

2016-02-29

Effect of Flame Retardant on Electrochemical Performances of Lithium Ion Battery with $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ as a Positive Electrode Material

Yan-zhuo LV

School of Chemical Engineering and Technology, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China; Key Laboratory of Superlight Material and Surface Technology of Ministry of Education, College of Material Science and Chemical Engineering, Harbin Engineering University, Harbin 150001, China; Chaowei Power Co., LTD, Changxing 313100, Zhejiang, China; lvyanzhuo@hrbeu.edu.cn

Yong-xian GE

Zhen-bo WANG

Ke KE

Recommended Citation

Yan-zhuo LV, Yong-xian GE, Zhen-bo WANG, Ke KE. Effect of Flame Retardant on Electrochemical Performances of Lithium Ion Battery with $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ as a Positive Electrode Material[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2016, 22(1): 70-74.

DOI: 10.13208/j.electrochem.150925

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol22/iss1/8>

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.150925

Artical ID:1006-3471(2016)01-0070-05

Cite this: *J. Electrochem.* 2016, 22(1): 70-74

Http://electrochem.xmu.edu.cn

阻燃剂对镍钴锰三元材料体系 电化学性能的影响

吕艳卓^{1,2,3*}, 葛永先², 王振波¹, 柯克^{1,3}

(1. 哈尔滨工业大学化工学院, 黑龙江 哈尔滨 150001; 2. 哈尔滨工程大学材料科学与化学工程学院
超轻材料与表面技术教育部重点实验室, 黑龙江 哈尔滨 150001; 3. 超威电源有限公司, 浙江 长兴 313100)

摘要: 测试了不同浓度的电解液阻燃添加剂对镍钴锰三元材料($\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$)作为正极的锂离子电池电化学性能的影响. 实验结果表明, 当阻燃剂浓度增加时, 电池的放电容量下降, 电化学反应电阻和锂离子扩散阻力都有所增加, 但加入阻燃添加剂的锂离子电池, 当充放电的电流相对较小的时候, 循环性能相比于不含阻燃剂的有所提高, 循环稳定性得到了改善. 在 0.5C 倍率电流下, 不含阻燃剂时容量保持率为 89%, 而当阻燃剂含量增至 10%后保持率达到 94.21%. 当充放电电流为 1C 时, 未使用阻燃剂时容量保持率约为 92.22%, 当阻燃剂的浓度为 10%时容量保持率为 93.01%. 在 2C 倍率下, 不含阻燃剂时容量保持率为 87.92%. 阻燃剂浓度为 10%时, 容量保持率有所提升, 达到 92.16%. 与基础电解液相比, 选用含有 10%阻燃剂的电解液可使容量保持率提高 5%左右, 相比于其他浓度, 包含 10%阻燃剂的电池循环性能也最为稳定.

关键词: 锂离子电池; $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$; 电解液; 阻燃添加剂; 电化学性能

中图分类号: O646

文献标识码: A

锂离子电池的能量密度非常理想, 对环境污染很小, 并依然在不断的研发中持续得到突破, 而且这种优势还在不断地扩大. 锂离子二次电池的出现为世界能源领域注入了新鲜血液, 并极大地改变了人们的生活^[1-2]. 现阶段锂离子电池的市场份额可观, 在手机、交通设备、航空航天高尖端技术等诸多领域都有其一席之地^[3-6]. 然而, 困扰锂离子电池可持续发展的最大障碍——安全问题却尚未得到彻底的解决, 关于锂离子电池所引发的安全事故时有发生, 而有机溶剂是一切安全隐患源头: 1) 有机电解液对热量非常敏感, 极易燃烧甚至引起电池的爆炸; 2) 电解液易被强氧化剂氧化, 放出气体, 使电池安全风险增加; 3) 生产锂离子电池所选用的有机电解液经常会伴有一定的毒性, 一旦电池发生漏液, 电解液会对环境造成一定破坏. 其中最棘手的问题是电解液的热稳定性过低, 电池内部膨胀使密闭性降低, 电解液从中渗出, 破坏环境, 还会使电池短路, 也可能会因内部温度过

高, 使溶剂达到着火点, 出现燃烧现象. 若电解液受热分解生成气体, 在电池内积累, 最后还会发生爆炸. 采用阻燃剂来提高锂离子电池的安全系数是经济且切实可行的方法, 能够有效改善电解液的热稳定性, 使有机溶剂变得更加稳定, 且增大阻燃剂的含量必然可以提升锂电体系的安全性能, 然而阻燃剂的存在对于锂离子电池的电化学性能的影响又成了令人担忧的问题. 本研究就是要探究阻燃剂的加入和浓度究竟对镍钴锰三元体系锂电性能会产生怎样的影响. 选用 424 比例的镍钴锰三元材料作为扣式电池的正极材料, 依据不同浓度配制电解液, 研究阻燃剂对材料电化学性能的影响.

