

DOI: 10.13475/j.fzxb.20171202310

# 光催化剂负载酰肼基活性炭除甲醛材料的制备

张义安<sup>1</sup>, 狄剑锋<sup>1,2</sup>

(1. 江南大学 纺织服装学院, 江苏 无锡 214122; 2. 五邑大学 纺织服装学院, 广东 江门 529020)

**摘要** 为解决甲醛污染生活环境的问题, 利用缩合反应将聚酰肼(PAH)接枝到硝酸改性的活性炭上制备聚酰肼接枝活性炭(ACm-g-PAH), 为消除其可能存在的二次污染, 负载锰银掺杂纳米二氧化钛可见光光催化剂( $Mn_x/Ag_y-TiO_2$ )于ACm-g-PAH表面, 进一步组装了自净化除甲醛材料锰银掺杂纳米二氧化钛负载聚酰肼接枝活性炭( $Mn_x/Ag_y-TiO_2-l-ACm-g-PAH$ )。借助扫描电子显微镜、红外光谱仪对 $Mn_x/Ag_y-TiO_2-l-ACm-g-PAH$ 的外观形貌和化学成分进行分析; 通过软件Originpro 8.5将其催化甲醛数据与动力学方程进行拟合, 并研究了其催化甲醛的动力学规律; 对比分析了活化时间、活化温度和N,N-二环己基碳二亚胺(DCC)浓度对 $Mn_x/Ag_y-TiO_2-l-ACm-g-PAH$ 材料甲醛去除率的影响机制。结果表明: 当活化时间为2 h, 活化温度为650 °C, DCC用量为活性炭质量的2%, PAH浓度为11 mmol/L时, 所制备材料 $Mn_x/Ag_y-TiO_2-l-ACm-g-PAH$ 的甲醛去除率为99.6%; 甲醛质量浓度在5~28.2 mg/g的范围内, $Mn_x/Ag_y-TiO_2-l-ACm-g-PAH$ 的甲醛去除率呈现衰减趋势; 经过10次清洗后, 材料的自净化能力减少为原来的12%。

**关键词** 可见光; 除甲醛材料; 活性炭; 动力学; 光催化

中图分类号: TS 194.5 文献标志码: A

## Preparation of photocatalyst loaded activated carbon grafted with polyhydrazide for removing formaldehyde

ZHANG Yian<sup>1</sup>, DI Jianfeng<sup>1,2</sup>

(1. College of Textile and Clothing, Jiangnan University, Wuxi, Jiangsu 214122, China;

2. College of Textile and Clothing, Wuyi University, Jiangmen, Guangdong 529020, China)

**Abstract** In order to solve the problem of pollution due to formaldehyde, PAH grafted activated carbon (ACm-g-PAH) was prepared by the condensation reaction of grafting polyhydrazide onto nitric acid-modified activated carbon. Then, the self-purifying removal formaldehyde material of  $Mn_x/Ag_y-TiO_2-l-ACm-g-PAH$  (photocatalyst  $Mn_x/Ag_y-TiO_2$  loaded PAH grafted activated carbon) was further assembled to eliminate the possibly secondary pollution by loading  $Mn_x/Ag_y-TiO_2$  (Mn and Ag co-doped nano- $TiO_2$ ) on the surface of ACm-g-PAH. The morphology and chemical composition of  $Mn_x/Ag_y-TiO_2-l-ACm-g-PAH$  were characterized by scanning electron microscopy. And then the catalytic formaldehyde data was fitted to the kinetic equation by software Originpro 8.5 and the dynamic law of catalytic formaldehyde for  $Mn_x/Ag_y-TiO_2-l-ACm-g-PAH$  was studied. The influences of activation time, activation temperature and N,N-Dicyclohexylcarbodiimide (DCC) concentration on the formaldehyde removal rate of  $Mn_x/Ag_y-TiO_2-l-ACm-g-PAH$  materials were compared. The test results show that when the activation time is 2 h, the activation temperature is 650 °C, DCC is 2% of the mass of activated carbon, and PAH is 11 mmol/L, its removal formaldehyde rate of the  $Mn_x/Ag_y-TiO_2-l-ACm-g-PAH$  is 99.6%. When the formaldehyde concentration loading is in the range of 5~28.2 mg/g, the formaldehyde removal rate of  $Mn_x/Ag_y-TiO_2-l-ACm-g-PAH$  show a tendency to decrease. After cleaning for 10 cycles, the self-purifying capability of the material is reduced to 12%.

**Keywords** visible light; formaldehyde removing material; activated carbon; kinetics; photocatalysis

收稿日期: 2017-12-11 修回日期: 2018-11-05

第一作者: 张义安(1982—), 男, 博士生。主要研究方向为纺织功能材料和新技术。

通信作者: 狄剑锋(1956—), 男, 教授, 博士。主要研究方向为纺织新材料与新技术。E-mail: djfwyu@163.com。

甲醛是一种原生性致癌物质,它可与蛋白质反应生成氮亚甲基化合物而改变蛋白质的性质,造成慢性中毒、皮肤过敏和眼角膜红肿等疾病<sup>[1]</sup>。现有甲醛的净化技术主要有:物理吸附技术、催化技术、化学吸收技术、等离子体技术、臭氧氧化技术、生物技术和材料封闭技术等。

物理吸附常用的吸附剂为颗粒活性炭、活性炭纤维、沸石、分子筛、多孔黏土矿石和硅胶等,物理吸附法具有取材和操作方便,成本低廉等优点,但是由于其表面极性和吸附位的限制,导致该方法存在二次污染的风险。化学法除甲醛技术一般是采用含氨基的化学材料和甲醛发生席夫碱反应,其具有反应可控,吸附量大,反应速度快的优点,但是由于其反应的可逆性可能会造成二次污染,因此需与其他技术配合使用<sup>[2]</sup>。自 1972 年 Fujishima 和 Honda 发现 TiO<sub>2</sub> 单晶电极具有光分解水的功能以后,半导体多相光催化反应引起人们的关注<sup>[3-4]</sup>。1980 年, Barda J 提出光催化机制,即在紫外光照射下, TiO<sub>2</sub> 价带上电子被激发到导带,同时在价带上留下空穴,生成的电子-空穴对转移到半导体表面,其可直接与吸附在催化剂表面的有机物发生氧化还原反应。该技术具有反应条件温和以及无二次污染等优点,但是其需要在紫外线辐射下工作,且不适用于高浓度甲醛气体的治理,致使其应用受到较大限制。等离子体除甲醛技术效率很高,但是成本昂贵,且存在较强辐射的缺点。生物除甲醛技术是通过微生物对甲醛催化分解或利用植物(如吊兰、绿萝等)吸收甲醛的技术,该技术受物种、天气和季节影响较大,除甲醛效率不能保证<sup>[5-6]</sup>。耦合材料除甲醛技术是通过制备能够综合应用上述 2 种或多种技术的新材料治理甲醛的技术,其具有协同效应明显,除甲醛效率高与使用范围广泛的优点。文献报道较多的除甲醛耦合材料主要有 2 种:胺化接枝活性炭与光催化剂负载活性炭。前者虽结合了化学吸收与物理吸附的优势,增强了材料吸附甲醛的容量,却仍然存在二次污染的风险;光催化剂负载活性炭技术虽具备自清洁的功能,降低了二次污染的风险,但是其仍不适合高浓度甲醛污染的治理。通过溶胶-凝胶与化学接枝技术综合应用物理吸附、化学吸收与光催化的除甲醛耦合材料也有报道<sup>[7]</sup>。

