

文章编号: 1006-9941(2008)04-0401-05

## 纳米 TiO<sub>2</sub> 光催化降解梯恩梯和奥克托今的研究

李 娟, 霍冀川, 叶 旭

(西南科技大学应用化学研究所, 四川 绵阳 621010)

**摘要:** 采用不同热处理温度自制的纳米二氧化钛粉体为催化剂, 在不同反应温度及不同紫外光强度下, 对梯恩梯(TNT)和奥克托今(HMX)的降解效率分别进行了研究。研究表明, 采用纳米二氧化钛-紫外光体系降解 TNT 和 HMX 比单独紫外光作用更优异, 降解率更高, 分别达到 93.46% 和 94.12%, 490 °C 热处理得到的锐钛矿相二氧化钛降解效果最好。在常温范围内升高反应温度和增大紫外光强度均有利于降解率的提高。动力学研究表明, 该降解反应机理符合 Langmuir-Hinshelwood 模型, 同等条件下 HMX 的降解速率大于 TNT。

**关键词:** 物理化学; 纳米二氧化钛; 光催化; 降解; 梯恩梯(TNT); 奥克托今(HMX)

**中图分类号:** TJ55; O64; X789

**文献标识码:** A

### 1 引 言

梯恩梯(2,4,6-三硝基甲苯, TNT)和奥克托今(环四亚甲基四硝胺, HMX)均属于高能量密度、瞬间功率大的含能材料, 具有极强的破坏力, 中等毒性且化学性质稳定, 多用作混合炸药、发射药和推进剂的组分, 是目前最常用的单体炸药, 也是弹药废水中含量最大的硝基化合物<sup>[1]</sup>。相关试验表明: TNT 会引起人体肝脏病(中毒性肝炎)、再生障碍性贫血及白内障, 甚至导致死亡; HMX 对人体产生的直接症状是心血管抑郁或萎缩, 出现机能亢进和抽搐, 导致人体对光、振动和刺激的敏感性增加。由于其固有的不安全性及毒性, 且难被一般微生物所降解, 因此目前一般工程应用与研究多采用水热氧化法<sup>[2]</sup>、臭氧及组合臭氧法<sup>[3-4]</sup>、活性炭吸附等物化技术进行处理<sup>[5-7]</sup>, 但存在工艺复杂、流程长、费用高等不足。纳米二氧化钛(Nano-TiO<sub>2</sub>)是一种重要的半导体光催化剂, 具有良好的光催化活性, 无毒无害且化学稳定性好。采用纳米二氧化钛/紫外光(Nano-TiO<sub>2</sub>/UV)体系催化降解 TNT<sup>[8-11]</sup>, 具有操作简单、速率快、易于控制、降解彻底、无二次污染、成本较低等特点, 目前已成为一种备受广大科研人员关注的环境污染治理新技术。至今还没有人对 HMX 进行 Nano-TiO<sub>2</sub>/UV 体系催化降解研究。

笔者通过溶胶-凝胶法制备了不同热处理温度下的 Nano-TiO<sub>2</sub>, 并分别进行了光催化活性研究。在不同的反应温度和紫外光照强度下, 以纳米二氧化钛为催化

剂, 分别对 TNT 和 HMX 的紫外光催化降解条件、降解效率、影响因素及降解反应的动力学特征进行了研究。

### 2 实 验

#### 2.1 主要仪器与试剂

仪器: D/max RBX 射线衍射仪(日本理学公司), TM-100 扫描电子显微镜(日本日立公司), UV-2100 型紫外-可见分光光度计(尤尼柯(上海)仪器有限公司), DZF-6050 型真空干燥箱(上海一恒科学仪器有限公司), SGM2853HA 型人工智能箱式电阻炉(洛阳西格马仪器制造有限公司), 自制光催化反应装置。

