

功能材料

# 聚氨酯负载二元氧化物复合纤维膜的制备及其对甲醛的氧化作用

闫佳琪, 张逸凡, 蔡圣涵, 孙超钦, 黄锋林\*

(江南大学 教育部生态纺织品重点实验室, 江苏 无锡 214122)

**摘要:** 通过溶胶-凝胶法制备二氧化钛 ( $\text{TiO}_2$ ), 水热法制备  $\gamma$  型二氧化锰 ( $\gamma\text{-MnO}_2$ ), 以  $\text{TiO}_2/\gamma\text{-MnO}_2$ /热塑性聚氨酯 (TPU) 作为溶质,  $N,N$ -二甲基甲酰胺作为溶剂, 通过静电纺丝制得不同  $\text{TiO}_2$  和  $\gamma\text{-MnO}_2$  掺杂量的复合纤维膜, 在空气过滤的同时高效氧化甲醛。利用 SEM、TEM、XRD、 $\text{N}_2$  物理吸附脱附仪、FTIR 和 UV-Vis 对复合纤维膜的形貌、结构和氧化性能进行表征。结果表明, 温度为 40 °C, 经碘钨灯可见光照射后, 掺杂  $\text{TiO}_2$  和  $\gamma\text{-MnO}_2$  的质量分数为 8% 的复合纤维膜具有最好的持续氧化活性, 甲醛的转化率达到 90% 左右, 可在低温空气过滤条件下实现负载少量氧化物的复合纤维膜高效氧化甲醛。

**关键词:** 静电纺丝; 氧化物; 空气过滤; 氧化; 甲醛; 功能材料

中图分类号: X511; TQ340.64 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2022) 01-0095-06

## Preparation of polyurethane loaded binary oxides composite nanofibrous membranes and their oxidation for formaldehyde

YAN Jiaqi, ZHANG Yifan, CAI Shenghan, SUN Chaoqin, HUANG Fenglin\*

(Key Laboratory of Eco-Textiles, Ministry of Education, Jiangnan University, Wuxi 214122, Jiangsu, China)

**Abstract:** Titania ( $\text{TiO}_2$ ) and  $\gamma$  type manganese dioxide ( $\gamma\text{-MnO}_2$ ) were prepared by sol-gel and hydrothermal techniques, respectively. Polyurethane (TPU) composite nanofibrous membranes with different doping amount of  $\text{TiO}_2$  and  $\gamma\text{-MnO}_2$  by electrospinning using  $\text{TiO}_2$ ,  $\gamma\text{-MnO}_2$  and thermoplastic polyurethane (TPU) as solute and  $N,N$ -dimethylformamide as solvent. The composite nanofibrous membranes were used to oxidize formaldehyde when the air was filtered. The morphology, structure and oxidation performance of composite fiber membranes were characterized by SEM, TEM, XRD, physical adsorption and desorption instrument, FTIR and UV-Vis. The results demonstrated that the composite nanofibrous membrane containing 8% (mass fraction)  $\text{TiO}_2$  and  $\gamma\text{-MnO}_2$  nanoparticles had the best oxidation activity at 40 °C, and the formaldehyde conversion reached about 90%. The oxidation of formaldehyde could be efficiently catalyzed by a composite nanofibrous membrane loaded a little amount of oxides under low temperature air filtration.

**Key words:** electrospinning; oxides; airfiltration; oxidation; formaldehyde; functional materials

甲醛是室内污染的重要来源之一, 其不仅会刺激人们的眼睛、呼吸系统、中枢神经系统和心血管系统, 甚至会导致癌症<sup>[1]</sup>。因此, 对甲醛的去除一直是空气净化领域研究的热点。

目前, 国内外研究的室内空气净化方法包括: 通风换气法<sup>[2]</sup>、植物吸收法<sup>[3]</sup>、吸附法<sup>[4]</sup>、光催化法<sup>[5]</sup>

和催化氧化法<sup>[6]</sup>。催化氧化技术能够将甲醛转化为无毒的二氧化碳和水, 解决了目前商业化应用最广泛的活性炭吸附法易饱和、产生二次污染等问题。但单一氧化物在室温环境中的氧化效率低, 如  $\gamma\text{-MnO}_2$ , 其具有较大的比表面积和均匀的球状结构, 但甲醛转化率为 90% 时的温度仍高于 100 °C<sup>[7]</sup>; 光

收稿日期: 2021-06-04; 定用日期: 2021-09-09; DOI: 10.13550/j.jxhg.20210564

基金项目: 江苏省重点研发项目 (BE2017060); 博士后特别资助项目 (169483)

作者简介: 闫佳琪 (1997—), 女, 硕士生。联系人: 黄锋林 (1979—), 男, 教授, E-mail: flhuang@jiangnan.edu.cn。

催化剂  $\text{TiO}_2$  需要在紫外光条件下才能发挥作用, 限制了其在日常生活中的应用<sup>[5]</sup>。因此可以将二者结合起来, 达到协同氧化甲醛的目的。然而, 氧化物粉体在实际使用过程中易损失、易团聚, 限制了其循环使用性。因此, 找到成本低、低温氧化效率高、耐久性好的除甲醛技术仍然是一个挑战。

