

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.  
G01N 27/30 (2006.01)



## [12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200810050648.4

[43] 公开日 2008年10月15日

[11] 公开号 CN 101285790A

[22] 申请日 2008.4.25

[21] 申请号 200810050648.4

[71] 申请人 中国科学院长春应用化学研究所

地址 130022 吉林省长春市人民大街 5625 号

[72] 发明人 王一喆 蒋俊光 董绍俊

[74] 专利代理机构 长春科宇专利代理有限责任公  
司

代理人 马守忠

权利要求书 1 页 说明书 7 页 附图 1 页

### [54] 发明名称

一种纳米 TiO<sub>2</sub> 纳米薄膜传感电极的制备方法

### [57] 摘要

本方法属于一种纳米 TiO<sub>2</sub> 纳米薄膜传感电极的制备方法。将钛酸正丁酯，无水乙醇，表面活性剂和浓盐酸充分混合，在室温下搅拌 4 小时 - 6 小时得到前驱剂，然后将前驱剂旋涂在清洁的氧化铟锡镀层的导电玻璃基底上，接着在 20℃ - 30℃，相对湿度在 50% - 75% 下，将旋涂有前驱剂的导电玻璃保存 24 小时 - 72 小时，最后经过 350℃ - 700℃ 高温煅烧。TiO<sub>2</sub> 纳米薄膜牢固地结合在导电玻璃基底上即构成了 TiO<sub>2</sub> 传感电极。本方法制备的 TiO<sub>2</sub> 纳米薄膜的性状，与基底结合程度得到很好的控制，作为 COD 传感探头具有良好光催化活性，成本低廉，重现性好，使用寿命长等优点。

1、一种纳米 TiO<sub>2</sub> 纳米薄膜传感电极的制备方法，其特征在于，步骤和条件如下：

在室温下，将钛酸正丁酯、无水乙醇、分子量为 5800 的三嵌段共聚物表面活性剂聚乙二醇-聚丙二醇-聚乙二醇和质量百分比浓度为 37% 浓盐酸按质量比为 6:94.7:2.5:3 至 6:94.7:1:3 充分混合，混合后搅拌 4 小时-6 小时；将上述操作所得的混合溶液作为前驱剂，旋涂在清洁的有氧化铟锡镀层的导电玻璃基底的氧化铟锡镀层表面上，旋涂转数 1000 rpm-3000 rpm，旋涂次数 1 次-3 次；然后，在温度 20 °C-30 °C，相对湿度 50%-75% 的条件下，将旋涂有前驱剂的该导电玻璃保存 24 小时-72 小时；最后将旋涂有前驱剂的该导电玻璃在 350 °C-700 °C，煅烧 0.5 小时-4 小时，得到一种纳米 TiO<sub>2</sub> 纳米薄膜传感电极。

## 一种纳米 TiO<sub>2</sub> 纳米薄膜传感电极的制备方法

### 技术领域

本方法属于一种纳米 TiO<sub>2</sub> 纳米薄膜传感电极的制备方法。

### 背景技术

人类生产与生活产生的污染物常以水溶液形式排放,致使自然环境中的水质不断恶化,很大程度上制约着社会的发展,为了衡量水质的优劣,我国制定了一系列指标对污染物的排放进行总量控制。COD 全称化学需氧量,是综合评价水体污染程度的重要指标之一,也是水质监测的一个重要项目,反映了水中受还原性物质污染的程度(甘肃科技 2007, 23(1), 159)。多年来研究 COD 最佳测定方法已成为广大环境科研工作者们努力的目标。

现阶段,从世界范围看,无论是标准方法还是快速方法,多主要集中在传统的化学氧化法(重铬酸钾法)及其衍生出的在线监测法。这类检测方法主要存在耗时长,费用高,二次污染严重等缺点。如分光光度法,库仑滴定法,消解法等(甘肃科技 2007, 23(1), 159)。近年来,一些新的 COD 测定方法以电催化、光催化或光电催化等反应为基础,为快速、准确、低耗且无二次污染,以及在线监测 COD 提供了可能。

