

# 活性炭复合镁铝水滑石的制备及表征

吴霞<sup>1</sup>,张立忠<sup>1</sup>,李建辉<sup>2</sup>,赵秀峰<sup>1</sup>

(1.昌吉学院化学与应用化学系,新疆昌吉831100;2.厦门大学化学化工学院,福建厦门361005)

**摘要** 利用共沉淀法原位制备活性炭复合镁铝水滑石,考察活性炭和水滑石不同比例对电化学性能的影响,并对产物进行了XRD表征。结果表明:XRD表征图谱中,样品有水滑石的特征衍射峰,说明原位合成法得到的样品具有较好的晶型。电化学测试表明,不同比例的样品其电容性能不同,活性炭与水滑石比例为1:10时,所得样品的电容量相对较高。

**关键词**:共沉淀法;镁铝水滑石;电容

doi:10.3969/j.issn.1008-553X.2015.04.007

中图分类号:TQ32

文献标识码:A

文章编号:1008-553X(2015)04-0018-03

水滑石材料属于阴离子型层状化合物,具有的可插层性和层间离子的可交换性,将一些功能性客体物质引入层间空隙并将层板距离撑开从而形成层柱化合物<sup>[1]</sup>。水滑石类化合物因其独特的结构被广泛应用在催化、离子交换、吸附等方面<sup>[2-3]</sup>。同时水滑石及其氧化物具有独特的微孔结构、金属离子的同晶可取代性和层间阴离子的可交换性等特点<sup>[4-5]</sup>。通过将电活性物质引入到水滑石层板或层间,可以得到一类新型的超级电容器电容材料。由于活性炭的制备原料来源广泛,廉价易得<sup>[6]</sup>,同时活性炭具有高比表面积<sup>[7]</sup>,常用作电极材料。因此本文利用共沉淀法<sup>[8]</sup>原位合成活性炭复合镁铝水滑石,并测试其电容性能。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂及仪器

试剂及药品均为分析纯试剂。仪器为XD-2型X-射线衍射仪(北京普析仪器有限责任公司),以Cu-K $\alpha$ 为辐射源,波长为1.5406 nm,管电压36 kV,管电流20 mA,扫描角度范围5°~90°,步长为0.02°,电化学测试装置采用天津市兰立科化学电子高新技术有限公司的LK98B电化学工作站,本实验采用三电极体系,其中工作电极是待测电极,参比电极为饱和甘汞电极,辅助电极为铂丝。以6 mol/L的KOH溶液为电解液,电化学工作站的电位窗口为-0.7到0.2 V,循环伏安测试的扫描速率为10 mV/s。

### 1.2 实验步骤

#### 1.2.1 活性炭的预处理

采取浓硫酸液相活化活性炭,将活性炭浸渍在含

有浓硫酸的烧杯中,磁力搅拌并恒温(90℃)水浴反应8h后静置,抽滤、水洗至中性,置于烘箱中(105℃)干燥4h,待自然冷却至室温,将活化活性炭磨细备用。

#### 1.2.2 共沉淀法制备活性炭复合水滑石

水滑石的结构式为 $[M_{1-x}M_x(OH)_2]_k+(An^-)_{x/n}\cdot mH_2O$ ,当M/M'摩尔比介于2~4之间时能得到结构完整的LDHs,本实验选取M/M'=3。

(1)室温下,称取一定量的Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O和Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O,分别量取100mL的蒸馏水,配制成硝酸盐溶液。

(2)同时将上述两种硝酸盐溶液和NaOH溶液(1mol/L)分别缓慢滴加到含有活性炭(浓硫酸活化处理)的烧杯中,会有白色悬浮物出现。当溶液滴加完后,调pH约为9.5,继续搅拌反应4h。反应完后,将溶液静置陈化24h,抽滤、水洗至中性,105℃干燥3h。待自然冷却至室温后研细备用。其中活性炭与镁铝水滑石的比例分别为1:10、1:1和10:1(质量比)。

