

改性 $\text{LiClO}_4-(\text{PEO})_{20}$ 电解质 锂离子迁移数的测定^①

周如琪* 刘庆国 仇卫华 张 蕴 赵月娥

(北京科技大学, 北京, 100083)

杨蕾玲

(化工部北京化工研究院, 北京, 100013)

摘要 采用交流阻抗和恒电位计时电流法测定了 $\text{LiClO}_4 \cdot (\text{PEO})_{20} \cdot (\text{PC})_{12} \cdot (\text{EC})_{12}$ 高分子电解质的锂离子迁移数. 在非水溶液和高分子电解质中, 锂是热力学不稳定的, 表面生成一层固体电解质钝化膜, 严重地影响了锂离子迁移数的准确测定. 本方法避免固体电解质钝化膜的影响, 给出正确的锂离子迁移数测定值. 实验表明, $\text{LiClO}_4 \cdot (\text{PEO})_{20} \cdot (\text{PC})_{12} \cdot (\text{EC})_{12}$ 电解质的电导率为 $0.8 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$, 锂离子迁移数为0.3.

关键词 高分子电解质, 锂离子迁移数

聚环氧乙烷(PEO)与高氯酸锂复合形成的聚合物电解质, 在 $80 \sim 120^\circ\text{C}$ 温度范围内, 因其优良的电化学稳定性, 较高的电导率和锂离子迁移数, 适于用作中温二次锂电池的电解质, 而被广泛地进行研究^[1,2]. 但这一材料的室温电导率仅为 $10^{-7} \sim 10^{-6} \text{ S/cm}$, 不宜用于室温二次锂电池. 在 $\text{LiClO}_4 \cdot (\text{PEO})_n$ 中添加适量的碳酸丙烯酯(PC)和碳酸乙烯酯(EC)^[3]进行改性, 室温电导率即可提高到 $10^{-3} \sim 10^{-4} \text{ S/cm}$, 并改善了电解质膜的柔性, 有利于电解质膜与电极间的接触.

然而, 研究中发现, 当添加PC和EC电解质时, 在充放电过程中锂电池出现较大的极化现象. 起初人们认为这种极化现象是电解质中残留溶剂的影响, 后来发现无论采取多么严格的去除残留溶剂的干燥手段, 都无法消除这一极化现象. 那么这一极化现象是否和锂离子迁移数有关.

测定有机薄膜电解质迁移数的方法有交流阻抗法和直流极化法. 由于锂电极表面存在固体电解质钝化膜, 交流阻抗法得出的是锂离子在钝化膜和电解质中迁移的综合结果. 而直流极化法则由于初始电流值难以准确测量, 不容易得到可靠性结果, 并且也无法消除钝化膜的影响. 本文采用交流阻抗和恒电位计时电流复合方法, 即可测得可靠的电解质膜中锂离子的迁移数.

① 本文1995-06-30收到, 1995-10-16日收到修改稿

1 测量原理

在测量电池 $\text{Li}|\text{LiClO}_4 \cdot (\text{PEO})_{20} \cdot (\text{PC})_{12} \cdot (\text{EC})_{12}|\text{Li}$ 的两极上施加一恒定电压, 初始瞬间, 正负离子在电场作用下各自向负极和正极迁移. 由于锂电极对锂离子是可逆电极, 对阴离子为阻塞电极. 锂离子可在电场作用下持续地从正极迁移至负极, 而负离子将在正极附近聚集, 并于电解质内部形成因阴离子浓度分布不同而产生的电场, 抑制了阴离子的迁移. 流过电池的电流开始最大, 随后逐渐衰减至达到稳态. 忽略电容电流的影响, 电流随时间的变化由下式表示^[4]

$$I(t) = \frac{V}{R_+ + R_-} + \frac{V}{R_-} \rho(V, t) \quad (1)$$

式中 R_+ 和 R_- 分别表示正、负离子在电解质中迁移而产生的电阻, R_- 表面电极表面钝化膜的电阻, V 为施加的电压. $\rho(V, t)$ 为衰减函数, 可表示为

