

文章编号: 1000-324X(2006)06-1351-06

碳纳米管电极电催化氧化降解染料溶液的研究

方建慧¹, 温 轶¹, 施利毅^{1,2}, 曹为民¹

(1. 上海大学理学院化学系, 上海 200444; 2. 上海大学纳米科学与技术研究中心, 上海 200444)

摘 要: 研究了经高温焙烧结合高速球磨处理后的碳纳米管的结构及形貌, 测定了其相应的比表面积. 对碳纳米管冷压成形制得的电催化电极的表面形貌进行了分析. 分别以活性炭、石墨、碳纳米管作为电催化阳极, 处理模拟染料废水活性艳红 X-3B 溶液, 实验结果表明: 碳纳米管电极电催化稳定性较好, 经电催化氧化反应 20min 后, X-3B 染料的降解率达到 96.55%, 其电催化降解效率明显优于活性炭和石墨电极.

关 键 词: 碳纳米管; 电化学技术; 有机废水

中图分类号: TB383 **文献标识码:** A

1 引言

电化学技术处理废水具有氧化还原、凝聚、杀菌消毒和吸附等多种功能, 必要时阳极和阴极可以同时发挥作用; 电化学处理过程的主要运行参数是电流和电位, 易于测定和实现自动控制; 电化学系统设备相对简单, 占地面积小. 近年来, 电化学技术已广泛应用于处理电镀废水、化工废水、印染废水、制药废水、制革废水^[1~3]. 电极在电化学处理技术中处于“心脏”的地位, 目前常采用的电极仍然是碳、石墨等传统碳素电极材料, 以及铝板、铁板、不锈钢和一些不溶性的金属氧化物电极. 但是, 传统的碳素电极强度和稳定性差, 电催化活性不高, 对有机污染物降解效率低. 铝板和铁板在电化学反应中, 电极本身消耗量大, 成本高, 产生的污泥量也大, 易造成二次污染. 金属氧化物电极虽然处理废水效果理想, 但电极工作寿命短, 限制了其在废水处理中更广泛的应用^[4].

碳纳米管导电性好、化学性能稳定、力学强度高、催化活性强、比表面积大, 具有良好的吸附能力, 在水处理领域有着潜在应用价值^[5~8]. 由于目前制备的碳纳米管含有金属杂质, 管端开口率不高^[9], 因此, 本文首先将多壁碳纳米管进行改性处理, 再将其制成电极, 同时将活性炭和石墨等传统碳素材料也分别制成电极, 分别处理降解活性艳红 X-3B 溶液, 以此比较研究碳纳米管电极的稳定性及其对染料溶液的降解效率.

2 实验部分

2.1 碳纳米管改性处理

称取一定量的多壁碳纳米管(深圳纳米港有限公司生产, 纯度 >95%) 在空气气氛 600°C 条件下高温焙烧 30min, 冷却后在 1200r/min 的条件下高速球磨 2h, 再将碳纳米管置于 20% 的硝酸溶液中, 超声分散 2h, 然后过滤, 洗涤至 pH=7, 烘干至恒质量, 得到电极材料用的碳

收稿日期: 2005-11-25, 收到修改稿日期: 2006-02-22

基金项目: 上海市科委纳米专项 (0452nm027)

作者简介: 方建慧 (1966-), 男, 副教授. 通讯联系人: 施利毅. E-mail: sly0726@163.com

纳米管^[10,11].

2.2 碳纳米管形态结构分析

采用日本理学 MAX-2000 型 X 射线衍射仪 (XRD) 测定碳纳米管样品的晶型. 将改性处理前后的碳纳米管样品于无水乙醇中超声分散后制样, 以 JEM-2-CX 透射电镜 (TEM) 观察碳纳米管管径及形貌.

2.3 电极材料比表面积测定

采用美国 Micromeritics 的 ASAP2010 型吸附仪, 以 N_2 为吸附质, 在 77K 进行吸附等温线的测定, 利用 BET 法计算活性炭、石墨, 以及改性处理前后碳纳米管的比表面积.

2.4 碳素电极的制备

将 10%(质量百分比) 的聚四氟乙烯 PTFE 乳液加入碳素材料中, 以无水乙醇为溶剂, 在高速砂磨分散多用机中分散处理 0.5h, 然后抽滤洗涤, 置于红外线干燥箱中烘干, 最后在室温下, 用 25MPa 压力冷压成型, 分别得到直径 20mm, 厚 1.0mm 圆片状电极片的活性炭、石墨和碳纳米管电极.

