

碳纳米管催化电极处理难降解有机物研究进展

Progress on the Treatment of Refractory Organic Pollutants Using the Carbon Nanotube Electrodes

魏祥甲¹, 王 辉¹, 卞兆勇², 李 敏¹, 孙德智¹

(1. 北京林业大学环境科学与工程学院 北京 100083);

(2. 中国科学院理化技术研究所光化学转换与功能材料重点实验室 北京 100190)

摘要 难降解有机物严重污染环境和威胁人类身体健康, 因此难降解有机物的治理技术研究是目前水污染防治研究的热点与难点。碳纳米管 (CNTs) 由于具有独特的一维结构、良好的化学稳定性、优异的电荷传导性能以及独特的电学性能, 近些年被广泛应用做电极材料。介绍了碳纳米管的电化学特性, 对碳纳米管催化电极的制备、催化反应机理及其在有机污染物处理过程中的应用进行了概述, 并对其应用前景进行了展望。

关键词 碳纳米管 电催化氧化 难降解有机物

Abstract Treatment techniques of refractory organic pollutants are hot point in current water pollution control due to its serious pollution and hazardousness to people's health. And due to their unique one-dimensional structure, high carrier mobility, chemical stability and electronic properties, carbon nanotubes (CNTs) have been utilized to construct high performance electrode materials. The preparation methods and catalytic mechanism of carbon nanotube electrodes were introduced. The applications of carbon nanotube electrodes in the treatment field of refractory organic pollutants were summarized, and the applications of carbon nanotube electrodes in future were also prospected.

Key words Carbon Nanotube Electrocatalytic Oxidation Refractory Organic Pollutants

近年来, 大量的实验和文献证明利用电解法处理难降解有机污染物是一种颇有发展前景的方法, 而研发高效催化电极材料是这一技术的关键^[1-3]。由于碳纳米管特殊的物理化学性质和导电性能, 被广泛应用于电极的制作和修饰, 以增强电极的催化氧化性能^[4]。研究表明碳纳米管在用于气体扩散电极降解有机物的时候, 产生 H_2O_2 的效率远远高于活性炭和石墨, 有利于有机物的降解效率的提高^[5]。碳纳米管分为多壁碳纳米管 (MWNTs) 和单壁碳纳米管 (SWNTs), 这两种碳纳米管虽具有各自不同的电化学特性, 但均可以作为电极材料用于有机物的降解。电化学氧化降解有机污染物可分为阳极催化氧化和阴

极间接氧化两种, 本文主要从碳纳米管用于阴极间接氧化电极的角度对碳纳米管制备催化阴极降解有机物的研究现状进行总结。

1 碳纳米管的电化学特性

碳纳米管具有特殊的管状结构和高的比表面积, 是很好的催化剂载体。碳纳米管在电化学反应中能降低底物的过电位, 促进电子传递, 增大电流响应, 对某些物质的电化学行为产生特有的电催化效应。黄颖等^[6]研究了对羟基苯丙酮酸 (pHPP) 在多壁碳纳米管修饰电极上的电化学行为, 考察了多种因素及不同电化学方法对测定的影响, 和裸玻碳电极相比, pHPP 在修饰电极

收稿日期: 2010-12-18

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项资金资助 (YX2010-32, HJ2010-6); 国家自然科学基金项目资助 (20903012); 高等学校博士学科点专项科研基金资助 (200800221007); 北京市科技新星计划项目资助 (2008B21)。

