

# NMP 中制备 $\text{TiO}_2$ 溶胶及其凝胶化

杜宏伟\* 孔 瑛

(石油大学化学化工学院 东营 257061)

**摘 要** 用钛酸丁酯作前驱物, *N*-甲基吡咯烷酮 (NMP) 作溶剂, 冰乙酸为稳定剂, 通过溶胶-凝胶法制得了  $\text{TiO}_2$  溶胶。通过加水方式, 加水量, 溶剂量, pH 值和温度等因素对  $\text{TiO}_2$  溶胶-凝胶过程影响的实验, 得出了在 NMP 中制备稳定  $\text{TiO}_2$  溶胶的最佳条件。结果表明, 室温下, 当 NMP 与钛酸丁酯的体积比为 2~3;  $V(\text{水})/V(\text{钛酸丁酯})$  为 3~4; pH 值为 2~4 时所得  $\text{TiO}_2$  溶胶稳定, 透明性好。

**关键词**  $\text{TiO}_2$  溶胶, NMP, 溶胶-凝胶过程

中图分类号: O643

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2002)09-0882-04

金属烷氧盐或金属盐等前驱物可在温和的条件下通过溶胶-凝胶过程 (Sol-gel process) 水解缩合成溶胶 (Sol), 经溶剂挥发或加热等处理使溶液或溶胶转化为网状结构的氧化物凝胶 (Gel)。前驱物的水解-缩合反应直接与溶胶-凝胶过程的质量和性能密切相关。溶剂的种类和加入量是影响溶胶和凝胶结构与性能的重要因素之一。目前利用金属烷氧盐或金属盐作为前驱物制备溶胶基本是采用醇类为溶剂进行<sup>[1~4]</sup>, 而采用 NMP, *N,N*-二甲基甲酰胺 (DMF) 等强极性溶剂的报道很少。

近年来, 通过将正硅酸酯类、正钛酸酯类等金属有机化合物水解制备出溶胶, 然后与聚合物进行溶胶共混, 制备有机-无机纳米复合材料已成为材料科学研究的热点。由于采用的聚合物一般使用 NMP, DMF, *N,N*-二甲基乙酰胺 (DMAc) 等强极性非醇溶剂进行溶解, 醇类的加入会导致聚合物出现沉淀而相分离。利用溶胶与聚合物共混制备有机-无机纳米复合材料多采用醇类为溶剂制备溶胶<sup>[5~7]</sup>, 这样与聚合物溶液共混时溶胶加入量不能大, 由此制备出的有机-无机纳米复合材料中无机相含量较低 (15% 以下)。要得到高无机相含量的有机-无机纳米复合材料需采用非醇溶剂。本文以钛酸丁酯作前驱物, NMP 作溶剂, 冰乙酸为稳定剂, 盐酸或有机碱作催化剂, 用溶胶-凝胶法制得了  $\text{TiO}_2$  溶胶, 通过改变实验条件, 对其凝胶化过程进行了初步探讨。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂及仪器

钛酸丁酯, 化学纯, 上海试剂三厂; *N*-甲基吡咯烷酮 (NMP), 化学纯, 上海化学试剂公司, 经 4A 分子筛脱水后使用; 冰乙酸, 分析纯, 上海四星医药科贸公司; 三乙醇胺, 分析纯, 北京化学试剂厂; 浓盐酸 (36%~38%), 分析纯, 北京化学试剂厂; 精密酸度计 (附玻璃和甘汞电极), PHS-3C, 上海雷磁分析仪器厂; 恒温水浴, 山东龙口市先科仪器厂; 生化培养箱 (用作恒温箱) LRH-250A, 广东医疗器械公司。

### 1.2 $\text{TiO}_2$ 溶胶的制备

分别取 10.0 mL 溶剂 NMP 于 2 只 50 mL 小烧杯 A、B 中。搅拌状态下分别将 1.0 mL 冰乙酸和 10.0 mL 钛酸丁酯加入到烧杯 A 中, 制成 A 液。烧杯 B 中加入 2.0 mL 去离子水和 0.3 mL 左右的浓盐酸, 混合均匀, 制成 B 液。再将 B 液滴加到 A 液中, 同时剧烈搅拌。A、B 两液混合完全后再用浓盐酸调节混合液的 pH=4.0 将混合液在恒温箱中 25℃ 下静置, 纪录胶凝时间。实验中的胶凝时间定义为 A、B 两液完全混合且 pH 值调节结束时起, 经恒温陈化后凝胶倾斜 45° 时失去流动性时止。