本文以钛酸四丁酯为前驱体, Mn 和 Ag 为掺杂元素,利用溶胶-凝胶法将 Mn<sub>x</sub>/Ag<sub>y</sub> 掺杂的 TiO<sub>2</sub> 纳米粉体负载到改性活性炭上制成 Mn<sub>x</sub>/Ag<sub>y</sub>-TiO<sub>2</sub> 负载改性活性炭 (Mn<sub>x</sub>/Ag<sub>y</sub>-TiO<sub>2</sub>-ACm),再将聚丙烯酰胺 (PAH) 接枝到 Mn<sub>x</sub>/Ag<sub>y</sub>-TiO<sub>2</sub>-ACm 材料表面组装成自清洁除甲醛材料 Mn<sub>x</sub>/Ag<sub>y</sub>-TiO<sub>2</sub>-ACm-

g-PAH (1 代表负载, g 代表化学接枝)。

## 1 实验部分

### 1.1 原料与仪器

钛酸丁酯(分析纯),甲醛(分析纯),无水乙醇(化学纯),冰醋酸(分析纯),乙酰丙酮(分析纯),浓硫酸(化学纯),浓硝酸(化学纯),MnO<sub>2</sub>(分析纯),AgNO<sub>3</sub>(分析纯),去离子水(屈臣氏,pH 值约为 8.5),木质活性炭粉(南通中达有限公司),MnO<sub>2</sub>(化学纯),AgNO<sub>3</sub>(化学纯),1,3-二环己基碳二亚胺(DCC,化学纯),聚丙烯酰胺(PAH)。

JKW-200 型甲醛检测仪,S-520/ISIS-300 型场发射电子扫描显微镜,Smart 1000 CCD 型 X 射线衍射仪,Nicolet/Nexus670 型红外光谱仪,Vg-ESALAB25 型 X 射线光电子能谱仪。

### 1.2 材料的制备

#### 1.2.1 活性炭材料的制备

首先配制 100 g 质量分数为 36% 的硝酸和硫酸溶液(硝酸和硫酸质量比为 1:1)倒入三口瓶中,然后将 5 g 木质活性炭粉也倒入其中,在 80 °C 不断搅拌反应 6 h 后取出,水洗至中性后在 100 °C 干燥,得到改性的活性炭材料 ACm。

#### 1.2.2 自清洁除甲醛材料的制备

将 17 g 钛酸四丁酯加入到 200 mL 的烧杯中,在磁力搅拌条件下将 60 g 无水乙醇缓慢滴加到烧杯中(30 min 滴加完毕),搅拌 10 min 后标为工作液 A;同时制备溶液 B(将 0.03 g MnO<sub>2</sub> 和 0.015 g AgNO<sub>3</sub> 分别加到 0.021 g HNO<sub>3</sub>(质量分数为 10%)、12 g 无水乙醇和 4 g H<sub>2</sub>O 的混合溶液)。逐步将溶液 B 滴加到工作液 A 中(pH 值约为 2.9),滴加完毕后将硫酸和硝酸改性过的活性炭粉均匀地撒到溶胶中持续搅拌 30 min,溶胶逐渐失去流动性然后成为凝胶,静置 1 h(27.6 °C)。在 85 °C 真空干燥并研磨,在 280 °C 马弗炉中去除有机成分,然后在氮气保护下于 650 °C 保温 2 h 实现 TiO<sub>2</sub> 的晶型转变,最终得到具有可见光催化且可富集有害气体的 Mn<sub>x</sub>/Ag<sub>y</sub>-TiO<sub>2</sub>-ACm 粉体。

配制包含 1g DCC(缩水剂),20 g PAH 和 79 g 水的溶液并倒入三口瓶,然后倒入 2 g 经改性的 Mn<sub>x</sub>/Ag<sub>y</sub>-TiO<sub>2</sub>-ACm 粉末,于 85 °C 反应 4 h 后过滤,产物经充分水洗后在真空烘箱中于 60 °C 烘干(4 h),即可得到具有自净化能力的除甲醛材料 Mn<sub>x</sub>/Ag<sub>y</sub>-TiO<sub>2</sub>-ACm-g-PAH。通过改变活化温度、活化时间、Mn<sub>x</sub>/Ag<sub>y</sub> 和 TiO<sub>2</sub> 的质量比、PAH 浓度、DCC 质量分数和烘干温度等参数制备出一系列不

同接枝的  $Mn_x/Ag_y-TiO_2-ACm-g-PAH$ 。

### 1.3 材料除甲醛能力测试

#### 1.3.1 液相甲醛浓度测试(乙酰丙酮法)

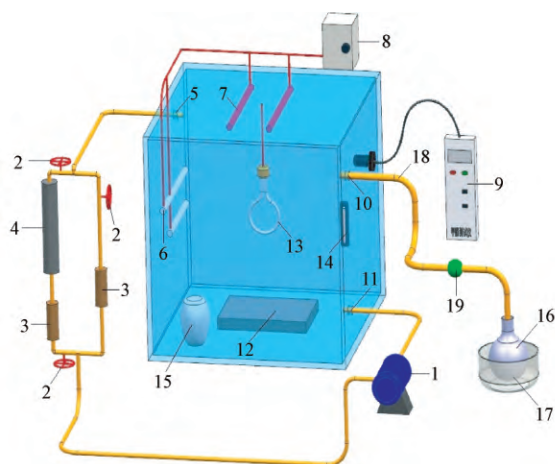
单位质量的  $Mn_x/Ag_y-TiO_2-ACm-g-PAH$  材料经浓度为  $10\text{ mg/g}$  的甲醛溶液的处理,按照 HJ601-2011《水质 甲醛的测定 乙酰丙酮分光光度法》,用分光光度仪测试溶液中甲醛的残余量,计算公式为

$$Q = \frac{V(C_0 - C_e)}{m}$$

式中:  $Q$  为材料对甲醛的吸附容量,  $\text{mg/g}$ ;  $m$  为  $Mn_x/Ag_y-TiO_2-ACm-g-PAH$  的质量,  $g$ ;  $V$  为溶液的体积,  $L$ ;  $C_0$  和  $C_e$  分别为甲醛溶液的初始浓度和平衡浓度,  $\text{mg/g}$ 。

#### 1.3.2 气相甲醛浓度测试(反应舱探测法)

多用途光催化甲醛气体反应舱(见图1)可模拟气相甲醛的降解。反应舱主体是一个  $600\text{ mm} \times 400\text{ mm} \times 400\text{ mm}$  的长方体,其中有一扇门可以被打开,四周装密封条,反应舱内设2支40 W的白炽灯与2只20 W的紫外灯(波长为254 nm),每只灯可单独控制;载物台可用来放置甲醛吸收材料或光催化材料,循环装置中可放置活性炭。数显温湿度计探头沿导线入口置入反应舱内,实时监测温度和湿度的变化。水浴锅和烧瓶为甲醛发生装置,利用气泵将充入反应器的甲醛蒸气混合均匀,反应舱气密性良好,在连续测试的40 h内,甲醛浓度只有微弱的波动,其原因是循环泵的循环会带来舱内混合气体浓度的微弱波动。



1—循环泵; 2—阀门; 3—流量计; 4—载物管(活性炭滤网);  
5—循环进气口; 6—白炽灯; 7—紫外灯; 8—开关; 9—甲醛测试仪;  
10—进样口; 11—循环出气口; 12—载物台; 13—加热环;  
14—温湿度计; 15—加湿器; 16—圆底烧瓶; 17—水浴锅;  
18—输气软管; 19—夹子(阀门作用)。

图1 反应器结构示意图

Fig.1 Scheme of reactor structure

舱内甲醛浓度设计为  $5\text{ mg/cm}^3$ , 甲醛残余率计算公式<sup>[8]</sup>为

$$R_f = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\%$$

式中:  $R_f$  为甲醛残余率, %;  $C_0$  为反应舱甲醛初始浓度,  $\text{mg/g}$ ;  $C_t$  为  $t$  时间舱内甲醛的浓度,  $\text{mg/g}$ 。

