

2018-08-28

## Modifications and Electrochemical Properties of Graphite Fluoride

Liang Zhang

State Key Laboratory of Advanced Chemical Power Source, Gui Zhou Mei Ling Power Sources Co.Ltd,  
Zunyi 563003, Guizhou, China,; zhy521zl@sina.com

Hong-mei Zhang

Wei-hua Wan

Jun-hua Wei

---

### Recommended Citation

Liang Zhang, Hong-mei Zhang, Wei-hua Wan, Jun-hua Wei. Modifications and Electrochemical Properties of Graphite Fluoride[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2018 , 24(4): 385-391.

DOI: 10.13208/j.electrochem.180131

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol24/iss4/10>

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.

DOI: 10.13208/j.electrochem.180131

Artical ID:1006-3471(2018)04-0385-07

Cite this: *J. Electrochem.* 2018, 24(4): 385-391

Http://electrochem.xmu.edu.cn

# 氟化石墨材料的改性及其电化学性能研究

张亮\*, 张红梅, 万伟华, 魏俊华

(贵州梅岭电源有限公司, 特种化学电源国家重点实验室, 贵州 遵义 563003)

**摘要:** 本文以商用氟化石墨为原料, 通过水合肼还原的方法对氟化石墨( $CF_x$ )进行改性处理, 系统研究了不同水合肼用量对材料电化学性能的影响. 采用 XRD、SEM、EDS、XPS、交流阻抗(EIS)和恒流放电测试技术, 对改性氟化石墨材料的物相及电化学性能进行了分析研究. 结果表明, 采用改性氟化石墨材料制备的锂/氟化碳(Li/ $CF_x$ )电池的电压滞后现象得到明显改善, 且不同水合肼用量对材料的电化学性能有重要影响. H- $CF_x$ -2( $CF_x:C_2H_6O:N_2H_4 \cdot H_2O$  的比例为 1:2:1)材料的综合性能最佳, 在 0.1C 倍率下, 材料的克比容量达到  $794.5 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ , 平台电压为 2.53 V, 电压滞后现象的低波电压为 2.37 V.

**关键词:** 锂/氟化碳电池; 氟化石墨; 水合肼; 改性

**中图分类号:** O646; TM911

**文献标识码:** A

锂/氟化碳(Li/ $CF_x$ )电池的理论质量比能量约为  $2180 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$ , 在已知所有一次锂电池中具有较高的理论比能量. 然而, 这种电池在放电初期存在电压滞后现象, 放电过程中电压平台较低, 尤其是在中高倍率下更为明显<sup>[1]</sup>. 前者是由于氟化石墨( $CF_x$ )材料的电绝缘性导致的, 而后者主要是因为是在放电过程中,  $CF_x$  的 C-F 共价键转换成 Li-F 离子键的过程活化能高, 导致电池反应动力学较慢<sup>[1-2]</sup>. 阻抗分析表明, Li/ $CF_x$  电池的总电阻主要受  $CF_x$  正极影响, 其阻抗由电池反应电阻( $R_{cr}$ )主导, 包括欧姆电阻和法拉第电阻<sup>[2]</sup>. 高  $R_{cr}$  引起电压的两极分化, 同时导致产生了巨大的  $I^2R$  热量. 基于这些原因, Li/ $CF_x$  电池目前的应用主要限定于诸如计算机存储器、时钟备份和可植入医疗设备等需要低功率(放电倍率  $< 0.01C$ )的用电设备, 严重制约着 Li/ $CF_x$  电池的使用.

研究人员采用多种方法试图解决 Li/ $CF_x$  电池的问题. 为减少或消除 Li/ $CF_x$  电池的初始电压滞后, 将少量的无电压滞后的第二种正极材料与  $CF_x$  正极材料混合, 组成复合正极, 例如金属氧化物<sup>[3-6]</sup>. 这种方式首先通过第二种正极材料的放电消除电压滞后, 使电池通过  $CF_x$  正极的电压滞后区域. 显然, 这种方法不能避免电池容量的损失. 提高放电

倍率性能的研究主要集中在制备其他种类氟化碳材料<sup>[7-10]</sup>和电极制备工艺过程的优化等方面, 例如减少  $CF_x$  电极的厚度等. 这些改进由于正极活性材料量的减少, 均是牺牲了电池能量密度来改善其他性能. 另外一些方法包括碳热还原亦被用于改善电池的放电倍率性能<sup>[11-13]</sup>, 如在  $CF_x$  电极中加入高导电性的碳纤维提高电子传导性<sup>[14-15]</sup>或通过  $CF_x$  的表面包覆高导电性金属层增加导电粒子<sup>[16]</sup>. 这些方法已被证实是在无容量损失的情况下, 可有效地提高 Li/ $CF_x$  电池的倍率能力.

为提高 Li/ $CF_x$  电池的放电性能, 本文利用水合肼部分还原  $CF_x$  材料提高 Li/ $CF_x$  电池的初始低波电压和平台电压. 通过控制水合肼用量, 使  $CF_x$  发生还原反应, 部分 C-F 共价键还原成  $sp^2$  杂化的 C=C 键和半离子态的 C-F 键, 增加了材料的导电性, 提高电池的放电电压和综合性能.

