

纳米 $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ 电极的制备及其电催化降解间-硝基苯酚

朱传高* 王凤武 徐 迈 方文彦

(淮南师范学院化学系 淮南 232001)

摘 要 用电化学方法在乙二醇溶液中制备锡、钛醇盐配合物 $\text{Sn}_{0.75}\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_{(7-x)}$, 将电解液水解、干燥后在 400 °C 煅烧 2 h, 得到纳米级 $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ 粉体。通过红外光谱 (FT-IR) 和拉曼光谱 (Raman) 对电解产物进行测试, 纳米 $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ 粉体通过 X 射线粉末衍射 (XRD) 和扫描电子显微镜 (SEM) 进行表征。实验表明, 在有机体系电解得到的纳米 $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ 粉体颗粒分散较理想, 粒径在 100 ~ 200 nm。再通过溶胶-凝胶法在钛丝表面得到纳米 $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ 电极, 采用循环伏安法研究电极在酸性溶液和间-硝基苯酚溶液中的氧化还原行为和电催化活性。结果表明, 纳米 TiO_2 掺杂 SnO_2 电极的氧化峰电流达到 $143 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$, 氧化还原峰电位差明显减小, 催化降解间-硝基苯酚的 COD 去除率达到 86.1%, 具有较高的电催化活性。

关键词 醇盐配合物, 纳米 $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ 电极, 电催化, 间-硝基苯酚

中图分类号: O646

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2013)05-0567-06

DOI: 10.3724/SP.J.1095.2013.20398

二氧化钛 (TiO_2) 作为半导体, 易得到电子或被激发出电子, 因此是催化活性较高的材料; 二氧化钛复合半导体、掺杂贵金属等修饰方法均能提高其催化活性^[1]。二氧化锡 (SnO_2) 是一种广泛应用的半导体材料, 将 SnO_2 与 TiO_2 复合有可能降低 TiO_2 禁带的宽度^[2], 可以增强其催化活性; 同时相对于贵金属和稀土元素而言, 具有价格低廉的优点。苯酚类有机物是化工、染料以及医药等行业废水中常见的污染物, 在研究废水处理方面, 苯酚类有机物日益引起人们的重视^[3], 化学氧化法是目前处理苯酚类有机废水的主要方法, 该方法可以避免二次污染^[4-5]; 据文献报道, 电催化氧化法用于处理难降解有机物具有很好的效果^[6-7], 如何解决掺杂物的分散性、制备高催化活性电极对有机物降解至关重要。

金属醇盐是溶胶-凝胶法制备纳米材料的重要原材料, 本文在乙二醇溶液中使用锡、钛金属直接电解合成^[8] 锡、钛醇盐配合物, 然后将金属醇盐采用 Sol-gel 法、煅烧等过程制备纳米 $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ 电极, 研究了掺杂 SnO_2 对所制备电极催化性能的影响。结果表明, 该方法制得的金属醇盐稳定性较高、分散性好, 纳米 TiO_2 掺杂 SnO_2 电极表面颗粒粒径较小, 是性能比较优良的电催化剂, 对于间-硝基苯酚有较强的催化降解作用。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

在 AVATAR360 型傅里叶变换红外光谱仪 (美国 Nicolet 公司) 上测试红外光谱 (KBr 压片), 收集范围 400 ~ 4000 cm^{-1} 。使用 Labram I 型共聚焦显微拉曼系统 (Dilor, 法国) 测试拉曼光谱, 激发线波长为 632.8 nm 的 He-Ne 激光器。采用日本 Shimadzu 公司的 XRD-6000 型 X 射线衍射仪 ($\text{CuK}\alpha$ 靶, $\lambda = 0.15406 \text{ nm}$) 检测微晶结构, 扫速 $4^\circ/\text{min}$, 扫描范围 $10^\circ \sim 80^\circ$; 采用 FE-SEM 电子扫描显微镜 (JSM-6700F, 日本 JEOL) 表征样品。电解电源采用 HYL-A 型直流电源 (延吉市永恒电化学仪器厂); 自行设计无隔膜两电极玻璃电解槽; 电化学实验使用 CHI660A 电化学工作站 (美国 CH 仪器公司)。四丁基溴化铵 Bu_4NBr , 分析纯 (上海凌峰化学试剂有限公司), 经重结晶备用; 其它试剂均为分析纯 (上海化学试剂公司); 金属锡片、钛片 (贵州省遵义钛厂) 经除油活化、清洗处理后作为阳极待用。

