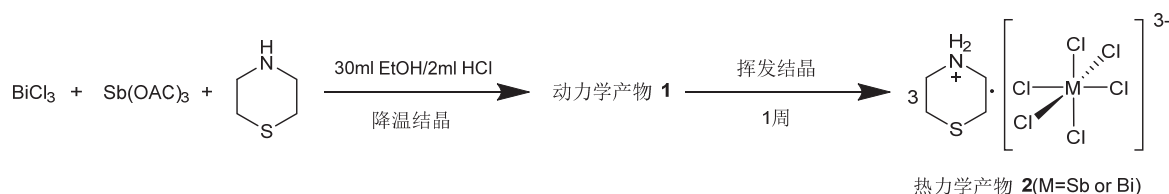


图1 化合物**1**和**2**的合成路线

产物**2**在蒸馏水的作用下, 会产生荧光淬灭现象。物质的结构决定性质, 荧光淬灭的根本原因是水分子破坏了有序的结构。物相表征表明, 产物**2**在水的作用下, 由原来的晶相转变为另一种晶相。

化合物**2**单晶是通过加热含有氯化铋、醋酸锑和硫代吗啉的乙醇/盐酸混合溶液, 然后再挥发结晶得到。其晶体结构通过X-射线单晶衍射(single crystal X-ray diffraction, SCXRD)确定, 如图2所示, 每个金属离子与六个氯离子配位形成八面体构型, 作为无机阴离子 $[\text{Bi(Sb)Cl}_6]^{3-}$, 有机阳离子 $[\text{C}_4\text{H}_{10}\text{SN}]^+$ 将无机 $[\text{Bi(Sb)Cl}_6]^{3-}$ 八面体隔开, 形成典型的零维结构。

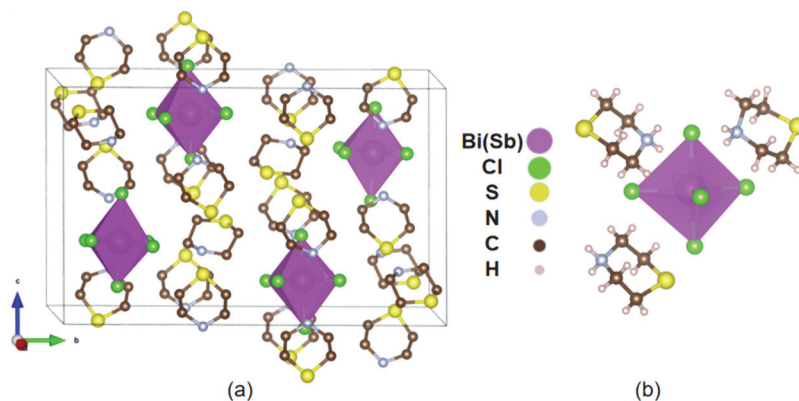


图2 化合物**2**的(a)晶体结构堆积和(b)结构组成图

2 实验试剂及仪器测试

所用原料从试剂公司直接购买(如表1所示), 不需要进一步纯化, 可直接用于实验。在实验开始前准备清洗所要用的仪器, 确保所使用仪器洁净干燥。

2.1 实验试剂

表1 实验所选用的化学试剂

药品名称	规格	生产厂家	CAS编号	药品名称	规格	生产厂家	CAS编号
氯化铋	99.9%	瑞士Adamas	7787-60-2	二氯甲烷	分析纯	上海泰坦通用试剂	75-09-2
醋酸铋	97%	美国Thermo Scientific	6923-52-0	聚甲基丙烯酸甲酯	优级纯试剂	瑞士Adamas	9011-14-7
硫代吗啉	98%	瑞士Adamas	123-90-0	乙醚	分析纯	上海泰坦通用试剂	60-29-7
盐酸	分析纯	上海泰坦通用试剂	7647-01-0	蒸馏水		-	
无水乙醇	分析纯	上海泰坦通用试剂	64-17-5				