试剂: 钛酸丁酯(TNBT), 无水乙醇, 硝酸, 聚乙二醇(PEG2000), 乙醚, 氯代十六烷基吡啶, 亚硫酸钠, 丙酮, 氢氧化钾, 硫酸, 氨基苯磺酸, 冰乙酸, 盐酸萘乙二胺, TNT(自制), HMX(自制)。

80 mg · L<sup>-1</sup> TNT 标准贮备液的配制: 准确称取精制 TNT 0.0800 g 于 1000 mL 烧杯中, 加 70 °C 的去离子水约 800 mL, 置于温度略低于 75 °C 的水浴中, 搅拌至完全溶解, 冷却后定量转移至 1000 mL 棕色容量瓶中, 用去离子水稀释至刻度, 低温(2~5 °C)避光保存, 有效期 5 天。

125 mg · L<sup>-1</sup> HMX 标准贮备液的配制: 准确称取精制 HMX 0.1250 g, 溶解并定量转移至 1000 mL 容量瓶中, 用体积比为 50 : 3 的丙酮与二甲基甲酰胺混合液稀释至刻度, 低温(2~5 °C)避光保存, 有效期 30 天。

#### 2.2 实验方法

##### 2.2.1 Nano-TiO<sub>2</sub> 的制备

采用溶胶-凝胶法制备 Nano-TiO<sub>2</sub>。室温下, 将钛酸丁酯边搅拌边缓慢滴入无水乙醇中, 钛酸丁酯和无水乙醇体积比为 1 : 4, 形成 A 液, 继续搅拌 30 min。将去离

收稿日期: 2008-01-23; 修回日期: 2008-03-17

基金项目: 西南科技大学引进人才基金(112899)

作者简介: 李娟(1979-), 女, 在读硕士研究生, 研究方向为废弃含能材料的光催化降解。e-mail: julylix@yahoo.com.cn

子水和无水乙醇按体积比 1 : 5 混合,形成滴加液 B。边搅拌边将 B 液逐滴滴加到 A 液中,控制 A、B 两种溶液的体积比约为 2.8 : 1。用稀硝酸调节溶液的 pH 值为 3 ~ 4 之间,加入适量 PEG2000,搅拌直至形成透明的溶胶。将溶胶置于 70 °C 水浴中恒温 3 h 后,在 80 °C 下真空干燥,再置于高温炉中分别在 450,490,540,590 °C 下煅烧 4 h,除去有机模板,得到不同热处理温度下的 Nano-TiO<sub>2</sub>。

### 2.2.2 TNT 和 HMX 的 Nano-TiO<sub>2</sub>/UV 催化降解

(1) TNT 和 HMX 的 Nano-TiO<sub>2</sub>/UV 催化降解在自制光催化反应装置中进行。以 100 W 高压汞灯为紫外光源,在 15 °C 下,用热处理温度为 450,490,540,590 °C 的 Nano-TiO<sub>2</sub> 各 0.5 g 以悬浮态分别对 80 mg · L<sup>-1</sup> TNT 标准贮备液 100 mL 进行平行处理,采用测定水质中梯恩梯分光光度法<sup>[12]</sup>测量不同降解时间后样液中 TNT 的残余浓度。同样方法对 125 mg · L<sup>-1</sup> HMX 标准贮备液进行处理,并采用盐酸萘乙二胺分光光度法<sup>[13-14]</sup>测量不同降解时间后样液中 HMX 的残余浓度。实验中以单纯紫外光作用于 TNT 标准贮备液和 HMX 标准贮备液为参照。

(2) 改变反应体系温度和紫外光照射强度,采用上述(1)的方法对 TNT 和 HMX 分别进行降解效率研究。

(3) 改变 TNT 溶液和 HMX 溶液的浓度,在一定温度和紫外光照射强度下,采用上述(1)的方法进行降解反应的动力学特征研究。

## 3 结果与讨论

### 3.1 热处理温度对 Nano-TiO<sub>2</sub> 光催化降解效率的影响

#### 3.1.1 不同热处理温度 Nano-TiO<sub>2</sub> 的结构表征

从不同热处理温度的 TiO<sub>2</sub> 的 SEM 照片(见图 1)可知,TiO<sub>2</sub> 表面疏松多孔,并且随着热处理温度升高,其团聚体疏松程度增大。

