

Electrochemical Properties of Lithium-Rich Li-Cu Alloy Anode Prepared by Electrodeposition for Lithium Batteries

Bo Yan, Ying Cui, Maozhong An*, Peixia Yang, Jinqiu Zhang, Yanbiao Zhao

State Key Laboratory of Urban Water Resource and Environment, School of Chemical Engineering and Technology, Harbin Institute of Technology, Harbin
Email: *mzan@hit.edu.cn

Received: Feb. 20th, 2014; revised: Feb. 28th, 2014; accepted: Mar. 9th, 2014

Copyright © 2014 by authors and Hans Publishers Inc.
This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).
<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

Abstract

Li-Cu alloy was electrodeposited from [EMIm][TFSI] with N-methyl-2-pyrrolidone (NMP) containing mixtures of LiTFSI and Cu(*p*-oTs)₂. The cyclic voltammetry for Li-Cu alloy indicated that the Cu frame could maintain stable when Li dissolved from the Li-Cu alloy. The charge-discharge performances of Li-Cu/LiFePO₄ cells showed good stability with the specific capacity of 138.96 mAh/g after 20 cycles at 0.2C. The EIS and Tafel curves proved that stable SEI layers were formed after the fourth charge-discharge cycle or being immersed in the electrolyte for 3 days.

Keywords

Li-Cu Alloy, Li-Cu/LiFePO₄ Cells, SEI Layers

Li-Cu合金作为锂电池负极材料的电化学性能

燕 波, 崔 莹, 安茂忠*, 杨培霞, 张锦秋, 赵彦彪

哈尔滨工业大学国家水资源与环境重点实验室, 哈尔滨工业大学化工学院, 哈尔滨
Email: *mzan@hit.edu.cn

收稿日期: 2014年2月20日; 修回日期: 2014年2月28日; 录用日期: 2014年3月9日

*通讯作者。

摘 要

从含有LiTFSI和Cu(*p*-oTs)₂的1-乙基-3-甲基咪唑双三氟甲磺酰亚胺盐和N-甲基吡咯烷酮混合体系中电沉积出了Li-Cu合金。循环伏安测试表明,当Li从Li-Cu合金上溶解后,留下的Cu骨架仍然可以保持稳定。Li-Cu/LiFePO₄电池的充放电测试表明当以0.2C的倍率充放电20个循环以后,电池的比容量可稳定保持在138.96 mAh/g。电化学阻抗谱和塔菲尔曲线测试表明在经过四个充放电循环后或者在电解液中浸泡三天以后,在Li-Cu合金表面形成了稳定的SEI膜。

关键词

Li-Cu合金, Li-Cu/LiFePO₄电池, SEI膜

1. 引言

由于金属Li具有较高的能量密度和较负的电势,因此金属Li可以作为Li二次电池的理想负极材料[1]。然而,由于充放电过程中Li电极表面Li枝晶的产生,导致电池比容量下降甚至引起电池短路,阻碍了金属Li作为Li电池负极材料的大规模应用[2]-[5]。由于在电极和电解质界面之间的钝化膜(SEI膜)的存在,可以使得Li在电极表面均匀一致的沉积和溶解从而有效的抑制了Li枝晶的产生[6]。因此,大量的研究集中在如何在电极表面形成均匀致密的SEI膜,例如凝胶-固体聚合物电解质的应用和向电解液中加入添加剂[7]-[11]。

采用Li合金同样可以有效的改善电极表面SEI膜的稳定性。通过将金属Li与活泼性较差的金属形成合金,可以降低金属Li的活性并有效抑制电极与电解质界面的非法拉第反应。活泼性较差的金属在Li反应后形成具有网状结构的骨架,在Li的溶解和沉积过程中可以有效的抑制Li枝晶的产生[12] [13]。多种Li合金已经被用来用作Li电池的负极材料,例如Li-Al [14] [15], Li-Si [16] [17], Li-Mg [18] [19], Li-Na [20]和Li-Sn [21]等等。据报道, Li-B合金可以有效的抑制Li枝晶的产生和生长,减小电极与电解质之间的界面电阻,从而提升电池性能[22]。