近年来, 纤维过滤在空气净化领域的研究成为了新的热点, 其核心在于通过复合纤维膜筛分空气中的气体颗粒<sup>[8]</sup>。由静电纺丝技术制得的复合纤维膜具有比表面积大、孔隙结构立体等优点, 是极具潜力的过滤材料。目前已有研究将热塑性聚氨酯 (TPU) 纤维膜用于过滤超细颗粒  $\text{PM}_{0.1}$ , 达到净化空气的目的, 但无法有效分解空气中的甲醛<sup>[9]</sup>。基于此, 本文设想结合 TPU 纤维膜提高二元金属氧化物的循环使用性, 以期得到一种持续高效净化空气并有效分解甲醛的技术。

本文运用静电纺丝技术, 选取 TPU 为基底, 掺杂微量  $\text{TiO}_2$  和  $\gamma\text{-MnO}_2$  制备了 TPU 复合纤维膜, 对其物理化学性质进行表征, 采用自建空气模拟实验装置进行复合纤维膜过滤及去除甲醛性能的评价, 并考察了  $\text{TiO}_2$  和  $\gamma\text{-MnO}_2$  掺杂量、光照时间和温度对复合纤维膜除甲醛效果的影响机理。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

TPU 弹性体粒料, AR, 常州顺祥新材料有限公司。钛酸四丁酯 ( $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Ti}$ )、盐酸 (HCl)、无水乙醇、高锰酸钾 ( $\text{KMnO}_4$ )、 $N,N$ -二甲基甲酰胺 (DMF)、乙酰丙酮, 质量分数 40% 的甲醛溶液、冰乙酸、乙酸铵, AR, 国药集团上海化学试剂有限公司。硫酸锰、氯化钡, AR, 北京伊诺凯科技有限公司。

碘钨灯, 常州华德新材料科技有限公司; JEM-2100 型透射电子显微镜, 日本 JEOL 公司; D2PHASER 型 X 射线衍射仪, 德国 Bruker AXS 有限公司; TRISTAR 3020 型全自动比表面积物理吸附仪, 美国 Micromeritics 仪器有限公司; Nicolet iS 10 型傅里叶变换红外光谱仪, 中国赛默飞世尔科技有限公司; RCH-168 型空气检测仪, 锐巢万联科技 (武汉) 有限公司; LZC-H 型滤料综合性能测试台, 苏州华达仪器设备有限公司; UV-1200 紫外-可见分光光度计, 上海美谱达有限公司。

### 1.2 $\text{TiO}_2$ 及 $\gamma\text{-MnO}_2$ 的制备

参照文献<sup>[5]</sup>的方法制得  $\text{TiO}_2$ 。参照文献<sup>[6]</sup>的方法制得  $\gamma\text{-MnO}_2$ 。

### 1.3 $\text{TiO}_2/\gamma\text{-MnO}_2/\text{TPU}$ 纳米纤维膜的制备

在 5 个 100 mL 蓝盖瓶中均加入 20 mL DMF 溶液, 再加入 4.39 g TPU 颗粒, 制得纺丝液 a。将纺丝液 a 在常温下于磁力搅拌器上搅拌 48 h, 待纺丝液 a 均匀透明后, 分别加入质量分数为 0%、3%、5%、8%、10% 的纳米粒子  $\text{TiO}_2$  和  $\gamma\text{-MnO}_2$ , 对应的  $\text{TiO}_2$  质量为 0、0.72、1.23、2.03、2.59 g, 且  $m(\text{TiO}_2) : m(\gamma\text{-MnO}_2) = 1 : 1$ , 经搅拌 48 h、超声 2 h 后得到纺丝液 b, 再用纺丝液 b 进行纺丝。纺丝参数为: 喷丝口与接收滚筒间施加电压 18 kV, 速度为 0.8 mL/h, 间距为 16 cm, 纺丝时间约 4 h。纺丝完成后, 将纺丝膜置于 60 °C 真空烘箱中烘干 5 h, 使残留的溶剂完全挥发。将得到的静电纺丝膜记为 TM/TPU- $X$ , 其中  $X$  为纤维膜中掺杂的  $\text{TiO}_2$  和  $\gamma\text{-MnO}_2$  的质量分数。

### 1.4 结构表征

采用 SEM、TEM 观察复合纤维膜的形貌以及  $\text{TiO}_2$ 、 $\gamma\text{-MnO}_2$  在纤维膜中的分布状态; 用 XRD 对  $\text{TiO}_2$ 、 $\gamma\text{-MnO}_2$  以及复合纤维膜进行物相分析, 判断是否成功合成和掺杂; 采用物理吸附仪测定复合纤维膜的比表面积和孔径分布; 用傅里叶变换红外光谱仪对反应前后的复合纤维膜进行表征。

