

# PAN-Mg(OH)<sub>2</sub> 多孔复合碳材料的制备及其在染料吸附和超级电容器中的应用

刘振盈, 马 帅, 李 潇, 杨 虎\*, 许振良

(华东理工大学膜科学与工程研发实验室, 上海 200237)

**摘要:**采用 Mg(OH)<sub>2</sub> 预填充 PAN 基膜为前驱体制备了具有多级孔结构的复合碳材料, 制备的复合碳材料含有 54.1% C、26.8% O、6.2% N 和 6.5% Mg, 可将其用作超级电容器的电极材料和染料吸附剂使用。作为超级电容器时, 比电容在 1 A/g 扫描速率下可达 236 F/g, 在 10 A/g 扫描速率下可达 206 F/g 左右, 比电容保持率高达 87%。优良的倍率性能与多孔结构的层次性有关。该复合材料作为染料吸附剂使用时, 对甲基橙(MO)有很高的吸附能力, 当染料质量分数为 800 μg/g 时, 其饱和吸附量可达 1 170 mg/g。

**关键词:** 纳米复合材料; 碳材料; 超级电容器; 染料; 吸附

中图分类号: O647.3; O646.5

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2019)12-0180-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2019.12.038

## Preparation of PAN-Mg(OH)<sub>2</sub> porous carbon composites and its applications in dye adsorption and super capacitor

LIU Zhen-ying, MA Shuai, LI Xiao, YANG Hu\*, XU Zhen-liang

(Membrane Science and Engineering R&D Lab, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

**Abstract:** Carbonaceous composite with hierarchically porous structure is prepared by using Mg(OH)<sub>2</sub> pre-filled PAN-based membrane precursor for the first time. The prepared carbonaceous composite contains 54.1% of C, 26.8% of O, 6.2% of N and 6.5% of Mg. The composite is used as electrode material of super capacitor and dye adsorbent. As it is used to make electrode material for super capacitor, the specific capacitance reaches 236 F·g<sup>-1</sup> at a scanning rate of 1 A·g<sup>-1</sup>, and about 206 F·g<sup>-1</sup> at a scanning rate of 10 A·g<sup>-1</sup>. The retention rate of specific capacitance is as high as 87%. Such an excellent ratio performance is related to the hierarchy of porous structure. As the carbonaceous composite is used as a dye adsorbent, it shows a high adsorption capacity to methyl orange. The saturated adsorption capacity can reach about 1,170 mg·g<sup>-1</sup> when the mass content of methyl orange is 800 μg·g<sup>-1</sup>. The present study provides a simple method to prepare the novel carbonaceous composite for different applications.

**Key words:** nanocomposite; carbon material; super capacitor; dye; adsorption

目前, 多孔碳材料因其高度发达的孔结构、高比表面积和优良的耐热、耐酸碱及电子传导特性, 广泛应用于染料吸附、超级电容器、电池等不同的领域<sup>[1-3]</sup>。设计和开发具有独特孔结构的新型多孔碳材料一直都是材料研究的重点。研究表明, 当碳材料应用于电极材料和吸附剂时, 微孔结构有助于提升其性能。研究人员通过掺杂其他组分(如聚苯烯、聚苯胺、二氧化锰、二氧化钛等)改变碳材料结构, 可以进一步优化材料性能<sup>[4-6]</sup>。近年来, 也有许多研究表明不同层次的多孔形态可以提升碳材料的吸附和电子传导性能<sup>[7-8]</sup>。

制备多孔碳材料的常用方法是有多孔前驱物进行碳化, 前驱体的固有孔结构对碳化后产物的结构有明显的促进作用。超滤膜(Ultrafiltration, UF)具

有指状孔结构, 是典型的分层多孔结构, 并且其多孔结构可以通过改变制备参数进行调整, 因此多孔聚合物是一种潜在的制备碳材料的前驱体。

笔者首次以膜为前驱体制备了具有分层多孔结构的复合碳材料, 提供了一种制备多孔结构碳复合材料的新思路。选用聚丙烯腈-乙醇胺(PAN-ETA)基膜作为模板材料。为了避免碳化过程中孔结构的坍塌, 膜预先填充了 Mg(OH)<sub>2</sub> 晶体。最后, 将碳化产物分别作为超级电容器的电极材料和染料吸附剂进行测试。

