

2013-04-28

## An Electrochemical Impedance Spectroscopic Study of CuF<sub>2</sub>/MoO<sub>3</sub>/C Cathode Composites

Yue-li SHI

Nan WU

Ming-fang SHEN

Jia-qun DONG

Quang-chao ZHUANG

*School of Materials Science and Engineering, China University of Mining & Technology, Xuzhou 221166, Jiangsu, China; zqc209@126.com*

Li JIANG

---

### Recommended Citation

Yue-li SHI, Nan WU, Ming-fang SHEN, Jia-qun DONG, Quang-chao ZHUANG, Li JIANG. An Electrochemical Impedance Spectroscopic Study of CuF<sub>2</sub>/MoO<sub>3</sub>/C Cathode Composites[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2013, 19(2): 155-163.

DOI: 10.61558/2993-074X.2108

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol19/iss2/6>

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.

文章编号:1006-3471(2013)02-0155-09

# CuF<sub>2</sub>/MoO<sub>3</sub>/C 复合正极的电化学阻抗谱研究

史月丽, 吴楠, 沈明芳, 董佳群, 庄全超\*, 江利

(中国矿业大学材料科学与工程学院锂离子电池实验室, 江苏 徐州 221116)

**摘要:** 采用球磨方法制备了 CuF<sub>2</sub>/MoO<sub>3</sub>/C 复合材料电极, 利用 X 射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)、透射电镜(TEM)、恒流充放电、循环伏安(CV)和电化学阻抗谱(EIS)等方法表征与观察复合材料的结构与形貌, 测试了电极的电化学性能。结果表明, 球磨 CuF<sub>2</sub> 和 MoO<sub>3</sub> 晶粒的尺寸为 200 ~ 300 nm。CuF<sub>2</sub>/MoO<sub>3</sub>/C 复合电极 10 mA·g<sup>-1</sup> 电流密度首次放电容量为 647 mAh·g<sup>-1</sup>, 但随之复合材料循环寿命迅速衰减。循环伏安曲线首次放电, 2.2 V 左右出现了一个还原峰, 第 2, 3 周期该还原峰电位升至 3.2 V 左右。CuF<sub>2</sub>/MoO<sub>3</sub>/C 复合电极的 Nyquist 图由高、中频区两个半圆串联和一条斜线组成。放电过程, 高频区半圆相应于锂离子扩散多层 SEI 膜, 还与电极材料与集流体的接触有关; 中频区半圆与 CuF<sub>2</sub> 和 MoO<sub>3</sub> 及 C 的肖特基接触有关; 低频区斜线反映扩散传递过程。CuF<sub>2</sub>/MoO<sub>3</sub>/C 电极电荷传递阻力较大, 这可能也是 CuF<sub>2</sub>/MoO<sub>3</sub>/C 电极容量较快衰减的原因。

**关键词:** CuF<sub>2</sub>/MoO<sub>3</sub>/C 复合材料; 转化反应; 电化学阻抗谱; 肖特基接触阻抗

**中图分类号:** TM912.9

**文献标识码:** A

目前, 商品化的锂离子电池正极, 一般采用层状 LiCoO<sub>2</sub>、尖晶石 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 和橄榄石 LiFePO<sub>4</sub> 等材料, 这些材料在脱嵌锂过程中 1 个 3d 金属只交换 1 个电子, 理论质量比容量较低, 如 LiCoO<sub>2</sub> 理论容量为 274 mAh·g<sup>-1</sup>, 实际容量只有 150 mAh·g<sup>-1</sup>, 不能满足日益增长的能量密度需求, 急需开发新正极材料<sup>[1-2]</sup>。

一些过渡金属化合物 M<sub>2</sub>X<sub>3</sub> (M = Co, Fe, Ni, Cu 等; X = F, O, S, N, P 等), 通过相转化反应(或连续的嵌脱、相转化反应两步骤)与锂发生多电子可逆氧化还原反应, 从而具有较高的理论容量 600 ~ 1000 mAh·g<sup>-1</sup><sup>[3-7]</sup>。其中过渡金属氟化物的工作电位较高, 适合于作为正极材料, 近年, 国内外的许多课题组开展此研究<sup>[8-11]</sup>。CuF<sub>2</sub> 是一种有潜力的正极材料, 它具有较高的理论电位 3.55 V, 据热力学计算有 528 mAh·g<sup>-1</sup> 比容量, 质量比能量 1874 Wh·kg<sup>-1</sup>, 体积比能量 7870 Wh·L<sup>-1</sup><sup>[12-13]</sup>。

然而如多数金属氟化物一样, CuF<sub>2</sub> 禁带较宽, 呈现电子绝缘体, 转化反应的动力不足, 可逆性较差。若与一些金属氧化物(如 NiO、MoO<sub>2</sub>、MoO<sub>3</sub>、VO<sub>2</sub>、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 和 CuO 等)制成混合导体(Mixed Conducting Matrices)可以提高 CuF<sub>2</sub> 复合材料的离子

传输性能<sup>[14]</sup>, 其中 MoO<sub>3</sub> 的离子电导率最大, 可达 1.5 × 10<sup>-4</sup> S·cm, 是理想的离子导体<sup>[15-16]</sup>。但 MoO<sub>3</sub> 电子电导率不高, 因此 CuF<sub>2</sub>/MoO<sub>3</sub> 混合导体的电导率仍十分有限, 若将 CuF<sub>2</sub>、MoO<sub>3</sub> 与炭黑复合, 既能充分利用 MoO<sub>3</sub> 的离子电导率, 又可提高复合材料的电子电导率。

本文通过球磨法制备了氟化铜-三氧化钼-炭黑复合材料(CuF<sub>2</sub>/MoO<sub>3</sub>/C), 运用 XRD、SEM、TEM 和恒流充放电表征、观察和测试 CuF<sub>2</sub>/MoO<sub>3</sub>/C 复合材料的结构、形貌和该电极电化学性能。运用电化学阻抗谱(EIS)研究氟化铜复合电极首次放电过程的阻抗谱特征, 探讨了阻抗谱的各时间常数归属及 CuF<sub>2</sub> 复合电极的反应机制。

## 1 实验

将 57%(by mass, 下同)CuF<sub>2</sub>(Alfa Aesar, 99.5%)、23% MoO<sub>3</sub>(Alfa Aesar, USA, 96%) 和 11% 炭黑(99.6%) 在 80 °C 真空干燥箱里干燥 12 h, 在氩气手套箱里装入球磨罐中密封, 以 500 r·min<sup>-1</sup> 的转速高能球磨 3 h, 制得 CuF<sub>2</sub>/MoO<sub>3</sub>/C 复合材料。

将 9% 聚偏二氟乙烯-六氟丙烯(PVDF-HFP)粘合剂(Kynar HSV900, Elf-atochem, USA)干燥 12 h 后, 溶于 NMP(N-Methyl-2-pyrrolidinone, Alfa Aesar)

