

摘 要

目前,我国水资源已面临着严重短缺和严重污染的双重挑战。要想缓解水资源紧张和受污染的状况,废水回用可以说是重要途径之一。电化学技术是一种应用广泛,及其重要的水处理方法。开发高效新型电极材料对电化学废水处理技术的发展具有十分重要的意义。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,在水处理领域有着非常大的潜在应用价值。本文的研究目的是:研究一种全新的利用碳纳米管电极电催化降解有机废水技术。

1. 通过对碳纳米管形貌分析,及其比表面积测定和理论估算,对不同管径的碳纳米管进行筛选,确定作为电极材料的碳纳米管管径尺寸。采用浓硝酸回流、高温焙烧、高温焙烧结合高速球磨的方法分别对碳纳米管进行改性处理。通过低温氮吸附法、透射电子显微镜、红外光谱、拉曼光谱,分别测定比较碳纳米管改性处理前后的比表面积、形貌结构、表面官能团、无定型炭和石墨炭含量的变化。

2. 采用不同的电极成型工艺,制备碳纳米管电催化电极,比较不同成型工艺制成的电极稳定性,确定电极的最佳成型工艺方法。采用扫描电镜对最佳成型工艺制得的碳纳米管电极形貌和粘结剂分布情况进行分析,结合电催化降解实验结果,确定制备电极的最佳粘结剂含量。将改性处理前后的碳纳米管制成电极,作为电催化阳极来处理有机废水活性艳红 X-3B 溶液。通过降解实验结果,结合对碳纳米管改性处理前后的结构表征,确定碳纳米管作为电催化电极材料的最佳改性处理方法。

3. 碳纳米管按最佳改性方法进行处理后,添加最佳比例的粘结剂,按最佳电极成型工艺,制成电催化电极。并将其作为阳极,不锈钢片为阴极,降解处理含活性艳红 X-3B 溶液。考察 pH 值、电流密度、电解质浓度及体系反应温度对有机物降解效率的影响。确定了电催化降解的最佳操作参数。

4. 通过低温氮吸附法,比较了碳纳米管与活性炭和石墨等碳素材料的比表面积和孔容分布。采用最佳电极成型工艺,将石墨、活性炭和碳纳米管制成电催化电极,应用扫描电子显微镜观察各碳素电极的表面形貌特征。再分别以活性炭、石墨、碳纳米管作为电催化阳极,处理有机废水活性艳红 X-3B 溶液。比较碳纳

米管电极与传统碳素电极（活性炭和石墨）的稳定性及对有机物的电催化降解效率的优劣。

关键词：碳纳米管，电极，电催化，降解，有机废水

ABSTRACT

At present, our country has been confronted with double challenging of severely water resource shortage and pollution. Reusing water is one of the important ways which relieve the situation of water resource shortage and pollution. Electrochemistry technology is a widely applied and important water treatment method. It is meaningful for the development of electrochemistry water treatment method to find new efficiently electrode material. Carbon nanotubes has many advantages such as good conductivity, high chemical stability, mechanics strength, catalytic performance, huge specific surface area and favorable absorption, which enable it have huge potential application in water treatment field. The purpose of this paper is to study on a new organic water degradation method by carbon nanotubes catalytic electrodes.

1. The best diameter of carbon nanotubes was chosen by the surface analyzing, detecting and theorily counting the specific surface area of the carbon nanotubes. Carbon nanotubes were processed by circumfluence with concentrated nitric acid, high-temperature calcinations and milling with high speed after calcinations, respectively. The specific surface area was tested by the low temperature nitrogen adsorption method. The morphologies of such carbon nanotubes before and after treatment were characterized by transmission electron microscopy while infrared spectra were used to analyze the change of surface functional group. The content of amorphous carbon and graphite carbon was determined by Raman spectrum.

2. Making a series of carbon nanotubes electrodes by different methods and then compared their stabilities to find the best electrode making method. SEM was used to invest the surface and the binders of the carbon nanotubes made by the best method. And considering the result of the catalytic experiment, the best content percent of binder is determined. The carbon nanotubes before and after treatment were made into electrocatalytic anode to degrade active red X-3B solution. The process of milling with high speed after calcinations was considered the best pre-treatment by the analyzing of the structure of the carbon nanotubes and the result of the degradation experiment.

3. Carbon nanotubes were treated by the best modification, and then added the binder of best content percent made into electrodes by the best method. Active red X-3B solution was disposed

by carbon nanotubes catalytic electrode (anode) and stainless steel (cathode). The influence factors of degradation by current density, the concentration of electrolyte, system temperature and pH are investigated. Then the best control parameters was determined.

4. Carbon nanotubes were modified by high-temperature calcinations and milling with high speed. The surface area and pore volume of active carbon, graphite and carbon nanotubes were compared by the low-temperature nitrogen adsorption method. TEM was used to observe the structure of those electrodes. Carbon nanotubes were made into electrocatalytic electrodes by the best making method. Active red X-3B solution was disposed by active carbon, graphite and carbon nanotubes electrocatalytic electrodes, respectively. The experimental results show that the stability and the efficiency of dye degradation of carbon nanotubes electrodes are obviously better than active carbon and graphite electrodes.

Keywords: carbon nanotubes, electrode, electro-catalytic, degradation, organic wastewater

原创性声明

本人声明：所提交的论文是本人在导师指导下进行的研究工作。除了文中特别加以标注和致谢的地方外，论文中不包含其他人已发表或撰写过的研究成果。参与同一工作的其他同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确的说明并表示了谢意。

签名：王轶 日期：2006.5.18

本论文使用授权说明

本人完全了解上海大学有关保留、使用学位论文的规定，即：学校有权保留论文及送交论文复印件，允许论文被查阅和借阅；学校可以公布论文的全部或部分内容。

（保密的论文在解密后应遵守此规定）

签名：王轶 导师签名：王轶 日期：2006.5.18

第一章 前言

1.1 有机废水治理技术开发的重要性

1.1.1 水资源概况

地球上的水大约为 14 亿 m^3 ，其中淡水总量仅为 0.36 亿 m^3 。除去冰川和冰帽，可利用的淡水总量不足世界总储水量的 1%。这部分水与人类的关系最为密切，并且具有经济利用价值。虽然在较长时间内，它可以保持平衡，但在一定时间、空间范围内，它的数量却是有限的。当前，缺水已是一个世界性的普遍现象，根据联合国《保护世界水资源》报告的统计，全世界有 100 多个国家存在着不同程度的缺水问题。

随着人类文明的进步，对水资源的需要量越来越大，1985 年用水量为 1950 年的 3.5 倍，2000 年用水量为 1985 年的 1.5 倍。按人均年占有淡水资源算，各个国家相差悬殊，从最高的近 700000 m^3 到最低的 20 m^3 不等。中国是一个水资源比较贫乏的国家。我国水资源总量不少，为 28124 亿 m^3 ，居世界第四位。但我国人均水量只有 2350 m^3 ，只有世界人均占有水量的 27%。根据人均占有水量由多到少排列，中国在 149 个国家中仅排在第 110 位^[1,2]。

在水资源紧缺的同时，水污染形式也十分严峻。工业废水和城市生活废水是我国水环境污染的污染源之一。由表 1-1 可知，随着生产规模的不断扩大和工业技术的迅速发展，废水的排放量在不断增大^[3-6]。其中，有机物是水中各类污染物中最主要的一类。根据美国环保局公布的 129 种基本污染物种，有 9 类共 114 种为有机污染物^[7]。主要来自于印染、制药、农业、造纸、石油化工废水。

表 1-1 2001~2004 年废水排放量

	废水排放总量(亿吨)	工业废水(亿吨)	生活废水(亿吨)
2001	428.4	200.7	227.7
2002	439.5	207.2	232.3
2003	460.0	212.4	247.6
2004	482.4	221.1	261.3

综上所述,我国的水资源已面临着严重短缺和严重污染的双重挑战。要想缓解我国水资源紧张和受污染的状况,废水回用可以说是重要途径之一。因此,如何对有机废水进行降解处理,有效地控制和扭转我国水资源继续恶化的局面、改善水环境质量,保护有限的水资源环境,是摆在我们眼前一个非常紧迫的任务。

1.1.2 有机废水主要治理技术

目前,处理有机废水的技术主要有物理处理技术、生物处理技术、高级氧化处理技术等。物理处理技术主要有吸附法、膜分离等,具有设备简单、操作简便、工艺成熟等优点,但有机污染物只是从液相转移到固相,并没有完全降解,易造成废物堆积和二次污染。

生物处理技术可有效地去除有机物及消毒副产物的前体物,并可大幅度地降低氨氮等一些指标参数,有较高的效率,过程稳定,成本也相对较低。但是,生物处理技术不能有效处理难降解有机物,特别是具有生物毒性的有机物。

高级氧化技术,是近二十年来兴起的水处理新技术,它通过将废水中的污染物直接或间接氧化成无机物,或将其转化成低毒、易降解的中间产物,从而最终实现污染物的无害化处置。高级氧化技术主要包括湿式氧化技术、光催化氧化技术、电催化氧化技术。

1.1.2.1 物理处理技术

①吸附法

在各种改善水质处理效果的技术中,吸附技术是去除水中有机污染物最成熟有效的方法之一。吸附法是利用多孔性固体物质,使废水中的一种或多种物质被吸附在固体的表面而去除的方法。具有吸附能力的多孔性固体物质称为吸附剂。用于水处理的吸附剂有活性炭、磺化煤、硅藻土、活性白土、二氧化硅、活性氧化铝、沸石、木炭、木屑等,其中活性炭吸附应用最为广泛^[8]。活性炭是弱极性的多孔性吸附剂,在制造过程中,晶格间生成的空隙,形成各种形状和大小的细孔,吸附作用主要发生在细孔的表面上^[9]。它可从水中吸附极大部分的有机物质,活性炭对溶解度小,亲水性差,极性弱的有机物如苯类化合物、酚类化合物,石油产品等具有较强的吸附能力^[10]。活性炭对某些重金属化合物也有较强的吸附能力,所以在目前污水的深度处理中,活性炭有着广泛的应用。

但是,活性炭并不能去除水中所有的污染物,对低分子极性强的有机物和大分子有机物的吸附能力有限。活性炭其吸附性能受其自身吸附特性和吸附容量的限制,不能保证对所有的有机化合物有稳定的和长久的去除效果,活性炭吸附饱和后要考虑到其再生和处置问题,从而增加了运行费用,使的活性炭的应用受到了一定程度的限制^[11]。

②膜分离

膜技术是当今水处理研究中非常活跃的研究领域,应用也愈加广泛。膜对污染物的去除范围相当广泛,从颗粒杂质到离子、细菌和病毒,而且运行时不需要加药剂,运转可靠,设备紧凑,容易实现自动控制。从材料方面看,膜主要分为有机膜、无机膜两大类。有机膜价格较便宜,但易污损,使用寿命短;无机膜能在恶劣环境下工作,使用寿命长,但价格较贵。膜按孔径大小的不同,分为微滤膜、超滤膜、纳滤膜和反渗透膜。

微滤(简称 MF)是一种精密过滤技术,它的孔径范围一般为 $0.1\sim 0.75\mu\text{m}$,介于常规过程和超过滤之间。微滤膜可去除腐植酸等大分子量的有机物,也可以去除浊度和细菌^[12]。超滤(简称 OF)是以压力为推动力,利用超滤膜不同孔径对液体进行分离的物理筛分过程,超滤膜切割分子量为 $10^3\text{-}10^6$,孔径约为 1100nm 。微滤膜和超滤膜在我国发展了三十年了,但是由于国内组件品种单一,通量和截留率综合性能较低等缺陷,从而限制了它们在水处理应用中的发展。纳滤(简称 NF)介于反渗透和超滤膜之间,是近十年发展较快的一项膜技术,其推动力仍是水压。纳滤膜用于小分子量($300\sim 1000$)范围内的有机物质的去除,比如水中的钙镁离子、消毒副产物、农药、表面活性剂等,其最大的优点是操作压力仅为 0.5MPa ,在水的软化、除盐等方面应用广泛。反渗透(简称 RO)是以压力为推动力,利用反渗透膜只能透过水而不能透过溶质的选择透过性,从某一含有各种无机物、有机物和微生物的水体中,提取纯水的物质分离过程。反渗透膜可以去除更小的无机离子和有机物等^[13]。

膜技术在推广中碰到成本高,容易发生堵塞的问题,应用时要求更高水平的预处理和定期的化学清洗,以及浓缩物处理的问题。由于产水量小,成本高,目前在我国,膜分离技术主要用于特种水处理,如沙漠作业、纯水制备和海水淡化

等。不过随着国内经济实力的增强和膜成本的降低，膜分离技术在我国水处理方面将发挥更大的作用。

1.1.2.2 生物处理技术

生物处理技术就是利用微生物分解氧化有机物的这一功能，并采取一定的人工措施，创造有利于微生物的生长、繁殖的环境，使微生物大量增殖，以提高其分解氧化有机物效率的一种污水处理方法。生物法是污染治理工程中较常使用的方法，生物处理技术可有效地去除有机物及消毒副产物的前体物，并可大幅度地降低氨氮等一些指标参数，而且效率高，过程稳定，成本也相对较低^[14,15]。生物处理法分为好氧和厌氧两大类。好氧生物处理的前提是必须要在有氧的情况下进行。按照污水好氧处理反应器中微生物的生长状态，好氧生物处理还可划分为悬浮生长工艺和附着生长工艺，前者以活性污泥法为代表，包括氧化沟、SBR 等变形工艺，微生物在曝气池内以呈悬浮状态的活性污泥的形式存在；而后者则以生物膜法为代表，包括生物滤池、接触氧化、生物转盘等，微生物以膜状固着在某种载体的表面上。好氧生物处理多用于处理中等浓度以下的城市污水和工业废水，主要去除对象是污水中溶解的和胶体状态的有机污染物^[16]。厌氧处理对象主要是中、高浓度有机物废水^[17]。它们都是通过微生物的代谢作用，将有机物予以转化和稳定，达到无害化的目的

但是，生物处理并不能去除所有的污染物，如对三卤甲烷等只有少量去除效果；单纯的生物法在运行中或多或少也会带入其他对人体健康有影响的代谢产物和微生物。国内生物法在技术上尚处于起步阶段，对生物膜的形成、运行管理、各类污染物的降解再生机理还不是十分明确，各种工艺参数也不成熟。生物法在运行管理中受外界干扰较大，微生物的培养与运行条件比较苛刻。

1.1.2.3 高级氧化技术

①湿式氧化技术

湿式氧化，又称湿式燃烧，是处理高浓度有机废水的一种行之有效的方法，其基本原理是在高温高压的条件下通入空气，使废水中的有机污染物被氧化，按处理过程有无催化剂可将其分为湿式空气氧化和湿式空气催化氧化两类^[18]。

湿式空气氧化 (Wet Air Oxidation, 简称 WAO) 技术是在高温(125~3200℃) 高压 (0.5~20 MPa) 条件下通入空气, 使废水中的高分子有机化合物直接氧化降解为无机物或小分子有机物。该方法主要用于处理废水浓度对于燃烧处理而言太稀、对于生物降解处理而言浓度又太高、或具有较大毒性的废水。由于该技术要求高温高压, 所需设备投资较大, 运转条件苛刻, 难于被一般企业接受而受到限制。

湿式空气催化氧化 (Catalytic Wet Air Oxidation, 简称 CWAO) 法是在传统的湿式氧化处理工艺中加入适宜的催化剂使氧化反应能在更温和的条件下和更短的时间内完成。从而可降低反应的温度和压力。提高氧化分解能力, 加快反应速率, 缩短停留时间, 也因此可减轻设备腐蚀、降低运行费用。湿式空气催化氧化法的关键问题是高活性易回收的催化剂。CWAO 的催化剂一般分为金属盐、氧化物和复合氧化物 3 类。

按催化剂在体系中存在的形式, 又可将湿式空气催化氧化法分为均相湿式催化氧化法和非均相湿式催化氧化法^[19]。均相湿式催化氧化法中, 由于催化剂 (多为金属离子) 是可溶性的过渡金属盐类, 这些盐类以离子形式存在于废水中, 在离子或分子的水平上通过引发氧化剂的自由基反应并不断地再生而对水中有机物的氧化反应起催化作用。在均相湿式催化氧化法中由于催化剂在分子或离子水平上独立起作用, 因而分子活性高使得氧化效果较好。但由于均相湿式催化氧化法中的催化剂是以离子形式存在, 较难从废水中回收和再利用, 且易造成二次污染。非均相湿式催化氧化是向反应体系中加入不溶性的固体催化剂, 其催化作用是在催化剂表面进行。催化剂的比表面积的大小对有机物的降解速率影响很大。一般来说, Cu、Ni、Co、Ru、Cr、Fe、Mn、Pt、Pd 等过渡金属元素的氧化物或复合氧化物都可作为催化剂。在多相湿式催化氧化法中, 由于固体催化剂不溶解, 不流失, 活化再生及回收都较容易, 因此其应用前景十分广阔。

