

液相二氧化钛纳米微粒的荧光和共振散射光谱特性

梁爱惠¹, 陈媛媛², 蒋治良^{2*}

1. 桂林工学院材料与化学工程系, 广西 桂林 541004

2. 广西师范大学资源与环境学系, 广西 桂林 541004

摘要 以钛酸四丁酯(TBTi)为前驱体, 利用微波高压反应法合成了纳米二氧化钛溶胶, 并与 $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ 水解法制备出的二氧化钛纳米微粒对比。考察了两种前驱体制备的二氧化钛纳米微粒荧光光谱及共振散射光谱特性, 用 TBTi 制备的二氧化钛纳米微粒在 320 nm 有一个共振散射峰, 在 470 nm 有一个同步散射峰, 在 360, 400 和 470 nm 处有三个荧光发射峰; 用 $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ 制备的二氧化钛纳米微粒在 340 nm 有个共振散射峰, 在 470 nm 有一个同步散射峰, 400 和 470 nm 处有两个荧光发射峰。反应条件对共振散射强度的影响与其对荧光的影响变化趋势一致, 但共振散射光强度较荧光强度强得多。

主题词 二氧化钛纳米微粒; 荧光; 共振散射

中图分类号: O657 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0593(2006)06-1088-04

引言

纳米二氧化钛是一种重要的无机功能材料。它对紫外线具有较强的吸收和散射能力, 在化妆品、涂料等领域有广泛用途; 由于它具有较高的光催化活性且对环境污染甚少, 将在废水处理、空气净化、抗菌等方面有广阔的应用前景^[1-4]。近年来的研究表明, 有些金属(如银、金)、半导体(如硫化镉)以及缔合物等纳米微粒不仅存在荧光效应也存在共振散射效应并获得应用^[5-11]。二氧化钛纳米微粒的紫外可见、红外、拉曼光谱等已有研究^[1, 3], 但其荧光和共振散射效应及其相互关系尚未见报道。本文考察了两种前驱体对纳米二氧化钛光谱特性的影响及其荧光和共振散射之间的关系, 这为进一步探究纳米二氧化钛光催化机理和应用提供了一条新的途径。

1 实验部分

1.1 主要仪器

岛津 RF-540 型荧光分光光度计(日本岛津公司), 采用同步扫描(即激发波长 λ_{ex} 等于发射波长 λ_{em})获得同步(瑞利)散射光谱。FR-1 型聚四氟乙烯全密封增压微波反应罐, LG 电脑微波炉(800 W, 2 450 Hz, 广东顺德)。

1.2 主要试剂

钛酸四丁酯(TBTi)溶液($5.76 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$): 取 1.0 mL TBTi(化学纯), 加入 0.5 mL 三乙醇胺(分析纯), 置于干燥烧杯中, 用无水乙醇(分析纯)溶解后转入 50 mL 容量瓶, 定容, 备用。硫酸钛溶液($3.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$): 将 0.36 g 硫酸钛固体溶于 10 mL 水中, 用无水乙醇定容至 50 mL, 备用; 聚乙二醇(PEG)600-20000 系列溶液。

1.3 实验方法

准确移取一定浓度的 TBTi 溶液(或硫酸钛)和一定量的水于 10 mL 比色管中, 用无水乙醇定容至 10 mL, 摇匀, 转移至增压微波反应罐中, 拧紧罐盖, 将反应罐放入微波炉中, 调节辐射功率为 800 W 和时间 3 min, 微波结束后, 取出反应罐, 流水冷却后进行测试。

2 结果与讨论

2.1 荧光光谱

以不同 λ_{ex} , 进行激发, 扫描 200~700 nm 获得其荧光(发射)光谱。图 1 表明, TBTi 制备的液相二氧化钛纳米微粒在 360, 400 和 470 nm 处有三个不随激发波长改变而改变的发射峰。由荧光的定义可得, 这三个峰属于荧光峰。由荧光分析定量公式知, 470 nm 峰与光源在此波长处有极大发射有关。当 λ_{ex} 在 600~680 nm 时, 荧光峰能与散射峰分开, 荧光强度随着激发波长的增加而降低, 但在 470 nm 处的荧光强度会随之减小, 直至消失。以硫酸钛为前驱体制备的二氧

