

特约专栏

# 新型复合氟化碳正极材料的制备及其 电化学性能研究

林锦芳, 李琦旻

(惠州亿纬锂能股份有限公司, 广东 惠州 516000)

**摘要:** 锂/氟化碳电池具有高达  $2180 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$  的理论能量密度, 但因氟化碳正极材料导电性差、振实密度低, 导致该材料在电池应用中存在容量发挥率低的问题。前期研究表明, 氟化碳材料颗粒尺寸、比表面积及氟化度等理化性质对其电子导电性和容量发挥率有显著影响。在研究了分级氟化碳材料微观形貌、比表面积及粒径的基础上, 使用物理研磨分散方法制备了新型复合分级氟化碳正极材料。通过调控分级氟化碳材料的质量比例, 研究了复合氟化碳正极材料的形貌、极片结构及电化学作用机理, 并进一步对比了以复合氟化碳材料为正极材料的电池的阻抗及电化学性能。研究结果表明, 采用复合分级氟化碳材料减少了极片的孔隙率, 增加了颗粒之间的接触紧密度, 有效降低了电池的电荷转移电阻, 相比于采用单一氟化碳 CF01 为正极材料的电池, 采用复合分级氟化碳 CF73 为正极材料的电池的电阻下降了 62%, 比能量提升了 4.1%。

**关键词:** 锂/氟化碳电池; 正极材料; 复合分级氟化碳; 作用机理; 电化学性能

**中图分类号:** TB332; TM911 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2021)08-0567-06

## Study on Preparation and Electrochemical Properties of Novel Composite Fluorinated Carbon Cathode Material

LIN Jinfang, LI Qiyang

(EVE Energy Co., Ltd., Huizhou 516000, China)

**Abstract:** The theoretical energy density of lithium/fluorinated carbon battery ( $\text{Li}/\text{CF}_x$ ) is as high as  $2180 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$ . However, due to the poor electrical conductivity and low vibrational density of the fluorinated carbon ( $\text{CF}_x$ ), there is a problem of low capacity utilization rate of the  $\text{CF}_x$  materials in battery applications. Previous studies have shown that the physical properties and chemical properties such as particle size, specific surface area and degree of fluorination have a great influence on the electronic conductivity and capacity utilization of  $\text{CF}_x$ . In this paper, based on the study of the microstructure, specific surface area and particle size of hierarchical  $\text{CF}_x$ , novel composite hierarchical  $\text{CF}_x$  were prepared by physical ball milling method. By adjusting the mass ratio of hierarchical  $\text{CF}_x$ , the micro morphology, electrode structure and electrochemical mechanism of the novel composite  $\text{CF}_x$  were studied, and the impedance and electrochemical performance of batteries with composite  $\text{CF}_x$  as cathode material were further compared. The results show that the novel composite  $\text{CF}_x$  reduces the porosity of the electrode, increases the contact tightness between the particles and effectively reduces the charge transfer resistance of the battery. The battery uses CF73 composite as cathode material, whose resistance decreases by 62% and specific energy increases by 4.1% compared with the battery using single CF01 as cathode material.

**Key words:** lithium/fluorinated carbon battery; cathode material; composite hierarchical fluorinated carbon; reaction mechanism; electrochemical performance

## 1 前言

锂/氟化碳电池具有高能量密度、高安全可靠、宽工作温度范围和稳定工作电压等优势, 被认为是最具潜力的锂一次电池之一<sup>[1]</sup>。但因氟化碳材料存在导电性差和振实密度低等缺陷, 导致其在实际应用中存在容量发挥率低和放电倍率低等问题。