高温熔融盐电解是制备Li合金常用的方法之一。然而,通过高温熔融盐电解制备出来的Li合金的微观结构和形貌是不可控的。另外一个制备Li合金的方法是首先电沉积出非活泼金属作为骨架,然后在其骨架上进行Li离子的电沉积。这种方法可以控制Li合金的成分,厚度及其微观形貌。由于金属Cu在Li离子电池中具有良好的导电能力和稳定性,结合金属Li和Cu的优点,我们采用离子液体作为电解液并成功电沉积出了具有不同Li原子含量的Li-Cu合金[23]。在本文中,我们将Li原子含量较高的Li-Cu合金作为Li离子电池的负极材料并采用循环伏安,电化学阻抗谱,塔菲尔曲线和充放电测试对电池的电化学性能和充放电性能进行了测试。

2. 实验方法及过程

电沉积,循环伏安测试采用自制密封三电极体系,测试仪器采用Princeton Applied Research 2273。在三电极体系中,工作面积为1 cm²的铜片作为工作电极,采用铂片作为辅助电极,采用一根直径为0.5 mm的铂丝作为参比电极。

电池测试采用扣式电池。在含有LiTFSI和Cu(*p*-oTs)₂的1-乙基-3-甲基咪唑双三氟甲磺酰亚胺盐([EMIm][TFSI])和N-甲基吡咯烷酮(NMP)混合体系([EMIm][TFSI]和NMP体积比为2:1)中,通过电沉积方

法制备 Li 原子含量为 78% 的 Li-Cu 合金作为电池负极材料。电解液为在碳酸乙烯酯, 碳酸二乙酯和碳酸二甲酯(体积比为 1:1:1)中含有 1M LiPF_6 的商用电解液。正极材料为将 LiFePO_4 , PVDF 和乙炔黑的混合物, 其中 LiFePO_4 的质量分数为 90%, PVDF 的质量分数为 8%, 乙炔黑的质量分数为 2%。隔膜采用 Celgard 2400。在水含量和氧含量均低于 10 ppm 的手套箱中组装成扣式电池。

电池充放电测试采用新威测试仪, 在充放电过程中充放电电流密度为 0.06 mA cm^{-2} , 充放电电势范围为 2.7 V 到 4.2 V。循环伏安测试中扫描速率为 10 mV/s ; 电池的循环伏安测试扫描速率为 0.5 mV/s 。电化学交流阻抗测试中交流电压信号振幅为 5 mV, 测试频率范围 $10^6 \sim 10^{-2} \text{ Hz}$ 。采用 Qu anta 200FEG 来研究电极的表面形貌。

3. 实验结果及分析

图 1 为 Li-Cu 合金薄膜在三电极体系中, 采用锂离子电池的商用电解液作为电解液时的循环伏安曲线。扫描范围从 -4.0 V (vs. Pt) 到 2.5 V。从图中可以看出, 在负扫过程中出现了两个还原峰, 如图中 c_1 和 c_2 所示, 在正扫过程中出现了三个氧化峰, 如图中 a_1 、 a_2 和 a_3 所示。还原峰 c_1 和 c_2 分别对应 Li 和 Cu 的电沉积。在 -2.9 V 左右出现的氧化峰 a_1 对应沉积所得 Li 的氧化, 在 0.85 V 出现的氧化峰 a_2 对应 Cu 的氧化, 氧化峰 a_3 对应的是商用电解液的分解。循环伏安曲线表明, 在商用电解液体系中 Li-Cu 合金上的 Li 和 Cu 并非同时溶解而是单独溶解, 因此, 在 Li 溶解后可以留下较稳定的 Cu 骨架。