2012-09-10 收稿, 2012-10-15 修回

国家自然科学基金项目 (21176099), 安徽省教育厅自然科学基金重点项目 (KJ2010A309)

通讯联系人: 朱传高, 副教授; Tel/Fax: 0554-6863586; E-mail: zhucg88@126.com; 研究方向: 纳米材料合成及电化学

1.2 电极制备方法

纳米 TiO_2 掺杂 SnO_2 粉体的制备:将打磨、乙醇清洗后的锡片和钛片(面积均为 $1.5\text{ cm} \times 3\text{ cm}$)移入干燥的电解槽中分别作为阴、阳两极,加入 0.03 mol/L (Bu_4N) Br 的乙二醇溶液作为电解液,经干燥系统处理后的氩气进入电解反应装置。在磁力搅拌下,调控电解温度 $25 \sim 40\text{ }^\circ\text{C}$ 、电流 0.20 A 电解钛片 4.0 h ,然后将电极交换再电解锡片 3.0 h 。向电解液中加入 0.5 mL 蒸馏水与适量稀氨水(体积比 $1:5$),控制 pH 值约为 8.5 。磁力搅拌 0.5 h 后溶液逐渐粘稠,约 7 h 后生成均质淡黄色胶状物。根据电解电量计算得出金属醇盐配合物组成为 $\text{Sn}_{0.75}\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_{(7-x)}$, $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 电解失去 H 原子数目不是固定的,因此用 $(7-x)$ 表示。文中 2.1 节元素分析进一步测定了 Sn 与 Ti 的含量。无水乙醇清洗此胶体,以 1500 r/min 转速离心分离 2 次,经 24 h 放置陈化变为干凝胶,在 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 马福炉中煅烧干凝胶粉体 2 h ,得到纳米 $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ 粉体。

纳米 $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ 膜电极的制备:将 Ti 丝(或 Ti 片)经砂纸打磨后,插入 HCl 和 HF (物质的量的比 $1:1$)的混合溶液中进行表面处理,经无水乙醇清洗后再晾干。将上述制备的淡黄色胶状物采用提拉法涂抹在 Ti 丝表面,干燥 30 min 后置于马福炉中保温 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧 30 min ,自然冷却后取出。上述过程重复操作 4 次,可以得到 Ti 基纳米 $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ 膜电极。

1.3 循环伏安和电解合成

采用三电极系统进行循环伏安测试,纳米 $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ 膜电极(0.01 cm^2)作研究电极,辅助电极采用 Pt 片电极,参比电极为饱和甘汞电极(SCE),电解液为 HCl 溶液和不同浓度的间-硝基苯酚溶液,在扫速 100 mV/s 下得到循环伏安曲线,研究 TiO_2 掺杂 SnO_2 对氧化间-硝基苯酚的影响。

在三室电解槽中电解氧化间-硝基苯酚,用 8511B 型恒电位仪控制电位电解,电解温度 $30\text{ }^\circ\text{C}$ 。中间为阴极室,两边为阳极室, Ti 基纳米 $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ 膜电极($1.0 \times 2.0\text{ cm}^2$)作阳极,阴极为大面积钛片电极,阳极液为 0.1 mol/L 间-硝基苯酚 + 0.2 mol/L HCl 溶液,阴极液为 0.2 mol/L HCl 溶液。采用分光光度法测定化学耗氧量,有机污染物或 COD 的降解率(η)按下面公式计算: $\eta = (c_0 - c)/c_0 \times 100\%$,式中, c_0 、 c 分别代表初始降解时刻和降解 t 时刻有机物或 COD 的浓度(mol/L)。

