

文章编号: 1000-324X(2003)05-1027-06

金属 Cu 的负载方法对活性炭电极电化学性能的影响

孟庆函, 张 睿, 李开喜, 吕春祥, 凌立成

(中国科学院山西煤炭化学研究所煤转化国家重点实验室, 太原 030001)

摘 要: 采用浸渍法和掺杂法分别在活性炭中负载金属 Cu, 初步电化学性能测试表明, 活性炭负载金属 Cu 可以提高活性炭电极的放电容量, 但不同负载方法对其循环性能造成较大的影响。通过电镜照片和 XRD 等手段对金属在活性炭上的负载状态进行分析比较, 结合电极的充放电性能, 发现在活性炭中均匀掺杂金属 Cu, 可以提高电容器的放电容量, 且电化学性能稳定。

关 键 词: 双电层电容器; 负载; 放电容量

中图分类号: TM 53 **文献标识码:** A

1 引言

电化学电容器是一种介于电池和传统电容器之间的新型储能器件, 它具有比电池更高的比功率, 比传统电容器高得多的比能量, 在短时高功率放电工作状况下有着电池和传统电容器无法比拟的作用。电化学电容器在充磁机、点焊机、X 光机等短时大功率放电场合, 尤其是作为电动车辆的启动制动电源、微波武器和激光武器的超大脉冲功率发射等方面有着突出的应用前景。鉴于电化学电容器的重要性, 各工业发达国家都给予了高度的重视, 并作为国家重点的战略研究和开发项目^[1]。

电化学电容器的储电机理一是双电层原理^[2], 利用电极材料较大的比表面积在电极和电解液的界面之间形成双电层储存电荷, 该过程没有化学反应发生, 比表面积较大的材料如活性炭、活性炭纤维、炭凝胶等都被作为活性电极材料研究并且部分材料(如活性炭)已经工业化。二是准电容效应^[3], 利用一些金属化合物(如 $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 等)和电解液在其表面发生二维氧化还原反应^[4], 电极通过快速的法拉第电极反应存储能量, 此类装置一般被称为超级电容器。与双电层电容器的静电容量相比, 相同表面积下超级电容器的容量要大 10~100 倍, 因此可以制作体积非常小、容量大的电容器。虽然钌、铱等化合物的比电容较高, 但均为贵金属, 价格昂贵, 在商品化方面有极大障碍, 使用受到了限制。因此寻找性能相当而价格低廉的替代材料成为当务之急。

活性炭作为一种相对廉价的材料, 具有资源丰富, 孔结构分布良好、惰性表面、性能优良等特点, 适于大规模制造双电层电容器。研究表明, 活性炭材料表面的双电层电容正比于材料表面积, 制备表面积尽可能大的碳材料一直是提高其比电容的很有希望的方向。但是, 由于受到活性炭孔径分布的影响, 当其比表面积达到 $3000 \sim 4000 \text{ m}^2/\text{g}$ 时, 活性炭主要以微孔分布为主, 电解液中体积较大的离子不能顺利进入活性炭微孔内部形成双电层存储

收稿日期: 2002-07-08, 收到修改稿日期: 2002-12-11

基金项目: 中国科学院院长青年创新基金, 山西省青年基金(20011026)

作者简介: 孟庆函(1973-), 男, 博士研究生。通讯联系人: 凌立成。E-mail: lchling@public.ty.xs.cn

能量,使活性炭比表面积利用率下降,即虽然制备方法的改进使活性炭比表面积有较大提高,活性炭比电容实际增量有限.而在活性炭中负载金属离子,利用活性炭的双电层和金属的准电容效应可以提高活性炭电极的比电容和能量密度.基于此设想,本文的目的是利用不同负载方法制备负载金属的活性炭,继而制造双电层电容器用电极,考察其电化学性能,研究不同负载金属方法对活性炭电极充放电性能的影响.