$$\rho(V, t) = \exp\left(-\frac{VU_-}{d^2}\right) \quad (2)$$

电解质膜厚度 d , 阴离子淌度 U_-

$$\rho(V, \alpha) = 0$$

$$\rho(V, 0) = 1$$

$$\rho(0, t) = 2$$

正、负离子的电阻由下式表示

$$R_+ = \frac{d}{SN_+q_+U_+} \quad (3)$$

$$R_- = \frac{d}{SN_-q_-U_-} \quad (4)$$

S 为电极表面积, N_+ 和 N_- 为正、负离子浓度, q_+ 和 q_- 为正、负离子的电荷.

为区分电解质的真正电阻和包括钝化膜影响的综合电阻, 本文称电解质的电阻为体电阻 R_0 有

$$\frac{1}{R_0} = \frac{1}{R_+} + \frac{1}{R_-} \quad (5)$$

当持续施加电压至电流达到稳态后, 稳态电流 $I(\infty)$ 由下式表示

$$I(\infty) = \frac{V}{R_0 + R_+} \quad (6)$$

迁移数和淌度的关系为(对于一价正、负离子):

$$t_+ = \frac{U_+}{U_+ + U_-} \quad (7)$$

将式(3)和式(4)、(5)代入式(7), 得

$$t_+ = \frac{R_0}{R_+} \quad (8)$$

而将式(6)代入式(8), 而得

$$t_+ = \frac{R_0}{\left(\frac{V}{I(\infty)} - R_0\right)} \quad (9)$$

上式中, 电解质的体电阻 R_0 和钝化膜电阻 R_- 可用交流阻抗法测出, 稳态电流 $I(\infty)$ 由恒电位计时电流曲线确定. 由此即可计算电解质中锂离子的迁移数.

2 实验方法

2.1 样品制备

采用溶液浇铸法制备聚合物电解质膜^[3]. 将聚环氧乙烷(分子量5,000,000, Aldrich Chem. Co. 产品)和无水 LiClO_4 在真空条件下分别干燥12 h, 真空度 <1 Pa, 干燥温度分别为80和140 °C. EC和PC分别经三次减压蒸馏处理, 以除去其中水份. 在流动氮气操作箱内(含水量 $<2 \times 10^{-6}$ mol)按照 $\text{LiClO}_4 \cdot (\text{PEO})_{20} \cdot (\text{PC})_{12} \cdot (\text{EC})_{12}$ 组成配料, 溶解于氯仿和丙酮混合溶剂中, 经搅拌形成均匀溶液, 用流延法于水平放置的硅酮防粘纸上浇铸. 在室温和流动氮气中挥发干燥成膜, 然后在45 °C真空干燥36 h, 以去除残留溶剂.

2.2 阻抗测量

在氮气干箱内, 组装如下直径为1 cm²的测量电池:

(I) 不锈钢| $\text{LiClO}_4 \cdot (\text{PEO})_{20} \cdot (\text{PC})_{12} \cdot (\text{EC})_{12}$ |不锈钢

(II) Li| $\text{LiClO}_4 \cdot (\text{PEO})_{20} \cdot (\text{PC})_{12} \cdot (\text{EC})_{12}$ |Li

前者为阻塞电极电池, 用于测量电解质的体电阻 R_b . 后者锂离子是可逆电池, 但因锂电池表面将生成钝化膜, 故用于测量钝化膜电阻.

阻抗测量用HP 9836 计算机控制的Solartron 1174 频率响应分析仪进行, 频率范围为1 Hz~1 MHz, 测量温度为25 °C.

2.3 恒电位计时电流曲线测定

对测量电池(I)施加恒定电压, 测定电流随时间变化, 由作图法确定稳态电流 $I(\infty)$ 值. 本实验用Princeton M273 恒电位/恒电流分析仪进行测量.