②光催化氧化技术

光催化氧化技术 (Photocatalytic Oxidation, PCO) 处理污染物是近十几年来兴起的一门新技术。目前, 在污染治理技术领域的研究很活跃。其基本原理是: 半导体光催化剂, 包括 TiO_2 、 ZnO 、 CdS 、 WO_3 、 SnO 、 Fe_2O_3 等, 受到光照后, 形成电子-空穴对, 在水中能产生氧化能力极强的 $\cdot\text{OH}$ 自由基。从而将

污染物氧化降解^[20]。同时还可利用紫外光 (Ultraviolet, UV) 辐射强化氧化处理能力, 加速污染物的氧化降解, 使一些难发生的反应顺利进行, 大大提高了氧化降解速率。目前已应用较多的 UV 技术有: UV/O₃、UV/H₂O₂、UV/H₂O₂/O₃、UV/TiO₂、UV/O₃/TiO₂ 工艺等。光催化氧化技术对工业废水具有很强的处理能力, 尤其适用于处理气相污染物。

光催化氧化技术具有设备简单、操作方便、高效、无二次污染或污染低等优点, 在难降解有机废水的处理中极具应用潜力。目前, 其实际应用面临的主要问题是运行费用高、处理量小。若把光氧化技术作为预处理或后处理方法与其他方法结合, 则可产生经济、高效的联用技术。太阳光代替紫外光也是该领域研究的另一热点, 太阳光是清洁、广泛、价廉的能源, 以太阳光为能源的光催化氧化技术可节省能耗、降低成本, 被认为具有更广泛的应用前景。

1.2 电催化氧化技术发展现状

1.2.1 电催化氧化技术原理

按照氧化作用的机制的不同, 高级氧化技术可分为直接氧化和间接氧化两种工艺。直接氧化工艺主要依靠阳极的氧化作用直接氧化有机物。因此, 阳极的选择显得至关重要。Comminellis 等人比较了二十多种不同有机物在 Pt/Ti 和 SnO₂-Sb₂O₅/Ti 阳极上的氧化, 发现后者氧化效率要远高于前者。但总的来说, 阳极的电催化直接氧化, 由于产生的羟基自由基不多, 处理效率并不是十分理想^[22]。

间接氧化是通过阳极氧化溶液中的一些基团产生强氧化剂, 间接氧化废水中的有机物。达到强化降解的目的。由于间接氧化既在一定程度上发挥了阳极直接氧化的作用, 又利用了产生的氧化剂, 因此处理效率大为提高。间接氧化工艺大致可分为两类。

一类是直接利用废水的阴离子。如对含氯化物废水的处理, 能产生新生态的氯或进一步形成次氯酸根, 从而使水中的有机物发生强烈的氧化而降解。该方法不仅能以废治废, 还能解决常规方法难除某些废水中的高盐量。Do 等人以 SnO₂-PdO-RuO₂-TiO₂ 为阳极, 在 NaCl 介质中处理甲醛。在优化的条件下, 降解效率

可达 99.3%^[23]。Comninellis 则发现, NaCl 的存在, 在 Ti/IrO₂ 阳极上能强化苯酚的电催化降解, 而在 Ti/SnO₂ 电极上则没有增强作用^[24]。另一类是利用可逆氧化还原电对间接氧化有机物^[25,26]。最常用的电对为: Co(IV)/Co(III)。Leffrang 等人以 Co(IV)/Co(III) 为氧化还原电对, 研究了典型污染物苯酚, 2-氯酚和 4-氯酚的降解。发现能将这些有机物降解为二氧化碳和一氧化碳, 转化率为 98%^[27]。

1.2.2 目前国内外研究现状

1.2.2.1 金属催化电极

金属电极之间的电化活性相差很大, 若以电流密度表示电催化活性, 最高和最低之间相差 10¹⁰ 倍。但是金属电极在应用中, 有容易氧化的问题, 金属电极很容易生成氧化膜, 从而失去催化活性^[28-30]。所以一般选用稳定性好的惰性电极作为催化电极。张静^[31]以 Pd、Ru 作为催化电极材料, 采用超声电催化降解, 苯酚降解率可达 100%, COD 去处率 >90%。Panizza M 等^[32]采用 Ti/Pt 阳极, 氧化降解萘磺酸和蒽醌磺酸, 降解率 >98%。Vlyssudes 等^[33]以 Ti/Pt 作阳极, 不锈钢作阴极, 支持电解质为 NaCl, 在电流密度为 0.89A/cm², pH 值为 8.57 的条件下处理纺织废水, 降解 18 分钟后 COD 去处率达到 86%, BOD 去处率达到 71%, 色度去处率 100%。

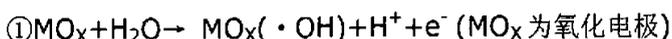
1.2.2.2 碳素催化电极

碳素电极由于同时具有良好的吸附性和导电性, 而且耐腐蚀性、高温稳定性很早就被广泛应用于水处理领域。碳素材料种类很多, 主要有石墨和中间状态的碳 (玻璃碳、炭黑、碳纤维、活性炭), 其表面充氧基团促进了有机体的电子交换, 提高了氧化度, 有利于降解水中的有机物质。近年来, 发现了一些新的碳簇化合物, 还有管状化合物, 因其巨大的容量, 有着非常大的潜在应用价值。赵少陵^[34]采用活性炭纤维电极, 处理印染废水和染料废水, 处理结果表明: 在色度方面不比广泛使用的 Fenton 试剂法逊色, 有的染料废水用此方法甚至优于 Fenton 试剂法。在含酚废水中, 大多采用多孔炭材料作阳极, 有机废水通过炭孔, 在电解作用下可去除其中的酚及其他有机物。例如, COD 值为 29000mg/L 的含酚废水在温度为 25~40℃, 电压为 3.7~4.0V, 电流为 8A 时, COD 值可降低到 671mg/L。以石墨作阳极, 酚的浓度可从 15~100mg/L 降低到 4.8~5.6 mg/L^[35]。

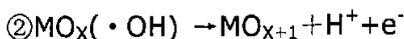
1.2.2.3 金属氧化物催化电极

导电金属氧化物具有重要的电催化作用，这类电极大多为半导体材料。这类电极电催化降解有机物是一个较复杂的过程，其反应历程的研究相对完善^[36]，其原理是利用电极在电场作用下，分解 H_2O ，产生具有强氧化能力的羟基自由基（ $\cdot OH$ 基团），从而使许多难以降解的有机物分解为二氧化碳和其它简单化合物。

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：



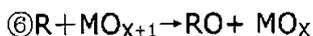
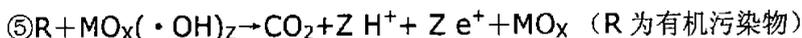
然后吸附态的氢氧自由基和阳极上现存的氧反应，并把氢氧自由基中的氧转移到金属氧化物晶格而形成高价态氧化物：



如果没有任何氧化的有机物，则反应按 $\textcircled{3}$ 、 $\textcircled{4}$ 进行：



如果溶液中存在可以氧化的有机物，则反应按 $\textcircled{5}$ 、 $\textcircled{6}$ 进行：



这类电极对于环境污染物去处具有十分重要的作用，也是最具发展前景的电催化电极。董海^[37]采用掺铈的 SnO_2 粉末制成的半导体电极，研究了含酚废水的电催化降解反应。结果表明，在适当条件下，对酚的降解率可达 90%。Zyanblitseva^[38]使用不溶性 PbO_2 作阳极，在电流密度为 $0.19 A/cm^2 - 0.22 A/cm^2$ 下电解三个小时，甲醛即被分解，电流效率可达 95.5%，绝大部分 COD 被去处。乌锡康^[39]通过 PbO_2 作阳极、来处理邻氯苯甲酸。在硫酸锰存在的情况下，可催化氧化生成脂肪酸，去处率可达 90%。A.S.Kozyura^[40]采用 PbO_2 作阳极，在 $1 mol/L$ 的 $NaOH$ 电解质的条件下，控制电流密度为 $0.19 A/cm^2 - 0.22 A/cm^2$ ，电解处理 3 小时，水中的甲醇几乎全部被降解。Torkai Eiichi^[41]在同样的处理条件下，降解含乙二醇的有机废水，废水的 COD 值从 $28000 mg/L$ 降解处理至 $500 mg/L$ 。

1.2.3 电催化氧化的发展方向

目前,电催化氧化降解技术面临的主要难点在于两个“时间”问题:一是处理废水时间的问题,即电催化法效率如何提高;另一个是电极寿命问题,即电极的稳定性如何提高。对于前者,要从研制高电催化活性的电极材料和有效的反应器设计入手来解决;对于后者,则要从电极材料、结构和制备方法入手去研究。总的来说,关键问题是电极材料、及其结构和制备方法的研究。

1.3 碳纳米管的研究与现状

碳纳米管是一种由碳原子形成的石墨片卷曲而成的无缝中孔管,由于它的直径范围在纳米尺度,故称之为碳纳米管。它是继以 C_{60} 为代表的富勒烯族发现之后,在碳材料中的又一重大科学发现。自从 Iijima^[42]1991 年发现碳纳米管以来,碳纳米管就以它特殊的结构、优良的性能而成为碳材料科学领域的研究热点。

1.3.1 碳纳米管的结构特征

1.3.1.1 单壁碳纳米管

单层碳纳米管可以看作是由六角网格状碳原子层卷曲形成的无缝圆柱单层纳米管,此外,还有一些五边形碳环和七边形碳环对存在于碳纳米管的弯曲部位。碳纳米管中每个碳原子和相邻的三个碳原子相连,形成六角形网格结构,因此碳纳米管中的碳原子以 sp^2 杂化为主,但碳纳米管中六角形网格结构会产生一定的弯曲,形成空间拓扑结构,其中可形成一定的 sp^3 杂化键^[43]。采用从头算法,证明 sp^3 结构可出现在 sp^2 杂化的六边形网格中^[44],在原子力显微镜的观察中也发现碳纳米管中碳原子所形成的 σ 键会产生弯曲,因此 σ 键具有部分 p 轨道特征,n 轨道具有部分 s 轨道特征,形成的化学键同时具有 sp^2 和 sp^3 混合杂化状态,所以碳纳米管中的碳原子以 sp^2 杂化为主,但包含一定比例的 sp^3 杂化。直径较小的单壁碳纳米管,曲率较大,因此 sp^3 杂化的比例也大。随着碳纳米管直径的增加, sp^3 杂化的比例逐渐减少。碳纳米管发生形变时,同样也会改变 sp^2 和 sp^3 杂化的比例^[45]。

根据碳纳米管中碳六边形沿轴向的不同取向可以将其分为锯齿型、扶手椅型和螺旋型三种。由于映射过程出现夹角，碳纳米管中的网格会产生螺旋现象，而出现螺旋的碳纳米管具有手性。锯齿型和扶手椅型单壁碳纳米管其六边形网格和轴向的夹角分别为 0° 或 30° ，不产生螺旋，所以没有手性，而在 $0^\circ \sim 30^\circ$ 之间其它角度的单壁碳纳米管，其网格具有螺旋，根据手性可把它们分为左螺旋和右螺旋两种。

单壁碳纳米管的管径分布范围较小，一般在 $0.5 \sim 5 \text{ nm}$ 之间，而长度可达微米级。由于范德华力的作用，大部分单壁碳纳米管聚集成束，每束含几十至几百根单壁碳纳米管，束的直径约几十纳米。绝大部分单壁管由于管径较小，端部都以半个富勒烯封闭。理论研究表明，碳纳米管可以因直径或手性的不同而呈现金属或半导体性^[46,47]。另外，Yao 等的研究结果发现^[48]，如果单壁碳纳米管的管壁中存在五元环、七元环或七元环五元环对，此缺陷的两侧将有不同的手性，表现出不同的电性质而形成金属-半导体结构。

1.3.1.2 多壁碳纳米管

理想的多壁碳纳米管可以看成是由多个直径不等的单壁管同轴套构而成，层数可以从二层到几十层，其外径一般为几个至几十个纳米，内径 0.5 至几个纳米，长度为几个至几十个微米，甚至达到毫米级^[49,50]。多壁碳纳米管的层间距约为 0.34 nm ^[51]。多壁碳纳米管的端部大部分也是封闭的。由于管径较大，其封闭形式也出现了多种情况。一部分碳纳米管的顶端结构呈现对称性，而另一部分碳纳米管的顶端结构呈现非对称性^[52,53]，再一个明显的特点是某些碳纳米管的顶端封闭结构是一组紧密相邻石墨层。而另外一些碳纳米管的顶端封闭结构则是由几组石墨层组成。一般来说，碳纳米管的直径在长度方向上不变。如果管壁上有五元环或七元环，碳纳米管也会表现出弯曲或管径的变化。实际上，无论是单壁管还是多壁管都观察到了这些理论预言^[54,55]。

1.3.2 碳纳米管的制备方法

碳纳米管的制备方法有很多，主要有电弧法^[56]、有机气体的催化热解法

(CVD)^[57, 58]和激光蒸发法^[59]。另外还有固相热解法^[60]、离子喷射沉积法^[61]和电解法^[62]等。

1.3.2.1 电弧法

电弧放电法是利用石墨电极在一定气氛中放电,从阴极沉积物中收集碳纳米管的方法。它又可分为直流电弧法、交流电弧法和电弧催化法。传统的石墨棒直流电弧放电法是在真空反应器中充以一定压力的惰性气体,采用面积较大的石墨电极为阴极,细石墨棒为阳极。电弧放电的过程中,阳极石墨棒不断消耗,同时在石墨电极上沉积出含有碳纳米管的碳烟灰。这种方法具有简单快速的特点。到目前为止,仍不失为一种很好的制备方法。Colbert 等^[50]认为该法所产生的碳纳米管缺陷较多,究其原因电弧温度高达 3000~3700 °C,形成的碳纳米管被烧结于一体,造成较多的缺陷。所以大石墨电极的阴极被改进为与水冷铜电极相连的石墨电极,从而使得产物的形貌和结构得到了较大的改观。

1.3.2.2 有机气体的催化热解法

有机气体的催化热解法是通过烃类(如 C₆H₆, C₂H₂)在 Fe、Co、Ni 等催化剂的催化下裂解而成的,具体制备一般是取少量催化剂于固定床常压连续流动反应器中,在 6000 °C, H₂ 气氛下预还原 0.5 h,迅速转换至反应所需温度,导入纯净的烃类气体或其蒸汽。该法的产率较高,但含管状结构的产物比例不高,管径不整齐,形状不规则,且在制备过程中必须使用催化剂。

1.3.2.3 激光蒸发法

激光蒸发法是一种简单有效的制备碳纳米管的新方法。其基本原理为用高能量密度激光照射置于真空腔体中的靶体表面,将碳原子或原子基团激发出靶的表面,在载体气体中这些原子或原子基团相互碰撞而形成碳纳米管。靶体为掺入一定金属催化剂(Ni、Co 等)的碳粉压成,载体气体一般为氩气。氩气作为非惰性气体会与碳进行键合,而往往被认为会阻止碳纳米管的形成。然而,激光蒸发的碳原子与氩气分子的反应只在低压条件下发生反应已得到验证,在制备单层碳纳米管时,腔中气压一般为几万帕。研究表明在氩气气氛中依然能得到含量超过 50% 的单层碳纳米管产物,且其碳纳米管结构和形貌与在氩气气氛中得到的类似。这

些碳纳米管形成束状结构,产物中也含有金属粒子与无定形碳等其他形式的碳结构。

1.3.3 碳纳米管的应用现状与前景

碳纳米管特殊的结构决定其具有特殊的物理和化学性能,因此它的潜在应用十分广泛,表 1-2 所示:随着人们对碳纳米管研究的逐步深入,其用途越来越广泛^[63]。

表 1-2 碳纳米管的目前应用领域^[64]

领域	应用
纳米制造技术	AFM、STM、CFM 探针、纳米泵、纳米管道、纳米镊子
电子材料和器件	纳米晶体管、纳米导线、分子级开关、存储器、微电池电极
生物技术	注射器、生物传感器等
医药	胶囊
化学	纳米化学、纳米反应器、纳米传感器
复合材料	增强树脂、金属、导电性复合材料、电磁屏蔽材料、吸波材料
电极材料	双电层电容器(超级电容)、锂离子电池电极等
电子源	场发射型电子源、平板显示器、高压荧光灯
能源	电化学或气相储氢材料
化学	催化剂及其载体、有机化学原料等

