Sol—Gel浸涂液的配制及其稳定性研究*

杨荣兴 黄雨辰 王爱斌 王 刚
（桂林工学院 541004）

摘 要 对Sol—Gel浸涂液稳定性的研究表明：在酸催化条件下，加水量对醇盐水解缩聚产物的结构有重要影响，随 R（$H_2O/TEOS$）值增加，浸涂液的稳定性提高，$R \geqslant 15$ 的 SiO_2 质浸涂液更适合工业化的生产。在浸涂液中加入一定量的干燥控制化学剂（DCCA）后，TiO_2 及 $TiO_2—SiO_2$ 质浸涂液非常稳定。

关键词 Sol—Gel浸涂液；稳定性
分类号 TB321；TB383

溶胶—凝胶（Sol—Gel）工艺是一种很有发展前途的材料制备方法，相对于其它薄膜制备技术有许多独特的优点：低温工艺；高纯度；均匀性好；不受形态限制；易于多成分复合涂层；不需要真空条件；安全无污染。因此，20世纪80年代晚期开始，特别是90年代以来，Sol—Gel工艺已广泛被应用到新材料的开发和制备上[1~3]。

用Sol—Gel工艺制备陶瓷涂层（薄膜）主要包括以下4个步骤：金属醇盐的水解聚合；凝胶的形成；凝胶的干燥和热处理。其中浸涂液的稳定性至关重要，它直接影响到涂层工艺，产品质量和生产成本。本文仅就 SiO_2，TiO_2，$SiO_2—TiO_2$ 浸涂液进行稳定性研究。

1 浸涂液的配制

1.1 SiO_2 质浸涂液的配制

将一定量的分析纯无水乙醇（EtCH）加入正硅酸乙酯（TEOS）中，用电磁性搅拌器搅拌10 min，制得溶液a；将一定量的盐酸（HCl）和无水乙醇加入蒸馏水中，用电磁性搅拌器搅拌10 min，制得溶液b，把a溶液与b溶液混合，并加入一定量的N—二甲基甲酰胺（$HCON(CH_3)_2$），搅拌1 h，密封静止24 h，待用。

按不同配比配制5种 SiO_2 浸涂液：

I_A：H_2O ∶TEOS＝2∶1；TEOS∶EtOH＝1∶2；HCl∶TEOS＝0.05∶1；N—二甲基甲酰胺∶TEOS＝0.8∶1

I_B：H_2O ∶TEOS＝4∶1；TEOS∶EtOH＝1∶2；HCl∶TEOS＝0.05∶1；N—二甲基甲酰胺∶TEOS＝0.8∶1

I_C：H_2O ∶TEOS＝15∶1；TEOS∶EtOH＝1∶2；HCl∶TEOS＝0.05∶1；N—二甲基甲酰胺∶

* 1999—06—10收稿。
第一作者简介：杨荣兴，男，1963年出生，博士，副教授，无机非金属材料专业。
*广西壮族自治区科技攻关项目（编号：9743073）成果之一。

?1994-2018 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www

TEOS＝0.8∶1

I_D ∶H_2O ∶TEOS＝20∶1；TEOS∶EtOH＝1∶2；HCl∶TEOS＝0.05∶1；N－二甲基甲酰胺∶TEOS＝0.8∶1

I_E ∶H_2O ∶TEOS＝40∶1；TEOS∶EtOH＝1∶2；HCl∶TEOS＝0.05∶1；N－二甲基甲酰胺∶TEOS＝0.8∶1

1．2 TiO_2 质浸涂液的配制

以钛酸丁酯（$Ti(OBu)_4$）为前驱体，乙醇（EtOH）为溶剂，乙酰丙酮（AcAc）为改性剂，盐酸为催化剂，按一定比例，加入一定的蒸馏水，混合用电磁性搅拌器搅拌1 h，密封静止24 h，配制成 TiO_2 浸涂液 II_A，待用。其中：$Ti(OBu)_4$∶H_2O＝1∶2；$Ti(OBu)_4$∶AcAc＝1∶2；HCl∶$Ti(OBu)_4$＝0.05∶1；$Ti(OBu)_4$∶EtOH＝1∶4。

