

UV 辅助 CNT-TiO₂ 活化过硫酸氢盐降解苯酚

郝学敏¹, 陈 硕^{*1}, 王冠龙²

(1. 大连理工大学 环境学院, 辽宁 大连 116024;

2. 大连工业大学 轻工与化学工程学院, 辽宁 大连 116034)

摘要: 通过湿浸渍法制备得到非均相催化剂碳纳米管-二氧化钛(CNT-TiO₂), 构建了紫外光(UV)辅助下的 CNT-TiO₂ 催化活化过硫酸氢盐(PMS)体系. 利用 X 射线衍射(XRD)和紫外-可见漫反射光谱(DRS)对催化剂进行表征, 结果表明复合催化剂中 TiO₂ 属于光催化活性较优的锐钛矿晶型, 对紫外光($\lambda < 380$ nm)有明显吸收. 以苯酚作为目标污染物考察该体系的降解性能, 结果表明, 浓度为 10 mg/L 的苯酚 60 min 时降解率可达 90%, 对应一级动力学常数为 0.034 min^{-1} . 对复合催化剂中的 CNT 掺杂量进行优化, 结果表明, 当 CNT 质量分数为 1.0% 时, 对应 UV/PMS/CNT-TiO₂ 体系降解苯酚效果最优. 在反应中, 光催化 TiO₂ 产生光生电子, 电子通过 CNT 的传递, 可增强 PMS 的活化, 进而提高该体系对苯酚的降解能力.

关键词: 过硫酸氢盐活化; UV; 碳纳米管; TiO₂; 水处理

中图分类号: X703.5

文献标识码: A

doi: 10.7511/dllgxb201906004

0 引言

近年来, 以硫酸根自由基(SO₄^{•-})为主要活性物质的高级氧化技术由于其较强的氧化性及多种环境下的高选择性而在环境水处理应用中备受关注. 与羟基自由基($\cdot\text{OH}$)($E_0 = 1.9 \sim 2.7 \text{ V}$)相比, SO₄^{•-}表现出更高氧化还原电位 $2.5 \sim 3.1 \text{ V}$, 较长自由基持续时间($30 \sim 40 \mu\text{s}$), 更宽的 pH 适用范围等优势^[1-3]. 通常情况下, SO₄^{•-}主要通过均相催化、非均相催化、能量断键或碳质催化剂活化等方式活化过硫酸氢盐(PMS)而产生^[4-6]. 其中, 非金属碳质催化剂因其无毒、较大的比表面积、可调控等特点^[7-8]受到研究者的广泛关注.

碳材料活化 PMS 的效率取决于碳对 PMS 的吸附及材料自身的电子传递能力^[9]. 在 Lee 等^[10]的研究中, 苯酚作为电子供体, CNT 负责电子传导, 连接在 CNT 表面的过硫酸盐(PS)作为电子受体, 形成 CNT/PS 活化体系能够用于降解苯酚. 但碳材料由于碳平面本身的惰性, 低碳原子电荷密度会影响其电子传递, 有研究者为了进一步提高碳材料电子传递的能力, 通过氮原子^[11]、硫原

子^[12]、钴/氮原子掺杂^[13]的方式改变碳材料的电子结构, 证明原子掺杂改性后的碳催化剂对 PMS 活化的性能和对污染物的催化降解能力显著提高. 因此, 在碳催化活化 PMS 体系中, 增强电子传递的能力有利于提高体系对 PMS 的活化效率.

而在光活化 PMS 体系中, 当引入具有光催化特性的催化剂(Co-TiO₂^[14]、TiO₂@CuFe₂O₄^[15]、ZnO^[16])时, 光催化产生的光生电子能够为该体系提供外加电子用于 PMS 的活化, 并且光生电子会参与过渡金属催化剂催化 PMS 的反应中, 增强体系对 PMS 的活化, 最终提高该体系对污染物的降解效率.

因此, 本研究拟设计一个非均相催化活化 PMS 的体系, 结合光催化辅助碳活化 PMS 以提高体系对污染物的去除能力. 引入光催化剂 TiO₂, 通过湿浸渍法将其与 CNT 复合, 利用 UV 辅助催化 TiO₂ 产生光生电子, CNT 作为电子传导介质使电子迅速转移至 PMS, 增强体系对 PMS 的活化, 以提高其对污染物的去除能力. 本文选用浓度为 10 mg/L 的苯酚考察该复合催化剂在 UV 辅助下的降解性能.

