

文章编号: 1000-324X(2007)05-0894-07

电化学电容器复合电极材料铜氧化物 / 多孔炭的制备及电化学性能

李 强^{1,2}, 李开喜¹, 谷建宇¹, 范 慧¹, 吕春祥¹

(1. 中国科学院 炭材料重点实验室, 山西煤炭化学研究所, 太原 030001; 2. 中国科学院 研究生院, 北京 100049)

摘 要: 通过化学沉积法制备了金属铜氧化物 / 多孔炭复合电极材料, 考察了热处理温度及金属铜氧化物负载量对其理化性能的影响. 测试结果表明, 热处理过程能有效改变铜氧化物的形态, 而铜氧化物的形态影响着复合电极材料的电化学行为. 当多孔炭电极负载 20wt% 铜氧化物时, 其循环伏安曲线出现较强的峰值电流, 但其电化学性能不稳定, 这种情况随着负载量的减少而有所改善. 当负载 3wt% 金属铜氧化物时, 其单电极比电容达到 325F/g, 高于空白多孔炭的比电容 (256F/g).

关 键 词: 电化学电容器; 铜氧化物 / 多孔炭; 复合电极材料; 化学沉积

中图分类号: TB333 **文献标识码:** A

Preparation and Electrochemical Performance of Copper Oxide/Porous Carbon Composites as Electrode Materials for Electrochemical Capacitors

LI Qiang^{1,2}, LI Kai-Xi¹, GU Jian-Yu¹, FAN Hui¹, LÜ Chun-Xiang¹

(1. Key Laboratory of Carbon Materials, Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001, China; 2. Graduate University of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Copper oxide/porous carbon composite materials were prepared by a chemical deposition method. The effects of heat treatment temperature and copper oxide loading amount on the physical and chemical properties of the composites were investigated. The results show that heat treatment can change species of copper oxide, and these species can influence the electrochemical performance of the composite electrode materials. After loading 20wt% copper oxide, a relatively strong peak current appears in the cyclic voltammograms of copper oxide/porous carbon composite electrode, but its electrochemical capability is unstable. The decrease of the loading amount of copper oxide is responsible for the improvement of electrochemical stability. When 3wt% of copper oxide materials is loaded, the single-electrode specific capacitance of the composite electrode reaches 325F/g, which is higher than that of pure porous carbons (256F/g).

Key words: electrochemical capacitors; copper oxide/porous carbon; composite electrode materials; chemical deposition

1 引言

作为一种重要的 p 型半导体材料, 金属铜氧化物因被广泛应用于传感器、磁存储介质、太阳能转换、半导体、变阻器、催化领域以及光化学活性和

光敏性复合材料而备受关注^[1]. 除此之外, 金属铜氧化物近年来也被用作电池^[2-4]以及电化学电容器 (Electrochemical capacitors, 简称 ECs)^[5,6]的电极材料. Shu-Rong Hwang 等^[5]于室温下在 0.5mol/L CuSO₄ 水溶液中以动电位沉积法将金属铜电化学

收稿日期: 2006-10-18, 收到修改稿日期: 2006-12-04

基金项目: 国家自然科学基金 (50272070)

作者简介: 李 强 (1979-), 男, 博士研究生. E-mail: liq207@sohu.com. 通讯联系人: 李开喜. E-mail: likx99@yahoo.com

沉积到聚丙烯腈活性炭纤维基体上, 而后将负载 Cu 的活性炭纤维于氧气氛中 250°C 氧化 1h 得到金属铜氧化物 / 活性炭纤维复合材料, 发现金属铜氧化物 (Cu(0), Cu(I) 及 Cu(II) 的混合物) 可有效改善活性炭纤维电极材料的电化学性能, 而且没有充放电容量的衰减. 孟庆函等^[6]以浸渍法将铜盐负载到多孔炭表面, 然后于 500°C 热处理得到金属铜氧化物 / 多孔炭复合材料, 发现适量的氧化铜负载虽然可有效提高纯多孔炭电极的充放电容量, 但电极充放电稳定性能差, 充放电容量会随着电极充放电循环的增加而大幅度下降.

虽然已有关于金属铜氧化物用作电化学电容器电极材料的研究, 但是关于金属铜氧化物的形态及微观组织结构对其电化学性能的影响还未有过探讨. 本工作以化学沉积法制备了金属铜氧化物 / 多孔炭复合材料, 通过改变金属铜氧化物的热处理温度以及负载量, 考察了金属铜氧化物形态、微观组织结构以及负载量对铜氧化物 / 多孔炭电极材料电化学性能的影响.