中,与  $\text{CuF}_2/\text{MoO}_3/\text{C}$  复合材料混合在  $500 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$  的球磨机球磨 1 h,制成浆料,涂覆在集流体 Al 箔上,鼓风机干燥箱里干燥 12 h 后,  $120^\circ\text{C}$  真空干燥箱干燥 12 h,移入手套箱中备用。

使用荷兰 Philip 公司生产的 Panalytical X'Pert 型粉末 X 射线衍射仪测试样品,石墨单色器, Cu 靶,  $K_\alpha$  射线,  $\lambda = 0.154\ 056 \text{ nm}$ ,管电压 40 kV,管电流 30 mA,扫描速率  $8^\circ\cdot\text{min}^{-1}$ ,步宽  $0.01^\circ$ ,扫描范围  $2\theta = 10^\circ \sim 70^\circ$ 。英国 Oxford Instrument 公司的 LEO1530 型场发射电子显微镜 (SEM) 和 JEM-2010FEF 型透射电子显微镜 (TEM) 观察样品形貌。

2032 扣式电池:以  $\text{CuF}_2/\text{MoO}_3/\text{C}$  复合电极、金属锂对电极,在  $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{LiPF}_6\text{-EC}$  (碳酸乙烯酯):DMC (碳酸二甲酯) (by volume, 1:1) 电解液中组装成电池,使用新威电池检测系统测试电池性能。

使用 CHI660C 电化学工作站 (上海辰华仪器有限公司),在三电极电解池体系 ( $\text{CuF}_2/\text{MoO}_3/\text{C}$  复合材料工作电极,金属锂片为参比和辅助电极) 测试 EIS 谱图。频率范围为  $10^5 \sim 10^2 \text{ Hz}$ ,交流信号振幅 5 mV,电压范围 1.0 ~ 4.0 V。电极在待测极化电位下恒定 1 h。实验测阻抗数据用 Zview 软件进行拟合。循环伏安测试电位范围 1.0 ~ 4.0 V,电位扫描速率  $0.1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 。

## 2 结果与分析

### 2.1 X 射线衍射 (XRD) 分析

图 1 为商品化  $\text{CuF}_2$  与  $\text{MoO}_3$  及导电剂炭黑球

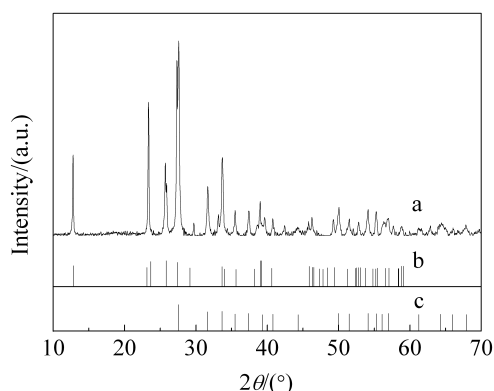


图 1  $\text{CuF}_2/\text{MoO}_3/\text{C}$  复合材料的 XRD 谱图 (a)、PDF# 47-1320 ( $\text{MoO}_3$  标准谱图) (b) 和 PDF# 42-1244 ( $\text{CuF}_2$  标准谱图) (c)

Fig. 1 XRD patterns of  $\text{CuF}_2/\text{MoO}_3/\text{C}$  composite (a), standard  $\text{MoO}_3$  (PDF# 47-1320) (b) and standard  $\text{CuF}_2$  (PDF# 42-1244) (c)

磨的 XRD 谱图。PDF#42-1244 ( $\text{CuF}_2$  标准谱线)与  $\text{CuF}_2/\text{MoO}_3/\text{C}$  复合材料的谱线对比,可以看出,  $\text{CuF}_2/\text{MoO}_3/\text{C}$  复合材料的 XRD 谱图除了出现  $\text{MoO}_3$  峰外,二者的特征峰基本上没有明显的区别,说明高能球磨并没有改变活性物质或者生成新的化学键,  $\text{CuF}_2/\text{MoO}_3/\text{C}$  材料的  $\text{CuF}_2$  与  $\text{MoO}_3$  和 C 仅为一种简单的物理复合。

### 2.2 SEM 和 TEM 照片

图 2 是球磨 3h 商品化  $\text{CuF}_2$  与  $\text{MoO}_3$ 、炭黑的电镜照片。图 2A 可以看出球磨后颗粒大小较均匀,图 2B 中衬度较大的是  $\text{CuF}_2$  和  $\text{MoO}_3$ ,后者呈长条形,衬度较小的是炭黑。从图 2 中可以看出,球磨后  $\text{CuF}_2$  和  $\text{MoO}_3$  晶粒的尺寸为  $200 \sim 300 \text{ nm}$  左右,炭黑的颗粒尺寸在  $50 \sim 100 \text{ nm}$  左右。

### 2.3 充放电实验结果

图 3A 为商品化  $\text{MoO}_3$  的充放电曲线,由此可以发现  $\text{MoO}_3$  在 2.5 V 附近具有良好的脱嵌锂性

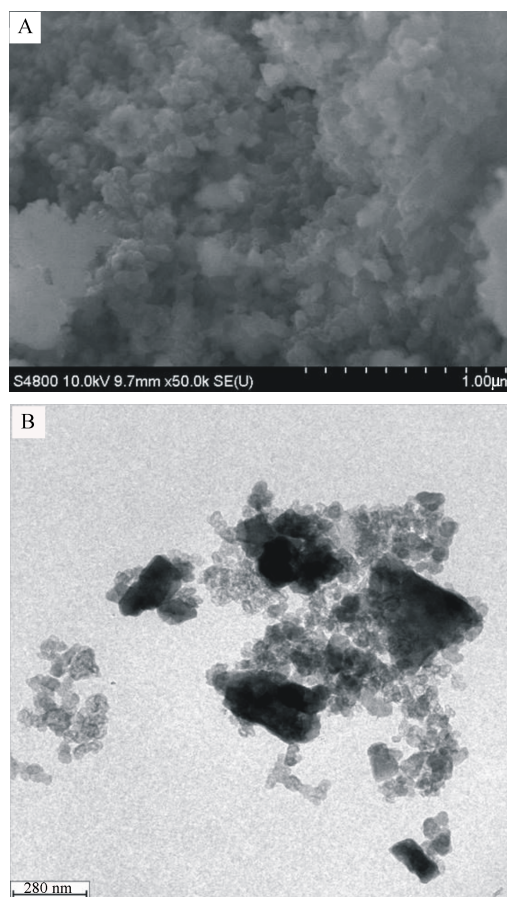


图 2  $\text{CuF}_2$  与  $\text{MoO}_3$ 、炭黑球磨 3 h 后的 SEM 图片 (A) 和 TEM 照片 (B)

Fig. 2 SEM (A) and TEM (B) images of  $\text{CuF}_2/\text{MoO}_3/\text{C}$  composites prepared by ball milling for 3 h

能. 对于  $\text{CuF}_2/\text{MoO}_3/\text{C}$  复合材料而言,  $\text{MoO}_3$  则可以有效阻隔  $\text{CuF}_2$  与电解液接触, 又能较好地传导锂离子.

