

含铜活性炭电极材料的制备及电化学性能研究

李兰廷¹, 解强¹, 郝丽娜¹, 张军¹, 王广昌²

1 中国矿业大学(北京)化学与环境工程学院, 北京 (100083)

2 防化研究院, 北京 (100083)

摘要: 电极材料的开发与完善是提高电容器性能的主要途径之一。本文以烟煤为原料, 采用金属催化法制备了具有较大中孔率的含铜活性炭电极材料, 测定、比较了氧化铜、普通活性炭和含铜活性炭为原料所制备电极的循环伏安、定电流充放电、交流阻抗等电化学性能, 探讨了含铜活性炭电极的电容产生机理。结果表明, 活性炭电极中含有适量的铜可与活性炭产生协同效应, 表现出较好的功率特性、容量特性和较小的阻抗; 含铜 20% 的活性炭具有大电流放电的特性; 含铜 40% 的活性炭比容量可达 92.5F/g, 是无铜活性炭比电容量的 2.35 倍。

关键词: 硝酸铜, 活性炭, 电化学性能

中图分类号: TM53

文献标识码: A

电化学电容器又叫超级电容器, 其容量来源于双电层电容和准电容两个方面, 由于其优良的高功率充放电性能以及传统物理电容所不具有的大容量储能性能而引起人们的广泛注意。电极材料的性能是决定电容器性能的主要因素之一, 基于电极材料的电容器研究也成为能量储存领域里的研究热点^[1-5]。

高比表面积活性炭是制作电极的首选材料, 但由于活性炭电极主要产生双电层电容, 容量优势不太明显。RuO₂、IrO₂ 等是产生准电容的理想电极材料, 但这些材料价格昂贵且有污染, 限制了其广泛应用; MnO₂ 等贱金属负载到炭基材料上时, 又存在电容值较小、内阻较大等问题^[7-12]。CuO 也是超级电容器的电极材料, 但其研究相对较少^[12,13], 且制备方法和电化学参数鲜有报道, 同时, 研究集中在将铜成分负载到成品活性炭上, 具有工艺复杂、活性炭孔隙易堵塞的缺陷。

具有较大比表面积的中孔活性炭是制备电化学电容器电极的适宜材料^[14-19], 而金属化合物对中孔活性炭的制备具有催化作用。本实验按一定比例将铜盐掺入到煤质原料中, 试图采用催化法一步制成中孔掺铜活性炭, 作为电极材料使用。

1. 实验

1.1 电极炭材料的制备及表征

以大同烟煤为炭质原料, 煤焦油为粘结剂, 硝酸铜为催化剂, 按比例配比, 并加适量的水, 于室温下捏合、挤压成型、干燥。所得干料条放入管式电阻炉中通氮气(流速 80ml/min), 在 600℃炭化 45min, 850℃通水蒸汽(0.8g 蒸汽/g 干料条•min)活化 120min, 制得活性炭。采用气体吸附法测定所得活性炭的孔结构特征。

炭化/活化炉为配有 CKW-2200 型温控仪的 SK2-2-10 型管式电阻炉(北京电炉厂); 活性炭孔径、比表面积的测试利用 NOVA-1200 高速气体吸附仪(美国 Quantachrome 公司), 采用低温(77.4K)氮气吸附法进行测试, 利用仪器分析软件计算了比表面积(BET 法)、总孔容、中孔孔容和平均孔径。

1.2 电极的制备与电化学性能测试

在制得的电极材料中添加炭黑(CB)和聚四氟乙烯(PTFE), 其比例为活性炭: CB: PTFE = 80: 10: 10, 加入少量乙醇, 充分混合均匀并干燥, 然后用 10MPa 压力压在钢丝网上制

成圆片状电极，电极的表面积为 1cm^2 。

在三电极电解池中以待测电极为工作电极，石墨电极为对电极， Ag/AgCl 饱和氯化钾水溶液为参比电极，30%氢氧化钾水溶液为电解液，在 CHI660a 电化学工作站（上海辰华仪器公司）上进行循环伏安、定电流充放电、交流阻抗等电化学性能测试。

