

2017-02-28

## Effects of Flame Retardant on the Rate Capability and Safety Performances of the Soft-Package 5Ah Lithium Ion Battery

Yan-zhuo LV

Hefei Guoxuan High-tech. Co. Ltd., Hefei230001, Anhui, China;, lvyanzhuo@hrbeu.edu.cn

Xiao-he WANG

Yi-ming QIN

Zhen-bo WANG

Ke KE

---

### Recommended Citation

Yan-zhuo LV, Xiao-he WANG, Yi-ming QIN, Zhen-bo WANG, Ke KE. Effects of Flame Retardant on the Rate Capability and Safety Performances of the Soft-Package 5Ah Lithium Ion Battery[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2017 , 23(1): 80-85.

DOI: 10.13208/j.electrochem.160119

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol23/iss1/11>

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.160119

Artical ID:1006-3471(2017)01-0080-06

Cite this: *J. Electrochem.* 2017, 23(1): 80-85

Http://electrochem.xmu.edu.cn

# 阻燃剂对 5Ah 锂离子软包电池倍率性能和 安全性能的影响研究

吕艳卓<sup>1,2,3\*</sup>, 王霄鹤<sup>2</sup>, 秦一鸣<sup>2</sup>, 王振波<sup>1</sup>, 柯克<sup>1,3</sup>

(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, 黑龙江 哈尔滨 150001; 3. 超威电源有限公司研究院, 浙江 长兴 313100)

**摘要:** 在电解液中加入不同含量(5%, 10%, 20%)的阻燃剂, 研究其对 LiNi<sub>0.4</sub>Co<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.4</sub>O<sub>2</sub> 三元材料作为正极材料组装的 5 Ah 锂离子软包电池的倍率性能、过充性能和短路性能的影响。实验结果表明, 电解液中 5% 体积含量的阻燃剂使软包电池在 1C 和 2C 放电时, 具有最好的倍率性能; 当阻燃剂的体积含量提升到 20%, 在过充时, 电池表面温度升高最少; 在短路实验时, 电池不起火、不爆炸。

**关键词:** 锂离子软包电池; 阻燃剂; 安全性能; 倍率性能; 过充

**中图分类号:** O646

**文献标识码:** A

锂离子电池具有较高的能量密度, 所以目前在手机、笔记本电脑和数码相机等便携式电子设备中已经得到了广泛应用<sup>[1-3]</sup>, 在未来的发展中也将成为电动汽车和混合动力汽车的主力军。但是由于锂离子电池使用的有机溶剂多为有机易燃物, 若使用不当, 就会发生燃烧甚至爆炸而带来安全性的问题, 成为了限制锂离子电池发展的一个最大障碍。具有高能量的大电池或电池组, 在工作的过程中会产生更大的放热量, 同时相对于小电池或单电池, 其单位能量的表面积也较小, 导致散热更困难。如果放热与散热之间的矛盾不能得到解决, 就会产生热失控, 导致电解液发生燃烧甚至电池爆炸的后果<sup>[4]</sup>。阻燃添加剂(Flame Retardant, FR) 的研究与开发对于解决电池的安全性问题是最经济、有效的措施之一。在已有的电解液当中加入阻燃剂, 可以使整个电解液体系达到阻燃的效果, 是获得安全电解液最简单的方法之一。

锂离子电池中使用的阻燃添加剂<sup>[5-6]</sup>主要有磷系阻燃添加剂、卤系阻燃添加剂和复合阻燃添加剂。磷系阻燃添加剂是研究较多的一类阻燃剂, 含苯基的磷酸酯类添加剂如磷酸三苯酯(TPP)<sup>[7-8]</sup>、磷酸二苯甲酯(CDP)、二苯基辛基磷酸酯(DPOF)<sup>[9]</sup>

等具有良好阻燃性能。卤系阻燃剂受热时, 分解生成卤素自由基, 该自由基可与有机物中的氢原子生成卤化氢气体, 也可与气相中的氢氧自由基生成水蒸气, 使其猝灭。复合阻燃剂已成为阻燃剂的重要发展方向。具有两种以上的阻燃元素, 可通过几种阻燃元素的协同作用提高其综合性能, 它们的协同作用可减少用量并提高阻燃效果。目前, 用于锂离子电池电解液的复合阻燃剂主要是磷-氮类化合物(P-N)和卤化磷酸酯(P-X)<sup>[10]</sup>, 如六甲基磷腈(HMPN)、六甲基磷酰胺(HMPA)、双(2, 2, 2-三氟乙基)甲基磷酸酯(BMP)、(2, 2, 2-三氟乙基)磷酸二乙酯(TDP)和三(2, 2, 2-三氟乙基)亚磷酸酯(TTFP)等。