1 实验

1.1 配膏

将 PVDF 与 NMP 以一定比例混合, 使 PVDF 溶解. 依次称量干燥后的镍钴锰三元材料粉末、导电石墨 KS-6、Super P 放入研钵研磨 20 min, 滴入

收稿日期: 2015-09-24, 修订日期: 2015-11-10 * 通讯作者, Tel: (86-451)82569890, E-mail: lvyanzhuo@hrbeu.edu.cn

国家自然科学基金项目(No. 21203040)、中国博士后面上项目(No. 2014M561357)、浙江省博士科研项目择优资助资金(No. Zj140288)及黑龙江省自然科学基金项目(No. B201201)资助

配好的 PVDF 和 NMP, 用保鲜膜封口后用磁力搅拌器搅拌 12 h.

1.2 极片的准备

首先用刀片将铝箔切割成 10 cm 左右的细条铝片, 然后用已清洁的玻璃棒经刮涂的方式将已搅拌完全的膏状正极材料均匀完整地涂覆在干净、平整的铝箔细条上. 涂好的极片在 100 °C 下烘 10 h 以上. 将干燥的极片用手动冲片机冲成半径 6 mm 的圆形极片, 做质量记录后分类储存在提前制作的纸袋中.

1.3 组装电池

在充满氩气的手套箱中用镊子在正极壳上按照顺序依次放入正极片、隔膜、锂片和垫片, 然后滴加一定量的有机电解液, 最后放入弹簧片, 并盖上负极壳. 将组装好的电池取出, 用手动封口机进行最后封口.

2 结果与讨论

2.1 不同浓度的阻燃剂对 $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2/\text{Li}^+$ 首次容量的影响

将镍钴锰三元材料作为正极, 分别选用阻燃添加剂 (Flame Retardent, FR) 的含量为 0、5%、10%、20% 的电解液组装成扣式电池, 测试电池的首次充放电性能, 电流采用 0.1C 倍率, 将数据绘制成首次充放电曲线如图 1 所示, 具体充放电数据列于表 1. 从图 1 中可以看出, 加入阻燃剂后, 无论是充电平台还是放电平台都比只有基础电解液的时候短, 放电平台的长度递减更加显而易见, 说明材料的充电比容量和放电比容量, 都随着阻燃剂的增多而下降 (具体充放电数据详见表 1). 从表 1 中数据可见, 三元材料的放电比容量在电解液中含有 0、5%、10%、20% 阻燃剂时依次为 183.07、177.02、173.61、168.14 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 随着阻燃剂含量的增加, 放电比容量逐渐减小, 容量保持率也在降低. 分析原因可能是由于阻燃剂的加入使电解液中锂离子的相对含量变少, 相当于减少了溶液中的导电剂, 且相比于基础电解液, 含有阻燃剂的电解液更加粘稠, 虽然 20% 的阻燃剂依然可以和电解液完全互溶, 但是会影响到电解液的流动能力. 以上两点都会导致电解液导通锂离子的能力下降, 使电流经过电解液时产生了更多的能量消耗, 也就导致了比容量的降低. 为此, 作者测试了基础电解液和加入不同浓度阻燃剂的电解液的电导率, 数据列于表 2 中. 从表 2 中可以看出, 加入阻燃剂之后电解液的电导率下降, 且阻燃剂浓度越高, 电导率下

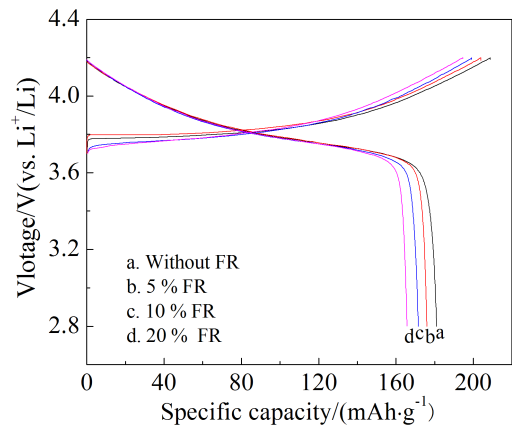


图 1 镍钴锰三元材料在含有不同浓度阻燃剂的电解液中的首次充放电曲线

Fig. 1 The first charge-discharge curves of $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ material in the electrolyte solution containing different concentrations of flame retardant

降越多, 即锂离子的扩散能力随着电解液中阻燃剂含量的提高而下降.

