

• 研究简报 •

## 凝胶型聚合物电解质电化学性质的研究

朱伟 黄宗脚

(重庆大学化工学院, 重庆, 400044, 第一作者 37岁, 男, 讲师, 硕士)

TM911.3

**摘要** 研究了以PVC和PMMA为基的锂盐复合物凝胶电解质的电化学性质。结果表明, 这些电解质具有高的离子电导率和宽的电化学稳定区, 但用于二次锂电池时, 会因锂电极界面被逐渐腐蚀而影响电池寿命。

**关键词** 凝胶电解质; 聚合物; 离子导电性

中国图书资料分类法分类号 TM911

锂电池

### 0 引言

在二次高比能全固态电池及大面积电着色器件的研究中, 固态离子导体的研制是一关键性的问题。由于聚合物材料具有重量轻、薄膜柔韧与电极的良好接触等优点, 与无机固态电解质相比更具优越性。但聚合物固态电解质的室温电导率低, 尚不能满足应用的要求。近年来, 围绕提高聚合物固态电解质的室温电导率, 进行了大量的试验, 开发了多种类型的离子导电聚合物, 其中室温离子电导率最高的属凝胶型聚合物电解质, 如聚丙烯腈(PAN), 聚氯乙烯(PVC)和聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)等为基的锂盐复合物电解质<sup>[1~3]</sup>, 这些电解质具有室温电导率达 $10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以上, 有利于发展固态二次电池及电化学器件等。

虽然凝胶型聚合物电解质的出现, 已接近实际应用, 但对它们的电化学性质研究不多, 特别是PVC为基的凝胶电解质的性质还未完全了解, 与其他聚合物相比, PVC价廉易得, 更具吸引力, 为此, 笔者选择PVC和PMMA为基的两类Li盐复合物电解质, 研究它们作为二次锂电池的固态电解质时有关的一些电化学性质。

### 1 实验

所用材料PMMA、PVC和 $\text{LiClO}_4$ 使用前均进行了干燥或脱水处理。碳酸丙烯酯(PC)、 $\gamma$ -丁内酯(BL)及四氢呋喃(THF)均进行了减压蒸馏纯化和干燥。

凝胶电解质薄膜的制备是按摩尔分数称取PVC(或PMMA)、 $\text{LiClO}_4$ 和增塑剂(PC或BL), 放入干的磨口称量瓶中, 加入THF溶剂, 混合均匀, 密封放置, 待固体全部溶解, 摇匀, 置于干燥器中, 使THF挥发尽后, 形成凝胶电解质膜。

将电解质膜切成小圆片, 插入两个不锈钢电极之间, 装于干燥过的电池壳中, 上紧螺丝

并用石蜡密封。用 DDS 型电导仪(频率 1 kHz), 测量电解质膜的电导率。

循环伏安实验是用恒电位仪、信号发生器及 X-Y 记录仪进行测量。在充 Ar 的手套箱中组成三电极电池, 不锈钢圆盘为工作电极, Li 片为对电极, 安置于二相邻凝胶电解质膜片间的 Li 带为参比电极。本文所有的电位均相对于 Li/Li<sup>+</sup> 电位。

恒电流充放电试验是在充 Ar 的手套箱中组装电池。负极为 Li 片, 正极材料为 (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> + P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), 是将质量分数为 95% 的 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 和 5% 的 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 在 750°C 灼烧一小时后, 骤冷、磨细、过 400 目筛而成<sup>[4]</sup>。

## 2 结果和讨论

### 2.1 凝胶电解质的离子电导率及与温度的关系

实验测得以 PVC 和 PMMA 为基的凝胶电解质的室温电导率列于表 1。

表 1 PVC 和 PMMA 为基凝胶电解质的室温电导率 (25°C)