#### 1.4 材料自净化能力计算

首先将  $0.5\text{ g}$  的  $Mn_x/Ag_y-TiO_2-ACm-g-PAH$  浸泡在  $500\text{ mL}$  浓度为  $10\text{ mg/g}$  的甲醛溶液中  $3\text{ h}$ , 待材料充分吸收甲醛并至吸收饱和后, 将其放入  $250\text{ mL}$  质量浓度为  $2\text{ g/L}$  的冰醋酸中, 在  $60\text{ }^\circ\text{C}$  处理  $180\text{ min}$ , 接着用酒精清洗  $1$  次, 然后用去离子水清洗至中性, 在真空烘箱内于  $60\text{ }^\circ\text{C}$  烘干。首先计算再生  $t$  次后材料的甲醛移除量  $Q_{rt}$  和原始材料的甲醛移除量, 再生能力  $R_c$  定义为

$$R_c = \frac{Q_{rt}}{Q_0} \times 100\%$$

式中:  $R_c$  为  $Mn_x/Ag_y-TiO_2-ACm-g-PAH$  的相对再生能力, %;  $Q_{rt}$  为  $Mn_x/Ag_y-TiO_2-ACm-g-PAH$  再生  $t$  次后的甲醛移除量,  $\text{mg/g}$ ;  $Q_0$  为  $Mn_x/Ag_y-TiO_2-ACm-g-PAH$  的初始甲醛移除量,  $\text{mg/g}$ 。

将  $0.5\text{ g}$  吸附饱和甲醛的  $Mn_x/Ag_y-TiO_2-ACm-g-PAH$  材料首先按照上述方法再生, 接着立即放在日光灯( $220\text{ V}$   $40\text{ W}$ ) 下不间断照射  $10\text{ h}$  后, 根据公式计算其再生并光照  $t$  次后的甲醛移除量  $Q_{st}$ , 由于  $TiO_2$  光催化作用,  $Q_{st}$  高于  $Q_{rt}$ ,  $Q_{TiO_2} = Q_{st} - Q_{rt}$  被认为是  $TiO_2$  对甲醛移除能力的贡献。  $TiO_2$  的自净化能力  $S_{TiO_2}$  计算公式为

$$S_{TiO_2} = \frac{Q_{TiO_2}}{Q_0} \times 100\% = \frac{Q_{st} - Q_{rt}}{Q_0} \times 100\%$$

式中:  $S_{TiO_2}$  为  $Mn_x/Ag_y-TiO_2-ACm-g-PAH$  的自净化能力, %;  $Q_{st}$  是  $Mn_x/Ag_y-TiO_2-ACm-g-PAH$  再生并光照  $t$  次后的甲醛移除量,  $\text{mg/g}$ 。

#### 1.5 材料的表征

采用 X 射线衍射仪测试  $Mn_x/Ag_y-TiO_2-ACm$  的晶型比例和晶型结构; 采用场发射扫描电子显微镜 (SEM) 表征纳米粉体的外观形貌; 采用带有衰减全反射 (ATR) 的红外光谱仪 (FT-IR) 测试  $Mn_x/Ag_y-TiO_2-ACm-g-PAH$  材料的官能团; 采用 X 射线光电子能谱仪分析  $Mn_x/Ag_y-TiO_2-ACm-g-PAH$  与  $ACm$  样品表面各元素的相对含量和各自的电子结合能。

## 2 结果与分析

### 2.1 影响材料制备的要素

#### 2.1.1 活化温度对甲醛去除率的影响

按照 1.3.2 节气相甲醛测试方法进行测试,图 2 示出活化温度对  $Mn_x/Ag_y-TiO_2-ACm-g-PAH$  除甲醛的影响。由图可知,随着活化温度的升高, $Mn_x/Ag_y-TiO_2-ACm-g-PAH$  对甲醛去除率先升高后下降,在活化温度为 650 °C 时甲醛的去除率最高,这是由于催化材料  $Mn_x/Ag_y-TiO_2$  在 650 °C 完成了锐钛矿晶型最佳转变,同时由于  $TiO_2$  的锐钛矿晶格中镶嵌了 Mn 或 Ag 元素,导致价带和导带间形成缺陷能级,改变电子被激发的路线,使电子在可见光下就能从价带激发到导带<sup>[1-9]</sup>,从而使材料  $Mn_x/Ag_y-TiO_2-ACm-g-PAH$  具备可见光光催化甲醛的能力<sup>[6]</sup>。

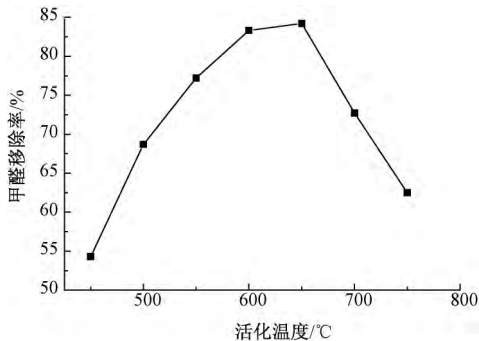


图 2 活化温度对  $Mn_x/Ag_y-TiO_2-ACm-g-PAH$  除甲醛的影响

Fig.2 Influence of activation temperature on formaldehyde removal of  $Mn_x/Ag_y-TiO_2-ACm-g-PAH$

#### 2.1.2 活化时间对甲醛去除率的影响

按照 1.3.2 节气相甲醛测试方法进行测试,活化温度为 650 °C,图 3 示出活化时间对  $Mn_x/Ag_y-TiO_2-ACm-g-PAH$  除甲醛的影响。可以看出,真空条件下活化 120 min 后,材料的有机物基本降解完成,材料从板钛矿逐渐转变成锐钛矿, $Mn_x/Ag_y-TiO_2-ACm-g-PAH$  甲醛去除率达到 80.6%,随着活化时间延长到 180 min,材料的甲醛去除率降低为 76.3%。通过 Jade 软件对材料分析可知,活化 120 min 后锐钛矿的质量分数为 62.4%,活化 180 min 后材料锐钛矿的质量分数下降为 54.7%,这是导致材料甲醛去除率下降的根本原因。

#### 2.1.3 质量比对甲醛去除率的影响

按照 1.3.2 节气相甲醛测试方法进行测试,在活化温度为 650 °C 和活化时间为 120 min 的条件下, $ACm$  与  $Mn_x/Ag_y-TiO_2$  的质量比对  $Mn_x/Ag_y-TiO_2-ACm-g-PAH$  除甲醛的影响如表 1 所示。可

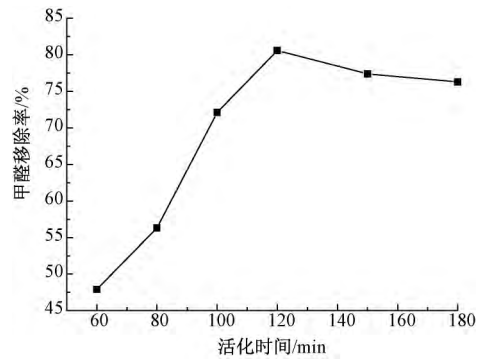


图 3 活化时间对  $Mn_x/Ag_y-TiO_2-ACm-g-PAH$  除甲醛的影响

Fig.3 Influence of activation time on formaldehyde removal of  $Mn_x/Ag_y-TiO_2-ACm-g-PAH$

以看出,当  $ACm$  与  $Mn_x/Ag_y-TiO_2$  质量比为 10:1 时, $Mn_x/Ag_y-TiO_2-ACm-g-PAH$  的甲醛去除率达到 79.7%,进一步增加  $ACm$  与  $Mn_x/Ag_y-TiO_2$  的质量比,材料  $Mn_x/Ag_y-TiO_2-ACm-g-PAH$  甲醛去除率略微下降,这是由于  $ACm$  与  $Mn_x/Ag_y-TiO_2$  质量比为 10:1 时,催化剂最为均匀地分散在活性炭表面,继续增加  $ACm$  与  $Mn_x/Ag_y-TiO_2$  的质量比,催化剂将在活性炭表面形成堆积,对提高材料的甲醛去除率意义不大<sup>[10]</sup>。考虑到  $ACm$  与  $Mn_x/Ag_y-TiO_2$  质量比为 10:1 与 20:1 时的甲醛去除率接近,为节约成本,选择  $ACm$  与  $Mn_x/Ag_y-TiO_2$  质量比为 20:1 作为材料制备的最佳工艺。

