

# 活性炭/二氧化锰复合材料的制备及性能研究

郑婵<sup>1</sup>, 方世国<sup>2</sup>, 李巍<sup>1</sup>, 占礼万<sup>2</sup>

(1. 福建工程学院 材料科学与工程学院, 福建 福州 350118;

2. 福建元力活性炭股份有限公司, 福建 南平 353000)

**摘要:** 采用水热法, 以果壳活性炭为载体, 制备活性炭(AC)/二氧化锰( $\text{MnO}_2$ )纳米线复合材料。采用X射线衍射仪(XRD)、场发射扫描电子显微镜(SEM)、比表面及孔径分析仪、同步热分析仪(TG)以及紫外可见吸收光谱(UV/Vis)对所得材料的组成、形貌和结构进行表征, 并对其光催化性能进行研究。结果表明: 采用水热法可实现活性炭与 $\text{MnO}_2$ 的有效复合。在复合材料中, $\text{MnO}_2$ 纳米线多以无定形态的形式存在且尺寸均一, 将活性炭有效胶结在一起, 从而使得活性炭比表面积和孔隙率降低, 但其孔径大小保持不变。光催化实验结果表明, AC/ $\text{MnO}_2$ 复合材料对于有机染料具有明显、高效的降解效果, 对亚甲基蓝的降解主要是吸附和光催化两者协同效应的结果。该结果拓展了活性炭在光催化领域的应用。

**关键词:** 果壳活性炭; 二氧化锰; 水热法; 比表面积; 光催化性能

**中图分类号:** TB383

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1672-4348(2019)01-0001-06

## Preparation and properties of activated carbon/manganese dioxide composites

ZHENG Chan<sup>1</sup>, FANG Shiguo<sup>2</sup>, LI Wei<sup>1</sup>, ZHAN Liwan<sup>2</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, Fujian University of Technology, Fuzhou 350118, China;

2. Fujian Yuanli Active Carbon Co., Ltd., Nanping 353000, China)

**Abstract:** Activated carbon (AC)/manganese dioxide ( $\text{MnO}_2$ ) nanowire composites were prepared by the hydrothermal method with shell activated carbon as substrate. The composition, morphology and structure of the obtained composites were characterized by X-ray diffractometer (XRD), field emission scanning electron microscope (SEM), specific surface and pore size analyzer, synchronous thermal analyzer (TG) and UV-Vis absorption spectroscopy (UV/Vis). Meanwhile, their photocatalytic properties were also studied. Results show that the effective combination of activated carbon and  $\text{MnO}_2$  can be achieved by the hydrothermal method. In the composite material, the  $\text{MnO}_2$  nanowires are mostly found amorphous and uniform in size, which effectively intersect the activated carbon together, thus reducing the specific surface area and porosity of the activated carbon, but keeping the pore size unchanged. Results of photocatalysis experiments show that AC/ $\text{MnO}_2$  composites have obvious and efficient degradation effects on organic dyes. The degradation of methylene blue is mainly caused by the synergistic effect of adsorption and photocatalysis. This result expands the application of activated carbon in the field of photocatalysis.

**Keywords:** shell activated carbon; manganese dioxide; hydrothermal method; specific surface area; photocatalytic property

活性炭(activated carbon, AC)是以木屑、碳纤维、果壳、树脂和煤等为原料,经过炭化和活化加工处理后得到的一种孔隙结构发达、比表面积大的无定形碳,对气体、溶液中的无机或有机物质及胶体颗粒等都有良好的吸附能力。活性炭具有稳定的化学性能,耐酸碱、耐热,不溶于水和有机溶剂,且可再生使用,已被广泛应用于化工、环保、食品加工、药物精制、军事化学防护等领域<sup>[1-3]</sup>。

随着现代科技的发展,全球范围的能源危机和环境污染问题日益严重。半导体光催化材料,如金属氧化物、硫化物和磷酸盐等,具有活性好、化学稳定性高、成本低、氧化性强、无污染及可二次回收等优点,能有效解决能源和环境污染问题<sup>[4-6]</sup>。但在实际应用中仍存在一些缺点,如在降解过程中中间体常沉积在催化物质表面将其包裹住从而降低了反应活性,在低浓度污染物中降解较慢等,从而影响其使用效率。而吸附材料比表面积高、吸附值大,可以将污染物富集,同时将降解产物从半导体催化剂表面剥离,从而有效解决上述问题。