2.2 实验、测试用仪器

烧杯(50 mL), 圆底烧瓶(19#, 100 mL), 冷凝管(19#), 空心塞(19#), 抽滤泵(上海叶拓SHB-III A), 抽滤瓶(500 mL), 布氏漏斗, 钥匙, 玻璃棒, 滤纸, 滴管, 磁子, 载玻片, 石英片, 纸张, 钢笔, 磁力搅拌器(大龙兴创MS-H280-ProLED), 电子分析天平(德国赛多利斯BSA124S, 量程120 g, 精度0.1 mg), 显微镜(德国宝视得Bresser58-06630), 箱式紫外灯(铭仁AX-ZF-8), 烘箱(精宏DHG-9140A), 石英凹槽, 石英比色皿, X-射线粉末衍射仪(日本株式会社理学电企仪SmartLab 9 kW), 荧光光谱仪(英国爱丁堡仪器公司FLS980)。

3 实验步骤

3.1 动力学产物1的制备

按照一定的比例(Sb:Bi=5:95), 用电子天平称量氯化铋(500 mg)、醋酸铋(25 mg)和硫代吗啉(517 mg), 将其加入100 mL圆底烧瓶中, 加入30 mL乙醇作为溶剂, 再滴加2 mL浓盐酸($w = 37%$)。加完所有试剂后, 轻轻摇晃圆底烧瓶, 使其混合均匀, 加入磁子。连接回流冷凝管, 接通冷凝水。打开加热装置, 设置加热温度100 °C, 搅拌速度4500 r/min。先加热至样品全部溶解, 再继续搅拌加热2 h。反应完成后, 关闭加热装置, 使得反应溶液自然冷却至室温。冷却过程中, 有大量微晶析出, 待温度降低至室温, 减压过滤, 乙醇/乙醚洗涤样品, 在烘箱中干燥, 收集固体样品, 备用。

3.2 热力学产物2的制备

热力学产物2是由1制备而来, 具体操作如下。将上一步自然冷后的混合物溶液转移到50 mL烧杯中。用滤纸半密封烧杯口, 防止灰尘等杂质进入烧杯。静置一周时间, 烧杯底部有大量棒状晶体析出, 减压过滤, 除去母液, 乙醇/乙醚洗涤, 样品在烘箱中干燥, 收集固体样品, 备用。

3.3 X-射线粉末衍射(powder X-ray diffraction, PXRD)测定

分别将晶体1和2在研钵中研磨成细粉状, 然后用钥匙将样品转移至石英基底的凹槽中, 用载玻片将样品压实, 防止样品脱落。将凹槽周围的样品清理干净, 然后将样品放置到粉末衍射仪的样品台上, 设置扫描参数, 扫描范围5°–50°, 扫描速度10 (°)/min。

3.4 化合物1和2固态荧光测定

激发、发射光谱测定。将固体样品研磨至粉状, 然后将样品装入石英片制作的凹槽内, 用另一块石英片将样品夹在中间, 再用仪器自带的夹子夹住两个石英片, 放置到固体荧光测试专用的样品底座, 调节底座位置, 使入射紫外光能够照射在样品上。使用Xe灯作为激发源来测量激发、发射光谱。选用365 nm作为激发波长, 在400–800 nm的波长范围内对化合物1进行发射光谱扫描, 确定其最大发射波长位置; 利用最大发射波长在250–450 nm的波长范围内对化合物1进行激发光谱扫描, 确定

其最大激发波长位置, 再利用最大发射激发波长测定化合物**1**的发射光谱, 最终得到化合物**1**的激发和发射光谱。对于化合物**2**采用同样的测试方法, 不同的是发射波长的扫描范围为400–700 nm。

发光寿命测定。调节底座位置, 使得EPL-375皮秒脉冲二极管激光器光束能够照射在样品**1**上, 以监测发射衰减时间, 使用FLS980时间相关单光子计数(2048个通道, 50 μ s窗口), 收集计数为3000–5000。对于化合物**2**采用同样的测试方法, 不同的是寿命衰减量程为20 μ s。

绝对量子产率测定。将样品底座撤掉, 换上积分球, 以测定化合物**1**的固体量子产率。将化合物**1**置于专用样品托中, 然后放置到积分球内。通过调节内置反光镜使得光束照射在积分球内壁, 选用350 nm作为激发波长, 在355–800 nm的波长范围内对化合物**1**进行发射光谱扫描, 得到一条背景曲线; 通过调节内置反光镜使得光束照射在样品上, 采用同样的参数进行发射光谱扫描, 得到另一条曲线, 将两条曲线叠加, 通过软件计算得到绝对量子产率。对于化合物**2**采用同样的测试方法, 不同的是选用370 nm作为激发波长, 发射光谱扫描的波长范围是350–725 nm。