收稿日期: 2021-04-19 修回日期: 2021-06-15

第一作者: 林锦芳, 女, 1992 年生, 硕士研究生

通讯作者: 李琦旻, 女, 1991 年生, 博士,

Email: liqwwb@163.com

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202104025

为了解决上述问题,科研人员从改善氟化碳的电子导电性、降低氟化碳的反应结合能等角度展开研究。例如,通过调节碳源前驱体的形貌和尺寸来控制生成的氟化碳材料形貌及尺寸,从而增加电极材料之间的有效接触和电化学反应界面,改善材料容量发挥率,研究人员以碳纳米管、碳纳米纤维等为碳源制备的纳米化氟化碳纳米管<sup>[2]</sup>和氟化碳纳米纤维<sup>[3]</sup>,有效地缩短了电子和离子的传输距离,提升了电池的功率密度。同时,在氟化碳的表面包覆导电层,如导电炭<sup>[4,5]</sup>、聚吡咯<sup>[6]</sup>和聚苯胺<sup>[7]</sup>等,在颗粒表面形成了良好的导电网络,加快了电子在颗粒表面以及粒子之间的传导速率。通过调节氟化碳的氟化度,增加材料中具有电化学活性的半离子态和离子态的 C—F 键,降低反应结合能,也是提高氟化碳反应动力学的一种有效且被广泛认可的方法<sup>[8-11]</sup>。在较低的氟化度下(氟碳比 < 0.6),C—C 键多为  $sp^2$  杂化,C—F 键多以半离子态和离子态结构为主,因此该氟化碳材料反应结合能小,以其为正极材料的电池具有较低的超电势,反应过程中键断裂所需的能量较低<sup>[12,13]</sup>,由此可得出结论,低氟化度的氟化碳材料具有大倍率放电特性和高容量发挥率。

氟化碳材料的氟化度及微观结构对其自身的容量发挥有显著影响。本文研究了两种氟化碳材料的微观形貌、结构及导电性,并使用物理研磨分散的方法制备了复合分级氟化碳正极材料。结合氟化碳正极材料的形貌、粒径、振实密度等特征,着重讨论并分析了复合分级氟化碳正极材料的反应机理及优势,研究了其对电极片及电池的性能影响。

## 2 实验方法

### 2.1 实验材料

氟化碳 CF01 购买自 A 公司,氟含量 ~61%;氟化碳 CF02 购买自 B 公司,氟含量 ~58%;聚偏氟乙烯(PVDF)购买自法国阿科玛(Arkema)公司;导电碳购买自日本昭和公司;N-甲基-1,2-吡咯烷酮(NMP)购买自中国光明化工公司。

### 2.2 复合材料制备

将氟化碳材料 CF01 和 CF02(平均粒径  $D_{50}$  相差近一倍的微米材料)分别按照 8 : 2、7 : 3 的质量比混合,采用球磨机高速混合方式将上述混合分级氟化碳材料进行深度混合均匀,得到复合分级氟化碳正极材料 CF82 和 CF73。

### 2.3 正极制备

将复合分级氟化碳正极材料、导电碳和 PVDF 粘合剂按照 80 : 10 : 10 的质量比混合在 NMP 溶剂中,形成混合浆料。将混合浆料涂覆在铝箔上,在烘箱中初步烘

干去除溶剂 NMP 后得到电池正极片。根据实验需要,对正极片进行辊压,并冲切成合适大小的圆片,真空烘干后待用。

采用日本电子公司的离子束切割抛光仪无损地切割极片,并采用扫描电子显微镜(SEM)观测极片截面的微观形貌。

### 2.4 电池组装

以上述制备的圆片为正极、金属锂为负极、 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的  $\text{LiPF}_6$  溶液为电解液,组装纽扣式模拟电池 BR2025。

采用新威电池测试系统(CT-3008 5V 10mA-S4)进行电池性能测试,采用电化学工作站(Zahner Zennium)对电池的电化学阻抗图谱(electrochemical impedance spectroscopy, EIS)进行测量,EIS 测量的频率范围为 100 kHz ~ 100 mHz,信号幅度为 5 mV。

## 3 结果与分析

### 3.1 氟化碳材料物理性能表征

基于对氟化碳材料电性能、微观结构和化学组成的认识上,挑选了具有高比容量特征的 CF01 以及高工作电压特征的 CF02 两款分级氟化碳材料,并对其基本物理性能进行了表征测试。通过 SEM 观测(图 1)可发现,CF01 为明显的片层状结构,长度尺寸主要分布在 10 ~ 25  $\mu\text{m}$  的范围内,有少量碎片(1 ~ 5  $\mu\text{m}$ );而 CF02 则主要呈现为长度为 1 ~ 10  $\mu\text{m}$  的块状结构。因此,从微观形貌来看,CF01 和 CF02 具有较明显的形状差异和尺寸差异,这主要是因为 CF01 和 CF02 来自于不同的碳前驱体,CF01 和 CF02 的碳前驱体分别为石墨和介孔碳。

