

2008-05-28

## Electrochemical Performances of Copper/Activated Carbon Composites

Lan-ting LI

Qiang XIE

Wen YAN

Yan-yan WANG

Wen-wen XING

---

### Recommended Citation

Lan-ting LI, Qiang XIE, Wen YAN, Yan-yan WANG, Wen-wen XING. Electrochemical Performances of Copper/Activated Carbon Composites[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2008 , 14(2): 140-145.

DOI: 10.61558/2993-074X.1879

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol14/iss2/6>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

# 铜/活性炭复合材料的电化学性能研究

李兰廷, 解强\*, 颜文, 王艳艳, 邢雯雯

(中国矿业大学(北京)化学与环境工程学院, 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. 本文以烟煤为炭质原料、硝酸铜为添加剂催化制备了铜/活性炭复合材料, 并对氧化铜电极、活性炭电极和铜/活性炭复合材料电极进行了循环伏安、交流阻抗和电压保持能力等电化学性能测试. 结果表明, 活性炭中含有适量的铜可与活性炭产生协同效应, 铜/炭复合材料的电容量高于纯氧化铜电极和活性炭电极的电容量之和, 含铜 20% 的活性炭比电容量可达  $67.5 \text{ F/g}$  是同样条件制得的无铜活性炭比电容量的 1.72 倍; 含铜活性炭具有较好的循环性能、容量特性和较小的阻抗; 但其开路电压的自保持性能有待进一步改善.

**关键词:** 硝酸铜; 活性炭; 电极; 电化学性能

**中图分类号:** TM53

**文献标识码:** A

电化学电容器 (EC) 也称超级电容器, 它兼有双电层电容器功率密度大和二次电池能量密度高的优势, 且寿命长、环境友好, 在很多领域具有潜在的应用价值.

研究表明<sup>[1-5]</sup>, 电极材料是制约电容器性能的关键因素, 目前研究和实用较多的电极材料是金属氧化物和多孔炭. 多孔炭主要产生双电层电容, 且多为碳纳米管、炭气凝胶等, 其制备原料和工艺条件要求较苛刻, 而以价廉易得的煤基活性炭作为电极材料的研究则较少. 金属氧化物如  $\text{RuO}_2$ 、 $\text{IrO}_2$  等, 主要产生的是法拉第准电容, 其比电容虽然较高, 但因是重金属, 价格上难以承受; 虽有将贱金属成分负载到成品活性炭上的研究, 但也存在工艺繁琐、耗时耗能且活性炭孔隙易被堵塞的问题<sup>[6-14]</sup>.

既然金属化合物对活性炭孔隙的产生具有催化作用<sup>[15-18]</sup>, 而残留的金属又可产生准电容效应, 本文即以廉价易得的煤为炭质原料, 硝酸铜作为添加剂, 应用催化活化法制备含铜活性炭 (铜/活性炭复合材料), 进而制得电极, 并重点考察其电化学特性.

## 1 实验

### 1.1 样品的制备及其特性

含铜活性炭复合材料制备: 以大同烟煤、煤焦油、铜盐溶液按不同比例配方, 室温下捏合、挤压成型、干燥, 在  $600^\circ\text{C}$  氮气保护下炭化, 然后升温至  $850^\circ\text{C}$  通水蒸汽活化即得. 样品的比表面积和孔结构用  $\text{N}_2$  吸附法测定, 结果如表 1 所示.

如表可见, 不同含铜量的电极原料, 其孔隙结构和比表面积存在明显的差别. 此必然导致它们在电化学性能上的差异.

### 1.2 电极的制备与电化学性能测试

将上述样品过 200 目筛, 按质量比 80% (样品):10% (CB):10% (PTFE), 添加炭黑 (CB) 和聚四氟乙烯 (PTFE), 另加少量乙醇, 充分混合均匀并干燥, 压在钢丝网上制成圆片状电极, 电极的表面积为  $1 \text{ cm}^2$ .