二氧化锰( $\text{MnO}_2$ )具有比表面积大、粒径小、吸附、氧化及催化性能高的特点,对水中重金属离子、苯酚、有机染料废水等均具有较强的去除能力<sup>[7-9]</sup>。目前制备  $\text{MnO}_2$  的方法主要有:水热法、溶胶凝胶法、电化学沉积法等<sup>[10-12]</sup>。不同的制备方法对  $\text{MnO}_2$  的结构形貌、晶形特征和化学活性等具有不同的影响,从而直接影响  $\text{MnO}_2$  的使用。

将具有高比表面积和吸附性能的活性炭与具有良好光催化性能的  $\text{MnO}_2$  结合,可以起到协同优化和优势互补的效应,拓展活性炭在光催化领域的应用。本文采用水热法,以果壳活性炭作为载体,制备活性炭/ $\text{MnO}_2$  纳米线复合材料(AC/ $\text{MnO}_2$ )。采用 X 射线电子衍射仪(XRD)、场发射扫描电镜(FESEM)、热重(TGA)、孔径及比表面积分析仪和紫外可见吸收光谱(UV/Vis)对所得复合物的形貌特征、结构、热稳定性和孔结构进行系统研究,并探索其在光催化领域的应用。

## 1 实验部分

### 1.1 样品制备

根据碳与高锰酸钾的摩尔比为 3.5 : 0.7,称取活性炭 42 mg,放入 30 mL 去离子水中,超声分散 20 min 后,放入 110.6 mg 高锰酸钾,用玻璃棒

搅拌 2 min,高锰酸钾完全溶解。将溶液转移到反应釜中,在 120 °C 下水热反应 3 h。降至室温,取出反应釜。将产物在 3 000 r/min 离心机离心 4 min 反复清洗 5~7 遍,清洗干净的产物在 60 °C 下干燥 48~72 h,获得 AC/ $\text{MnO}_2$ 。

### 1.2 样品表征

采用 D8-advance 型 X 射线衍射仪。Cu-K $\alpha$  为射线源辐射(40 kV、40 mA), $2\theta$  角 10°~80°,步长 0.02°,扫描速度 4°/min。取适量待测样品均匀研磨成粉末,在载玻片上压实成型后进行测试。采用 NOVA SEM 450 场发射扫描电子显微镜观察 AC 和 AC/ $\text{MnO}_2$  的表面形貌。将样品进行 30 s 的喷金处理可进行测试。工作电压为 20 kV,放大 5~10 万倍。采用 STA449F3 型同步热分析仪获得复合玻璃样品的热稳定性能。将玻璃样品研磨至粉末进行测试(20~1 000 °C),升温速率为 10 °C/min,保护气氛为氩气。使用 3 Flex 型比表面积分析仪运用低温(77 K)氮气等温吸附-脱附法对复合凝胶玻璃的孔结构进行分析。测试之前,将干燥过的样品继续在 120 °C 下脱气 16 h,除去表面吸附的水分。采用 UV-2600 型紫外分光光度计。测试前,先把两个 1 cm 厚石英比色皿装上适量的去离子水进行自动调零和基线的调整,扣除溶剂背底的影响。

### 1.3 光催化性能的测试

取 12.5 mg 的亚甲基蓝粉末溶于 250 mL 的去离子水中,经超声分散制得 50 mg/L 的亚基蓝溶液备用。分别称取 5 mg AC/ $\text{MnO}_2$  复合物装入盛有 50 mL 的上述亚甲基蓝溶液的 A、B 两个烧杯中,A 烧杯在磁力搅拌作用下进行全程 150 min 的暗反应,每隔 30 min 取出 5 mL 的溶液至离心管中;B 烧杯中的溶液先进行 30 min 的暗吸附过程,取出 5 mL 的溶液至离心管中,然后放 300 W 经滤波作用后的氙灯下(波长范围为 420~780 nm)光照,每隔 30 min 取样。光照时间为 120 min。将所取溶液放 4 000 r/min 的离心机中离心 5 min 后,取上层清液测 664 nm 处亚甲基蓝的紫外可见吸收光谱特性。

