

纳米 TiO₂ 膜修饰电极异相电催化还原马来酸

顾家山^a 褚道葆^{*, a} 周幸福^a 沈广霞^b

(^a 安徽师范大学化学与材料科学学院 芜湖 241000)

(^b 厦门大学化学系 厦门 361005)

摘要 通过电化学合成前驱体和溶胶-凝胶法在 Ti 表面修饰一层纳米 TiO₂ 膜, SEM, XRD 测试表明晶型为锐钛矿型, 晶粒平均尺寸为 25 nm. 采用循环伏安法、循环方波伏安法和电解合成法研究了纳米 TiO₂ 膜电极在硫酸介质中的氧化还原行为以及对马来酸(maleic acid)还原的电催化活性. 结果表明, 纳米 TiO₂ 膜电极在阴极扫描时有两对可逆氧化还原峰, 可逆半波电位 $E_{1/2}^r$ 分别为 -0.53 V 和 -0.92 V (vs. SCE, 扫描速度 0.05 V·s⁻¹), 对应于 TiO₂/Ti₂O₃ 和 TiO₂/Ti(OH)₃ 两个氧化还原电对的电催化过程. 其中 TiO₂/Ti₂O₃ 电对对马来酸具有异相电催化还原活性, 纳米 TiO₂ 膜中的 Ti^{IV}/Ti^{III} 氧化还原电对作为媒质间接电还原马来酸为丁二酸(butane diacid), 反应机理为电化学偶联随后化学催化反应(EC)机理.

关键词 纳米 TiO₂ 膜电极, 电催化, 循环伏安, 马来酸, 丁二酸

Heterogeneous Electrocatalytic Reduction of Maleic Acid on Nanocrystalline TiO₂ Film Modified Ti Electrode

GU, Jia-Shan^a CHU, Dao-Bao^{*, a} ZHOU, Xing-Fu^a SHEN, Guang-Xia^b

(^a College of Chemistry and Materials Science, Anhui Normal University, Wuhu 241000)

(^b Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005)

Abstract The precursor Ti(OEt)₄ was prepared by anodic dissolution of metallic titanium in absolute ethanol and direct hydrolysis to prepare nanocrystalline TiO₂ film on titanium electrode (Ti/nanocrystalline TiO₂) by a sol-gel process. SEM and XRD were used to characterize the structure of nanocrystalline TiO₂ film (anatase, 25 nm). Redox behavior and electrocatalytic activities of the Ti/nanocrystalline TiO₂ electrode were investigated by cyclic voltammetry (CV) and cyclic voltammetry square wave voltammetry (COV) and bulk electrolysis. The results indicate that there are two pairs of well-defined redox peaks for Ti/nanocrystalline TiO₂ film electrode in 1 mol/L H₂SO₄ with $E_{1/2}^r$ of -0.53 V and -0.92 V (vs. SCE) at 0.05 V·s⁻¹ in correspondence with TiO₂/Ti₂O₃ and TiO₂/Ti(OH)₃ reversible electrode process and the heterogeneous electrocatalytic reduction activities of TiO₂/Ti₂O₃ redox in the electrode for maleic acid. It is found that the indirect electroreduction of maleic acid to butane diacid was achieved by Ti^{IV}/Ti^{III} redox system on the nanocrystalline TiO₂ film surface, the electrode reaction mechanism is the called catalytic (EC) mechanism.

Keywords nanocrystalline TiO₂ film electrode, electrocatalysis, cyclic voltammetry, maleic acid, butane diacid

纳米 TiO₂ 膜电极由于具有独特的光电性质和电化学性质, 已成为当前研究的热点^[1,2], 有关电极的制备方法、表征以及光电化学研究均有大量报道^[3,4], 但纳米 TiO₂ 膜作为有机还原反应异相电催化剂的研究报道却很少. Mbindyo 和

Rusling^[5] 最近报道过使用纳米 TiO₂ 膜作为阴极电催化剂载体的研究结果. 本研究的目的则是直接使用纳米 TiO₂ 膜作为阴极电催化剂, 探讨一种更为简单、高效的间接电催化合成有机物的方法.

* E-mail: dlxchu@sina.com.cn; Fax: 0553-3869303.

