

doi:10.11835/j.issn.2096-6717.2019.060



# 多壁碳纳米管/氧化亚铜的制备及其对 N-甲酰吗啉的光催化性能

车春波, 左金龙

(哈尔滨商业大学 食品工程学院, 哈尔滨 150076)

**摘要:**采用液相还原法制备多壁碳纳米管/氧化亚铜(MWCNTs/Cu<sub>2</sub>O)复合微球。利用傅立叶变换红外光谱仪(IR)、扫描电子显微镜(SEM)、X射线衍射仪(XRD)等对样品进行官能团分析、物相分析和形貌观察,结果表明:多壁碳纳米管以纵横穿插方式与氧化亚铜形成复合微球。对比氧化亚铜和多壁碳纳米管/氧化亚铜对目标有机物 N-甲酰吗啉的光催化活性,结果表明:多壁碳纳米管/氧化亚铜复合催化剂的催化效果明显优于氧化亚铜。

**关键词:**多壁碳纳米管;氧化亚铜;N-甲酰吗啉;光催化

**中图分类号:**X703      **文献标志码:**A      **文章编号:**2096-6717(2019)03-0141-06

## Preparation of multi-walled carbon nanotube/cuprous oxide composite microsphere and its photocatalytic property for N-formylmorpholine

Che Chunbo, Zuo Jinlong

(School of Food Engineering, Harbin University of Commerce, Harbin 150076, P. R. China)

**Abstract:** Multi-walled carbon nanotubes/cuprous oxide (MWCNTs/Cu<sub>2</sub>O) composite microspheres were fabricated by liquid phase reducing method. The analysis of the functional group, phase and morphology on the samples were characterized by fourier transform infrared spectrometer (FTIR), scanning electron microscope (SEM) and x-ray diffractometer (XRD), which indicated that MWCNTs were combined with Cu<sub>2</sub>O to form composite microspheres by vertical and horizontal interspersing. The results showed that compared with the photocatalytic activity of the Cu<sub>2</sub>O, the MWCNTs/Cu<sub>2</sub>O composite catalyst has more excellent catalytic effect on target organic compound N-formylmorpholine.

**Keywords:** multi-walled carbon nanotube; Cuprous oxide; N-formylmorpholine; photocatalysis

**收稿日期:**2018-07-26

**基金项目:**黑龙江省自然科学基金(E2017056);哈尔滨市应用技术与开发项目:优秀学科带头人 A 类(2017RAXXJ025);哈尔滨商业大学校级科研项目(18XN076)

**作者简介:**车春波(1975-),女,副教授,主要从事纳米光催化材料的制备及工业废水光催化研究,E-mail:ccb159456938@163.com.

左金龙(通信作者),男,教授,E-mail:mdjzjl@163.com.

**Received:**2018-07-26

**Foundation item:** Natural Science Foundation of Heilongjiang Province(No. E2017056); Harbin Applied Technology Research and Development Project; Excellent Subject Leader in Class A(No. 2017RAXXJ025); Research Project of Harbin University of Commerce(No. 18XN076)

**Author brief:** Che Chunbo(1975-), associate professor, main research interests: fabrication of nano-photocatalytic materials and the research of photocatalysis of industrial wastewater, E-mail:ccb159456938@163.com. Zuo Jinlong(corresponding author), professor, E-mail:mdjzjl@163.com.

N-甲酰吗啉(NFM)作为一种重要的有机溶剂和精细化工原料被广泛应用。NFM属于难以生物降解的有机物,其水溶液在碱或酸存在的条件下,易水解生成吗啉和甲酸,而吗啉在化学和酶的作用下,能够转化为致癌、致突变的硝胺和亚硝胺衍生物,并引起了学者和公众的关注<sup>[1-3]</sup>。半导体光催化氧化有机污染物因具有高效、价廉、环境友好等优点,越来越受到水处理工作者们的重视。 $\text{Cu}_2\text{O}$ (禁带宽度约为2.0 eV)是少有的能被可见光激发的P型半导体材料,可以直接利用太阳光,将有机物完全矿化为 $\text{H}_2\text{O}$ 和无机离子,无二次污染,理论上利用效率高,是极具应用前景的绿色环保光催化剂<sup>[4]</sup>。但由于 $\text{Cu}_2\text{O}$ 禁带宽度较小,导致在其内部产生的光生电子-空穴对极易复合,从而降低了催化效果<sup>[5]</sup>,而具有高比表面积和高化学稳定性的中空管状结构的碳纳米管,能够使活性组份在其表面和内部呈现高分散态<sup>[6-7]</sup>,同时,由于碳纳米管存在离域的 $\pi$ -电子,从而具有传导电子的能力<sup>[8]</sup>,因此,将碳纳米管作为载体与 $\text{Cu}_2\text{O}$ 复合能够降低 $\text{Cu}_2\text{O}$ 光生电子-空穴对的复合,提高 $\text{Cu}_2\text{O}$ 的光催化活性<sup>[9-10]</sup>。且多壁碳纳米管(MWCNTs)本身还具有一定的催化活性<sup>[11-12]</sup>,可以和金属离子起协同催化作用<sup>[13]</sup>。利用硝酸氧化在MWCNTs表面引入活性基团,能够显著改善MWCNTs在水中的分散稳定性<sup>[14-15]</sup>。

