

嵌入电极反应循环伏安曲线的理论研究

吴浩青*

(复旦大学化学系 上海 200433)

李永舫

(中国科学院化学研究所 分子科学中心 北京 100080)

摘要 嵌入电极反应的循环伏安图一般具有氧化峰和还原峰间距很大的特点,并且往往要求采用非常低的电位扫描速度.本研究基于嵌入电极反应的热力学方程和电荷传递动力学方程,对其循环伏安曲线进行了理论处理,讨论了嵌入电极反应热力学参数 b , 动力学参数 D 和 k , 电位扫描速度 v , 及电极和溶液电阻对循环伏安曲线的影响,解释了实验得到的嵌入电极反应循环伏安曲线的特殊性.

关键词 嵌入电极反应, 循环伏安曲线, 理论研究

Theoretical Studies on the Cyclic Voltammograms of Intercalation Electrode Reactions

WU Hao-Qing*

(Department of Chemistry, Fudan University, Shanghai, 200433)

LI Yong-Fang

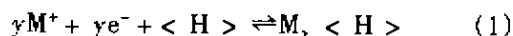
(Center for Molecular Science, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100080)

Abstract The cyclic voltammograms of intercalation electrode reactions usually show a large potential difference between the oxidation peak and the reduction peak. A very low potential sweep rate is often required in the cyclic voltammetric measurement. On the basis of the thermodynamic equation and the charge transfer kinetic equation of the intercalation electrode reactions, its cyclic voltammograms are treated theoretically. In the treatment, the effects of such parameters as the thermodynamic parameter b , kinetic parameters D and k , potential sweep rate v , and the electrode resistance on the cyclic voltammograms are discussed. The features of the cyclic voltammograms are explained according to the theoretical calculation.

Keywords intercalation electrode reaction, cyclic voltammograms, theoretical studies

锂电池和锂离子电池具有电池电压高、比容量高和自放电小等突出优点,在电子手表、手机和笔记本电脑等电子产品中得到广泛应用.锂电池的正极以及锂离子电池的正极和负极上发生的电极反应都是嵌入电极反应,这是一类锂离子可以可逆地嵌入

和脱嵌出电极主体晶格的反应.嵌入电极反应可以表示为^[1]:



其中 M^+ 为嵌入客体离子(如 Li^+), y 为嵌入浓

* E-mail: hqw@fudan.edu.cn

收稿日期:2000-10-13, 定稿日期:2001-01-14

(Received October 13, 2000. Accepted January 14, 2001)

度, $\langle H \rangle$ 为嵌入电极主体分子. 这类反应除涉及通常电极反应的电极/电解液界面电荷迁移和电解液中的离子扩散过程外, 还涉及嵌入离子在电极内部的扩散以及嵌入离子在电极内的相互作用, 这就决定了这类嵌入电极反应具有其特殊性. 因此, 深入研究这类电极反应的性质, 无论对于丰富电极反应的知识, 还是对于改进锂离子电池的性能都具有重要的意义.

三角波电位扫描是研究电极过程动力学、探讨电极反应机理的常用实验手段. 对于通常的电化学反应, 从循环伏安图的形状以及相对应的氧化峰和还原峰之间的间距, 就可以初步判断电极反应的类型和界面电荷传递过程的可逆性. 一般认为, 对于单电子反应如果峰间距在 60 mV 左右, 表明电极过程是可逆的, 若峰间距大于这一范围, 则是不可逆的特征, 峰间距越大, 不可逆性越强. 然而, 在用这一方法研究嵌入电极反应时, 循环伏安曲线却有些异常. 它们的氧化峰和还原峰的位置都拉开很远, 比如 Li^+ 在 TiS_2 电极^[2] 和在 PbS 电极^[3] 上嵌入反应循环伏安图的峰间距都在 1 V 左右, 还有的只看到电流的徐徐上升而难于确定还原峰和氧化峰的位置^[4]. 按照上面提到的标准, 这些反应应该都是高度不可逆的, 但其它实验手段的结果^[2] 表明, 它们的界面电荷传递过程较循环伏安曲线给出的结果可逆得多, 这说明嵌入反应循环伏安曲线一定有其内在的特殊规律性. 为了解释嵌入反应循环伏安曲线的特殊性, 分析它们所蕴藏的热力学和动力学信息, 我们对这类循环伏安曲线进行了理论处理.