2 结果与讨论

2.1 纳米 $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ 电极的物相与形貌

图 1 为锡、钛醇盐配合物水解、干燥后在 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧 2 h 的粉体 XRD 图。 TiO_2 衍射峰的 2θ 值分别为 25.27° 、 37.81° 、 48.05° 、 55.09° 和 62.71° ,与 TiO_2 的 (101) 、 (004) 、 (200) 、 (211) 和 (204) 晶面峰对应,峰位置与峰强度与标准卡片(PDF21-1272)相吻合。在 2θ 为 26.61° 、 33.78° 、 37.83° 、 51.79° 、 61.82° 和 65.77° 处出现了产物 SnO_2 衍射峰,与标准卡片(PDF46-1088)一致。掺杂 SnO_2 后,衍射峰的宽度较大,说明氧化物晶粒尺寸较小,有利于提高电极的催化活性。 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧 2 h 所得样品经红外测试结果

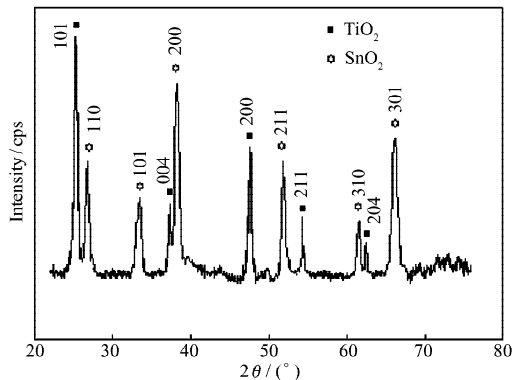


图 1 纳米 $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ 粉末的 X 射线衍射图

Fig. 1 X-ray diffraction pattern of the nanometer $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ calcined at $400\text{ }^\circ\text{C}$

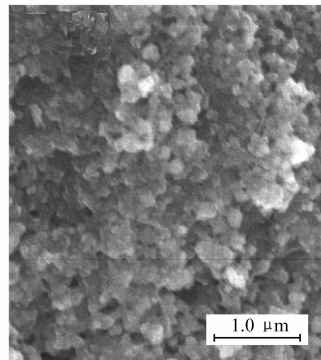


图 2 纳米 $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ 颗粒的 SEM 图

Fig. 2 SEM image of the nanometer powder $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ calcined at $400\text{ }^\circ\text{C}$

见图3谱线*b*,在692和551 cm⁻¹分别为Ti—O键、Sn—O键的振动吸收峰,未见杂质峰,表面晶体纯度比较高;经元素分析产物得出,测试值(计算值)/%:Sn 46.02(46.15),Ti 24.73(24.82)。

图2为干凝胶在400℃煅烧2h的粉体电子扫描形貌图。从图2可见,颗粒尺寸分布相对集中,粒径在100~200 nm。没有出现严重的团聚现象,这是由于干凝胶中存在一定量有机体,在煅烧过程中有机体发生分解产生大量气体,抑制了粉体发生团聚,使所得的SnO₂/TiO₂粉体粒径较小。在600℃以上煅烧2h所得样品粒径相对增大,粉体出现比较明显的团聚现象。因此,在400℃左右煅烧干凝胶比较适宜。

2.2 复合金属醇盐的合成与结构表征

在乙二醇中电解锡片与钛片,得到锡、钛醇盐电解液呈淡黄色,可以稳定存在。在干燥的Ar气氛下,用重蒸过的苯对电解产物进行重结晶,分离提纯后测试,产物熔点为183~197℃。

图3为前驱体Sn_{0.75}Ti(OCH₂CH₂OH)_(7-x)以及纳米SnO₂/TiO₂的红外光谱。从前驱体(谱线*a*)图可以看出,在3098 cm⁻¹和2911~2883 cm⁻¹附近属于O—H和C—H振动吸收峰;C—O键伸缩振动吸收峰出现在1280 cm⁻¹以下,为一宽峰;684和547 cm⁻¹分别为Ti—O键、Sn—O键的振动吸收峰^[9]。