目前研究较多的是 PbO<sub>2</sub> 电催化氧化测定 COD 的方法。PbO<sub>2</sub> 法目前已经有商品化的仪器,如德国 LAR 公司 ELOX-100 型,但 PbO<sub>2</sub> 法在电极的制备、修复及废弃等过程中仍有潜在的铅污染问题

(发明专利申请号 200510026208.1), 而且该法主要靠羟自由基氧化水中有机物, 由于其最高氧化电位只能达到 2.8 eV, 不能氧化一些难降解的物质, 如腐殖酸等。

另一方面, 目前TiO<sub>2</sub>在材料领域的应用受到了广泛的重视, 主要基于此种材料在紫外辐照的条件下具有很强的氧化能力, 最高氧化电位能达到3.1 eV (Anal.Chem.2004, 76, 155-160), 在合成、再生及废弃等过程中不产生二次污染, 且具有制备方法多, 成本低廉等多方面优点。而且TiO<sub>2</sub>纳米材料可非常方便的合成于任何具有一定机械强度的基底上, 如金属表面、玻璃等。基于此技术的商品化仪器刚在国外出现, 如澳大利亚的Aqua Diagnostic公司研发的PeCOD™ COD analyzers P100, 但在国内此技术尚未得到应用普及和商品开发。

## 发明内容

本发明的目的是针对通常制备方法存在的一些问题, 如制备 TiO<sub>2</sub> 纳米 COD 传感器薄膜粒径和厚度的不稳定, 薄膜与基底结合力差等因素所导致的测定结果稳定性差, 使用寿命短等, 提出一种具有良好光催化活性, 成本低廉, 重现性好, 使用寿命长的 TiO<sub>2</sub> 纳米薄膜传感电极制备方法。

### 一种纳米 TiO<sub>2</sub> 纳米薄膜传感电极的制备方法如下:

在室温下, 将钛酸正丁酯、无水乙醇、分子量为 5800 的三嵌段共聚物表面活性剂聚乙二醇-聚丙二醇-聚乙二醇 (简称 P123) 和质量百分比浓度为 37%浓盐酸按质量比为 6:94.7:2.5:3 至 6:94.7:1:3 充分混合, 混合后搅拌 4 小时-6 小时; 将上述操作所得的混合溶液

作为前驱剂，旋涂在清洁的有氧化铟锡镀层的导电玻璃基底的氧化铟锡镀层表面上，旋涂转数 1000 rpm-3000 rpm，旋涂次数 1 次-3 次；然后，在温度 20 °C-30 °C，相对湿度 50%-75%的条件下，将旋涂有前驱剂的该导电玻璃保存 24 小时-72 小时；最后将旋涂有前驱剂的该导电玻璃在 350 °C-700 °C，煅烧 0.5 小时-4 小时，得到一种纳米 TiO<sub>2</sub> 纳米薄膜传感电极。

得到的一种纳米 TiO<sub>2</sub> 纳米薄膜传感电极的用法：在紫外辐照下，采用三电极系统，TiO<sub>2</sub> 纳米薄膜传感电极作为工作电极，参比电极是 Ag/AgCl(饱和 KCl)参比电极，对电极是铂片，组成 COD 光电传感器，监测水中 COD 含量。

有益效果：这种 COD 传感电极在测量不同浓度的葡萄糖标准溶液 200 次后性能无下降，说明本方法的实施能够使制备的 TiO<sub>2</sub> 纳米薄膜的性状，与基底结合程度得到很好的控制，且该 COD 传感电极具有良好光催化活性，稳定性好，使用寿命长等优点。