### 1.5 性能测试

#### 1.5.1 复合纤维膜过滤及去除甲醛性能测试

室温下, 进行不同  $\text{TiO}_2$  和  $\gamma\text{-MnO}_2$  掺杂量的复合纤维膜的过滤及去除甲醛性能评价。自建空气模拟实验装置和实物图如图 1 所示。在体积为 1  $\text{m}^3$  的密闭立方体空间中, 在烧杯 1 中加入 10 mL 0.1 g/L 的甲醛水溶液, 通过加热装置 2 使其完全挥发。将质量为 0.4 g、面积为 16  $\text{cm}^2$  的复合纤维膜 3 固定在圆柱管的一端, 同时用碘钨灯模拟可见光照射。开启抽风机 4, 风量为 90  $\text{m}^3/\text{h}$ 。利用环境温度和室内空气控制反应温度为 20 °C, 反应时长为 2 h。实时记录空气检测仪 5 显示的  $\text{PM}_{2.5}$ 、 $\text{PM}_{10}$ 、甲醛的浓度。根据标准 GB/T 38413—2019 借助滤料综合性能测试台, 得到其过滤阻力值<sup>[10]</sup>。

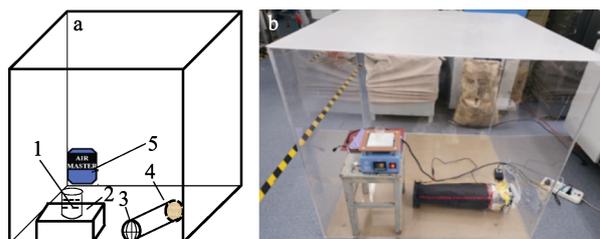


图 1 净化甲醛空气模拟示意图 (a) 及实物图 (b)  
Fig. 1 Schematic diagram (a) and device diagram (b) of air purification of formaldehyde

### 1.5.2 复合纤维膜对甲醛溶液氧化性能评价

为便于探究复合纤维膜对甲醛的氧化机理, 排除纤维膜的过滤作用, 且更好地控制反应条件, 参照标准 GB/T 15516—1995 进行了溶液体系下不同光照时间、温度条件下氧化甲醛的代替实验<sup>[11]</sup>。将与 1.5.1 节中相同质量、面积的 TM/TPU-8% 纤维膜悬挂于 500 mL 的密闭三颈烧瓶中。向烧瓶中注入 5 mL 0.1 mg/L 的甲醛水溶液, 塞紧橡胶塞, 加热使溶液完全挥发, 同时用碘钨灯照射, 控制反应温度为 0、10、20、30、40 °C。经不同反应时间后, 向三颈烧瓶中注入重蒸馏水 50 mL, 静置 30 min 后, 用离心管收集烧瓶中的溶液。再向离心管中加入 2 mL 配制好的乙酰丙酮溶液后摇匀, 置于 60 °C 恒温水浴中静置 20 min, 冷却后通过紫外-可见分光光度计在 414 nm 波长测得吸光度, 依据乙酰丙酮分光光度法换算得到甲醛转化率<sup>[12]</sup>。将经过不同可见光光照时间的 TiO<sub>2</sub>、 $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> 和 TM/TPU-8% 纤维膜分别记为 TiO<sub>2</sub>-Y、 $\gamma$ -MnO<sub>2</sub>-Y 和 TM/TPU-8%-Y, 其中 Y 为光照时间 (单位 h)。

### 1.5.3 复合纤维膜的循环稳定性能测试

向烧杯中加入与 1.5.1 节中等体积、质量浓度的甲醛溶液, 将 0.4 g、16 cm<sup>2</sup> 的 TM/TPU-8% 纤维膜置于圆柱管一端, 经碘钨灯照射, 在 40 °C 的环境中连续反应 10 次, 每次均为 5 h。每次实验完成后向烧杯中重新注入等量的甲醛溶液。根据空气检测仪显示的反应前后甲醛的质量浓度计算甲醛转化率。