Received November 28, 2002; revised March 28, 2003; accepted May 16, 2003.

安徽省自然科学基金(Nos. 00045317, 00046112)资助项目.

间接电合成是一种使用媒质 (mediator) 作为氧化剂和还原剂的电催化 (EC') 过程. 大部分例子为均相 (homogeneous) 氧化还原催化过程, 媒质如金属离子 Ti^{4+}/Ti^{3+} , Sn^{4+}/Sn^{2+} , Mn^{3+}/Mn^{2+} 氧化还原电对溶解在溶液中, 从而大幅度提高电流效率, 但存在产物和媒质易形成配合物及产物难以分离的问题^[6]. 把氧化还原催化剂固定在电极表面的异相 (heterogeneous) 电催化方法具有更为显著的优点^[7,8]. 本文采用一种低成本、高效率的电合成前驱体直接水解法制备钛基纳米 TiO_2 膜修饰电极, 并通过扫描电子显微镜 (SEM) 和 X 射线衍射仪 (XRD) 测试表征纳米 TiO_2 膜的表面形貌和结构, 采用循环伏安法、循环方波伏安法和电解合成法研究纳米 TiO_2 膜的氧化还原行为以及修饰电极对马来酸 (maleic acid, MA) 还原的电催化活性, 试图揭示纳米 TiO_2 膜修饰电极异相电催化的本质.

1 实验部分

1.1 材料与仪器

所用试剂乙醇、马来酸、硫酸等均为分析纯, 用二次去离子水配制溶液, Ti 金属用 TA_1 型纯钛 (纯度为 99.5%). 电化学实验用 CHI660A 电化学工作站 (USA CH Instrument) 和 LK98A 电化学分析系统 (天津兰力科公司), 8511B 型恒电位/恒电流仪 (延边电化学仪器厂). 膜表征用 Model S-520 SEM (Hitachi, Japan) 和 Rigaku-2400 XRD, 高效液相色谱 (HPLC) 分析仪器为 Waters HPLC246 E 色谱仪, 电解槽为自制的三室离子膜玻璃电解槽.

1.2 纳米 TiO_2 膜电极的制备与表征

前驱体 $Ti(OEt)_4$ 的电合成见文献^[9~11], 纳米 TiO_2 膜电极的制备过程如下: 将 Ti 条和 Ti 片经砂纸打磨去油后, 放入 HF 和 HCl 的混合溶液中进行表面浸蚀, 再用无水乙醇清洗晾干; 按文献^[12,13] 的方法制成 TiO_2 溶胶, 采用提拉法将 TiO_2 溶胶涂覆在 Ti 表面, 自然干燥后红外灯下加热干燥 20 min, 马弗炉中恒温 723 K 煅烧 30 min, 冷却后取出. 上述过程重复操作 4~5 次, 即制成 Ti 基纳米 TiO_2 ($Ti/nano-TiO_2$) 膜电极.

1.3 循环伏安、循环方波伏安和电解合成研究

循环伏安和循环方波伏安研究采用三电极系统, $Ti/nano-TiO_2$ 膜电极 (0.04 cm^2) 作研究电极, Pt 片电极作辅助电极, 参比电极为饱和甘汞电极 (SCE), 电解液分别为 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ H}_2\text{SO}_4$ 溶液和 $0.25\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 马来酸 + $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ H}_2\text{SO}_4$ 的混合溶液, 在不同扫描速度下得到循环伏安图.

电解在三室离子膜电解槽中进行, 网状 $Ti/nano-TiO_2$ 膜电极 (10 cm^2) 作阴极, Pb 电极作阳极, 阴极电解液为 $1.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 马来酸 + $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ H}_2\text{SO}_4$ 的混合溶液, 阳极液为 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ H}_2\text{SO}_4$ 溶液, 在室温和常压下控制电位电解, 电解结束后将阴极电解液冷却结晶分离得到产物丁二酸 (butane diacid), 测定熔点和含量.

