

2007-02-28

## ac Impedance Study on the BCX Cells

Hong-hua GE

Jun WANG

Jing LIU

Guo-ding ZHOU

Yi-ping Wu

Gang WU

---

### Recommended Citation

Hong-hua GE, Jun WANG, Jing LIU, Guo-ding ZHOU, Yi-ping Wu, Gang WU. ac Impedance Study on the BCX Cells[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2007 , 13(1): 35-39.

DOI: 10.61558/2993-074X.1778

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol13/iss1/7>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

## 用交流阻抗法研究 BCX 电池的性能

葛红花<sup>1\*</sup>, 王 军<sup>2</sup>, 刘 景<sup>2</sup>, 周国定<sup>1</sup>, 吴一平<sup>1</sup>, 吴刚<sup>1</sup>

(1 上海电力学院电化学研究室, 上海, 200090;

2 济宁医学院药理学系, 山东 济宁, 272013)

**摘要:** 研究 Li/SOC<sub>2</sub> 电池和 BCX 电池贮存过程正极和负极的交流阻抗谱变化. 结果表明, 两种电池正、负电极的阻抗都随贮存时间的延长呈先增加而后大致稳定趋势, 但如于电解液中添加 BiCl 则可使该电极阻抗大大降低, Li 电极的阻抗值比添加前降低了近一半, 而玻碳电极的则从添加前的 ~100 kΩ 降低到添加后的 2 kΩ 左右; 玻碳电极的阻抗值远大于 Li 电极, 是电池的控制电极.

**关键词:** BCX 电池; Li/SOC<sub>2</sub> 电池; 交流阻抗谱; 玻碳电极

**中图分类号:** O 646

**文献标识码:** A

Li/SOC<sub>2</sub> 电池是至今化学电源比能量最高的电源体系, 具有工作电压高、放电电压平稳、工作温度范围宽和贮存寿命长等优点<sup>[1-3]</sup>. 因此, Li/SOC<sub>2</sub> 电池在军事、航天、航海、医疗、民间及井下油田设备等方面都得到广泛的应用. 目前, 美国、法国、以色列等国家均已生产并销售 Li/SOC<sub>2</sub> 电池. 我国也在上世纪 70 年代中期研制成功并获得应用, 国产 Li/SOC<sub>2</sub> 电池已用于某型号卫星的辅助电源, 如能以 Li/SOC<sub>2</sub> 电池取代锌银电池作为航天器的主电源, 可使航天器电源系统的质量和体积减小超过 1/3, 但其安全问题和电压滞后现象仍然限制了 Li/SOC<sub>2</sub> 电池的继续推广和应用. 一般认为, 电压滞后现象的发生是由于电极表面因反应而形成了 LiCl 保护膜<sup>[4]</sup>, 而影响电池的安全因素则比较复杂.

BCX 电池是指添加了 BiCl 的 Li/SOC<sub>2</sub> 电池, 被认为是改善或解决 Li/SOC<sub>2</sub> 电池安全性、电压滞后和提高电流输出能力的最有效办法, 也是 Li/SOC<sub>2</sub> 电池的升级换代产品. 据国外资料报道, BCX 电池能有效提高 Li/SOC<sub>2</sub> 电池的安全性能和电流输出能力<sup>[5-7]</sup>. 美国、法国等国家在航天、石油开采

等领域使用了 BCX 电池, 大大发展了 Li/SOC<sub>2</sub> 电池的应用前景. 我国一些航天、军工电源厂, 至今尚未出品 BCX 电池. 上海电力学院电化学研究室在中国航天科工集团、上海市科委和上海市自然科学基金项目的支持下, 从 2002 年起开始研究 BCX 电池. 本文应用交流阻抗谱研究了实验室条件下 BCX 电池的一些电化学性能.