2.2 不同浓度的阻燃剂对 $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2/\text{Li}^+$ 循环性能的影响

分别测试了 $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ 正极材料在含有 0、5%、10% 和 20% 阻燃剂的电解液中, 在 0.5C、

表 1 镍钴锰三元材料在含有不同浓度阻燃剂的电解液中的首次充放电数据

Tab. 1 Electrochemical performance based on the first charge-discharge data of $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ material with different concentrations of flame retardant

FR content /%	Specific capacity of charge/ ($\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)	Specific capacity of discharge/ ($\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)	Discharge efficiency/%
0	208.85	183.07	87.66
5	204.02	177.02	86.76
10	199.19	173.61	86.15
20	194.65	168.14	85.35

表 2 电解液电导率数据

Tab. 2 Electrical conductivity of electrolytes with different concentrations of flame retardant

FR content/%	0	5	10	20
Electrical conductivity/ ($\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$)	8.51	8.11	6.81	5.27

1C、2C 和 5C 放电时的循环性能,并根据所得数据绘制循环性能曲线,如图 2 所示.从图 2 中可以看到,随着阻燃剂浓度的增加,镍钴锰三元材料的放电比容量下降,但是,在 1C 倍率时,5%阻燃剂含量电池的循环性能和未添加阻燃剂电池的性能比较相近.电解液中加入了阻燃剂的电池,在 5C 倍率的恒电流循环时,电池的放电比容量随着循环次数的变多而极速衰减,当阻燃剂浓度为 10%和 20%时,在 10 次循环之内放电比容量迅速衰减至 20 mAh·g⁻¹ 附近.原因可能是加入阻燃剂使电导率减小,在放电电流倍率较大的时候电极表面发生的化学反应速率很快,电解液中锂离子迁移的速度远远满足不了电极反应的要求,于是形成了浓差极化,使扣式锂离子电池的放电比容量明显下降.

计算得到,0.5C 倍率下,阻燃剂含量为 0%、5%、10%、20%时的容量保持率分别为 89.00%、87.73%、94.21%、93.32%;1C 倍率下,阻燃剂含量

为 0%、5%、10%、20%时的容量保持率分别为 92.22%、96.16%、93.01%、93.30%;2C 倍率下,阻燃剂含量为 0%、5%、10%、20%时的容量保持率分别为 87.92%、88.79%、92.16%、93.49%.参照各组容量保持率的数值来分析,若电解液中阻燃剂含量持续增加,在 0.5C、1C 和 2C 倍率下循环 50 周之后电极的放电容量保持率相对于不含 FR 的有提高的趋势,LiNi_{0.4}Co_{0.2}Mn_{0.4}O₂ 三元材料的循环稳定性提高.

2.3 不同浓度的阻燃剂对 LiNi_{0.4}Co_{0.2}Mn_{0.4}O₂ 体系倍率性能的影响

测试镍钴锰三元体系在含有不同浓度阻燃剂的电解液下的倍率性能,测试结果如图 3 所示.阻燃添加剂的加入使锂离子电池的倍率性能略有下降,可是不同电流下,阻燃剂的加入对电池放电比容量的影响是不尽相同的.通过分析数据可以发现,若阻燃剂的含量相同,放电的电流增大时,对应的放电比容量衰减的更快.主要原因可能是,放

