

# Ti(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub> 水解过程的粘度控制

曾贤成, 侯立松

(中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

**摘要:** 报道了用溶胶-凝胶法制备二氧化钛薄膜过程中钛酸丁酯[Ti(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>]水解特性的研究结果, 给出了体系的酸碱度(酸催化或者碱催化)、添加乙酰丙酮(AcAc)和硝酸银(AgNO<sub>3</sub>)对 Ti(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH-H<sub>2</sub>O 体系粘度变化和凝胶化时间的影响, 发现 AgNO<sub>3</sub> 对该体系溶胶有非常明显的稳定作用。

**关键词:** Ti(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>; 水解; 粘度; 二氧化钛薄膜

**中图分类号:** TB43; TB321

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1009-606X(2002)05-0435-04

## 1 前言

在多相光催化反应所应用的半导体催化剂中, 二氧化钛以其无毒、催化活性高、稳定性好及抗氧化能力强等优点而备受青睐。但二氧化钛的禁带宽度较大, 对太阳能转化为电能的利用率仅为 7.1%~7.9%<sup>[1]</sup>。各国科学家对如何提高 TiO<sub>2</sub> 的光催化活性进行了大量卓有成效的研究工作。

目前, 制备二氧化钛的方法有气相法、固相法和液相法。其中, 液相法又包括溶胶-凝胶法、化学沉淀法、水热法、微乳法等<sup>[2-4]</sup>。溶胶-凝胶工艺是 20 世纪 70 年代活跃起来的一种独特的陶瓷材料合成工艺, 它在薄膜、超细粉、纤维、高熔点玻璃制备方面得到了广泛的应用。

采用溶胶-凝胶方法制备二氧化钛薄膜时, 控制溶液的粘度显得尤其重要。不但要求粘度达到一定的数值, 以便能够制得一定厚度的薄膜, 而且要求镀膜时的溶胶粘度在较长时间内稳定, 以保证镀膜工艺参数的良好重现性。钛酸丁酯水解速度很快, 极易生成沉淀物, 导致使用溶胶-凝胶法失败, 无法制备高质量的薄膜。乙酰丙酮能够与钛酸丁酯形成络合物, 从而大大降低其水解速度。添加适量的乙酰丙酮可以避免沉淀的发生, 这方面已经有大量的文献报道<sup>[5-7]</sup>。本文报道了用溶胶-凝胶法制备二氧化钛薄膜时钛酸丁酯水解过程的粘度控制。研究结果给出了体系粘度随体系的酸碱度、添加乙酰丙酮和硝酸银的变化规律。通过控制溶液的 pH 值、乙酰丙酮(AcAc)和硝酸银加入量的方法来控制溶胶的粘度, 延缓凝胶化时间, 取得了良好的效果。

## 2 实验

所用的化学试剂列于表 1, 以钛酸丁酯[Ti(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>]为原料, 无水乙醇(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH)为溶剂, 乙酰丙酮(CH<sub>3</sub>COCH<sub>2</sub>COCH<sub>3</sub>)为稳定剂制备二氧化钛薄膜。首先将钛酸丁酯、无水乙醇、乙酰丙酮按摩尔比为 5:20:1 的比例混合, 在室温下搅拌 30 min, 再加入 H<sub>2</sub>O, 最终使 Ti(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub> 与滴加的 H<sub>2</sub>O 的摩尔比为 1:2。采用上海天达仪器厂生产的 PHS-3TC(0.01 级)型酸度计调节溶液的 pH 值。将溶液在室温下搅拌 30 min, 在 40°C 温度下, 采用上海天平仪器厂生产的 NDJ-1 型粘度计测定粘度。

