

- 高等教育创新型人才培养规划教材——化学类
- 新世纪广西高等教育教学改革工程项目研究成果
- 广西师范学院化学博士点建设经费资助

化学综合创新实验

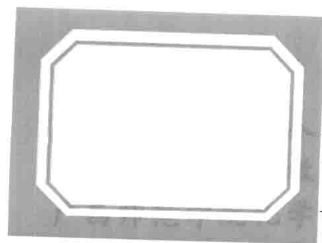
——基于广西特色优质资源的开发利用

主 编 何英姿
副主编 盛家荣 刘红星



西南交通大学出版社

[Http://press.swjtu.edu.cn](http://press.swjtu.edu.cn)



人才培养规划教材——化学类
育教学改革工程项目研究成果
博士点建设经费资助

化学综合创新实验

——基于广西特色优质资源的开发利用

主 编	何英姿		
副主编	盛家荣	刘红星	
编 委	梁利芳	莫羨忠	马建强
	赵星华	蒙丽丽	郑广俭

西南交通大学出版社

· 成 都 ·

图书在版编目 (C I P) 数据

化学综合创新实验: 基于广西特色优质资源的开发利用 / 何英姿主编. —成都: 西南交通大学出版社, 2014.1

高等教育创新型人才培养规划教材. 化学类

ISBN 978-7-5643-2850-4

I. ①化… II. ①何… III. ①化学实验—高等学校—教材 IV. ①06-3

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2014) 第 018603 号

高等教育创新型人才培养规划教材——化学类

化学综合创新实验

——基于广西特色优质资源的开发利用

主编 何英姿

责任编辑	王 旻
助理编辑	罗在伟
封面设计	原谋书装
出版发行	西南交通大学出版社 (四川省成都市金牛区交大路 146 号)
发行部电话	028-87600564 028-87600533
邮政编码	610031
网 址	http://press.swjtu.edu.cn
印 刷	四川川印印刷有限公司
成品尺寸	170 mm × 230 mm
印 张	9.5
字 数	171 千字
版 次	2014 年 1 月第 1 版
印 次	2014 年 1 月第 1 次
书 号	ISBN 978-7-5643-2850-4
定 价	22.00 元

图书如有印装质量问题 本社负责退换
版权所有 盗版必究 举报电话: 028-87600562

前 言

《化学综合创新实验——基于广西特色优质资源的开发利用》一书是依据广西师范学院化学与生命科学学院的教师们所进行的科学研究和应用课题，以广西特色优质资源为实验选材而编写出版的，全书分为矿产篇、水果篇、茶叶篇、中草药篇和特色篇，共计 25 个实验项目，可以说是集中代表性地反映了广西特色优质资源的独特优势以及广西师范学院化学与生命科学学院老师们的科研成果。

我们在编写本书时，着力于突出两个特色。其一是突出地方特色。实验选材主要以广西当地特色、优势、优质资源为主。因此，在广西众多特色优质资源中，我们选择了广西矿产资源、水果资源、茶叶资源、中草药资源和大宗特色资源加以介绍，其中包括平果大型铝土矿、百色“桂七香芒”、梧州六堡茶、苗药酢浆草、横县茉莉花等。除了文字描述外，还精心选择了一些图片进行辅助说明。其二是突出实用的特色。我们在编写本书时，在努力提高其学术价值的同时，特别注意突出其实验教学应用的特点，在每个实验项目中，除了介绍实验原理、实验步骤等常规外，还选择了该项目的实验选材作为背景知识加以介绍，为读者提供了更多的参考，更好地指导实验教学。这对于扩大广西特色优质资源的开发利用，提高其应用价值，是具有重要意义的。

参加本书编写的主要是广西师范学院化学与生命科学学院的教师，他们中 4 名是化学博士，6 名是教授，3 名副教授，都是长期从事大学化学实验教学、科研和应用研究的专家。此外，有机化学专业 2011 级研究生王晓同学和应用化学专业 2012 级研究生邱雪景同学对本书文稿的汇总、校对、编排及插图整理等，做了大量的工作，付出了辛勤的劳动。正是因为有了大家共同的努力，才使本书编著工作得以顺利进行并保证了本书的编写质量。