2.5 电极表面形貌的分析

采用日本 JSM-6700F 扫描电镜观察各碳素电极样品的表面形貌.

2.6 废水降解实验

分别以各碳素电极作为阳极, 不锈钢片作为阴极, 组装成电催化反应装置, 连续循环处理 X-3B 模拟废水 5 次, (X-3B 溶液浓度为 $50\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 体积为 200mL, pH 呈中性, 电解质 NaCl 溶液浓度为 $3000\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 电流密度为 $20\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$). 每 5min 为一个实验点取样一次, 采用分光光度法 ($\lambda_{\text{max}}=538\text{nm}$) 测定 X-3B 溶液浓度, 根据染料溶液浓度变化率来衡量电极的稳定性. 改变电解质溶液的浓度, 处理相同条件的模拟废水, 考察不同碳素材料电极对染料溶液的降解效率.

3 结果和讨论

3.1 电催化氧化原理

碳素电极主要是通过电催化氧化来降解废水中的有机物. 其主要过程是: 利用电极的电催化作用, 氧化溶液中的离子 (Cl^-) 产生强氧化剂 Cl_2 和 ClO^- , 这些氧化剂再将电极通过吸附作用富集的有机污染物氧化分解, 达到强氧化降解的目的^[12]. 所以碳素电极要集良好的吸附性、稳定性和催化性于一体才能有效的降解处理废水.

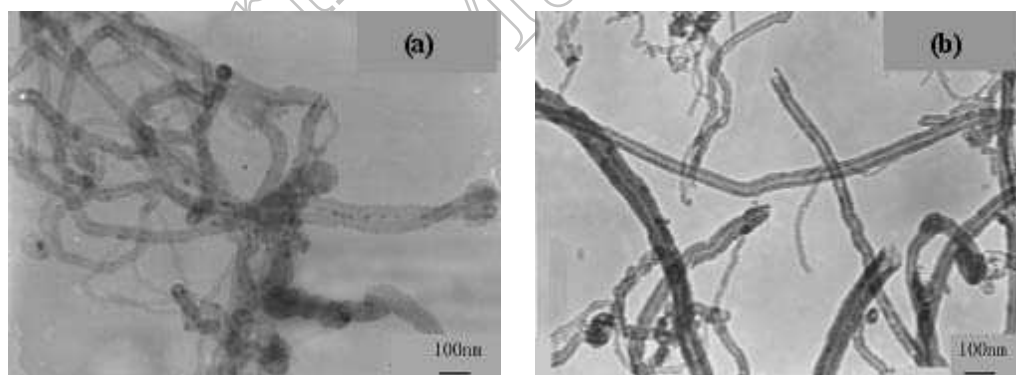


图 1 碳纳米管的 TEM 照片

Fig. 1 TEM images of carbon nanotubes

(a) Before modification; (b) After modification

3.2 碳纳米管结构表征

改性处理前后碳纳米管形貌结构如图 1 所示. 由图 1 可以看出, 碳纳米管管径为 40~60nm. 经过高温氧化和高速球磨处理后, 碳纳米管被打断变短, 管端开口, 管壁变薄; 经稀酸超声处理后, 金属催化剂被有效的去除, 使得碳纳米管内腔基本通畅, 同时碳纳米管成束、团聚现象也大为改善.

图 2 为改性处理前后碳纳米管的 XRD 图谱, 碳纳米管在 2θ 为 26.06° 具有尖锐的 (002) 峰. 根据 Bragg 公式 $n\lambda=2d\sin\theta$ 计算表明, 碳纳米管的层间距 (d_{002}) 为 0.341nm, 比典型的 HOPG 的层间距 ($d_{002}=0.336\text{nm}$) 略大, 从 d 值看出, 碳纳米管具有较好的石墨化程度 [13].

3.3 电极表面形貌的分析

图 3 为不同碳素材料电极表面的 SEM 照片. 可见, 活性炭电极是由无定型碳无规则堆积而成; 石墨电极为层状结构; 而碳管电极上各碳纳米管互相缠绕, 其间形成许多相互连通的网路空隙.

