

氯代磷酸酯作为锂离子电池电解液 阻燃添加剂的性能研究

姚晓林¹, 田超¹, 陈春华²

(1. 安徽农业大学理学院, 安徽合肥 230036; 2. 中国科学技术大学化学与材料科学学院, 安徽合肥 230026)

摘要: 为了提高锂离子电池电解液的热稳定性, 使用氯代磷酸酯磷酸三(1-氯-2-丙基)酯 TCPP 和磷酸三(2-氯乙基)酯 TCEP 作为锂离子电池电解液阻燃添加剂, 研究其对锂离子电池电解液热稳定性和电化学性能的影响。循环性能测试、循环伏安法、交流阻抗等电化学分析表明: TCEP 和 TCPP 与正极材料 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 有很好的相容性, 有良好的电化学稳定性; 而对负极石墨材料则有一定的剥离现象发生。微量量热实验表明 TCEP 和 TCPP 的加入能提高电解液的热稳定性。

关键词: 锂离子电池; 热稳定性; 电解液; 氯代磷酸酯

中图分类号: O646.21; TM911 **文献标识码:** A

Research of halogenated phosphates as flame retardant additives in lithium ion batteries

YAO Xiao-lin¹, TIAN Chao¹, CHEN Chun-hua²

(1. School of Science, Anhui Agriculture University, Hefei 230036, China;

2. School of Chemistry and Materials, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

Abstract: Tri(2-chloroethyl) phosphate (TCPP) and tris(1-chloro-2-propyl) phosphate (TCEP) were used as new flame retardant additives to improve the thermal stability of electrolyte for lithium ion batteries. Gallvanostatic cell cycling, AC impedance spectroscopy and cyclic voltammetry show that the additives in electrolyte has good compatibilities with $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ electrode materials. The performance of Li/LiNi_{0.8}Co_{0.2}O₂ half-cells indicates the TCPP and TCEP have good electrochemical stability. Micro-calorimeter tests show that TCEP and TCPP can improve the thermal stability of electrolyte.

Key words: lithium ion batteries; thermal stability; electrolyte; halogenated phosphates

0 引言

锂离子电池的安全性能一直是人们关注的焦点, 安全性问题是锂离子电池市场创新的重要前

提, 特别是电动自行车、电动汽车等领域对应用锂离子电池的安全性提出了更高、更新的要求。在锂离子电池滥用或受热的情况下, 电解液极易燃烧、爆炸, 这是影响锂离子电池大型化的主要问题之一^[1]。阻

收稿日期: 2007-09-10; 修回日期: 2008-01-21

基金项目: 国家自然科学基金(20471057), 安徽省教育厅青年骨干教师科研资助项目(2006jq1129)资助。

作者简介: 姚晓林, 男, 1974年生, 博士/讲师。研究方向: 锂离子电池材料和电化学。E-mail: xlyouste@sohu.com

通讯作者: 陈春华, 博士/教授。E-mail: cchchen@ustc.edu.cn

燃添加剂的加入可以使易燃有机电解液变成难燃或不可燃的电解液,有助于降低电池放热值和电池自热率,从而可避免电池在过热条件下的燃烧或爆炸。因此,阻燃添加剂的研制已经成为最近三年来锂离子电池添加剂研究的重要方向^[2~6]。

目前,用于锂离子电池电解液阻燃添加剂的化合物大多分为磷系阻燃剂、卤系阻燃剂和复合阻燃剂^[7]。卤族元素也是优良的阻燃元素,卤系阻燃剂受热时分解生成卤素自由基,该自由基与有机物中的氢原子,生成卤化氢气体进入气相中,与气相中的氢氧自由基作用生成水蒸气,也可以与氢自由基直接作用,使电解液体系发生高温自由基放热链式反应的可能性显著降低^[8~10]。