## 1 实验

### 1.1 改性氟化石墨材料的制备

本文采用水合肼还原处理氟化石墨进行材料改性, 以水和无水乙醇的混合溶液作为溶剂, 在搅拌条件下将氟化石墨( $CF_x$ ,  $x = 0.90 \sim 1.1$ , 电池级, 日本大金)加入混合液中, 然后逐滴加入还原剂水合肼, 加完后继续搅拌 4 h, 待反应完全后, 抽滤、水洗、醇洗, 烘干、研磨、过 100 目筛, 即可得到改性  $CF_x$  材

表 1 化学还原反应中各组分用量(质量比)

Tab.1 The amounts of every component in chemical reduction reaction

Material	CF <sub>x</sub> :C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O:N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> :H <sub>2</sub> O
H-CF <sub>x</sub> -0	1:2:0
H-CF <sub>x</sub> -1	1:2:0.5
H-CF <sub>x</sub> -2	1:2:1
H-CF <sub>x</sub> -3	1:2:1.5
H-CF <sub>x</sub> -4	1:2:2

料(记为 H-CF<sub>x</sub>)。所制备材料具体设计如表 1 所示。

## 1.2 材料的表征

采用荷兰帕纳科公司生产的 Xpert<sup>3</sup> powder 型多功能粉末 X 射线衍射仪进行测试,管电流为 10 mA,管电压为 30 kV,扫描速度为 10°min<sup>-1</sup>,测试角度范围为 10°~90°。采用 SU 8000 扫描电子显微镜对所制备的材料形貌进行表征。采用 ESCAL-AB250Xi 型 X 射线光电子能谱进行分析。

## 1.3 材料电极的制备及电化学性能测试

### 1) 正极极片的制备

以水为溶剂,丁苯橡胶和羧甲基纤维素钠为粘结剂,导电碳黑和碳纳米管为导电剂,将 H-CF<sub>x</sub> 与导电剂、粘结剂搅拌均匀,制成浆料。将浆料涂覆在铝箔上,置于鼓风干燥箱(型号 DB206SCB,成都烘箱厂)中 65 °C 烘 1 h,然后滚压裁剪成 45 mm × 390 mm 极片,以金属锂为负极,1 mol · L<sup>-1</sup> LiPF<sub>6</sub>/EC:DMC:EMC 为电解液,Celgard 公司 2325 膜为隔膜组装软包装 Li/CF<sub>x</sub> 电池。为比较水合肼处理 CF<sub>x</sub> 后对电池性能的影响,由未经处理的 CF<sub>x</sub> 材料制备了对比电池。

### 2) 电化学性能测试

每个样品制备 4 个相同的软包电池,使用 CT-3008W-5 V 500 mA/3 A 高精度电池性能测试系统(深圳市新威尔电子有限公司)在常温下进行恒流放电测试,放电倍率为 0.1C,放电截止电压为 1.5 V。使用 M-273A 型电化学工作站(珀金-埃尔默有限公司)进行交流阻抗谱(EIS)测试。交流阻抗测试选择在电池满电态的情况下测量,工作电极为 CF<sub>x</sub> 电极,参比电极和对电极为锂片,采用软包装电池直接测量得到数据,EIS 测试条件:室温,频率范围为 10<sup>-2</sup>~10<sup>5</sup> Hz,交流幅值为 ± 5 mV · s<sup>-1</sup>。

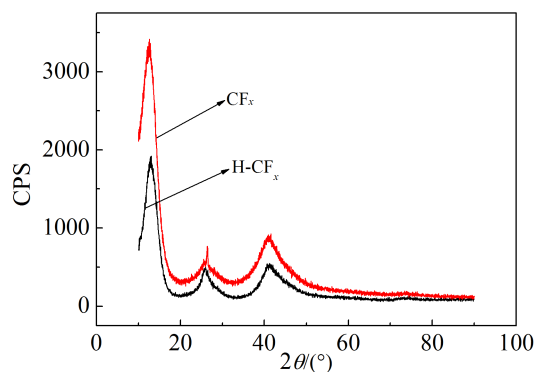
## 2 结果与讨论

### 2.1 材料的表征

图 1 所示是 CF<sub>x</sub> 和水合肼还原 CF<sub>x</sub>(H-CF<sub>x</sub>)的 XRD 谱图。从图中可知,CF<sub>x</sub> 出现了多个强度不同的衍射峰,2θ 约为 12.9°的衍射峰对应于 CF<sub>x</sub> 中具有较高氟化度的(001)晶面;26.5°的衍射峰对应于 CF<sub>x</sub> 中的(002)晶面;41.3°的衍射峰对应于 CF<sub>x</sub> 的(100)晶面,表明 CF<sub>x</sub> 结晶度很高,以晶态形式存在<sup>[12,17]</sup>。由 H-CF<sub>x</sub> 的 XRD 谱图可看出,原有 CF<sub>x</sub> 的(001)、(002)、(100)晶面峰得以保持,说明处理过程中对 CF<sub>x</sub> 材料的结构没有产生破坏。从图中还可以看出,经过水合肼处理的 CF<sub>x</sub> 相对与未处理的 CF<sub>x</sub> 峰强较小,这表明在处理过程中材料中有部分 CF<sub>x</sub> 发生了还原反应,且材料的粒径减小。