我们在编写出版本书过程中，得到广西师范学院研究生处、教务处的的大力支持，得到广西师范学院化学博士点建设经费的资助，得到西南交通大学出版社的关心和帮助，特别是广西师范学院副院长黄初升教授，审阅全部书稿并提出了许多宝贵的修改意见，在此一并表示衷心的感谢！

鉴于编者的学术水平，相关资料比较缺乏等局限，书中不妥之处在所难免，期待同行专家学者及广大读者不吝指教。

编 者

2013 年 10 月

目 录

矿产篇

广西矿产资源简介	1
实验一 高温固相法合成 LiMn_2O_4	5
实验二 NaYF_4 的水热合成及其形貌分析	8
实验三 从铝土矿中提取氧化铝的实验研究	12
实验四 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 锂离子筛的制备及性能测定	15
实验五 地质聚合物基植物纤维复合材料的性能研究	18

水果篇

广西水果资源简介	24
实验六 保鲜剂对香蕉的保鲜作用研究	28
实验七 荔枝叶片中几种抗氧化酶活性的研究	31
实验八 桂七香芒成熟期营养成分的变化研究	37
实验九 富川脐橙果实中四种蔗糖代谢酶活性研究	42
实验十 双水相法提取葡萄皮渣中的白藜芦醇	49

茶叶篇

广西茶叶资源简介	54
实验十一 黑茶陈化过程中果胶酶及相关生化成分的变化	57
实验十二 广西六堡茶中咖啡因的提取和含量测定	63
实验十三 六堡茶中茶褐素的提取工艺研究	69
实验十四 野生石崖茶中总黄酮的提取及含量测定	73
实验十五 凌云白毫中茶多酚的提取及含量测定	76

中草药篇

广西中草药资源简介	79
实验十六 广西南板蓝根多糖成分的提取和脱脂工艺	83
实验十七 桂皮、桂枝、桂叶挥发油化学成分的 GC-MS 分析	87
实验十八 姜黄素类化合物的提取及总含量测定	90
实验十九 苗药酢浆草提取物的抗氧化活性研究	93
实验二十 具有杀虫活性 1—(3—甲氧基—4—羟基苯基)—7— (4—羟基苯基)—1,6—庚二烯—3,5—二酮天然 化合物的全合成	96

特色篇

广西大宗特色资源简介	103
实验二十一 红皮甘蔗蔗皮红色素的提取及其稳定性分析	109
实验二十二 茉莉花渣中微量元素的测定	112
实验二十三 壳聚糖磷酸酯钾的合成及在农业上的应用研究	115
实验二十四 热塑性木薯淀粉复合材料的制备和性能研究	119
实验二十五 单酯法合成三氯蔗糖的研究	122
附录 大型仪器设备简介	126



广西矿产资源简介

广西地下矿产资源非常丰富。早在南宋，周去非在《岭外代答》中就提到广西的许多州县蕴藏有黄金、银、丹砂（汞）、铜、滑石等矿产。明清时代的地方志书，所载各地矿点，为数更多。广西矿产资源的特点是矿种多、储量大、不同矿产分别集中富集在相关的区（带）之中。除了油气少、煤层薄煤质较差、少富铁富铜矿以外，其它矿种都较齐全，广西矿产资源保有资源储量位居全国前 10 位的矿产就有 64 种之多，其中位居全国前茅的优势矿产有锰、锑、锡、铝、钨、铀、铅锌、金、钢、钛、稀土、高岭土、重晶石、滑石、膨润土等，素有“有色金属之乡”的美誉。此外，水泥用灰岩和花岗石、大理石矿质优量大，镍、钼、银等有色、贵金属矿产也有较大远景，建材及非金属矿产的资源量更大。其中，保有资源储量居全国第一位的有锰、锑；居第二位的有锡、离子型稀土、水泥用灰岩；居第三位的有重晶石、独居石（轻稀土）、饰面用花岗岩（包括辉绿岩）；居第四位的有钨和铝；居第五位的有锌、银、高岭土和滑石。全区 14 个市均有矿产资源分布，其中，铝土矿、锰矿主要分布于桂西百色、崇左地区，锡、铅、锌等主要分布在桂西北河池地区，高岭土主要分布在桂南北海地区，水泥用灰岩、重晶石等主要分布在桂中柳州、贵港、来宾地区，花岗岩石材、钛铁矿等主要分布在桂东梧州、贺州地区，煤矿主要分布在桂西百色和桂中来宾合山等地区。