图 2 为 Li-Cu/ LiFePO_4 电池的循环性能。从图 2a 中可以看出 Li-Cu/ LiFePO_4 电池的充放电平台比较稳定, 充电平台在 3.47 V 左右, 放电平台在 3.40 V 左右。Li-Cu/ LiFePO_4 电池首次充放电的充电容量为 174.07 mAh/g, 放电容量为 129.52 mAh/g。由于在首次充放电过程中电极表面形成了 SEI 膜, 导致首次充放电效率较低为 70.7%。图 2b 为 Li-Cu/ LiFePO_4 电池 20 次循环的放电容量和充放电效率曲线。从图中可以看出, 在经过 20 个充放电循环后电池容量可以稳定保持在 138.96 mAh/g, 充放电效率可以稳定保持在 90% 以上。

图 3 为 Li-Cu 合金作为 Li-Cu/ LiFePO_4 电池负极时在未充放电和经过 20 次充放电循环之后的 SEM 图

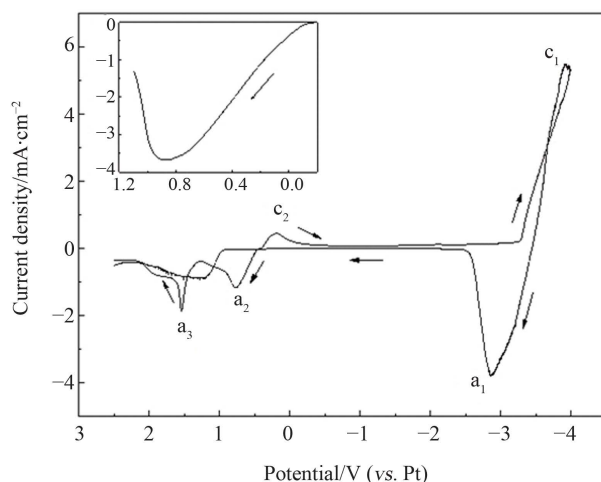


Figure 1. Cyclic voltammograms of Li-Cu alloy coatings in the three-electrode cell with commercial electrolyte of Li-ion batteries. Scan rate: $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. Temperature: 298 K. The inset graph presents the anodic polarization curve of pure Cu in commercial electrolyte. Scan rate: $1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. Temperature: 298 K