收稿日期: 2005-03-01, 修订日期: 2005-07-16

基金项目: 国家自然科学基金(20365001)和广西自然科学基金(0575042)资助项目

作者简介: 梁爱惠, 女, 1965 年生, 桂林工学院材料与化学工程系高级工程师 * 通讯联系人

化钛纳米微粒的荧光(发射)光谱如图 2。其瑞利散射峰和 1/2 分频散射峰对其荧光峰有影响,但峰位未发生变化。当 λ_{ex} 在 600~680 nm 时,出现更强的瑞利散射峰和 1/2 分频散射峰,400 nm 处的荧光峰随着激发波长的增加强度减小。

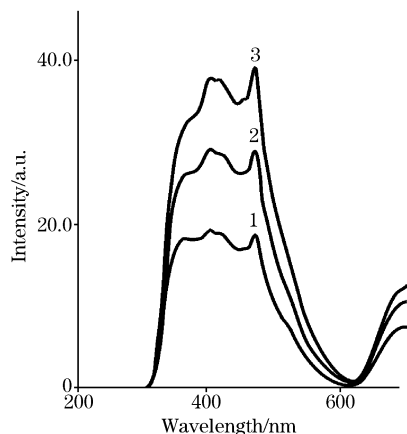


Fig. 1 Fluorescence spectra of TiO₂ particles prepared by TBTi

λ_{ex} , 1: 270 nm; 2: 250 nm; 3: 200 nm
 $1.44 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ TBTi—60% H₂O, 800 W,
 3 min High sensitivity, ordinate scale 1

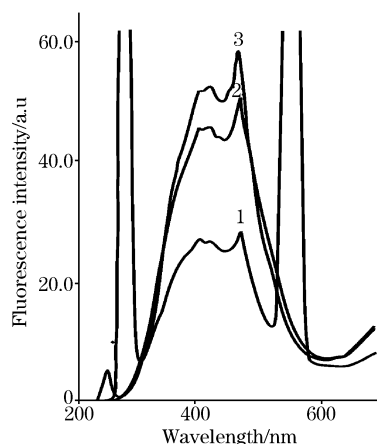


Fig. 2 Fluorescence spectra of TiO₂ particles prepared by Ti(SO₄)₂

λ_{ex} , 1: 270 nm; 2: 250 nm; 3: 200 nm
 $4.5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ TiO₂— $2.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
 PEG-1 000 High sensitivity, ordinate scale 1

2.2 共振散射光谱

以 TBTi 制备的二氧化钛纳米微粒在 320 和 470 nm 处有两个同步散射峰(见图 3)。根据文献[9]知,320 nm 峰为二氧化钛纳米微粒共振散射效应产生的共振散射峰;470 nm 峰主要为光源所致的同步散射峰。当二氧化钛纳米微粒浓度较高时,共振散射峰发生红移且强度增大。这与二氧化钛纳米微粒因浓度较高而发生二次或多次散射有关。图 4 系以硫酸钛为前驱体制备二氧化钛纳米微粒的共振散射光谱,它在 340 nm 有一共振散射峰,在 470 nm 处有一同步散射峰。当

二氧化钛纳米微粒浓度较高时,该共振散射峰存在红移现象。

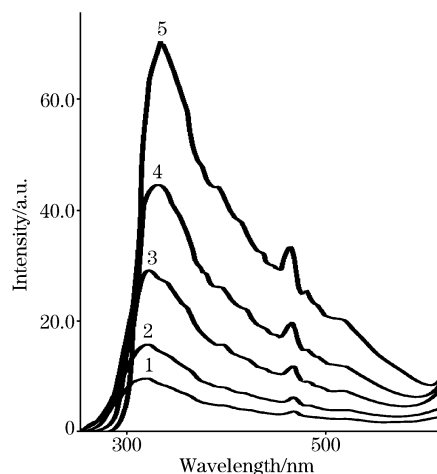


Fig. 3 Resonance scattering spectra of TiO₂ particles prepared by TBTi

1: $2.88 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; 2: $8.64 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;
 3: $1.44 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; 4: $2.88 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;
 5: $1.152 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ TiO₂
 Low sensitivity, ordinate scale 2

