

DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20160125.002

还原氧化石墨烯/MnO₂ 气凝胶对甲醛的去除

李传宝, 刘海辉, 苗锦雷, 张兴祥*

(天津工业大学 材料科学与工程学院, 天津 300387)

摘要: 为制备新型高效去除甲醛材料, 采用水热法制备了还原氧化石墨烯(RGO)/MnO₂ 气凝胶, 通过 SEM、TEM、TGA、XPS 和 BET 对 RGO/MnO₂ 气凝胶的形态结构及性能进行了表征, 并研究了 RGO/MnO₂ 气凝胶对甲醛的去除能力。结果表明: 在 RGO/MnO₂ 气凝胶的前驱体中, 氧化石墨烯(GO)为单层二维纳米材料; MnO₂ 气凝胶由 MnO₂ 纳米线组成, MnO₂ 纳米线的直径在 40 nm 左右, 长度达 5 μm 以上, 且属于隐钾锰矿型结构。RGO/MnO₂ 气凝胶是一种由片状材料组成的具有三维多孔结构的材料, 该片状材料是由均匀分布的 RGO 纳米片和 MnO₂ 纳米线组成的, RGO 将 MnO₂ 纳米线隔开, 起到隔板的作用, 使 MnO₂ 纳米线在 RGO 中均匀分布。RGO/MnO₂ 气凝胶在 100 °C 以下具有良好的热学稳定性。RGO/MnO₂ 气凝胶对低浓度甲醛具有较好的去除能力, 去除率为 62.5%, 与 MnO₂ 气凝胶相比, 相同条件下 RGO/MnO₂ 气凝胶对甲醛的去除率提高了 30.0%, 证实 RGO 有助于提高 MnO₂ 对甲醛的去除能力。

关键词: 水热法; 还原氧化石墨烯/MnO₂; 气凝胶; 甲醛; 去除

中图分类号: TQ129 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2016)12-2831-09

甲醛(HCHO)是众所周知的一种致癌物质, 具有较高的毒性, 对人体的嗅觉、肺、肝和免疫功能都会造成很大的危害^[1]。因此, 在室内环境治理中, 室内甲醛的治理一直是人们关注的重点。室内甲醛的去除方法主要包括物理吸附法^[2]、光催化氧化法^[3]和多相催化氧化法^[4]。其中, 多相催化氧化法由于其较高的催化效率且在使用上无需附加条件等优势, 一直是甲醛去除研究中的重点。

MnO₂ 是一种常见的固体多相催化氧化材料, 常用于催化降解有机化合物^[5], 特别是用于挥发性有机化合物的降解^[6]。Chen 等^[7]通过水热法和共沉淀法制备了[1×1]、[2×2]和[3×3] 3种隧道结构的 MnO₂, 并研究了它们对甲醛的催化降解性能, 结果表明[2×2]隧道结构的隐钾锰矿型 MnO₂ 由于其隧道有效直径为 0.260 nm, 与甲醛分子的动力学直径 0.243 nm 十分接近, 所以对甲醛具有最佳的催化降解性能。2012 年, Jung 等^[8]将由 K₂SO₄、K₂S₂O₈ 和 MnSO₄·H₂O 配制而成的饱和溶液水热还原, 得到具有三维结构的 MnO₂, 但是

这种三维材料由于结构紧密, 内部的 MnO₂ 无法被充分利用, 极大地限制了其在催化方面的应用。另外, MnO₂ 通常以粉末形式存在, 因此极易团聚并造成粉尘污染。为解决这个问题, 近年来研究人员将 MnO₂ 负载于活性炭等多孔材料中, 达到了较好的效果, 但这种做法最大的缺陷是 MnO₂ 负载量低^[9]。

三维石墨烯具有三维多孔的网状结构, 比表面积高, 表面传质、导热和导电性能好, 同时其对所负载的活性成分具有电子改性作用, 是一种理想的催化剂载体材料。Adhikari 等^[10]将氧化石墨烯(Graphene Oxide, GO)凝胶浸渍于贵金属前驱体溶液中, 向其中加入还原性试剂, 同时对贵金属前驱体和 GO 进行还原, 得到负载了纳米贵金属材料的还原氧化石墨烯(Reduced Graphene Oxide, RGO)凝胶, 该石墨烯基复合凝胶在对硝基苯酚还原成对氨基苯酚的反应中显示出优异的催化性能。

因此, 拟引入 GO, 先通过其在 MnO₂ 纳米线分散液中起到的隔板作用将 MnO₂ 纳米线相互之间隔

收稿日期: 2015-11-20; 录用日期: 2016-01-01; 网络出版时间: 2016-01-25 11:09

网络出版地址: www.cnki.net/kcms/detail/11.1801.TB.20160125.1109.004.html

基金项目: 国家重点研发计划(2016YFB0303000); 天津市应用基础与前沿计划重点项目(13JCZDJC32100)

通讯作者: 张兴祥, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为功能纤维。 E-mail: zhangtjpu@hotmail.com

引用格式: 李传宝, 刘海辉, 苗锦雷, 等. 还原氧化石墨烯/MnO₂ 气凝胶对甲醛的去除[J]. 复合材料学报, 2016, 33(12): 2831-2839.

LI C B, LIU H H, MIAO J L, et al. In removal of formaldehyde with reduced graphene oxide/MnO₂ aerogel[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2016, 33(12): 2831-2839 (in Chinese).