1.4 本文研究目的和主要内容

1.4.1 研究目的

本文的研究目的是:研究一种全新的利用碳纳米管电极电催化降解有机废水的技术。研究碳纳米管作为电催化电极材料时,其最佳改性处理方法;确立碳纳米管电极最佳制作技术;确定电催化降解的最佳操作工艺参数;体现碳纳米管电极较传统碳素电极的电催化性能的优越性。通过本文的研究为开发相应的实际应用处理装置作前期探索准备。同时,开发高效、节能新型电极材料、考察其应用效果对电化学废水治理技术的发展也具有重要意义。

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^[65-67]。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^[68]。

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^[69-73]，在水处理领域有着非常大的潜在应用价值。而目前，国内外关于碳纳米管在电催化氧化技术上的应用，相关报道还不多见。

1.4.2 研究内容

1. 碳纳米管结构分析及改性：首先，对不同管径的碳纳米管进行筛选。再采用不同的物理和化学方法分别对碳纳米管进行改性处理。比较改性处理前后的碳纳米管的比表面积大小、形貌结构的变化、碳纳米管表面官能团的变化、碳纳米管中无定型炭和石墨炭含量的变化。

2. 碳纳米管电极制作工艺及性能研究：采用不同的碳纳米管电极的成型工艺来制备电催化电极，比较不同成型工艺制成的电极稳定性。研究粘结剂含量对电催化效率的影响，从而确定碳纳米管电催化电极的最佳制作工艺。将改性处理前后的碳纳米管分别制成电极，作为电催化阳极来处理模拟有机废水的活性艳红 X-3B 有机溶液，比较降解效率，确定最佳的改性处理方法。

3. 电催化降解工艺参数的研究：以碳纳米管电催化电极作阳极，不锈钢片为阴极，降解处理含活性艳红 X-3B 溶液。考察了电流密度、电解质浓度、体系反应温度及 pH 值对有机物降解效率的影响。确定电催化降解的最佳操作工艺参数。

4. 碳素电极电催化性能比较：比较碳纳米管与活性炭和石墨等碳素材料的比表

面积大小，及其表面形貌特征。再分别以活性炭、石墨、碳纳米管作为电催化阳极，处理活性艳红 X-3B 溶液。比较碳纳米管电极与传统碳素电极（活性炭和石墨）的稳定性及对有机物的电催化降解效率的优劣。

第二章 碳纳米管结构分析及改性

通过对碳纳米管形貌分析,及其比表面积测定和理论估算,对不同管径的碳纳米管进行筛选,确定作为电极材料的碳纳米管管径尺寸。由于未经过处理的碳纳米管,其管端开口率低,并且含有无定形炭等杂质,影响了碳纳米管优越性能的充分发挥。因此,可利用物理或化学的改性方法,对作为电极材料的碳纳米管进行改性前处理,达到去处无定形炭颗粒杂质,同时打开管帽,提高比表面积的目的。采用浓硝酸回流、高温焙烧、高温焙烧结合高速球磨的方法分别对碳纳米管进行改性处理。透射电子显微镜观察碳纳米管改性处理前后的形貌结构;红外光谱分析碳纳米管处理前后的官能团变化;通过低温氮吸附法测定碳纳米管改性处理前后的比表面积;拉曼光谱分析处理前后的碳纳米管中无定型炭和石墨炭含量的变化。

2.1 实验技术

2.1.1 实验原料

表 2-1 实验原料

Table 2-1 the material of experiment

原料名称	规格	原料来源
多壁碳纳米管(管径 2~10 nm)	工业级	深圳纳米港
多壁碳纳米管(管径 10~30 nm)	工业级	深圳纳米港
多壁碳纳米管(管径 40~60 nm)	工业级	深圳纳米港
多壁碳纳米管(管径 60~100 nm)	工业级	深圳纳米港
无水乙醇	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
硝酸	分析纯	国药集团化学试剂有限公司

2.1.2 实验仪器与设备

表 2-2 实验仪器与设备

Table 2-2 the instruments and equipments of experiment

仪器名称	仪器型号	生产厂家
------	------	------

电子分析天平	ABI104-N	Mettler-Toledo Instr (Shanghai) Ltd.
超声波清洗机	CQ-250	上海新超超声波仪器公司
循环水式多用真空泵	SHB-III	郑州长城科工贸有限公司
电热鼓风干燥箱	101-1	上海沪南科学仪器联营厂
变频行星式球磨机	ND2	南京科析实验仪器研究所
砂磨分散多用机	SFJ-400	上海现代环境工程技术研究所
实验室高温炉	VMK-1400	德国利恒热工有限公司
振荡器	TC-1088	马来西亚 Touch Chem 公司

2.1.3 实验方法

1. 碳纳米管改性处理

称取一定量未经处理的多壁碳纳米管为样品 A，分别进行下述改性处理：

- (1) 将未经处理的多壁碳纳米管在 65% 浓硝酸中，于 120℃ 温度下回流 2 h，抽滤洗涤至 pH=7，烘干至恒重，得样品 B；
- (2) 将未经处理的多壁碳纳米管在空气气氛 600℃ 焙烧 30 min，得样品 C；
- (3) 将样品 C 以 1200 r/min 条件下高速球磨 2 h 后，得样品 D。

2.1.4 分析测试

1. 不同管径碳纳米管表面形貌分析

将不同管径的碳纳米管样品于无水乙醇中超声分散后制样，以 JEM-2-CX（日本电子公司）透射电镜观察碳纳米管管径及形貌。

2. 不同管径碳纳米管晶型结构分析

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。

3. 不同管径碳纳米管比表面积的测定

采用美国 Micromeritics 的 ASAP2010 型吸附仪，用低温氮吸附法分别测定不同管径碳纳米管的吸附性能。

4. 碳纳米管改性处理前后的形貌分析

将碳纳米管 A、B、C、D 四种样品分别于无水乙醇中超声分散后，制样以 JEM-2-CX（日本电子公司）透射电镜观察样品形貌结构。

5. 碳纳米管改性处理前后表面官能团分析

通过美国 Nicolet 公司的 AVATAR370 FT-IR 红外光谱仪分析碳纳米管处理前后的官能团变化。

6. 比表面积的测定

采用美国 Micromeritics 的 ASAP2010 型吸附仪，低温氮吸附法分别测定改性处理前后的碳纳米管粉体和加入粘结剂冷压成电极片的碳纳米管比表面积。

7. 碳纳米管拉曼光谱化分析

采用 Super LabRam 型共焦显微激光拉曼系统（法国 Dilor 公司），拉曼光谱法分析处理前后的碳纳米管中无定形炭和石墨炭含量的变化。

2.2 结果与讨论

2.2.1 不同管径碳纳米管表面形貌分析

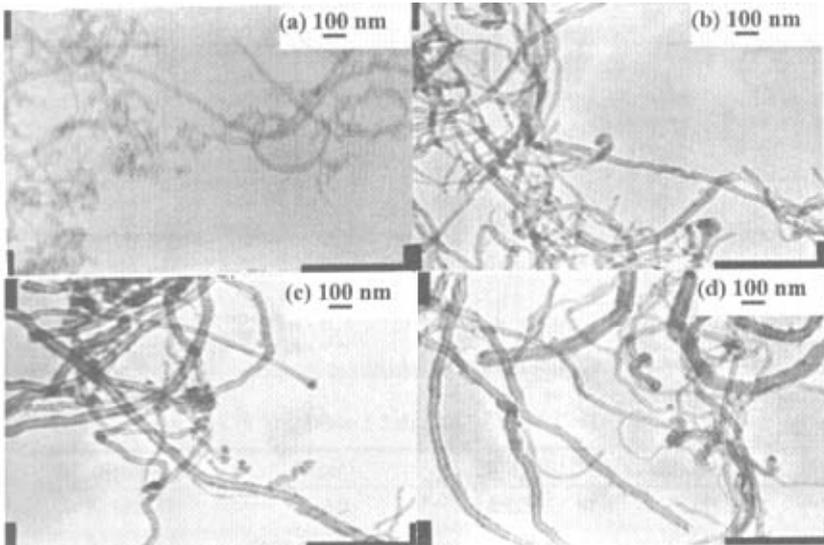


图 2-1 多壁碳纳米管 TEM 照片

(a: $\Phi 2\sim 10\text{nm}$; b: $\Phi 10\sim 30\text{nm}$; c: $\Phi 40\sim 60\text{nm}$; d: $\Phi 60\sim 100\text{nm}$)

Fig.2-1 TEM of MWCNTs samples

(a: $\Phi 2\sim 10\text{nm}$; b: $\Phi 10\sim 30\text{nm}$; c: $\Phi 40\sim 60\text{nm}$; d: $\Phi 60\sim 100\text{nm}$)

多壁碳纳米管的 TEM 照片如图 2-1 所示, 不同管径多壁碳纳米管均呈缠绕状, 长径比大, 管径分布范围窄, 大小均匀, 内腔通畅。从图中可以看出, 随着碳纳米管制备技术的成熟, 如今可以在一定范围内比较精确地控制碳纳米管的管径。

2.2.2 不同管径碳纳米管晶型结构分析

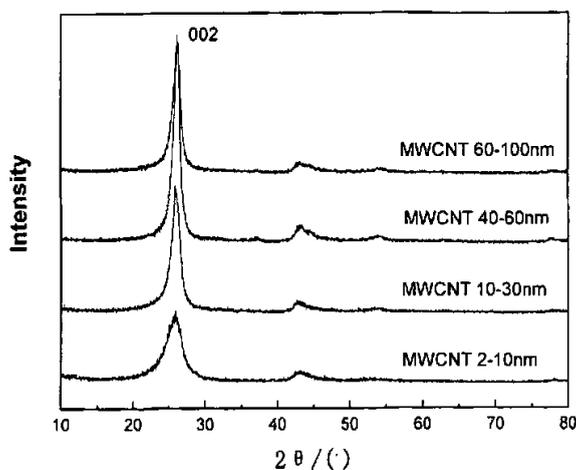


图 2-2 碳纳米管 XRD 谱图

Fig.2-2 X-ray diffraction patterns of MWCNTs

表 2-3 碳纳米管层间距 (d_{002})

Table 2-3 the d_{002} of MWCNTs

Sample	D(nm)	2θ (°)	d_{002} (nm)
MWCNT	2~10	25.74	0.34582
MWCNT	10~30	26.00	0.34242
MWCNT	40~60	26.06	0.34164
MWCNT	60~100	26.10	0.34100

图 2-2 为碳纳米管的 XRD 谱图, 在 2θ 为 26° 左右, 碳纳米管有尖锐的 (002) 峰, 对照 JCPDS02-0456 卡, 与高定向石墨 (HOPG) 在 26.51° 的 (002) 衍射峰几

乎一致，稍左移。对碳纳米管的（002）晶面进行 XRD 宽化实验，计算其层间距（ d_{002} ），结果如表 2-3 所示，其层间距随着管径的减小逐渐增大。根据 JCPDS02-0456 卡，典型的 HOPG 的层间距 d_{002} 为 0.33600nm，碳纳米管的层间距稍大于 HOPG 的层间距，且管径越大越接近 HOPG，石墨化程度越高。

2.2.3 不同管径碳纳米管比表面积的测定

Peigney^[74]对碳纳米管比表面积的估算基于以下几点假设：（1）所有碳纳米管都是闭口的，这样比表面积只是碳纳米管的外表面积；（2）碳纳米管表面卷曲石墨片的键长与平面石墨片的键长相等，即 $d_{c-c}=0.1421\text{nm}$ ；（3）多壁碳纳米管由同一圆心的各层组成，各层间距固定，即 $d_{s-s}=0.3400\text{nm}$ ；（4）碳纳米管长径比足够大（ >1000 ），从而与柱状表面相比较，可以忽略碳纳米管端帽的表面积。Peigney 发现不管单壁碳纳米管的管径大小，闭口单壁碳纳米管的比表面积都是 $1315\text{m}^2/\text{g}$ 。若假设单壁碳纳米管的管口都打开，则比表面积正好是闭口单壁碳纳米管的 2 倍，即 $2630\text{m}^2/\text{g}$ 。故实际中单壁碳纳米管的比表面积可能介于 $1315\text{m}^2/\text{g}\sim 2630\text{m}^2/\text{g}$ 之间。

而 Peigney 估算得出闭口多壁碳纳米管外表面积：

$$SSA = \frac{S_{mw}}{W_{mw}} = \frac{SSA_{GS}D}{nD - 2d_{s-s} \sum_{i=1}^{n-1} i} = \frac{1315D}{nD - 0.68 \sum_{i=1}^{n-1} i} \quad (2-1)$$

这里 $n \geq 2$ ， d_c 的单位 nm， SSA_{mw} 的单位 m^2/g 。从式(3-1)可以看出，闭口多壁碳纳米管的层数是影响其比表面积的决定因素，如闭口双层碳纳米管比表面积为 $680-850\text{m}^2/\text{g}$ ，闭口五层碳纳米管比表面积为 $295-430\text{m}^2/\text{g}$ 。

若假设多壁碳纳米管的管口都打开，内径为 d ，则比表面积 SSA' 为：

$$SSA' = \frac{1315(D+d)}{nD - 0.68 \sum_{i=1}^{n-1} i} \quad (2-2)$$

结合式（2-1）和（2-2），可以看出，碳纳米管开口与闭口的比表面积关系：

$$SSA = \frac{D}{(D+d)} SSA' \quad (2-3)$$

从式 (2-3) 可以看出, 对于直径很大的碳纳米管, 内径比之外径很小, 即 $D \gg d$, 则不论开口与否, $SSA \approx SSA'$, 这时碳纳米管的比表面积仅取决于其外径。

考虑到实际碳纳米管的层数 (i) 很难测量, 而厚度比较容易得到, 因而还有一种方法可以估算碳纳米管的比表面积^[75,76]。该法基于以下几点假设: (1) 所有碳纳米管都是开口的, 这样比表面积包括碳纳米管的外表面积和内表面积; (2) 多壁碳纳米管由同一圆心的各层组成, 各层间距固定, 即 $d_{s-s} = 0.3400\text{nm}$, 外径为 D , 内径为 d , 长为 L , 壁厚为 t 。则:

$$t = \frac{D-d}{2} \quad (2-4)$$

外表面积 S_1 和内表面积 S_2 分别为:

$$S_1 = \pi LD \quad (2-5)$$

$$S_2 = \pi Ld \quad (2-6)$$

体积 V 为:

$$V = \frac{\pi}{4}(D^2 - d^2)L \quad (2-7)$$

碳纳米管由石墨片卷曲而成, 将石墨片的密度表示为 ρ , 则碳纳米管的质量 W 为:

$$W = \rho \frac{\pi}{4}(D^2 - d^2)L \quad (2-8)$$

则开口碳纳米管的比表面积 SSA' 为:

$$SSA' = \frac{S_1 + S_2}{W} = \frac{4(D+d)}{\rho(D^2 - d^2)} = \frac{2}{\rho t} \quad (2-9)$$

从式 (2-9) 可以看出, 开口碳纳米管的比表面积与壁厚密切相关, 要得到高比表面积, 必须尽可能减小管壁厚度。实际上, 碳纳米管密度与壁厚也密切相关。

假设碳纳米管两端都封口, 这样碳纳米管的内表面积无法被利用, 仅算其外表面积, 则比表面积 SSA 为:

$$SSA = \frac{S_1}{W} = \frac{4D}{\rho(D^2 - d^2)} = \frac{2D}{\rho t(D+d)} \quad (2-10)$$

结合式 (2-9) 和 (2-10), 同样可以得出碳纳米管开口与闭口的比表面积关系, 即式 (2-3)。上面的计算是一种理想的情况。实际上碳纳米管是弯曲的中空

结构，外表面未必光洁，表面有化学的、拓扑学的和晶体学的缺陷，这可能使碳纳米管的比表面积高于估算值。但另一方面，碳纳米管内腔不一定对外开放或贯通，会造成比表面积的降低。这些情况都会影响到碳纳米管比表面积的实际大小情况^[63]。

表 2-4 碳纳米管比表面积

Table 2-4 Specific surface area of MWCNTs

Sample	D(nm)	S (m ² /g)
MWCNT	2~10	271.10
MWCNT	10~30	91.40
MWCNT	40~60	59.03
MWCNT	60~100	40.60

由表 2-4 可知，碳纳米管的比表面积随着管径的增大而减少，其规律与理论估算规律相符合。因为碳纳米管管径太小不利于充分利用碳纳米管内表面积进行电催化反应。碳纳米管管径太大，比表面积变小，吸附性能急剧下降，也不利于电催化氧化反应的进行。所以选择管径适中、比表面积和石墨化程度都较好的 $\Phi 40\sim 60\text{nm}$ 碳纳米管作为电催化电极的制作材料。

