

溶剂及电解质盐对氧在有机电解液体系中 电化学还原的影响

田艳艳, 武巍, 高军, 杨勇*

(厦门大学 固体表面物理化学国家重点实验室, 化学化工学院化学系, 福建 厦门 361005)

摘要: 应用线性循环伏安(CV)法研究了氧在几种有机电解液体系中的电化学还原过程. 实验表明, 氧在四丁基六氟磷酸铵(TBAPF₆)/乙腈(MeCN)或TBAPF₆/丙烯碳酸酯(PC)电解液中, 均首先发生1电子还原生成O₂⁻的过程, 但电位回扫还原过程的可逆性却表现出很大差异: 在乙腈溶液中反应可逆性较好, CV曲线表现出一对可逆的氧化还原峰, 而在丙烯碳酸酯为溶剂的电解液中, 氧还原过程可逆性差, 不仅初始氧还原电流显著减小, 而且表征O₂⁻氧化的电流峰几乎消失. 此外, 电解质盐对氧还原过程也具有很大影响, 在六氟磷酸锂(LiPF₆)/乙腈电解液中, 氧的还原可逆性较差.

关键词: 有机电解液体系; 锂氧电池; 氧还原; 1电子还原

中图分类号: O646

文献标识码: A

金属-空气电池(如锂-空气电池)是一类新的能源体系, 具有比能量高、价格低廉、无污染等优点, 早已受到人们的广泛关注. 尤其是非水体系的锂-空气电池, 在众多的金属空气电池中理论比能量最高(~5000 Wh/kg), 其正负极活性物质分别是纯氧或空气中的氧气和电负性最低的金属锂(-3.05 V, vs. 标准氢电极). 自K. M. Abraham等首次提出非水聚合物锂氧电池以来^[1], 有关锂氧电池性能的研究已有许多报道, 如J. Read等提出电解液的种类及粘度, 氧气在电解液中的溶解度以及扩散系数等因素对电池放电容量都具有很大影响^[2-3], P. G. Bruce等在电池的可充性方面做了大量工作^[4-7].

前人结果发现, 氧在有机非质子溶剂中, 首先发生的是1电子还原生成超氧根离子O₂⁻的过程^[8-13]. D. L. Maricle等利用顺磁(EPR)技术在-196℃下检测到四丁基高氯酸铵(TBAP)/DMF溶液中氧还原产物O₂⁻的存在, 同时还证实了质子类溶剂的加入可使氧1e⁻还原向2e⁻还原过程转变^[9]. E. L. Johnson. 和D. T. Sawyer小组分别应用极谱法和循环伏安法研究了有机溶剂中Zn²⁺, Sr⁺, Cd²⁺等不同金属离子对氧还原过程的影响^[10,12].

K. M. Abraham等指出有机溶液中电解质盐也会影响氧电化学还原的电极电位及其可逆性^[13]. 本文主要利用循环伏安法, 不仅发现电解质盐对氧电化学还原的可逆性具有重要影响, 而且详细探讨了非水体系中有有机溶剂对氧电极电化学还原过程的影响.

1 实验

1.1 试剂与仪器

乙腈(MeCN, 优级纯), 碳酸丙烯酯(PC, 电池级), 四丁基六氟磷酸铵(TBAPF₆, Alfa Aesar公司), 六氟磷酸锂(LiPF₆, 电池级, 国泰化荣化工新能源有限公司), 手套箱(MBRAUN, LabMater100, Germany), VersaSTAT MC Multichannel Potentiostat/Galvanostat(美国Princeton Applied Research公司), Autolab PGSTAT 30(瑞士ECO CHEMIE公司).