3 实验结果和讨论

电池(I)采用不锈钢双阻塞电极, 其交流阻抗为一与实轴相交的斜线(图1). 阻塞电极电池的等效电路设想为电解质体电阻 R_b 和双电层电容 C_d 的串联(见图1上部). 其理想的阻抗频谱应为一垂直于实轴的直线. 实际的频谱图为一斜线, 倾斜的原因可能与电极表面粗糙度有关, 也可能是电池的表观电容的影响. 斜线与实轴的交点, 就是电解质的体电阻, $R_b = 13 \Omega$. 计算出的有机电解质膜的电导率为 $0.8 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$.

电池(II)采用金属锂箔为电极, 其交流阻抗图为一不通过原点的半圆(图2). 相应的等效电路如图2上方所示. 其中 R_e 为电解质体电阻. 锂表面产生的钝化膜电阻 R_f 和电容 C_f 并联. R_r 为反应

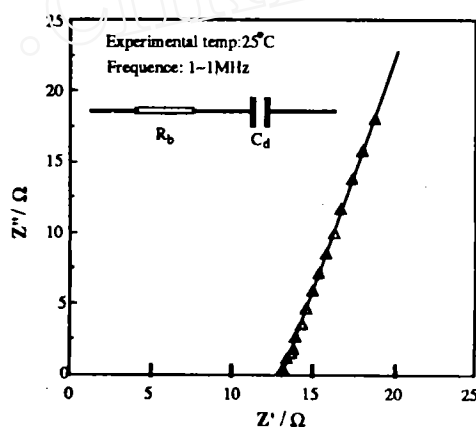
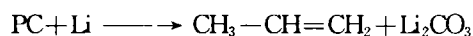


图1 以不锈钢为电极,
 $\text{LiClO}_4 \cdot (\text{PEO})_{20} \cdot (\text{PC})_{12} \cdot (\text{EC})_{12}$ 为电解质的测量电池阻抗频谱
温度: 25 °C 频率范围: 1 MHz~1 Hz

Fig. 1 Impedance spectra of stainless steel/ $\text{LiClO}_4 \cdot (\text{PEO})_{20} \cdot (\text{PC})_{12} \cdot (\text{EC})_{12}$ /stainless steel cell

电阻, C_d 为双电层电容, R_e 和 C_d 并联, R_b 和两个 R_e 并联的电路串联. 与这一等效电路相对应的理想阻抗频谱图, 应为两个相连的半圆. 其高频半圆与实轴的左交点对应值相当于电解质的体电阻 R_b . 高频半圆与实轴的右交点 (或低频半圆与实轴的左交点) 对应值相当于电解质体电阻和钝化膜电阻之和, 即 $R_b + R_e$. 本实验所用的最低频率为 1 Hz, 低频半圆未出现. 从图 2 可看出, 电解质体电阻 R_b 不随时间变化, $R_b = 13 \Omega$, 与不锈钢阻塞电极测量的结果相同. 其次, 与钝化膜电阻电容相对应的半圆随电池存放时间而扩大, 表明钝化膜随着存放时间逐渐变厚. 例如, 新组装的电池, 钝化膜的电阻为 790Ω , 放置 1 h 后增至 1100Ω , 24 h 后达 1350Ω .

据文献报道^[5], 锂电极在含有 PC 溶剂的非水电解质中会发生如下反应, 产生钝化膜.



此反应为部分可逆反应, 电池在静置情况下钝化膜生成, 在充放电时钝化膜部分分解、减薄. 我们的实验也证实这一情况, 放置后的电池通电后, 电池的阻抗半圆变小, 表明钝化膜减薄, R_e 值减小.

图 3 是电池 (I) 施加 50 mV 恒电压时, 电流随时间的变化. 有关解释如前面所述, 图 4 表示稳态电流与施加的恒电位之间关系. 施加电压小于 200 mV 时, 稳态电流与电压呈直线关系. 电压大于 200 mV 时, 稳态电流继续上升, 但偏离直线关系. 这可能是当施加大电压时, 有较大电流流过电池, 从而使钝化膜减薄, 钝化膜电阻减小之故.

