

液相色谱固定相二氧化钛(TiO_2)微球的制备与研究

周 艳^{1,2}, 黄鹤勇^{1,2}, 刘海龙^{1,2}, 冯玉英¹

(1. 江苏省生物功能材料重点实验室, 南京师范大学分析测试中心, 江苏 南京 210046)

(2. 南京师范大学化学与材料科学学院, 江苏 南京 210046)

[关键词] TiO_2 微球 固定相 溶胶-凝胶法 水热法

[中图分类号] O652.63 [文献标志码] A [文章编号] 1001-4616(2011)04-0148-05

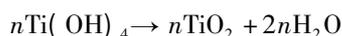
TiO_2 由于其具有高效、无毒、化学性质稳定等一系列的优点,在许多方面有广泛的应用。 TiO_2 是一种良好的半导体,纳米 TiO_2 被广泛地用于光催化^[1-2]、锂电池^[3]、传感器材料^[4]、染料降解^[5]、化妆品^[6] 等技术领域。 TiO_2 因具有良好的化学稳定性和机械强度^[7],近年来研究发现其可做为色谱分离的固定相。现广泛采用的硅胶填料使用的 pH 范围较窄,当 $\text{pH} < 2$ 或 $\text{pH} > 8$ 时,硅胶填料的分离效果较差,而 TiO_2 的化学性质比较稳定,可弥补硅胶 pH 范围窄的不足,并且适宜碱性样品尤其是生物大分子的分离^[8],但是色谱分离对于填料的要求较高,需要形状规则、颗粒分布均匀、粒度分布范围窄的微米级材料,因此如何制备出符合条件的 TiO_2 微米球是关键。

制备 TiO_2 微球的方法有很多,主要包括溶胶-凝胶法^[9]、聚合诱导胶体凝聚法^[10]、微乳液法^[11]、水热法^[12]、醇热法^[13]、化学共沉淀法^[14],但聚合诱导胶体凝聚法、微乳液法和化学共沉淀法的制备方法比较繁杂,而且所用的原料价格比较高,不适于大规模的生产中。本文采用较为简单的溶胶-凝胶法和水热法,以钛酸四丁酯 $[\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4]$ 、四氯化钛 (TiCl_4) 为钛源,分别研究了不同方法、不同条件对制备 TiO_2 微球的影响,优化筛选了制备形貌与粒径可控的 TiO_2 微球的最佳条件,为制备粒子形状规则、颗粒分布均匀、粒度分布范围窄的微米级 TiO_2 类色谱柱填料提供了实验数据。

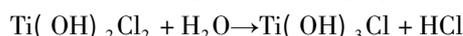
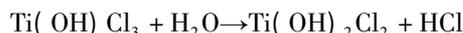
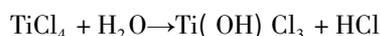
1 实验部分

1.1 实验原理

$\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 水解生成 TiO_2 的原理: $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 在水中水解并发生缩聚,生成含金属氢氧化物粒子的凝胶,生成的凝胶离子继续发生加热聚合反应,形成了 $\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}$ 键连接的 TiO_2 固体,反应方程式为:



TiCl_4 的水解过程较复杂,这与温度及其他制备条件有关。通常认为 TiCl_4 与水一接触就发生剧烈反应,形成黄色沉淀或白色沉淀,并且放出大量反应热。在水解过程中, TiCl_4 中的氯原子逐渐地被 OH^- 所取代,生成 HCl 和 $\text{Ti}(\text{OH})_n\text{Cl}_{4-n}$ ($n=1, 2, 3, 4$),反应方程式为:



反应生成的 $\text{Ti}(\text{OH})_4$ 经过长时间放置或加热后转化为较稳定的 H_2TiO_3 ,失水后得到 TiO_2 固体^[15]。

收稿日期: 2011-05-24.

基金项目: 国家自然科学基金(20603018)、江苏省科技发展计划(BM2007132).