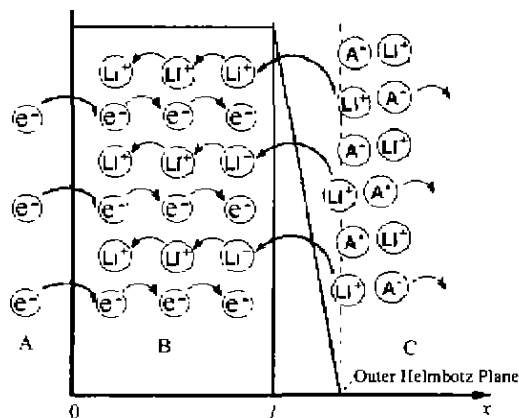


图1 嵌入电极模型^[5]

A—基底电极; B—嵌入电极; C—电解液

Fig.1 Model of the intercalation electrode^[5]

A—substrate electrode;

B—intercalation electrode; C—electrolyte solution

1 理论方法

在获取循环伏安曲线的三角波电位扫描实验中, 若三角波周期为 T , 则电极电位 φ 随时间 t 依下面的关系变化:

$$\varphi = \varphi_1 - vt, \quad 0 < t < T/2 \quad (2)$$

或者

$$\varphi = \varphi_1 - vT + vt, \quad T/2 < t < T \quad (3)$$

其中 φ_1 为循环伏安扫描的起始电位, v 为扫描速度.

1.1 扩散方程的求解

按平板电极的一维扩散模型(图1), 依 Fick 第二定律, 假定扩散系数 D 不随浓度而变, 则嵌入电极反应的扩散方程为:

$$\frac{\partial y(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 y(x, t)}{\partial x^2} \quad (4)$$

初始条件:

$$t = 0, \quad 0 \leq x \leq l, \quad y = y^* \quad (5)$$

边界条件:

$$t > 0, \quad \left. \frac{\partial y(x, t)}{\partial x} \right|_{x=0} = 0 \quad (6)$$

边界条件(6)意味着, 在 $x=0$ (嵌入电极与基底电极之间的界面)处为离子不可穿透的界面. 另一个边界条件是:

$$f(t) = \frac{I(t)}{FAc} = D \left. \frac{\partial y(x, t)}{\partial x} \right|_{x=l} \quad (7)$$

其中 c 为嵌入电极中可嵌入位置的浓度, 单位为 mol/dm^3 , A 为电极面积, F 为 Faraday 常数.

采用 Laplace 变换法求解扩散方程(4)得:

$$y(l, t) = y^* + \frac{1}{D} \int_0^t f(\tau) g(t - \tau) d\tau \quad (8)$$

其中:

$$g(t) = \sqrt{\frac{D}{\pi t}} \left[1 + 2 \sum_{m=1}^{\infty} \exp(-m^2 \frac{l^2}{Dt}) \right] \quad (9)$$

当 $l^2/Dt \gg 1$ (扩散系数较小, 嵌入电极较厚, 反应时间不是很长)时, 式(9)中的指数项可以忽略不计, 则:

$$g(t) \approx \sqrt{\frac{D}{\pi t}}$$

将上式代入式(8)得:

$$y(l, t) = y^* + \frac{1}{\sqrt{\pi D}} \int_0^t \frac{f(\tau)}{\sqrt{t - \tau}} d\tau \quad (10)$$

即:

$$\theta(l, t) = \theta^* + \frac{1}{y_{\max} \sqrt{\pi D}} \int_0^t \frac{f(\tau)}{\sqrt{t-\tau}} d\tau \quad (11)$$

其中 $\theta = y/y_{\max}$, 称为嵌入度.