铀矿：已探明矿床 24 个（其中大型 1 个、中型 7 个、小型 16 个），发现矿点 96 个，矿化点 152 个，异常点 244 个，探明资源/储量 22 935 t。广西已被列为国家“十一五”铀矿资源勘查大基地之一。

铝土矿：在广西已发现有两种工业类型的堆积铝土矿床，即一水硬铝石型铝土矿床和高铁三水铝石型铝土矿床。一水硬铝石铝土矿床，主要集中分布

在桂西地区，累计探明矿石资源/储量近 7 亿 t，现仍在开展勘查工作，预期在该区可探明资源/储量达 10 亿 t 以上。近年在平果县发现的大型铝矿（图 1），储量达 2 亿 t，而且质量优异，含氧化铝成分高达 60%~70%，高于河南省、贵州省的铝土矿品位，与世界上产铝称著的法国、几内亚、牙买加、澳大利亚等国的大型铝土矿质量相比也毫不逊色。高铁三水铝土矿床，主要集中分布在桂中地区的宾阳、横县、贵港、来宾市，矿石特点是铁、铝共生， $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ 含量高达 60%~65%，其中铝矿物中三水铝石占 85%左右。已初步探明大型矿床两处、中小型矿床 10 多处，探明资源量 1.4 亿 t，预测潜在资源量 2 亿 t 以上。



图 1 广西探明 2 亿 t 超大型铝土矿

锰矿：广西有 14 个含锰层位，主要的有 7 个，重要的 4 个，有氧化锰矿和碳酸锰矿两种矿石类型，已发现锰矿产地 138 处，其中氧化锰矿床 39 处（大型矿床 1 处，中型 11 处，小型 27 处），碳酸锰矿床 8 处（大型矿床 2 处，中型 3 处，小型 3 处）。保有资源/储量 2.46 亿 t。分布于桂西南、桂中及桂东南地区，少量布于桂东北地区。目前氧化锰矿床已基本查明，但对碳酸锰矿的勘查工作不全面、不系统，在桂西、桂中地区，碳酸锰矿资源潜力较大，预测潜在碳酸锰矿资源量 2 亿 t。

锡矿：有锡矿产地 141 处，其中特大型矿床 1 处，大型矿床 12 处，中型矿床 12 处，小型矿床 32 处，矿点 85 处，保有资源/储量 139 万 t，主要分布

在河池、柳州、贺州、桂林地区。近年来锡矿勘查取得一定的成果，发现多个矿床（点），预测锡潜在资源量达 10 万 t。

铅锌矿：有矿产地 330 处，其中特大型矿床 1 处，大型矿床 5 处，中型矿床 13 处，小型矿床 53 处，矿点 215 处，产地遍布全区，但主要分布在河池、柳州、梧州、贵港地区。保有资源/储量 943 万 t，具有良好的铅锌成矿地质条件，铅锌资源潜力较大，预测潜在资源量大于 700 万 t。

钨矿：有矿产地 121 处，其中大型矿床 3 处，中型矿床 5 处，小型矿床 14 处，矿点 101 处，主要分布在桂中南、桂东南、桂东北和桂北地区。保有资源/储量 43 万 t。近年发现的陆州米场、博白三叉冲、兴安油麻岭等钨矿床、矿点和一批矿化异常带，显示出良好的找矿远景，预测钨矿潜在资源量 8 万 t。

金矿：有矿产地 300 多处，矿床类型主要有次火山岩型、破碎带蚀变岩型、微细粒浸染型和石英脉型。其中大型矿床 1 处，中型矿床 5 处，小型矿床 36 处，矿点 290 处，产地多，分布广，主要分布在桂西、桂东南和桂东北地区。保有资源/储量 169 t。广西分布很广，资源潜力较大，预测金矿潜在资源量 100 t 以上。

铋矿：有矿产地 107 处，主要为热液型矿床。其中大型矿床 2 处，中型矿床 8 处，小型矿床 9 处，矿点 90 处，主要分布在桂西北地区，少量分布在桂东北和桂中地区。保有资源/储量 70 万 t。广西铋矿成矿条件好，尽管矿床以小型规模为主，但分布广，资源潜力较大，预测铋矿潜在资源量 20 万 t 以上。