表 1 所用化学试剂

Table 1 Chemical reagents used in this work

Reagent	Molecular formula	Manufacturer	Purity	Content
Absolute ethanol	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	Shanghai No.1 Zhenxing Chemical Co.	CP	≥99.7%
Titanium tetrabutoxide	Ti(OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub>	Shanghai No.3 Reagents Co.	CP	≥98.0%
Silver nitrate	AgNO <sub>3</sub>	Shanghai Chemical Reagents Co., China Medicine Group	AR	≥99.8%
Acetylacetone	CH <sub>3</sub> COCH <sub>2</sub> COCH <sub>3</sub>	Shanghai chemical reagents Co., China Medicine Group	CP	≥98.5%

收稿日期: 2002-02-19, 修回日期: 2002-06-14

作者简介: 曾贤成(1974-), 男, 安徽六安人, 硕士研究生, 材料专业; 顾四朋、赵启涛和黄瑞安等同学对实验给予了帮助。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 反应体系酸碱度对粘度的影响

为了研究酸碱度对钛酸丁酯的水解-聚合反应的影响,利用浓盐酸和氨水调节溶液的 pH 值.不同反应体系的 pH 值分别调节为酸性和碱性.图 1(a)和图 1(b)分别为酸性和碱性条件下粘度随时间的变化曲线.在溶胶-凝胶体系中,加入酸有 2 个作用:(1)抑制水解.溶液中的  $H^+$ 使  $H_2O \rightarrow H^+ + OH^-$ 反应逆向进行,水解反应变慢;(2)使  $Ti-OC_4H_9$  中的  $-OC_4H_9$  基团质子化,从而使胶体粒子带有正电荷,阻止胶团凝聚.从图 1(a)可知,随着溶液酸度的增加,体系的凝胶化时间变长,从 pH=7.00 时的 3.5 h 延长到 pH=3.89 的 500 h.在酸性条件下,醇盐水解由  $H_3O^+$ 的亲电机理引起,起始阶段水解的速度比缩聚反应快,但是随着时间的推移,醇盐水解活性因其分子上  $-OR$  基团数目减少而下降,缩聚反应在完全水解前已经开始,随着时间的推移,反应速度加快.反应体系酸度越低,凝胶化时间就越短.

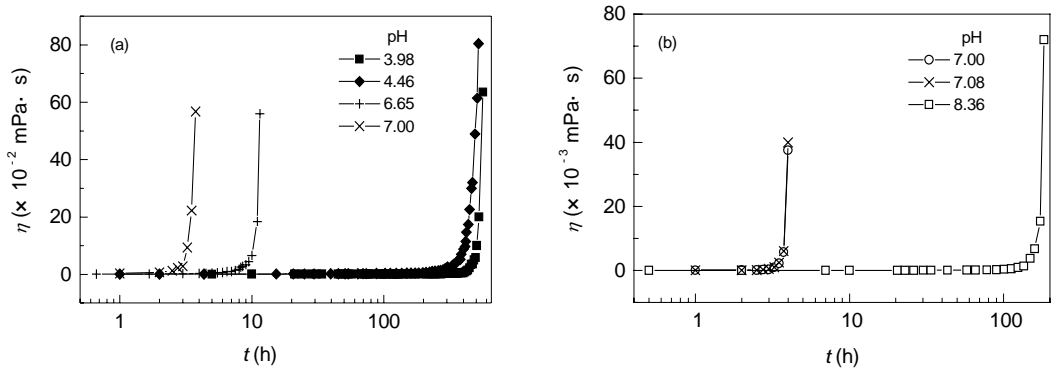


图 1 酸性和碱性条件下粘度随时间的变化

Fig.1 Viscosity evolution under acid-catalysis and base-catalysis conditions at 40°C ([AcAc]:[Ti(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>]=1:5)