#### 1.2.3 活性炭复合水滑石的活化

将上述样品置于坩埚,放于马弗炉中煅烧,升温速率为10℃/min,终温为300℃,保温4h,待自然冷却至室温,研细备用。

#### 1.2.4 活性炭-水滑石比例的确定

准确称取一定量的上述样品置于离心管中,滴加2mL的1mol/L的HCl反应1h后,离心干燥并准确称取剩余样品的质量。

### 1.3 电化学性能测试

将镍网剪成4cm×1.1cm的规格,分别放入丙酮、稀

收稿日期:2015-05-08

作者简介:吴霞(1987-),女,毕业于新疆大学,助教,研究方向:碳材料,15099324124,1269143055@qq.com。

盐酸中超声 30min,用蒸馏水洗净,60℃下烘干备用。按质量比为 85% : 10% : 5%将电极材料:乙炔黑:PTFE混匀,加入适量乙醇搅成浆糊状,均匀涂覆到处理过的镍网上,60℃烘干处理后得到测试电极。

## 2 结果与讨论

### 2.1 活化后样品比例的确定

由于在活性炭水滑石复合样品的活化处理中,会有

部分的活性炭接触空气而被氧化成 CO<sub>2</sub>,造成样品中活性炭和水滑石比例的变化。活性炭作为电活性中心物质,对样品的电容性能会有很大影响,因此确定样品中活性炭与水滑石的比例至关重要。样品中的水滑石为镁铝的双氢氧化物,用 HCl 处理会溶解,而样品中的活性炭不会溶解,因此通过计算 HCl 处理前后样品的质量可以确定样品中二者的比例。实验结果表 1 所示。

表 1 活化后样品中活性炭水滑石的比例

| AC/LDH(ratio) | m/AC/LDH(g) | m/AC(g) | m/LDH(g) | ActivatedAC/LDH( ratio) |
|---------------|-------------|---------|----------|-------------------------|
| 1 : 10        | 0.0111      | 0.0012  | 0.0098   | 1 : 8.17                |
| 1 : 1         | 0.0113      | 0.0055  | 0.0058   | 1 : 1.05                |
| 10 : 1        | 0.0098      | 0.0088  | 0.0010   | 8.8 : 1                 |

从表 1 可以看出,样品在活化后活性炭的比例都有所减小,说明在活化过程中有部分活性炭接触空气从而

被氧化,导致氧化前后活性炭与水滑石的比例发生改变。

### 2.2 样品的电化学测试

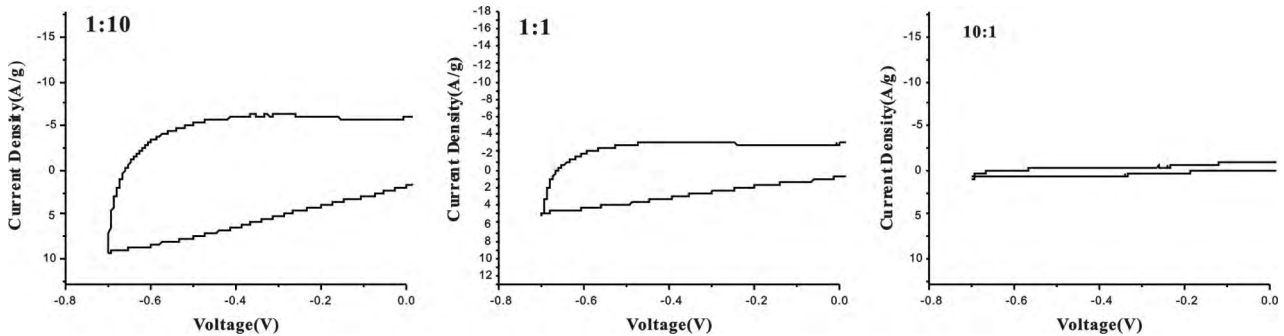


图 1 样品的循环伏安曲线(活性炭与水滑石的比例依次为 1 : 10、1 : 1 和 10 : 1)

图 1 为不同比例的样品的循环伏安测试图,从图 1 可以看出,三个样品的循环伏安曲线均呈现不规则矩形,样品的峰面积随着样品中活性炭比例的增加而减小,说明活性炭含量越多,样品的电容越小,其中活性炭:水滑石为 1 : 10 时,样品的电容最大,活性炭:水滑石为 10