### 1 仪器与试剂

UV-762 紫外-可见分光光度计, 上海棱光技术有限公司生产; SLQ1200-30 真空气氛炉, 上海升利

收稿日期: 2019-02-27; 修回日期: 2019-10-08

作者简介: 刘振盈(1993-), 女, 硕士研究生, 研究方向为分离膜的制备及应用, 1825387519@qq.com; 杨虎(1972-), 男, 博士, 副教授, 研究方向为功能纳米颗粒制备和分离膜的制备及应用, 通讯联系人, hyang@ecust.edu.cn。

测试仪器有限公司生产; CHI660E 电化学工作站, 上海辰华仪器有限公司生产; Hg/HgO 电极、Pt 电极, 天津艾达恒晟科技发展有限公司生产; NOVA Nano SEM450 扫描电镜, 美国 Thermo Scientific 公司生产; JW-BK122F 比表面积测定仪, 北京精微高博科学技术有限公司生产; D8 Advance 达芬奇 X 射线衍射仪, 德国布鲁克 AXS 有限公司生产; LabRAM HR 激光拉曼光谱仪, 法国 HORIBA Jobin Yvon 公司生产; STA449F3 同步热分析仪, 德国 NETZSCH 公司生产; Escalab 250Xi X 射线光电子能谱仪, 英国 Thermo Fisher 公司生产。

聚丙烯腈 (PAN)、乙醇胺 (ETA)、二甲亚砜 (DMSO)、氢氧化钠 (NaOH)、氢氧化钾 (KOH)、硫酸镁 (MgSO<sub>4</sub>)、盐酸 (HCl)、甲基蓝 (MB)、甲基橙 (MO)、聚偏氟乙烯 (PVDF)、*N*-甲基吡咯烷酮 (NMP)、乙炔黑。

## 2 实验方法

### 2.1 多孔碳的制备

#### 2.1.1 PAN-ETA 基膜的制备

将 18% PAN、6% ETA、76% DMSO 加入锥形瓶中, 25℃ 室温下混合搅拌 12 h 使其均匀溶解形成稳定铸膜液; 继续放入 80℃ 恒温水浴锅中加热反应 8 h 后室温静置脱泡; 刮膜, 在水中固化成型; 制备好的膜在去离子水中浸泡 3 d, 使膜中的溶剂与水置换完全。

#### 2.1.2 Mg(OH)<sub>2</sub> 多孔碳的制备

将制备的 PAN-ETA 基膜浸泡在制备好的 MgSO<sub>4</sub> (质量分数为 2%) 溶液中 10 min 后取出擦干膜表面, 随即放入 NaOH (质量分数为 2%) 溶液中浸泡 10 min, 取出擦干表面; 重复上述步骤 3~4 次后, 得到 Mg(OH)<sub>2</sub> 沉淀处理后的基膜; 将浸泡后的膜剪成小片状放入坩埚中, N<sub>2</sub> 保护下用真空气氛炉于 800℃ 对样品进行碳化处理。最后将碳化后的产品用过量 5% 盐酸溶液洗涤 4 h, 并在真空下干燥 12 h, 保存备用。

### 2.2 电化学性能测试

工作电极的制备方法: 按照 8:1:1 的质量比依次称取 Mg(OH)<sub>2</sub> 多孔碳、乙炔黑、PVDF 于坩埚中, 加入适量 NMP, 研磨成糊状, 然后均匀涂敷于泡沫镍上, 置于真空干燥箱中于 80℃ 干燥 12 h, 用压片机在 10 MPa 下压成薄片, 单位面积上活性材料的

