



有机体系中纳米 $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ 修饰电极的制备及电催化活性

朱传高* 王凤武

(淮南师范学院化学系, 淮南 232001)

关键词: 乙二醇; 纳米 $\text{ZrO}_2/\text{TiO}_2$ 电极; 掺杂; 电催化

中图分类号: O612.4; O614.41+2

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2008)05-0813-05

Electro-catalytic Activity and Preparation of Nano-crystalline $\text{ZrO}_2/\text{TiO}_2$ Modified Electrode in Organic System

ZHU Chuan-Gao* WANG Feng-Wu

(Department of Chemistry, Huainan Normal College, Huainan, Anhui 232001)

Abstract: The complexes $\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})_2$ and $\text{Zr}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})_2$ were directly synthesized by using $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ dissolution in 50 mL flask. The nano- $\text{ZrO}_2/\text{TiO}_2$ powders were prepared by a direct sol-gel synthesis using the above solution and followed by drying at 400 °C for 2 h. The complexes were characterized by FTIR and ^1H NMR. XRD and TEM were used to investigate the structure of nano- $\text{ZrO}_2/\text{TiO}_2$. The results show that the complexes containing $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ group could prevent the precursor from agglomeration and sintering during the hydrolysis and calcination process. The $\text{ZrO}_2/\text{TiO}_2$ powders of 20~35 nm was thus obtained in a high purity. The highly active nano- $\text{ZrO}_2/\text{TiO}_2$ modified electrode was prepared by using daubing and calcination. The electro-catalytic activities of this electrode in $(\text{COOH})_2$ were investigated. The discharge current of nano- $\text{ZrO}_2/\text{TiO}_2$ electrode increased obviously. In preparative electrolysis under optimal conditions, the average yield and current efficiency for HOOC-CHO were 84.7% and 91.6 %, respectively.

Key words: $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$; nano- $\text{ZrO}_2/\text{TiO}_2$ electrode; intermixing; electro-catalysis

电催化技术以其可控制性强、反应条件温和、设备占地面积小、可以与其它方法相结合等诸多优点而日益引起人们的广泛关注^[1]。纳米 TiO_2 膜电极具有独特的光电性质和电化学性质,且纳米 TiO_2 膜在酸碱中的稳定性好。 ZrO_2 是一种多功能材料,特别是在催化领域中表现出独特的催化活性和选择性,介孔 ZrO_2 具有较高的比表面积,因而被认为是最具潜力的催化剂及催化剂载体。过渡金属 Ti, Zr, Ta 等的电负性较低、配位数较高,因而其醇盐稳定性较

差,很容易与水快速反应生成沉淀。因此,溶胶-凝胶法制备 $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ 的关键是制备稳定的溶胶^[2-4]。具有特殊微观结构的纳米级的 TiO_2 和 ZrO_2 掺杂改性研究尚未见报道。

本工作采用钠金属在乙二醇溶液中合成钠醇盐,然后制备醇盐配合物 $\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})_2$ 、 $\text{Zr}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})_2$,将含有配合物的有机溶液直接经 Sol-gel 制备纳米 TiO_2 掺杂 ZrO_2 粉体,采用 XRD, TEM 表征纳米 ZrO_2 。在较低合成温度下把催化活性高的

收稿日期:2007-11-08。收修改稿日期:2008-01-28。

安徽省高等学校科研项目(No.KJ2007B162,KJ2007B339ZC),安徽省自然科学基金重点项目(No.070414270X)。

*通讯联系人。E-mail:zhucg88@126.com

第一作者:朱传高,男,36岁,安徽滁州人,讲师,硕士;研究方向:主要从事纳米材料合成及电化学研究。

纳米微粒 ZrO_2 和 TiO_2 结合起来制备高活性纳米 $\text{ZrO}_2/\text{TiO}_2$ 电极,提高了 TiO_2 电极的催化活性。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