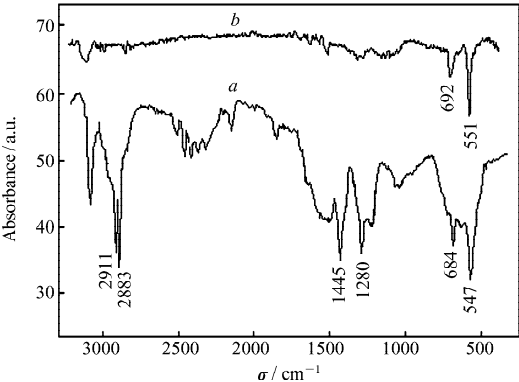


图3 前驱体Sn_{0.75}Ti(OCH₂CH₂OH)_(7-x)(*a*)及纳米SnO₂/TiO₂(*b*)的红外光谱图

Fig. 3 IR spectra of the precursor(*a*) and nano-SnO₂/TiO₂(*b*)

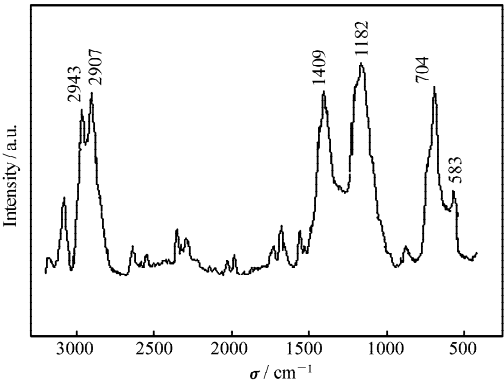
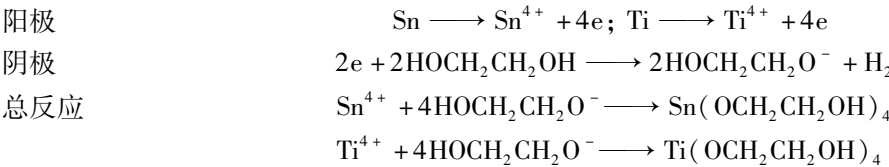


图4 前驱体Sn_{0.75}Ti(OCH₂CH₂OH)_(7-x)的拉曼光谱图

Fig. 4 Raman spectrum of the precursor Sn_{0.75}Ti(OCH₂CH₂OH)_(7-x)

前驱体Sn_{0.75}Ti(OCH₂CH₂OH)_(7-x)的拉曼光谱见图4。在3086和2907 cm⁻¹附近分别归属于O—H和C—H振动吸收峰;在1182 cm⁻¹附近出现了C—O键振动吸收峰;Ti—O、Sn—O键的振动吸收峰位于704和583 cm⁻¹。前驱体的拉曼光谱与红外光谱基本吻合。反应原理如下:



二价或四价金属离子与乙二醇氧负离子易于形成稳定的五元环状螯合物^[8],对金属醇盐可以起到稳定作用,这种结构在水解过程中能有效克服硬团聚现象。

2.3 纳米SnO₂/TiO₂修饰电极的电催化活性

图5曲线*a*表示纳米SnO₂/TiO₂膜电极在0.2 mol/L HCl + 0.1 mol/L *m*-NO₂C₆H₄OH溶液中的循环伏安行为,图5曲线*b*表示膜电极在0.2 mol/L HCl溶液中的循环伏安行为。比较曲线*a*和*b*可以看出,曲线*a*在0.7~0.8 V之间出现了较强的氧化峰,并且峰电流较大。表明膜电极在较低的阳极电位下可以氧化降解间-硝基苯酚,而且氧化活性较强。回扫时出现了相对较弱的还原峰,为准可逆反应,说明纳米SnO₂/TiO₂膜电极具有较好的催化降解活性^[10]。