XRD 图谱(见图 2)表明,不同热处理温度的 TiO<sub>2</sub> 微粒晶型相近,并且 490 °C 的晶粒晶相比较好,随着温度的增高,开始出现金红石相,其衍射峰越来越明显,但均以催化活性最好的锐钛矿相为主。由热力学性质可知,锐钛矿相转变为金红石相的过程是放热熵增过程,即转变是不可逆的,单向的,因此随着热处理温度的进一步提高,会有更多的锐钛矿相转变为金红石相。利用公式  $x = 1 - 1/(1 + 0.8I_A/I_R)$ <sup>[15]</sup> 对 XRD 图谱可计算出锐钛矿相和金红石相混晶中锐钛矿相所占的质量分数,因此通过控制热处理温度可以实现 Nano-TiO<sub>2</sub> 混晶中二者比例的控制。

由 Scherrer 公式<sup>[15]</sup>  $D = k\lambda/\beta\cos\theta$  (其中  $D$  为粒子的粒径;  $\lambda$  为 X 射线的波长;  $k$  为常数,取 0.90;  $\beta$  为半峰宽,  $\theta$  为布拉格角)可得到不同热处理温度锐钛矿

相的晶粒大小((101)晶面,  $\theta = 25.3^\circ$ ),在热处理温度为 450,490,540,590 °C 时,其晶粒大小分别为 17.22, 16.58, 23.88, 26.27 nm。不难看出,490 °C 时 Nano-TiO<sub>2</sub> 晶粒最小,随着热处理温度的升高,所得粉体的衍射峰逐渐变得尖锐,晶粒逐渐变粗。