2. 结果与讨论

2.1 活性炭电极材料的特征

制备的活性炭电极材料的氮气吸/脱附等温线及其孔结构如图 1 所示；活化得率、比表面积、孔结构的尺寸列于表 1，将 CuO 的比表面积也表示在表 1 中用作对比。

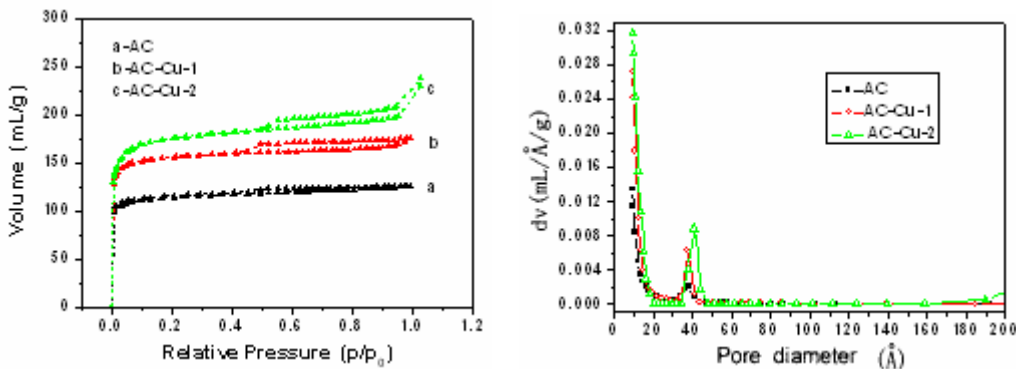


图 1 活性炭的吸附等温线和孔径分布图

Fig. 1 Nitrogen adsorption-desorption isotherms and pore size distributions of activated carbons

表 1 材料的孔结构特征
Tab.1 Porosity characteristics of samples

Sample	AC Content/%	Yield /%	S_{BET} m^2/g	Pore Volume / m^3/g		Mean Pore Size/nm
				V_{total}	V_{meso}	
CuO^*	0	/	88	/	/	/
AC	100	54.8	340	0.1942	0.0368	2.28
AC-Cu-1	80	43.1	461	0.2713	0.0607	2.35
AC-Cu-2	60	33.0	529	0.3049	0.075	2.31

* CuO 采用沉积沉淀法，经洗涤、干燥、 300°C 焙烧制得。

由图 1 可见，在较低的相对压力下，三种活性炭的等温线均陡然上升，相对压力较高时，变得较为平缓；随着含铜量的增加，活性炭的等温线逐渐呈拉升状态，且吸/脱附等温线分离，表明了三种活性炭均以微孔为主，且微孔和中孔随含铜量的增加也同步增加，特别是在 1.2nm 左右的微孔和 4nm 左右的中孔数量增加的幅度最大。从表 1 也可见，随着含铜量的增加，活性炭得率逐渐减少，比表面积、孔容均增大，远高于 CuO 的比表面积，而平均孔径基本没大变化，由此证明了铜的存在对活性炭孔隙的产生起到了催化的作用，这种含铜的活性炭作为超级电容器的电极材料时，较大的比表面积可贡献较多的电容量。