在 SEM 观测的基础上,进一步对 CF01 和 CF02 的粒径大小及分布情况进行了表征分析,如图 2a 所示。从 SEM 照片中可以看出,CF01 和 CF02 材料的实际形状为非球形的,难以直接通过直径表示其大小,因此后文采用多数人认可的等效粒径(一般简称粒径)来表征颗粒的大小<sup>[14,15]</sup>。等效粒径是指当一个颗粒的物理特性或物理行为与某一直径的同质球体(或组合)最相近时,就把该球体的直径(或组合)作为被测颗粒的等效粒径(或粒度分布)。氟化碳材料的粒径是通过激光粒度仪采用等效体积径的方法(即与所测颗粒具有相同体积的球形颗粒的直径)获得的。在材料领域常用平均粒径表示由不同大小的颗粒组成的粒子群,平均粒径即粒度分布曲线中累积分布为 50% 时的最大颗粒的等效直径,常称为  $D_{50}$ 。图 2a 的粒度分布图表明 CF01 粒径大部分分布在 10  $\mu\text{m}$  以上,而 CF02 粒径基本分布在 10  $\mu\text{m}$  以下,经测试,CF01 和 CF02 的  $D_{50}$  分别为 9.627 和 5.768  $\mu\text{m}$ ,如表 1 所示。由此可得出结论,CF01 的粒径明显大于 CF02,基本与 SEM 观测结果一致。

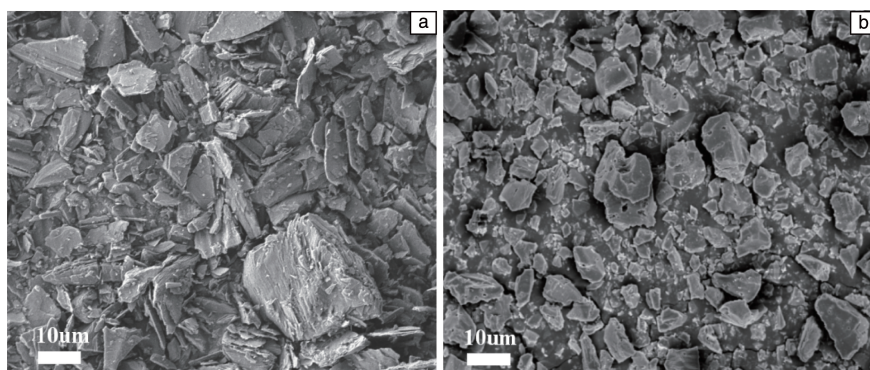


图 1 氟化碳 SEM 照片：(a)CF01, (b)CF02

Fig. 1 SEM images of fluorinated carbon: (a) CF01, (b) CF02

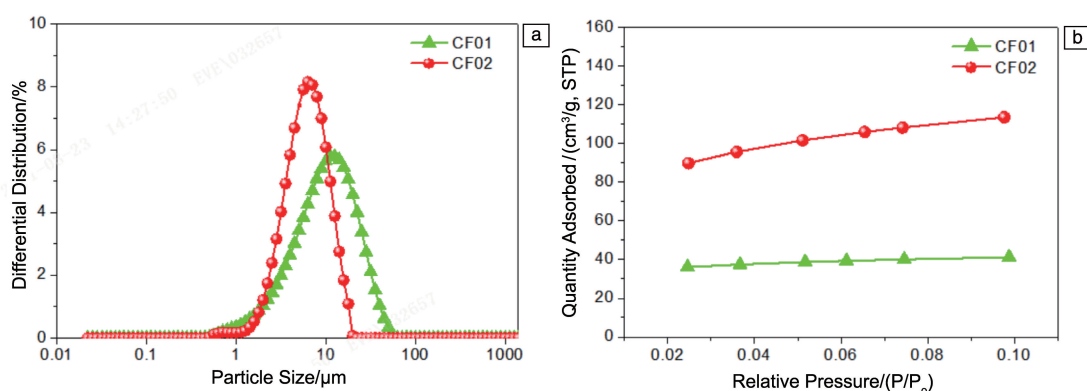
图 2 CF01 和 CF02 的粒度分布图(a)和  $N_2$  吸附等温线(b)Fig. 2 Particle size distribution (a) and  $N_2$  adsorption isotherm (b) of CF01 and CF02