样品编号	凝胶电解质组分的摩尔百分数 (%)					$\sigma (\times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1})$
	PVC	PMMA	PC	BL	LiClO <sub>4</sub>	
No. 1	22		73		5	1.251
No. 2	22			73	5	1.035
No. 3		27	68		5	1.394
No. 4		25		70	5	1.042

由表 1 看出, 所有样品的室温电导率均在  $10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  以上, 可以满足室温二次锂电池对电导率的要求。

图 1、2 为表 1 中所列 PVC 与 PMMA 为基凝胶电解质的电导率与温度的关系。

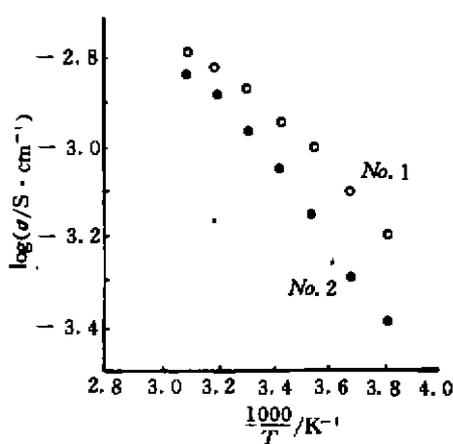


图 1 PVC 基凝胶电解质电导率对温度的 Arrhenius 图

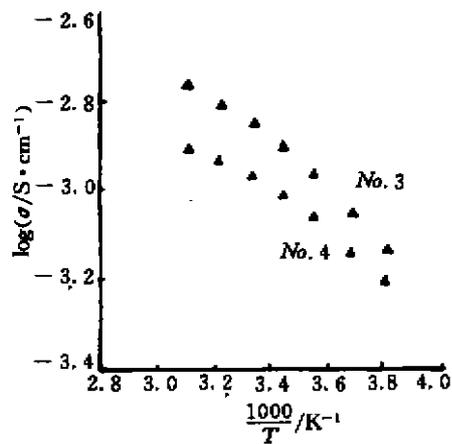


图 2 PMMA 基凝胶电解质电导率对温度的 Arrhenius 图

图中显示凝胶电解质的电导率与温度关系不是直线,它们不服从 Arrhenius 关系。笔者按 VIF 方程:

$$\sigma T^{1/2} = A \exp(E_a/R(T - T_0))$$

将图 1、2 中电导率随温度变化的实验数据进行非线性最小二乘法拟合,结果列于表 2。拟合的线性相关系数均大于 0.998,说明  $\sigma$  与  $T$  的关系服从 VIF 方程。

表 2 从图 1、2 的电导数据对 VIF 方程拟合所得的常数  $T_0$ 、 $A$ 、 $E_a$

样品编号	$A/S \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{K}^{1/2}$	$E_a/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$T_0/\text{K}$	线性相关系数 $r$
No. 1	0.16	2.31	162	0.9984
No. 2	0.23	2.64	175	0.9987
No. 3	0.17	2.19	162	0.9996
No. 4	0.10	1.95	156	0.9997

## 2.2 凝胶电解质的电化学稳定区

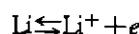
电解质的电化学稳定区对设计电池是一个重要的参数,作为锂电池的电解质,其稳定区一般应大于 4.0 V,如阴极为  $\text{LiCoO}_2$  或  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,电解质的稳定区须大于 4.5 V<sup>[5]</sup>。

对电解质稳定区的确定是测其阳极分解电压,采用线性扫描电位法,即测定惰性电极(不锈钢)在凝胶电解质中的电流-电压曲线,辅助和参比电极为金属锂(图 3)。

由图看出,PMMA 和 PVC 为基的凝胶电解质的阳极分解电压均大于 4.5 V,说明这两类电解质的电化学稳定区对锂电池中电极对的安全工作有足够的宽度。

## 2.3 凝胶电解质对 Li 电极的影响

在二次锂电池的充放电过程中, Li 负极的反应为



对该反应的研究,采用循环伏安法,以惰性的不锈钢作研究电极,金属锂作辅助和参比电极,电位扫描首先向阴极进行,使锂离子先在

不锈钢上沉积,然后回扫溶出。图 4、5 分别是以 PMMA-PC-LiClO<sub>4</sub> 和 PVC-PC-LiClO<sub>4</sub> 作电解质时,不锈钢电极上的循环伏安图。

