

2008-08-28

Electrochemical Synthesis, Characterization and Fluorescence Property of nano Na₂SiF₆

Guo-xu QIN

Xin-jun WAN

Xi-mei YUAN

Dao-bao CHU

Recommended Citation

Guo-xu QIN, Xin-jun WAN, Xi-mei YUAN, Dao-bao CHU. Electrochemical Synthesis, Characterization and Fluorescence Property of nano Na₂SiF₆[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2008, 14(3): 308-312.

DOI: 10.61558/2993-074X.1912

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol14/iss3/16>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

纳米 Na_2SiF_6 的电化学制备、表征与荧光性质

秦国旭¹, 万新军¹, 袁希梅³, 褚道葆^{2*}

(1. 巢湖学院 化学系, 新型内能材料与精细化学品研究所, 安徽 巢湖 238000;

2. 安徽师范大学化学与材料科学学院, 安徽 芜湖 241000; 3. 安徽恒锐新技术开发有限责任公司, 安徽 合肥 230088)

摘要: 采用溶胶-凝胶法在 Ti 表面修饰一层纳米 TiO_2 (nano TiO_2) 膜, 经 X 射线粉末衍射 (XRD) 和扫描电镜 (SEM) 表征, 证明多孔 TiO_2 膜的平均孔径为 80 nm. 以该多孔膜电极为模板, 借助电化学沉积的方法制备了纳米 Na_2SiF_6 (nano Na_2SiF_6). 经 XRD 和透射电镜 (TEM) 测试证实该 Na_2SiF_6 为均一的白锰钒型结构, 平均粒径约为 20 nm. 初步研究了其荧光性质, 发现在 452.4 nm 和 285 nm 处分别有强的荧光发射峰和激发峰.

关键词: Na_2SiF_6 纳米粒子; 多孔 nano TiO_2 电极; 电化学沉积; 表征; 荧光性质

中图分类号: O646

文献标识码: A

当常态物质被加工到极其微细的纳米尺寸时, 会出现特异的表面效应、体积效应、量子尺寸效应和宏观隧道效应等, 其光学、热学、电学、磁学、力学、化学等性质也会相应地发生变化^[1-5].

电化学方法因其自身的特点, 为制备粒径和形状可控的纳米微粒提供了一种方便可行的实验方法, 因而其应用范围非常广. 原则上只要在电极上可以沉积的物种都能通过电化学方法制备出纳米粒子, 包括金属、合金、半导体、高分子导电聚合物等^[6-8].

Na_2SiF_6 是一种重要的无机化工产品, 主要用作搪瓷乳白剂和助熔剂、玻璃乳白剂、农业杀虫剂及去叶剂、耐酸水泥和耐酸混凝土的吸湿剂、动物胶、皮革以及木材防腐剂、饮用水的氟化处理、铝合金焊接溶剂、某些塑料的填料, 其他氟硅酸盐及氟化物的原料以及在医学、橡胶、人造大理石等诸多方面^[9].

本文主要报道在常温常压下, 应用具有纳米孔径的多孔 nano TiO_2 膜电极作为阴极, 控电位 -2.20 V 电解得到 nano Na_2SiF_6 . 产物的结构由 XRD 和 TEM 表征, 表明该方法合成的 Na_2SiF_6 为均一的直径约 20 nm 的白锰钒型纳米圆盘, 并首次

发现该无机化合物具有紫外和荧光性质.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

8511A 型恒电位仪, HYL-A 型恒流/恒压电源 (吉林延吉永恒电化学仪器厂), 自制三室离子膜 (F101 阳离子隔膜) 玻璃电解槽. SRJX 型马弗炉 (上海金沪电热仪器厂); DZF-1B 型真空干燥箱 (上海跃进医疗器械厂); TEM 表征和 SEM 表征使用 Model S-520 电子显微镜 (Hitachi Japan) 和 FE-SEM 电子显微镜 (JSM-6700F, JEOL); XRD 分析用 Lab XRD-6000 X 射线衍射仪 (SHIMADZU, Japan). Lambda6 型紫外可见分光光度计 (美国 PE 公司), 1.0 cm 比色皿, 200 ~ 800 nm 的波长范围内扫描, F-4500 荧光分光光度计 (日立公司, 日本).