表 1  $ACm$  与  $Mn_x/Ag_y-TiO_2$  质量比对  $Mn_x/Ag_y-TiO_2-ACm-g-PAH$  除甲醛的影响

Tab.1 Weight ratio of  $ACm$  to  $Mn_x/Ag_y-TiO_2$  in formaldehyde removal of  $Mn_x/Ag_y-TiO_2-ACm-g-PAH$

$ACm$ 与 $Mn_x/Ag_y-TiO_2$ 的质量比	甲醛去除率/%
60:1	57.2
50:1	62.6
40:1	72.8
30:1	75.5
20:1	78.8
10:1	79.7
5:1	79.3

#### 2.1.4 PAH 浓度对甲醛去除率的影响

按照 1.3.1 节液相甲醛测试方法进行测试,甲醛溶液浓度为 13 mg/g、体积为 50 mL, $Mn_x/Ag_y-TiO_2-ACm-g-PAH$  质量为 0.2 g。图 4 示出 PAH 浓度对  $Mn_x/Ag_y-TiO_2-ACm-g-PAH$  除甲醛的影响。可以看出,在浓度范围为 3 ~ 11 mmol/L 时, $Mn_x/Ag_y-TiO_2-ACm-g-PAH$  的甲醛去除率随 PAH 浓度的增加而提高,但继续增加 PAH 浓度到 13 mmol/L, $Mn_x/Ag_y-TiO_2-ACm-g-PAH$  甲醛去除率没有明显

变化。其原因是单位活性炭接枝点的数量是一定的,接枝达到饱和后,继续增加 PAH 浓度将无法提高 PAH 的接枝率<sup>[11-12]</sup>。在 PAH 浓度为 11 mmol/L 时,对应的  $Mn_x/Ag_y-TiO_2-l-ACm-g-PAH$  甲醛去除率为 98.9%,这与浓度为 13 mmol/L 时的甲醛去除率为 99.1% 相近,因此选择接枝液的浓度为 11 mmol/L 较为合适。

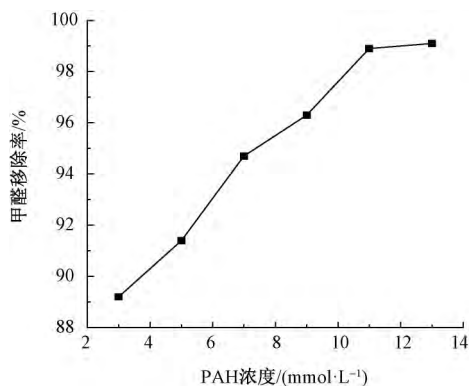


图4 PAH 浓度对  $Mn_x/Ag_y-TiO_2-l-ACm-g-PAH$  除甲醛的影响

Fig.4 Influence of concentration of PAH on formaldehyde removal of  $Mn_x/Ag_y-TiO_2-l-ACm-g-PAH$

### 2.1.5 DCC 质量分数对甲醛去除率的影响

按照 1.3.1 节液相甲醛测试方法进行测试,甲醛溶液浓度为 13 mg/g、体积为 50 mL,  $Mn_x/Ag_y-TiO_2-l-ACm-g-PAH$  质量为 0.2 g。图 5 示出缩水剂 DCC 相对  $Mn_x/Ag_y-TiO_2-l-ACm$  的质量分数对  $Mn_x/Ag_y-TiO_2-l-ACm-g-PAH$  甲醛去除率的影响。可以看出,  $Mn_x/Ag_y-TiO_2-l-ACm-g-PAH$  的甲醛去除率随 DCC 质量分数的增加而提高,当 DCC 质量分数达到 2% 时,  $Mn_x/Ag_y-TiO_2-l-ACm-g-PAH$  的甲醛去除率接近最大值 97.8%,其原因在于中间产物酰基硫脲和酯基活性羧酸的产生。再进一步增加 DCC 质量分数, N-酰基脲分子重排会阻碍缩水反应的发生<sup>[13]</sup>, 导致  $Mn_x/Ag_y-TiO_2-l-ACm-g-PAH$  的甲醛去除率没有明显提升,因此选择缩水剂 DCC 的质量分数为 2% 较为合理。

## 2.2 最佳使用工艺

### 2.2.1 温度对消除甲醛能力的影响

按照 1.3.1 节液相甲醛测试方法进行测试,甲醛溶液浓度为 13 mg/g、体积为 50 mL,  $Mn_x/Ag_y-TiO_2-l-ACm-g-PAH$  质量为 0.2 g。图 6 示出  $Mn_x/Ag_y-TiO_2-l-ACm-g-PAH$  不同使用温度对其甲醛去除率的影响。可以看出:当温度低于 30 °C 时,甲醛去除率不断提高;超过 30 °C 后,甲醛去除率开始快速下降。其原因是随着温度的提高, PAH 和甲醛反应速率加快,产物较为稳定。进一步升高温度,逆反应

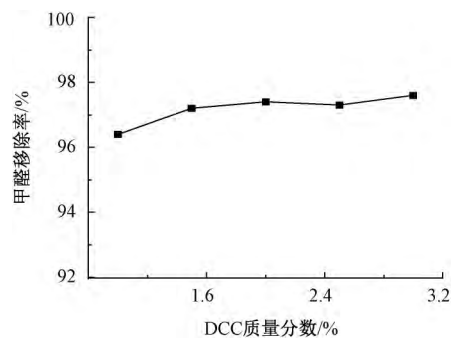


图5 DCC 质量分数对  $Mn_x/Ag_y-TiO_2-l-ACm-g-PAH$  除甲醛的影响

Fig.5 Influence of mass ratio of DCC on formaldehyde removal of  $Mn_x/Ag_y-TiO_2-l-ACm-g-PAH$

的速率出现骤变,导致平衡常数减小,加之该反应是放热反应,进一步升温对 PAH 消除甲醛不利<sup>[2,13]</sup>。

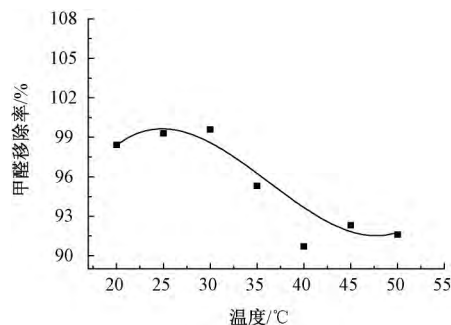


图6 温度对除甲醛的影响

Fig.6 Influence of temperature on formaldehyde removal

### 2.2.2 甲醛浓度对甲醛去除率的影响

按照 1.3.1 节液相甲醛测试方法进行测试,甲醛溶液浓度为 13 mg/g、体积为 50 mL,  $Mn_x/Ag_y-TiO_2-l-ACm-g-PAH$  质量为 0.2 g。图 7 示出甲醛浓度对  $Mn_x/Ag_y-TiO_2-l-ACm-g-PAH$  甲醛去除率的影响。可以看出,  $Mn_x/Ag_y-TiO_2-l-ACm-g-PAH$  甲醛去除率与甲醛的浓度成二次函数关系,即甲醛浓度在 5 ~ 28.2 mg/g 的范围内,  $Mn_x/Ag_y-TiO_2-l-ACm-g-PAH$  的甲醛去除率呈衰减趋势。表明甲醛消耗完  $Mn_x/Ag_y-TiO_2-l-ACm-g-PAH$  材料中的 PAH 后,活性炭对甲醛去除率的贡献较小。即一旦材料  $Mn_x/Ag_y-TiO_2-l-ACm-g-PAH$  中的 PAH 被甲醛击穿<sup>[14]</sup>, 活性炭对甲醛的富集作用只能为光催化提供缓冲和催化环境。