## 1 实 验

1 mol/L LiAlCl<sub>4</sub>/SOC<sub>2</sub> 电解液制备: 将 LiAlCl<sub>4</sub> 和 SOC<sub>2</sub> 置于三颈烧瓶中, 加入金属 Li 回流 10 h, 以除去杂质与极少量的水分. 实验操作和测量均在干燥密封的手套箱中进行.

交流阻抗测量采用三电极体系, 正极为玻碳电极, 负极和参比电极均为锂电极. 玻碳电极的制备是将一小块圆形玻璃碳热封于可收缩聚四氟乙烯管中, 电极背面用铂丝导线引出, 电极的工作面积约为 0.2 cm<sup>2</sup>; 锂电极是将锂片压制在基底支持材料—不锈钢表面制成的, 每次测量前剥出光亮表面作为工作面, 面积约 0.38 cm<sup>2</sup>.

交流阻抗谱测量使用 PARC M283 恒电位 恒电流仪、M1025 频率响应分析仪和 M398 测试软

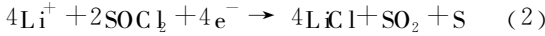
件,于开路电压下实验,测试频率 0.05 Hz ~ 100 kHz 交流振幅为 5mV. 借助 EQUIVALENT CIRCUIT软件作交流阻抗谱数据拟合.

## 2 结果与讨论

Li/SOC<sub>2</sub>电池的开路电压通常为 3.65 V 左右,但当电解液中加入 BiCl后,该电池(即 BCX 电池)的开路电压一般可增加到 3.92 V 以上<sup>[8]</sup>. BCX 电池的高开路电压是因为 BiCl在电解液中发生了离解反应并生成 Cl所致<sup>[5]</sup>. Liang和 Krehl<sup>[6-7]</sup>以及 Abraham<sup>[5]</sup>等曾报道过 Li/SOC<sub>2</sub>电池添加 BiCl后,能很好地改善电池的性能,使其具有更高的开路电压和电池容量、更好的低温性能和安全性能等特性. 国外对 BCX 电池的研究多采用恒电流放电、循环伏安、紫外、红外光谱等方法<sup>[5-7]</sup>, 本文从交流阻抗谱的角度探讨 BCX 电池正负极的电化学性质.

### 2.1 锂电极的交流阻抗谱研究

Li/SOC<sub>2</sub>电池通常有下列主要反应<sup>[9]</sup>:



产物 S 还可部分再溶于 SOC<sub>2</sub>电解液中,而不溶产物 LiCl则大部分在锂电极表面沉积下来形成表面膜层,并且随时间的延长,膜层的厚度和紧密度也同时增长,从而使电极阻抗值增大,至一定时间后达到稳定. 锂电极与 SOC<sub>2</sub>电解液接触后即在电极表面形成钝化膜,一般认为,此钝化膜由两层构成<sup>[2]</sup>:即如图 1所示,其内层直接和金属锂接触,具有致密结构,厚度仅几纳米;外层与电解液直接接触,为疏松多孔结构. 电解液中的活性物质在电极表面发生还原反应需要通过钝化不同膜层,所以膜的厚度及致密度直接影响电池性能,并可导致电池的电压滞后.

图 2和图 3分别为锂电极在 LiAlCl<sub>4</sub>/(SOC<sub>2</sub> + BiCl)溶液和 LiAlCl<sub>4</sub>/SOC<sub>2</sub>溶液中经历不同时间的 Nyquist图. 图中的高频容抗弧对应于锂电极表面生成的 LiCl膜<sup>[10]</sup>,根据圆弧直径可算出该膜的膜电阻. 对比图 2、图 3即可看出,该锂电极膜电阻随贮存时间的延长均呈先增大而后大致稳定趋势. 但电解液中 BiCl的添加使得膜电阻的增大幅度变缓;贮存 9 d 阻抗值基本稳定, BCX 电池锂电极的膜电阻为 487Ω,而 Li/SOC<sub>2</sub>电池的却将近 1300 Ω. 显然,前者膜电阻的大幅度地降低必将有利于电解液中的活性物质加快通过 LiCl膜层抵达

电极表面发生反应.