1-乙基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐 ([EMI]BF₄) (Aldrich 公司), 实验用水为二次去离子水, 南大 704 硅胶 (溧阳康达化工有限公司), Na_2SO_4 (国药集团化工有限公司), 分析纯.

1.2 nano TiO_2 膜电极的制备

将钛条截成所需大小, 经金刚砂纸打磨后, 依

次用丙酮、无水乙醇洗涤除油, 然后放在 HF 和乙二醇 (体积比为 1:4) 的混合溶液中腐蚀 1~5 min, 再用二次水、丙酮、无水乙醇各超声洗涤 10 min, 按文献方法 [10-11] 制备 TiO_2 溶胶, 采用提拉法将其涂覆在表面处理洁净的 Ti 基体上, 自然干燥后红外灯下加热 15 min, 置于马弗炉中恒温 723 K 焙烧 30 min, 冷却后取出. 上述过程重复 4~5 次, 即得 Ti 基 TiO_2 膜修饰电极.

1.3 电化学沉积 Na_2SiF_6

Na_2SiF_6 电解沉积使用三室型阳离子隔膜槽于室温、常压下进行, 工作电极为 TiO_2 膜电极, 辅助电极为一对自制的 TiO_2 -CNT/Pt 复合电极, 同时用 SCE 电极监测电位变化. 阴极电解液为饱和了 CO_2 、分散在 [EMI]BF₄ 和水的混合溶液 (体积比 1:1) 中的硅胶非均相电解液, 体积 100 mL, 阳极电解液为 0.5 mol·L⁻¹ Na_2SO_4 溶液. 在电极电位为 -2.20 V, 平均电流密度为 5~7 A·dm⁻² 条件下电解硅橡胶, 为保证沉积的纳米粒子的均匀性, 沉积过程磁力搅拌阴极电解液, 同时控制一定流速通入 CO_2 气体. 水浴保持恒温. 电解完成后取出阴极电解液蒸馏除去水, 有白色沉淀析出, 抽滤, 用乙酸乙酯重结晶, 即得 Na_2SiF_6 .

2 结果与讨论

2.1 TiO_2 膜的表征

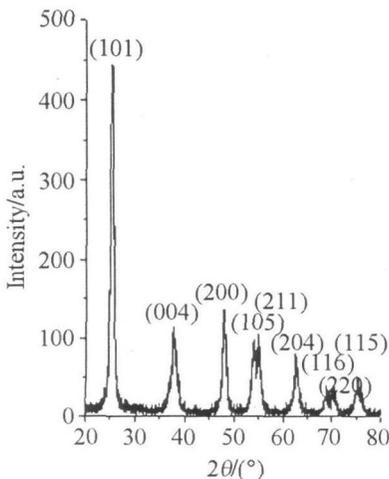


图 1 TiO_2 膜的 XRD 图

Fig. 1 XRD pattern of the TiO_2 film $T=723\text{K}$, 0.5 h

图 1 为在 723K 下焙烧 0.5h 后的 TiO_2 膜的 XRD 谱图. 由图可见, 纳米 TiO_2 的晶型为典型

的锐钛矿型 (anatase). 根据 Scherrer 公式 $D = k\lambda / (\beta \cos\theta)$ 计算 [12], 该晶粒大小约 20 nm.

图 2 为 TiO_2 膜的 SEM 照片. 如图可见该膜呈多孔网状结构, 粒子尺寸和孔径平均分别为 40 nm 和 80 nm. 同 XRD 测试结果相比, 该粒子半径的增大是由于成膜的过程中, TiO_2 粒子之间团聚造成的. 这种网状结构的纳米 TiO_2 膜有利于电解质和 TiO_2 粒子充分接触, 也大大提高了电极的真实表面积, 增强电极活性.

