

# 锂离子电池不燃与阻燃有机溶剂研究进展

庄全超<sup>1,2</sup>, 强颖怀<sup>1</sup>, 方亮<sup>1</sup>, 孙世刚<sup>2</sup>

(1. 中国矿业大学 材料学院, 江苏 徐州 221116;

2. 厦门大学 化学化工学院 化学系 固体表面物理化学国家重点实验室, 福建 厦门 361005)

**摘要:** 分析了锂离子电池中安全性问题产生的原因, 讨论了相应的解决办法。论述了不燃和阻燃有机溶剂的作用原理, 并总结了它们用于改善锂离子电池安全性时存在的主要问题, 同时综述了这一领域的当前研究现状。

**关键词:** 锂离子电池; 有机电解液; 阻燃剂; 不燃溶剂

中图分类号: TM 912.9

文献标识码: A

文章编号: 1002-087X(2008)10-0701-05

## Study progress of non-flammable and fire-retardant organic solvents for lithium-ion batteries

ZHUANG Quan-chao<sup>1,2</sup>, QIANG Ying-huai<sup>1</sup>, FANG Liang<sup>1</sup>, SUN Shi-gang<sup>2</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, China University of Mining & Technology, Xuzhou Jiangsu 221116, China;

2. State Key Lab for Physical Chemistry of Solid Surfaces, Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen Fujian 361005, China)

**Abstract:** Safety concern of lithium-ion batteries were analyzed, and several techniques devised to improve safety were also discussed. The functional mechanisms of non-flammable and fire-retardant organic solvents as cosolvents or additives for organic electrolyte solutions for lithium-ion batteries were introduced, issues and challenges facing non-flammable and fire-retardant organic solvents when they are applied to lithium-ion batteries were summarized, and finally progresses in studies of this field in recent years were reviewed.

**Key words:** lithium-ion batteries; organic electrolyte solutions; non-flammable; fire-retardant

自 20 世纪 90 年代初, 锂离子电池被推出以来, 它在便携式电子设备如移动电话、笔记本电脑、数码相机等中获得了广泛的应用, 然而其在电动汽车(EV)与混合动力汽车(HEV)中的应用却由于安全问题至今未完全实现, 其在军事、航天等领域中的应用也受到了极大的限制。与便携式电子设备中的电池容量一般小于 2 Ah 不同, HEV 或 EV 电池的容量一般大于 10 Ah, 这就增大了高能电极和可燃性有机溶剂结合的危险性, 在过充电或事故状态下的电池内部短路, 均可能导致燃烧、甚至爆炸的危险。此外, 应用在 EV、HEV 或军事、航天等领域中的锂离子电池还需能够承受较为恶劣的工作环境, 如 -40 °C 的低温和 100 °C 的高温, 这些无疑都增加了对锂离子电池安全性的要求。因此可以看出, 解决好锂离子电池的安全性问题是进一步扩大其应用范围的前提和基础, 是一项极具挑战性的研究工作, 具有重大的理论价值和现实的基础意义。

收稿日期: 2008-03-05

基金项目: 国家重点基础研究和发展规划项目(2002CB211804); 中国矿业大学青年科技基金项目(ON080282)

作者简介: 庄全超(1973—), 男, 安徽省人, 博士, 高级工程师, 主要研究方向为锂离子电池电解液以及电极/电解液相容性。

Biography: ZHUANG Quan-chao(1973—), male, Ph D, senior engineer.

## 1 锂离子电池安全性问题分析及解决方法

锂离子电池安全性问题的产生可分为两个情况, 一是封闭的锂离子电池体系未被破坏; 二是封闭的锂离子电池体系已经被破坏, 即锂离子电池中的有机溶剂已经泄漏, 并与空气相接触。在第一种情况中, 由于无其它外界条件的参与, 锂离子电池中热量的产生只可能与电极和有机电解液相互作用有关。在一些事故状态下, 如高温、过充电、针刺穿透以及挤压等情况下, 导致电极和有机电解液的强烈相互作用, 如有机电解液的剧烈氧化、还原或正极分解产生的氧气进一步与有机电解液反应等, 这些反应产生的大量热量如不能及时散失到周围环境中, 必将导致热失控的产生, 最终导致电池的燃烧、爆炸。因此电极/有机电解液相互作用的热稳定性是制约锂离子电池安全性首要因素, 就正极和负极与有机电解液相互作用的热稳定性对锂离子电池的安全性的影响而言, 正极/电解液反应对锂离子电池的安全性的影响最为重要, 虽然, 负极/电解液首先发生反应, 但负极的表面积极小, 而且正极/电解液的反应动力学非常快, 正极/电解液反应控制着整个电池耐热实验的结果。如果电池的环境温度足以引发正极/电解液反应, 就会导致电池的热失控状态。在第二种情况下, 由于锂离子电池中使用的有机溶剂大都具有较高的蒸汽压, 而且极