镍矿：有矿产地 20 多处，主要是岩浆熔离型和接触破碎带型矿床。其中中型矿床 1 处，小型矿床 10 处，矿点 10 多处，主要分布在桂北地区。保有资源/储量 5.08 万 t。近年在桂北地区发现较好的矿床，预测镍矿潜在资源量 10 万 t 以上。

稀土矿：有矿产地 45 处，矿床类型有矿物型和离子吸附型两种。其中大型矿床 5 处，中型矿床 15 处，小型矿床 25 处，主要分布在桂东北、桂东南和桂南地区。保有资源/储量 110 万 t。广西是我国稀土矿储量较多的省份，但多年来未曾开展勘查工作，除了个别矿床以外，绝大部分矿床的勘查程度很低，在广西东部，凡有中酸性—酸性岩出露的丘陵区，都有可能存在稀土矿床，资源潜力大，预测潜在资源量 40 万 t。

钛铁矿：有钛铁砂矿产地 15 处，矿床类型有风化壳型和洪、冲积型两种。其中大型矿床 7 处，中型矿床 3 处，小型矿床 5 处，矿点 10 多处，主要分布在桂东南、桂西和桂南地区。保有资源/储量 1 350 万 t。广西钛铁砂矿的成

矿条件较好，凡有基性、中性、中酸性岩出露的丘陵区，都有可能存在钛铁砂矿床，资源潜力大，预测潜在资源量 1000 万 t。

高岭土矿：有矿产地 12 处，有岩体风化壳型（砂质高岭土）矿床和沉积型高岭土（软质高岭土）矿床两种类型。其中特大型矿床 1 处，大型矿床 1 处，小型矿床 10 处，主要分布在桂东南地区。保有资源/储量 8.75 亿 t，预测资源量 20 亿 t 以上。

重晶石矿：有矿产地 86 处，其中大型矿床 1 处，中型矿床 6 处，小型矿床 14 处，矿点 76 处，主要分布在来宾市和柳州市。保有资源/储量 6 650 万吨。重晶石矿是广西重要的矿产资源，分布较广，资源潜力较大，预测潜在资源量 1 000 万 t。

滑石矿：有矿产地 17 处，矿床类型有超基性岩蚀变和碳酸盐岩蚀变两类。其中大型矿床 2 处，中型矿床 2 处，小型矿床 4 处，矿点 6 处，主要分布在龙胜县和上林县。保有资源/储量 3 414 万 t，预测潜在资源量 4 000 万 t。

膨润土矿：有矿产地 4 处，其中特大型矿床 1 处，中型矿床 2 处，小型矿床 3 处，主要分布在宁明县、田东县和宜州市。保有资源/储量 697 亿 t。近年在宜州等地有新发现，找矿潜力尚好，预测潜在资源量 300 万 t。

石灰岩矿：广西石灰岩矿有 49 处，其中大型矿床 14 处，中型矿床 22 处，小型矿床 13 处，产地遍布全区。广西石灰岩矿极为丰富，据预测，资源总量达 8 万亿 t。

实验一 高温固相法合成 LiMn_2O_4

【背景知识】

近年来,由于电子学的发展,便携式电器不断向小型、轻质量方向转变。能量密度高、寿命长的锂离子二次电池备受关注,它不仅保持了锂电池的主要优点,而且因不再使用金属锂而大大提高了电池的安全性和循环性能,具有密度高、电压高、自放电小、工作温度范围宽、循环寿命长、安全可靠等优点,目前已成为化学电源领域的研究热点。

锂离子二次电池主要是由正极、负极、电解质三大材料组成,正负极分别由两个能可逆的嵌入与脱嵌锂离子的化合物构成。锂离子电池的负极一般采用改性石墨等碳材,碳负极材料的研究已取得很大进展,其容量也突破了石墨插层化合物(C_6Li)的嵌锂理论值。正极材料主要是锂与过渡金属氧化物形成的嵌入式化合物,如 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiVO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiMnO_2 等,是锂离子电池中锂离子的“储存库”。