基于以上观点,本文采用液相还原法,在阳离子型分散剂十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)存在的条件下,以多壁碳纳米管为载体与 $\text{Cu}_2\text{O}$ 复合制取复合催化剂,并探讨其对N-甲酰吗啉的光催化性能。

## 1 材料与方法

### 1.1 主要实验材料

MWCNTs,外径20~40 nm,长度5~20  $\mu\text{m}$ ,纯度大于90%,中国科学院成都有机化学有限公司;CTAB,分析纯,上海山浦化工有限公司;水合肼(80%),分析纯,天津博迪化工股份有限公司; $\text{CuSO}_4$ ,分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司;NaOH,分析纯,天津市大陆化学试剂厂; $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,分析纯,天津市福晨化学试剂厂; $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,分析纯,天津市双船化学试剂厂; $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,分析纯,哈尔滨市新达化工厂。

### 1.2 MWCNTs/ $\text{Cu}_2\text{O}$ 复合催化剂的制备

将MWCNTs与浓 $\text{HNO}_3$ 混合超声30 min后,纯化处理24 h,洗至中性真空抽滤,于80  $^\circ\text{C}$ 烘干。

在50 mL水中加入纯化处理后的MWCNTs(分别为0、0.065、0.125、0.25、0.5 g),超声15 min后,得到溶液A,同时,另0.3 g分散剂CTAB加50 mL水混合后,于50  $^\circ\text{C}$ 磁力搅拌,得到透明溶液B,把A、B两种溶液于恒温搅拌条件下混合,缓慢加入0.1 mol/L的 $\text{CuSO}_4$ 溶液100 mL,升温至70  $^\circ\text{C}$ ,逐滴滴加2 mol/L的NaOH,使溶液pH值约为9.3,老化10 min后,得到深蓝色溶液,最后滴加2 mol/L的 $\text{N}_2\text{H}_4$ 溶液7.5 mL,此时,溶液呈深红色,反应3 h后,离心得到固体,80  $^\circ\text{C}$ 真空干燥12 h,得到复合催化剂产品。

### 1.3 MWCNTs/ $\text{Cu}_2\text{O}$ 复合催化剂对NFM的光催化性能测试

取NFM含量为100 mg/L的溶液400 mL,调节pH值后,加入一定量催化剂,于暗处搅拌30 min,以达到吸附平衡,再以20 W的白炽灯为可见光光源,照射距离为20 cm,每隔10 min取上清液测其COD,再根据式(1)计算COD的去除率。

$$\text{去除率} = \frac{\text{COD}_{\text{光照前}} - \text{COD}_{\text{光照后}}}{\text{COD}_{\text{光照前}}} \times 100\% \quad (1)$$

式中: $\text{COD}_{\text{光照前}}$ 为暗搅拌30 min后溶液的COD值; $\text{COD}_{\text{光照后}}$ 为光照一定时间后溶液的COD值。

### 1.4 分析测试方法

采用Spectrum100型傅立叶变换红外光谱仪(IR)对纯化前后的MWCNTs样品进行有机官能团变化情况,采用日本东芝S4700型扫描电子显微镜(SEM)对复合催化剂样品进行形貌观察,采用日本理学D/max- $\gamma$ B型X射线衍射仪(XRD)进行复合催化剂样品物相分析,采用国家标准HJ/T 399—2007进行COD测定。

