

Li/LiClO₄-碳酸丙烯酯体系 的交流阻抗研究

张亚利** 吴秉亮* 查全性

(武汉大学化学系)

结合扫描电子显微镜,用交流阻抗法对 Li/LiClO₄-碳酸丙烯酯锂离子电池体系的研究表明,锂电极表面膜层的生长分三个阶段,相当于两个紧密层和一个疏松层。紧密层由 Li₂CO₃ 组成,厚度约 10³ Å,是 Li⁺ 导体和电子绝缘体,电阻率为 1.4 × 10⁸ Ωcm,对锂电极的充放电无不利影响。外紧密层由 Li₂CO₃ 和有机物组成。疏松层是在外紧密层表面不断破裂和修复中形成的。它们都不利于锂电极的充放电。

Li/LiClO₄-碳酸丙烯酯(PC)是研究得很多的一种二次锂电池体系。曾用电化学方法,如交流阻抗法^[1-3]、循环伏安法^[4]、稳态电势极化^[5,6]、恒电势和恒电流脉冲^[7]研究了它的动力学性质;及用物理方法,如扫描电镜^[7,8]、透射电镜^[9,10]、俄歇电子能谱^[11]、红外、ESCA、二次离子质谱、现场X衍射^[12]和椭圆偏振方法^[13]研究了锂电极表面膜层的组成和形貌结构。这些研究得到的基本结论是:(1) 锂电极表面膜层主要含有 Li₂CO₃ 和有机物及有机聚合物,它有紧密和疏松两种形态;(2) 锂电极表面膜层是离子导体和电子绝缘体,起着金属锂和电解质溶液间的中间相的作用;(3) 二次锂电池的性能主要取决于锂电极的表面膜层。然而对这一体系还远未透彻地认识。本文报导结合扫描电镜,用交流阻抗法进行研究的一些结果。

实 验

仪器: EG&G PAR公司的368交流阻抗系统。试剂: PC 真空蒸馏,取中间馏分; LiClO₄ 二次重结晶,200°C真空干燥;配制成 1molL⁻¹溶液。电解池: PTFE 密封式三电极结构。三个电极都为锂金属,工作电极用刀片刮出新鲜表面。装配好的电解池置于装有 P₂O₅ 的小保干器中,接出引线进行测试。全部操作在充有干燥 N₂ 的干燥箱中进行。室温下测量。

进行扫描电镜(SEM)测试时,必须保证电极在转移过程中不发生任何变化,为此设计了电极转移装置,它由转移操作箱、干燥循环系统和微型保干器组成。锂电极经干燥 PC 洗涤,干燥滤纸吸干,又经干燥石油醚洗涤后,用微保干器转入转移操作箱;操作箱与电镜预

1988年2月4日收到初稿,1988年11月15日收到修改稿。**现在通讯地址:青岛化工学院应用化学系。中国科学院自然科学基金资助的课题

抽室对接后抽空, 反复充入干燥 N_2 并抽空三次; 最后箱内 N_2 经干燥循环系统循环15分钟后, 取出电极试样, 转移到电镜工作室进行测试。

结果及讨论

1. 开路电势下交流阻抗谱随时间的变化 图1是锂电极浸入溶液后不同时间的阻抗谱。阻抗半圆的圆心在实轴以下(“旋转半圆”)。若以并联等效电路表示, 则实轴与半圆相交的部分为 R_p ; 利用公式^[14]

