

2017-06-29

## Electrocatalysis of NanoTin Dioxide in the Battery Reaction of Zinc-Nitrobenzene

Xu-guo TU

Xiang-yu MA

Rui-nan HE

Xiao-juan WANG

Chen LING

Yun-xia SUN

Song CHEN

*Department of Chemistry and Chemical Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, Jiangsu, China; Department of Chemistry and Chemical Engineering, Yancheng Institute of Technology, Yancheng 224051, Jiangsu, China; jsyccs@163.com*

---

### Recommended Citation

Xu-guo TU, Xiang-yu MA, Rui-nan HE, Xiao-juan WANG, Chen LING, Yun-xia SUN, Song CHEN.  
Electrocatalysis of NanoTin Dioxide in the Battery Reaction of Zinc-Nitrobenzene[J]. *Journal of  
Electrochemistry*, 2017 , 23(3): 356-363.

DOI: 10.13208/j.electrochem.161049

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol23/iss3/13>

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.

DOI: 10.13208/j.electrochem.161049

Artical ID:1006-3471(2017)03-0356-08

Cite this: *J. Electrochem.* 2017, 23(3): 356-363

Http://electrochem.xmu.edu.cn

# 纳米氧化锡在锌-硝基苯电池反应中的电催化

涂序国<sup>1,2</sup>, 马翔宇<sup>1,2</sup>, 何瑞楠<sup>1,2</sup>, 王晓娟<sup>3</sup>, 凌晨<sup>1,2,4</sup>,  
孙云霞<sup>1,2,4</sup>, 陈松<sup>1,2\*</sup>

(1. 江苏大学化学化工学院, 江苏 镇江 212013; 2. 盐城工学院, 江苏 盐城 224051;

3. 宁波检验检疫科学技术研究院, 浙江 宁波 315012; 4. 江苏索普(集团)有限公司, 江苏 镇江 212013)

**摘要:** 以氯化锡为原料, 四丙基溴化铵为表面活性剂, 采用水热法制备纳米二氧化锡(SnO<sub>2</sub>)催化剂, 并以钛网为基材, 制备催化电极. 应用扫描电子显微镜(SEM)、X 射线衍射分析(XRD)等技术对催化剂进行表征, 考察了反应物浓度、反应温度和反应时间对催化剂形貌的影响, 并研究了纳米二氧化锡催化剂对锌还原硝基苯原电池反应的电催化性能. 结果表明, 当氢氧化钠浓度为 0.5 mol·L<sup>-1</sup>、水热反应温度 160 °C、水热反应时间 15 h 时, 所得 SnO<sub>2</sub> 催化剂是由纳米片构成的刺球状颗粒, 且粒径最小, 约 17 nm. 与平板铂电极相比, 制备的催化电极对硝基苯电还原具有更高的催化活性, 硝基苯转化率为 74%, 最大放电功率为 21.9 mW·cm<sup>-2</sup>, 远高于平板铂电极. 硝基苯的主要还原产物为苯胺、对乙氧基苯胺和对氯苯胺.

**关键词:** 纳米二氧化锡; 电催化; 锌-硝基苯; 还原

**中图分类号:** O646

**文献标识码:** A

二氧化锡是一种 *n* 型宽禁带 ( $E_g = 3.6$  eV) 半导体材料, 具有优异的气敏特性和光电性能. 作为一种新型功能材料广泛应用于气体传感器、透明导电薄膜、催化材料<sup>[1-6]</sup>以及锂离子电池<sup>[7-15]</sup>等. 目前, 制备 SnO<sub>2</sub> 主要有水热合成法<sup>[16-17]</sup>、溶胶-凝胶法<sup>[18]</sup>、化学沉淀法<sup>[19]</sup>、熔盐法<sup>[20]</sup>以及微乳液法<sup>[21]</sup>等. 溶胶-凝胶法制备的粉体均匀、纯度高、颗粒细, 但烧结性差; 化学沉淀法简单易行, 但粉体的纯度高、颗粒半径大; 熔盐法形貌尺寸可控、纯度高, 但对熔盐的要求苛刻; 微乳液法粒径分布窄、团聚小, 但分子间隙比较大. 与这些方法相比, 水热法简单易行, 工艺易于控制, 无须烧结, 粉体纯度高, 分散性好, 形态规则, 是一种合成纳米材料的理想方法. 古丽戈娜等<sup>[22]</sup>利用水热法合成了海胆状 SnO<sub>2</sub> 纳米催化剂, 制备的复合电极用于 CO<sub>2</sub> 电还原制备甲酸, 电流效率达 62%, 且电极稳定性良好. Yang 等<sup>[23]</sup>利用水热法合成了 SnO<sub>2</sub> 纳米片自组装的纳米花, 并用作锂离子电池的负极, 显现出良好的电化学性能.