1．3 TiO_2－SiO_2 质浸涂液的配制

将一定量的无水乙醇加入正硅酸乙酯（TEOS）中，用电磁性搅拌器搅拌10 min，此为a溶液；将一定量的盐酸、无水乙醇加入蒸馏水中，并搅拌10 min，此为b溶液；把b注入a中搅拌10 min，此为c溶液；将钛酸丁酯、无水乙醇、乙酰丙酮、蒸馏水混合搅拌10 min，此为d溶液；将d溶液与c溶液混合，并加入N－二甲基甲酰胺，混合搅拌1 h，密封，静止24 h待用。

按不同配比配制6种 TiO_2－SiO_2 浸涂液：

III_A：[$Ti(OBu)_4$＋TEOS]∶EtOH∶H_2O∶HCl∶N－二甲基甲酰胺＝1∶6∶6∶0.05∶0.8；$Ti(OBu)_4$∶AcAc＝1∶2；$Ti(OBu)_4$∶TEOS＝100∶0

III_B：[$Ti(OBu)_4$＋TEOS]∶EtOH∶H_2O∶HCl∶N－二甲基甲酰胺＝1∶6∶6∶0.05∶0.8；$Ti(OBu)_4$∶AcAc＝1∶2；$Ti(OBu)_4$∶TEOS＝90∶10

III_C：[$Ti(OBu)_4$＋TEOS]∶EtOH∶H_2O∶HCl∶N－二甲基甲酰胺＝1∶6∶6∶0.05∶0.8；$Ti(OBu)_4$∶AcAc＝1∶2；$Ti(OBu)_4$∶TEOS＝70∶30

III_D：[$Ti(OBu)_4$＋TEOS]∶EtOH∶H_2O∶HCl∶N－二甲基甲酰胺＝1∶6∶6∶0.05∶0.8；$Ti(OBu)_4$∶AcAc＝1∶2；$Ti(OBu)_4$∶TEOS＝50∶50

III_E：[$Ti(OBu)_4$＋TEOS]∶EtOH∶H_2O∶HCl∶N－二甲基甲酰胺＝1∶6∶6∶0.05∶0.8；$Ti(OBu)_4$∶AcAc＝1∶2；$Ti(OBu)_4$∶TEOS＝30∶70

III_F：[$Ti(OBu)_4$＋TEOS]∶EtOH∶H_2O∶HCl∶N－二甲基甲酰胺＝1∶6∶6∶0.05∶0.8；$Ti(OBu)_4$∶AcAc＝1∶2；$Ti(OBu)_4$∶TEOS＝0∶100

2 浸涂液的稳定性研究

用三色牌NXS－11型旋转式粘度计和广范试纸对浸涂液进行粘度和pH值进行测定，每隔24 h测试一次，测试记录见表1，表2。

在酸性介质中，加水量对醇盐水解缩聚产物的结构有重要影响。加水量少，醇盐分子被水解的烷氧基团少，即水解形成的－OH基团少，这种部分水解的醇盐分子之间的缩聚易于形成低支联度的产物，其形态呈线性结构；反之，加水量多，水解充分，易于形成高支联度的产物，形态呈体型结构。由表1可见，SiO_2 质浸涂液的粘度在较长时间内无明显变化，然后急剧上升，这是因为以酸为催化剂，生成二聚体的速度非常缓慢，而一旦生成二聚体，却很快缩聚为三聚体、四聚体……。对于 R（H_2O/TEOS）值不同的浸涂液，其粘度值保持稳定的时间也

