

## PAn/PEO-LiClO<sub>4</sub>界面的交流阻抗研究

张升水\* 仇卫华 刘庆国

(北京科技大学固体电解质研究室, 北京 100083)

杨蕾玲

(北京化工研究院, 北京 100013)

**关键词:** 交流阻抗 聚苯胺 钝化膜 离子电导率

近年来, 交流阻抗方法已成功地应用于固体电极-电解质界面电化学性能的研究. 特别是最近几年, 聚氧化乙烯-锂盐复合物(PEO-LiX)系列高分子电解质材料研究的深入, 研制以高分子电解质为隔膜的全固态锂电池的设想已成可能. 前人用交流阻抗方法对Li/PEO-LiX和钒氧阴极/PEO-LiX界面行为研究已作了大量工作, 并获得相关锂电池电极界面电化学性能的理论数据<sup>[1,2]</sup>. 本文用化学氧化法合成聚苯胺(PAn)阴燃材料和本室改进的PEO-LiClO<sub>4</sub>复合物作室温固体电解质, 研究PAn/PEO-LiClO<sub>4</sub>电极界面的电化学性能, 获得一些新的结果.

### 1 实验部分

#### 1.1 聚苯胺(PAn)的制备

向装有磁搅拌的烧瓶内加入等体积的 $1.0\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 高氯酸和 $1.0\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 苯胺溶液, 然后在 $0^\circ\text{C}$ 和氮气氛下缓慢滴入与苯胺等摩尔的过硫酸铵溶液. 滴加完毕后升温到 $60^\circ\text{C}$ 继续反应2小时. 抽滤并用 $1.0\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 高氯酸溶液洗涤产物, 直至洗液为无 $\text{SO}_4^{2-}$ 的无色液体, 所得产物经氯仿抽提后在 $50^\circ\text{C}$ 下真空干燥48小时.

为了模拟Li/PAn电池的阴极组分, 将PAn和石墨(质量分数10%)研磨均匀, 压成 $\phi 10\text{mm}\times 1\text{mm}$ 的圆片, 圆片经 $80^\circ\text{C}$ 真空干燥24小时后转入 $\text{P}_2\text{O}_5$ 干燥器备用.

#### 1.2 PEO-LiClO<sub>4</sub>电解质薄膜的制备<sup>[3]</sup>

以PEO(分子量为60万), 无水高氯酸锂, 碳酸乙烯酯(EC)和碳酸丙烯酯(PC)为主要原料, 在氮气气流干燥箱内用溶液浇铸法制膜. 所得膜(约 $150\mu\text{m}$ )在 $50^\circ\text{C}$ 下真空干燥24小时后, 转入 $\text{P}_2\text{O}_5$ 干燥器保存两周后使用.

#### 1.3 交流阻抗分析

在氮气干燥箱内组装结构为PAn/PEO-LiClO<sub>4</sub>/PAn的对称电池, 真空封装后用Solarton 1174型频率响应仪进行交流阻抗分析. 测试系统由本室编制的程序控制, 数据由相应的计算机处理. 测试条件为: 频率1 Hz—1000 kHz, 信号电压0.05 V, 温度 $15^\circ\text{C}$ (除特殊注明外).

## 2 结果和讨论

### 2.1 交流阻抗谱对时间的依赖性

PAn/PEO-LiClO<sub>4</sub> 界面阻抗谱呈现典型的钝化特征, 根据阻抗谱数据, 由关系式<sup>[4]</sup>

$$C_p = 1/(2\pi f R_p) \cdot (\text{ctg } \theta - \text{tg } \delta) \quad (1)$$

可以算出界面电容( $C_p$ )。式中  $R_p$  是电极-电解质界面电阻,  $f$  为实验点频率,  $\delta$  为阻抗谱的半圆旋转角,  $\theta$  为实验点和半圆高频端交点的连线与实轴间的夹角。

比较不同储存时间下电池的阻抗谱发现, 半圆旋转角均稳定在  $5^\circ$  不变。电解质本体电阻 ( $R_b$ ) 也不受存放时间影响, 但  $R_p$  随时间延长而逐渐增加。 $R_p$  的增加可能来自于电极与电解质界面处 ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> 离子扩散引起的钝化膜。

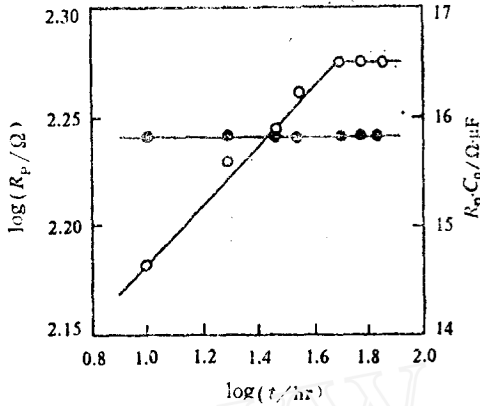


图1 钝化膜电阻和 $R_p$ 、 $C_p$ 值对时间的依赖性  
Fig.1 Time dependance of passivation film resistance (○) and  $R_p \cdot C_p$  value (●)