本实验研究了阻燃添加剂(签有保密协议, 无法公开其种类和特性等) 的加入以及其浓度对于采用 LiNi<sub>0.4</sub>Co<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.4</sub>O<sub>2</sub> 三元材料作为正极材料的 5 Ah 软包装锂离子电池的倍率性能、短路性能、过充性能等的影响。

## 1 实验

### 1.1 软包电池组装工艺

1) 匀浆: 将 N-甲基吡咯烷酮(NMP)与它的胶粘剂聚偏氟乙烯(PVDF)溶液混合得到无色透明

收稿日期: 2016-01-19, 修订日期: 2016-02-24 \* 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)、中国博士后面项目(No. 2014M561357)、浙江省博士后科研项目择优资助资金(No. zj140288)和黑龙江省自然科学基金项目(No. B201201)资助

浆状物,将活性物质(正极为镍钴锰酸锂,负极为石墨),炭黑导电剂按照一定的质量比加入到透明浆状物中,使电池活性材料和辅料在有机溶剂中高度分散,形成均匀稳定的高粘度聚合物浆料。2)涂布:将配料所得浆状物利用自动涂布机均匀的涂布到正负极集流体上。3)滚压:将涂布之后的集流体,通过滚压,使活性物质与集流体压在一起。4)切片:将滚压之后的大电极片以电池设计工艺为标准切成小电极片。5)叠片:将正负极极片以及隔膜按照顺序包覆好,以隔膜将正负极极片分隔开。6)焊接:利用超声波焊接器将电芯的正极与铝极耳相连,负极与镍极耳相连。7)塑封:利用自动铝膜成型机,将铝塑膜制成合适的大小以匹配电芯的大小,并将电芯固定于壳中合适的位置。之后利用顶侧封机将电芯的一侧及顶部进行预封口,只留一侧用来注液。再将电芯 45 °C 真空干燥 12 h,待电芯温度降到室温,再将电芯转移至手套箱内,为后续注液做准备。8)注液、预封口及渗液:利用手套箱将稍多的电解液加入到塑封好的电芯中,注液之后静置 4 h 左右以便电解液全部流入电芯中,之后用手套箱内的封口机预封口,避免电解质与空气接触,之后将电芯转移至搁置车间 45 °C 静置 36 ~ 48 h。9)化成(预充电):对电池进行预充电,使电池正负极活性物质得到活化,并在负极表面形成 SEI 膜。10)老化:化成结束后,将电芯转移至老化车间,然后将电芯转移至自动化隧道炉的夹具上,45 °C 保持 10 h,使 SEI 膜完全形成,夹具也可以保证电芯表面的平整,美观,有利于之后的组装。11)终封:利用真空封口机,将多余的电解液抽出,并裁掉电芯上多余的铝箔,这时一个完整的电芯就做出来了。12)分容:将成品电芯通过放电、充电的方式对电池进行检测,将容量不符合标准的电芯去除。

## 1.2 电池倍率实验

在  $25 \pm 5$  °C 的环境下,以 0.2C 条件充电,再分别用动力电池检测设备以 0.2C,0.5C,1C,2C,3C 放电测试其倍率性能。

## 1.3 电池短路实验

将测试倍率之后的电池,按行业测试标准 QC/T743-2006,在  $20 \pm 5$  °C 条件下,将软包装锂离子电池,以 1C 的电流放电至 3.0 V 时停止放电,静置 1 h,然后以 1C 恒流充电,当电池电压达 4.2 V 时转恒压充电,至充电电流降至 0.1 A 时停止充电。充电后静置 1 h。然后将电池连接在短路测试机上

进行测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 倍率实验

图 1 中的 A,B,C 分别是  $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$  三元材料作为正极材料于不同含量 (5%, 10%, 20%, by volume, 下同)的阻燃剂的电解液中组装的 5 Ah 软包电池在 1C、2C 和 3C 倍率下的电池容量-电压曲线。