## 2 结果与分析

### 2.1 MWCNTs的纯化效果分析

图1是纯化前后MWCNTs的红外图谱,通过对比两个图谱可以看出,纯化后的MWCNTs在3432.64  $\text{cm}^{-1}$ 处出现明显的—OH伸缩振动吸收峰,在1630.64  $\text{cm}^{-1}$ 处出现C=O伸缩振动吸收峰,在1381.17  $\text{cm}^{-1}$ 处出现—OH面内弯曲振动吸收峰,在1082.57  $\text{cm}^{-1}$ 处出现C—O伸缩振动吸收峰。这些表明,经浓 $\text{HNO}_3$ 和超声处理后的MWCNTs表面存在—OH和—COOH官能团,这将提高MWCNTs的亲水性和在水中的分散性能。

对比图2(a)、(b),图2(a)的MWCNTs管子较

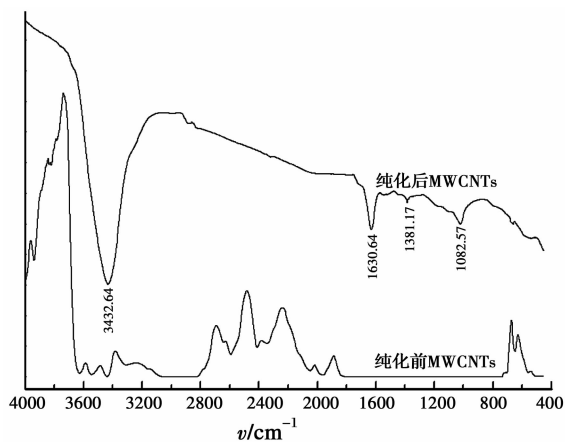
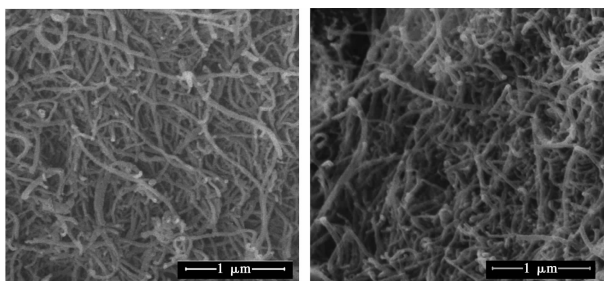


图1 纯化前后MWCNTs的红外光谱图

Fig. 1 Infra-red spectrogram of MWCNTs before and after purification



(a)未处理的碳纳米管

(b)处理后的碳纳米管

图2 纯化前后MWCNTs的SEM图像

Fig. 2 SEM graphics of MWCNTs before and after purification

长且管口端封闭,但经过浓  $\text{HNO}_3$  和超声处理后的MWCNTs如图2(b)所示,管子较短且管口被打开,说明  $\text{HNO}_3$  和超声的协同作用使其具有高化学活性的微缺陷结构和端口碳原子处引入了含氧官能团,而这些官能团可以作为负载金属催化剂粒子的吸附位或活性中心。

## 2.2 MWCNTs/ $\text{Cu}_2\text{O}$ 复合颗粒的结构分析

在确定 MWCNTs/ $\text{Cu}_2\text{O}$  复合颗粒中MWCNTs添加量的实验中,利用1.2节所述方法制得的5个样品,分别对NFM水样进行处理。在催化剂用量为1.0 g/L、光照时间30 min后,测得对NFM的去除率分别为24.64%、35.05%、41.63%、47.59%和43.08%,由去除率的变化结果可知,MWCNTs的加入增强了催化剂对NFM的光催化能力。这是因为,MWCNTs的存在加快了光生电子的传递,降低了电子-空穴对的复合。因此,确定MWCNTs的添加量为0.25 g,并对其进行结构分析,分析结果如图3中b和图4(b)所示。

图3的a、b两条XRD谱图分别在29.55°、36.42°、42.30°、52.45°、61.34°、73.53°及77.32°处

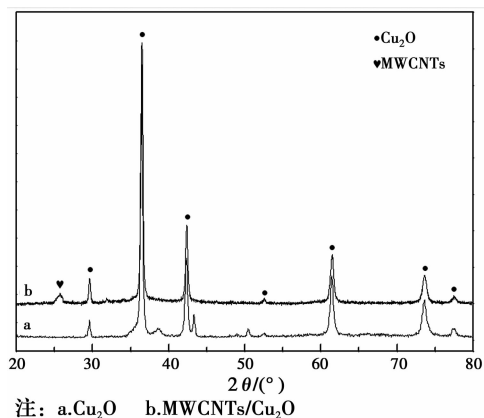
注: a.  $\text{Cu}_2\text{O}$  b. MWCNTs/ $\text{Cu}_2\text{O}$ 

