

# 锂离子电池阻燃添加剂 TDCPP 的研究

陈玉红<sup>1\*</sup>, 汪亮<sup>2</sup>, 张贺<sup>1</sup>, 胡亚伟<sup>1</sup>

(1. 河北化工医药职业技术学院化学与环境工程系, 河北 石家庄 050026;

2. 河北科技大学图书馆, 河北 石家庄 050018)

**摘要:** 为了提高锂离子电池的安全性, 在 1 mol/L  $\text{LiPF}_6/(\text{EC}+\text{EMC}+\text{DMC})$  (质量比为 1:1:1) 溶液中加入三(1,3-二氯异丙基)磷酸酯(TDCPP)组成阻燃电解质。并采用燃烧测试、热学性能以及电化学性能测试等方法对其性能进行了研究。结果表明, 5%~10%的 TDCPP 就能取得良好的阻燃效果, 含 10% TDCPP 电池在 150℃ 环境温度下高温测试, 电池不失控。10% TDCPP 在电池 100 次的循环过程中不破坏石墨电极的形貌, 不影响 SEI 膜的形成。

**关键词:** 锂离子电池; 三(1,3-二氯异丙基)磷酸酯; 阻燃剂; 安全性

中图分类号: TM912

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2018)05-0128-03

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2018.05.029

## Study on TDCPP as flame retardant additives for lithium ion battery

CHEN Yu-hong<sup>1\*</sup>, WANG Liang<sup>2</sup>, ZHANG He<sup>1</sup>, HU Ya-wei<sup>1</sup>

(1. Department of Chemical and Environmental Engineering, Hebei Chemical & Pharmaceutical Vocational Technology College, Shijiazhuang 050026, China; 2. Library of Hebei University of Science & Technology, Shijiazhuang 050018, China)

**Abstract:** In order to improve the safety performance of lithium ion battery, flame retardant electrolytes are prepared by adding tris(1,3-Dichloro-2-propyl) phosphate (TDCPP) in 1 mol·L<sup>-1</sup>  $\text{LiPF}_6/(\text{EC}+\text{EMC}+\text{DMC})$  (with a mass ratio of 1:1:1) solution. The performances of the prepared electrolytes are studied through combustion test, thermal property detection and electrochemical performances test. The results show that the battery containing 5%–10% TDCPP only can achieve an ideal flame retardant effect. The battery containing 10% TDCPP does not run away when it is tested at the oven temperature of 150℃. Neither the morphology of graphite electrode after 100 cycling, nor the formation of the SEI film on the surface of the graphite anode are affected by 10% TDCPP.

**Key words:** lithium ion battery; tri(1,3-dichloro-2-propyl) phosphate (TDCPP); flame retardant; safety

目前, 锂离子电池的安全性是制约其向储能电源和动力电池方面的迅速扩展和大规模应用主要瓶颈之一<sup>[1]</sup>。开发难燃甚至不燃的电解液是提高电池安全性的有效手段之一, 因此阻燃剂的研究成为该领域的研究热点<sup>[2]</sup>。

磷酸酯类阻燃剂在受热时分解释放出活泼磷自由基, 磷自由基与电解液中活泼的氢自由基结合, 阻止链式反应迅速发生, 可防止电池燃烧与爆炸的发生<sup>[4-5]</sup>。当磷与卤素共存时, 反应生成的卤化磷不仅可冲淡氧气和可燃气体的浓度, 还可捕捉自由基, 提高阻燃效果<sup>[6]</sup>。

阻燃剂三(1,3-二氯异丙基)磷酸酯(简称 TDCPP)的沸点为 200℃, 分解温度的 230℃, 比较适合锂离子电池的阻燃。TDCPP 中含有磷、氯多个阻燃元素<sup>[4]</sup>, 其阻燃效果优于普通的磷酸酯。因此, 选择 TDCPP 作为研究对象, 研究其阻燃效果和对电池综合电性能的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 材料与试剂

试剂: 三(1,3-二氯异丙基)磷酸酯

( $\text{CH}_2\text{ClCHClCH}_2\text{O}$ )<sub>3</sub>PO, 简称 TDCPP, 分析纯, 沸点为 200℃, 分解温度为 230℃, 阻燃元素磷、氯的质量分数分别为 7.4%, 25.4%; 其他试剂为电池级。