2 实验

2.1 氧化铜 / 多孔炭复合电极材料的制备

先将多孔炭浸渍于浓度为 0.03~0.50mol/L 的 CuSO₄ 溶液中, 溶液的量以恰好浸润多孔炭为标准. 充分搅拌后密封, 于常温下充分浸渍. 然后一边用试管滴加 0.1~0.5mol/L KOH 溶液 (稍过量) 于浸渍过 CuSO₄ 的多孔炭上一边搅拌. 待滴加完毕后, 将其密封静置, 充分反应. 然后用去离子水洗涤, 在空气气氛下 110°C 烘干得到产物. 将干燥后的氧化铜 / 多孔炭复合材料分别于 200、400、600 及 800°C 下, N₂ 气氛中热处理 3~5h, 得到产物. 需要指出的是, 由于多孔炭上负载的金属铜氧化物量太少会影响各种测试的有效检测, 故在讨论热处理温度对金属铜氧化物的形态及电化学性能影响时所设计的实验中复合材料上负载的金属铜氧化物负载量统一为 20wt% (以 CuO 计).

2.2 氧化铜 / 多孔炭复合电极材料的物理性能表征

复合材料的表面形貌由日本 JEOL 公司的扫描电子显微镜 (Scanning Electron Microscopes) 检测. 经过不同温度热处理后的复合材料中氧化铜的晶体结构由德国布鲁克 (Bruker) 公司的 D8 Advance 型 X 射线衍射仪进行测试, 以 Cu 靶的 K_{α1} 射线为衍射源 (λ=1.5406Å). 测试衍射角度范围为 10°~80°, 扫描步速为 0.02°/s.

2.3 电极的制备及电化学性能测试

将铜氧化物 / 多孔炭、导电碳黑、PTFE 乳液以质量比 85:5:10 混合, 搅拌粘结, 以长沙力原公司生产的泡沫镍做集流体, 于 5MPa 压力下压制成 φ1cm 的圆片电极. 以 2mol/L KOH 做电解液, 将电极在电解液中浸渍 12h. 然后将电极组装成三明治式双电极测试体系, 用 Arbin 公司的 BT-4 电化学测试仪进行恒流充放电测试 (电位窗口为 0~0.9V) 及循环伏安测试 (电位窗口为 -0.9~0.9V). 文中的比电容均为单电极质量比电容.

3 结果和讨论

3.1 热处理温度对沉积态金属铜氧化物形态的影响

不同热处理温度下的金属铜氧化物 / 多孔炭复合材料的 X 射线衍射图如图 1 所示. 由于经热处理之前, 化学沉积法得到的 Cu 元素以 Cu(OH)₂ 的形态沉积于多孔炭的表面, 因此随着热处理温度的升高, Cu 元素的形态从 Cu(OH)₂ 开始改变. 在 110°C 及 200°C 较温和的热处理条件下, 复合材料的 XRD 衍射峰完全一致, 说明经 200 °C 热处理后, 多孔炭上的沉积态铜与 110°C 干燥后铜的形态一样, 以 Cu(OH)₂ 存在^[7], 而当热处理温度为 400°C 时, 沉积态铜以 CuO^[8,9] 负载于多孔炭上. 进一步升高温度到 600°C 时, 部分 CuO 被还原为 Cu₂O, Cu 元素以 CuO 和 Cu₂O 两种形态负载于多孔炭上, 而当热处理温度达到 800°C 时, 多孔炭上的 Cu 元素主要以立方相 Cu₂O 存在, 而非非常强的衍射峰意味着 Cu₂O 的高度结晶化^[10]. 另外还有一小部分 Cu 元

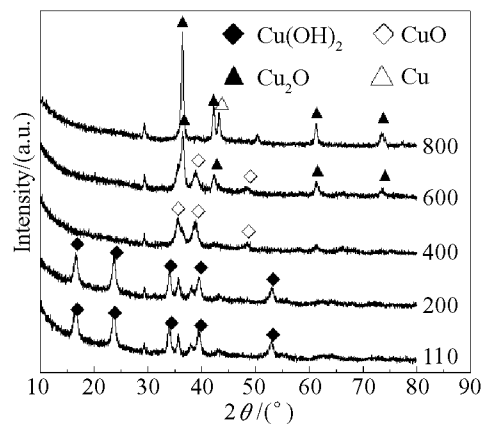


图 1 经过不同温度热处理后金属铜氧化物 / 多孔炭复合材料的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of copper oxide/porous carbon composite materials heat-treated at different temperatures

素还原为 $\text{Cu}(0)$.