1990 年, Sony 公司率先研制成功并实现商品化的锂离子电池,该电池采用层状 LiCoO_2 作为正极材料,比能量与传统的铅酸电池和镍氢电池相比提高了 3 倍以上。目前商品化的锂离子电池几乎都采用 LiCoO_2 作为正极材料。但是, LiCoO_2 的容量一般被限制于 $125 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$, 否则过充电将导致不可逆容量损失和极化电压增大,而且其价格高、有毒。因此,随着价廉且性能优异的正极材料研究的深入, LiCoO_2 的使用量将逐渐减少。 LiNiO_2 是继 LiCoO_2 后研究得较多的层状化合物,但合成条件苛刻。 LiVO_2 的价格较 LiCoO_2 低,能够形成层状和尖晶石型化合物,但是在 Li^+ 脱嵌时,其结构变得不稳定从而限制了该化合物的应用。

锂锰氧化物包括尖晶石型 Li 、 Mn_2O_4 、正交 LiMnO_2 及层状 LiMnO_2 , 与以上几种正极材料相比,锂锰氧化物的资源丰富,价格不到钴的 10%,比容量大,工作电压高,耐过充/放电性能好,低毒,易回收,环境友好,被视为下一代锂离子二次电池最有希望的正极材料之一。

广西锰矿石具有类别齐全、量大、质优、保存完好、易开采等诸多优势。近几年,随着国内锰矿资源日益减少,广西锰矿资源优势逐步显现。2003 年,全区锰矿石产量达 140 万 t, 锰系铁合金 58 万 t, 电解金属锰 212 万 t, 电解

二氧化锰 112 万 t, 硫酸锰 1 415 万 t。其中大新锰矿和天等锰矿是广西锰业的龙头企业, 所生产电解金属锰、硫酸锰、放电锰粉、化工锰粉、冶金锰精矿、碳酸锰粉、烧结矿、碳酸锰焙烧矿、各种型号电池等主要产品销量居全国首位, 已成为我国钢铁、轻、化工行业的重要锰产品材料基地。为了加大对锰加工企业整合的力度, 广西正致力于建设 3 个锰业基地和 4 个以锰矿资源深加工为主导产业的工业园区。3 个基地是: 以生产高附加值的电解金属锰、电解二氧化锰、中低碳锰铁合金等锰系列产品为主的桂西南锰业基地; 以生产锰系列铁合金产品为主的桂中锰业基地; 以生产四氧化三锰、锰锌铁氧体及电子元器件、高锰低镍不锈钢等产品为主的沿海锰业基地。4 个工业园区是: 以金属锰、硫酸锰、锰系铁合金、金属锰粉、氮化锰等为主要产品的大新锰谷工业园, 以发展金属锰、氮化锰、电解二氧化锰、锰系铁合金等为主要产品的天等东平锰工业园, 以发展金属锰、锰系铁合金等为主要方向的靖西湖润锰工业园, 以来料深加工为主的来宾工业园区, 由此构成了一个比较完整的锰工业体系。

【实验目的】

- (1) 了解高温固相法合成锂离子电池的正极材料 LiMn_2O_4 。
- (2) 了解使用 X 射线粉末衍射法 (XRD) 确定产物的物相。

【实验要求】

- (1) 阅读给定的文献, 并用关键词在网上数据库或在图书馆查阅相关的参考资料。
- (2) 制定研究方案, 用高温固相法合成 LiMn_2O_4 , 探讨合适的合成条件, 利用 X 射线粉末衍射法 (XRD) 确定产物的物相。
- (3) 对研究的结果进行分析, 并提交研究论文。

【实验提示】

1. 查阅资料的关键词

锂离子电池, 正极材料, 高温固相合成, LiMn_2O_4 。

2. 主要参考资料

[1] 徐茶清, 田彦文, 伍继君, 翟玉春, 固相法制备尖晶石型 LiMn_2O_4 的电化学性能[J]. 东北大学学报 (自然科学版), 2005, 26 (7): 656-659.

[2] 姚经文, 吴锋, 尖晶石型 $\text{Li}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 正极材料的制备和性质[J]. 材料导报, 2007, 21 (6): 144-148.