图6为纳米TiO₂电极与SnO₂/TiO₂电极在0.2 mol/L HCl + 0.1 mol/L *m*-NO₂C₆H₄OH溶液中的循环伏安曲线。从图6可知,电解中出现了较强的氧化峰。和纳米TiO₂电极相比,SnO₂/TiO₂电极的还原电位

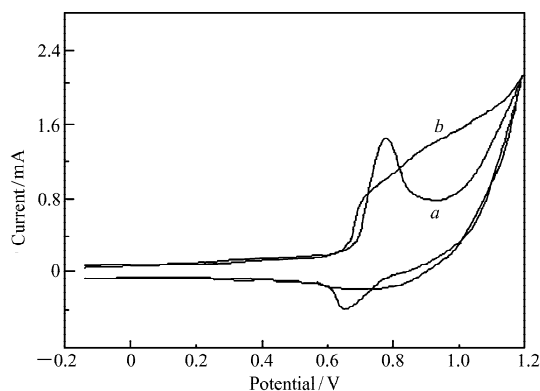


图5 纳米 $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ 膜电极在不同溶液中的循环伏安曲线

Fig. 5 Cyclic voltammetric behaviors of the nano- $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ electrode in the different solutions

a. 0.2 mol/L HCl + 0.1 mol/L $m\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$; b. 0.2 mol/L HCl. scan rate: 100 mV/s

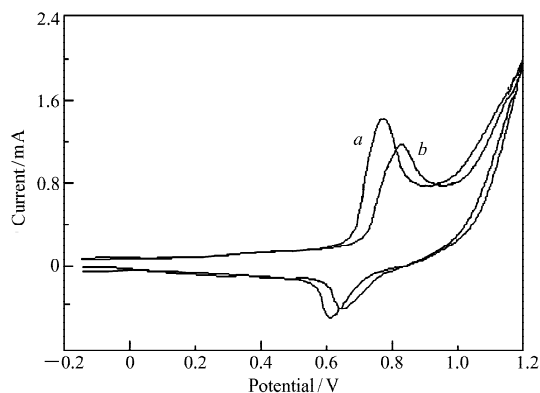


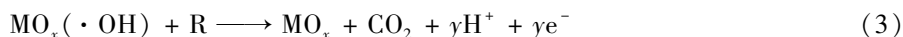
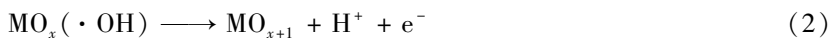
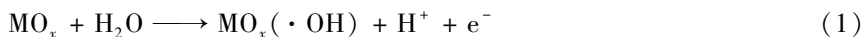
图6 不同膜电极在 0.2 mol/L HCl + 0.1 mol/L $m\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$ 溶液中的循环伏安曲线

Fig. 6 Cyclic voltammetric behaviors of the different electrodes in the solution of 0.2 mol/L HCl + 0.1 mol/L $m\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$

a. nano- $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$; b. nano- TiO_2 . scan rate: 100 mV/s

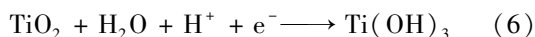
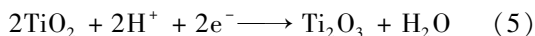
正移,氧化峰电位负移,峰电位差明显减小,峰电流显著增大,电极有较好的催化活性。这可能是由于电极表面的纳米 SnO_2 粒子超过一定量后,在电极表面形成较强的表面效应和隧穿效应,加快了分子的氧化还原过程,导致循环伏安峰电流增大。同时,适量的 Sn 在 TiO_2 晶格中改变其结晶度或引入缺陷位置,从而提高对质子或电子的吸引能力,促进水分子在电极表面吸附极化,进而生成羟基自由基,提高了电极催化氧化活性^[1]。