1 实验部分

1.1 催化剂制备

首先称取 1 g CNT 置于圆底烧瓶,依次加入 30 mL 浓硫酸和 10 mL 浓硝酸,搅拌加热至 80 ℃ 后,保温 30 min;反应结束待烧瓶降温后,将 CNT 与酸液分离,用高纯水洗净至 pH 为中性后烘干.称取适量酸化的 CNT 与无水乙醇(比例为 1 mg:3 mL)混合,超声 4 h;在剧烈搅拌下加入适量钛酸异丙酯,继续搅拌 12 h;过滤,并用无水乙醇洗涤 3 次后,置于 80 ℃ 烘箱中烘干.最后催化剂粉末置于马弗炉中 400 ℃ 煅烧 2 h,升温速率为 2 ℃/min^[17].

1.2 催化剂表征

通过扫描电子显微镜(SEM,S4800,Hitachi,加速电压 5 kV,电流 5 μA)对催化剂表面形貌进行表征;通过 X 射线衍射仪(XRD,Rigaku SmartLab 9,CuKα,电压 45 kV,电流 200 mA)对材料进行物相分析表征;通过紫外-可见漫反射光谱(UV/Vis Spectrophotometer V-550,JASCO)表征材料的光吸收响应特征.

1.3 催化剂性能测试

催化剂性能测试在 30 ℃、初始 pH 为 6.87 下进行.紫外光由氙灯(300 W)激发,反应器(100 mL 烧杯)置于灯源正下方.反应时,将 0.025 g 复合催化剂分散于 50 mL 浓度为 10 mg/L 的苯酚溶液中,经过 30 min 达到吸附解吸平衡后投加 0.025 g 的 PMS 试剂,搅拌 20 s 后开启氙灯,反应开始.每隔一定时间取定量反应液,经过 0.22 μm 滤膜过滤后立即加入 0.1 mL 甲醇溶液猝灭溶液中残留自由基.

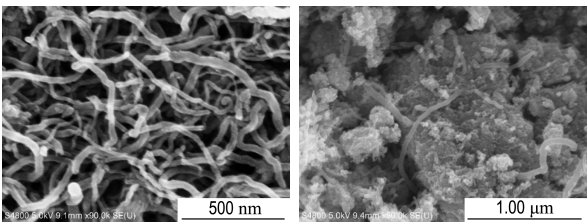
1.4 污染物浓度分析方法

通过高效液相色谱(HPLC)测定反应过程中苯酚的浓度变化.苯酚检测条件如下:流动相比比例为 V(甲醇):V(水)=70:30,流速为 1.0 mL/min,色谱柱温度为 30 ℃,检测波长为 271 nm.

2 结果与讨论

2.1 催化剂的形貌分析

图 1 为酸化的 CNT 和 CNT-TiO₂ 复合催化剂的扫描电子显微镜图.从图 1(a)中可以看出,经过酸化的 CNT 形状弯曲,相互缠绕在一起,但未形成明显团聚.而从图 1(b)中可以观察到,CNT 与 TiO₂ 颗粒结合紧密,CNT 或被 TiO₂ 颗粒包覆,或缠绕在颗粒周围,与颗粒接触有利于电子传递.



(a) 酸化的 CNT (b) CNT-TiO₂ 复合催化剂
图 1 酸化 CNT 和 CNT-TiO₂ 复合催化剂的 SEM 图

Fig.1 The SEM images of acid-treated CNT and CNT-TiO₂ composite catalyst

2.2 催化剂的 X 射线衍射谱图分析

通过 X 射线衍射对酸化 CNT、TiO₂ 及 CNT-TiO₂ 复合催化剂的晶型进行表征,结果如图 2 所示.图中 CNT 在 2θ 为 26° 和 43° 位置出现明显特征峰,归结于碳(002)和(100)晶面. TiO₂ 样品的特征峰出现在 25°、38°、48°、54°、55° 和 63° 的位置,对照 PDF-# 21. 1272 卡片可知,制备得到的 TiO₂ 是锐钛矿型.在复合催化剂中,25° 附近只出现一个明显的特征峰,可能是 CNT 的 26° 的特征峰与 TiO₂ 在 25° 的特征峰发生重叠,其他位置的特征峰与 TiO₂ 特征峰位置保持一致,峰高相对增加,说明复合 CNT 后催化剂较稳定,其中 TiO₂ 晶型仍为光催化性能较优的锐钛矿型^[18].