?1994-2018 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www

表 1　不同时间浸涂液的粘度

Table 1　The solution viscosity at different time　　10^{-2}Pa·s

时间	配制类型											
/d	I_A	I_B	I_C	I_D	I_E	II_A	III_A	III_B	III_C	III_D	III_E	III_F
1	1.16	1.3	1.3	1.36	1.6	1.4	1.4	1.4	1.36	1.2	1.2	1.18
2	1.2	1.4	1.3	1.36	1.5	1.4	1.46	1.42	1.4	1.4	1.3	1.2
3	1.2	1.3	1.38	1.26	1.2	1.4	1.46	1.2	1.3	1.1	1.2	1.0
4	1.2	1.3	1.38	1.26	1.2	1.4	1.1	1.2	1.3	1.1	1.2	1.0
5	1.1	1.2	1.2	1.2	1.1	1.3	1.1	1.2	1.1	1.2	1.2	1.0
6	1.1	1.2	1.2	1.2	1.1	1.3	1.1	1.2	1.1	1.2	1.2	1.0
7	1.2	1.3	1.3	1.2	1.1	1.2	1.1	1.2	1.1	1.3	1.3	1.0
8	1.2	1.3	1.3	1.3	1.1	1.3	1.1	1.1	1.2	1.2	1.6	1.0
9	1.2	1.4	1.3	1.3	1.2	1.3	1.2	1.1	1.2	1.2	1.7	1.0
10	1.7	1.5	1.3	1.2	1.2	1.3	1.3	1.1	1.2	1.2	1.5	1.1
11	凝胶	1.7	1.5	1.5	1.3	1.5	1.4	1.4	1.4	1.2	1.9	1.2
12		凝胶	1.5	1.5	1.3	1.5	1.4	1.2	1.4	1.4	1.9	1.2
13			1.6	1.5	1.2	1.5	1.4	1.2	1.4	1.4	2.0	1.2
14			1.6	1.5	1.2	1.2	1.4	1.2	1.4	1.4	2.1	1.2
15			1.7	1.5	1.2	1.2	1.4	1.2	1.4	1.4	2.2	1.3
16			1.7	1.5	1.2	1.2	1.4	1.2	1.4	1.4	2.7	1.3
17			1.8	1.5	1.3	1.2	1.4	1.2	1.4	1.4	3.0	1.5
18			2.1	1.7	1.3	1.3	1.4	1.3	1.4	1.5	3.6	1.7
19			2.7	1.9	1.5	1.7	1.6	1.6	1.7	1.8	4.4	1.7
20			3.2	1.9	1.4	1.7	1.6	1.6	1.7	1.8	4.7	1.9
21			凝胶	2.0	1.5	1.7	1.6	1.6	1.7	1.8	7.0	2.1

不同，I_A（$R=2$）浸涂液凝胶化的时间最短；随 R 值的增大，浸涂液凝胶化的时间也越长，I_C（$R=15$）、I_D（$R=20$）、I_E（$R=40$）均能保持 20 d 以上，22 d 后粘度略有变化。从表 2 中也可看出：I_A 的 pH 值急剧变化，I_B、I_C、I_D、I_E 的 pH 值变化率逐渐变小。从降低成本、节约原料的角度考虑，$R\geq 15$ 的 SiO_2 质浸涂液更适合工业化的生产。而以 NH_3，H_2O 为催化剂配制浸涂液，浸涂液在配制后十几个小时内就已凝胶化，显然浸涂液不稳定，不适合工业化生产。