2 结果与讨论

2.1 纳米 TiO_2 膜的表征

图 1 为在不同温度煅烧后的纳米 TiO_2 膜的 XRD 谱图, 可以看出, 在 473 K 温度下煅烧 0.5 h 后的 TiO_2 膜其晶型尚不完整 (图 1a), 在 723 K 温度下煅烧 0.5 h 后的 TiO_2 膜的晶型结构主要为锐钛矿型 (图 1b). 根据 Scherrer 公式 ($D = k\lambda / \beta \cos\theta$) 计算^[14], 晶粒大小约 25 nm. 文献^[1~4] 报道过在同样煅烧条件下得到纯的纳米 TiO_2 膜, 这与我们的结果一致. 图 2 为在 723 K 温度下煅烧 0.5 h 后的纳米 TiO_2 膜的 SEM 照片, 膜的表面形貌为裂纹网状, 由于经过 4~5 次涂膜, 从而得到多层网状结构的纳米 TiO_2 膜, 这种网状结构的纳米 TiO_2 膜有利于电解质和 TiO_2 粒子的充分接触, 也大大提高电极的真实表面积, 增强了电极活性.

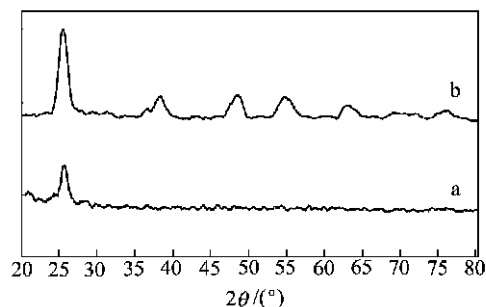


图 1 纳米 TiO_2 膜在不同温度煅烧后的 XRD 谱图

(a) $T = 473\text{ K}$ 煅烧 0.5 h; (b) $T = 723\text{ K}$ 煅烧 0.5 h

Figure 1 XRD patterns of the nanocrystalline TiO_2 film calcined at different temperature

(a) Calcined at $T = 473\text{ K}$ for 0.5 h; (b) calcined at $T = 723\text{ K}$ for 0.5 h



图 2 纳米 TiO_2 膜在 $T = 723\text{ K}$ 温度下煅烧 0.5 h 后的 SEM 照片

Figure 2 SEM photograph of the nanocrystalline TiO_2 film calcined at $T = 723\text{ K}$ for 0.5 h

2.2 纳米 TiO_2 膜电极的氧化还原行为

图 3 为 $Ti/nano-TiO_2$ 膜电极在 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ H}_2\text{SO}_4$ 中的循环伏安图, 从图中可以看出, 在 $0.2\text{ V} \sim 1.2\text{ V}$ (vs. SCE) 扫描电位区间出现两对氧化还原峰, 第一对峰的还原峰电位 E_{p1} 为 -0.56 V , 氧化峰电位 E_{pa1} 为 -0.52 V , ΔE_{p1} 小于 60 mV (扫描速度为 $0.05\text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$), 第二对峰的还原峰电位 E_{p2} 为

-0.98 V, 氧化峰电位 E_{pa2} 为 -0.86 V, ΔE_{p2} 约为 120 mV (扫描速度为 $0.05 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$); -1.2 V 后出现氢的析出电流. 两对氧化还原峰的峰电流 i_p 随着扫描速度的增加而增加, 电流函数 $i_p/v^{1/2}$ 与扫描速度无关, 峰电流比 i_{pc}/i_{pa} 约为 1, 这些结果表明第一对反应为可逆电荷跃迁过程, 第二对反应为准可逆电荷跃迁过程^[15].