3.5 荧光、PXRD表征水致变色

将化合物**2**置于研钵中, 研磨成粉末状, 在样品上滴加几滴蒸馏水, 观察发光颜色和强度变化。将蒸馏水作用之后的样品置于荧光光谱仪的固体支架上, 选用305 nm激发波长, 在400–700 nm的波长范围内对样品进行发射光谱扫描, 对比化合物**2**的发射光谱, 观察荧光变化。然后将样品放置到粉末衍射仪的样品台上, 设置扫描参数, 扫描范围5°–50°, 扫描速度10 (°)/min, 对比化合物**2**的粉末衍射图, 观察物相变化。

3.6 简易的可水写荧光信息防伪板/纸制作

取适量化合物**2**, 研磨成细粉状, 加入到烧杯中, 同时加入适量聚甲基丙烯酸甲酯(polymethyl methacrylate, PMMA)和2 mL二氯甲烷, 混合物在超声波清洗器中超声5 min, 待混合物成均匀悬浊液, 取出烧杯。准备石英玻璃片和纸张, 分别将混合物均匀涂抹在上述基底上, 用刷子在基底上来回涂抹, 使得混合物均匀分布在基底上。然后放入烘箱, 50 °C烘干5 min, 待溶剂挥发完全, 简易的可水写荧光信息防伪板/纸制作成功。找一支可注水的钢笔, 注满水, 在板/纸上可以任意涂写。

4 结果讨论

4.1 结构转化

动力学产物指的是生成中间体活化能较小的产物, 但产物本身的能量更高, 不稳定, 在一定条件下, 更容易发生转化; 热力学产物指的是在热力学能量更低的产物, 是更稳定的产物。动力学控制就是通过改变温度、使用催化剂、溶剂体系等影响反应的历程和速率, 使原先缓慢的主反应加速, 或使原先快速的副反应变慢。热力学控制产物就是通过改变温度、压力、溶液浓度等因素使原先条件下不能得到的主产物能够得到, 从而控制产物的组成。

反应物氯化铋、醋酸铋和硫代吗啉溶解在乙醇和盐酸中, 热的反应液在自然降温过程中, 生成动力学产物**1**, 这是一个较快速的过程。在此反应过程中, 能垒和活化能低, 反应物自组装较快, 晶体能够很快从过饱和母液中析出。当上述混合物在空气中静置一段时间, 动力学产物**1**逐渐向热力学产物**2**转化, 热力学产物**2**能量低, 能够长时间稳定存在, 因此动力学产物**1**倾向于向能量较低状态的晶体**2**转化。这是一个较缓慢的过程, 待溶剂进一步挥发, 溶液浓缩, 较大尺寸的晶体**2**析出。转化过程如图3所示。

4.2 微观结构分析

为了确定所制备的样品的纯度, 进行了PXRD实验。如图4(a)所示, 绿色谱线为实验测试得到的衍射图, 其峰型尖锐, 各衍射峰位置与晶体模拟得到的衍射图(灰色谱线)一致, 证明制备的样品结晶度好, 无明显杂相, 具有较好的纯度。

同样的原料与配比, 不同的结晶方式得到与**2**具有不同形貌的化合物**1**。为了确定二者是否为同一物质, 我们进行了结构表征。由于化合物**1**属于微晶, 尺寸较小, 不能够用于SCXRD实验, 因此很

遗憾没能得到其单晶结构。但是通过PXRD得到了化合物1的粉末衍射图。如图4(b)所示, 对比1和2的粉末衍射图不难发现, 化合物1的各衍射峰位置与2的无法吻合, 二者具有不同的晶相, 这也证明1和2具有不同的单晶结构。结构决定性质, 性质决定应用, 为了验证这一说法, 进一步对两个化合物进行了光学性质的表征。