图 3B、C 是  $\text{CuF}_2/\text{MoO}_3/\text{C}$  复合正极材料以电流密度  $10 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 、电压  $1.0 \sim 4.0 \text{ V}$  范围的充放电曲线和循环性能曲线. 放电曲线首周在  $2.8 \sim 2.0 \text{ V}$  左右出现了一个较大的放电平台, 对应于  $\text{MoO}_3$  的嵌锂过程和  $\text{CuF}_2$  的分解过程<sup>[12]</sup>. 从循环性能曲线可以明显看出,  $\text{CuF}_2/\text{MoO}_3/\text{C}$  正极材料首次放电容量为  $647 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 超过  $\text{CuF}_2$  的理论容量 ( $528 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ) 和  $\text{MoO}_3$  的理论容量 ( $372 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ), 但随后迅速衰减. 这可能是由于  $\text{CuF}_2$  表面生成了一层钝化膜 (SEI 膜) 的缘故, 损失了部分的溶剂化  $\text{Li}^+$ <sup>[18]</sup>. 另外, 首次放电产物  $\text{LiF}$  自身的电化学活性很差, 在逆向充电反应中并没有完全转化也是其容量衰减的重要原因. 本文将在电化学阻抗谱 (EIS) 研究中对其做进一步的探讨.

## 2.4 循环伏安研究结果

图 4 为  $\text{CuF}_2/\text{MoO}_3/\text{C}$  复合正极材料在玻璃三电极模拟电池中的前 3 周电化学循环伏安曲线. 从图中可以观察到首次放电时,  $2.2 \text{ V}$  左右出现了一个还原峰, 且峰型较宽, 对应于  $2.0 \sim 2.8 \text{ V}$  的放电平台<sup>[14]</sup>, 即  $\text{Li}^+$  嵌入到  $\text{CuF}_2$  基体中, 将  $\text{Cu}$  置换出来, 形成纳米  $\text{Cu}$  颗粒, 并生成  $\text{LiF}$  和锂离子嵌入  $\text{MoO}_3$  的过程. 第 2 周和第 3 周在  $3.2 \text{ V}$  和  $2.55 \text{ V}$  左右出现还原峰,  $3.2 \text{ V}$  的还原峰接近  $\text{CuF}_2$  的理论工作电压  $3.55 \text{ V}$ , 而  $2.55 \text{ V}$  还原峰对应于  $\text{MoO}_3$  的放电平台.

首次充电过程中  $2.6 \text{ V}$  左右出现了一个氧化峰, 对应于  $\text{Cu}^0$  转变为  $\text{Cu}^{2+}$ , 置换出  $\text{Li}^+$  的过程和锂离子从  $\text{MoO}_3$  中脱出的过程. 在第 2、3 周的循环过程中, 在  $2.6 \text{ V}$ 、 $2.8 \text{ V}$  出现了氧化峰, 对应于锂离子从  $\text{MoO}_3$  中脱出的过程, 在  $3.6 \text{ V}$  附近出现峰值最大的氧化峰, 表明此时  $\text{CuF}_2$  大量生成.

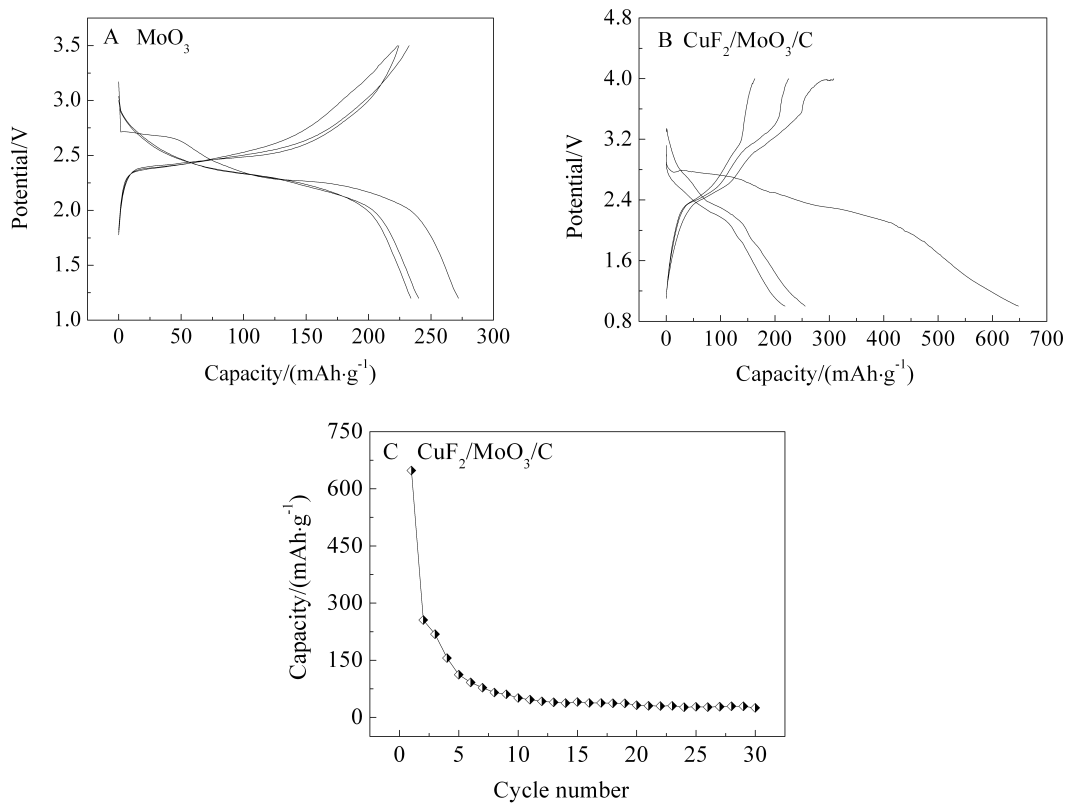


图 3  $\text{MoO}_3$  电极(A)和  $\text{CuF}_2/\text{MoO}_3/\text{C}$  复合材料电极(B)前 3 周的充放电曲线, 以及  $\text{CuF}_2/\text{MoO}_3/\text{C}$  复合材料电极的循环性能曲线(C) (电流密度为  $10 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ , 电压范围为  $1.0 \sim 4.0 \text{ V}$ )

Fig. 3 The first three-cycle discharge/charge profiles of  $\text{MoO}_3$  electrode (A) and  $\text{CuF}_2/\text{MoO}_3/\text{C}$  electrode (B), and the cycle performance of  $\text{CuF}_2/\text{MoO}_3/\text{C}$  electrode (C) (the current density is  $10 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ , the range of voltage is  $1.0 \sim 4.0 \text{ V}$ )