2002-01-17 收稿, 2002-06-19 修回

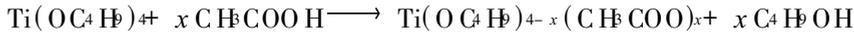
科技部国家重点基础研究发展规划项目 (G2000026407), 山东省自然科学基金 (097B02122), 中国石油天然气集团公司石油科技中青年创新基金资助项目

通讯联系人: 杜宏伟, 男, 1967 年生, 硕士; E-mail: duhwe@mail.hdpu.edu.cn; 研究方向: 纳米复合材料

## 2 结果与讨论

### 2.1 稳定剂的选择

水解前驱物钛酸丁酯中  $\text{Ti}^{4+}$  的正电性较大,同时钛离子虽然呈 +4 价,但却有 6 个配位数,所以钛酸丁酯的水解速率非常大。其水解速率<sup>[7]</sup>  $K_h = 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。常温下,空气中少量的水分能使钛酸丁酯水解而呈玻璃状。NMP 中少量的水分也能使其迅速水解生成白色沉淀,或使溶剂变混浊。显然,为了使钛酸丁酯能在 NMP 中水解生成稳定的溶胶就必须对钛酸丁酯进行修饰和稳定化,以控制其水解速度。常用的稳定剂有乙酰丙酮和有机酸<sup>[8]</sup>。用冰乙酸作稳定剂,由于醋酸根离子  $(\text{CH}_3\text{COO})^-$  有较强的负电性,而钛酸丁酯  $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$  中的  $\text{Ti}^{4+}$  有较强的正电性,醋酸根可部分取代  $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$  中的丁氧基形成含有二配位基团的化合物  $\text{C}_4\text{H}_9-x(\text{CH}_3\text{COO})_x$ 。其反应式为:



然后这种聚合物再发生水解-缩聚反应,从而起到延缓水解反应的作用。

### 2.2 加水方式对胶凝时间的影响

实验中发现,若将水解所用水在搅拌状态下直接加到经修饰后的钛酸丁酯的 NMP 溶液中,或将修饰后的钛酸丁酯直接加到水与 NMP 溶剂混合液中,都会产生块状沉淀或使溶液变混浊,都不能生成稳定的  $\text{TiO}_2$  溶胶。若将修饰后的钛酸丁酯和  $\text{H}_2\text{O}$  分别溶于一定体积的 NMP 中,配成 A、B 液,然后再将 B 液在剧烈搅拌下滴加到 A 液中,则能得到均匀、透明、相对稳定的  $\text{TiO}_2$  溶胶,经静置陈化一段时间后,才转化为橙黄色均匀、透明、带刚性的  $\text{TiO}_2$  凝胶。改变加水方式后,钛酸丁酯和水接触时的浓度都大大减小了,使水解反应更温和。同时水解生成的产物能很快地分散于溶剂中,阻碍了  $\text{TiO}_2$  溶胶粒子间的进一步缩合,避免了在局部产生凝胶,从而得到稳定的溶胶,使胶凝时间得到延长。

### 2.3 加水量对胶凝时间的影响

取溶剂  $V(\text{NMP})/V(\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4) = 2$ ,  $n(\text{HAc})/n(\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4) = 2$ , 控制溶液  $\text{pH} = 4.0$ , 水解及溶胶陈化温度为  $25^\circ\text{C}$ , 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。图 1 为二者关系曲线。由图 1 可见,在  $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4) = 4 \sim 5$  时胶凝时间最短,生成的  $\text{TiO}_2$  溶胶最不稳定。由于  $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4) = 4$  是钛酸丁酯完全水解所需的化学计量。当  $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4) < 4$  时,随水量的增加,胶凝时间迅速变短。这是因为随水量的增加,钛酸丁酯水解的量及水解的程度同时增加,缩聚物的交联度和聚合度都增大,有利于  $\text{TiO}_2$  溶胶向凝胶转变,从而使胶凝时间变短。当  $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4)$  太小时(如  $< 1$ ),由于钛酸丁酯水解不足,水解生成的少量的溶胶粒子很快溶解分散于大量的溶剂中,相互进一步缩合的机会很少,或不足以形成三维的空间网络结构,因此,胶凝时间过长或不胶凝。当  $n > 5$  随着水量的增加,胶凝时间逐渐延长。此时的水量已大于钛酸丁酯水解所需的化学计量,钛酸丁酯的水解已趋于完全。随水量增加,多余的水份便会吸附在  $\text{TiO}_2$  溶胶粒子表面,形成一层具有一定厚度的溶剂层,阻碍了溶胶粒子间的进一步缩合,使溶胶变得相对稳定,胶凝时间延长。