2.2 电极的循环伏安特性

循环伏安法(Cyclic Voltammetry, CV)是电化学电容器常用的重要测试手段之一^[20]，通过对 CV 曲线的分析可以判断电极的容量特性。

理想电极双电层电容的 CV 曲线应呈矩形, 在相同的电压扫描速率下, CV 曲线所包含的面积越大, 则电极的电容量越大。图 2 是电压扫描范围为 $-0.6\text{V}\sim 0.6\text{V}$ (AC 电极为 $-0.5\text{V}\sim 0.6\text{V}$), 扫描速率为 10mV/s 时, CuO 电极、AC 电极、AC-Cu-1 电极和 AC-Cu-2 电极的 CV 曲线。从图 2 中可清晰看到活性炭中铜对电极电容特性的影响。AC 电极的 CV 曲线偏离矩形, 类似扭曲的平行四边形, 这与 AC 中含有杂质、AC 与集流体的接触电阻等产生的阻性电流的存在有关, 表明了具有较大比表面积的 AC 电极主要产生的是双电层电容。CuO 电极的 CV 曲线在 0.1V 附近有一明显的突峰存在, 且其 CV 曲线所包含的面积较小, 表明具有较小比表面积的 CuO 电极主要产生的是氧化还原准电容, 且电容量较小。而具有巨大比表面积和较多中孔的 AC-Cu-1 电极和 AC-Cu-2 电极在 $0.1\text{V}\sim 0.2\text{V}$ 区间也具有明显的突峰, 且随着铜含量的增加, 峰值更加突出, 曲线面积增大, 即电容量增大, 表明了这两种电极的电荷储存, 是以双电层机制为主, 但也存在一定比例的氧化还原机制, 即 CuO 贡献了一部分准电容。这说明, 在制备活性炭原料煤中掺入的含铜化合物, 其残留于成品活性炭中的铜, 产生了相当量的准电容。

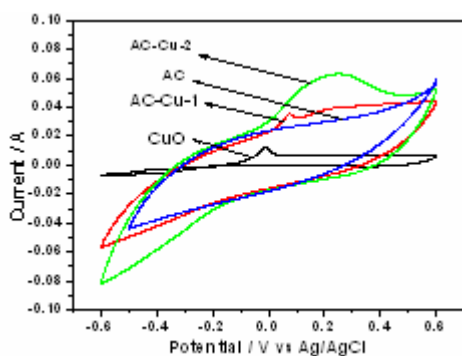


图 2 不同电极的 CV 曲线
Fig. 2 CV curves of electrodes

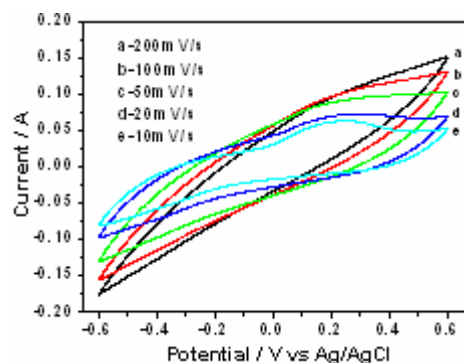


图 3 AC-Cu-2 电极在不同扫描速率下的 CV 曲线
Fig. 3 CV curves of AC-Cu-2 under different scan rates

对电极在不同电压扫描速率下的 CV 曲线形状进行比较, 还可判断出电极在大电流下的动力学特性^[21]。图 3 为 AC-Cu-2 电极在不同电压扫描速率下的 CV 曲线。

比较图 3 中 AC-Cu-2 电极的 CV 曲线, 发现曲线形状发生了改变, 且氧化还原峰随扫描速率的增加逐渐减小, 但所围的面积衰减较缓, 这表明电流的大小对含铜活性炭电极的容量没有太大的影响。其原因可能是随扫描速率的提高, CuO 反应的响应速度慢于扫描速率的变化; 部分活性炭的微孔表面没有充分的时间响应, 无法形成双电层, 从而不能贡献电容量。但由于活性炭孔结构的网络特点和含铜活性炭中孔较多的原因, 使其具有了较好的电荷传输和电解液的快速移动能力, 故而活性炭具有较好的利用效率, 所以电极的容量变化不太明显。可是, 如果氧化铜含量过高的话, 势必会减少活性炭孔壁上的炭含量, 有减少导电率的可能; 同时所得活性炭的比表面积也会相应地有所减小。因此, 只有含适量铜的活性炭电极材料才可能具有大电流放电的特性。

2.3 电极的容量特性

由上述对电极伏安特性的分析可知, 含铜活性炭电极具有比单纯 AC 电极和 CuO 电极更高的容量特性。为了考察其中铜和炭的复合效果对电极容量的影响程度, 分别测试了各电极在 10mA 定电流下的充放电曲线 (见图 4)。由放电曲线计算出各电极的比电容量, 所得结果列于表 2。