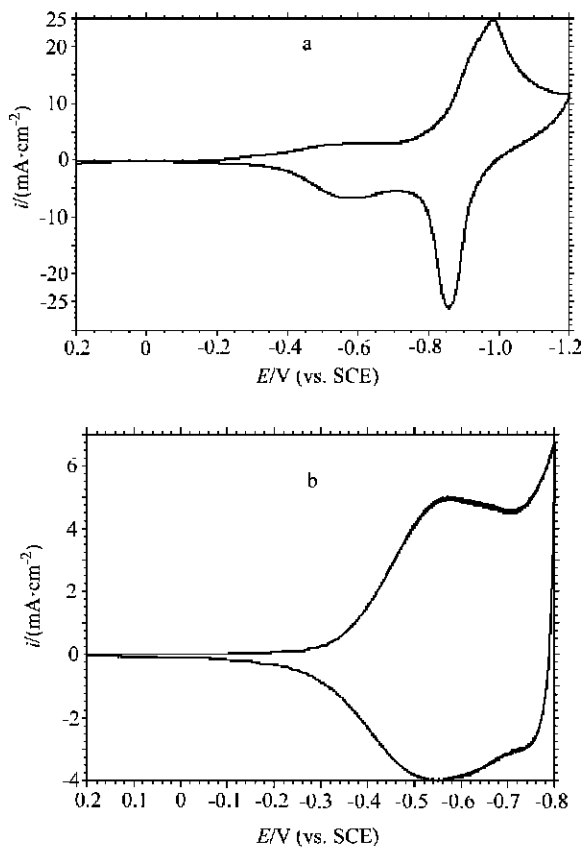
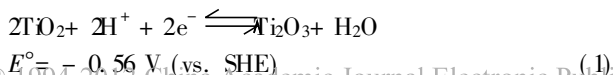


图3 Ti/nano-TiO₂ 电极在 1 mol/L H₂SO₄ 中的循环伏安图
扫描速度: $0.05 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$, 扫描范围: (a) 0.2~ -1.2 V; (b) 0.2~ -0.8 V
Figure 3 Cyclic voltammetric behavior of the Ti/nano-TiO₂ electrode in 1 mol/L H₂SO₄
Sweep rate: $0.05 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$, sweep area: (a) 0.2~ -1.2 V; (b) 0.2~ -0.8 V

图4为Ti/nano-TiO₂膜电极在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 中的循环方波伏安曲线, 从图中可以明显看出第一对峰完全对称, 氧化峰电位和还原峰电位完全相同, 可逆半波电位 $E_{1/2}$ 为 -0.53 V (vs. SCE), 第二对峰的峰电位略有差异, $E_{1/2}$ 为 -0.92 V (vs. SCE), 这进一步证实第一对反应的可逆性和第二对反应的准可逆性.

Ti/nano-TiO₂膜电极在酸中稳定不溶, 经反复扫描未发现可有溶性产物. 根据反应为一电子可逆过程, 并和理论计算的标准电极电位比较^[6], 第一对反应为TiO₂/Ti₂O₃的可逆电极过程:



第二对反应为TiO₂/Ti(OH)₃的可逆电极过程:

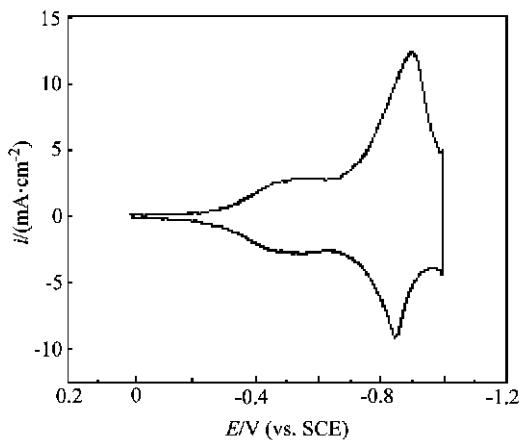
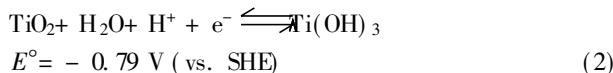


图4 Ti/nano-TiO₂膜电极在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 中的循环方波伏安曲线

方波幅度: 10 mV, 方波周期: 100 ms, 扫描速度: $0.1 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$

Figure 4 Cyclic square wave voltammogram of the Ti/nano-TiO₂ electrode in $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ at sweep rate of $0.1 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$