作者简介: 魏祥甲 (1987-), 男, 硕士研究生。研究方向: 水污染控制技术。

上的电化学响应明显增强, p HPP氧化峰电流与其浓度在 $5 \times 10^{-12} \sim 1 \times 10^{-10}$ mol/L 范围内呈良好的线性关系。王亮等^[7]研究证明单层碳纳米管修饰电极对左旋多巴的电化学氧化还原具有很高的催化活性。在 pH 4.6 的 0.1 mol/L Hac-NaAc 缓冲溶液中, 可得到一对峰形很好的氧化还原峰。电极反应受扩散控制, 反应过程中电子的得失伴随着等量的质子参与。氧化峰电流与左旋多巴浓度在 $2.1 \times 10^{-4} \sim 5.0 \times 10^{-6}$ mol/L 范围内成线性关系, 检出限为 2.0×10^{-6} mol/L。郑燕琼等^[8]研究了对氯酚在多壁碳纳米管修饰玻碳电极 (MWNTs/GC) 上的电化学行为。MWNTs/GC 电极对对氯酚具有良好的电催化作用, 相比玻碳电极对氯酚的氧化峰电位负移 76 mV, 峰电流达到玻碳电极上的 8 倍。放置 7 d 后, 对氯酚在碳纳米管上的峰电流仍能达到最初电流的 96.2%, 表明电极的稳定性较好。目前单壁碳纳米管修饰电极对有机物的电催化性能研究, 多用于生物分子的氧化^[9,10]。

2 碳纳米管用于催化阴极的制备

碳纳米管催化阴极在降解有机污染物过程中的主要作用是产生 H_2O_2 间接氧化和电化学还原加氢脱卤。因此研究者在制备碳纳米管催化阴极时通常对碳纳米管进行预处理以提高电极这两个方面的能力。

常规方法制备的 CNT 表面呈惰性和疏水性, 对 CNT 进行表面修饰后, 可增加有利于金属纳米粒子均匀牢固负载的锚定位。修饰 CNTs 表面的方法有两种: 化学修饰和物理修饰, 即在 CNT 表面通过共价或非共价作用连接上功能基团。通常对碳纳米管的预处理方式是通过对其酸氧化增加碳纳米管上的活性官能团并在碳纳米管上负载贵金属纳米粒子等物质。彭佳等^[11]用浓硝酸 (5 mol/L) 和混合酸 (98% 的浓硫酸和 70% 的浓硝酸按 3:1 配制) 对多壁碳纳米管进行处理, 结果显示处理后多壁碳纳米管表面接上了羧基, 经 10 min 硝酸处理的样品有较小的电阻率和激活能, 碳纳米管电极在 H_2SO_4 、NaOH 和 KCl 溶液中的电化学响应也有明显改善。沈剑锋等^[12]通过以

NaOH 为分散剂对碳纳米管进行预处理增大化学反应活性, 再以高温加热除去无定型炭等非高度石墨化物质, 最后运用混酸 (3:1 浓硫酸和浓硝酸) 进一步去除无定型炭及碳纳米管制备过程中的金属催化剂和金属氧化物, 并在纯化的同时引入羧基和羟基等官能团, 使修饰后的碳纳米管稳定性和分散性大大加强, 在此基础上再进行金属纳米粒子的负载将会取得良好的效果。

目前, 有多种方法 (如浸渍法、沉淀法、液相还原、气相沉积法等) 可将金属纳米粒子负载于 CNT 表面^[13,14]。和庆钢等^[15]采用浸渍沉淀法制备 Pt/CNTs 和 Pt/C 催化剂, 研究结果表明以碳纳米管作催化剂载体可使催化剂的负载量、载体上铂的分散度以及其活性中心大大提高, 电化学性能也表现出更大的活性。

使用碳纳米管催化剂制作催化阴极的研究也取得了一定的进展。温青等^[16]在研究气体扩散电极产生 H_2O_2 对氯酚处理的过程中, 用碳纳米管与乙炔黑, 加入无水乙醇和 PTFE 乳液, 制成厚度为 0.2~0.3 mm 的催化层黑膜, 又用无水硫酸钠和 PTFE 乳液制成防水透气白膜, 再将防水透气白膜、催化黑膜、镍网分别剪成合适大小, 压制成气体电极, 结果证明这种气体扩散阴极取得了良好的效果。

陈硕等^[17]在对 2,4,5-三氯苯酚进行电催化还原脱氯的过程中, 采用化学气相沉积-电沉积法制备出以钛板为基底的载钯碳纳米管有序阵列电极 (Pd/CNTs/Ti) 作为阴极, 钯颗粒多数粒径约 10 nm 左右, 均匀分散在碳纳米管管壁表面, 由于 CNTs 的独特性质, Pd/CNTs/Ti 电极表现出比 Pd/Ti 和 Pd/石墨电极更高的脱氯效率, 最终脱氯产物被确认为是联苯。

