

文章编号:1006-3471(2001)02-0249-06

# 高活性 Ti 基纳米 $\text{TiO}_2$ 膜催化电极的制备

褚道葆<sup>1</sup>, 沈广霞<sup>1</sup>, 周幸福<sup>1</sup>, 顾家山<sup>1</sup>, 林昌健<sup>2</sup>, 林华水<sup>2</sup>

(1. 安徽师范大学有机化学研究所, 安徽 芜湖 241000;

2. 厦门大学材料科学系, 固体表面物理化学国家重点实验室, 福建 厦门 361005)

**摘要:** 采用“牺牲阳极法”恒槽压电解含有  $0.005 \text{ mol L}^{-1}$  四乙基溴化铵的乙醇溶液, 加入微量乙酰丙酮作稳定剂, 电合成  $\text{TiO}_2$  前驱体钛酸乙酯  $\text{Ti}(\text{EtO})_4$ , 经水解、涂膜、煅烧制备 Ti 基纳米  $\text{TiO}_2$  膜电极 ( $\text{Ti}/\text{nano-TiO}_2$ )。TEM、SEM、XRD 测试表明:  $\text{TiO}_2$  颗粒尺寸在  $10 \sim 35 \text{ nm}$ , 膜厚达  $0.5 \mu\text{m}$ , 主要为锐钛矿晶型, 膜为多孔三维网状结构。循环伏安法研究了纳米  $\text{TiO}_2$  膜电极对草酸还原为乙醛酸、硝基苯还原为对氨基苯酚反应的电催化活性, 结果发现纳米膜中的  $\text{Ti}(\text{II})/\text{Ti}(\text{III})$  氧化还原电对起一种中介作用, 可使有机物如草酸和硝基苯间接电还原, 且电极催化活性高, 性能稳定。

**关键词:** 纳米  $\text{TiO}_2$  膜电极; 电催化; 电合成; Sol-gel 法

**中图分类号:** O 646.5

**文献标识码:** A

自 1991 年 Gratzal<sup>[1]</sup> 领导的研究小组把纳米晶  $\text{TiO}_2$  多孔膜电极应用于光电化学太阳能电池上取得突破进展以来, 纳米  $\text{TiO}_2$  膜电极光电化学、极谱波、光电催化等方面已成为研究的热点。纳米  $\text{TiO}_2$  膜电极的制备方法也日趋成熟, 常用的方法有: 气相沉积法, 阳极氧化, 阳极氧化电沉积法, 阴极电沉积法、溶胶-凝胶法 (Sol-gel) 等<sup>[2]</sup>。其中 Sol-gel 法具有膜厚易于控制、颗粒分布均匀、简便快捷等优点<sup>[3]</sup>, 受到人们的重视。Sol-gel 法所用前驱体均为商品钛醇盐, 价格昂贵, 来源匮乏, 从而限制了纳米  $\text{TiO}_2$  膜电极大规模的制备及在工业上的广泛应用。

本文探讨一种制备高活性 Ti 基纳米  $\text{TiO}_2$  膜电极 ( $\text{Ti}/\text{nano-TiO}_2$  膜电极) 新方法。直接以金属 Ti 和乙醇为原料, 通过电化学方法制备  $\text{TiO}_2$  前驱体钛酸乙酯醇盐, 经水解、涂膜、煅烧制备 Ti 基纳米  $\text{TiO}_2$  膜电极 ( $\text{Ti}/\text{nano-TiO}_2$ )。TEM、SEM、XRD 测试表明:  $\text{TiO}_2$  颗粒尺寸在  $10 \sim 35 \text{ nm}$ , 膜厚达  $0.5 \mu\text{m}$ , 主要为锐钛矿晶型, 膜为多孔三维网状结构。循环伏安法研究了纳米膜电极对草酸还原为乙醛酸、硝基苯还原为对氨基苯酚反应的电催化活性, 结果发现纳米膜中的  $\text{Ti}(\text{II})/\text{Ti}(\text{III})$  氧化还原电对起一种中介作用, 可使有机物如草酸和硝基苯间接电还原, 且电

收稿日期: 2000-09-30; 修订日期: 2000-12-04

\* 通讯联系人, db chu@sina.com

基金项目: 安徽省高校自然科学基金 (2000j1093; 99j10075) 资助项目

极催化活性高,性能稳定.