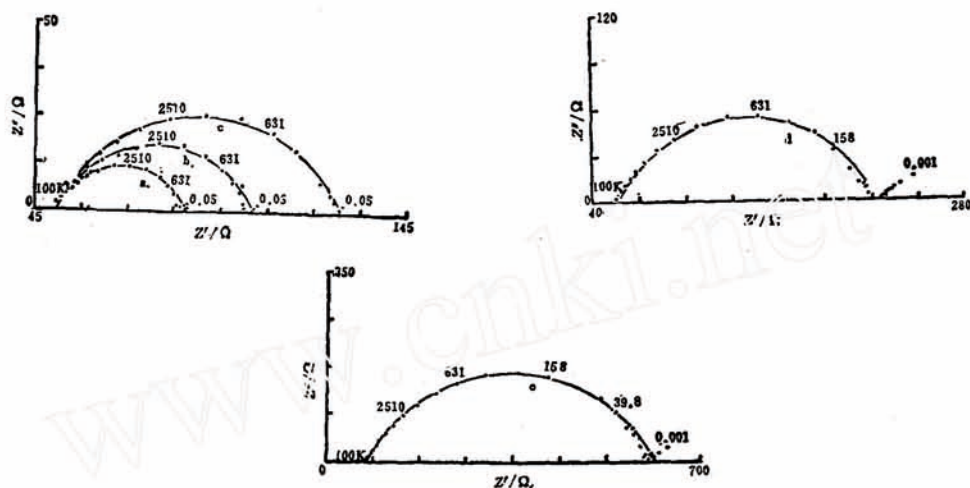


图1 开路电势下锂电极的阻抗谱

Fig.1 Impedance of Li electrode after kept at open circuit potential for (a) 8min, (b) 2 hour, (c) 8 hour, (d) 23 hour, (e) 96 hour

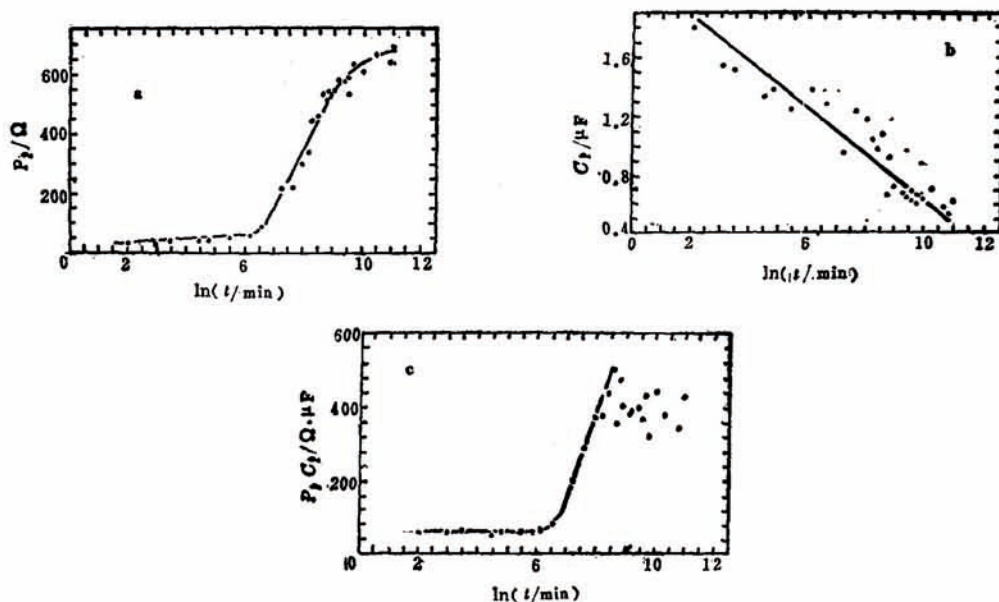


图2 R_p (a)、 C_p (b)和 $R_p C_p$ (c)随时间的变化

Fig.2 The relation of R_p (a), C_p (b), and $R_p C_p$ (c) with time

$$C_p = \frac{1}{\omega R_p} \cdot \frac{1}{\text{ctg}\theta - \text{tg}\delta} \quad (1)$$

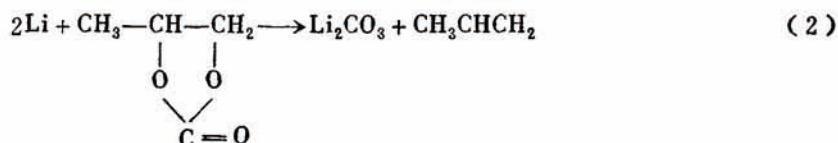
可计算并联电容 C_p 。式中 ω 为实验点的角频率， δ 为半圆旋转角， θ 为半圆高频端与实轴交点和实验点的连线与实轴间的夹角。图2是 R_p 、 C_p 和积 $R_p \cdot C_p$ 随时间 t （分钟）的变化。随时间增加 R_p 变大， C_p 减小，而 $R_p \cdot C_p$ 的变化可大致分为三个阶段：8小时以内基本为常数；8小时至4天内正比于 $\ln t$ ；4天以后，在较大的范围内“振荡”。