2 实验内容

2.1 原料活性炭及其测定

本实验所用原料活性炭(处理条件同 1.2)由本课题组自制,采用意大利公司生产的 Sorptomatic1990 物理吸附仪测定活性炭的 BET 比表面积, Barret-Joyner-Halenda (BJH) 法求得活性炭的中孔孔径分布.

2.2 浸渍金属活性炭的制备

取 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 分别配置浓度为 0.5wt%、1wt% 和 2wt% 的水溶液,取 100mL 上述金属无机盐的水溶液,加入 1g 中孔活性炭,室温下浸渍 24h(氮气保护),过滤后在氮气保护下于 120°C 干燥,即可制得浸渍不同含量金属的中孔活性炭(根据浸渍金属量分别命名为: AC-Cu-5、AC-Cu-10 和 AC-Cu-20).将活性炭放入炭化炉中,在 N_2 保护下以 5°C/min 的升温速率升到 500°C,恒温 2h,取出后放入干燥器内备用.

2.3 掺杂金属活性炭的制备

将酚醛树脂、醋酸铜、六次甲基四胺、甲醇按比例混合, 50~60°C 搅拌回流一段时间,使各种成分充分混合均匀;然后将混合液倒入培养皿中,减压蒸馏除去甲醇.将上一步骤制备的酚醛树脂混合物在 150~180°C 下固化 5h.将固化后的混合物粉碎成一定粒度,在立式活化炉中于 800°C 炭化 1h,并通入水蒸气活化 1h,即可制得掺杂金属活性炭(AC-Cu).对照活性炭(AC-M)样品除在原料中不加醋酸铜外,制备步骤同上.

2.4 炭电极及双电层电容器的制造

炭电极的制造:在活性炭中添加石墨(G)增大炭电极的导电性,然后加入聚四氟乙烯(PTFE)作为粘结剂,其比例为 AC:G:PTFE=78%:20%:2%;将混合物充分混合均匀,压在泡沫镍上制成圆片状电极,电极的表面积为 1cm^2 ,活性炭用量约为 20mg.

双电层电容器的制造:以聚丙烯膜为隔膜,将两个圆片状电极紧紧挤压在一起构成硬币型双电层电容器.电解液为 30%KOH 溶液.

2.5 电化学测量与比电容的计算

双电层电容器的电化学测量采用直流恒流循环法测定,所有测定工作在美国 Arbin 公司生产的 BT-4+ 型电池测试仪上完成.测量时温度保持在 25°C.

活性炭的比电容(C)按公式(1)进行计算^[5]:

$$C = 2(i \times \Delta t) / (m \Delta v) \quad (1)$$

i : 放电电流(A), Δt (second) 是在放电时电压(0.2~0.5V)变化 ΔV (volt) 时的放电时间变化.

m : 单个电极中活性炭的用量(g).

3 结果和讨论

3.1 原料活性炭的性质和充放电性能

本实验采用一种中孔活性炭(AC-S)作为原料,孔结构分布见图 1.由图 1 可知,活性炭

的孔结构分布以中孔为主, 主要在 2~4nm 之间孔径分布强度较高, 另外, 在 20~40nm 之间也有分布. AC-S 的比表面积较低为 $761\text{m}^2/\text{g}$, 孔容 $0.46\text{cm}^3/\text{g}$, 平均孔径则为 2.42nm . 图 2 是中孔活性炭 AC-S 的 1mA 放电曲线. 本实验的电解液为 30wt%KOH 溶液, 为防止在充放电过程中水的分解, 最高充电电压为 0.9V, 充放电电压范围设定为 0~0.9V. 由图 2 可知, 电容器的放电电压随放电时间变化线性降低, 这也是双电层电容器典型的放电特征. 根据公式 (1) 可计算出 AC-S 的比电容是 142.2F/g . 中孔活性炭的孔径较宽, 有利于充放电时电解液快速进出活性炭孔道, 比表面积利用率较高; 另外, 较宽的孔径对于负载金属也是有利