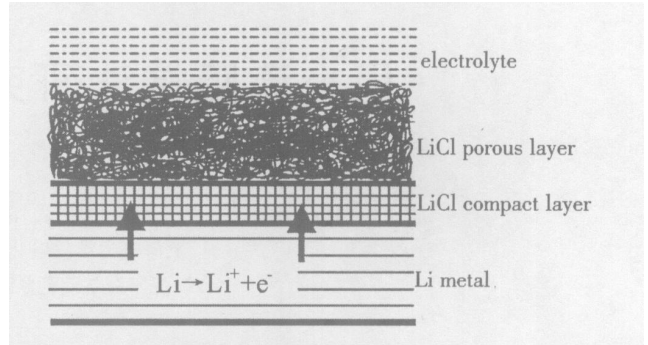


图 1 SOC<sub>2</sub>电解液中 Li电极钝化膜示意

Fig 1 Schematic representation of the passivated lithium anode in SOC<sub>2</sub> electrolyte

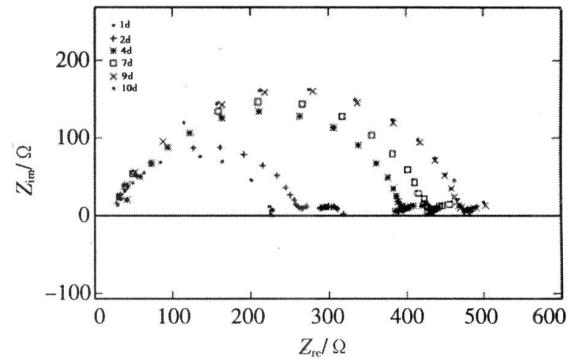


图 2 锂电极在 LiAlCl<sub>4</sub>/(SOC<sub>2</sub> + BiCl)电解液中不同贮存时间(d)的 Nyquist谱图

Fig 2 Nyquist plots of the Li electrode in LiAlCl<sub>4</sub>/(SOC<sub>2</sub> + BiCl) electrolyte with different storage time

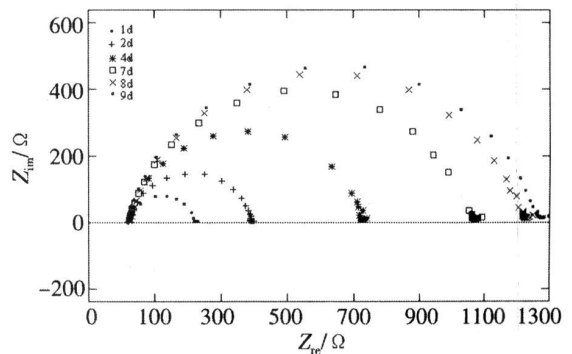


图 3 锂电极在 LiAlCl<sub>4</sub>/SOC<sub>2</sub>电解液中不同贮存时间(d)的 Nyquist谱图

Fig 3 Nyquist plots of the Li electrode in LiAlCl<sub>4</sub>/SOC<sub>2</sub> electrolyte with different storage time

### 2 2 玻碳电极的交流阻抗谱

以碳电极作控制电极的 Li/SOC<sub>2</sub> 电池或 BCX 电池<sup>[11]</sup>,其电极表面特性对电池的放电性能影响甚大.主要是电池反应生成的 LiCl 于碳电极表面的沉积而影响了电池的放电性能.