## 2 结果与讨论

### 2.1 AC/ $\text{MnO}_2$ 纳米线复合材料的组成和形貌

图 1 所示为 AC 和 AV/ $\text{MnO}_2$  复合材料得到 XRD 图。图 1(a)中出现了位于 26.3°的馒头峰,

对应的是无定型碳。在馒头上还出现了一些尖锐的特征峰,说明果壳 AC 中除了无定型碳外,还有些排列不规则的微晶。由 AC/MnO<sub>2</sub> 复合材料的 XRD 图(图 1(b))可知,除了无定型碳的馒头峰外,出现了位于 12.6°、25.3°、36.7°和 65.7°的衍射峰,分别对应的是 MnO<sub>2</sub>的(002)、(004)、(011)和(110)晶面。AC/MnO<sub>2</sub>的峰型较宽,说明复合材料中 MnO<sub>2</sub>的结晶度较低,大部分 MnO<sub>2</sub>以无定型态的方式存在。

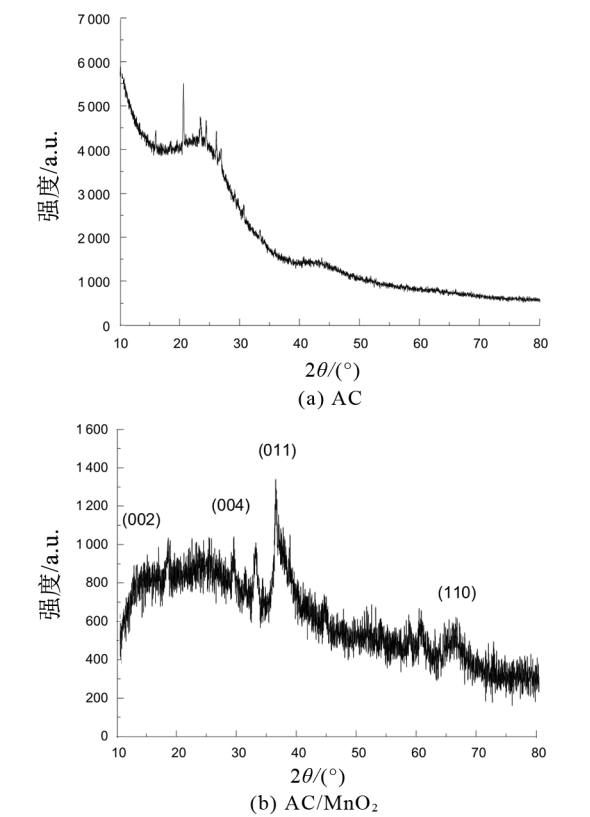


图 1 AC 和 AC/MnO<sub>2</sub>纳米线复合材料的 XRD 谱图

Fig.1 XRD spectra of AC and AC/MnO<sub>2</sub> nanowire composites

通过水热法,以高锰酸钾为先驱体,果壳 AC 为载体,可以制备 AC/MnO<sub>2</sub> 纳米线的复合材料。图 2 所示为果壳 AC 和 AC/MnO<sub>2</sub> 纳米线复合材料的 SEM 照片。图 2(a)为复合前的 AC,主要由一些碳颗粒组成,表面较为粗糙。图 2(b)和(c)为复合后的 AC/MnO<sub>2</sub>,从图中可明显看到 MnO<sub>2</sub> 纳米线的存在,其直径均一,错综缠绕,将活性炭的颗粒包裹在一起。SEM 的结果表明,通过上述方法可以实现 AC 与 MnO<sub>2</sub> 纳米线的有效复合。