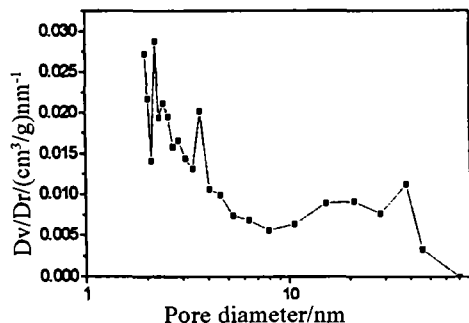


图 1 活性炭 (AS-S) 孔径分布图

Fig. 1 Pore size distribution of activated carbon (AS-S)

的, 在负载时金属离子容易进入活性炭孔道内部.

3.2 浸渍法负载金属 Cu 对中孔活性炭放电容量的影响及相关因素分析

为进一步增加活性炭的比电容, 发挥金属离子在充放电过程中的准电容效应, 在活性炭 AC-S 上采用浸渍法负载不同含量的过渡金属 Cu, 考察金属 Cu 在电极的充放电循环中的电化学行为. 在中孔活性炭 AC-S 中负载的金属盐, 经 500°C 热处理后, 金属都以氧化态的形式存在. 另外, 由于活性炭 AC-S 是在 800°C 经活化制得, 所以 500°C 热处理一般不会影响 AC-S 的结构性质.

图 3 是负载不同含量金属活性炭的放电容量曲线, 由图可知, 原料活性炭 AC-S 电极在 20 次充放电循环内放电容量基本为一条直线, 单次放电容量为 0.37mAh , 表现出良好的循环性能. 与活性炭 AC-S 的循环放电容量相比, 负载不同含量金属的活性炭电极表现出较大的差别. 首先, 负载金属后, 电极的放电容量较 AC-S 增加, AC-Cu-20 的负载量最高, 首次放电容量为 1.15mAh , 高于其它三种电极, 是 AC-S 放电容量的 3.1 倍; AC-Cu-10 和 AC-Cu-5 的首次放电容量分别为 0.86mAh 和 0.62mAh , 规律是放电容量随负载金属量的减少而降低, 但负载 Cu 的电极相对于 AC-S 还是表现出储电量成倍增加的优越性. 其次, 三种负载金属电极随循环次数的增加, 放电容量逐渐降低, 表现出充放电性能不稳定, 并且金属负载量越大, 容量下降幅度越大. AC-Cu-20 的容量循环曲线表现尤为明显, 从第二个循环起放电

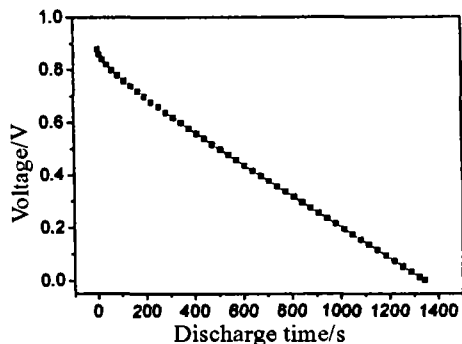


图 2 活性炭电极 1mA 电流放电曲线

Fig. 2 Curves of 1mA discharge of EDLC with AC electrodes

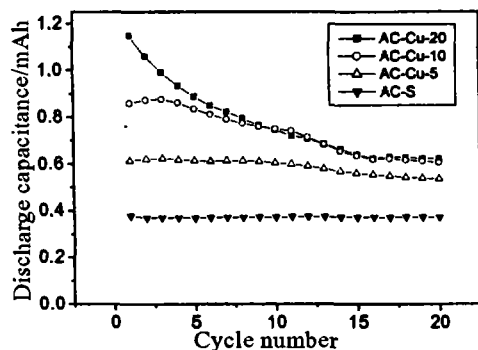


图 3 双电层电容器 1mA 放电容量曲线

Fig. 3 Discharge capacitances of the EDLC with different electrodes

容量大幅下降, 15 个循环后趋于平稳, 此时 AC-Cu-20 的放电容量由开始的 1.15mAh 下降到 0.63mAh, 降低幅度为 45.2%。相对来说, AC-Cu-5 的负载量最低, 其放电容量下降幅度最小为 13.1%。

