

二氧化锰和氟化碳复合材料对锂原电池的改性研究

张家瑞

成都大学机械工程学院, 四川 成都

收稿日期: 2024年1月26日; 录用日期: 2024年3月10日; 发布日期: 2024年3月18日

摘要

随着科技的进步与市场需求的增加, 对锂原电池性能的要求也不断提高。本研究关注二氧化锰和氟化碳复合材料在锂原电池中的应用, 通过制备不同掺杂比的 $MnO_2/CF_{0.9}$ 复合材料, 对其进行了详细的表征和电化学性能分析。结果表明, 氟化碳对电池放电比容量的提升具有显著作用, 通过优化 MnO_2 和 $CF_{0.9}$ 的比例, 可以优化电池的电化学性能, 提高其能量密度。此外, 本研究还揭示了 MnO_2 和 $CF_{0.9}$ 在电化学反应过程中的不同表现。这些研究作为优化锂原电池的电极组成提供了有力支持。

关键词

二氧化锰, 氟化碳, 复合材料, 电池

Study on the Modification of Lithium Primary Battery by Manganese Dioxide and Carbon Fluoride Composite Materials

Jiarui Zhang

School of Mechanical Engineering, Chengdu University, Chengdu Sichuan

Received: Jan. 26th, 2024; accepted: Mar. 10th, 2024; published: Mar. 18th, 2024

Abstract

With the progress of science and technology and the increase of market demand, the performance requirements of lithium primary batteries are constantly improving. This study focuses on the application of carbon fluoride and manganese dioxide composite materials in lithium primary batteries.

By preparing $\text{MnO}_2/\text{CF}_{0.9}$ composite materials with different doping ratios, detailed characterization and electrochemical performance analysis were carried out. The results show that carbon fluoride has a significant effect on the improvement of the discharge-specific capacity of the battery. By optimizing the ratio of MnO_2 and $\text{CF}_{0.9}$, the electrochemical performance of the battery can be optimized and its energy density can be improved. In addition, this study also reveals the different performances of MnO_2 and $\text{CF}_{0.9}$ in the electrochemical reaction process. These studies provide strong support for optimizing the electrode composition of lithium primary batteries.

Keywords

Manganese Dioxide, Carbon Fluoride, Composite Materials, Battery

Copyright © 2024 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

随着科技的不断进步和市场的持续发展，锂原电池因其高能量密度、长寿命、高电压等显著优点而备受关注，成为众多应用领域中的理想选择。尤其在医疗科技和军事技术等高要求领域，锂原电池已经展现出广泛的应用前景[1] [2]。然而，随着这些领域的持续进步，对电池性能的要求也日益严苛，推动着研究者不断探索和优化锂原电池的材料与技术。

在锂原电池中，正极活性物质的选择对电池性能起着至关重要的作用。二氧化锰(MnO_2)和氟化碳(CF_x ，其中 x 代表氟与碳的原子比例，通常小于 1)作为两种重要的正极材料，各自具有独特的优势和特性。二氧化锰以其高放电电压平台和较高的能量密度等特点而备受关注。这些优势使得锂锰电池在多种应用场景中表现出色，尤其适用于需要高电压和高能量密度的设备中。此外，锂锰电池还具有无电压滞后现象、即时响应速度快、倍率放电性能和安全性好等优点。

然而，二氧化锰作为正极活性物质也存在一定的不足之处，如其在运用中存在实际质量能量密度较低、贮存寿命低(纽扣电池的保质期仅 5 年)、自放电率高(实际自放电率达 8%/年)等问题[3]。与二氧化锰相比，氟化碳材料则以其高理论比容量、良好的化学稳定性和较低的自放电率等特点而脱颖而出[4] [5]。锂氟化碳电池具有长贮存寿命和优良的安全性，特别适用于需要在极端环境下工作的应用场景。然而，由于氟化碳材料自身的低电子导电性和特殊的电化学反应机制，使得锂氟化碳电池存在倍率放电性能差、即时响应速度慢、宽温适应性差(低温电压滞后和高温放热)和体积膨胀的问题[6]。