从图 1(b)可以看出,碱催化时溶胶的凝胶化时间比酸催化的短,在将要达到凝胶之前,粘度曲线上升也较陡峭.这是由于在碱性条件下,水解是由  $OH^-$ 亲核取代引起的.由于阴离子  $OH^-$ 半径小,它能够直接对钛原子核发动亲核进攻,并使  $Ti^{4+}$ 形成五配位的过渡态, $OH^-$ 离子的进攻使钛原子电子云向另一侧  $OR^-$ 基团偏转,致使钛原子带负电,导致该基团的钛氧键削弱而最终断裂,从而完成水解反应.醇盐水解反应活性却随分子上  $-OR$  基团数量减少而增大,使所有 4 个  $-OR$  基团很容易转变为  $-OH$  基团,这就使它的缩聚反应速度大大加快.

pH 为 7.00 和 7.08 时粘度发生急剧变化的时间在 3.8 h 左右,至 4 h 时,溶胶发生了凝胶化现象.而在 pH 为 8.36 时,这一变化时间推迟到 175 h 左右.

#### 3.2 乙酰丙酮对粘度的影响

乙酰丙酮有酮式和烯醇式 2 种异构体,其中烯醇式极易与醇盐发生反应形成络合物.这是由于烯醇式原来连接在与羰基相邻的碳原子上的氢转移到羰基中与氧原子结合,这种重排氢具有很高的活性,极易被其它原子取代,因此乙酰丙酮中的烯醇基比溶胶中的  $OH^-$ 更易与钛酸丁酯发生螯合反应,阻止了钛酸丁酯直接水解,使  $Ti(OC_4H_9)_4$  中的烷氧基被水中  $OH^-$ 取代的水解反应变慢. $Ti(OC_4H_9)_4$  水解后进一步缩聚,缓慢地形成溶胶,并能在较长时间内保持稳定.

图 2 为加入不同量乙酰丙酮时,体系粘度随时间的变化,溶胶体系的 pH 值都为 6.36.可以看出随 AcAc 加入量增加,凝胶化时间也逐渐增大,到  $R=[AcAc]:[Ti]=0.5$  时,凝胶化时间可以达到

1200 h 以上, AcAc 起到了抑制钛酸丁酯水解的作用. 实验中还发现, 适量加入 AcAc 可以使 Ti(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub> 溶胶在很高的 pH 值下在半年内保持稳定, 这就为制备高质量的 TiO<sub>2</sub> 薄膜创造了优越的条件. 乙酰丙酮与钛酸丁酯的反应是放热反应, 形成的络合物会抑制聚合反应, 形成的胶体颗粒尺寸较小. 而没有加入 AcAc 时, 溶胶中胶体颗粒的尺寸相对较大. 在实际制备薄膜时, AcAc 的加入量最好控制在  $R=0.2$  左右. 如果加入量太大, 粘度增加缓慢, 制备薄膜的时间较长.

### 3.3 硝酸银对粘度的影响

图 3(a)和 3(b)分别是酸催化和碱催化条件下加入 AgNO<sub>3</sub> 反应体系粘度随时间的变化, 其中 [AgNO<sub>3</sub>]:[Ti(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>]=1:10. 从图 3(a)可以看出, 在酸催化条件下, 没有加入 AgNO<sub>3</sub> 的样品粘度在 500 h 左右急剧上升, 而加入 AgNO<sub>3</sub> 的样品在 750 h 才出现这种情况. 碱催化条件下这种差别更大. 从图 3(b)可以看到, 在 150 h 左右不含 AgNO<sub>3</sub> 的体系粘度即大幅度上升, 而加入 AgNO<sub>3</sub> 的体系要到 750 h 才会出现类似情况. 对比图 3(a)和 3(b)可知, 碱催化条件下, AgNO<sub>3</sub> 延缓凝胶化的作用更加显著. 这与 HOU 等<sup>[8]</sup>报道的 AgNO<sub>3</sub> 可以起到稳定剂的作用一致.