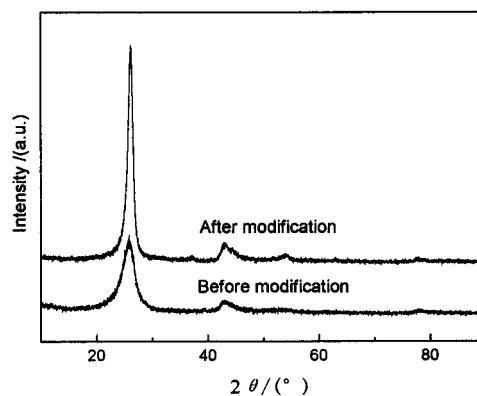


图 2 碳纳米管的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of carbon nanotubes

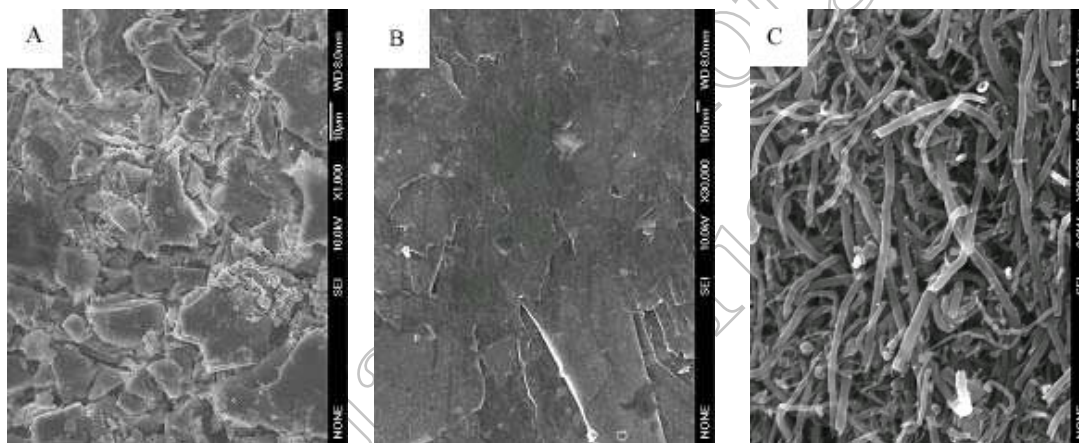


图 3 不同碳素材料的 SEM 照片

Fig. 3 SEM images of different carbonaceous materials

A. Active carbon; B. Graphite; C. Carbon nanotubes

表 1 不同碳素材料及其电极的比表面积

Table 1 Specific surface area of different carbonaceous materials and their electrodes

Materials	$S/\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	
	Powder	Electrode
Active carbon	1508.73	596.59
Graphite	35.09	15.93
Carbon nanotubes before modification	59.03	46.55
Carbon nanotubes after modification	136.26	80.72

3.4 碳素材料的比表面积测定

表 1 为采用低温氮吸附法测定的不同碳素材料及其电极的比表面积. 其中, 活性炭的比表面积最大, 碳纳米管处理后的比表面积较处理前有显著提高. 碳纳米管通过简单的高温氧化和球磨处理后, 使得碳纳米管的管端打开、内腔贯通, 其内表面积得以被充分利用. 同时, 碳纳米管经过前处理后, 管壁变薄, 减少成束和团聚, 在管壁上营造了缺陷, 这些都起到了增大作用. 同时, 各个样品由粉状制成电极后, 比表面积变小. 结合扫描电镜分析, 可知由于压制电极时加入了四氟乙烯 PTFE 乳液, 并经压缩成型处理, 使得电极片比表面积有所减小.

3.5 碳素电极稳定性比较

将不同碳素材料分别制成电极, 连续循环处理 X-3B 模拟废水 5 次后, 染料降解率随时间的变化情况如图 4 所示. 由于活性炭含有大量的无定形碳(非晶碳), 其抗氧化性能差, 所以活性炭电极随着对废水处理次数的增加, 电极对染料有机物的降解能力明显下降, 表明活性炭电极稳定性很差. 碳纳米管是一种低维的类石墨微晶, XRD 测试表明碳纳米管样品具有较好的石墨化程度, 所以碳纳米管电极和石墨电极在循环处理废水实验中每个实验点的降解率重复性好, 电极始终保持着很好的稳定性.