还原硝基化合物可以得到氨基酚、芳胺、偶氮化合物和氧化偶氮等有机物, 这些有机物是精细石油化工、医药、染料和农药等的重要中间体. 还原硝基苯主要有化学还原法、光催化还原法和电化学还原法等. 化学还原法通常用活性金属(如铁粉、锌粉、铝粉等)或氢作还原剂, 在间歇反应釜中进行反应. 活性金属还原硝基苯会产生大量的废水和固体污染物, 氢还原硝基苯需要贵金属催化剂, 而且这些过程都不能产生可利用的电能. Gao 等<sup>[24]</sup>在 CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 体系中用铁粉还原硝基化合物, 对氯苯胺的产率达到 99%. 江焕峰等<sup>[25]</sup>提出了在超临界 CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 体系中用锌粉还原硝基化合物, 苯胺类化合物的产率在 80%~97% 之间. 尤宏等<sup>[26]</sup>研究了硝基苯在水中的光化学反应, 发现紫外光可有效地还原水中的硝基苯. 马淳安等<sup>[27]</sup>通过电解 3,5-二氯硝基苯制备 3,5-二氯苯胺, 产率约 90%. 但这些反应存在共同的缺点, 氧化剂、还原剂及其产物混合在一起, 需要复杂的后续分离过程, 产生大量废水, 化学能被迫通过冷却等方式被废弃, 而且没

收稿日期: 2016-11-07, 修订日期: 2017-04-07 \* 通讯作者, Tel: (86-515)88298195, E-mail: jsyccs@163.com

江苏省自然科学基金项目(No. BK20141261)、江苏省产学研前瞻性项目(No. BY2015057-35)及盐城市科技项目(No. YKA201219)资助

有转化为有用的电能。

作者课题组<sup>[28]</sup>提供原电池反应器, 将铁或锌还原硝基苯的反应通过隔膜电解槽进行, 以铁转化为二价铁制备铁盐或锌转化为二价锌制备锌盐的反应为负极反应, 硝基苯还原为苯胺、氧化偶氮苯等为正极反应, 构成原电池反应, 这样既使两种反应产物的分离问题迎刃而解, 而且得到了电能。但该工作采用铂为正极催化材料, 电极成本高, 需要寻求成本低廉、催化活性高的新型催化剂。本文以  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  为原料, 水热法制备纳米二氧化锡电催化剂, 应用于锌-硝基苯电池反应, 研究纳米二氧化锡对硝基苯电还原的催化活性及电池反应性能的影响。与平板铂电极相比, 制备的  $\text{SnO}_2$  催化电极对硝基苯电还原具有更高的催化活性, 且该反应副产更多电能。

## 1 实验

### 1.1 纳米 $\text{SnO}_2$ 催化剂的制备

实验采用水热法合成纳米  $\text{SnO}_2$  催化剂, 具体过程如下:

分别称取 0.46 g  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  和 0.48 g  $\text{NaOH}$  分别溶于 20 mL 去离子水中, 搅拌 10 min。然后将  $\text{SnCl}_2$  溶液缓慢加入  $\text{NaOH}$  溶液中, 再向该混合液中加入 2 mmol TAPB, 超声 30 min。随后将所得溶液倒入 100 mL 的高压釜中(聚四氟乙烯内衬, 密封), 在 180 °C 下保温 12 h。反应完成后自然冷却至室温, 得黄棕色沉淀, 使用去离子水和乙醇分别离心洗涤, 最后在 80 °C 下干燥 6 h, 即得产物纳米  $\text{SnO}_2$  催化剂。

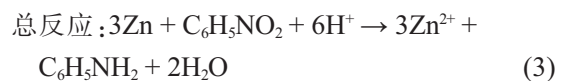
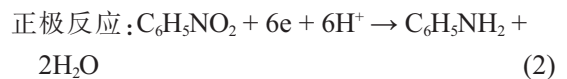
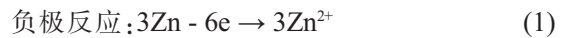
### 1.2 催化电极的制备

采用钛网为基材, 钛网使用前需经过预处理。首先, 在 30% 的氢氧化钠溶液中处理 1 h, 然后在 60 °C 下用 30% 硫酸酸洗 50 min, 最后用蒸馏水冲洗干净待用。称取一定量的纳米  $\text{SnO}_2$  催化剂, 分散在适量乙醇中, 再加入适量 PTFE 乳液(质量分数为 60%), 搅拌 1 h, 得催化剂匀浆。将上述催化剂匀浆均匀多次地涂覆在处理过的钛网上, 涂覆完成后将电极置于合肥科晶 KSL-1200X 箱式炉中进行热处理, 热处理温度为 400 °C, 热处理时间为 1 h, 即得催化电极。

### 1.3 电池反应

以 Cu 电极为负极, 制备的催化电极为正极。负极液为 245 g·L<sup>-1</sup> 氯化铵 + 37.5 g·L<sup>-1</sup> 氨基乙酸 + 150 g·L<sup>-1</sup> 醋酸钠 + 1.5 g·L<sup>-1</sup> 硫脲 + 1.25 g·L<sup>-1</sup> 聚乙

二醇水溶液, 正极液为 0.5 mol·L<sup>-1</sup> 的 HCl + 3.5 mol·L<sup>-1</sup> 的乙醇溶液。将 150 mL 负极液与 80 mL 正极液分别加入到对应的容器中, 开冷凝水进行冷凝回流, 用恒温水浴加热至 70 °C。称取适量的锌粉加入负极室, 将电池反应装置组装好, 正极液和负极液分别通过蠕动泵将其输入电池反应装置的正极室和负极室, 流速为 63 mL·min<sup>-1</sup>, 实验装置如图 1 所示。电极反应如下:



使用武汉蓝电 CT2001C 型蓝电电池测试系统, 控制电池在 1.25 mA·cm<sup>-2</sup>、2.5 mA·cm<sup>-2</sup>、3.75 mA·cm<sup>-2</sup>、5 mA·cm<sup>-2</sup>、60 mA·cm<sup>-2</sup> 等不同电流密度下放电并记录放电曲线。

