

乙二醇甲醚中电解锡电解液直接水解制备纳米 SnO<sub>2</sub>\*

周幸福 赵俊峰 何惠 褚道葆

(安徽师范大学化学与材料科学学院, 芜湖 241000)

**摘要** 采用锡金属为阳极, 在无隔膜电解槽中, 电化学溶解锡于乙二醇甲醚中制备得到纳米 SnO<sub>2</sub> 前驱体 Sn(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, 将电解液直接水解经溶胶-凝胶法制备纳米 SnO<sub>2</sub>, 前驱体通过拉曼和红外光谱进行表征. 纳米 SnO<sub>2</sub> 采用 X 射线粉末衍射 (XRD) 和透射电子显微镜 (TEM) 进行表征. 实验表明, 电解合成的 Sn(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 能够溶解于乙醇中, 适宜作为溶胶-凝胶 (sol-gel) 法制备纳米 SnO<sub>2</sub> 的原料, 制得的纳米 SnO<sub>2</sub> 经 600 °C 煅烧后呈球形单分散结构, 晶型为四方锡石型, 比表面为 62.58 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>, 平均粒径在 (10.0 ± 0.4) nm 左右. 产率为 89.3%, 电流效率为 86.9%.

**关键词:** Sn(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, 锡, 有机电解合成, 溶胶-凝胶, 纳米 SnO<sub>2</sub>

**中图分类号:** O646

纳米 SnO<sub>2</sub> 具有许多独特的光学、电学及催化性能, 广泛用于半导体导电玻璃、太阳能电池、气敏传感器. 离子交换剂和可充电锂离子电池的负极材料. SnO<sub>2</sub> 可在低温时催化 CO 的完全氧化, 也可以催化富马酸基化反应及甲基丙烯醛氢转移反应. 纳米 SnO<sub>2</sub> 具有较好的选择氧化催化活性<sup>[1-2]</sup>. 纳米 SnO<sub>2</sub> 制备方法很多, 主要有沉淀法、溶胶-凝胶法、气相反应法及模板法. 其中 sol-gel 法是以金属醇盐为主要原料, 低温合成具有特殊结构、高纯度、超细催化、高比表面积及粒度分布均匀的纳米粉体的有效方法<sup>[3-4]</sup>.

Sol-gel 法的基础是醇盐化学, 传统化学方法合成醇盐是以 MX<sub>n</sub> (X = Cl、Br、R、H、NR<sub>2</sub>、N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、O、OR) 等与醇进行交换反应<sup>[5]</sup>. 电化学方法制备金属醇盐是以惰性电极为阴极, 以欲制备的金属醇盐的相应金属为阳极, 在电解液中加入少量电解质, 通电使阳极溶解制备金属醇盐. 这种方法制备的金属醇盐的纯度高, 工作环境好, 后处理容易, 属“绿色化学”范畴<sup>[6-9]</sup>, 金属醇盐及其配合物是溶胶-凝胶法制备纳米材料的重要原料<sup>[10]</sup>, 由于锡醇盐不易溶解于醇溶液中, 使其经溶胶-凝胶工艺制备含锡的纳米材料变得较为困难, 因此, 寻找可溶性金属醇盐及其新型合成方法具有重要的实际意义.

本文报道采用锡金属为“牺牲”阳极, 在乙二醇单甲醚中加入少量电解质, 通电流使锡阳极溶解, 阴极还原制备得到 Sn(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>. 将电解液直接水解经溶胶-凝胶法制备纳米 SnO<sub>2</sub>, 采用 XRD、TEM 等产品进行了表征.

## 1 实验部分

### 1.1 材料与仪器

试剂 HOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>、Et<sub>3</sub>N·Br 均为分析纯, 实验用水为二次蒸馏水, 金属锡片纯度为 99.99%, 使用前经除油、活化、清洗处理后作为“牺牲”阳极待用. 有机胺导电盐经重结晶备用. 拉曼光谱测量采用法国 Dilor 公司生产的 Labram I 型共聚焦显微拉曼系统, He-Ne 激光器的激发线波长为 632.8 nm, 锡醇盐在惰性气氛下密封在毛细玻璃管中测定其拉曼谱. 采用 Quanta Chrome 化学吸附仪 CHEMBET-3000 对样品进行 BET 比表面测定及计算, 用日本 SHIMADZU 公司制造的 XD-3A diffractometer 系统检测微晶的晶型, TEM 测试在日立 H-600 透射电子显微镜上进行. 电解电源采用 HYL-A 型直流电源.