图 2 是经过不同温度热处理后, 铜氧化物 / 多孔炭复合材料的 SEM 照片. 可以发现, $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ 热处理后 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 松散附着在多孔炭的表面上 (图 2a). 热处理温度升高到 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 变为 CuO , 但从 SEM 照片上看不出其形貌 (图 2b) 与 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 的形貌有区别. 当热处理温度进一步升高时, 在 C 的还原作用下, CuO 开始被还原成 Cu_2O , 在更高的温度下甚至部分还原为 Cu , 致使颗粒细化. 可以认为, 在高的热处理温度下, 金属铜氧化物与多孔炭表面的 C 发生相互作用, 如表面刻蚀或弱的键合等.

3.2 沉积态金属铜氧化物的形态对电极材料电化学性能的影响

金属铜氧化物负载量为 20wt%(均以 CuO 计算), 不同形态金属铜氧化物 / 多孔炭复合电极材料的循环伏安曲线如图 3 所示. 由于金属铜氧化物的存在导致了循环伏安曲线出现氧化还原电流峰. 氧化还原电流峰随着金属铜氧化物的形态改变而变化, 说明铜氧化物的形态对电极充放电性能有一定的影响. 循环伏安曲线的氧化还原电流峰随着循环

数的增加而快速衰减说明其充放电性能不稳定. 同样是作为电化学电容器的电极材料, Shu-Rong Hwang 等^[5] 通过电化学沉积法制得的金属铜氧化物 / 活性炭纤维电极材料却有着良好的电化学稳

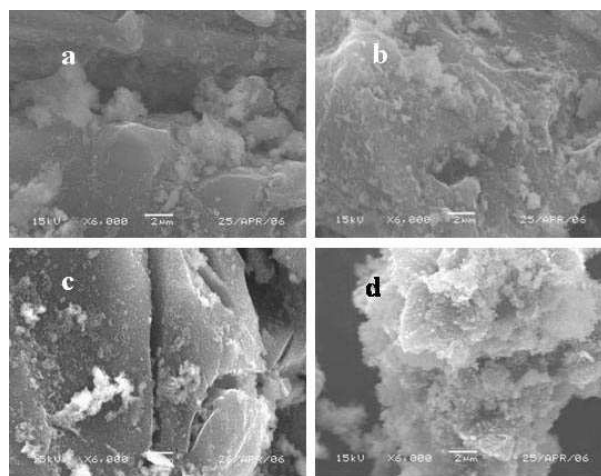


图 2 经过不同温度热处理后金属铜氧化物 / 多孔炭复合材料的 SEM 照片

Fig. 2 SEM images of copper oxide/porous carbon composite materials heat-treated at different temperatures

a. $110\text{ }^{\circ}\text{C}$; b. $400\text{ }^{\circ}\text{C}$; c. $600\text{ }^{\circ}\text{C}$; d. $800\text{ }^{\circ}\text{C}$