有机氯代磷酸酯具有较高的闪点,分解产物氯乙烷和磷酸酯分别含有两种阻燃元素 Cl 和 P,具有较好的阻燃性,有助于改善电池在受热、过充电状态下的安全性能^[7,8]。因此选用磷酸三(1-氯-2-丙基)酯($C_9H_{18}Cl_3PO_4$, TCPP)、磷酸三(2-氯乙基)酯($C_6H_{12}Cl_3PO_4$, TCEP)作为锂离子电池电解液的阻燃添加剂,研究了分别添加 5, 10 和 20 wt% TCEP 和 TCPP 对锂离子电池电解液的电化学性能和热稳定性的影响。

1 实验部分

选择 1 M $LiPF_6/EC+DEC(1:1, w/w, LB302)$ 为标准电解液。5, 10 和 20 wt% 添加电解液质量的 TCPP 和 TCEP 直接加入到电解液中,混合均匀后待用。电解液的配置是在手套箱中完成。TCPP 和 TCEP 是有机液体,可以与电解液任意比例混合。

用 $LiNi_{0.8}Co_{0.2}O_2$ 作为正极,金属锂为对电极, Celgard 2300 为隔离膜,在充满高纯氩气的手套箱内装配成正极半电池。研究电池从 2.7 V 到 4.2 V 范围内的充放电性能,前三个循环采用 $0.1 mA \cdot cm^{-2}$, 以后的循环电流密度为 $0.2 mA \cdot cm^{-2}$ 。

交流阻抗测试系统为 CHI 电化学分析仪(上海辰华仪器),通过电脑由 CHI 604a 软件控制。测定参数一般为:根据不同的电极选用 0.005 V 电位幅值,测试频率 100 kHz~0.01 Hz。

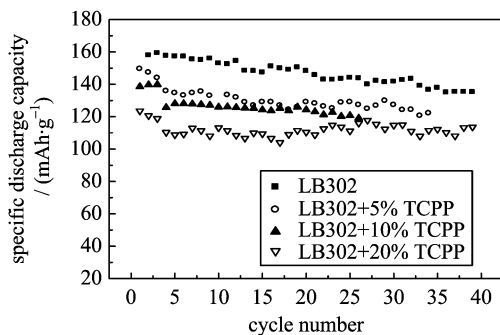
热分析在手套箱中将 0.1 g 左右的电解液盛入密封高压不锈钢样品池中,在 C80 微型量热计上分析其热稳定性。温度范围为 30 °C 到 300 °C,升温速率为 $0.5 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$,样品随温度变化的热效应由仪器自动记录。

2 结果与讨论

2.1 电化学性能测试

2.1.1 氯代阻燃剂对电池正极材料的影响

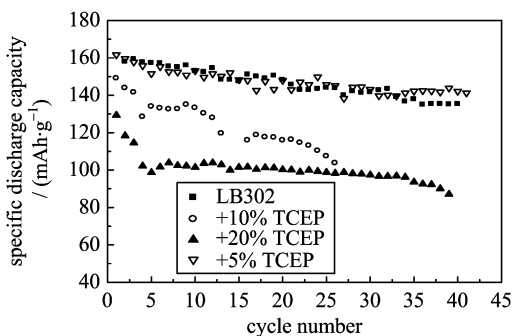
图 1、图 2 分别为添加 5, 10 和 20 wt% 含量 TCPP 和 TCEP 的 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} LiPF_6/EC+DEC$ 电解液的 $LiNi_{0.8}Co_{0.2}O_2/Li$ 电池放电比容量图。由于氯代磷酸酯阻燃剂具有粘度大的特点,因此当加入量较多时,如 20 wt%, 电解液的电导率会下降,其初始放电比容量随着阻燃剂的增加会逐渐减少,并会影响电池的循环性能。未添加阻燃剂的电解液的 $LiNi_{0.8}Co_{0.2}O_2/Li$ 电池第一次循环放电比容量为 157.8 mAh/g, 39 个循环后放电比容量为 135.1 mAh/g, 容量保持率为 85.6%。而添加 5, 10 和 20



Test was conducted using electrolyte containing 5~20 wt% TCPP at $0.2 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$

图 1 $LiNi_{0.8}Co_{0.2}O_2/Li$ 电池在不同 TCPP 含量 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} LiPF_6/EC+DEC$ 电解液的放电比容量图

Fig. 1 Specific discharge capacity vs. cycle number of $LiNi_{0.8}Co_{0.2}O_2/Li$ cells