图1. Li-Cu合金薄膜在商用电解液中循环伏安曲线

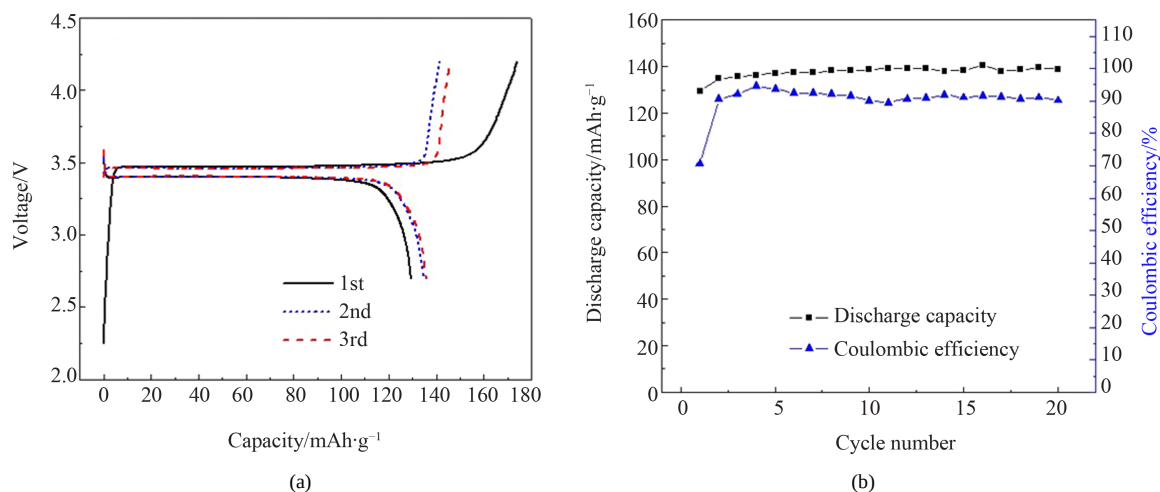


Figure 2. The charge-discharge performances of Li-Cu/LiFePO₄ cell: (a) The charge-discharge curves of the first three cycles; (b) The relationships of discharge capacity and coulombic efficiency versus cycle number

图 2. Li-Cu/LiFePO₄ 电池的循环性能 (a) Li-Cu/LiFePO₄ 电池充放电曲线 (b) Li-Cu/LiFePO₄ 电池放电容量和充放电效率曲线

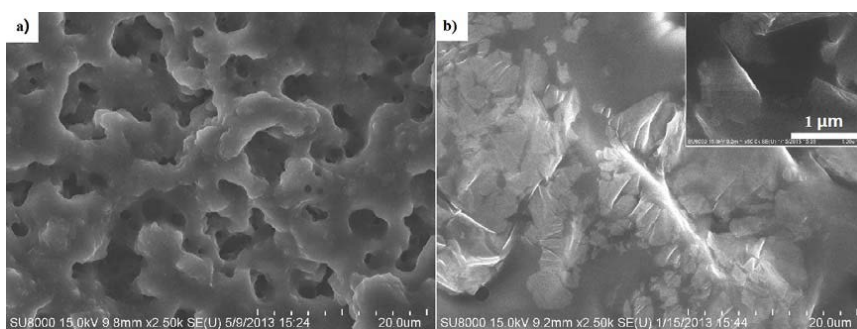


Figure 3. SEM images for the surface of Li-Cu alloy anodes (a) before and (b) after 20 cycles

图3. (a) Li-Cu合金在20个充放电之前的SEM照片 (b) Li-Cu合金在20个充放电之后的SEM照片

片。从图 3a 中可以看出,在充放电之前, Li-Cu 合金表面为不规则的网状结构,当经过 20 次充放电之后, Li-Cu 合金表面被一层均匀致密的 SEI 膜覆盖。由前面的测试可知,当经过首次充放电之后,电极表面形成了一层均匀致密的 SEI 膜,该 SEI 膜有利于充放电过程中 Li 的沉积和溶解从而抑制 Li 枝晶的产生和生长。

图 4 为 Li-Cu/LiFePO₄ 电池在不同倍率下的放电容量和充放电效率曲线。从图中可以看出,在 0.2C 倍率下 Li-Cu/LiFePO₄ 电池的首次放电容量为 133.0 mAh·g⁻¹,首次充放电效率为 83.7%;在 0.5C 倍率下 Li-Cu/LiFePO₄ 电池的首次放电容量为 121.1 mAh·g⁻¹,经过 10 次循环后放电容量下降至 113.3 mAh·g⁻¹。当倍率升至 1C 时,电池放电容量下降至 98.7 mAh·g⁻¹,当倍率升至 2C 时,电池放电容量继续下降至 70.3 mAh·g⁻¹。

为了进一步了解 Li-Cu/LiFePO₄ 电池的界面稳定性,图 5 给出了 Li-Cu/LiFePO₄ 电池在选定的循环之后的电化学阻抗谱(EIS)。阻抗谱由低频区和高频区的两个半圆和在低频区端部的倾斜直线组成。该阻抗谱与图 6 中的等效电路很好的拟合[24]。式中 R_e 是反应电解质溶液,隔膜和电极导电性的欧姆阻抗; R_f 和 CPE_1 分别是传荷电阻和与之相关的电极与电解质之间的双层电容; Z_w 的与锂离子在活性材料中扩散