开,再通过水热反应重组及相关后处理获得 RGO/MnO₂ 气凝胶材料,研究其对甲醛的去除能力。

1 实验材料及方法

1.1 实验原料

采用的实验原料有:石墨粉,上海晶纯生化科技股份有限公司,横向尺寸为 44 μm,纯度>99%;浓硫酸(H₂SO₄)和盐酸(HCl),国药集团化学试剂有限公司,分析纯;二乙烯三胺(C₄H₁₃N₃)、氨水(NH₃·H₂O)、P₂O₅、30wt% H₂O₂、K₂SO₄、过硫酸钾(K₂S₂O₈)、硫酸锰(MnSO₄·H₂O)、KMnO₄ 和甲醛溶液,天津市福晨化学试剂厂,分析纯。

1.2 RGO/MnO₂ 气凝胶的制备

采用改进的 Hummers 法^[11]制备 GO,冷冻干燥后待用。采用改进的水热法^[12]制备 MnO₂ 气凝胶,洗涤干燥后待用。

首先,称取 60 mg 的 MnO₂ 气凝胶放入 250 mL 烧杯中,向其中加入 120 mL 蒸馏水并超声分散 10 min;然后,将分散液转移到 250 mL 单口烧瓶中,于常温条件下搅拌 24 h 后进行离心分离;接着,将沉淀物转移到 15 mL 浓度为 2 mg/mL 的 GO 溶液(提前超声 1 h)中,超声 10 mL 后先加入 50 μL C₄H₁₃N₃,再用磁力搅拌器搅拌 5 min;随后,将其转移至反应釜中,于 120 °C 下进行 5 h 的水热反应,即得 RGO/MnO₂ 气凝胶(RGO 与 MnO₂ 的质量比接近 1:2);最后,反复用蒸馏水和乙醇洗涤,并于 90 °C 下在 50 mL 浓度为 14vol% 的氨水溶液中反应 90 min,获得交联增强的 RGO/MnO₂ 水凝胶,冷冻干燥后即得 RGO/MnO₂ 气凝胶。

作为对比实验,在同样的条件下制备了 RGO 气凝胶。

1.3 样品的表征

采用 CSPM5500 型原子力显微镜(Atomic Force Microscope, AFM)分析 GO 的厚度,将样品滴于云母片上烘干,测试时采用轻敲模式。采用美国 ThermoFisher 科技公司的 K-Aepna 型 X 射线光电子能谱仪分析样品中的基团。采用 Rigaku D/MAX-gA 型 X 射线衍射仪对 GO 和 MnO₂ 气凝胶等进行结晶分析。采用日本 Hitachi 公司的 S4800 型 FE-SEM(工作电压为 10 kV)和 H-7600 型 TEM(加速电压为 200 kV),观察制备的 GO、MnO₂ 气凝胶和 RGO/MnO₂ 气凝胶的形貌。采用德国 NETZSCH 公司的 STA 409 PC/PG 型 TG-DTA,

在空气氛围下分析样品的失重情况。采用美国 Micromeritics Instrument Corporation 公司的 Tristar II 3020 型全自动比表面积和孔隙分析仪对样品进行了比表面积分析。采用连云港岚宝电子科技有限公司的 LB-HD05 型甲醛测试仪对反应装置中甲醛的浓度变化进行测定。

1.4 对甲醛的去除能力评价

理论上^[4-5]MnO₂ 对甲醛的去除机制是将甲醛催化氧化为 CO₂ 和 H₂O,因此通常通过测定 CO₂ 的浓度计算甲醛的转化率,但当处理的甲醛浓度低至常见室内超标浓度(0.000 3vol%左右)时,由于生成 CO₂ 浓度很低,不易被检测,此时可以通过测定甲醛浓度的变化表征催化材料对甲醛的去除能力。

因选择的甲醛浓度较低(0.000 3vol%左右),所以采用静态法通过检测甲醛浓度的变化评价 RGO/MnO₂ 气凝胶对甲醛的去除能力。首先,将 MnO₂ 气凝胶和 RGO/MnO₂ 气凝胶分别放入未组装柱塞的注射器中,将其置于透明手套箱(尺寸为 45 cm×45 cm×60 cm)中,向手套箱中加入定量的福尔马林溶液后封闭手套箱,在放置福尔马林液滴的容器底部用常规加热器进行加热,促进甲醛气体的挥发;然后,等待 2 h,使手套箱中甲醛浓度达到稳定状态(约为 0.000 3vol%);接着,组装注射器,以保证每个注射器都是一个独立的密闭反应装置;最后,静置 5 h,用甲醛测试仪分别测定各个注射器中的甲醛浓度,计算甲醛的去除率:

$$R = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中:C₀ 为空白注射器中的甲醛浓度,vol%;C_t 为经催化剂处理后注射器中的甲醛浓度,vol%。

2 结果与讨论

2.1 RGO/MnO₂ 气凝胶前驱体

2.1.1 GO 的微观形貌

图 1 为 GO 的 AFM 图像和剖面厚度分析曲线。AFM 分析结果显示 GO 的表面距离为 77.11 nm,水平距离为 77.05 nm,垂直距离为 1.04 nm,粗糙度为 0.36 nm。由此可知,制备的 GO 厚度为 1.04 nm 左右,与文献^[11]报道的单层 GO 厚度相近,证明合成的 GO 为单层。