通讯联系人: 冯玉英 教授,研究方向: 功能材料. E-mail: yyfeng3@163.com

1.2 仪器与试剂

仪器: JSM-5610LV 型扫描电子显微镜(日本电子光学公司)、D/max 2500VL/PC 型 X-射线衍射仪(日本理学仪器公司)、DGF30 型恒温控制箱(南京实验仪器厂)、不锈钢高压反应釜(内衬 50 mL 聚四氟乙烯杯)、旋转蒸发仪(杭州大卫生教仪器)。

试剂: 钛酸四丁酯 [$\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$]、四氯化钛 (TiCl_4)、无水乙醇 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$)、硫酸铵 [$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$] 及其他试剂均为分析纯。

1.3 制备方法

1.3.1 溶胶-凝胶法制备 TiO_2

量取 2 mL 钛酸四丁酯和 30 mL 无水乙醇, 作为 A 液。量取 250 mL 去离子水和 40 μL 氨水作为 B 液, 测 B 液的 pH 值为 8, 呈弱碱性。在磁力搅拌的条件下将 A 液缓慢滴加到 B 液中, 滴加完毕后再继续搅拌 5 h, 并在空气中静置 12 h 即可得到稳定透明的氧化钛溶胶。

将上述溶胶置于旋转蒸发仪上 50 $^\circ\text{C}$ 去溶剂得到氧化钛凝胶, 转移凝胶置烘箱 100 $^\circ\text{C}$ 烘干, 之后将所得固体研磨均匀, 在马弗炉中于 300 $^\circ\text{C}$ 热处理 3 h 后得到白色的 TiO_2 固体。

1.3.2 水热法制备 TiO_2

将 0.72 g (NH_4)₂SO₄、8.5 g CO(NH_2)₂、8 mL H₂O 和 8 mL C₂H₅OH 置于锥形瓶中, 边搅拌边往锥形瓶中滴加 0.6 mL 的 TiCl_4 , 滴加完毕后继续搅拌 5 h, 并静置于空气中一段时间, 测得该溶液 pH 为 2, 呈酸性, 将溶液转移至反应釜中。

将反应釜置入恒温箱中, 从室温开始加热至 120 $^\circ\text{C}$, 并保持此温度 5 h, 待反应完毕, 冷却至室温, 取出反应釜。

将反应釜中的浑浊液取出离心, 得到白色沉淀, 并用乙醇洗涤沉淀物 2 次后将其转移至表面皿中放入烘箱于 75 $^\circ\text{C}$ 下烘干固体, 待固体烘干后研磨均匀, 并在马弗炉中于 300 $^\circ\text{C}$ 下热处理 3 h 后得到白色的 TiO_2 固体。

2 结果与讨论

2.1 不同制备方法对 TiO_2 晶型和形貌的影响

图 1 为用溶胶-凝胶法所制备 TiO_2 微球热处理前后的 XRD 图。图 2 为用水热法所制备 TiO_2 微球热处理前后的 XRD 图。

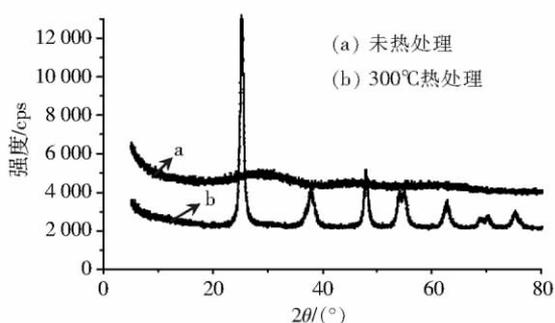


图 1 TiO_2 的 XRD 图(溶胶-凝胶法)

Fig.1 XRD patterns of TiO_2 microspheres sol-gel

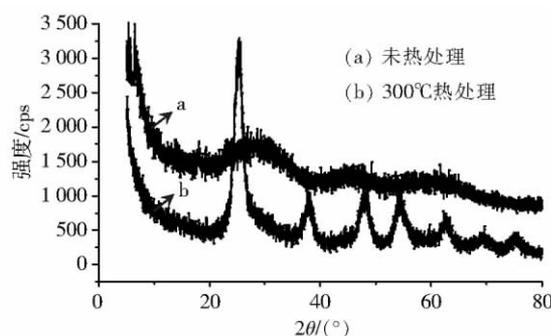


图 2 TiO_2 的 XRD 图(水热法)