将由图 4 得到的直线斜率 (I_∞/V) 以及上面测量的 R_b 和 R_e , 代入式 (9) 求出锂离子迁移数为 0.30. 但应指出, 钝化膜电阻 R_e 在通电前后有变化, 如能采用计时电流实验后的测量值更为合理, 即消除因进行计时电流实验所引起的膜厚度和结构的变化.

用同样方法测定 $\text{LiClO}_4 \cdot (\text{PEO})_{20}$ 中温电解质材料的锂离子迁移数, 得出 80 °C 时锂离子的

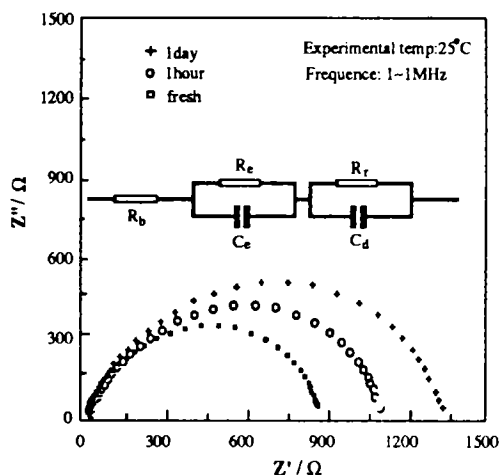


图 2 以金属锂为电极, $\text{LiClO}_4 \cdot (\text{PEO})_{20} \cdot (\text{PC})_{12} \cdot (\text{EC})_{12}$ 为电解质的测量电池阻抗频谱

实验温度: 25 °C 频率范围: 1 MHz ~ 1 Hz

Fig. 2 Impedance spectra of $\text{Li}/\text{LiClO}_4 \cdot (\text{PEO})_{20} \cdot (\text{PC})_{12} \cdot (\text{EC})_{12}/\text{Li}$ cell

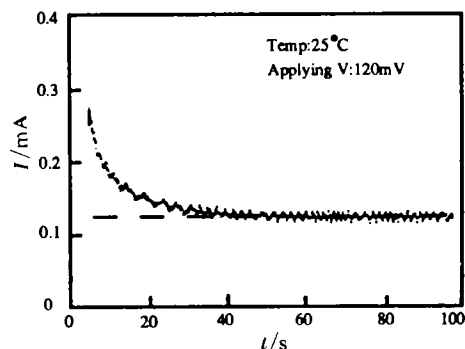


图 3 以金属锂为电极和 $\text{LiClO}_4 \cdot (\text{PEO})_{20} \cdot (\text{PC})_{12} \cdot (\text{EC})_{12}$ 为电解质的测量电池的计时电流曲线

实验温度: 25 °C

Fig. 3 Chronoamperometric Curve of $\text{Li}/\text{LiClO}_4 \cdot (\text{PEO})_{20} \cdot (\text{PC})_{12} \cdot (\text{EC})_{12}/\text{Li}$ Cell

迁移数为0.54.

加入增塑剂PC和EC,不但可以促进PEO链段的运动,而且也可增加锂盐的解离度,大大降低电解质的玻璃化转变温度,使电导率提高三个数量级. EC和PC的介电常数分别为95.3和64,大大高于PEO的介电常数5. 加入的EC和PC与锂离子有较强的络合作用,形成溶剂化锂离子,约束了锂离子的迁移. 高氯酸阴离子有较小的溶剂化作用,在此场合下,相对于锂离子更易迁移. 实验表明加入PC和EC后,锂离子迁移数由0.54下降到0.30.