表 1 CF01 和 CF02 物理性能对比表

Table 1 Comparison of physical properties of CF01 and CF02

Property	CF01	CF02
Average particle size ( $D_{50}$ )/ $\mu\text{m}$	9.627	5.768
Specific surface area/( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	164	471
Vibrational density/( $\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ )	0.994	0.814

同时, 采用 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 法测试了两种材料在 0~0.1 相对压力范围内的  $N_2$  吸附等温线, 如图 2b 所示, 得到 CF01 和 CF02 的比表面积分别为 164 和  $471 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , CF02 的比表面积明显高于 CF01, 这主要得益于 CF02 含有较多的介孔结构。通常, 多孔结构会导致材料的振实密度变低, 加工性能变差。进一步的振实密度表征结果(如表 1 所示)与  $N_2$  吸附测试结论一致, CF01 和 CF02 的振实密度分别为 0.994 和  $0.814 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ , 这表明介孔结构的存在不仅增加了 CF02 的比表面积, 同时也降低了材料自身的振实密度。

### 3.2 复合氟化碳材料作用机理分析及验证

#### 3.2.1 复合氟化碳材料作用机理分析

通常来说, 材料形貌及颗粒大小可直接影响电极片的制程工艺及电池的电性能。CF01 这种振实密度较高、

表面缺陷较少且粒径较大的氟化碳材料, 因其更易分散而往往具有较优的电极加工性能, 是实现高比能锂/氟化碳电池的优先选择, 然而其高比容量的特性 ( $>850 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ) 也意味着较低的平台电压 ( $\sim 2.6 \text{ V}$ )。由于 CF01 实际比容量已十分接近氟化碳材料的理论比容量 ( $\sim 864 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ), 因此进一步提升其比容量十分困难, 如能提高其平台电压, 则可再次提升以其为电极材料的电池的能量密度。CF02 具有高平台电压, 但其高比表面积特性极大程度地增加了电极的加工难度。因此, 采用复合氟化碳材料的方式应能同时发挥两种氟化碳材料的优点, 从而进一步提高锂/氟化碳电池的能量密度。

为研究复合氟化碳材料在电极片中的作用机理, 我们绘制了单一氟化碳材料和复合氟化碳材料的电极片结构示意图, 如图 3 所示。单一氟化碳材料所制备的极片中因颗粒之间存在棱角, 互相牵制制约, 造成颗粒之间存在很多大孔隙, 导致氟化碳颗粒之间以及氟化碳与导电剂之间接触不紧密, 不仅影响了极片的电子电导率, 还降低了电池的体积能量密度。复合小颗粒氟化碳后, 小颗粒氟化碳有效地填充在大颗粒所形成的缝隙中, 减少了极片颗粒间的孔隙, 增加了颗粒之间的接触紧密度,

这种结构带来的好处有：一方面增加了活性材料与导电剂的有效接触，降低了电池内阻；另一方面提高了箔材负载量，增加了电极的面密度，降低了非活性物质的比例，从而提升了电池能量密度。

### 3.2.2 复合氟化碳材料作用机理验证

从上述两种材料的物理性能表征及作用机理分析结果可知，CF01 的平均粒径约两倍于 CF02，且振实密度

更高，因此后续以 CF01 为主要材料，在 CF01 中添加适量 CF02，实现大小颗粒复合，使颗粒间接触更紧密，达到互相协同的效果。图 4 为 CF01 和 CF02 质量比分别为 8:2 和 7:3 的复合材料 CF82 和 CF73 的 SEM 照片。与纯氟化碳相比，复合后的氟化碳材料更具有分级特性，且大小颗粒混合均匀，这有利于增加材料极片成型后的填充度，提高电池的电导率。