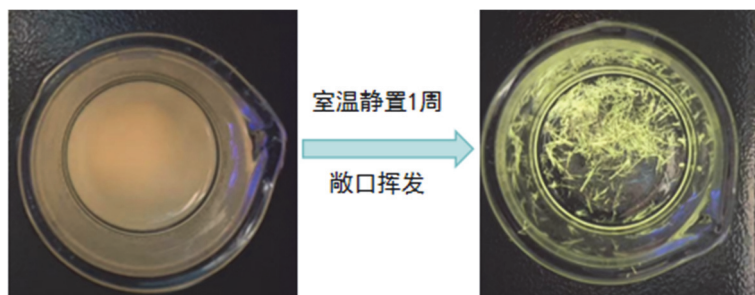


图3 紫外灯照射下, 化合物1转化为2的图片

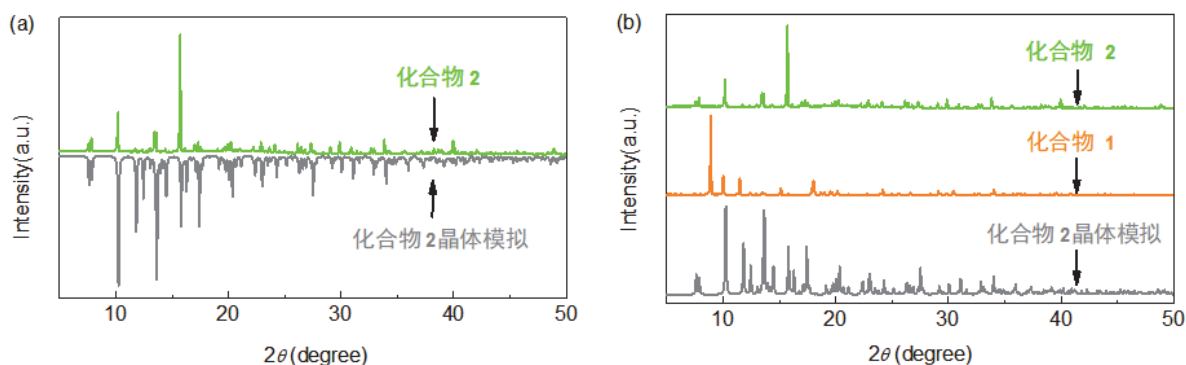


图4 PXRD图

(a) 化合物2及其晶体模拟图; (b) 化合物1和2对比图

4.3 晶体的光物理特性

如图5分别显示了化合物1和2在自然光和紫外光下的晶体图片。化合物1呈微晶状, 自然光下呈白色, 紫外光下发射橙光; 化合物2晶体呈棒状, 自然光下呈棕红色, 紫外光下发射黄绿光。如图6a和b所示, 化合物1的最大激发峰位于310 nm, 还有一个位于287 nm的肩峰, 最大发射峰位于615 nm; 而化合物2的最大激发峰位于305 nm, 最大发射峰位于560 nm, 化合物2较1产生较大的蓝移; 通过对1和2的衰减寿命曲线进行单指数拟合(图6c和d), 得到的发光寿命分别为3.10和1.18 μs , 两者都属于较长的磷光寿命, 化合物2的衰减寿命有所降低; 两者的发光强度也有所区别, 发光量子产率分别为0.92%和5.05%, 化合物2比1具有更强的发光亮度。无论是发射光谱、衰减寿命还是发光强度, 化合物1和2具有明显差异, 这主要是由于二者具有不同的微观结构。另外, 由图6a和b可知, 化合物1和2具有较大的斯托克斯位移(Stokes shift); 此外, 两者还具有较大的发射峰的半高全宽(full width at half maximum, FWHM), 化合物1发射峰的FWHM为172 nm, 化合物2的FWHM为120 nm。

根据文献报道, 较大的FWHM、斯托克斯位移以及较长的磷光寿命说明化合物1和2的发射来自于自陷激子(self-trapped excitons, STEs)发光^[6]。基态电子受光激发跃迁到激发态, 零维结构的软晶格存在强烈的电子-声子耦合产生缺陷态, 自由激子被 $[\text{Bi}(\text{Sb})\text{Cl}_6]^{3-}$ 中的缺陷态捕获形成STEs, 导致自陷态(self-trapped state, STS)形成。随后, 随着激发态电子从三重自陷态衰变到基态(ground state, GS), 产生了具有较长衰变时间的宽带发射。