从图中可以看出,5 Ah 的软包装锂离子电池以 1C、2C 小电流放电时,含有 5% 体积比的阻燃剂的锂离子电池的倍率性能最好,容量保持率最高,而含有 20% 体积比的阻燃剂的电池倍率性能最差,容量保持率最低。在以 3C 的大电流放电时,电解质中不含阻燃剂的软包电池倍率性能最好,容量保持率最高,加入阻燃剂后,会降低电池的容量保持率,而且随着阻燃剂含量的增多,容量下降的越多。以上数据结果表明,在锂离子电池以小电流放电时,低含量的阻燃剂会提高锂离子电池的容量保持率,提高锂离子电池的倍率性能,当锂离子电池以大电流放电时,电解液中的阻燃剂,会降低锂离子电池的容量,降低锂离子电池的倍率性能。作者认为,电池在小倍率放电时,较低含量阻燃剂的存在,可能会在电极表面生成一层有利于锂离子迁移和传递的物质,加速锂离子的嵌入和脱出,从而使锂离子电池的放电时间缩短,提高其倍率性能,而随着阻燃剂含量的提高(20%),较低的锂离子电导率会增加锂离子在电解液中的运动阻力,这种随运动阻力的增加而产生的负作用,相较于电极表面物质生成对倍率性能的有利影响要大,从而降低其倍率性能;而在大倍率(3C)放电时,电解液的电导率成为影响电池放电性能的决定因素,而加入阻燃剂的电解液(5%, 10%, 20%),其电导率相比于没有加入阻燃剂的电解液都要降低,所以,电解液中加入阻燃剂的电池的倍率性能要比电解液中没有加入阻燃剂的电池的差。为了验证以上想法,特测试了含有不同浓度阻燃剂的电解液的电导率,如表 1 所示。从表中可以看出,加入阻燃剂的电解液的电导率确实比没有加入阻燃剂的电解液的电导率低,而且,随着阻燃剂含量的增加,电解液的电导率降低,这和作者的解释相吻合。

### 2.2 短路实验

分别将 4 个电池放置于短路测试机中进行检

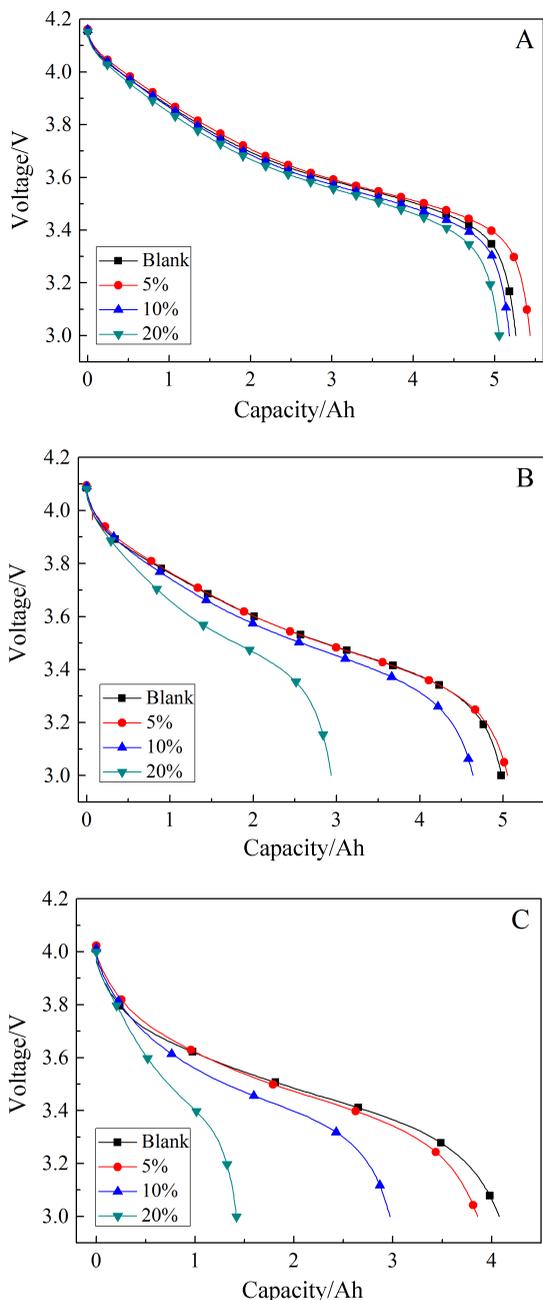


图 1 1C 倍率(A)、2C 倍率(B)、3C 倍率(C)下不同阻燃剂含量的电池的容量-电压图

Fig. 1 Voltage-capacity curves of the lithium-ion battery with different contents of the fire retardants in the electrolyte solution at 1C(A),2C(B) and 3C(C)

测,检测的结果整理至表 2 中. 电池经短路检测机测试可以发现, 含有不同含量的阻燃剂的锂离子电池的短路测试结果都是不起火、不爆炸,当电池经短路测试机检测后, 可以发现电池表面有很高的热量,电池没有其他明显的现象,证明电池的耐短路性能良好.