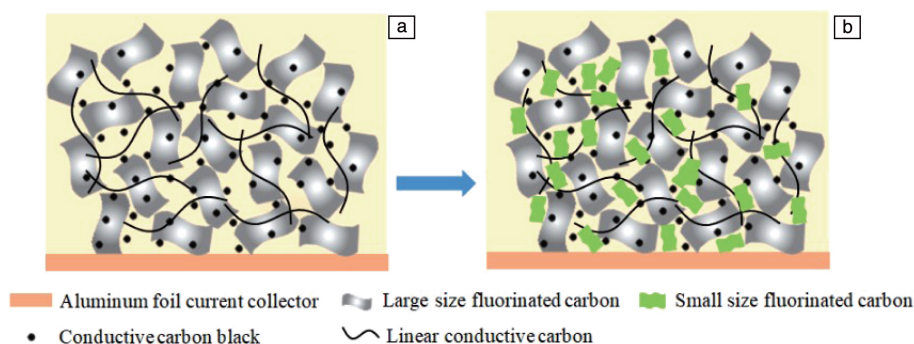


图 3 电极片结构示意图：(a) 单一氟化碳材料，(b) 复合氟化碳材料

Fig. 3 Schematic illustration of electrode structure: (a) single fluorinated carbon material, (b) composite fluorinated carbon material

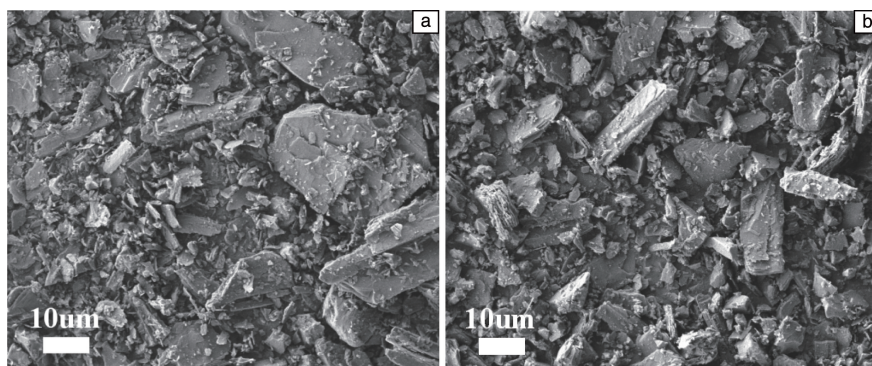


图 4 复合氟化碳 SEM 照片：(a) CF82，(b) CF73

Fig. 4 SEM images of composite fluorinated carbon: (a) CF82, (b) CF73

为进一步研究材料成型后极片的结构特征，对极片截面进行 SEM 观测，如图 5 所示。CF01 极片在辊压前和辊压后，均存在大量长度  $\sim 10 \mu\text{m}$  和宽度  $\sim 3 \mu\text{m}$  的大孔隙(图 5a 和 5d)。相比于 CF01 极片，复合材料 CF82 极片颗粒填充度明显提高，颗粒之间孔隙减少，CF82 极片辊压后大孔隙非常少，仅存在少量狭长的小缝隙(图 5b 和 5e)。随着 CF02 复合量从 20% 增加至 30%，极片中的颗粒分布更加均匀，孔隙进一步减少和变小，CF73 极片辊压后颗粒与颗粒之间紧密接触，基本已无大孔隙(图 5c 和 5f)，这与复合分级氟化碳材料的作用机理分析结果一致。复合分级材料有利于减少极片颗粒间的孔隙，增加颗粒间的接触紧密度，提高颗粒间的电子传导速率和极片面密度，从而提高电极的电化学性能。

