

文章编号: 1006-9941(2014)06-0862-05

# 纳米 TiO<sub>2</sub> /碳纳米管复合颗粒的制备及光催化降解 TNT 废水

杜仕国<sup>1</sup>, 闫军<sup>1</sup>, 汪明球<sup>1</sup>, 王彬<sup>2</sup>

(1. 军械工程学院三系弹药保障与安全性评估实验室, 河北 石家庄 050003; 2. 军械技术研究所, 河北 石家庄 050003)

**摘要:** 以钛酸丁酯为主要原料, 利用胶溶-回流的方法在碳纳米管(CNT)表面制备了纳米 TiO<sub>2</sub>。通过扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)观察了纳米 TiO<sub>2</sub>/碳纳米管(CNT)复合颗粒的形貌特征, X射线光电子能谱(XPS)分析显示复合颗粒表面存在 Ti—O 及—OH 基团, Ti2p<sub>3/2</sub> 和 Ti2p<sub>1/2</sub> 电子结合能差约为 5.7 eV。以 TNT 溶液为目标降解物, 研究了复合颗粒的光催化性能, 建立了吸附降解的动力学模型, 结果表明 TiO<sub>2</sub>/CNT 复合颗粒对 TNT 溶液的光催化降解符合一级反应动力学方程, 在实验范围内降解速率随着 TNT 溶液初始浓度的增加而增加, 降解动力学关系较好地遵循 L-H 模型。

**关键词:** 材料科学; 碳纳米管; 纳米 TiO<sub>2</sub>; 复合颗粒; TNT; 光催化降解

**中图分类号:** TJ55; TG146.4

**文献标志码:** A

**DOI:** 10.11943/j.issn.1006-9941.2014.06.029

## 1 引言

2,4,6-三硝基甲苯(TNT)是目前最主要的炸药之一, 其原料、中间物、副产物、产品以及在环境中形成的转化物大部分有毒<sup>[1-3]</sup>。炸药废水问题已经成为全球性的环境污染问题, 在排放前如何进行有效降解亟待解决<sup>[4]</sup>。传统的处理方法各有利弊, 而采用半导体光催化深度处理污水是目前国内外环保学科研究的热点。纳米 TiO<sub>2</sub> 作为一种优良的光催化材料, 它本身及其复合催化剂能够降解有机物, 可以将含苯环及其衍生物的有机废物完全降解并最终矿化, 其在工业上的潜在应用已吸引了众多研究者的关注和深入研究<sup>[5]</sup>。国内外研究表明, 采用多相 TiO<sub>2</sub> 光催化反应能有效地将有机污染物转化为 H<sub>2</sub>O、CO<sub>2</sub> 等无机小分子<sup>[6]</sup>。纳米 TiO<sub>2</sub> 粉末在使用过程中回收困难, 限制了纳米粉末异相光催化技术的工业化应用。催化剂固定化是解决悬浮相催化剂分离回收的有效途径, 国内外学者在 TiO<sub>2</sub> 的固定化方面做了大量工作, 各种固体颗粒, 如活性炭、硅胶、沸石和粘土等等都可以作为合适载体<sup>[7-9]</sup>。

碳纳米管(CNT)是 1991 年日本科学家 Iijima 首次发现的<sup>[10]</sup>, 作为碳的四种同素异形体之一, 由石墨

片层绕中心轴按一定的螺旋度卷曲而成的管状物。这种独特的空腔和层状结构以及特殊的表面结构使它具备了独特的物理、化学性质, 而且螺旋结构和孔径不同, 碳纳米管表现出半导体、半金属和金属的性质, 在光催化反应过程中, 可以有序导出电子, 降低空穴-电子的复合几率, 提高光催化活性<sup>[11]</sup>。近几年来, TiO<sub>2</sub>/碳纳米管复合光催化的研究引起了人们的重视, 已将其用于有机物、抗菌、光解水制氢等<sup>[12-15]</sup>。Wang 等<sup>[16]</sup>利用改性溶胶-凝胶法和简单机械混合法制备了多壁碳纳米管(MWCNT)/TiO<sub>2</sub> 光催化材料, 结果表明, 改性溶胶-凝胶法制备的 MWCNT/TiO<sub>2</sub> 光催化材料的活性高于简单机械混合制备的 MWCNT/TiO<sub>2</sub> 光催化材料, 并提出了 MWCNT 与 TiO<sub>2</sub> 协同作用机理。本研究利用胶溶-回流法在碳纳米管(CNT)表面沉积纳米 TiO<sub>2</sub>, 在低温条件下(80 ℃)成功制备了 TiO<sub>2</sub>/CNT 复合颗粒, 对复合颗粒的形貌及化学组成进行了表征, 光催化实验表明所制备的复合颗粒能够有效降解 TNT 废水, 降解动力学关系遵循 L-H 模型。