使用 CHI660a 电化学工作站 (上海辰华) 作循环伏安、恒电流充放电、交流阻抗及开路电压保持等电化学性能测试, 并根据放电曲线按式 (1) 计算电极比电容量.

$$C = (I \times \Delta t) / m \Delta V \quad (1)$$

式中,  $I$  为放电电流 (A),  $\Delta t$  是放电时电压

表 1 氧化铜、活性炭及铜 活性炭复合材料的孔结构特征

Tab 1 Properties of pore structure for the CuO, AC and Cu/AC composite materials

Sample	AC content/%	Yield/%	$S_{BET} / m^2 \cdot g^{-1}$	Pore volume/ $cm^3 \cdot g^{-1}$	
				$V_{total}$	$V_{meso}$
CuO	0		88		
AC	100	54.8	340	0.1942	0.037
AC-Cu-1	80	43.1	461	0.2713	0.061
AC-Cu-2	60	33.0	529	0.3049	0.075

1. CuO obtained by calcination at 300°C of Cu(OH)<sub>2</sub> prepared by depositing-precipitating washing and drying

2. Yield output of materials

$\Delta V(V)$ 时的放电时间 (s),  $m$  为电极材料的用量 (g).

别计算各电极的比电容量,结果如表 2所列.

## 2 结果与讨论

### 2.1 电极的循环伏安特性

图 1 是 CuO 电极、AC 电极、AC-Cu-1 电极和 AC-Cu-2 电极的 CV 曲线,扫描电压区间为  $-0.6 \sim 0.6 V$  (AC 电极为  $-0.5 \sim 0.6 V$ ),扫描速率  $10 mV/s$  如图可见,AC 电极的 CV 曲线类似扭曲的平行四边形,表明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  $0.1 V$  附近出现一明显的突峰,且该曲线所包容的面积较小,说明比表面积较小的 CuO 电极主要产生的是电容量较小的氧化还原准电容.而具有较多中孔的 AC-Cu-1 电极和 AC-Cu-2 电极在  $0.1 \sim 0.2 V$  区间也显示明显的突出峰,其峰值随着铜含量的增加而更突出,曲线面积增大,即对应的电容量增大.可见这两种电极的电荷储存,是以双电层机制为主,但也含有一定比例的氧化还原成分,即其 CuO 也贡献了一部分准电容.实验同时发现上述两种复合材料电极的电容量都大于相应量的 AC 与 CuO 电极的电容量之和.这可能是由于含铜活性炭的中孔率较高,而巨大比表面积和中孔有利于电解液的进出并与镶嵌在活性炭当中的 CuO 充分接触,从而大大提高了 CuO 与电解质反应的速率.图 1 中 AC-Cu-2 电极的第 10 次循环曲线和第 1 次循环曲线几乎完全重合,说明含铜活性炭电极的充放电重复性较好,具有良好的循环性能.

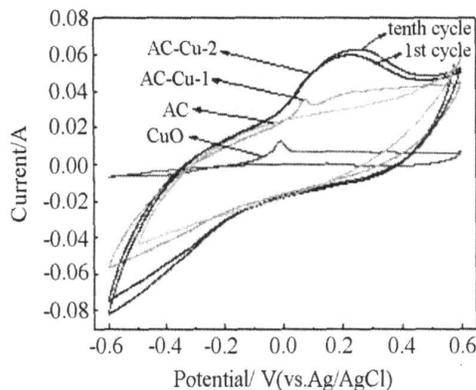


图 1 CuO, AC, AC-Cu-1, Cu 和 AC-Cu-2 电极的 CV 曲线 (扫描速率  $10 mV/s$ )

Fig 1 CV curves of the CuO, AC, AC-Cu-1 and AC-Cu-2 electrodes (scan rate  $10 mV/s$ )