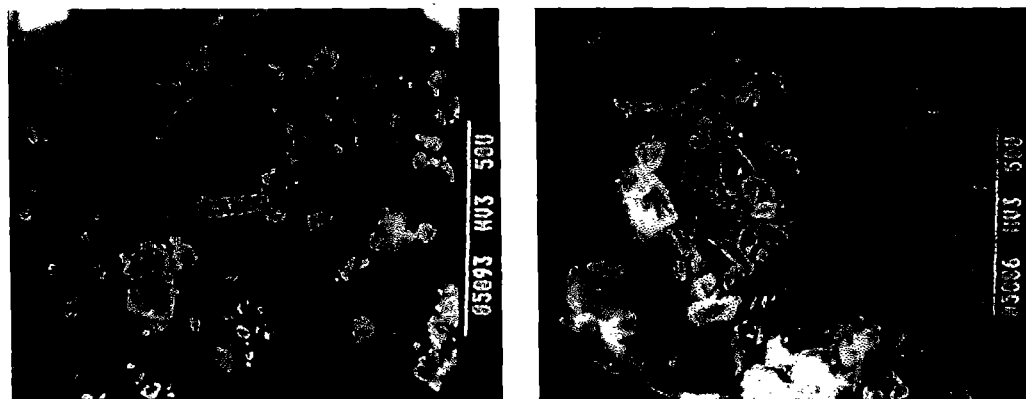


图 4 AC-Cu-20 的 SEM 照片
Fig. 4 SEM photos of AC-Cu-20

负载活性炭放电容量随循环次数的增加而下降与金属在活性炭上的负载状态有关。浸渍法是最常用也是最简单的一种负载金属的方法, 存在着金属浸渍量不易控制, 金属微粒很难进入炭基体的内部等缺点。图 4 是 AC-Cu-20 的 SEM 电镜照片, 由照片可以清楚地看到, 金属化合物附着在活性炭的表面和孔道周围, 并呈现出均匀状分布, 部分化合物甚至聚集成团块。造成这种现象的原因主要和活性炭负载金属的过程有关。在活性炭浸渍金属时, 部分金属离子进入活性炭的孔道内部, 但大部分金属微粒主要附着在炭基体的外表面或炭基体中原有孔道的表面。当将负载金属活性炭在 500°C 进行热处理时, 金属盐发生分解生成氧化物, 金属微粒很容易在此过程中发生聚集长大的现象, 热处理后就形成体积较大的团块物分散在活性炭表面和孔道周围。而这些分布不均匀的微粒将直接影响电容器充放电性能的稳定。由 AC-Cu-20 电极的放电容量曲线可知, 在实验开始阶段可观察到电极的放电容量大幅下降的现象, 随着充放电循环次数的增加, 放电容量逐渐趋于恒值。这是因为快速充放电时电解液中的阴阳离子频繁进出活性炭的孔道, 部分金属氧化物发生溶解而进入电解液, 造成金属负载量的降低。但是, 仍旧有相当数量的金属化合物附着在活性炭的内部和表面, 使活性炭电极在循环过程中保持稳定, 可以解释活性炭循环容量的逐渐下降和以后放电容量的稳定。因此可以说, 金属 Cu 具有比较明显的准电容效应, 可大大增加活性炭电极的储电能力, 但由于采用浸渍法活性炭负载金属所造成的不均匀性, 使电容器的电化学性能不稳定, 影响应用。因此, 采用改进的负载金属的方法是利用 Cu 准电容效应的一条好途径。

3.3 掺杂金属中孔活性炭的制备及电化学性能

由上述讨论可知, 活性炭用浸渍法负载金属离子时, 由于金属离子分布不均匀, 活性炭电极在充放电时放电容量持续降低, 电化学性能不稳定。本节力图采用新方法在活性炭前驱体中掺杂金属化合物, 然后炭化和活化制备活性炭, 使金属微粒较均匀地分散于炭基体的内部, 从而克服浸渍法负载金属的缺陷。

