

高比能氟化碳材料制备及其放电性能分析

特种功能氟碳材料项目部

摘要：对氟化碳材料的制备温度、物化性质和放电性能进行了分析研究。随制备温度的升高，其氟含量也随之增加，C-F 键的键能也逐渐增强。组装 2032 扣式电池，以 0.1C 放电，放电电压随制备温度的升高而降低，从 2.56V 降至 2.46V；而比容量则呈相反的趋势，从 770mAh/g 提升至 833mAh/g；比能量最高达到 2270Wh/kg。

关键词：氟化碳，氟化，锂一次电池，放电性能

氟化碳材料是一种性能特殊的功能性碳基材料，具有极低的表面能、优异的化学和热稳定性、吸收热中子断面积小以及超高理论比容量，受到了越来越多的关注，其中锂/氟化碳电池正极材料是氟化碳材料的最大应用领域¹。基于最优氧化还原体系——F 和 Li，锂/氟化碳电池的理论能量密度高达 2180Wh/kg，远高于现有的锂/亚硫酰氯电池(1470 Wh/kg) 和锂/二氧化锰(1005Wh/kg)²⁻³。此外，锂/氟化碳电池存储寿命长，年自放电率仅为 1%；工作温度范围宽，可在-40℃~125℃下稳定工作；安全性高，放电过程不产生气体，因此，在军用、航天及高端民用领域具有非常广泛的应用价值。目前，锂/氟化碳电池已被应用于武器装备、军用电台、航天备用电源及心脏起搏器等领域⁴⁻⁶。

锂/氟化碳电池具有极好的市场前景，但关键材料氟化碳合成困

难且危险性大，难以量产⁷。本研究通过对自制氟化碳正极材料进行物化性质表征及其在锂一次电池中的放电特性进行对比，研究其放电机理，为合成高性能氟化碳正极材料提供理论指导。

1. 实验部分

1.1. 氟化碳材料合成

称取 5g 碳材料，平铺于蒙乃尔合金材质的托盘中。将托盘推入管式炉中间位置，密封，在 0.1MPa 压力下检查系统是否有泄漏点。完成试漏后通入氮气 2h 进行气氛置换，之后开始升温。达到目标温度后通入一定浓度的氟氮混合气，直至碳材料与氟气完全反应。停止加热并通入氮气进行气氛置换。管式炉降至室温后取出物料，并编号。根据反应温度从低到高，分别编号为 CF_x-1、CF_x-2 和 CF_x-3。

1.2. 材料表征

采用热重分析 (TG, 氮气气氛, 25~1000°C, 升温速率 10°C/min)、红外 (FT-IR) 和扫描电子显微镜 (SEM) 等表征方法对氟化碳材料的结构进行分析。

1.3. 氟含量测试

采用化学滴定法，用混碱将氟化碳消解，使其中的氟以氟离子的形式转入溶液中，并用硝酸钍作为指示剂进行滴定，通过测定溶液中氟离子浓度计算氟化碳材料中的氟含量。经测试，CF_x-1 氟含量为 55%，CF_x-2 氟含量为 58%，CF_x-3 氟含量为 61%，氟含量随制备温度

的升高呈上升趋势（氟含量为氟元素与碳元素的质量比）。

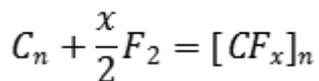
1.4. 放电性能测试

按质量比 8:1:1 称取氟化碳材料、导电剂和粘结剂，均匀混合成浆料，用四面制膜器涂于铝箔上。将涂有浆料的铝箔置于真空干燥箱中烘干后用冲孔器裁剪成圆片装，在手套箱中与锂负极、电池壳、隔膜和电解液组装成 2032 扣式电池，采用蓝电电池测试系统进行电化学性能测试。

2. 结果与讨论

2.1. 形貌表征

氟气具有极强的氧化性，甚至可与惰性气体反应生成氟化物，因此，氟气与碳材料在一定的条件下可发生氧化反应，其反应方程式为：



在此过程中氟原子插入石墨片层之间，使层间距增大，体积发生膨胀。由于氟原子夺取石墨晶体中的自由电子生成氟碳键，使石墨晶体中自由电子数量减少，导电性下降，从导体变为绝缘体。同时石墨的平面六元环结构发生褶皱，原始结构可能发生变化，甚至被严重破坏。其反应机理如图 1 所示。

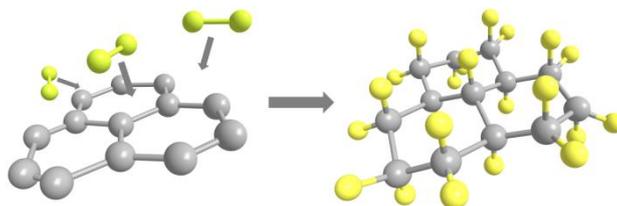


图 1. 氟气与碳材料反应机理示意图

通过对 SEM 照片（图 2）观察发现，低温氟化材料 CF_x-1 颗粒外观保持较高的完整度，未出现层状结构非常明显，且保留了较为锋利的边缘。随着制备温度的升高，CF_x-2 中颗粒边缘处的片层结构破坏较为明显，形成大量细小碎片。而 CF_x-3 结构破坏较为严重，颗粒大量粉碎，边缘部位也更为圆滑，但整体上仍保持一定的层状结构。