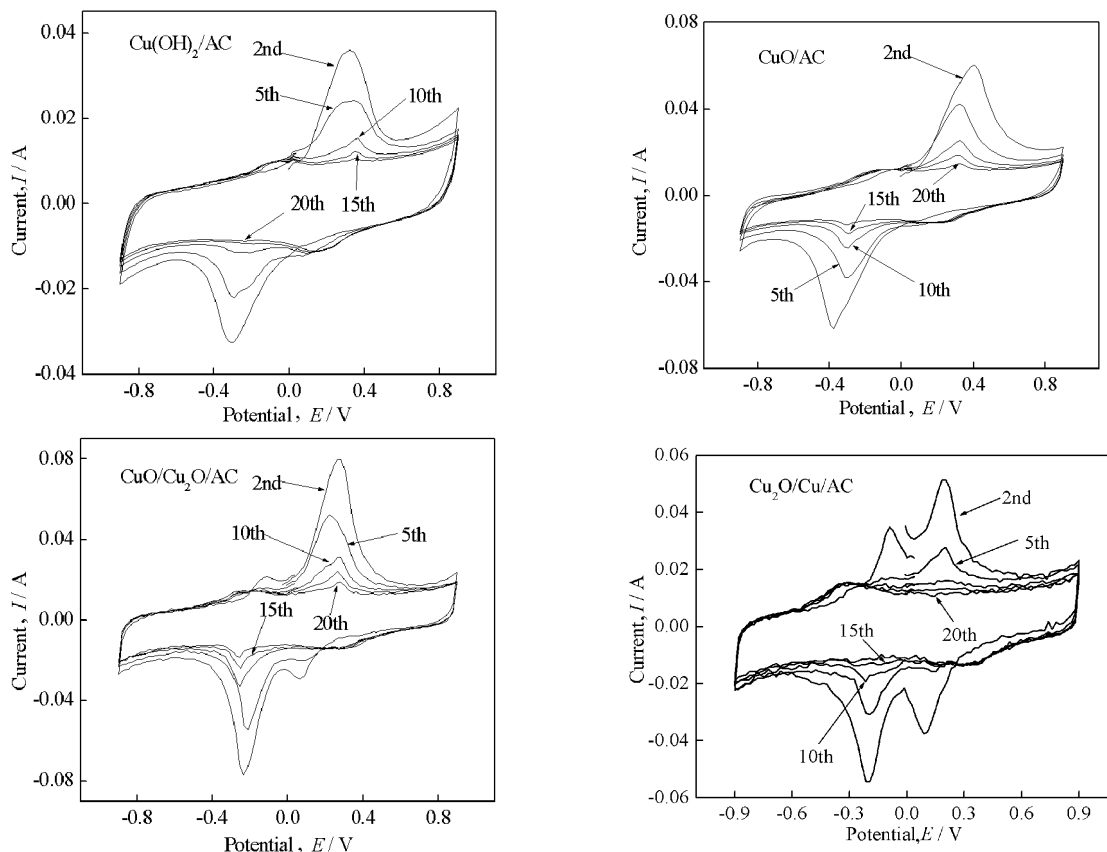


图 3 铜负载量为 20wt% 的不同形态金属铜氧化物 / 多孔炭复合电极材料的循环伏安曲线

Fig. 3 Voltammograms of copper oxide/porous carbon composite electrode materials loading 20 wt% of Cu with different modalities

定性. S. Grugeon 等^[2]对 Cu_2O 微球颗粒对锂离子电池电化学性能影响的研究中发现 $\phi 0.15\mu\text{m}$ 的 Cu_2O 纳米颗粒的电存储容量随着循环的增加而不断衰减, 而 $\phi 1\mu\text{m}$ 的 Cu_2O 颗粒电化学性能却要稳定得多. 因此, 可以认为, 金属铜氧化物的电化学稳定性与材料的结构形态和微观组织有着密切的关系.

由图 4 可以发现, 不论是何种价态的铜, 金属铜氧化物 / 多孔炭复合电极材料恒流充放电的放电电容都随着循环数的增加而下降, 直至 20 个循环以后性能趋于稳定, 稳定后的放电容量都低于纯多孔炭的放电容量 (为 256F/g). 而且实验过程中发现, 上述所有的金属铜氧化物复合电极材料, 在电极充放电之后负极上都有红色的铜析出. 因此可以认为, 在充放电过程中, 负极上发生的 Cu(I) 和 Cu(II) 还原为 Cu(0) 的电极反应可逆性较差, 因而随着循环数的增加, 负极上的 Cu(0) 越积越多, 充

放电容量不断下降. 关于金属铜氧化物在碱性溶液中的电化学行为文献 [7, 12] 中已有相关论述.

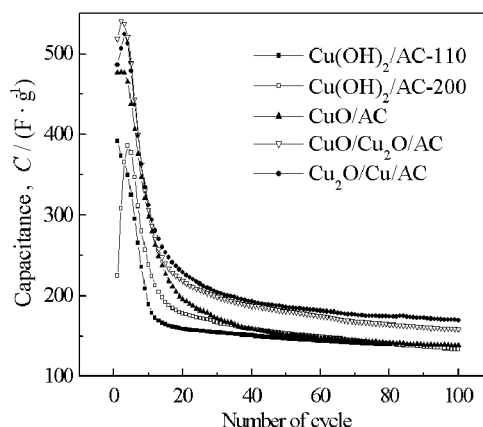


图 4 金属铜氧化物 / 多孔炭复合电极材料的单电极比电容与循环次数的关系

Fig. 4 Relationship of single electrode specific capacitance and cycle number of copper oxide/porous carbon composite electrode materials