### 1.2 18650 型电池的制备

将 TDCPP 阻燃剂加入 1 mol/L  $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DMC}$  (质量比为 1:1) 电解液中, 配制电解液。以  $\text{LiCoO}_2$  为正极, 石墨为负极, 在手套箱中装配成 18650 (2 Ah) 锂离子电池。

### 1.3 性能的测试

18650 电池的循环性能采用 BS-9300 二次锂离子电池性能检测装置进行测试, 循环条件: 在 2.75~4.2 V 范围内, 0.5 C 恒流恒压充放电。电解液自熄时间测试: 用固定长度、固定硬度的玻璃纤维在电解液中浸泡相同的时间, 取出后测定自熄时间, 每种电解液测试 5 次, 取平均值。

安全测试: 电池 3 次恒流恒压充放电后, 再充满电到 4.2 V, 外接热电偶放置在烤箱中, 烤箱温度由室温逐渐升高到 150℃, 再恒温 30 min, 记录温度随时间的变化曲线。

傅里叶红外光谱分析(FT-IR)采用美国 Nicolet

公司生产的 Nicolet 560 傅里叶红外光谱分析仪。利用环境扫描电子显微镜(荷兰 Philips XL-30 ESEM)对样品的微观形貌进行分析,放大倍数 200~20 000 倍。

## 2 结果与讨论

### 2.1 阻燃效果测试

含 TDCPP 的 1 mol/L LiPF<sub>6</sub>/EC+DMC(质量比为 1:1)电解液的可燃性测试结果如图 1 所示。从图 1 中可以看出,所选择的 TDCPP 阻燃剂对锂离子电池电解液有一定的阻燃效果,阻燃剂质量分数越大,阻燃效果越明显,阻燃剂的质量分数在 5%~10% 范围内就能达到较理想的效果<sup>[6]</sup>。

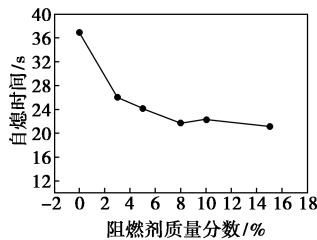


图 1 TDCPP 电解液的燃烧测试图

电解液中含 10% TDCPP 的 18650 型电池的温度随时间的变化曲线如图 2 所示。由图 2 中曲线 1 可以看出,当电解液中不含 TDCPP 时,在加热 43 min,电池表面温度为 161℃时,温度开始急速增加,电池爆炸<sup>[7]</sup>。由图 2 中曲线 2 可以看出,当在电解液中添加 10% TDCPP 后,电池在加热 46 min,温度增加到 165℃,电池表面温度开始降低,随后温度上下有所波动。由此可见,10% TDCPP 对石墨/LiCoO<sub>2</sub> 电池有一定的阻燃效果。

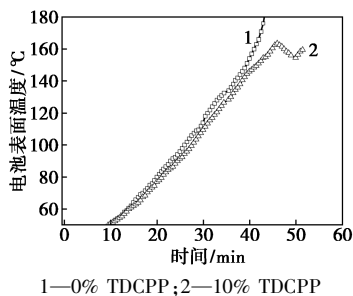
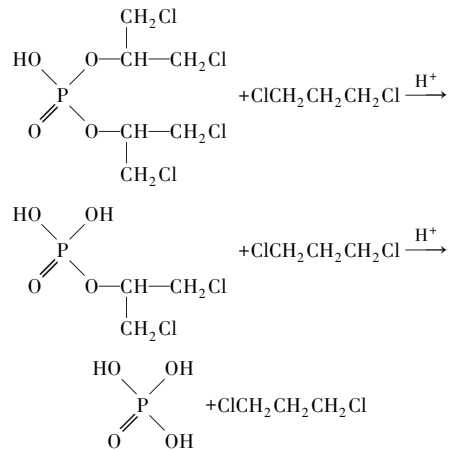
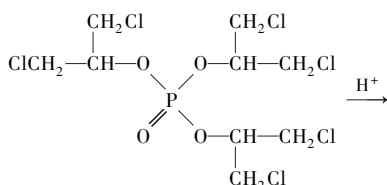


图 2 石墨/LiCoO<sub>2</sub> 电池内部温度随升温时间的变化曲线

TDCPP 具有较好的阻燃作用是由于 TDCPP 高温下发生了连续吸热分解反应<sup>[8]</sup>:



外界烘箱加热提供的热量和电解液与石墨负极反应放出的热量被该吸热反应所吸收,同时氢自由基也被吸收,减少了高温链式放热反应的可能性<sup>[7]</sup>。另外,由于 TDCPP 的沸点为 200℃,当电池体系为 150℃左右时,TDCPP 以液相形态存在,在液相发生反应生成液态 1,3-二氯异丙烷。又由于 1,3-二氯异丙烷的沸点是 125℃,体系中必然存在 1,3-二氯异丙烷汽化的过程,汽化吸收体系的热量。当电池内部温度越接近 155℃,TDCPP 分解反应加剧,分解吸收热和汽化热之和大于环境供热和放热反应之和,所以电池表面温度逐渐降低。而当温度低于 150℃时,TDCPP 分解反应几乎停止,吸热反应几乎结束,SEI 膜分解及嵌锂碳与电解液放热反应又使环境温度逐渐升高,上述过程不断重复,使电池温度在 150~160℃之间波动<sup>[8]</sup>。

### 2.2 对电化学性能影响

1 mol/L LiPF<sub>6</sub>/EC+DMC(质量比为 1:1)电解液中添加 10% TDCPP 阻燃剂对 18650 型 LiCoO<sub>2</sub>/石墨电池电化学性能的影响如图 3 所示。

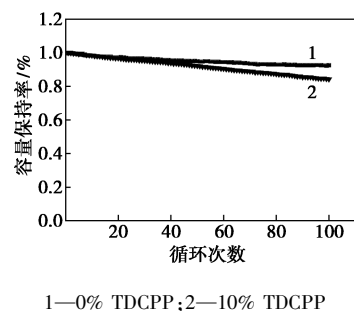
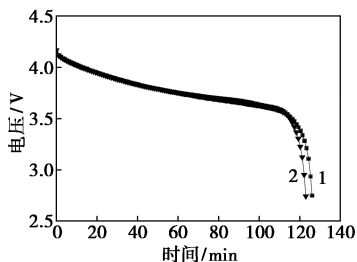


图 3 TDCPP 对 18650 型 LiCoO<sub>2</sub>/石墨电池循环性能的影响

由图 3 可以看出,空白电池循环 100 次后容量保持率为 92.8%,当电解液中分别添加 10% TDCPP 时,100 次循环后,电池容量保持率为 84.7%。由此说明,阻燃剂的加入对电池的循环寿命产生一定的

负面影响,但影响不大,可以通过加入少量的成膜添加剂来消除阻燃剂对循环性能的影响。

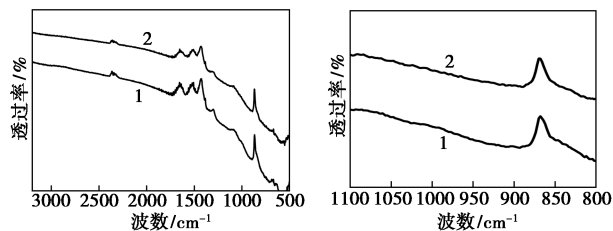
10% TDCPP 阻燃剂对 18650 型  $\text{LiCoO}_2$ /石墨电池放电平台的影响如图 4 所示。放电制度采用 0.5 C 恒流限压。由图 4 可以看出,10% TDCPP 对电池的放电电压平台影响不大,甚至电压放电平台比空白电池略高,这是由于 TDCPP 中 P、Cl 2 种阻燃元素的协同作用,使得其在负极的稳定性增强所致。



1—0% TDCPP; 2—10% TDCPP

图 4 对 18650 型  $\text{LiCoO}_2$ /石墨电池放电平台的影响

不同质量分数添加剂负极表面 SEI 膜的红外图谱如图 5 所示。由图 5 可以看出,2 种电解液在  $1\ 650\sim 1\ 300\ \text{cm}^{-1}$  之间分别出现了 3 个吸收峰,分别对应于  $\nu_{\text{as C=O}}$  ( $1\ 650\ \text{cm}^{-1}$ )、 $\delta_{\text{CH}_3\text{CH}_2}$  ( $1\ 450\ \text{cm}^{-1}$ ) 和  $\nu_{\text{s C=O}}$  ( $1\ 300\ \text{cm}^{-1}$ )、 $830\sim 820\ \text{cm}^{-1}$  处的峰为  $\delta_{\text{OCO}^-}$ , 表明石墨负极表面有  $(\text{ROCO}_2\text{Li})$  成分存在,SEI 膜大部分是由 EC 的分解产生<sup>[9-10]</sup>。为了深入研究 TDCPP 对 SEI 的影响,进行了细化,如图 5 (b) 所示。由图 5 可以看出,加入 TDCPP 的图谱和空白电解液的图谱一致,无杂质峰出现,说明 TDCPP 在石墨负极表面的稳定性高,基本不会影响 SEI 膜的形成。