### 2.2 电极的容量特性

图 2 是 CuO、AC、AC-Cu-1 和 AC-Cu-2 电极分别在  $10 mA$  定电流下的充放电曲线.并由式 (1)分

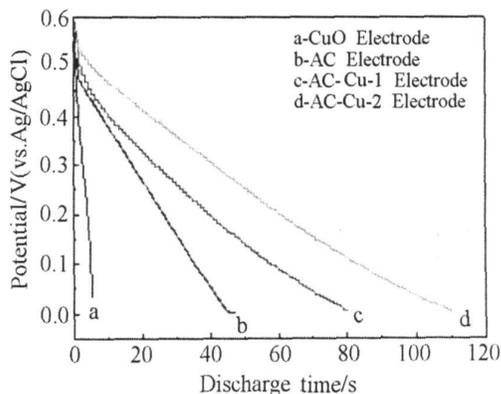


图 2 CuO, AC, AC-Cu-1, Cu 和 AC-Cu-2 电极的放电曲线 (放电电流  $10 mA$ )

Fig 2 Discharge curves of the CuO, AC, AC-Cu-1 and AC-Cu-2 electrodes (discharge current  $10 mA$ )

表 2 不同电极的比电容量

Tab 2 Specific capacitance of different electrodes

Electrode	CuO	AC	AC-Cu <sup>-1</sup>	AC-Cu <sup>-2</sup>
Capacitance/F · g <sup>-1</sup>	4.3	39.3	67.5	92.5

即如图 2 所见,含铜活性炭电极的放电曲线较之 AC 电极存在内凹现象,说明该电极除了双电层存储的电荷放电以外,还有 CuO 的准电容效应,因而电压的下降趋缓.表 2 示明,含铜活性炭电极的比电容量要比纯 AC 电极或纯 CuO 电极的高很多,甚至比两者的总和还多.这是因为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相加,应是协同效应所致.当 AC-Cu 中铜的含量较低时,由于活性炭的中孔率较低,况且部分 CuO 也可能被活性炭颗粒所包覆,此际 CuO 对准电容的贡献就小,并以电极存储电荷的双电层机制占优势;反之,倘若 AC-Cu 中铜的含量较高,则其活性炭的中孔率也就相应提高,这不仅有利于电解液的快速移动而产生双电层电容,同时暴露在电解液中的 CuO 量也相应增多,由此而产生的法拉第准电容作用也增强了.由于法拉第准电容远高于双电层电容,所以含铜活性炭电极的比电容量迅速增加.

图 3 给出在不同放电电流条件下, AC-Cu<sup>-1</sup> 电极和 AC-Cu<sup>-2</sup> 电极的比电容量变化.

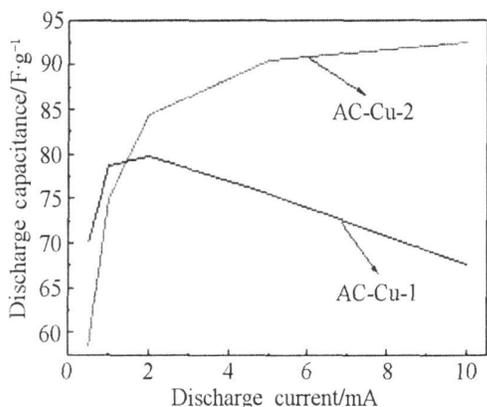


图 3 AC-Cu<sup>-1</sup>和 AC-Cu<sup>-2</sup>电极放电容量随放电电流的变化

Fig. 3 Variation of discharge capacitance with discharge current for the AC-Cu<sup>-1</sup> and AC-Cu<sup>-2</sup> electrodes

容量不降反增,这与通常电极的比电容量随着充放电电流增大呈减小趋势有所不同,尤其是含铜量较高的 AC-Cu<sup>-2</sup>更是如此.造成这种现象的原因可能是,AC-Cu 的中孔率较高,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;当以小电流放电时,CuO 发生氧化还原反应的速率较为缓慢,不仅该电极未能发挥产生准电容的优势,反而由于电极自身漏电流的存在等原因而损失了部分容量.又因 AC-Cu<sup>-1</sup>的中孔率比 AC-Cu<sup>-2</sup>的中孔率低,但其比表面积却又比较高,使得低电流放电时 AC-Cu<sup>-1</sup>放出的电量比 AC-Cu<sup>-2</sup>的电量略高.但在高电流放电下 AC-Cu<sup>-1</sup>电极的容量则比 AC-Cu<sup>-2</sup>的容量低.不难想象,如果继续增大放电电流,电极的比电容量也将会出现减小的趋势.