为了便于后面的计算和比较, 我们把电流函数和积分变量变换成无量纲的量, 令:

$$vt = \delta n \quad (12)$$

$$\tau = \frac{\delta}{v} z \quad (13)$$

δ 为一常数, 其单位为伏特. 这样式(11)变为:

$$\theta(l, n) = \theta^* + \frac{1}{1000} \int_0^n \frac{\chi(z)}{\sqrt{n-z}} dz \quad (14)$$

其中:

$$\chi(z) = \frac{1000 \sqrt{\delta} f(\frac{\delta}{v} z)}{y_{\max} \sqrt{\pi D v}} \quad (15)$$

式(14)是电极表面嵌入度 $\theta(l, n)$ (即 θ_s) 与电流函数 χ 之间的积分方程.

1.2 可逆电荷迁移

在可逆电荷迁移情况下, 可以认为电极表面离子浓度与电位之间遵从热力学关系^[6]:

$$\varphi = \varphi^0 - (\theta - \frac{1}{2})b - \frac{RT}{F} \ln \frac{\theta}{1-\theta} + \frac{RT}{F} \ln \frac{[Li^+]}{[Li^+]^0} \quad (16)$$

其中热力学参数 b 与嵌入离子之间的相互作用有关. 在电化学嵌入反应体系中, 离子在嵌入电极内的扩散是反应的控制步骤. 在一定温度下, 可以把上式中的最后一项看成是常数. 把它归并入 φ^0 中得:

$$\varphi = \varphi^{0'} - (\theta - \frac{1}{2})b - \frac{RT}{F} \ln \frac{\theta}{1-\theta} \quad (17)$$

其中:

$$\varphi^{0'} = \varphi^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{[Li^+]}{[Li^+]^0} \quad (18)$$

式(17)与 Annon 提出的嵌入电极反应热力学方程^[7]相同. 将式(17)与式(2), (3), (14)结合起来, 就得到了可逆电荷迁移下循环伏安曲线的电流函数 χ 与电极电位 φ 之间的积分方程.

1.3 准可逆电荷迁移

在准可逆电荷迁移情况下, 电极反应的电流和电位的关系可以用下面的动力学公式来描述^[6]:

$$\frac{I}{FAy_{\max}c} = k^0 \left\{ (1 - \theta_s) \frac{[Li^+]_s}{[Li^+]^0} \exp \left\{ -\beta \frac{F}{RT} \cdot \left[\varphi - \varphi^0 + (\theta_s - \frac{1}{2})b \right] \right\} - \theta_s \exp \left\{ (1 - \beta) \cdot \left\{ \frac{F}{RT} \left[\varphi - \varphi^0 + (\theta_s - \frac{1}{2})b \right] \right\} \right\} \right\} \quad (19)$$

同样, 由于离子在嵌入电极内的扩散较慢, 嵌入电极反应是受此电极内的扩散过程所控制, 可以认为溶液中离子浓度均匀, 取其为标准状态, 则上式中 $[Li^+]_s/[Li^+]^0 = 1$. 若再将电流 I 用电流函数 χ 来表示, 上式变为:

$$\frac{K}{1000} \chi(n) = (1 - \theta_s) \exp \left\{ -\beta \frac{F}{RT} \left[\varphi - \varphi^0 + (\theta_s - \frac{1}{2})b \right] \right\} - \theta_s \exp \left\{ (1 - \beta) \frac{F}{RT} \cdot \left[\varphi - \varphi^0 + (\theta_s - \frac{1}{2})b \right] \right\} \quad (20)$$

式中:

$$K = \frac{\sqrt{\pi D v}}{k^0 \sqrt{\delta}} \quad (21)$$

将方程(20)中的 θ_s 用式(14)代入, 就得到准可逆条件下电极电位与电流函数之间的积分方程.

1.4 数值求解

上面得到的电流-电位关系式(17)和式(20), 都是复杂的非线性积分方程, 目前还无法得到解析解, 只能用数值的方法求解. 下面就来求这些方程的数值解.