双电层电容量放电的最大特点是在一定电压范围内放电电压和时间变化成直线关系,从图4中可以看到,含铜活性炭电极放电曲线弯曲,电压和时间变化成了曲线关系,表明含铜活性炭电极中 CuO 的准电容效应减缓了电压的下降。由表2可以看出,含铜活性炭电极的比电容量要比纯 AC 电极或纯 CuO 电极的比电容量高很多,甚至比两者的总和还高 50% 以上。这再次表明了含铜活性炭电极的电容特性是由法拉第准电容和双电层电容共同作用的效果,而且其比电容量的提高不是简单的加和效应,而是氧化铜和活性炭的协同效应所致。

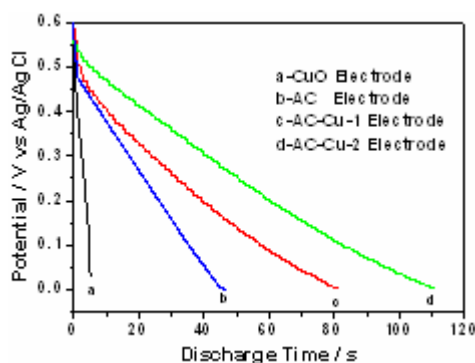


图4 不同电极的放电曲线
Fig. 4 Discharge curves of electrodes

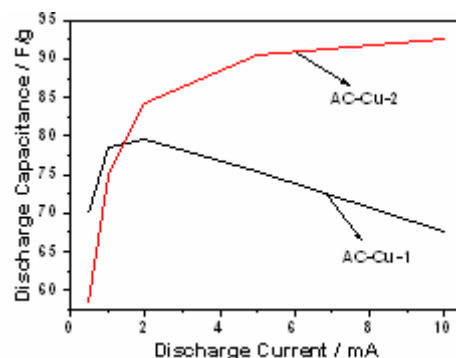


图5 电极放电容量与放电电流的关系
Fig. 5 The relationship between capacitance of the electrodes and discharge current

表2 不同电极的比电容量比较
Tab.2 Specific capacitances of different electrodes

Electrodes	CuO	AC	AC-Cu-1	AC-Cu-2
Specific capacitance / F/g	4.3	39.3	67.5	92.5

充放电电流的大小也是影响电极容量特性的一个重要因素。图5是在不同放电电流条件下,测得的 AC-Cu-1 电极和 AC-Cu-2 电极的比电容量关系图。从图5中可以看出,随着放电电流的增大,电极的比电容量不降反增,这与通常电极随着充放电电流的增大,电极的比电容量呈减小趋势的特性有所不同,尤其是含铜量较高的情况更是如此。分析造成这种现象的原因可能是,由于含铜活性炭比表面积较大、中孔量较高,电解液离子能够渗透到活性炭孔隙的内部并快速移动形成双电层,使得大电流放电仍能产生较高的双电层电容量;当放电电流较小时,由于电极中 CuO 发生氧化还原反应的速度较为缓慢,致使电极产生准电容的优势并没有发挥出来,反而由于电极自身漏电流的存在等原因而损失掉了一部分容量。含铜量越高,铜离子的迁移量就越大,漏电现象就越严重。同时,电极内部也会形成大量的微电池,导致了自放电。从图5还可看出,AC-Cu-1 电极虽然电流从 1mA 增大到 10mA,但电极的比电容量仅仅下降了 14.1%,说明该电极在大电流条件下工作,性能依然保持较为稳定,这表明了含适量铜的活性炭电极具有高的比能量和比功率,能在短时间内放出很大的电量的特点。

为进一步考察含铜活性炭电极在不同放电电流下的容量特性,对 AC-Cu-2 电极以 10mA 的定电流充电,分别以 0.5mA、1mA、2mA、5mA、10mA 的定电流放电,测定其充放电曲线,结果见图6。

从图6中可见在较高的放电电流下,AC-Cu-2 电极主要产生的是双电层电容;当放电电流较小时,放电曲线内凹,这是准电容放电曲线的特点。可见,在不同的电流密度下,双电层电容和准电容的贡献不同,大电流放电时以双电层电容为主,小电流放电时则会贡献出较