图 2 是 CF<sub>x</sub> 和 H-CF<sub>x</sub> 的 SEM 照片,其中 A、B 为 CF<sub>x</sub> 材料 SEM 照片,C、D 为水合肼处理过的 H-CF<sub>x</sub> 材料 SEM 照片。从图中可以看出,处理过的 H-CF<sub>x</sub> 材料颗粒有一定程度的减小,材料的层状结构发生细微改变,层数减少,石墨层发生局部断裂现象,这说明水合肼处理可以使材料发生局部还原。E、F 分别为未处理的 CF<sub>x</sub> 极片和处理过的 H-CF<sub>x</sub> 极片,从图中可以看出,经过水合肼处理之后的 CF<sub>x</sub> 材料制备的极片致密度更好,导电剂均匀分散在 CF<sub>x</sub> 材料周围,更有利于材料电性能的输出。

图 3A、图 3B 分别为 CF<sub>x</sub> 和 H-CF<sub>x</sub> 的 EDS 谱图,从分析结果可以看出,未处理的 CF<sub>x</sub> 材料 C 与 F 的重量比为 0.525,经过水合肼处理后,C 与 F 的重量比为 0.723,碳氟比约为 0.86,说明 CF<sub>x</sub> 材料经过水合肼处理后 F 的比例减少,有研究认为可能是在反应过程中 F 与水合肼发生反应生成了

图 1 CF<sub>x</sub> 和 H-CF<sub>x</sub> 的 XRD 谱图Fig.1 XRD patterns of CF<sub>x</sub> and H-CF<sub>x</sub>

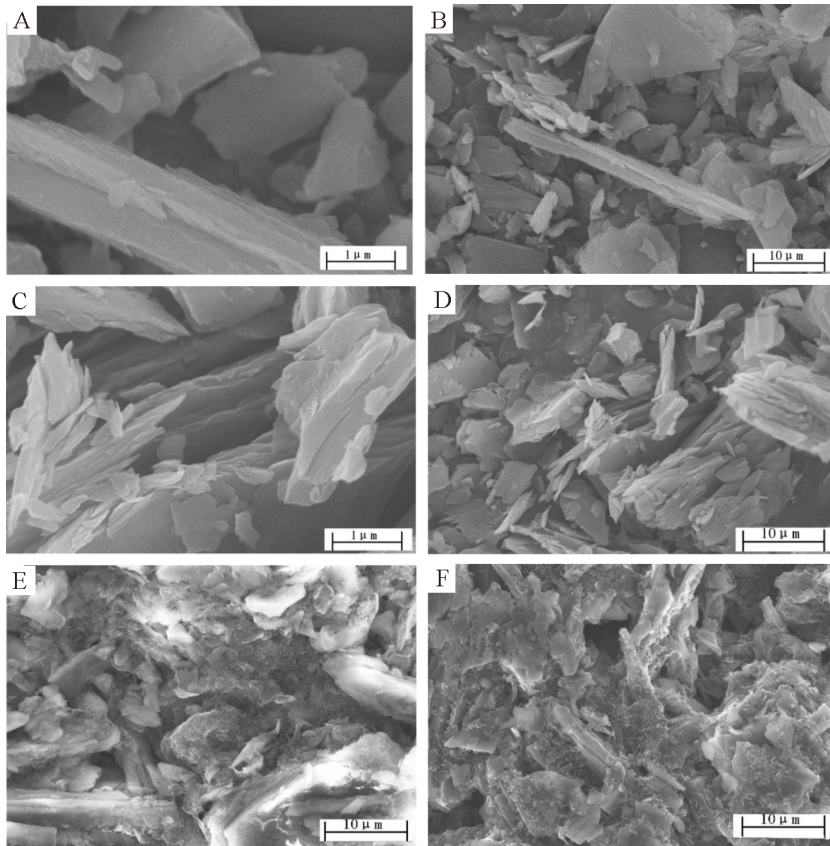


图 2  $CF_x$  和  $H-CF_x$  的 SEM 照片 A-B.  $CF_x$  材料; C-D.  $H-CF_x$  材料; E.  $CF_x$  极片; F.  $H-CF_x$  极片  
 Fig. 2 SEM images of  $CF_x$  and  $H-CF_x$  A-B.  $CF_x$ ; C-D.  $H-CF_x$ ; E.  $CF_x$  positive electrode; F.  $H-CF_x$  positive electrode