2.2.4 碳纳米管处理前后的形貌分析

采用透射电镜观察改性处理前后碳纳米管形貌结构，得到放大器倍数不同的 TEM 照片，其中 a、e 为样品 A，b、f 为样品 B，c、g 为样品 C，d、h 为样品 D 的 TEM 照片。从图 2-3 中可以看出，样品 A 未经改性处理，碳纳米管呈缠绕状，管端封闭，有团聚现象；样品 B 为 2 h 浓硝酸回流处理后的碳纳米管，管端端帽可被打开，管壁变薄，但是处理后有严重的团聚现象；焙烧处理后得到的样品 C，其中部分碳纳米管被截断，管端端帽开口，内腔通畅，但仍有团聚现象；高温焙烧结合高速球磨处理后得到样品 D，由于球磨处理使得碳纳米管被打断而显著变短，管端开口，解团聚效果好。

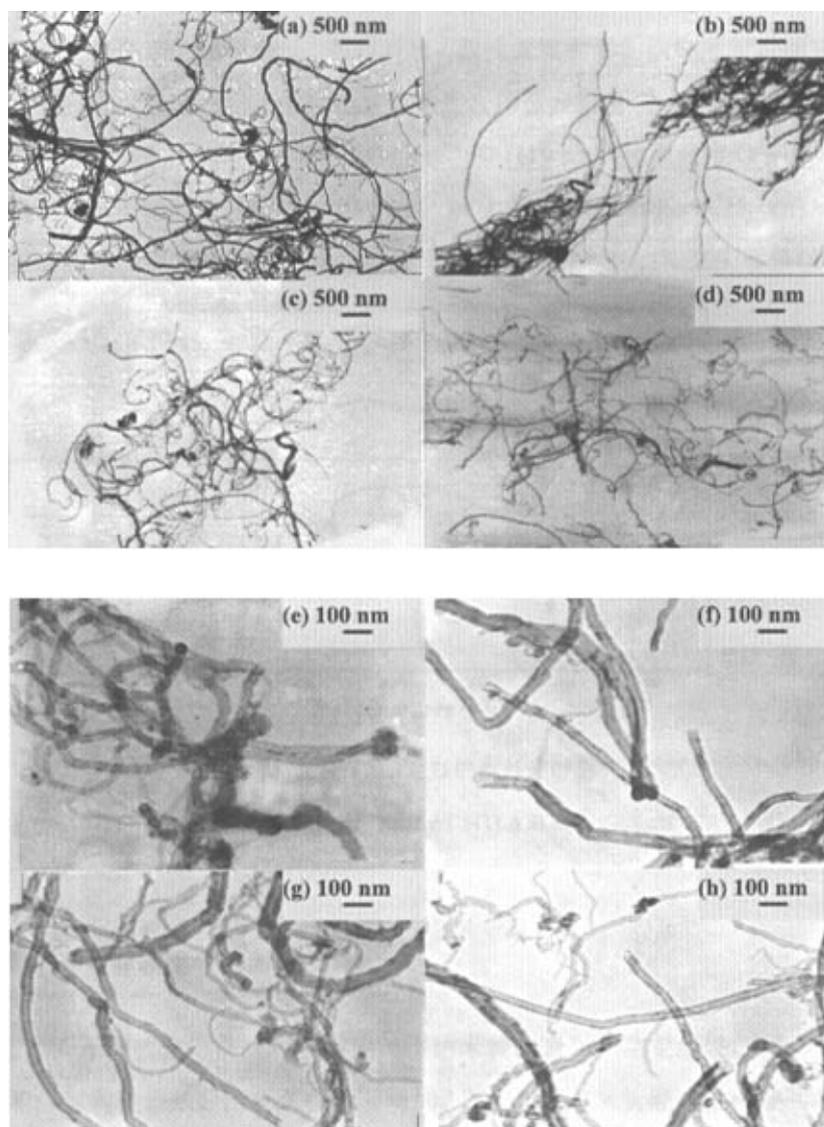


图 2-3 样品透射电镜照片

Fig. 2-3 TEM image of the samples

2.2.5 碳纳米管处理前后表面官能团分析

通过对红外图谱的比较分析,可以看出,改性处理前后的碳纳米管表面官能团基本没有变化,表明碳纳米管化学性质稳定。图谱分析表明: 3450 cm^{-1} 处的吸收峰对应于 -OH 的伸缩振动峰; 1631 cm^{-1} 和 1119 cm^{-1} 分别对应 O-H 的面内变形振动和 C-O 的伸缩振动; 2919 cm^{-1} 以及 2852 cm^{-1} 峰是 $\text{-CH}_2\text{-}$ 的反对称伸缩振动和伸缩振动峰; 1382 cm^{-1} 处为碳纳米管骨架本身的特征变形振动峰。

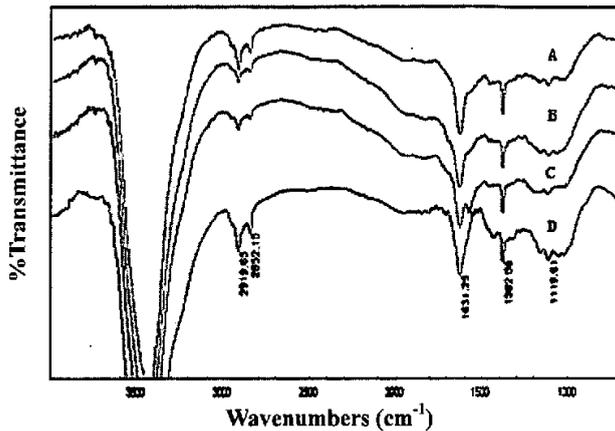


图 2-4 MWCNTs A,B,C,D 的红外光谱图

Fig. 2-4 In spectra of MWCNTs A,B,C,D

2.2.6 碳纳米管比表面积的测定

表 2-5 为不同改性方法处理后得到的碳纳米管比表面积测定结果。由表可知:碳纳米管经过前处理后,比表面积显著增加。其中,碳纳米管经过浓硝酸回流强氧化 2 h 作用后,样品 B 管壁变薄,其端帽打开,使得内比表面积得以利用,比表面积增大;碳纳米管经过高温焙烧,在空气中进行氧化处理后,有效的去除了碳纳米管管端的无定形碳,打开管端,同时空气氧化可以在碳纳米管管壁上营造缺陷,使得样品 C 比表面积提高;样品 D 因为经过球磨处理,使碳纳米管离散化,减少成束与团聚,显著变短,比表面积得以进一步提高。由于在电极制备时添加了聚四氟乙烯乳液,并经压缩成型处理,使得碳纳米管比表面积减小。

表 2-5 MWCNTs A,B,C,D 的比表面积

Table 2-5 Specific surface area of MWCNTs A,B,C,D

Sample	Treatment methods	S(m ² /g)	
		powder	electrode
A	未处理	59.03	46.55
B	浓酸处理	95.67	65.83
C	高温焙烧	109.03	78.01
D	高温焙烧+高速球磨	136.26	80.72

2.2.7 碳纳米管拉曼光谱分析

图 2-5 为处理前后的碳纳米管拉曼光谱图，样品 A 为未经处理的碳纳米管，其非晶碳的峰值强度(1324.99)明显高于石墨的峰值强度(1580.49)，石墨峰值强度与非晶碳峰值强度之比为 88.03%，说明非晶碳含量高于晶态碳。碳纳米管经过不同方法处理后，石墨化程度都有所提高，样品 B、C、的石墨峰值强度与非晶碳峰值强度比值为 93.76%和 99.24%，样品 D 的石墨化程度最高，相应比值为 103.21%。说明碳纳米管经过前处理后，晶态碳含量增高，石墨化程度提高。

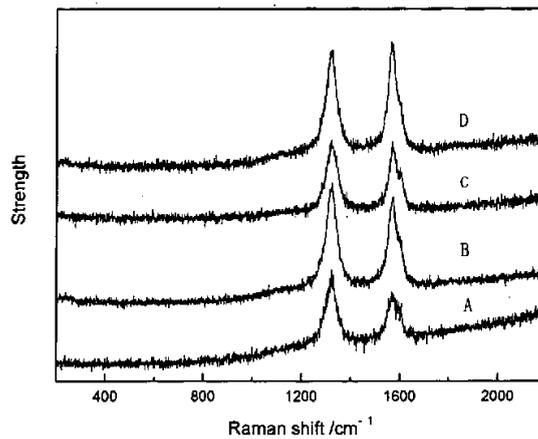


图 2-5 MWCNTs A,B,C,D 的拉曼光谱图

Fig.2-5 Raman spectra of MWCNTs A,B,C,D

2.3 本章小结

(1) 通过对不同管径的碳纳米管进行了表面形貌、管径尺寸的观察, 晶型分析, 比表面积的测定, 确定管径适中、比表面积和石墨化程度都较好的 $\Phi 40\sim 60\text{nm}$ 碳纳米管作为电催化电极的制作材料。

(2) 采用浓硝酸回流、高温焙烧、高温焙烧结合高速球磨的方法对碳纳米管进行改性处理, 其化学性能保持稳定, 管端开口, 比表面积增大, 尤其高温焙烧结合高速球磨处理可以起到截断碳纳米管和解团聚的作用, 使其比表面积得到了极大提高, 粉末状和电极片状的碳纳米管比表面积分别由 $59.03\text{ m}^2/\text{g}$ 和 $46.55\text{m}^2/\text{g}$ 提高至 $136.26\text{m}^2/\text{g}$ 和 $80.72\text{m}^2/\text{g}$ 。通过对改性处理前后的碳纳米管拉曼光谱分析, 发现碳纳米管经过不同方法处理后, 石墨化程度都有所提高, 其中采用高温焙烧结合高速球磨处理后的碳纳米管, 石墨化程度提高最为显著, 石墨峰强度与非晶碳峰比值由 88.03% 提高至 103.21% 。

第三章 碳纳米管电催化电极制作工艺及性能研究

采用不同的电极成型工艺,制备碳纳米管电催化电极,比较不同成型工艺制成的电极稳定性,确定电极的最佳成型工艺方法。采用扫描电镜对最佳成型工艺制得的碳纳米管电极形貌和粘结剂分布情况进行分析,结合电催化降解实验结果,确定制备电极的最佳粘结剂含量。将改性处理前后的碳纳米管制成电极,作为电催化阳极来处理有机溶液活性艳红 X-3B。通过降解实验来确定最佳的改性处理方法。

3.1 实验技术

3.1.1 实验原料

表 3-1 实验原料

Table 3-1 the material of experiment

原料名称	规格	原料来源
多壁碳纳米管 (管径 40~60 nm)	工业级	深圳市纳米港有限公司
硝酸	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
氯化钠	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
酚醛树脂 (PR)	工业级	上海祁南胶粘厂
乌洛托品	工业级	上海祁南胶粘厂
聚偏氟二乙烯 (PVDF)	工业级	上海三爱氟有限公司
聚四氟乙烯 (PTFE)	工业级	上海三爱氟有限公司
活性艳红 X-3B	工业级	上海染料八厂提供

3.1.2 实验仪器与设备

表 3-2 实验仪器与设备

Table 3-2 the instruments and equipments of experiment

仪器名称	仪器型号	生产厂家
电子分析天平	AB104-N	Mettler-Toledo Instr (Shanghai) Ltd.
超声波清洗机	CQ-250	上海新超超声波仪器公司

循环水式多用真空泵	SHB-III	郑州长城科工贸有限公司
电热鼓风干燥箱	101-1	上海沪南科学仪器联营厂
实验室炉	VMK-1400	德国利恒热工有限公司
变频行星式球磨机	ND2	南京科析实验仪器研究所
45 吨压力成型机	SL-45	上海第一橡胶机械厂
砂磨分散多用机	SFJ-400	上海现代环境工程技术研究所
台式电动压片机	DY-30	天津科器高新技术公司
可见分光光度计	722S	上海棱光技术有限公司
直流电源供应器	GPS-2303C	固纬电子有限公司

3.1.3 实验方法

1. 电极成型试验

称取一定量按最佳改性工艺处理过的碳纳米管，分成三份。

- ①将碳纳米管和 PTFE 乳液按不同比例混合，分散烘干后，在室温下，以 25MPa 压力，冷压成型；
- ②将碳纳米管和 PVDF 按不同比例球磨混合，在室温下，以 25MPa 压力，冷压成型；
- ③将碳纳米管和 PR（以乌洛托品为固化剂，加入量为粘结剂量的 10%），按不同比例球磨混合后，将一定量的混合粉体在 150℃下，以 25MPa 压力，热压成型；将成型电极在氮气气氛保护下以 2℃/min 的升温速率升温至 850℃，保温 2h 后，自然降温。

2. 不同成型工艺制成的电极稳定性比较

将电极成型试验得到碳纳米管，制成电催化电极，在 $\rho_{X-3B}=50\text{mg/L}$, $\rho_{\text{NaCl}}=500\text{mg/L}$, $j=20\text{mA/cm}^2$, $U=12\sim 13\text{V}$ 实验条件下连续反应降解 X-3B，进行耐高压试验；在 $\rho_{X-3B}=50\text{mg/L}$, $\rho_{\text{NaCl}}=20000\text{mg/L}$, $j=20\text{mA/cm}^2$ 实验条件下连续反应降解 X-3B，进行抗氧化试验。考察不同成型工艺制成电极的寿命及其稳定性能的优劣。

3. 粘结剂含量对电催化效率的影响

将最佳成型工艺制得的不同粘结剂含量的碳纳米管电催化电极作为阳极，不

锈钢片作为阴极，组装成电催化反应装置，控制电压为 2.5V 左右，(处理条件：X-3B 溶液浓度为 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ，体积为 200 ml， $\text{pH}=7.14$ ，电解质溶液浓度为 $3000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ，电流密度为 $20 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$)。每 5 分钟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，根据有机溶液浓度变化率来衡量电催化降解效率。

4. 改性处理前后碳纳米管电极电催化性能比较

将处理前后制得的碳纳米管按最佳成型工艺制成电催化电极作为阳极，不锈钢片作为阴极，组装成电催化反应装置，控制电压为 2.5V，连续循环处理 X-3B 溶液 5 次，(处理条件：X-3B 溶液浓度为 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ，体积为 200 ml， $\text{pH}=7.14$ ，电解质溶液浓度为 $3000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ，电流密度为 $20 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$)。每 5 分钟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，根据有机物溶液浓度变化率来衡量电催化降解效率。

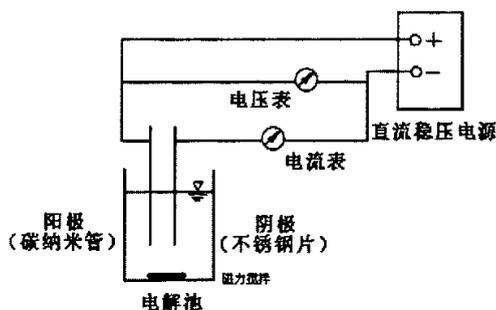


图 3-1 电催化氧化装置

Fig. 3-1 Electrocatalytic oxidation device

3. 1. 4 分析测试

1. 碳纳米管电极 SEM 形貌分析

采用日本电子 JSM-6700F 扫描电镜对最佳成型工艺制成的碳纳米管电极表面形貌进行分析。

3.2 结果与讨论

3.2.1 电极成型实验

随着人们对碳纳米管电化学性质研究的深入,对碳纳米管电极成型的研究也成为一个新的课题。当前,在碳纳米管电极成型方法主要可分为冷压成型和热压成型两种,所用粘结剂主要为聚四氟乙烯(PTFE)、聚偏氟二乙烯(PVDF)和酚醛树脂(PR)。冷压成型一般以 PTFE、PVDF 为粘结剂以不同的比例与碳纳米管混合,在室温下压制而成。如 Zhang B 等^[77]将碳纳米管与 PTFE 以 90/10 的重量比进行混合,在室温下以 20MPa 的压力压制 10min,得到厚 2mm,直径 22mm 的圆形电极片, BET 比表面积约 $100 \text{ m}^2/\text{g}$, 比孔容为 $0.21 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。Zhou Y 等^[78]在包覆 PANI 树脂的单壁碳纳米管添加 15% 的乙炔黑和 5% 的 PTFE,在 Ni 网上压制成 $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$ 的电极片,对其电极充放电性能进行了研究。Jurewicz K 等^[79]将多壁碳纳米管、乙炔黑和 PVDF 按 85: 5: 10 的重量比进行压制,得到了适用于超级电容器的电极。Li C 等^[80]在碳纳米管中添加 5% 的 PVDF 压制成厚 0.7mm,直径 22mm 的圆形电极片。Yoon B 等^[81]提到了一种在多壁碳纳米管中添加 20% 的 PVDF 压制电极的方法。从这些研究可以看出,在碳纳米管电极成型的过程中,粘结剂的添加量相差较大,这可能是成型工艺条件和实验要求不同所造成的。热压成型主要以 PR 为粘结剂,利用 PR 在一定温度下液化的性质,在一定压力下压制电极。张彬等^[82]将碳纳米管与不同含量的 PR 粉末在 150°C 、一定压力下保温一段时间以得到圆片状固体电极,并在 850°C 氮气氛围保护下,恒温炭化 2~4h。研究发现,PR 的添加量若小于 5%,则极板不易成型,而添加量过高时既降低了一定质量下碳纳米管所占的比例,从而无法充分利用碳纳米管材料本身的优越性能,又会增大电容器的固有电阻;只有添加适量的 PR,才能在充分保证极板强度的同时,又可在炭化时通过分解释放气体等留下孔隙而增大极板的内表面积,由实验得知,PR 的添加量取重量比为 15% 时极板的性能最好。