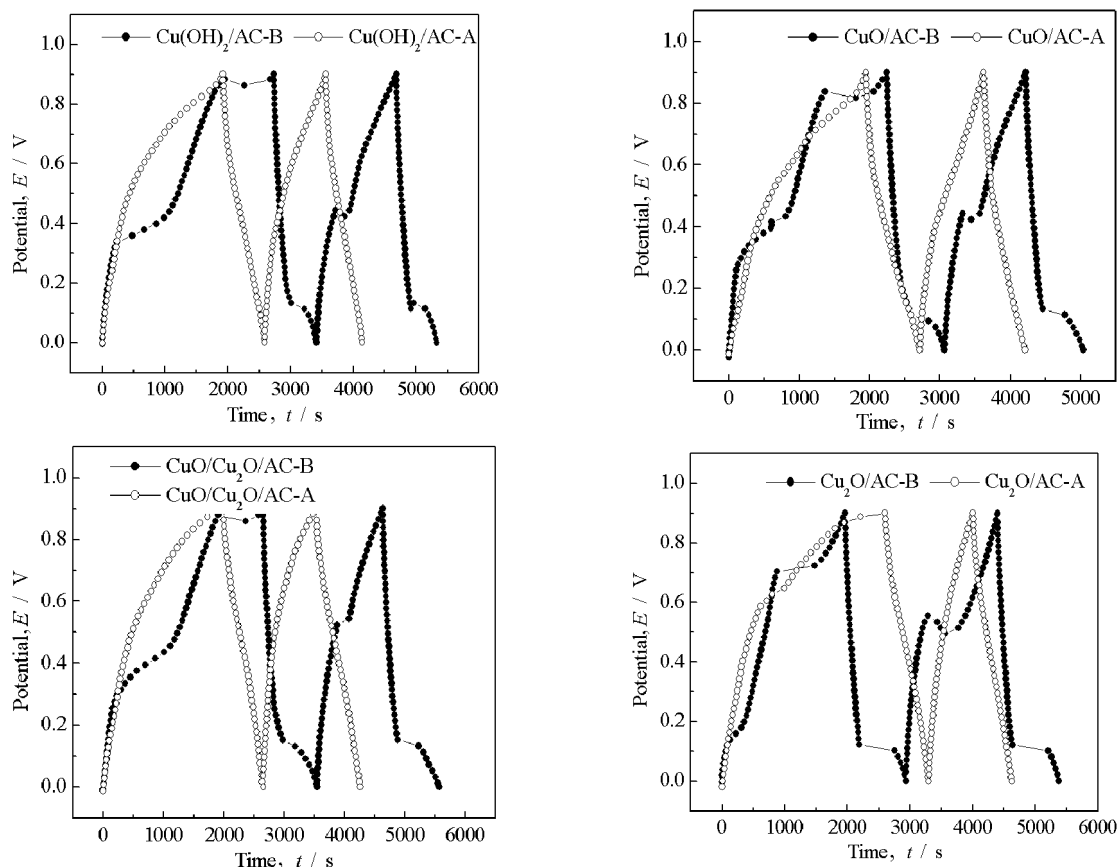


图 5 不同形态金属铜氧化物 / 多孔炭电极正负极对调前后两个循环的恒流充放电电压 - 时间关系

Fig. 5 Relationship of constant current charge/discharge voltage and time of copper oxide/porous carbon electrodes with different species of copper oxide before and after the exchange between anode and cathode

Note: $\text{Cu(OH)}_2/\text{AC-B}$ denotes the potential-time curve of $\text{Cu(OH)}_2/\text{AC}$ electrode before exchange of positive electrode and negative electrode; $\text{Cu(OH)}_2/\text{AC-A}$ denotes the potential-time curve of $\text{Cu(OH)}_2/\text{AC}$ electrode after exchange of positive electrode and negative electrode; the rest may be deduced by analogy

值得指出的是, 电化学过程涉及的是一个动力学过程, 因此在多孔炭表面负载的金属铜氧化物在碱性溶液中的电化学行为是否与常规的金属氧化物的电化学行为有别, 还有待探讨. 负极上的金属铜氧化物转变为 $\text{Cu}(0)$ 可以被认为是影响电极性能稳定的负面因素, 也可以看作是 Cu 元素另一种形态和微观结构的电化学性能研究提供了机会. 基于电化学电容器一般不分正负极这一特点, 将恒流充放电 100 循环后的电化学电容器两电极对调, 这样原来的负极变成正极, 正极变成负极, 再进行恒流充放电测试. 由图 5 可以发现, 不论金属铜氧化物的原始形态是 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 、 CuO 还是 Cu_2O , 在恒流充放电过程中都出现充放电平台, 但在对调正负极后其充放电电压平台却消失, 而且依然保持着很高的充放电容量. 这应当归因于 Cu 的价态及金属铜氧化物的组织结构在电场的作用下发生了改变和调整, 这种改变导致的充放电平台的消失说明金属铜氧化物的形态和组织结构差异影响其电化学性能. 不同电极的 XRD 测试结果 (图 6) 证实了上述叙述. 由图 6 可以发现, 不论复合电极材料所负载铜的原始形态有何差异, 也不论是正极还是负极, 经过数次循环的电充放电后 $\text{Cu}(\text{II})$ 和 $\text{Cu}(\text{I})$ 都被还原为 $\text{Cu}(0)$, 说明经恒流充放电之后, 所有电极上的铜都不再保持其原始形态, 而是统一变为 $\text{Cu}(0)$. 而电极上 $\text{Cu}(\text{II})/\text{Cu}(\text{I})$ 的消失和 $\text{Cu}(0)$ 的生成是导致正负电极对调后充

