

2001-05-28

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

Dao-bao CHU

Guang-xia SHEN

Xing-fu ZHOU

Chang-jian LIN

Hua-shui LIN

---

### Recommended Citation

Dao-bao CHU, Guang-xia SHEN, Xing-fu ZHOU, Chang-jian LIN, Hua-shui LIN. Preparation of Ti-Based Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> Film Electrode with High Activity[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2001 , 7(2): 249-254.

DOI: 10.61558/2993-074X.1424

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol7/iss2/5>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

文章编号:1006-3471(2001)02-0249-06

# 高活性 Ti 基纳米 TiO<sub>2</sub> 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 mol L<sup>-1</sup> 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 TiO<sub>2</sub> 前驱体钛酸乙酯 Ti(EtO)<sub>4</sub>, 经水解、涂膜、煅烧制备 Ti 基纳米 TiO<sub>2</sub> 膜电极 (Ti/nano-TiO<sub>2</sub>)。TEM、SEM、XRD 测试表明: TiO<sub>2</sub> 颗粒尺寸在 10~35 nm, 膜厚达 0.5 μm, 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 TiO<sub>2</sub> 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 Ti( )/Ti( ) 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 TiO<sub>2</sub> 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 TiO<sub>2</sub> 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 TiO<sub>2</sub> 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 TiO<sub>2</sub> 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 TiO<sub>2</sub> 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 TiO<sub>2</sub> 膜电极 (Ti/nano-TiO<sub>2</sub> 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 TiO<sub>2</sub> 前驱体钛酸乙酯醇盐, 经水解、涂膜、煅烧制备 Ti 基纳米 TiO<sub>2</sub> 膜电极 (Ti/nano-TiO<sub>2</sub>)。TEM、SEM、XRD 测试表明: TiO<sub>2</sub> 颗粒尺寸在 10~35 nm, 膜厚达 0.5 μm, 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 Ti( )/Ti( ) 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. L K98-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  $5\text{ nm}$ ,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>。

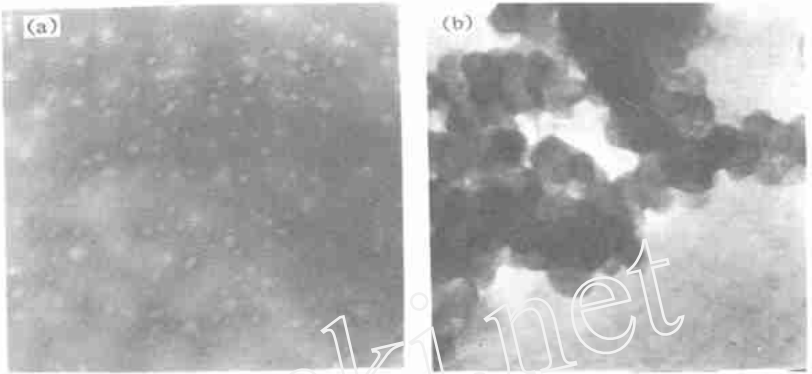


图 1 TiO<sub>2</sub> 凝胶的 TEM 照

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

a) 6 000, b) 120 000

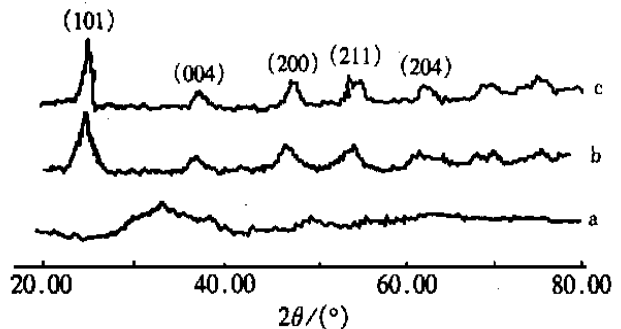


图 2 在不同温度下煅烧 30 min 的纳米 TiO<sub>2</sub> 膜的 XRD 图片

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 solparticles (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

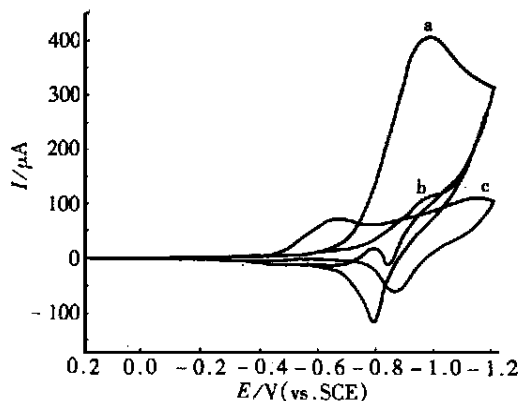


图 3 Ti/nano-TiO<sub>2</sub> 膜电极在 1mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、饱和草酸、硝基苯中的循环伏安曲线(扫描速度: 100 mV s<sup>-1</sup>)

Fig. 3 Cyclic voltammometric 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 PhNO<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>

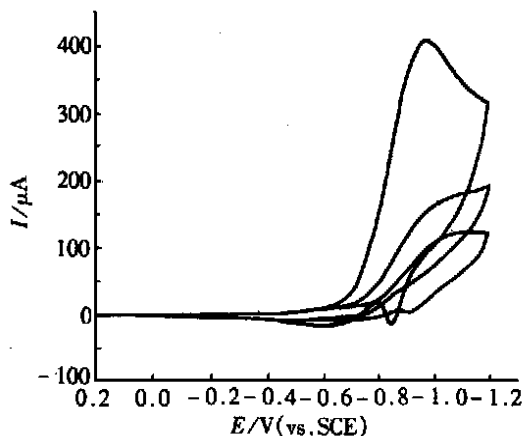
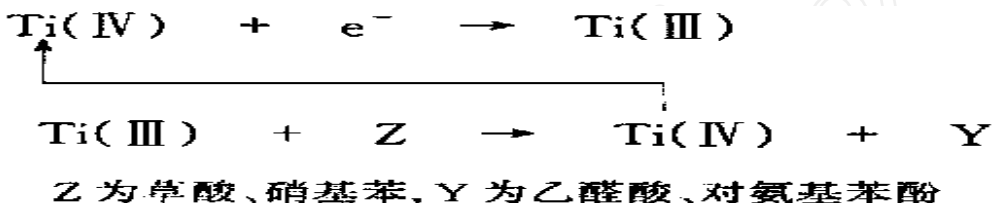


图 4 Ti/nano-TiO<sub>2</sub> 膜电极在不同浓度的草酸中的循环伏安曲线(扫描速度: 100 mV s<sup>-1</sup>)

Fig. 4 Cyclic voltammometric 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 concentration/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-aminionphenol. The Ti(IV)/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: 188 ~ 191. (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.