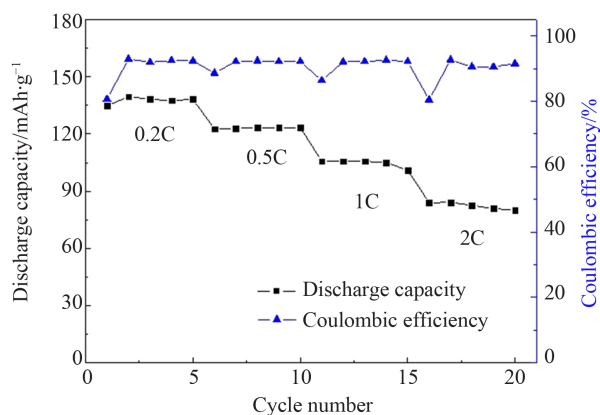


Figure 4. The cycling performance of Li-Cu/LiFePO₄ cell at different charge-discharge rates

图4. Li-Cu/LiFePO₄电池在不同倍率下的放电容量和充放电效率曲线

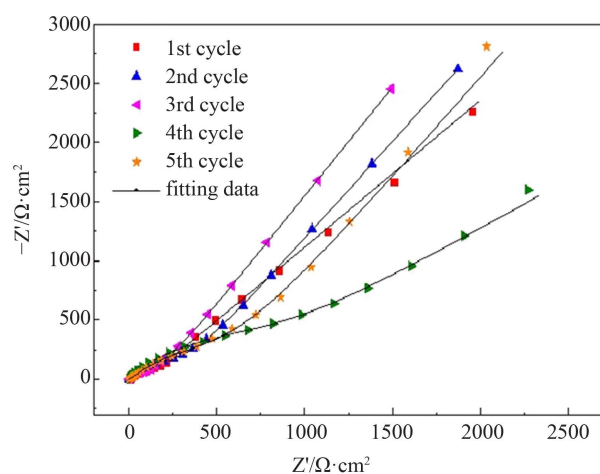


Figure 5. Impedance spectra of Li-Cu/LiFePO₄ cell after selected cycles

图5. Li-Cu/LiFePO₄电池不同循环次数之后的电化学阻抗谱

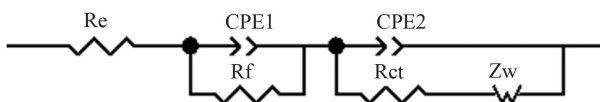


Figure 6. Equivalent-circuit model of Li-Cu/LiFePO₄ cell

图6. Li-Cu/LiFePO₄电池等效电路

的 Warburg 阻抗，低频区的倾斜直线可以证明 Warburg 阻抗的存在。

表 1 给出了通过模拟得到的对应的阻抗参数，可以看出 R_e 的改变几乎可以忽略，并且相对 R_f 和 R_{ct} 显得不规则。 R_f 在前三圈内发生了实质性的变化，表明 SEI 膜的形成和发展。SEI 层的连续增厚影响了锂离子的扩散，并且阻碍随后的进一步的电荷传递反应，进而导致 R_{ct} 随着 R_f 的增加而增加。但是在四到五个循环之后 R_f 恒定在大约 $540 \sim 550 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ，表明界面接近了稳定状态。需要指出的是 R_{ct} 在此段时间里开始减小，这是由于 SEI 膜上的颗粒组成的改变或重结晶产生了一个更有序的膜所致，这个更有序的