### 2.3 电极的阻抗特性

图 4 是 AC-Cu<sup>-1</sup>等 4 种电极的交流阻抗谱图,测定的初始电压 0.6V,频率段 100 kHz~1 Hz 如图,低频区阻抗是一段约 45°的斜线,这是多孔电极材料在电解液中的本质特征;而其高频区呈现的半圆弧则表征电极材料中由于铜、表面官能团等发生氧化还原反应而产生的反应电阻.从图中还可看出,CuO 电极的反应阻抗较大,表明该电极的容量主要是依赖于准电容形成机制.AC 电极的等效串联阻抗稍大,这是因为它的微孔量较多,不利于电解液离子迁移的缘故.对 AC-Cu<sup>-1</sup>和 AC-Cu<sup>-2</sup>电极,因二者之中孔率均较高,有利于电解质离子的快速移动,所以其等效串联阻抗稍小;由于 CuO 的存在,致使反应阻抗增大,但总效果却是电极的阻抗变化并不太大.对含铜活性炭,过高的 CuO 含量可能会增大电极阻抗,因此制备过程关于含铜量的选择,既要考虑其电容特性,也要考虑其阻抗特性,使之能够满足快速充放电的要求.

实验还发现了上述 4 种电极的“电荷饱和”频率,除 AC 电极的稍高外,其它 3 种电极的均较低,而且铜含量越高的其“电荷饱和”频率越低,频率响应特性越差.主要原因可能是由于电极的含铜量

如图可见,随着放电电流的增大,电极的比电

越高,其容量的产生就越以准电容形成机理为主,但产生准电容的  $\text{CuO}$  的反应响应却较为迟缓,从而过高的铜含量会降低电极的功率特性.另一方面含铜活性炭电极的电极反应主要是依靠界面的电子传递和物质传递,因其中孔率较高,中孔使离子运动的自由度增大,况且网络结构的活性炭颗粒更有利于电子传递,所以在电场作用下响应很快.据此可知,电极的频率响应性能也有可能通过调控铜含量加以改善.

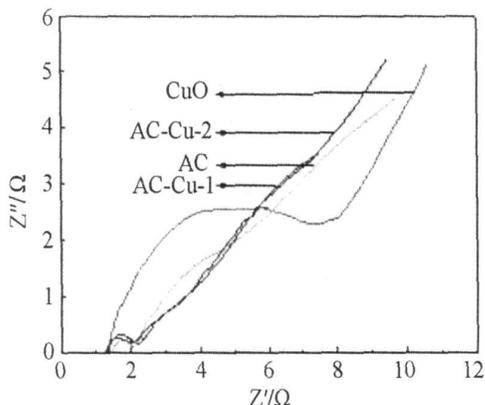


图 4  $\text{CuO}$ 、 $\text{AC}$ 、 $\text{AC-Cu-1}$  和  $\text{AC-Cu-2}$  电极在 (30%  $\text{NaOH}$  溶液中) 的交流阻抗谱图

Fig 4 A.C. impedances of the  $\text{CuO}$ 、 $\text{AC}$ 、 $\text{AC-Cu-1}$  and  $\text{AC-Cu-2}$  electrodes in 30%  $\text{NaOH}$  aqueous solution