为了使求解过程具有普遍性, 往往把方程中的变量变换成无量纲量. 首先将三角波电位扫描的电位表达式(2), (3)中的时间 t 变换成无量纲量 n [根据式(12)定义]:

$$\varphi = \varphi_1 - \delta n, \quad 0 < n < vT/2\delta \quad (2)'$$

或者

$$\varphi = \varphi_1 - vT + \delta n, \quad vT/2\delta < n < vT/\delta \quad (3)'$$

再把式(14)中的积分近似成加和运算:

$$\int_0^n \frac{\chi(z)}{\sqrt{n-z}} dz \approx 2 \sqrt{n} \chi(1) + \sum_{j=1}^{n-1} \sqrt{n-j} \cdot [\chi(j+1) - \chi(j)] \quad (22)$$

若把 $\chi(n)$ 表示成单独的一项, 就成为:

$$\int_0^n \frac{\chi(z)}{\sqrt{n-z}} dz \approx 2 \chi(n) + \sqrt{n} \chi(1) - \chi(n-1) + \sum_{j=1}^{n-2} \sqrt{n-j} [\chi(j+1) - \chi(j)] \quad (23)$$

这样, 电极表面嵌入离子相对浓度就可以近似地表达为:

$$\theta_s = \theta^* + \frac{1}{500} \left\{ \chi(n) + \sqrt{n} \chi(1) - \chi(n-1) + \sum_{j=1}^{n-2} \sqrt{n-j} [\chi(j+1) - \chi(j)] \right\} \quad (24)$$

作这样近似之后, 前面引入的 δ 的意义就清楚了, 它就是两个电位格点之间的距离, n 就是计算格点数.

式(17), (20)中的 φ 和 θ_s 分别用式(2)', (3)' 和式(24)代入, 在给定温度和各参数数值后, 采用牛顿法迭代求解, 可依次求出各格点上的电流函数值 $\chi_1, \chi_2, \chi_3, \dots, \chi_n$, 这样各格点上的电流为:

$$I_j = \frac{FAcy_{max} \sqrt{\pi Dv} \chi_i}{1000 \sqrt{\delta}} \quad (25)$$

2 计算结果和讨论

根据上面叙述的方法, 计算了 25℃ 下的理论循环伏安曲线. 计算中取 $\varphi_1 = 3.1$ V, $\varphi^0 = 2.6$ V, $\theta^* = 0$, $\delta = 0.01$ V, 扫描电位区间为 3.1 ~ 2.1 V. 上面的理论分析中取还原电流为正, 氧化电流为负. 为了作图的方便, 下面计算的理论循环伏安图中将取氧化

电流为正, 还原电流为负, 因此这些为 $-\chi$ 对 φ 图.

2.1 b 值对循环伏安曲线的影响

在可逆电荷迁移情况下, 根据式(17)和式(2)', (3)', (24), 计算了不同 b 值的理论循环伏安曲线, 结果见图 2. 表 1 列出了各曲线的电流峰位置和峰电流函数的大小, 表中 P_c 和 χ_c 分别表示阴极(还原)峰电位和峰电流函数, P_a 和 χ_a 分别表示阳极(氧化)峰电位和峰电流函数. 可以看出, b 值对循环伏安曲线有显著的影响, b 值越大, 还原峰和氧化峰之间的间距越大, 电流峰越平坦, 并且峰电流越小. 这一结果表明, 即使在可逆反应条件下, 由于嵌入电极反应本身的特点以及存在嵌入离子之间的相互作用(b 效应), 其循环伏安图的氧化峰和还原峰间距仍大大超过传统的 60 mV.