### 2.2.3 自净化能力

按照 1.3.1 液相甲醛测试方法进行测试,甲醛溶液浓度为 13 mg/g、体积为 50 mL,  $Mn_x/Ag_y-TiO_2-l-ACm-g-PAH$  质量为 0.2 g。图 8 示出洗涤次数对  $Mn_x/Ag_y-TiO_2-l-ACm-g-PAH$  甲醛去除率的影响。可以看出,材料经过多次洗涤后,其自净化能力下降

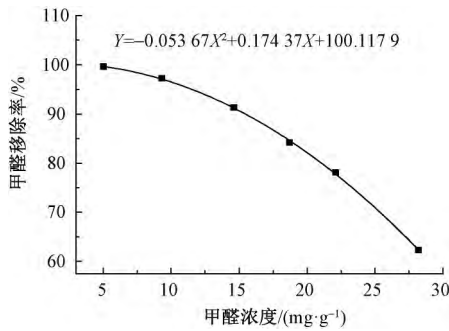


图 7 甲醛浓度对除甲醛的影响

Fig.7 Influence of formaldehyde concentration on formaldehyde removal

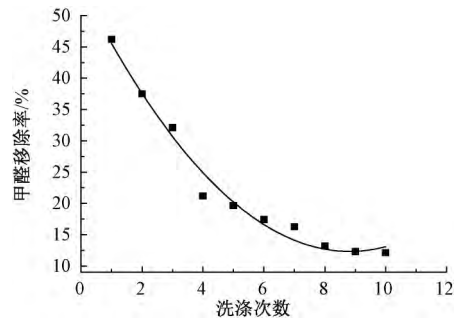


图 8 洗涤次数对除甲醛的影响

Fig.8 Influence of washing times on formaldehyde removal

明显,第 1 次洗涤后材料的自净化能力下降至 45% 左右,经过 10 次清洗后,材料的自净化能力只有原来的 12%。这说明活性炭上的催化材料没有与活性炭表面发生接枝化学反应,只是发生了表面吸附效应。在使用过程中,材料应尽可能地减少与水的接触。

### 2.2.4 材料除甲醛的特性

按照 1.3.1 节液相甲醛测试方法进行测试,甲醛溶液体积为 50 mL,  $Mn_x/Ag_y-TiO_2-I-ACm-g-PAH$  质量为 0.5 g,反应时间为 8 h。图 9 示出不同甲醛浓度对 PAH、ACm、 $Mn_x/Ag_y-TiO_2$ 、 $Mn_x/Ag_y-TiO_2-I-ACm$  与  $Mn_x/Ag_y-TiO_2-I-ACm-g-PAH$  甲醛移除率的影响。

由图 9(a) 可知:在浓度为 3.2~15 mg/g 的甲醛溶液中,PAH 的甲醛移除率稳定保持在 99.8%;继续升高甲醛浓度,其甲醛移除率迅速下降,待甲醛溶液浓度升至 25 mg/g,PAH 的甲醛移除率下降为 84.1%。由图 9(b) 可知,在浓度为 3.2~25 mg/g 的甲醛溶液中,改性活性炭 ACm 的甲醛移除率持续下降,这是由于活性炭具有固定的孔容与微孔比例,随甲醛溶液浓度升高,其甲醛移除率不断下降<sup>[15]</sup>。由图 9(c) 看出,当甲醛浓度在 3.2~25 mg/g 范围时,随着甲醛浓度的升高, $Mn_x/Ag_y-TiO_2$  的甲醛移除率虽然持续降低,但在 3.2~10 mg/g 与 21~23.1 mg/g 这两个阶段内, $Mn_x/Ag_y-TiO_2$  的甲醛移除率变化不大,这可归因于在低甲醛浓度 3.2~10 mg/g 区域,吸附在催化剂表面的甲醛分子被具有极强氧化能力

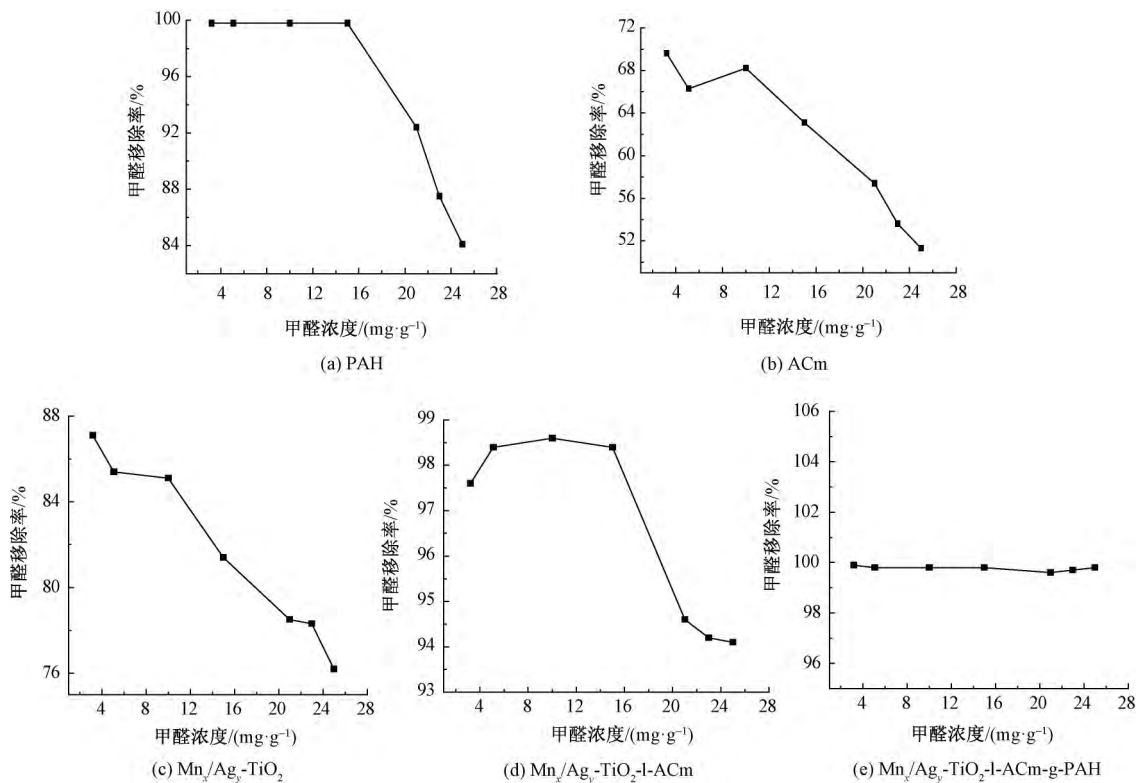


图 9 不同材料的甲醛移除率

Fig.9 Formaldehyde removal rate of different materials

的 OH· 彻底矿化成 H<sub>2</sub>O 和 CO<sub>2</sub>, 该阶段虽然甲醛浓度会影响催化剂对甲醛的移除率, 但是甲醛移除率仍保持在较高的水平。进一步增加甲醛的浓度至 15~25 mg/g, 甲醛分子向催化剂表面的传质阻力加大, 催化产物难以及时脱离催化剂表面, 导致催化剂的甲醛移除率总体下降。对比图 9(d) 与图 9(b) 与 (c) 可以发现, Mn<sub>x</sub>/Ag<sub>y</sub>-TiO<sub>2</sub>-I-ACm 材料较单一的 Mn<sub>x</sub>/Ag<sub>y</sub>-TiO<sub>2</sub> 和 ACm 的甲醛移除率都高。当甲醛浓度超过 15 mg/g 后, Mn<sub>x</sub>/Ag<sub>y</sub>-TiO<sub>2</sub>-I-ACm 甲醛移除率仍出现明显下降, 这是由于活性炭的吸附饱和量和与催化剂的传质受阻共同引起的; 从图 9(e) 可看出, 0.5 g 的 Mn<sub>x</sub>/Ag<sub>y</sub>-TiO<sub>2</sub>-I-ACm-g-PAH 材料在 50 mL 不同浓度 (3.2~25 mg/g) 的甲醛溶液中的甲醛移除率超过 99.5%。