3. 实验过程

(1) 反应条件

方法 1: 以碳酸锂和二氧化锰为原料, 按化学计量比称取, 乙醇为分散剂, 混合球磨一段时间后, 烘干乙醇, 然后研磨, 放置在坩埚中, 分别在 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 恒温保持一定时间, 得到最终产品。

方法 2: 以 Li_2CO_3 和 MnO_2 为原料, 按化学计量比称取, 混合并充分研磨, 放置在坩埚中, 在 $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ 灼烧 12 h, 自然冷却, 研磨, 最后在 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 灼烧 25 h, 自然冷却。灼烧过程均在空气中进行, 将产物研细放入干燥器中备用。

(2) 产物的表征

物相分析: 利用粉末 X 射线粉末衍射仪测试样品的物相, 得到 XRD 谱图。在 JCPDS 卡片集或粉末 X 射线粉末衍射仪随机数据库中查出尖晶石型 LiMn_2O_4 的标准衍射数据, 将样品所测试的 XRD 谱图与标准衍射图比较, 确定产物是否为尖晶石型 LiMn_2O_4 。

【仪器和试剂】

仪器: BS200S 电子天平, 箱式马弗炉, 坩埚, 玛瑙研钵, 粉末 X 射线粉末衍射仪。

试剂: Li_2CO_3 (AR), MnO_2 (AR), 无水乙醇。



1. 高温固相法合成无机材料的原理。
2. 在固相合成法中如何让反应物充分混合?
3. 合成温度太高对产物有什么影响? 用什么方法可以降低反应的温度?

实验二 NaYF_4 的水热合成及其形貌分析

【背景知识】

由于在生物医学研究和临床治疗上的需求，光学成像技术在生物成像的应用方面发展迅猛，各种新手段、新材料、新方法不断涌现。近年来，随着各种功能强大的荧光探针的快速发展（如半导体纳米粒子、荧光蛋白、荧光有机分子等），光学成像技术越来越广泛应用于生物体内成像研究。但是，由于需要光作为成像的信息源，生物组织对光的高散射和高吸收成为制约光学成像技术在生物体内成像的主要障碍。一般来讲，生物组织对可见区（350 ~ 700 nm）和红外区（>1 000 nm）具有强的吸收性能，而对近红外区（650 ~ 1 000 nm）光的吸收很少，因此近红外光可以穿透生物组织的距离最大。采用近红外荧光探针可以对深层的组织 and 器官进行探测和成像，这是可见区荧光探针所不能比拟的。

迄今为止，近红外荧光探针的种类非常有限，几乎全部属于有机荧光染料，而有机荧光染料作为生物体内荧光探针有很多缺点：有机荧光染料容易被光漂白，不能长时间使用；有机染料不适合同时多色成像，大多数染料只能被特定的波长有效激发，需要多个激发光源才能实现多色显示；激发和发射波长不够稳定，容易随周围环境（如 pH 和温度等）而变化；长时间暴露在高能光源下还会造成生物组织的光损伤、蛋白质破坏和细胞死亡等。因此，新一代近红外荧光纳米粒子的开发必须满足这样的条件：制备方法简便，绿色无污染，原料成本低；发光稳定；荧光量子产率高；对生物体无毒害或危害极小；发射光必须在 650 ~ 1 000 nm 的近红外区；在生物体内、体外都能稳定存在，且容易修饰，有良好的生物兼容性和生物环境下的分散性；不需高能量光激发。

荧光上转换纳米粒子恰恰可以满足这些要求。荧光上转换纳米粒子吸收两个或两个以上的红外光子，发射一个可见光子或近红外光子。通过改变掺杂离子浓度，可以实现从紫光到近红外的发光调控。与量子点和有机荧光染料相比，荧光上转换纳米材料具有化学稳定性好、荧光量子产率高、毒性低、不会产生背景荧光、信噪比好等特点。最重要的是，荧光上转换纳米粒子的激发光为红外光（980 nm），这个波段的光在生物组织和血液中

的吸收极低，是人体的透明窗口，因此可以用于检测更深层的生物组织情况，且不会对生物组织产生光损伤。此外，红外半导体激光器小巧紧凑、功率高、价格低廉，为荧光上转换纳米粒子的实际应用提供了良好的条件。以上这些优点使得荧光上转换纳米粒子在生物分析，特别是在生物体内成像上有着广阔的应用前景。

NaLnF_4 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Gd}$ 和 Y) 稀土复合氟化物是一类具有较低声子能量、较好的稳定性的基质，其中在红外激光 (980 nm) 激发下的六方相 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 被认为是具有高效率转换发光的荧光材料之一，长期以来一直受到青睐并应用于生物荧光探针的研究。 NaYF_4 稀土复合氟化物的传统合成方法是高温固相合成，这种合成方法需要比较复杂的设备以及严格的合成条件，否则很容易造成氧或者其它杂质的污染。自 20 世纪 70 年代软化学的概念被提出后，利用湿法合成稀土复合氟化物取得了一些结果，尤其在低温水热或溶剂热合成方面，得到各种形貌和大小颗粒的立方相和六方相 NaYF_4 。

