

文章编号: 1673- 9469(2011) 01- 0057- 03

## 基于溶胶凝胶法的 TiO<sub>2</sub> 溶胶的制备

段济远<sup>1</sup>, 李福勤<sup>1</sup>, 王军<sup>2</sup>

(1. 河北工程大学 城市建设学院, 河北 邯郸 056038; 2. 中国科学院 生态环境研究中心, 北京 100085)

**摘要:**用 N- N 二甲基乙酰胺(DMAC)作溶剂, 钛酸酯作前驱物, 冰乙酸为稳定剂, 通过溶胶凝胶法制得了二氧化钛(TiO<sub>2</sub>)溶胶, 并且对加水方式、加水量、溶剂量、pH 值、温度等影响因素进行了考察。结果表明, 当采用分散加水方式, 温度在 25℃~ 35℃以下, DMAC 与钛酸酯的体积比为 3.5: 1, V(H<sub>2</sub>O) / V(Ti(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>) 为 2~ 3, pH 值为 2~ 4 时所得 TiO<sub>2</sub> 溶胶稳定, 透明性好, 可用作聚合物与纳米二氧化钛复合膜的研制的添加剂。

**关键词:** TiO<sub>2</sub> 溶胶; DMAC; 溶胶凝胶法

中图分类号: TB383

文献标识码: A

## Preparation of TiO<sub>2</sub> sol by sol- gel method

DUAN Ji-yuan<sup>1</sup>, LI Fu-qin<sup>1</sup>, WANG Jun<sup>2</sup>

(1. College of City Construction, Hebei University of Engineering, Hebei Handan 056038, China; 2. Research Center for Eco- Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China)

**Abstract:** TiO<sub>2</sub> sol is prepared by the sol- gel method using Dimethylacetamide(DMAC) as a impregnant, tetrabutyltitanate (TBT) as a precursor and acetic acid as a stabilizer. And the effect ingredients have been investigated including the way of adding water, mole ratio of water to TBT, volume ratio of DMAC to TBT, pH value and temperature. It suggests that the TiO<sub>2</sub> sol obtained is stable and lucid which can be used as a additive to prepare polymer and nanometer TiO<sub>2</sub> composite membrane, if the way of adding water dispersedly is adopted and when temperature is between 25 to 35 °C, the volume ratio of DMAC to TBT is 3.5: 1, the mole ratio of water to TBT range from 2 to 3, the value of pH is between 2 to 4.

**Key words:** TiO<sub>2</sub> sol; DMAC; sol- gel method

共混改性是将几种材料均匀混合, 以提高材料性能的方法。共混物添加到膜材料中制备超滤微滤膜, 属于一类传统的共混改性方法, 过去的研究集中在有机共混改性, 现在无机纳米粒子改性逐渐被化学工作者所关注<sup>[1-3]</sup>。TiO<sub>2</sub> 具有优良的稳定性、光催化性和亲水性, 起着增加机械强度的作用, 所以可以较好地弥补膜体本身的轻质感<sup>[4-5]</sup>。近年来, 将 TiO<sub>2</sub> 纳米粒子添加到聚偏氟乙烯(PVDF)中制备超滤膜也已经成为共混改性研究的热点。李健生等在 PVDF 中加入微量的 TiO<sub>2</sub> 溶胶制备中空纤维膜以考察 TiO<sub>2</sub> 溶胶对膜通量、亲水性及膜结构的变化影响<sup>[6]</sup>。Cao 等研究了

TiO<sub>2</sub> 浓度为 2%, TiO<sub>2</sub> 粒径分别为 26nm 和 10nm 时 TiO<sub>2</sub> 对 PVDF 超滤膜性能的影响, 得出小粒径 TiO<sub>2</sub> 能获得更好的膜性能和抗污染性的结论<sup>[7]</sup>。