### 2.3 表征与分析

#### 2.3.1 材料的形貌分析

图 10 示出 Mn<sub>x</sub>/Ag<sub>y</sub>-TiO<sub>2</sub>-I-ACm-g-PAH 和 ACm 的扫描电镜照片。可以看出: Mn<sub>x</sub>/Ag<sub>y</sub>-TiO<sub>2</sub>-I-ACm-g-PAH 材料表面沉积众多 Mn 和 Ag 颗粒, 且小金属颗粒被 PAH 包覆在活性炭表面, 活性炭的微孔被负载物或负载物的包覆物所添堵, 导致活性炭的大孔有效地被分割和消失; 未经接枝和负载的改性活性炭 ACm 的孔表面较为光滑, 在孔道内有类似孔道坍塌导致的堵塞物, 孔道分布与蜂巢类似。

#### 2.3.2 材料的结构分析

图 11 为 PAH 和 Mn<sub>x</sub>/Ag<sub>y</sub>-TiO<sub>2</sub>-I-ACm-g-PAH 的红外光谱图。可以看出: 在 3 422.9、1 116 cm<sup>-1</sup> 处都出现吸收峰, 其分别是由 —NH<sub>2</sub>— 和 —NH— 的伸缩振动引起的; 在 Mn<sub>x</sub>/Ag<sub>y</sub>-TiO<sub>2</sub>-I-ACm-g-PAH 的红外光谱图中出现了特有的 1 156 cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰, 是由 —CONH— 等官能团弯曲振动引起的<sup>[16]</sup>。图 12 示出 ACm 和 Mn<sub>x</sub>/Ag<sub>y</sub>-TiO<sub>2</sub>-I-ACm-g-PAH 的 XPS 曲线。

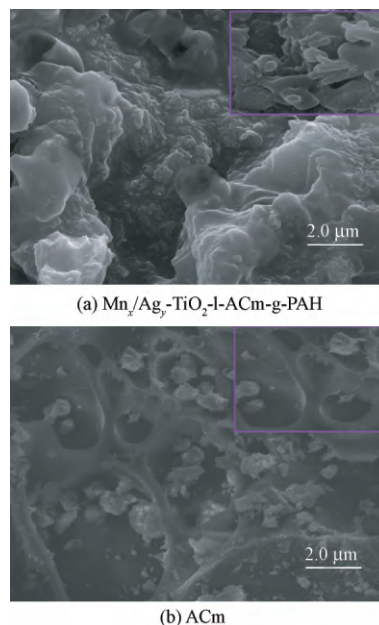


图 10 Mn<sub>x</sub>/Ag<sub>y</sub>-TiO<sub>2</sub>-I-ACm-g-PAH 与 ACm 的扫描电镜照片

Fig.10 SEM images of Mn<sub>x</sub>/Ag<sub>y</sub>-TiO<sub>2</sub>-I-ACm-g-PAH and AC<sub>m</sub>

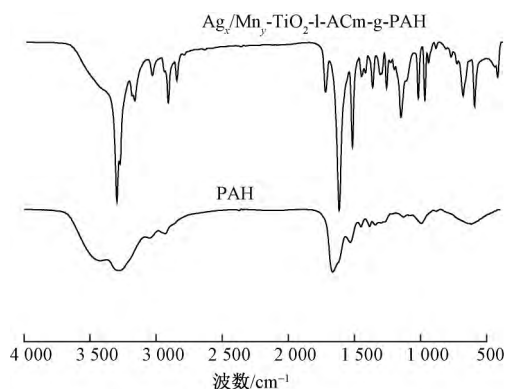


图 11 PAH 和 Mn<sub>x</sub>/Ag<sub>y</sub>-TiO<sub>2</sub>-I-ACm-g-PAH 的红外光谱图

Fig.11 FT-IR spectra of PAH and Mn<sub>x</sub>/Ag<sub>y</sub>-TiO<sub>2</sub>-I-ACm-g-PAH

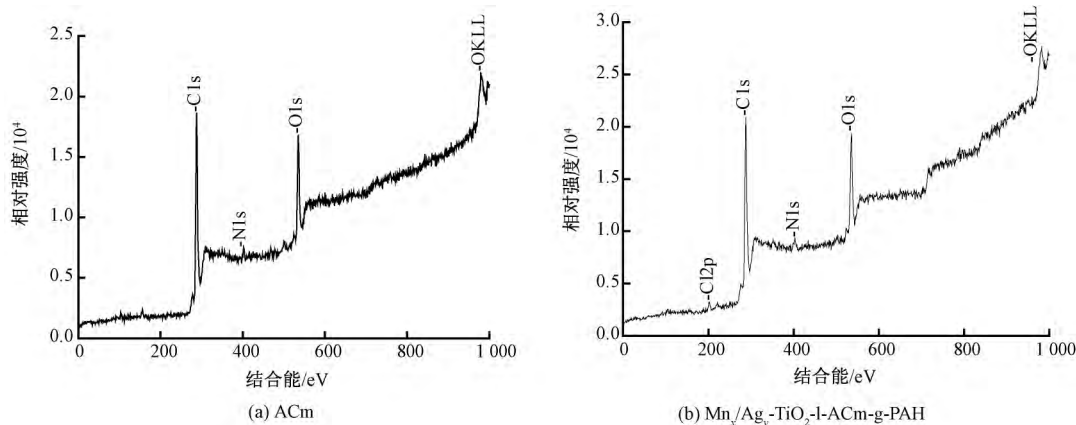


图 12 ACm 与 Mn<sub>x</sub>/Ag<sub>y</sub>-TiO<sub>2</sub>-I-ACm-g-PAH 的 XPS 曲线

Fig.12 XPS curves of ACm and Mn<sub>x</sub>/Ag<sub>y</sub>-TiO<sub>2</sub>-I-ACm-g-PAH

对 C、N、O 元素进行高分辨窄区扫描 样品的表面元素组成和各元素电子结合能( BE) 分别列于表 2 中。在 ACm 和  $Mn_x/Ag_y-TiO_2-I-ACm-g-PAH$  样品表面 ,都检测到了 C、N、O 元素的存在。  $Mn_x/Ag_y-TiO_2-I-ACm-g-PAH$  样品的氮碳比相对于活性炭 ACm 有了明显的增加 , $Mn_x/Ag_y-TiO_2-I-ACm-g-PAH$  样品的  $N1s$  结合能( 392. 16 eV) 较改性活性炭  $N1s$  的结合能( 418. 11 eV) 有较明显的降低 ,这是因为活性炭 ACm 中 N 元素以 N—O 键形式结合 ,而在

$Mn_x/Ag_y-TiO_2-I-ACm-g-PAH$  样品中 N 元素以 C—N 键形式结合。

综合 X 射线光电子能谱与红外光谱的表征结果看出 ,PAH 被接枝到了  $Mn_x/Ag_y-TiO_2-I-ACm$  材料的表面上 ,这也有力地证明了 PAH 的氨基和活性炭上的一COOH 发生了缩水反应 ,同时 Ti—C ,Ti—Ag 和 Mn—Ti—O 键也出现在  $Mn_x/Ag_y-TiO_2-I-ACm-g-PAH$  的红外光谱中 ,这是由于 C ,Mn 和 Ag 等元素对  $TiO_2$  的晶格进行了掺杂。

表 2 ACm 和  $Mn_x/Ag_y-TiO_2-I-ACm-g-PAH$  样品表面元素组成  
Tab.2 Surface atom composition of ACm and  $Mn_x/Ag_y-TiO_2-I-ACm-g-PAH$

样本	元素相对含量/%			原子比		结合能/eV	
	C	N	O	N 与 C	O 与 C	$N1s$	$O1s$
ACm	97. 92	0. 12	1. 96	0. 001 23	0. 020 01	418. 11	532. 44
$Mn_x/Ag_y-TiO_2-I-ACm-g-PAH$	96. 38	2. 21	1. 41	0. 022 93	0. 014 62	392. 16	532. 10