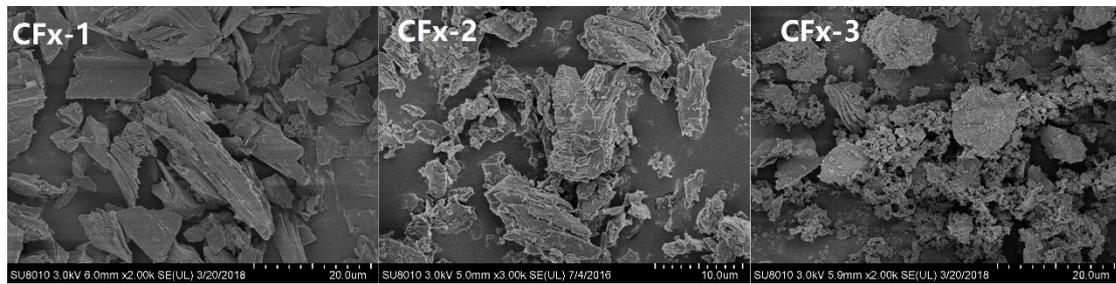


图 2. 三种氟化碳材料的 SEM 照片

2.2. TG 分析

氟化碳材料在高温下会发生分解反应，生成四氟化碳（CF₄）气体和无定形碳。从热重曲线（图 3）可以看出，在 550℃ 以内三种氟化碳材料均保持较好的热稳定性，未发生明显的分解现象。随着温度的升高，氟化碳材料的质量开始出现损失，达到分解的临界温度时会发生快速且剧烈的反应，质量急速下降。三种材料的分解温度与合成温度明显呈正相关，说明合成温度越高，C-F 键结合能越强，热稳定性越好⁸。但是过强的 C-F 键在放电过程中需要得到更多的能量才能断开，可能会对放电性能带来不利影响。

表 1. 三款材料的热重检测参数

名称	失重起始点(°C)	失重峰值(°C)	残留(%)
CF-3	624.7	641.3	18.49
CF-2	609	624.1	24.14
CF-1	605.3	616.9	25.91

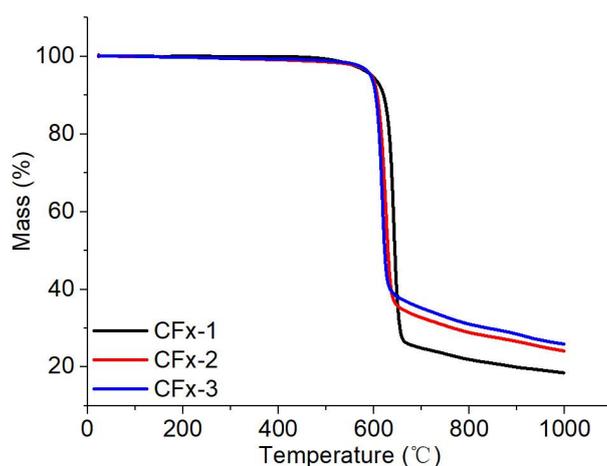


图 3. 三种氟化碳材料的热重曲线

2.3. FT-IR 分析

用红外光照射有机物分子时，分子中的化学键或官能团可发生振动吸收，不同的化学键或官能团吸收频率不同，在红外光谱上将处于不同位置，从而可获得分子中含有何种化学键或官能团的信息。因此可通过红外光谱分析，研究三款材料中 C-F 键型的区别。从图 4 中可以看出，三款材料均在 1215cm^{-1} 处有强烈的吸收峰，代表三款材料中 C-F 主要以共价键形式存在。 1130cm^{-1} 处的吸收峰对应 C-F 半离子键。仔细观察图 4 中的曲线可以发现，CFx-1 和 CFx-2 两款材料在此处均有微弱的峰，未被完全掩盖，而 CFx-3 在此处几乎完全不存在吸收峰。

这说明 CF_x-1 和 CF_x-2 两款材料中均含有少量 C-F 半离子键，而 CF_x-3 中 C-F 几乎完全以共价键形式存在。而共价键的键能明显强于离子键和半离子键，此结论与热重曲线分析相符。