2.1.2 RGO 的结晶结构

图 2 为 GO、RGO 和石墨的 XRD 谱图。可见,GO 的 XRD 谱图在 2θ = 10.4° 处出现一个尖峰,该

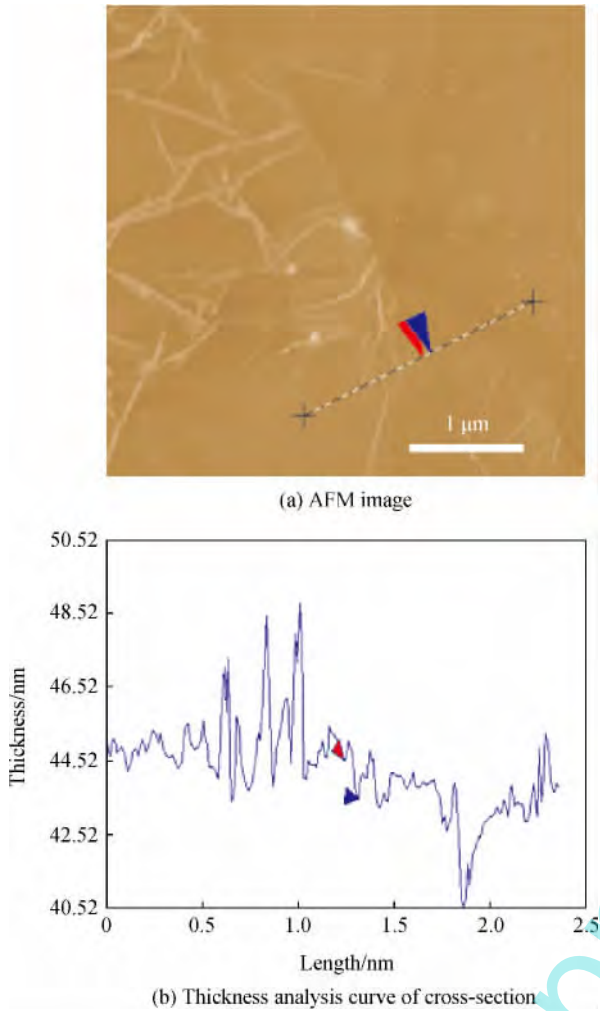


图 1 GO 的 AFM 图像和剖面厚度分析曲线

Fig. 1 AFM image and thickness analysis curve of cross-section for GO

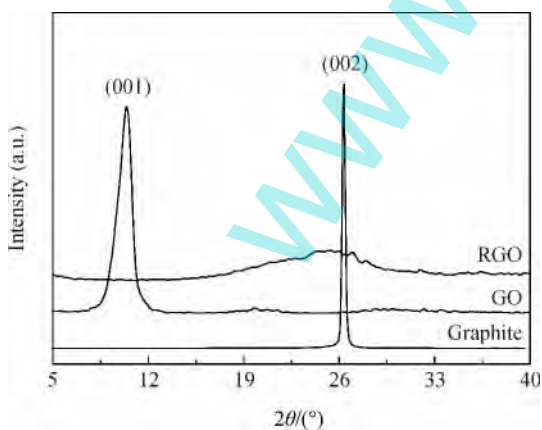


图 2 GO、RGO 和石墨的 XRD 谱图

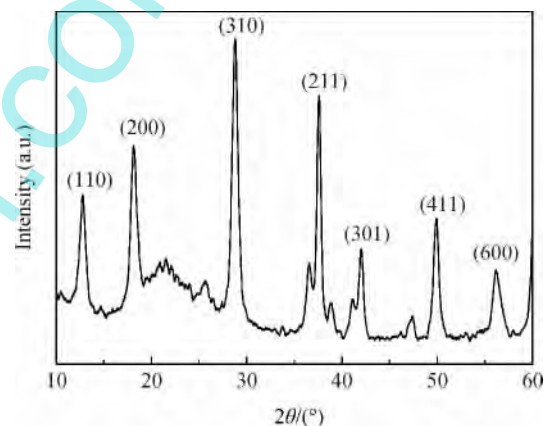
Fig. 2 XRD patterns of GO, RGO and graphite

峰为(001)晶面峰, 除此之外没有明显的杂质峰; 另外, 通过布拉格公式可以求得制备的 GO 层间距为

0.85 nm, 说明获得了氧化得比较完全的 GO。在水热反应制备的 RGO 的 XRD 谱图中未出现尖锐的衍射峰, 只是在 $2\theta = 24.1^\circ$ 出现一个小衍射峰, 与石墨在 $2\theta = 26.0^\circ$ 处出现的(002)晶面峰位置相近, 但该衍射峰较宽, 强度较弱, 说明 GO 被还原后, 石墨片层尺寸骤减, 晶体结构的完整性下降, 无序性增加。

2.1.3 MnO₂ 气凝胶的结晶结构

图 3 为 MnO₂ 气凝胶的 XRD 谱图。通过比对标准 PDF 卡片可知, 制备的 MnO₂ 属于隐钾锰矿型 MnO₂ (PDF No. 42-1348) 结晶结构, 与文献报道的一致^[12], 样品在 $2\theta = 12.8^\circ, 18.2^\circ, 28.9^\circ, 37.6^\circ, 42.1^\circ, 50.0^\circ, 56.3^\circ$ 处具有明显的特征峰, 这些特征峰分别对应(110)、(200)、(310)、(211)、(301)、(411)和(600)晶面, MnO₂ 强且尖锐的衍射峰表明合成的样品得到了很好的晶化。

图 3 MnO₂ 气凝胶的 XRD 谱图Fig. 3 XRD pattern of MnO₂ aerogel

2.2 RGO/MnO₂ 气凝胶性能对比

2.2.1 表面形貌

图 4 为 RGO 气凝胶、MnO₂ 气凝胶和 RGO/MnO₂ 气凝胶的低倍 SEM 照片。由图 4(a) 和图 4(d) 可知, RGO 之间相互交接形成三维多孔的蜂窝状网络结构, 其孔隙率非常大; 由图 4(b) 和图 4(e) 可知, MnO₂ 之间密实堆叠, 形成结实的三维材料, 孔隙率较低; 由图 4(c) 和图 4(f) 可知, RGO/MnO₂ 气凝胶由于在 RGO 表面存在大量的 MnO₂, RGO 之间形成的网络结构相对蓬松, 其交联网络不如 RGO 气凝胶的规整, 但是仍能形成孔隙率极大的气凝胶。