表 1 峰电流和峰电位随 b 值的变化

Table 1 Variation of peak potentials and peak current with b

b (V)	P_c (V)	χ_c	P_a (V)	χ_a	$\Delta\varphi_p$ (V)	$(P_a + P_c)/2$ (V)
0.1	2.52	116.8	2.68	-86.0	0.16	2.60
0.2	2.44	87.1	2.76	-57.3	0.32	2.60
0.3	2.34	72.8	2.86	-44.2	0.52	2.60

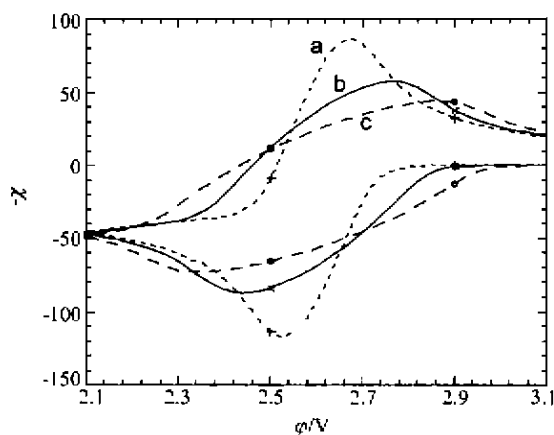


图 2 热力学参数 b 对循环伏安曲线的影响

Fig. 2 Effect of thermodynamic parameter b on the cyclic voltammograms
 b : a—0.1 V; b—0.3 V; c—0.5 V

从式(17)和(24)可以看出, 在可逆电荷传递情况下, 电流函数 χ 是与扩散系数 D 和扫描速度 v 无关的, 这样式(25)意味着循环伏安曲线上的峰电流应与扩散系数的平方根成正比, 在扩散系数一定时与扫描速度的平方根成正比. 这一性质可用于估测离子在电极中的扩散系数.

2.2 D, k^0 和 v 对循环伏安曲线的影响

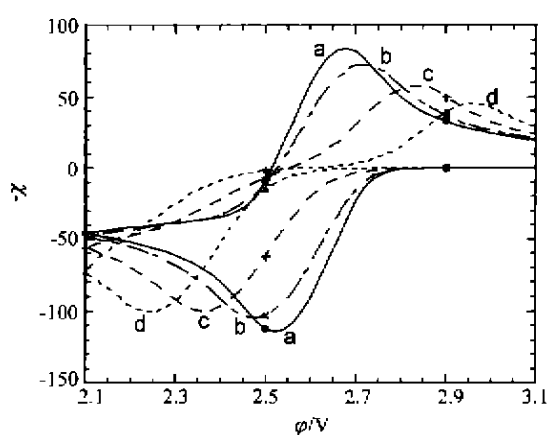


图 3 K 值对循环伏安曲线的影响

Fig. 3 Effect of K on the cyclic voltammograms
 K : a—1; b—10; c—100; d—1000

可逆电荷传递的电流函数 χ 与 D, k^0, v 无关, 对于准可逆电荷传递过程, 扩散系数 D , 标准反应速度常数 k^0 和扫描速度 v 对电流函数的影响是相互关联的, 综合表现为 K [见式(21)] 的影响. 根据式(20)和式(2)', (3)', (24), 计算了不同 K 值的理论循环伏安曲线 (计算时取 $b = 0.1$, $\alpha = 0.5$), 结果见图 3.

表 2 列出了各曲线的峰电位和峰电流函数值.

可以看出,当 $K < 1$ 时,循环伏安曲线基本不受 K 的影响,表明此时电极过程已可看作可逆过程.当 $K > 1$ 时,随着 K 的增加,不可逆性越来越明显:还原峰和氧化峰之间的间距越来越大,氧化峰电流越来越小.从式(21) K 的定义可以看出,当 D, v 确定时, K 与 k^0 成反比, k^0 越小不可逆性越明显.当 D 和 k^0 确定时, K 与 v 的平方根成正比,不可逆性会随扫描速