: 1 时样品的峰面积很小,样品几乎没有电容。结果表明,样品中水滑石的含量对电容大小影响很大,可能是因为水滑石含量越多,其在活性炭表面分散的相对较多,增大了样品的比表面积,从而引起电容值增加。

样品的双电流阶跃计时电位法放电图如图 2 所示。

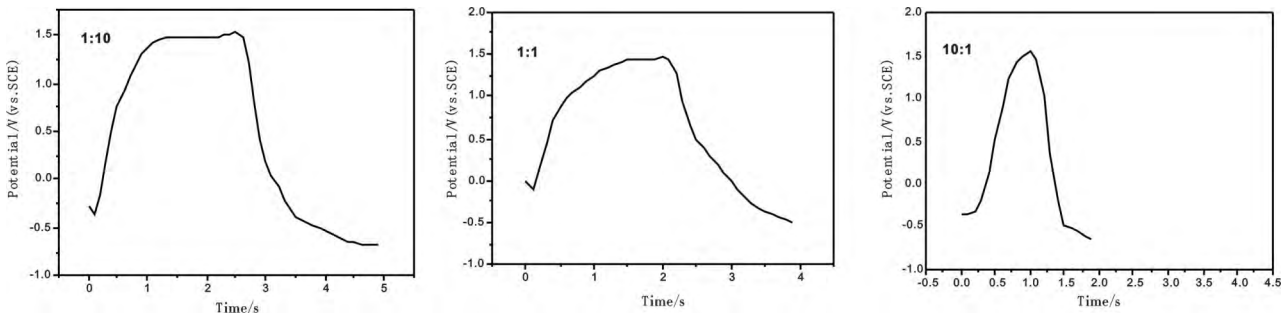


图 2 样品的双电流阶跃计时电位法放电图(活性炭与水滑石的比例依次为 1 : 10、1 : 1 和 10 : 1)

通过双电流阶跃计时电位法曲线,由公式  $C_g = I \Delta t / (m \Delta V)$  可计算工作电极的比电容<sup>[9]</sup>,式中  $C_g$  为电极的质量比容量 ( $Fg^{-1}$ );  $I$  为放电电流 (A);  $\Delta t$  为放电时间 (s);  $m$  为活性物质的质量 (g);  $\Delta V$  为恒流充放电测试电位窗口 (V)。三个样品的恒流充放电曲线均呈现类三角

形,表明三个电极材料表现为良好的双电容行为,但样品 3 (活性炭与水滑石的比例为 10 : 1) 的曲线面积较小,说明此样品的电容量不大。通过上述公式计算的样品的电容量分别为  $175.2Fg^{-1}$ 、 $85.5Fg^{-1}$  和  $32.3Fg^{-1}$ ,说明样品 1 (活性炭与水滑石的比例为 1 : 10) 具有大的比电

容,此实验结果与由循环伏安曲线得到的结论一致。

### 2.3 样品的 XRD 表征

由于样品的电化学测试结果说明,活性炭:水滑石=1:10 时,其电容值相对最大,为进一步考察其结构,对此样品进行了 XRD 测试,结果如图 3 所示。

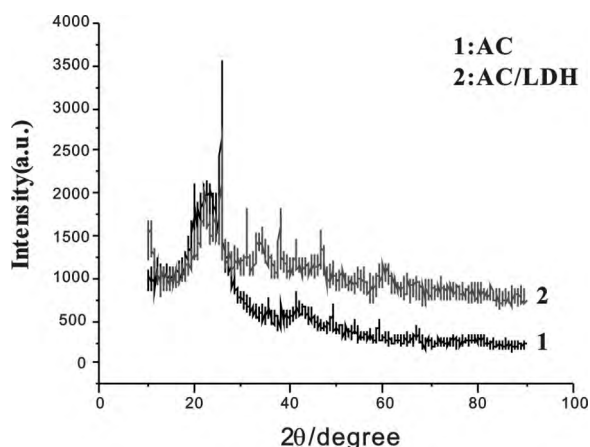


图 3 样品的 XRD 图谱(1.活性炭 2.活性炭复合水滑石)

