

中国科学院物理研究所 怀柔研究部、E01组供稿
北京凝聚态物理国家研究中心

第31期

2021年04月13日

高功率密度锂/氟化石墨一次电池研究进展

锂/氟化石墨一次电池是目前能量密度最高的一次电池，在电子产品、医疗器械、国防军工等领域具有广泛的应用。锂/氟化石墨一次电池的能量密度与正极氟化石墨材料的氟化程度密切相关，氟化程度越高，电池的能量密度越大。但是，氟化程度的增加会导致氟化石墨正极材料电子导电性能变差。与此同时，电池放电产物氟化锂容易沉积在氟化石墨颗粒端面，阻碍了锂离子进一步向正极材料内部扩散和放电反应的进一步进行。因此，尽管锂/氟化石墨一次电池具有极高的理论质量能量密度，其倍率性能不佳，严重限制了其在高功率器件中的应用。通常研究人员利用导电层包覆、材料纳米化、降低氟化程度等手段对氟化石墨正极材料进行改性，以提升锂/氟化石墨一次电池的功率特性。但是这些对正极材料进行改性的方法不仅较为繁琐，且一定程度上牺牲了电池的能量密度。因此，开发工艺更为简单、不影响能量密度且能够有效提升锂/氟化石墨一次电池功率特性的方法是十分必要的。

中国科学院物理研究所/北京凝聚态物理国家研究中心怀柔研究部李泉博士、清洁能源实验室E01组博士生薛巍然，在李泓研究员和禹习谦研究员的指导下，开发了一种三氟化硼气体 (BF_3) 电解液添加剂，使得锂/氟化石墨一次电池的倍率性能得到了大幅提升 (图1)。这种气体添加剂可以与高氟化程度的氟化石墨相匹配，在有效提升电池倍率性能的同时保持较高的能量密度。该研究结果近日发表在 *Energy Storage Materials* 上 (2021, DOI: 10.1016/j.ensm.2021.03.024)，文章题为 Gaseous electrolyte additive BF_3 for high-power Li/CF_x primary batteries。研究团队首先利用电化学阻抗和循环伏安法，对加入 BF_3 气体添加剂与未加入添加剂的锂/氟化石墨一次电池的反应动力学进行表征，结果显示使用含 BF_3 电解液的锂/氟化石墨一次电池电荷转移阻抗大大降低，反应动力学得到明显改善。对放电后氟化石墨正极极片进行扫描电子显微镜和X射线衍射表征，发现氟化石墨在放电后发生颗粒破碎，而使用含 BF_3 电解液的正极颗粒破碎程度更深，且代表着未反应氟化石墨 (001) 晶面的衍射峰完全消失，表明加入 BF_3 添加剂后，有更多的活性物质能够参与放电反应 (图2)。进一步利用X射线光电子能谱，发现相比于对照组，使用含 BF_3 电解液的放电态正极 (放电倍率为5C) 表面和体相都检测到更多的LiF (图3)，表明 BF_3 添加剂能够有效提升高电流密度下氟化石墨体相容量的利用率。此外，对使用不含硼元素锂盐电池体系的正极表面进行元素分析，发现使用添加 BF_3 电解液的正极表面含有 BF_4^- 离子。基于以上发现，研究团队提出 BF_3 电解液添加剂的作用机理：在放电过程中， BF_3 可以与沉积在氟化石墨正极表面的LiF发生化学反应，生成可溶于电解液的 LiBF_4 ，降低了锂离子进入正极材料内部的阻力，从而提升电池的倍率性能 (图4)。

该工作创新地使用三氟化硼气体 (BF_3) 作为电解液添加剂，在提升锂/氟化石墨一次电池倍率性能的同时保持了其高能量密度的特点。此外，相比于传统方法对氟化石墨正极材料进行改性，使用电解液添加剂是一种更简单且与工业化生产流程更兼容的方法，因而更具实用化价值。该工作提出的利用三氟化硼气体电解液添加剂提升电池倍率性能的思路对于其他电池体系性能的优化同样具有借鉴意义。相关工作得到了基金委优秀青年基金 (51822211) 和联合基金重点项目 (U1932220) 的支持。