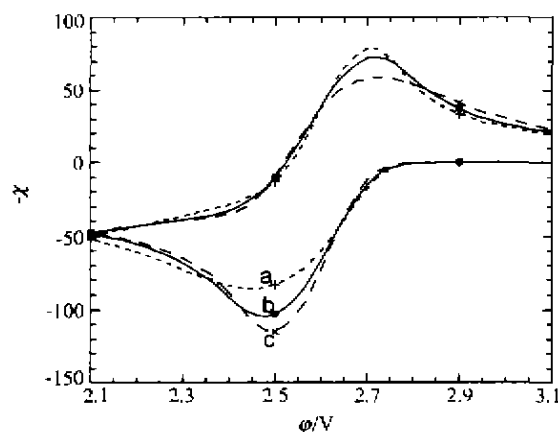
度的增加而增加.因此,对于确定的嵌入电极体系,只要适当地减小扫描速度,就可以使循环伏安曲线呈现可逆的特征,这对研究电极反应机理、估测电极反应的热力学参数值(如 b)都是有利的.实际上,在嵌入电极反应体系的循环伏安测量中,为了得到理想的循环伏安图,人们往往采用非常慢的电位扫描速度,比如 $0.04 \text{ mV/s}^{[8]}$,有的甚至慢至 $4 \text{ } \mu\text{V/s}^{[9]}$.

表 2 峰电流和峰电位随 K 值的变化Table 2 Variation of peak potentials and peak current with K

K	$P_c(\text{V})$	χ_c	$P_a(\text{V})$	χ_a	$\Delta\varphi_p(\text{V})$	$(P_a + P_c)/2(\text{V})$
0.01	2.52	116.8	2.68	-86.0	0.16	2.60
0.1	2.52	116.6	2.68	-85.8	0.16	2.60
1	2.52	114.6	2.68	-84.0	0.16	2.60
10	2.48	104.7	2.72	-72.7	0.24	2.60
100	2.36	100.4	2.84	-58.0	0.48	2.60
1000	2.24	100.2	2.86	-45.4	0.72	2.60

从表 1 和表 2 还可以看出,在溶液和电极电阻可以忽略的情况下,循环伏安曲线氧化和还原两电流峰位置的中点都位于电极的标准平衡电位 φ^0 处.这表明在这种情况下,由循环伏安曲线可以求出 φ^0 值.

2.3 α 对循环伏安曲线的影响

图 4 α 对循环伏安曲线的影响.Fig. 4 Effect of α on the cyclic voltammograms

α : a—0.25; b—0.5; c—0.75

在准可逆电荷传递情况下,传递系数 α 对循环伏安曲线也有影响.图 4 为按式(20)计算的不同 α 值的理论循环伏安曲线(计算中取 $K = 10, b = 0.1$).可以看出, α 增加时,还原电流增加、氧化电流减小,这与一般电化学反应的规律相同^[10].

2.4 电极和溶液电阻对循环伏安曲线的影响

在前面的讨论中都没有考虑电阻的影响,其实在嵌入电极反应中,不仅工作电极和参比电极之间的电解液有电阻(发生锂离子嵌入反应的锂电池或锂离子电池中使用有机电解液,溶液电阻较大),而且由于嵌入电极多为半导体,电极本身也有相当大的电阻,这些电阻的存在也将影响循环伏安曲线的形状.

从平板电极模型(图 1)可以看出,在实验中控制的电位应等于电极/电解液界面电位差 φ_s 与电极和电解液中欧姆电压降的代数和.当取嵌入电流为正方向时,有:

$$\varphi = \varphi_s - IR \quad (26)$$

这样,将式(25)的电流 I 代入得:

$$\varphi_s(n) = \varphi(n) + R \frac{\sqrt{\pi D v F A c y_{\max}}}{1000 \sqrt{\delta}} \chi(n) \quad (27)$$

从上式可以看出, R 的影响与 \sqrt{Dv} 有联系.将它们的作用综合起来考虑,令:

$$R' = R \sqrt{\pi D v F A c y_{\max}} / \delta \quad (28)$$

这样式(27)简化为:

$$\varphi_s(n) = \varphi(n) + \frac{R'}{1000} \chi(n) \quad (29)$$

将式(17)、(20)中的 φ 换算成上式的 φ_s ,便可以计算 R' 对循环伏安曲线的影响.