3 碳纳米管催化电极催化反应机理及在有机污染物降解中的应用

电化学水处理过程包括两个方面: 一是使污染物在电极上发生直接电催化反应而转化的“直接电化学过程”, 二是利用电极表面产生的强氧

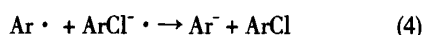
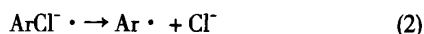
化性活性物种 ($\text{OH}\cdot$, $\text{HO}_2\cdot$ 等) 使污染物发生氧化还原转变的“间接电化学过程”^[18]。完整的有机物电化学降解过程通常包括直接电化学氧化和间接电化学氧化两个过程。Comninellist^[19]认为金属氧化物电极(M)电催化降解有机物(R)的过程是: 首先溶液中的 H_2O 或 OH^- 在阳极上放电并形成吸附态的氢氧自由基, 然后吸附态的氢氧自由基和阳极上现存的氧反应, 并把氢氧自由基中的氧转移到金属氧化物晶格而形成高价态氧化物。在直接电化学氧化的过程中, 有机物在电极表面发生电化学转化或电化学燃烧, 用于直接氧化的阳极应具有两个主要特点: 高的析氧过电势和强的抗腐蚀能力。利用碳纳米管制备的碳素阳极还具有良好的吸附性、催化性、稳定性, 其浸润性和导电能力分别优于石墨和活性炭, 但是析氧过电位较低, 须对其负载金属氧化物提高析氧过电势, 从而保证碳纳米管催化电极的催化效率。高晓红等^[20]对碳纳米管负载 SnO_2 提高了碳纳米管电极的析氧过电势, 从而抑制氧气析出, 提高了对有机物的催化降解效果。

在间接电化学氧化的过程中^[19], 主要是利用电极表面产生的强氧化性活性物种 ($\text{OH}\cdot$, $\text{HO}_2\cdot$ 等) 对有机物进行氧化。碳纳米管电极用作阴极时, 首先 O_2 在电极表面还原产生过氧化氢, 过氧化氢在发生一系列反应后生成强氧化性活性物种 (如 $\text{OH}\cdot$, $\text{HO}_2\cdot$ 等)。傅坚亮等^[21]采用电沉积方法, 制备了Fe修饰MWNT (Fe-MWNT) 电极作为组成Electro-Fenton体系的阴极材料, 提高了体系的 H_2O_2 产率和电流效率, 从而可以促进有机污染物的降解。Zhang等^[22]在气-液混合反应器中用高压脉冲放电的方法使碳纳米管表面氮功能化制成NCNTs, NCNTs可以加速 O_2 在其表面还原时的电子转移的效率, 促使 H_2O_2 的产生速率的提高, 有利于电芬顿体系中对有机物的降解。Li等^[23]研究出了Fe和 Fe_2O_3 组成的核壳纳米结构与碳纳米管混合组成的气体扩散电极, 氧在阴极得到两个电子被还原成 H_2O_2 , 同时Fe离子由于Fe- Fe_2O_3 核壳结构产生, 因此形成了一种新型的电芬顿体系, 对染料罗丹明-B的降解有很好的

效果。方建慧^[24]等在碳纳米管电极对有机物的降解研究中发现碳素电极用作阳极可将溶液中 Cl^- 氧化生成 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分解。

以上研究证明了碳纳米管电极对难降解有机物的氧化过程具有明显的作用, 而对于氯代有机物来说电化学还原脱氯是其氧化降解过程中的重要步骤。对碳纳米管电极应用于氯代有机物降解的研究也在近几年逐渐展开。Yamaura等^[25]研究发现, CNTs作为一种电子供体对氯代有机物的降解具有很好的效果, 即使对较低浓度的氯代有机物, 处理效果仍非常明显。