### 3.3 扣式模拟电池电化学性能测试

为研究复合材料对电池阻抗的影响，测试分析了各材料组装而成的电池的 EIS，如图 6 所示。4 种材料的阻抗图谱均由高频区域的 1 个半圆和低频区域的 1 条倾斜直线组成。高频区域的半圆与电荷转移电阻( $R_{ct}$ )有关，低频区域的斜线反映了与锂离子在固体材料中扩散有关的瓦尔堡阻抗( $Z_w$ )，EIS 曲线的拟合等效电路如图 6 右下角插图所示。拟合后，CF01，CF02，CF82 和 CF73 的  $R_{ct}$  分别为 170.0，98.9，65.9 和 64.5  $\Omega$ 。CF02 的  $R_{ct}$  小于 CF01，表明小颗粒材料比表面积大，有利于电子快速传输。复合材料 CF82 和 CF73 的  $R_{ct}$  相当，且明显比单一氟化碳材料 CF01 和 CF02 都要低，表明复合分级氟化碳材料有效降低了电池的阻抗，这可能是由于两种材料复合后极片孔隙变小，颗粒与颗粒之间接触更紧密带来的。

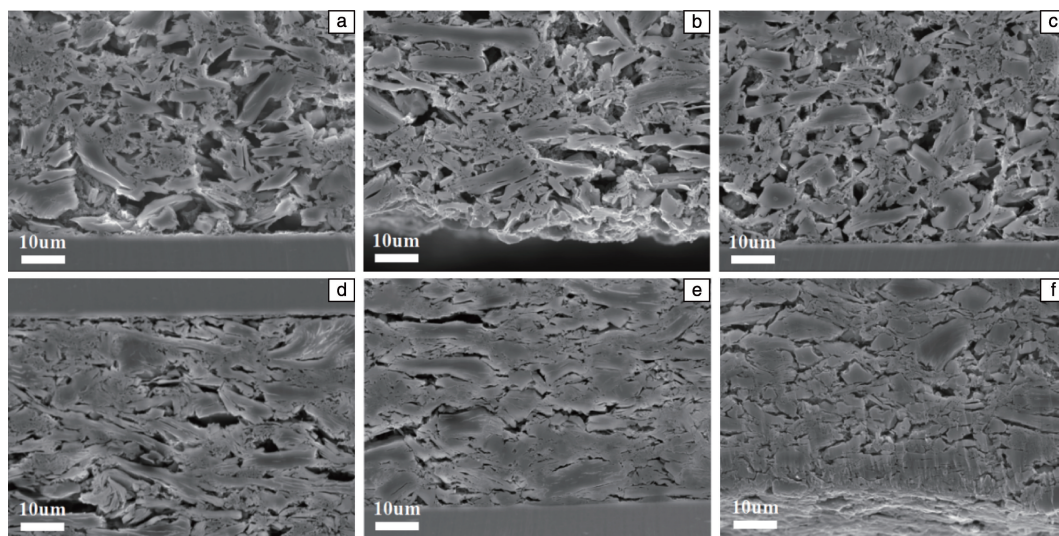


图 5 未辊压极片 CF01(a), CF82(b), CF73(c)以及辊压后极片 CF01(d), CF82(e), CF73(f)的截面 SEM 照片

Fig. 5 Cross sectional SEM images of non rolled CF01 (a), CF82 (b), CF73 (c) electrode and the rolled CF01 (d), CF82 (e), CF73 (f) electrode