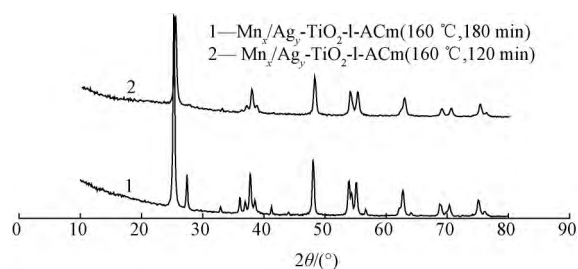


图 13 活化温度为 650 °C 的  $Mn_x/Ag_y-TiO_2-I-ACm$  材料的 XRD 图谱  
Fig.13 XRD patterns of  $Mn_x/Ag_y-TiO_2-I-ACm$  at activation temperature of 650 °C

图 13 为  $Mn_x/Ag_y-TiO_2-I-ACm$  材料的大角衍射 XRD 图。活化温度均为 650 °C ,活化时间分别为 120、180 min。通过 Jade 软件分析  $Mn_x/Ag_y-TiO_2-I-ACm$  的 X 射线衍射谱图可得到如下信息: 其晶型主要存在的形式为  $Ag_2Mn_3Ti_xO_4$  和  $AgMnTi_xO_4$  ,在活化时间从 120 min 延长到 180 min 后 ,其锐钛矿  $TiO_2$  的质量分数从 62. 4% 下降到 54. 6% ,金红石矿型质量分数从 11. 4% 上升到 19. 7%。除此之外 ,材料中还包括  $Mn_2(CO)_{10}$  ,  $AgTi_3$  ,  $Mn_xTi$  等结晶形式。

## 2. 4 材料自净化动力学研究

$Mn_x/Ag_y-TiO_2-I-ACm-g-PAH$  的自净化是通过纳米  $Mn_x/Ag_y-TiO_2$  实现的 ,其所处环境的相对湿度对光催化能力与自净化作用有着重要影响 ,研究不同湿度条件下的  $Mn_x/Ag_y-TiO_2-I-ACm-g-PAH$  催化动力学能够进一步帮助其工程应用与商业价值的开发。

通过 Origin 8. 0 自定义函数对  $Mn_x/Ag_y-TiO_2-I-ACm-g-PAH$  催化甲醛的实验数据拟合零级动力学和一级动力学模型。

零级动力学方程<sup>[6]</sup> 为

$$C_{(t)} = At + B$$

式中:  $C_{(t)}$  为  $t$  时刻催化系统甲醛溶液浓度 ,mg/g;  $A$  和  $B$  为常数 ,该动力学模型说明反应速率与系统反应物浓度无关 ,与反应时间呈线性关系。

一级动力学方程为

$$C_{(t)} = C_0 \exp(-kt)$$

式中:  $k$  为反应动力学速率常数;  $t$  为反应时间。

表 3 示出不同湿度条件下  $Mn_x/Ag_y-TiO_2-I-ACm-g-PAH$  光催化的动力学特性数据。表 4 示出  $Mn_x/Ag_y-TiO_2-I-ACm-g-PAH$  除甲醛的一级动力学拟合结果数据。

表 3 不同湿度条件下  $Mn_x/Ag_y-TiO_2-I-ACm-g-PAH$  光催化的动力学特性

Tab.3 Photocatalytic kinetics of  $Mn_x/Ag_y-TiO_2-I-ACm-g-PAH$  in different relative humidities

时间/ h	甲醛浓度/( $mg \cdot g^{-1}$ )		
	相对湿度 65%	相对湿度 74%	相对湿度 82%
0	15. 80	15. 80	15. 80
1	13. 20	13. 00	13. 20
3	13. 60	12. 60	12. 10
5	12. 41	11. 91	11. 43
7	10. 78	11. 20	10. 72
9	10. 53	10. 53	10. 19
10	9. 91	9. 63	9. 23
12	9. 14	8. 84	8. 18
14	8. 32	7. 52	7. 12
16	7. 21	6. 81	6. 16
18	5. 84	4. 92	4. 53
20	4. 63	3. 63	3. 23
22	3. 31	2. 21	2. 03
24	2. 72	2. 02	1. 28

注: 实验温度为 28 °C。

由表 4 的拟合系数  $R^2$  可知 ,在较低的相对湿



度(45%)条件下,一级动力学模型光催化拟合系数较低,说明在相对湿度较低条件下该模型不能较好地表达  $Mn_x/Ag_y-TiO_2-ACm-g-PAH$  的甲醛移除能力,但是一级动力学模型在湿度大于65%的条件下可很好地表现其降解甲醛的特征。

表4  $Mn_x/Ag_y-TiO_2-ACm-g-PAH$  除甲醛的动力学拟合结果

Tab.4 Fitting data of catalytic kinetics of  $Mn_x/Ag_y-TiO_2-ACm-g-PAH$  for formaldehyde removal

相对湿度/%	$k$	$R^2$
45	0.053 75	0.928 2
65	0.059 19	0.961 2
80	0.063 91	0.995 5

### 3 结 论

1) 材料  $Mn_x/Ag_y-TiO_2-ACm-g-PAH$  的最佳制备工艺为:活化温度 650 °C,活化时间 120 min,PAH 接枝液浓度 11 mmol/L,缩水剂用量为活性炭质量的 2%,ACm 与  $Mn_x/Ag_y-TiO_2$  质量比为 20:1。

2) 材料  $Mn_x/Ag_y-TiO_2-ACm-g-PAH$  使用的最佳温度为 30 °C,一旦材料  $Mn_x/Ag_y-TiO_2-ACm-g-PAH$  中的 PAH 被甲醛击穿,活性炭对甲醛的富集作用只能为光催化提供缓冲和催化环境。材料经多次洗涤后,其自净化能力下降明显,经过 10 次清洗后,材料的自净化能力只有原来的 12%。

3) 材料  $Mn_x/Ag_y-TiO_2-ACm$  较单一的  $Mn_x/Ag_y-TiO_2$  和 ACm 的甲醛移除率都高。0.5 g 的  $Mn_x/Ag_y-TiO_2-ACm-g-PAH$  材料在 50 mL 不同甲醛浓度(3.2~25 mg/g)的甲醛溶液中的除甲醛能力都超过 99.5%。

4) 采用 X 射线光电子能谱与红外光谱对  $Mn_x/Ag_y-TiO_2-ACm-g-PAH$  表征结果表明 PAH 成功接枝到改性的活性炭表面,通过 Jade 软件分析可得  $Mn_x/Ag_y-TiO_2-ACm$  的晶型主要存在的形式为  $Ag_2Mn_3Ti_xO_4$  和  $AgMnTi_xO_4$ ,活化时间从 120 min 延长到 180 min 后,其锐钛矿  $TiO_2$  的质量分数从 62.4% 下降到 54.6%,金红石矿型质量分数从 11.4% 上升到 19.7%。

5) 扫描电镜照片显示  $Mn_x/Ag_y-TiO_2-ACm-g-PAH$  材料表面沉积众多 Mn 和 Ag 颗粒,且小金属颗粒被 PAH 包覆在活性炭表面,活性炭的微孔被负载物或负载物的包覆物所添堵,导致活性炭的大孔有效地被分割和消失。