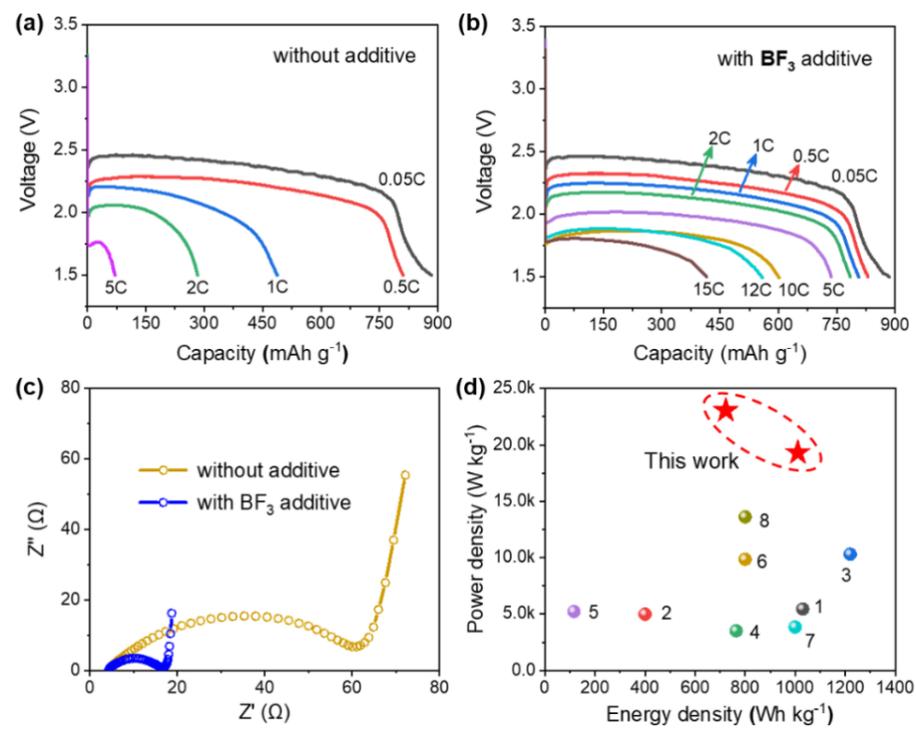


图1 加入 BF_3 气体添加剂与未加入添加剂的锂/氟化石墨一次电池倍率性能和电化学阻抗对比

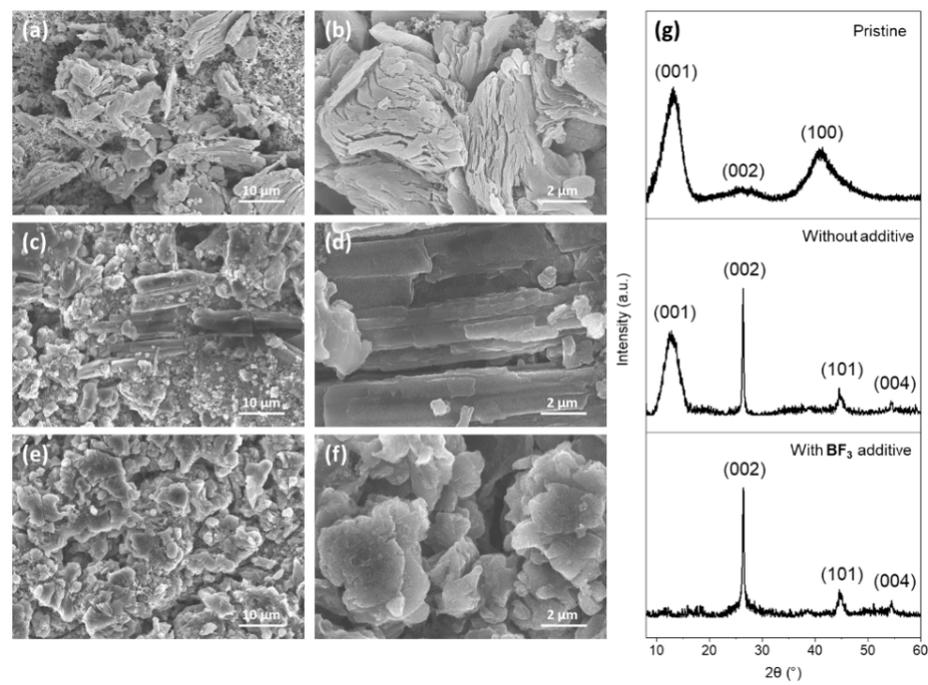


图2 放电前和放电后正极极片的扫描电子显微图和X射线衍射谱，使用含 BF_3 电解液的正极颗粒在放电后破碎程度更大，且代表着未反应氟化石墨 (001) 晶面的衍射峰完全消失