### 图表说明

**图 1：**罗丹明 B 在 TiO<sub>2</sub> 纳米薄膜传感电极降解条件下的紫外可见光谱图。图中 1, 2, 3 曲线分别表示光降解 0 分钟, 10 分钟, 20 分钟时罗丹明 B 的紫外可见光谱，具体说明见实施例 5。

**图 2：**TiO<sub>2</sub> 纳米薄膜传感电极对不同浓度的葡萄糖溶液的光电响应的线性关系曲线，具体说明见实施例 6。

**表 1：**TiO<sub>2</sub> 纳米薄膜传感电极对不同浓度的葡萄糖溶液的光电响应关系表，具体说明见实施例 6。

**表 2:** TiO<sub>2</sub> 纳米薄膜传感电极对同一浓度的葡萄糖溶液的光电响应的重现性数据表, 表中 RSD 值为根据左侧数据所计算的相对标准偏差, 具体说明见实施例 7。

**表 3:** TiO<sub>2</sub> 纳米薄膜传感电极对实际水样的光电响应的重现性数据表。前三列为检测第一次水样所得数据, 后三列为检测第二次水样所得数据, 具体说明见实施例 8。

## 具体实施方式

### 实施例 1

在室温下, 将 0.6 g 钛酸正丁酯, 9.47 g 无水乙醇, 0.1 g 三嵌段共聚物表面活性剂 P123 和 0.3 g 质量百分比浓度为 37% 的浓盐酸充分混合, 搅拌 6 小时后作为前驱剂, 然后将前驱剂以转数 1000 rpm 旋涂在尺寸为 2 cm×5 cm 清洁的导电玻璃基底表面上 1 次, 接着在 25 °C, 相对湿度在 50% 下, 将旋涂有前驱剂的导电玻璃, 保存 72 小时, 最后经过 350 °C 高温煅烧 2 小时即可获得 TiO<sub>2</sub> 纳米薄膜传感电极。

采用该传感电极作为工作电极, 在紫外光辐照下, 采用三电极系统, 利用不同浓度的有机物在电极上的响应差异, 确定水样的 COD 值。

### 实施例 2

在室温下, 将 0.6 g 钛酸正丁酯, 9.47 g 无水乙醇, 0.25 g 三嵌段共聚物表面活性剂 P123 和 0.3 g 质量百分比浓度为 37% 的浓盐酸充分混合, 搅拌 4 小时后作为前驱剂, 然后将前驱剂以转数 3000 rpm 重复旋涂在尺寸为 2 cm×5 cm 清洁的导电玻璃基底表面上 3 次, 接着

在 20 °C，相对湿度在 50%下，将旋涂有前驱剂的导电玻璃保存 24 小时，最后经过 450 °C 高温煅烧 0.5 小时可获得 TiO<sub>2</sub> 纳米薄膜传感电极。该传感电极可用于水样 COD 值的测定。

### 实施例 3

在室温下，将 0.6 g 钛酸正丁酯，9.47 g 无水乙醇，0.25 g 三嵌段共聚物表面活性剂 P123 和 0.3 g 质量百分比浓度为 37% 的浓盐酸充分混合，搅拌 4 小时后作为前驱剂，然后将前驱剂以转数 3000 rpm 旋涂在尺寸为 2 cm×5 cm 清洁的导电玻璃基底表面上 1 次，接着在 30 °C，相对湿度在 75%下，将旋涂有前驱剂的导电玻璃保存 72 小时，最后经过 700 °C 高温煅烧 4 小时即可获得 TiO<sub>2</sub> 纳米薄膜传感电极。该传感电极可用于水样 COD 值的测定。

### 实施例 4

在室温下，将 0.6 g 钛酸正丁酯，9.47 g 无水乙醇，0.2 g 三嵌段共聚物表面活性剂 P123 和 0.3 g 质量百分比浓度为 37% 的浓盐酸充分混合，搅拌 6 小时后作为前驱剂，然后将前驱剂以转数 3000 rpm 旋涂在尺寸为 2 cm×5 cm 清洁的导电玻璃基底表面上 1 次，接着在 25 °C，相对湿度在 75%下，将旋涂有前驱剂的导电玻璃保存 72 小时，最后经过 450 °C 高温煅烧 0.5 小时即可获得 TiO<sub>2</sub> 纳米薄膜传感电极。该传感电极可用于水样 COD 值的测定。