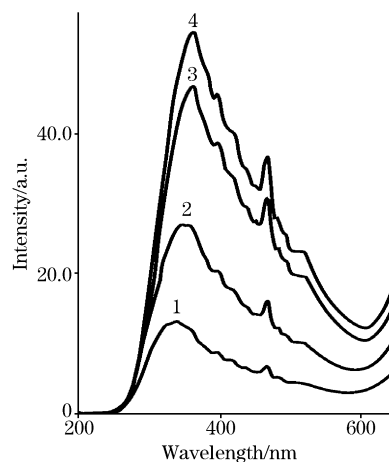


Fig. 4 Resonance scattering spectra of TiO₂ particles prepared by Ti(SO₄)₂

1: 9×10^{-5} ; 2: 2.25×10^{-4} ;
 3: 3.6×10^{-4} ; 4: $4.5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ TiO₂
 Low sensitivity, ordinate scale 2

2.3 TBTi 和水浓度的影响

在三乙醇胺—乙醇条件下, TBTi 较稳定,加入水后缓慢水解。由图 5 知,水用量对 $F_{400 \text{ nm}}$ 和 $I_{320 \text{ nm}}$ 的影响一致。随着水用量增加 $F_{400 \text{ nm}}$ 和 $I_{320 \text{ nm}}$ 增大;当水的用量继续增大时, TBTi 作用完全,水仅起到稀释胶体的作用,故 $F_{400 \text{ nm}}$ 和 $I_{320 \text{ nm}}$ 均降低。随着 TBTi 浓度的增加, $F_{400 \text{ nm}}$ 和 $I_{320 \text{ nm}}$ 迅速增大(见图 6);但当增加到一定值时,胶体会因为浓度过大而发生团聚现象。本实验选用 $2.88 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ TBTi。

2.4 微波功率和反应时间的影响

调节微波炉的功率,由 160 至 800 W,考察荧光及共振散射强度随微波强度的变化。结果表明,当微波功率为 800 W 时,荧光及共振散射强度最大。即 800 W 为反应的最佳功率。当微波时间达到 3 min 时,反应基本完全,荧光和共振散射强度并没有因为增加反应时间的增长而继续增大。因此,选择反应时间为 3 min。

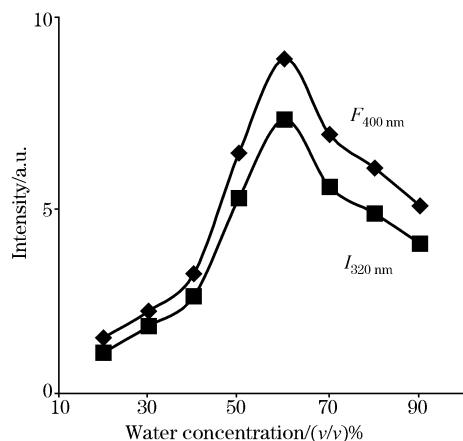


Fig. 5 Effect of water concentration

2.5 二氧化钛纳米微粒浓度对荧光和共振散射的影响

二氧化钛纳米微粒的浓度(以 TBTi 浓度计算, $2.88 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ TBTi-6 mL H_2O , 800 W 微波 3 min 制得)在 $2.88 \times 10^{-5} \sim 1.152 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内,二氧化钛纳米微粒浓度分别与荧光和共振散射强度成良好的线性关系,它们的线性方程分别为 $I_{320\text{ nm}} = 5.17 \times 10^4 + 2.610 7c$, $F_{400\text{ nm}}$

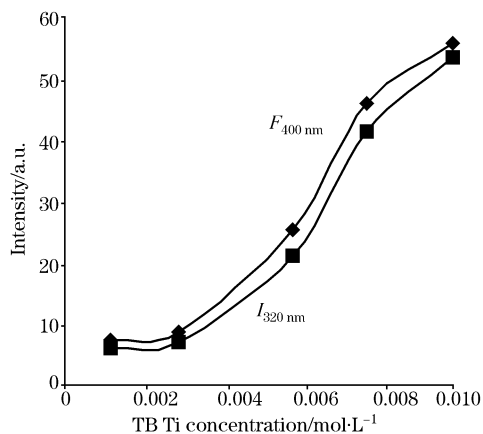


Fig. 6 Effect of TBTi concentration

$= 4.20 \times 10^4 + 2.017 4c$, 相关系数为 0.991 7 和 0.993 5。 $F_{400\text{ nm}}$ 和 $I_{320\text{ nm}}$ 之间存在着良好的线性关系,线性方程为 $F_{400\text{ nm}} = 0.81 + 0.070 I_{320\text{ nm}}$, 相关系数为 0.999 7。着说明二者存在相互联系。