图 4、5 均显示了一个锂的阴极沉积峰和一个阳极溶出峰,从最初的循环周期看,沉积和溶出峰面积大致相当,说明效率较高,容量也较大,这是充放电过程中 Li 界面的初始行为。对于长时间电极性质的观察,用重复循环伏安曲线来监测。由图看出,随循环次数的增多,锂

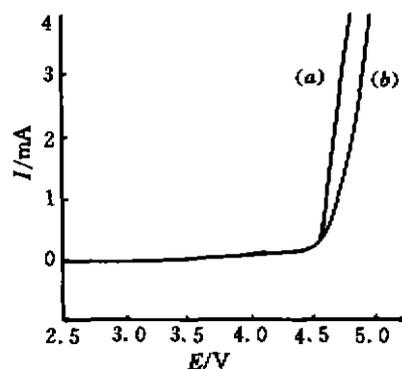


图 3 不锈钢电极在凝胶电解质中的电流-电压曲线(20℃)

(a) 25%PMMA-70%PC-5%LiClO<sub>4</sub>

(b) 20%PVC-75%PC-5%LiClO<sub>4</sub>

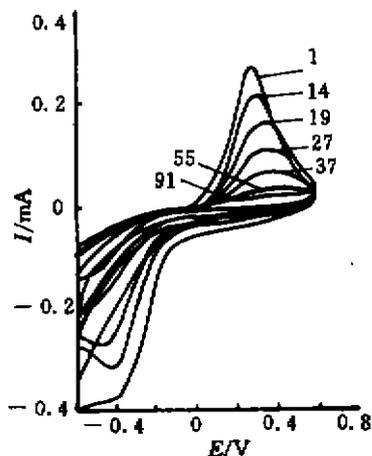


图 4 不锈钢电极在电解质(25%PMMA—70%PC—5%LiClO<sub>4</sub>)中的循环伏安图  
扫速: 12 mV/s (20°C)  
(图中数字为循环数)

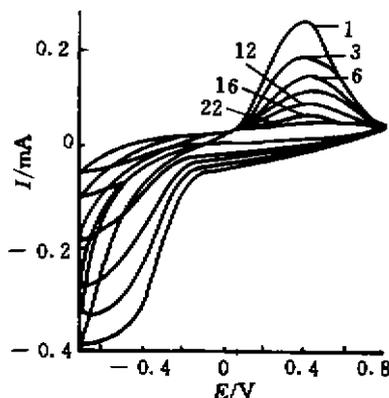


图 5 不锈钢电极在电解质(20%PVC—75%PC—5%LiClO<sub>4</sub>)中的循环伏安图  
扫速: 12 mV/s (20°C)  
(图中数字为循环数)

在不锈钢电极上的沉积峰和溶出峰逐渐降低,峰面积也逐渐下降,这表明电极与凝胶电解质接触,使电极界面逐渐地钝化。近来,Aurbach 等<sup>[6]</sup>从红外光谱证实了锂在 LiClO<sub>4</sub> 的 PC 溶液中,会与 PC 反应在锂表面形成表面膜 ROCO<sub>2</sub>Li,该物质遇微量水会生成 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>。这可能是电极界面钝化的原因。

比较图 4、5,发现 PMMA 基的凝胶电解质比 PVC 基电解质的循环峰衰减慢些,即以前者作为固态锂电池的电解质对锂电极的腐蚀较缓慢。虽然如此,从图 4 看,PMMA 基的凝胶电解质对锂电极的腐蚀仍然较高。