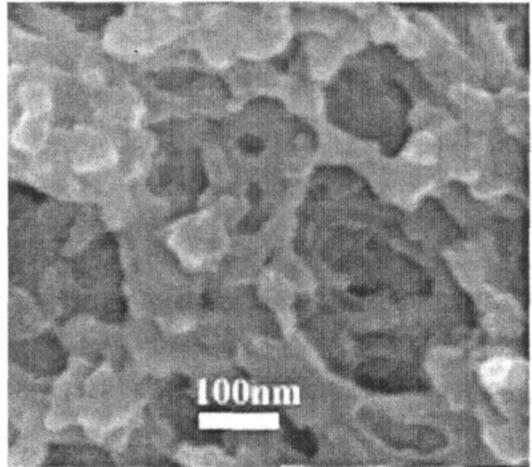


图 2 TiO_2 膜的 SEM 照片

Fig. 2 SEM photograph of the TiO_2 film $T = 723\text{K}$ for 0.5 h

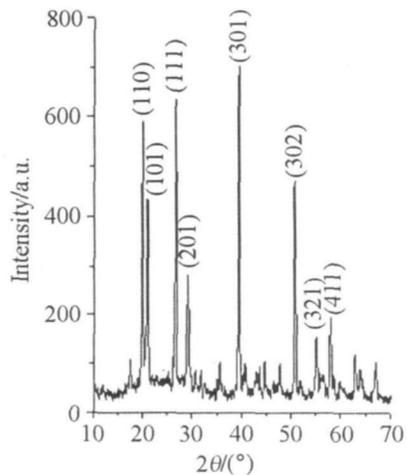


图 3 Na_2SiF_6 的 XRD 图谱

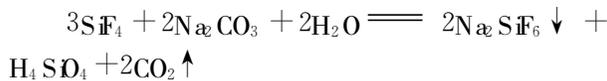
Fig. 3 XRD pattern of the Na_2SiF_6

2.2 Na_2SiF_6 的表征

图 3 给出了电沉积产物 Na_2SiF_6 粉末的 XRD

图谱. 可以看出, Na_2SiF_6 纳米粒子晶型为均一的白锰钒型结构, 其衍射峰分别对应于该晶体 (110)、(101)、(111)、(201)、(301)、(302)、(321)、(411) 等晶面, 按 Scherrer 方程 ($d=0.9\lambda/\beta_{1/2}\cos\theta$ 这里 $\lambda=0.1540\text{nm}$, $\beta_{1/2}$ 2θ 值的半峰宽) 计算, 粒子的平均尺寸约为 20 nm.

电沉积生成 Na_2SiF_6 的原因可能是由于硅橡胶中有 3 个易水解基团的三官能度硅烷, 如三乙酰氧基硅烷、甲基三甲氧基硅烷和甲基三丁酮基硅烷. 这几种硅烷 ($\text{R}-\text{Si}^+[\text{OR}]_3$) 当中的 $\text{C}-\text{Si}^+-\text{O}$ 可能在较负的电位下断裂, 由于 Si^+-F 键能强, 故而生成了 SiF_4 . 又因阴极液含有饱和的 CO_2 , 它与通过阳离子膜的 Na^+ 形成了 Na_2CO_3 , 进而与 SiF_4 发生水解并生成溶解度小的 Na_2SiF_6 . 反应式如下:



电沉积的 Na_2SiF_6 定向进入到具有纳米孔径的多孔 nanoTiO_2 膜孔道, 由于孔壁限制了 Na_2SiF_6 的形状和尺寸, 形成的纳米 Na_2SiF_6 的粒径小于多孔 nanoTiO_2 膜的孔径. 原因可能是 CO_2 不断地通入, 致使 Na_2SiF_6 粒径长到一定程度后即被气体鼓出, 难以在膜电极上牢固吸附.

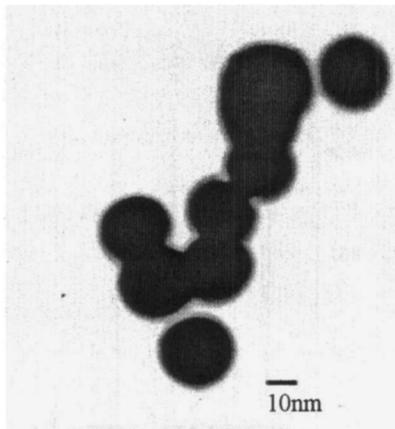


图 4 nano Na_2SiF_6 的 TEM 照片

Fig 4 TEM photograph of the nano Na_2SiF_6

图 4 为电沉积 Na_2SiF_6 粉末的 TEM 照片. 由图可见, 该 Na_2SiF_6 的纳米粒子呈现出很规则的圆盘结构, 其圆盘直径约为 20 nm 与上述 XRD 分析结果的大小一致.