E_s : 10 mV, T_w : 100 ms

文献[7, 8, 17~22]报道过烧结陶瓷TiO₂电极的氧化还原行为, 但并没有取得一致认识. Beckl^[7,8]在 $0.0 \sim -1.0 \text{ V}$ (vs. SHE, 即相当于 $-0.24 \sim -1.24 \text{ V}$ vs. SCE) 扫描电位范围内的循环伏安研究中发现, 在 -0.73 V (vs. SHE, 即相当于 -0.97 V vs. SCE) 出现一个还原峰, 反扫时出现对应的氧化峰, 并确认为反应(2)的氧化还原过程, 这与本研究的第二对氧化还原峰一致, 但没有同时观察到第一对氧化还原峰的存在. Ravichandran^[17-20]和 Vasudevan^[21,22]等人在TiO₂电极的循环伏安研究中控制扫描电位在 $0.2 \sim -0.8 \text{ V}$ (vs. SCE) 范围内, 所以没有观察到第二对氧化还原峰, 而只在 -0.54 V (vs. SCE) 附近观察到第一对氧化还原峰, 但他们认为是反应(2)的氧化还原过程. 很显然这是不恰当的, 因为第一对氧化还原峰的峰电位与TiO₂/Ti(OH)₃氧化还原电对的标准电极电位 $[-0.79 \text{ V (vs. SHE)}]$ ^[16] 相差甚远. 本研究在 $0.2 \sim -1.2 \text{ V}$ (vs. SCE) 的电位扫描范围内, 通过循环伏安法和循环方波伏安法研究首次发现, 纳米TiO₂膜电极在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 中的氧化还原行为有两个显著的可逆电极过程, 即TiO₂/Ti₂O₃和TiO₂/Ti(OH)₃两个氧化还原电对, 它们均可作为不同有机物还原反应的异相电催化媒质. 进一步深入研究将揭示纳米TiO₂膜电极的电催化本质.

2.3 纳米TiO₂膜电极的电催化活性

图5为Ti/nano-TiO₂膜电极在 $0.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 马来酸 + $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 的混合溶液中的循环伏安图. 和图3a比较第一对氧化还原峰的阴极峰电流 i_{pc1} 明显增大, 对应的阳极峰电流基本消失, 而第二对氧化还原峰的 i_{pc2} 和 i_{pa2} 均没有明

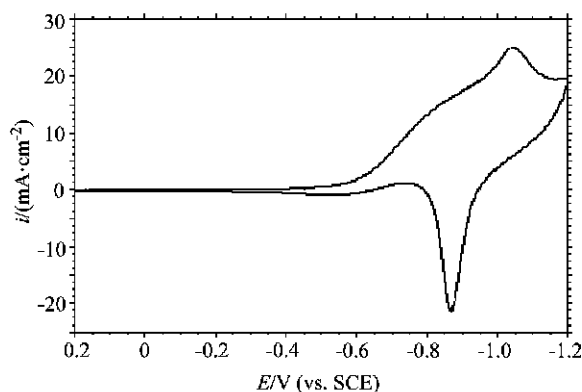


图5 Ti/nano-TiO₂ 电极在 0.25 mol·L⁻¹ MA+ 1 mol·L⁻¹ H₂SO₄ 中的循环伏安图

扫描速度: 0.05 V·s⁻¹

Figure 5 Cyclic voltammetric behavior of the Ti/ nano-TiO₂ electrode in 0.25 mol·L⁻¹ maleic acid

sweep rate: 0.05 V·s⁻¹

显变化, 显然这是由于电解液中的马来酸参与了随后化学催化反应的结果^[23]. 由于马来酸的还原电位[-0.6 V (vs. SCE)] 与 TiO₂/Ti₂O₃ 电对的可逆电位相近, 因而对马来酸还原起作用的媒质为 TiO₂/Ti₂O₃, 而媒质 TiO₂/Ti(OH)₃ 则没有起作用, 所以第二对氧化还原峰的峰形保持不变, 这与硝基苯在 Ti/nano-TiO₂ 膜电极上的还原行为相似^[13]. 阴极峰电流随扫描速度的增加而增高(图 6), 无论在低扫描速度还是高扫描速度, 回扫期间均没有明显的阳极氧化峰存在, 这表明膜表面的 Ti^{IV}/Ti^{III} 氧化还原电对起一种媒质作用, 电化学还原反应所产生的大量 Ti^{III} 和马来酸随后在电极表面上发生快速的化学催化反应, 从而催化再生大量 Ti^{IV}, 同时马来酸被间接还原为丁二酸, 反应式为:

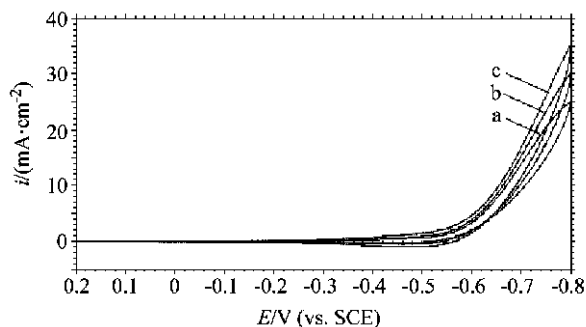
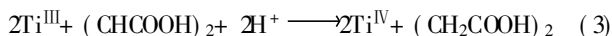


图6 Ti/nano-TiO₂ 电极在 0.25 mol·L⁻¹ MA+ 1 mol·L⁻¹ H₂SO₄ 中的循环伏安图

扫描速度: (a) 0.05 V·s⁻¹; (b) 0.1 V·s⁻¹; (c) 0.2 V·s⁻¹

Figure 6 Cyclic voltammetric behavior of the Ti/ nano-TiO₂ electrode in 0.25 mol·L⁻¹ maleic acid at different sweep rates

(a) 0.05 V·s⁻¹; (b) 0.1 V·s⁻¹; (c) 0.2 V·s⁻¹

由于 Ti^{III} 是经过化学反应氧化为 Ti^{IV}, 没有经过电极反应, 所以阳极峰电流消失, 而化学催化再生的大量 Ti^{IV} 进一步在电极上还原, 从而使阴极峰电流增大. 这一过程不断重复进行, 反应机理为电化学偶联随后化学催化反应 (EC') 机理^[24] (图 7). 阴极峰电流 i_{pc} 随扫描速度的增加而升高, 这说明异相催化还原反应是快速的, 还原峰电位 E_{pc} 随扫描速度的增加向更负的方向漂移, 进一步表明随后有化学反应的存在.

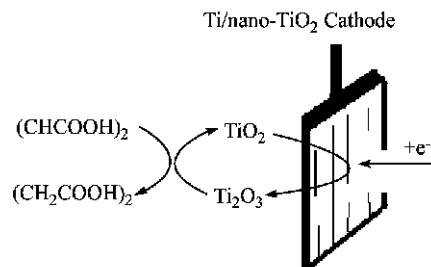


图7 马来酸在 Ti/nano-TiO₂ 膜电极上间接电催化还原为丁二酸的过程

Figure 7 Indirect electrocatalytic reduction of maleic acid to butanedioic acid at the Ti/ nano-TiO₂ film electrode

通过控制阴极电位在 -0.6 V (vs. SCE) 电解还原马来酸, 通入电量为 110% 理论电量, 电解液经冷却结晶得到产物丁二酸, 测定熔点为 184~188 °C (文献值为 185~187 °C), 含量为 99.2%, 电流效率可达 90% 以上.

3 结论

(1) 首次采用电化学合成前驱体直接水解法制备 Ti 基纳米 TiO₂ 膜修饰电极, TiO₂ 膜为多孔网状, 晶型为锐钛矿型, 晶粒平均尺寸为 25 nm.

(2) 通过循环方波伏安法和循环伏安法研究首次发现纳米 TiO₂ 膜电极在硫酸介质中的阴极电化学行为表现为两对氧化还原过程, 即 TiO₂/Ti₂O₃ 和 TiO₂/Ti(OH)₃ 两个氧化还原电对的可逆电极过程, 可逆半波电位 $E_{1/2}$ 分别为 -0.53 V 和 -0.92 V (vs. SCE, 扫描速度 0.05 V·s⁻¹).

(3) 纳米 TiO₂ 膜电极对马来酸具有异相电催化还原活性, 纳米 TiO₂ 膜中的 TiO₂/Ti₂O₃ (Ti^{IV}/Ti^{III}) 氧化还原电对作为媒质间接电还原马来酸为丁二酸, 反应机理为 EC' 机理. 纳米 TiO₂ 膜与 Ti 基体结合牢固, 具有高度耐腐蚀性和稳定性, 是一种有机物电催化还原的高活性新型电极.