## 2 实验部分

### 2.1 样品制备

取 3 mL Ti(OBu)<sub>4</sub> (化学纯, 上海美兴化工有限公司), 20 mL 无水乙醇(分析纯, 天津市永大化学试剂开发中心)配置成溶液, 向其中滴加 2~4 mL 蒸馏水至完全沉淀, 向混浊溶液中滴加适量硝酸(分析纯, 石家庄市华迪化工工贸有限公司)配成溶胶 A 液, 并充

收稿日期: 2013-12-03; 修回日期: 2014-03-07

基金项目: 国家自然科学基金资助(50842054), 军械工程学院科学研究基金项目(YJXM13016)

作者简介: 杜仕国(1961-), 男, 教授, 主要从事军用防护材料及应用研究。e-mail: yan-junjun@263.net

分搅拌。三口瓶中加入 3 gCNT 粉末,然后加入约 50 mL 无水乙醇,搅拌 15 min 后加热直至开始回流(80 ℃),逐滴加入 A 溶液,回流 50 min 后停止,离心分离产物,并用乙醇、蒸馏水冲洗并干燥,得到 TiO<sub>2</sub>/CNT 复合粉体。

### 2.2 表征方法

采用 XL30S-FEG 场发射扫描电镜观测样品的表面形貌。采用日本公司 JEM-100CXII 型透射电子显微镜(TEM)观察样品的晶体形貌和粒径大小,样品的乙醇悬浮液用超声仪震荡分散后,置于载膜铜网上干燥后观察。X 射线光电子能谱采用 ESCA System 的 PHI1600X 射线光电子能谱仪测试,用 AlK $\alpha$  线( $h\nu = 1486.6\text{eV}$ )作 X 射线源。

### 2.3 光催化降解 TNT 实验

光催化实验装置为自制光化学反应仪,采用主波长为 200~400 nm、功率 40 W、辐照强度为 7.8  $\mu\text{W} \cdot \text{cm}^{-2}$  紫外灯作为光源,灯距离反应器 10 cm。在 100 mL 容器中放入不同浓度的 TNT 溶液 50 mL,准确称取上述所制复合颗粒适量,将微粒平铺在反应器底部,降解实验后取水样在 234 nm 处利用紫外光度法<sup>[17]</sup>测定炸药废水中 TNT 的吸光度,根据下式计算其降解率:

$$\text{降解率} = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100\%$$

式中, $A_0$  为 TNT 初始吸光度; $A_t$  为反应时间为  $t$  时 TNT 的吸光度。

## 3 结果与讨论

### 3.1 样品形貌分析

图 1 为 CNT 原始样品以及所制备 TiO<sub>2</sub>/CNT 复合粒子的 SEM 照片。由图 1a 可见,纯碳纳米管呈无规则网状排列,碳纳米管表面光滑,直径为 40~60 nm。通过负载 TiO<sub>2</sub> 后(图 1b),碳纳米管的管状结构保持不变,表面粗糙,出现细小的 TiO<sub>2</sub> 颗粒物,碳纳米管的直径增加至 80~100 nm。

观察样品的 TEM 图(图 2),可以发现 CNT 原样(图 2a)的管壁管腔清晰,管径 40~60 nm,管壁光滑,部分管口开放,样品中没有观察到杂质。在 CNT 上沉积了 TiO<sub>2</sub> 后(图 2b),样品的形貌发生变化,管径变粗,不再光滑,部分管腔也被遮盖。包覆后,碳纳米管表面出现颗粒状突起,被包覆部分的管腔管壁等细节被掩盖。碳纳米管具有较高的比表面积,不同层次的孔径结构,其内孔和外壁均可用来吸附,具有很好的吸