为了克服单一材料的局限性，研究者们开始探索将二氧化锰和氟化碳进行复合，以期综合发挥两种材料的优势，并相互弥补不足。通过合理的材料设计和制备工艺，二氧化锰和氟化碳的复合材料有望展现出更高的能量密度和更优异的倍率放电性能[7] [8] [9]。本研究通过制备不同比例的 MnO_2 和 $\text{CF}_{0.9}$ 复合材料，系统探究了其在锂原电池中的应用。通过深入研究复合材料的物相结构、微观形貌以及电化学性能，揭示了复合材料对电池性能的影响规律和改性机制，以为高性能锂原电池的设计和开发提供一定的研究支持。

2. 实验方法

2.1. 样品制备方法

取定量的 MnO_2 (电池级，麦克林)与 $\text{CF}_{0.9}$ (电池级，阿拉丁)按一定比例混合，置于球磨罐中。采用

行星式球磨机(YXQM-0.4L)进行搅拌混合, 设定搅拌时长为 12 小时, 球磨转速为 300 r/min。得到不同掺杂比的混合材料, 其中 $\text{CF}_{0.9}$ 的掺杂量(质量分数)分别为 20%、40%、60%。相应地将这些材料命名为 $\text{MnO}_2/\text{CF}_{0.9}(4:1)$ 、 $\text{MnO}_2/\text{CF}_{0.9}(3:2)$ 、 $\text{MnO}_2/\text{CF}_{0.9}(2:3)$ 。

2.2. 材料表征方法

本研究利用 X 射线衍射仪(XRD, Empyrean)对样本结构信息进行分析, 通过比对标准卡片库中的物质, 确认材料的晶体对称性、结晶度等属性, 并使用粉末电阻率测试仪(ST2742B)测量材料的电阻率来评估其电导性能。进一步运用扫描电子显微镜(SEM, JEOL-7900F)对样品形貌结构进行详细表征, 并借助 X 射线能量色散光谱仪(EDS)对样品元素组成进行分析。

2.3. 电池组装和性能测试

将正极活性材料、粘结剂、导电剂以 8:1:1 的比例混合, 均匀涂抹在铝箔表面, 经过烘干和裁剪, 制成正极极片。按照负极壳、弹片、垫片、锂片、隔膜、正极极片、正极壳的顺序, 组装 CR2032 型扣式电池, 隔膜两侧适量添加电解液, 电池组装在充满氩气的手套箱中进行。

利用 LAND 测试仪(CT2100A)对电池进行恒流放电性能测试, 测试条件为室温下恒倍率放电, 截止放电电压为 1.5 V。通过电化学工作站(Autolab)对电池进行交流阻抗测试, 设置测试频率范围为 0.01 Hz~100 kHz, 信号幅度为 5 mV。

3. 结果和讨论

3.1. 材料的表征

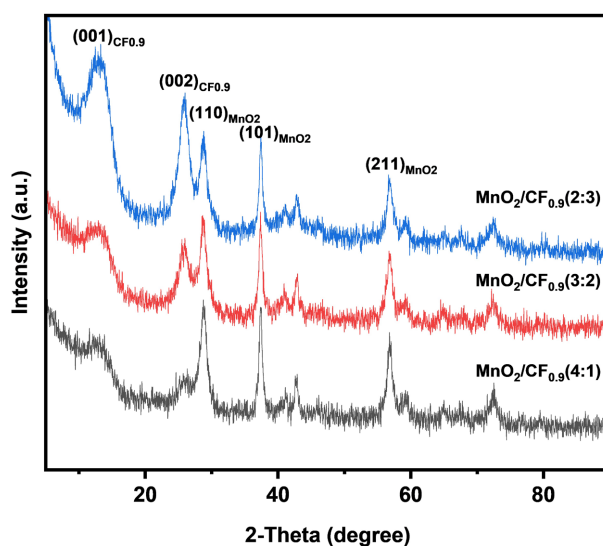


Figure 1. XRD patterns of $\text{MnO}_2/\text{CF}_{0.9}$ composite materials
图 1. $\text{MnO}_2/\text{CF}_{0.9}$ 复合材料的 XRD 图

为了探究 $\text{MnO}_2/\text{CF}_{0.9}$ 复合材料的结构特性, 我们对所制备的样品进行了 XRD 测试, 结果如图 1 所示。从 XRD 曲线中可以看出, 样品的峰宽较宽且基线较差, 这表明 $\text{MnO}_2/\text{CF}_{0.9}$ 复合材料的晶体结构相对紊乱, 结晶性较差。在衍射角约为 13.3° 和 26° 位置的特征峰分别对应于 $\text{CF}_{0.9}$ 的(001)和(002)晶面。随着样品中 $\text{CF}_{0.9}$ 比例的增加, 这两个峰的强度逐渐增强, 同时 MnO_2 对应的特征峰强度则逐渐减弱。与 MnO_2 相比, $\text{CF}_{0.9}$ 的主衍射峰呈现宽峰特性。这表明 $\text{CF}_{0.9}$ 呈现出明显的无序相, 其结晶性明显低于 MnO_2 。