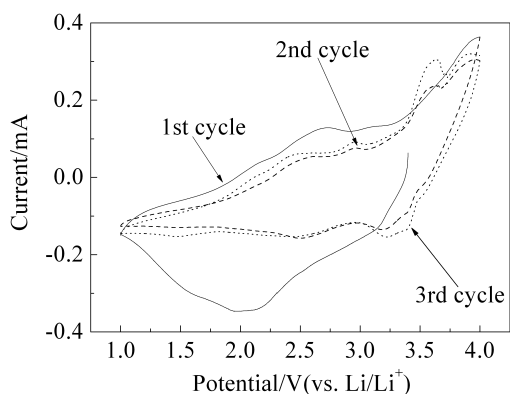


图 4  $\text{CuF}_2/\text{MoO}_3/\text{C}$  复合材料在玻璃三电极模拟电池中的 CV 曲线,扫描速率为  $0.1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ,电压范围为  $1.0\sim 4.0 \text{ V}$   
 Fig. 4 CV curves of  $\text{CuF}_2/\text{MoO}_3/\text{C}$  composite materials in glass three electrode simulation battery, the scan rate is  $0.1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  with voltage range of  $1.0\sim 4.0 \text{ V}$

### 2.5 电化学阻抗谱图特征

1)  $\text{CuF}_2/\text{MoO}_3/\text{C}$  复合材料电极首次放电、充电过程中的电化学阻抗谱图(EIS)

图 5 和图 6 是  $\text{CuF}_2/\text{MoO}_3/\text{C}$  复合电极在首次放电和充电过程中不同电位下的 Nyquist 图. 从图 5 可以看出, 在开路电位  $3.5 \text{ V}$  时, EIS 的 Nyquist 图在整个测试频率范围内由三部分组成, 即高频区域半圆(HFA)、中频区域半圆(MFA)和低频区域一段斜线.

锂离子在嵌合物电极中的脱出和嵌入过程的典型的 EIS 谱包括以下几个部分: (1) 超高频区域 ( $10 \text{ kHz}$  以上), 与锂离子和电子通过电解液、多孔隔膜、导线、活性材料颗粒等输运有关的欧姆电阻,

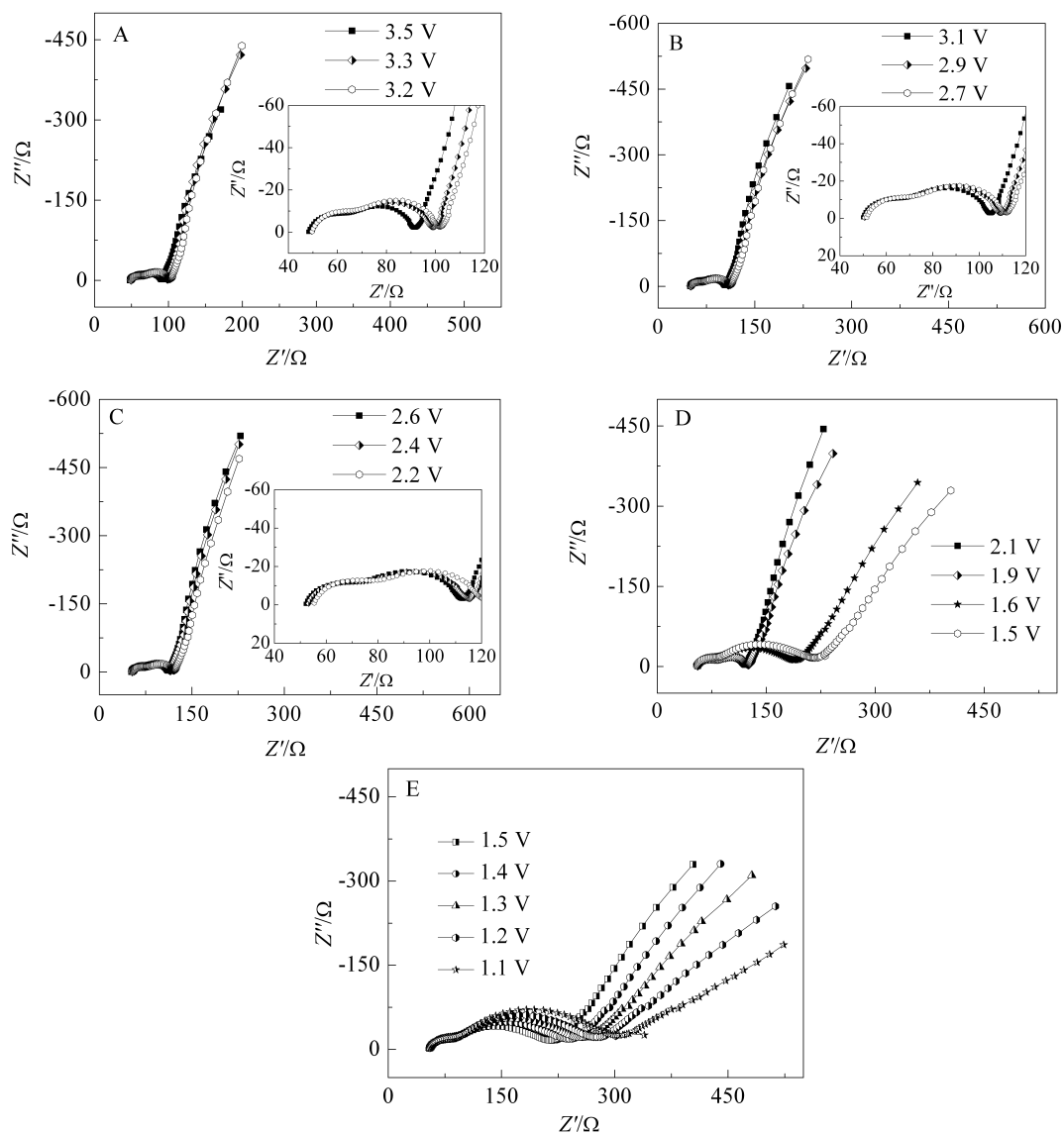


图 5  $\text{CuF}_2/\text{MoO}_3/\text{C}$  电极首次放电时在电位  $3.5\sim 1.1 \text{ V}$  的 Nyquist 图

Fig. 5 Nyquist diagrams of  $\text{CuF}_2/\text{MoO}_3/\text{C}$  electrodes in the first discharge at the potentials of  $3.5\sim 1.1 \text{ V}$