2. 图3是在第一阶段中 R_p 和超电势 η 的关系。开始，随 η 增大 R_p 下降，到一定程度后 R_p 不再随 η 变。

C_p 不超过几个 μFcm^{-2} （指表观值），远小于Hemholtz双层电容值（20—40 μFcm^{-2} 真实面积），表明锂金属表面有电介质膜层覆盖。因而，阻抗谱主要反映的是锂表面膜层的性质。当电介质膜层的厚度大于几个原子层时，其介电常数不随膜厚改变，与大块材料的相同^[15]。在弱场强作用下，电介质的离子电导率为常数。设锂表面膜的介电常数为 ϵ 、电阻率为 ρ ，面积为 A ，厚度为 L ，则 $R_p = \rho \cdot \frac{L}{A}$ ， $C_p = \frac{\epsilon_0 \epsilon A}{L}$ ，故 $R_p \cdot C_p = \epsilon_0 \epsilon \rho$ 只决定于

表面膜的性质。因此，如果锂表面膜层只有厚度的变化，而组成与结构基本不变，则 $R_p \cdot C_p$ 就应基本不变；而如果表面膜层的组成或/和结构发生了变化，则 $R_p \cdot C_p$ 一般应有变化。据此，图2(c)中 $R_p \cdot C_p - \ln t$ 关系中的不同阶段应是表面膜层不同生长阶段的表现。下面分别进行讨论。

第一阶段：内紧密层的生长 $R_p \cdot C_p$ 为常数，表明膜层的组成和结构基本不变，而 R_p 的增加和 C_p 的减小是由于膜的厚度增加所致。用红外、ESCA、X衍射^[12]和透射电镜^[9]进行的研究表明，Li表面膜的一种主要成分是 Li_2CO_3 ，而且越是在膜的里层， Li_2CO_3 的含量越多。 Li_2CO_3 的生成反应是



SEM照片显示膜层是紧密、均匀的。由 Li_2CO_3 的介电常数 $\epsilon (= 4.9)$ 可算出膜层的电阻率 $\rho = \frac{R_p C_p}{\epsilon_0 \epsilon} = 1.4 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 。式中 ϵ_0 是真空电容率，为 $8.85 \times 10^{-12} \text{Fm}^{-1}$ 。这个结果与用恒电流和恒电势脉冲方法^[7]得到的结果（0.5—2.5 $\times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ ）相符。膜的厚度可用下式计算。

$$L = \frac{\sigma A R_p}{\rho} \quad (3a)$$

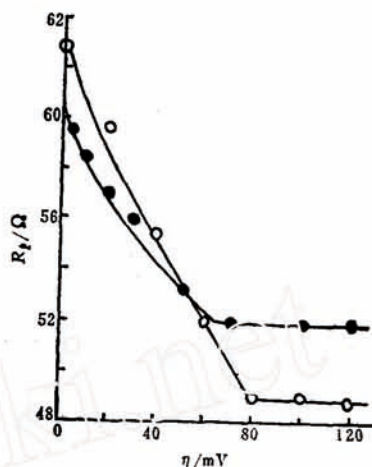


图3 R_p 和超电势 η 的关系（—●—●—阳极极化，—○—○—阴极极化）
Fig.3 The dependence of R_p on overpotential (—●—●— Anodic polarization, —○—○— cathodic polarization)