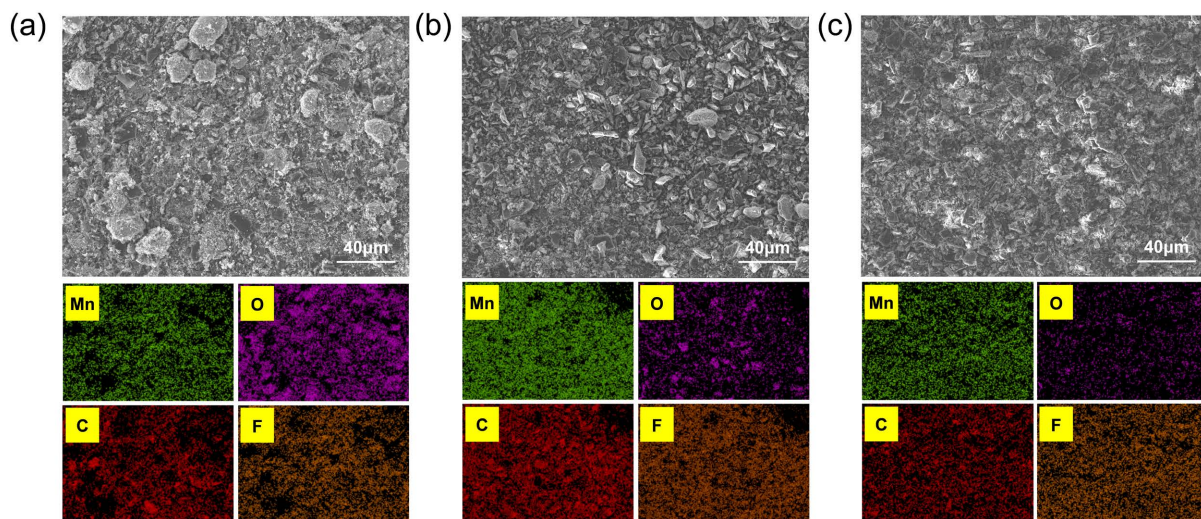


Figure 2. SEM and EDS characterization of $\text{MnO}_2/\text{CF}_{0.9}$ composite materials: (a) $\text{MnO}_2/\text{CF}_{0.9}(4:1)$; (b) $\text{MnO}_2/\text{CF}_{0.9}(3:2)$; (c) $\text{MnO}_2/\text{CF}_{0.9}(2:3)$

图 2. $\text{MnO}_2/\text{CF}_{0.9}$ 复合材料的 SEM 和 EDS 表征: (a) $\text{MnO}_2/\text{CF}_{0.9}(4:1)$; (b) $\text{MnO}_2/\text{CF}_{0.9}(3:2)$; (c) $\text{MnO}_2/\text{CF}_{0.9}(2:3)$

图 2 展示了不同比例的 $\text{MnO}_2/\text{CF}_{0.9}$ 复合材料在扫描电子显微镜下的成像特征。观察图像可以发现, 样品由不规则球形颗粒(MnO_2)和片状颗粒($\text{CF}_{0.9}$)以及部分细碎粉末组成。随着 $\text{CF}_{0.9}$ 在复合材料中比例的增加, 球形颗粒的数量逐渐减少, 而片状颗粒的数量则相应增多。通过对样品进行 EDS 面扫分析, 观察到 Mn、O、C、F 四种元素在三种样品中均呈现均匀分布状态, 这表明 MnO_2 和 $\text{CF}_{0.9}$ 两种材料已实现了均匀混合。进一步分析能谱成像结果, 可以发现随着 $\text{MnO}_2/\text{CF}_{0.9}$ 比值的降低, MnO_2 颗粒所对应的 O 的元素分布逐渐减少, 样品的能谱成像结果与图 1 的 XRD 曲线分析结果相一致。