试剂均为分析纯,石英亚沸蒸馏水,实验室自制;金属钠经除油、活化后待用。磁力搅拌仪,真空抽滤泵。锆配合物的化学结构利用 Nicolet 公司 AVATAR360 型傅立叶变换红外光谱仪(FTIR)测定, KBr 压片,直径为 13 mm,用量约 2.0 mg,收集范围 $400\sim 4000\text{ cm}^{-1}$,分辨率为 4 cm^{-1} ,收集 10 次。核磁共振谱图采用 EM-3601 型核磁共振仪测定。采用日本 SHIMADZU 公司制造的 XD-3A 衍射仪检测纳米 ZrO_2 微晶的结构, $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda=1.5406\text{ nm}$), 35 kV $\sim 25\text{ mA}$,速度为 $4^\circ\cdot\text{min}^{-1}$ 。在 HITACHI H-600 电子透射显微镜上测试纳米 ZrO_2 粉体的基本形貌(以无水乙醇为分散剂,超声震荡约 15 min 后分析)。

1.2 电极制备方法与性能测试

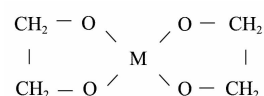
纳米 TiO_2 掺杂 ZrO_2 粉体的制备:将 50 mL 圆底烧瓶充分干燥,然后加入 30 mL $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$,在液氮冷却下加入 1.0 g 金属钠。等金属钠完全反应后,在磁力搅拌下加入 0.51 g ZrCl_4 和 1.65 g TiCl_4 。静置 30 min 后,在氩气保护下抽滤,得到含有 $\text{Zr}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})_2$ 和 $\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})_2$ 的乙二醇溶液。向溶液中加入 0.3 mL 左右稀氨水(1:10, V/V),强烈搅拌 2 h 后电解液形成胶状物。放置陈化,得到具有弹性的胶体,真空加热干燥 24 h,得到分散的粉体。将此粉体在 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 燃烧 2 h,得到纳米 $\text{ZrO}_2/\text{TiO}_2$ 粉体。

纳米 $\text{ZrO}_2/\text{TiO}_2$ 膜电极的制备与测试:将 Ti 丝经砂纸打磨去油后,放入 HF 和 HCl 的混合溶液(物质的量比 1:1)中进行表面浸蚀,再经无水乙醇清洗并晾干。采用提拉法将上述电解液形成的胶状物涂覆在 Ti 表面,自然干燥后红外灯下加热干燥 30 min,置于马弗炉中恒温 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧 30 min,自然冷却后取出。上述过程重复操作 5 次,即制成 Ti 基纳米 TiO_2 掺杂 ZrO_2 膜电极。电解还原草酸在三室离子膜电解槽中进行,中间为阴极室,两边为阳极室, nano- $\text{ZrO}_2/\text{TiO}_2$ 片状膜电极作阴极,阳极为 DSA 电极,用 8511B 型恒电位仪控制电位电解,电解温度 $20\sim 40\text{ }^\circ\text{C}$ 。阴极液为 $0.2\sim 0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}(\text{COOH})_2+1.0\sim 2.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ H}_2\text{SO}_4$ 溶液,阳极液为 $1.0\sim 2.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ H}_2\text{SO}_4$ 溶液。电解产物用 NaOH 标准液与 Na_2SO_3 溶液测定。

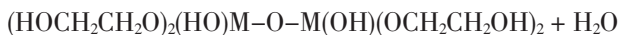
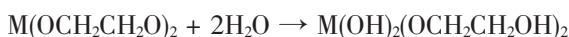
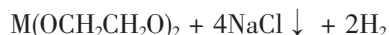
2 结果与讨论