附性能,能够吸附溶液中的氧和有机物,使其在 TiO<sub>2</sub> 表面聚集,有助于提高 TiO<sub>2</sub> 对有机物的催化降解。

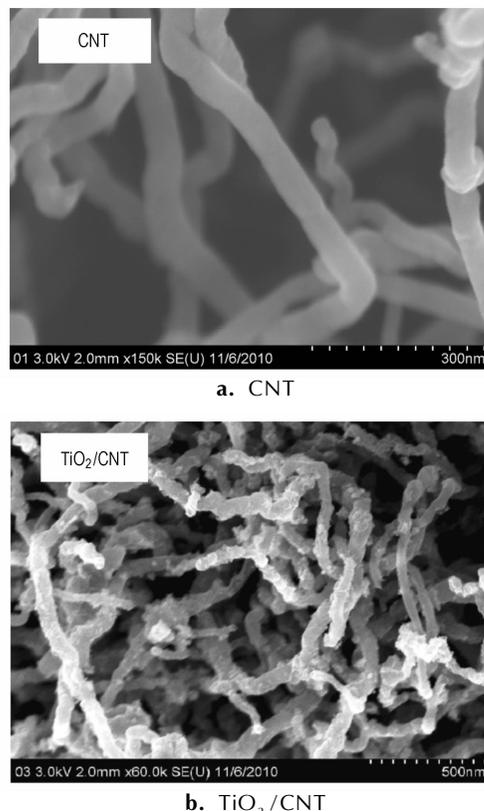


图 1 CNT 原样和 TiO<sub>2</sub>/CNT 复合粉体样品的表面形貌  
Fig. 1 SEM photos of CNT and TiO<sub>2</sub>/CNT samples

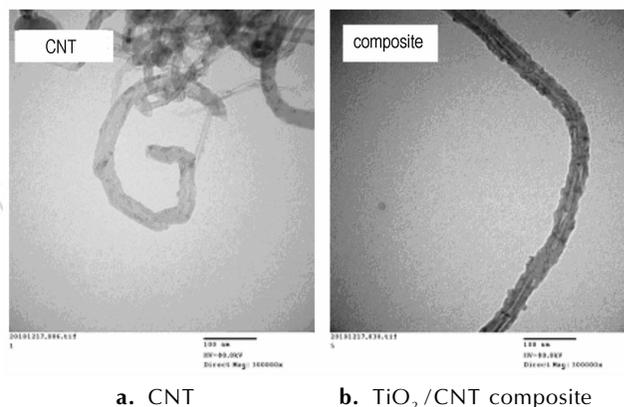


图 2 CNT 原样和 TiO<sub>2</sub>/CNT 复合粉体样品的透射电镜观察  
Fig. 2 TEM photos of CNT and TiO<sub>2</sub>/CNT samples

### 3.2 样品的 XPS 分析

图 3 为所制备复合颗粒样品的 XPS 全谱及 Ti2p 和 O1s 峰解析谱。样品的 XPS 全谱(3a),出现了 C1s、O1s、Ti2p 峰,说明复合颗粒表面主要有 C、Ti、O 等 3 种元素,样品中各元素的质量分数位: O, 11.52%; Ti, 5.98%; C, 82.50%。