表 3-3 为不同工艺制作电极片的成型情况。采用不同的粘结剂和压制工艺,最后得到如表表 3-4 所示,能压制成型电极片的 6 种工艺。

表 3-3 不同工艺所得电极片

Table 3-3 the electrodes of different molding craftworks

样品	成型情况
CNT: PTFE=95: 5	不能成型
CNT: PTFE=90: 10	能成型
CNT: PTFE=85: 15	能成型
CNT: PTFE=80: 20	能成型
CNT: PVDF=95: 5	不能成型
CNT: PVDF=90: 10	不能成型
CNT: PVDF=85: 15	能成型
CNT: PVDF=80: 20	能成型
CNT: PR=95: 5	不能成型
CNT: PR=90: 10	不能成型
CNT: PR=85: 15	能成型, 炭化后破裂
CNT: PR=80: 20	能成型

表 3-4 可成型的压制工艺

Table 3-4 the applicable molding craftworks

编号	成型方法
A	CNT: PTFE=90: 10
B	CNT: PTFE=85: 15
C	CNT: PTFE=80: 20
D	CNT: PVDF=85: 15
E	CNT: PVDF=80: 20
F	CNT: PR=80: 20

3.2.2 不同成型工艺制成的电极稳定性比较

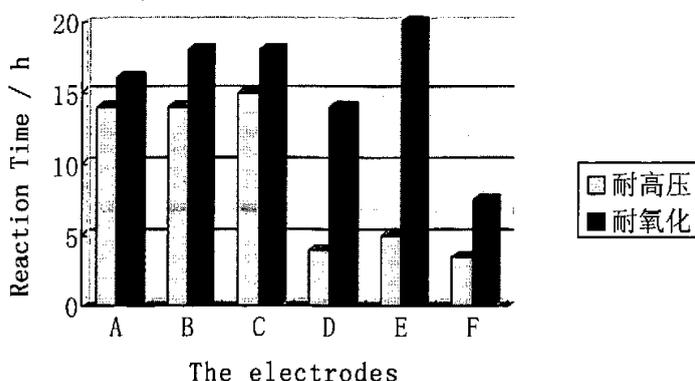


图 3-2 不同成型工艺的电极稳定性比较

Fig.3-2 the stability of electrodes of different molding craftworks

按照可成型的工艺分别制作电极片（编号为 A、B、C、D、E、F）。因为作为高效电催化电极，耐高压和耐强氧化性能是实现其前催化效果的先决条件。所以对可成型的电极分别在（ $\rho_{X-3B} = 50\text{mg/L}$, $\rho_{\text{NaCl}} = 500\text{mg/L}$, $j = 20\text{mA/cm}^2$, $U = 12 \sim 13\text{ V}$ ）高电压实验条件下连续处理有机物溶液，进行耐高压试验。在（ $\rho_{X-3B} = 50\text{mg/L}$, $\rho_{\text{NaCl}} = 20000\text{mg/L}$, $j = 20\text{mA/cm}^2$ ）强氧化性实验条件下，连续处理有机物溶液，进行耐氧化试验。考察不同成型工艺制成连续处理有机物溶液，电极寿命及其稳定性能的优劣。

由图 3-2 可知，以 PTEF 为粘结剂冷压制成的电极具有较好的耐高压和耐氧化性能。以 PVDF 为粘结剂冷压制成的电极具有较好的耐氧化性能，但是耐高压性能不够理想。而以 PR 为粘结剂热压制成的电极，其耐高压和耐氧化性能均不理想。所以，确定碳纳米管电催化电极的最佳制作工艺为：以 PTEF 为粘结剂，分散烘干后，在室温下，以 25MPa 压力，冷压成型。

3.2.3 碳纳米管电极 SEM 形貌分析

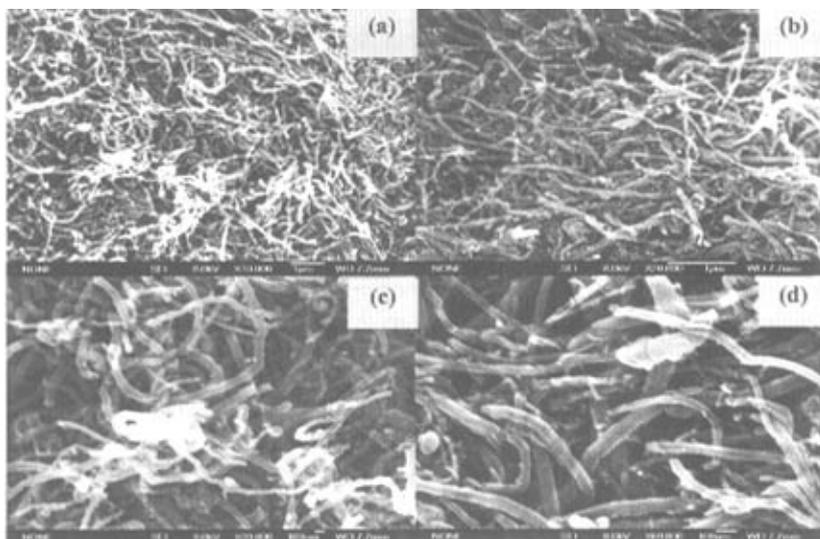


图 3-3 样品扫描电镜照片

Fig.3-3 SEM image of the samples

图 3-3 为由最佳成型工艺制得的碳纳米管电极的不同放大倍数 SEM 图，由图可知碳纳米管电催化电极上各碳纳米管互相缠绕，其间形成许多相互通连的网络空隙。从图中还可发现，冷压成型得到的电极表面有白色团状粘结剂存在，由于 PTFE 的存在会堵塞电极内部孔隙，以及附着在电极表面，从而造成电极的比表面积有所减小。

3.2.4 粘结剂含量对电催化效率的影响

以最佳成型工艺，按不同的粘结剂含量分别制成碳纳米管电催化电极，对有机溶液进行电催化降解。降解效果如图 3-4 所示，随着粘结剂含量的增加，电极对有机物的电催化降解效果明显下降。结合 SEM 图分析，可知粘结剂含量过高使得电极的吸附性能下降，从而影响了其对有机物的电催化降解性能。由于 PTFE 含量的减少对电极自身的耐高压和耐氧化性能影响不大。所以可以确定粘结剂 PTFE 的最佳含量为 10%（质量比）。

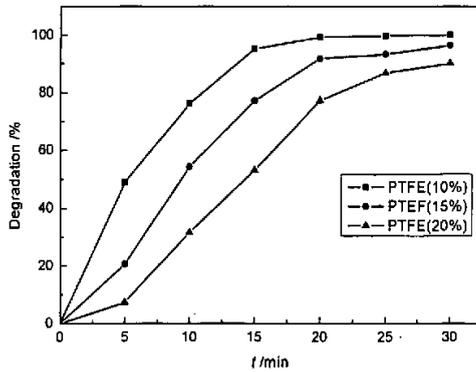


图 3-4 不同粘结剂含量碳纳米管电极对 X-3B 的降解率

Fig.3-4 the degradation of X-3B on MWCNTs electrodes of different quantities binders

3.2.5 碳纳米管处理前后的电极稳定性及其电催化性能的比较

将处理前后的碳纳米管分别制成电催化电极，连续循环处理 X-3B 溶液 5 次后有机物降解率随时间变化情况如图 3-5 所示。由图可知，未经改性处理的碳纳米管电极，对 X-3B 溶液处理 2 次后，其电催化降解能力明显下降，每个实验点的降解率重复性差，说明电极稳定性不佳。改性处理后制成的碳纳米管电催化电极，电催化性能都显著提高，其中样品 B 和 C 制成的电极，经过 2 次循环处理后电极趋于稳定状态。样品 D 制成的电催化电极不仅始终保持理想的电催化性能而且具有很好的稳定性。将 5 次循环实验同一实验点的数据取平均值作图，得图 3-6 为改性处理前后的碳纳米管电极对 X-3B 的降解率。由图可知，样品 D 制成的电催化电极具有极佳的电催化性能，对 X-3B 降解处理 20 min 后，就能达到 95% 以上的效果，电催化效率显著提高。

有机物分子可以在碳纳米管的官腔内、碳纳米管表面、碳纳米管互相缠绕形成的许多网络空隙间被氧化降解处理。未经改性处理的碳纳米管，互相缠绕，两端封口，无定形碳杂质含量高，抗氧化性能差，所以其降解有机物的电催化性能会随着处理时间显著下降，同时电极稳定性也不佳。经过浓酸及空气氧化处理后的碳纳米管，无定形碳减少，打开管端后使得碳纳米管的官腔内壁得以利用，从而提高了碳纳米管的电催化性能。但是浓酸处理后的碳纳米管，有严重的团聚现象，所以其制成的电极对废水的处理效果不如高温焙烧改性后制成的电极。高温

焙烧结合高速球磨处理，不仅可以有效截断碳纳米管提高比表面积，而且能起到很好的解团聚效果，使得碳纳米管间的网络空隙也能被充分利用。实验结果表明，高温焙烧结合高速球磨的改性方法制成的电极，其电催化性能和稳定性俱佳。

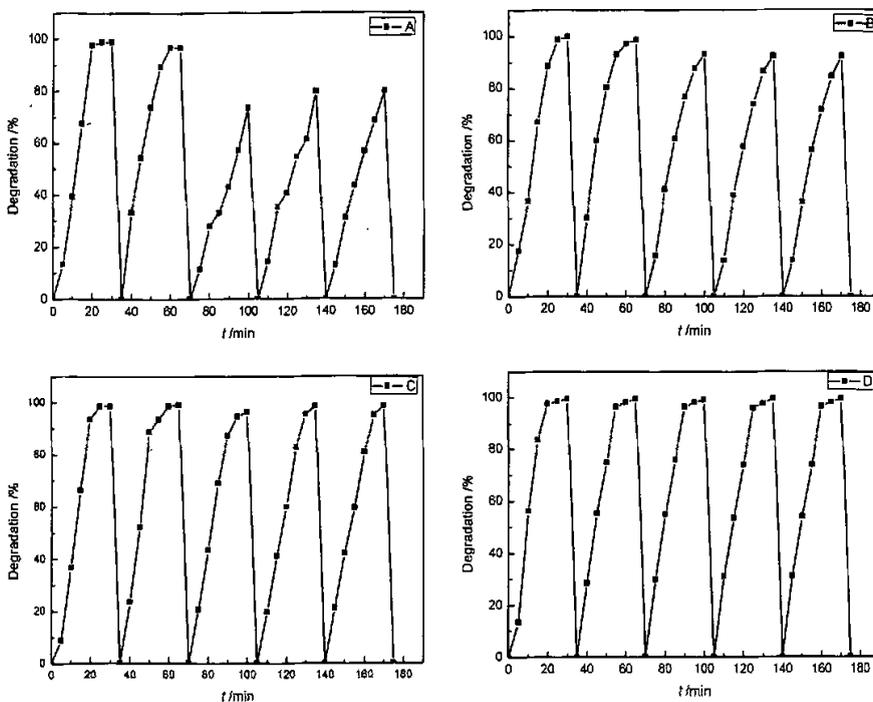


图 3-5 改性处理前后碳纳米管电极稳定性

Fig. 3-5 The stability of MWCNTs electrodes before (A) and after (B,C,D) pre-treatment

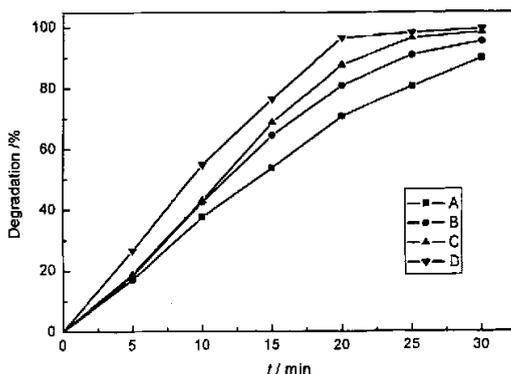


图 3-6 改性处理前后碳纳米管电极对 X-3B 的降解率

Fig. 3-6 The degradation of X-3B on MWCNTs electrodes before (A) and after (B,C,D) pre-treatment

3.3 本章小结

(1) 通过电极成型实验、耐高压实验、耐氧化实验，筛选确定了碳纳米管电催化电极的最佳成型工艺为：以 PTEF 为粘结剂，分散烘干后，在室温下，以 25MPa 压力，冷压成型。采用扫描电镜观察粘结剂在电极表面的分布，结合对有机物 X-3B 的电催化降解实验，确定了 PTEF 粘结剂最佳添加量为 10%（质量比）。

(2) 将改性处理后的碳纳米管制成电极，对 X-3B 溶液的电催化降解性能都有明显提高，其中高温焙烧结合高速球磨的改性方法为最佳改性方法，此方法制成的电极具有理想的稳定性和电催化性能，对溶液处理 20 min，X-3B 降解率就能达到 95%以上的理想指标。

第四章 碳纳米管电极电催化降解工艺

碳纳米管按最佳改性方法进行处理后,添加最佳比例的粘结剂,按最佳电极成型工艺,制成电催化电极。并将其作为阳极,不锈钢片为阴极,降解处理含活性艳红 X-3B 溶液。考察 pH 值、电流密度、电解质浓度及体系反应温度对有机物降解效率的影响。确定了电催化降解的最佳操作参数。

4.1 实验技术

4.1.1 实验原料

表 4-1 实验原料

Table 4-1 the material of experiment

原料名称	规格	原料来源
多壁碳纳米管 (管径 40~60 nm)	工业级	深圳纳米港
活性艳红 X-3B	工业级	上海染料八厂提供
无水乙醇	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
氯化钠	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
硝酸	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
聚四氟乙烯 PTFE 乳液	工业级	上海三爱富新材料股份有限公司

4.1.2 实验仪器与设备

表 4-2 实验仪器与设备

Table 4-2 the instruments and equipments of experiment

仪器名称	仪器型号	生产厂家
电子分析天平	AB104-N	Mettler-Toledo Instr (Shanghai) Ltd.
超声波清洗机	CQ-250	上海新超超声波仪器公司
循环水式多用真空泵	SHB-III	郑州长城科工贸有限公司
电热鼓风干燥箱	101-1	上海沪南科学仪器联营厂
变频行星式球磨机	ND2	南京科析实验仪器研究所
砂磨分散多用机	SFJ-400	上海现代环境工程技术研究所
实验室高温炉	VMK-1400	德国利恒热工有限公司
台式电动压片机	DY-30	天津科器高新技术公司
可见分光光度计	722S	上海棱光技术有限公司

4.1.3 实验方法

1. 碳纳米管电极制备

采用最佳改性方法对碳纳米管($\Phi 40\sim 60\text{nm}$)进行改性处理,然后按最佳电极成型工艺制备电极。

2. 有机溶液浓度测定

用蒸馏水配制不同浓度的活性艳红 X-3B 溶液,分别测其吸光度,最大吸收波长为 538nm,在 0~32mg/L 范围内,吸收特性符合朗白-比尔定律,线性回归方程如下:

$$A=0.02194C+0.00195, r=0.99996$$

式中, A 为吸光度; C 为活性艳红浓度 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); r 为相关系数。对高浓度活性艳红 X-3B 溶液,须先按比例稀释后再行标定。

3. 电催化降解实验

将含活性艳红 X-3B 的溶液(浓度为 $50 \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH}=7.14$)移入自制电解池(体积为 200ml),以氯化钠作电解质,电催化阳极碳纳米管电极,阴极为不锈钢片,外加磁力搅拌进行降解实验。溶液定时取样,稀释至线性范围后,由可见分光光度计测定 $\lambda=538\text{nm}$ 处的吸光度。