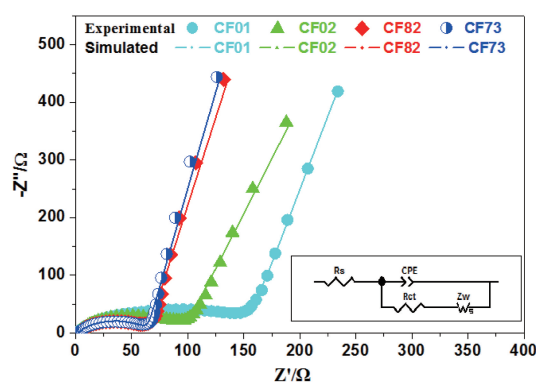


图 6 CF01, CF02, CF82 和 CF73 的电化学阻抗图谱

Fig. 6 Electrochemical impedance spectra of CF01, CF02, CF82 and CF73

采用 BR2025 扣式模拟电池评估 4 种材料的电化学性能, 测试结果如图 7 和表 2 所示。在室温及 0.01C 放电

倍率下, 以 CF01, CF02, CF82 和 CF73 为电极材料组装的  $\text{Li}/\text{CF}_x$  电池的放电比容量分别为 862, 761, 833 和 854  $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ , 比能量分别为 2189, 2130, 2153 和 2218  $\text{Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。正极片面向实际生产应用设计, 极片为厚电极片, 因此在放电过程中有轻微电压滞后现象。当 CF01 和 CF02 复合后, 复合材料中的 CF02 优先进行放电工作, 并在放电过程中生成导电碳 ( $\text{CF}_x + x\text{Li} \rightarrow x\text{LiF} + \text{C}$ ), 减缓了 CF01 工作时的电压滞后。CF73 相比较 CF01, 电池比容量虽轻微下降了 8  $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ , 但材料比能量上升了 29  $\text{Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。与 CF02 相比较, CF73 的放电比容量和比能量分别上升了 93  $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  和 88  $\text{Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$ , 比能量提升了 4.1%。综上, 相比于单一氟化碳材料, 将复合分级氟化碳材料应用于电池中, 可有效提升电池的能量密度及比能量。

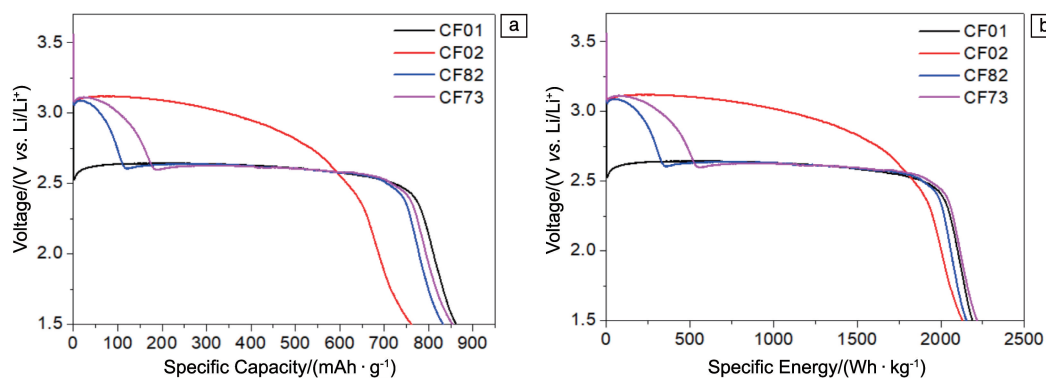


图 7 CF01, CF02, CF82 及 CF73 在 0.01C 倍率下的放电曲线图: (a)电压-比容量曲线, (b)电压-比能量曲线

Fig. 7 Discharge curves of CF01, CF02, CF82 and CF73 at 0.01C rate: (a) the relationship between voltage and specific capacity, (b) the relationship between voltage and specific energy

表 2 不同氟化碳材料作正极的电池的电化学性能

Table 2 Electrochemical characteristics of Li/CF<sub>x</sub> cells using different fluorinated carbon as cathode

Fluorinated carbon	Specific capacity /(mAh · g <sup>-1</sup> )	Specific energy /(Wh · kg <sup>-1</sup> )
CF01	862	2189
CF02	761	2130
CF82	833	2153
CF73	854	2218

### 3.4 软包电池电化学性能测试

为探究氟化碳材料在软包电池中的应用进展,本文以市场量产的氟化碳材料 CF02 为正极活性材料、金属锂为负极、LiPF<sub>6</sub> 为电解质,研制了 BF4061153 叠片软包电池,该软包电池额定容量为 8.0 Ah,电池外观如图 8 所示。在 100 mA 电流下恒电流放电至截止电压 1.5 V,该电池放电容量为 9.0 Ah,比能量为 638 Wh · kg<sup>-1</sup>,体积比能量为 692 Wh · L<sup>-1</sup>。