2.3 nano Na_2SiF_6 的紫外光谱

图 5 为 nano Na_2SiF_6 水溶液的紫外吸收光谱图. 实验条件: nano Na_2SiF_6 浓度为 $2 \times 10^{-5} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 以二次水为参比, 扫描波长范围为 200~800 nm. 由图可见, nano Na_2SiF_6 在 320 nm 处显示有一吸收峰存在.

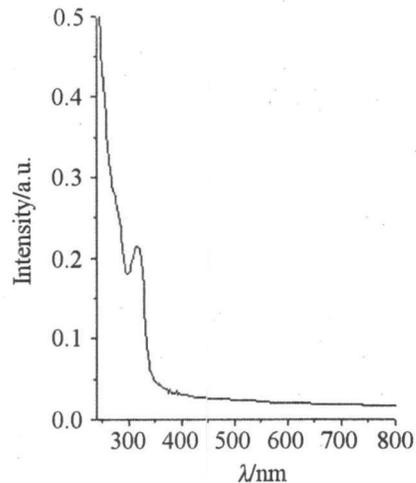


图 5 纳米 Na_2SiF_6 水溶液的紫外光谱图

Fig 5 UV spectra of the Na_2SiF_6

2.4 nano Na_2SiF_6 的荧光光谱

在 293K 下, 纳米 Na_2SiF_6 水溶液的发射光谱和激发光谱分别如图 6 和图 7 所示. 从谱图可见, 该纳米 Na_2SiF_6 具有较强的荧光性, 其发射峰和激发峰波长分别为 452.4 nm 和 285 nm, 且激发光谱比较窄.

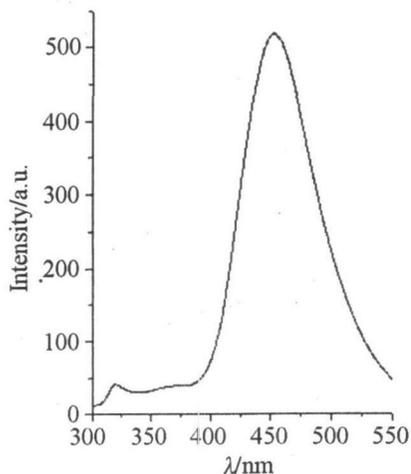
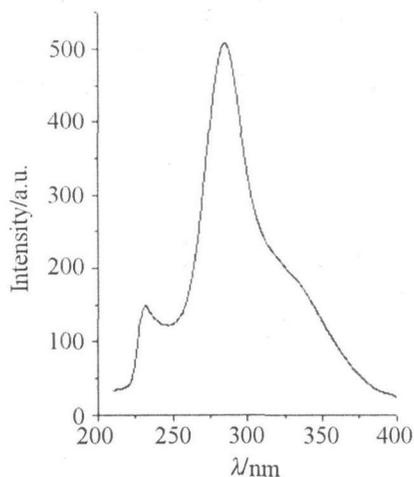


图 6 纳米 Na_2SiF_6 水溶液的发射荧光光谱图

Fig 6 Emission spectra of the Na_2SiF_6

图 7 Na_2SiF_6 纳米水溶液的激发荧光光谱图Fig 7 Excitation spectra of the Na_2SiF_6

3 结 论

1) 溶胶-凝胶法制备了平均孔径为 80 nm 的多孔 TiO_2 膜电极。该方法工艺简单、成本低廉。

2) 电沉积所制备的 Na_2SiF_6 纳米粒子, 具有很好的水溶性, 且在室温下经数月搁置不产生沉淀。

3) Na_2SiF_6 纳米粒子具有很强的荧光吸收, 可望用于化学传感、荧光探针、生物样品的标记及其他生物学领域^[13]。进一步深入研究该类纳米粒子的性质有可能拓宽其应用范围。

参考文献 (References):

- [1] Jin R, Cao Y, Mirkin C A, et al. Photo-induced conversion of silver nanospheres to nanoprisms [J]. *Science* 2001, 294: 1901-1903.
- [2] Millstone J E, Park S, Shuford K L, et al. Observation of a quadrupole plasmon mode for a colloidal solution of gold nanoprisms [J]. *J Am Chem Soc* 2005, 127: 5312-5313.
- [3] Sun Y, Mayers B, Xia Y. Transformation of silver nanospheres into nanobelts and triangular nanoplates through a thermal process [J]. *Nano Lett* 2003, 3: 675-679.