图3 样品的XRD图谱

Fig. 3 XRD chromatogram of sample

出现衍射峰,其对应的晶面指数分别为(110)、(111)、(200)、(211)、(220)、(311)及(222),对比  $\text{Cu}_2\text{O}$  标准图谱,表明样品中有立方面心晶型  $\text{Cu}_2\text{O}$ 。而图3的b在26.61°处出现的衍射峰是碳纳米管的石墨态特征峰,由此可见,实验制得的样品是MWCNTs和  $\text{Cu}_2\text{O}$  的复合体。

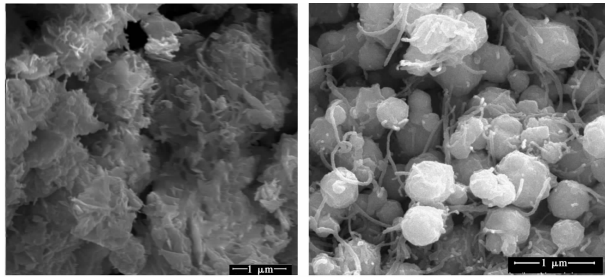
由图4(a)可见,未添加分散剂CTAB制得的  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,以枝晶状生长,颗粒彼此相互黏附,出现团聚现象,且粒径较大。由图4(b)可见,添加分散剂制得的MWCNTs/ $\text{Cu}_2\text{O}$ ,颗粒分散良好,无团聚,呈大小均匀的规则球形,粒径介于200~400 nm之间,且颗粒表面被纵横交错的MWCNTs缠绕。

CTAB属于阳离子型分散剂,在碱性(pH值约为9.3)条件下,通过静电作用吸附溶液中的  $\text{OH}^-$  负离子,使  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  生成在分散剂表面,利用分散剂的空间位阻作用,阻止了  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  相互聚集,从而达到良好的分散效果。与此同时,纯化后的MWCNTs含有一OH和一COOH等官能团,也会与分散剂发生静电吸附,所以,在溶液中存在着  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ -CTAB-MWCNTs吸附体,加入  $\text{N}_2\text{H}_4$  后,使  $\text{Cu}^{2+}$  被还原为  $\text{Cu}^+$ ,并形成  $\text{Cu}_2\text{O}$  晶体。

## 2.3 催化剂对NFM的催化氧化活性

### 2.3.1 催化剂添加量对催化氧化NFM的影响

在无光照搅拌条件下吸附30 min后,测得溶液的COD值,以  $\text{Cu}_2\text{O}$  为催化剂时,COD值基本保持不变;以MWCNTs为催化剂时,随着催化剂用量的递增,溶液COD值分别为1.062、1.031、1.008、993 mg/L,以MWCNTs/ $\text{Cu}_2\text{O}$ 为催化剂时,随着催化剂用量的递增,溶液COD值分别为1.076、1.045、1.029、1.017 mg/L,通过对比3种催化剂的吸附实验结果可知,MWCNTs对NFM具有一定的吸附作用。



(a)未添加分散剂的 $\text{Cu}_2\text{O}$  (b)添加分散剂的MWCNTs/ $\text{Cu}_2\text{O}$

图 4 催化剂 SEM 图像

Fig. 4 SEM graphics of catalyst

由图 5(a)可知, MWCNTs 表现出了对 NFM 的降解能力, 由图 1 可知, 经过浓  $\text{HNO}_3$  处理后的 MWCNTs 表面被引入了含氧官能团, 这类官能团具有较强的化学活性, 可以作为催化剂的活性中心, 催化氧化有机物。由图 5(b)、(c)可知, 由于 MWCNTs 的引入大大提高了  $\text{Cu}_2\text{O}$  的催化活性, 单独使用  $\text{Cu}_2\text{O}$  为催化剂时, 催化剂添加量为 2.5 g/L, 反应 60 min 后, 对 NFM 的去除率仅为 46.78%, 在反应的前 10 min, 去除率增长最快, 增加量最大达到 17.34%; 而 MWCNTs/ $\text{Cu}_2\text{O}$  为催化剂时, 催化剂添加量为 1.5 g/L, 反应 60 min 后, 对 NFM 的去除率达到了 76.75%, 在反应的前 10 min, 去除率增长最快, 增加量最大达到 35.57%。由实验结果可知, 随着催化剂用量的增加, 光生空穴产生的  $\cdot\text{OH}$  随之增多, 从而提高了对 NFM 的降解能力, 但是光生电子-空穴对复合几率也随之增大, 而在催化剂中引入 MWCNTs, 有效地降低了光生电子-空穴对复合几率, 所以, 对 NFM 的降解能力增加显著。

