

# 含水的凝胶电解质电化学特性及其 在锂水电池中的初试

刘景东\*, 王文继, 易心正

(福州大学化学化工学院, 福建 福州 350002)

**摘要:** 应用交流阻抗谱研究以聚甲基丙烯酸-聚甲基丙烯酸锂-甘油(GPE)作为锂水电池正极的体系, 根据等效电路计算, 发现升高温度和增加水含量均可提高体系的电导率。该体系导电过程类似于聚合物浓溶液, 水分能降低聚合物的玻璃化温度, 电解过程相当于电解水, 分解电压 1.50 V。使用 GPE 组装室温全固态锂水电池, 测定了该电池在恒负载(5.2 k $\Omega$ )下放电曲线, 发现当以石墨正极作集电极时, 该电池能持续放电 2 h。使放电电压和放电电流下降的因素是: 锂与 GPE 内水分反应生成的膜逐渐增厚, 正极反应生成氢气, GPE 内水份的扩散速率。

**关键词:** 锂水电池; 凝胶电解质; 放电特性

**中图分类号:** TM 911

**文献标识码:** A

随着现代电子技术的发展, 微电流和微功率电源的应用日益普遍。而便携式的固体电解质电池正可符合需要。其中又以高比能量的锂固体电解质电池更受研究者青睐。

锂水电池是一种以水为氧化剂、以碱金属锂为负极活性物质, 高比能量、高功率的电池<sup>[1]</sup>。主要为航海、鱼雷发射等特殊场合提供动力。但锂水电池内部结构复杂, 制作工艺要求高, 为了抑制腐蚀反应, 锂水电池必须在高电流下工作。

本文应用聚甲基丙烯酸-聚甲基丙烯酸锂-甘油(GPE)作为锂水电池的正极, 发现金属锂片不会与 GPE 产生激烈冒气的腐蚀反应, 当以石墨正极作集电极时, 能得到平稳的放电平台。

## 1 实验部分

### 1.1 聚甲基丙烯酸-聚甲基丙烯酸锂-甘油(GPE)的制备<sup>[2]</sup>

将 1 g 聚甲基丙烯酸(自制)、1.5 g 聚甲基丙烯酸锂(自制)、1.5 mL 甘油(A. R.)和 20 mL 蒸馏水混合, 待溶解成均相液后倒入表面皿中于 80 $^{\circ}\text{C}$  烘箱中蒸干溶剂成膜, 保存于干燥器中。

### 1.2 交流阻抗测试

将样品(GPE)夹在两铜片之间组成测试元件 Cu|GPE|Cu, 由 ZAHNER ELEKTRIK

收稿日期: 2003-05-21, 修订日期: 2003-10-08

\*通讯联系人, Tel: (86-591) 7893230/3769591; E-mail: ljd@fzu.edu.cn

福州大学科技发展基金(2002-xy5-03)资助

Thales IM6(德国)电化学工作站作交流阻抗谱测试. 频率范围:0.1 ~ 5 M Hz. 所测数据经等效电路拟合. 体电导率由公式  $\sigma = d / ((R_1 + R_2) \times S)$   $S \cdot cm^{-1}$  计算, 式中  $d$ : 样品厚度,  $S$ : 样品表面积,  $R_1$ : 样品硬段微区对离子迁移的体积电阻,  $R_2$ : 样品软段微区的体积电阻<sup>[3]</sup>.

### 1.3 差热分析

使用微机-差热分析天平(北京)测量 GPE 的热重-差热曲线, 温度范围: 室温 ~ 600 , 升温速率: 20 / min.

### 1.4 分解电压的测定

由 ZAHNER ELEKTRIK Thales IM6(德国)电化学工作站 Steady Polarize analysis 部分测定稳态  $I \sim E$  曲线. 电压范围: - 4 V ~ 4 V, 扫描速率: 5 mV/s. 将测得的  $I \sim E$  曲线直线部分延伸与  $X$  轴相交, 得样品(GPE)的分解电压为 1.50 V.

### 1.5 固态电池的组装

在无水手套箱中组装固态锂水电池. 于电池夹具中依次填入石墨、GPE 和金属锂片, 密封, 然后于恒负载下测定放电曲线.