(a) 波数范围  $500\sim 3\ 250\ \text{cm}^{-1}$  (b) 波数范围  $800\sim 1\ 100\ \text{cm}^{-1}$

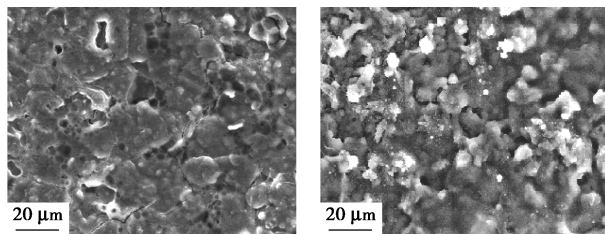
1—0% TDCPP; 2—10% TDCPP

图 5 石墨电极表面的部分红外光谱图

加入 10% TDCPP 与空白电池循环 100 次后的石墨负极的 ESEM 照片如图 6 所示。

由图 6 可以看出,加入 TDCPP 后的电池循环 100 次后的负极表面与未加添加剂的负极表面形貌几乎相似,没有出现 TMP 加入后所形成的针状物质<sup>[4]</sup>;循环 100 次后的负极表面与未加添加剂的负

极表面相比,表面出现了缺陷,这是由于循环过程中石墨的脱落所致,但比加 TMP 的电池负极表面好的多。这也是 TDCPP 加入后对电池循环稳定性影响较小的原因之一<sup>[4]</sup>。



(a) 含 0% TDCPP 的电池循环 100 次后 (b) 含 10% TDCPP 的电池循环 100 次后

图 6 循环后石墨负极的 ESEM 图

### 3 结论

(1) 5%~10% 的 TDCPP 就能阻止锂离子电池电解液的燃烧。含 10% TDCPP 的电池在  $150\text{ }^\circ\text{C}$  高温环境中加热 30 min, 电池不失控。

(2) 加入 10% TDCPP 略微降低了锂离子电池的循环性能,提高了放电电压平台,但总体影响不大。10% TDCPP 在电池循环过程中不会破坏石墨负极的形貌。TDCPP 在石墨负极表面的稳定性好,不影响 SEI 膜的组分。

### 参考文献

- [1] Goodenough J B, Kim Y. Challenges for rechargeable libatteries [J]. Chem Mater, 2010, 22: 587-603.
- [2] Katarzyna C H, Henrik L, Susanne W, et al. Impact of the flame retardant additive triphenyl phosphate (TPP) on the performance of graphite/ $\text{LiFePO}_4$  cells in high power applications [J]. Journal of Power Sources, 2014, 256, (15): 430-439.
- [3] Zhou M J, Qin C Y, Liu Z L, et al. Enhanced high voltage cyclability of  $\text{LiCoO}_2$  cathode by adopting poly [ bis-( ethoxyethoxyethoxy ) phosphazene ] with flame-retardant property as an electrolyte additive for lithium-ion batteries [ J ]. Applied Surface Science, 2017, 403 (1) : 260-266.
- [4] 贺艳兵. 锂离子电池阻燃剂的研究和开发 [D]. 天津: 天津大学, 2007: 34-59.
- [5] 任春燕. 锂离子电池电解液用安全性添加剂的研究 [D]. 长沙: 中南大学, 2012: 19-21.
- [6] 陈玉红. 锂离子电池  $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  正极材料及安全性的研究 [D]. 天津: 天津大学, 2007: 107-125.
- [7] 陈玉红, 汪亮, 孙娜, 等. TCEP 和环基苯对 F 型锂离子电池的复合作用 [J]. 电源技术, 2014, 138 (7) : 1243-1245.
- [8] 贺艳兵, 唐致远, 陈玉红, 等. 锂离子电池阻燃剂磷酸三 ( $\beta$ -氯乙基) 酯 [J]. 化学通报, 2007, (3) : 212-216.
- [9] Karen E, Thomas A, John N M. Modeling the behavior of electroactive polymers for overcharge protection of lithium batteries [J]. J Electrochem Soc, 2004, 151 (4) : A509-A521.
- [10] Ota H, Kominato A, Chun W J, et al. Effect of cyclic phosphate additive in non-flammable electrolyte [J]. J Power Sources, 2003, 119-121: 393-398