氯代有机物的电化学还原过程是指其在阴极作用下, 加氢脱氯生成毒性较低的芳烃或烷烃类物质, 从而便于通过后续的生物法予以彻底处理或作为工业原料回收。氯代有机物的电化学还原包括直接电化学还原和间接电化学还原^[26]。在氯代芳烃的直接电化学还原过程中, 氯代芳烃分子上每个氯原子的直接电还原脱除主要包括两电子传递过程, 氯原子生成氯离子, 具体过程如下 (阴极)^[26]:



芳基氯在获得一个电子后形成阴离子自由基中间产物, 随后可以释放一个 Cl^- , 并产生芳基自由基($\text{Ar}\cdot$)。

间接电还原法与间接电氧化法原理类似, 通过媒质作用将有机基质还原成所需产物, 从而获得比直接电还原更高的反应效率, 并降低电解条件。

研究显示, 碳纳米管经过预处理, 电化学性能有了很大提高, 特别是负载贵金属Pd等之后, 由于金属Pd具有良好的活性氢贮存能力, 可以保证活性氢连续攻击被吸附的氯代芳烃分子完成脱氯过程。Cui等^[27]利用电沉积的方法在MWNTs/石墨电极上负载Pd, 制成了Pd/MWNTs/石

墨电极, 实验证明, 负载Pd后的MWNTs/石墨电极对五氯酚的催化效率明显高于负载前。Li等^[28]进行了在碳纳米管上负载血红素以降解氯乙酸的研究, 结果表明负载血红素的CNTs在阴极对氯乙酸类物质具有很好的脱氯效果, 在电位为-0.45 V时氯乙酸类物质可以完全脱氯, 而相同条件下在纯CNTs表面没有脱氯效果。

4 展望

尽管电化学降解有机污染物的技术得到了很大的发展, 但是由于各种原因而使电化学氧化处理污染物的应用受到诸多限制。如电子利用效率过低, 导致电化学处理污染物的成本过高; 电极自身寿命有限, 易受腐蚀从而降低处理效率等等。因此目前研究迫切的任务是研制出高效的电化学反应体系, 催化效率高而且效果稳定的电极。有研究表明使用活性炭负载Pd, 对氯酚类物质的电化学还原脱氯有很好的效果。将碳纳米管与Pd结合处理氯酚类污染物的研究的报道还不多见, 因此应该是一个研究的新方向。

参考文献

- [1]冯玉洁, 崔玉虹, 孙丽欣, 等. 电化学废水处理技术及高效电催化电极的研究与进展[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2004, 36(4): 450-455.
- [2]Xia C H, Liu Y, Zhou S W. The Pd-catalyzed hydrodechlorination of chlorophenols in aqueous solutions under mild conditions: A promising approach to practical use in wastewater[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 169: 1029-1033.
- [3]Calvo L, Gilarranz M A, Casas J A. Hydrodechlorination of 4-chlorophenol in water with formic acid using a Pd/activated carbon catalyst [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 161: 842-847.
- [4]Hu C G, Wang W L, Liao K J, et al. Systematic investigation on the properties of carbon nanotube electrodes with different chemical treatments[J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2004, 65(10): 1731-1736.
- [5]胡宝瑞, 温青, 李凯峰. CNTs气体电极高效产H₂O₂及在直接蓝脱色中的应用[J]. 应用科技, 2007, 34(12): 52-55.
- [6]黄颖, 张晓丽, 占春荣, 等. 多壁碳纳米管修饰玻碳电极用于对羟基苯丙酮酸的电化学研究[J]. 福建师范大学学报: 自然科学版, 2010, 26(3): 47-51.
- [7]王亮, 吕元琦, 袁倬斌. 左旋多巴在单层碳纳米管修饰电极上的电化学行为[J]. 分析试验室, 2006, 23(6): 13-15.
- [8]郑燕琼, 杨昌柱. 对氯酚在碳纳米管修饰玻碳电极上的电化学行为研究[J]. 分析试验室, 2008, 27(10): 1-4.