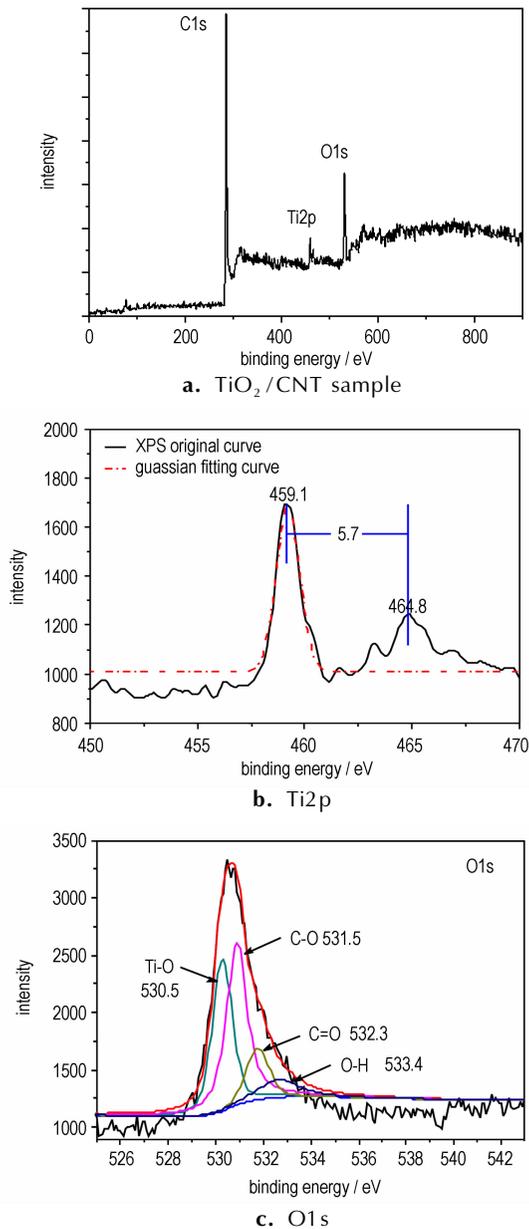


图3 样品的XPS图谱以及Ti2p和O1s峰

Fig.3 XPS of the  $\text{TiO}_2/\text{CNT}$  sample and fitting curves of Ti2p and O1s

图3b为所制备复合颗粒Ti2p的解析谱,可见在459.1eV处出现的峰对应 $\text{Ti}2p_{3/2}$ 电子的结合能,而464.8 eV处的小峰则对应 $\text{Ti}2p_{1/2}$ 电子的结合能。两峰区域的比例为0.5,其带间的能量差约为5.7 eV,说明制备的 $\text{TiO}_2$ 纯度较高<sup>[18]</sup>。从样品XPS的O1s解析谱(图3c)可以看出,在530.5 eV处出现的峰应为 $\text{TiO}_2$ 中O元素的O1s峰,说明颗粒表面存在Ti—O基团;531.5 eV附近的峰是CNT表面O元素产生的,在532.3 eV附近的峰则对应CNT表面的醛、酮类杂质

氧。已知晶格氧的结合能范围为528.5~529.7 eV,而吸附氧的结合能范围为530.54~533.77 eV<sup>[19]</sup>,因此在533.4 eV附近出现O1s峰表明所制备样品的表面存在吸附氧,这就使得 $\text{TiO}_2$ 纳米颗粒表面可被 $\text{H}^+$ 羟基化,形成—OH基团有利于提高 $\text{TiO}_2$ 的光催化性能。

### 3.3 样品对TNT的降解分析

光催化反应过程中TNT无自身光解,且载体达到吸附平衡时间主要集中在反应初期,在研究复合催化剂对TNT的光催化氧化动力学时,先进行120min的暗吸附,以减少催化剂吸附作用的干扰,然后开始计时进行光催化反应。对不同浓度的TNT溶液,利用紫外灯作为光源激发 $\text{TiO}_2/\text{CNT}$ 复合颗粒的光催化反应,随着降解反应的进行,TNT浓度不断下降,表现为溶液在234 nm处的吸光度不断下降,每隔一段时间测试溶液的吸光度A,并计算与TNT溶液降解之前初始吸光度 $A_0$ 的比值,对 $\ln A/A_0$ 和光照时间t进行线性拟合,拟合直线如图4a所示。采用一级反应动力学方程的模拟结果与实验数据吻合较好,说明复合颗粒光催化降解TNT反应遵循一级反应动力学规律,反应速率由反应物浓度控制,光催化反应由表面化学反应控制。

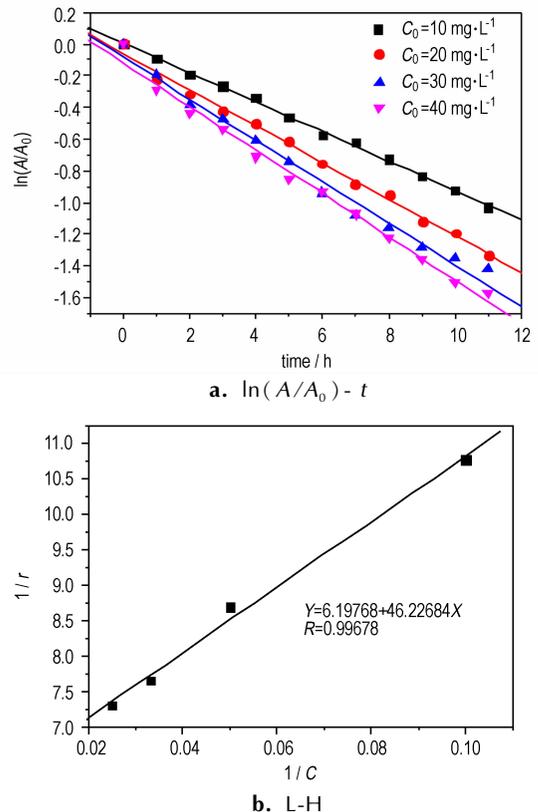


图4  $\ln(A/A_0)$ 和时间t的关系曲线以及L-H动力学曲线  
Fig.4 Plot of  $\ln(A/A_0)-t$  at different initial methyl orange concentration and Langmuir-Hinshelwood (L-H) kinetic curve