2.1 前驱体与纳米 $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ 粉体的制备

钛、锆醇盐配合物的乙二醇溶液呈淡黄色,可以稳定存在。将溶液减压蒸馏浓缩后,析出淡黄色晶体 $\text{Zr}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})_2$ 和 $\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})_2$ 。所得晶体混合物经红外光谱分析得出,在 $1270\sim 1150\text{ cm}^{-1}$ 出现了 C-O 键伸缩振动的吸收峰,为一宽峰;在 735 cm^{-1} 以下有 Zr-O 键的振动吸收峰;在 714 cm^{-1} 处出现 Ti-O 键的振动吸收峰。经核磁共振 $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3, 300\text{ MHz})$ 分析得出 δ : 3.57(t, $J=7.2\text{ Hz}$, 8H); 3.51(t, $J=7.4\text{ Hz}$, 8H)。这表明金属离子与乙二醇氧负离子形成稳定的五元环状螯合物,起到稳定金属醇盐的作用^[5,6]。结合反应原理可以得出前驱体的结构如下(M 为 Zr, Ti):



这种结构可以有效克服水解过程中硬团聚现象,得到结构疏松分散的粉体。产物熔点 $212\sim 213\text{ }^\circ\text{C}$ 。经元素分析得出,分析值(计算值)/%: Zr 10.31(10.39), Ti 21.54(21.68), C 27.02(27.16), H 4.71(4.56), 符合 $\text{Zr}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})_2$ 表达式的元素含量。经初步推断, TiCl_4 和 ZrCl_4 反应原理相同,反应原理为:



在室温下,将含有 $\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})_2$ 、 $\text{Zr}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})_2$ 的乙二醇溶液进行水解,醇盐总浓度低于 $0.04\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时难以水解成胶;但醇盐浓度大于 $0.35\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$,溶液因水解过快而形成沉淀,颗粒粒径迅速增大,进而影响粉体的性能。实验发现,溶液浓度为 $0.18\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右有利于高质量凝胶的生成。前驱体经过滤、水解、干燥后得到干凝胶粉体。通过电子透射显微镜分析得出:干凝胶粉体平均粒径在 20 nm 左右。这是由于环状螯合物稳定性很强,位阻空间较大,水解时可有效抑制胶体的团聚。同时乙二醇在干燥时挥发,使粉体间产生空隙,阻止了粉体的团聚。干燥后粉体的 XRD 图表明,产物在 30.56° 、 35.23° 、 50.68° 、 60.35° 处出现了清晰的 ZrO_2 特征衍射峰,与标准卡片 PDF(27-0997)基本相符。 2θ 值分别为

25.27°、37.78°、48.07°、55.06°时出现了清晰的 TiO_2 晶体特征峰,峰位置与标准卡片(PDF 21-1272)完全吻合。

利用差热-热重分析可以了解在不断升温过程中干凝胶粉的变化情况^[7]。图 1(A)、(B)分别为干凝胶的热重分析、差热分析曲线。从图中可以看出,热失重过程可以分为 3 个阶段。第 1 阶段质量损失为 22.4%,其中在 73.2 °C 有 1 个吸热峰,这是凝胶粉内部剩余水分以及少量乙二醇的挥发;在 133.1 °C 有 1 个放热峰,这是由于剩余乙二醇燃烧引起的,属于放热反应。在 211.6 °C 有 1 个吸热峰,这是部分醇盐配合物中的配位基团分解产生的,其中质量损失为 19.7%。在 355.2 °C 出现 1 个很强的放热峰,质量损失为 11.9%,这主要是由于醇盐配合物中的配位基团的燃烧,使粉体成为疏松多孔的结构。在 400 °C 之后质量损失极小,产物中离子间进一步键合,形成纳米 TiO_2 掺杂 ZrO_2 粉体。所以煅烧的适宜温度为 400 °C。