图 5 为 RGO 气凝胶、MnO₂ 气凝胶和 RGO/

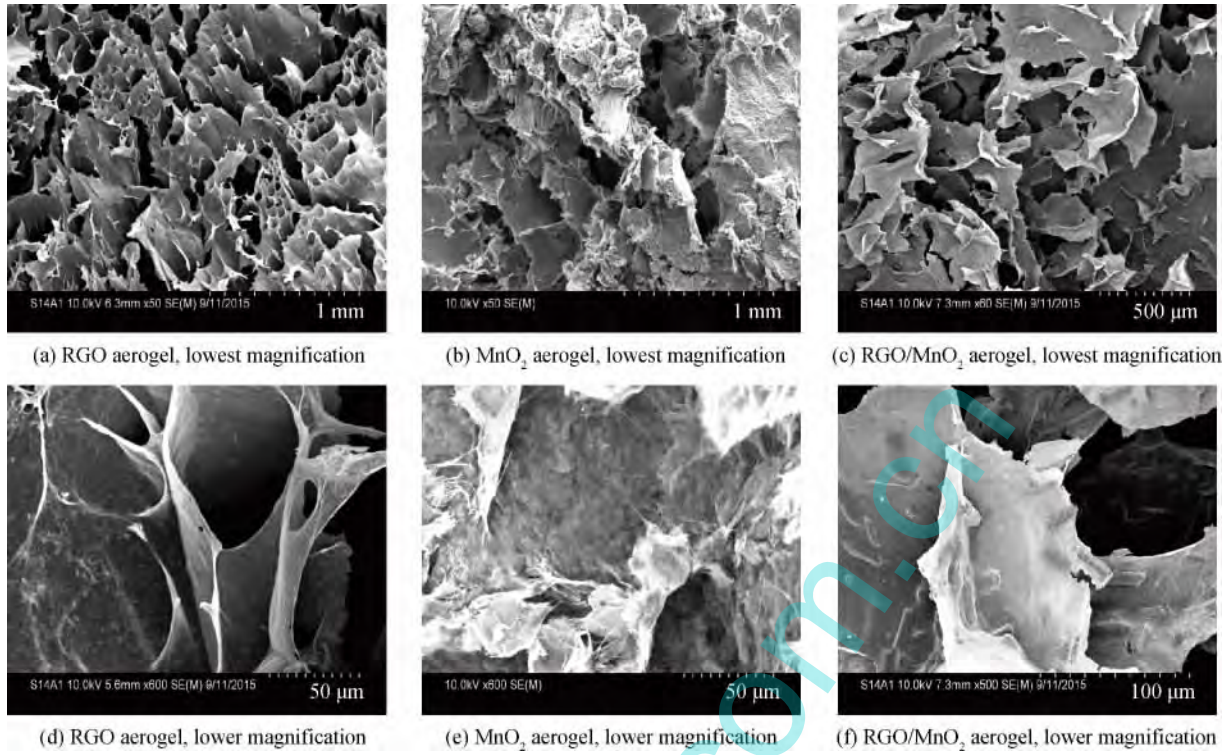


图 4 RGO 气凝胶、MnO₂ 气凝胶和 RGO/MnO₂ 气凝胶的低倍 SEM 照片

Fig. 4 SEM photographs of RGO aerogel, MnO₂ aerogel and RGO/MnO₂ aerogel in low magnification

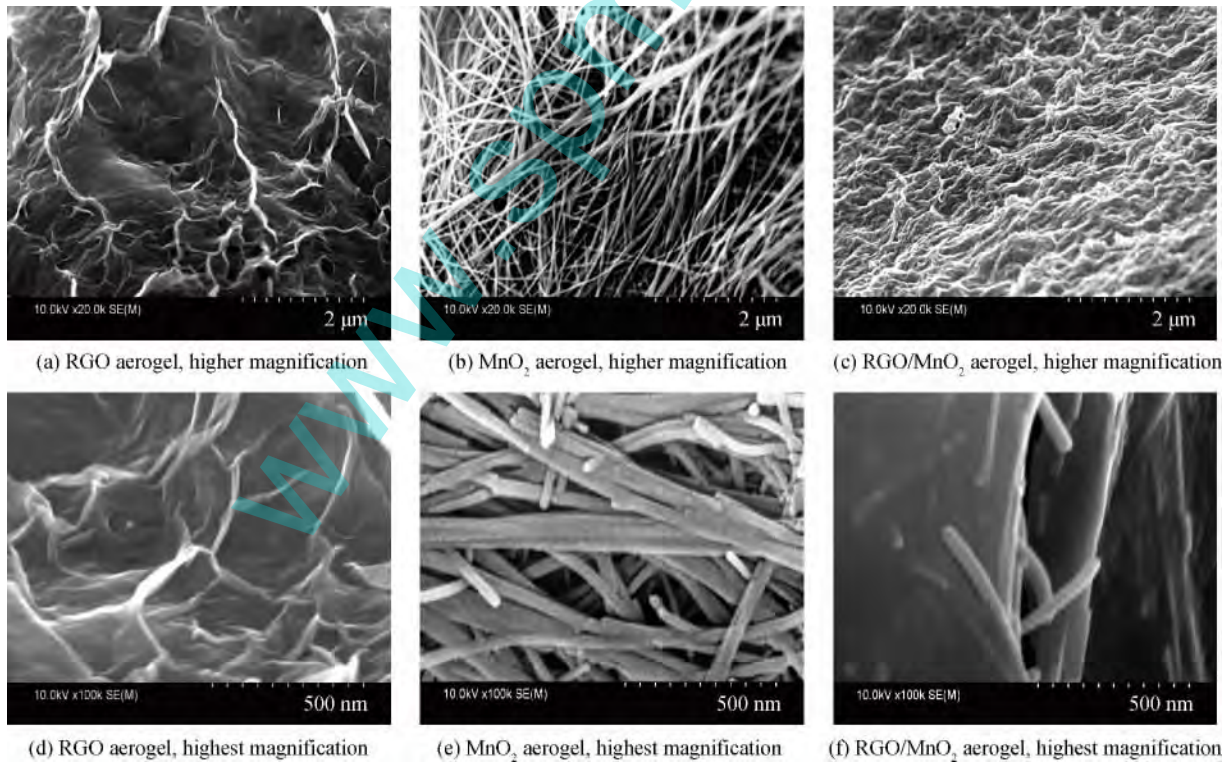


图 5 RGO 气凝胶、MnO₂ 气凝胶和 RGO/MnO₂ 气凝胶的高倍 SEM 照片

Fig. 5 SEM photographs of RGO aerogel, MnO₂ aerogel and RGO/MnO₂ aerogel in high magnification

MnO₂ 气凝胶的高倍 SEM 照片。由图 5(a) 和图 5(d) 可知, GO 经水热反应还原生成的 RGO 相互堆叠, 形成厚的薄纱材料, 由于 RGO 表面存在大量褶皱, RGO 气凝胶具有十分粗糙的表面, 并且褶皱部分由于厚度小, 在 SEM 下显示为发亮的部分; 由图 5(b) 和图 5(e) 可知, MnO₂ 气凝胶由大量的 MnO₂ 纳米线交互缠结而成, MnO₂ 纳米线的长度为 5 μm 以上, 直径大约为 40 nm, 并且纳米线之间堆叠紧凑; 由图 5(c) 和图 5(f) 可知, 复合材料中 RGO 将 MnO₂ 均匀地分散开, 并将其固定在 RGO 中, 借助 RGO 气凝胶的形成原理获得了孔隙率极大的复合气凝胶。