### 2.4 pH 值对胶凝时间的影响

取  $V(\text{NMP})/V(\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4) = 3$ ,  $n(\text{HAc})/n(\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4) = 2$ ,  $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4) = 4$ , 用浓盐酸或三乙醇胺调节溶液的 pH 值,水解及溶胶陈化温度为  $25^\circ\text{C}$ , 考察 pH 值对  $\text{TiO}_2$  溶胶胶凝时间的影响。图 2 为二者的关系曲线。由图 2 可见, pH 值对胶凝时间的影响非常显著。pH 值在 5.5~7.0 之间  $\text{TiO}_2$  溶胶胶凝时间最短,溶胶最不稳定。当  $\text{pH} < 5.5$  时, pH 值越小,胶凝时间越长。当  $\text{pH} > 7.0$  时, pH 值越大,胶凝时间越长。由于  $\text{TiO}_2$  溶胶的零电点 (Point of zero charge) 时的酸度值  $\text{pH}_{\text{PZC}} = 6^{[9]}$ , 此时胶粒表面电荷为零,体系处于最不稳定状态,胶粒间由于布朗运动而相互碰撞并很容易缩聚,脱水或脱醇而形成网络状凝胶。当钛酸丁酯浓度较大时,这种快速胶凝的现象非常明显。当  $\text{pH} < 6$  时,由于此时溶胶的 pH 值低于  $\text{pH}_{\text{PZC}}$ , 胶粒表面荷正电,胶粒之间由于互相排斥,阻碍了进一步缩合成为较大的溶胶粒子。很明显,溶胶的 pH 值越低,  $\text{H}^+$  浓度就越高,胶粒荷电越多,胶粒表面的溶剂层越厚,胶粒之间的排斥力越大,溶胶越稳定,胶凝时间就越长。另一方面,当溶胶的 pH 值很低时,盐酸能与钛酸丁酯形成较稳定的络合物。由于钛酸丁酯中钛离子的正电性较大,而且可表现为 +6 价,盐酸中  $\text{Cl}^-$  体积较

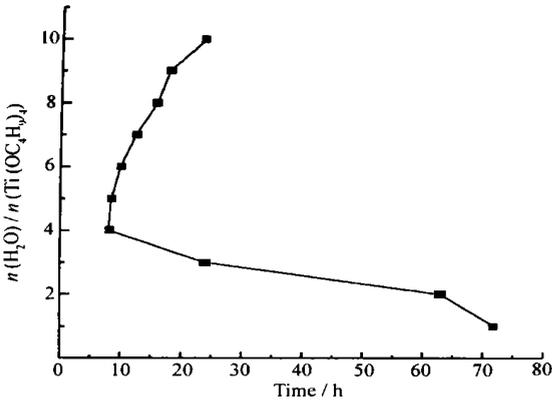


图 1 不同加水量与胶凝时间的关系

Fig. 1 Relationship between added  $\text{H}_2\text{O}$  and gelation time  
 $V(\text{NMP})/V(\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4) = 2$ ;  
 $\text{pH} = 4$ ;  $t = 25^\circ\text{C}$

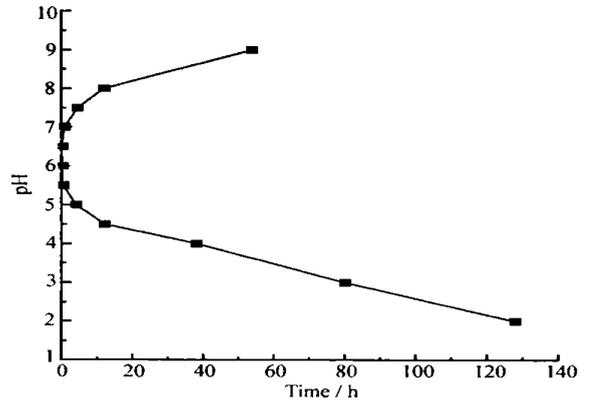


图 2 不同 pH 值与胶凝时间的关系

Fig. 2 Relationship between pH value and gelation time  
 $V(\text{NMP})/V(\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4) = 2$ ;  
 $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4) = 4$ ;  $t = 25^\circ\text{C}$