### 实施例 5

配制一定浓度的罗丹明 B，在用光源总消耗功率为 8 w，经透镜聚光后由光纤导出的弱紫外光的照射下，分别测定 0 分钟,10 分钟,20

分钟时罗丹明 B 的吸光度，紫外可见光谱由 Varian Cary 500 紫外-可见-近红外光谱仪测定，在光降解实验前，罗丹明 B 特征峰初始吸光度约为 0.06，依据朗伯比尔定律，该数值可以表示初始浓度，如图 1,可见 20 min 时罗丹明 B 特征峰吸光度降为 0.02，降解效率可达 60%-70%,说明该 TiO<sub>2</sub> 纳米薄膜传感电极良好光催化活性，可用于水样 COD 值的测定。

### 实施例 6

在上海日亚光电 NCCU033 型紫外二极管的紫外光辐照下，采用三电极系统，TiO<sub>2</sub> 纳米薄膜传感电极作为工作电极，参比电极是 Ag/AgCl(饱和 KCl) 参比电极，对电极是铂片，组成 COD 光电传感器，以 0.1 mol/l NaNO<sub>3</sub> 为空白溶液，分别配制不同浓度的葡萄糖溶液 (mg/l) 标准溶液，测得光电流信号 (10<sup>-6</sup> A)，如表 1，表中的光电流信号值均是与空白电流相差所得的差值，空白电流是 0.1 mol/l NaNO<sub>3</sub> 为空白溶液的光电流信号值。将表 1 的浓度值和光电流值分别取倒数作线形拟合得图 2,可看出该电极对不同浓度的葡萄糖溶液的光电响应具有良好的线性关系，说明该 TiO<sub>2</sub> 纳米传感电极对具有良好光催化活性，可用于水样 COD 值的测定。

表 1

葡萄糖(mg/l)	22.2	44.4	88.8	133.2	177.6	222	266.4	310.8
光电流(10 <sup>-6</sup> A)	0.68	1.02	1.52	1.85	2.09	2.30	2.48	2.69

### 实施例 7

配制浓度为 180 mg/l 的葡萄糖溶液作为标准溶液，以 0.1 mol/l



$\text{NaNO}_3$  为空白溶液,测得在一天内分别测定 5 次光电流信号( $10^{-6} \text{ A}$ ),如表 2, 第一行数据为 180 mg/l 的葡萄糖溶液的光电流信号, 第二行数据为 0.1 mol/l  $\text{NaNO}_3$  空白溶液的光电流信号, 说明该  $\text{TiO}_2$  纳米传感电极对具有良好重现性, 可用于水样 COD 值的测定。

表 2

葡萄糖( $10^{-6} \text{ A}$ )	2.97	2.93	2.90	2.93	2.94	RSD=0.86%
空白液( $10^{-6} \text{ A}$ )	0.53	0.53	0.51	0.51	0.51	RSD=1.77%

### 实施例 8

以吉林省长春市南湖水为测试对象, 在南湖同一位置分别取水两次, 两次取水间隔为 2 天, 水样经过滤后加入一定量的  $\text{NaNO}_3$ , 使其中  $\text{NaNO}_3$  的浓度 0.1 mol/l。上述两次水样分别先后测定 3 次光电流信号 ( $10^{-6} \text{ A}$ ), 如表 3, 第一行数据为两次水样的光电流信号, 第二行数据为 0.1 mol/l  $\text{NaNO}_3$  空白溶液的光电流信号, 说明该  $\text{TiO}_2$  纳米传感电极具有良好重现性, 可用于水样 COD 值的测定。

经过实验测试, 该  $\text{TiO}_2$  纳米传感电极无性能下降的现象, 且由于制作成本低廉, 在水质监测分析中测定水样 COD 的含量有良好的应用前景。

表 3

南湖水( $10^{-6} \text{ A}$ )	0.86	0.87	0.87	0.86	0.87	0.86
空白液( $10^{-6} \text{ A}$ )	0.49	0.50	0.49	0.51	0.52	0.51

