

文章编号:1000-582X(2003)11-0064-03

# 用 Sol-Gel 法制备负载型纳米 TiO<sub>2</sub> 薄膜的凝胶化条件\*

刘仁龙<sup>1</sup>, 张丙怀<sup>2</sup>, 张云怀<sup>3</sup>

(1. 重庆大学 动力工程学院, 重庆 400044; 2. 重庆大学 材料科学与工程学院, 重庆 400044; 3. 重庆大学 化学化工学院, 重庆 400044)

**摘要:** 纳米 TiO<sub>2</sub> 的制备方法归结起来有气相法和液相法。在液相法中, 最常用的是硫酸法和 Sol-Gel 法。应用 Sol-Gel 法制备负载于玻片上的纳米 TiO<sub>2</sub> 薄膜, 通过对凝胶化过程几种情况的比较, 确定了在制备均匀、完整、稳定、附着力较强的纳米 TiO<sub>2</sub> 薄膜时凝胶化过程的控制条件, 探讨了 Sol-Gel 反应的机理。

**关键词:** 纳米 TiO<sub>2</sub>; 薄膜; 凝胶化; 条件

**中图分类号:** O643

**文献标识码:** A

纳米 TiO<sub>2</sub> 以其强氧化还原性、难溶、无毒、成本低等, 被广泛选用作光催化氧化反应的催化剂, 在光化学转换及有机污染物的处理等方面有着诱人的应用前景, 其制备及负载方法对其真正在实际生产上的应用十分重要<sup>[1-4]</sup>。目前, 制备纳米 TiO<sub>2</sub> 常用的方法是气相法和液相法。气相法制备的纳米 TiO<sub>2</sub> 具有粒度好、化学活性高、粒子呈球形、单分散性好、可见光透过性好等特点, 但产量低, 且均系高温反应过程, 对耐腐蚀材质要求高, 技术难度大、成本高。在液相法中, 最常用的是硫酸法和 Sol-Gel 法, 硫酸法虽然操作简单, 成本较低, 但易引进杂质, 粒度不易控制, 产物损失较多<sup>[5-6]</sup>; 文中应用 Sol-Gel 法制备负载于玻片上的纳米 TiO<sub>2</sub> 薄膜, 整个过程不引入杂质离子, 可制得纯度高、粒径小、粒度分布窄的晶体, 且产品质量稳定。

## 1 实验

### 1.1 TiO<sub>2</sub> 凝胶的制备<sup>[7]</sup>

物料用量如表 1 所示:

表 1 物料用量表

物料名称	正钛酸丁酯	乙醇	二乙醇胺
V/mL	17.02	77.26	4.08

凝胶化过程分如下 5 种情况:

1) 先将 3/4 的乙醇与钛酸丁酯充分混合, 量取 1 mL H<sub>2</sub>O, 在 120 r/min 的转速搅拌下缓慢加入剩余乙醇、水、二乙醇胺的混合液, 继续搅拌反应。在反

应 2 h 后, 再加入 2 mL 水, 让凝胶在室温下自然析出, 在 10 h 内可完成整个凝胶化反应。凝胶编号为 1\*。

2) 先将 3/4 的乙醇与钛酸丁酯充分混合, 量取 1 mL H<sub>2</sub>O, 在 120 r/min 的转速搅拌下缓慢加入剩余乙醇、水、二乙醇胺的混合液, 继续搅拌反应。开始反应后, 加热保持温度在 45 °C 左右, 12 h 内可完成整个凝胶化反应。凝胶编号为 2\*。

3) 加料用量及方式同 2), 在反应初期加热, 保持温度在 40 °C 左右, 凝胶开始析出后, 停止控温, 让凝胶在室温下自然析出, 完成整个凝胶化反应的时间在 18 h 左右。凝胶编号为 3\*。

4) 加料用量及方式同 2), 在反应过程中, 不作任何处理, 让凝胶自然缓慢析出, 完成整个凝胶化反应的时间需要 24 h 左右。凝胶编号为 4\*。

5) 改变水的用量为 0.7 mL, 加料方式同 2), 在反应过程中, 不作任何处理, 让凝胶自然缓慢析出, 完成整个凝胶化反应的时间需要 24 h 以上。凝胶编号为 5\*。

在形成稳定的凝胶(凝胶表面不再流动)后, 准确称取 1.5 g 聚乙二醇, 研细, 将其溶于 20 mL 无水乙醇中, 然后缓慢加入凝胶中, 继续搅拌 30 min。

### 1.2 纳米 TiO<sub>2</sub> 薄膜的制备<sup>[8]</sup>

1) 玻璃的处理: 将玻璃依次用 10% 的 NaOH 溶

\* 收稿日期: 2003-06-20

基金项目: 国家“春晖计划”资助项目

作者简介: 刘仁龙(1966-), 四川郫县人, 重庆大学博士研究生, 主要从事化学及化工环保的理论与应用研究。

液、10% 盐酸溶液和水进行清洗, 然后在 100 °C 干燥。

2) 将洁净的普通玻璃片浸入 1<sup>#</sup> 凝胶中, 以 2 mm/s 的速度缓慢提升, 100 °C 下在干燥箱中干燥 5 min, 然后置于马弗炉中, 分别在 400 °C、450 °C、500 °C、550 °C、600 °C、650 °C 下煅烧 1 h, 将所得 TiO<sub>2</sub> 膜编号为 1-1<sup>#</sup>、1-2<sup>#</sup>、1-3<sup>#</sup>、1-4<sup>#</sup>、1-5<sup>#</sup>、1-6<sup>#</sup>。