## 2 结果与讨论

### 2.1 GPE 吸水性与电导率

GPE 于密封下保持固态, 放置在空气中即自动吸收水分并逐渐变柔软, 室温下能吸收 21 % 自身重量的水分而还保持固态.

图 1 比较了不同吸水量的 GPE 于不同温度下的交流阻抗谱变化. 如图可见, 升高温度和增加 GPE 吸水量都可同时降低谱图中实部和虚部的阻抗, 说明水分的增加相当于增加了聚合物链段的自由体积, 降低聚合物的玻璃化温度. 实验同时表明, 新制的 GPE 在干燥器中保存 7 d 后, 是脆硬的固体, 此时的电导率为  $3.09 \times 10^{-9}$ , 而当吸收的水分为自身重量之 0.5 % 时, 其电导率为  $1.28 \cdot 10^{-5}$ , 较之前者增长了近万倍, 说明该高聚物已由不导电的塑性态变为可导电的粘弹态, 从而电导率发生了突变. 继续增加水分, 电导率增加趋缓. GPE 的导电机理与液体电解质相似, 其导电过程等同于聚电解质的浓溶液, 这一点可以从固态 GPE 与其液体溶液两者的阻抗谱相似得到证实.

### 2.2 GPE 的分解电压

GPE 的分解电压是 1.50 V. 电解反应, 阴极:  $2H^+ + 2e \rightarrow H_2$  阳极:  $O_2 + 4H^+ + 4e \rightarrow 2H_2O$ . 当 GPE 水溶液的 pH = 5.0 时, 阴极电势为 - 0.296 V, 阳极电势为 0.923 - 0.0592/2 lg

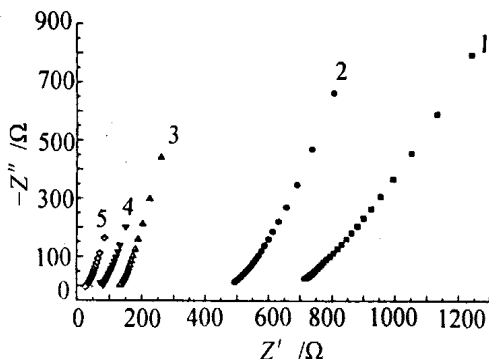


图 1 含水量不同的 GPE 交流阻抗谱

Fig. 1 The impedance spectra of GPE with different water content

the water content of GPE and exp. Temp. :

- 1) 17.02 %, 22 , 2) 17.52 %, 22 ,
- 3) 20.40 %, 22 , 4) 17.02 %, 42 ,
- 5) 17.02 %, 62

(a(H<sub>2</sub>O)) V. 此过程相当于电解水.

### 2.3 金属锂与 GPE 的反应

金属锂与 GPE 接触后,表面马上变黑,实验表明,按上述组装的固态锂水电池经放电一段时间后,锂片未直接与 GPE 接触的一面还保持光亮,但如放置在空气中,仍会继续腐蚀成白色物质,其成份可能为 Li<sub>2</sub>O LiOH. 由于锂与 GPE 内水分的反应受到水扩散速率的控制,故两者的相互作用已不像水与锂的反应那样激烈.

### 2.4 固态锂水电池的放电性能

图 2 是上述组装的固态锂水电池于恒负载 5.2 k $\Omega$  下的放电曲线,放电过程中起始电流 30  $\mu$ A,最终减小至 20  $\mu$ A. 锂水电池的电池反应是,

负极:  $\text{Li} \rightarrow \text{Li}^+ + \text{e}^-$  正极:  $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$   
 伴随放电过程所产生的腐蚀反应直接发生在膜表面,消耗了活性物质. 锂水电池中,锂与 GPE 直接接触形成的膜实际上起了电池电解质的作用. 如膜较薄,锂离子可以穿过膜表面到达 GPE,使放电反应持续进行;当膜增厚时,则因锂离子难以穿过膜表面,导致放电电压下降. 实验同时发现,当以石墨正极作集电极时,电压平台比以铝片正极作集电极时的大. 估计这是由于石墨为层状物质,能吸附 H<sub>2</sub> 在其层间而不阻碍电流通过. 而铝片晶格则不存在层间间隙;实验还发现,当以铁网为正