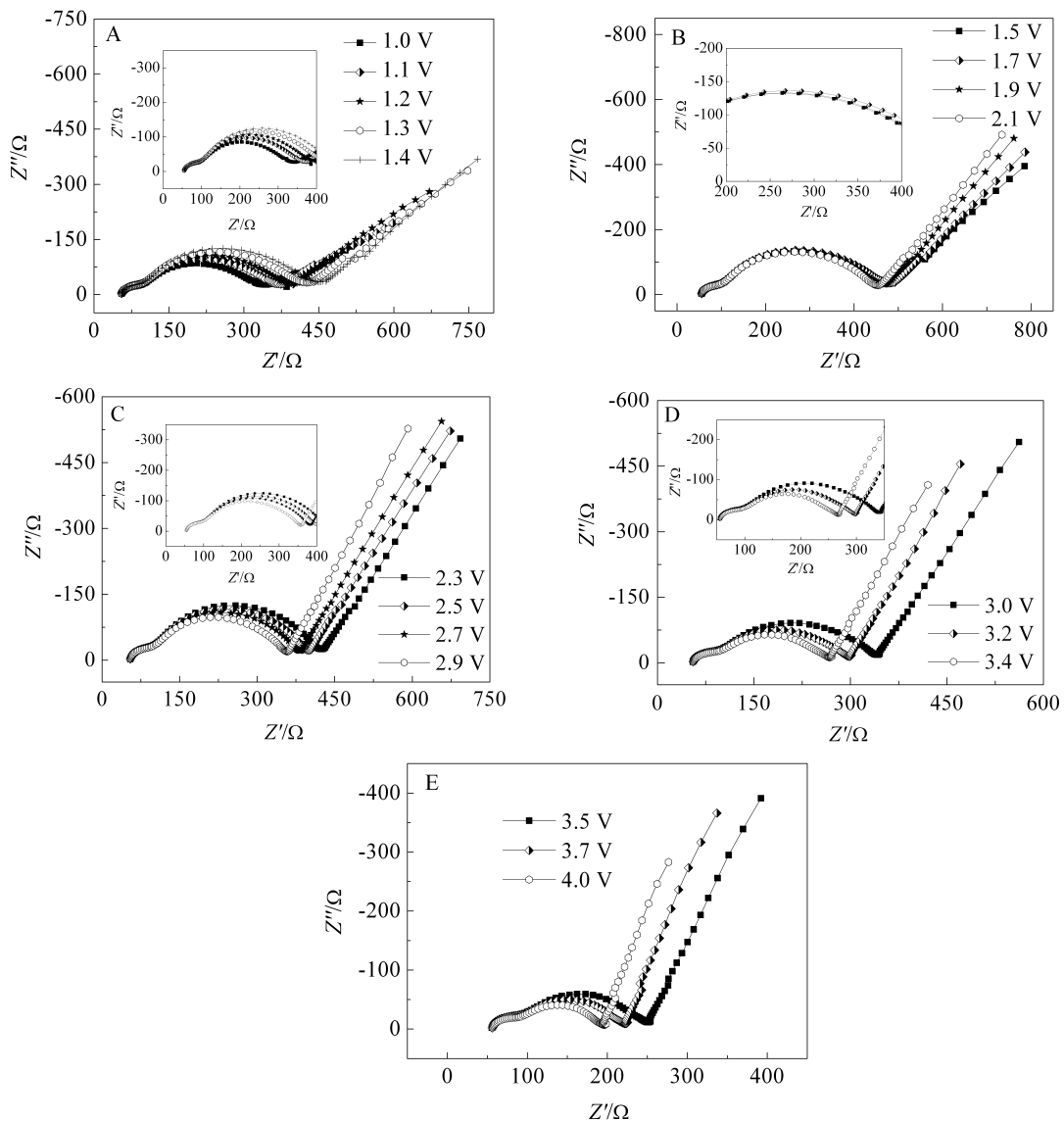


图 6 CuF<sub>2</sub>/MoO<sub>3</sub>/C 电极首次充电时在电位 1.0 ~ 4.0 V 的 Nyquist 图

Fig. 6 Nyquist diagrams of CuF<sub>2</sub>/MoO<sub>3</sub>/C electrodes in the first charge at the potentials of 1.0 ~ 4.0 V

在 EIS 谱上表现为 1 个点; (2) 高频区域, 与锂离子通过 SEI 膜的扩散迁移有关的一个半圆; (3) 中频区域, 与电荷传递过程相关的一个半圆; (4) 低频区域, 与锂离子在活性材料颗粒内部的固体扩散过程相关的一条斜线, 此过程可用一个描述扩散的 Warburg 阻抗  $Z_w$  表示。

如果活性材料的导电性较差, 电子在活性材料颗粒内部的运输步骤将是关键步骤之一, 在 EIS 谱图中, 中频区域会出现与活性材料的电子电导率相关的半圆。但是大多数金属氟化物由于禁带较宽, 是绝缘体, 球磨并不能提高氟化物本身的电子电导率, 因此电子在活性材料颗粒内部的运输是不可能

的。电子在 CuF<sub>2</sub>/MoO<sub>3</sub>/C 复合材料电极的运输应包含以下步骤: (1) 电子首先通过导电剂运输到导电剂与活性材料的接合处; (2) 电子跃迁到在 CuF<sub>2</sub> 的导带。电化学反应仅仅可能发生在导电剂与活性材料的接合处, 因此导电剂与活性材料的接触是一个比较重要的问题。根据相关文献所述<sup>[9]</sup>, 当导体与半导体接触时, 会形成肖特基接触, 并阻碍电子运动。作者在对 NiF<sub>2</sub>/C 复合材料的阻抗谱研究<sup>[20]</sup>时发现了中频区半圆为 NiF<sub>2</sub> 和导体 C 之间的肖特基接触相关的半圆。本研究与 NiF<sub>2</sub> 的结果基本吻合, 考虑到金属氟化物的相似性质如电子绝缘性和较低的离子传导性以及多孔电极的复杂性, 本文中的中

频区半圆也可能由  $\text{CuF}_2$  和导电剂的接触阻抗引起。

另外, 高频区半圆在开路电位 3.5 V 就出现, 可能的原因是 SEI 膜在电极和电解液接触时, 通过自发反应形成, 自发反应有助于防止电解液进一步的分解, 这个现象与  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  和  $\text{LiCoO}_2$  电极类似<sup>[21]</sup>。Chang<sup>[22]</sup>的研究表明高频区域的半圆也可能与电极/集流体的接触有关。因此, 高频区半圆可能不仅与锂离子通过 SEI 膜有关, 还可能与  $\text{CuF}_2/\text{MoO}_3/\text{C}$  复合电极和集流体的接触有关。由于电极/集流体的接触阻抗在充放电过程中变化很小, 因此高频区半圆的变化应主要归结为 SEI 膜的变化。