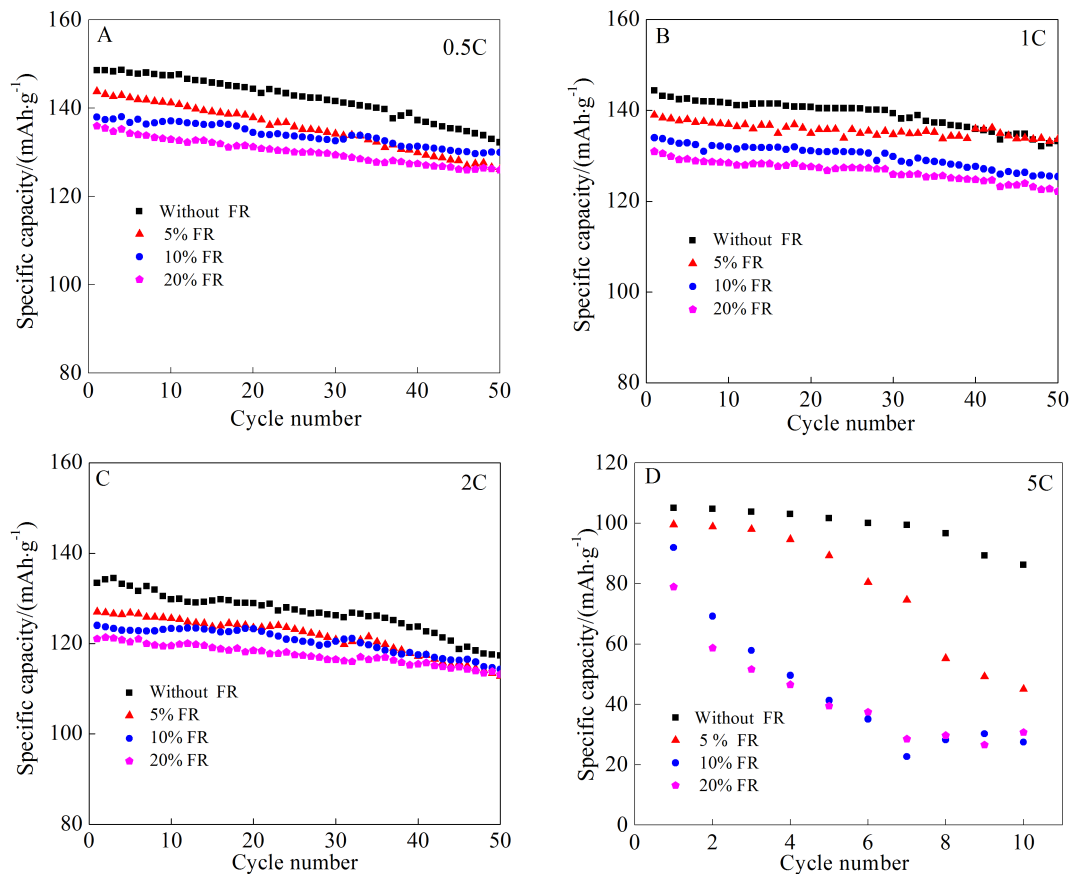


图 2 LiNi_{0.4}Co_{0.2}Mn_{0.4}O₂ 在含有不同浓度阻燃剂的电解液中、不同倍率下的循环曲线

Fig. 2 Cycling performance curves of LiNi_{0.4}Co_{0.2}Mn_{0.4}O₂ material at different circulation ratios in electrolyte solutions containing different concentrations of flame retardant

电越剧烈,电极表面上发生化学反应地速率也就越快,这也就需要锂离子更快、更有效地在正负极之间传递电量,然而传递锂离子的电解液此时受到阻燃剂的影响,不仅溶液中锂离子相对含量降低,电解液的粘稠度亦发生变化,这就使锂离子的传递受到严重阻碍,也就逐渐形成了浓差极化现象,电极反应受到牵连,最后导致了容量的迅速衰减,使镍钴锰电池的倍率性能差强人意.而阻燃剂含量越大则锂离子的传递也就变得越慢,使极化更加严重,进而使锂离子电池的放电比容量迅速衰减.