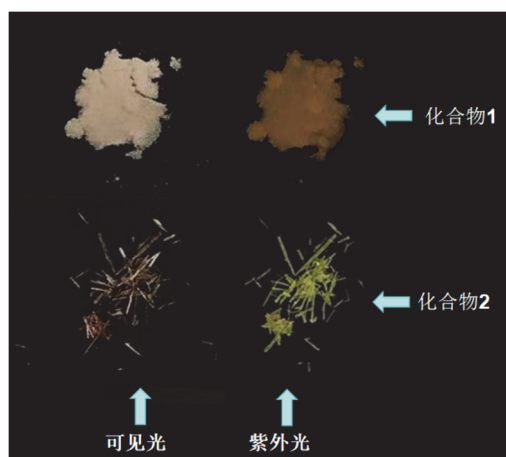


图5 化合物1 (a)和2 (b)在自然光和紫外光下的光学照片

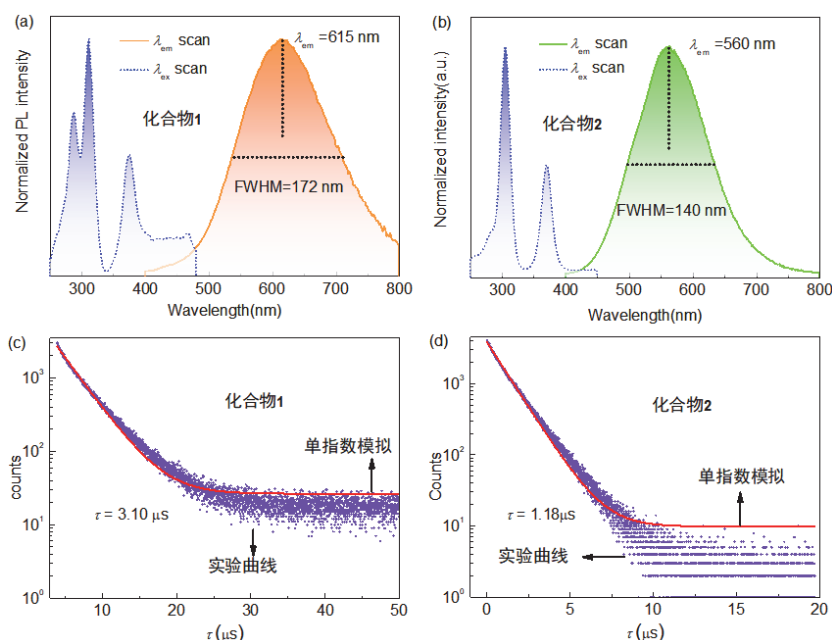


图6 化合物1 (a)和2 (b)的激发和发射谱图；化合物1 (c)和2 (d)的发光衰减寿命谱图

4.4 水致荧光淬灭

对热力学产物2进一步研究发现，其在蒸馏水的作用下会发生荧光淬灭现象。如图7a和b所示，化合物2在365 nm紫外光照射下发射黄绿光，在样品上滴加几滴蒸馏水之后，接触蒸馏水的样品立刻发生发光转变，肉眼观察，被蒸馏水作用后的样品几乎没有发光，发生明显淬灭。为了进一步表征物理性质，进行了荧光测试。如图7c所示，与原始样品对比，蒸馏水作用之后的样品发光强度明显降低，发射光谱变为无明显特征峰的宽峰发射。为了弄清样品的物相转变情况，进行了PXRD测试(图7d)。结果显示，蒸馏水作用后的样品各衍射峰位置偏移，高角度衍射峰强度增大，与原来相比衍射峰明显不一致，证明化合物2在蒸馏水的作用下发生了结构坍塌，转变为另外的物相，最终导致荧光淬灭。

4.5 可水写荧光信息防伪应用

化合物2表现了较出色的变色性质，在信息存储与防伪技术领域具有较好的应用前景。为此，我们制作了简易的可水写荧光信息防伪板/纸。不同于多数的零维OIMHs材料，化合物2虽然在水的作