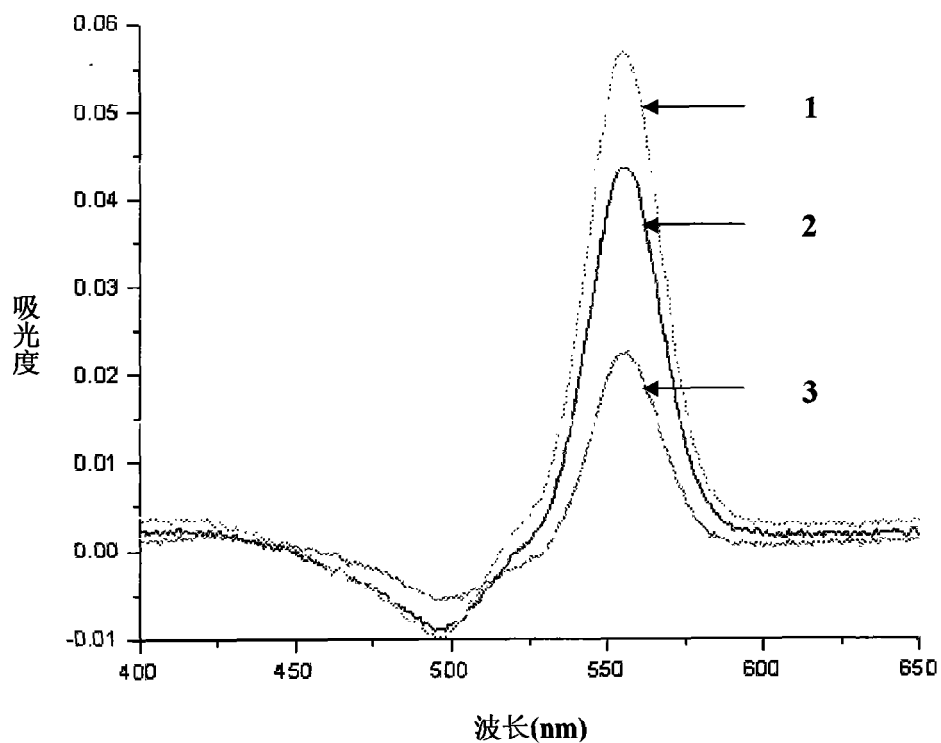


图 1

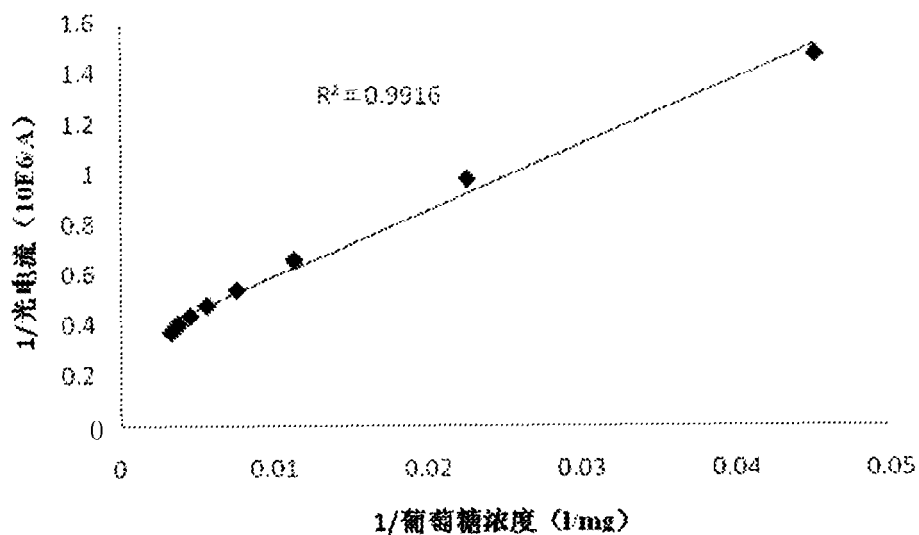


图 2