3.2. 电化学性能分析

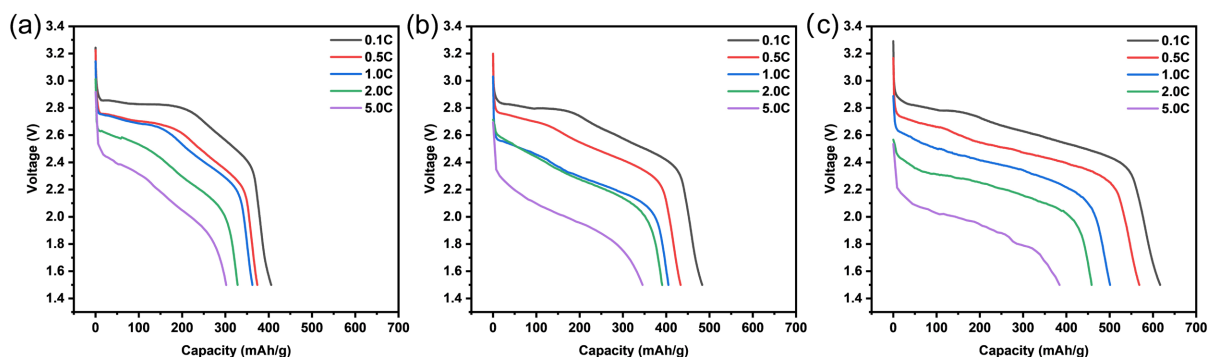


Figure 3. Discharge curves of lithium primary batteries using different composite materials at different rates: (a) $\text{MnO}_2/\text{CF}_{0.9}(4:1)$; (b) $\text{MnO}_2/\text{CF}_{0.9}(3:2)$; (c) $\text{MnO}_2/\text{CF}_{0.9}(2:3)$

图 3. 使用不同复合材料的锂离子电池在不同倍率下的放电曲线: (a) $\text{MnO}_2/\text{CF}_{0.9}(4:1)$; (b) $\text{MnO}_2/\text{CF}_{0.9}(3:2)$; (c) $\text{MnO}_2/\text{CF}_{0.9}(2:3)$

对电池进行不同倍率下的放电性能测试是评估材料特性的重要方法。如图 3 所示, 展示了使用 $\text{MnO}_2/\text{CF}_{0.9}$ 复合材料制备的电池在不同倍率下的恒流放电曲线。分析曲线可以发现, 随着材料中 $\text{MnO}_2/\text{CF}_{0.9}$ 比值的降低, 电池在各倍率下的放电比容量均得到了明显提升。这是因为不同于 MnO_2 在电池放电时发生嵌入反应生成锂锰氧化物, $\text{CF}_{0.9}$ 与 Li 发生置换反应生成 LiF 和 C, 这种反应使得氟化碳具

有更高的理论放电比容量。此外，从放电曲线中还可以观察到，随着 $\text{CF}_{0.9}$ 含量的增加，电池的放电电压平台逐渐降低。并且在各倍率下测得的放电曲线均存在两个放电平台，这主要与 MnO_2 和 $\text{CF}_{0.9}$ 两种材料在电化学反应过程中的不同表现有关，较高的放电电压平台对应于 MnO_2 的放电过程，而较低的放电电压平台则对应于 $\text{CF}_{0.9}$ 的放电过程。

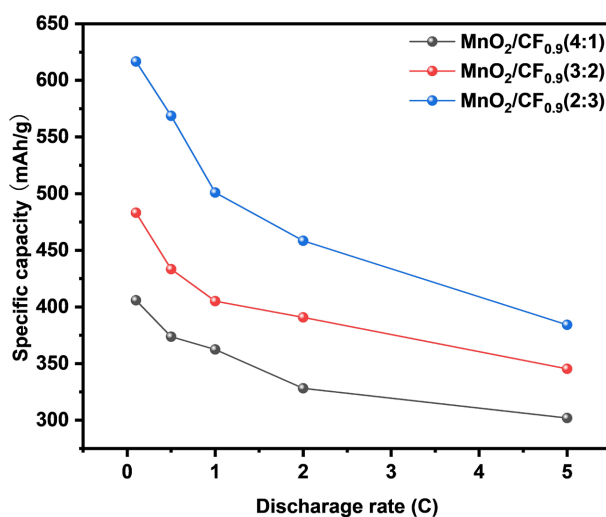


Figure 4. Rate-specific capacity diagram of $\text{MnO}_2/\text{CF}_{0.9}$ composite materials for lithium primary battery