图 4 示出玻碳电极在 LiAlCl<sub>4</sub> / (SOC<sub>2</sub> + BrCl) 电解液中经不同贮存时间 (d) 的 Nyquist 谱图. 由图可见,该电极仅含一个容抗弧,并且阻抗值较大,达数千欧姆,这是由于玻碳电极的表面光亮,孔率极低,无法吸纳还原沉淀物,导致还原物质直接在电极表面形成致密膜层,使传质过程进一步受到障碍<sup>[12]</sup>. 该玻碳电极的阻抗值也随贮存时间的延长而增加,至第 9 d 时阻抗基本稳定. 图 5 为玻碳电极在不添加和分别添加 Cl<sub>2</sub>、Br<sub>2</sub>、BrCl 等物质的 Li-AlCl<sub>4</sub> / SOC<sub>2</sub> 电解液中贮存 1 d 的 Nyquist 谱图,如图可见,各谱线的变化趋势皆基本一致,但 Cl<sub>2</sub>、Br<sub>2</sub> 和 BrCl 的加入均降低了玻碳电极的阻抗,且前者之存在对该电极阻抗的影响程度相当,而 BrCl 的加入则使玻碳电极阻抗从加入前的 ~100 kΩ 降低到 2 kΩ 左右,即出现较大幅度的降低.

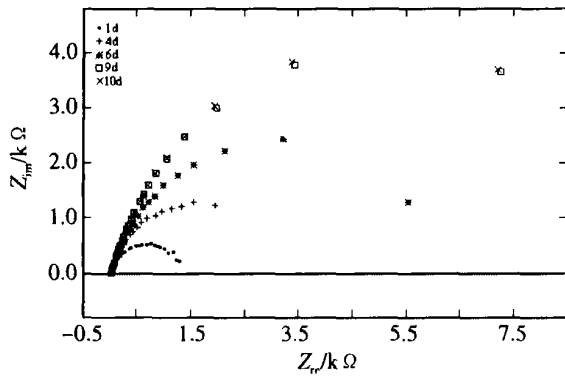


图 4 玻碳电极在 LiAlCl<sub>4</sub> / (SOC<sub>2</sub> + BrCl) 溶液中不同贮存时间的 Nyquist 图

Fig 4 The Nyquist plots of glassy carbon electrode in Li-AlCl<sub>4</sub> / (SOC<sub>2</sub> + BrCl) solutions with different storage time

### 2 3 电池的交流阻抗谱研究

作为电池的阻抗谱,它等同于该电池正极阻抗谱和负极阻抗谱的代数和<sup>[13]</sup>,图 6 示出贮存 5 d 的 BCX 电池及其正、负极各自的阻抗谱图,图中,BCX 电池的阻抗谱线由高频弧和低频弧两部分组成,高频弧与锂电极的阻抗谱几乎重合,对应于电池的锂电极;低频弧则对应于玻碳电极的动力学过程.

程. 低频弧的阻抗比高频弧的大一个数量级以上,说明该电池的控制电极乃为玻碳电极. 可以用图 7 的等效电路表示该电池体系,其中 R<sub>s</sub> 为溶液电阻, R<sub>1</sub>、C<sub>1</sub> 分别表示锂电极的膜电阻和界面电容, R<sub>2</sub>、C<sub>2</sub> 分别为玻碳电极的膜电阻和界面电容. 图 8 为 BCX 电池和 Li/SOC<sub>2</sub> 电池的阻抗谱图比较,经拟合可得,BCX 电池的 R<sub>1</sub> 和 R<sub>2</sub> 值分别为 0.38 kΩ 和 11.2 kΩ, Li/SOC<sub>2</sub> 电池的 R<sub>1</sub> 和 R<sub>2</sub> 值分别为 0.79 kΩ 和 655 kΩ, BrCl 的添加使电池的阻抗值降低了近 60 倍,说明 BCX 电池具有较小的反应阻力.