4 结 论

本文采用交流阻抗和恒电位计时电流相结合的方法分别测定了 $\text{LiClO}_4 \cdot (\text{PEO})_{20}$ 和 $\text{LiClO}_4 \cdot (\text{PEO})_{20} \cdot (\text{PC})_{12} \cdot (\text{EC})_{12}$ 高分子电解质的锂离子迁移数,前者的迁移数为0.54,后者的为0.30. PC和EC的加入使电解质室温电导率提高了三个数量级,但阴离子的迁移增加更多,致使锂离子迁移数有所降低. 加入PC和EC后,电解质膜的室温(25℃)电导率为 $0.8 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$,能满足室温二次锂电池的要求. 实验中发现,锂电极表面存在一层钝化膜,并随着放置时间的延长而增厚. 用交流阻抗和恒电位计时电流相结合的方法,可以避免钝化膜对于迁移数测量的干扰,得到可靠的电解质材料的锂离子迁移数.

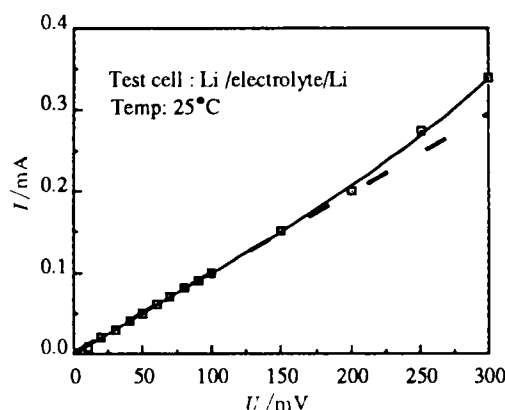


图4 稳态电流与施加电压之间的关系

实验温度:25℃ 实验电池:Li/电解质/Li

Fig. 4 Relationship Between Applying Voltage and Stable Current

Determination of Transport Number of the Modified $\text{LiClO}_4-(\text{PEO})_{20}$ Polymer Electrolyte

Zhou Ruqi Liu Qingguo Qiu Weihua Zhang Yun Zhao Yuee

(University of Science and Technology Beijing, Beijing, 100083)

Yang Leiling

(Beijing Research Institute of Chemical Industry, Beijing, 100013)

Abstract In this work a combination method of A. C. Impedance and chronoamperometry was used to determine the lithium ion transport number of $\text{LiClO}_4 \cdot (\text{PEO})_{20} \cdot (\text{PC})_{12} \cdot (\text{EC})_{12}$ polymer electrolyte. It is known that lithium is thermodynamically unstable in non-aqueous or polymer electrolytes, leading to the formation of a film on lithium surface, called as solid electrolyte

interphase (SEI). The presence of SEI layer will greatly influence the experimental result of lithium ion transport number. The new method avoid the effect of SEI layer, and can give correct transport number of lithium ion in the electrolyte of $\text{LiClO}_4 \cdot (\text{PEO})_{20} \cdot (\text{PC})_{12} \cdot (\text{EC})_{12}$. The experimental result indicates that the conductivity of the electrolyte is $0.8 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$, Li^+ transport number is 0.30 at 25 °C.

Key words Polymer electrolyte, Lithium ion transport numbet

References

- 1 Gauthier M, Fauteux D, Vassort G, Be' langer A, Duval M, Picoux P, Chabagno J-M, Muller D, Rigaud P, Armand M B, Deroo D. Assessment of polymer-electrolyte batteries for EV and ambient temperature applications. *J. Electrochem. Soc.*, 1985, 132:1 333
- 2 Hooper Alan. solie-state rechargeable lithium batteries. *Chemistry and Industry*, 1986, 17:198
- 3 Yang Leiling, Liu Qingguo, Farrington Gregory C. Solid polymer electrolytes for lithium batteries. Proceedings of the 5th International Meeting on Lithium Batteries, Beijing, China, May 27~June 1, 1990,125
- 4 Watanabe M, Nagano S, Sanui K, Ogata N. Estimation of Li^+ transport number in polymer electrolytes by the comibination of complex impedance and potentiostatic polarization measurements. *Solid State Ionics*, 1988, 91:28~30
- 5 Arakawa M, Yamaki J. The cathodic decomposition of propylene carbenate in lithium batteries. *J. Electroanal. Chem.*, 1987, 219:273