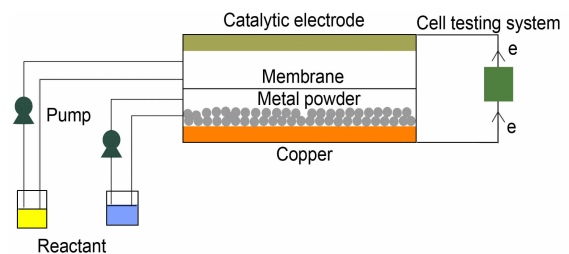


图 1 电池反应装置结构示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the cell reaction device

### 1.4 催化剂及电极的表征

使用德国蔡司 Sigma HD 场发射仪观察产物的形貌以及颗粒尺寸, 使用日本岛津公司 XRD-6100 型 X-射线衍射仪进行物相分析 ( $\text{Cu K}\alpha$  辐射, 管电压 60 kV, 扫描速率为 5°·min<sup>-1</sup>, 扫描范围 0°~90°)。

### 1.5 催化电极循环伏安性能测试

分别用平板铂电极与催化电极在空白溶液中和含有硝基苯的电解液中作循环伏安扫描测试。其中, 空白溶液为 0.5 mol·L<sup>-1</sup> HCl 乙醇溶液, 含硝基苯的电解液为 0.5 mol·L<sup>-1</sup>  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$  + 0.5 mol·L<sup>-1</sup> HCl 乙醇溶液, 扫描范围为 0~-1.5 V(vs. SCE), 扫描速率为 50 mV·s<sup>-1</sup>。

### 1.6 硝基苯还原产物分析

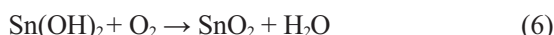
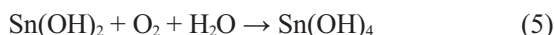
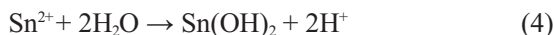
以一定电流密度恒流放电至一定电量, 对正

极还原产物进行产物测定. 首先对正极液进行萃取, 准确移取 5 mL 反应后的正极液于烧杯中, 用 1 mol·L<sup>-1</sup> 氢氧化钠溶液中和至 pH = 10 左右. 进行蒸馏以除去乙醇, 将其转移到分液漏斗中, 再加入适量的甲苯溶液进行萃取, 萃取过程要有力地不断震荡 0.5 h, 静置, 待明显分层并不再变化的时候收集有机相, 重复操作多次. 然后使用气相色谱-质谱联用仪对有机产物进行定性分析, 使用安捷伦 6890A 气相色谱仪对有机产物进行定量分析. 分析方法如下: 配制标准溶液, 绘制标准曲线, 稀释样品使其浓度在线性范围内, 从而定量样品中各种有机物的浓度. 气相色谱法测定条件为: 进样口温度为 250 °C, 色谱柱为 HP-5 毛细管色谱柱, 柱温采用程序升温的方式, 80 °C 维持 2 min, 以 10 °C·min<sup>-1</sup> 的速度升至 200 °C, 维持 2 min, 再以 20 °C·min<sup>-1</sup> 的速度升至 280 °C, 载气流量为 1 mL·min<sup>-1</sup>, 检测器为氢火焰检测器, 温度为 300 °C.

## 2 结果与讨论

### 2.1 反应条件对纳米 SnO<sub>2</sub> 形貌的影响

当 SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O 溶于水, Sn<sup>2+</sup> 水解生成 Sn(OH)<sub>2</sub> 白色沉淀, Sn(OH)<sub>2</sub> 在空气中氧化得到 Sn(OH)<sub>4</sub> 和 SnO<sub>2</sub> 见(1)-(3). 加入 OH<sup>-</sup> 后, Sn(OH)<sub>4</sub> 和 OH<sup>-</sup> 反应, 生成 Sn(OH)<sub>6</sub><sup>2-</sup>(4). 在水热过程中, 在高温高压下分解得到纳米氧化锡(5). SnO<sub>2</sub> 生成机理如下:



表面活性剂 TPAB 在水中解离成 TPA<sup>+</sup> 和 B<sup>-</sup> 离子, 在静电力的作用下溶液中的 Sn(OH)<sub>6</sub><sup>2-</sup> 与 TPA<sup>+</sup> 离子结合形成 TPA<sup>+</sup>-Sn(OH)<sub>6</sub><sup>2-</sup>. 水热过程中, TPA<sup>+</sup> 会优先吸附在纳米晶核的晶面上, 并改变晶核表面的稳定性、控制晶体的生长速率, 致使晶体能在不同的维度和方向上生长, 得到不同的形貌(图 2).

以 TPAB 为表面活性剂, 研究 NaOH 浓度、TPAB 与 SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O 的物质的量比、水热反应温度以及水热反应时间对 SnO<sub>2</sub>-TPAB 形貌的影响. 设计的正交实验因素和水平如表 1, 制备了 9 种不同的 SnO<sub>2</sub>-TPAB 催化剂, 并对催化剂进行表征, 结果如图 3 和 4.