2.2.2 层叠结构

图 6 为 GO、MnO₂ 气凝胶和 RGO/MnO₂ 气凝胶的 TEM 照片。从图 6(a) 中可以看出, 制备的 GO 为大尺寸的透明片状纳米二维材料, 在视野范

围内基本上均呈透明状, 只有在边沿部分由于卷曲而呈现不透明的黑色阴影, GO 的表面存在大量褶皱, 使其表面形貌粗糙; 从图 6(b) 中可以看出, MnO₂ 呈现典型的纳米线状; 从图 6(c) 和图 6(d) 中可以看出, RGO 能将 MnO₂ 纳米线均匀分散并包裹 MnO₂ 纳米线, 从而将 MnO₂ 纳米线固定在 RGO 之间, 达到解决纳米材料粉尘污染的问题。

2.2.3 热稳定性

图 7 为 RGO 气凝胶、MnO₂ 气凝胶和 RGO/MnO₂ 气凝胶的 TGA 曲线。可见, RGO 气凝胶的 TGA 曲线存在 4 个失重台阶, 分别为: 50~150 °C, 失重为 4%, 对应物理吸附水的脱除; 150~220 °C, 失重为 2%, 对应化学吸附水的脱除; 220~450 °C, 失重为 15%, 对应含氧官能团的脱除; 450~800 °C, 失重为 72%, 对应 RGO 被氧气氧化为 CO₂, RGO 最终的残余量为 7%。MnO₂ 气凝胶的

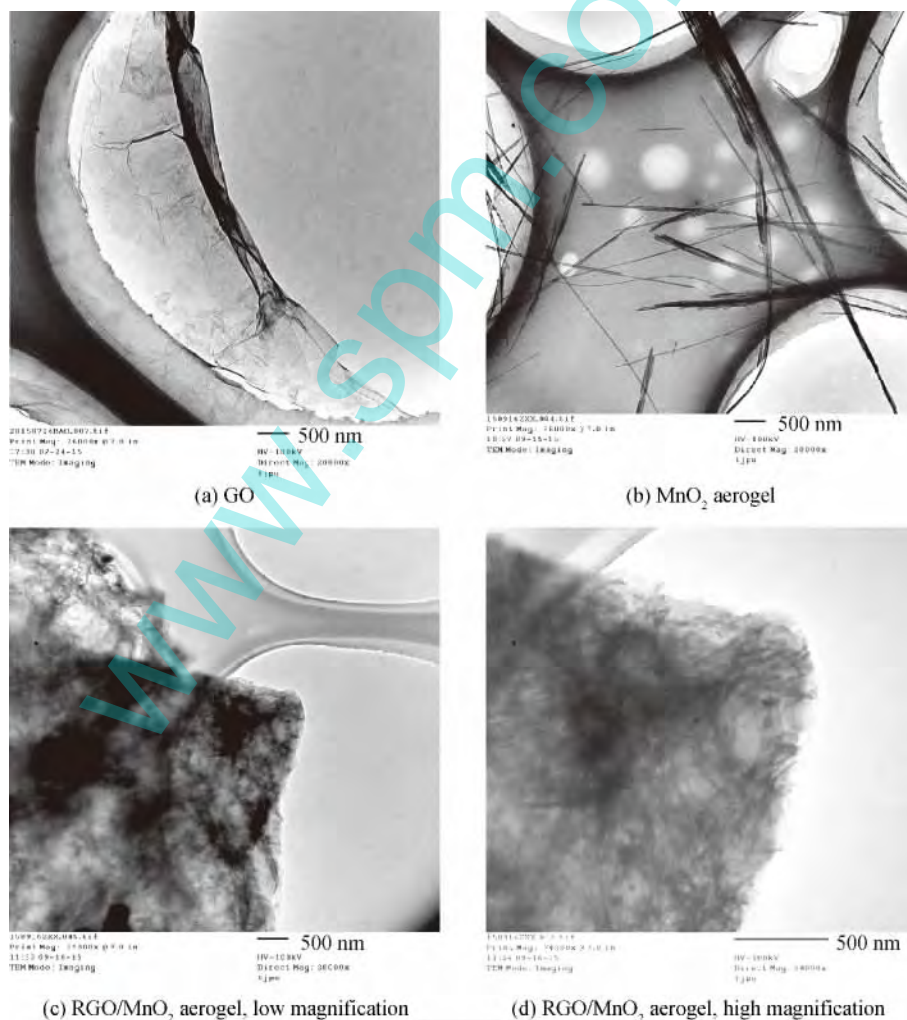


图 6 GO、MnO₂ 气凝胶和 RGO/MnO₂ 气凝胶的 TEM 照片

Fig. 6 TEM photographs of GO, MnO₂ aerogel and RGO/MnO₂ aerogel

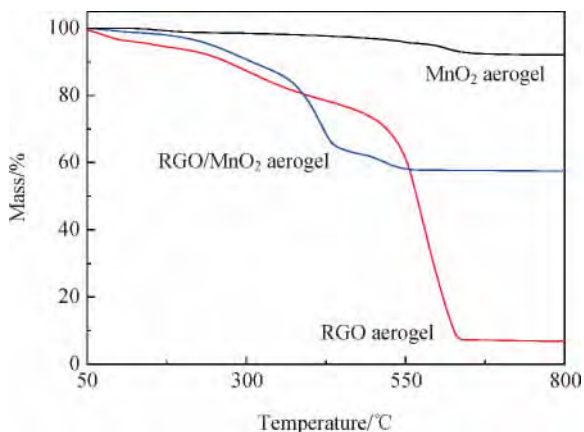


图7 RGO气凝胶、MnO₂气凝胶和RGO/MnO₂气凝胶的TGA曲线

Fig.7 TGA curves of RGO aerogel, MnO₂ aerogel and RGO/MnO₂ aerogel

TGA曲线也存在4个失重台阶,分别为50~280、280~450、450~570、570~800℃;第1个失重台阶对应吸附水的脱除,失重为1%;第2个失重台阶对应化学吸附氧的释放,轻微失重;第3个失重台阶对应无晶型变化过程中晶格氧的释放,失重为2%;第4个失重台阶则对应MnO₂向Mn₂O₃和MnO转变过程中晶格氧的释放^[13],失重为3%。RGO/MnO₂气凝胶的TGA曲线也存在4个失重台阶,分别为:50~150℃,对应物理吸附水的脱除,失重为2%;150~340℃,对应化学吸附水的脱除和部分含氧官能团的脱除,失重为10%;340~480℃,对应RGO/MnO₂气凝胶中的RGO被氧化为CO₂,失重为26%;480~600℃,对应MnO₂向Mn₂O₃和MnO转变过程中晶格氧的释放,失重为5%。由于该RGO/MnO₂气凝胶在制备过程中GO的添加量为33.3wt%,换算可知RGO/MnO₂气凝胶中RGO理论上被氧化为CO₂释放的失重应约为24%,与实际失重26%接近,说明MnO₂纳米线在RGO中均匀分布。