- [9]Zhao Q, Gu Z N, Zhuang Q K. Electrochemical study of tetra-phenyl-porphyrin on the SWNTs film modified glassy carbon electrode [J]. Electrochemistry Communications, 2004, 6(1): 83-86.
- [10]Cheng W X, Jin G Y, Zhang Y Z. Direct electron transfer of hemoglobin on PSS/SWNTs film modified Au electrode and its interaction with ribavirin [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2006, 114(1): 40-46.
- [11]彭佳, 胡陈果. 多壁碳纳米管电化学电极的制备[J]. 重庆工学院学报: 自然科学版, 2008, 22(7): 43-46.
- [12]沈剑锋, 黄玮石, 吴利平. 多壁碳纳米管的纯化及修饰[J]. 材料导报, 2006, 20(6): 117-119.
- [13]Planeix J M, Coustel N, Coq B, et al. Improving conditions towards isolating single-shell carbon nanotubes [J]. Chemical Physics Letters, 1994, 226(3-4): 364-371.
- [14]贾永涛, 王 闯, 梁长海. CNT表面修饰对Pv/CNT在邻氯硝基苯加氢反应中催化性能的影响[J]. 催化学报, 2009, 30(10): 1029-1034.
- [15]和庆钢, 袁晓姿, 原鲜霞. 碳纳米管负载铂催化剂的制备、结构及电化学加氢特性[J]. 电化学, 2004, 10(1): 51-58.
- [16]温青, 胡宝瑞, 殷金玲. 新型电化学体系对4-氯苯酚的降解[J]. 中国环境科学, 2008, 28(9): 851-855.
- [17]陈 硕, 秦振林, 全 璧, 等. 载钯碳纳米管阵列电极对2,4,5-PCB的电催化还原脱氯特性[J]. 科学通报, 2009, 54(23): 3630-3636.
- [18]马长宝, 王栋周. 环境过程中电化学方法的研究及发展趋势[J]. 化工装备技术, 2004, 25(3): 55-58.
- [19]Comninellis C. Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for wastewater treatment [J]. Electrochimica Acta, 1994, 39: 1857-1862.
- [20]高晓红, 张登松, 施利毅, 等. 碳纳米管/SnO₂复合电极的制备及其电催化性能研究[J]. 化学学报, 2007, 65(7): 589-594.
- [21]傅坚亮, 张兴旺, 雷乐成. Fe修饰多壁碳纳米管电极高效产H₂O₂[J]. 物理化学学报, 2007, 23(8): 1157-1162.
- [22]Zhang X W, Fu J L, Zhang Y. A nitrogen functionalized carbon nanotube cathode for highly efficient electrocatalytic generation of H₂O₂ in Electro-Fenton system[J]. Separation and Purification Technology, 2008, 64: 116-123.
- [23]Li J P, Ai Z H, Zhang L Z. Design of a neutral electro-Fenton system with Fe@Fe₂O₃/ACF composite cathode for wastewater treatment[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 164: 18-25.
- [24]方建慧, 温 轶, 施利毅, 等. 碳纳米管电极电催化氧化降解染料溶液的研究[J]. 无机材料学报, 2006, 21(6): 1351-1355.
- [25]Yamaura M, Uchida S, Yamanaka C. A harmless and high-efficiency decomposition treatment for halogenized compounds using an electron source with a carbon nanotube [J]. Chemical Physics Letters, 2007, 435 (1-3): 148-151.
- [26]Rusling J F. Controlling Electrochemical Catalysis with Surfactant Microstructures[J]. Accounts of Chemical Research, 1991, 24: 75-81.
- [27]Cui C Y, Quan X, Yu H T. Electrocatalytic hydrodehalogenation of pentachlorophenol at palladized multiwalled carbon nanotubes electrode[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2008, 80(1-2): 122-128.
- [28]Li Y P, Cao H B, Zhang Y. Reductive dehalogenation of haloacetic acids by hemoglobin-loaded carbon nanotube electrode[J]. Water Research, 2007, 41(1): 197-205.