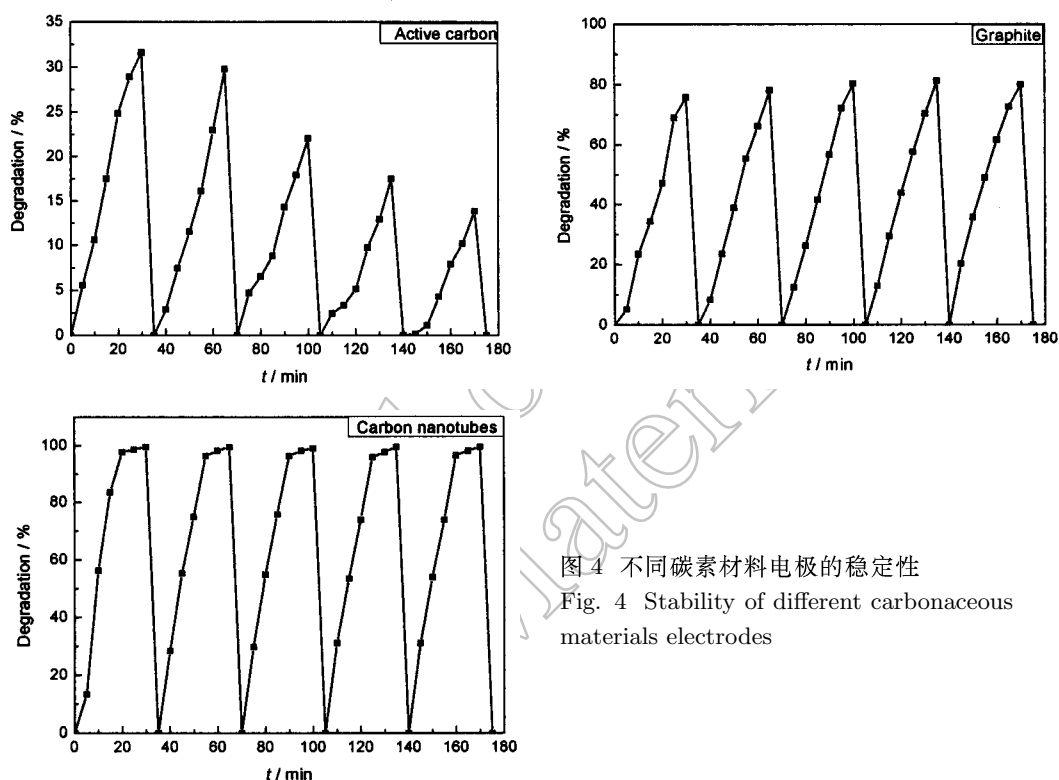


图 4 不同碳素材料电极的稳定性

Fig. 4 Stability of different carbonaceous materials electrodes

3.6 碳素电极降解效率比较

图 5 是不同碳素电极在不同浓度电解质条件下对染料有机物的降解情况. 由图 5 可知石墨和碳纳米管电极随着电解质浓度的增大, 对 X-3B 的降解率也增大. 碳纳米管在电解质浓度为 $3000\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的条件下, 对 X-3B 的降解率能达到 95% 以上. 石墨电极对有机物也能起到有效降解的作用, 但是需要提高电解质浓度至 $5000\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. 而活性炭电极对有机物的降解率不随电解质的浓度增大而增大. 图 6 为不同碳素电极对 X-3B 的降解率, 由图可知, 处理相同条件的染料废水, 碳纳米管的电催化降解效率明显优于石墨和活性炭电极. 碳纳

米管电极电催化降解废水 20min 后, X-3B 的降解率达到了 96.55%。因为碳纳米管有着特殊的结构优势, 其官腔内、碳管表面、碳纳米管互相缠绕形成的许多网络空隙间都能成为 X-3B 被氧化降解处理的场所, 有效提高了碳纳米管电极的催化活性。石墨电极由于是层状结构, 其电催化氧化反应主要集中在电极表面进行, 所以降解效率低于碳纳米管电极。而活性炭电极虽然具有很强的吸附能力, 但是活性炭是由石墨微晶无规则堆积而成, 其催化活性低、导电性差, 结合废水循环处理实验、改变电解质浓度实验和活性炭电极对 X-3B 降解实验综合分析, 活性炭主要还是通过电吸附的作用来降解水中的有机污染物, 活性炭作为电极对废水的电催化氧化处理只是起到协同处理的作用。

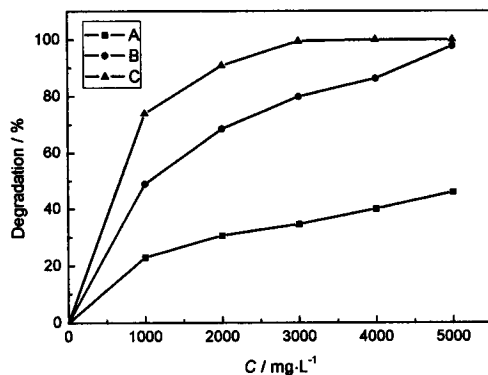


图 5 电解质浓度对不同碳素电极降解效率的影响

Fig. 5 Effect of the concentration of electrolyte on the degradation efficiency of different carbonaceous materials electrodes