**2.3.2 溶液初始 pH 值对催化剂催化氧化 NFM 的影响** 对比图 6(a)、(b)可以看出, 两种催化剂对水样初始 pH 值的适应能力表现出了差异。以  $\text{Cu}_2\text{O}$  为催化剂时, 水样初始 pH 为 9 时, 催化剂对 NFM 显示出较好的催化氧化活性, 且催化活性受 pH 值的影响比图 6(b)明显; 而以 MWCNTs/ $\text{Cu}_2\text{O}$  为催化剂时, 水样初始 pH 为 6 时, 催化剂的活性最高, 而此 pH 值条件为原始水样的 pH 值。由此可知, 初始 pH 值为 6 或 9 时对 NFM 的去除率较高, 说明溶液中的  $\cdot\text{OH}$  主要通过光生空穴与水分子作用产生。

**2.3.3 反应时间对催化剂催化氧化 NFM 的影响** 对比图 7 中 a、b 两种催化剂对含有 NFM 水样的催化氧化结果可知, 反应 90 min 后, 去除率分别为 57.87% 和 82.63%, 以 MWCNTs/ $\text{Cu}_2\text{O}$  为催化剂能够更有效地降解有机物 NFM, 且在前 40 min

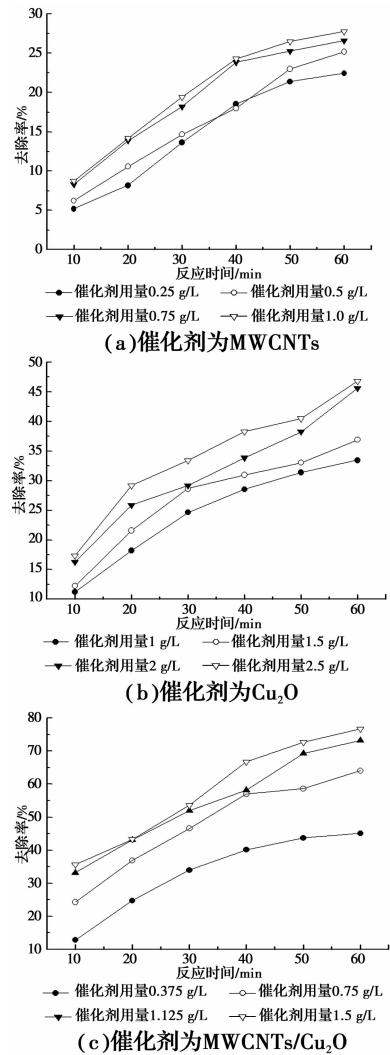


图 5 不同的催化剂添加量对 NFM 催化氧化活性的影响

Fig. 5 Effect of the different catalyst additions on the catalytic oxidation activity of NFM

内, 去除率增长显著。

对比图 5(a)、(b)、图 6(a)、(b)和图 7 中 a、b 可知, 分散剂和 MWCNTs 对降解 NFM 起到了增强  $\text{Cu}_2\text{O}$  光催化活性的作用。分散剂 CTAB 带电正性, 可以捕获  $\text{Cu}_2\text{O}$  受光照激发产生的光电子。MWCNTs 具有传导电子的能力, 促进了  $\text{Cu}_2\text{O}$  光生电子-空穴分离, 使其复合几率被降低。有研究表明, MWCNTs 对可见光有良好的吸收能力, 在光照条件下, MWCNTs 电子被激发并进入到  $\text{Cu}_2\text{O}$  的导带中, 该电子被吸附在催化剂表面的  $\text{O}_2$  俘获, 并发生还原作用, 生成具有强氧化性的  $\cdot\text{O}_2^-$  及  $\cdot\text{OH}^{[13]}$ , 而 MWCNTs 能够提供大的比表面积, 吸附更多的  $\text{O}_2$ , 进而产生更多的  $\cdot\text{O}_2^-$  及  $\cdot\text{OH}$ ; 同时, 溶液中的  $\text{OH}^-$  和  $\text{H}_2\text{O}$  作为电子供体, 被吸附在催化剂表面, 通过空穴氧化作用, 生成  $\cdot\text{OH}$ 。  $\cdot\text{O}_2^-$