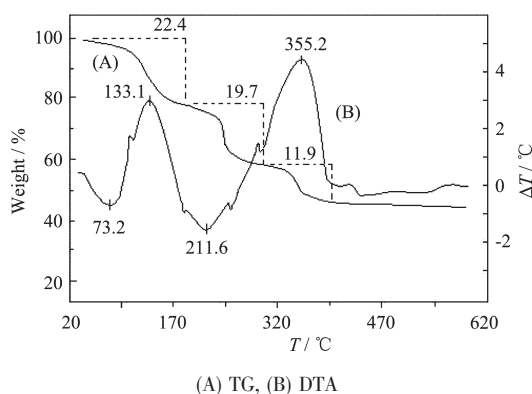


图 1 干凝胶的热重-差热分析曲线

Fig.1 TG-DTA curves for the xerogel

2.2 纳米 TiO_2 掺杂 ZrO_2 修饰电极的结构表征

采用提拉法将上述溶胶涂覆在 Ti 表面,置于马弗炉中恒温 400 °C 煅烧 30 min。经过 5 次重复操作后,即可制成纳米 $\text{ZrO}_2/\text{TiO}_2$ 膜电极,厚度约为 0.1 mm。图 2 为膜电极的 X 射线衍射图。 2θ 值分别为 30.51°、35.19°、50.69°、60.34°时出现了清晰的 ZrO_2 晶体特征峰,分别对应与 ZrO_2 的(111)、(200)、(220)和(311)晶面峰,与标准卡片(PDF No.27-0997)完全吻合。 2θ 值分别为 25.26°、37.79°、48.07°、55.08°、62.69°时出现了清晰的 TiO_2 晶体特征峰,分别对应与 TiO_2 的(101)、(004)、(200)、(211)和(204)晶面峰,峰位置与峰强度与标准卡片(PDF No.21-1272)完全吻合。说明纳米 $\text{ZrO}_2/\text{TiO}_2$ 膜电极中 ZrO_2 与 TiO_2 处于

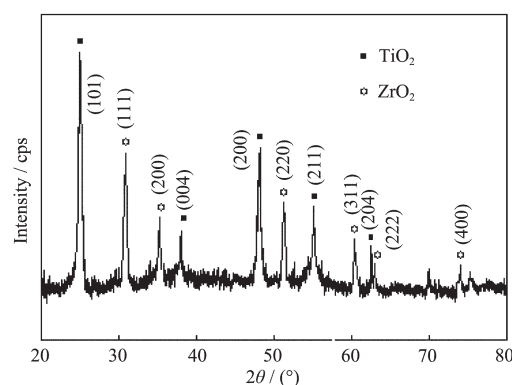


图 2 纳米 $\text{ZrO}_2/\text{TiO}_2$ 的 X 射线粉末衍射图

Fig.2 XRD pattern of the nanometer $\text{ZrO}_2/\text{TiO}_2$
(Calcined at 400 °C)

掺杂分散状态,样品的衍射峰有明显的宽化现象,表明粒径较小。电极材料晶化较为完全,呈单分散结构。

图 3 为干凝胶在 400 °C 煅烧 2 h 时所得纳米 $\text{ZrO}_2/\text{TiO}_2$ (物质的量比 $\text{Zr}:\text{Ti}=1:4$)放大 10 万倍的晶粒形貌图。从图片上可以看到,粉体的颗粒尺寸分布比较均匀,粒径在 20~35 nm 左右。根据电镜测量得出,粒径在 10~20 nm、20~30 nm、30~40 nm 含量分别为 8%、63%、24%,表明 400 °C 煅烧后颗粒粒径分布较集中,没有产生严重的团聚现象。这是由于干凝胶中含有一定量有机体,在煅烧过程中有机体分解产生许多空隙,抑制了粉体团聚的形成,从而使所得的纳米粉体粒径较小。

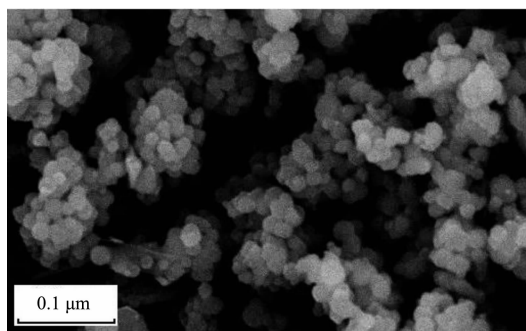


图 3 纳米 $\text{ZrO}_2/\text{TiO}_2$ 的 TEM 照片

Fig.3 TEM micrograph of the nanometer $\text{ZrO}_2/\text{TiO}_2$
(calcined for 2 h at 400 °C)