## 1 实验

### 1.1 仪器及试剂

所用试剂均为分析纯,“牺牲”阳极为工业钛(TA-1).电解电源为 WYJ-30V2A 双路稳压电源,自行设计的三电极无隔膜玻璃电解槽.采用 HITACHI H-600 透视电子显微镜和 KYKY-1000B 扫描电子显微镜测定  $\text{TiO}_2$  纳米颗粒大小和形貌.  $\text{TiO}_2$  膜的晶体相结构分析是在理学 D/max-2400 型 X 射线衍射仪上进行的,使用  $\text{Cu K}\alpha$  X 光源. LK98-微机电化学分析系统(中科院).

### 1.2 电合成前驱体

前驱体钛酸乙酯  $\text{Ti}(\text{EtO})_4$  电合成方法与文献<sup>[4]</sup>相同.经预处理过的钛片( $12\text{ cm}^2$ )作阳极,铂片作阴极,取  $0.005\text{ mol L}^{-1}$  四乙基溴化胺乙醇溶液 100 mL 作电解液,槽电压控制在 30 V,电流为 40 mA,温度在  $60\sim 70^\circ\text{C}$ ,整个过程匀速搅拌,电解一个小时后,出现白色浑浊,向电解液中逐滴加入约 1 mL 乙酰丙酮,溶液逐渐转为黄色透明溶液,10 h 后停止电解.经分析  $\text{Ti}(\text{EtO})_4$  浓度为  $0.03\text{ mol L}^{-1}$ ,电流效率达 80%.配制四种不同浓度的  $\text{Ti}(\text{EtO})_4$  溶液,在搅拌下加入少量的二次蒸馏水,继续强力搅拌 30 min,静置成胶备用.

### 1.3 $\text{Ti}/\text{nano-TiO}_2$ 膜电极的制备

钛条经金刚砂纸打磨后,依次用丙酮、无水乙醇洗涤除油,再放入 HF 和 HCl 混合液中腐蚀 5 min,分别在二次水、丙酮、无水乙醇溶液中超声洗涤 10 min.把处理好的钛条分别放入不同浓度的  $\text{TiO}_2$  溶胶溶液中,采用提拉法在钛表面形成一层彩色的  $\text{TiO}_2$  薄膜,自然干燥后,在红外灯下干燥 30 min,放入马弗炉中恒温  $450^\circ\text{C}$  灼烧 30 min,自然冷却后取出.按上述方法重复涂膜 4~5 次,得到适当厚度的  $\text{Ti}/\text{nano-TiO}_2$  膜电极.每涂一次烧结一次,以避免有机物燃烧不完全,产生炭结堵塞膜孔.

### 1.4 $\text{Ti}/\text{nano-TiO}_2$ 膜电极的电催化性质

循环伏安(CV)法测试采用三电极系统,工作电极为  $\text{Ti}/\text{nano-TiO}_2$  膜电极,饱和甘汞电极(SCE)为参比电极,Pt 片电极作为辅助电极.分别在  $1\text{ mol L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$ 、饱和草酸、硝基苯溶液中研究了  $\text{Ti}/\text{nano-TiO}_2$  膜电极电化行,电化学测试在室温下进行.