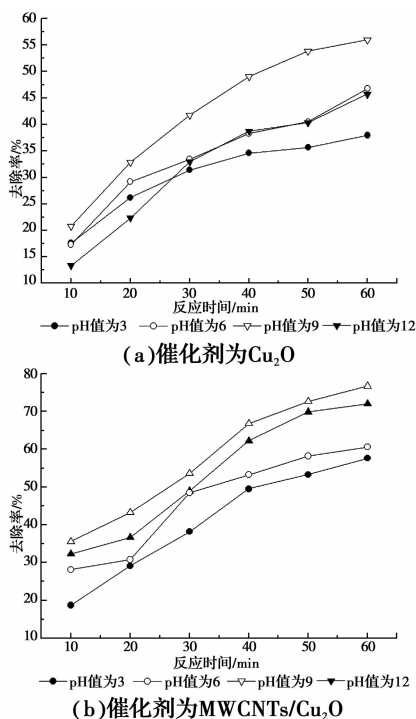
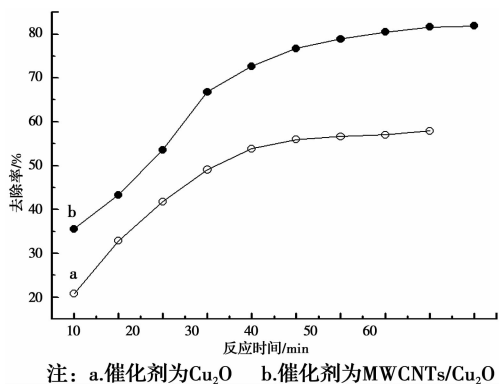


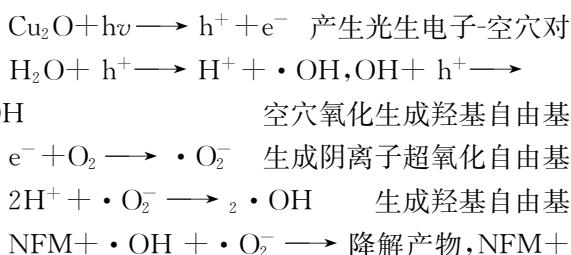
图 6 溶液不同的初始 pH 值对 NFM 催化氧化活性的影响  
 Fig. 6 Effect of the different initial pH value on the catalytic oxidation activity of NFM



注: a. 催化剂为Cu<sub>2</sub>O b. 催化剂为MWCNTs/Cu<sub>2</sub>O  
 图 7 不同反应时间对 NFM 催化氧化活性的影响  
 Fig. 7 Effect of the different reaction time on the catalytic oxidation activity of NFM

及 ·OH 对有机物具有非选择性氧化能力,同时,有机物也可以作为电子供体被空穴直接氧化。

结合以上分析及相关文献报道<sup>[16-17]</sup>,认为 MWCNTs/Cu<sub>2</sub>O 复合催化剂对 NFM 的光催化降解途径为:



$\text{h}^+ \longrightarrow$  降解产物

有机物氧化降解

### 3 结论

1) 利用分散剂 CTAB 的静电吸附和空间位阻作用制备的催化剂粒径均匀,并使 MWCNTs 以纵横穿插方式与 Cu<sub>2</sub>O 形成复合球形颗粒。

2) 分别以 Cu<sub>2</sub>O 和 MWCNTs/Cu<sub>2</sub>O 为催化剂,对有机物 NFM 进行光催化降解,结果表明, MWCNTs/Cu<sub>2</sub>O 对有机物 NFM 具有更好的降解效果。

### 参考文献:

[1] BROWN V R, KNAPP J S. The effect of withdrawal of morpholine from the influent and its reinstatement on the performance and microbial ecology of a model activated sludge plant treating a morpholine-containing influent [J]. Journal of Applied Bacteriology, 1990, 69 (1): 43-53.