涂敷量约为 2 mg/cm<sup>2</sup>。

以 Hg/HgO 为参比电极, Pt 片为对电极, 利用电化学工作站三电极体系在 6 mol/L KOH 的电解液中对活性材料进行循环伏安 (CV)、恒流充放电 (GCD) 和交流阻抗 (EIS) 测试。根据放电曲线计算电极的质量比电容 ( $C_g$ ):

$$C_g = (I \times D_v) / (m \times D_v) \quad (1)$$

式中,  $m$  为活性材料的质量, g;  $D_v$  为电位窗口, V;  $I$  为恒流放电电流, A;  $D_t$  为放电时间, s。

### 2.3 染料吸附

用 0.02 g 样品, 取 100 mL 不同质量分数 (50~800 μg/g) 的染料溶液, 在烧杯中吸附甲基橙 (MO)。通过紫外-可见分光光度法分析 MO 在 464 nm 波长下的染料浓度。将 MO 换成不同浓度的甲基蓝 (MB) 溶液重复上述测试 (MB 在 624 nm 的波长下测染料浓度)。

利用 Langmuir 和 Freundlich 等温模型分析其平衡吸附特性:

$$C_e/q_e = C_e/q_m + 1/(K_L q_m) \quad (2)$$

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (3)$$

式中:  $q_m$  为最大吸附量, mg/g;  $q_e$  为平衡吸附量, mg/g;  $C_e$  为浓度, mg/L;  $K_L$ 、 $K_F$  为吸附常数, L/g。

采用拟一级方程和拟二级方程对吸附动力学进行评价:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - (k_1/2.303)t \quad (4)$$

$$t/q_t = 1/(k_2 q_e^2) + (1/q_e)t \quad (5)$$

式中:  $k_1$  为拟一级吸附速率常数, 1/h;  $k_2$  为拟二级吸附速率常数, g/(mg·h);  $t$  为吸附时间, h;  $q_t$  为  $t$  时刻的吸附量, mg/g;  $q_e$  为平衡时的吸附量, mg/g。

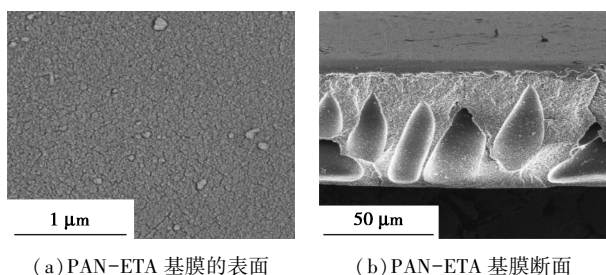
重复吸附实验, 离心收集吸附了染料的产物, 用 5% NaOH 或乙醇洗涤去除吸附的染料。

## 3 结果讨论

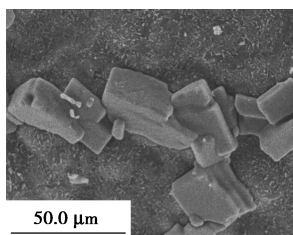
### 3.1 扫描电镜分析

PAN-ETA 基膜的表面及 PAN-Mg(OH)<sub>2</sub> 多孔碳的 SEM 图如图 1 所示。

由图 1(a)、图 1(b) 可以看出, PAN-ETA 膜具有指状孔结构。由图 1(c) 可以看出, 碳化后 PAN-ETA 基膜的结构被破坏, 处理后的样品变成小的颗粒。这是因为 Mg(OH)<sub>2</sub> 加剧了聚合物膜的分解过程。



(a) PAN-ETA 基膜的表面 (b) PAN-ETA 基膜断面



(c) PAN-Mg(OH)<sub>2</sub> 多孔碳

图 1 PAN-ETA 基膜的表面、断面及 PAN-Mg(OH)<sub>2</sub> 多孔碳的 SEM 图

### 3.2 X 射线衍射分析

PAN-Mg(OH)<sub>2</sub> 多孔碳 XRD 谱图如图 2 所示。

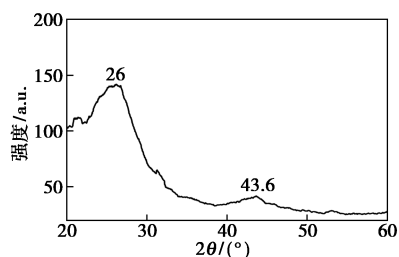


图 2 PAN-Mg(OH)<sub>2</sub> 多孔碳 XRD 图

从图 2 中可以看出, 2 个主要衍射峰在 26° 和 44°, 分别对应碳化后的 PAN-ETA 膜中碳的堆积结构(002)和(101), 且 2 个衍射峰都比较宽, 说明制备的多孔碳样品中 C 原子处于相对松散的堆积状态。