6) 动力学研究表明,一级动力学模型在湿度大

于 65% 的条件下可很好地表现该材料降解甲醛的特征。

FZXB

#### 参考文献:

- [1] 冯雅妮,张梅,罗胜利,等.光催化除甲醛苕麻织物的低温复合制备[J].纺织学报,2017,38(12):106-110.  
FENG Yani,ZHANG Mei,LUO Shengli,et al. Low temperature bonding preparation of functionalized ramie fabrics for formaldehyde photocatalytic degradation[J]. Journal of Textile Research,2017,38(12):106-110.
- [2] 朱舜,姚玉元,林启松,等.活性炭纤维负载金属铂的制备及催化氧化甲醛[J].纺织学报,2014,35(2):1-5.  
ZHU Shun,YAO Yuyuan,LIN Qisong,et al. Catalytic oxidation of formaldehyde by activated carbon fibers supported platinum[J]. Journal of Textile Research,2014,35(2):1-5.
- [3] CORONADO JM,ZORN ME,TEJEDOR I,et al. Photocatalytic oxidation of ketones in the gas phase over  $TiO_2$  thin films: a kinetic study on the influence of water vapor[J]. Applied Catalysis B: Environmental,2003(43):329-344.
- [4] FUJISHIMA A,RAO T N,TRYK Da.  $TiO_2$  photocatalysts and diamond electrode[J]. Electrochimica Acta,2000(45):4683-4690.
- [5] 郑红,汤鸿霄,王怡中.有机污染物半导体多相光催化氧化机理及动力学研究进展[J].环境科学进展,1996,4(3):1-18.  
ZHENG Hong,TANG Hongxiao,WANG Yizhong. Research progress on oxidation mechanism and kinetics of semiconductor heterogeneous photocatalytic for organic pollutants[J]. Advance Environmental Science,1996,4(3):1-18.
- [6] 侯一宁,王安,王燕.二氧化钛-活性炭纤维复合材料净化室内甲醛污染[J].四川大学学报,2004(36):41-44.  
HOU Yining,WANG An,WANG Yan. Removing formaldehyde from indoor gas by  $TiO_2$ -active carbon fiber compound materials[J]. Journal of Sichuan University,2004(36):41-44.
- [7] ICHIURA H,KITAOKA T,TANAKA H. Removal of indoor pollutants under UV irradiation by a composite  $TiO_2$ -zeolite sheet prepared using a papermaking technique[J]. Chemosphere,2003(50):79-83.
- [8] MATSUO Y,NISHINO Y,FUKUTSUKA T,et al. Introduction of amino groups into the interlayer space of graphite oxide using 3-aminopropylethoxysilanes[J]. Carbon,2007(45):1384-1390.
- [9] MATSUO Y,NISHINO Y,FUKUTSUKA T,et al. Removal of formaldehyde from gas phase by silylated graphite oxidecontaining amino groups[J]. Carbon,2008(46):1162-1163.

(下转第124页)

- 性炭对模拟染料废水吸附效果 [J]. 纺织学报, 2017, 38(2): 146-151.
- MIAO Hongchao, CHEN Yuanyang, ZHAO Lianying, et al. Adsorption properties of oxide loaded wool activated carbon for simulated dye wastewater [J]. Journal of Textile Research, 2017, 38(2): 146-151.
- [21] 张耀辉, 涂勇, 唐敏, 等.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$ - $\text{MnO}_2$ / $\text{Al}_2\text{O}_3$  催化臭氧化催化剂的制备及表征 [J]. 中国环境科学, 2016, 36(10): 3003-3009.
- ZHANG Yaohui, TU Yong, TANG Min, et al. Preparation and characterization of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$ - $\text{MnO}_2$ / $\text{Al}_2\text{O}_3$  catalysts [J]. China Environmental Science, 2016, 36(10): 3003-3009.
- [22] 郭琳, 刘晨, 吴叶, 等.  $\text{MgO}$  催化臭氧化水中氨氮的研究 [J]. 工业水处理, 2017, 37(6): 48-51.
- GUO Lin, LIU Chen, WU Ye, et al. Study on the  $\text{MgO}$  catalytic ozonation of ammonia-nitrogen in water [J]. Industrial Water Treatment, 2017, 37(6): 48-51.
- [23] 陈一萍, 潘吉特. 碳纳米管/铁氧化物复合材料对模拟染料废水的吸附脱色效果 [J]. 纺织学报, 2016, 37(10): 89-93.
- CHEN Yiping, PAN Jite. Preparation of carbon nanotubes/iron oxide composite adsorbents for treatment of dye-containing wastewater [J]. Journal of Textile Research, 2016, 37(10): 89-93.
- [24] 吉强, 王晓, 戚俊然, 等. 光接枝丙烯酸棉纤维基  $\text{TiO}_2/\text{C}$  光催化剂的制备与光催化性 [J]. 纺织学报, 2017, 38(10): 75-80.
- JI Qiang, WANG Xiao, QI Junran, et al. Preparation and photocatalysis of acrylic acid grafted cotton cellulose-based  $\text{TiO}_2/\text{C}$  photocatalyst [J]. Journal of Textile Research, 2017, 38(10): 75-80.
- [25] XIE C, XU Z, YANG Q, et al. Enhanced photocatalytic activity of titania-silica mixed oxide prepared via basic hydrolyzation [J]. Materials Science & Engineering B, 2004, 112(1): 34-41.
- [26] 冯玥, 石文静, 谭德俊, 等. 活性炭催化臭氧化处理染料废水生化出水研究 [J]. 环境科学学报, 2013, 33(10): 2724-2729.
- FENG Yue, SHI Wenjing, TAN Dejun, et al. Tertiary purification of biologically-treated effluent of dye-making wastewater by activated carbon catalytic ozonation [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2013, 33(10): 2724-2729.
- [27] SANCHEZ P M, VON G U, RIVERA-UTRILLA J. Efficiency of activated carbon to transform ozone into  $\cdot\text{OH}$  radicals: influence of operational parameters [J]. Water Research, 2005, 39(14): 3189-3198.
- 纤维膜的制备及其催化氧化甲醛性能 [J]. 纺织学报, 2015, 36(5): 1-6.
- CHEN Renzhong, HU Yi, YUAN Jinghong, et al. Preparation of electrospun  $\text{MnO}_2$ /PAN nanofibers and catalytic oxidation on formaldehyde [J]. Journal of Textile Research, 2015, 36(5): 1-6.
- [15] 方晓明, 张正国, 陈清林. 具可见光活性的氮掺杂二氧化钛光催化剂 [J]. 化学进展, 2007, 19: 1282-1290.
- FANG Xiaoming, ZHANG Zhengguo, CHEN Qinglin. Nitrogen doped  $\text{TiO}_2$  photocatalysts with visible-light activity [J]. Progress in Chemistry, 2007, 19: 1282-1290.
- [16] TAMAI H, SHIRAKI K, SHIONO T, et al. Surface functionalization of mesoporous and microporous activated carbons by immobilization of diamine [J]. Journal of Colloid Interface Science, 2006(295): 299-302.
- [17] AMAMA PB, ITOH K, MURABAYASHI M. Photocatalytic cooxidation of trichloroethylene in humidified atmosphere [J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2001(176): 165-172.

(上接第 117 页)

- [10] 郑丹丹, 周建凤, 张光先, 等. 无甲醛衬布胶水的制备及其应用 [J]. 纺织学报, 2016, 37(1): 81-84.
- ZHENG Dandan, ZHOU Jianfeng, ZHANG Guangxian, et al. Preparation of formaldehyde free glue for lining and its application [J]. Journal of Textile Research, 2016, 37(1): 81-84.
- [11] SAEUNG S, BOONAMNUAYVITAVA V. Adsorption of formaldehyde vapor by amine-functionalized mesoporous silica materials [J]. Journal of Environmental Sciences, 2008(20): 379-84.
- [12] TANADA S, KAWASAKI N, NAKAMURA T, et al. Removal of formaldehyde by activated carbon containing amino groups [J]. Journal of Colloid Interface Science, 1999(214): 106-108.
- [13] 黄垒, 彭峰. 可见光光催化机理研究进展 [J]. 工业催化, 2007, 15(3): 5-9.
- HUANG Lei, PENG Feng. Researches in photocatalytic mechanism under visible-light [J]. Industry Catalyst, 2007, 15(3): 5-9.
- [14] 陈仁忠, 胡毅, 袁菁红, 等. 静电纺  $\text{MnO}_2$ /PAN 纳米