References

- 1 Regan, B. O.; Gratzel, M. *Nature* **1991**, 353, 737.
- 2 Kavan, L.; Gratzel, M.; Rathousky, J. *J. Electrochem. Soc.* **1996**, 143 (2), 394.
- 3 Kavan, L.; Stoto, T.; Gratzel, M.; Fitzmaurice, D.;

- Shklover, V. *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 9493.
- 4 Nazeeruddin, M. K.; Kay, A.; Rodicio, I.; Baker, R. H.; Muller, E.; Liska, P.; Vlachopoulos, N.; Gratzel, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 6382.
- 5 Mbindyo, J. K. N.; Rusling, J. F. *Langmuir* **1998**, 14, 7027.
- 6 Compton, R. G.; Fisher, A. C.; Tyley, G. P. *J. Appl. Electrochem.* **1991**, 21, 2.
- 7 Beck, F.; Gabriel, W. *Angew. Chem.* **1985**, 24, 771.
- 8 Beck, F. *Electrochim. Acta* **1989**, 34, 811.
- 9 Chu, D.-B.; Zhou, X.-F.; Lin, C.-J. *Chem. J. Chin. Univ.* **2000**, 21(1), 133 (in Chinese).
(褚道葆, 周幸福, 林昌健, 高等学校化学学报, **2000**, 21(1), 133.)
- 10 Zhou, X.-F.; Chu, D.-B.; Lin, C.-J. *Acta Chim. Sinica* **2000**, 11, 1327 (in Chinese).
(周幸福, 褚道葆, 林昌健, 化学学报, **2000**, 11, 1327.)
- 11 Zhou, X.-F.; Chu, D.-B.; Lin, C.-J. *Electrochim. Acta* **2002**, 47, 2769.
- 12 Chu, D.-B.; Shen, G.-X.; Zhou, X.-F.; Lin, C.-J. *Electrochemistry* **2001**, 2, 249 (in Chinese).
(褚道葆, 沈广霞, 周幸福, 林昌健, 电化学, **2001**, 2, 249.)
- 13 Chu, D.-B.; Shen, G.-X.; Zhou, X.-F.; Lin, C.-J. *Chem. J. Chin. Univ.* **2002**, 23(4), 678 (in Chinese).
(褚道葆, 沈广霞, 周幸福, 林昌健, 高等学校化学学报, **2002**, 23(4), 678.)
- 14 Xiong, G.; Zhi, Z. L.; Wang, X. *J. Mater. Sci. Lett.* **1997**, 16, 1064.
- 15 Bard, A. J.; Faulker, L. R. *Electrochemical Methods*, J. Wiley & Sons, New York, **1980**, p. 240.
- 16 Milazzo, G.; Caroli, S.; Shama, V. K. *Tables of Standard Electrode Potentials*, A Wiley-Interscience, J. Wiley & Sons, **1978**, p. 17F.
- 17 Ravichandran, C.; Chellammal, S.; Anantharaman, P. N. *J. Appl. Electrochem.* **1989**, 19, 465.
- 18 Ravichandran, C.; Chellammal, S.; Anantharaman, P. N. *J. Appl. Electrochem.* **1991**, 21, 60.
- 19 Ravichandran, C.; Noel, M.; Anantharaman, P. N. *J. Appl. Electrochem.* **1994**, 24, 965.
- 20 Ravichandran, C.; Noel, M.; Anantharaman, P. N. *J. Appl. Electrochem.* **1994**, 24, 1256.
- 21 Vasudevan, D.; Chellammal, S.; Anantharaman, P. N. *J. Appl. Electrochem.* **1991**, 21, 839.
- 22 Vasudevan, D. *J. Appl. Electrochem.* **1995**, 25, 176.
- 23 Bard, A. J.; Faulker, L. R. *Electrochemical Methods*, J. Wiley & Sons, New York, **1980**, pp. 429~433.
- 24 Tian, Z.-W. *Electrochemical Methods*, Science Press, Beijing, **1984**, p. 131 (in Chinese).
(田昭武, 电化学研究方法, 科学出版社, 北京, **1984**, p. 131.)

(A0211282 CHENG, B.)