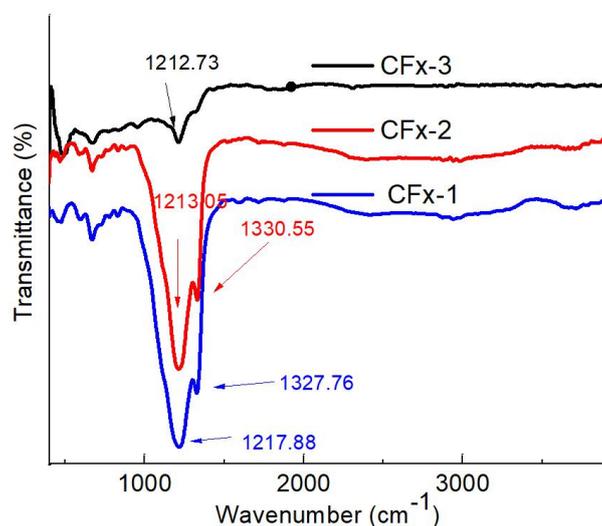


图 4. 三款材料的 FT-IR 曲线分析

2.4. 放电性能分析

分别以三款氟化碳材料为正极活性组分，组装 2032 扣式电池测试放电性能，对其电化学性能分析，结果列于表 3 中。随着制备温度的升高，三款材料的放电平台从 2.56V 下降至 2.46V，与热重分析的预测相符。氟化碳材料的比容量与其氟含量直接相关，因此随着制备温度的升高，其放电比容量从 770mAh/g 提升至 833mAh/g。比能量是放电电压与比容量乘积的积分值。虽然放电平台随制备温度的提升而下降，但是由于比容量提升幅度较大，因此比能量与制备温度也呈正相关趋势。

表 2. 三款材料放电性能参数

样品	放电平台 (V)	比容量 (mAh · g ⁻¹ , ≥ 1.5V)	比能量 (Wh · kg ⁻¹ , ≥1.0V)
CFx-1	2.56	770	2094
CFx-2	2.51	801	2123
CFx-3	2.46	833	2270

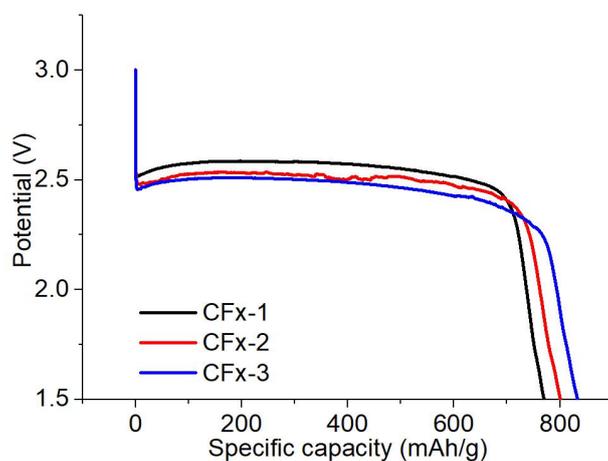


图 5. 三款材料的放电曲线

3. 结论

通过对高、中、低三个不同温度下合成的氟化碳材料进行分析，发现氟化碳材料的氟含量随氟化温度的提高而升高，其 C-F 键的键能也随之增强，部分离子键和半离子键全部转化为共价键，从而使其热稳定性增加，但是对放电电压会造成不利影响。随着制备温度的升高，放电电压从 2.56V 下降至 2.46V，但是比容量有明显的提升，比能量也有所增加，最高可达到 2270Wh/kg。此研究对氟化碳材料的生产具

有重要的指导意义，在制备氟化碳材料时，应针对用户需求的倾向性调整合成条件，在放电电压、比容量和比能量之间寻找平衡点，生产符合用户需求的产品。

参考文献

1. Liu, W.; Li, Y.; Zhan, B.-X.; Shi, B.; Guo, R.; Pei, H.-J.; Xie, J.-Y.; Fu, Z.-W., Amorphous, Highly Disordered Carbon Fluorides as a Novel Cathode for Sodium Secondary Batteries. *The Journal of Physical Chemistry C* **2016**, *120* (44), 25203–25209.
2. 张祥功; 黄瑞霞; 吴军, 改性氟化碳材料结构与电性能的研究. *电源技术* **2018**, *42* (09), 1276–1277.
3. Li, Y.; Wu, X.; Liu, C.; Wang, S.; Zhou, P.; Zhou, T.; Miao, Z.; Xing, W.; Zhuo, S.; Zhou, J., Fluorinated multi-walled carbon nanotubes as cathode materials of lithium and sodium primary batteries: effect of graphitization of carbon nanotubes. *Journal of Materials Chemistry A* **2019**, *7* (12), 7128–7137.
4. 朱岭. 氟化碳材料表面改性及其在锂电池中的应用研究. 博士, 湘潭大学, 2016.
5. 李霞; 温丰源, 氟化石墨工艺技术研究. *无机盐工业* **2014**, *46* (9), 52–55.
6. 高新龙; 王宇轩; 李学海, 从装备需求看鱼雷动力电池发展 *鱼雷技术* **2016**, *24* (03), 206–210+234.
7. 姚军, 氟化石墨合成新技术及应用研究. *化学工程与装备* **2013**, (5).
8. Feng, W.; Long, P.; Feng, Y.; Li, Y., Two-Dimensional Fluorinated Graphene: Synthesis, Structures, Properties and Applications. *Advanced Science* **2016**, *3* (7), 1500413–n/a.