在准可逆电荷迁移情况下,取 $K = 10, b = 0.1, \alpha = 0.5$ 计算了不同 R' 值时的理论循环伏安曲线,结果见图 5,表 3 列出了计算的峰电流函数和峰电位值.很显然,随着 R' 的增加(从 $R' = 0$ 到 $R' =$

0.004), 电流峰趋于平坦, 峰电流减小, 并且还还原峰和氧化峰之间的间距增大. 当 R' 进一步增加到 0.01 时, 电流变得很弱, 并且在扫描电位范围内未出现电流峰.

从式(28)可以看出, R' 不仅与电极和电解液电阻有关, 还与扫描速度的平方根成正比. 因而, 减小扫描速度也可以削弱 R' 对循环伏安曲线的影响.

表 3 峰电位和峰电流随 R' 的变化

Table 3 Variation of peak potentials and peak current with R'

R' (V)	P_1 (V)	χ_1	P_2 (V)	χ_2	$\Delta\varphi_p$ (V)	$(P_2 + P_1)/2$ (V)
0	2.48	104.7	2.72	-72.7	0.24	2.60
0.001	2.36	95.1	2.80	-63.0	0.44	2.58
0.001	2.36	95.1	2.80	-63.0	0.44	2.58
0.004	2.12	80.2	2.94	-45.8	0.82	2.53

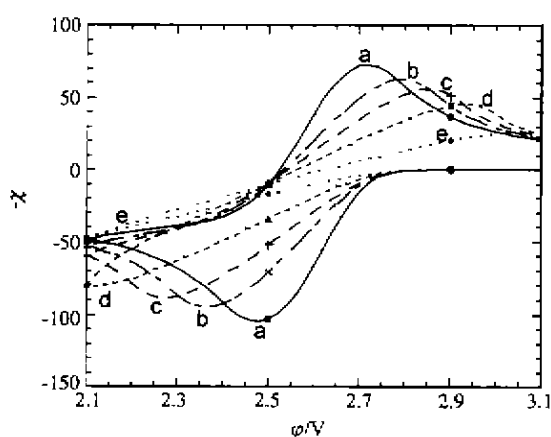


图 5 电阻 R' 对循环伏安曲线的影响

Fig. 5 Effect of resistance R' on the cyclic voltammograms

R' : a—0; b—0.001; c—0.002; d—0.004; e—0.01

以上分析和计算表明, 由于嵌入反应中涉及热力学参数 b (b 反映了嵌入不同位置的离子之间的相互作用) 和电极本身电阻的影响, 致使其循环伏安曲线出现峰间距拉宽等异常现象.

References

- 1 Wu, H. - Q.; Li, Y. - F. *Electrochemical Kinetics*, China Higher Education Press, Beijing and Springer - Verlag, Berlin, Heidelberg, 1998, pp.195 - 226 (in Chinese).
- 2 Vaccaro, A. J.; Palanisamy, T.; Kerr, R. L.; Maloy, J. T. *J. Electrochem. Soc.*, 1982, 129(4), 677.
- 3 Li, Y. - F.; Wu, H. - Q. *Acta Chimica Sinica*, 1987 45, 1147 (in Chinese).
- 4 Wu, H. - Q.; Qiu, C. - F.; Wang, S. - S.; Lee, C. In *Proceedings of the 14th International Power Sources Symposium*, Vol.8, Ed.; Pearce, L. J., 1984, p.175.
- 5 Levi, M. D.; Aurbach, D. *Electrochim. Acta*, 1999, 45, 168.
- 6 Li, Y. - F.; Wu, H. - Q. *Electrochim. Acta*, 1989, 34(2), 157.
- 7 Armand, M. B. In *Materials for Advanced Batteries*, Eds.: Murphy, D. W. et al., Plenum Press, New York and London, 1980, p.145.
- 8 Totir, D. A.; Cahan, D. B.; Scherson, D. A. *Electrochim. Acta*, 1999, 45, 161.
- 9 Aurbach, D.; Markovsky, B.; Weissman, I.; Levi, E.; Ein - Eli, Y. *Electrochim. Acta*, 1999, 45, 67.
- 10 Bard, A. J.; Faulkner, L. R. *Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, New York, 1980, p.231.

(Ed. XIE Hu - Qin)