膜更有利于锂离子随着循环过程的扩散，建立的 SEI 膜使传荷电阻更低，并且增强了电子传递的动力学速度和可逆性[25]。

除了上述的 EIS 测试，另一个方法可以直接反映电子传递的动力学性能和可逆性是动力学参数—交换电流密度 i^0 ， i^0 是电极反应平衡时还原和氧化反应的绝对值。对于锂离子电池的阴极反应，最大的电阻是锂离子在 SEI 膜中的传递过程。由于致密，均匀的 SEI 膜有利于减小电极反应的阻抗，因而 i^0 可以保持较高的值。相反，如果 SEI 膜连续增长， i^0 将会不断减小。基于 SEI 膜和 i^0 的这种联系，可以通过测试浸在电解质溶液中不同时间后的 Li-Cu 合金电极的稳态极化曲线(Tafel 曲线)来研究 Li-Cu 合金电极的 i^0 的变化。另外，Li-Cu 合金在浸泡期间的平衡电位(E_{eq})的改变也可以从图 7 中得到。 E_{eq} 和 i^0 (图 8)的变化趋势同时反映了 Li-Cu 电极界面上的 SEI 层的稳定性。

如图 8 所示，在浸没过程中 i^0 的突然减小表明锂离子在 SEI 膜上传递的阻抗越来越大，因而破坏了 Li-Cu 合金电极反应的动力学性能。同时 Li-Cu 合金电极 E_{eq} 随浸没时间的延长而增大，这是由 SEI 膜的形成和增厚所致。需要指出的是 i^0 的下降和 E_{eq} 的增加主要发生在浸泡的前两天， i^0 在接下来的时间内变化速度变得更小甚至等于零。这表明 SEI 膜在浸泡初期生长地更快。当锂电极被越来越完整的 SEI 膜覆盖时，膜的厚度趋于稳定。稳定的 SEI 膜可以避免 Li-Cu 合金电极表面发生过多的非法拉第反应，因而 Li-Cu 合金电极的界面性能更好，表面形貌更均匀，从而导致更加均相的沉积层和更高的充放电效率。

Table 1. Impedance parameters obtained from the simulation
表 1. 模拟电路阻抗参数

循环次数	$Re(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$Rf(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$Rct(\Omega \cdot \text{cm}^2)$
1	1.087	79.85	2.90
2	1.853	284.10	33.43
3	1.041	426.00	150.23
4	2.281	549.33	34.77
5	1.332	544.00	12.26

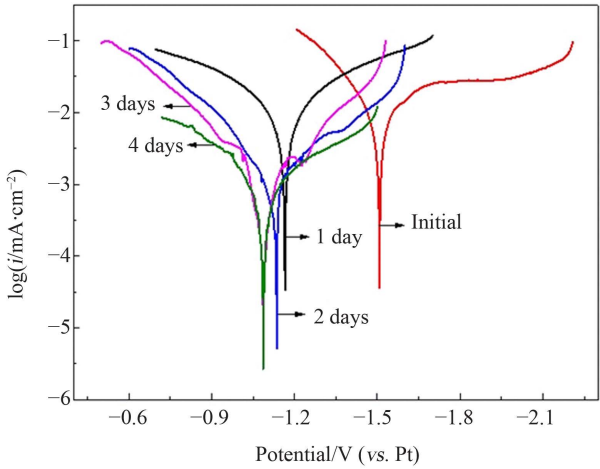


Figure 7. The steady state polarization curves (Tafel curves) of Li-Cu alloy electrode for different immersion time in commercial electrolyte

图7. Li-Cu合金在商用电解液中不同浸泡时间后的Tafel曲线

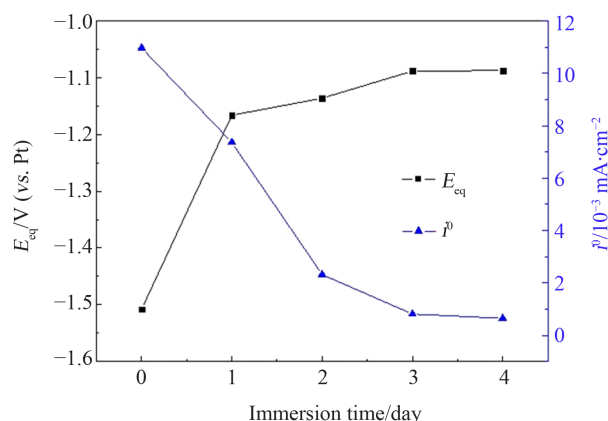


Figure 8. The equilibrium potential (E_{eq}) and exchange current density (i_0) of Li-Cu alloy electrode for different immersion time in commercial electrolyte