得到广泛认可的光催化降解反应的动力学模型是 Langmuir-Hinshelwood (L-H) 模型<sup>[20]</sup>, 其方程式为:

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{kKc_0} + \frac{1}{k}$$

式中,  $r$  为反应物的总反应速率,  $\text{mg}(\text{L} \cdot \text{h})^{-1}$ ;  $c_0$  为反应物的浓度,  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ;  $k$  为反应速率常数,  $\text{mg}(\text{L} \cdot \text{h})^{-1}$ ;  $K$  为表观吸附平衡常数,  $\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$ 。以  $1/c_0$  为横坐标、 $1/r$  为纵坐标, 绘制直线进行线性拟合, 其斜率为  $1/kK$ , 截距为  $1/k$ , 结果如图 4b 所示。

由图 4 可见,  $1/c$  与  $1/r$  呈良好的线性关系, 相关系数  $R$  达到 0.99678, 故 TNT 的光催化降解动力学关系较好地遵循 L-H 模型, 复合颗粒对 TNT 溶液的光催化降解符合一级反应动力学方程。由此可求得 L-H 模型中的动力学参数: 反应速率常数  $k=0.16 \text{ mg}(\text{L} \cdot \text{h})^{-1}$ , 表观吸附平衡常数  $K=0.13 \text{ L} \cdot \text{mg}^{-1}$ 。

## 4 结论

选取碳纳米管作为载体, 利用胶溶-回流法在低温下制备出 TiO<sub>2</sub>/CNT 复合颗粒, SEM、TEM 观察表明纳米 TiO<sub>2</sub> 包覆在 CNT 表面形成了复合颗粒, XPS 分析显示样品表面主要有 C、Ti、O 等元素, 表面存在 Ti—O 及 —OH 基团。吸附降解 TNT 实验结果表明 TiO<sub>2</sub>/CNT 复合颗粒对 TNT 溶液的光催化降解符合一级反应动力学方程, 降解动力学关系较好地遵循 L-H 模型, 动力学参数为: 反应速率常数  $k=0.16 \text{ mg}(\text{L} \cdot \text{h})^{-1}$ , 表观吸附平衡常数  $K=0.13 \text{ L} \cdot \text{mg}^{-1}$ 。