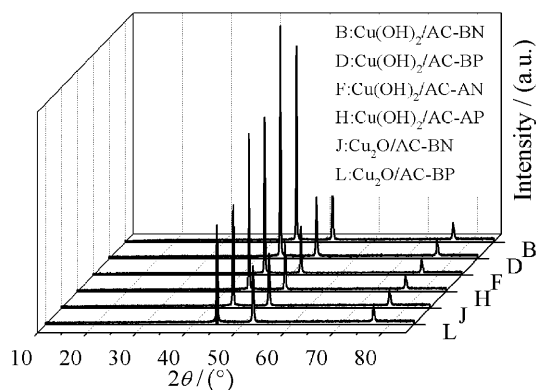


图 6 恒流充放电后不同电极的 XRD 图谱

Fig. 6 XRD patterns of different electrodes after constant current charge/discharge process

Note: $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{AC-BN}$ and $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{AC-BP}$ denote the negative and positive $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{AC}$ electrode before the exchange of positive electrode and negative electrode respectively; $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{AC-AN}$ and $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{AC-AP}$ denote the negative and positive $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{AC}$ electrode after the exchange of positive electrode and negative electrode respectively; the rest may be deduced by analogy

放电平台消失的直接原因.

以 $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{AC}$ 电极材料为例, 对比正负极对调前后二者的恒流充放电电压时间关系曲线随循环次数的变化 (图 7) 可以发现, 在正负极对调前出现的充放电平台随着循环数的增加而消失, 而且充放电时间也随之减少. 正负极对调后的充放电曲线虽然并未出现充放电平台, 但其前几次循环的充放电容量却依然很高. 由电极的 XRD 测试结果 (图 6) 可以推测, 即使在正负电极对调之前的数十个循环之后, 电极上的铜氧化物应该已经变为 $\text{Cu}(0)$, 而 $\text{Cu}(0)$ 的生成并未使得继续进行的充放电过程中电极的充放电容量增大 (图 4). 这说明正负极对调之后所获得的较高充放电容量并不能归因于电极上 $\text{Cu}(0)$ 的生成, 而应归因于在电化学充放电过程中所形成的 $\text{Cu}(0)$ 的某种微观组织结构. 虽然正负极上的 Cu 元素都变为 $\text{Cu}(0)$, 但由于充放电过程中嵌入嵌出正负极上 $\text{Cu}(0)$ 组织结构

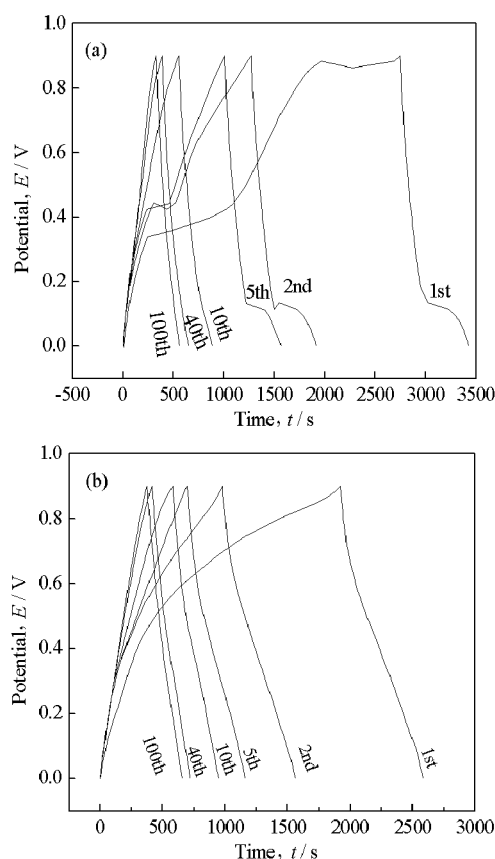


图 7 $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{AC}$ 电极正负极对调前 (a) 及正负极对调后 (b) 的恒流充放电电压时间曲线随循环数的变化关系

Fig. 7 The change of voltage-time curve with constant current charge/discharge cycle numbers of $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{AC}$ electrode before (a) and after (b) the exchange between anode and cathode

中的离子种类不同, 从而导致正负极上的 $\text{Cu}(0)$ 的微观组织结构不同. 这种具有不同微观结构的 $\text{Cu}(0)$ 在正负极对调之后, 各自所起的角色与正负极对调之前截然相反, 从而导致正负极对调之前不可逆嵌入到 $\text{Cu}(0)$ 的微观组织结构的离子得以释放, 使得前几个循环电极有着很高的充放电容量.