2.2.4 表面组成

图8为GO、MnO₂气凝胶和RGO/MnO₂气凝胶的XPS分析,与文献^[14]报道的谱图相似。图8(a)为XPS全谱,可见GO的XPS全谱中出现了C1s和O1s的峰,而无明显的杂质峰,说明制备的GO纯度较高。RGO气凝胶的XPS全谱相对于GO的XPS全谱多出一个N1s峰,N元素的引入可归结于2方面:一方面,来源于反应过程中加入的C₄H₁₃N₃;另一方面,来源于水凝胶的后处理中加

入的氨水。这2方面综合作用,导致RGO的XPS全谱中出现明显的N1s峰。RGO/MnO₂气凝胶的XPS全谱相对于RGO的XPS全谱多了一个弱的Mn2p峰,说明MnO₂成功负载在RGO表面,并且只有少量的MnO₂是直接裸露在RGO表面的,其余的大多被RGO包覆。

由图8(b)可知,只有在RGO/MnO₂气凝胶的Mn2p谱图中才能看到明显的Mn2p_{3/2}和Mn2p_{1/2}峰,直接有效地证明MnO₂成功负载于RGO上。

由图8(c)可知,GO的C1s谱图中出现了明显的含氧官能团的峰,包括C—OH(286.7 eV处)、C—epoxy(287.4 eV处)和C=O(288.7 eV处)的;RGO气凝胶和RGO/MnO₂气凝胶的C1s谱图相近,其中含氧官能团的峰明显减弱,而且C=O的峰在RGO的C1s谱图中基本消失,说明采用的还原法对GO的还原效果较好,另外,C₄H₁₃N₃的还原反应引入了C—N。

由图8(d)可知,GO的O1s峰被拆分为3个峰,分别表示C=O(531.8 eV处)、C—OH(532.8 eV处)和C—O—C(533.7 eV处),这与GO的C1s谱图相匹配;MnO₂气凝胶的O1s谱图可被拆分为Mn—O(529.7 eV处)、C—O(531.1 eV处)和H—O(532.1 eV处)对应的3个峰;RGO/MnO₂气凝胶的O1s峰可被拆分成较弱的Mn—O(529.8 eV处)、Mn—O—C/C—O(531.5 eV处)和C—OH/C—O—C(533.2 eV处)对应的3个峰,进一步说明MnO₂成功负载于RGO表面,且少量的MnO₂裸露在空气中。

2.2.5 比表面积

图9为RGO气凝胶、MnO₂气凝胶和RGO/MnO₂气凝胶的N₂吸附/脱附等温曲线。根据国际纯粹与应用化学联合会(International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC)分类可知,RGO气凝胶、MnO₂气凝胶和RGO/MnO₂气凝胶均符合第IV类吸附/脱附等温曲线模型,MnO₂气凝胶的N₂吸附/脱附等温曲线与文献^[15]报道的MnO₂的吸附类型一致。

通过N₂吸附/脱附等温曲线还可计算各个试样的比表面积,RGO气凝胶、MnO₂气凝胶和RGO/MnO₂气凝胶的比表面积分别为18.4、47.5、4.6 m²/g,即RGO/MnO₂气凝胶的比表面积最小;这是因为RGO气凝胶中的部分孔隙被MnO₂纳米线填充,使得具有丰富大孔结构的RGO气凝胶的