多的准电容。同时,从其充放电循环中电极比电容量基本保持稳定来看,说明含铜活性炭电极具有较好的容量性能。

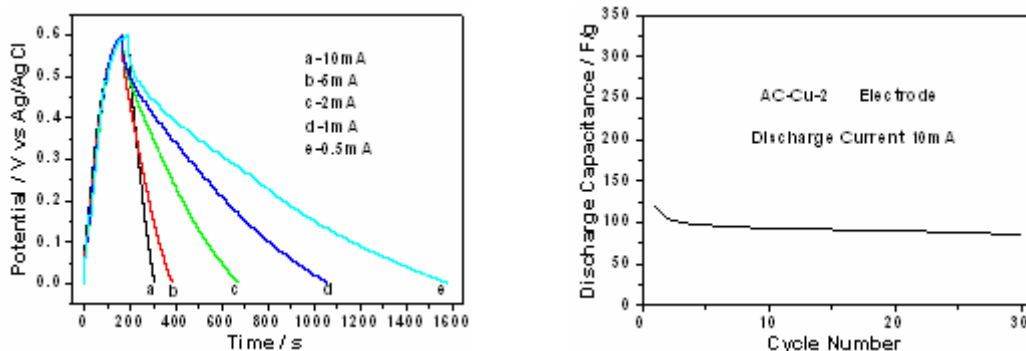


图 6 AC-Cu-2 电极的充放电曲线和循环性能
Fig. 6 Charge-discharge curves and cycle performance of the electrode AC-Cu-

2.4 电极的阻抗特性

交流阻抗特性可以反映电极的综合电性能,电极的阻抗与双电层电容、准电容、法拉第电荷传递电阻、等效串联阻抗等密切相关^[22]。图 7 是各电极的交流阻抗谱图。

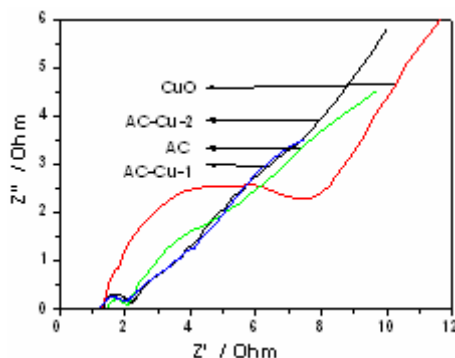


图 7 电极的交流阻抗谱图
Fig. 7 A.C. impedances of different electrode

从图 7 中可以看出, CuO 电极的反应阻抗较大, 表明了准电容形成机制是其主要的容量来源。AC 电极的等效串联阻抗稍大, 这是由于其微孔比率较高, 不利于电解液离子迁移的缘故。对于 AC-Cu-1 电极和 AC-Cu-2 电极, 因为中孔量均较高, 有利于电解质离子的快速移动, 所以它们的等效串联阻抗稍小, 但由于 CuO 的存在, 使得其反应阻抗增大, 所以综合效果是电极的阻抗变化不是太大。但是含铜活性炭中过高的 CuO 含量则有增大电极阻抗的可能, 因此在制备含铜活性炭决定其中的含铜量时, 既要考虑其电容特性, 同时也要考虑其阻抗特性, 使之能够满足快速充放电的要求。

2.5 电极容量产生机理初探

通过以上的分析可知, 电极的电化学性能优劣是由其各种相关因素综合与平衡的结果, 其中电极材料的物理结构和化学组成对其电化学性能的影响无疑是最为根本的因素。通过对电极材料分析, 可以揭示其在充放电过程中的反应机理, 进而寻找出改善电极电化学性能的途径。

在制备含铜活性炭时,由于将适量的铜盐以溶液的形式充分分散到了煤质原料当中,使得煤在炭化活化过程中,发生了以铜为中心的活化反应,产生较多的孔隙;同时由于铜盐溶液的高度分散性,防止了铜的烧结,使铜以纳米级氧化铜颗粒的形式均匀而稳定地锚嵌在活性炭当中。因为铜的最外层电子结构为 $3d^{10}4s^1$, 有较高的正电荷和较小的半径,在电场作用下能产生形变和极化。而活性炭中的碳主要以杂化轨道 sp^2 结合成网络结构, P 轨道上的另一多余电子可与相邻原子的电子结合,形成 π 键,并在网络中自由移动。于是铜原子的存在使与其相连接的碳原子的化学环境发生变化,增强了碳 π 电子的离域作用,致使碳的电子云分布在 CuO 表面电场的作用下产生诱导形变,并增强了其表面碱性,从而有利于增大对电解液中离子的吸引力,提高聚集在电极/电解液界面的离子数目。另一方面,活性炭中微晶的基面也可能含有各种各样的缺陷(错位、断面)和具有不成对电子的裸露碳原子,它们也是离子吸附的位置。这些因素决定了电极/电解液界面离子数目的增加,为双电层电容量的产生提供了可能。