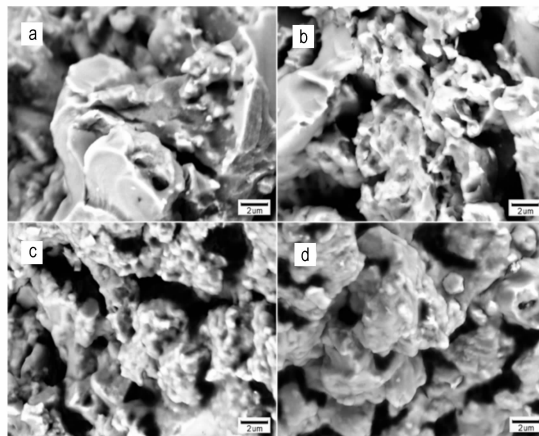


图 1 不同热处理温度下制得的 TiO<sub>2</sub> 的 SEM 照片

Fig. 1 SEM of TiO<sub>2</sub> at different heat-treatment temperatures

a:450 °C b:490 °C c:540 °C d:590 °C

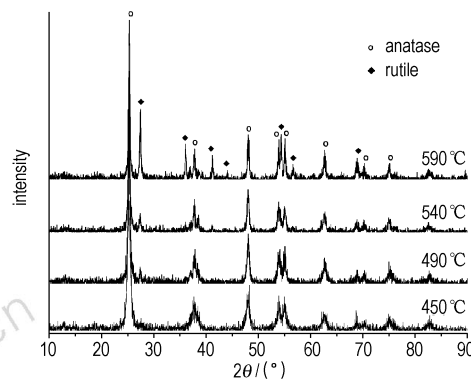


图 2 热处理温度对 TiO<sub>2</sub> 晶相的影响

Fig. 2 XRD of TiO<sub>2</sub> at different heat-treatment temperatures

#### 3.1.2 热处理温度对 Nano-TiO<sub>2</sub> 光催化降解效率的影响

图 3 和图 4 分别是不同热处理温度的 Nano-TiO<sub>2</sub> 光催化降解 TNT 和 HMX 的实验结果。对比处理前后样液中 TNT 和 HMX 的浓度变化发现,490 °C 热处理的锐钛矿型 TiO<sub>2</sub> 降解效果更为明显,其余依次是 540,450,590 °C。在整个催化降解过程中,样液中 TNT 和 HMX 的残余浓度随处理时间的延长而减小,且降解速率逐渐减缓。单纯紫外光照射同样能够降解 TNT 和 HMX,甚至在降解初期,其降解速率及效率与 Nano-TiO<sub>2</sub>/UV 体系无明显差异,但随处理时间的延长,Nano-TiO<sub>2</sub>/UV 体系表现更加优越,处理时间达到 6 h 时,四种 Nano-TiO<sub>2</sub>/UV 体系的降解效率都超过了单纯紫外光降解体系。

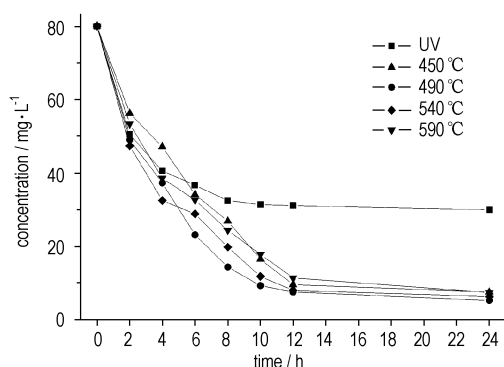
图3 热处理温度对 TiO<sub>2</sub> 光催化降解 TNT 效率的影响

Fig. 3 Photocatalytic degradation results of TNT at different heat-treatment temperatures

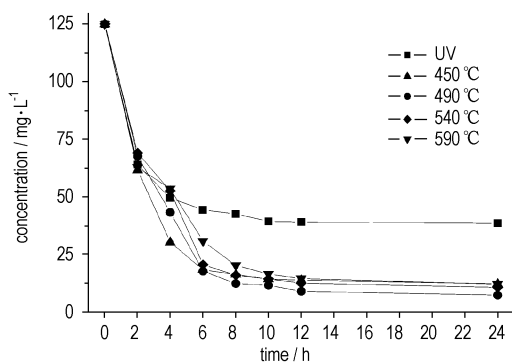
图4 热处理温度对 TiO<sub>2</sub> 光催化降解 HMX 效率的影响

Fig. 4 Photocatalytic degradation results of HMX at different heat-treatment temperatures

实验结果表明,处理 24 h 后,以用 490 °C 热处理的锐钛矿型 TiO<sub>2</sub> 降解 TNT 和 HMX 的降解率更高,分别为 93.46% 和 94.12%。波长在 254 ~ 400 nm 的紫外光能量为 475 ~ 300 kJ · mol<sup>-1</sup>,与多数有机物的结合能相当,因此,紫外光使有机物分子中的电子由基态跃迁至激发态,发生光化学反应,使有机物分解。在紫外光照射下, TiO<sub>2</sub> 受激产生电子-空穴对(e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup>),空穴与表面吸附的 H<sub>2</sub>O 和 HO<sup>-</sup> 离子反应生成羟基自由基(HO·),其反应能为 402.8 MJ · mol<sup>-1</sup>,远高于有机化合物中各类化学键能,因此将多种有机物分解为无害的 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O。电子与 TiO<sub>2</sub> 表面的氧气反应,生成超氧离子(O<sub>2</sub><sup>-</sup>),而与水反应,生成过羟基(HOO·)和双氧水(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>),正是 HO· 和 HOO· 起着氧化破坏炸药结构的主要作用。由于 TNT 和 HMX 对紫外光有强吸收,使之可能处于激发状态或其结构稳定性减弱,而加快与自由基的反应。

Nano-TiO<sub>2</sub> 表面空位在光催化过程中起着反应活性位的作用,粒子尺寸越小,比表面积越大,吸氧量越高,反应活性位越多,催化活性越高。Izumi I<sup>[16]</sup> 等认