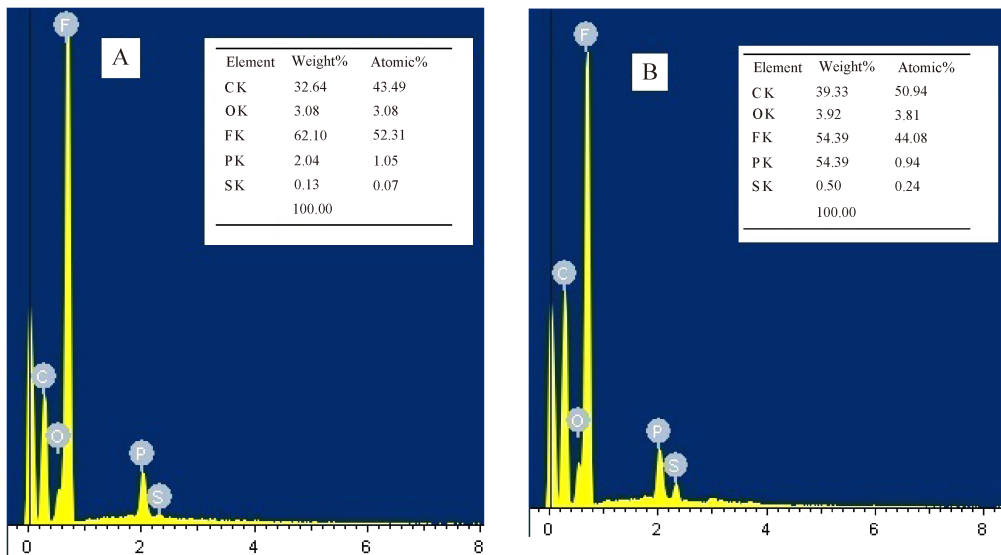


图 3  $CF_x$  和  $H-CF_x$  的 XPS 谱图 A.  $CF_x$ ; B.  $H-CF_x$   
 Fig. 3 EDS spectra of  $CF_x$  and  $H-CF_x$  A.  $CF_x$ ; B.  $H-CF_x$

$H_3NNH_3F_2$ <sup>[18-19]</sup>.

图 4 为  $CF_x$  和  $H-CF_x$  的 XPS 谱图, 从图中可

以看出,  $CF_x$  的  $C1s$  XPS 谱中 284.56 eV 处的峰对应于  $sp^2$  杂化的  $C=C$ , 285.2 eV 处的峰对应于  $sp^3$