式中 A 为表现面积, σ 为粗糙因子。实验电极的 $A = 0.5 \text{ cm}^2$, 若取 $\sigma = 10$, 有

$$L = 3.6 R_p (\text{\AA}) \quad (3b)$$

在 8 小时内, L 与 $\ln t$ 之间有很好的线性关系 (图 4)。

由于膜很薄, 电导也就比较大, 如 $L = 200 \text{\AA}$ 时, 膜的电导为 0.018 S 。此时电极反应速

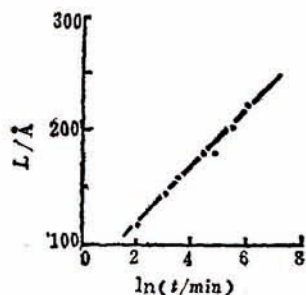


图 4 膜厚 L 与时间的关系
Fig. 4 The dependence of film thickness on time

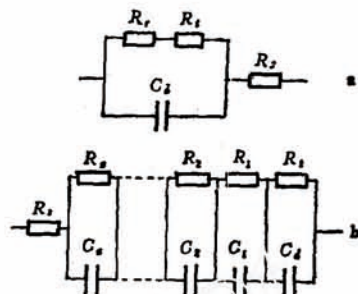


图 5 锂电极的等效电路 a 第一
阶段、b 第二阶段
Fig. 5 The equivalent circuit of Li electrode interface
a in first period of film growth,
b in second period of film growth

度同时受到电荷迁越过程和膜内 Li^+ 的迁移速度的制约, 因而可用图 5a 的等效电路表示。图中 C_d 是膜层的电容, R_r 是反应电阻, R_t 是 Li^+ 在膜中的迁移电阻, R_s 是溶液电阻。反应电阻 $R_r \left(= \frac{\partial \eta}{\partial i} \right)$ 随超电势 η 增加而减小; 又, 按照固体电解质中间相 (SEI) 模型, 在 η 不很大时 R_t 为常数; 所以

$$R_r^\infty = R_t \quad (4)$$

$$R_r^0 = R_r^\infty - R_s^\infty \quad (5)$$

式中上标 0 表示 $\eta = 0$ 时的值, ∞ 表示 R_p 随 η 变化的下限值。按照 $R_r^0 = \left(\frac{\partial \eta}{\partial i} \right)_{\eta=0} = \frac{RT}{nF} \frac{1}{i_0}$ 可以

算得 Li 电极反应的表现交换电流密度约为 5 mA cm^{-2} 。

Li 电极阻抗半圆的旋转与表面膜的性质有关^[16]。在膜生长的第一阶段中, 旋转角基本不变 (约 18°), 并且当极化停止后电极电势和电极阻抗很快恢复。这些实验事实进一步为上面的分析提供了佐证。

前面有关膜层的讨论中未做 R_r 的校正, 但不会因此影响分析得到的基本结论。

第二阶段: 外紧密层的生长 由 SEM 照片可以看出, 这一阶段膜层依然很致密, 但 $R_p C_p - \ln t$ 关系呈线性上升, 反映出膜的组成显著的连续的变化。用各种物理方法研究的结果^[18,12,17] 显示, 锂表面膜的外层含有较多的有机物、含氧有机物和比 PC 分子大的聚合物以及少量 LiCl, 表明 Li 电极表面的反应很复杂, 可能有 LiClO_4 与有机溶剂的反应、PC 的分解和有机物的聚合。这些反应的产物和 Li_2CO_3 一起沉积在膜的外层, 而且, 随着膜的生长, 有机组成的比例增加, 导致膜的电导很快下降, R_p 较快地上升。但介电常数一般变化不会很大, 因而 C_p 呈缓慢下降。由于膜层的 ρ 和 ϵ 不断变化, 难以利用交流阻抗数据计算膜厚。阻抗半圆

的旋转角从第一阶段的 18° 逐渐增加到 28° ，从另一方面支持了这一阶段中膜的组成发生了变化的推断。在这一阶段，电极的等效电路可用图5b表示。 C_d 和 R_i 是 Li_2CO_3 里层的电容和 Li^+ 的迁移电阻，下标1, 2, ..., n分别表示外层中依次排列的各个薄层。越接近膜的外侧，有机物的含量越多。

极化时随着 η 增加 R_p 下降，可能和外层的组成和结构在极化中的变化有关。与第一阶段不同，停止极化后阻抗恢复很慢，表明变化的不可逆性。

第三阶段：疏松层的形成 膜层表明呈疏松多孔状。 $R_p C_p$ 随时间而大幅度“振荡”。随着外紧密层中有机组分的增加和集聚，膜层的不均匀性增加。这样，可能是膜的不均匀性和应力累积引起的膜的周期性破裂， R_p 值呈不规则“振荡”。观察到的多孔疏松层，可能是这种不断破裂和修复过程所导致。在内紧密层中 Li^+ 的迁移过程则不发生显著变化，因而对 Li^+ 电极的充放电并没有不利影响。但外紧密层的电导远小于内紧密层，而且在充放电时有不可逆的变化，不利于Li电极的充放电。