Test was conducted using electrolyte containing 5~20 wt% TCEP at $0.2 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$

图 2 $LiNi_{0.8}Co_{0.2}O_2/Li$ 电池在不同 TCEP 含量 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} LiPF_6/EC+DEC$ 电解液的放电比容量图

Fig. 2 Specific discharge capacity vs. cycle number of $LiNi_{0.8}Co_{0.2}O_2/Li$ cells

wt%含量的 TCP 的电解液第一次循环放电比容量分别为 147, 139 和 120 mAh/g, 第一次循环放电比容量相对较低, 这主要是由于 TCP 粘度较高. 39 个循环后含 TCP 的电解液的电池表现出较好的循环性能, 含量为 20 wt% 时, 放电比容量相对于未添加阻燃剂的电解液比较稳定, 40 个循环后其比容量依然为 113.6 mAh/g, 容量保持率为 94.7%, 很明显 TCP 的添加对锂离子电池具有长时期的稳定作用.

添加 5, 10 和 20 wt% TCEP 的电解液的电池, 第一次循环放电比容量分别为 161.6, 149 和 129.3 mAh/g, 明显要高于含 TCP 的电解液. 特别是 TCEP 的含量为 5 wt% 时, 22 次循环后放电比容量甚至高于未添加阻燃剂的电解液, 40 次循环后放电比容量为 142.1 mAh/g, 而未添加阻燃剂的电解液 40 次循环后放电比容量 (135.2 mAh/g). 这可能由于 TCEP 被氧化, 在正极材料表面成膜, 稳定了正极材料的阻抗, 使电池循环衰减相对减小^[8]. 加 10 wt% 和 20 wt% 含量的 TCEP 的电解液第一次循环放电比容量为 110.3 mAh/g 和 99.3 mAh/g. TCEP 的含量较高时电池循环衰减相对加剧, 20 wt% 含量的 TCEP 的电解液 40 次循环后其放电比容量为 87.1 mAh/g.

图 3、图 4 分别为 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2/\text{Li}$ 在不同 TCEP 和 TCP 含量的 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{LiPF}_6/\text{EC} + \text{DEC}$ 电解液下在第 3 次循环、开路电压为 4.05 V 下的交流阻抗谱图. 可以看到阻抗谱图由中高频的两个半圆和低频的一条直线组成. 高频半圆是由于电极表面层的锂离子传输产生的, 而中高频半圆是由于电极/电解液的界面的电荷转移过程产生的. 可

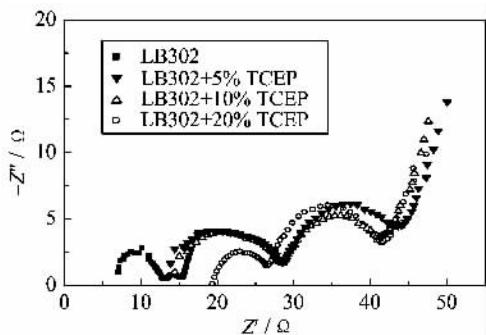


图 3 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2/\text{Li}$ 电池在不同 TCEP 含量的 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{LiPF}_6/\text{EC} + \text{DEC}$ 电解液下的交流阻抗谱

Fig. 3 Impedance spectra of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2/\text{Li}$ cells in $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{LiPF}_6/\text{EC} + \text{DEC} + x \text{ wt}\% \text{ TCEP}$

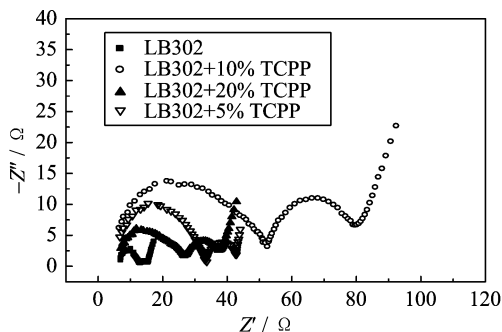


图 4 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2/\text{Li}$ 电池在不同 TCP 含量的 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{LiPF}_6/\text{EC} + \text{DEC}$ 电解液下的交流阻抗谱