A. Active carbon; B. Graphite; C. Carbon nanotubes

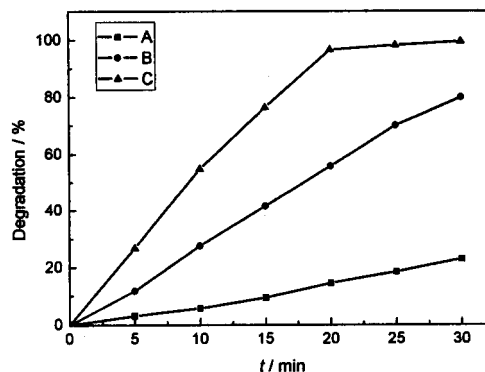


图 6 不同碳素电极对 X-3B 的降解率

Fig. 6 Degradation of X-3B on different carbonaceous materials electrodes

A. Active carbon; B. Graphite; C. Carbon nanotubes

4 结论

1. 碳纳米管通过高温焙烧和高速球磨处理后, 碳纳米管被截短、管端开口、管壁变薄、官腔通畅, 解团聚效果好。碳纳米管管径为 40~60nm, $d_{002}=0.341\text{nm}$, 碳纳米管具有较高的可石墨化度。

2. 碳纳米管电极电催化稳定性较好, 且碳纳米管对有机染料活性艳红 X-3B 电催化降解效率明显优于活性炭和石墨电极, 电催化氧化反应 20min 后, X-3B 染料的降解率达到了 96.55%。

参考文献

- [1] Lissens G, Pieters J, Verhaege M, et al. *Electrochimica Acta*, 2003, **48** (12): 1655-1663.
- [2] Francesco M, Costamagna P. *Journal of Cleaner Production*, 2004, **12** (2): 159-163.
- [3] Peel J W, Reddy K J, Sullivan B P, et al. *Water Research*, 2003, **37** (10): 2512-2519.
- [4] 邹启光, 周恭明. 环境保护, 2002, **7**: 20-21.
- [5] Igami M, Nakanishi T, Ando T. *Physica B*, 2000, **284** (2): 1746-1747.
- [6] Ming Z, He D W, Zhang X Y, et al. *Carbon*, 1997, **35** (10): 1671-1673.
- [7] Vix-Guterl C, Dentzer J, Ehrburger P, et al. *Carbon*, 2001, **39** (2): 318-320.
- [8] Dai K, Shi L Y, Fang J H, et al. *Materials Letters*, 2005, **59**: 1989-1992.
- [9] 李权龙, 袁东星, 林庆梅. 化学学报, 2003, **61** (6): 931-936.

- [10] Zhang D S, Shi L Y, Fang J H, *et al.* *Materials Letters*, 2005, **59**: 4044–4047.
- [11] 李辰砂, 王大志, 吴建军, 等 (LI Chen-Sha, *et al.*). 无机材料学报 (*Journal of Inorganic Materials*), 2003, **18** (5): 1010–1016.
- [12] 王 慧, 王建龙, 占新民. 中国环境科学, 1999, **19** (5): 441–444.
- [13] 张爱黎, 翟秀静, 符 岩, 等 (ZHANG Ai-Li, *et al.*). 无机材料学报 (*Journal of Inorganic Materials*), 2004, **19** (1): 244–248.

Application of Carbon Nanotubes in Organic Wastewater Treatment of Electrochemical Method

FANG Jian-Hui¹, WEN Yi¹, SHI Li-Yi^{1,2}, CAO Wei-Min¹

(1. Department of Chemistry, Shanghai University, Shanghai 200444, China; 2. Nano-Science & Technology Research Center of Shanghai University, Shanghai 200444, China)

Abstract: The structure and morphology of carbon nanotubes modified by high-temperature calcination and milling with high speed were studied. The surface area of carbon nanotubes was measured. The morphology of the carbon nanotubes electrocatalytic electrodes pressed at normal temperature was observed. Active red X-3B simulated wastewater was disposed by active carbon, graphite and carbon nanotubes electrocatalytic electrodes, respectively. The experimental results show that the stability of carbon nanotubes electrodes is good and the dye degradation of X-3B can reach 96.55%. The efficiency of carbon nanotubes electrodes is obviously better than that of active carbon and graphite electrodes.

Key words carbon nanotubes; electrochemical method; organic wastewater