结 论

Li/LiClO₄-PC体系电极表面膜层的生长分三个阶段，相应于两种紧密层和疏松层的生长。内紧密层由 Li_2CO_3 组成，对充放电无不利影响；外紧密层由 Li_2CO_3 和有机物组成；疏松层是在外紧密层表面不断破裂和修复中生成的，它们都不利于Li电极的充放电。

参 考 文 献

- [1] Поваров, Ю. М., Бекетаева, Л. А., Воробьева, И. В., *Электрохимия*, 1983, 19, 586.
- [2] Поляров, Ю.М., Бекетаева, Л. А., Пурешева, Б., *К.Электрохимия*, 1982, 18, 1340.
- [3] Garreau, M., Thevenin, J. Abstract. 308, p.495, The Electrochemical Society, Extended Abstracts, Vol 83-2, Washington, D. C, Oct. 9-14, 1983.
- [4] Burrows. B. and Kirlemd, S., *J. Electrochem. Soc.*, 1958, 115, 1164.
- [5] Meibuhr, S. G., *ibid*, 1970, 117, 56.
- [6] Scarr. R. F., *ibid*, 1970, 117, 295.
- [7] Geronov, V., Schwager. F. and Muller R. H., *ibid*, 1982, 129, 1422.
- [8] Garreau, M. and Thevenin, J., *J. Microscopic Spectr. Electron*, 1978, 3, 27.
- [9] Epethoin, I. Froment, M. et. al., *J. Electroscopic Soc.*, 1980, 127, 2100.
- [10] Froment, M., Garreau, M. et. al., *J. Microscopic Spectr. Electron*, 1978, 4, 111.
- [11] Garreau, M., Schwager, F. and Muller., K. H., Anstract 37, p.702, the Electrochemical Society Extended Abstracts. Vol. 80-2, 1980.
- [12] Nazri, G. and Muller, R. H., *J. Electrochem. Soc.*, 1985, 132, 2050.
- [13] Schwager, F., Geronov, Y. and Muller, R.H., *ibid*, 1985, 132, 285.
- [14] 张亚利等, 关于根据交流阻抗旋转半圆计算等效电路参数值的方法, 第四次全国电化学会论文集, 1987, 武汉.
- [15] L. 埃克托瓦, 王广阳等译, 薄膜物理学, 第六章, 科学出版社, 1986.
- [16] 张亚利, 吴秉亮, 查全性, 物理化学学报, 1989, 5, 446.
- [17] Armand, M., *Solid state Ionics*, 1983, 9/10, 745.

INVESTIGATION OF Li/LiClO₄-PROPYLENE CARBONATE SYSTEM BY A. C. IMPEDANCE

Zhang Yali Wu Bingliang* Cha Chuansin
(Chemistry Department, Wuhan University)

ABSTRACT

Li/LiClO₄-Propylene Carbonate is one of lithium electrode systems studied often. In this article we present some new findings obtained with a. c. impedance and SEM methods. The variation of $R_p \times C_p$ with logarithm of time shows three distinct periods, corresponding to three different stages of growth of the film on lithium surface. In the initial period of film growth $R_p \times C_p$ is constant, corresponding to growth of primary compact layer consisting of Li₂CO₃, an ionic conductor. Resistivity of film was calculated to be $1.4 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$, and the thickness of film is several hundred angstroms. In the second period of film growth the product of R_p and C_p varies linearly with logarithm of time, corresponding to growth of another compact layer, which consists of Li₂CO₃ and organic compounds including organic polymers. Because of inclusion of organic components, the conductivity of the film decreases and it is difficult to calculate the thickness of film. The third period is characterized by chaotic vibration, which is probably caused by periodic breaking and resealing of the compact layer and the growth of a porous layer. Upon polarization the primary compact layer probably undergoes no significant change and has no effect on the reversibility of the electrode system, while the outer compact layer and porous layer definitely have unfavourable influence on the reversibility of charging and discharging processes.