- [4] Jin R C, Cao Y C, Hao E C, et al. Controlling anisotropic nanoparticle growth through plasmon excitation [J]. *Nature* 2003, 425: 487-490.
- [5] Wei G T, Yang Z, Lee C Y, et al. Aqueous-organic phase transfer of gold nanoparticles and gold nanorods using an ionic liquid [J]. *J Am Chem Soc* 2004, 126: 5036-5037.
- [6] Cibik A F J, Homyak G L, Stochert J A, et al. Template-synthesized nanoscopic gold particles: optical spectra and the effects of particle [J]. *J Phys Chem* 1994, 98: 2963-2971.
- [7] Yu Y Y, Chang S S, Lee C L, et al. Gold nanorods: electrochemical synthesis and optical properties [J]. *J Phys Chem B* 1997, 101: 6661-6664.
- [8] Zach M P, Kwok N, Penner R M. Molybdenum nanowires by electrodeposition [J]. *Science* 2000, 290: 2120-2123.
- [9] The Tianjin Chemical Industry Research Institute (天津化工研究院). The handbook of inorganic salt industry (the first volume) [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1996: 731-732.
- [10] CHU Dao-Bao (褚道葆), SHEN Guang-Xia (沈广霞), ZHOU Xin-Fu (周幸福), et al. Electro-catalytic activity of nanocrystalline TiO_2 film modified Ti electrode [J]. *Chem J Chin Univ-Chin (in Chinese)*, 2002, 23(4): 678-681.
- [11] CHU Dao-Bao (褚道葆), YAO Wen-Li (姚文俐), GU Jia-Shan (顾家山), et al. Heterogeneous electro-catalytic reduction of p-nitrobenzoic acid on nanocrystalline TiO_2 film modified electrode [J]. *Chem J Chin Univ-Chin (in Chinese)*, 2004, 25(11): 2137-2139.
- [12] Xiong G, Zhi Z L, Wang X J. Characterization of perovskite-type LaCoO_3 nanocrystals prepared by a stearic acid sol-gel process [J]. *Mater Sci Lett* 1997, 16: 1064-1068.
- [13] Lakowicz J R, Gryczynski I, Gryczynski Z. Luminescence spectral properties of CdS nanoparticles [J]. *J Phys Chem B* 1999, 103: 7613-7620.

Electrochemical Synthesis, Characterization and Fluorescence Property of nano Na_2SiF_6

QIN Guo-xu¹, WAN Xin-jun¹, YUAN Ximei³, CHU Dao-bao^{2*}

(¹ Department of Chemistry, Laboratory of Novel Functional Material and Fine Chemicals, Chaohu Normal College, Chaohu 238000, Anhui, China; ² College of Chemistry and Materials Science, Anhui Normal University, Wuhu 241000, Anhui, China; ³ Anhui Horae New Technology Development Co., Ltd. Hefei 230088, Anhui, China)

Abstract: The nano TiO_2 film was prepared by sol-gel process and characterized with X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscope (SEM). It was found that the average size of pore diameter was about 80 nm for the nano TiO_2 film. The Nano Na_2SiF_6 was synthesized by electrochemical deposition on the nanoporous film electrode and characterized with XRD and transmission electron microscope (TEM). The result showed that the average size of nanoparticle was 20 nm for the nano Na_2SiF_6 . The fluorescence property of nano Na_2SiF_6 was also studied briefly. The result indicated that the nano Na_2SiF_6 exhibited strong fluorescence emission at 452.4 nm and 285 nm, respectively.

Key words: nanoparticle of Na_2SiF_6 ; nanoporous TiO_2 film electrode; electrochemical deposition; characterization; fluorescence property