## 2 结果与讨论

### 2.1 $\text{Ti}/\text{nano-TiO}_2$ 膜电极的表征

图 1a 为  $\text{TiO}_2$  凝胶膜的低倍 TEM 照片低倍透视的表面为多孔整体结构,孔呈椭圆型且为分布均匀,孔径在  $100\sim 200\text{ nm}$  之间.图 1b 为高倍透视电镜给出的纳米  $\text{TiO}_2$  膜微观结构,  $\text{TiO}_2$  颗粒相互交联形成立体交叉网状结构,粒径约为 5 nm,颗粒大小比较均匀.图 2 为多次涂膜不同温度下煅烧纳米  $\text{TiO}_2$  电极表面进行的 XRD 测试图,此图表明:烧结温度低于  $200^\circ\text{C}$  时,  $\text{TiO}_2$  的晶型基本为无定形,烧结温度为  $450^\circ\text{C}$  时,可得到 95% 以上的锐钛矿晶型的纳米膜,温度超过  $720^\circ\text{C}$ ,仍为锐钛矿型.图 2(b,c)经 Scherrer 方法估算,颗粒直径为  $10\sim 35\text{ nm}$ ,

说明 TiO<sub>2</sub> 颗粒在多次烧结过程中由于表面效应发生了一定程度的团聚、凝聚。

## 2.2 影响纳米膜结构和电催化性质的因素

电解合成先驱体 Ti(EtO)<sub>4</sub> 直接水解法制备 Ti/nano-TiO<sub>2</sub> 膜电极,其成膜过程仍为 sol-gel 过程,有关机理文献阐述较多<sup>[5]</sup>,一般认为经过水解、缩水和缩醇及凝胶三个过程。Ti(EtO)<sub>4</sub>、水、乙酸乙酯的体积比,成胶化时间、胶粒的大小、烧结的温度、时间等均影响 Ti/nano-TiO<sub>2</sub> 膜电极的结构和电催化性质。表 1 列出在不同条件下,于 450 °C 恒温烧结 30 min 制备的 Ti/nano-TiO<sub>2</sub> 膜电极的催化特性。表 1 示明可通过控制溶胶的浓度、胶粒的大小等来调节纳米膜中颗粒直径的大小和膜的厚度。制备溶胶时通过加入乙酰丙酮调节水解速度,以保证胶体颗粒较小且分布均匀。若水解时加入的水量过大,则水解时必须加入相对大量的乙酰丙酮,为避免成膜太薄,需经多次涂膜,此时形成的膜颗粒很小而比较致密,电催化活性低;但如加入水量太小,则胶粒易团聚,导致 Ti/nano-TiO<sub>2</sub> 膜电极过厚,颗粒分布较宽,有效表面积较小,电催化活性也低;Ti(EtO)<sub>4</sub>、水、乙酰丙酮的体积比为 1:6:0.5 时,Ti/nano-TiO<sub>2</sub> 膜电极中的 TiO<sub>2</sub> 颗粒直径和多孔分布都比较均匀,通过扫描电子显微镜观察,膜没有出现龟裂现象,比表面积较大,电催化活性最高,红外测试表明恒温 450 °C 烧结 30 min 的纳米 TiO<sub>2</sub> 粉有机物已经完全燃烧<sup>[6]</sup>。