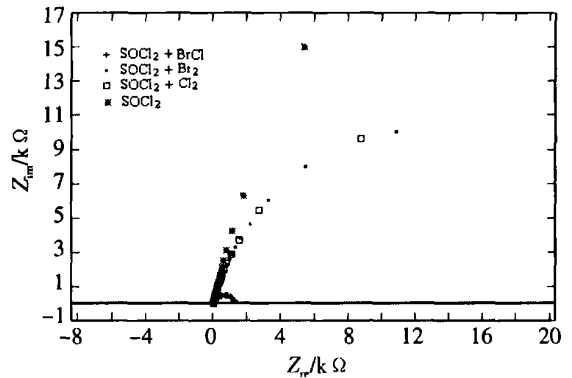


图 5 玻碳电极在分别添加 Cl<sub>2</sub>、Br<sub>2</sub>、BrCl 等物质的 Li-AlCl<sub>4</sub> / SOC<sub>2</sub> 溶液中的 Nyquist 图

Fig 5 The Nyquist plots of the glassy carbon electrode in Li-AlCl<sub>4</sub> / SOC<sub>2</sub> solutions with different additives

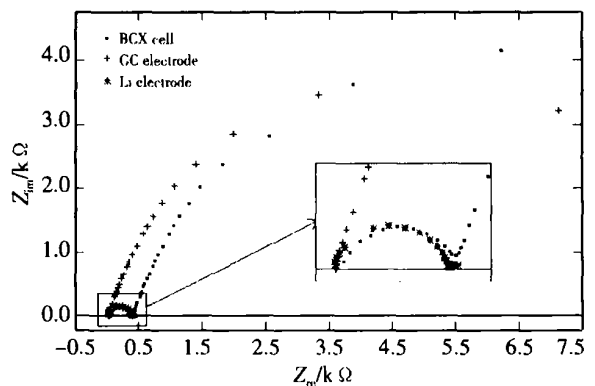


图 6 BCX 电池及其正、负极的阻抗谱 (小框中为高频部分的放大图)

Fig 6 Nyquist plots of the positive negative electrode and the whole battery in BCX cell The smaller inserted plot is an expansion of the high frequency region

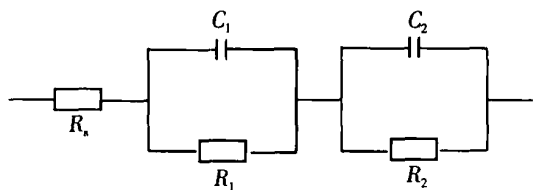


图 7 BCX 电池的等效电路

Fig 7 Equivalent circuit of the BCX cells

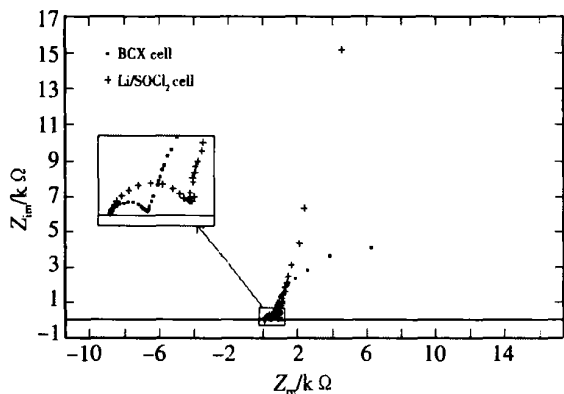


图 8 BCX 和 Li/SOCl<sub>2</sub>两种电池的阻抗谱比较 (小框中为高频部分的放大图)

Fig 8 Comparison of the Nyquist plots between BCX and Li/SOCl<sub>2</sub> cell. The smaller inserted plot is an expansion of high frequency region

### 3 结 论

1) 锂电电极的阻抗随贮存时间的延长而增加, 但电解液中添加 BCl<sub>3</sub>可使锂电电极的阻抗值降低, 同时减缓其随时间的增加幅度. BCX 电池锂电电极膜层的稳定阻抗值为 487Ω, 而 Li/SOCl<sub>2</sub> 电池锂电电极的稳定阻抗值却将近 1300Ω.

2) 玻碳电极阻抗值较大, 且随贮存时间的增加而增大; BCX 电池玻碳电极的阻抗比 Li/SOCl<sub>2</sub> 电池的玻碳电极阻抗低.

3) BCX 电池的阻抗值比 Li/SOCl<sub>2</sub> 电池的阻抗值小得多, 说明 BCX 电池具有较小的反应阻力.