#### 2.4 固态锂电池的充放电试验

固态锂电池中的正极,是将重量比为 60%(V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)、10%乙炔黑和 30%电解质混合均匀,在油压机上压片制成。电解质选用摩尔分数为 27%PMMA-68%PC-5%LiClO<sub>4</sub> 的膜片。将负极(Li 片)、正极和电解质在充 Ar 的手套箱中组成电池、密封。

电池的初始电压为 3.8 V,以 50 μA/cm<sup>2</sup> 恒电流进行放电和充电,前五个周期的充放电曲线如图 6 所示。

由图 6 看出,电池前 5 个周期循环的可逆性较好,效率也高。5 周期以后,充电时电

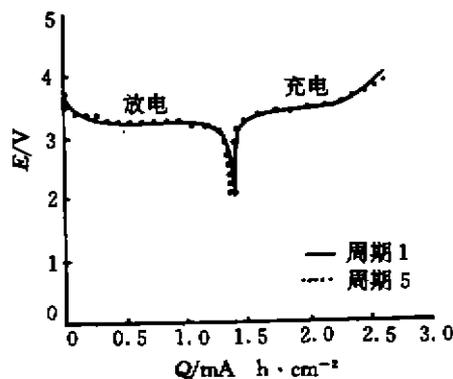


图 6 Li|PMMA-PC-LiClO<sub>4</sub>|V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 电池的充放电曲线

池内阻逐渐增大,充放电容量也逐渐下降,至第10周期就下降了20%,这与上述不锈钢电极上循环伏安曲线所表征的锂沉积和溶出峰逐渐减小的结果相一致。锂电极表面逐渐腐蚀,是电池内阻逐渐增大的原因之一。

以摩尔分数为20%PVC-75%PC-5%LiClO<sub>4</sub>的凝胶电解质和上述相同的正、负极所组装的固态锂电池,其充放电的循环性能更差,仅第一次循环可逆性好,充放电效率高,以后就迅速减小。

上述结果表明,本文研究的聚合物凝胶电解质虽有室温电导率高、电化学稳定区宽等优点,但作为固态锂电池的电解质,将使电池循环性能不佳。有关的改进工作,本实验室正在进行中。

### 参 考 文 献

- 1 Abraham K M, Alamgir M. Li<sup>+</sup>-Conductive Solid Polymer Electrolytes with Liquid-like Conductivity. *J. Electrochem. Soc.*, 1990, 137:1657
- 2 Alamgir M, Abraham K M. Li Ion Conductive Electrolytes Based on Poly(vinyl chloride). *J. Electrochem. Soc.*, 1993, 140:L96
- 3 Bohnke O, Frand G, Rezrazi M, et al. Fast Ion Transport in New Lithium Electrolytes Gelled with PMMA. *Solid State Ionics*, 1993, 66:97
- 4 Sakurai Y, Yamaki J. V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Glasses as Cathode for Lithium Secondary battery. *J. Electrochem. Soc.*, 1985, 132:512
- 5 Croce F, Gerace F, Dautzemberg G, et al. Synthesis and Characterization of Highly Conducting Gel Electrolytes. *Electrochim. Acta*, 1994, 39:2187
- 6 Aurbach D, Ein-Ely Y, Zaban A. The Surface Chemistry of Lithium Electrodes in Alkyl Carbonate Solutions. *Electrochem. Soc. Letters*, 1994, 141:21

## An Investigation of Electrochemical Properties of Gelled Polymer Electrolytes

Zhu Wei      Huang Zongqing

(School of Chemical Engineering, Chongqing University)

**ABSTRACT** The electrochemical properties of lithium ion conductive PVC - based and PMMA-based gel electrolytes have been determined. The results indicate that these electrolytes have a high ionic conductivity and a wide electrochemical stability window. However, their application in rechargeable lithium polymer batteries may be hindered by the corrosion of the lithium electrode interface.

**KEYWORDS** gel electrolytes; polymer; ionic conductivity