图 3 为样品的 XRD 图谱,其中曲线 1 为活性炭的图谱,曲线 2 为样品活性炭:水滑石=1:10 的图谱。由图 3 可知,活性炭在 26.3° 和 46.5° 的衍射峰归属于活性炭的特征峰,分别对应(002)和(004)晶面。曲线 2 在  $2\theta = 11.2^\circ$ 、 $26.3^\circ$ 、 $39.8^\circ$  和  $42.1^\circ$  处均有衍射峰出现,分别对应晶面(003)、(006)、(009)和(015),有典型水滑石晶体结构特征衍射峰。但从图 3 可以看出样品除了具有水滑石的特征衍射峰外,还伴有弱的杂质峰,此峰归属为水软铝石( $\text{AlOOH}$ )的衍射峰<sup>[10]</sup>。因此采用原位法制备活性炭复合镍铝水滑石的方法是可行的,但其制备工艺条件还有待进一步细化和完善。

### 3 结论

本文采用共沉淀的方法制备了活性炭复合镁铝水

滑石材料,考察了水滑石与活性炭的比例对电容性能的影响。利用 X 射线衍射对产物的结构进行表征,结论如下:

(1) 液相共沉淀法制备的活性炭复合镁铝水滑石保留了镁铝水滑石的特征峰。

(2) 电化学测试表明,样品中水滑石的含量越多,样品的电容值相对越大。

电化学测试结果表明,活性炭与镁铝水滑石复合样品具有一定的电容,但电容值不大,因此今后可引入具有良好电容性能的物质作为水滑石的结构框架,如锂、镍等。

### 参考文献

- [1] 苏秦. 类水滑石材料的制备及其负载纳米金颗粒的催化氧化性能研究[D]. 上海: 华东师范大学, 2012.
- [2] 刘岩峰. 水滑石结构记忆效应及其结构坍塌动力学研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 2009.
- [3] 孔祥贵, 刘国华, 牛文成. 水滑石纳米材料特性及其在电化学生物传感器方面的应用[J]. 南开大学, 2013, 32(11): 12-45.
- [4] 王军涛. 水滑石的合成与结构差异的研究及其插层组装[D]. 上海: 华东师范大学, 2005.
- [5] 安霞, 谢鲜梅, 王志忠. 水滑石类化合物的性质及其催化应用[J]. 太原理工大学学报, 2002, 5(33): 77-85.
- [6] 王忠平. 煤基活性炭吸附性能[D]. 辽宁: 辽宁科技大学, 2013.
- [7] 宋延超. 水滑石及其复合物的合成与电容器性能的研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 2012.
- [8] 徐倩倩. 混合溶剂中 Mg/Al 水滑石的制备与表征[D]. 山西: 太原理工大学, 2012.
- [9] Yun YS, Cho SY, Shim J, Kim BH et al. Microporous Carbon Nanoplates from Regenerated Silk Proteins for Supercapacitors[J]. Advanced Materials, 2013, 25: 1993-1998.
- [10] 杨永杰. 镁铝水滑石对重金属离子协同吸附特性硕士学位论文[D]. 湖南: 湘潭大学, 2013. □

## The Preparation and Characterization of Activated Carbon Combination with Magnesium-alumina Layered Double Hydroxide

WU Xia<sup>1</sup>, ZHANG Li-zhong<sup>1</sup>, LI Jian-hui<sup>2</sup>, ZHAO Xiu-feng<sup>1</sup>

(1. Department of Chemistry and Applied Chemistry, Changji College, Changji 831100, China;

2. Institute of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

**Abstract:** Activated carbon combination with magnesium-alumina Layered Double Hydroxide (AC/Mg-Al LDH) were synthesized in situ by coprecipitation method, and the effects of ratio between carbon combination and magnesium-alumina layered double hydroxide were investigated. The final material was investigated by X-ray diffraction. Based on the analyses of AC/Mg-Al LDH of different ratio, it was found that the ratio of AC/Mg-Al LDH was obtained using 1:10 have a highest and have a more uniform structure present in X-ray diffraction curve.

**Key words:** coprecipitation method; magnesia-alumina layered double hydroxide; capacitance