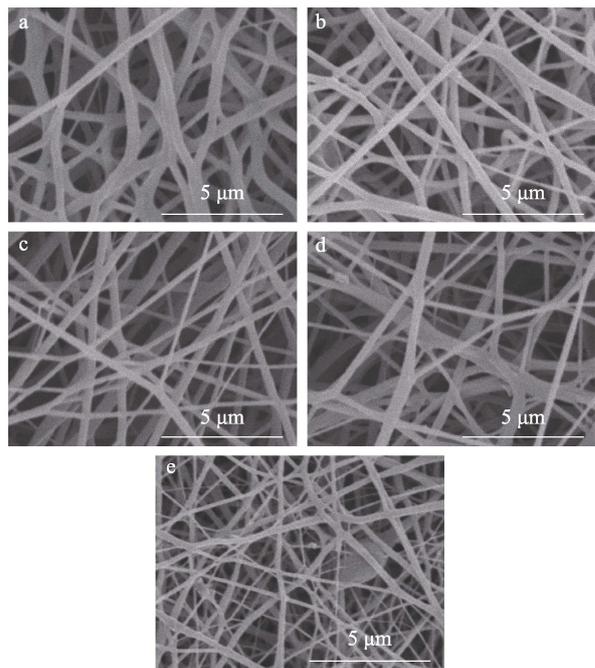
## 2 结果与讨论

### 2.1 表征分析

#### 2.1.1 形貌分析

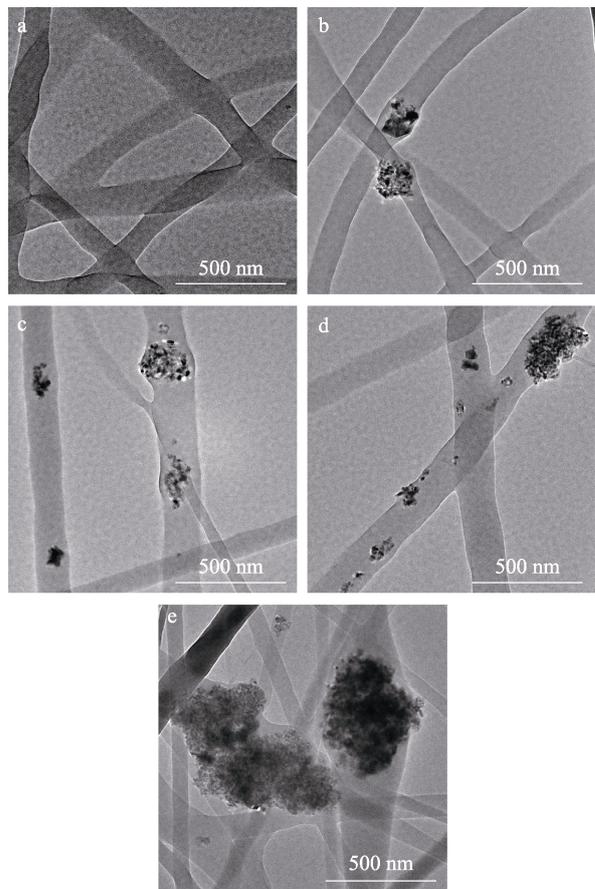
不同 TiO<sub>2</sub> 和  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> 掺杂量复合纤维膜的 SEM 图如图 2 所示。由图 2 可观察到纤维形成连续交叉的网状, 表面相对光滑。TM/TPU-0、TM/TPU-3%、TM/TPU-5% 及 TM/TPU-8% 纤维膜中纤维直径分布较均匀, 大约为 290 nm; 但当 TiO<sub>2</sub> 和  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> 的负载量增加后, TM/TPU-10% 复合纤维膜中出现了明显的串珠结构, 可能是由于 TiO<sub>2</sub> 和  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> 掺杂量的增加使其在纤维内部发生团聚, 导致一部分纤维变粗, 纤维均匀度下降<sup>[13]</sup>。

不同 TiO<sub>2</sub> 和  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> 掺杂量复合纤维膜的 TEM 图如图 3 所示。由图 3 可知, TiO<sub>2</sub> 和  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> 的掺杂量较少时, 粒子在纤维内部分布较为均匀, 但随着 TiO<sub>2</sub> 和  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> 掺杂量的逐步增加, 粒子在纤维内部团聚加重, 部分纤维直径增大, 粗细不均。因此, TiO<sub>2</sub> 和  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> 的掺杂量对复合纤维膜过滤甲醛的效率影响较大, 掺杂量少, 达不到理想的去除效果; 掺杂量过多, 又会使其在纤维内团聚, 不利于氧化反应的进行。



a—0; b—3%; c—5%; d—8%; e—10%

图 2 不同 TiO<sub>2</sub> 和  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> 掺杂量复合纤维膜的 SEM 图  
Fig. 2 SEM images of composite nanofibrous membranes with different doping amount of TiO<sub>2</sub> and  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub>



a—0; b—3%; c—5%; d—8%; e—10%

图 3 不同 TiO<sub>2</sub> 和  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> 掺杂量复合纤维膜的 TEM 图  
Fig. 3 TEM images of composite nanofibrous membranes with different doping amount of TiO<sub>2</sub> and  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub>

### 2.1.2 XRD 分析

TiO<sub>2</sub>、γ-MnO<sub>2</sub> 和 TM/TPU-8% 复合纤维膜的 XRD 图如图 4 所示。

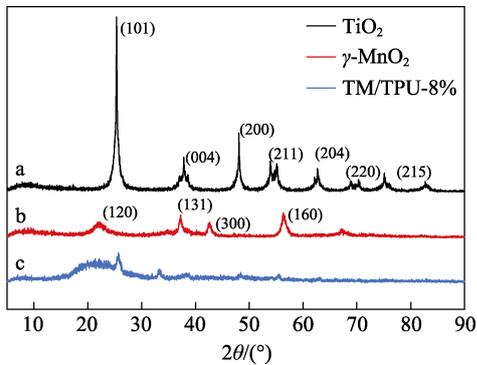


图 4 TiO<sub>2</sub>、γ-MnO<sub>2</sub> 与 TM/TPU-8% 复合纤维膜的 XRD 谱图  
Fig. 4 XRD images of TiO<sub>2</sub>, γ-MnO<sub>2</sub> and TM/TPU-8% composite nanofibrous membrane