Fig.1 XRD patterns of TiO_2 microspheres by hydrothermal treatment

图 1 和图 2 清楚表明, 未经热处理的 TiO_2 微球的衍射峰较宽, 其衍射强度较低, 晶型基本为无定型, 经 300 $^\circ\text{C}$ 热处理后, TiO_2 的衍射峰变得尖锐, 强度增大, 并且图 1 中出现了 $2\theta = 25.22^\circ$ 、 37.81° 、 47.94° 、 54.98° 、 62.58° 处的衍射峰, 图 2 中出现了 $2\theta = 25.22^\circ$ 、 38.06° 、 48.34° 、 54.18° 、 62.62° 的衍射峰, 均与锐钛矿型 TiO_2 的特征峰一致, 说明两种方法制备的 TiO_2 经过 300 $^\circ\text{C}$ 热处理后均为锐钛矿型结构。由图 3 和图 4 电镜结果显示: 溶胶-凝胶法制备的 TiO_2 微粒形貌不规则, 而水热法制备的 TiO_2 微粒形貌为较规则的球形。

2.2 不同钛源对制备 TiO₂ 粒子的影响

图5 为溶胶-凝胶法采用 Ti(OC₄H₉)₄ 和 TiCl₄ 两种钛源所制备 TiO₂ 颗粒的的对比形貌图 图6 为水热法采用 Ti(OC₄H₉)₄ 和 TiCl₄ 两种钛源所制备 TiO₂ 颗粒的对比形貌图.

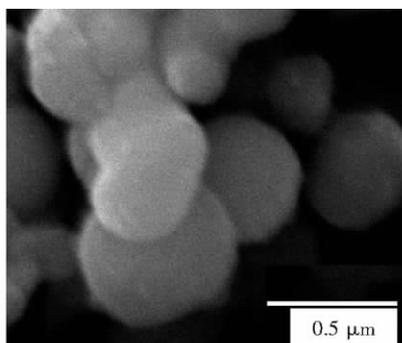


图3 溶胶-凝胶法制备的 TiO₂ 的 SEM 图

Fig3 SEM image of TiO₂ by sol-gel

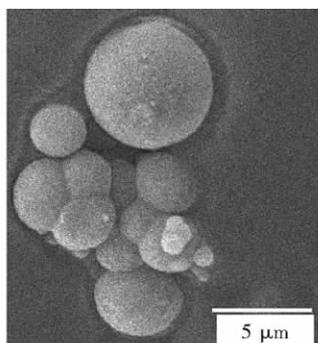


图4 水热法制备的 TiO₂ 的 SEM 图

Fig4 SEM image of TiO₂ by hydrothermal treatment

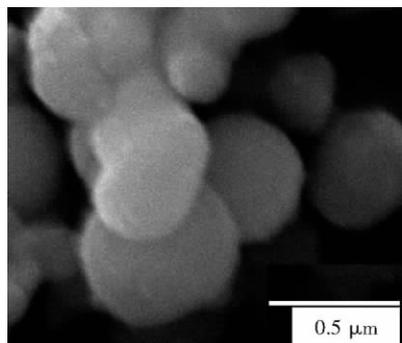
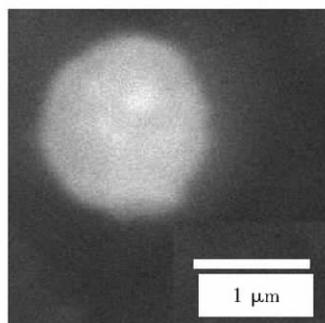


图5 由溶胶-凝胶法从不同的钛源制备 TiO₂ 的 SEM 图

Fig5 SEM images of TiO₂ under different titanium sources by sol-gel



由图5 和图6 可知,采用不同钛源分别用溶胶-凝胶法和水热法制得的 TiO₂ 颗粒形貌及粒径差别较大.用 Ti(OC₄H₉)₄ 为钛源,分别以溶胶-凝胶法和水热法制得的 TiO₂ 颗粒较小,直径在 500 nm ~ 700 nm 之间,形貌不规则;用 TiCl₄ 作为钛源,分别以溶胶-凝胶法和水热法制得的 TiO₂ 颗粒较大,直径在 1 μm ~ 6 μm 之间,形貌呈球形.且水热法制备的颗粒的粒径和形貌较规则,更为符合色谱用 TiO₂ 固定相微米级尺寸的要求.