用下发光淬灭，但其在水中的溶解性极差，表现出良好的反水性，这也是制作荧光信息防伪材料的基础。如图8所示，将化合物2和PMMA在二氯甲烷中混合均匀，涂抹在石英玻璃片上，用注有蒸馏水的钢笔写上“聊城大学”字样，该字样在可见光下不可见，实现信息加密，当用紫外光照射时，信息显现出来，实现信息解密。同样的信息加密-解密技术应用在防伪纸上，纸具有较好的柔性、质量更轻，更加便于携带与存储。如图9所示，将化合物2和PMMA在二氯甲烷中混合均匀，涂抹在纸上，与上述实验相同，“化学化工”字样在可见光下不可见，只有在紫外光下才能显现出来，实现信息加密-解密过程。

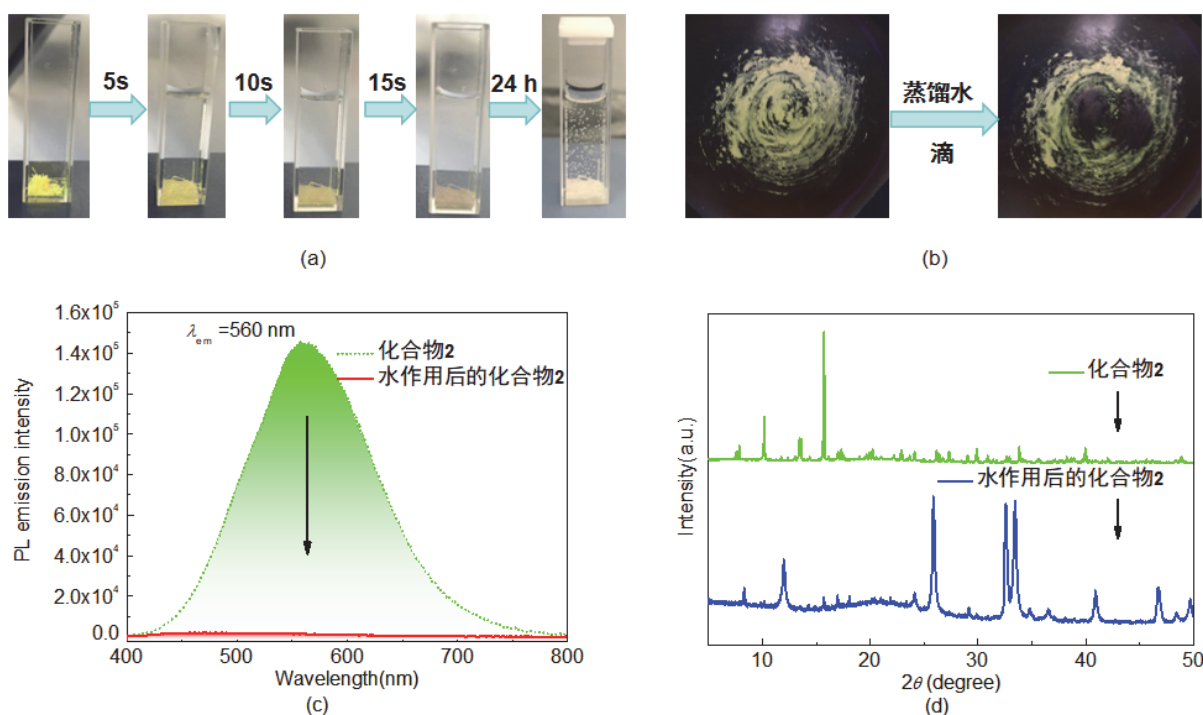


图7 蒸馏水作用前后，(a, b)化合物2在365 nm紫外光下的光学照片；
(c) 光致发光的发射光谱图；(d) PXRD谱图

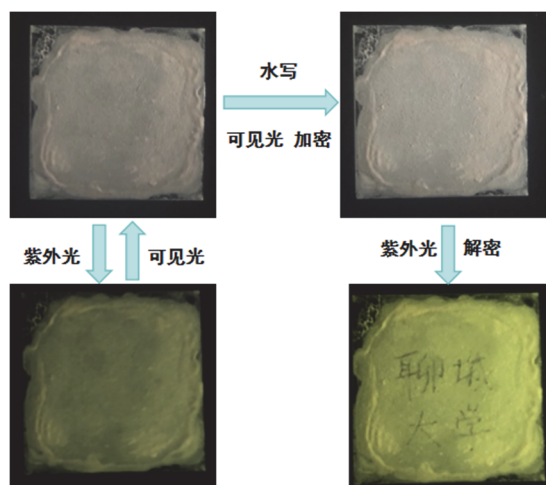


图8 基于化合物2制作的简易可水写荧光信息防伪图：以石英片为基底的“聊城大学”字样加密-解密过程

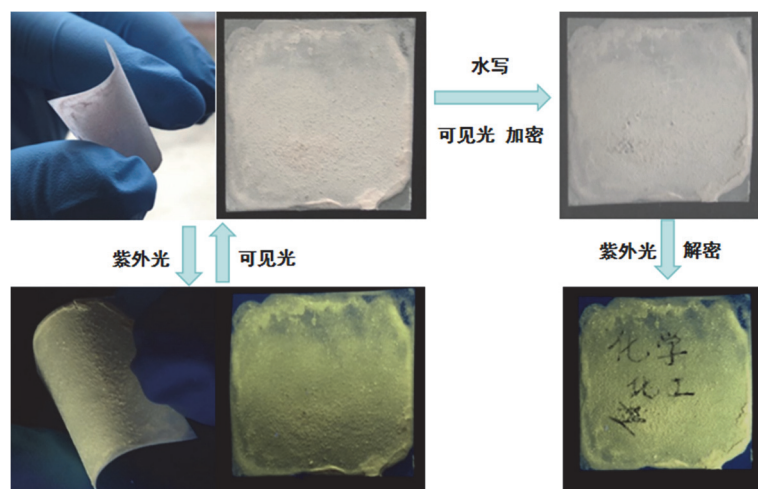


图9 基于化合物2制作的简易可水写荧光信息防伪图：以纸张为底的“化学化工”字样加密-解密过程

5 教学建议与实验安排

本综合实验选题新颖，紧跟学科发展前沿，涉及无机功能材料的合成和晶体生长、物相表征、光学性质表征、零维金属卤化物发光原理以及发光材料应用等多层次内容，涵盖无机化学、结构化学以及仪器分析等多学科理论与实验知识，建议实验的开展定位于高年级本科生。实验安排2个学生一组进行实验(荧光光谱测定4个人一组)。总学时安排16课时，第一次课4学时：动力学产物1和热力学产物2的制备实验；第二次课4学时：PXRD和固态荧光测试；第三次课4学时：水致变色的荧光和PXRD测定2学时，简易的可水写荧光信息防伪板/纸制作2学时；第四次课4学时：师生实验总结、讨论以及教师讲解粉末衍射和荧光数据分析、处理、Origin作图。