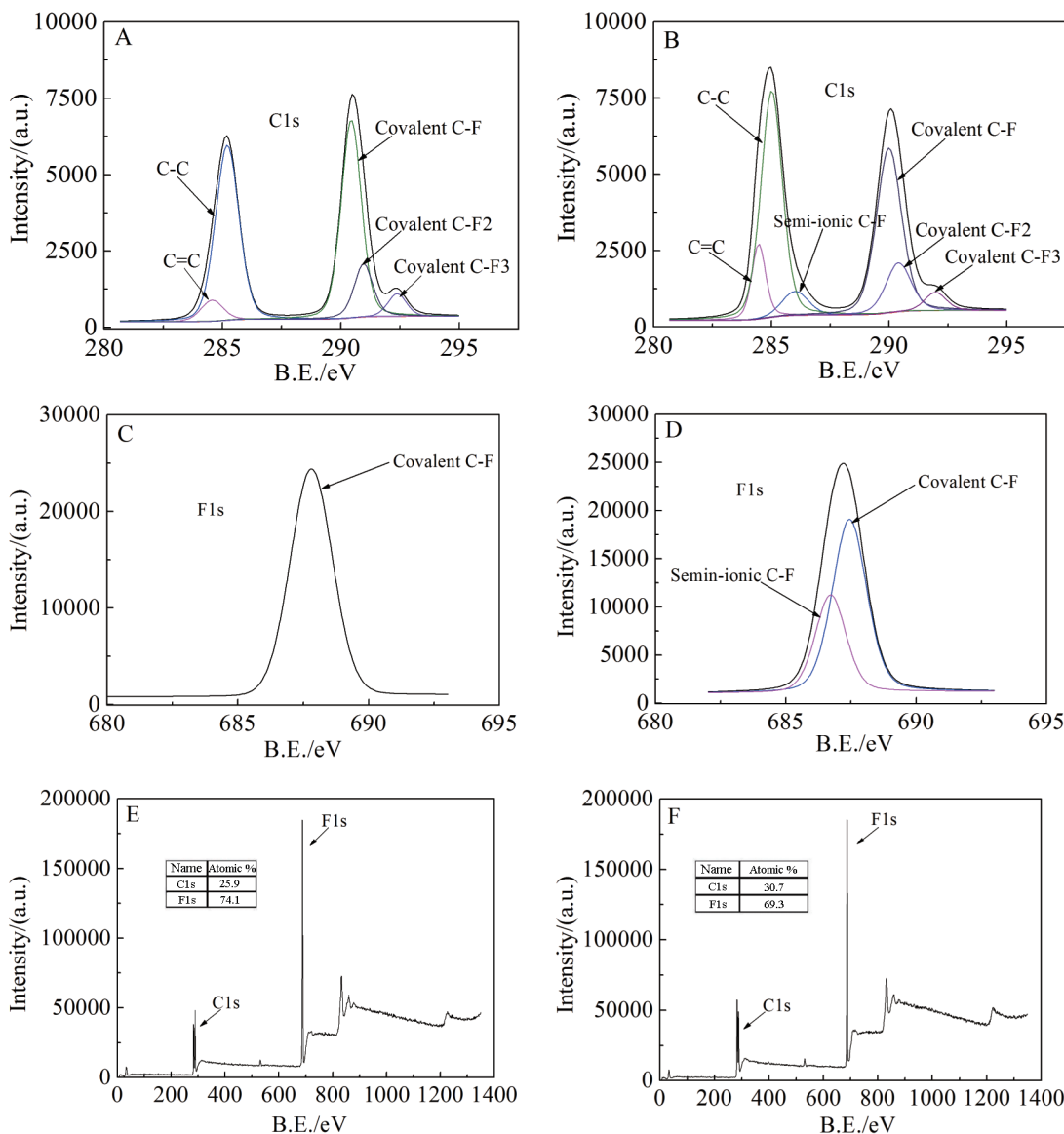


图 4 CF<sub>x</sub>(A, C, E)和 H-CF<sub>x</sub>(B, D, F)的 XPS 谱图  
Fig. 4 XPS spectra of CF<sub>x</sub> (A, C, E) and H-CF<sub>x</sub> (B, D, F)

杂化的 C-C, 在 290.44 eV 处的峰对应于 C-F 共价键; 经过水合肼处理的改性 CF<sub>x</sub> 的 C1s XPS 谱在 286.01 eV 处出现了一个新的峰, 该峰对应于半离子态 C-F 键, 且通过图谱可以看出材料中的 C=C 键明显增加. 同样, CF<sub>x</sub> 的 F1s 谱中可以看出, 只在 687.81 eV 处存在一个 C-F 共价键峰, 而经过水合肼处理的 H-CF<sub>x</sub> 的 F1s 谱从 687.81 eV 轻微移位至 687.15 eV, 在 686.71 eV 处出现了一个新峰, 该峰同样对应于半离子态 C-F 键<sup>[20-22]</sup>. 这可能是由于水合肼分子和 C-F 的 F 原子之间形成 C-H...F 氢键<sup>[23]</sup>, 使得 C-F 键上的电子云移向 F 原子, 从而导致 C-F 共价键转变为 C-F 半离子键. 从图 4E、4F

可知, CF<sub>x</sub> 材料经过水合肼处理后 F1s 的比例减少, 虽然 XPS 分析可以给出样品的原子个数比, 但表面分析导致数据具有很大局限性, 仍可以看出变化趋势与 EDS 分析结果相一致.

## 2.2 材料的电化学测试及结果分析

在常温下进行恒流放电测试, 放电倍率为 0.1 C, 放电截止电压 1.5 V. 图 5 为使用未处理及不同用量水合肼处理后 CF<sub>x</sub> 的 Li/CF<sub>x</sub> 电池在放电初期的电压曲线, 图 6 和图 7 分别为使用未处理及不同用量水合肼处理后 CF<sub>x</sub> 的 Li/CF<sub>x</sub> 电池放电电压平台和放电曲线.

由图 5 和图 7 可知, 未经处理的 Li/CF<sub>x</sub> 电池

在放电初期存在电压滞后现象,初期低波电压仅为 1.93 V. 分析其原因可能是由于  $\text{Li}/\text{CF}_x$  电池正极活性物质  $\text{CF}_x$  的导电性不佳,放电初期极耳附近区域距离短、内阻相对较小,使该区域的电流密度较大,因此极化现象较严重,导致低波电压的出现. 随着放电时间的延长,其它区域内阻慢慢降低,极化作用减弱,放电能力增强,电池的电压随之开始上升. 而经过水合肼处理的正极材料可以明显改善电池放电初期的电压滞后现象,低波电压达 2.32 V,提高 0.39 V,且随着水合肼用量越高,改善效果越明显. 这是由于水合肼处理过程中部分  $\text{CF}_x$  发生还原反应,恢复其  $\text{sp}^2$  杂化结构,同时生成半离子态的 C-F 键,而这两类价键均能在不同程度上提高材料的导电性,使电池在放电初期极化现象减弱,低波电压增高,改善电池放电初期的电压滞后现象.

由图 6 可以看出,经过水合肼处理的材料可以明显提高  $\text{Li}/\text{CF}_x$  电池的工作电压平台,且随着水合肼用量增加,平台电压逐渐升高,但变化不明显. 这说明在水合肼处理的过程中,当水合肼用量达到一定程度时,制备的材料在电池放电过程中均能够很好地构建导电通道,电子传导速度增加,电池平台电压得到改善.