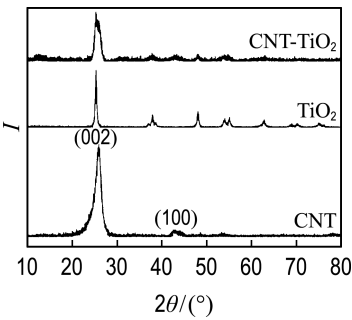


图 2 酸化 CNT、TiO₂ 和 CNT-TiO₂ 复合催化剂的 XRD 图

Fig.2 The XRD pattern of acid-treated CNT, TiO₂ and CNT-TiO₂ composite catalyst

2.3 催化剂的紫外-可见漫反射光谱分析

通过紫外-可见漫反射光谱(DRS)对催化剂的光吸收性能进行表征,扫描范围为 260~700 nm.从图 3 可以看出,CNT 在紫外-可见光区域均有一定的吸收,但没有明显的特征峰;TiO₂ 在可见光区域未有明显吸收,在波长约为 380 nm 的紫外区域出现明显的特征吸收峰;而复合的 CNT-TiO₂

催化剂在同样位置出现了最大特征峰,且吸光度略高于单独 TiO₂,光谱吸收带边发生了红移.

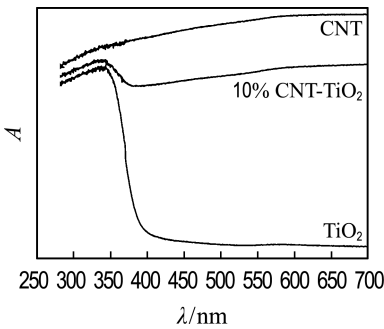


图 3 酸化 CNT、TiO₂ 和 CNT-TiO₂ 复合催化剂的 DRS

Fig. 3 The DRS of acid-treated CNT, TiO₂ and CNT-TiO₂ composite catalyst

2.4 UV/PMS/CNT-TiO₂ 体系的催化性能

本文以苯酚为目标污染物,考察在 UV 辅助条件下,CNT-TiO₂ 复合催化剂对 PMS 的催化活化性能,结果如图 4 所示.在仅有 UV 存在的条件下,反应 60 min 后,苯酚浓度几乎没有发生变化,说明单独 UV 对苯酚降解的能力极弱.在投加 PMS 后,UV 对 PMS 有一定活化能力,反应 60 min 后苯酚降解率为 30%.在 CNT-TiO₂ 复合催化剂活化 PMS 体系中,苯酚并未被明显去除.而在 UV 催化 CNT-TiO₂ 体系中,苯酚在 60 min 内被去除 40%,说明光催化对苯酚也有一定的降解能力.在 UV/PMS/CNT-TiO₂ 体系中,60 min 时苯酚去除率为 90%,说明在 UV 辅助下,CNT-TiO₂ 复合催化剂活化 PMS 降解苯酚的去除效率大大提高.UV/PMS/CNT-TiO₂ 体系对 PMS 催化活化活性最高,这可能因为该体系中,光催化过程产生的光生电子通过 CNT 迅速转移^[19],活化了 PMS

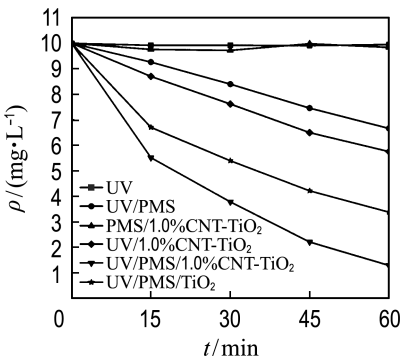


图 4 不同反应体系对苯酚的降解

Fig. 4 The degradation of phenol by different reaction systems

以提高反应体系对污染物的氧化降解能力.