图 5 是采用掺杂方法制造的含 Cu 活性炭 (AC-Cu) 和对照活性炭 (AC-M) 的孔结构分布图。比较 AC-Cu 和 AC-M 的孔结构分布图, 可知其结构相似, 主要在 3~4nm 之间有较强的

分布. 虽然在树脂原料中混入金属离子, 但金属离子的存在对活性炭的结构分布没有造成大的影响. AC-Cu 分散得非常均匀, 在作为双电层电容器电极时, 大大提高了材料的比电容. 图 6 是 AC-Cu 和 AC-M 电极的放电曲线. AC-M 电极主要是依靠双电层原理存储电荷, 电压随放电时间线性降低. 与此相对应, 负载金属 Cu 后活性炭电极的放电时间大大延

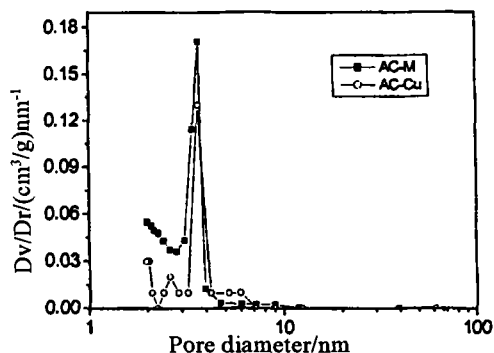


图 5 活性炭孔径分布图

Fig. 5 Pore distribution of activated carbons

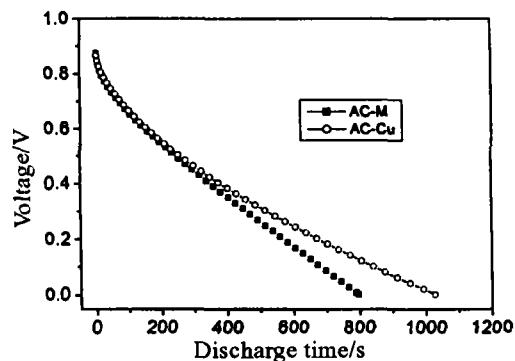


图 6 不同电极放电曲线比较

Fig. 6 Discharge curves of the EDLC with different electrodes

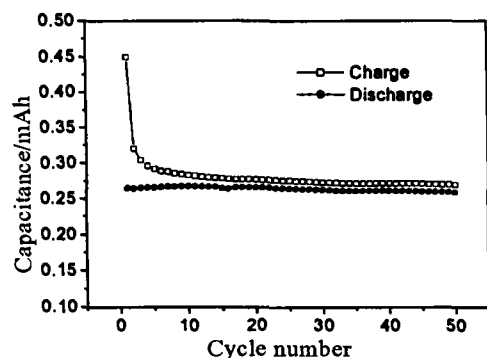


图 7 AC-Cu 电极充放电容量曲线

Fig. 7 Charge-discharge capacitances of the AC-Cu electrodes

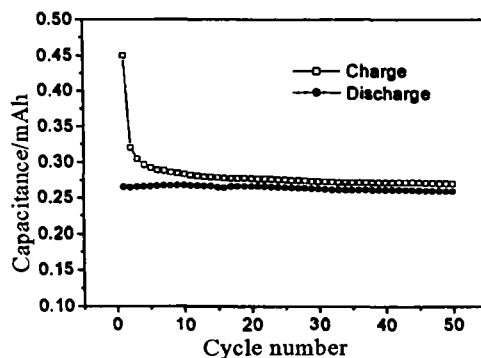


图 8 AC-Cu 的 TEM 照片

Fig. 8 TEM photo of AC-Cu

长, 但放电电压与放电时间的线性关系不明显, 有内凹现象, 说明电极除了双电层存储的电荷放电以外, 还有金属离子的准电容效应, 从而减缓了电压的下降. 这也是金属在电极充放电过程中起作用的明显证据. 图 7 是 AC-Cu 电极 50 个循环的充放电容量曲线. AC-Cu 电极在 50 个循环内放电容量不变, 性能稳定, 充放电效率为 95%. 电极的首次充电容量较高, 10 个充放电循环后趋于一定值为 0.31mAh, 电极的放电容量一直非常稳定, 并不因充电容量的变化而改变. 与用浸渍法所得的金属活性炭电极相比, 电化学性能相当稳定, 具有良好的应用前景.

与采用浸渍法制备负载金属活性炭相比, 掺杂法可以使金属微粒均匀地分散于活性炭内部和表面, 没有聚集现象的发生, 在充放电过程中电化学性能稳定. 下面从金属微粒在活性炭基体中的分布情况探讨造成这种差别的原因. 图 8 是活性炭 AC-Cu 的 TEM 照片, 铜微粒以纳米级非常均匀地掺杂在活性炭中, 没有出现浸渍金属时所形成的聚集现象, 因

此,在整个充放电区间内,金属 Cu 可以发挥准电容效应提高活性炭比电容.另外,活性炭 AC-Cu 的 XRD 图谱(图 9)也充分说明活性炭中没有大的 Cu 晶粒的存在,从侧面证实了金属 Cu 在活性炭中分散的均匀性.

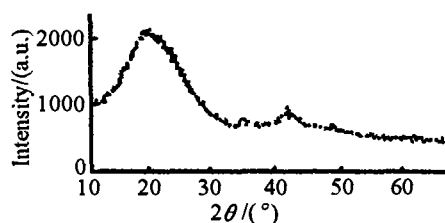


图 9 掺杂金属 Cu 活性炭 (AC-Cu) 的 XRD 谱图

Fig. 9 XRD pattern of AC-Cu

4 结论

采用浸渍法和掺杂法分别在活性炭中负载金属 Cu,初步电化学性能测试发现,活性炭负载金属 Cu 可以提高活性炭电极的放电容量,但不同负载方法对其循环性能造成较大的影响.电镜照片显示,采用浸渍法负载金属时,多数金属附着于活性炭的表面和孔道口,随循环次数的增加,电容器放电容量降低;在活性炭中均匀掺杂金属 Cu,电容器放电容量稳定,电化学性能良好.