为锐钛矿型 Nano-TiO<sub>2</sub> 的光催化活性高于金红石型的原因是由于锐钛矿型的吸氧量比金红石型高,而氧能阻止电子-空穴对(e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup>)的复合。不同热处理温度所得的 Nano-TiO<sub>2</sub> 产品的 XRD 谱图表明,尽管均以锐钛矿型为主,但随热处理温度升高,金红石相的比例逐渐升高,从而影响了其光催化降解能力。

Brus 公式<sup>[17]</sup>表明:粒子尺寸越小,激发态的能移越大,吸收带边的位移越大,半导体的能隙增宽,氧化还原电势增大,光催化反应的驱动力也随之增强,从而提高了 Nano-TiO<sub>2</sub> 的光催化活性<sup>[18]</sup>。

### 3.2 反应温度对 Nano-TiO<sub>2</sub>/UV 体系降解效率的影响

维持其它条件不变,以 490 °C 热处理的 Nano-TiO<sub>2</sub> 为光催化剂,以 100 W 高压汞灯为紫外光源,分别在 20, 40, 60 °C 下对 TNT 和 HMX 进行降解处理。

实验结果(见图 5 和图 6)表明,在相同温度下,加入光催化剂的降解效果均比单纯紫外光照射好;降解时间相同时,两种样液残余浓度随反应温度升高而降低,40 °C 为较适宜的反应温度,反应温度为 60 °C 时,温度影响不明显。说明在一定温度范围内升高温度有利于光催化剂表面的氧化还原反应进行,光催化活性升高;温度过高时,催化剂表面的吸附量下降,溶解氧的浓度降低,导致降解效率变化不明显。

### 3.3 紫外光照射强度对 Nano-TiO<sub>2</sub>/UV 体系降解效率的影响

每 100 mL 样液中加入 0.5 g 热处理温度为 490 °C 的 Nano-TiO<sub>2</sub>,控制反应温度为 40 °C,分别用 100, 300, 500 W 的高压汞灯对 TNT 和 HMX 进行 Nano-TiO<sub>2</sub>/UV 体系降解,测量样液中 TNT 和 HMX 的残余浓度。

实验结果(见图 7)表明,随光照强度增大,反应速率及降解率有所提高,500 W 高压汞灯照射降解效果最佳,但总体影响不显著,因此本研究仍采用 100 W 低功率高压汞灯为紫外光源。这是由于锐钛矿型的 TiO<sub>2</sub> 的禁带宽度(也称带隙, E<sub>g</sub>) 为 3.2 eV,相当于波长为 387.5 nm 的光子的能量,当受到波长 ≤ 387.5 nm 的光照射时,受激产生具有活性的电子-空穴对(e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup>),光生空穴和光生电子能使原本不吸收光的物质被活化而发生氧化还原反应。增强光源在波长 387.5 nm 范围的发射强度,会产生更多的电子-空穴对,当电子和空穴被炸药底物捕获时,诱发氧化还原反应的概率增大,使光催化活性提高,从而加快反应速率,进一步提高降解率。如果光照强度过高,由于存在中间氧化物在催化剂表面的竞争性复合,样液中 HO· 双分子复合反应也会随光子流的增加受到较大的影响,光催化效果不一定好。

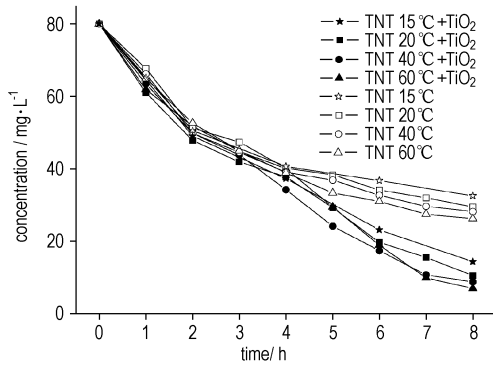


图5 反应温度对光催化降解 TNT 的影响

Fig. 5 Relationship between concentration of TNT and time at different reaction temperatures