图 4 中，曲线 a 出现了对应锐钛矿相 TiO<sub>2</sub> 的 (101)、(004)、(200)、(211)、(204)、(220)、(215) 晶面衍射峰，并且未显示出其他杂峰，证实了锐钛矿相 TiO<sub>2</sub> 的成功合成，且纯度较高<sup>[5]</sup>。曲线 b 中，位于 2θ=22.1°、37.0°、42.0° 和 56.7° 处的衍射峰分别对应 γ-MnO<sub>2</sub>(JCPDS 14-0644) 的 (120)、(131)、(300)、(160) 晶面<sup>[6]</sup>。除此之外，曲线 c 中同时出现了 TiO<sub>2</sub> 以及 γ-MnO<sub>2</sub> 的特征峰，证明了 TiO<sub>2</sub> 和 γ-MnO<sub>2</sub> 在 TM/TPU-8% 纤维膜中的成功掺杂。但由于在纺丝过程中，粒子的掺杂量较少，故在 TM/TPU-8% 纤维膜的 XRD 图中，TiO<sub>2</sub> 和 γ-MnO<sub>2</sub> 对应的特征峰强度较弱。

### 2.1.3 比表面积及孔径分布分析

不同 TiO<sub>2</sub> 和 γ-MnO<sub>2</sub> 掺杂量复合纤维膜的 N<sub>2</sub>-吸附脱附等温线和孔径分布图如图 5 所示。

图 5a 中的所有曲线均显示出典型的 IV 型等温线，并且伴随 H<sub>3</sub> 型滞后环，证明所有复合纤维膜都含有中孔结构。由图 5b 可知，孔径集中分布在 2~6 nm。除此之外，TM/TPU-8% 复合纤维膜的性质最好，比表面积为 3.7 m<sup>2</sup>/g，孔容为 0.004223 cm<sup>3</sup>/g。但 TM/TPU-10% 纤维膜的各项性能有所下降。虽然相比于无机粉体比表面积较小，但与常规过滤材料相比，纤维膜具有较大的比表面积，为氧化甲醛的同时过滤空气提供了良好的条件<sup>[14]</sup>。

### 2.1.4 红外光谱分析

图 6 为反应前后 TM/TPU-8 复合纤维膜的红外谱图。图 6 中，3326 和 1595 cm<sup>-1</sup> 处为羟基 (—OH) 的伸缩振动峰，—OH 峰反应后变窄变尖锐，可知在氧化甲醛的过程中需要消耗大量的 —OH。1425 cm<sup>-1</sup> 处是氧化反应中的初级中间体二氧亚甲基 (CH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, DOM) 的拉伸振动峰，氧化反应后其峰强度变大，说明 HCHO 与表面活性氧或 —OH 基团作用后会不断

生成 DOM。1640 cm<sup>-1</sup> 处是由甲酸盐 (HCOO<sup>-</sup>) 的 C—H 伸缩振动引起，1374 cm<sup>-1</sup> 处归因于 COO<sup>-</sup> 的伸缩振动<sup>[15]</sup>。1458 cm<sup>-1</sup> 处为碳酸盐 (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) 的伸缩振动峰，氧化反应后变高，说明反应过程中会生成大量的碳酸盐。2338 cm<sup>-1</sup> 处为 CO<sub>2</sub> 的特征峰，但反应前后峰值变化不明显，可能是由于在反应开始前，反应装置中已经存在部分 CO<sub>2</sub>。

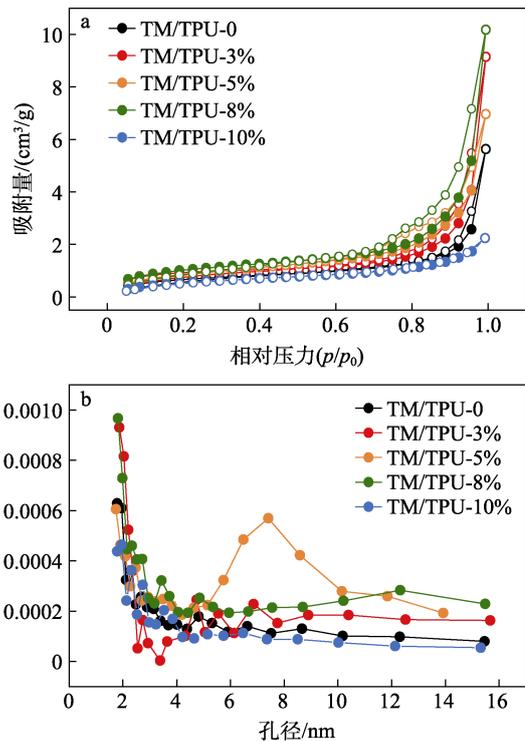


图 5 不同 TiO<sub>2</sub> 和 γ-MnO<sub>2</sub> 掺杂量的复合纤维膜的 N<sub>2</sub>-吸附脱附曲线 (a) 及孔径分布图 (b)

Fig. 5 N<sub>2</sub>-adsorption desorption curves (a) and pore diameter distribution (b) of composite nanofibrous membranes with different doping amount of TiO<sub>2</sub> and γ-MnO<sub>2</sub>