参考文献

- [1] Burke A F, Murphy T C. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 1995, **393**: 375-395.
- [2] Yoshida A. *J. Jpn. Surf. Technol.*, 1997, **48** (12): 1163-1168.
- [3] Conway B E. *J. Electrochem. Soc.*, 1991, **138**: 1539-1548.
- [4] Zheng J P, Cygan P J, Jow P R. *J. Electrochem. Soc.*, 1995, **142** (8): 2699.
- [5] Deyang Qu, Hang Shi. *J. Power Sources*, 1998, **74**: 99-107.

Effect of Cu Loading Methods on Electrochemical Characteristics of Cu-activated Carbon Composite Electrodes

MENG Qing-Han, ZHANG Rui, LI Kai-Xi, LU Chun-Xiang, LING Li-Cheng

(State Key Laboratory of Coal Conversion, Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001, China)

Abstract: Cu-activated carbon composite electrodes were prepared by the impregnation method and the mixing method. The porous structures and electrochemical double-layer capacitance of activated carbons loaded with metal Cu were investigated by using nitrogen gas adsorption and constant current cycling (CCC) methods. The results show that activated carbon loaded with metal Cu can improve the discharge capacitance of the electrodes, however, the different loading methods will lead to the varied influences on the cycle characterization of the electrodes. SEM, TEM and XRD technologies show that the stable electrochemical characterization obtained from the activated carbon mixed metal Cu electrode mainly depends on the metal particles dispersed homogeneously in all parts of the activated carbon.

Key words electric double-layer capacitors; load; discharge capacitance