### 3.3 拉曼光谱分析

PAN-Mg(OH)<sub>2</sub> 多孔碳拉曼谱图如图 3 所示。

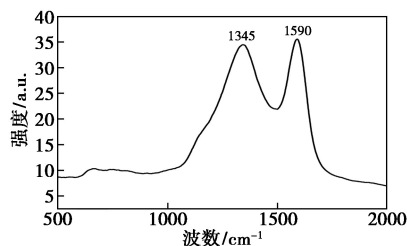


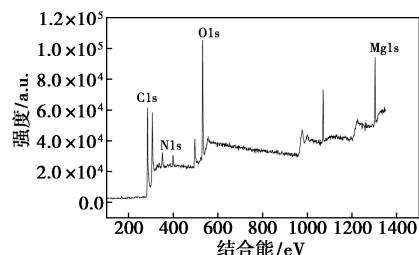
图 3 PAN-Mg(OH)<sub>2</sub> 多孔碳拉曼谱图

从图 3 中可以看出, 2 个峰分别对应于 D(1 345 cm<sup>-1</sup>)和 G(1 580 cm<sup>-1</sup>) 键, 由无序碳结构和石墨碳

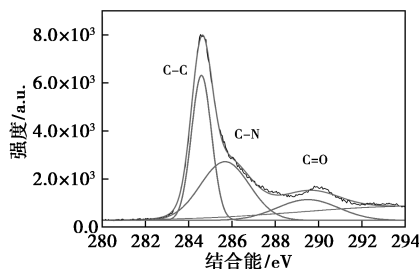
结构产生<sup>[9]</sup>, 对应双峰的强度比( $I_G/I_D$ )可以用来表示样品的石墨化程度<sup>[10]</sup>, 通过积分计算得到强度比( $I_G/I_D$ )约为 0.39, 说明样品的石墨化程度较低, C 原子的堆积不够规整, 这与 XRD 结果一致。

### 3.4 X 射线光电子能谱分析

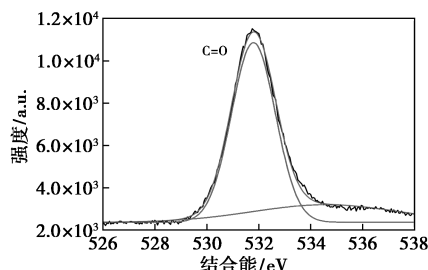
碳、氮、氧、镁元素的 XPS 光谱测试结果如图 4 所示。



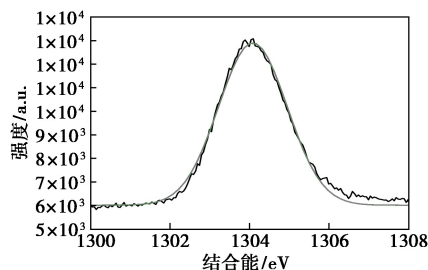
(a) PAN-Mg(OH)<sub>2</sub> 多孔碳 XPS 图



(b) C 元素测试结果



(c) O 元素测试结果



(d) Mg 元素测试结果

图 4 PAN-Mg(OH)<sub>2</sub> 多孔碳 XPS 图谱

从图 4 中可以看出, 1 304.0 eV 处的峰对应 MgO, 说明产品中含有 Mg 原子。这是因为残留的 Mg 原子被碳覆盖, 即使得到的样品被酸反复清洗过, 仍然很难去除 Mg 原子。在图 4(b) 中, C 1s 峰可以分解为 284.6、285.2 eV 和 287.3 eV 3 个单独