同时,活性炭中的铜有可变的化合价,在碱性溶液中可发生氧化还原反应,在+0.1V 附近产生 $Cu^{1+} \rightarrow Cu^{2+} + e$ 氧化峰,而在约-0.7V 以下则发生相应的还原反应产生还原峰(因在本试验中在此电压下产生大量的气体,所以试验的电压下限定在了-0.6V,故而本试验中 CV 曲线没出现明显的还原峰),因而活性炭中的铜具备产生准电容的可能。但由于在制备含铜活性炭时的活化温度过高,使得 CuO 颗粒有增大的趋势,铜的成键配位环境随之会变化,导致了其氧还反应较为迟缓,致使其准电容效应没有充分发挥出来。当然,由于铜、碳之间的电位差异,也会导致电极内部构成微电池产生自放电,以及铜离子在充放电循环过程中发生迁移而产生漏电流的负面影响。这也是本试验过程中某些条件下的准电容效应不是十分明显的原因。因此,在制备含铜活性炭时就要综合考虑容量、功率等各方面的因素,制定出最佳的铜含量范围。

3. 结论

结合含铜化合物对活性炭制备过程的影响调控活性炭的孔结构、残留的铜化合物所具有的准电容性质改善超级电容器的性能,论文采用一步法制备了适于电容器电极的掺杂中孔活性炭。

铜盐催化制备的含铜活性炭具有较高比表面积、较多的中孔和较大的孔容;含铜活性炭的容量来源有双电层电容和准电容两个方面,含铜量、充放电电流对电极的容量、大电流放电等电化学性能有决定性的影响;含适量铜的活性炭具有协同效应,含铜 40% 的活性炭比电容量可达 92.5F/g;含铜活性炭电极的阻抗较小;由于氧化铜的氧还反应较慢,影响了其准电容的有效发挥,但电解液在电极孔隙中能够保持良好的流通性和导电性,所以,在电极的充放电过程中还是显示出了较好的动力学特性。

参考文献

- [1] Jurewicz K, Frackowiak E. Modified carbon materials for electrochemical capacitors[J]. Molecular Physics Reports, 2000, 27: 38-45
- [2] Yoon Y S, Cho W L, Lim J H, et al. Solid-state thin-film super capacitor with ruthenium oxide and solid electrolyte thin-film[J]. Journal of Power Sources, 2001, 101 (1): 126-129
- [3] 戴贵平, 刘敏, 王茂章 等. 电化学电容器中炭电极的研究及开发 I. 电化学电容器[J]. 新型炭材料, 2002, 17(1): 71-79