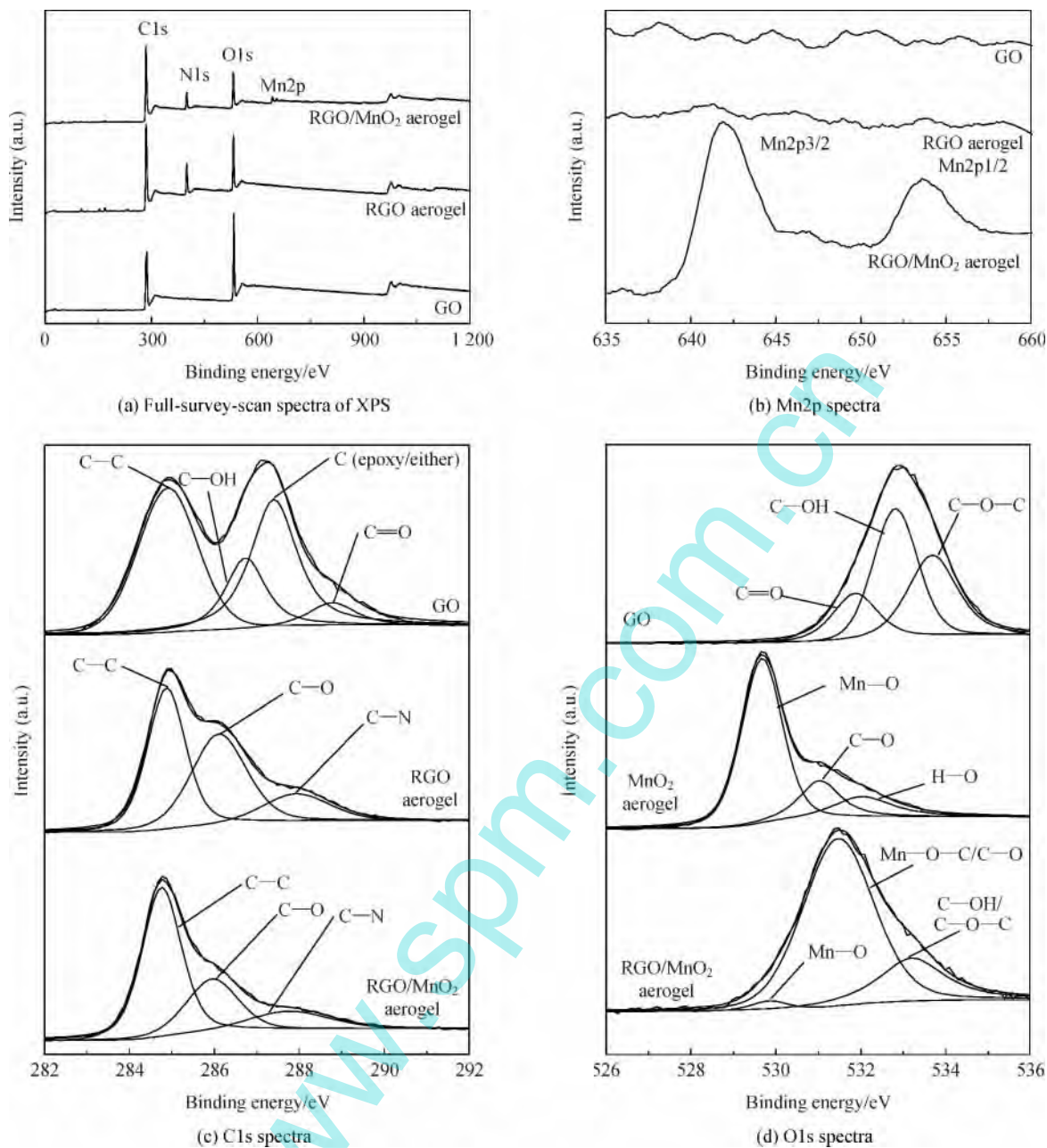


图 8 GO、MnO₂ 气凝胶和 RGO/MnO₂ 气凝胶的 XPS 分析

Fig. 8 XPS analyses of GO, MnO₂ aerogel and RGO/MnO₂ aerogel

比表面积进一步减小。

2.2.6 对甲醛的去除能力

图 10 为 MnO₂ 气凝胶和 RGO/MnO₂ 气凝胶对甲醛的去除率。可见, RGO/MnO₂ 气凝胶对气体甲醛的去除率明显高于 MnO₂ 气凝胶, 经过 4 次反复测试后, RGO/MnO₂ 气凝胶对甲醛的去除率稳定在 62.5% 左右, 比同条件下的 MnO₂ 气凝胶对甲醛的去除率(32.5%)提高了 30.0%。另外, 作为空白对比, 对 RGO 气凝胶也进行了相应的降解

实验, 结果表明 RGO 气凝胶对甲醛的吸附率为 35.0%~40.0%, 由于作用机制不同, 未把这一结果列入图 10 中。

由此可知, RGO 与 MnO₂ 复合所得 RGO/MnO₂ 气凝胶的比表面积明显下降, 但其对甲醛的去除能力却获得了极大的提高, 这可能是因为在 RGO/MnO₂ 气凝胶去除甲醛的过程中, RGO 一方面利用其表面大量的褶皱为 MnO₂ 纳米线提供大量的负载面积, 另一方面 RGO 对气体甲醛良好的

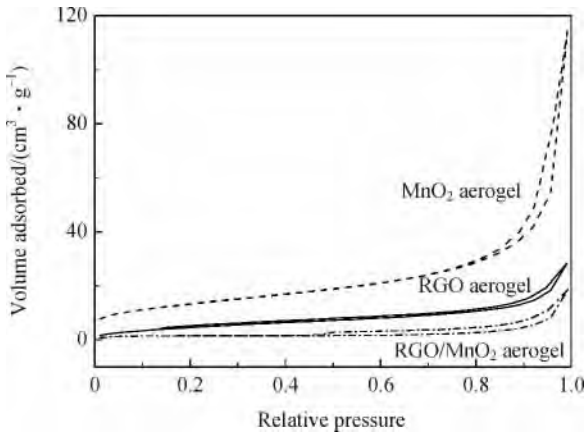


图 9 RGO 气凝胶、MnO₂ 气凝胶和 RGO/MnO₂ 气凝胶的 N₂ 吸附/脱附等温曲线

Fig. 9 N₂ adsorption/desorption isotherms of RGO aerogel, MnO₂ aerogel and RGO/MnO₂ aerogel

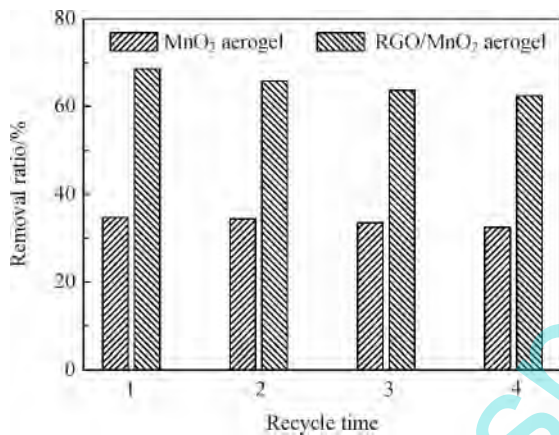


图 10 MnO₂ 气凝胶和 RGO/MnO₂ 气凝胶对甲醛的去除率
Fig. 10 Removal ratios of MnO₂ aerogel and RGO/MnO₂ aerogel for formaldehyde

吸附能力使得大量的气体甲醛被吸附到 MnO₂ 表面进行催化降解,从而使 RGO/MnO₂ 气凝胶较之前驱体对甲醛的去除能力明显提高。

3 结论

(1) 采用水热法制备了 RGO/MnO₂ 气凝胶, RGO/MnO₂ 气凝胶中 MnO₂ 纳米线与 RGO 成功复合在一起。

(2) SEM 照片表明 RGO/MnO₂ 气凝胶是一种由片状材料组成的具有三维多孔结构的材料,并且该片状材料是由 RGO 包覆 MnO₂ 纳米线形成的,其中的 RGO 还起到了隔板的作用,将 MnO₂ 纳米线相互之间均匀隔开。