4.1.4 分析测试

1. 采用 UV-2501PC (SHIMADZU CORPORATION) 对 X-3B 降解过程进行紫外光谱分析。

2. pHs-3C 精密 pH 计(上海雷磁)测定溶液 pH 值。

4.2 结果与讨论

4.2.1 X-3B 降解过程紫外可见光光谱分析

图 4-1 为活性艳红 X-3B 降解过程的紫外可见光谱图。由图 4-1 可见，活性艳红 X-3B 有 5 个吸收峰，分别为 236 nm，285 nm，329 nm，512 nm，538 nm。根据有机波谱分析理论^[83]，结合活性艳红 X-3B 的分子结构式(图 4-2)可以知道：236 nm 和 285 nm 处是苯环的特征吸收峰；329 nm 处则是萘环产生的吸收峰；-N=N-键是含有 π 电子的原子团，它与苯环和萘环形成 8-萘酚-3,6-二磺酸大共扼发色体系，其特征吸收峰出现在 538 nm 处。

将活性艳红 X-3B 溶液进行电催化氧化降解，每隔 10 min 取样进行紫外波长扫描测量，结果见图 4-3。由图 4-2 可以看出，经过处理后，有机分子在 236 nm，285nm，329nm，512nm，538 nm 处的吸收峰随着处理时间的延长而减弱，并逐渐“红移”，直至消失。与此同时，在 200nm~270 nm 间吸收却先增加再减少，这说明在反应过程中，有机分子的大共扼结构部分被破坏后，生成了一些在 200~270 nm 间有吸收的小分子生色团，但处理 20 min 后，200~270 nm 间的吸收也开始减弱，说明有机物被氧化降解。

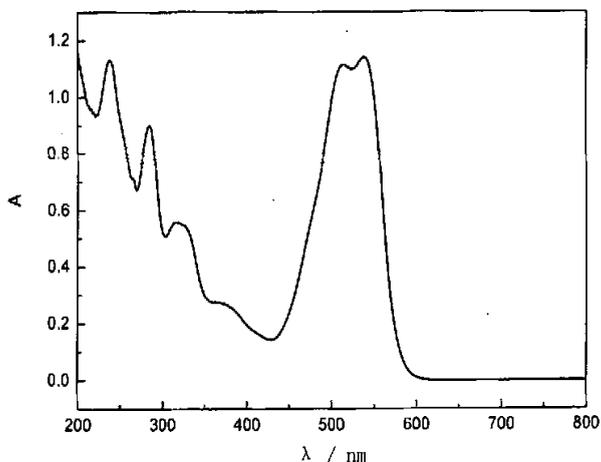


图 4-1 紫外可见光谱

Fig.4-1 Ultraviolet Visible Spectra

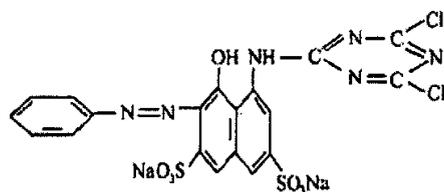


图 4-2 活性艳红 X-3B 的分子结构式

Fig.4-2 the of X-3B molecular structure

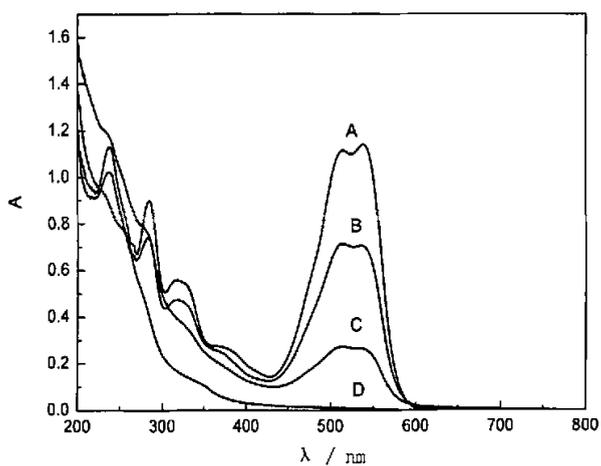


图 4-3 X-3B 随时间变化的紫外可见光谱

(A:0min; B:10min; C:20min; D:30min)

Fig.4-3 effect of time on X-3B Ultraviolet Visible Spectra

(A:0min; B:10min; C:20min; D:30min)

4.2.2 溶液 pH 对 X-3B 降解率的影响

溶液的酸碱性(pH)是电催化系统中重要的影响因素,对有机物降解有着显著

的影响。固定反应条件：常温（25℃），X-3B 浓度为 $50\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ，电流密度为 $j = 20\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ，氯化钠浓度为 $3000\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的条件下进行电催化氧化降解。如图 4-4 可见，在酸性条件下，反应速率明显高于中性和碱性条件下的电催化氧化反应。当 $\text{pH}=3$ 时，反应 15min 后降解率可达 97.2%。但实验表明不管在何种条件下，有机物都能在 30min 内被有效降解处理。

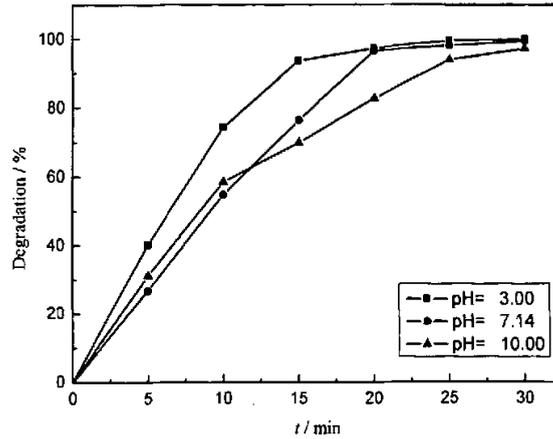


图 4-4 pH 值对 X-3B 降解率的影响

Fig.4-4 Effect of pH on the degradation of X-3B

4.2.3 电流密度对 X-3B 降解率的影响

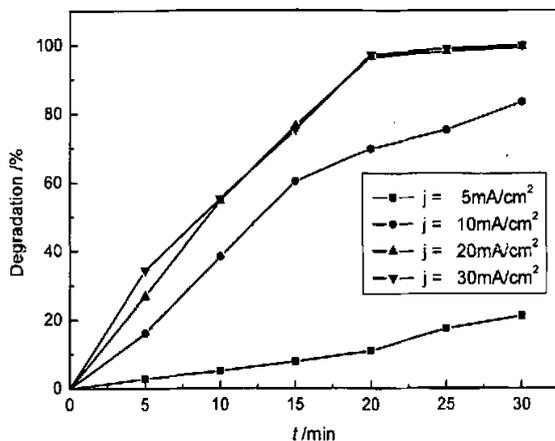


图 4-5 电流密度对 X-3B 降解率的影响

Fig 4-5 Effect of current density on the degradation of X-3B

图 4-5 为：常温（25℃）下，以 X-3B 浓度为 $50\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ， $\text{pH}=7.14$ ，电解质 NaCl 浓度为 $3000\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液于不同电流密度下进行电催化降解情况。四种电流密度下，有机物去除率均随着时间的增长而增加，电解一段时间后较高的电流密度条件下电催化氧化反应能达到相对稳定状态；不同电流密度下，X-3B 降解率不尽相同，但都存在一个有机物快速的去除阶段。电流强度高时废水的降解速度明显大于电流强度低时的降解速度，这种差别可能与供给能量的大小有关。虽然电流密度越大，越先达到较高的降解率，但电流密度越大，一定的电解时间内必然导致电能消耗的增大。提高电流效率，降低能耗，电流密度宜取低值，但电流密度过低，电催化降解能力又会减小。实验表明，当电流密度超过 $20\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时，其降解率和降解速率就不再继续显著上升。综合考虑两者矛盾以及实验运行情况，宜取电流密度为 $20\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。

4.2.4 电解质浓度对 X-3B 降解率的影响

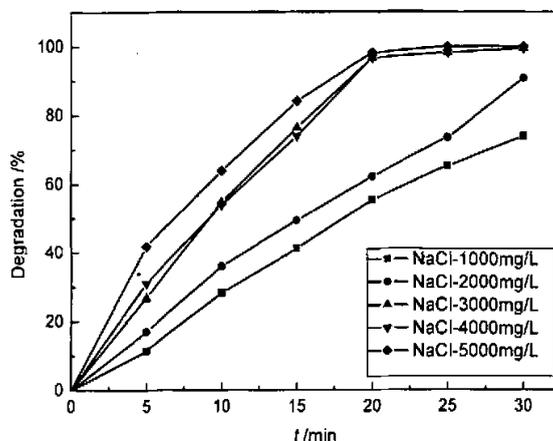


图 4-6 电解质浓度对 X-3B 降解率的影响

Fig. 4-6 Effect of the concentration of electrolyte on the degradation of X-3B

本实验的电解质为 NaCl 溶液，在阳极上氯离子放电产生氯气，阳极板上产生的氯又很快被水解，在阳极区产生次氯酸，部分次氯酸又电离产生次氯酸根。这样，在电解液中就因电解而产生次氯酸和次氯酸根。这些氧化性强的氯化物可氧化水溶液中的有机物。图 4-6 示出，改变电解质 NaCl 浓度对 X-3B 降解率的影响。实验条件：常温（25℃），pH=7.14，电流密度 $j=20\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。如图可见，增加氯化钠的浓度能明显提高反应速率，原因是溶液中存在的 Cl^- 浓度增大，电催化产生的 Cl_2 和 ClO^- 也相应增多，从而提高了对有机物的氧化降解能力。当电解质浓度大于 $3000\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 后，电催化氧化反应的反应速率和降解率差别不大。实验表明，只要在低浓度的氯化钠条件下（ $3000\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右），碳纳米管电极就可以高效电催化降解废水中的有机物。

4.2.5 反应体系温度对 X-3B 降解率的影响

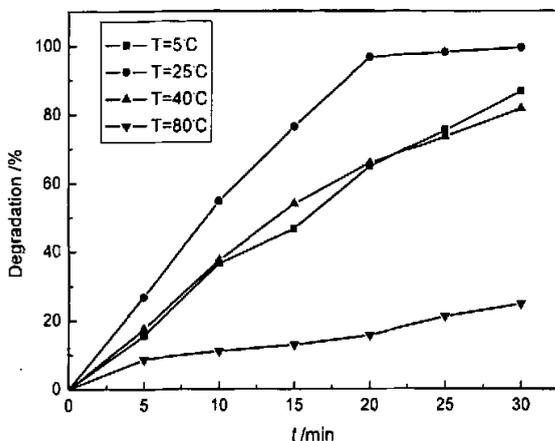


图 4-7 体系温度对 X-3B 降解率的影响

Fig. 4-7 Effect of temperature on the degradation of X-3B

图 4-7 示出，温度对 X-3B 降解率的影响（实验条件：X-3B 浓度、溶液 pH = 7.14、电流密度 $j = 20 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ，氯化钠浓度为 $3000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ）。如图可见，在 25°C 以下，降解速率随着温度的升高而加快。如果温度继续升高，由于分子运动加快，使 Cl^- 不易在电极表面吸附生成具有氧化性的物质，也就不利于降解反应的进行，降解率也随之明显降低。因此，最适宜选择在常温（25°C）条件下进行降解处理。

4.3 本章小结

(1) 有机物 X-3B 在酸性条件下，反应速率明显高于中性和碱性条件下的电催化氧化反应。但实验表明不管在何种 pH 条件下，有机物都能在 30min 内被有效降解处理，所以使用碳纳米管电极电催化降解有机物时，无需调节体系 pH 值。

(2) 电流强度高时废水的降解速度明显大于电流强度低时的降解速度，但电流密度越大，一定的电解时间内必然导致电能消耗的增大。如要提高电流效率，降低能耗，电流密度宜取低值，但电流密度过低，电催化降解能力又会减小。实

验表明，当电流密度 $j=20\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时为最佳值。

(3) 实验表明，增加氯化钠的浓度能明显提高反应速率，但当电解质浓度大于 $3000\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 后，电催化氧化反应的反应速率和降解率差别不大。所以，只要选择在低浓度的氯化钠条件下 ($3000\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右)，碳纳米管电极就可以高效电催化降解废水中的有机物。

(4) 实验表明，在 25°C 以下，降解速率随着温度的升高而加快。但是，温度继续升高，由于分子运动加快，使 Cl^- 不易在电极表面吸附生成具有氧化性的物质，也就不利于降解反应的进行，降解率也随之明显降低。因此，降解处理过程最适宜选择在常温 (25°C) 条件下进行。

第五章 碳素电极电催化性能比较

采用最佳改性处理方法对碳纳米管进行改性处理。通过低温氮吸附法,比较了碳纳米管与活性炭和石墨等碳素材料的比表面积和孔容分布。采用最佳电极成型工艺,将石墨、活性炭和碳纳米管制成电催化电极,应用扫描电子显微镜观察各碳素电极的表面形貌特征。再分别以活性炭、石墨、碳纳米管作为电催化阳极,处理有机溶液活性艳红 X-3B。比较碳纳米管电极与传统碳素电极(活性炭和石墨)的稳定性及对有机物的电催化降解效率的优劣。

5.1 实验技术

5.1.1 实验原料

表 5-1 实验原料

Table 5-1 the material of experiment

原料名称	规格	原料来源
多壁碳纳米管(管径 40~60 nm)	工业级	深圳纳米港
石墨	工业级	国药集团化学试剂有限公司
活性炭	工业级	辽宁朝阳活性炭厂
活性艳红 X-3B	工业级	上海染料八厂提供
无水乙醇	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
氯化钠	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
硝酸	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
聚四氟乙烯 PTFE 乳液	工业级	上海三爱富新材料股份有限公司

5.1.2 实验仪器与设备

表 5-2 实验仪器与设备

Table 5-2 the instruments and equipments of experiment

仪器名称	仪器型号	生产厂家
电子分析天平	AB104-N	Mettler-Toledo Instr (Shanghai) Ltd.
超声波清洗机	CQ-250	上海新超超声波仪器公司
循环水式多用真空泵	SHB-III	郑州长城科工贸有限公司
电热鼓风干燥箱	101-1	上海沪南科学仪器联营厂

变频行星式球磨机	ND2	南京科析实验仪器研究所
砂磨分散多用机	SFJ-400	上海现代环境工程技术研究所
实验室高温炉	VMK-1400	德国利恒热工有限公司
振荡器	TC-1088	马来西亚 Touch Chem 公司
台式电动压片机	DY-30	天津科器高新技术公司
可见分光光度计	722S	上海棱光技术有限公司
直流电源供应器	GPS-2303C	固纬电子有限公司

5.1.3 实验方法

1. 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 0.5 h, 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 20 mm, 厚 1.0 mm 圆片状电极片的活性炭、石墨和碳纳米管电极。

2. 电催化氧化降解实验

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 溶液 5 次, (X-3B 溶液浓度为 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 体积为 200 ml, $\text{pH}=7.14$, 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 5 分钟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, 根据有机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 X-3B 有机溶液, 考察不同碳素材料电极对有机物的降解效率。

5.1.4 分析测试

1. 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. 比表面积和孔径分布测试

采用美国 Micromeritics 的 ASAP2010 型吸附仪, 用低温氮吸附法分别测定活性炭、石墨, 以及改性处理前后碳纳米管的吸附性能和孔容分布。

5.2 结果与讨论

5.2.1 电极表面形貌的分析

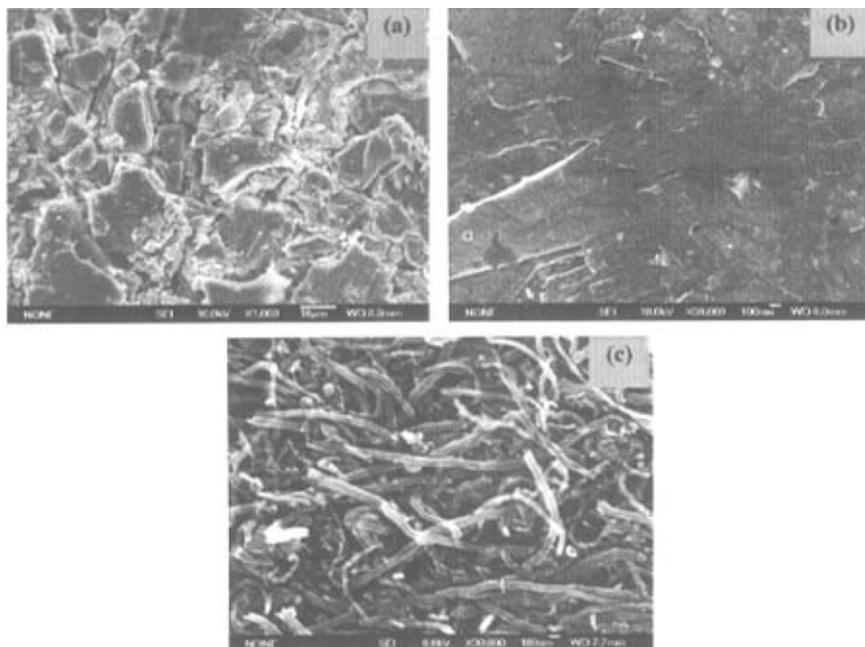


图 5-1 不同碳素材料 SEM 图
(a-活性炭, b-石墨, c-碳纳米管)