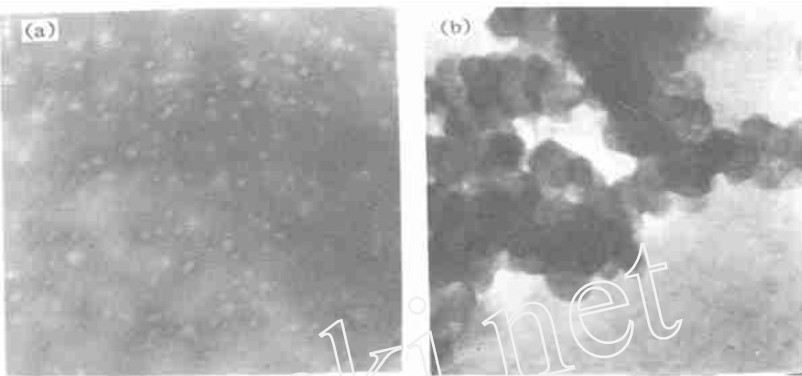


图 1 TiO<sub>2</sub> 凝胶的 TEM 照

Fig. 1 TEM photograph of TiO<sub>2</sub> gel

a) 6 000, b) 120 000

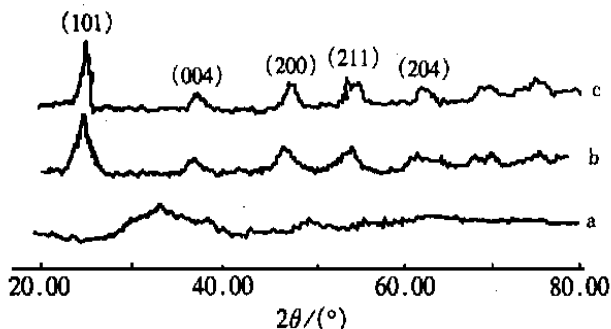


图 2 在不同温度下煅烧 30 min 的纳米 TiO<sub>2</sub> 膜的 XRD 图片

Fig. 2 XRD of the nanocrystalline TiO<sub>2</sub> film firing at different temperature for 30 minutes

a) 60 °C, b) 450 °C, c) 720 °C

表 1 制备条件对 Ti/ nano- TiO<sub>2</sub> 电极结构与活性的影响Tab. 1 The influences of preparation condition on structure and activity of Ti/ nano- TiO<sub>2</sub> electrodes

Ti (EtO) <sub>4</sub> H <sub>2</sub> O acac (volume)	Colloidiza- tion time (h)	Diameter of sol particles (nm)	Thicknes of film (μm)	Diameter of particles in films (nm)	$i / A \cdot m^{-2}$ (in 1 mol/L <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	$i / A \cdot m^{-2}$ (in stature oxalic acid)
1 2 0.5	18	5 ~ 10	0.50	10 ~ 35	68.6	183.9
1 4 0.25	15	2 ~ 8	0.35	20 ~ 28	70.6	225.2
1 6 0.5	12	5 ~ 8	0.18	20 ~ 25	71.0	250.6
1 8 0.75	10	1 ~ 2	0.05	10 ~ 20	70.8	208.7

### 2.3 Ti/ nano- TiO<sub>2</sub> 膜电极的电催化活性

纳米 TiO<sub>2</sub> 膜电极用于光电池、光催化方面已取得很大的成功,但纳米 TiO<sub>2</sub> 膜电极在有机电合成中的应用研究还不多,本文对 Ti/ nano- TiO<sub>2</sub> 膜电极在催化合成乙醛酸<sup>[7]</sup>、硝基苯<sup>[8]</sup>等小分子有机化合物进行研究,发现纳米膜中以 Ti( ) / Ti( ) 氧化还原电对作为中介,可间接

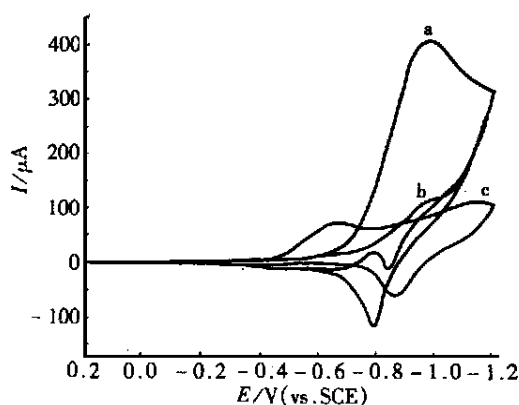


图 3 Ti/ nano- TiO<sub>2</sub> 膜电极在 1 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、饱和草酸、硝基苯中的循环伏安曲线(扫描速度: 100 mV s<sup>-1</sup>)

Fig. 3 Cyelic voltammetic behavior of the Ti/ nano- TiO<sub>2</sub> electrode in the different solution at the sweep rate of 100 mV s<sup>-1</sup>  
a) the saturated oxalic acid; b) 30 mol/L Ph- NO<sub>2</sub> and 1 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; c) 1 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