### 2) 等效电路的选取

根据  $\text{CuF}_2/\text{MoO}_3/\text{C}$  电极的 EIS 基本特征两个相连半圆和一条直线, 用 Z-view 软件对不同电位下的 EIS 进行拟合。每一个半圆用一个电阻  $R$  和一个恒相角元件(CPE) $Q$  的并联表示, 其中  $R_s$  为欧姆电阻,  $R_1, R_2$  和恒相角元件 (CPE)  $Q_1, Q_2, Q_3$  分别代表高频半圆 HFA、中频区半圆 MFA 和低频直线相关的电阻和电容, CPE 能够表征复合电极的非理想行为 (材料的多孔性、电极表面的粗糙度)。CPE 的导纳响应表达式如下:

$$Y = Y_0 \omega^n \cos\left(\frac{n\pi}{2}\right) + jY_0 \omega^n \sin\left(\frac{n\pi}{2}\right) \quad (1)$$

其中  $\omega$  为角频率,  $j$  为虚数单位 -1。当  $n = 0$  时, CPE 相当于一个电阻; 当  $n = 1$ , CPE 相当于一个电容。在本研究中, 当  $0.5 < n < 1$  时,  $Y_0$  被当作一个假电容。

利用图 7 中的等效电路, 作者对实验中首次放电、充电过程中得出的不同电位下的 EIS 进行了拟合, 典型的拟合结果如图 8 所示。可以看出拟合曲线和实验曲线能够较好地重叠。拟合得到的等效电路的各个参数值见表 1, 拟合参数值的相对标准偏差基本不超过 15%, 说明作者选择的电路模型与实际情况吻合很好, 拟合所得数据可靠。

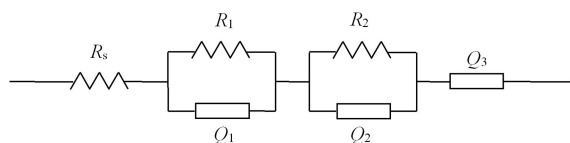


图 7  $\text{CuF}_2/\text{MoO}_3/\text{C}$  复合电极的 EIS 等效电路

Fig. 7 Equivalent circuit proposed for fitting impedance spectra of  $\text{CuF}_2/\text{MoO}_3/\text{C}$  electrode

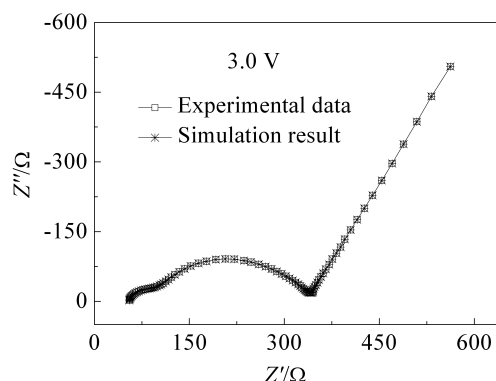


图 8  $\text{CuF}_2/\text{MoO}_3/\text{C}$  电极充电过程中 3.0 V 时 EIS 实验数据与等效电路模拟结果

Fig. 8 EIS experimental data and simulation results fitted by equivalent circuit of  $\text{CuF}_2/\text{MoO}_3/\text{C}$  electrode during the charge process at 3.0 V

表 1  $\text{CuF}_2/\text{MoO}_3/\text{C}$  电极充电过程中 3.0 V 时 EIS 拟合的等效电路参数

Tab. 1 EIS parameters fitted by equivalent circuit of  $\text{CuF}_2/\text{MoO}_3/\text{C}$  electrode during the charge process at 3.0 V

Parameter	Value	Uncertainty/%
$R_s/\Omega$	55.54	0.47
$R_1/\Omega$	36.0	2.97
$Q_1-Y_0/F$	$6.9 \times 10^{-7}$	15.70
$Q_1-n$	1.0	1.55
$R_2/\Omega$	244.8	0.57
$Q_2-Y_0/F$	$1.9 \times 10^{-5}$	3.07
$Q_2-n$	0.8	0.66
$Q_3-Y_0/F$	0.01	0.83
$Q_3-n$	0.7	0.44

### 3) 各频率区数值分析

图 9 是为  $\text{CuF}_2/\text{MoO}_3/\text{C}$  电极在首次放/充电过程  $R_1$  和  $R_2$  随电极电位变化的数值分析。从图可以看出, 放电过程,  $R_1$  数值从 3.5 V 到 1.8 V 缓慢增加, 1.7 V 以后增加较快, 其值变化范围在 22.0 ~ 34.1 ~ 62.1  $\Omega$ 。据上述分析, 高频区半圆可能与电极和集流体的接触以及 SEI 膜相关。从开路电位至 1.7 V 左右, 高频区半圆(HFS)变化不明显。而当电位下降至 1.7 V 后,  $R_1$  迅速增大, 说明此时电解质的分解促使 SEI 膜在活性物质表面迅速生长。

充电过程, 从 1.0 V 至 1.7 V,  $R_1$  数值呈缓慢增加的趋势, 1.7 V 以后  $R_1$  数值开始下降, 直到 4.0 V, 其值变化范围在 71.7 ~ 81.7 ~ 50.9  $\Omega$ , 说明在较

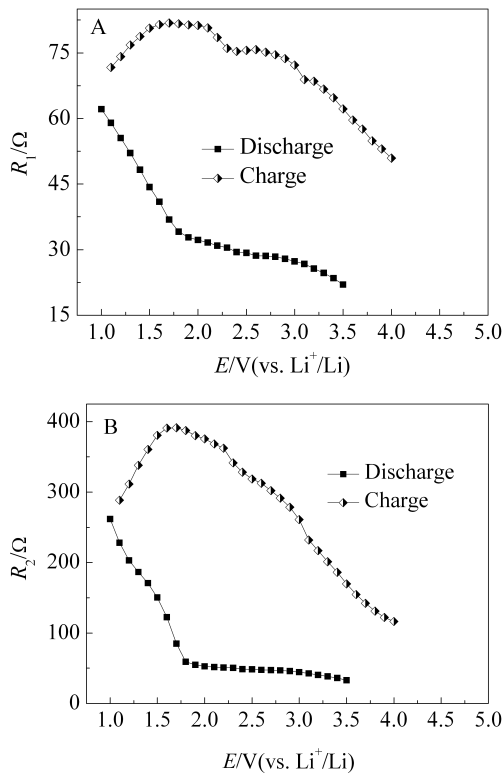


图 9 CuF<sub>2</sub>/MoO<sub>3</sub>/C 电极首次充放电过程中高-中频率阻抗 R<sub>1</sub>(A)和 R<sub>2</sub>(B)与电位 E 的关系曲线  
Fig. 9 High-middle frequency impedances R<sub>1</sub>(A) and R<sub>2</sub>(B) of CuF<sub>2</sub>/MoO<sub>3</sub>/C electrode as a function of electrode potential E diagram during the first charge-discharge process

高电位下,SEI 膜发生分解,同样这与基于转换反应的 BiF<sub>3</sub> 电极和 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 电极的研究结果一致<sup>[23-24]</sup>. Li 课题组通过研究认为这种电极的 SEI 膜较厚(30 ~ 90 nm),在充放电过程中能可逆地生成/分解,对电极的循环性能造成影响<sup>[25]</sup>.