对不同反应体系降解苯酚进行动力学拟合,发现降解过程符合一级动力学方程,结果如图 5 所示. UV/PMS/CNT-TiO₂ 体系的动力学常数为 0.034 min⁻¹,是 UV/PMS/TiO₂ 体系的 1.9 倍.可以看出碳材料在活化 PMS 中起到比较关键的作用,CNT 具有良好的电子传导能力,有利于反应中光生电子的转移,进而增强体系中 PMS 的活化,提高反应体系对苯酚的降解能力.

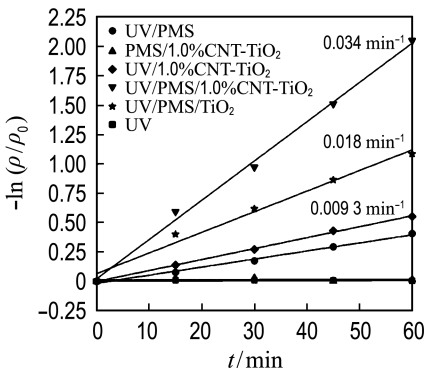


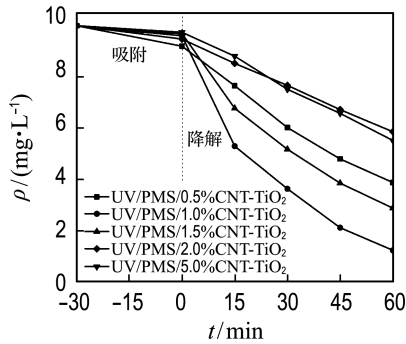
图 5 不同反应体系降解苯酚的动力学曲线

Fig. 5 The kinetic curves of phenol degradation by different reaction systems

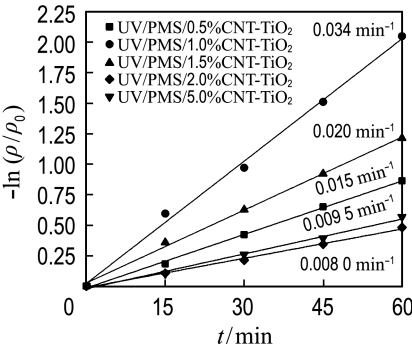
2.5 CNT-TiO₂ 复合催化剂最适 CNT 掺杂量

在反应中,CNT 对催化剂活化 PMS 降解苯酚具有关键作用,因此对复合催化剂中 CNT 掺杂量进行了优化.制备了不同 CNT 掺杂量的催化剂:0.5%、1.0%、1.5%、2.0%和 5.0% CNT-TiO₂,将其用于苯酚的降解,结果如图 6(a)所示.经过 30 min 体系达到吸附解吸平衡,各催化剂对苯酚的吸附量均小于 5%,说明不同 CNT 掺杂量对催化剂吸附性能影响较小.在降解反应中,可以观察到随着 CNT 掺杂量的不断增大,UV/PMS/CNT-TiO₂ 体系对苯酚的去除呈现出先增大后减小的趋势.结合图 6(b)可知,对应动力学常数分别为 0.015、0.034、0.020、0.008 0 和 0.009 5 min⁻¹.其中当 CNT 掺杂量为 1.0%时,复合催化剂的催化降解性能最优,说明掺杂适量的 CNT 可以提高复合催化剂传导电子的能力,能够促进 PMS 的活化过程,但过量掺杂 CNT 可能会减少 TiO₂ 催化剂的受光面积,影响催化剂对 UV 的吸收,进一步影响光生电子的产生,降低体系对 PMS 的活化及对污染物的去除.