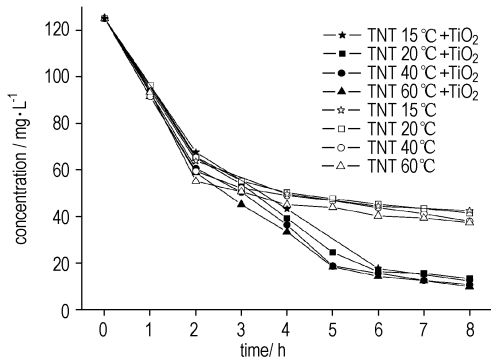


图6 反应温度对光催化降解 HMX 的影响

Fig. 6 Relationship between concentration of HMX and time at different reaction temperatures

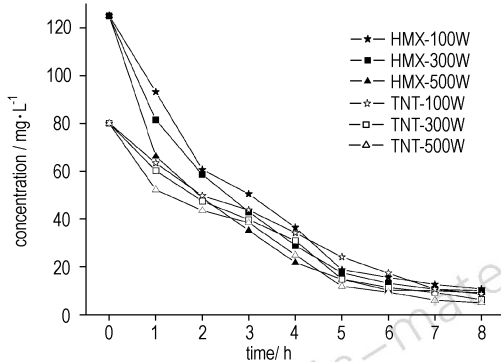


图7 不同光照强度对 TNT 及 HMX 光催化降解的影响

Fig. 7 Photocatalytic degradation results of TNT and HMX at different UV irradianations

### 3.4 Nano-TiO<sub>2</sub>/UV 体系光催化降解 TNT 和 HMX 反应的动力学模型

多相光催化反应的基本动力学方程用 Langmuir-

Hinshelwood (L-H) 模型<sup>[19]</sup>进行描述,由公式  $\frac{1}{r_0} = \frac{1}{k_r k_a} \cdot \frac{1}{c_0} + \frac{1}{k_r}$  计算出反应速率常数  $k_r$  和吸附常数  $k_a$ 。

分别配制浓度为 40, 80, 160 mg·L<sup>-1</sup> 的 TNT 溶液和 50, 125, 250 mg·L<sup>-1</sup> 的 HMX 溶液, 每 100 mL 样液中加入 0.5 g 热处理温度为 490 °C 的 Nano-TiO<sub>2</sub>, 控制反应温度为 40 °C, 分别用 100 W 的高压汞灯对 TNT 和 HMX 进行 Nano-TiO<sub>2</sub>/UV 体系降解, 测量样液中 TNT 和 HMX 的残余浓度, 以初始浓度的倒数 1/c<sub>0</sub> 对初始降解速率的倒数 1/r<sub>0</sub> 作图 (见图 8), 采用最小二乘法拟合, 得到标准曲线方程:

$$\text{TNT: } 1/r_0 = 20.4686(1/c_0) + 0.0365 \quad (R^2 = 0.9992)$$

$$\text{HMX: } 1/r_0 = 18.4423(1/c_0) + 0.0166 \quad (R^2 = 0.9993)$$

则反应速率常数  $k_r$  和吸附常数  $k_a$  分别为:

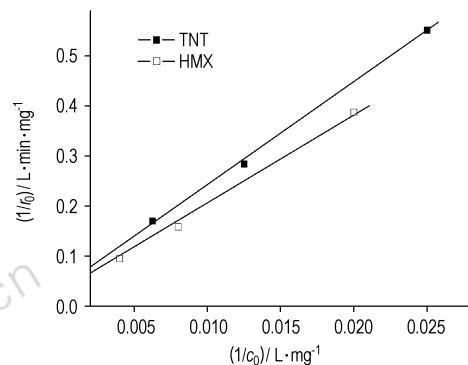
$$\text{TNT: } k_r = 27.3973 (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min})$$

$$k_a = 1.783 \times 10^{-3} (\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$$

$$\text{HMX: } k_r = 60.2409 (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min})$$

$$k_a = 2.756 \times 10^{-4} (\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$$