的分量峰,分别对应于 C—C (sp<sup>3</sup>)、C—N (sp<sup>3</sup>)、C=O(sp<sup>2</sup>)。图 4(c)中的 O 1s 在 531.8 eV 处的峰值对应于 C=O 中 O。根据 XPS 数据计算可得,该复合碳材料由 54.1% C、26.8% O、6.2% N 和 6.5% Mg 组成。

### 3.5 热重分析

PAN 膜和 PAN-Mg(OH)<sub>2</sub> 多孔碳的 TGA 分析结果如图 5 所示。

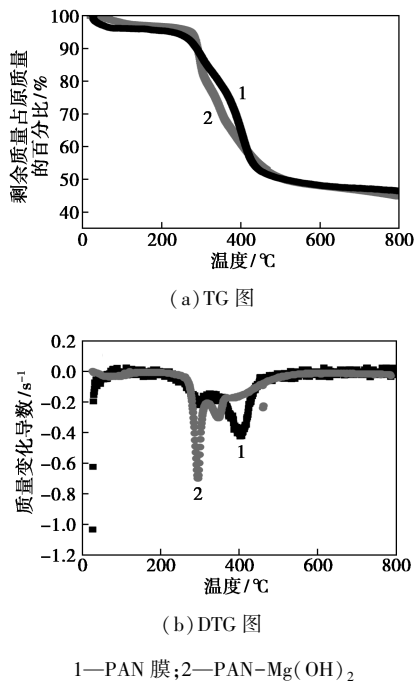


图 5 PAN 膜和 PAN-Mg(OH)<sub>2</sub> 多孔碳 TGA 分析结果

由图 5 可以看出, PAN-ETA 膜的分解温度在 280~420°C 之间。Mg(OH)<sub>2</sub> 提高了膜的起始分解温度,这是因为 Mg(OH)<sub>2</sub> 也是一种阻燃剂。但在较高的温度下,反而加快了 PAN-ETA 膜的分解速率,这是因为 Mg(OH)<sub>2</sub> 超过 350°C 会分解成 MgO。DTG 曲线在 350°C 附近的 1 个小峰,对应的是 Mg(OH)<sub>2</sub> 的分解峰。在 300°C 左右的峰对应 PAN 中氰基的环化和三聚反应。

### 3.6 比表面积(BET)分析

PAN-Mg(OH)<sub>2</sub> 多孔碳的 N<sub>2</sub> 吸附/脱附曲线及其孔结构如图 6 所示。

从图 6(a)中可以看出,曲线中出现明显的滞后环,说明该等温线属于 IV 型,且该滞后环为 H3 型滞后环,表明材料具有多层次的多孔结构。从图 6(b)中可以看出,该复合材料中有 2 种不同类型的多孔结构,其中中孔(10 nm 以上)来自于膜的指状孔,微

孔(小于 2 nm)是由膜断面上的小孔和膜基质降解形成的。同时从图 6(c)中可以看出,该材料具有非常复杂的孔结构,这是由于 PAN-ETA 膜宽泛的孔径分布引起的。根据吸附/脱附等温线,利用 BET 方程可以计算得到复合材料的 BET 比表面积为 291 m<sup>2</sup>/g,其中微孔表面积占 71%。

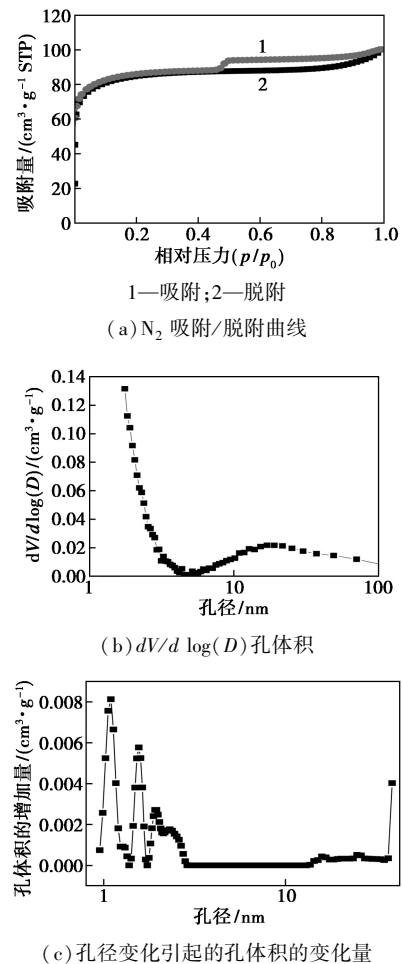
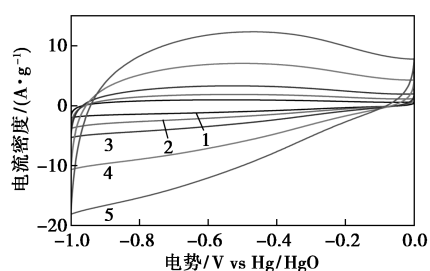