2.3 纳米 TiO_2 掺杂 ZrO_2 修饰电极的电催化活性

表 1 是 nano- $\text{ZrO}_2/\text{TiO}_2$ 膜电极在阴极液为 0.2~0.5 mol·L⁻¹(COOH)₂+1.0~2.0 mol·L⁻¹ H₂SO₄ 溶液中的电催化实验。可以看出,酸性增强有利于提高电极的催化性能,这是由于 H⁺参与电极反应,有利于 Ti_2O_3 、 $\text{Ti}(\text{OH})_3$ 的生成^[8]。电极电极反应为:

表 1 纳米 $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ 电极电解合成乙醛酸Table 1 Electro-synthesizing HOOC-CHO by the $\text{Ti/nano-ZrO}_2\text{-TiO}_2$ electrode

Electrode / n	Temperature / $^{\circ}\text{C}$	Voltage / V	Current / $(\text{A} \cdot \text{m}^{-2})$	Anode solution $\text{H}_2\text{SO}_4 / (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	Cathode solution $(\text{COOH})_2+$ $\text{H}_2\text{SO}_4 / (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	Product ratio/ $\%$	Current efficiency / $\%$
TiO_2	20	3.0	85.7	1.0	0.2; 1.0	69.8	78.7
TiO_2	30	4.0	116.5	2.0	0.5; 2.0	76.6	82.5
TiO_2	40	5.0	149.2	2.0	0.2; 2.0	67.1	76.7
$\text{ZrO}_2/\text{TiO}_2$	20	3.0	89.4	1.0	0.2; 1.0	76.5	86.1
$\text{ZrO}_2/\text{TiO}_2$	30	4.0	120.7	2.0	0.5; 2.0	84.7	91.6
$\text{ZrO}_2/\text{TiO}_2$	40	5.0	156.8	2.0	0.2; 2.0	74.3	83.2



图 4 是 $\text{nano-ZrO}_2/\text{TiO}_2$ 膜电极在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} (\text{COOH})_2 + 2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中的扫描曲线。在 -1.2 V 以下出现氢气析出,同时反应(3)速度加快,有利于草酸的还原。酸性增加对合成乙醛酸是有利的。

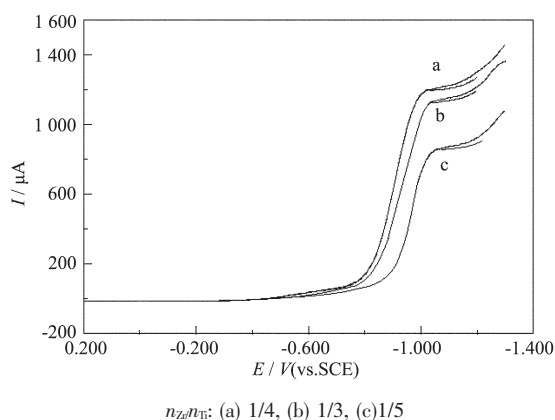
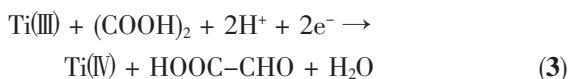


图 4 纳米 $\text{ZrO}_2/\text{TiO}_2$ 电极在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} (\text{COOH})_2 + 2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中的扫描曲线($100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$)

Fig.4 Scanning curve of the $\text{nano-ZrO}_2/\text{TiO}_2$ electrode in $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} (\text{COOH})_2 + 2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ solution