正负极对调前后二者在恒流充放电条件下电极比电容与循环数的关系曲线如图 8 所示, 发现随着循环数的增加, 二者的放电容量的衰减速度都逐渐变缓. 不同的是, 渐趋稳定后, 正负极对调后的电极放电容量高于正负极对调前的电极放电容量. 这也说明正负极对调前正极上的 $\text{Cu}(0)$ 的微观组织有别于负极, 而正负极上微观组织的差异有利于正负极对调之后充放电容量的提高. 另外, 一些被堵塞的孔隙随着充放电的进行而贯通也可能是其放电容量提高的原因之一.

3.3 金属铜氧化物负载量对电极材料电化学性能的影响

不同金属铜氧化物负载量的复合电极材料电化学性能如图 9、10 所示, 随着氧化铜负载量的

降低, 其循环伏安曲线上的法拉第氧化还原峰变弱, 但其单电极比电容却渐次增大, 而且金属铜氧化物 / 多孔炭复合电极材料的电化学性能也随着氧化铜负载量的降低而变得稳定. 恒流充放电过程中在 0.1V 附近出现的电压平台也随着铜氧化物

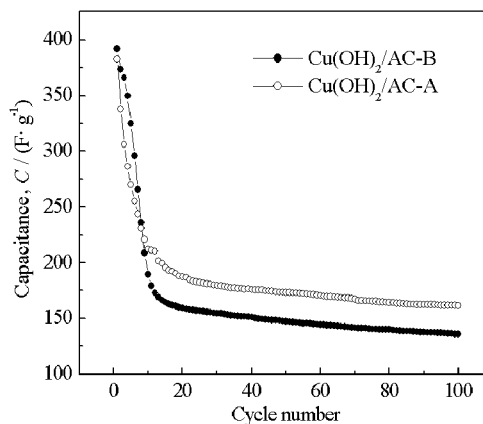


图 8 $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{AC}$ 电极材料正负极对调前后放电比电容随循环数的变化

Fig. 8 Change of the discharge specific capacitance with the cycle number of $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{AC}$ electrode materials before and after the exchange between anode and cathode

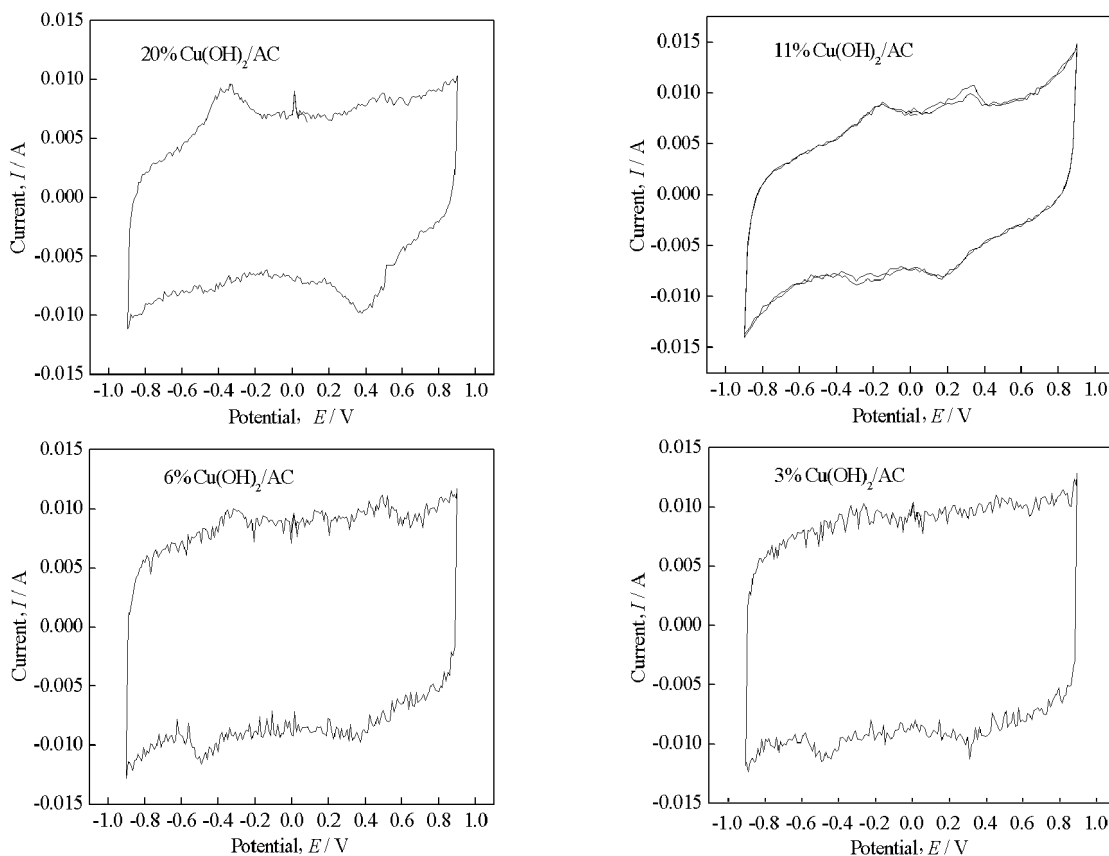


图 9 不同 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 负载量的复合电极材料的循环伏安曲线对比

Fig. 9 Comparison of cyclic voltammograms of composite electrode materials loading with different amount of $\text{Cu}(\text{OH})_2$