溶胶-凝胶法是将含化学活性组分的物质, 与原料混合发生水解缩合反应, 形成稳定透明溶胶体系的过程<sup>[8]</sup>。通过应用该方法, TiO<sub>2</sub> 颗粒变得易于分散, 有利于各组分在分子水平上均匀混合, 同时有利于制备性能稳定、机械强度高的复合膜。本文以 N- N 二甲基乙酰胺(DMAC)作溶剂, 钛酸丁酯作前驱物, 冰乙酸为稳定剂, 通过溶胶凝胶法进行 TiO<sub>2</sub> 溶胶的制备。

收稿日期: 2010- 12- 06

基金项目: 河北省科技支撑计划项目(11215116D)

作者简介: 段济远(1982-), 男, 河北辛集人, 硕士, 从事水污染控制工程及膜法水处理技术的研究。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂及仪器

钛酸丁酯( $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ )、DMAC, 均为化学纯; 冰醋酸(HAc)、浓盐酸(37%), 均为分析纯; 精密酸度计: PHS-2C, 上海优浦科学仪器有限公司; 恒温水浴: 上海基玮实验仪器设备有限公司; 培养箱 GNP-9000: 嘉兴中新医疗仪器公司。

### 1.2 制备过程

分别取 70mL 溶剂 DMAC 置于 2 只 100mL 小烧杯中, 标为 1 号杯和 2 号杯。将 2mLHAc 和 60mL  $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$  加入到 1 号杯中, 制成 1 号液。2 号杯中加入 12mL 去离子水和 0.6mL 左右的浓盐酸, 混合均匀, 制成 2 号液。再将 2 号液滴加到 1 号液中, 并搅拌。混合完全后再用浓盐酸调节混合液使  $\text{pH} = 4$ 。将混合液在培养箱中  $30^\circ\text{C}$  下静置, 记录胶凝时间。

## 2 结果与讨论

### 2.1 加水方式与胶凝时间的关系

如果将水解所用水直接加到含有  $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$  的 DMAC 溶液中, 会产生块状沉淀而不能生成稳定的  $\text{TiO}_2$  溶胶。将修饰后的  $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$  和  $\text{H}_2\text{O}$  分别溶于一定体积的 DMAC 中, 配成 1、2 号液, 然后再将 2 号液在剧烈搅拌下滴加到 1 号液中, 则能得到均匀、透明、相对稳定的  $\text{TiO}_2$  溶胶。改变加水方式后,  $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$  和水接触时的浓度都大大减小了, 水解反应从而变得更温和。同时水解生成的产物能很快地分散于溶剂中, 阻碍  $\text{TiO}_2$  溶胶粒子间的进一步缩合, 最终可以生成稳定透明的橙黄色  $\text{TiO}_2$  溶胶。

### 2.2 加水量与胶凝时间的关系

取溶剂  $V(\text{DMAC})/V(\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4) = 3.5$ ,  $n(\text{HAc})/n(\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4) = 2$ , 控制溶液  $\text{pH} = 4.0$ , 考察不同  $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4)$  对  $\text{TiO}_2$  溶胶胶凝时间的影响, 实验结果如图 1 所示。

由图 1 可知, 在  $n(\text{HAc})/n(\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4) = 4$  左右时胶凝时间最短, 生成的  $\text{TiO}_2$  溶胶最不稳定。当  $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4)$  向 4 的两翼发展时, 胶

凝时间得以延长。当  $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4)$  处于 2~3 时, 胶凝时间随  $\text{H}_2\text{O}$  与  $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$  的摩尔比的变化尤为显著, 因此可以选  $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4)$  为 2~3。