R<sub>2</sub> 的变化规律与 R<sub>1</sub> 基本一致,但数值相差较大. 放电过程从 3.5 V 降至 1.8 V,R<sub>2</sub> 数值缓慢增加,1.7 V 后增加较快,值变化范围在 33.0 ~ 58.9 ~ 261.9 Ω. 充电过程从 1.0 V 到 1.7 V,R<sub>2</sub> 数值呈缓慢增加的趋势,1.7 V 后 R<sub>2</sub> 数值开始下降,直到 4.0 V,其值变化范围在 288.7 ~ 391.3 ~ 116.4 Ω.

据上述分析,CuF<sub>2</sub>/MoO<sub>3</sub>/C 电极 EIS 谱图的中频区半圆,可能属导体-半导体(或绝缘体)的肖特基接触阻抗. 据热电子发射理论,肖特基接触的电势可表示为<sup>[19]</sup>:

$$I = AA^*T^2 \exp\left(-\frac{q\phi_B}{kT}\right) \left[\exp\left(\frac{qV}{nkT}\right) - 1\right] \quad (2)$$

式中, A 为肖特基接触面积,  $A^* = \frac{4\pi qm^*k^2}{h^3}$  为热电

子发射的有效理查逊常数,  $q\phi_B$  为势垒高度,  $k$  为玻耳兹曼常数,  $T$  为绝对温度,  $V$  为外加偏置电压(导体端高电势为正),  $n$  理想因子. 又据欧姆电阻的微分形式:  $R = \left(\frac{dI}{dV}\right)^{-1}$ , 可得到如下关系:

$$R = \left[AA^*T^2 \frac{q}{nkT} \exp\left(-\frac{q\phi_B}{kT}\right)\right]^{-1} \exp\left(-\frac{qV}{nkT}\right) \quad (3)$$

当相互接触的导体和绝缘体没有变化时,因外置偏压较小,可认为  $A^*$  和  $\phi_B$  不变. 则(3)式可改为:

$$R = C \exp\left(-\frac{qV}{nkT}\right) \quad (4)$$

式中,  $C = \left[AA^*T^2 \frac{q}{nkT} \exp\left(-\frac{q\phi_B}{kT}\right)\right]^{-1}$  (常数). 再由(4)式取对数,即得:

$$\ln R = \ln C - \frac{qV}{nkT} \quad (5)$$

即接触电阻的自然对数与外加偏置电位呈线性关系.

图 10 是 CuF<sub>2</sub>/MoO<sub>3</sub>/C 电极放电过程 lnR<sub>2</sub>-E 曲线及其线性拟合. 由图可看出在 3.5 ~ 1.8 V 和 1.7 ~ 1.0 V 两个区间, 电位与 lnR<sub>2</sub> 呈直线关系, 两个电位区间的直线斜率差别较大. 以 1.7 V 为转折点, 此时转换反应已发生, 电极内部的接触已发生变化.

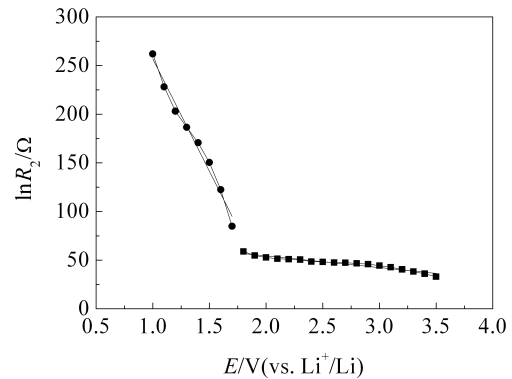


图 10 电位 3.5 ~ 1.1 V 时 CuF<sub>2</sub>/MoO<sub>3</sub>/C 电极首次放电的 lnR<sub>2</sub>-E 曲线及其线性拟合值  
Fig. 10 The lnR<sub>2</sub>-E plot and linear fitting value of CuF<sub>2</sub>/MoO<sub>3</sub>/C electrode during the first discharge at 3.5 ~ 1.1 V

CuF<sub>2</sub>/MoO<sub>3</sub>/C 电极 EIS 谱的低频区斜线,在整个放电过程中没有明显的变化. NiF<sub>2</sub>/C 复合电极低频区斜线底部在 1.65 ~ 1.55 V 会弯曲呈半圆. 其斜线主要由锂离子在电极材料扩散造成,本图并没有



发现与电荷传递相关的半圆,此大曲率圆弧极有可能是电荷传递电阻与双电层电容引起的.说明  $\text{CuF}_2/\text{MoO}_3/\text{C}$  电极电荷传递阻力较大,这可能也是  $\text{CuF}_2/\text{MoO}_3/\text{C}$  电极容量较快衰减的原因. Wang<sup>[26]</sup>等研究  $\text{CuF}_2/\text{C}$  复合材料发现,  $\text{CuF}_2$  与 Li 转换反应生成 Cu 与 LiF,而生成的 Cu 不连续,不能有效地传递电子致使其可逆性变差.

### 3 结 论

通过高能球磨制备了  $\text{CuF}_2/\text{MoO}_3/\text{C}$  复合电极,首次放电容量为  $647 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ,但其循环性能不佳.  $\text{CuF}_2/\text{MoO}_3/\text{C}$  复合电极的电化学阻抗谱图的典型特征为高频区半圆及中频半圆串接,相应于电极材料与集流体的接触和锂离子迁移电极表面 SEI 膜的过程及  $\text{CuF}_2$  和  $\text{MoO}_3$  及 C 的肖特基接触阻力. 低频区斜线即为反应电荷扩散传递. 引入  $\text{MoO}_3$  后一定程度上提高了  $\text{CuF}_2/\text{MoO}_3/\text{C}$  复合材料的导电性能,有效地减小了电极极化. 但反应过程电荷传递阻力仍十分巨大,对减缓反应产物电化学失活的效果仍然不佳.