实验安排：(1) 课前预习环节，通过“学习通”教学平台提前将预习任务下发给学生，包括回顾配位化合物的晶体生长方式以及基本原理，了解X-射线粉末衍射仪和荧光光谱仪的测试原理以及使用方法，查阅有机-无机杂化发光材料发光防伪研究相关文献资料，自主设计实验方案；学生提前一周将预习报告提交，教师综合评估实验方案的合理性，调整优化后得到最终实验方案；(2) 实验讲解与操作环节，教师讲解粉末衍射和固态荧光测试的基本操作和注意事项，学生根据预设实验方案分组实验，有问题及时向教师反馈；(3) 科技小论文撰写环节，学生将实验结果撰写成科技论文，教师对实验及论文写作中出现的问题进行解答、对学生最终的整体表现作出点评；(4) 课后效果反馈环节，鼓励学生查阅更多有机-无机杂化发光材料发光防伪研究相关文献资料，激发学生对该领域的研究兴趣。对于科研能力较强的学生，鼓励其根据相关领域设计实验方案，并鼓励其进入实验室，教师指导学生进行更加深层次的科学研究。

6 实验思考及拓展

在实验设计以及实践过程中有很多值得思考的问题，教师需要给学生留有更多思考和探索的空间。在动力学产物1的制备过程中，金属Sb的掺杂比例是5%，此比例是不是质量比？为何要加入过量的盐酸？动力学产物1转化为热力学产物2的过程中，将烧杯置于密闭空间对反应结果有什么影响？在制作荧光信息防伪板/纸时，加入PMMA的作用是什么，如果不加会有什么效果？为实现防伪板/纸的循环利用，我们所设计的功能材料应该具备哪些性质？通过问题引导学生的方式可以极大提升学生的研究兴趣，鼓励学生发现问题、解决问题，提升学生的参与度。