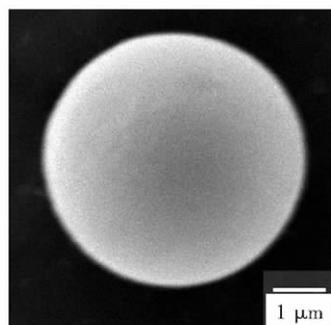
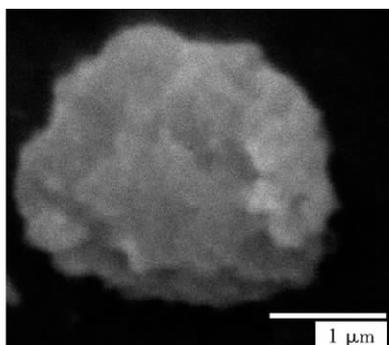


图6 由水热法从不同的钛源制备 TiO₂ 的 SEM 图

Fig6 SEM images of TiO₂ under different titanium sources by hydrothermal treatment

2.3 pH 对制备 TiO₂ 粒子的影响

TiO₂ 颗粒在形成过程中,其表面具有较高的表面活性,易形成团聚体,所以在制备过程中对于 pH 值的控制很关键.

色谱用 TiO₂ 对颗粒尺寸的要求为微米级,形貌规则且呈球形,以水热法制备为例:在加热制备过程中

TiO_2 颗粒极易团聚,不能使颗粒分布均匀,图7为其他条件不变,只改变反应体系的 pH 值得到的 TiO_2 样品的 SEM 图,对比图中的 a、b、c 可知,反应体系在中性和碱性的条件下团聚较为严重,在酸性条件下分布较均匀,形貌规则。所以在制备时可适当加入 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$,调节溶液 pH 为酸性,并加入尿素作为沉淀剂,以便控制 TiCl_4 的水解速度,促进颗粒有规则的形成。

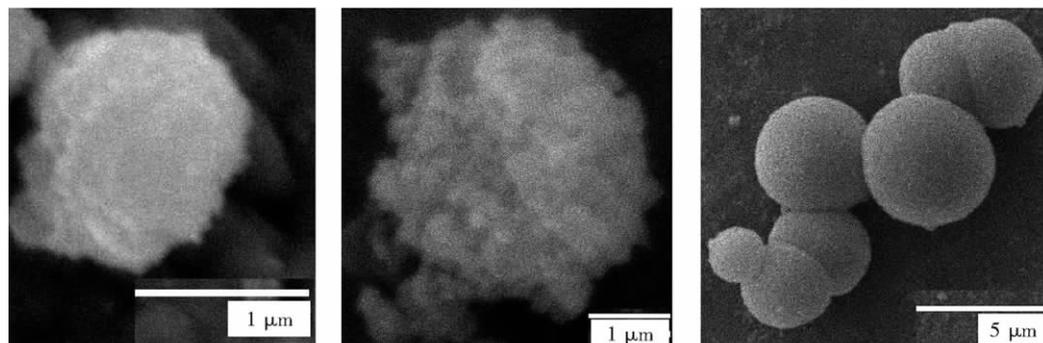


图7 不同 pH 值条件下制备 TiO_2 的 SEM 图

Fig.7 SEM images of TiO_2 under the different pH

2.4 温度对制备 TiO_2 粒子的影响

水热法制备氧化钛时,在其他条件不变的情况下,改变反应温度得到了如图8中 a 和 b 所示的 TiO_2 粒子的形貌图。实验表明反应温度高于 100°C 时形成的 TiO_2 粒子形态好,分布均匀,当反应温度低于 100°C 时形成的 TiO_2 粒子形态差,粒径较小,对比实验结果可知:在反应温度较低时,粒子扩散较慢,长成较慢,粒子的粒径较小,随着反应温度的升高,粒子的扩散速度加快,有利于晶粒的长成,产物的粒径增大。