表 2　不同时间浸涂液 pH 值的变化

Table 2　The pH value of solution at different time

时间	配制类型											
/d	I_A	I_B	I_C	I_D	I_E	II_A	III_A	III_B	III_C	III_D	III_E	III_F
1	2.0	2.0	2.5	2.0	2.5	3.5	5.0	4.5	4.5	3.5	3.5	2.0
2	2.5	2.0	2.0	2.5	2.0	3.5	5.0	4.0	3.5	3.5	3.0	2.5
3	3.5	2.5	2.0	2.5	2.5	6.0	5.5	4.0	4.5	2.5	2.5	2.0
4	3.5	2.5	2.0	2.5	2.5	6.0	6.0	6.0	4.5	2.5	2.5	2.0
5	5.5	4.0	2.0	2.5	2.5	6.0	7.0	5.5	5.0	3.5	2.5	2.5
6	5.5	4.0	2.0	2.5	2.5	6.0	7.0	5.5	5.0	3.5	2.5	2.5
7	6.0	4.0	2.0	2.5	2.5	6.0	7.0	5.5	6.0	3.0	2.5	3.0
8	6.0	5.0	3.0	3.0	3.0	6.5	6.5	5.5	6.5	3.5	2.5	3.5
9	6.0	5.5	3.0	3.0	3.0	7.0	6.5	6.0	4.5	3.5	3.5	3.5
10	6.0	5.5	3.5	3.5	3.5	7.0	5.5	5.5	4.0	3.0	3.5	4.0
11	凝胶	6.0	4.0	4.0	3.5	7.0	7.0	6.0	4.0	3.0	3.5	4.0
12		凝胶	4.0	4.0	3.5	7.0	7.0	6.0	4.0	3.0	3.5	4.0
13			4.5	4.5	3.5	7.0	7.0	7.0	4.0	3.0	3.5	5.0
14			5.0	5.0	4.0	7.0	7.0	7.0	4.0	3.0	3.5	6.0
15			5.0	5.0	4.0	7.0	7.0	7.0	4.0	3.5	4.0	6.0
16			5.5	5.0	4.0	7.0	7.0	7.0	4.0	3.5	4.0	6.0
17			5.5	5.5	4.0	7.0	7.0	7.0	4.0	3.5	4.0	6.0
18			5.5	5.5	4.0	7.0	7.0	7.0	4.0	3.5	4.0	6.0
19			5.5	5.5	4.5	7.0	7.0	7.0	4.0	3.5	4.0	6.0
20			6.0	6.0	4.5	7.0	7.0	7.0	4.0	4.0	4.0	6.0
21			凝胶	6.0	4.5	7.0	7.0	7.0	4.0	4.0	4.5	6.0

加入螯合剂——乙酰丙酮后，TiO_2 质浸涂液粘度非常稳定（表 1，表 2）。以 NH_3、H_2O 为催化剂的 TiO_2 质浸涂液也能保持稳定 25 d。

TiO_2 — SiO_2 质浸涂液的稳定性较接近于 TiO_2 质浸涂液的稳定性，由表 1 可以看出，随 TiO_2 含

?1994-2018 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www

量的降低其稳定性逐渐降低，稳定时间逐渐减少。

3 结论

（1）在酸催化条件下，随 R 增加，浸涂液的稳定性提高，$R \geqslant 15$ 的 SiO_2 质浸涂液更适合工业化的生产。

（2）在浸涂液中加入一定量的N－二甲基甲酰胺和乙酰丙酮后，TiO_2 及 TiO_2－SiO_2 质浸涂液非常稳定。

参 考 文 献

1 杨南如，余桂郁. 溶胶－凝胶法的基本原理与过程. 硅酸盐通报，1992，(2)：56～63

2 符连社，张洪涛，邵 华，等. 溶胶－凝胶法制备无机/有机杂化材料研究进展，材料科学与工程，1999，17（1）：84～88

3 M. Atik，C. R. Kha，P. De Lima，*et al*. Behaviour in hot ammonia atmosphere of SiO_2－coated stainless steels produced by a sol－gel procedure，Surface and Technology，1995，(70)：251～255

RESEARCH ON THE STABILITY OF THE SOL－GEL SOLUTION

Yang Rongxing Huang Yuchen Wang Aibin Wang Gang

(*Guilin Institute of Technology*)

Abstract According to the research on the stability of the sol－gel solution，it is demonstrated that the water content R (H_2O/TEOS) acts as a very important function on the structure of poplmer from the condensation reaction of metal alkoxide，the stability of sol will enhance with the increasing of the water content；For $R \geqslant 15$，SiO_2 sol is more suitable to industrial manufacture；The TiO_2 and TiO_2－SiO_2 sol became very stable by means of modified Ti $(OBu)_4$ or TEOS through DCCA (such as HCON $(CH_3)_2$ and AcAc).

Key words sol－gel；stability；dip－solution

?1994-2018 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www