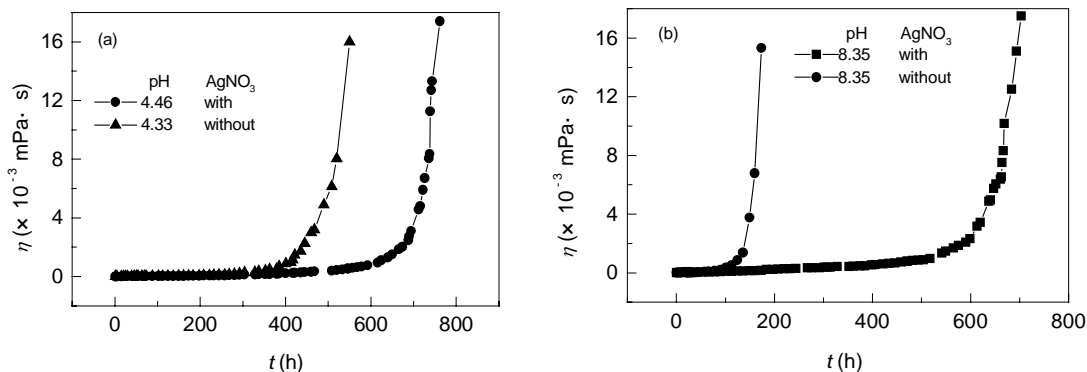


图3 酸催化和碱催化条件下加入 AgNO<sub>3</sub> 对粘度变化的影响

Fig.3 Effect of AgNO<sub>3</sub> on the viscosity evolution in acid-catalyzed and base-catalysed systems at 40°C ([AcAc]:[Ti(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>]=1:5)

### 3.4 二氧化钛薄膜的制备

在 [AgNO<sub>3</sub>]/[Ti(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>]=1:10, [H<sub>2</sub>O]/[Ti]=2:1, pH=2.6 左右及不同 AcAc 加入量条件下合成溶胶, 其粘度达到 1500 mPa·s 时成膜. 以 K<sub>9</sub> 玻璃为衬底, 采用旋涂法镀膜, 旋转速度为 2000 r/min, 旋涂时间为 30 s. 湿膜在空气中自然干燥 0.5 h, 然后放入烘干箱中, 200°C 下干燥 0.5 h, 最后在 625°C 下热处理 1 h. 重复上述步骤, 进行多次镀膜, 即可获得所需厚度的薄膜. 制备的薄膜状况如表 2 所示. 可以看出, 随着 AcAc 加入量的增加, TiO<sub>2</sub> 薄膜质量出现可喜的变化, 从开裂比较严重到完全没有开裂, [AcAc]/[Ti]=0.2 时成膜质量最好.

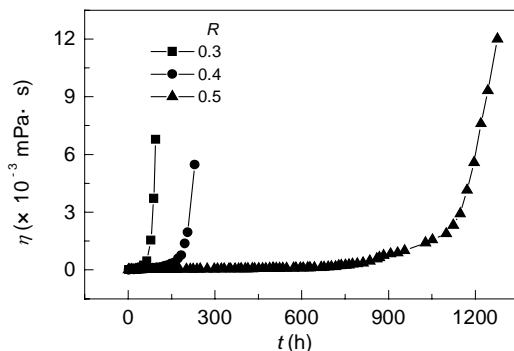


图2 加入不同量的乙酰丙酮时体系粘度随时间的变化  
Fig.2 Viscosity evolution in the systems with different acetylacetone contents at 40°C

表 2 不同 AcAc 加入量下制备的  $\text{TiO}_2$  薄膜Table 2 The state of  $\text{TiO}_2$  thin films at different contents of acetylacetone

Sample	[AcAc]/[Ti]	[H <sub>2</sub> O]/[Ti]	[Ag]/[Ti]	pH	State of $\text{TiO}_2$ thin films
1	0	2	0.1	2.61	Seriously cracked
2	0.05	2	0.1	2.55	Cracked
3	0.10	2	0.1	2.63	Slightly cracked
4	0.15	2	0.1	2.60	Almost no crack
5	0.20	2	0.1	2.71	No crack

## 4 结 论

(1) 酸催化条件下,  $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4\text{-C}_2\text{H}_5\text{OH-H}_2\text{O}$  体系的粘度增长速度随 pH 值的降低而减缓, 体系的凝胶化时间在 pH=7 时为 3.8 h, 而在 pH=3.89 时为 500 h. 碱催化条件下, 体系凝胶化时间随 pH 值升高而增长, pH=8.36 时, 凝胶化时间为 175 h 以上.