图8. Li-Cu合金在商用电解液中不同浸泡时间后的平衡电势、交换电流密度-浸泡时间关系曲线

4. 结论

Li-Cu 合金电极可以通过在离子液体[EMIm][TFSI]中沉积制备。测试结果表明,在充放电循环或浸泡在商用电液质溶液中后,在 Li-Cu 合金负极表面形成了均一,致密且稳定的 SEI 膜。由于 Li-Cu 合金中 Cu 骨架具有良好的稳定性和优良的导电性,从而提升了 Li-Cu/LiFePO₄ 电池的循环性能。

致 谢

感谢国家自然科学基金(项目编号: 51074057)对本课题的支持。

参考文献 (References)

- [1] AriA. A. and Lee J. K. (2011) Electrochemical characteristics of lithium metal anodes with diamond like carbon film coating layer. *Diamond and Related Materials*, **20**, 403-408.
- [2] Mayers, M.Z., Kaminski, J.W. and Miller, T.F. (2012) Suppression of dendrite formation via pulse charging in rechargeable lithium metal batteries. *Journal of Physical Chemistry C*, **116**, 26214-26221.
- [3] Ding, F., Xu, W., Graff, G.L., Zhang, J., Sushko, M.L., Chen, X.L., Shao, Y.Y., Engelhard, M.H., Nie, Z.M., Xiao, J., Liu, X.J., Sushko, P.V., Liu, J. and Zhang, J.G. (2013) Dendrite-free lithium deposition via self-healing electrostatic shield mechanism. *Journal of the American Chemical Society*, **135**, 4450-4456.
- [4] Rao, B.M.L., Francis, R.W. and Christopher, H.A. (1977) Lithium-aluminum electrode. *Journal of the Electrochemical Society*, **124**, 1490-1492.
- [5] Scrosati, B. (2011) History of lithium batteries. *Journal of Solid State Electrochemistry*, **15**, 1623-1630.
- [6] Ryou, M.H., Lee, D.J., Lee, J.N., Lee, Y.M., Park, J.K. and Choi, J.W. (2012) Effects of lithium salts on thermal stabilities of lithium alkyl carbonates in SEI layer. *Advanced Energy Materials*, **2**, 645-650.
- [7] Zhang, D., Yan, H., Zhang, H., Zhu, Z. and Lu, Q. (2011) Electrochemical properties of The solid polymer electrolyte PEO(20)-LiSO(3)CF(3)-Urea(1.5). *Solid State Ionics*, **199**, 32-36.
- [8] Liu, L.L., Li, Z.H., Xia, Q.L., Xiao, Q.Z., Lei, G.T. and Zhou, X.D. (2012) Electrochemical study of P(VDF-HFP)/PMMA blended polymer electrolyte with high-temperature stability for polymer lithium secondary batteries. *Ionics*, **18**, 275-281.
- [9] Liu, L., Yang, P.X., Li, L.B., Cui, Y. and An, M.Z. (2012) Application of bis(trifluoromethanesulfonyl)imide lithium-N-methyl-N-butylpiperidinium-bis(trifluoromethanesulfonyl)imide-poly(vinylidene difluoride-co-hexafluoropropylene) ionic liquid gel polymer electrolytes in Li/LiFePO₄ batteries at different temperatures. *Electrochimica Acta*, **85**, 49-56.
- [10] Ishikawa, M., Machino, S. and Morita, M. (1999) Electrochemical control of a Li metal anode interface: Improvement of Li cyclability by inorganic additives compatible with electrolytes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **473**,

279-284.