有关 SnO_2 、 PbO_2 等金属氧化物 (MO_x) 电极氧化降解一般性有机污染物的反应机理,Simond 等^[11] 认为,电极没有直接参与有机物的完全氧化,而是产生了羟基自由基间接氧化的结果。反应原理如下:



首先,水分子在电极表面反应生成吸附态羟基自由基(式(1));然后,吸附态羟基自由基可能生成更高价态的氧化物 MO_{x+1} (式(2))。在有机污染物 (R) 中,高价态氧化物和羟基自由基分别发生式(3)、式(4)反应,式(3)为不可逆反应,式(4)为准可逆反应。

从图6(曲线b)可以看出,在 $-0.2 \sim 1.2 \text{ V (vs. SCE)}$ 扫描电位区间出现一对氧化还原峰, $\Delta E_p > 120 \text{ mV}$,这表明该反应是准可逆电荷跃迁过程^[12], TiO_2 电极可能发生如下反应:



说明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。但酸性增强不利于羟基自由基的形成,给 SnO_2 的催化活性带来负面影响。所以, $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ 膜电极不宜在酸性过强 ($c(\text{H}^+) > 1 \text{ mol/L}$) 条件下使

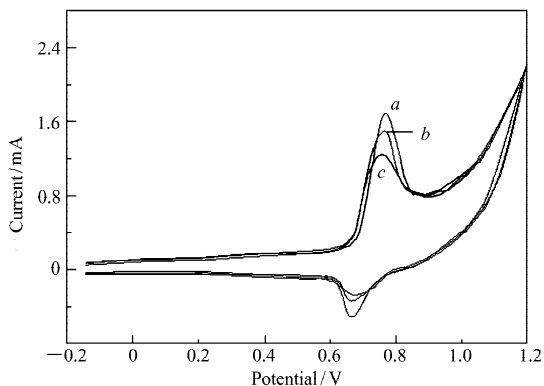


图7 纳米 $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ 电极在不同浓度 $m\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$ + 0.2 mol/L HCl 溶液中循环伏安曲线

Fig. 7 Cyclic voltammetric behaviors of the nano- $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ electrode in solution with different concentrations of $m\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$ + 0.2 mol/L HCl

$c(m\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OH})/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$: a. 0.15; b. 0.10; c. 0.05. scan rate: 100 mV/s

用。

图7为 SnO₂/TiO₂膜电极在不同浓度的间-硝基苯酚溶液中的 CV 曲线,扫描速度相同时,氧化-还原峰电位变化不大;随着间-硝基苯酚浓度增加,峰电流增大。这是因为间-硝基苯酚与电极活性点的接触频率增大,反应几率增大;同时,间-硝基苯酚的氧化电位与 SnO₂/TiO₂膜电极的可逆电位相近,有利于电极活性物质的转化,从而使电极的充放电效率得以提高。

酸中的阴离子种类对纳米 SnO₂/TiO₂膜电极的电化学活性影响较小,应用于有机电合成时可选的酸性介质较广,有利于纳米 SnO₂/TiO₂催化电极的工业应用。

表1为 nano-SnO₂/TiO₂膜电极在阳极液为 0.05~0.15 mol/L 间-硝基苯酚+0.10~0.20 mol/L HCl 溶液中的电催化实验数据。从表1可以看出,酸性增强对于电极的催化性能影响不大。纳米 SnO₂/TiO₂电极的电流密度明显高于 TiO₂电极,说明 SnO₂/TiO₂电极具有较强的电催化活性;随着电解时间的延长,间-硝基苯酚以及中间产物绝大部分被电解氧化,COD 去除率达到了 86.1%。使用纳米 SnO₂/TiO₂膜电极间接电催化降解间-硝基苯酚,经5次电解实验后,电极电流比较平稳,未发现膜有溶解或脱落现象,相同条件下 COD 去除率约为 82%,电极的催化活性基本保持不变,说明电极的稳定性较好。

表1 不同电极降解间-硝基苯酚过程中 COD 去除率变化情况
Table 1 Effect of different electrodes on COD removal rate during *m*-nitrophenol degradation