3) 将洁净的普通玻璃片浸入 2<sup>#</sup> 凝胶中, 以 2 mm/s 的速度缓慢提升, 100 °C 下在干燥箱中干燥 5 min, 然后置于马弗炉中, 分别在 400 °C、450 °C、500 °C、550 °C、600 °C、650 °C 下煅烧 1 h, 将所得 TiO<sub>2</sub> 膜编号为 2-1<sup>#</sup>、2-2<sup>#</sup>、2-3<sup>#</sup>、2-4<sup>#</sup>、2-5<sup>#</sup>、2-6<sup>#</sup>。

4) 将洁净的普通玻璃片浸入 3<sup>#</sup> 凝胶中, 以 2 mm/s 的速度缓慢提升, 100 °C 下在干燥箱中干燥 5 min, 然后置于马弗炉中, 分别在 450 °C、500 °C、550 °C、600 °C、下煅烧 1 h, 将所得 TiO<sub>2</sub> 膜编号为 3-1<sup>#</sup>、3-2<sup>#</sup>、3-3<sup>#</sup>、3-4<sup>#</sup>。

5) 将洁净的普通玻璃片浸入 4<sup>#</sup> 凝胶中, 以 2 mm/s 的速度缓慢提升, 100 °C 下在干燥箱中干燥 5 min, 然后置于马弗炉中, 分别在 450 °C、500 °C、550 °C、600 °C、下煅烧 1 h, 将所得 TiO<sub>2</sub> 膜编号为 4-1<sup>#</sup>、4-2<sup>#</sup>、4-3<sup>#</sup>、4-4<sup>#</sup>。

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同凝胶条件对凝胶及成膜的影响

#### 2.1.1 水量的影响

根据 1<sup>#</sup> 凝胶、4<sup>#</sup> 凝胶和 5<sup>#</sup> 凝胶的制备情况, 得表 2。

表 2 水量对凝胶的影响

编号	用水量 /mL	完成凝胶化 过程的时间/h	凝胶的状况
1 <sup>#</sup>	3.0	10	呈白色、不透明
4 <sup>#</sup>	1.0	24	呈浅绿色、透明性好
5 <sup>#</sup>	0.7	48	呈浅绿色、透明性好

将 1<sup>#</sup>、4<sup>#</sup> 凝胶在相同煅烧温度 (450 °C) 下制备的 TiO<sub>2</sub> 膜 1-2<sup>#</sup>、4-1<sup>#</sup> 的状况列为表 3。

表 3 水量对 TiO<sub>2</sub> 薄膜的影响

编号	成膜状况
1-2 <sup>#</sup>	不均匀、不完整、易脱落
4-1 <sup>#</sup>	均匀、完整、附着力较强

由表 2、表 3 可知, 增加水的水量, 虽能加快钛酸丁酯的水解速度, 但同时也加快了负一价的原钛酸离子的产生速度, 在钛酸二聚体进一步作用生成多钛酸的同时, 产生的原钛酸离子又与原钛酸生成了更多的钛酸二聚体, 使得胶粒不均匀析出, 从而影响凝胶的均

匀与透明性, 并使得凝胶在玻璃上分布不均匀, 煅烧后膜与玻璃的结合力很差。而水量过少 (< 0.7 mL), 钛酸丁酯水解速度则过慢, 完成整个凝胶化过程的时间过长 (48 h 以上)。当水用量在 1 mL 左右时, 胶粒析出速度均匀, 凝胶透明性好, 煅烧后形成的膜均匀、附着力强。因此, 水的水量应控制在 1 mL 左右。

#### 2.1.2 凝胶化过程中温度的影响

根据 2<sup>#</sup> 凝胶、3<sup>#</sup> 凝胶和 4<sup>#</sup> 凝胶的制备情况, 得表 4。

表 4 不同温度对凝胶的影响

编号	温度/°C	完成凝胶化 过程的时间/h	凝胶的状况
2 <sup>#</sup>	45	12	呈白色、不透明
3 <sup>#</sup>	40	18	呈浅绿色、透明性好
4 <sup>#</sup>	室温	24	呈浅绿色、透明性好

将 2<sup>#</sup>、3<sup>#</sup>、4<sup>#</sup> 凝胶在相同煅烧温度 (500 °C) 下制备的 TiO<sub>2</sub> 膜 2-3<sup>#</sup>、3-2<sup>#</sup>、4-2<sup>#</sup> 的状况列为表 5。