从图 7 可知,水合肼处理可以提高  $\text{Li}/\text{CF}_x$  电池的低波电压和平台电压,且随着水合肼量增加,材料的比容量呈现先升高后下降的趋势,  $\text{H-CF}_x-2$

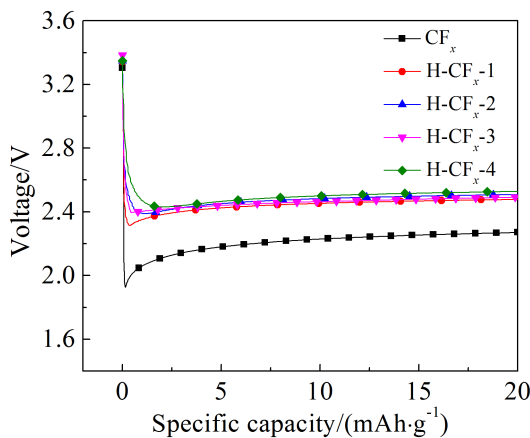


图 5 使用未处理及不同用量水合肼处理后  $\text{CF}_x$  的  $\text{Li}/\text{CF}_x$  电池 0.1C 倍率下放电初期电压曲线

Fig. 5 Discharge curves of  $\text{Li}/\text{CF}_x$  battery in the initial stage of discharge (untreated  $\text{CF}_x$  and  $\text{CF}_x$  treated with different hydrazine hydrate contents)

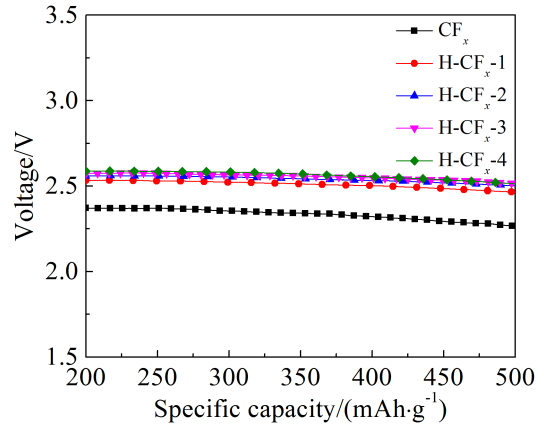


图 6 使用未处理及不同用量水合肼处理后  $\text{CF}_x$  的  $\text{Li}/\text{CF}_x$  电池 0.1C 倍率下放电平台电压曲线

Fig. 6 Working voltage platform curves of  $\text{Li}/\text{CF}_x$  battery at 0.1C (untreated  $\text{CF}_x$  and  $\text{CF}_x$  treated with different hydrazine hydrate contents)

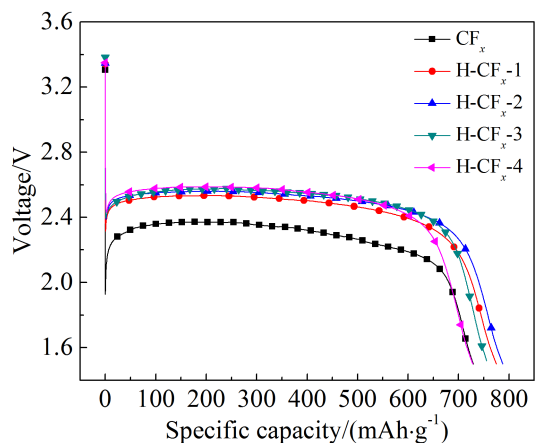


图 7 使用未处理及不同用量水合肼处理后  $\text{CF}_x$  的  $\text{Li}/\text{CF}_x$  电池 0.1C 倍率下的放电曲线

Fig. 7 Discharge curves of  $\text{Li}/\text{CF}_x$  battery at 0.1C (untreated  $\text{CF}_x$  and  $\text{CF}_x$  treated with different hydrazine hydrate contents)

材料的比容量最大为  $794.5 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ,较未处理的  $\text{CF}_x$  增加  $65.5 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ . 主要原因可能是当水合肼用量较小时,  $\text{CF}_x$  被还原量所占比例较小,而参与反应的正极材料量几乎不减少,同时电池正极材料的导电性却得到明显改善,使正极材料的利用率增加,因此  $\text{CF}_x$  的比容量增加;但当水合肼用量逐渐增多时,虽说导电性有进一步提高,但由于  $\text{CF}_x$  还原量增大,参与反应的正极材料减少,使得材料比容量降低.

综合以上分析可知,水合肼还原处理  $\text{CF}_x$  可以

显著改善电池的放电性能,削弱电压滞后现象,提高平台电压和材料的比能量,当水合肼还原反应过程中各组分比例即  $\text{CF}_x:\text{C}_2\text{H}_6\text{O}:\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$  为 1:2:1 时,制备的改性材料性能最优,组装电池的放电初期低波电压为 2.37 V,提高 0.46 V,平台电压为 2.53 V,提高 0.21 V,材料克比容量为  $794.5 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ,增加了  $65.5 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ .

图 8 使用阻抗分析了水合肼还原的  $\text{CF}_x$  材料的性能改进, $\text{Li}/\text{CF}_x$  电池和  $\text{Li}/\text{H}-\text{CF}_x$  电池的阻抗谱均在全电态  $25^\circ\text{C}$  下试验.由图可见,两个阻抗谱具有相似的轮廓,均由 1 个半圆和 1 条直线组成.根据文献<sup>[2]</sup>对  $\text{Li}/\text{CF}_x$  电池的锂负极、 $\text{CF}_x$  正极分析,高频区的半圆对应于电解质-电极界面的电荷传递阻抗( $R_{ct}$ ),低频区的直线代表  $\text{Li}^+$  在电极材料中扩散所引起的 Warburg 阻抗( $R_w$ ). $\text{Li}/\text{H}-\text{CF}_x$  电池具有很小的  $R_{ct}$  是两个阻抗谱之间的显著差异. $\text{H}-\text{CF}_x$  材料的交流阻抗半径小,这说明电极界面电荷传递电阻小,因此电池电化学性能最优,说明通过化学还原法处理之后可以提高  $\text{Li}/\text{CF}_x$  电池的反应动力学.基于这些结果,通过水合肼还原  $\text{CF}_x$  改善  $\text{Li}/\text{CF}_x$  电池的放电性能可以归因于电池反应电阻( $R_{ct}$ )的减少,或者换句话说,增加  $\text{CF}_x$  正极的电池反应动力学.

### 3 结 论

水合肼还原  $\text{CF}_x$  提供了一种改进  $\text{Li}/\text{CF}_x$  电池放电性能的有效方法.经过水合肼还原后形成的改性材料具有更高的放电性能,在  $\text{CF}_x$  的还原反应过程中,恢复其  $\text{sp}^2$  杂化结构,同时生成半离子态的 C-F 键,提高了材料的导电性,电池放电的综合性能得到明显改善. $\text{H}-\text{CF}_x-2$  ( $\text{CF}_x:\text{C}_2\text{H}_6\text{O}:\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$

的比例为 1:2:1)材料的综合性能最佳,电池的放电初期低波电压提高 0.46,平台电压提高 0.21,材料的克比容量增加  $65.5 \text{ Ah}\cdot\text{g}^{-1}$ .作者运用阻抗分析表明, $\text{Li}/\text{CF}_x$  电池放电性能的改善主要归因于水合肼还原处理增加了  $\text{CF}_x$  正极的电池反应动力学.

### 参考文献(References):

- [1] Reddy T B. Handbook of batteries (fourth Ed.)[M]. McGrawHill, 2011: 284-285.
- [2] Zhang S S, Foster D, Wolfenstine J, et al. Electrochemical characteristic and discharge mechanism of a primary  $\text{Li}/\text{CF}_x$  cell[J]. Journal of Power Sources, 2009, 187: 233-237.
- [3] Nagata M, Yi J, Tomicsi M. Performance of lithium primary cell using a hybrid positive electrode of  $\text{LiV}_3\text{O}_8$  and  $\text{CF}_x$  [C]//Battery/energy technology (general)-218th ECS Meeting, 10-15 October 2010, Las Vegas, Nevada, USA, ECS Transactions, 2011, 33(39): 223-237.
- [4] Sideris P J, Yew R, Nieves I, et al. Charge transfer in  $\text{Li}/\text{CF}_x$ -silver vanadium oxide hybrid cathode batteries revealed by solid state  $7\text{Li}$  and  $19\text{F}$  nuclear magnetic resonance spectroscopy[J]. Journal of Power Sources, 2014, 254: 293-297.
- [5] Chen D(陈笛), Wang X H(王兴贺), Meng X L(孟宪玲), et al. Process for preparing cathode  $\text{MnO}_2$  with additive  $\text{CF}_x$ [J]. Chinese Journal of Power Sources(电源技术), 2013, 37(6): 973-975.
- [6] Yang K(杨凯), Liu X S(刘雪省), Zhang J(张晶), et al. Investigation of a primary Li cell whose cathode was made of the mixture of fluorinated carbon and electrolytic manganese dioxide[J]. Journal of Functional Materials(功能材料), 2014, 45(22): 22075-22078.
- [7] Yazami R, Hamwi A, Guérin K, et al. Fluorinated carbon nanofibres for high energy and high power densities primary lithium batteries[J]. Electrochemistry Communications, 2007, 9(7): 1850-1855.
- [8] Li Y, Feng Y Y, Feng W. Deeply fluorinated multi-wall carbon nanotubes for high energy and power densities lithium/carbon fluorides battery[J]. Electrochimica Acta, 2013, 107: 343-349.
- [9] Sun C, Feng Y, Li Y, et al. Solvothermally exfoliated fluorographene for high-performance lithium primary batteries [J]. Nanoscale, 2014, 6(5): 2634-2641.
- [10] Xu Y(许耀), Zhan L(詹亮), Wang Y(王赞), et al. Fluorinated grapheme as a cathode material for high performance primary lithium ion batteries [J]. New Carbon Materials(新型碳材料), 2015, 30(1): 79-85.
- [11] Zhang S S, Foster D, Read J. Enhancement of discharge