由 SEM 照片(图 3)可看出, 1<sup>#</sup>-9<sup>#</sup> 为不同宽度和厚度的纳米片状颗粒, 其中 4<sup>#</sup> 催化剂颗粒厚度薄、宽度小. 从 XRD 谱图(图 4)可知, 所有衍射峰均符合四方相 SnO<sub>2</sub>(JCPDS 卡号: 41-1445)的衍射特征峰, 且衍射峰尖锐, 表明产物结晶度良好, 无杂质峰, 产物为纯 SnO<sub>2</sub>. 根据 Scherrer 公式  $d = 0.9\lambda / (\beta \cos\theta)$  计算晶体的尺寸, 结果见表 2. 由表 2

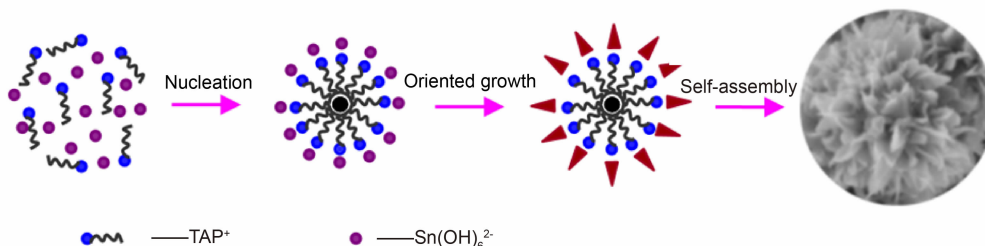


图 2 制备花状结构 SnO<sub>2</sub> 催化剂的形成过程示意图

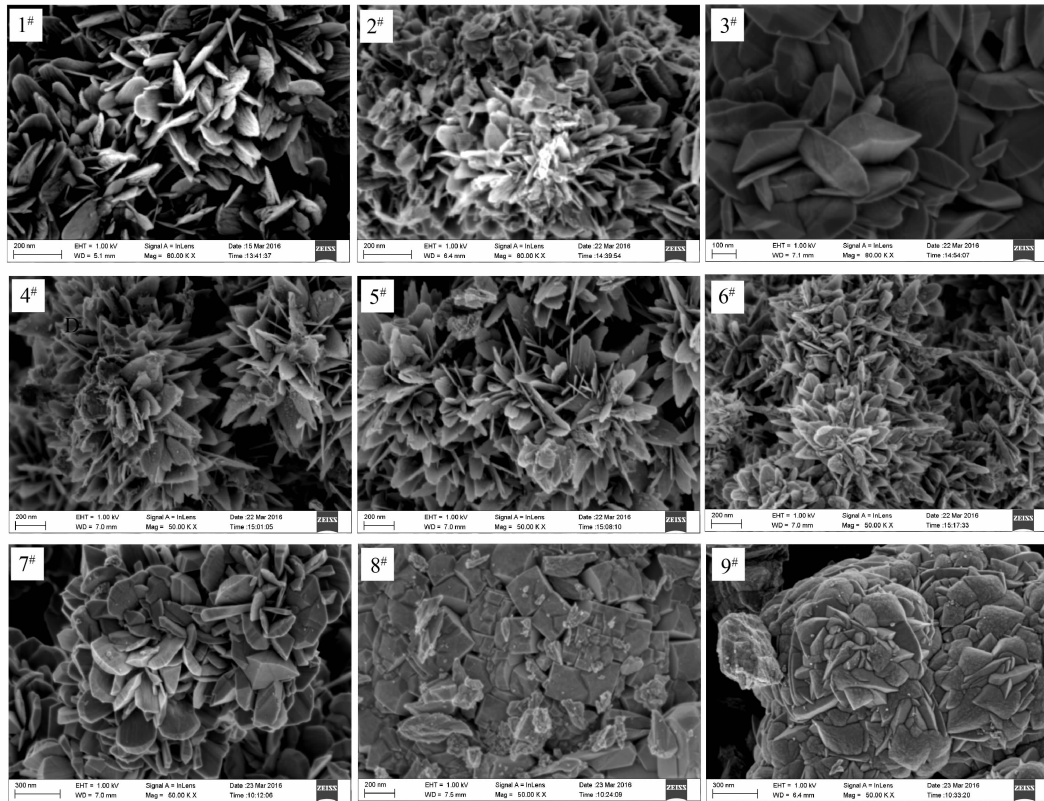
Fig. 2 Schematic illustration in formation process of the as-prepared nanosheets assembled flower-like SnO<sub>2</sub> architectures

表 1 正交实验表

Tab. 1 Orthogonal experiment

Parameter	Sign	Level one	Level two	Level three
$C_{\text{NaOH}}/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	A	0.6	0.5	0.65
$n_{\text{TPAB}}:n_{\text{SnCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}}$	B	1:1	0.5:1	1.5:1
Temperature/°C	C	180	160	200
Time/h	D	12	9	15



图3 不同条件制备的  $\text{SnO}_2$  催化剂 SEM 照片Fig. 3 SEM images of  $\text{SnO}_2$  catalyst prepared under different conditions

可知,影响  $\text{SnO}_2$  尺寸的主次因素依次为 NaOH 浓度、水热反应温度、反应时间、TPAB 与  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  的物质的量之比. 反应物浓度高、反应温度高会快速地促进  $\text{SnO}_2$  的生长,更容易形成粒径大的晶体. 反应时间长也会导致生成大颗粒,但其对进晶体生长影响较缓慢. 4<sup>#</sup> 催化剂的颗粒尺寸最小,纳米片的宽度、厚度亦较小. 由于组成、晶型相同时催化剂尺寸越小其性能越佳,故下文选择 4<sup>#</sup> 催化剂进行电极制备研究.