- [4] 刘辰光, 刘敏, 王茂章 等. 电化学电容器中炭电极的研究及开发. 炭电极[J]. 新型炭材料, 2002, 17(2): 64-72
- [5] 王芙蓉, 李开喜, 吕永根 等. 酚醛树脂基活性炭微球的电化学性能 II. 作为 EDLC 电极材料的活性炭微球的制备及电化学性能[J]. 新型炭材料, 2006, 21(3): 219-224
- [6] Sarangapani S, Tilak B V, Chen C P. Materials for electrochemical capacitors. Theoretical and experimental constraints[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1996, 143: 3791-3799
- [7] Horvat-Radoevic V, Kvastek K, Vukovic M, et al. Electrochemical properties of ruthenised electrodes in the oxide layer region[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2000, 482(2): 188-201
- [8] 王晓峰, 王太志, 梁吉, 等. 氧化钨/活性炭超电容器复合电极的电化学行为[J]. 物理化学学报, 2002, 18(8): 750-753
- [9] 何月德, 刘洪波, 张红波. 活化剂用量对无烟煤基高比表面积活性炭电容特性的影响[J]. 新型炭材料, 2002, 17(4): 18-22
- [10] 孟庆函, 刘玲, 宋怀河, 等. 金属 Mn/活性炭电极材料电化学性能的研究[J]. 功能材料, 2004, 35(2): 209-211
- [11] 苏岳峰, 吴锋, 杨朝晖, 等. 碳钨复合材料在碱性电化学电容中的应用[J]. 稀有金属材料与工程, 2005, 34(11): 1734-1737
- [12] 孟庆函, 刘玲, 宋怀河, 等. 负载金属对复合炭极板电极的电化学性能研究[J]. 材料科学与工艺, 2005, 13(2): 119-122
- [13] 孟庆函, 刘玲, 曹高萍, 等. 氯化铜/活性炭复合电极的制备及性能的研究[J]. 功能材料, 2005, 36(8): 1170-1172
- [14] Lozano-Castello D, Cazorla-Amoros D, Linares-Solano A., et al. Influence of pore structure and surface chemistry on electric double layer capacitance in non-aqueous electrolyte[J]. Carbon, 2003, 41: 1765-1775
- [15] Gryglewicz G, Machnikowski J, Lorenc-Grabowska E, et al. Effect of pore size distribution of coal-based activated carbons on double layer capacitance[J]. Electrochimica Acta, 2005, 50: 1197-1206
- [16] 刘植昌, 吕春祥, 凌立成 等. 金属催化气相法制备中孔活性炭[J]. 炭素技术, 1999, (105): 17-20
- [17] 张文辉, 李书荣, 陈鹏, 等. 金属化合物对太西无烟煤制备活性炭的研究[J]. 煤炭转化, 2000, 23(3): 82-84
- [18] 张香兰, 徐德平, 陈清如. 中孔炭的催化制备方法[J]. 炭素, 2001, (2): 22-25
- [19] 解强, 张香兰, 李兰廷 等. 活性炭孔结构调节: 理论、方法与实践[J]. 新型炭材料, 2005, 20(2): 183-190
- [20] To-Chi Weng, Hisisheng Teng. Characterization of high porosity carbon electrodes derived from mesophase pitch for electric double-layer capacitors[J]. Journal of Electrochemical Society, 2001, 148(4): A368-A373
- [21] Pell W G, Conway B E. Analysis of power limitations at porous supercapacitor electrodes under cyclic voltammetry modulation and dc charge [J]. Journal of Power Sources, 2001, 96(1): 57-67
- [22] Conway B E. Electrochemical Supercapacitors-Scientific Fundamentals and Technological Applications[M]. New York: Kluwer Academic/Plenum, 1999

Preparation and Electrochemical Performances of Copper - Containing Activated Carbon for Electrochemical Capacitor

Li Lanting¹, Xie Qiang¹, Hao Lina¹, Zhang Jun¹, Wang Guangchang²

¹ School of Chemical and Environmental Engineering, China University of Mining and Technology, Beijing (100083)

² Research Institute of Chemical Defence, Beijing (100083)

Abstract

Development and/or improvement of electrode materials is an effective approach to enhancing the performances of electrochemical capacitor. In this paper various activated carbons were prepared without additives and in the presence of Cu-containing compounds from bituminous coal, respectively. Then the electrodes prepared from copper oxide, activated carbon and copper-containing activated carbons, respectively, were characterized by cyclic voltammetry, alternative current (AC) impedance and charge-discharge at constant current, and the mechanism of copper-doped activated carbon electrode was discussed as well. The results show that the proper content of copper in activated carbon will positively influence the electrochemical performances of electrodes, which carry out greater power, higher capacity and lower impedance. Activated carbon containing 20% copper can be discharged in big current, and the specific capacitance of activated carbon containing 40% copper can reach 92.5 F/g, which is the 2.35 times of that of activated carbon without copper prepared under the same condition.

Keywords: copper nitric; activated carbon; electrochemical performance