本实验可在以上实验内容基础上进一步拓展。比如增加化合物结构表征的实验内容，如X-射线单晶衍射(single crystal X-ray diffraction, SCXRD)；金属Sb(III)掺杂Bi(III)化合物中，各金属离子的

含量测定可以通过电感耦合等离子体质谱(Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, ICP-MS)测定; 考察掺杂后的金属Sb离子是否均匀分布, 可以采用扫描电子显微镜(scanning electron microscopy, SEM)和X-射线能谱(energy dispersive X-ray spectroscopy, EDS)元素分布图谱测试, 帮助学生了解更多常用仪器的表征方法。还可以根据实际情况进一步探究金属Sb掺杂比例对材料结构以及发光性能的影响规律。鼓励学生探寻发光材料在更多领域的应用, 比如发光传感器、白光发光二极管(white light-emitting diode, WLEDs)等等。

7 结语

通过本次实验设计与实践, 学生不仅可以巩固所学专业知识和实验的基本操作技能, 也可以进一步提升学生利用所学知识解决科研问题的能力, 更加贴近化学前沿研究。学生可以完整体验材料制备-性能表征-结果分析-材料应用-论文撰写的全过程, 可以极大地提升科研创新素养与综合素质, 同时也有助于培养团队协作、分工合作的能力, 为后期的科研道路打下坚实的基础。本综合教学实验将教师科学研究成果与实验教学有机融合, 实现由传统的验证性实验向创新研究型实验的转变, 将被动式课堂转变为学生主动探索科学的教学模式, 符合新时代国家对高等学校实验室建设提出的新要求, 符合新时代国家人才培养目标, 适合引入大学本科教学实验中。

参 考 文 献

- [1] 陈珠灵, 汤傲, 许紫婷, 魏巧华, 袁耀锋. 实验技术与管理, **2018**, *35* (10), 22.
- [2] 周盈吉, 唐子灵, 周丁香, 唐万军. 大学化学, **2024**, *39* (1), 166.
- [3] 赵颖. 实验室研究与探索, **2023**, *42* (10), 211.
- [4] 徐茵, 赵姣, 雷翠玉, 李俊凯. 高教学刊, **2019**, No. 18, 138.
- [5] 耿志挺. 实验室研究与探索, **2023**, *42* (9), 211.
- [6] 赵元弟, 刘亚丰, 王国平, 刘波, 陈威. 实验室科学, **2023**, *26* (4), 67.
- [7] 郑琤, 郑诗颖, 张艳萍, 郑寿添, 魏巧华. 大学化学, **2024**, in press. doi: 10.3866/PKU.DXHX202310131
- [8] 陈广慧, 林旺强, 姜昆. 大学化学, **2020**, *35* (12), 143.
- [9] Abdollahi, A.; Roghani-Mamaqani, H.; Razavi, B.; Salami-Kalajahi, M. *ACS Nano* **2020**, *14* (11), 14417.
- [10] 陈燕, 谭名言, 唐安娜, 孔德明. 大学化学, **2023**, *38* (1), 161.
- [11] Ren, W.; Lin, G.-G.; Clarke, C.; Zhou, J.-J.; Jin, D.-Y. *Adv. Mater.* **2020**, *32* (18), 2070141.
- [12] 何亚珂, 张思怡, 黎雅珊, 何本钊. 大学化学, **2023**, *38* (4), 134.
- [13] 王文涛, 赵高崇, 杨柳, 周意诚, 丁黎明. 化学学报, **2022**, *80* (12), 1576.
- [14] 聂辉, 李敏杰, 鞠博, 张晓安. 高等学校化学学报, **2015**, *36* (2), 293.
- [15] Wei, J. H.; Liao, J. F.; Zhou, L.; Luo, J. B.; Wang, X. D.; Kuang, D. B. *Sci. Adv.* **2021**, *7* (34), 3989.
- [16] Li, M.-Z.; Xia, Z.-G. *Chem. Soc. Rev.* **2021**, *50* (4), 2626.