因此,草酸还原反应速度主要取决于草酸的浓度以及膜中 Ti(IV) 和 Ti(III) 的浓度,即膜中 Ti(III) 活性点的多少。同时,从 $\text{ZrO}_2/\text{TiO}_2$ 电极中 Zr 的含量对催化性能的影响可以看出: Zr 的含量增加有利于提高电极的催化性能。但 $\text{Zr}:\text{Ti}$ (物质的量)达到 1:3 时电流有所降低,这可能是 Zr 的含量过大引起电极的紧密性降低,从而使单位面积的活性点减少。

由于锆金属与钛同属于 IVB 族元素,因而结构较为相似,当 $n_{\text{Zr}}:n_{\text{Ti}}=1:4$ 时可以形成紧密的电极材料。同时锆金属电化学性能比较活泼,氧化性能高于

钛金属,故掺杂一定量的 ZrO_2 粉体的电极,放容量明显增大,电极的催化性能可以得到明显改善。 ZrO_2 的电极反应过程与(1)、(2)类似。使用纳米 $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ 膜电极间接电还原草酸为乙醛酸,经五批实验平均产率和电流效率分别为 84.7%(SD:1.23; RSD%:1.45)和 91.6%(SD:2.03; RSD%:2.21)。纳米 $\text{ZrO}_2/\text{TiO}_2$ 电极($n_{\text{Zr}}:n_{\text{Ti}}=1:4$)经 2 h 不间断扫描和 5 次电解实验后,未发现有膜的脱落或溶解,电极结构稳定,电催化活性保持不变。电极连续使用 50 h 后,电流密度约为初始时的 91%。

另外, $\text{nano-ZrO}_2/\text{TiO}_2$ 膜电极受酸中阴离子种类的影响较小。通过线性扫描观察纳米 $\text{ZrO}_2/\text{TiO}_2$ 电极在 $c_{\text{H}^+} \leq 6.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 介质中的阳极行为,不发生阳极溶解。因此,纳米 $\text{ZrO}_2/\text{TiO}_2$ 催化电极对溶液介质的选择范围较宽。

3 结论

通过金属醇盐溶胶-凝胶法得到高活性的纳米 $\text{ZrO}_2/\text{TiO}_2$ 修饰电极,颗粒平均尺寸为 20~35 nm。通过膜电极在阴极液为 $0.2 \sim 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} (\text{COOH})_2 + 1.0 \sim 2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中的电催化研究发现,纳米 $\text{ZrO}_2/\text{TiO}_2$ 膜电极的放电电流较大,电还原草酸为乙醛酸,收率和电流效率分别达 84.7% 和 91.6%,这对合成乙醛酸以及掺杂膜电极的应用有重要的意义。

参考文献:

- [1] LI Di(李 获). *Electrochemistry Principle* (电化学原理). Beijing: Beijing Aerospace University Press, 1998.416
- [2] ZHU Chuan-Gao(朱传高), CHEN Yong-Hong(陈永红), CHU Dao-Bao(褚道葆). *Chinese. J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, 2005,21(6):919~924
- [3] SUN Ji-Hong(孙继红), Gong Yan-Jun(巩雁军), FAN Wen-Hao(范文浩), et al. *Chem. J. Chinese Universities (Gaodeng*

- Xuexiao Huaxue Xuebao*), **2000**,**21**:95~99
- [4] CHU Dao-Bao(褚道葆), SHEN Guang-Xia(沈广霞), ZHOU Xin-Fu (周幸福), et al. *Chem. J. Chinese Universities (Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **2002**,**23**(4):678~681
- [5] Errington R J, Ridland J, Clegg W. *Polyhedron*. **1998**,**5**:659~665
- [6] Masahiro T, Junko W, Toshifumi M. *J. Sol-Gel Sci. Techno.*, **1999**,**15**:93~98
- [7] ZHU Chuan-Gao (朱传高), WANG Feng-Wu(王凤武), CHU Dao-Bao(褚道葆). *Chinese. J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2007**,**23**(2):335~338
- [8] Anson F, Translated by GAO Xiao-Xia(高小霞). *Electrochemistry and Electro-analytic Chemistry*(电化学和电分析化学). Beijing: Peking University Press, **1983**.7~30