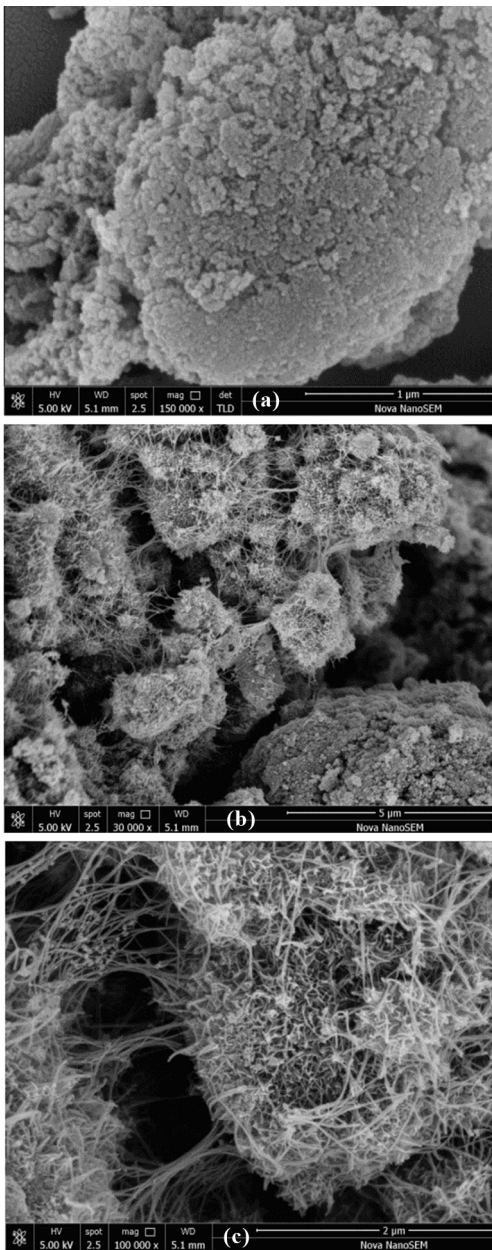


图 2 AC(a)和(b)、AC/MnO<sub>2</sub>(c) 纳米线复合材料的 SEM 图

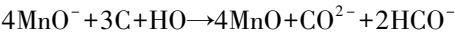
Fig 2 SEM images of AC (a) and (b), AC/MnO<sub>2</sub>(c) nanowire composites.

### 2.2 AC/MnO<sub>2</sub>复合材料的孔结构

图 3 是 AC 和 AC/MnO<sub>2</sub> 纳米线复合材料的 N<sub>2</sub> 吸附-脱附等温曲线,对完整的吸附和脱附过程来说,会发生吸附支与脱附支在中压区分离,而在低压区和高压区闭合成环的现象,称吸附回线或滞后环。对多孔材料来说,在吸附等温线上会出现滞后现象,参考 6 类常见的等温吸附线类型,确定该图形符合 IV(a),为介孔材料,表示中孔固

体上气体与气体间的物理吸附,达到饱和蒸汽压时曲线较为平缓,整条曲线由吸附和脱附部分组成。滞回线类型为 H2(b),是由颗粒堆积形成的孔造成滞回现象,每一个粒子都有两个或两个以上的近邻粒子,连接球间空隙的吸附膜形成一个环面,它起着凝聚核的作用。AC/MnO<sub>2</sub>复合材料与 AC 的吸附-脱附曲线形状类似,复合对活性炭中的孔形无显著影响,而复合后的吸附量显著减少。

低。这是因为在水热过程中,高锰酸钾除了包覆活性炭表面外,还可以进入活性炭的孔洞中,而在高温高压环境下,高锰酸钾和碳会直接发生反应:



生成的 MnO<sub>2</sub> 纳米线除了将活性炭颗粒有效地胶结在一起外,也会堵塞住活性炭原有的孔洞。从而使 AC 比表面积和孔隙率急剧下降。而反应过程除了堵塞孔隙外,对 AC 的孔洞大小无显著影响,故其平均孔径保持不变。

表 1 AC 和 AC/MnO<sub>2</sub> 纳米线复合材料的 BET 比表面积、孔隙率和平均孔径

Tab.1 BET specific area, porosity and average pore size of AC and AC/MnO<sub>2</sub> nanowire composites.

样品	BET 比表面积/ (cm <sup>2</sup> · g <sup>-1</sup> )	孔隙率/ (cm <sup>3</sup> · g <sup>-1</sup> )	平均孔径/ nm
AC	1 428.015 5	0.947 5	6.557 3
AC/MnO <sub>2</sub>	223.215 8	0.238 5	6.899 6

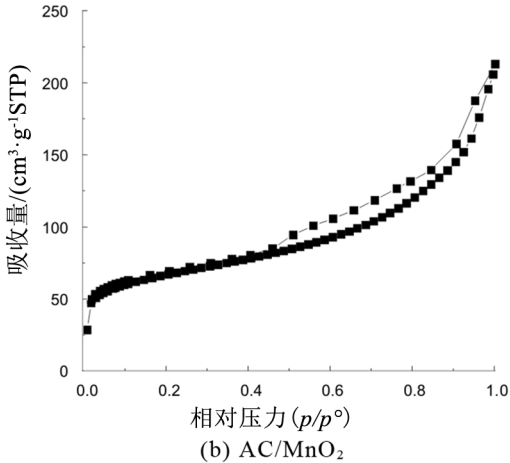
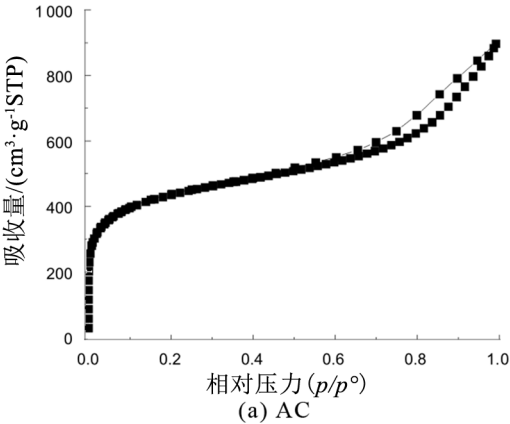