小,电负性较大,所以盐酸无须取代钛酸丁酯中的丁氧基而直接与钛离子结合,形成络合物。这种络合物的形成阻碍了  $\text{H}_2\text{O}$  中羟基对钛酸丁酯的亲核进攻,使钛酸丁酯的水解在一定程度上受到抑制。事实上,当  $\text{pH} \leq 1$  时,  $\text{TiO}_2$  溶胶在室温下陈化 2 个多月仍不胶凝。当  $\text{pH} > 7.0$  时,溶胶的 pH 值高于  $\text{pH}_{\text{PZC}}$ ,此时  $\text{TiO}_2$  溶胶粒子荷负电,同样由于粒子间的静电相斥而使溶胶稳定,胶凝时间延长。

## 2.5 不同溶剂量对胶凝时间的影响

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  $25^\circ\text{C}$ 。考察不同  $V(\text{NMP})/V(\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4)$  对  $\text{TiO}_2$  溶胶胶凝时间的影响。图 3 为二者的关系曲线。由图 3 可见,溶剂 NMP 量对  $\text{TiO}_2$  溶胶胶凝时间影响也比较大。 $V(\text{NMP})/V(\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4)$  较小时,胶凝时间较快,随着  $V(\text{NMP})/V(\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4)$  增大,胶凝时间明显延长。溶剂起着分散钛酸丁酯和  $\text{H}_2\text{O}$ , 溶解  $\text{TiO}_2$  溶胶的作用,并增加溶液的流动性。当溶剂较少时,钛酸丁酯和  $\text{H}_2\text{O}$  的浓度较大,水解速度较快,生成的  $\text{TiO}_2$  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

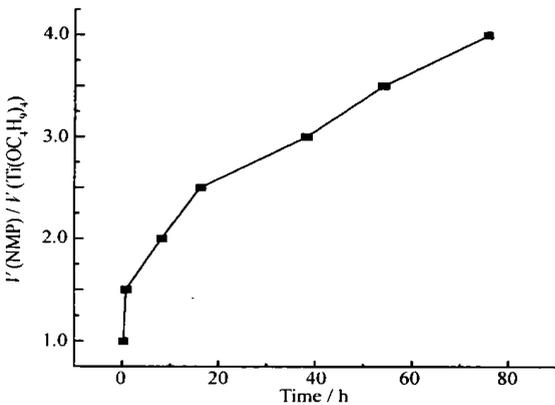


图 3 不同溶剂量与胶凝时间的关系

Fig. 3 Relationship between solvent amount and gelation time  
 $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4) = 4$ ;  
 $\text{pH} = 4$ ;  $t = 25^\circ\text{C}$

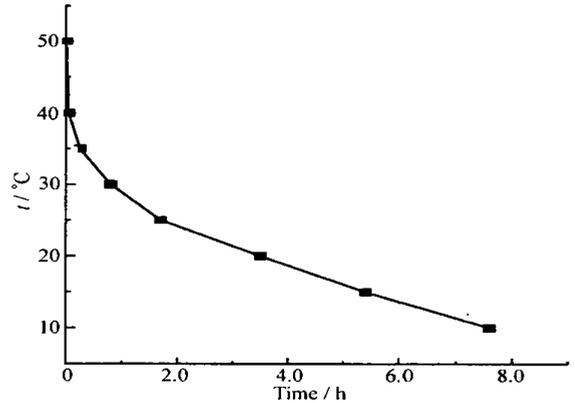


图 4 不同温度与胶凝时间的关系

Fig. 4 Relationship between temperature and gelation time  
 $V(\text{NMP})/V(\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4) = 3$ ;  
 $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4) = 3$ ;  $\text{pH} = 4$

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!