表 1 电解液电导率数据

Tab. 1 The electrical conductivity data

FR content	0%	5%	10%	20%
Electrical conductivity (mS·cm <sup>-1</sup> )	8.51	8.11	6.81	5.27

表 2 含有不同浓度阻燃剂的电池经历短路实验之后的测试结果

Tab. 2 The experimental observations of the battery with different contents of fire retardants in the electrolyte solution after short-circuit tests

FR content	0%	5%	10%	20%
Observation	no fire, no explosion			

### 2.3 过充实验

将分容之后的电池通过 3C 恒流充电至电压达到 10 V. 同时在电池的中心部位记为 T1, 底端的中间部位记为 T2,固定热电偶,测量电池表面温度并用电脑记录电池电压和电流的变化. 热电偶及固定情况如图 2 所示.

将过充时电池表面 T1 和 T2 处的温度和时间曲线绘制成图, 如图 3 所示. 从图中可以看到, 锂离子电池表面温度的变化情况, 首先电池表面温度随电池充电时间的延长而升高, 而且从 A-D 四个图中, 可以看到, 在过充时, 电池中部的温度和



图 2 过充实验中热电偶及温度测试位置

Fig. 2 The testing positions of thermocouple and temperature during the over-charge experiment

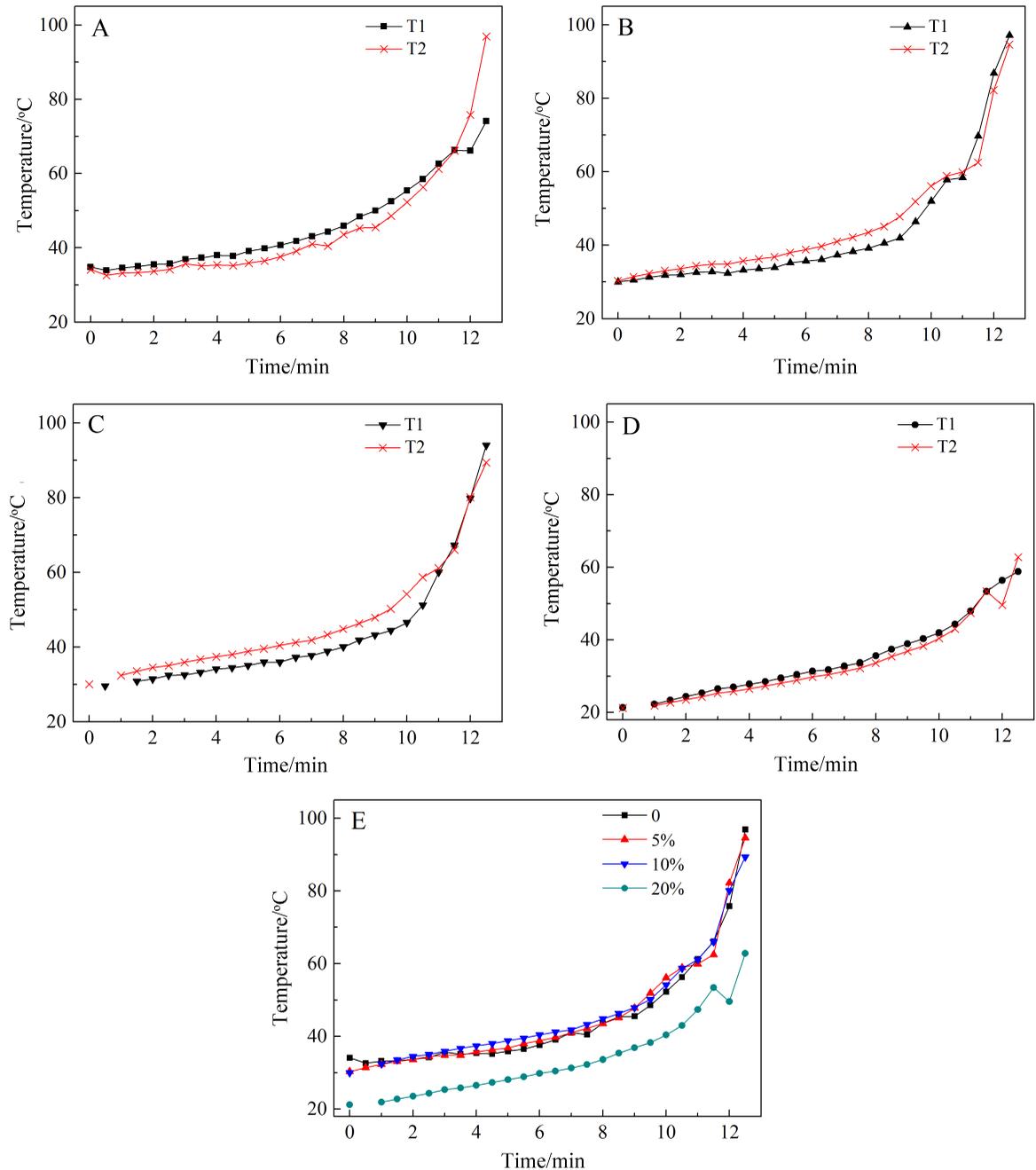


图 3 不同阻燃剂含量的电池过充时 T1、T2 处的表面温度-时间曲线

A. 不含阻燃剂; B. 阻燃剂含量 5%; C. 阻燃剂含量 10%; D. 阻燃剂含量 20%; E. 不同阻燃剂含量在 T2 处的表面温度-时间曲线对比图