Fig. 4 Impedance spectra of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2/\text{Li}$ cells in $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{LiPF}_6/\text{EC} + \text{DEC} + x \text{ wt}\% \text{ TCP}$

以看到: 在 $\text{LiPF}_6/\text{EC} + \text{DEC}$ 电解液下 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 的阻抗只有 16Ω , 而电解液电阻为 6Ω . 而当添加了 TCEP 和 TCP 的电解液时, 阻抗增加都很大, 这是由于 TCEP 和 TCP 的粘度较大, 降低了电解液的电导率, 也同时增大了电荷转移电阻. 同时 TCEP 和 TCP 可能在正极材料表面氧化分解, 使正极材料表面膜阻抗增大, 电荷转移阻抗也就增大. 因此含阻燃添加剂的电池, 其第一次放电比容量相对较低, 特别是含 TCEP 的电池, 容量衰减较快.

添加不同含量的 TCEP 而总的电阻相差很小, 稳定在 40Ω 左右, 但其电解液电阻相差较大. 而添加不同含量的 TCP 随着阻燃剂的含量增多, 电解液电阻和总的电阻也随着增加. 在这儿特别提出添加了 TCP 的电解液, 阻抗变化不明显, 而且也不表现出一定的规律性. 其电解液电阻相差很小, 而界面电阻和电荷转移阻抗差别较大, 添加 20% 的阻抗最小, 而添加 5% TCP 的阻抗最大, 具体原因有待于进一步研究. 但与图 1 比较来看, 添加 5% TCP 的电池放电比容量衰减相对于添加 20% 的要快一些.

2.1.2 氯代磷酸酯阻燃剂对电池负极材料的影响

图 5、图 6 为添加 TCP 和 TCEP 的 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{LiPF}_6/\text{EC} + \text{DEC}$ 电解液的 C/Li 半电池循环伏安图. 在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{LiPF}_6/\text{EC} + \text{DEC}$ 电解液中 C/Li 半电池在第一次循环时由于 SEI 膜的形成有不可逆的容量损失, 在以后的循环时表现良好. 从图中可以看到: TCEP 和 TCP 在 0.9 V 左右时有一较大的不可逆反应发生, 这是由于 TCEP 和 TCP 对石墨有剥离现象发生. 电解液中 TCEP 和 TCP 对石墨都有类似于 PC 基电解液的剥离现象发生.

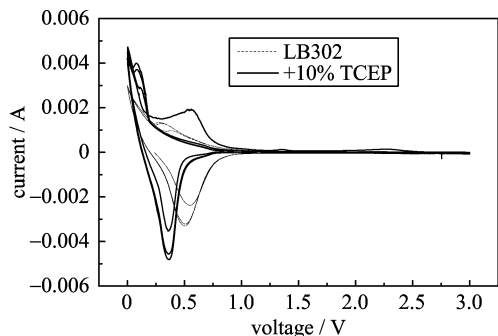


图5 C/Li 电池在含 10 wt% TCEP 的 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DEC}$ 电解液下的循环伏安图

Fig. 5 Cyclic voltammety of C/Li cells in $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DEC}+10 \text{ wt}\%$ TCEP

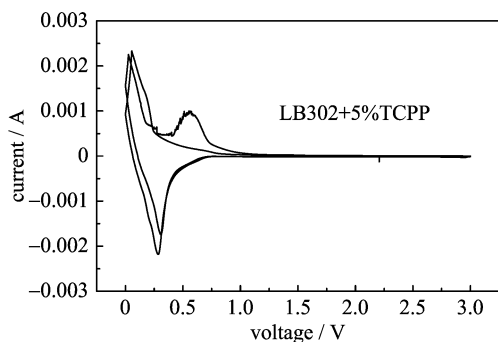


图6 C/Li 电池在含 5%TCPP 的 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DEC}$ 电解液下的循环伏安图

Fig. 6 Cyclic voltammety of C/Li cell in $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DEC}+5 \text{ wt}\%$ TCPP

第一次循环时的不可逆容量损失过大,但易嵌入负极,在碳负极表面发生类似于 PC 的还原分解,且粘度较高,加入后降低电解液的电导率. 解决阻燃剂对石墨电极的剥离的方法有两种,一是使用无定形或硬碳作为负极材料^[4],没有了石墨层状结构的剥离现象;还有就是使用成膜添加剂^[9],在 TCEP 和 TCPP 嵌入石墨之前先在石墨表面形成一层致密的 SEI 膜.