## 2.2 电极的表征

比较 2.1 中制备的 9 种催化剂,发现 4<sup>#</sup> 催化剂粒径最小,分散性最好. 以 4 号催化剂为原料制备催化电极考察  $\text{SnO}_2$  催化剂对硝基苯电还原的催化活性,制备的催化电极的 SEM 照片和 XRD 谱图见图 5. 从 SEM 照片中可以看出,催化剂的形貌与原来纳米片形貌相比有较大差异,但晶体的尺寸未有明显变化,这是由于在电极制备过程中加入其他辅助物质及高温处理改变了催化剂的形貌. 由 XRD 照片可知,所有衍射峰均符合四方相  $\text{SnO}_2$  的衍射特征峰,但(110)晶面衍射峰的强度较

原来相比有明显减弱,除此之外,在 XRD 图中出现了 Ti 的衍射特征峰,这归因于于催化剂未能均匀完整地覆盖钛基材. 根据 Scherrer 公式计算晶体大小,催化剂的尺寸为 16.7 nm.

## 2.3 电极放电性能测试

分别以平板 Pt 和制备的催化电极为正极,比较两种电极的放电性能. 电池在不同电流下恒电流放电过程中电压稳定,几乎成一条水平线. 因此最后得到的电流电压图由一个个平台构成,实验结果见图 6. 从图 6 中可见,两种电极对应电池的开路电压相差不大,电压随着电流密度的增大而减小,放电功率随着电流密度的增大先增大后减少,出现最大值. 铂电极在  $35 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  时放电功率最大,为  $12.5 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ ,而  $\text{SnO}_2$  电极则在  $40 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  时达到最大,最大为  $21.9 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ .  $\text{SnO}_2$  的放电功率一直优于 Pt 电极,表明  $\text{SnO}_2$  电极对硝基苯电还原的催化活性更高.

## 2.4 循环伏安性能测试

为考察制备的催化电极对硝基苯的还原活性,将催化电极分别在空白溶液和硝基苯溶液中

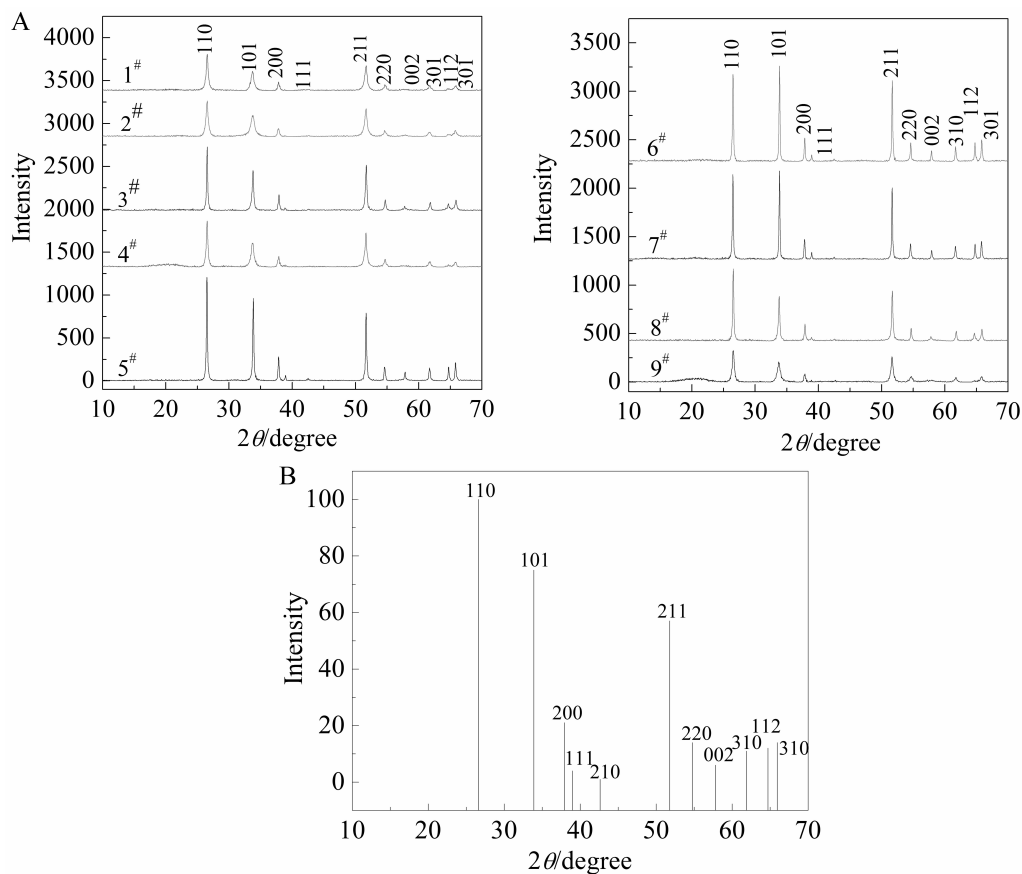


图 4 SnO<sub>2</sub> 催化剂 XRD 谱图(A. 不同条件制备的 SnO<sub>2</sub> XRD 谱图;B. SnO<sub>2</sub> 标准谱图)

Fig. 4 XRD patterns of SnO<sub>2</sub> (A. The XRD patterns of SnO<sub>2</sub> prepared under different conditions; B. The standard lines of SnO<sub>2</sub>)