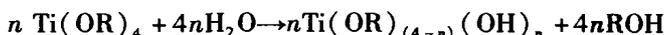
表 5 不同温度对 TiO<sub>2</sub> 薄膜的影响

编号	成膜状况
2-3 <sup>#</sup>	不均匀、不完整、易脱落
3-2 <sup>#</sup>	不均匀、完整、附着力较差
4-2 <sup>#</sup>	均匀、完整、附着力较强

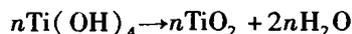
由表 4、表 5 可知, 升高温度, 虽能加快钛酸丁酯的水解速度, 但使得胶粒不均匀析出 (原因同上), 从而影响了凝胶的均匀与透明性, 使得凝胶在玻璃上分布不均匀, 煅烧后所得膜与玻璃结合力较差; 而在室温下生成的凝胶均匀、透明性好, 煅烧后与玻璃的结合力强、分布均匀。故该实验选择在室温下进行凝胶化反应。

### 2.2 Sol-Gel 反应机理探讨<sup>[9]</sup>

以醇钛盐 Ti(OR)<sub>4</sub> 为原料, 在水中水解并发生缩聚反应, 生成含有金属氢氧化物粒子的溶胶液, 反应继续进行变成整体的凝胶



生成的 Ti(OH)<sub>4</sub> 具有反应性, 可发生聚合反应, 形成 Ti—O—Ti 键接的 TiO<sub>2</sub> 固体



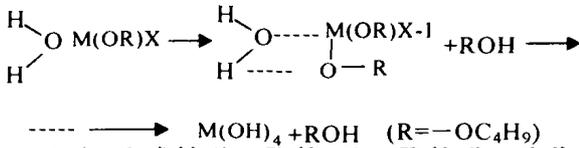
以上两式可综合为



上式表示反应物全部参加反应的情况, 实际上, 水解和聚合的方式随反应条件而变化。反应过程为:

1) 水解反应。可能包含对金属离子的配位, 水分子的氢可能与 OR 基的氧通过氢键引起水解

2) 缩聚反应。在溶液内, 原钛酸和负一价的原钛



酸离子反应,生成钛酸二聚体,此二聚体进一步作用生成三聚体、四聚体等多钛酸。在形成钛酸时,Ti—O—Ti键也可以在链的中部形成,这样可得到支链多钛酸。多钛酸进一步聚合形成胶态二氧化钛,这就是通常所说的TiO<sub>2</sub>溶胶的胶凝过程。粒子表面为—OH基覆盖,视介质不同以及溶剂化程度的不同,因而稳定性不同。

#### 参考文献:

- [1] 陶国忠,古宏晨,陈爱平,等. Sol-Gel法制备TiO<sub>2</sub>粉末的光催化性能研究[J]. 华东理工大学学报,2000,26(1):62-65.
- [2] 李晓娥,祖庸. 纳米TiO<sub>2</sub>光催化氧化机理及应用[J]. 化工进展,1999,4:35-37.

- [3] 于向阳,程继建,杜永娟. 二氧化钛光催化材料[J]. 化学世界,1999,11:567-570.
- [4] 张青红,高濂,郭景坤. 四氯化钛水解制备纳米氧化钛超细粉末[J]. 无机材料学报,2000,15(1):21-25.
- [5] PEILL N J, HOFFMANN M R. Chemical and optimization of a TiO<sub>2</sub>-coated fiber optic cable reactor[J]. Envir Sci Technol,1996,30(9):2 806-2 812.
- [6] HUSSAIN AL-E, SERPONE N. Kinetic studies in heterogeneous photocatalytic degradation of chlorinated on a glass matrix[J]. J Phys chem,1988,92:5 726-5 731.
- [7] 江立文,李耀中,周岳溪,等. 负载型TiO<sub>2</sub>固定相光催化剂固定化技术研究[J]. 工业水处理,2000,20(9):8-10.
- [8] 余家国,赵修建. 多孔TiO<sub>2</sub>薄膜自洁净玻璃的亲水性和光催化活性[J]. 高等学校化学学报,2000,21(9):1 437-1 440.
- [9] 刘平,凌岚,林花香,等. 光催化抗雾膜材料的制备及其亲水性研究[J]. 高等学校化学学报,2000,21(3):462-465.

## The Gelling Stipulation of Preparing Loading Nano-TiO<sub>2</sub> With the Method of Sol-Gel

LIU Ren-long<sup>1</sup>, ZHANG Bing-hua<sup>2</sup>, ZHANG Yun-hua<sup>3</sup>

(1. College of Power Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China;

2. College of Material Science and Engineer, Chongqing University, Chongqing 400044, China;

3. College of Chemistry and Chemical Engineer, Chongqing University, Chongqing 400044, China)

**Abstract:** The gaseity-method and the liquid-method are the main methods of preparing nano-TiO<sub>2</sub>. We prepared the nano-TiO<sub>2</sub> film loading on the face of glass. This method belongs to Sol-Gel. A seires effect have been compared in defferent gelling stipulations. We elect the correct gelling stipulation to prepare the nano-TiO<sub>2</sub> film that uniform, integral, stable and tight. The principle of Sol-Gel is present.

**Key words:** nano-TiO<sub>2</sub>; film; gelling; stipulation

(编辑 陈移峰)