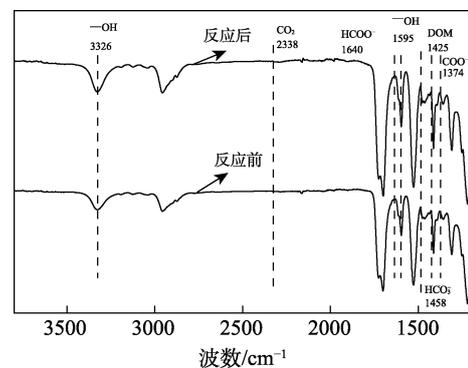


图 6 反应前后 TM/TPU-8% 复合纤维膜的红外谱图  
Fig. 6 FTIR spectra of TM/TPU-8% composite nanofibrous membrane before and after reaction

## 2.2 复合纤维膜过滤及去除甲醛性能分析

不同 TiO<sub>2</sub> 和 γ-MnO<sub>2</sub> 掺杂量的复合纤维膜在 20 °C 反应 2 h 过滤及去除甲醛的性能如表 1 所示。

表 1 可见光照 2 h 后不同 TiO<sub>2</sub> 和  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> 掺杂量的复合纤维膜过滤及去除甲醛的性能Table 1 Performance of composite nanofibrous membranes with different doping amount of TiO<sub>2</sub> and  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> filtration and removal formaldehyde after 2 h under visible light irradiation

TiO <sub>2</sub> 、 $\gamma$ -MnO <sub>2</sub> 掺杂量/%	过滤 阻力/Pa	反应前质量浓度			反应后质量浓度			过滤效率/%		
		PM <sub>2.5</sub> / ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	PM <sub>10</sub> / ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	HCHO/ ( $\text{mg}/\text{m}^3$ )	PM <sub>2.5</sub> / ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	PM <sub>10</sub> / ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	HCHO/ ( $\text{mg}/\text{m}^3$ )	PM <sub>2.5</sub>	PM <sub>10</sub>	HCHO
0	45.60	32.46	46.14	2.00	0.013	0.005	0.07	99.96	99.99	96.5
3	44.02	32.46	46.14	2.00	0.016	0.009	0.06	99.95	99.98	97.0
5	45.21	32.46	46.14	2.00	0.019	0.014	0.04	99.94	99.97	98.0
8	46.09	32.46	46.14	2.00	0.016	0.009	0.02	99.95	99.98	99.0
10	46.77	32.46	46.14	2.00	0.019	0.014	0.05	99.94	99.97	97.5

注: 过滤效率/%=(1-反应后质量浓度/反应前质量浓度)×100。

由表 1 可知, 不同 TiO<sub>2</sub> 和  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> 掺杂量的复合纤维膜对颗粒物的过滤效率均达到 99.9% 以上, 过滤阻力为 45 Pa 左右, 且符合国标对室内甲醛的质量浓度低于  $8 \times 10^{-8}$  g/L 的要求<sup>[16-17]</sup>。TM/TPU-8% 复合纤维膜对甲醛的过滤效果最好, 进一步增加 TiO<sub>2</sub> 和  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> 的掺杂量时, 过滤效率有微弱下降趋势, 可能是由于 TiO<sub>2</sub> 和  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> 在纤维膜中团聚, 导致部分孔隙堵塞, 减弱了复合纤维膜的过滤性能。因此, 8% 的掺杂量为最优选择。

### 2.3 复合纤维膜对甲醛溶液氧化性能评价

不同可见光照射时间、反应温度下, TiO<sub>2</sub>、 $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> 及 TM/TPU-8% 复合纤维膜对甲醛转化率的影响如图 7 所示。

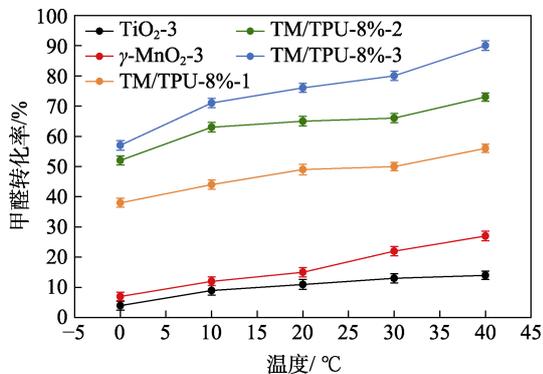


图 7 不同可见光照射时间、温度下 TiO<sub>2</sub>、 $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> 及 TM/TPU-8% 复合纤维膜氧化甲醛的效率

Fig. 7 Oxidation efficiency of formaldehyde by TiO<sub>2</sub>,  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> and TM/TPU-8% composite nanofibrous membrane at different time and temperature under visible light irradiation

虽然有文献表明 TiO<sub>2</sub> 在紫外光条件下有较好的光催化性能<sup>[5]</sup>, 但从图 7 可知, 单一的 TiO<sub>2</sub> 或  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub>, 在可见光条件下氧化甲醛的效果较差, 温度为 40 °C 时, 甲醛转化率仅为 14% 和 27%。 $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> 能吸收可见光波长范围内的入射光子, 并将其价带上的光生电子直接传递到 TiO<sub>2</sub> 的导带上, 解决了 TiO<sub>2</sub> 无法吸收可见光波长范围内的入射光子, 导致价带上的电子无法跃迁至导带上发挥催化作用的问题, 使得