### 参考文献(References):

- [1] Yamakawa N, Jiang M, Key B, et al. Identifying the local structures formed during lithiation of the conversion material, iron fluoride, in a Li ion battery: A solid-state NMR, X-ray diffraction, and pair distribution function analysis study[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131(30):10525-10536.
- [2] Goodenough J B, Kim Y. Challenges for rechargeable Li batteries[J]. *Chemistry of Materials*, 2010, 22(3), 587-603.
- [3] Bervas M, Badway F, Amatucci G G, et al. Bismuth fluoride nanocomposite as a positive electrode material for rechargeable lithium batteries[J]. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2005, 8(4): A179-A183.
- [4] Kim H, Seo D H, Kim H, et al. Multicomponent effects on the crystal structures and electrochemical properties of spinel-structured  $\text{M}_3\text{O}_4$  ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}$ ) anodes in lithium rechargeable batteries[J]. *Chemistry of Materials*, 2012, 24(4): 720-725.
- [5] Poizot P, Laruelle S, Grugeon S, et al. Rationalization of the low-potential reactivity of 3d-metal-based inorganic compounds toward Li[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2002, 149(9): A1212-A1217.
- [6] Shu J, Shui M, Huang F T, et al. A new look at lithium cobalt oxide in a broad voltage range for lithium-ion batteries [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 114(7): 3323-3328.
- [7] Xiao J, Choi D, Cosimbescu L, et al. Exfoliated  $\text{MoS}_2$  nanocomposite as an anode material for lithium ion batteries[J]. *Chemistry of Materials*, 2010, 22(16): 4522-4524.
- [8] Badway F, Pereira N, Cosandey F, et al. Carbon-metal fluoride nanocomposites structure and electrochemistry of  $\text{FeF}_3 \cdot \text{C}$  [J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2003, 150(9): A1209-A1218.
- [9] Li T, Li L, Cao Y L, et al. Reversible three-electron redox behaviors of  $\text{FeF}_3$  nanocrystals as high-capacity cathode-active materials for Li-ion batteries[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 114(7): 3190-3195.
- [10] Liu P, Vajo J J, Wang J S, et al. Thermodynamics and kinetics of the Li/ $\text{FeF}_3$  reaction by electrochemical analysis [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116(10): 6467-6473.
- [11] Liu L, Zhou M, Wang X Y, et al. Synthesis and electrochemical performance of spherical  $\text{FeF}_3/\text{ACMB}$  composite as cathode material for lithium-ion batteries [J]. *Journal of Materials Science*, 2012, 47(4): 1819-1824.
- [12] Mansour A N, Badway F, Yoon W S, et al. *In situ* X-ray absorption spectroscopic investigation of the electrochemical conversion reactions of  $\text{CuF}_2\text{-MoO}_3$  nanocomposite [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2010, 183(12): 3029-3038.
- [13] Cui Y H, Xue M Z, Zhou Y N, et al. The investigation on electrochemical reaction mechanism of  $\text{CuF}_2$  thin film with lithium[J]. *Electrochimica Acta*, 2011, 56(5): 2328-2335.
- [14] Badway F, Mansour A N, Pereira N, et al. Structure and electrochemistry of copper fluoride nanocomposites utilizing mixed conducting matrices[J]. *Chemistry of Materials*, 2007, 19(17): 4129-4141.
- [15] Chernova N A, Roppolo M, Dillon A C, et al. Layered vanadium and molybdenum oxides: Batteries and electrochromics[J]. *Journal of Materials Science*, 2009, 19(17): 2526-2552.
- [16] Kumagai N, Kumagai N, Tanno K. Electrochemical characteristics and structural changes of molybdenum trioxide hydrates as cathode materials for lithium batteries[J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 1988, 18(6): 857-862.
- [17] Jean-Marcel A, Joze M, Stane P, et al. On the interpretation of measured impedance spectra of insertion cathodes for lithium-ion batteries[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2010, 157(11): A1218-A1228.
- [18] Yamakawa N, Jiang M, Grey C P, et al. Investigation of the conversion reaction mechanisms for binary copper(II)

- compounds by solid-state NMR Spectroscopy and X-ray Diffraction [J]. *Chemistry of Materials*, 2009, 21(14): 3162-3176.
- [19] Sze S M. *Physics of semiconductor devices*[M]. 2nd ed. New Jersey: Wiley, 1981.
- [20] Shi Y L, Shen M F, Xu S D, et al. Electrochemical impedance spectroscopic study of the electronic and ionic transport properties of  $\text{NiF}_2/\text{C}$  composites[J]. *International Journal of Electrochemical Science*, 2011, 6(8): 3399-3415
- [21] Ostrovskii D, Ronci F, Scrosati B, et al. Reactivity of lithium battery electrode materials toward non-aqueous electrolytes: Spontaneous reactions at the electrode-electrolyte interface investigated by FTIR[J]. *Journal of Power Sources*, 2001, 103(1): 10-17.
- [22] Chang Y C, Sohn H J. Electrochemical impedance analysis for lithium ion intercalation into graphitized carbons [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2000, 147(1): 50-58.
- [23] Gmitter A J, Badway F, Rangan S, et al. Formation, dynamics, and implication of solid electrolyte interphase in high voltage reversible conversion fluoride nanocomposites [J]. *Journal of Materials Science*, 2010, 20(20): 4149-4161.
- [24] Hu J, Li H, Huang X J.  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -based anode materials for Li-ion batteries[J]. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2005, 8(1): A66-A69.
- [25] Hu J, Li H, Huang X J, et al. Improve the electrochemical performances of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  anode for lithium ion batteries[J]. *Solid State Ionics*, 2006, 177(26/32): 2791-2799.
- [26] Wang F, Robert R, Chernova N A, et al. Conversion reaction mechanisms in lithium ion batteries: Study of the binary metal fluoride electrodes[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133(46):18828-18836.

## An Electrochemical Impedance Spectroscopic Study of $\text{CuF}_2/\text{MoO}_3/\text{C}$ Cathode Composites

SHI Yue-li, WU Nan, SHEN Ming-fang, DONG Jia-qun, ZHUANG Quan-chao, JIANG Li  
(*School of Materials Science and Engineering, China University of Mining & Technology, Xuzhou 221166, Jiangsu, China*)

**Abstract:** Composite electrode of  $\text{CuF}_2/\text{MoO}_3/\text{C}$  was fabricated through high energy mechanical milling. The properties of  $\text{CuF}_2/\text{MoO}_3/\text{C}$  were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), high resolution transmission electron microscopy (TEM), galvanostatic charge-discharge measurements, cyclic voltammetry (CV) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The results showed that the grain sizes of  $\text{CuF}_2$  and  $\text{MoO}_3$  after milling were 200 ~ 300 nm, and the initial discharge capacity of  $\text{CuF}_2/\text{MoO}_3/\text{C}$  was  $647 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  at room temperature and at a current density of  $10 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ . However, the capacity decayed rapidly in the next cycles. CV curves showed one reduction peak at 2.2 V in the first cycle another one at 3.2 V in the following cycles. The Nyquist diagram of  $\text{CuF}_2/\text{MoO}_3/\text{C}$  electrode consisted of two semicircles and one line. During the discharge process, the high frequency semicircle (HFS) may be associated with not only the  $\text{Li}^+$  migration through the SEI film but also contact resistance between the  $\text{CuF}_2/\text{MoO}_3/\text{C}$  composites and the current collector. The middle frequency semicircle (MFS) should be related to the Schottky contact between  $\text{CuF}_2$  and conductive agents, which may be the important feature of such composites materials with big band gap. Besides the low frequency line may be related to the charge transfer step. A very large value of charge transfer resistance for the  $\text{CuF}_2/\text{MoO}_3/\text{C}$  may induce the rapid decay in capacity.

**Key words:**  $\text{CuF}_2/\text{MoO}_3/\text{C}$  composite electrode; conversion reactions; electrochemical impedance spectra; Schottky contact impedance