### 1.2 实验方法

锡金属经除油、活化后作为“牺牲”阳极. 自行

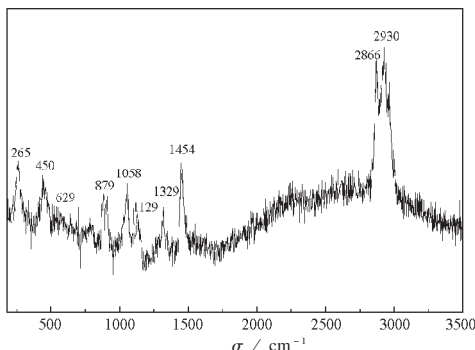


图 1 电合成产物 Sn(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 的拉曼光谱  
Fig. 1 Raman spectrum of Sn(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>

设计 80 mL 无隔膜电解槽, 阴极阳极平行放置, 电解槽装备一个回流冷凝管. 阳极面积为 2.5 cm<sup>2</sup>, 阴极面积为 3.0 cm<sup>2</sup>. 将乙二醇甲醚配制成 0.001 ~ 0.005 mol · L<sup>-1</sup> 的四乙基溴化胺溶液电解得到 Sn(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>.

电解合成 Sn(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 时控制电流密度为 500 A · m<sup>-2</sup>, 温度为 50 ~ 70 °C, 电解 5 h. 将含有 Sn(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 的电解液用氨水调节 pH 为 8 ~ 9 左右, 强烈搅拌 10 h 后电解液形成胶状物, 将此胶状物用无水乙醇清洗, 以 3000 r · min<sup>-1</sup> 的离心速度进行沉降分离. 对下层胶状物用乙醇清洗, 离心分离三次. 放置陈化 48 h, 得到具有弹性的胶体, 真空干燥 24 h, 得到分散的粉体. 将此粉体分别在 300 和 600 °C 煅烧 1 h, 即得到纳米 SnO<sub>2</sub> 粉体.

## 2 结果与讨论

### 2.1 前驱体的电合成与表征

纯锡片经活化后作为“牺牲”阳极, 在乙二醇甲醚中电化学溶解锡金属, 在 133.3 Pa 压力, 78 °C 减压蒸馏即可得到相应的 Sn(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>. 图 1 是电合成产物 Sn(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 的拉曼光谱. 2866、2930、1329 cm<sup>-1</sup> 和 1454 cm<sup>-1</sup> 附近是 C-H 键的拉曼谱峰, 在 1058 和 1129 cm<sup>-1</sup> 附近是 Sn-O-C 中 C-O 键的拉曼谱峰, 产物在 200 ~ 700 cm<sup>-1</sup> 处有拉曼散射, 此为 Sn-O 键的拉曼特征谱峰<sup>[11]</sup>. IR 谱图显示在 2825、1450 和 1030 nm 处有 -O-CH<sub>3</sub> 键的吸收峰, 616 nm 附近有 Sn-O 的振动吸收峰. 元素分析表明, C : 33.8%, H : 6.2%; Sn(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 的理论值为 C : 34.4%, H : 6.7%. 从谱图与元素分析可以判断形成了前驱体 Sn(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>.

电解合成 Sn(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 时, 阴极有大量气泡放出. 电合成钛醇盐的反应机理表明, 在阳极

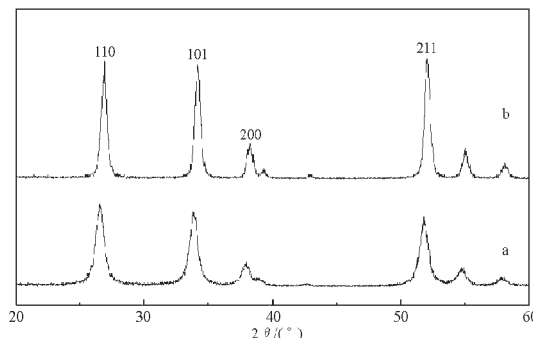
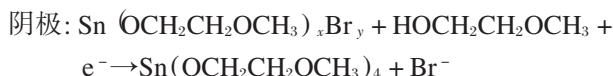


图 2 电解液直接水解制备得到的纳米 SnO<sub>2</sub> 粉体的 XRD 图

Fig. 2 XRD spectrum of nano-sized SnO<sub>2</sub> powder prepared by direct hydrolysis of the electrolyte

a) calcined at 300 °C; b) calcined at 600 °C

生成的醇盐卤化物, 如果是可溶性的, 将被传输到阴极, 然后这种金属醇盐的卤化物在阴极被逐渐还原, 生成金属醇盐<sup>[9]</sup>. 其可能的电化学反应表达式如下.