## 2.6 温度对胶凝时间的影响

取  $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4)=3$ ,  $n(\text{HAc})/n(\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4)=2$ ,  $V(\text{NMP})/V(\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4)=3$ , 控制溶液的  $\text{pH}=4.0$ , 考察不同水解和陈化温度  $t$  对  $\text{TiO}_2$  溶胶胶凝时间的影响。图 4 为二者的关系曲线。由图 4 可见, 钛酸丁酯水解及  $\text{TiO}_2$  溶胶陈化温度越高, 胶凝时间越短, 溶胶越不稳定。温度在  $35^\circ\text{C}$  以下时, 胶凝时间较长, 且温度的变化对胶凝时间的影响较大。温度高于  $40^\circ\text{C}$  时, 溶胶极不稳定, 很容易聚沉而胶凝。温度越高, 水解反应速率越大, 同时胶粒动能增大, 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, 温度较高时, 由于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, 所以丁醇的挥发破坏了溶剂化层, 也使溶胶变得不稳定。

## 2.7 影响胶凝时间的其它因素

溶胶-凝胶是一个复杂的物理化学过程, 其过程的影响因素很多, 而且不稳定。除了与加入水的量、溶剂的量、不同  $\text{pH}$  值和温度等主要因素有关外, 实验中还发现其它一些影响因素, 如搅拌强度和搅拌时间、环境的湿度、玻璃烧杯内壁情况、陈化时烧杯敞口与否及观察时对烧杯带来的振动等, 都会影响  $\text{TiO}_2$  溶胶的胶凝时间。例如, 实验中若使用内表面比较粗糙的玻璃烧杯, 溶胶的胶凝时间会缩短。原因可能是, 固体表面均有一定表面自由能, 特别是玻璃浸润性良好的固体表面, 有较大表面自由能。此时, 溶胶中的胶粒容易被粗糙的玻璃烧杯内壁吸附, 并在剩余力场的作用下迅速长大, 导致胶凝时间缩短。

## 参 考 文 献

- 1 SONG Zhe(宋哲), GAO Lian(高联), LI Qiang(李强). *Chin J Inorg Mater*(无机材料学报) [J], 1997, 12(3): 445
- 2 Vorotilov K A, Orlova E V, Petrovsky V I. *Thin Solid Films*[J], 1992, 207: 180
- 3 Selvaraj U, Prasadarao A V, Komarneni S, et al. *J Am Ceram Soc*, 1992, 75(5): 1 167
- 4 ZHANG Cheng(张诚), WU Yun-De(邬润德), TONG You-Li(童筱莉). *Polym Mater Sci Eng*(高分子材料科学与工程) [J], 2000, 16(2): 97
- 5 SUN Ji-Hong(孙继红), ZHANG Bin(章斌), FAN Wen-Hao(范文浩), et al. *Chin J Mater Res*(材料研究学报) [J], 1999, 13(3): 301
- 6 WANG Hua-Lin(王华林), CHENG Ji-Gui(程继贵), WANG Chang-You(王长有). *Chin J Appl Chem*(应用化学) [J], 1999, 16(4): 91
- 7 HUANG Yun-Long(黄云龙), ZHAO Guang-Ming(赵光明). *Fun Mater*(功能材料) [J], 1997, 28(1): 38
- 8 Sharma P K, Ramaan A. *J Mater Sci* [J], 1996, 31: 773
- 9 Hu Q, Marand E, Dhingra S, et al. *J Membr Sci* [J], 1997, 135: 69

# Preparation of $\text{TiO}_2$ Sol in NMP and Its Gelation

DU Hong-Wei<sup>\*</sup>, KONG Ying

(College of Chemistry and Chemical Engineering, University of Petroleum, Dongying 257061)

**Abstract**  $\text{TiO}_2$  sol was prepared in NMP by a sol-gel method using tetrabutyl titanate (TBT) as a precursor and acetic acid as a stabilizer. The effects of reaction conditions e. g. the way of adding water, mole ratio of water to TBT, volume ratio of NMP to TBT, pH value and temperature on the sol-gel process have been investigated. The results showed that at room temperature when the mole ratio of water to TBT was 3~4, the volume ratio of NMP to TBT was 2~3 and the value of pH was 2~4 a stable and transparent  $\text{TiO}_2$  sol could be obtained.

**Keywords**  $\text{TiO}_2$  sol, NMP, sol-gel process