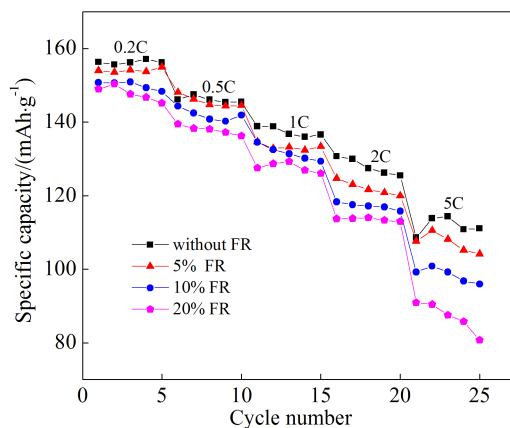


图 3 电池倍率性能曲线

Fig. 3 Rate performance curves of the lithium ion battery

2.4 不同浓度的阻燃剂对镍钴锰三元体系交流阻抗的影响

将循环 50 次后的含有不同浓度阻燃剂的电池分别进行交流阻抗测试,并绘制交流阻抗曲线,如图 4 所示.从图 4 中可以看出,每种电解液中材料的交流阻抗谱图都可以划分为两部分,一部分是存在于低频部分的一条直线,另一部分是存在于高频部分的一个半圆.高频部分曲线和实轴的交点位置由电池的电解液电导率所决定,高频区半圆的半径反映了电荷转移电阻的大小,低频区那条直线的斜率则能够体现锂离子在扣式电池内部固相中传递的韦伯阻抗.如图所示,阻燃剂浓度不同的 4 条交流阻抗曲线的最左端和图像横轴交点的位置彼此之间各不相同,当电解液中不含阻燃添加剂的时候电解液电阻最小,随着阻燃剂含量的增多, Z' 值不断增大,即电解液电阻不断增大.而从曲线上高频部分半圆的大小来看,不含阻燃剂时半圆的半径值最小,当阻燃剂的含量增加至 5% 和 10% 的时候,半

圆的半径略有增加,而两者差别不大,而当阻燃剂浓度增加到 20% 的时候,曲线半径明显增大,即电化学反应阻抗: $20\% > 10\% \approx 5\% > 0$.从曲线上低频部分直线的斜率可以看出,添加阻燃剂,并随着阻燃剂含量的增多,锂离子在固相中迁移时阻抗增大.这可以从电极表面的 SEI 膜中寻找原因,锂离子在充放电的时候,电解液会在电极表面形成一层固体电解质界面膜 (Solid Electrolyte Interface Film, SEI 膜)^[7-9],这层膜的性质会影响到锂离子在电极表面的脱嵌.当阻燃剂的浓度变大时,有两种可能出现的现象,一种是电极表面形成的 SEI 膜因为阻燃剂的加入而变得更厚实,另一种是电极表面形成的 SEI 膜因为阻燃剂的加入而更加致密.无论哪种情况都会对锂离子在电极表面脱嵌的过程形成阻碍,也就减缓了整个电极过程的速度.

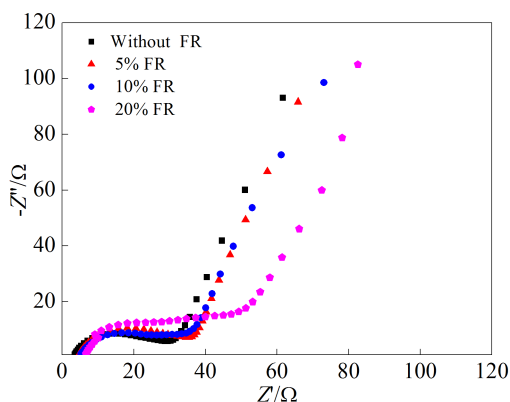


图 4 镍钴锰三元材料在含有不同浓度阻燃剂的电解液中循环 50 次后的的交流阻抗曲线

Fig. 4 AC impedance curves of $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ material in electrolyte solutions containing different concentrations of flame retardant after cycling for 50 times

3 结论

本文以 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{LiPF}_6\text{-EC/DEC/EMC}$ 为基础电解液,在其中加入阻燃剂,得到阻燃剂浓度依次是 5%、10%、20% 的电解液,并分别组装成扣式电池,进行充放电循环测试和电化学交流阻抗测试等,通过对比分析所得实验数据得出如下结论:

1) 扣式电池中阻燃剂的存在会对镍钴锰三元体系的容量产生显著影响.扣式电池的首次充电比容量和首次放电比容量都有所衰减,并随着阻燃剂浓度增加,容量下降的越多.