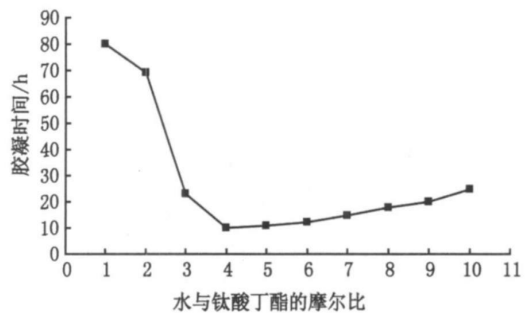


图1 加水量与胶凝时间的关系

Fig.1 Relationship between added water and gelation time

### 2.3 pH 值与胶凝时间的关系

取  $V(\text{DMAC})/V(\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4) = 3.5$ ,  $n(\text{HAc})/n(\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4) = 2$ ,  $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4) = 4$ , 水解控制温度为  $25^\circ\text{C}$ , 考察 pH 值对  $\text{TiO}_2$  溶胶胶凝时间的影响实验结果如图 2 所示。由图 2 可知, pH 值对胶凝时间的影响非常显著,  $\text{pH} = 6$  时  $\text{TiO}_2$  溶胶胶凝时间最短, 溶胶最不稳定。当 pH 值向 6 两翼发展时, 胶凝时间均得以延长。当 pH 值处于 2~4 时,  $\text{TiO}_2$  胶凝时间相对较长, 因此可选取 pH 值为 2~4。

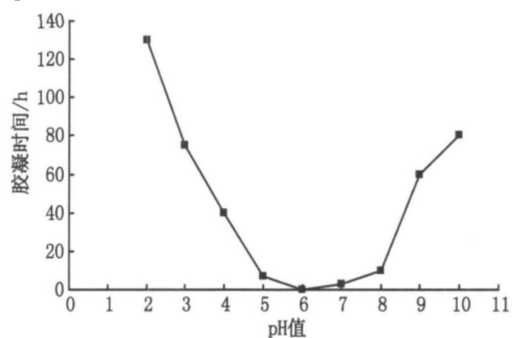


图2 pH值与胶凝时间的关系

Fig.2 Relationship between pH value and gelation time

### 2.4 溶剂的量与胶凝时间的关系

取  $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4) = 4$ ,  $n(\text{HAc})/n(\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4) = 2$ , 控制溶液的  $\text{pH} = 4.0$ , 水解及溶胶陈化温度为  $25^\circ\text{C}$ 。实验结果如图 3 所示。

由图 3 可知,  $V(\text{DMAC})/V(\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4)$  较小时, 胶凝时间较短, 随着  $V(\text{DMAC})/V(\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4)$

增大,胶凝时间明显延长。溶剂起着分散Ti(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>和H<sub>2</sub>O,溶解TiO<sub>2</sub>溶胶的作用,并增加溶液的流动性。当溶剂较少时,Ti(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>和H<sub>2</sub>O的浓度较大,水解速度较快,生成的TiO<sub>2</sub>溶胶粒子浓度较大,因此缩聚胶凝较快。此时水解和缩聚反应占主导,溶剂的分散作用不明显。当溶剂较多时,情况正好相反,水解生成的溶胶粒子能充分地溶解在溶剂中,溶胶粒子间的进一步缩合长大变得比较困难。因此,溶胶体系更稳定,胶凝时间延长。但从节省药剂使用量的角度来说,可以把V(DMAC)/V(Ti(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>)比例控制在3.5:1。

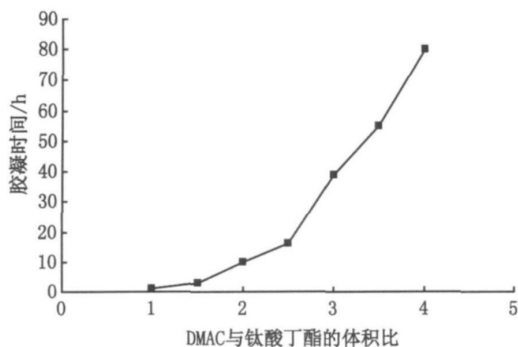


图3 溶剂量与胶凝时间的关系

Fig. 3 Relationship between solvent dosage and gelation time

## 2.5 温度与胶凝时间的关系

取 $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4) = 3$ ,  $n(\text{HAc})/n(\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4) = 2$ ,  $V(\text{DMAC})/V(\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4) = 3.5$ , 控制溶液的 $\text{pH} = 4.0$ , 考察不同水解和陈化温度 $t$ 对TiO<sub>2</sub>溶胶胶凝时间的影响。实验结果如图4所示。