图 3 AC 和 AC/MnO<sub>2</sub> 纳米线复合材料吸附-脱附曲线  
Fig.3 Adsorption and desorption curves of AC and AC/MnO<sub>2</sub> nanowire composites.

采用 Barrett-Joyner-Halenda (BJH) 分析 IV 型等温线的脱附分支可计算出 BET 比表面积、孔隙率和孔径分布曲线<sup>[13]</sup>,表 1 中列出了 BET 比表面积、孔隙率和平均孔径值,图 4 为孔径分布曲线。由表可知,复合后 AC 的比表面积和孔隙率显著减小,而平均孔径保持不变。图 4 所示,在 AC 中存在两级孔,最可几分布为 3.8 nm 和 9 nm。复合后 AC/MnO<sub>2</sub> 的最可几分布保持不变,而孔隙率降

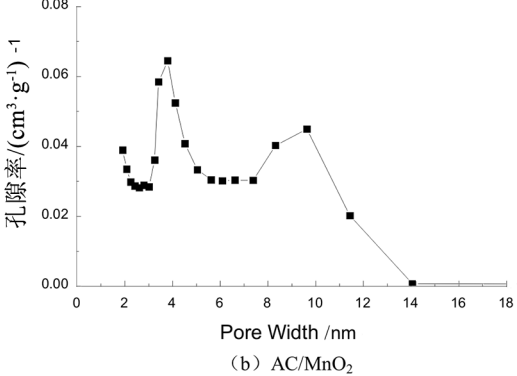
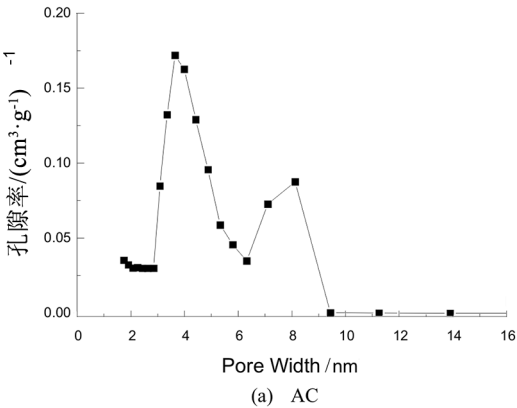


图 4 AC 和 AC/MnO<sub>2</sub> 纳米线复合材料的孔径分布曲线

Fig.4 Pore size distribution curves of AC and AC/MnO<sub>2</sub> nanowire composites



2.3 AC/MnO<sub>2</sub> 复合材料的热稳定性

图 5 所示为 AC 和 AC/MnO<sub>2</sub> 的 TGA 曲线。AC 的 TGA 曲线(图 5(a))均可划分为 3 个阶段。第一阶段(室温~100 ℃),对应的是物理吸附水的挥发而引起的失重;第二阶段(100~600 ℃),物质开始分解即有机基团和无机杂质发生热分解而使样品质量减少;第三阶段(600~1 000 ℃),主要由化学吸附水的蒸发以及脱水造成。AC/MnO<sub>2</sub> 复合材料的 TGA 也分为 3 个阶段。第一阶段(室温~200 ℃),对应物理吸附水和溶剂挥发而引起的失重;第二阶段(300~700 ℃)和第三阶段(700~1 000 ℃)的质量减少明显大于 AC。因为在复合物中,除了 AC 的质量损失外,MnO<sub>2</sub> 纳米线在高温下也存在质量损失,从而使得 AC/MnO<sub>2</sub> 的质量损失增多。