由图 8 可知, 两曲线线性关系较好, 回归系数均大于 0.999, 说明用 Nano-TiO<sub>2</sub>/UV 光催化法降解 TNT 及 HMX 过程符合 L-H 动力学模型。从反应速率常数  $k_r$  的相对大小看, 在同等条件下, HMX 较 TNT 降解更快。

图8 TNT 和 HMX 的 1/r<sub>0</sub> 与 1/c<sub>0</sub> 的关系图Fig. 8 Relationship between 1/r<sub>0</sub> and 1/c<sub>0</sub> of TNT and HMX

## 4 结论

(1) Nano-TiO<sub>2</sub> 光催化剂催化活性与晶型有关, 490 °C 热处理得到 TiO<sub>2</sub> 锐钛矿型比例更高, 降解效果更好。

(2) 采用 490 °C 热处理所得 Nano-TiO<sub>2</sub> 光催化降解 TNT 及 HMX 比单独紫外光作用更优异, 降解率分别达到 93.46% 和 94.12%。此法具有操作简单、速率快、易于控制、成本较低、无二次污染等优点。

(3) 反应温度对 Nano-TiO<sub>2</sub>/UV 体系降解效率影响较大, 实验结果表明 40 °C 为较佳反应温度。紫外光强度同样会影响降解效率, 以 500 W 高压汞灯光源的

降解效果最佳,但影响不显著,因此选择 100 W 低功率高压汞灯为紫外光源是可行的。

(4) Nano-TiO<sub>2</sub>/UV 体系降解 TNT 及 HMX 的动力学研究表明:在同等条件下,HMX 较 TNT 降解更快,二者降解过程均符合 L-H 动力学模型。