Fig. 3 The surface temperature (T1 and T2)-time plots of the battery during the over-charge process and with (A) 0%; (B) 5%; (C) 10%; (D) 20% fire retardants; and (E) the comparison diagram

底部温度区别不大. 从图 3 中 E 图可以看到, 提高阻燃剂的含量(20%), 可以降低电池过充时的温度. 而且, 随着过充电时间的延长, 阻燃剂含量越多降低电池温度的作用越明显, 初期温度降低约 10 °C 左右, 后期温度降低约 20 ~ 30 °C 左右. 这可能是

由于随着过充电时间延长, 高含量的阻燃剂在受热时气化分解, 会释放出更多具有捕获电解液体系中氢自由基(H·)的阻燃自由基(如 P· 自由基), 降低电池体系的温度, 并阻止碳氢化合物燃烧或爆炸的链式反应发生.

另外,从图中可以看出,含有 5%和 10%阻燃剂的电池,10 到 13 min 的温升有所提高,可能是由于 5%和 10%含量的阻燃剂,量比较少,随着过充时间的增加,阻燃剂受热分解而导致有效阻燃剂的量逐渐减少,以至于到 10~13 min 的时候,阻燃剂对于电池温升的影响变小;另外,阻燃剂受热分解之后的一些无效产物,可能阻碍电池热量的散逸,所以,10~13 min 的时候,含有 5%和 10%阻燃剂的电池温升有所提高。

锂离子电池在过充电的条件下,温度升高至一定值时,会引起胀气、铝塑膜破裂的现象,根据不同电池的安全性的差异,电池可能有冒烟、起火、爆炸的现象。根据对实验现象的总结可以发现,过充过程中,锂离子电池会在 7 min 左右,发生胀气的现象,之后锂离子电池会因为气体的增多越来越大,锂离子电池会在 1 min 左右,发生铝塑膜破裂的现象,接着会有小股的烟从铝塑膜破裂的地方冒出,电池表面的温度如果在 100 °C 左右徘徊,电池将会有很小的起火、爆炸的可能,如果电池表面的温度持续在 80~90 °C 左右徘徊,电池就有起火的风险,也有可能锂离子电池表面温度持续升高至起火。加入阻燃剂后,电池的表面温度有所降低,特别是将阻燃剂的含量提高到 20%以后,电池的表面温度降低得最多,而且,随着时间延长,温度降低的越多。说明提高阻燃剂含量,可以在一定程度上降低电池起火爆炸的风险,提高电池的安全性。

### 3 结 论

通过使用倍率测试、短路测试、过充电测试等测试方法,对含有不同含量阻燃添加剂的锂离子电池进行安全性测试,对比发现:

1) 添加了少量阻燃剂的锂离子电池(5%)在 1C 和 2C 倍率性能测试中比没有添加阻燃剂的锂离子电池和添加大量阻燃剂的锂离子电池(0%、10%、20%)表现要好。

2) 阻燃剂的添加对锂离子电池的短路测试几乎没有影响。

3) 阻燃剂含量越高,锂离子电池在进行过充

电测试时,电池表面的温度就越低。

### 参考文献(References):

- [1] Cai J J(蔡济钧), Cui W J(崔王君), Li B(李冰), et al. Electrochemical performance of  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ -coated  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ [J]. *Journal of Electrochemistry* (电化学), 2015, 21(2): 145-151
- [2] Zhang N(张宁), Liu Y C(刘永畅), Chen C C(陈程成), et al. Research progress in carbon coating on  $\text{LiFePO}_4$  cathode materials for lithium ion batteries[J]. *Journal of Electrochemistry* (电化学), 2015, 21(3): 201-210
- [3] Xiao Y(肖尧), Wu J H(吴娇红), Wang Q(王琪), et al. Preparation and lithium storage performance of Sn-SnSb nanoparticles[J]. *Journal of Electrochemistry*(电化学), 2014, 20(4): 360-364
- [4] Feng J K, Sun X J, Ai X P. et al. Dimethyl methyl phosphate: A new nonflammable electrolyte solvent for lithium-ion batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2008, 184: 570-573
- [5] Liu F(刘凡), Zhu Q ZH(朱奇珍), Chen N(陈楠), et al. Progress in electrolyte flame retardant[J]. *Journal of Functional Materials*(功能材料), 2015, 16(7): 07008-07013.
- [6] Qian L(钱龙), Rao M M(饶睦敏), Zhu D(朱丹), et al. The application of flame retardants in Li-ion battery[J]. *Battery Bimonthly*(电池), 2015, 45(6): 319-321
- [7] Xia X, Ping P, Dahn J R. The reactivity of charged electrode materials with electrolytes containing the flame retardant, triphenyl phosphate[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2012, 159(11): A1834-A1837.
- [8] Dunn R P, Kifle J, Krause F C, et al. Electrochemical analysis of Li-ion cells containing triphenyl phosphate[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2012, 159 (12): A2100-A2108.
- [9] Shim E G, Nama T H, Kima J G, et al. Effect of the concentration of diphenyloctyl phosphate as a flame-retarding additive on the electrochemical performance of lithium-ion batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2009, 54(8): 2276-2283.
- [10] Shim E G, Park I J, Nam T H, et al. Electrochemical performance of tris(2-chloroethyl)phosphate as a flame-retarding additive for lithium-ion batteries[J]. *Metals and Materials International*, 2010, 16(4): 587-594.

## Effects of Flame Retardant on the Rate Capability and Safety Performances of the Soft-Package 5Ah Lithium Ion Battery

LV Yan-zhuo<sup>1,2,3\*</sup>, WANG Xiao-he<sup>2</sup>, QIN Yi-ming<sup>2</sup>, WANG Zhen-bo<sup>1</sup>, KE Ke<sup>1,3</sup>

(1. *School of Chemical Engineering and Technology, Harbin Institute of Technology, No.92 West-Da Zhi Street, Harbin, 150001 China*; 2. *College of Material Science and Chemical Engineering, Harbin Engineering University, Harbin, 150001 China*;  
3. *Chaowei Power Co., LTD, Changxing, 313100, Zhejiang, China*)

**Abstract:** The 5 Ah soft packed lithium ion batteries with  $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$  as the positive electrode material and the organic electrolytes with different amounts of fire retardants as the electrolyte solution were prepared. The effects of the fire retardant amount (5 %, 10 %, 20 %) of the fire retardants on the rate performances, short-circuit characteristics and overcharged behaviors of the 5 Ah soft packed lithium ion battery were investigated by electrochemical methods. The results indicated that the best rate performances were obtained by adding 5 vol.% of the fire retardants in the electrolyte solution when the battery was discharged at 1C and 2C. The battery had the lowest surface temperature with 20 vol.% of fire retardant in the electrolyte solution when it was over-charged. The batteries could not catch fire and explode when the battery were short-circuited.

**Key words:** soft-packaged lithium ion battery; fire retardant; safety performances; rate performances; over-charge.