(3) 热重分析和 XPS 分析进一步说明了 MnO₂ 纳米线在 RGO 中的均匀分布,并且只有少量的 MnO₂ 裸露在空气中。

(4) 甲醛去除实验表明 RGO/MnO₂ 气凝胶对低浓度甲醛具有较好的去除能力,去除率为 62.5%,与 MnO₂ 气凝胶相比,相同条件下 RGO/MnO₂ 气凝胶对甲醛的去除率提高了 30.0%。

参考文献:

- [1] 张敏, 杨莉芬. 室内甲醛污染的危害及防治对策[J]. 能源与环境科学, 2013, 5(9): 162-164.
ZHANG M, YANG L F. The harm of indoor formaldehyde pollution and the prevention countermeasures[J]. Journal of Henan Science and Technology, 2013, 5(9): 162-164 (in Chinese).
- [2] 顾诚, 陈志刚, 刘成宝, 等. 真空浸渍制备膨胀石墨基 C/C 复合材料及其甲醛吸附性能[J]. 复合材料学报, 2013, 30(4): 108-115.
GU C, CHEN Z G, LIU C B, et al. Preparation of expanded graphite-based C/C composites by vacuum impregnation and its adsorption properties on formaldehyde[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2013, 30(4): 108-115 (in Chinese).
- [3] 高如琴, 郝丹迪, 耿悦. 多孔陶瓷固载 TiO₂ 薄膜的制备及甲醛光催化动力学[J]. 复合材料学报, 2015, 32(1): 142-148.
GAO R Q, HAO D D, GENG Y. Preparation of porous ceramic immobilized TiO₂ thin film and formaldehyde photocatalytic kinetics[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2015, 32(1): 142-148 (in Chinese).
- [4] QUIROZ TORRES J, ROYER S, BELLAT J P, et al. Formaldehyde: Catalytic oxidation as a promising soft way of elimination[J]. ChemSusChem, 2013, 6(4): 578-592.
- [5] WANG S, ZHANG Z, LIU H, et al. One-step synthesis of manganese dioxide/polystyrene nanocomposite foams via high internal phase emulsion and study of their catalytic activity[J]. Colloid and Polymer Science, 2010, 288(9): 1031-1039.
- [6] SEKINE Y. Oxidative decomposition of formaldehyde by metal oxides at room temperature[J]. Atmospheric Environment, 2002, 36(2): 5543-5547.
- [7] CHEN T, DOU H, LI X, et al. Tunnel structure effect of manganese oxides in complete oxidation of formaldehyde[J]. Microporous & Mesoporous Materials, 2009, 122(1): 270-274.
- [8] JUNG S M, JUNG H Y, DRESSSELHAUS M S, et al. A facile route for 3D aerogels from nanostructured 1D and 2D materials[J]. Scientific Reports, 2012, 2: 849.
- [9] YANG Y K, ZHANG H, JIN S G. A new method of activated carbon loading MnO₂ to formaldehyde degradation[J].

- Advanced Materials Research, 2011, 332-334: 1743-1746.
- [10] ADHIKARI B, BISWAS A, BANERJEE A. Graphene oxide-based hydrogels to make metal nanoparticle-containing reduced graphene oxide-based functional hybrid hydrogels[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2012, 4(10): 5472-5482.
- [11] XU Z, GAO C. In situ polymerization approach to graphene-reinforced nylon-6 composites[J]. Macromolecules, 2010, 43(16): 6716-6723.
- [12] JUNG S M, JUNG H Y, FANG W, et al. A facile methodology for the production of in situ inorganic nanowire hydrogels/aerogels[J]. Nano Letters, 2014, 14(4): 1810-1817.
- [13] RENHU W, JUNHUA L. Effects of precursor and sulfation on OMS-2 catalyst for oxidation of ethanol and acetaldehyde at low temperatures[J]. Environmental Science & Technology, 2010, 44(11): 4282-4287.
- [14] XU X, LI H, ZHANG Q, et al. Self-sensing, ultralight, and conductive 3D graphene/iron oxide aerogel elastomer deformable in a magnetic field[J]. ACS Nano, 2015, 9(4): 3969-3977.
- [15] ÖZACAR M, POYRAZ A S, GENUINO H C, et al. Influence of silver on the catalytic properties of the cryptomelane and Ag-hollandite types manganese oxides OMS-2 in the low-temperature CO oxidation[J]. Applied Catalysis A: General, 2013, 462-463: 64-74.

In removal of formaldehyde with reduced graphene oxide/MnO₂ aerogel

LI Chuanbao, LIU Haihui, MIAO Jinlei, ZHANG Xingxiang*

(School of Materials Science and Engineering, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300387, China)

Abstract: In order to fabricate a novel formaldehyde removal material with high performance, reduced graphene oxide (RGO)/MnO₂ aerogel was fabricated by hydrothermal method. The morphological structures and properties of RGO/MnO₂ aerogel were characterized by SEM, TEM, TGA, XPS and BET, and the removal activities of RGO/MnO₂ aerogel for formaldehyde were investigated. The results show that among the precursors of RGO/MnO₂ aerogel, graphene oxide (GO) is proved to be single-layer two-dimensional nanosheets, MnO₂ aerogel consists of MnO₂ nanowires, the diameter of MnO₂ nanowires is about 40 nm, the length reaches above 5 μm, and belongs to cryptomelane structure. RGO/MnO₂ aerogel is a material which have three-dimensional porous structure consists of flake materials, and such flake materials are made of homogeneously dispersed RGO nanosheets and MnO₂ nanowires, RGO nanosheets act as clapboards which separate MnO₂ nanowires and makes MnO₂ nanowires homogeneously dispersed in RGO. RGO/MnO₂ aerogel has favorable thermal stability under 100 °C. RGO/MnO₂ aerogel possesses a preferable removal activity for formaldehyde with low concentration, the removal ratio is 62.5%, the removal rate for formaldehyde of RGO/MnO₂ aerogel under the same condition is improved by 30.0% comparing with that of MnO₂ aerogel, which proves that RGO is beneficial for enhancing the removal activity of MnO₂ for formaldehyde.

Keywords: hydrothermal method; reduced graphene oxide/MnO₂; aerogel; formaldehyde; removal