Fig.5-1 SEM images of the of different carbonaceous materials
(a-active carbon , b-graphite, c-carbon nanotubes)

图 5-1 是不同碳素材料电极表面 SEM 照片。如图可见，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，其间形成许多相互通连的网络空隙，成为特殊的间隙孔。

5.2.2 碳素材料比表面积测定

表 5-3 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。

表 5-3 不同碳素材料的比表面积

Table 5-3 the Specific surface area of different carbonaceous materials

Materials	S(m ² /g)	
	powder	Electrode
活性炭	1508.73	596.59
石墨	35.09	15.93
碳纳米管	136.26	80.72

5.2.3 碳素材料孔容分布测定

表5-4为碳素材料的孔容分布数据。其中， S_{BET} 为采用BET法计算得到的碳素材料比表面积， S_{mi} 和 S_{meso} 分别为微孔比表面积和中孔比表面积， S_{meso}/S_{BET} 为中孔比表面积在BET比表面中所占比例。根据国际纯粹与应用化学会（IUPAC）的分类，多孔材料的孔可分成三类：即微孔（ $<2nm$ ）、中孔（ $2\sim 50nm$ ）和大孔（ $>50nm$ ）。由表可知，活性炭所形成的空大都为微孔，而石墨和碳纳米管所形成的孔多为中孔。

表 5-4 碳素材料孔容分布

Table 5-4 the pore volume distribution of different carbonaceous materials

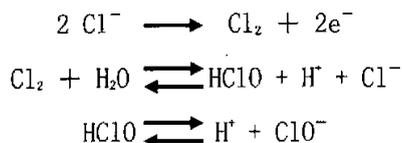
Sample	S_{BET} (m ² /g)	S_{mi} (m ² /g)	S_{meso} (m ² /g)	S_{meso}/S_{BET} (%)
活性炭	1508.73	1202.46	306.27	20.32
石墨	35.09	5.55	29.54	84.21
碳纳米管	136.26	18.34	117.92	86.54

5.2.4 碳素电极降解机理

碳素电极通过电催化氧化降解含无机盐废水中的有机物，其主要过程是：在

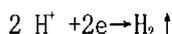
通电的情况下，碳素电极对有机污染物产生吸附的作用，将有机物富集，然后利用直接或间接电解产生的强氧化性物质将被吸附的有机物分解。由于碳素电极表面凹凸不平，在表面棱角部分形成高电荷密集区，导致局部高电压，形成催化反应活性中心。碳素电极表面一般含有较多的含氧官能团，对有机物降解也能产生催化作用。所以电极要集良好的吸附性和催化性于一体才能最高效的降解处理废水。

水中的 Cl^- 在阳极可形成的 Cl_2 和 ClO^- 等强氧化性物质。

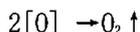


此外，当电压达到水的分解电压时，水被电解。反应式如下：

在阴极： $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$



在阳极： $2 \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + [\text{O}] + 2\text{e}^-$



产生的初生态的 $[\text{O}]$ 强，可氧化水中的有机污染物，初生态的 $[\text{H}]$ 很强的还原性，可使废水中的一些氧化性发色基团被还原成无色。

5.2.5 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，X-3B 降解率随时间变化情况如图 5-2 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 X-3B 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 测试和拉曼光谱表征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。

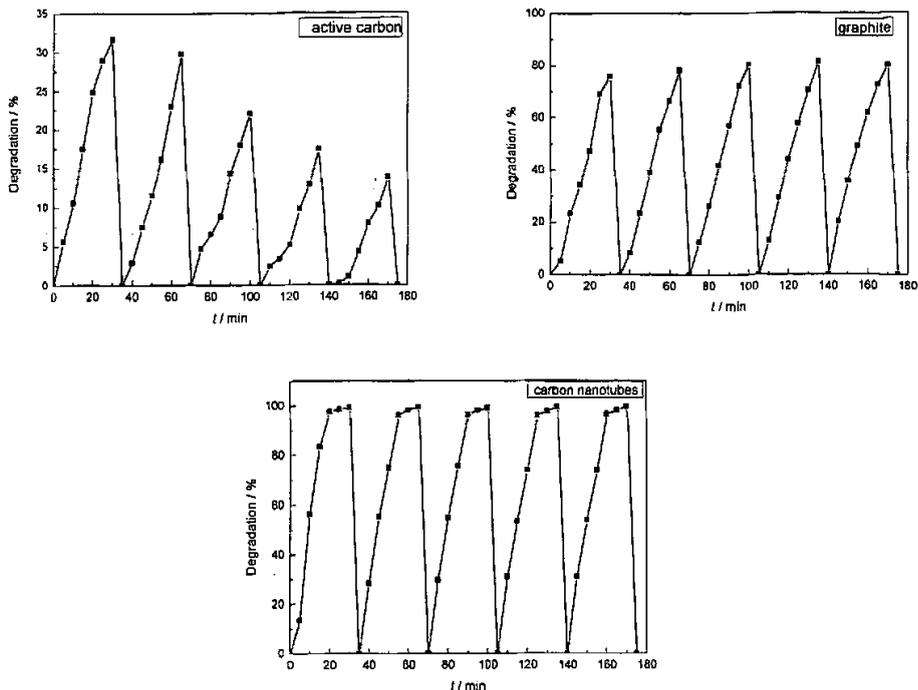


图 5-2 不同碳素材料电极的稳定性

Fig.5-2 the stability of different carbonaceous materials electrodes

5.2.6 碳素电极降解效率比较

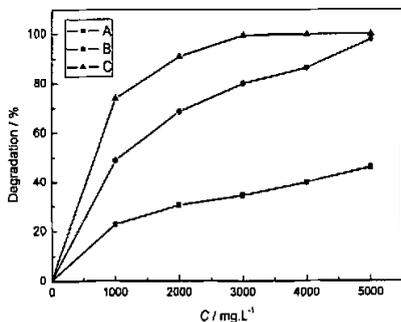


图 5-3 电解质浓度对不同碳素电极降解效率的影响
(A—活性炭, B—石墨, C—碳纳米管)

Fig.5-3 Effect of the concentration of electrolyte on the degradation efficiency of different carbonaceous materials electrodes

(A—active carbon , B—graphite,
C—carbon nanotubes)

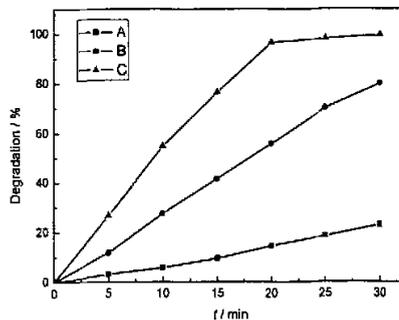


图 5-4 不同碳素电极对 X-3B 的降解率
(A—活性炭, B—石墨, C—碳纳米管)

Fig. 5-4 The degradation of X-3B on different carbonaceous materials electrodes
(A—active carbon , B—graphite,
C—carbon nanotubes)

由图 5-3 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 $3000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的条件下, 对 X-3B 的降解率就能达到 95% 以上的理想指标。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 5-4 为不同碳素电极对 X-3B 的降解率, 由图可知, 处理相同条件的有机废水, 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。同时, 由于碳纳米管是由石墨演化而来的, 在其管壁上有大量未成对电子游动, 碳纳米管类石墨状碳的 C_{1s} 结合能较一般石墨的低^[84], 使得碳纳米管管状结构中的电子变得更易于流动、逃逸。这种电子性能使得碳纳米管能和所吸附的组分间发生强烈的相互作用, 从而对催化反应产生促进影响。碳纳米管通过高温氧化改性后, 碳管表面修饰了含氧基团, 再结合球墨处理后, 管壁表面营造了大量的缺陷, 形成了更多的催化活性中心, 这些都有利于提高催化性能。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。

5.3 本章小结

(1) 通过低温氮吸附法, 比较了碳纳米管与活性炭和石墨等碳素材料的比表面积和孔容分布, 结果表明碳纳米管的比表面积显著大于石墨材料, 而且主要为中孔结构的空洞。应用扫描电子显微镜观察各碳素电极的表面形貌, 发现碳纳米管电极上由于各碳纳米管互相缠绕, 其间形成许多相互通连的网络空隙, 成为特殊的间隙孔。

(2) 碳纳米管电极电催化稳定性较好，且碳纳米管对有机溶液活性艳红 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%。

第六章 全文总结及延伸研究课题

6.1 全文总结

本文查阅了大量文献资料后, 主要对碳纳米管改性、电极制备工艺和碳纳米管的筛选、碳纳米管电极电催化降解工艺、碳素电极电催化性能比较等几方面进行研究, 为开发一种全新的利用碳纳米管为电极的电催化降解有机废水技术作了前期的探索工作。

1. 碳纳米管改性

通过对不同管径的碳纳米管进行了表面形貌、管径尺寸的观察, 晶型分析, 比表面积的测定, 确定管径适中、比表面积和石墨化程度都较好的 $\Phi 40\sim 60\text{nm}$ 碳纳米管作为电催化电极的制作材料。采用浓硝酸回流、高温焙烧、高温焙烧结合高速球磨的方法对碳纳米管进行改性处理, 其化学性能保持稳定, 管端开口, 比表面积增大, 尤其高温焙烧结合高速球磨处理可以起到截断碳纳米管和解团聚的作用, 使其比表面积得到了极大提高, 粉末状和电极片状的碳纳米管比表面积分别由 $59.03\text{ m}^2/\text{g}$ 和 $46.55\text{ m}^2/\text{g}$ 提高至 $136.26\text{ m}^2/\text{g}$ 和 $80.72\text{ m}^2/\text{g}$ 。通过对改性处理前后的碳纳米管拉曼光谱分析, 发现碳纳米管经过不同方法处理后, 石墨化程度都有所提高, 其中采用高温焙烧结合高速球磨处理后的碳纳米管, 石墨化程度提高最为显著, 石墨峰强度与非晶碳峰比值由 88.03% 提高至 103.21% 。

2. 电极制备工艺和碳纳米管的筛选

通过电极成型实验、耐高压实验、耐氧化实验, 筛选确定了碳纳米管电催化电极的最佳成型工艺为: 以 PTEF 为粘结剂, 分散烘干后, 在室温下, 以 25MPa 压力, 冷压成型。采用扫描电镜观察粘结剂在电极表面的分布, 结合对有机物 X-3B 的电催化降解实验, 确定了 PTEF 粘结剂最佳添加量为 10% (质量比)。改性处理后的碳纳米管制成电极, 对有机物 X-3B 的电催化降解性能都有明显提高, 其中高温焙烧结合高速球磨的改性方法为最佳改性方法, 此方法制成的电极具有理想的稳定性和电催化性能, 对废水处理 20 min , X-3B 溶液降解率就能达到 95% 以上的理想指标。

3. 碳纳米管电极电催化降解工艺

有机物 X-3B 在酸性条件下, 反应速率明显高于中性和碱性条件下的电催化氧化反应。但实验表明不管在何种 pH 条件下, 有机物都能在 30min 内被有效降解处理, 所以使用碳纳米管电极电催化降解有机物时, 无需调节体系 pH 值。电流强度高时废水的降解速度明显大于电流强度低时的降解速度, 但电流密度越大, 一定的电解时间内必然导致电能消耗的增大。如要提高电流效率, 降低能耗, 电流密度宜取低值, 但电流密度过低, 电催化降解能力又会减小。实验表明, 当电流密度 $j=20\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时为最佳值。增加氯化钠的浓度能明显提高反应速率, 但当电解质浓度大于 $3000\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 后, 电催化氧化反应的反应速率和降解率差别不大。所以, 只要选择在低浓度的氯化钠条件下 ($3000\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右), 碳纳米管电极就可以高效电催化降解废水中的有机物。在 25°C 以下, 电催化降解速率随着温度的升高而加快。但是, 温度继续升高, 由于分子运动加快, 使 Cl^- 不易在电极表面吸附生成具有氧化性的物质, 也就不利于降解反应的进行, 降解率也随之明显降低。因此, 降解处理过程最适宜选择在常温 (25°C) 条件下进行。

4. 碳素电极电催化性能比较

应用 X 射线衍射对最佳改性方法处理后的碳纳米管结构进行了研究, 结合高倍透射电子显微镜观察到的碳纳米管的形貌特征, 表明碳纳米管具有较高的石墨化度, 与拉曼光谱的表征结果相一致。通过低温氮吸附法, 比较了碳纳米管与活性炭和石墨等碳素材料的比表面积和孔容分布, 结果表明碳纳米管的比表面积显著大于石墨材料, 而且主要为中孔结构的空洞。应用扫描电子显微镜观察各碳素电极的表面形貌, 发现碳纳米管电极上由于各碳纳米管互相缠绕, 其间形成许多相互通连的网络空隙, 成为特殊的间隙孔。碳纳米管电极电催化稳定性较好, 且碳纳米管对有机溶液活性艳红 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%。

碳纳米管作为电极集良好的吸附性, 导电性、催化性等多种优点于一体是传统碳素电极所不能比拟的, 其对有机污染物的高效稳定降解能力也明显优于传统碳素电极。可见, 将碳纳米管应用于电化学水处理技术具有十分广阔和美好的前景。

6.2 延伸研究课题

利用碳纳米管电催化电极氧化降解处理有机废水属于新的研究课题,为解决我国乃至世界范围内的水资源危机开辟了新的领域,同时也为碳纳米管的开发应用提供了新的思路。本文的研究工作无疑是一个良好的开端,为了使这一研究课题能更好的延伸发展,后继工作可以围绕以下几个方面展开:

1.碳纳米管复合电极的研制开发

传统的金属催化电极、金属氧化物催化电极处理废水,通常是直接电催化氧化作用,利用电极在电场作用下,分解 H_2O ,产生具有强氧化能力的羟基自由基(OH·基团),使许多难以降解的有机物分解为 CO_2 或其它简单化合物。但是,这些电极使用寿命和电极的稳定性均不理想。鉴于金属、金属氧化物修饰碳纳米管技术日趋成熟,可通过研制开发碳纳米管复合电极,联合碳纳米管电极和金属、金属氧化物电极各自的优点,进一步完善提高电催化降解有机废水技术。

2.电解反应器结构研究

提高电化学反应效率主要有两种途径:一是提高电极的比表面积;二是提高废水在电化学反应中的传质效率。提高电极的比表面积的问题,主要通过电极材料的改性处理来解决。提高废水在电化学反应中的传质效率问题,则要从完善电解反应器结构入手。改变传统的二维电解槽反应器装置,研究碳纳米管电催化电极应用于复极性固定床电解反应器、三维电极电解反应器的降解效果,加快该技术走向实际应用的步伐。

3.与其他降解技术联用的研究

由于电化学技术可以同其他多种方法联合处理污染物,发挥协同作用,进一步提高对污染物的降解效率和处理能力。目前可行的联用技术有:

- a.磁电解技术;
- b.絮凝电解法联合技术;
- c.生物膜电极法处理技术;
- d.超声电化学法处理技术。

参考文献

- 【1】白军红, 张玉霞, 余国营. 中国水资源可持续开发利用[J], 国土资源, 2001, 6: 19-21.
- 【2】牛文元. 中国水资源管理战略思考[J], 水利水电技术, 2004, 35(1): 10-12.
- 【3】国家环境保护总局. 《2001年中国环境状况公报》[J], 环境保护, 2002, 6: 3-12.
- 【4】国家环境保护总局. 《2002年中国环境状况公报》[J], 环境保护, 2003, 7: 3-14.
- 【5】国家环境保护总局. 《2003年中国环境状况公报》[J], 环境保护, 2004, 6: 3-11.
- 【6】国家环境保护总局. 《2004年中国环境状况公报》[J], 中国环保产业, 2005, 7: 3-11.
- 【7】Lupton Francis, Sheridan William, Surgi, Marion. Process for removal of organic pollutants from waste water[J], Biotechnology Advances, 1997, 15(2): 555-558.
- 【8】Ahsan Shamim, Kaneco Satoshi, Ohta Kiyohisa, et al. Use of some natural and waste materials for waste water treatment Water Research[J], 2001, 35: 3738-3742.
- 【9】Simonic Marjana, Ozim Vojko. Thermal water treatment with granular activated carbon[J], Journal of Hazardous Materials, 1998, 60: 205-210.
- 【10】Stoeckli F., Lavanchy A. The adsorption of water by active carbons in relation to their chemical and structural properties[J], Carbon, 2000, 38: 475-477.
- 【11】Nathwani, Surendra. Waste water treatment process[J], Biotechnology Advances 1996, 14: 210-211.
- 【12】崔玉川, 傅淘. 我国城市给水发展现状与特点[J], 中国给水排水, 1999, 15(2): 52-54.
- 【13】Braeken L., Van der Bruggen B. Vandecasteele C., Regeneration of brewery waste water using nanofiltration[J], Water Research, 2004, 38: 3075-3082.
- 【14】L. Nitschke, H. Wagner, G. Metzner, et al. Biological treatment of waste water containing glycols from de-icing agents[J], Water Research, 1996, 30: 644-648.
- 【15】崔正国, 王修林, 单宝田. 膜生物反应器在工业废水处理中的研究及应用[J], 水处理技术, 2005, 5: 7-11.
- 【16】方旭, 付振强, 韩宏大. 复合式好氧生物法处理印染废水[J], 环境保护科学 2004, 30(6): 20-23.
- 【17】管运涛. 两相厌氧膜-生物系统处理有机废水技术的试验研究[J], 环境保护, 2000,