表 2 正交实验结果表

Tab. 2 Results of orthogonal experiment

No.	A	B	C	D	Crystal size/nm	Shape description/width
1	1	1	1	1	41.7	100 nm nanosheets
2	1	2	2	2	23.6	84 nm nanosheets
3	1	3	3	3	41.1	375 nm nanosheets
4	2	1	2	3	17.3	125 nm nanosheets
5	2	2	3	1	23.2	137 nm nanosheets
6	2	3	1	2	20.1	125 nm nanosheets
7	3	1	3	2	44.5	300 nm nanosheets
8	3	2	1	3	45.4	250 nm hexahedron
9	3	3	2	1	41.3	80-310 nm nanosheets
X <sub>1</sub>	35.5	34.5	35.7	35.4		
Average X <sub>2</sub>	20.2	30.7	27.4	29.4		
X <sub>3</sub>	43.7	34.2	36.3	34.6		
Range	23.5	3.8	8.9	5.2		

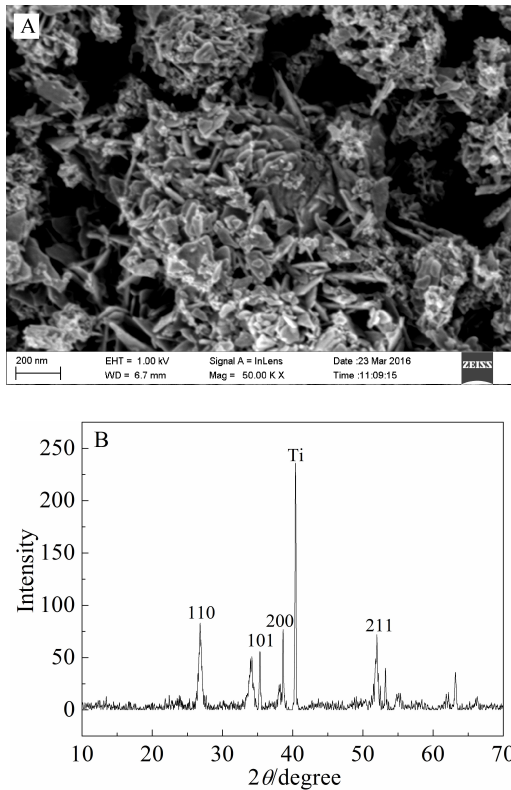


图 5 催化电极的 SEM 照片(A)和 XRD 谱图(B)  
Fig. 5 SEM image (A) and XRD pattern (B) of catalytic electrode

进行循环伏安测试, 测试结果见图 7. 从图中可以看出, 随着电位的增加, 电流也增加, 且催化电极和铂电极在硝基苯溶液中的响应电流均大于在空白溶液中的响应电流, 表明在电极表面都发生了硝基苯的还原. 在空白溶液和硝基苯溶液中, 催化电极的响应电流均小于铂电极, 这可能是由于铂电极的析氢电位比催化电极的低, 因此在铂电极上发生的析氢反应更加剧烈, 导致其响应电流大于催化电极的相应电流.

### 2.5 硝基苯还原产物分析

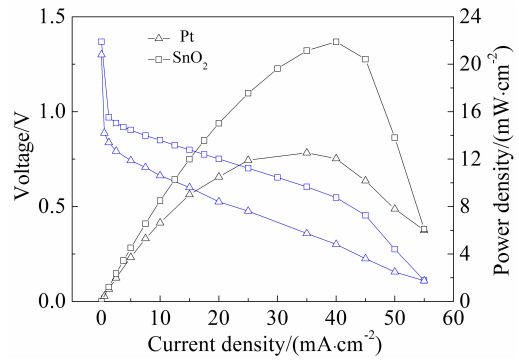


图 6 硝基苯在不同电极上的放电性能图  
Fig. 6 Discharge performance of nitrobenzene at different electrodes

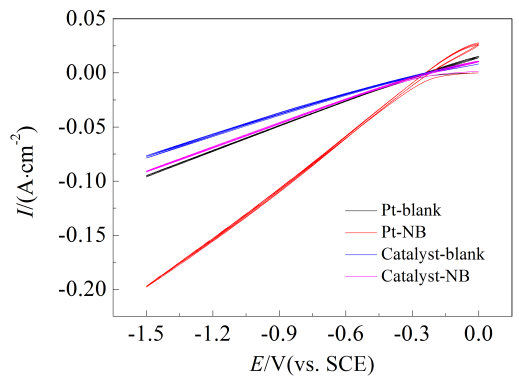


图 7 催化电极与铂电极在空白溶液和硝基苯溶液中的循环伏安图

Fig. 7 Cyclic voltammograms of the catalyst electrode and platinum electrode in the blank solution and nitrobenzene solution

Cu 电极为负极,  $\text{SnO}_2$  催化电极和平板铂电极为正极构建原电池反应器, 当电池的放电容量为  $2000 \text{ mA}\cdot\text{h}$  时, 对正极室物质进行分析检测, 结果见表 3. 由表 3 可知, 当电池的放电容量为  $2000 \text{ mA}\cdot\text{h}$  时, 硝基苯的转化率分别为 74% 和 60%, 主

表 3 放电  $2000 \text{ mA}\cdot\text{h}$  后各种物质的含量  
Tab. 3 The contents of various substances after discharge of  $2000 \text{ mA}\cdot\text{h}$