## 2.4 电极的电压自保持性能

分别将上述 4 种电极经恒流充电至 0.6 V, 恒压保持 5 min 后, 记录开路电位随时间的变化关系, 结果如图 5 所示. 可以看出,  $\text{CuO}$  电极的电压保持能力较好;  $\text{AC}$  电极次之;  $\text{AC-Cu-1}$  电极和  $\text{AC-Cu-2}$  电极的电压自保持能力较差, 且含铜量较高的  $\text{AC-Cu-2}$  电极的电压下降最快. 原因如下,  $\text{AC}$  电极中由于含有少量的矿物杂质和表面官能团, 可形成内部微小的电池产生自放电, 导致电压稍有下降; 而  $\text{AC-Cu-1}$  电极和  $\text{AC-Cu-2}$  电极电压的下降则与其电极反应的本质密切相关, 一方面, 电极中的  $\text{CuO}$  由于发生氧化还原反应的速率较慢, 当充电电压达到 0.6 V 后, 其恒压保持时间较短, 仅有少量的  $\text{CuO}$  反应, 电极显示的电压主要是其中的活性炭形成的双电层产生的, 是“虚电压”, 故而停止充电后其电压下降较快, 这一点可通过适当延长充电时间加以解决; 另一方面, 电极中的活性炭和  $\text{CuO}$  形成了众多的内部微小电池, 产生自放电, 从而导

致电压的下降. 可见, 为了使电极既有较高的容量特性、较好的功率特性、较高的电量储存能力和较低的等效阻抗, 还必须进一步深入研制性能更加优良、铜含量更加适宜的活性炭电极.

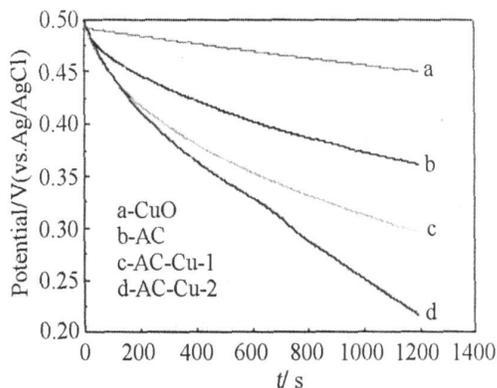


图 5  $\text{CuO}$ 、 $\text{AC}$ 、 $\text{AC-Cu-1}$  和  $\text{AC-Cu-2}$  4 种电极的开路电压随时间变化

Fig 5 Variation of the open circuit potential and with discharge time

## 3 结 论

由铜盐催化制备的含铜活性炭电极其电容量的产生包括双电层电容和准电容两个方面, 该电极的含铜量、充放电电流等对电极的电化学性能有决定性的影响; 含适量铜的活性炭可产生协同效应且电极的阻抗较小. 虽然氧化铜的氧化还原反应较慢, 影响了其准电容的有效发挥, 并且其开路电压的自保持性能也不太理想, 但由于电解液能够在电极孔隙中保持良好的流通性和导电性, 故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 (References):

- [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] Dai Gui ping (戴贵平), Liu Min (刘敏), Wang Mao-zhang (王茂章), et al. Research and development of carbon materials for electrochemical capacitors I. The electrochemical capacitor [J]. New Carbon Materials