1.2 实验装置与循环伏安测试

在一个密封的不锈钢罐中构建的三电极电池体系, 以自制的玻碳电极($\Phi = 3$ mm)为工作电极, 铂电极和Ag/AgCl电极分别为对电极和参比电极, 电解液分别为0.1 mol·L⁻¹ TBAPF₆/MeCN,

0.1 mol · L⁻¹ TBAPF₆/PC 和 0.1 mol · L⁻¹ TBAPF₆/MeCN: PC (体积比分别为 9: 1, 1: 1, 1: 9), 0.1 mol · L⁻¹ LiPF₆/MeCN 及 0.1 mol · L⁻¹ TBAPF₆ + 0.01 mol · L⁻¹ LiPF₆/MeCN, 在充满 Ar 气的除水除氧手套箱中配制, 通常手套箱中水分含量控制在 4 × 10⁻³ 之内。

组装电池前, 玻碳电极先用 6# 金相砂纸打磨, 然后于抛光垫上用 0.3 μm 的 Al₂O₃ 粉末抛光, 再经丙酮超声洗涤 3 次, 干燥。电池在手套箱中装配好, 取出抽真空, 充入 0.1 MPa 压力的氧气, 静置 2 h, 使用 Autolab 或者 VersaSTAT MC Multichannel Potentiostat/Galvanostat 仪器作循环伏安测试。

2 结果和讨论

以下分别讨论氧在 3 种不同有机溶剂体系及不同电解质盐溶液中于玻碳电极上的循环伏安行

为。

2.1 0.1 mol · L⁻¹ TBAPF₆/MeCN

图 1 是在 0.1 mol · L⁻¹ TBAPF₆/MeCN 电解液中溶解氧于玻碳电极不同扫描电位区间的 CV 曲线。如图, 在 -1.7 ~ 2.0 V 范围内 (a), 伏安曲线出现一对还原氧化峰, 峰电位分别为 $E_{pc} = -1.1$ V, $E_{pa} = -0.7$ V, 各自对应于此时溶解氧发生的 1 电子还原反应生成 O₂⁻ 及其逆过程。据图得出, 其氧化与还原电量比 $Q_a(E_{a,1})/Q_c(E_{c,1}) = 0.86$, 虽然, 此值接近 1, 表明体系的氧还原具有一定的可逆性。但作者认为, 其间还可能伴随发生如下歧化反应: $2O_2^- \longrightarrow O_2^{2-} + O_2$; 而还原峰的半峰电位 $\Delta E_{p/2}$ 与峰电位 ΔE_p 之差大于 56 mV, 表明氧在此体系中的一电子还原是一个准可逆过程。此外, 随着循环圈数的增加, 其还原氧化峰电流并没有明

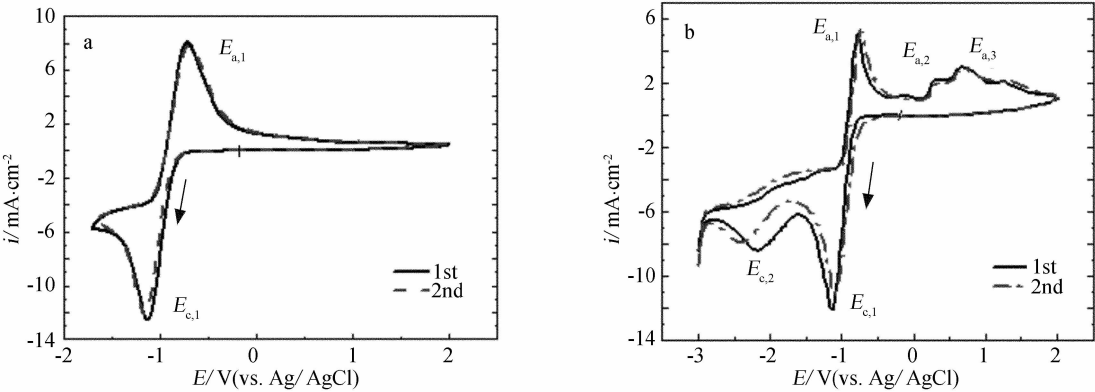


图 1 氧在 0.1 mol · L⁻¹ TBAPF₆/MeCN 电解液中玻碳电极上的循环伏安曲线 (扫速为 100 mV/s)