### 参考文献 (References):

[1] Boyle G H, Goebel F. Development and characterization of a high capacity lithium/thionyl chloride battery [J]. *Journal of Power Sources*, 1995, 54: 186-191

[2] Lafage M, Windel D, Russier V. Mechanisms of growth and corrosion at the lithium-solvent interface [J]. *Electrochimica Acta*, 1997, 42(19): 2841-2852

[3] Liu Jing(刘景), Ge Hong-hua(葛红花), Zhou Guo-ding(周国定), et al. Research status of lithium/thionyl chloride battery [J]. *Battery Binonthly*, 2005, 35(5): 408-410

[4] Miran Gaberšček, Stane Pejovnik. Time evolution of the impedance response of a passive film [J]. *J Electrochem Soc*, 1999, 146(3): 933-940

[5] Abraham K M, Alamgir M, Perrotti S T. Some chemistry in the Li/"SOCl<sub>2</sub>+BCl<sub>3</sub>" cell [J]. *J Electrochem Soc*, 1988, 135(11): 2686-2691

[6] Liang C C, Krehl P W. Bromine chloride as a cathode component in lithium inorganic cells [J]. *J Appl Electrochem*, 1981, 11: 563-571

[7] Krehl P W, Liang C C. The bromine chloride in the Li/SOCl<sub>2</sub> battery system [J]. *J Electrochem Soc*, 1983, 130(13): 451-459

[8] Ge Hong-hua(葛红花), Zhou Guo-ding(周国定), Wu Yi-ping(吴一平), et al. Some characteristics and reaction character of BCX cell [J]. *Battery Binonthly*, 2005, 35(6): 420-421

[9] Abraham K M, Mank R M. Some chemistry in the Li/SOCl<sub>2</sub> cell [J]. *J Electrochem Soc*, 1980, 127(10): 2091-2096

[10] Walsh F, Pozin M, Chemiy A. Characterization of lithium-thionyl chloride cells by impedance techniques [J]. *Journal of Power Sources*, 2001, 97-98: 714-718

[11] Wu Yi-ping(吴一平), Zhou Guo-ding(周国定), Ge Hong-hua(葛红花), et al. AC impedance study on Li/SOCl<sub>2</sub> cell [J]. *Battery Binonthly*, 2006, 36(3): 175-177

[12] Zhang Y L, Cha C S. The primary film on the surface of a carbon electrode in LiAlCl<sub>4</sub>-SOCl<sub>2</sub> electrolyte [J]. *Electrochimica Acta*, 1992, 37(7): 1207-1210

[13] Jakić M, Gaberšček K. Influence of carbon black type on anode and cathode electrical properties in Li/SOCl<sub>2</sub> batteries [J]. *Electrochimica Acta*, 1995, 40(17): 2723-2729

## ac Impedance Study on the BCX Cells

GE Hong-hua<sup>1\*</sup>, WANG Jun<sup>2</sup>, LIU Jing<sup>2</sup>, ZHOU Guo-ding<sup>1</sup>, Wu Yi-ping<sup>1</sup>, WU Gang<sup>1</sup>

(1. Electrochemical Research Group, Shanghai University of Electric Power, Shanghai 200090, China.

2. Pham ic Department, Jining University of Ia trology, Jining, Shandong 272013, China)

**Abstract** The electrodes in both Li/SOC<sub>2</sub> cells and BCX cells were studied by ac impedance spectroscopy. The results indicate that the resistance of the electrode passive layer increased with the storage time, then became stabilized in both kinds of cells. But the electrode resistance decreased a lot after adding BiCl into the cells. The resistance of the Li electrode decreased about a half to that without BiCl, and the value of the glassy carbon electrode decreased from about 100 k $\Omega$  to 2 k $\Omega$ . The huge resistance of the glassy carbon electrode indicates that it is the control electrode of the cell.

**Key words:** BCX cells; Li/SOC<sub>2</sub> cells; ac impedance; the glassy carbon electrode