- 2002, 17(1): 71-79.
- [4] Liu Chen-guang(刘辰光), Liu Min(刘敏), Wang Mao-zhang(王茂章), et al Research and development of carbon materials for electrochemical capacitors II. The carbon electrode [J]. New Carbon Materials 2002, 17(2): 64-72.
- [5] Wang Fu-rong(王芙蓉), Li Kai-xi(李开喜), Lu Yong-gen(吕永根), et al The electrochemical performance of phenolic resin-based activated carbon microbeads II. Preparation and electrochemical performance of activated carbon microbeads as the electrode materials of EDLC [J]. New Carbon Materials 2006, 21(3): 219-224.
- [6] Horvat-Radoević V, Kvastek K, Vuković M, et al Electrochemical properties of ruthenised electrodes in the oxide layer region [J]. Journal of Electroanalytical Chemistry 2000, 482(2): 188-201.
- [7] Wang Xiao-feng(王晓峰), Wang Da-zhi(王大志), Liang Ji(梁吉), et al Electrochemical performance of RuO<sub>2</sub>/active carbon composite electrodes [J]. Acta Phys-Chin Sin 2002, 18(8): 750-753.
- [8] He Yue-de(何月德), Liu Hong-bo(刘洪波), Zhang Hong-bo(张红波). The effect of amount of activating agent on the capacitance characteristics of anthracite-based high surface area activated carbon [J]. New Carbon Materials 2002, 17(4): 18-22.
- [9] Meng Qing-han(孟庆函), Liu Ling(刘玲), Song Huai-he(宋怀德), et al Effect of loaded Mn metal on the specific capacitances of the activated carbon electrodes [J]. Journal of Functional Materials 2004, 35(2): 209-211.
- [10] SU Yue-feng(苏岳锋), Wu Feng(吴锋), Yang Zhao-hui(杨朝晖), et al The application of carbon ruthenium composite in alkaline electrochemical capacitors [J]. Rare Metal Materials and Engineering 2005, 34(11): 1734-1737.
- [11] 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.
- [12] 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.
- [13] Meng Qing-han(孟庆函), Liu Ling(刘玲), Song Huai-he(宋怀德), et al Effect of loaded metal on electrochemical properties of the activated carbon composite electrodes [J]. Materials Science & Technology 2005, 13(2): 119-122.
- [14] Meng Qing-han(孟庆函), Liu Ling(刘玲), Cao Gao-ping(曹高萍), et al Study on preparation and properties of copper chloride/activated carbon electrodes for supercapacitor [J]. Functional Materials 2005, 36(8): 1170-1172.
- [15] Liu Zhi-chang(刘植昌), Lu Chun-xiang(吕春祥), Ling Li-cheng(凌立成), et al The preparation of activated carbon with mesopore by metal-catalyzed carbon gasification [J]. Carbon Techniques 1999, (105): 17-20.
- [16] Zhang Wen-hui(张文辉), Li Shu-rong(李书荣), Chen Peng(陈鹏), et al Effect of metal compounds on the preparation of activated carbon from Tai Xi anthracite [J]. Coal Conversion 2000, 23(3): 82-84.
- [17] Zhang Xiang-lan(张香兰), Xu de-ping(徐德平), Cheng Qing-ni(陈靖如). Preparation of activated carbon with mesopore by catalyzed method [J]. Carbon 2001, (2): 22-25.
- [18] Xie Qiang(解强), Zhang Xiang-lan(张香兰), Li Lan-ting(李兰廷), et al Porosity adjustment of activated carbon: theory approaches and practice [J]. New Carbon Materials (in Chinese), 2005, 20(2): 183-190.

# Electrochemical Performances of Copper/Activated Carbon Composites

LI Lan-ting XIE Qiang\*, YAN Wen WANG Yan-yan XING Wen-wen

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

**Abstract:** The development and improvement of electrode materials can result in the enhancement of the performances of electrochemical capacitor. In this paper various copper/activated carbon composites were prepared in the presence of different amounts (from 0% to 40%) of copper nitrate from bituminous coal. Then different electrodes were prepared from copper oxide, activated carbon and copper/activated carbon composites respectively and were characterized by cyclic voltammetry, alternative current (AC) impedance, charge-discharge at constant current and maintenance of the self-potential. The results showed that the proper amount of copper in copper/activated carbon composites positively influenced the electrochemical performances of electrodes, and the capacitance of copper/activated carbon composites was larger than that of the total of copper oxide and activated carbon. The specific capacitance of composite containing 20% copper reached 67.5 F/g, which is 1.72 times of that of the activated carbon without copper prepared under the same condition. The copper/activated carbons exhibited to better recyclability, higher capacity and lower impedance. However, its maintenance of the self-potential needs to be further investigated and improved.

**Key words:** copper nitrate; activated carbon; electrodes; electrochemical performance