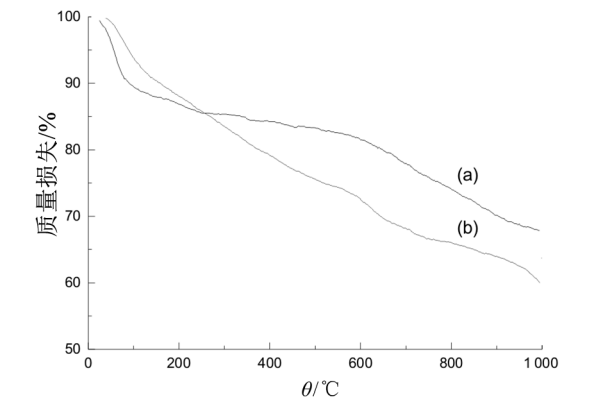


图 5 AC 和 AC/MnO<sub>2</sub> 纳米线复合材料的的热重曲线  
Fig.5 TGA curves of AC and AC/MnO<sub>2</sub> nanowire composites

2.4 AC/MnO<sub>2</sub> 复合材料的光催化性能

图 6(a) 是 AC/MnO<sub>2</sub> 复合物暗反应 150 min 后的亚甲基蓝的紫外可见吸收光谱,从图中可以发现,在暗反应 30 min 后 664 nm 处亚甲基蓝的吸收峰最大,当暗反应时间延长至 60 min 后,其吸收峰减弱的不明显,说明其在 60 min 就已达到了平衡。暗反应过程主要是由于活性炭及 MnO<sub>2</sub> 对亚甲基蓝的吸附所引起。

图 6(b) 是 AC/MnO<sub>2</sub> 复合物作为光催化剂在经暗吸附 30 min 后,再进行光催化所得到的亚甲基蓝的紫外可见吸收光谱曲线。在光照后,亚甲基蓝的吸收峰逐渐减小,这可能是由于在可见光作用下,禁带宽度较小的 MnO<sub>2</sub> 较大的比表面产生了更多的活性位,促进自由基 H<sub>2</sub>O· 和 ·OH 的

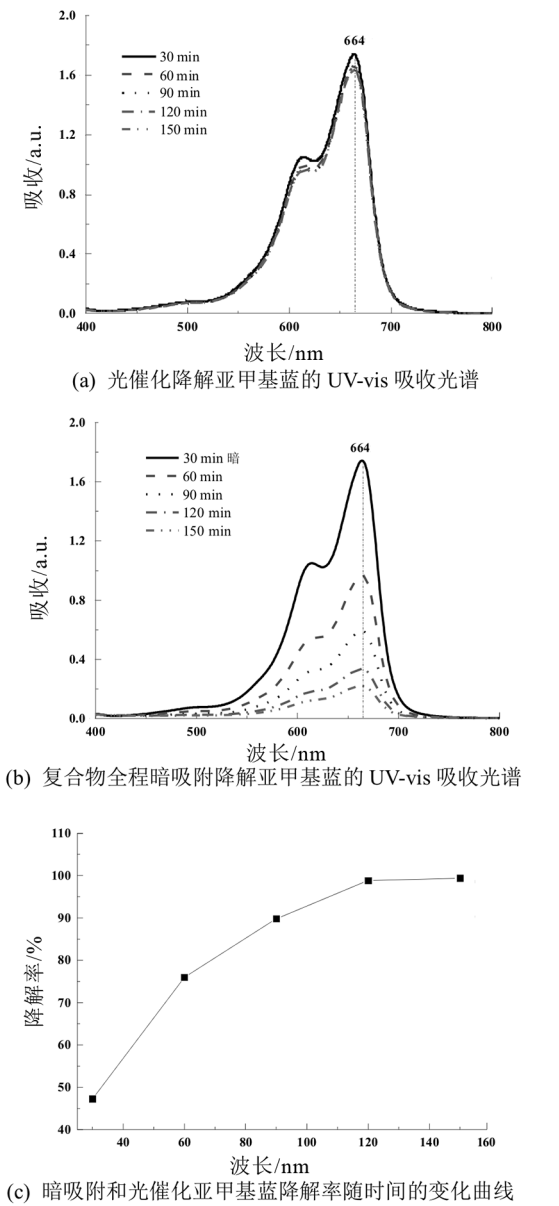


图 6 AC/MnO<sub>2</sub> 复合物全程暗吸附及光催化降解亚甲基蓝的 UV-vis 吸收光谱图;暗吸附和光催化亚甲基蓝降解率随时间的变化  
Fig.6 UV-vis absorption spectra of the AC/MnO<sub>2</sub> composites in the dark adsorption and photocatalytic degradation of methylene blue, change of the dark adsorption and photocatalytic degradation of methylene