图 6 PAN-Mg(OH)<sub>2</sub> 多孔碳的 N<sub>2</sub> 吸附/脱附曲线及其孔径分布

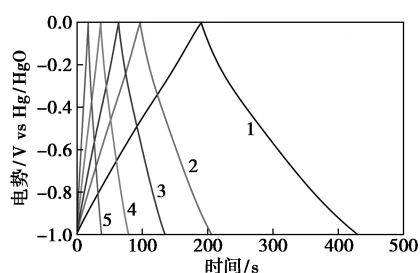
### 3.7 电化学性能

PAN-Mg(OH)<sub>2</sub> 的 CV 曲线、GCD 曲线、比电容及交流阻抗谱图如图 7 所示。

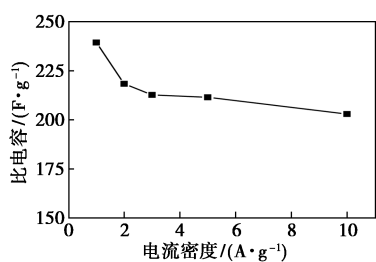
由图 7(a)可以看出,在低扫速(5 mV/s)下,曲线呈规则矩形,说明电极材料具有较好的电化学可逆性;当扫速增加到 100 mV/s 时,曲线形状变为类矩形,这是由于在较高的扫速下,电解液中的离子扩散速率比电极材料表面上电解质离子浓度的降低速率小,使电极表面的极化速度增大,从而导致 CV 曲线发生扭曲。由图 7(b)可以看出,电极材料在电流密度为 1~10 A/g 的范围下的曲线均为类三角形对称分布,说明电极材料具有较好的充放电可逆性和



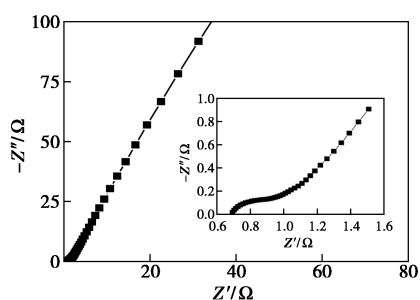
1—5 mV/s; 2—10 mV/s; 3—20 mV/s; 4—50 mV/s; 5—100 mV/s  
(a) CV 曲线



1—1 A/g; 2—2 A/g; 3—3 A/g; 4—5 A/g; 5—10 A/g  
(b) GCD 曲线



(c) 比电容



(d) 交流阻抗谱图 (插图为放大后的高频区域)

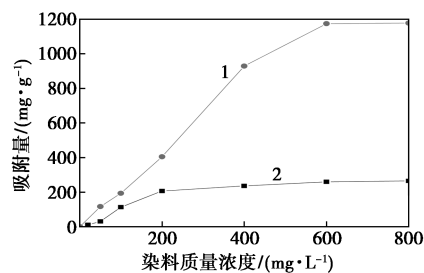
图 7 PAN-Mg(OH)<sub>2</sub> 的 CV 曲线、GCD 曲线、比电容及交流阻抗谱图