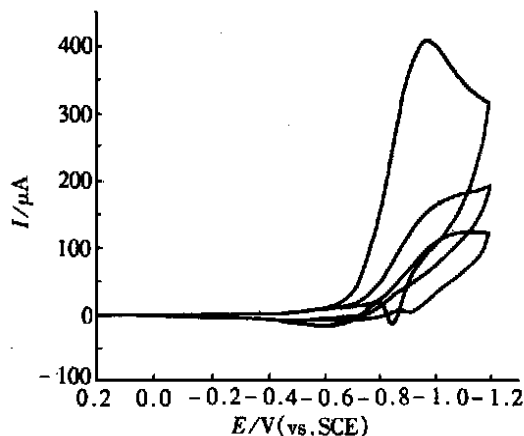
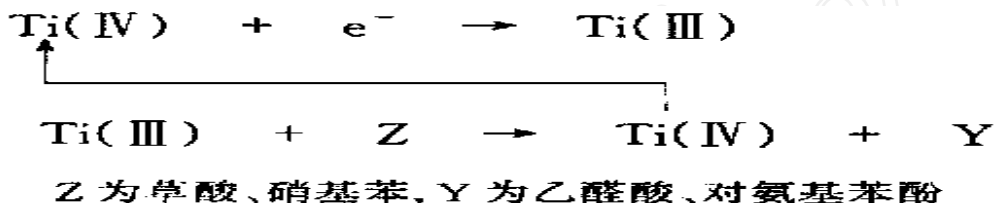


图 4 Ti/ nano- TiO<sub>2</sub> 膜电极在不同浓度的草酸中的循环伏安曲线(扫描速度: 100 mV s<sup>-1</sup>)

Fig. 4 Cyclic voltammetic behavior of the Ti/ nano- TiO<sub>2</sub> electrode in the different concentration solution of oxalic acid at the sweep rate of 100 mV s<sup>-1</sup>  
Oxalic acid concen tration/ mol/L<sup>-1</sup>: a) 0. 1 ; b) 0. 3 ; c) 0. 8

电还原草酸为乙醛酸、硝基苯为对氨基苯酚,具有优良的电催化特性。

图 3 为 Ti/ nano- TiO<sub>2</sub> 膜电极在 1 mol L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、饱和草酸、30 mmol L<sup>-1</sup> 硝基苯中的循环伏安曲线,从图可以看出 Ti/ nano- TiO<sub>2</sub> 膜电极在 1 mol L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 中出现两对可逆氧化还原反应,其还原峰电位分别为 - 0.56 V(vs. SCE)和 - 0.97 V(vs. SCE)。在草酸和硝基苯中,还原峰明显增大氧化峰基本消失,说明纳米 TiO<sub>2</sub> 膜电极具有异相氧化还原催化行为,纳米膜中的 Ti(IV)/Ti(III)氧化还原电对间接电还原草酸、硝基苯为乙醛酸、对氨基苯酚,反应机理为电化学偶联随后化学催化反应(EC)机理<sup>[9]</sup>:



从表 1 也可以看出当草酸存在时,其还原峰电流成倍的增长,说明随后化学反应速度较快促进下一步电极反应的进行。图 4 为 Ti/ nano- TiO<sub>2</sub> 膜电极在不同浓度的草酸溶液中的 CV 曲线,扫描速度相同时,还原峰的峰电流随浓度的增加而增大,这是因为草酸浓度增加、反应(2)产生的 Ti(III)增多,电极反应(1)速度加快、峰电流增大。经较长时间的扫描和多次电解实验后,电极的活性基本不变。

### 3 结 论

用直接电合成前驱体溶胶凝胶法一步制备纳米 TiO<sub>2</sub> 膜电极,工艺简便快捷,而且 TiO<sub>2</sub> 的胶粒分布均匀,膜内颗粒直径大小和膜的厚度可以通过控制胶粒大小、溶胶的浓度来调节。电化学测试表明纳米 TiO<sub>2</sub> 电极对草酸、硝基苯间接电还原具有较高的催化活性,而且稳定性好,使用寿命长,在有机电催化合成领域具有潜在的应用价值。