Electrode	Voltage/V	10 ³ Current density/ (A·cm ⁻²)	Time/h	Anode solution <i>m</i> -NO ₂ C ₆ H ₄ OH + HCl/(mol L ⁻¹)	Cathode solution HCl/(mol·L ⁻¹)	COD removal ratio/%
TiO ₂	3.0	74.4	5	0.05; 0.10	0.10	42.6
TiO ₂	5.0	104.5	10	0.10; 0.20	0.20	48.7
SnO ₂ /TiO ₂	3.0	95.8	5	0.05; 0.10	0.10	62.4
SnO ₂ /TiO ₂	5.0	128.3	10	0.10; 0.20	0.20	86.1
SnO ₂ /TiO ₂	5.0	131.2	15	0.15; 0.20	0.20	87.4

3 结 论

在乙二醇溶液中采用锡、钛金属电解合成醇盐配合物 Sn_{0.75}Ti(OCH₂CH₂OH)_(7-x),对电解液进行水解、干燥后经 400℃燃烧,得到分散较均匀的纳米 SnO₂/TiO₂粉体;通过提拉法制备高活性的纳米 SnO₂/TiO₂修饰电极,晶粒尺寸为 100~200 nm。通过循环伏安法研究发现,纳米 SnO₂/TiO₂膜电极氧化峰电流达到 143×10⁻³ A/cm²,明显增大;间接电催化降解间-硝基苯酚,COD 去除率达到 86.1%。这对于研究纳米 TiO₂掺杂膜电极的电催化活性具有一定价值。

参 考 文 献

[1] ZHANG Yi, WU Shengwen, MA Desheng, *et al.* Preparation and Catalytic Characteristics of TiO₂-SnO₂ Composite Electrodes[J]. *Trans Mater Heat Treat*, 2010, **31**(11): 18-22 (in Chinese).
张翼,吴盛文,马德胜,等. TiO₂-SnO₂复合电极的制备及性能[J]. 材料热处理学报, 2010, **31**(11): 18-22.

[2] XU Zili, XUE Baoyong, YANG Qiujing, *et al.* Preparation of TiO₂-SnO₂ Nano-particles and Their Photo-catalytic Activity in Heptane Degradation[J]. *Chinese J Appl Chem*, 2004, **21**(10): 980-984 (in Chinese).
徐自力,薛宝永,杨秋景,等. 纳米 TiO₂-SnO₂的制备及其对庚烷的气相光催化性能[J]. 应用化学, 2004, **21**(10): 980-984.

[3] HU Yunhu, WANG Fengwu, XU Mai, *et al.* Electrochemical Degradation of 2,4,6-Trinitrophenol Using Electrodes of Ti/nanoTiO₂ PAN[J]. *Chinese J Appl Chem*, 2012, **29**(7): 814-818 (in Chinese).
胡云虎,王凤武,徐迈,等. Nano-TiO₂聚苯胺复合膜电极电化学降解 2,4,6-三硝基苯酚[J]. 应用化学, 2012, **29**(7): 814-818.

[4] YANG Fen, GAN Fuxing, HOU Nengbang, *et al.* The Factors and Mechanism of Electro-catalysis Oxidation of *p*-Nitrophenol on Sb-SnO₂/Ti Electrode[J]. *Tech Water Treat*, 2009, **35**(2): 58-61 (in Chinese).
杨芬,甘复兴,侯能邦,等. Sb-SnO₂/Ti 电极对对硝基苯酚电催化氧化影响因素和机理研究[J]. 水处理技术, 2009, **35**(2): 58-61.

[5] Dubey A, Rives V, Kannan S. Catalytic Hydroxylation of Phenol over Ternary Hydrotalcites Containing Cu, Ni and Al[J]. *Mol Catal A: Chem*, 2002, **181**(1/2): 151-160.