电容特性。曲线并非完全呈线性,表明电极材料的电容是由自身孔结构产生的双电层电容和氮原子产生的部分赝电容组成,这也和 CV 曲线在高扫速下出现驼峰的结果一致。由如图 7(c)可以看出,当电流密度为 1 A/g 时,其比电容为 236 F/g;当电流密度为 10 A/g 时,比电容为 206 F/g,电容保持率为 87%,说明电极材料具有较高的比电容和良好的倍率性能。这是因为电极材料中的微孔、中孔以及掺

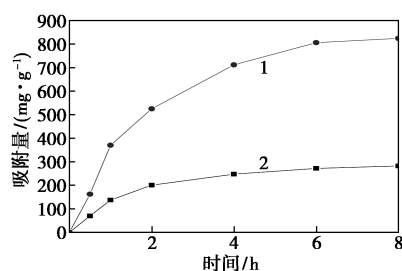
杂氮之间的协同作用。由图 7(d)中可以看出,曲线由高频区的半圆弧以及低频区的直线组成,说明电极材料具有很低的阻抗,表现出准电化学电容行为的特征。充分说明所制备的多孔碳材料具有良好的电化学性能。

### 3.8 染料吸附性能

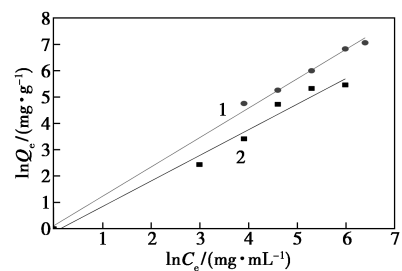
PAN-Mg(OH)<sub>2</sub> 多孔碳对 MO、MB 染料的吸附性能评价结果如图 8 所示。



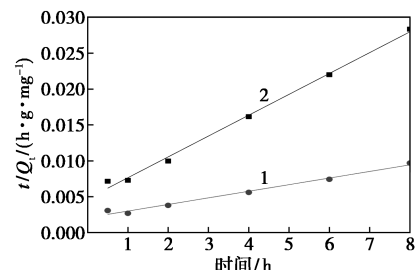
(a) 吸附等温线



(b) 吸附动力学



(c) Freundlich 拟合吸附等温线



(d) 拟二级动力学拟合曲线

1—MO; 2—MB

图 8 PAN-Mg(OH)<sub>2</sub> 多孔碳吸附 MO、MB 染料的吸附等温线和吸附动力学曲线

从图 8(a)中可以看出,制备的多孔碳材料对

MO 与 MB 都有明显的吸附,其中对 MO 的最大吸附量约为 1 170 mg/g,高于 MB。对 MB 吸附量较低的原因是其分子尺寸较大,很难扩散到多孔碳的微孔结构中。样品的高 MO 吸附性能的原因在于所制备的复合碳材料中含有碳包裹的 MgO。MgO/C 是一种优良的染料吸附剂<sup>[11-12]</sup>,而且 MgO 与酸性染料之间有很强的相互作用,可以提高碳材料的吸附性能。从图 8(b)中可以看出,MB 和 MO 的吸附在  $t=6$  h 后达到平衡,吸附速度缓慢,因为染料分子需要一定的时间与多孔碳材料中被碳覆盖的 MgO 充分接触。

进一步采用 Langmuir 模型和 Freundlich 模型分别对染料吸附数据进行分析。由图 8(c)可以看出, Freundlich 模型拟合曲线具有良好的线性回归相关性 ( $R^2 = 0.994$ ),拟合参数如表 1 所示。由于 Langmuir 模型模拟结果的相关性很差,文中没有列出。 Freundlich 模型的原理在于表面具有不同的吸附位能点,从而形成非均相吸附,这与样品中碳包裹的 MgO 随机分布在碳材料中一致。此外分别采用拟一级和拟二级动力学模型对 MO 和 MB 吸附动力学进行拟合,结果发现拟一级模型的拟合曲线  $R^2$  比较低,因此未列出数据。从图 8(d)中可以看出,多孔碳材料对染料的吸附符合拟二级动力学模型,表明吸附速率受化学吸附过程控制。