2)在小倍率(1C、2C)放电时,阻燃剂的加入提高了电池的容量保持率,在 0.5C 倍率电流下,不含阻燃剂时容量保持率为 89%,而当阻燃剂含量增至 10%后,保持率达到了 94.21%;当充放电电流为 1C 时,未使用阻燃剂,容量保持率约为 92.22%,当阻燃剂的浓度为 10%时,容量保持率为 93.01%;在 2C 倍率下,不含阻燃剂时,容量保持率为 87.92%,阻燃剂浓度为 10%时,容量保持率有所提升,达到 92.16%。相比于基础电解液,选用含有 10%阻燃剂的电解液会使保持率提高 5%左右。相比于其他浓度,包含 10%阻燃剂的电池循环性能也最为稳定。

3)阻燃剂的存在对锂离子的扩散能力产生明显影响,从而对三元体系锂离子电池内部的导电能力产生影响,当电解液中阻燃剂浓度持续提高时,电池内部锂离子的扩散能力不断下降,在使用中电池的电化学反应电阻也不断增大。

参考文献(References):

- [1] Hao S J(郝世吉), Li C L(李纯莉), Zhu K(朱凯), et al. The preparation of high performance porous silicon powders by etching Al-Si alloy in acid solution for lithium ion battery [J]. *Journal of Electrochemistry(电化学)*, 2014, 20(1): 1-4.
- [2] Zhang Y L(张永龙), Hu X B(胡学步), Wang Y Q(王耀琼), et al. Syntheses and electrochemical performances of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anode materials for lithium ion battery[J]. *Journal of Electrochemistry(电化学)*, 2015, 21(2): 181-186
- [3] Qin L F(秦来芬), Xia Y G(夏永高), Chen L P(陈立鹏), et al. Research status and application prospects of LiMnPO_4 as a new generation cathode material for lithium-ion battery[J]. *Journal of Electrochemistry(电化学)*, 2015, 21(3): 253-267
- [4] Jin Y Z, LV Y Z, Xue Y, et al. Improved electrochemical performance of $\text{LiNi}_{0.4}\text{Ti}_{0.1}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ as cathode of lithium ion battery by carbon-coating[J]. *RSC Advances*, 2014, 4(100): 57041-57047
- [5] Lv Y Z, Jin Y Z, Xue Y, et al. Electrochemical properties of high-voltage $\text{LiNi}_{0.3}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ synthesized by a solid-state method[J]. *RSC Advances*, 2014, 4(50): 26022-26029
- [6] Yi T F, Fang Z K, Xie Y, et al. Synthesis of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ cathode with excellent fast charge-discharge performance for lithium-ion battery[J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 147: 250-256
- [7] Yi T F, Xie Y, Zhu Y R, et al. High rate micron-sized niobium-doped $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ as ultra high power positive-electrode material for lithium-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2012, 211: 59-65.
- [8] Deng Y M(邓耀明), Wang G H(汪国红). Application of sodium alginate in Li-ion battery[J]. *Battery Bimonthly(电池)*, 2015, 45(1): 45-47.
- [9] Liu G C(刘贵昌), Shen X X(申晓晓), Wang L D(王立达). Properties of carbon coated tin negative electrode[J]. *Journal of Electrochemistry(电化学)*, 2013, 19(2):169-173.

Effect of Flame Retardant on Electrochemical Performances of Lithium Ion Battery with $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ as a Positive Electrode Material

LV Yan-zhuo^{1,2,3*}, GE Yong-xian², WANG Zhen-bo¹, KE Ke^{1,3}

(1. School of Chemical Engineering and Technology, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China;

2. Key Laboratory of Superlight Material and Surface Technology of Ministry of Education, College of Material Science and Chemical Engineering, Harbin Engineering University, Harbin 150001, China;

3. Chaowei Power Co., LTD, Changxing 313100, Zhejiang, China)

Abstract: The effect of flame retardant on the electrochemical performances of lithium ion battery by using $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ as a positive material was studied by measuring the first charge-discharge, cycling, circulation, and AC impedance curves. The experimental data indicated that the discharge capacity of the battery decreased, while the charge transfer resistance and the lithium ion diffusion resistance increased with the increases in the concentrations of the flame retardant in the electrolyte solutions. Furthermore, the stability of the battery at small discharge ratios and the cyclic performance were also improved by the addition of flame retardant. The capacitance retention values went up from 89% without the addition of flame retardant to 94.21% with the addition of 10% flame retardant at the discharge ratio of 0.5C, from 92.22% to 93.01% at 1C, and from 87.92% to 92.16% at 2C. The best cycle stability of the battery was achieved with the addition of 10% flame retardant.

Key words: lithium ion battery; $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$; electrolyte solution; flame retardant; electrochemical performances