TiO<sub>2</sub> 在可见光条件下也能氧化甲醛。因此, 当光照时间延长时, 促使导带上更多的电子与 O<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O 持续发生作用, 生成的具有强氧化性的氢氧自由基和超氧离子自由基更多, 即甲醛的转化率更高<sup>[18]</sup>。光照时间的延长及温度的升高使 TiO<sub>2</sub> 表面不断生成自由基, 加快了对消耗的一OH 和活性氧物种的补充。同时又反向促进  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> 将更多的光生电子传递到 TiO<sub>2</sub> 的导带上, 使 TiO<sub>2</sub> 与  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> 之间的协同促进作用增强, 推动了反应的持续进行。

### 2.4 复合纤维膜的循环稳定性

TM/TPU-8% 复合纤维膜过滤及去除甲醛的循环稳定性如图 8 所示。

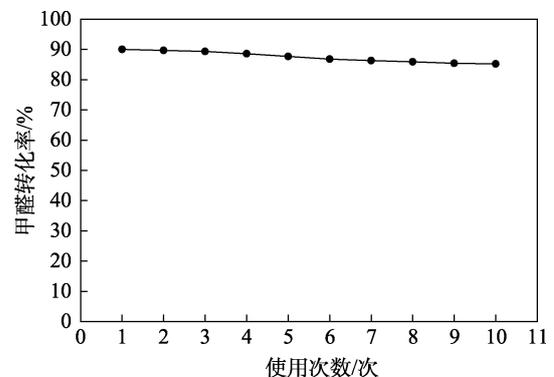


图 8 TM/TPU-8% 复合纤维膜过滤及去除甲醛的循环稳定性

Fig. 8 Cyclic stability of filtration and removal formaldehyde by TM/TPU-8% composite nanofibrous membrane

由图 8 可知, 反应温度为 40 °C, 反应时间为 5 h, 甲醛转化率达到 90% 左右。在反应 50 h 后, 甲醛转化率下降为 83.2%。同时, 复合纤维膜在 90 m<sup>3</sup>/h 的风量下, 经 50 h 的连续反应后仍能稳定使用。以上数据表明复合纤维膜具有优异的循环稳定性。

## 3 结论

通过将少量 TiO<sub>2</sub>、 $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> 与 TPU 溶于 DMF, 由静电纺丝法制得不同 TiO<sub>2</sub> 和  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> 掺杂量的复合纤维膜, 借助光催化剂 TiO<sub>2</sub> 与强氧化剂  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub>

的协同作用使过滤和氧化甲醛同时进行。随着可见光照射时间的延长、反应温度的升高,复合纤维膜去除甲醛的效率加快。TM/TPU-8%复合纤维膜的过滤效果最好,对 PM<sub>2.5</sub>、PM<sub>10</sub> 的过滤效率均达 99.9% 以上;去除甲醛的效率较高,在 40 °C 时甲醛的转化率达 90% 左右,且循环稳定性优异,经过 50 h 的循环使用后,甲醛转化率仍能达到 83% 以上。本文通过在复合纤维膜中掺杂少量的金属氧化物达到持续分解甲醛的目的,且不会产生有害的副产物或二次污染,解决了活性炭吸附法存在的问题,为纤维膜在低温可见光条件下过滤空气的同时高效氧化甲醛提供了新方向。