Fig. 1 Cyclic voltammograms of the oxygen in 0.1 mol · L⁻¹ TBAPF₆/MeCN electrolyte at a GC electrode (scan rate: 100 mV/s)

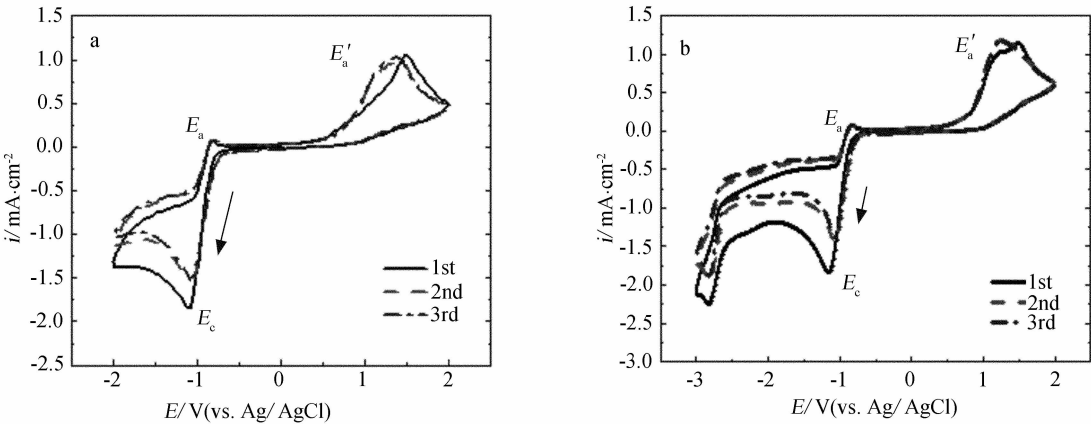


图 2 氧在 0.1 mol · L⁻¹ TBAPF₆/PC 电解液中玻碳电极上的循环伏安曲线 (扫速为 100 mV/s)

Fig. 2 Cyclic voltammograms of oxygen in 0.1 mol · L⁻¹ TBAPF₆/PC electrolyte at GC electrodes (scan rate: 100 mV/s)

显的减小,表明该过程的循环稳定性较好.

如将扫描电位区间扩大为 $-3.0 \sim 2.0$ V (b), 那么负向扫描时, 除于 -1.1 V 处显示 O_2 生成 O_2^- 的还原峰外, 大约在 -2.5 V 处还出现另一还原峰, 其 $Q_a(E_{a,1})/Q_c(E_{c,1}) = 0.49$, 与前面的 0.86 (a) 相比小了很多. 作者推测这可能是由于 -1.1 V 处氧还原生成的 O_2^- 在 -2.5 V 附近部分发生了如下电化学反应: $O_2^- + e^- \longrightarrow O_2^{2-}$, 从而导致原先在 -0.7 V 处 O_2^- 被氧化的量减少. 另外, 正向扫描时, 0.1 V 之后出现了两个氧化峰 (a 图不存在), 这应该与 -2.5 V 的还原过程有关, 具体原因尚在进一步探究中.

实验同时还发现, 上述表征溶解氧还原及其逆过程的氧化还原峰, 峰电位不受扫速影响, 而且, 还原峰电流还与扫速的平方根呈正比关系. 由此可见, 在 TBAPF₆/MeCN 体系中其溶解氧的还原过程主要受氧的扩散控制.