## 参考文献:

- [1] 孙荣康. 火炸药工业的污染及其防治[M]. 北京: 兵器工业出版社, 1990. SUN Rong-kang. Pollution and its prevention in explosive industry [M]. Beijing: The Publishing House of Ordnance Industry.
- [2] 杜仕国, 闫军, 汪明球, 等. AC/TiO<sub>2</sub> 复合颗粒的低温制备及对 TNT 废水的降解[J]. 含能材料, 2013, 21(2): 239-243. DU Shi-guo, YAN Jun, WANG Min-qiu, et al. Preparation of AC/TiO<sub>2</sub> composite particles at low temperature and its application in degradation of TNT wastewater [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2013, 21(2): 239-243.
- [3] Zhang Xin, Lin Yuman, Shan Xiaoquan, et al. Degradation of 2, 4, 6-trinitrotoluene (TNT) from explosive waste water using nanoscale zero-valent iron [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2010, (158): 556-570.
- [4] 高素霞, 宋小三, 周旭初. 电解 Fenton 法处理 TNT 废水实验研究[J]. 兰州交通大学学报, 2013, 32(4): 151-154. GAO Su-xia, SONG Xiao-san, ZHOU Xu-chu. Experimental study of TNT wastewater treatment by electro-fenton [J]. *Journal of Lanzhou Jiaotong University*, 2013, 32(4): 151-154.
- [5] Hoffmann M R, Martin S T, Choi Winyong, et al. Environmental application of semiconductor photocatalysis [J]. *Chemical Review*, 1995, 95(1): 69-96.
- [6] Akira Fujishima, Tata N Rao, Donald A Tryk. Titanium dioxide photocatalysis [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 2000(1): 1-21.
- [7] 罗磊, 李志光, 涂飞跃, 等. TiO<sub>2</sub> 光催化剂的负载技术研究进展 [J]. 化工科技, 2008, 16(4): 60-64. LUO Lei, LI Zhi-guang, TU Fei-yue, et al. Research advance on immobilization technology for titanium dioxide photocatalyst [J]. *Chinese Science & Technology in Chemical Industry*, 2008, 16(4): 60-64.
- [8] Hongmei Hou, Hisashi Miyafuji, Shiro Saka. Photocatalytic activities and mechanism of the supercritically treated TiO<sub>2</sub>-activated carbon compositions on decomposition of acetaldehyde [J]. *Journal of Materials Science*, 2006, 41(24): 8295-8300.
- [9] Miao Shiding, Liu Zhimin, Han Buxing, et al. Synthesis and characterization of TiO<sub>2</sub> montmorillonite nanocomposites and their application for removal of methylene blue [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2006, 16(6): 579-584.
- [10] Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 1991, 354(6348): 56-58.
- [11] 房永彬, 严新焕, 孙军庆. 碳纳米管在催化载体中的应用 [J]. 化工进展, 2004, 23(12): 1296-1301. FANG Yong-bin, YAN Xin-huan, SUN Jun-qing. Application of carbon nanotubes in catalysis [J]. *Chinese Chemical Industry and Engineering Progress*, 2004, 23(12): 1296-1301.
- [12] Ahmmad B, Kusumoto Y, Somekawa S, et al. Carbon nanotubes synergistically enhance photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> [J]. *Catalysis Communications*, 2008, 9(6): 1410-1413.
- [13] A Jitianu, T Cacciaguerra, R Benoit, et al. Synthesis and characterization of carbon nanotubes-TiO<sub>2</sub> nanocomposites [J]. *Carbon*, 2004, 42(5-6): 1147-1151.
- [14] Xiao-Hong Xia, Zhi-Jie Jia, Ying Yu, et al. Preparation of multi-walled carbon nano-tube supported TiO<sub>2</sub> and its photocatalytic activity in the reduction of CO<sub>2</sub> with H<sub>2</sub>O [J]. *Carbon*, 2007, 45(4): 717-721.
- [15] Ying Yu, Jimmy C. Yu, Cho-Yin Chan, et al. Enhancement of adsorption and photo-catalytic activity of TiO<sub>2</sub> by using carbon nanotubes for the treatment of azo dye [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2005, 61(1-2): 1-11.
- [16] Wendong W, Philippe S, Philippe K, et al. Visible light photo-degradation of phenol on MWNT-TiO<sub>2</sub> composite catalysts prepared by a modified sol-gel method [J]. *Journal of Molecular Catalysis A-Chemical*, 2005, 235(1-2): 194-199.
- [17] 李生彬, 饶姗姗, 王雯, 等. 直接紫外光度法测定炸药废水中 TNT 含量 [J]. 光谱实验室, 2004, 21(5): 1024-1027. LI Sheng-bin, RAO Shan-shan, WANG Wen, et al. Determination of TNT detonating explosive wastewater by direct ultraviolet photometric analysis [J]. *Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory*, 2004, 21(5): 1024-1027.
- [18] 胡开文. 碳纳米管负载 TiO<sub>2</sub> 光催化剂制备与活性研究 [J]. 湖北工业大学学报, 2009, 24(4): 22-24. HU Kai-wen. Synthesis, characterization and photocatalytic property of carbon nanotube supported TiO<sub>2</sub> [J]. *Chinese Journal of Hubei University of Technology*, 2009, 24(4): 22-24.
- [19] Briggs D 编著. X 射线与紫外光电子能谱 [M]. 桂琳琳, 黄惠忠, 郭国霖, 译. 北京: 北京大学出版社, 1983. D Briggs editor. X-ray and ultraviolet photoelectron spectroscopy [M]. Gui Lin-lin, Huang Hui-zhong, Guo Guo-lin, Trans. Beijing: The Peking University Publishing House, 1983.
- [20] Chen Jian, Ollis David F, Rulkens Wim H, et al. Kinetic processes of photocatalytic mineralization of alcohols on metallized titanium dioxide [J]. *Water Research*, 1999, 33(5): 1173-1180.