	<chem>c1ccc(cc1)[N+](=O)[O-]</chem>	<chem>Nc1ccccc1</chem>	<chem>Nc1ccc(Cl)cc1</chem>	<chem>Nc1ccc(Cl)cc1</chem>	<chem>Nc1ccc(OCC)cc1</chem>	<chem>Nc1ccc(OCC)cc1</chem>	<chem>Nc1ccc(Cl)cc1</chem>	<chem>Nc1ccc(cc1)/N=N/c2ccccc2</chem>
$\text{SnO}_2/\%$	26	8	0.8	36	0.8	25.6	0.24	2.4
$\text{Pt}/\%$	40.45	15.3	4.8	26	0.83	11.52	0.48	0.62

要产物为对氯苯胺、对乙氧基苯胺和苯胺。两种电极均以对氯苯胺的选择性最好，转化率分别为36%和26%。但对乙氧基苯胺而言， $\text{SnO}_2$ 催化电极的选择性约为平板铂电极的两倍，而平板铂电极对苯胺的选择性要高于催化电极。因此，催化电极对硝基苯电还原催化活性要优于平板铂电极。

### 3 结 论

通过水热法制备了纳米氧化锡催化剂及相应的催化电极。与平板铂电极相比，对硝基苯电还原具有更高的催化活性和硝基苯转化率，主要还原产物为苯胺、对氯苯胺和对乙氧基苯胺，对位异构产物选择性高，得到的电能更多。与其他化学还原工艺相比，以纳米氧化锡催化电极用于锌还原硝基苯的原电池反应更绿色环保，而且能够获得更多的电能。

### 参考文献 (References):

- [1] Ge J P, Wang J, Zhang H X, et al. High ethanol sensitive  $\text{SnO}_2$  microspheres[J]. *Sensors & Actuators B Chemical*, 2006, 113(2): 937-943.
- [2] Wang H Z, Liang J B, Fan H, et al. Synthesis and gas sensitivities of  $\text{SnO}_2$  nanorods and hollow microspheres [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2008, 181(1): 122-129.
- [3] Leite E R, Weber I T, Longo E, et al. A new method to control particle size and particle size distribution of  $\text{SnO}_2$  nanoparticles for gas sensor applications[J]. *Advanced Materials*, 2000, 12(13): 965-968.
- [4] Wang L W, Wang S R, Wang Y S, et al. Synthesis of hierarchical  $\text{SnO}_2$  nanostructures assembled with nanosheets and their improved gas sensing properties[J]. *Sensor and Actuators B: Chemical*, 2013, 188: 85-93.
- [5] Wang W W, Zhu Y J, Yang L X. Nanosheets: Hydrothermal preparation, formation mechanism, and photocatalytic properties[J]. *Advanced Functional Materials*, 2007, 17(1): 59-64.
- [6] Lou X W, Wang Y, Yuan C L, et al. Template-free synthesis of  $\text{SnO}_2$  hollow nanostructure with high lithium storage capacity[J]. *Advanced Materials*, 2006, 18(17): 2325-2329.
- [7] Li X F, Meng X B, Liu J, et al. Tin oxide with controlled morphology and crystallinity by atomic layer deposition onto graphene nanosheets for enhanced lithium storage[J]. *Advanced Functional Materials*, 2012, 22(8): 1647-1654.
- [8] Wang H, Liang Q Q, Wang W J, et al. Preparation of flower-like  $\text{SnO}_2$  nanostructures and their applications in gas-sensing and lithium storage[J]. *Crystal Growth & Design*, 2011, 11: 2942-2947.
- [9] Li Y M, Lv X, Lu J, et al. Preparation of  $\text{SnO}_2$ -nanocrystal/graphene-nanosheets composition and their lithium storage ability[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 114(49): 21770-21774.
- [10] Wang C, Zhou Y, Ge M Y, et al. Large-scale synthesis of  $\text{SnO}_2$  nanosheets with high lithium storage capacity [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132(1): 46-47.
- [11] Lee K T, Lytle J C, Ergang N S, et al. Synthesis and rate performance of monolithic macroporous carbon electrodes for lithium-ion secondary batteries[J]. *Advanced Functional Materials*, 2005, 15(4): 547-556.
- [12] Liu J, Huang J M, Hao L L, et al.  $\text{SnO}_2$  nanospheres/graphene hybrid for high performance lithium ion battery anodes[J]. *Ceramics International*, 2013, 39(8): 8623-8627.
- [13] Wang M S, Lei M, Wang Z Q, et al. Scalable preparation of porous micron  $\text{SnO}_2/\text{C}$  composites as high performance anode material for lithium ion battery[J]. *Journal of Power Sources*, 2016, 309: 238-244.
- [14] Kwon C W, Campet G, Portier J, et al. A new single molecular precursor route to fluorine-doped nanocrystalline tin oxide anodes for lithium batteries[J]. *International Journal of Inorganic Materials*, 2001, 3(3): 211-214.
- [15] Ha H W, Kim K, Borniol M D, et al. Fluorine-doped nanocrystalline  $\text{SnO}_2$  powders prepared via a single molecular precursor method as anode materials for Li-ion batteries[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2006, 179(3): 702-707.
- [16] Hui C C, Chen S Y. Hydrothermal synthesis of  $\text{SnO}_2$  nanoparticles and their gas-sensing of alcohol[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2007, 111(20): 7256-7259.
- [17] Mali S S, Shim C S, Kim H, et al. Hierarchical  $\text{SnO}_2$  microspheres prepared by hydrothermal process for efficient improvement of dye-sensitized solar cell properties [J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2015, 17(12): 1-13.
- [18] Sudhparimala S, Vaishnavi M. Biological synthesis of nano composite  $\text{SnO}_2$ -ZnO-Screening for efficient photocatalytic degradation and antimicrobial activity[J]. *Materials Today: Proceedings*, 2016, 3(6): 2373-2380.
- [19] Moghadam L N, Karimabad A E B, Niasari M S, et al. Synthesis and characterization of  $\text{SnO}_2$  nanoparticles prepared by a facile precipitation method[J]. *Journal of Nanostructures*, 2015, 7(5): 47-53.
- [20] Liu B, Guo Z P, Du G D, et al. *In situ* synthesis of ultra-fine, porous, tin oxide-carbon nano-composites via a molten salt method for lithium-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2010, 195(16): 5382-5386.