- [6] Velegraki T, Balayiannis G, Diamadopoulos E, *et al.* Electrochemical Oxidation of Benzoic Acid in Water over Boron-doped Diamond Electrodes: Statistical Analysis of Key Operating Parameters, Kinetic Modeling, Reaction by Products and Ecotoxicity[J]. *Chem Eng J*, 2010, **160**:538-548.
- [7] Yavuz Y, Koparal A S, Ogutveren U B. Treatment of Petroleum Refinery Wastewater by Electrochemical Methods[J]. *Desalination*, 2010, **258**:201-205.
- [8] ZHU Chuangao, WANG Fengwu, XU Mai, *et al.* Synthesis of Metal Alkoxide Complex and Nano-NiFe₂O₄ in HOCH₂CH₂OH Solution[J]. *Chinese J Inorg Chem*, 2009, **25**(7):1177-1183 (in Chinese).
朱传高, 王凤武, 徐迈, 等. 在乙二醇溶液中合成复合金属醇盐和纳米 NiFe₂O₄ [J]. *无机化学学报*, 2009, **25**(7):1177-1183.
- [9] Errington R J, Ridland J, Clegg W. β -Diketonate Derivatives of Titanium Alkoxides: X-ray Crystal Structures and Solution Dynamics of the Binuclear Complexes [$\{ \text{Ti}(\text{OR})_3(\text{dik}) \}_2$] [J]. *Polyhedron*, 1998, **17**(5/6):659-674.
- [10] MA Chunan, ZHU Xiushan, ZHAO Fengming. Electrolytic Synthesis of Succinic Acid on Ti/TiO₂ Film Electrode[J]. *Chem J Chinese Univ*, 2010, **31**(10):2046-2051 (in Chinese).
马淳安, 朱秀山, 赵峰鸣. 丁二酸在 Ti/TiO₂膜电极上的电化学合成[J]. *高等学校化学学报*, 2010, **31**(10):2046-2051.
- [11] Simond O, Schaller V, Comninellis C. Theoretical Model for the Anodic Oxidation of Organics on Metal Oxide Electrodes [J]. *Electrochim Acta*, 1997, **42**(13/14):2009-2012.
- [12] Anson F. Electrochemistry and Electro-analytic Chemistry[M]. Translated by GAO Xiaoxia. Beijing: Peking University Press, 1983:7-30 (in Chinese).
Anson F. 电化学和电分析化学[M]. 高小霞, 译. 北京: 北京大学出版社, 1983:7-30.

Preparation of Nano-crystalline SnO₂/TiO₂ Electrode and Its Electro-catalytic Degradation Toward *m*-Nitrophenol

ZHU Chuangao*, WANG Fengwu, XU Mai, FANG Wenyan

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

Abstract The precursor Sn_{0.75}Ti(OCH₂CH₂OH)_(7-x) was synthesized by electrolysis of titanium and tin in glycol solution. Nano-crystalline SnO₂/TiO₂ powder was prepared by direct hydrolysis from the precursor and then calcined for 2 h at 400 °C. The metal alkoxide was characterized by FT-IR and Raman spectra. The mono-dispersed structure and the diameter of nano-SnO₂/TiO₂ were observed by XRD and SEM. The results showed that SnO₂/TiO₂ of 100 ~ 200 nm was obtained in organic solution. The highly active nano-SnO₂/TiO₂ electrode was prepared using electro-synthesis and sol-gel method. The cyclic voltammetry was used to study the redox behavior and electro-catalytic activity of the nano-SnO₂/TiO₂ electrode in HCl/*m*-NO₂C₆H₄OH solution. The current density of the electrode increased obviously and reached to 143 × 10⁻³ A/cm². The electrode potential difference of the redox peaks decreased obviously. The COD removal rate of *m*-nitrophenol reached to 86.1% and the SnO₂/TiO₂ electrode had high electro-catalytic activities.

Keywords alkoxide complex, nano-SnO₂/TiO₂, electro-catalysis, *m*-nitrophenol