推测反应机理如图 7 所示. CNT-TiO₂ 复合催化剂经 UV 激发产生光生电子,CNT 具有电子



(a) 苯酚降解曲线



(b) 苯酚降解动力学曲线

图 6 催化剂 CNT 掺杂量对苯酚降解的影响
Fig. 6 The influence of doped CNT content in the composite catalyst on the degradation of phenol

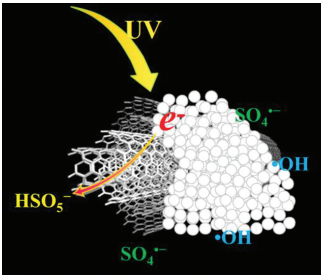


图 7 UV/PMS/CNT-TiO₂ 体系反应机理示意图
Fig. 7 The schematic diagram of the reaction mechanism of UV/PMS/CNT-TiO₂ system

传导的特性,有利于将光生电子从 TiO₂ 表面转移至 PMS,活化 PMS 用于降解苯酚;而光生电子的减少,能够对光生电子-空穴对的复合起到抑制作用,提高光催化效率,进而提高 UV/PMS/CNT-TiO₂ 体系活化 PMS 的效率以及对苯酚污染物的氧化降解能力。

3 结 论

(1)采用湿浸渍法制备得到了 CNT-TiO₂ 非均相催化剂,其中 TiO₂ 是光催化性能较优的锐钛矿型,且与 CNT 结合后晶型未发生改变。

(2)UV/PMS/CNT-TiO₂ 体系在 60 min 内对苯酚的降解率可达 90%。
(3)反应过程中 UV 光照 TiO₂ 产生的光生电子通过 CNT 转移用于催化活化 PMS,提高了 PMS 的活化效率和光能利用效率,进而提高了反应体系对苯酚污染物的降解能力。

参考文献:

[1] WANG Guanlong, CHEN Shuo, QUAN Xie, *et al.* Enhanced activation of peroxymonosulfate by nitrogen doped porous carbon for effective removal of organic pollutants [J]. **Carbon**, 2017, **115**: 730-739.
[2] YANG Qiuqing, CHOI H, CHEN Yongjun, *et al.* Heterogeneous activation of peroxymonosulfate by supported cobalt catalysts for the degradation of 2, 4-dichlorophenol in water: The effect of support, cobalt precursor, and UV radiation [J]. **Applied Catalysis B: Environmental**, 2008, **77** (3/4): 300-307.
[3] YANG Yi, JIANG Jin, LU Xinglin, *et al.* Production of sulfate radical and hydroxyl radical by reaction of ozone with peroxymonosulfate: a novel advanced oxidation process [J]. **Environmental Science and Technology**, 2015, **49**(12): 7330-7339.
[4] WANG Jianlong, WANG Shizong. Activation of persulfate (PS) and peroxymonosulfate (PMS) and application for the degradation of emerging contaminants [J]. **Chemical Engineering Journal**, 2018, **334**: 1502-1517.
[5] LIANG Hanwen, SUN Hongqi, PATEL A, *et al.* Excellent performance of mesoporous Co₃O₄/MnO₂ nanoparticles in heterogeneous activation of peroxymonosulfate for phenol degradation in aqueous solutions [J]. **Applied Catalysis B: Environmental**, 2012, **127**: 330-335.
[6] VERMA S, NAKAMURA S, SILLANPAA M. Application of UV-C LED activated PMS for the degradation of anatoxin-a [J]. **Chemical Engineering Journal**, 2016, **284**: 122-129.
[7] YUN E T, LEE J H, KIM J, *et al.* Identifying the nonradical mechanism in the peroxymonosulfate activation process: singlet oxygenation versus mediated electron transfer [J]. **Environmental Science and Technology**, 2018, **52**(12): 7032-7042.
[8] LI Xingui, MA Xiaoli, SUN Jin, *et al.* Powerful reactive sorption of silver (I) and mercury (II) onto poly(o-phenylenediamine) microparticles [J]. **Langmuir**, 2009, **25**(3): 1675-1684.
[9] DUAN Xiaoguang, AO Zhimin, ZHOU Li, *et al.*