2.2 热稳定性分析

图7为使用 C80 微量量热计测试的 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DEC}$ 和添加 10 wt% TCEP 和 TCPP 电解液的热稳定性图. 正极/电解液反应对锂离子电池热稳定性的影响至关重要,要提高锂离子电池的安全性就必须重点提高与正极材料的反应温度内($180\sim 220\text{ }^\circ\text{C}$)电解液的热稳定性^[1]. 对于 1 M $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DEC}$,在 $170\text{ }^\circ\text{C}$ 以下,电解液热稳定性很好,从 $170\text{ }^\circ\text{C}$ 开始有一小的吸热峰,在 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 开始

了一个大的放热峰,一直到测试结束($290\text{ }^\circ\text{C}$). 对添加 10 wt% 的 TCEP 时,在 $180\sim 220\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $240\sim 290\text{ }^\circ\text{C}$ 时,电解液的放热量比未添加阻燃剂的电解液要小,阻燃剂 TCEP 表现出阻燃性能,而在 $225\sim 250\text{ }^\circ\text{C}$ 之间,含阻燃剂的电解液放热量要大于未添加阻燃剂的电解液. 而在含 TCPP 的电解液的放热曲线中,在整个温度范围内,未表现出明显的抑制放热反应的效果. 可以看到 TCEP 和 TCPP 对电解液在 $180\sim 220\text{ }^\circ\text{C}$ 具有较好的热稳定作用,这是由于阻燃添加剂受热时释放出具有阻燃性能的自由基 N 或 Cl,该自由基可以捕获气相中的氢自由基或氢氧自由基,使有机电解液的燃烧无法进行或难以进行,进而提高锂离子电池电解液的热稳定性^[8]. 而 $180\sim 220\text{ }^\circ\text{C}$ 这段温度范围正是正极材料与电解液反应的温度. 在 $220\sim 240\text{ }^\circ\text{C}$ 有一个 TCEP 和 TCPP 的放热峰,但放热量较小. 微量量热实验表明 TCEP 和 TCPP 的加入能提高的电解液 $\text{LiPF}_6/\text{EC}:\text{DEC}$ (1:1)的热稳定性.

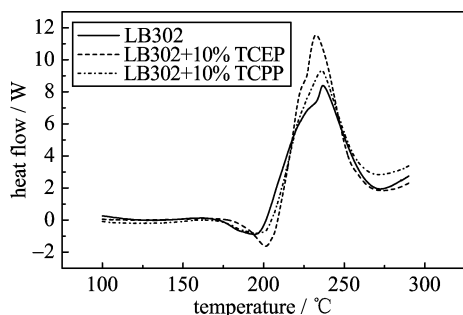


图7 添加 10 wt%TCEP 和 TCPP 的 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DEC}$ 的热稳定性图

Fig. 7 Thermal behavior of $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DEC}$ containing 10 wt% TCEP and TCPP using C80 micro-calorimeter

3 结论

使用氯代磷酸酯 TCPP 和 TCEP 作为电解液阻燃剂对锂离子电池影响进行了电化学性能和热稳定性的研究. 循环性能测试、循环伏安法、交流阻抗谱等电化学分析表明:由于氯代磷酸酯具有粘度大的特点,使电池正极半电池的阻抗增大,循环性能变差,但在添加量较少的情况下有很好的电化学行为;而对负极石墨材料则有一定的剥离现象发生. 热稳定性实验表明 TCEP 和 TCPP 的加入能提高电解液的热稳定性,特别是提高电解液在 $150\sim 220\text{ }^\circ\text{C}$ 温度范围内的热稳定性.