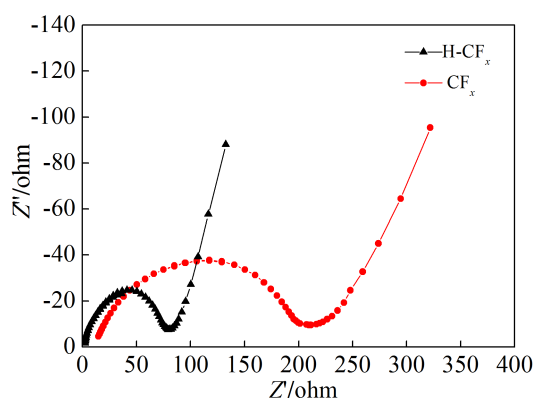


图 8  $\text{Li}/\text{H}-\text{CF}_x$  和  $\text{Li}/\text{CF}_x$  电池的交流阻抗图

Fig. 8 Nyquist plots of  $\text{Li}/\text{H}-\text{CF}_x$  and  $\text{Li}/\text{CF}_x$  cells

- performance of Li/CF<sub>x</sub> cell by thermal treatment of CF<sub>x</sub> cathode material[J]. *Journal of Power Sources*, 2009, 188: 601-605.
- [12] Zhang S S, Foster D, Read J. Carbothermal treatment for the improved discharge performance of primary Li/CF<sub>x</sub> battery[J]. *Journal of Power Sources*, 2009, 191: 648-652.
- [13] Zhu L, Pan Y, Li L, et al. Preparation of CF<sub>x</sub>@C Microcapsules as a high-rate capability cathode of lithium primary battery[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2016, 11: 14-22.
- [14] Dong Q F(董全峰), Zheng M S(郑明森), Huang Z C(黄镇财), et al. The synthesis, characteristics and performance of CNT composites as anodic materials in lithium-ion battery[J]. *Journal of Electrochemistry (电化学)*, 2005, 11(2): 152-156.
- [15] Li Y, Chen Y, Feng W, et al. The improved discharge performance of Li/CF<sub>x</sub> batteries by using multi-walled carbon nanotubes as conductive additive[J]. *Journal of Power Sources*, 2011, 196(4): 2246-2250.
- [16] Hightower A, Darolles I, Yazami R. Surface species on Ag modified carbon fluoride (CF<sub>x</sub>) rechargeable battery electrodes measured by XPS[C]//The 15th International Meeting on Lithium Batteries-IMLB, 2010 June 28, Montreal, Canada, 2010: 518.
- [17] Wu C L, Wang H B, Liao C B, et al. Enhanced performance of Li-O<sub>2</sub> battery based on CF<sub>x</sub>/C composites as cathode materials[J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 186: 631-641.
- [18] Okotrub A V, Babin K S, Guselnikov A V, et al. Interaction of NH<sub>3</sub> with the reduced surface of graphite fluoride C<sub>2</sub>F[J]. *Physica Status Solidi B-Basic Solid State Physics*, 2010, 247(11/12): 3039-3042.
- [19] Ma Y C. Preparation of fluorinated fluorine and the preparation of fluorinated fluorine by chemical reduction[D]. NanJing: Nanjing University of Science and Technology (南京理工大学), 2012.
- [20] Touhara H, Okino F. Property control of carbon materials by fluorination[J]. *Carbon*, 2000, 38(2): 241-267.
- [21] Fulvio P F, Brown S S, Adcock J, et al. Low-temperature fluorination of soft-templated mesoporous carbons for a high-power lithium/carbon fluoride battery[J]. *Chemistry of Materials*, 2011, 23(20): 4420-4427.
- [22] Groult H, Durand-Vidal S, Devilliers D, et al. Kinetics of fluorine evolution reaction on carbon anodes: influence of the surface C-F films[J]. *Journal of Fluorine Chemistry*, 2001, 107(2): 247-254.
- [23] Li G Y, Li Y H, Zhang H, et al. Time-dependent density functional theory study on a fluorescent chemosensor based on C—H···F hydrogen-bond interaction[J]. *Communications in Computational Chemistry*, 2013, 1(1): 88-98.

## Modifications and Electrochemical Properties of Graphite Fluoride

ZHANG Liang\*, ZHANG Hong-mei, WAN Wei-hua, WEI Jun-hua

(State Key Laboratory of Advanced Chemical Power Source, Gui Zhou Mei Ling Power Sources Co. Ltd, Zunyi 563003, Guizhou, China)

**Abstract:** The commercial fluorinated graphite (CF<sub>x</sub>) was used as the raw material, which was modified by the reduction of hydrazine hydrate (N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O). The effects of hydrazine hydrate contents on the electrochemical properties of fluorinated graphite were systematically studied. The crystal phases and electrochemical properties of the modified fluorinated graphite were analyzed by XRD, SEM, EDS, XPS, EIS techniques and constant current discharge measurement. The results showed that the voltage hysteresis response of Lithium-fluorocarbon battery prepared by the modified fluorinated graphite was obviously improved, while the amount of hydrazine hydrate had an important influence on the electrochemical performance of the materials. The H-CF<sub>x</sub>-2 material had the best overall performance (CF<sub>x</sub>:C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O:N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O was 1:2:1). At 0.1C, the specific capacity of the material reached 794.5 mAh·g<sup>-1</sup>, the platform voltage was 2.53 V, and the low-wave voltage of the voltage hysteresis was 2.37 V.

**Key words:** lithium-fluorocarbon battery; fluorinated graphite; hydrazine hydrate; modification