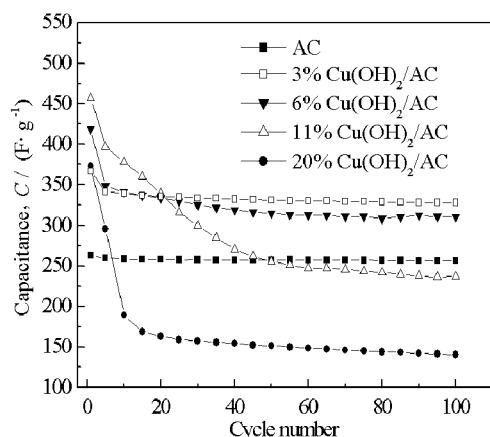


图 10 不同 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 负载量的复合电极材料放电比电容的稳定性对比

Fig. 10 Comparison of discharge specific capacitance stabilities of composite electrode materials loading with different amount of $\text{Cu}(\text{OH})_2$

负载量的减少而减弱乃至消失. 因此, 对于化学沉积金属铜氧化物来说, 氧化铜负载量对电极电化学性能有着重要的影响. 过多的负载会因堵塞多孔炭的部分孔隙而导致电极材料的单电极比电容在稳定后反而较未负载的空白多孔炭有所降低, 而且还使得其电化学稳定性受到影响. 而少量的负载则既提高了电极材料的单电极比电容, 同时也保证了其电化学稳定性, 当负载 3wt% 铜氧化物时, 其单电极比电容达到 325F/g, 比空白多孔炭的高 69F/g.

4 结论

通过化学沉积法制得了铜氧化物 / 多孔炭复合电极材料. 多孔炭上所负载的铜元素的形态随着热处理温度的升高而改变. 铜氧化物的形态和微观组织影响复合电极材料的电化学性能. 电化

学过程虽然使得正负极上的铜氧化物都被还原为 $\text{Cu}(0)$, 但在电化学过程中正负极所起的不同作用导致了正负极上 $\text{Cu}(0)$ 不同的微观组织, 这种微观组织的差异使得电化学电容器在正负极对调之后的前几次循环具有很高的充放电容量. 铜氧化物的负载量影响复合电极材料的充放电容量和充放电性能的稳定性. 适量负载会有效提高多孔炭的电能存储容量, 改善充放电性能稳定性. 当负载 3wt% 铜氧化物时, 其单电极比电容达到 325F/g, 比空白多孔炭的高 69F/g, 提高了 27%.

参考文献

- [1] Zhang Yan-ge, Wang Shu-tao, Qian Yi-tai, *et al.* *Solid State Sciences*, 2006, **8**: 462–466.
- [2] Grugeon S, Laruelle S, Herrera-Urbina R, *et al.* *J. Electrochem. Soc.*, 2001, **148** (4): A285–A292.
- [3] Zhang J, Xie S, Wei X, *et al.* *J Power Sources*, 2004, **137**: 88–92.
- [4] Debart A, Dupont L, Poizot P, *et al.* *J. Electrochem. Soc.*, 2001, **148** (11): A1266–A1274.
- [5] Hwang Shu-Rong, Teng Hsisheng. *J. Electrochem. Soc.*, 2002, **149** (5): A591–A596.
- [6] 孟庆函. 双电层电容器电极材料的制备及电化学性能研究. 中国科学院山西煤炭化学研究所. 博士学位论文, 2002.
- [7] He Jian-Bo, Lu Dao-Yong, Jin Guan-Ping. *Appl. Surf. Sci.*, 2006, **253**: 689–697.
- [8] 崔宝臣, 马丽景, 白守礼, 等. 化工进展, 2004, **23** (5): 541–544.
- [9] 蔡欣, 夏晓红, 范中丽, 等. 华中师范大学学报 (自然科学版), 2004, **38** (1): 44–46.
- [10] WU Zhengcui, SHAO Mingwang, ZHANG Wu, *et al.* *J. Crystal Growth*, 2004, **260**: 490–493.
- [11] Wang Zhenghua, Chen Xiangying, Liu Jianwei, *et al.* *Solid State Commun.*, 2004, **130**: 585–589.
- [12] Berlouis L E A, Mamman D A, Azpuru I G. *Surface Science*, 1998, **408**: 173–181.