## Preparation of Ti-Based Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> Film Electrode with High Activity

CHU Dao-bao<sup>1</sup>, SHEN Guang-xia<sup>1</sup>, ZHOU Xing-fu<sup>1</sup>,  
LIN Chang-jian<sup>2</sup>, LIN Hua-shui<sup>2</sup>

(1. Inst. of Organ. Chem., Anhui Normal Univ., Wuhu 241000, China; 2. Dept. of Mater. Sci., State Key Lab. for Phys. Chem. of Solid Surface, Xiamen Univ. Xiamen 361005, China)

**Abstract :** The potentiostatic electrosynthesis of Ti(EtO)<sub>4</sub> was studied by anodic dissolution of metal titanium(TA1) in solution of 0.005 mol L<sup>-1</sup> (EtO)<sub>4</sub>NBr in the ethanol (AR) in the presence negligible CH<sub>3</sub>COCH<sub>2</sub>COCH<sub>3</sub>. The Ti-based nanocrystalline TiO<sub>2</sub> Film electrode (Ti/ nano-

TiO<sub>2</sub>) was prepared by sol-gel method. By TEM, SEM and XRD, it has been shown that the anatase particle of TiO<sub>2</sub> was 10 ~ 35 nm in diameter and the film was 0.5 μm in thickness. The nanocrystalline film was composed of a three-dimensional network of interconnected particles. Redox behavior and electrocatalytic activities of the Ti/nano-TiO<sub>2</sub> electrode were investigated by cyclic voltammetry (CV) from oxalic acid and nitrobenzene to glyoxalic acid and p-aminophenol. The Ti(II)/Ti(III) redox system, as a medium, shows highly electrocatalytic activities and stable characteristic to indirect electroreduction of organic compounds (e. g. : oxalic acid and nitrobenzene).

**Key words :** Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> film electrode, Electrocatalysis, Electrosynthesis, The Sol-gel method

## References :

- [1] O'Regan B, Gratzel M. A low-cost high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO<sub>2</sub> [J]. Nature, 1991, 353: 737 ~ 739.
- [2] Zu Y, Li X. Technical development in synthesis of ultrafine titanium dioxide particles [J]. J. Northwest University, 1994, 25(4): 319 ~ 324. (in Chinese)
- [3] Zhang Y H, Wu M, Sun F X, et al. . Spectroscopic features of TiO<sub>2</sub> semiconductors with different particles size [J]. Chinese Journal of catalysis, 1999, 20(3): 305 ~ 308. (in Chinese)
- [4] Chu D B, Zhou X F, Lin C J, et al. . Direct electrochemical synthesis of metal alkoxides [J]. Chem. J. Chinese Universities, 2000, 21(1): 133 ~ 135 (in Chinese)
- [5] Livage J, Sanchez C. Sol-gel chemistry [J]. J. Non-crystalline Solids, 1992, 145: 11 ~ 19.
- [6] Chu D B, Zhou X F, Lin C J. Preparation of extra-pure nanocrystalline by electrosynthesis method [J]. J. Functional Material, 1998, 29: 1188 ~ 1191. (in Chinese)
- [7] Shen G X, Chu D B, Zhou X F, et al. . Studies of electrocatalytic synthesis for glyoxalic acid on the nanocrystalline TiO<sub>2</sub> film electrodes [J]. J. Fine Chemicals, 2000, 17(zeng kan): 95 ~ 98. (in Chinese)
- [8] Chu D B, Zhou X F, Lin C J, et al. . Electrocatalytic activity of nanocrystalline TiO<sub>2</sub> film modified Ti electrode [J]. Chem. J. Chinese Universities, (submitted) (in Chinese)
- [9] Allen J Bard, Larry R Faulkner. Electrochemical Methods [M]. New York: John Wiley & Son, 1980. 429 ~ 432.