图 8 BF4061153 电池样品外观示意图

Fig. 8 Appearance diagram of BF4061153 battery

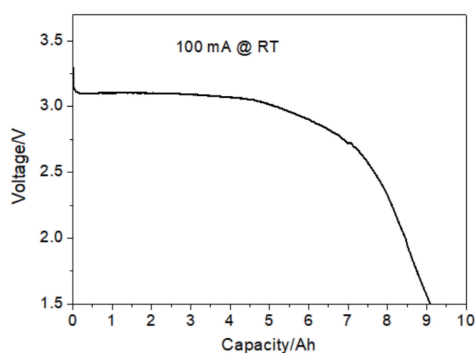


图 9 100 mA 电流下 BF4061153 软包电池电压-容量曲线

Fig. 9 Discharge curve of BF4061153 battery at the current of 100 mA

## 4 结 论

本文在明确高比容量特性的氟化碳材料 CF01 和高工作电压特性的氟化碳材料 CF02 微观形貌和物理性能差异的基础上,采用高能球磨物理分散的方法进行了复合分级氟化碳材料的研制,通过调控电极片的微观形貌、结构及导电性,提高锂/氟化碳电池的能量密度。研究结果表明,单一氟化碳材料的极片颗粒之间存在大量微米级

大孔隙,而复合材料 CF73 极片颗粒与颗粒之间接触紧密,孔隙明显变少和变小,这与复合分级氟化碳材料的作用机理分析结果一致。复合分级材料有利于减少极片颗粒间的孔隙,增加颗粒之间的接触紧密度,提高颗粒之间的电子传导速率和极片面密度,从而提高电池的电化学性能。电化学性能检测结果显示,电池的电荷转移电阻由单一氟化碳材料 CF01 的 170.0 Ω 降低至新型复合材料 CF73 的 64.5 Ω,电阻下降了 62%,且材料比能量提升了 4.1%。由此可见,复合分级氟化碳材料可有效降低电池的电荷转移电阻,并提升电池比能量。

## 参考文献 References

- [1] DAI Y, CAI S D, WU L J, *et al.* Journal of Materials Chemistry A [J], 2014, 2: 20896.
- [2] LI Y, FENG Y Y, FENG W. Electrochimica Acta [J], 2013, 107: 343-349.
- [3] YAZAMIA R, HAMWIB A, GUERINB K, *et al.* Electrochemistry Communications [J], 2007, 9: 1850-1855.
- [4] ZHANG Q, D'ASTORG S, XIAO P, *et al.* Journal of Power Sources [J], 2010, 195(9): 2914-2917.
- [5] ZHU L, PAN Y, LI L, *et al.* International Journal of Electrochemical Science [J], 2016, 11: 14-22.
- [6] ZHU L, LI L, ZHOU J, *et al.* International Journal of Electrochemical Science [J], 2016, 11: 6413-6422.
- [7] LI L, ZHU L, PAN Y, *et al.* International Journal of Electrochemical Science [J], 2016, 11: 6838-6847.
- [8] YUE H J, ZHANG W, LIU H D, *et al.* Nanotechnology [J], 2013, 24 (42): 424003.
- [9] YAZAMI R, HAMWI A. Subfluorinated Graphite Fluorides as Electrode Materials: US7563542 [P]. 2009-7-21.
- [10] YAZAMI R, HAMWI A. Fluorination of Multi-Layered Carbon Nanomaterials: US7794880 [P]. 2010-9-14.
- [11] YAZAMI R, HAMWI A. Electrochemistry of Carbon Subfluorides: US8232007 [P]. 2012-7-31.
- [12] 陈彦芳. 氟化碳材料制备及其锂电池应用研究 [D]. 天津: 天津大学, 2010.  
CHEN Y F. Research on Preparation and Application in the Lithium Batteries of Fluorinated Carbon Materials [D]. Tianjin: Tianjin University, 2010.
- [13] ZHANG S S, DONALD F, READ J. Journal of Power Sources [J], 2009, 191(2): 648-652.
- [14] 董青云. 有色矿冶 [J], 2004, 20: 164-170.  
DONG Q Y. Non-Ferrous Mining and Metallurgy [J], 2004, 20: 164-170.
- [15] 徐怀洲, 陈军. 中国水泥 [J], 2007(3): 90-92.  
XU H Z, CHEN J. China Cement [J], 2007(3): 90-92.

(编辑 费蒙飞)