[2] IPCS (International Programme on Chemical Safety). Health and safety guide; No. 92 [S]. Switzerland: World Health Organization, 2001.

[3] 张兰英, 张蕾, 岳建伟, 等. 吗啉废水的生化处理工艺 [J]. 吉林大学学报(地球科学版), 2011, 41(2): 536-540. ZHANG L Y, ZHANG L, YUE J W, et al. Research on biochemical treatment process of morpholine wastewater [J]. Journal of Jilin University (Earth Science Edition), 2011, 41(2): 536-540. (in Chinese)

[4] YU Y, DU F P, YU J C, et al. One-dimensional shape-controlled preparation of porous Cu<sub>2</sub>O nano-whiskers by using CTAB as a template [J]. Journal of Solid State Chemistry, 2004, 177(12): 4640-4647.

[5] NIAN J N, HU C C, TENG H. Electrodeposited p-type Cu<sub>2</sub>O for H<sub>2</sub> evolution from photoelectrolysis of water under visible light illumination [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2008, 33 (12): 2897-2903.

[6] PLANEIX J M, COUSTEL N, COQ B, et al. Application of carbon nanotubes as supports in heterogeneous catalysis [J]. Journal of the American Chemical Society, 1994, 116(17): 7935-7936.

[7] LUO J Z, GAO L Z, LEUNG Y L, et al. The decomposition of NO on CNTs and 1 wt% Rh/CNTs [J]. Catalysis Letters, 2000, 66(1/2): 91-97.

[8] KUAN H C, MA C C M, CHANG W P, et al. Synthesis, thermal, mechanical and rheological

- properties of multiwall carbon nanotube/waterborne polyurethane nanocomposite [J]. *Composites Science and Technology*, 2005, 65(11/12): 1703-1710.
- [9] HAREESH H N, MINCHITHA K U, NAGARAJU N, et al. Catalytic role of Cu(I) species in  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuI}$  supported on MWCNTs in the oxidative amidation of aryl aldehydes with 2-aminopyridines [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2015, 36(11): 1825-1836.
- [10] 赵强, 王俊丽, 李作鹏, 等.  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CNTs}$  复合材料的合成及其催化性能的研究[J]. *应用化工*, 2016, 45(11): 2069-2071, 2075.
- ZHAO Q, WANG J L, LI Z P, et al. A facile synthesis of  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CNTs}$  composites and the research of visible light photocatalytic activity [J]. *Applied Chemical Industry*, 2016, 45(11): 2069-2071, 2075. (in Chinese)
- [11] MESTL G, MAKSIMOVA N I, KELLER N, et al. Carbon nanofilaments in heterogeneous catalysis: an industrial application for new carbon materials [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2001, 40(11): 2066-2068.
- [12] PEREIRA M F R, FIGUEIREDO J L, ORFAO J J M, et al. Catalytic activity of carbon nanotubes in the oxidative dehydrogenation of ethylbenzene [J]. *Fuel and Energy Abstracts*, 2005, 46(5): 291-297.
- [13] WANG W D, SERP P, KALCK P, et al. Preparation and characterization of nanostructured MWCNT- $\text{TiO}_2$  composite materials for photocatalytic water treatment applications [J]. *Materials Research Bulletin*, 2008, 43(4): 958-967.
- [14] ELKASHEF M, WANG K, ABOU-ZEID M N. Acid-treated carbon nanotubes and their effects on mortar strength [J]. *Frontiers of Structural and Civil Engineering*, 2016, 10(2): 180-188.
- [15] 卜路霞, 王春杰, 尹立辉, 等. 硝酸氧化对多壁碳纳米管的表面修饰及其分散性[J]. *电镀与精饰*, 2018, 40(6): 10-13.
- BU L X, WANG C J, YIN L H, et al. Surface modification of multi-walled carbon nanotubes by nitric acid oxidation and their dispersion [J]. *Plating & Finishing*, 2018, 40(6): 10-13. (in Chinese)
- [16] GEORGIEVA V, RISTOV M. Electrodeposited cuprous oxide on indium tin oxide for solar applications [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2002, 73(1): 67-73.
- [17] MAHALINGAM T, CHITRA P, RAJENDRAN S, et al. Potentiostatic deposition and characterization of  $\text{Cu}_2\text{O}$  thin films [J]. *Semiconductor Science and Technology*, 2002, 17(6): 565-569.

(编辑 王秀玲)