在 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 上转换荧光材料中， Y^{3+} ， Yb^{3+} ， Er^{3+} 均为重稀土离子。我国稀土资源占世界的 80%，而且矿藏分布广，从南到北十多个省区均有，品种齐全，北偏轻稀土，南偏中重稀土。而南方的重稀土矿以江西、广东、福建、广西、云南地区的稀土离子吸附型矿为主，是中国特有稀土矿。广西的稀土资源丰富，含有稀土 17 种元素中的 15 种，稀土矿产资源主要有独居石、磷钇矿、离子吸附型稀土矿和伴生在钛铁矿、锰矿和铝土矿中的伴生矿，主要分布在上林、北流、贺州、陆川、崇左、钟山等地。

【实验目的】

- (1) 了解水热法合成 NaYF_4 的原理和实验方法。
- (2) 了解使用 X 射线粉末衍射法 (XRD) 确定产物的物相。
- (3) 了解用扫描电子显微镜或透射电子显微镜观察合成样品的颗粒大小和形貌。

【实验要求】

- (1) 阅读给定的文献，并用关键词在网上数据库或在图书馆查阅相关的参考资料。
- (2) 制订研究方案，用水热法合成 NaYF_4 微纳米粉，探讨合适的水热条件，合成纳米立方相 NaYF_4 和微米六方相 NaYF_4 ，利用 X 射线粉末衍射法 (XRD) 确定产物的物相，并用扫描电子显微镜或透射电子显微镜观察所合成样品的颗粒大小和形貌。
- (3) 对研究的结果进行分析，并提交研究论文。

【实验提示】

1. 查阅资料的关键词

水热合成, NaYF_4 。

2. 主要参考资料

[1] Lifang Liang, Mingmei Wu, Qiang Su et al., Enhanced blue and green Upconversion in Hydrothermally synthesized Hexagonal $\text{NaY}_{1-x}\text{Yb}_x\text{F}_4:\text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Er}^{3+}$ or Tm^{3+}). J. Alloys Compd., 2004, 368, 94-100.

[2] 梁利芳, 庄健乐, 吴昊等, 水热合成六方相 $\text{NaYbF}_4:\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ 的上转换白光性质[J].发光学报, 2008, 29(6): 996-1002.

【实验过程】

1. 反应条件的选择

所有的复合氟化物 NaYF_4 都是在水热条件下合成。将摩尔比例为 3.00 NaF : 1.00 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$: 6.00 NH_4HF_2 : 700 H_2O 的混合物放在 23 mL 反应釜中(建议混合物体积控制在聚四氟乙烯衬底体积的 70%~80%, 溶液 pH 控制在 3.0~3.5 范围), 磁力搅拌至混合溶液均匀, 封釜, 放入一定温度的烘箱内反应一定时间, 自然冷却至室温后开釜, 样品抽滤并用去离子水洗涤, 然后自然晾干, 得白色粉末的化合物。

在观察反应条件对合成产物颗粒形貌的影响时, 一定量的乙二胺四乙酸钠(EDTA)首先加入到稀土硝酸盐溶液中, 形成稀土和 EDTA 的配合物, 然后再加入其它的反应物质。

建议本实验考察反应温度和反应时间对合成产物的影响。反应釜分别在 60 °C, 140 °C, 220 °C 下放置 24 h; 反应釜在 140 °C 下分别放置 12 h, 24 h, 36 h。

2. 产物的表征

物相分析: 利用粉末 X 射线粉末衍射仪测试样品的物相, 得到 XRD 谱图。在 JCPDS 卡片集或粉末 X 射线粉末衍射仪随机数据库中查出 NaYF_4 立方相和六方相的标准衍射数据, 将样品所测试的 XRD 谱图与标准衍射图比较, 确定产物是否为 NaYF_4 立方相和六方相。

形貌和颗粒大小分析: 利用扫描电子显微镜或透射电子显微镜直接观察样品粒子的形貌和大小。