### 参考文献:

- [1] HUANG Y, LIU Y, WANG W, *et al.* Oxygen vacancy-engineered  $\delta$ -MnO<sub>2</sub>/activated carbon for room-temperature catalytic oxidation of formaldehyde[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 278: 119294.
- [2] SONG X (宋祥). The research about ventilation and indoor pollution in residential buildings in severe cold climate regions of China[D]. Tianjin: Tianjin University (天津大学), 2018.
- [3] YAN S R (闫生荣), TAN W W (谭维维), YANG C H (杨春和), *et al.* Research progress on purification of formaldehyde pollution by indoor ornamental plants[J]. *Biology Teaching (生物学教学)*, 2012, 37(5): 48-50.
- [4] LE Y, GUO D P, CHENG B, *et al.* Bio-template-assisted synthesis of hierarchically hollow SiO<sub>2</sub> microtubes and their enhanced formaldehyde adsorption performance[J]. *Applied Surface Science*, 2013, 274: 110-116.
- [5] WANG H X (王红侠), TANG L (汤亮). Preparation of anatase TiO<sub>2</sub> nano-particle by sol-gel method and its photocatalytic properties[J]. *Hot Working Technology (热加工工艺)*, 2013, 42(4): 28-30.
- [6] LIN H Q (林慧琪). Study on formaldehyde catalytic performance of nano manganese dioxide composites[D]. Heifei: Heifei University of Technology (合肥工业大学), 2018.
- [7] ZHANG J H, LI Y B, WANG L, *et al.* Catalytic oxidation of formaldehyde over manganese oxides with different crystal structures [J]. *Catalysis Science & Technology*, 2015, 5(4): 2305-2313.
- [8] GUO Y L, WEN M C, LI G Y, *et al.* Recent advances in VOC elimination by catalytic oxidation technology onto various nanoparticles catalysts: A critical review[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 281: 119447.
- [9] CHEN R W, ZHANG H, WANG M Y, *et al.* Thermoplastic polyurethane nanofiber membrane based air filters for efficient removal of ultrafine particulate matter PM<sub>0.1</sub>[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2020, 4(1): 182-189.
- [10] State Administration for Market Regulation, Standardization Administration. Textiles-test methods for filtration of particulate matter: GB/T 38413—2019[S]. Beijing: China Standard Press (中国标准出版社), 2019: 6-7.
- [11] Ministry of Environmental Protection of the People's Republic of China. Air quality—determination of formaldehyde—acetylacetone spectrophotometric method: GB/T 15516—1995[S]. Beijing: China Standard Press (中国标准出版社), 1995: 127-131.
- [12] SHENG F X (盛凤翔). Study on oxidation of organic pollutants catalyzed by activated carbon fiber supported cobalt phthalocyanine [D]. Hangzhou: Zhejiang Sci-Tech University (浙江理工大学), 2011.
- [13] YUAN W J (袁文俊), ZHOU Y M (周勇敏). Reasons for aggregation of nanoparticles and solutions[J]. *Materials Reports (材料导报)*, 2008, 22(S3): 59-61.
- [14] LI M (李曼), FENG Q (凤权), WU D S (武丁胜), *et al.* Preparation and property of PAN-PVP nanofiber/viscose spunlace nonwoven composite[J]. *New Chemical Materials (化工新型材料)*, 2020, 48(8): 137-140,145.
- [15] CHEN H X, ZHANG R D, WANG H, *et al.* Encapsulating uniform Pd nanoparticles in TS-1 zeolite as efficient catalyst for catalytic abatement of indoor formaldehyde at room temperature[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 278: 119311.
- [16] Ministry of Environmental Protection of the People's Republic of China, General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China. Ambient air quality standards: GB/T 3095—2012[S]. Beijing: China Environmental Science Press (中国环境科学出版社), 2012: 3-5.
- [17] The State Bureau of Quality and Technical Supervision. Hygienic standard for formaldehyde in indoor air of house: GB/T16127—1995[S]. Beijing: China Standard Press (中国标准出版社), 1995: 1.
- [18] NING W W (宁伟伟). The preparation of TiO<sub>2</sub> nanofiber and photocatalysis functions for the degradation of formaldehyde[D]. Shanghai: Donghua University (东华大学), 2017.
- [9] YU Z J (俞臻杰), ZHANG G H (张冠华), CUI G M (崔国民), *et al.* Fabrication of novel nano phase change emulsion with low supercooling and enhanced thermal conductivity[J]. *Journal of Engineering for Thermal Energy and Power (热动力工程)*, 2010, 35(10): 146-166.
- [11] WANG F X, FANG X N, ZHANG Z G. Preparation of phase change material emulsions with good stability and little supercooling by using a mixed polymeric emulsifier for thermal energy storage[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2018, 176(6): 381-390.
- [12] CHEN J, ZHANG P. Preparation and characterization of nano-sized phase change emulsions as thermal energy storage and transport media[J]. *Apply Energy*, 2017, 190(7): 868-879.
- [13] HUANG M J, EAMES P C, MCCORMACK S, *et al.* Microencapsulated phase change slurries for thermal energy storage in a residential solar energy system[J]. *Renewable Energy*, 2011, 36(11): 2932-2939.
- [14] WANG L (王亮), WANG T (王涛), LIN G P (林贵平). Analysis of heat dissipation performance of liquid cooling suit using latent heat functional thermal fluid[J]. *Aerospace Medicine and Medical Engineering (航天医学与医学工程)*, 2011, 24(3): 186-190.
- [15] SABBABH R, FARID M M. Micro-channel heat sink with slurry of water with micro-encapsulated phase change material: 3D-numerical study[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2008, 29(2): 445-454.
- [16] RAJABIFAR B, SEYF H R, ZHANG Y, *et al.* Flow and heat transfer in micro pin fin heat sinks with nano-encapsulated phase change materials[J]. *Journal of Heat Transfer*, 2016, 138(6): 1-8.
- [17] ZHAO W L (赵文亮), YAN A J (闫爱军), FU J H (付纪华). Study on water quality control index of internal cooling water in HVDC converter valve[J]. *Shaanxi Electric Power (陕西电力)*, 2014, 42(8): 76-81.
- [18] LI G X (李国兴), JIANG Z Q (姜子秋). Requirement and control of internal cooling water quality of convertor valve[J]. *Heilongjiang Electric Power (黑龙江电力)*, 2013, 35(6): 542-545.
- [19] ZHOU H (周辉). Insulation characteristics of combined gases[J]. *High Voltage Apparatus (高压电器)*, 2003, 39(5): 13-19.
- [20] WANG Y (王悦). Insulation characteristics of SF<sub>6</sub>N<sub>2</sub> gas mixture in low temperature environment[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology (哈尔滨工业大学), 2016.
- [21] ZHU J Y (朱皆悦). Comparative analysis on water cooling system of HVDC transmission valve[D]. Beijing: North China Electric Power University (华北电力大学), 2014.
- [22] YANG S M (杨世铭), TAO W Q (陶文铨). Heat transfer[M]. 4th Edition. Beijing: Higher Education Press (高等教育出版社), 2006: 33-60.

(上接第 94 页)