参考文献(References)

- [1] 唐致远,陈玉红,卢星河,等. 锂离子电池安全性的研究[J]. 电池, 2006,136 (11):74-76.
- [2] Xu K, Zhang S S, Allen J L, et al. Nonflammable electrolyte for Li-ion batteries based on a fluorinated phosphate [J]. J Electrochem Soc, 2002, 149 (8): A1079-A1082.
- [3] Xu K, Zhang S S, Allen J L, et al. Evaluation of fluorinated alkyl phosphates as flame retardants in electrolytes for Li-Ion batteries II: Performance in cell [J]. J Electrochem Soc, 2003,150(2): A170-A175.
- [4] Xu K, Ding M S, Zhang S S, et al. Evaluation of fluorinated alkyl phosphates as flame retardants in electrolytes for Li-Ion batteries I: Physical and electrochemical properties [J]. J Electrochem Soc, 2003,150(2): A161-A169.
- [5] Yamaki J I, Yamazaki I, Egashira M, et al. Thermal studies of fluorinated ester as a novel candidate for electrolyte solvent of lithium metal anode rechargeable cells [J]. J Power Sources, 2001,102: 288-293.
- [6] Ding M S, Xu K, Jow T R. Effects of Tris(2,2,2-trifluoroethyl) Phosphate as a Flame-Retarding Cosolvent on Physicochemical Properties of Electrolytes of LiPF₆ in EC-PC-EMC of 3:3:4 Weight Ratios [J]. J Electrochem Soc, 2002, 149 (11): A1489-A1498.
- [7] 贺艳兵,唐致远,陈玉红,等,锂离子电池阻燃剂磷酸三(β-2 氯乙基)酯[J]. 化学通报,2007,3:212-216.
- [8] Yao X L, Xie S, Chen C H, et al. Comparative study of trimethyl phosphite and trimethyl phosphate as electrolyte additives in lithium ion batteries [J]. J Power Sources, 2005,144:170-175.
- [9] Wang X M, Yasukawa E, Kasuya S. Nonflammable trimethyl phosphate solvent- containing electrolytes for lithium-Ion batteries I. fundamental properties [J]. J Electrochem Soc, 2001,148(10):A1058-1071.
- [10] Xu K, Ding M S, Zhang S S, et al. An attempt to formulate nonflammable lithium ion electrolytes with alkyl phosphates and phosphazenes [J]. J Electrochem Soc, 2002,149(5): A622-A626.

(上接第 386 页)

- microchannel geometry on pulsed flow mixing [J]. Mechanics Research Communications, 2006, 33: 739-746.
- [4] Gobby D, Angeli P, Gavriilidis A. Mixing characteristics of T-type microfluidic mixers [J]. Journal of Micromechanics and MicroEngineering, 2001,11:126-132.
- [5] Biddiss E, Li D. Electrokinetic generation of temporally and spatially stable concentration gradients in microchannels[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2005, 288(2):606-615.
- [6] Erickson D, Li D. Numerical simulations of a low power microchannel thermal cycling reactor [J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2002, 45: 3 759-3 770.
- [7] Johnson T J, Ross D, Locascio L E. Rapid microfluidic mixing[J]. Analytical Chemistry, 2002, 74: 45-51.
- [8] Wang H, Iovenitti P, Harvey E, et al. Numerical investigation of mixing in microchannels with patterned Grooves [J]. Journal of Micromechanics and Microengineering, 2003,13:801-808.
- [9] Wang S J, Devahastin S, Mujumdar A S. A numerical investigation of some approaches to improve mixing in laminar confined impinging streams [J]. Applied Thermal Engineering, 2005,25:253-269.
- [10] Hosseinalipour S M, Mujumdar A S. Comparative evaluation of different turbulence models for confined impinging and opposing jet flows[J]. Numerical Heat Transfer; Part A,1995,13:647-666.
- [11] Devahastin S, Mujumdar A S. A numerical study of flow and mixing characteristics of laminar confined impinging streams[J]. Chemical Engineering Journal, 2002,85:215-223.
- [12] Wang S J, Devahastin S, Mujumdar A S. Effect of temperature difference on flow and mixing characteristics of laminar confined opposing jets[J]. Applied Thermal Engineering,2006,26:519-529.