图 4. $\text{MnO}_2/\text{CF}_{0.9}$ 复合材料的锂原电池倍率 - 比容量图

倍率 - 比容量图可以直观地展现电池在不同放电倍率下比容量的变化趋势，为评估电池性能提供了有力依据。如图 4 所示，我们对比了不同比例的 $\text{MnO}_2/\text{CF}_{0.9}$ 复合材料在高低倍率下的放电比容量变化曲线。从图中数据可以明显看出，在低倍率放电时，随着 $\text{CF}_{0.9}$ 比例的逐渐增加，电池的比容量明显增加。这与两种材料不同的储锂机制有关，氟化碳能提供更多的储锂空间。而在高倍率放电条件下，尽管电池的比容量有所下降，但仍然能够保持相对较高的水平。值得注意的是， $\text{MnO}_2/\text{CF}_{0.9}(2:3)$ 材料在 0.1C 放电状态下，其放电比容量相较于 $\text{MnO}_2/\text{CF}_{0.9}(4:1)$ 提高了约 52%，在 5C 放电条件下，提升了约 27%。由此可见， $\text{CF}_{0.9}$ 含量的提高对电池放电性能具有显著的提升作用，尤其是在低倍率放电时，这种提升效果更为显著。

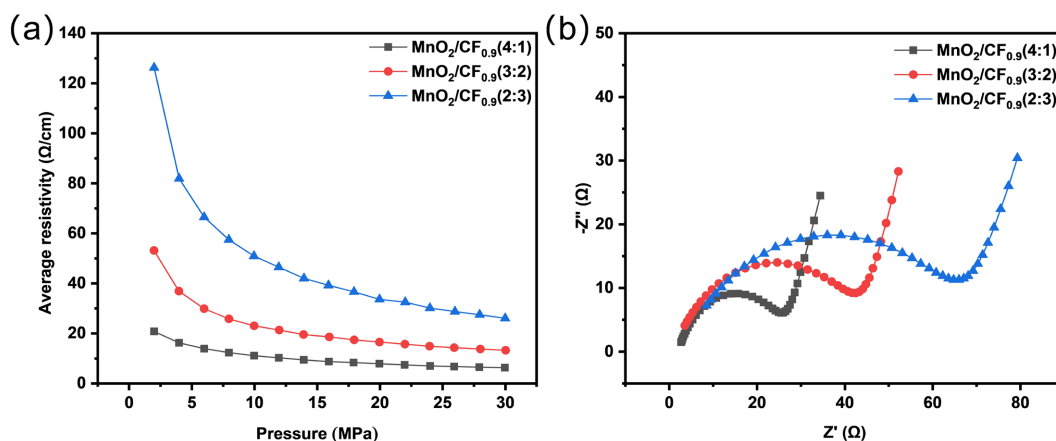


Figure 5. (a) Resistivity and (b) electrochemical impedance spectroscopy of $\text{MnO}_2/\text{CF}_{0.9}$ composite materials

图 5. $\text{MnO}_2/\text{CF}_{0.9}$ 复合材料的(a)电阻率和(b)电化学阻抗谱图

四探针法是一种简便、实用的测量粉末电阻率的方法，可以对不同样品的电阻率进行快速、准确的测量。在实验中，我们采用了四探针测量法对三种样品的电阻率进行了测试，结果如图 5(a)所示。从测试结果可以看出，三种样品的电阻率均随着施加压强的增大而降低。这一现象可能是由于在较高的压力下，粉末的导电通道变得更加密集，导电性能得到提高，从而使得电阻率降低。此外，我们还发现样品中 $\text{MnO}_2/\text{CF}_{0.9}$ 的比值越高，材料的电阻率越低。这说明 MnO_2 和 $\text{CF}_{0.9}$ 的导电性能存在一定的差异，当 MnO_2 的含量较高时，材料的导电性能较好，电阻率较低。而当 $\text{CF}_{0.9}$ 的含量增加时，材料的导电性能下降，电阻率升高。