#### 参考文献:

- [1] 孙荣康,瞿美林,陆才正. 火炸药工业的污染及其防治[M]. 北京:兵器工业出版社,1990.
- [2] Flesner R L, Dellorco, Spontarelli P C, et al. Pilot-scale base hydrolysis processing of HMX-based plastic-bonded explosives[J]. 211 *Technical Report*, 1996.
- [3] 薛寿岐. 臭氧-紫外光化法处理含 TNT, RDX 和 HMX 废水的研究[J]. 四川环境, 1982, Z1: 16-21.  
XUE Shou-qi. Study on treatment of wastewater of TNT, RDX and HMX by O<sub>3</sub>/UV method[J]. *Sichuan Environment*, 1982, Z1: 16-21.
- [4] 吴耀国, 焦剑, 赵大为, 等. 炸药废水处理的高级氧化技术[J]. 含能材料, 2003, 11(3): 166-169.  
WU Yao-guo, JIAO Jian, ZHAO Da-wei, et al. Advanced oxidation processes for treatment of waste water contaminated by explosives[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2003, 11(3): 166-169.
- [5] 郭新超, 周军, 黄永勤, 等. 物理化学法处理炸药废水研究进展[J]. 给水排水, 2001, 27(5): 45-49.  
GUO Xin-chao, ZHOU Jun, HUANG Yong-qin, et al. Physico-chemical treatment of wastewater of explosive production [J]. *Water & Wastewater Engineering*, 2001, 27(5): 45-49.
- [6] 唐婉莹, 周申范, 王连军, 等. TNT 废水治理技术研究新进展[J]. 江苏环境科技, 1997, 4: 9-12.  
TANG Wan-ying, ZHOU Shen-fan, WANG Lian-jun, et al. Progress in researches on treatment of wastewater of TNT [J]. *Jiangsu Environmental Science and Technology*, 1997, 4: 9-12.
- [7] 周军, 郭新超, 金奇庭, 等. 生化法处理炸药废水研究进展[J]. 中国给水排水, 2000, 16(9): 50-52.  
ZHOU Jun, GUO Xin-chao, JIN Qi-ting, et al. Bio-chemical treatment of wastewater of explosive production[J]. *China Water & Wastewater*, 2000, 16(9): 50-52.
- [8] 刘守新, 刘鸿. 光催化及光电催化基础与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- [9] 高濂, 郑珊, 张青红. 纳米氧化钛光催化材料及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- [10] Hoffmann M R, Martin S T, Choi W, et al. Environmental application of semiconductor photocatalysis[J]. *Chem Rev*, 1995, 95: 69-74.
- [11] Mill A, Lehunte S. An overview of semiconductor photocatalysis[J]. *J Photochem Photobiol A Chem*, 1997, 108: 1-5.
- [12] GB/T 13903-92. 水质梯恩梯的测定-分光光度法[S]. 北京: 中国标准出版社, 1992.
- [13] GBZ/T 160.80-2004. 工作场所空气有毒物质测定炸药类化合物[S]. 北京: 中国标准出版社, 2004.
- [14] 吕秀华. 废水中微量残留炸药奥克托今测定方法的研究[J]. 山西化工, 2003, 23(2): 28-30.  
Lü Xiu-hua. Quantitative determination of HMX in the waste water [J]. *Shanxi Chemical Industry*, 2003, 23(2): 28-30.
- [15] 张青红, 高濂, 郭景坤. 四氯化钛水解法制备二氧化钛纳米晶的影响因素[J]. 无机材料学报, 2000, 15(6): 21-25.  
ZHANG Qing-hong, GAO Lian, GUO Jing-kun. Effects of sulfate ions and hydrolytic temperature on the properties of TiCl<sub>4</sub>-derived nanostructured TiO<sub>2</sub> [J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2000, 15(6): 21-25.
- [16] Izumi I, Dunn W W, Willbourn K O, et al. Heterogeneous photocatalytic oxidation of hydrocarbons on platinized powders[J]. *J Phys Chem*, 1980, 84: 3207-3210.
- [17] 孙奉玉, 吴鸣. TiO<sub>2</sub> 的尺寸与光催化活性的关系[J]. 催化学报, 1998, 22(3): 229-233.  
SUN Feng-yu, WU Ming. Relationship between crystallite size and photocatalytic activity of titanium dioxide [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 1998, 22(3): 229-233.
- [18] 徐惠, 王毅, 苟国俊, 等. 纳米 TiO<sub>2</sub> 的制备表征及其光催化性能研究[J]. 兰州理工大学学报, 2005, 31(4): 68-71.  
XU Hui, WANG Yi, GOU Guo-jun, et al. Preparation and characterization of nanosized TiO<sub>2</sub> particles and their photocatalytic performance [J]. *Journal of Lanzhou University of Technology*, 2005, 31(4): 68-71.
- [19] 梁英教. 物理化学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1989.

## Effects of Nano-TiO<sub>2</sub> on Photocatalytic Degradation Reaction of TNT and HMX

LI Xian, HUO Ji-chuan, YE Xu

(Institute of Applied Chemistry, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China)

**Abstract:** Nano-TiO<sub>2</sub> powder was prepared at different treatment temperatures by sol-gel method. The effects of nano-TiO<sub>2</sub>/UV photocatalytic degradation reaction on TNT and HMX were explored at different reaction temperatures and different intensities of light source. The results show that the degraded effects of the nano-TiO<sub>2</sub>/UV system are more excellent than that of only UV reaction system, the degraded ratios for TNT and HMX can be up to 93.46% and 94.12% respectively. The catalysis activity of TiO<sub>2</sub> is affected by granularity, and the degraded capability of anatase TiO<sub>2</sub> calcined from 490 °C is better than that at other treatment temperatures. It is good to improve the degraded ratios at higher reaction temperatures and stronger intensities of UV light source. The kinetic reaction mechanisms of the photocatalytic degradations conforms to the Langmuir-Hinshelwood Model and the reaction rate for HMX is faster than that for TNT.

**Key words:** physical chemistry; nano-TiO<sub>2</sub>; photocatalysis; degradation; TNT; HMX