2.2 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ TBAPF₆/PC

图 2 示出 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ TBAPF₆/PC 溶液中玻碳电极上氧的 CV 曲线. 与 MeCN 作溶剂的 (图 1) 相比, 首先, 此处氧还原生成 O_2^- 的过程虽仍然发生在 -1.1 V 附近, 但其还原峰电流明显减小, 一方面是由于 O_2 在 PC 溶剂中的溶解度 ($3.6 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) 比在 MeCN 中溶解度 ($8.1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) 低, 另一方面也暗示 PC 溶剂会抑制溶解氧的还原; 其次, 图中于 -1.7 V 处出现的氧化峰几乎消失; 而且在 0.5 V 附近显示一个宽的氧化电流峰. Gibian M. J 曾指出在非质子溶剂中, 超氧根离子可以与一些酯类化合物发生化学反应^[14]. 有鉴于此, 作者认为在 TBAPF₆/PC 体系中, 氧还原生成的 O_2^- 可能会在电极-溶液界面与 PC 溶剂发生了如下反应而被消耗掉: $PC + O_2^- \longrightarrow PC^- + O_2$, 从而导致 -0.7 V 处 O_2^- 的氧化电流峰的消失. 而 0.6 V 以后的氧化峰 (E_a') 的出现可能与 PC^- 发生的氧化反应有关.

2.3 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ TBAPF₆/MeCN + PC

图 3 为在以纯 MeCN 或 PC 或 MeCN 与 PC 混合液作溶剂、TBAPF₆ 浓度为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液中, 玻碳电极第 1 圈的循环伏安曲线. 可以看出, 虽然各 CV 曲线中还原峰电流 j_c 随着溶剂中 PC 含量比例的增多逐渐减小, 但与其对应的峰电位 (氧还原电位) 却几乎没有变化, 这是由于当电解液中

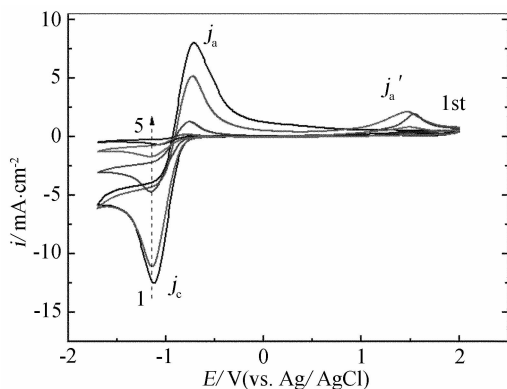


图 3 氧在含有 MeCN:PC 不同比例的 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ TBAPF₆ 电解液中玻碳电极上第 1 圈扫描循环伏安曲线 (扫速为 100 mV/s)

MeCN:PC (1~5):1: 0,9: 1,1: 1,1: 9,0: 1

Fig. 3 Cyclic voltammograms of first cycle of oxygen at a GC electrode in the electrolytes with $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ TBAPF₆ solution containing different MeCN:PC ratio (1~5):1: 0,9: 1,1: 1,1: 9,0: 1 scan rate: 100 mV/s

PC 量增多时, 氧在电解液中溶解度减小, 氧还原被抑制的程度增大, 同时因为 PC 之氧化而消耗的 O_2^- 量也增多, 从而伴随 $Q_a(E_{a,1})/Q_c(E_{c,1})$ 值逐渐减小, 表现在 PC^- 氧化峰电流 j_a' 之逐渐增大.

2.4 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ LiPF₆/MeCN 及 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ TBAPF₆ + $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ LiPF₆/MeCN

即如图 4 所见, 相对于 TBAPF₆ 体系 (图 1), 氧在 LiPF₆/MeCN 电解液 (a) 中的还原电位有所提前 (~ -0.8 V), 而反向扫描时, 原先图 1 出现在 -0.7 V 附近的氧化峰则消失, 这可能是由于 LiPF₆ 体系中氧还原活化能比在 TBAPF₆ 中的小, 而且生成了不稳定的 LiO_2 , 部分分解成为 Li_2O_2 (见以下反应式 (3)). 之后, 则于 0.3 V 附近发生氧化, 并产生明显的氧化电流峰; 其次, 由于还原产物 LiO_2 以及 Li_2O_2 在电极表面的沉积, 不仅会阻碍氧在电极表面的进一步还原, 还因其较差的导电性在一定程度上阻碍了电极/溶液界面的电子传输. 由此可见氧在 LiPF₆ 溶液中的还原受到抑制, 与图 1 相比峰电流大大降低.