图1的  $R_p-t$  关系证实了这种推理。电池安装初期, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> 的扩散在电极界面生成不利离子传导的离子簇, 如 Li(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub><sup>-</sup>、Li<sub>2</sub>ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> 等, 从而导致  $R_p$  增加。待离子扩散达到平衡 (大约 50 小时) 后, 相应地  $R_p$  值也保持恒定值 (190Ω)。这个值接近于电解质的本体电阻, 因此可以认为钝化膜对 PAn 电极的电化学可逆性没有明显的不良影响。另一方面, 由(1)式计算出的  $C_p$  值远小于 Helmholtz 双电层电容值, 也是 PAn/PEO-LiClO<sub>4</sub> 界面存在一层钝化膜的佐证, 其阻抗谱主要反映了电极界面钝化膜的性质。当膜层厚度大于几个原子层时, 膜的介电常数( $\epsilon$ ), 电导率( $\sigma$ )等物理量就表现

出本体材料的性质<sup>[5]</sup>。因此可以用  $R_p \cdot C_p$  ( $= 8.85 \times 10^{-12} \epsilon / \sigma \Omega \cdot \mu F$ ) 值来定性描述膜结构或组成的变化。图1所见, 随存放时间延长  $R_p \cdot C_p$  值一直稳定在  $15.9 \Omega \cdot \mu F$ , 说明钝化膜生长过程中膜的结构或组成保持不变。

### 2.2 钝化膜的生长速度

从图1看出, 钝化膜增厚过程中膜电阻( $\log R_p$ )和时间( $\log t$ )之间存在良好的线性关系。根据这种线性关系和欧姆定律可以得出钝化膜厚度与时间关系为

$$L = Kt^n \quad (2)$$

式中  $K$  是与钝化膜性质有关的常数,  $n$  是与钝化膜形成机理有关的系数。从  $\log R_p - \log t$  直线斜率推算出  $n = 0.14$ 。这个结果与 Geronov 等人报导的 Li/SO<sub>2</sub> 电极体系界面钝化膜的  $L-t$  关系相似<sup>[6]</sup>。

### 2.3 钝化膜的离子导电性

电极-电解质界面离子扩散达到平衡后, 钝化膜阻抗谱对温度的依赖性如图2所示。随温度升高, 特征频率( $f^*$ )向低频方向移, 且低频部分谱形亦发生变化。增加温度可以加快 PAn 电极内部 ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> 离子的扩散速度, 从而导致低频区阻抗谱形状变化和钝化膜电阻下降, 即阻抗谱变化趋势呈现钝化膜的离子扩散控制行为。这种现象与 Bruce 等人研究的 Li<sub>x</sub>V<sub>3</sub>O<sub>8</sub>/

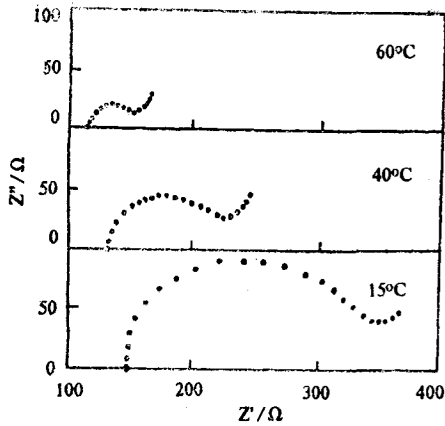


图2 不同温度下PAN/PEO-LiClO<sub>4</sub>界面的阻抗谱  
Fig.2 Impedance for the PAN/PEO-LiClO<sub>4</sub> interface at different temperature

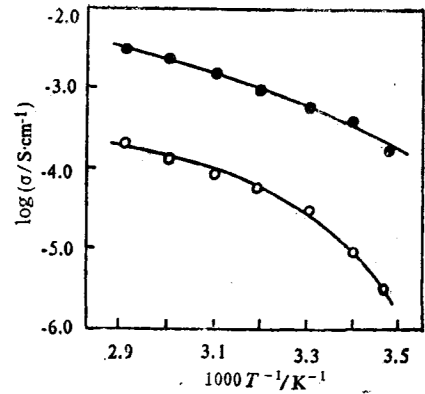


图3 钝化膜和电解质离子电导率的Arrhenius图  
Fig.3 Arrhenius plot of the ionic conductivity for the passivation film (O) and improved PEO-LiClO<sub>4</sub> complex (●)