### 2.2 电解液直接水解法制备纳米 SnO<sub>2</sub>

由于 Sn(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 在乙二醇甲醚中呈现溶解状态, 所以含有 Sn(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 的电解液可直接水解得到纳米 SnO<sub>2</sub>, 这在一定程度上克服了锡醇盐不易溶于醇中的缺点. 图 2 为采用 Sn(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 前驱体制备的纳米 SnO<sub>2</sub> 粉体的 XRD 图, 谱图表明, 经 300、600 °C 焙烧后的 *d* 值在 3.348(110)、2.672(101)、2.354(200) 及 1.762(211) 有衍射峰, 峰位置及峰强度与四方 SnO<sub>2</sub> 的衍射数据一致(JCPDS Card No: 41-1445)<sup>[12-13]</sup>, 证明生成了四方锡石型 SnO<sub>2</sub>. 从谱图上看, 峰形明显宽化, 经计算表明, 晶粒尺寸为 10 nm, 这与透射电镜(图 3)的结果一致, 600 °C 热处理后比表面为 62.58 m<sup>2</sup> · g<sup>-1</sup>. 实验表明, 电化学溶解锡于乙二醇甲醚中经溶胶-凝胶法制备得到了纳米氧化锡.

图 3 为不同烧结温度的纳米 SnO<sub>2</sub> 的透射电镜图片(放大倍数为 10<sup>5</sup> 倍), a 为 300 °C 热处理 1 h 后的 SnO<sub>2</sub>, 平均粒径分布约为 5 nm; b 为 600 °C 热处理 1 h 后的 SnO<sub>2</sub>, 平均粒径分布约为 (10.0 ± 0.4) nm, 这表明随着处理温度的升高, 纳米 SnO<sub>2</sub> 的粒径逐渐增大, 与 XRD 结果符合. 300 °C 热处理 1 h 后

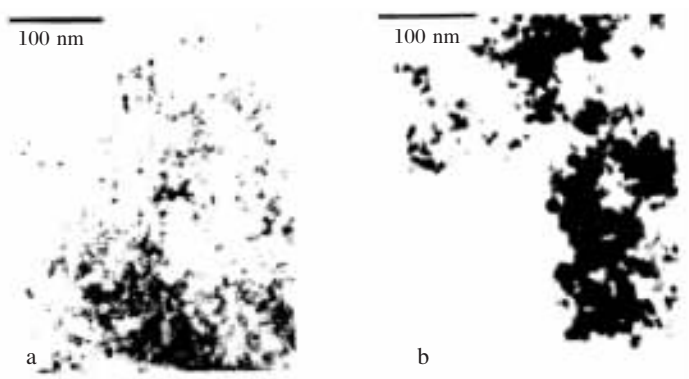


图3 电解液直接水解制得纳米 SnO<sub>2</sub> 粉体的 TEM 照片 (×10<sup>5</sup> 倍)

Fig. 3 TEM photographs of nano-sized SnO<sub>2</sub> powder prepared by direct hydrolysis of the electrolyte

a) calcined at 300 °C; b) calcined at 600 °C

的 SnO<sub>2</sub> 的红外谱图表明存在有机官能团, 600 °C 热处理 1 h 后的 SnO<sub>2</sub> 的红外谱图表明有机官能团已完全焙烧除去. 产率计算为 89.3%, 电流效率为 86.9%.

### 3 结论

综上所述, 采用锡金属为“牺牲”阳极, 在无隔膜电解槽中, 电化学溶解锡于乙二醇甲醚中制备得到 Sn(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, 该产物能够溶于醇溶液中, 可以作为 sol-gel 法制备纳米 SnO<sub>2</sub> 的原料, 采用电解液直接水解制备纳米 SnO<sub>2</sub>, 经 600 °C 煅烧后得到纳米四方锡石型 SnO<sub>2</sub>, 比表面为 62.58 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>, 平均粒径约为 (10.0 ± 0.4) nm. 产率 89.3%, 电流效率 86.9%.

致谢 感谢厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室林昌健教授提供的支持.