又如, 在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ TBAPF₆ 电解质溶液中加入 $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 LiPF₆ (图 4b), 其于 -1.1 V 左右出现的还原峰电流 (对应于反应式 (2)) 也比图 1 中显示的减小, 这可能是由于氧在混合电解质溶液中的还原存在两个竞争反应 (1) 和 (2):

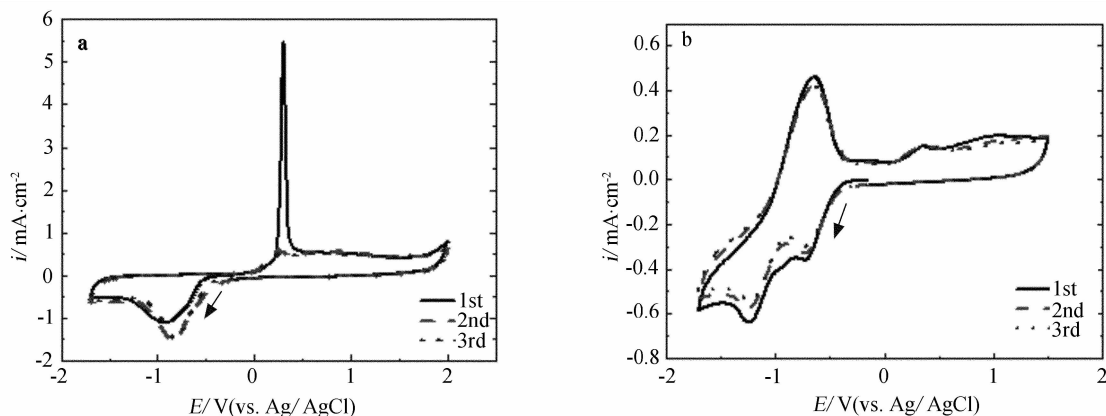
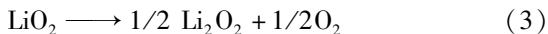
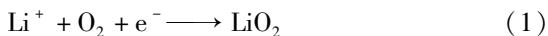


图4 氧在不同电解液中于玻碳电极上的循环伏安曲线(扫速为 100 mV/s)

a. 0.1 mol · L⁻¹ LiPF₆/MeCN, b. 0.1 mol · L⁻¹ TBAPF₆ + 0.01 mol · L⁻¹ LiPF₆/MeCN

Fig.4 Cyclic voltammograms of oxygen in different electrolytes at GC electrodes(scan rate = 100 mV/s)

a. 0.1 mol · L⁻¹ LiPF₆/MeCN, b. 0.1 mol · L⁻¹ TBAPF₆ + 0.01 mol · L⁻¹ LiPF₆/MeCN



以上,反应(1)的发生会在一定程度上抑制(2)的进行.此外,图中于-0.7 V和0.3 V附近出现的新的还原和氧化峰,则分别对应于反应(1)和Li₂O₂的氧化.

3 结 论

有机电解液体系中溶剂及电解质盐对氧电极的电化学还原过程具有很大的影响.使用电解质盐四丁基六氟磷酸铵(TBAPF₆),如以纯乙腈(MeCN)做溶剂,氧还原过程表现为较好的可逆性,以纯丙烯酸碳酸酯(PC)作溶剂,氧的还原过程则表现为不可逆过程.倘若配成乙腈与丙烯酸碳酸酯混合溶剂,则氧化峰电流与还原峰电流比值随着混合溶剂中MeCN:PC比值的减小而逐渐减小,说明该过程可逆性逐渐降低;根据单电子还原峰电流也随混合物中PC比例的增加而逐渐减小可知,PC对氧还原过程具有一定的抑制作用.而使用乙腈溶剂,氧还原在六氟磷酸锂溶液中表现为不可逆.