由图4可知,Ti(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>水解及TiO<sub>2</sub>溶胶陈化温度越高,胶凝时间越短,溶胶越不稳定。温度在35℃以下时,胶凝时间较长。温度高于35℃时,胶凝时间较短,溶胶极不稳定,易发生胶凝现象。一方面原因是,温度越高,水解反应速率越大,动能增大导致相互之间的碰撞频繁,粒子团聚生长几率增大,缩合反应加快,胶凝时间缩短。另一方面在于随着温度的升高,水解及缩合过程中产生的部分丁醇更容易从溶剂中挥发出来,而丁醇能与溶胶粒子形成溶剂化层而使溶胶稳定,它的挥发破坏了溶剂化层,因而溶胶变得不稳定。这两方面原因造成了温度对胶凝时间的巨大影响,所以为了得到稳定的溶胶,需要把温度尽量控制在35℃以下,实验中可取25~35℃。

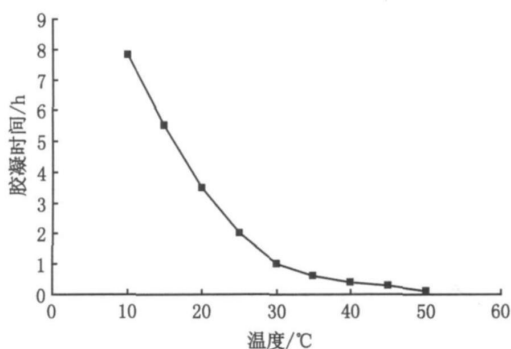


图4 温度与胶凝时间的关系

Fig. 4 Relationship between temperature and gelation time

## 3 结论

当采用分散加水方式,DMAC与Ti(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>的体积比为3.5:1, $V(\text{H}_2\text{O})/V(\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4)$ 为3~4, $\text{pH}$ 值为2~4,温度控制在25℃~35℃时,所得TiO<sub>2</sub>透明性好,而且比较稳定,不易水解,可长期用作聚合物与纳米二氧化钛复合膜加工工艺的添加剂,为复合膜强度的提高这一理论性难题找到了新的突破口。

## 参考文献:

- [1] 包定华,顾豪爽,邝安祥,等. Sol-Gel法合成TiO<sub>2</sub>纳米粉末和薄膜[J]. 无机材料学报, 1996, 11(3): 453-458.
- [2] 余家国,张联盟,彭长琪,等. 溶胶-凝胶工艺制备二氧化钛超微细粉过程中的物相和显微结构的变化[J]. 矿物学报, 1992, 12(4): 380-385.
- [3] 赵国刚,孟凡娜. 一维ZnO/Zn<sub>2.33</sub>Sb<sub>0.67</sub>O<sub>4</sub>纳米异质结构的制备及气敏特性[J]. 黑龙江科技学院学报, 2010, 20(3): 167-170.
- [4] 赵文宽,方佑龄,张开诚,等. 高热稳定性锐钛矿型TiO<sub>2</sub>纳米粉的制备[J]. 无机材料学报, 1998, 13(4): 608-612.
- [5] 杨宗志. 超微细二氧化钛——一种前景广阔的新型化工材料[J]. 现代化工, 1994, 5(1): 38-40.
- [6] 李健生,梁神,王慧雅,等. TiO<sub>2</sub>/PVDF复合中空纤维膜的制备和表征[J]. 高分子学报, 2004(5): 709-712.
- [7] CAO X C, MA J, SHI X H, et al. Effect of TiO<sub>2</sub> nanoparticle size on the performance of PVDF membrane[J]. Appl Surf Sci, 2006(253): 2003-2010.
- [8] 张迎春,王秀,周香娜,等. 柠檬酸用量对溶胶-凝胶法制备ZnNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>陶瓷粉体工艺的影响[J]. 黑龙江科技学院学报, 2008, 18(3): 161-163.

(责任编辑 马立)