- [21] Wang Y, Lee J Y, Chen B H. Microemulsion syntheses of Sn and SnO<sub>2</sub>-graphite nanocomposite anodes for Li-ion batteries[J]. *Journal of Vegetation Science*, 2004, 15(4): 744-760.
- [22] Gu L G N(古丽戈娜), Nu R M G L(努热曼古丽), Zhang W H(张文河), et al. The study on using sea-urchin like SnO<sub>2</sub> nano-spheres catalyst and its effect of CO<sub>2</sub> on the performance of electrochemical reduction[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae(环境科学学报)*, 2016, 34(3): 102-106.
- [23] Yang R, Gu Y, Li Y, et al. Self-assembled 3-D flower-shaped SnO<sub>2</sub> nanostructures with improved electrochemical performance for lithium storage[J]. *Acta Materialia*, 2010, 58(3): 866-874.
- [24] Gao G, Tao Y, Jiang J Y. Environmentally benign and selective reduction of nitroarenes with Fe in pressurized CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O medium[J]. *Green Chemistry*, 2008, 10(4): 439-441.
- [25] Jiang H F, Dong Y S, et al. Water as a direct hydrogen donor in supercritical carbon dioxide: A novel and efficient Zn-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> system for chemoselective reduction of nitrobenzenes to anilines[J]. *Chinese Journal of Chemistry*, 2008, 26(26): 1407-1410.
- [26] You H, Wu D H, Yao J, et al. Photo-degradation of the nitrobenzene in water[J]. *Journal of Safety and Environment*[J]. 2008, 8(2): 16-19.
- [27] Ma C A, Tong S P, Gao X P, et al. Electrosynthesis of 3,5-Dichloroaniline[J]. *Chinese Journal of Organic Chemistry*, 1998, 18(4): 224-231.
- [28] Li Y T, Yang Y, Sun Y X, et al. A novel reaction system for cogeneration of chemicals and electric energy by electrochemical reduction of nitrobenzene with iron[J]. *International Journal of Electrochemical Science*, 2016, 11: 3502-3511.

## Electrocatalysis of Nano-Tin Dioxide in the Battery Reaction of Zinc-Nitrobenzene

TU Xu-guo<sup>1,2</sup>, MA Xiang-yu<sup>1,2</sup>, HE Rui-nan<sup>1,2</sup>, WANG Xiao-juan<sup>3</sup>,  
LING Chen<sup>1,2,4</sup>, SUN Yun-xia<sup>1,2,4</sup>, CHEN Song<sup>1,2\*</sup>

(1. *Department of Chemistry and Chemical Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, Jiangsu, China*;  
2. *Department of Chemistry and Chemical Engineering, Yancheng Institute of Technology, Yancheng 224051, Jiangsu, China*; 3. *Inspection and Quarantine Science and Technology Research Institute of Ningbo, Ningbo 315012, Zhejiang, China*; 4. *Jiangsu Sopus Co. Ltd, Zhenjiang 212013, Jiangsu, China*)

**Abstract:** The tin dioxide (SnO<sub>2</sub>) nanoparticles were synthesized by using a simple hydrothermal route in the presence of tetrapropyl ammonium bromide (TPAB) as a surfactant. Accordingly, the titanium mesh based SnO<sub>2</sub> catalyst electrode was prepared. The morphologies and structures of SnO<sub>2</sub> nanostructures were characterized by scanning electron microscopy and X-ray diffraction spectrometry. The influences of reactant concentration, reaction temperature and time on the morphology of the products were investigated in detail. The electrocatalytic performance of SnO<sub>2</sub> for the reduction of nitrobenzene with zinc was studied. Possible formation process and growth mechanism for such hierarchical SnO<sub>2</sub> nanostructures have been proposed based on the experimental results. The results showed that when the concentration of NaOH was 0.5 mol·L<sup>-1</sup>, the hydrothermal reaction temperature was 160 °C, hydrothermal reaction time was 9 h, the as-prepared SnO<sub>2</sub> catalyst appeared thorny spheric particles consisting of nanosheets with the particle size as small as 17 nm. Compared with Pt electrode, the catalyst electrode exhibited higher catalytic activity toward the electrochemical reduction of nitrobenzene. The conversion rate of nitrobenzene was up to 74% and the maximum discharge power density was 21.9 mW·cm<sup>-2</sup>, which are much better than those with platinum electrode. The main reduction products of nitrobenzene were aniline, *p*-phenetidine and *p*-chloroaniline.

**Key words:** nano-tin dioxide; electrocatalysis; zinc-nitrobenzene; reduction