### References

- 1 Kung, M. C.; Park, P. W.; Kin, D. W. *J. Catal.*, **1999**, **18**: 1
- 2 Jinkawa, T.; Sukai, G.; Tamaki, J. *J. Mol. Catal., A: Chem.*, **2000**, **155**: 193
- 3 Templeton, A. C.; Wuelfing, W. P. *Acc. Chem. Res.*, **2000**, **33**: 27
- 4 Messing, G. L.; Minehan, W. T. *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **1991**, **99**: 1036
- 5 Bradley, D. C.; Mehrotra, R. C. *Metal alkoxides*. London: Academic Press, 1978: 145-158
- 6 Zhou, X. F.; Chu, D. B.; Lin, C. J. *Electrochimica Acta*, **2002**, **47**: 2769
- 7 Zhou, X. F.; Chu, D. B.; Wang, S. W. *Materials Research Bulletin*, **2002**, **37**(11): 1851
- 8 Zhou, X. F.; Chu, D. B.; Lin, C. J. *Acta Chimica Sinica*, **2002**, **60**(11): 2064 [周幸福, 褚道葆, 林昌健. 化学学报 (*Huaxue Xuebao*), **2002**, **60**(11): 2064]
- 9 Zhou, X. F.; Chu, D. B.; Lin, C. J. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2001**, **17**(4): 367 [周幸福, 褚道葆, 林昌健. 物理化学学报 (*Wuli Huaxue Xuebao*), **2001**, **17**(4): 367]
- 10 Live, D. C.; Gary, D. F.; Andrew, J. K. *Aust. J. Chem.*, **1987**, **40**: 1427
- 11 Doeuff, S.; Henry, M.; Sanchez, C.; Livage, J. *J. Non-Cryst. Solids*, **1987**, **89**: 206
- 12 Cheng, H. M.; Ma, J. M.; Qi, L. M. *Chem. J. Chinese Universities*, **1996**, **17**(6): 833 [程虎民, 马季铭, 齐利民. 高等学校化学学报 (*Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao*), **1996**, **17**(6): 833]
- 13 Liu, Y.; Yang, G. C.; Zhang, X. T.; Li, T. J. *Chem. J. Chinese Universities*, **2000**, **21**: 1569 [刘杨, 杨国成, 张昕彤, 李铁津. 高等学校化学学报 (*Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao*), **2000**, **21**: 1569]

## Electrochemical Dissolution of Tin in Ethylene Glycol Monomethyl Ether and Direct Hydrolysis of the Electrolyte for Preparation of Nano-sized SnO<sub>2</sub>\*

Zhou Xing-Fu      Zhao Jun-Feng      He Hui      Chu Dao-Bao  
(School of Chemistry and Materials Science, Anhui Normal University, Wuhu 241000)

**Abstract** Metallic tin was directly dissolved in ethylene glycol monomethyl ether and Sn(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> was obtained. The products were characterized by using FT-IR and Raman spectrum. The results show that direct electrochemical preparation of tin complexes has high current efficiency and electrolysis yield, and Sn(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> can be dissolved in ethanol solution and directly used as sol-gel precursor for preparation of nanometer SnO<sub>2</sub>. The results also show that nano-sized SnO<sub>2</sub> prepared by this method has tetragonal cassiterite structure with a narrow size distribution of (10.0 ± 0.4) nm.

**Keywords:** Sn(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, Tin, Organic electrolysis preparation, Sol-gel, Nano-sized SnO<sub>2</sub>

Received: May 13, 2004; Revised: July 29, 2004. Correspondent: Zhou Xing-Fu (E-mail: Zhouxf@nju.edu.cn; Tel/Fax: 0553-3869303).

\*The Project Supported by NSFC(29873039) and NSF of Anhui Province

### 第三届东方胶化杯全国胶体化学研究生优秀成果奖评选通知

为促进中国的胶体化学发展,鼓励这一领域青年学生的进取精神,2002年起特设立全国胶体化学研究生奖学金,以表彰优秀的胶体化学专业研究生。

#### 申请资格与范围:

全国范围内各大学、科研机构在读的胶体化学专业研究生(含博士生)均有资格申请。申请人应在胶体与界面化学领域取得较为突出的创新性结果。发表一定数量的优秀科研论文(含已接受)。申请人的所有成果必须是在研究生阶段进行或完成的。在职研究生不参与本奖学金评选。

#### 评选程序:

1)本人申请:申请人须提交个人简历(含联系方式)、学术论文发表及已接受目录(含全部作者的正确顺序、期刊、年、卷(期)、页),科研工作自评,论文工作概况。已接受文章须具备期刊的接收函(含E-mail)。

2)单位推荐:申请人须有本单位两名副教授以上职称的老师(含导师)推荐。

3)专家评审:由胶体与界面化学学科组组织专家进行评审,确定获奖名单。

#### 评选进程:

2005年1月31日前递交个人申请与推荐材料(含电子版),经专家评审后于2005年3月正式公布并举行颁奖仪式。

联系人:黄建滨 Tel: 010-62753557 E-mail: JBHuang@pku.edu.cn

邮寄地址:北京大学化学与分子工程学院 100871

本奖学金的设立获得了北京东方德菲胶体化学仪器有限公司的大力支持与独家赞助。

本奖学金评选工作的最终解释权在全国胶体与界面化学学科组。

全国胶体与界面化学学科组

2004年12月