- [11] Matsuda, Y., Takemitsu, T., Tanigawa, T. and Fukushima, T. (2001) Effect of organic additives in electrolyte solutions on behavior of lithium metal anode. *Journal of Power Sources*, **97-98**, 589-591.
- [12] Besenhard, J.O., Gürtler, J. and Komenda, P. (1987) Corrosion protection of secondary lithium electrodes in organic electrolytes. *Journal of Power Sources*, **20**, 253-258.
- [13] Besenhard, J.O., Komenda, P., Paxinos, A. and Wudy, E. (1986) Binary and ternary Li-alloys as anode materials in rechargeable organic electrolyte Li-batteries. *Solid State Ionics*, **18-19**, 823-827.
- [14] Ding, F., Liu, Y.W. and Hu, X.G. (2006) Characteristics of lithium-gel battery based on a Li-Al alloy anode. *Electrochemical and Solid State Letters*, **9**, A72-A75.
- [15] Besenhard, J.O., Fritz, H.P. and Wudy, E. (1985) Cycling of β -LiAl in organic electrolytes-effect of electrode contaminations and electrolyte additives. *Journal of Power Sources*, **14**, 193-200.
- [16] Park, C.M., Kim, J.H., Kim, H. and Sohn, H. (2010) Li-alloy based anode materials for Li secondary batteries. *Journal of Chemical Society Reviews*, **39**, 3115-3141.
- [17] Weydanz, W.J., Wohlfahrt-Mehrens, M. and Huggins, R.A.A (1999) Room temperature study of the binary lithium-silicon and the ternary lithium-chromium-silicon system for use in rechargeable lithium batteries. *Journal of Power Sources*, **81-82**, 237-242.
- [18] Shi, Z., Liu, M.L., Naik, D. and Gole, J.L. (2001) Electrochemical properties of Li-Mg alloy electrodes for lithium batteries. *Journal of Power Sources*, **92**, 70-80.
- [19] Yoon, S., Lee, J., Kim, S.O. and Sohn, H.J. (2008) Enhanced cyclability and surface characteristics of lithium batteries by Li-Mg Co-deposition and addition of HF acid in electrolyte. *Electrochimica Acta*, **53**, 2501-2506.
- [20] Stark, J.K., Ding, Y. and Kohl, P.A. (2011) Dendrite-free electrodeposition and reoxidation of lithium-sodium alloy for metal-anode battery. *Journal of the Electrochemical Society*, **158**, A1100-A1105.
- [21] Zhang, D.W., Zhang, S.Q., Jin, Y., Yi, T.H., Xie, S. and Chen, C.H. (2006) Li_2SnO_3 Derived Secondary Li-Sn Alloy Electrode for Lithium-Ion Batteries. *Journal of Alloys and Compounds*, **415**, 229-233.
- [22] Duan, B.C., Wang, W.K., Zhao, H.L., Wang, A.B., Wang, M.J., Yuan, K.G., Yu, Z.B. and Yang, Y.S. (2013) Li-B alloy as anode material for lithium/sulfur battery. *ECS Electrochemistry Letters*, **2**, A47-A51.
- [23] Yan, B., Yang, P.X., Zhao, Y.B., Zhang, J.Q. and An, M.Z. (2012) Electrocodeposition of lithium and copper from room temperature ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imid. *RSC Advances*, **2**, 12926-12931.
- [24] Lane, G.H., Best, A.S., MacFarlane, D.R., Hollenkamp, A.F. and Forsyth, M. (2010) An azo-spiro mixed ionic liquid electrolyte for lithium metal- LiFePO_4 batteries. *Journal of the Electrochemical Society*, **157**, A876-A884.
- [25] Peled, E., Golodnitsky, D., Ardel, G. and Eshkenazy, V. (1995) The SEI model-application to lithium-polymer electrolyte batteries. *Electrochimica Acta*, **40**, 2197-2204