对不同材料所装电池进行交流阻抗谱技术测试，可以帮助我们进一步了解 $\text{MnO}_2/\text{CF}_{0.9}$ 复合材料中 $\text{CF}_{0.9}$ 含量与电化学阻抗之间的关系，测试结果如图 5(b)所示，从图中可以看出，随着 $\text{CF}_{0.9}$ 含量的增加，电池的电化学阻抗值相应增大。这一结果表明， $\text{CF}_{0.9}$ 的导电性能相较于 MnO_2 明显较差，因此在活性物质中 $\text{CF}_{0.9}$ 所占比例的提升会导致正极活性物质导电性的下降，进而使得电池的电化学阻抗值增大。这一结果与图 3 中观察到的电池恒流放电曲线中 $\text{CF}_{0.9}$ 放电时产生的较低电压平台相互印证，进一步证实了 $\text{CF}_{0.9}$ 导电性对电池性能的影响。

4. 结论

本研究采用球磨混合法制备了不同掺杂比的 $\text{MnO}_2/\text{CF}_{0.9}$ 复合材料，经过对材料进行相关表征和电化学性能分析，结果表明， $\text{CF}_{0.9}$ 对提升电池放电比容量具有显著影响。随着材料中 $\text{CF}_{0.9}$ 占比的增加，电池在不同倍率下的放电比容量均呈现出明显上升趋势，尤其在低倍放电条件下，提升更为显著。同时，电池的倍率放电曲线呈现两个放电平台，这与两种材料的不同特性有关。

除此之外，我们发现随着材料中 $\text{MnO}_2/\text{CF}_{0.9}$ 比的降低，材料的电阻率增加，电池的电化学阻抗值也相应增大。这主要是由于 $\text{CF}_{0.9}$ 相较于 MnO_2 具有较差的导电性能。尽管如此， $\text{CF}_{0.9}$ 在活性材料中占比的提升仍然对电池的整体性能产生了积极影响，这是因为两种材料不同的储锂机制，使得氟化碳能够贡献更高的放电比容量所致。

参考文献

- [1] Li, L.Y., et al. (2023) Toward the High-Performance Lithium Primary Batteries by Chemically Modified Fluorinate Carbon with $\delta\text{-MnO}_2$. *Small*, **19**, Article ID: 2300762. <https://doi.org/10.1002/sml.202300762>
- [2] Liu, W., et al. (2021) Analysis of Electrochemical Performance of Lithium Carbon Fluorides Primary Batteries after Storage. *Journal of Materiomics*, **7**, 1225-1232. <https://doi.org/10.1016/j.jmat.2021.02.010>
- [3] Chang, Y.L., et al. (2019) Ultralong Storage Life of Li/MnO_2 Primary Batteries Using $\text{MnO}_2\text{-(CF}_x)_n$ with C-F Semi-Ionic Bond as Cathode Materials. *Electrochimica Acta*, **320**, Article ID: 134618. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.134618>
- [4] Sayahpour, B., et al. (2022) Revisiting Discharge Mechanism of CF_x as a High Energy Density Cathode Material for Lithium Primary Battery. *Advanced Energy Materials*, **12**, Article ID: 2103196. <https://doi.org/10.1002/aenm.202103196>
- [5] Zhou, R.X., Li, Y., Feng, Y.Y., Peng, C. and Feng, W. (2020) The Electrochemical Performances of Fluorinated Hard Carbon as the Cathode of Lithium Primary Batteries. *Composites Communications*, **21**, Article ID: 100396. <https://doi.org/10.1016/j.coco.2020.100396>
- [6] Li, Y. and Feng, W. (2015) The Tunable Electrochemical Performances of Carbon Fluorides/Manganese Dioxide Hybrid Cathodes by Their Arrangements. *Journal of Power Source*, **274**, 1292-1299. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.10.150>
- [7] John-Paul, J., et al. (2017) Additive Effects on $\text{Li}|\text{CF}_x$ and $\text{Li}|\text{CF}_x\text{-MnO}_2$ Primary Cells at Low Temperature. *Journal of the Electrochemical Society*, **164**, A3109-A3116. <https://doi.org/10.1149/2.0831713jes>
- [8] Yang, K., Shan, Z.Q., Liu, X.S. and Wang, S.R. (2022) Effect of MnO_2 on Expansion Force Inhibition and Electrical Properties of Li/CF_x Battery. *Materials Letters*, **309**, Article ID: 131421. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2021.131421>
- [9] Yang, K., et al. (2020) Study on Modifying the Li/MnO_2 Battery by Mixing with the Carbon Fluoride. *Energy Storage*, **2**, e128. <https://doi.org/10.1002/est2.128>