极,并使锂片与铁网紧压接触时,虽能得到高的起始电压(2.5 V),但放电时电压很快下降,没有电压平台. 这说明必须于 GPE 上施加一大于 GPE 分解电压的电压,使 GPE 处于电解状态,才能达到较高的电流密度. 否则只有与铁网正极直接接触的那一部分水才能作为氧化剂,而未与铁网直接接触的水因缺乏扩散动力而无法与锂片反应,故电流和电压均迅速下降. 实验还发现,当负载降低至 52  $\Omega$  时,电流平台基本保持不变(30  $\mu$ A),但相应的负载电压却很低(0.03 V),可见电极反应速率受到水在 GPE 扩散的限制.

综上并参照图 2 可知,使电池电压、电流下降的因素是,金属锂片与 GPE 内水分反应形成的膜不断增厚、正极反应产生氢气以及 GPE 中水分的扩散速率.

## 3 结 论

虽然,由本实验制成的固态锂水电池容量尚小(0.06 mAh),但却为研究者提供了制作新型锂水电池的思路,有助于改善传统锂水电池的复杂结构,以期制成便携式室温全固态电池. 为改善传统锂水电池性能,可以在铁网或镍网上涂上 GPE,然后再冲刷 LiOH 电解质溶液,这样可望在低电流放电的情况下降低腐蚀反应. 对室温全固态锂水电池,其组装过程中可在锂片与 GPE 之间增加不含水的锂固体电解质,避免两者直接接触,有关此方面的探索有待今后继续进行.

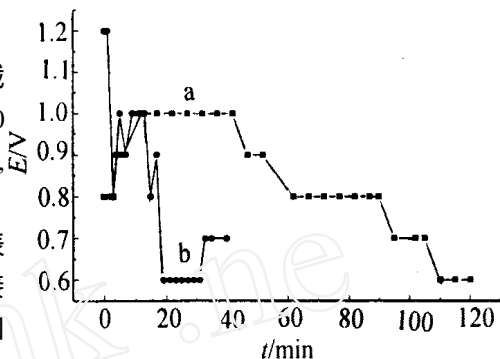


图 2 固态锂水电池恒负载放电曲线 a) 石墨正极 b) 铝片正极

Fig. 2 Discharge curve of the solid lithium water cell a) graphite cathod, b) aluminum cathod

## Electrochemical Character of Water Containing Gel Electrolyte and Its Preliminary Examination in Lithium Water Cell

LIU Jing-dong<sup>\*</sup>, WANG Wen-ji, YI Xin-zheng

(School of Chemistry & Chemical Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350002, China)

**Abstract:** AC impedance technique has been used to characterize the system of poly(methyl acrylic acid)-poly(methyl acrylic lithiumate)-glycerol (referred to as GPE). The results showed that the conductivity of GPE increased with increasing both temperature and its water content. The glass transition temperature of GPE polymer could be lowered by water. Its conducting characteristic was just like liquid electrolyte. The electrolysis of GPE was almost the same as the electrolysis of water. Its composition voltage was about 1.50V. The GPE has been used to manufacture lithium water cell. When the graphite was used as cathode, the cell could discharge continuously for 2 hours under constant load (5.2 k). But as an inactive membrane, due to the reaction of lithium with GPE getting thicker, hydrogen produced by reduction and diffusion rate of water in GPE, potential and current decreased continuously.

**Key words:** Lithium water cell, Gel electrolyte, Discharge characteristic

### References:

- [1] Xu G S, Zhang Q Q. New Chemical Power Source[M]. Beijing: National Defense Industrial Publishing House, 1984. 158.
- [2] Liu J D, Yao C Q, Wang W J, et al. Study on ionic conductivity of poly(methyl acrylic acid) gel electrolyte membrane containing water[J]. Journal of Functional Materials, 2003, 34(2): 162.
- [3] Xu H S, Yang C Z. Study on impedance spectra of multiphase macromolecule fast ion conductor[J]. Acta Polymeric Sinica, 1996(4): 393.