- Occurrence of radical and nonradical pathways from carbocatalysts for aqueous and nonaqueous catalytic oxidation [J]. **Applied Catalysis B: Environmental**, 2016, **188**: 98-105.
- [10] LEE H S, LEE H-J, JEONG J, *et al.* Activation of persulfates by carbon nanotubes; Oxidation of organic compounds by nonradical mechanism [J]. **Chemical Engineering Journal**, 2015, **266**: 28-33.
- [11] DUAN Xiaoguang, AO Zhimin, SUN Hongqi, *et al.* Nitrogen-doped graphene for generation and evolution of reactive radicals by metal-free catalysis [J]. **ACS Applied Materials and Interfaces**, 2015, **7**(7): 4169-4178.
- [12] GUO Yaoping, ZENG Zequan, LI Yulin, *et al.* In-situ sulfur-doped carbon as a metal-free catalyst for persulfate activated oxidation of aqueous organics [J]. **Catalysis Today**, 2018, **307**: 12-19.
- [13] WANG Guanlong, NIE Xiaowa, JI Xiaojing, *et al.* Enhanced heterogeneous activation of peroxymonosulfate by Co and N codoped porous carbon for degradation of organic pollutants; the synergism between Co and N [J]. **Environmental Science: Nano**, 2019, **6**(2): 399-410.
- [14] CHEN Qingkong, JI Fangying, GUO Qian, *et al.* Combination of heterogeneous Fenton-like reaction and photocatalysis using Co-TiO₂ nanocatalyst for activation of KHSO₅ with visible light irradiation at ambient conditions [J]. **Journal of Environmental Sciences**, 2014, **26**(12): 2440-2450.
- [15] GOLSHAN M, KAKAVANDI B, AHMADI M, *et al.* Photocatalytic activation of peroxymonosulfate by TiO₂ anchored on copper ferrite (TiO₂ @ CuFe₂O₄) into 2, 4-D degradation; Process feasibility, mechanism and pathway [J]. **Journal of Hazardous Materials**, 2018, **359**: 325-337.
- [16] SHUKLA P, FATIMAH I, WANG Shaobin, *et al.* Photocatalytic generation of sulphate and hydroxyl radicals using zinc oxide under low-power UV to oxidise phenolic contaminants in wastewater [J]. **Catalysis Today**, 2010, **157**(1/2/3/4): 410-414.
- [17] XU Yijun, ZHUANG Yangbin, FU Xianzhi. New insight for enhanced photocatalytic activity of TiO₂ by doping carbon nanotubes; a case study on degradation of benzene and methyl orange [J]. **Journal of Physical Chemistry C**, 2010, **114**(6): 2669-2676.
- [18] AN Taicheng, CHEN Jiangyao, NIE Xin, *et al.* Synthesis of carbon nanotube - anatase TiO₂ sub-micrometer-sized sphere composite photocatalyst for synergistic degradation of gaseous styrene [J]. **ACS Applied Materials and Interfaces**, 2012, **4**(11): 5988-5996.
- [19] YU Y, YU J C, YU J G, *et al.* Enhancement of photocatalytic activity of mesoporous TiO₂ by using carbon nanotubes [J]. **Applied Catalysis A: General**, 2005, **289**(2): 186-196.

Activation of peroxymonosulfate by CNT-TiO₂ under UV-light assistance for degradation of phenol

HAO Xuemin¹, CHEN Shuo^{*1}, WANG Guanlong²

(1. School of Environmental Science and Technology, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China;

2. School of Light Industry and Chemical Engineering, Dalian Polytechnic University, Dalian 116034, China)

Abstract: A UV-light assistance system for activation of peroxymonosulfate (PMS) is constructed with heterogeneous catalyst CNT-TiO₂ prepared by a wet impregnation method. The CNT-TiO₂ composite is characterized by X-ray diffraction (XRD) and UV-vis diffuse reflectance spectrum (DRS). The results show that TiO₂ in the composite is anatase, which has a better photocatalytic activity. The CNT-TiO₂ has obvious absorption in the UV region ($\lambda < 380$ nm). Phenol is selected as the target pollutant to investigate the catalytic degradation performance of the UV/PMS/CNT-TiO₂ system. The results show that the removal of phenol (10 mg/L) could be 90% in 60 min, with the first-order kinetic constant being 0.034 min⁻¹. Moreover, the 1.0% doping amount of CNT is optimal for the degradation of phenol in the UV/PMS/CNT-TiO₂ system. In the reaction system, electrons could be produced by the photocatalysis process, and photoinduced electrons are transferred through CNT to enhance the activation efficiency of PMS, and then facilitate the degradation of phenol.

Key words: peroxymonosulfate activation; UV; carbon nanotubes; TiO₂; water treatment