表 1 复合碳材料吸附 MO 和 MB 的 Freundlich 模型和拟二级动力学模型的拟合参数

染料	MO	MB
Freundlich 等温线		
$K_F$	1.09	0.965
$n$	0.889	1.03
$R^2$	0.994	0.984
拟二级动力学		
$q_e(\text{exp})/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	830	290
$q_e(\text{cal})/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	1088	344
$k_2/(\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{h}^{-1})$	$4\times 10^{-4}$	$1.7\times 10^{-3}$
$R^2$	0.993	0.983

另外,对该复合材料的重复使用性能进行了测试。重复吸附量可达到最大吸附量的 88% (EtOH 处理)和 90% (NaOH 处理)左右,说明材料还具有重复利用的可能性。

## 4 总结

采用 Mg(OH)<sub>2</sub> 填充的 PAN-ETA 膜为前驱体,

碳化后成功地制备了多层次的多孔复合碳材料,其表面积达到 291 m<sup>2</sup>/g。作为超级电容器使用时,比电容在 1 A/g 扫描速率时为 236 F/g,在 10 A/g 扫描速率下可达 206 F/g,良好的倍率性能与膜的指状多孔结构有关;用作染料吸附剂时,其对 MO 的吸附量最高,约为 1 170 mg/g,远远高于商业活性炭的吸附性能。

## 参考文献

- [1] Li Xiaoyu, Liu Katong, Liu Zhaozeng, *et al.* Hierarchical porous carbon from hazardous waste oily sludge for all-solid-state flexible supercapacitor [J]. *Electrochimica Acta*, 2017, 240: 43-52.
- [2] Saikat Dutta, Asim Bhaumik, Kevin C W Wu. Hierarchically porous carbon derived from polymers and biomass: Effect of interconnected pores on energy applications [J]. *Energy Environmental Science*, 2014, 7: 3574-3592.
- [3] Pang Liyun, Zou Bo, Han Xue, *et al.* One-step synthesis of high-performance porous carbon from corn starch for supercapacitor [J]. *Materials Letters*, 2016, 184: 88-91.
- [4] Min Zhiyu, Yang Hao, Chen Feng, *et al.* Scale-up production of lightweight high-strength polystyrene/carbonaceous filler composite foams with high-performance electromagnetic interference shielding [J]. *Materials Letters*, 2018, 230: 157-160.
- [5] 刘志森, 张志远, 徐鑫. 二氧化锰为氧化剂制备多孔石墨烯@聚苯胺超级电容器材料的研究 [J]. *现代化工*, 2017, 37(7): 117-120.
- [6] 关恩昊, 岳红彦, 高鑫, 等. 二氧化钛-石墨烯复合材料的制备及在超级电容器中的应用 [J]. *现代化工*, 2018, 38(1): 40-43.
- [7] Minjae Kima, Eunjo Yoo, Wha-Seung Ahna. Controlling porosity of porous carbon cathode for lithium oxygen batteries: Influence of micro and meso porosity [J]. *Journal of Power Sources*, 2018, 389: 20-27.
- [8] 武金珠, 卢丹丹, 张瑞, 等. 超级电容器 NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 材料的水热法合成及其电化学性能 [J]. *现代化工*, 2016, 36(2): 80-82, 84.
- [9] Yang Jie, Guo Jiao, Guo Xiaowei. In-situ growth carbon nanotubes deriving from a new metal-organic framework for high-performance all-solid-state supercapacitors [J]. *Materials Letters*, 2019, 236: 739-742.
- [10] Dai Yihui, Jiang Hao, Hu Yanjie, *et al.* Controlled synthesis of ultrathin hollow mesoporous carbon nanospheres for supercapacitor applications [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014, 53: 3125-3130.
- [11] Li Ping, Liu Wen, John S. Synthetic architecture of MgO/C nanocomposite from hierarchical structured coordination polymer toward enhanced CO<sub>2</sub> capture [J]. *ACS Applied Materials Interfaces*, 2017, 9: 9592-9602.
- [12] Anh-Tuan Vu, Keon Ho, Chang-Ha Lee. Removal of gaseous sulfur and phosphorus compounds by carbon-coated porous magnesium oxide composites [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 283: 1234-1243. ■