3 结 论

纳米二氧化钛是一种很有前途的光催化剂,但其光催化作用机理尚未完全明了。本研究发现纳米二氧化钛在 400 nm 存在荧光效应,在 320 nm(或 340 nm)存在共振散射效应,且二者之间具有一定关系。这将为揭示其光催化作用机理提供了一种新的尝试。

参 考 文 献

- [1] SU Wen-yue, FU Xian-zhi, WEI Ke-mei, et al(苏文悦, 傅贤智, 魏可镁, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2001, 21(1): 32.
- [2] LI Jing-yi, CHEN Chun-cheng, ZHAO Jin-cai, et al(李静谊, 陈春城, 赵进才, 等). Sci. China, Series B(中国科学, B 辑), 2002, 32: 268.
- [3] YE Zhao, ZHANG Han-hui(叶 钊, 张汉辉). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2003, 23(3): 487.
- [4] Ding X Z, Liu X H. Materials Science and Engineering A, 1997, 224: 210.
- [5] JIANG Zhi-liang, MENG Mian-wu, LIU Shao-pu(蒋治良, 蒙冕武, 刘绍璞). China J. Anal. Chem. (分析化学), 2003, 31: 315.
- [6] JIANG Zhi-liang, ZAI Hao-ying, ZHANG Biao-ming, et al(蒋治良, 翟好英, 章表明, 等). Acta Chimica Sinica(化学学报), 2004, 62: 1272.
- [7] LING Shao-ming, JIANG Zhi-liang, BI Xian-shu, et al(凌绍明, 蒋治良, 闭献树, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2001, 21(6): 819.
- [8] ZHONG Fu-xin, JIANG Zhi-liang, LI Fang, et al(钟福新, 蒋治良, 李 芳, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2000, 20(5): 724.
- [9] Liang A H, Jiang Z L, Zhang B M, et al. Anal. Chim. Acta, 2005, 530: 131.
- [10] LI Shu-wei, LI Na, ZHAO Feng-lin, et al(李树伟, 李 娜, 赵凤林, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2002, 22(4): 619.
- [11] WEI Yong-ju, KANG Zhi-ming, QI Xiu-ju, et al(魏永巨, 康志敏, 戚秀菊, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2003, 23(1): 115.

Fluorescence and Resonance Scattering Spectral Properties of TiO₂ Nanoparticle in Water Phase

LIANG Ai-hui¹, CHEN Yuan-yuan², JIANG Zhi-liang^{2*}

1. Department of Material and Chemical Engineering, Guilin University of Technology, Guilin 541004, China

2. Department of Resource and Environmental Science, Guangxi Normal University, Guilin 541004, China

Abstract Nanometer-sized TiO₂ sol was prepared by a microwave high-pressure method using terabutyl titanate (TBTi) as a precursor, and was contrasted with the one prepared by Ti(SO₄)₂ hydrolysis method. Fluorescence and resonance scattering spectral properties of TiO₂ nanoparticles prepared by the two different precursors were considered. The one using TBTi as precursor exhibits a resonance scattering peak at 320 nm, a synchrotron scattering peak at 470 nm, and three fluorescence emission peaks at 350, 400 and 470 nm, respectively. The other one prepared by Ti(SO₄)₂ has a resonance scattering peak at 340 nm, a synchrotron scattering peak at 470 nm, and two fluorescence emission peaks at 400 and 470 nm, respectively. Influences of the reaction conditions on the resonance scattering intensity are consistent with those on the fluorescence, but the resonance scattering intensity is stronger than the fluorescence intensity.

Keywords TiO₂ nanoparticles; Fluorescence; Resonance scattering

(Received Mar. 1, 2005; accepted Jul. 16, 2005)

* Corresponding author