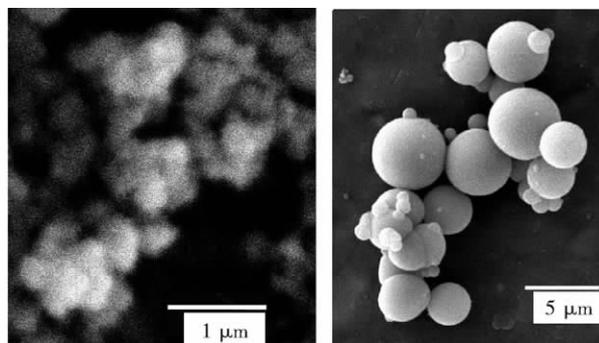


图8 不同温度条件下制备 TiO_2 的 SEM 图

Fig.8 SEM images of TiO_2 under the different temperatures

3 结论

溶胶-凝胶法制备 TiO_2 方法较为简单方便,但是在如何控制晶粒尺寸大小上存在一定的困难,且用溶胶凝胶法不易制得适用于色谱填料要求的分布均匀的微米级 TiO_2 。水热法以 TiCl_4 为原料,控制溶液的 pH 为 2、体系的反应温度为 120°C 时,可以制备出形貌可控的球形微米级 TiO_2 粒子,进一步的研究工作正在进行中。

致谢:南京师范大学分析测试中心扫描电子显微镜室王克宇老师为本文中材料的表征提供了大量数据,在此深表谢意。

[参考文献]

- [1] Huang H Y, Zhou J H, Liu H L, et al. Selective photoreduction of nitrobenzene to aniline on TiO_2 nanoparticles modified with amino acid[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 178(1/3): 994-998.
- [2] Wu T X, Liu G M, Zhao J C, et al. Photoassisted degradation of dye pollutants. V. Self-photosensitized oxidative transformation of Rhodamine B under visible light irradiation in aqueous TiO_2 Dispersions[J]. J Phys Chem B, 1998, 102(30): 5845-5851.
- [3] Deng D, Kim M G, Lee J Y, et al. Green energy storage materials: nanostructured TiO_2 and Sn-based anodes for lithium-ion batteries[J]. Energy and Environmental Science 2009, 2: 818-837.
- [4] Kalanur S S, Seetharamappa J, Prashanth S. Voltammetric sensor for buzeptide methiodide determination based on TiO_2 nanoparticle-modified carbon paste electrode[J]. Colloids and Surfaces B Biointerfaces, 2010, 78(2): 217-221.
- [5] Kim J B, Seol D H, Shon H K, et al. Preparation and characterization of titania nanoparticles from titanium tetrachloride and

- titanium sulfate flocculation of dye wastewater[J]. *Journal of the Japan Petroleum Institute*, 2010, 53(3): 167-172.
- [6] Auffan M, Pedeutour M, Rose I, et al. Structural degradation at the surface of a TiO_2 -based nanomaterial used in cosmetics [J]. *Environ Sci Technol*, 2010, 44(7): 2689-2694.
- [7] 李艳廷, 李静, 魏永巨, 等. 醇热法制备钛胶色谱固定相及其性质研究[J]. *化学研究与应用*, 2007, 19(8): 882-885.
- [8] 葛晋, 翟宗德, 明永飞, 等. 分子自组装氧化钛包覆硅球色谱柱载体的制备及正相色谱性能研究[J]. *分析化学研究简报*, 2006, 34(1): 73-76.
- [9] Li Z X, Kawashita M, Doi M, et al. Sol-gel synthesis and characterization of magnetic TiO_2 microspheres [J]. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 2010, 118(6): 467-473.
- [10] Jiang Z T, Zuo Y M. Synthesis of porous titania microspheres for HPLC packings by polymerization-induced colloid aggregation (PICA) [J]. *Anal Chem*, 2001, 73(3): 686-688.
- [11] Collins A M, Spickermann C, Mann S. Synthesis of titania hollow microspheres using non-aqueous emulsions [J]. *J Mater Chem*, 2003, 13(5): 1112-1114.
- [12] Guo C W, Cao Y, Xie S H, et al. Fabrication of mesoporous core-shell structured titania microspheres with hollow interiors [J]. *Chem Commun*, 2003, 21(6): 700-701.
- [13] Li Y T, Song C H, Hu Y Z, et al. Facile template-free alcoholthermal route to synthesize hollow TiO_2 microspheres with nanocrystal grain structure [J]. *Chemistry Letters*, 2006, 35(12): 1344-1345.
- [14] Xie Y B, Yuan C W, Li X Z. Photocatalytic degradation of X-3B dye by visible light using lanthanide ionmodified titanium-dioxide hydrosol system [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2005, 252(1): 87-94.
- [15] 陈瑞澄. 四氯化钛水解过程的研究[J]. *湿法冶金*, 1999, 71(3): 1-7.

[责任编辑: 顾晓天]