参考文献(References):

- [1] Abraham K M, Jiang Z. A polymer electrolyte-based rechargeable lithium/oxygen battery [J]. J Electrochem Soc, 1996, 143: 1-5.
- [2] Read J. Characterization of the lithium/oxygen organic electrolyte battery [J]. J Electrochem Soc, 2002, 149
- (9): A1190-A1195.
- [3] Read J, Mutolo K, Ervin M, et al. Oxygen transport properties of organic electrolytes and performance of lithium/oxygen battery [J]. J Electrochem Soc, 2003, 150(10): A1351-A1356.
- [4] Ogasawara T, Débart A, Holzapfel M, et al. Rechargeable Li₂O₂ electrode for lithium batteries [J]. J Am Chem Soc, 2006, 128: 1390-1393.
- [5] Débart A, Bao J L, Armstrong G, et al. An O₂ cathode for rechargeable lithium batteries: the effect of a catalyst [J]. J Power Sources, 2007, 174: 1177-1182.
- [6] Zhang D, Fu Z H, Yu A S, et al. Polarization of oxygen electrode in rechargeable lithium oxygen batteries [J]. J Electrochem Soc, 2010, 157(3): A362-A365.
- [7] Kumar B, Kumar J, Abraham K M, et al. A solid-state, rechargeable, long cycle life lithium-air battery [J]. J Electrochem Soc, 2010, 157(1): A50-A54.
- [8] Peover M E, White B S. Electrolytic reduction of oxygen in aprotic solvents: The superoxide ion [J]. Electrochim Acta, 1966, 11: 1061-1067.
- [9] Maricle D L, Hodgson W G. Reduction of oxygen to superoxide anion in aprotic solvents [J]. Anal Chem, 1965, 37: 1562-1565.
- [10] Johnson E L, Pool K H, Hamm R E. Effect of several metal ions upon polarographic reduction of oxygen in dimethylsulfoxide [J]. Anal Chem, 1967, 39: 888-891.
- [11] Johnson E L, Pool K H, Hamm R E. Polarographic reduction of oxygen in dimethylsulfoxide [J]. Anal Chem, 1966, 38: 183-185.
- [12] Sawyer D T, Chiericato G, Angelis C T, et al. Effects of media and electrode materials on the electrochemical

reduction of dioxygen[J]. 1982,54:1720-1724.

- [13] Laoire C O, Mukerjee S, Abraham K M, et al. Elucidating the mechanism of oxygen reduction for lithium-air battery applications [J]. J Phys Chem C, 2009, 113:

20127-20134.

- [14] Gibian M J, Sawyer D T, Ungermann T, et al. Reactivity of superoxide ion with carbonyl compounds in aprotic solvents[J]. J Am Chem Soc, 1979, 101:640-644.

Effects of Solvents and Electrolyte Salts on the Electrochemical Reduction of Oxygen in Non-aqueous Electrolytes

TIAN Yan-yan, WU Wei, GAO Jun, YANG Yong*

(State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surfaces and Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China)

Abstract: The electrochemical reduction processes of oxygen in different non-aqueous solvents such as acetonitrile (MeCN), propylene carbonate (PC) and their mixtures were investigated by cyclic voltammetry method. The results indicated a one electron reduction of oxygen to O_2^- occurred in these systems as a first step reduction, no matter whether in tetrabutylammonium hexafluorophosphate (TBAPF₆)/MeCN or TBAPF₆/PC electrolyte. However, the CV curves in 0.1 mol · L⁻¹ TBAPF₆/MeCN showed a couple of reversible redox peaks, indicating that the reduction process of oxygen was irreversible in the 0.1 mol · L⁻¹ TBAPF₆/PC electrolyte. In the PC-based electrolyte, the reduction current peak reduced largely and the oxidation peak of O_2^- almost disappeared as compared to that of the former electrolytes. The possible interaction mechanism between O_2^- and propylene carbonate is proposed. In addition, the kind of salts in solution has great effect on the reduction process of oxygen.

Key words: organic electrolyte system; lithium oxygen battery; oxygen reduction; 1e⁻ reduction