产生,加速了亚甲基蓝的还原过程,从而有效地降解了亚甲基蓝溶液。文献[14]的吸附-氧化过程也对 MnO<sub>2</sub> 促进亚甲基蓝降解进行了解释。

图 6(c) 是 AC/MnO<sub>2</sub> 复合物的降解速率随时间的变化过程,图中可以看出,在暗吸附 30 min 后,降解率达到 47.2%;90 min 后,亚甲基蓝的降

解率超过了 90%, 在 150 min, 亚甲基蓝几乎全部降解。AC/MnO<sub>2</sub> 复合物对亚甲基蓝的降解主要是由吸附和光催化两者共同作用的结果, 对于有机染料具有明显、高效的降解效果, 在光催化领域具有潜在的应用前景。

## 4 结语

采用水热法, 以果壳活性炭为载体, 实现了活

性炭与 MnO<sub>2</sub> 纳米线的复合。在复合材料中, MnO<sub>2</sub> 纳米线多以无定形态的形式存在且尺寸均一, 将活性炭有效胶结在一起, 从而使得活性炭比表面积和孔隙率降低, 但孔径大小保持不变。光催化实验结果表明, AC/MnO<sub>2</sub> 复合材料对于有机染料具有明显、高效的降解效果, 对亚甲基蓝的降解主要是吸附和光催化两者协同效应的结果。该结果拓展了活性炭在光催化领域的应用。

## 参考文献:

- [1] 蒋剑春, 孙康. 活性炭制备技术及应用研究综述[J]. 林产化学与工业, 2017, 37(1): 1-13.
- [2] 孙龙梅, 张丽平, 薛建华, 等. 活性炭制备方法及应用的研究进展[J]. 化学与生物工程, 2016, 33(3): 5-8.
- [3] 李兰廷, 赵湛琛, 魏宁. 功能化活性炭研究进展综述[J]. 煤炭加工与综合利用, 2007, 5(1): 33-37.
- [4] 莫秋燕, 曾凡菊, 张颂, 等. TiO<sub>2</sub> 光催化原理及其应用综述[J]. 科学技术创新, 2018(3): 70-80.
- [5] 吕洪飞, 李锦书, 单雯妍, 等. 多元金属硫化物催化剂及光催化分解硫化氢的研究进展[J]. 材料导报, 2012, 26(6): 51-55, 60.
- [6] 邵淑文, 张涛, 蔡漪. 金属磷酸盐在光催化材料中的研究进展[J]. 应用化工, 2016, 45(8): 1571-1574.
- [7] 谢斯, 杨艳玲, 李星. 水合 MnO<sub>2</sub> 对低温低浊水处理效能及残余铝的影响[J]. 净水技术, 2013, 32(2): 11-15, 66.
- [8] 陈巧慧, 雷川. 新生态 MnO<sub>2</sub> 在高浓度有机废水处理中的应用初探[J]. 低碳世界, 2017(11): 22-23.
- [9] 成岳, 范小丰, 余宏伟. 纳米 MnO<sub>2</sub> 的制备及其在 MFC 中处理生活污水的应用研究[J]. 陶瓷学院, 2016, 37(6): 713-717.
- [10] 阴育新, 侯峰, 杨春, 等. 原料配比对水热法合成纳米 MnO<sub>2</sub> 晶型及电化学性能的影响[J]. 人工晶体学报, 2013, 42(4): 625-629.
- [11] 汪形艳, 王先友, 黄伟国. 溶胶-凝胶模板法合成 MnO<sub>2</sub> 纳米线[J]. 材料科学与工程学报, 2005, 23(1): 112-115.
- [12] 刘文杰, 孙现众, 郝青丽. 电化学沉积制备 MnO<sub>2</sub>/PEDOT-PSS 复合材料及其电容特性研究[J]. 储能科学与技术, 2018, 7(2): 262-269.
- [13] CREGG S J, SING K S W. Adsorption, surface area and porosity[M]. London: Academic Press, 1982.
- [14] 宋旭春, 杨娥, 郑一凡, 等.  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> 和  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> 纳米棒的制备和催化性能研究[J]. 无机化学学报, 2007, 23(5): 919-922.

(责任编辑: 陈雯)