- 1: 44-45.
- 【18】孙晓君, 冯玉杰, 蔡伟民, 等. 废水中难降解有机物的高级氧化技术[J], 化工环保, 2001, 21 (5): 264-269.
- 【19】赵苏, 杨合, 孙晓巍. 高级氧化技术机理及在水处理中的应用进展[J], 能源环境保护, 2004, 18 (3): 5-9.
- 【20】Andreozzi Roberto, Caprio Vincenzo, Insola Amedeo, et al. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery[J], Catalysis Today, 1999, 53: 51-59.
- 【21】薛向东, 金奇庭. 水处理中的高级氧化技术[J], 环境保护, 2001, 6: 13-15.
- 【22】Cominellis C. Preparation of SnO₂-Sb₂O₅ films by the spray surplus technique [J], Appl Electrochem, 1996, 26: 83-85.
- 【23】Do J S, Yeh W C. In situ degradation of formaldehyde with electro generated hypochlorite ion[J], 1994;25: 483-485.
- 【24】Cominellis Ch, Nerini A. Anodic oxidation of phenol in the presence of NaCl for waster water treatment[J], J Appl Electrochem, 1995, 25: 23-26.
- 【25】V Smith De Suere, Watkinson A P. Anodic oxidation of phenol for waster water treatment[J], the Canadian Journal of Chemical, 1991, 68: 997-1000.
- 【26】Cominellis C, Pulgarin C. Anodic Oxidation of phenol for waster water treatment[J], J Appl Electrochem, 1991, 21: 703-710.
- 【27】Leffrang U, Ebert K, Flory K, et al. Organic waster water destruction by indirect electrooxidation [J], Separation Science and Technology, 1995, 30: 1883-1890.
- 【28】Chiang, L. C. Electrochemical oxidation process for the treatment of coke-plant wastewater [J], Fuel and Energy Abstracts, 1996, 37: 56-66.
- 【29】Kuhn Alexander, Anson, Fred C. Effects of chirality during electrochemical oxidation of 2,3 butanediol stereoisomers [J], Journal of Electroanalytical Chemistry, 1996, 410: 243-246.
- 【30】周明华, 吴祖成, 汪火鞏. 电化学高级氧化工艺降解有毒难生化有机废水[J], 化学反应工程与工艺, 2001, 17 (3): 263-272.
- 【31】张静. Pd、Ru/Ti 催化电极超声催化降解废水中苯酚的研究, 贵金属[J], 2004, 25 (1): 27-29.

- 【32】 F.vicent, E.morallon. Characterization and stability of doped SnO₂ anode[J], Journal of Applied Electrochemistry , 1998, 28(6): 607-612.
- 【33】 Do.J.S. Insuit degradation of formaldehyde with electrogenerated hypochlorition. J.Appl[J], Electrochemistr, 1994, 25: 483-489.
- 【34】赵少陵, 贾金平. 活性炭纤维电极法处理印染废水的应用研究[J], 上海环境科学, 1997, 16: 24-27.
- 【35】 邹启光, 周恭明. 电催化氧化处理有机废水的应用现状和展望[J], 工程与技术, 2002, 20-21.
- 【36】 Misra.Virendra, S.D.Pandey. Hazardous waste impact on health and environment for development of better waste management strategies in future in India[J], Environment International, 2005, 31: 417-431.
- 【37】 董海. SnO₂ 电极电催化降解废水中的酚[J], 复旦学报 (自然科学版), 1998, 37 (3): 287-290.
- 【38】 Sonune Amit, Ghate Rupali. Developments in wastewater treatment methods [J], Desalination, 2004, 167: 55-63.
- 【39】 White T.J., Kyle J.H., Eaton G.F. Compositions and methods for waste treatment [J], Hydrometallurgy, 1998, 47: 389-390.
- 【40】 Grimm, J.; Bessarabov, D.; Sanderson, R. Electro-assisted methods for water purification [J], Desalination, 1998, 115: 285-294.
- 【41】 Elliott R.H. Treatment of hazardous waste water Applied Thermal Engineering 1996, 16: 5-10.
- 【42】 Ajiayan P M, Ebbesen T W, Ichibashi Y, et al. Opening carbon nanotubes with oxygen and implications for filling [J], Nature, 1993, 362: 522-525.
- 【43】 Th. Henning, F. Salama. Carbon in the Universe [J], Science, 1998, 282: 2204 - 2210.
- 【44】 H. Hiura, T. W. Ebbesen, J. Fujita, et al. Role of sp³ defect structures in graphite and carbon nanotubes[J], Nature, 1994, 367: 148-151.
- 【45】 Fuhrer M.S., Cohen Marvin L., Zettl A., et al. Localization in single-walled carbon nanotubes [J], Solid State Communications, 1998, 109: 105-109.
- 【46】 Hjort M., Stafstrom S. Localization in defected chiral carbon nanotubes Synthetic Metals[J], 2001, 121: 1239-1240.

- 【47】 Thostenson, Erik T., Chou, Tsu-Wei. Nanotube buckling in aligned multi-wall carbon nanotube composites *Carbon*[J], 2004, 42: 3015-3018.
- 【48】 Zhen Yao, Henk W., Ch. Postma, et al. Carbon nanotube intramolecular junctions[J], *Nature*, 1999, 402: 273-276.
- 【49】 Z. W. Pan, S. S. Xie, B. H. Chang, et al. Very long carbon nanotubes[J], *Nature*, 1998, 394: 631-632.
- 【50】 Bulusheva L.G., Okotrub A.V., Fonseca, A., et al. Electronic structure of multiwall carbon nanotubes [J], *Synthetic Metals*, 2001, 121: 1207-1208.
- 【51】 W. Z. Li, S. S. Xie, L. X. Qian, et al. Large-Scale Synthesis of Aligned Carbon Nanotubes [J], *Science*, 1996, 274: 1701-1703.
- 【52】 Sumio Iijima, Toshinari Ichihashi, Yoshinori Ando. Pentagons, heptagons and negative curvature in graphite microtubule growth[J], *Nature*, 1992, 356: 776-778.
- 【53】 Hsu, W.K., Nakajima, T. Electrically conducting boron-doped multi-walled carbon nanotube bundles [J], *Carbon*, 2002, 40: 462-465.
- 【54】 Iijima S, Ichihashi T, Ando Y. Pentagons, heptagons and negative curvature in graphite microtubule growth[J], *Nature*, 1992, 356: 776-778.
- 【55】 Jin C.-W., Ichimura, K., Imaeda, K., et al. Interaction of fullerenes and carbon nanotubes with diatomic molecules [J], *Synthetic Metals*, 2001, 121: 1221-1222.
- 【56】 T. W. Ebbesen, P. M. Ajayan. Large-scale synthesis of carbon nanotubes[J], *Nature*, 1992, 358: 220-222.
- 【57】 Kazaoui S., Minami N., Kataura H., et al. Absorption spectroscopy of single-wall carbon nanotubes effects of chemical and electrochemical doping [J], *Synthetic Metals*, 2001, 121: 1201-1202.
- 【58】 Petit Pierre, Loiseau Annick. Carbon nanotubes from science to applications[J], *Comptes Rendus Physique*, 2003, 4: 967-974.
- 【59】 Kumar Mukul, Ando Yoshinori. Controlling the diameter distribution of carbon nanotubes grown from camphor on a zeolite support [J], *Carbon* 2005, 43: 533-540.
- 【60】 Lim Dae-Soon, An Jeong-Wook, Lee Hwack Joo. Effect of carbon nanotube addition on the tribological behavior of carbon/carbon composites[J], *Wear*, 252: 512-517.
- 【61】 Lu, Wengang. Quantum conductance of a helically coiled carbon nanotube [J], *Science and*

- Technology of Advanced Materials, 2005, 6: 809-813.
- 【62】W. K. Hsu, J. P. Hare, M. Terrones, et al. Condensed-phase nanotubes [J], Nature, 1995, 377: 687-687.
- 【63】张登松. 纳米碳管形态结构及其在电吸附脱盐中应用技术研究[D]. [硕士学位论文]上海: 上海大学, 2005, 7-8.
- 【64】戴贵平. 纳米碳管的电化学储氢研究[D]. [博士学位论文]沈阳: 中国科学院金属研究所, 2002, 11-12.
- 【65】Lissens G, Pieters J, Verhaege, M, et al. Electrochemical degradation of surfactants by intermediates of water discharge at carbon-based electrodes[J], Electrochimica Acta, 2003, 48(12): 1655-1663.
- 【66】Francesco M, Costamagna P. On the design of electrochemical reactors for the treatment of polluted water[J], Journal of Cleaner Production, 2004, 12(2): 159-163.
- 【67】Peel J W, Reddy K J, Sullivan B P, et al. Electrocatalytic reduction of nitrate in water [J], Water Research, 2003, 37(10): 2512-2519.
- 【68】邹启光, 周恭明. 电催化氧化处理有机废水的应用现状和展望[J], 环境保护, 2002, 7: 20-21.
- 【69】Iijima, Sumio. Carbon nanotubes: past, present, and future[J], Physica B, 2002, 323: 1-5.
- 【70】Igami M, Nakanishi T, Ando T. Effect of lattice vacancy on conductance of carbon nanotubes [J], Physica B, 2000, 284(2): 1746-1747.
- 【71】Ming Z, He D W, Zhang X Y, et al. Thermal stability of carbon nanotubes under 5.5GPa [J], Carbon, 1997, 35(10): 1671-1673.
- 【72】Vix-Guterl C, Dentzer J, Ehrburger P, et al. Surface properties and microtexture of catalytic multi-walled carbon nanotubes[J], Carbon, 2001, 39(2): 318-320.
- 【73】Dai K, Shi L Y, Fang J H, et al. NaCl adsorption in multi-walled carbon nanotubes[J] Materials Letters, 2005, 59(16): 1989-1992.
- 【74】Peigney A, Laurent C, Flahaut E, et al. Specific surface area of carbon nanotubes and bundles of carbon nanotubes, Carbon, 2001, 39: 507-514.
- 【75】Zhang B, Liang J, Xu C L, et al. Electric double-layer capacitors using carbon nanotube electrodes and organic electrolyte [J], Materials letters, 2001, 51: 539-542.

- 【78】 Zhou Y, He B, Zhou W, et al. Electrochemical capacitance of well-coated single-walled carbon nanotube with polyaniline composites [J], *Electrochimica Acta*, 2004, 49(2): 257-262.
- 【79】 Jurewicz K, Delpeux S, Bertagna, et al. Supercapacitors from nanotubes/ polypyrrole composites [J], *Chemical physics letters*, 2001, 347: 36-40.
- 【80】 Li C, Wang D, Liang T, et al. A study of activated carbon nanotubes as double-layer capacitors electrode materials [J], *Materials Letters*, 2004, 58(29): 3774-3777.
- 【81】 Yoon B, Jeong S, Lee K, et al. Electrical properties of electrical double layer capacitors with integrated carbon nanotube electrodes [J], *Chemical Physics Letters*, 2004, 388(1-3): 170-174.
- 【82】 张彬, 马仁志, 徐才录, 等. 双电层电容器纳米碳管固体极板的制备[J], *电子学报*, 2000, 28 (8): 13-15.
- 【83】 孟令芝. 有机波谱分析武汉[M]. 武汉: 武汉大学出版社, 1996.16-17.
- 【84】 陈萍, 张鸿斌, 林国栋. 催化裂解 CH₄ 或 CO 制碳纳米管结构性能的谱学表征[J], *高等学校化学学报*, 1998, 5: 18-20.

作者在攻读硕士学位期间公开发表的论文和专利

- 【1】 温轶, 施利毅, 方建慧, 曹为民. 《压缩集结纳米碳管电极对活性艳红染料电催化降解研究》, 化学学报 (SCI), 2006, 64 (5): 439~443.
- 【2】 温轶, 方建慧, 施利毅, 曹为民. 《碳纳米管电极电催化氧化降解活性艳红 X-3B 研究》, 电化学, 2005, 11 (3): 329~332.
- 【3】 温轶, 方建慧, 邓英, 施利毅, 曹为民. 《电催化氧化技术在难降解有机废水处理中的应用》, 上海市净水技术学会第十届年会论文, 2004.
- 【4】 方建慧, 温轶, 施利毅, 曹为民. 《碳纳米管电极电催化氧化降解染料溶液的研究》, 无机材料学报 (SCI), 2006, (已录用)
- 【5】 王琦, 温轶. 《反相高效液相色谱法分析测定油脂中抗氧化剂特丁基对苯二酚》理化检验 (化学分册), 2006, 42 (3): 171~173.
- 【6】 张登松, 代凯, 方建慧, 施利毅, 温轶, 刘继全. 《多壁纳米碳管电极电吸附脱盐性能的研究》功能材料 (EI), 2005, 36 (2): 282~287.
- 【7】 代凯, 施利毅, 方建慧, 张登松, 余昺鲲, 温轶, 刘继全. 《粘结剂对碳纳米管电极性能的影响》化工矿物与加工, 2005, 5: 21~23.
- 【8】 张建军, 姜华, 方建慧, 施利毅, 印仁和, 温轶, 刘继全. 《新型活性炭材料在双电层电容器中的应用研究》电化学, 2004, 10 (4): 464~467.
- 【9】 施利毅, 温轶, 方建慧, 张剑平. 《处理有机废水的碳纳米管电催化电极的制造方法》, 专利申请号: 200510029529.0;
- 【10】 方建慧, 施利毅, 张建军, 张登松, 邓英, 温轶, 刘继全. 《液流式电吸附脱盐装置的炭电极的制造方法》, 专利申请号: 200310108593.5.

作者在攻读硕士学位期间所作的项目

- 【1】 利用碳纳米管电极电催化降解有机废水处理装置的开发，上海市纳米专项基金（0452nm027）
- 【2】 利用纳米碳管的 FTC 海水淡化技术开发，国家 863 计划（2002AA302302）
- 【3】 利用纳米碳管的海水淡化技术开发，上海市纳米专项基金（0223nm001）
- 【4】 新型脱盐技术的开发，上海市科委专利技术二次开发项目（027252030）

致 谢

本文是在导师施利毅教授的悉心指导下完成的。是施老师带我进入到纳米科学这个神奇的领域。感谢施老师以其丰富的理论知识和实际经验指导我完成了论文工作，从中学到的研究方法更使我受益匪浅。施老师对学生认真负责的态度、严谨的科学研究方法、敏锐的学术洞察力、勤勉的工作作风以及勇于创新、勇于开拓的精神是我永远学习的榜样。在此，谨向施老师致以深深的敬意和由衷的感谢。

在攻读硕士学位期间，我也一直得到方建慧副教授，在学习和生活上的亲切关怀和鼓励。方老师严谨的治学精神，达观的处世方法是令我终身受用的财富。

感谢张登松博士和代凯博士，这3年来，给予我热忱的帮助。正是因为有了你们先期研究工作的扎实基础和艰苦的前期探索，我的科研进展才能事半功倍的顺利进行。与你们同甘共苦，朝夕相处的点滴记忆，会永远留在我的记忆之中。

感谢刘继全、吴亚平、张云竹、高晓红、付红霞、刘达等同学，对我的论文研究工作，提供了大量的协助工作。在生活中，我们和睦相处，共同体会成长的快乐与烦恼。实验室那琅琅的笑声，永远是一个最美好的回忆片断。

感谢张剑平老师、沈霞老师、徐引娟老师、邓英工程师、冯欣博士、朱晓青同学、王鹏豫同学、董晓明同学、韩阳同学、钮冰同学给予我论文工作研究的极大的支持和提出的宝贵意见。

最后，我要特别感谢我的父母、姐姐和姐夫，家人永远是我身后最关心我、鼓励我、支持我的人。是父母为了帮助我实现自己的理想，几十年如一日，不辞辛劳的默默奉献。现在，是我该尽儿子的责任，挑起家庭重担，努力工作孝敬父母的时候了。为了我爱的人，更为了爱我的人：在今后的日子里，我会加倍努力！