(2) 加入乙酰丙酮对体系有很好的稳定作用, 在 pH=6.36 条件下, 当  $[\text{AcAc}]/[\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4]=3:10$  时, 凝胶化时间为 100 h, 而当这一比例为 5:10 时, 凝胶化时间则为 1200 h, 大大提高了溶胶的稳定性.

(3) 不论在酸催化还是碱催化条件下,  $\text{AgNO}_3$  的引入都可大大改善溶胶的稳定性, 使凝胶化时间推迟至 700 h 以上. 在碱催化条件下, 这种作用更加显著.

综上所述, 通过调节  $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4\text{-C}_2\text{H}_5\text{OH-H}_2\text{O}$  体系的 pH, 添加乙酰丙酮和硝酸银, 能够成功地控制体系的粘度变化速度, 得到长时间稳定的溶胶, 保证制备高质量薄膜.

### 参考文献:

- [1] Oregan B, Gratzal M. A Low-cost, High-efficiency Solar Cell Based on Dye-sensitized Colloidal  $\text{TiO}_2$  Films [J]. Nature, 1991, 353(24): 7.
- [2] 邹炳锁, 林金谷, 汪力, 等. 表面包覆  $\text{TiO}_2$  纳米微粒的结构表征、电子态与性质 [J]. 物理学报, 1996, 45(6): 1239-1243.
- [3] Sluneecke J, Kosec M, Holc J, et al. Morphology and Crystallization Behavior of Sol-Gel Derived Titania [J]. J. Am. Ceram. Soc., 1998, 81(5): 1121-1124.
- [4] Pedraza F, Vazques A. Obtention of  $\text{TiO}_2$  Rutile at Room Temperature Through Direct Oxidation of  $\text{TiCl}_3$  [J]. J. Phys. Chem. Solids, 1999, 60(4): 445-448.
- [5] Slepyn L I. Dynamic Factor in Impact, Phase Transition and Fracture [J]. J. Mech. Phys. Solids, 2000, 48(5): 927-960.
- [6] Edward J A POPE, Mackenzie J D. Theoretical Modeling of the Structural Evolution of Gels [J]. J. Non-Cryst. Solids, 1988, 101: 198-212.
- [7] Romano S D, Kurlat D H. Rheological Measurements in Titania Gels Synthesized from Reverse Micells [J]. Chem. Phys. Lett., 2000, 323(9): 93-97.
- [8] HOU L S, LUO W W. Preparation and Properties of Multifunctional Coatings for Car-glass by the Sol-Gel Process [A]. Thin Solid Films (Coating on Glass) [C]. 1999. 132-134.

## Viscosity Control in the Hydrolysis Process of $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ for Preparation of $\text{TiO}_2$ Thin Films

ZENG Xian-cheng, HOU Li-song

(Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)

**Abstract:** Hydrolysis characteristics of  $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$  in the  $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4\text{-C}_2\text{H}_5\text{OH-H}_2\text{O}$  system were investigated for the preparation of  $\text{TiO}_2$  thin films via the sol-gel process. Experimental results are given about the effects of the system acidity (or basicity) and the addition of acetylacetone and  $\text{AgNO}_3$  on the viscosity and gelation time of the system. It was found that the introduction of  $\text{AgNO}_3$  can greatly improve the stability of the sols and prolong the gelation time besides adjusting pH and adding acetylacetone.

**Key words:**  $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ ; hydrolysis; viscosity;  $\text{TiO}_2$  thin films