PEO-CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>Li 体系结果相似<sup>[2]</sup>。根据前面钝化膜形成机理的推测,钝化膜成份应该是富盐的 PEO-LiClO<sub>4</sub> 离子导电相。根据关系式  $\sigma = 8.85 \times 10^{-12} \epsilon / (R_p \cdot C_p)$  可以估算出钝化膜的电导率( $\sigma$ )。一般地, PEO-LiClO<sub>4</sub> 复合物的介电常数介于 LiClO<sub>4</sub> 和 PEO 的介电常数之间(约为 4)。因此,假设钝化膜的  $\epsilon = 4$  是合理的。这样得出钝化膜的离子电导率为  $2.2 \times 10^{-6} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$  (15°C)。这个值与非晶态聚醚-碱金属盐复合物的离子电导率( $10^{-6} \sim 10^{-5} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ , 25°C)相符<sup>[1]</sup>, 它从另一侧面支持了扩散成膜的看法。

假设测试温度范围内钝化膜的  $\epsilon$  不变, 则从阻抗谱数据算出各个温度下钝化膜的离子电导率, 其结果如图 3 所示。钝化膜的离子电导率对温度依赖性与电解质 PEO-LiClO<sub>4</sub> 相似, 都呈曲线状, 意味着描述非晶态高聚物传质行为的 VTF 方程<sup>[7]</sup>

$$\sigma = AT^{-1/2} \exp[-B/(T-T_0)] \quad (4)$$

可以用来描述钝化膜的离子导电行为。式中  $A, B$  为常数,  $T_0$  是介质聚合物的理想玻璃化转变温度。在该温度以下降低温度, 聚合物的构象熵不变。一般地, 升高温度除加快聚合物链段运动, 促进离子电导率提高外, 还利于盐在聚醚介质内的离解。较之 LiClO<sub>4</sub>, 升高温度更利于钝化膜内 Li(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 或 Li<sub>2</sub>ClO<sub>4</sub><sup>+</sup> 的离解, 增加单位体积内的电荷载流子数目。所以, 钝化膜的离子传导活化能略高于 PEO-LiClO<sub>4</sub> 复合物的活化能, 即电导率的 Arrhenius 线具有略大的曲率, 这在较低温度区尤为明显。

### 参 考 文 献

- 1 Bronino F, Ottaviani M, Scrostati B, Pistoia. *J. Power Source*, 1987, 20: 333
- 2 Bruce P G, Krok F. *Solid State Ionics*, 1989, 36: 171
- 3 杨蕾玲, 刘庆国, Farrington G C. Proceedings of 5th International Meeting on Lithium Batteries. Beijing, 1990, 125
- 4 张亚利, 吴秉亮, 查全性. 物理化学学报, 1989, 4: 446
- 5 L. 埃克托瓦著, 王广阳等译. 薄膜物理学, 第六章. 北京: 科学出版社, 1986
- 6 Geronov Y, Puresheva B, Pavlova-Stoynov B. Extended Abstracts of 3th International Meeting on Lithium Battery. Japan, 1986, p.147
- 7 Cowie J M G, Martin A C S, Firth A M. *Br. Polym. J.*, 1988, 20: 247

# IMPEDANCE ANALYSIS FOR THE INTERFACE OF POLYANILINE AND PEO-LiClO<sub>4</sub> COMPLEX

Zhang Shengshui\*      Chou Weihua      Liu Qingguo

*(Laboratory of Solid State Ionics, Beijing University of Science and Technology,  
Beijing 100083)*

Yang Leiling

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

## ABSTRACT

Poly(aniline) (PAN) was synthesized by chemical oxidation with  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  as oxidant, and the interface between PAN and an improved PEO-LiClO<sub>4</sub> complex was investigated using ac impedance technique. In the interface a salt-rich passivation film arising from the self-diffusion of ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> anions exists. During film formation the thickness of the film may be expressed in terms of  $L = Kt^{0.14}$  where  $K$  is a constant related to the intrinsic properties of the film. The passivation film has an ionic conductivity of  $2.2 \times 10^{-8} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  at 15°C, suggesting that it causes no unfavorable effect on the electrochemical reversibility of the PAN. The constancy of  $R_p C_p$  values with time implies that the storage time does not affect the structure or components of the passivation film during the thickening of the film. The relationship of temperature-conductivity, similar to that observed in other amorphous PEO-MX complexes, can be described by VTF equation.

**Keywords:** Ac impedance, Poly(aniline), Passivation film, Ionic conductivity