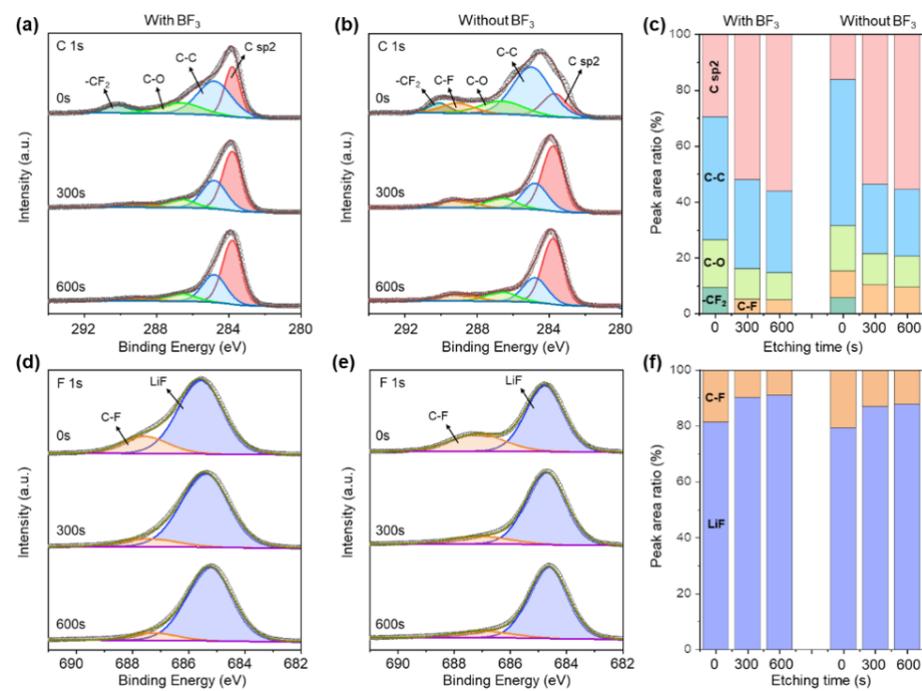


图3 放电态正极极片的X射线光电子能谱 (带深度刻蚀)

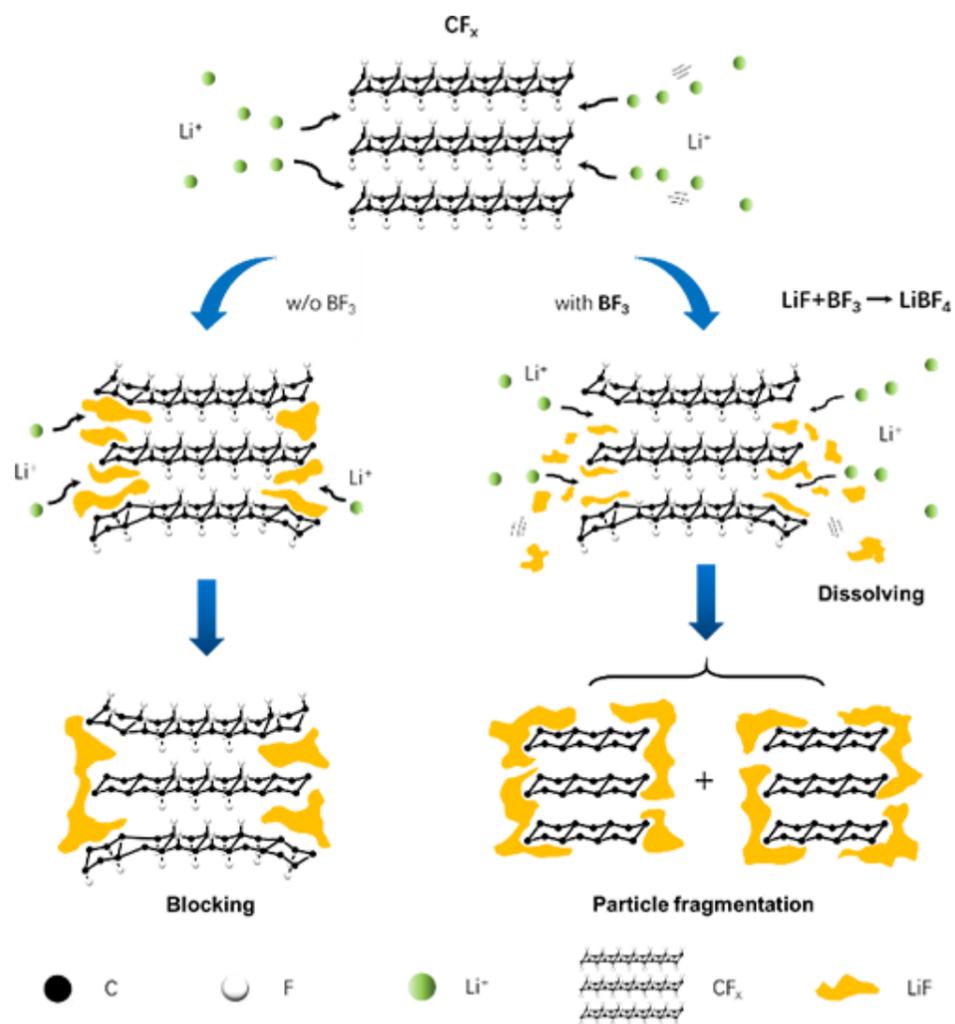


图4 电解液中加入BF₃气体添加剂改善锂/氟化石墨一次电池倍率性能的作用机理示意图

[Energy Storage Materials 38, 482 \(2021\).pdf](#)

[电子所刊](#)
[公开课](#)
[微信](#)
[联系我们](#)
[友情链接](#)
[所长信箱](#)
[违纪违法举报](#)