易燃烧,在适当的温度下,它们会合空气中的氧气发生燃烧反应,极端的情况下,甚至可能发生爆炸。

根据以上分析,我们可以看出解决锂离子电池安全性的问题,除锂离子电池本身设计时工艺上的考虑,如增大散热面积、提高散热速率及提高电池外壳的强度等外,对上述两个问题的解决非常关键。对于第一种情况而言,降低正极材料的氧化性或负极材料的还原性无疑是解决这一问题的简单办法,但它会导致电池比能量的降低,以电池其它性能降低,来改善电池的安全性,这在工业上是无法接受的,它也使锂离子电池丧失对其它种类电池的优越性。因此通过改变有机电解液的配方,在不影响电池其它性能的前提下,增进电极/有机电解液界面的稳定性,降低有机电解液对电极的反应活性,降低有机电解液的可燃性,显然是解决这一问题的较好方法。对第二种情况而言,通过有机电解液配方的改变,制造出在空气中完全不燃的有机电解液也是解决这一问题的简单易行的途径。

## 2 不燃与阻燃有机溶剂的作用原理及存在问题

通过在有机电解液中使用一些特定的有机溶剂作为共溶剂或添加剂可降低有机电解液对电极的反应活性以及有机电解液的可燃性,是目前解决锂离子电池安全性问题的一个可行方法。这些溶剂按其作用机制可分为两类,一类我们称之为不燃有机溶剂,这类有机溶剂本身不能燃烧,加入到常规的有机电解液中,可降低有机电解液的可燃性,它们基本上都是一些常规有机溶剂的氟代产物;另一类我们称之为阻燃溶剂,这类有机溶剂不仅本身不会燃烧,而且能够通过气相阻燃机理,也有可能同时通过凝聚相阻燃机理来阻止其它常规有机溶剂的燃烧。

### 2.1 不燃有机溶剂

氟是元素周期表中活泼性最强的元素,它与其它元素形成的化合物往往具有非常好的稳定性。全氟代烷烃或分子中氟原子超过氢原子两倍的部分氟代烷烃通常是不燃的,但这些化合物都不能溶解锂盐,一般也不能与常规的有机溶剂混溶,因此这类有机溶剂无法在锂离子电池中获得应用。一些极性有机溶剂如锂离子电池常用有机溶剂 EC(碳酸乙烯酯)、PC(碳酸丙烯酯)、DMC(碳酸二乙酯)以及醚、羧酸酯等的部分氟化,可导致其物理、化学性能发生很大的变化,尤其是其粘度,同时与未氟化的相应溶剂比,它们的熔点和沸点也会很低,而且氟代有机溶剂在大多数情况下,当它们分子中含有较少的氢原子,往往不易燃烧。作为一条普遍规律,由于 C—F 键的稳定性,部分氟代的有机溶剂,往往具有较好的氧化稳定性,而且一般情况下,它们都能够溶于有机电解液中,甚至能够与有机电解液混溶。因此这些极性溶剂往往可用作锂离子电池有机电解液的共溶剂或添加剂。

### 2.2 阻燃有机溶剂

聚合物工业中大量使用的阻燃剂,具有能够阻止材料被

引燃及抑制火焰传播的作用。将阻燃剂加入到有机电解液中,同样可以起到降低有机电解液的可燃性,阻止其燃烧的作用。有机磷系阻燃剂是一类最有可能在锂离子电池中得到应用的阻燃剂,这是因为首先其分子中不含有活泼氢原子,其次他们大都具有较好的氧化稳定性,最后,在室温状态下,低分子量的有机磷系阻燃剂大都溶于醚、酯等溶剂中,甚至能与它们进行混溶。有机磷系阻燃剂包括磷酸酯、磷酸酯及其含卤衍生物、亚磷酸酯、有机磷盐、氧化磷、含磷多元醇以及磷-氮化合物等,最有可能在锂离子电池中得到应用的是磷酸酯、磷酸酯和亚磷酸酯这三类物质。有机磷系阻燃剂的阻燃机理主要包括凝聚相阻燃机理和气相阻燃机理两种,前者主要指磷化物受热分解为磷的含氧酸,这些含氧酸能够形成熔融的黏性表层来保护可燃物,使其不燃或不被氧化,此外,这些含氧酸还能通过催化含羟基化合物吸热脱水成炭反应阻止燃烧反应的进行;后者主要指通过磷化物受热分解产生的自由基俘获燃烧过程中链式反应产生的氢自由基,以阻止燃烧反应的进行。

### 2.3 不燃与阻燃有机溶剂中存在的问题

理想的阻燃剂或不燃有机溶剂应该具有以下两个特点:(1)高效的阻燃性能;(2)与正极和负极具有良好的相容性。虽然无论不燃还是阻燃有机溶剂,它们均具有较好的氧化稳定性,但已有的研究结果显示,它们的还原稳定性一般说来都较差。总的来说,不燃和阻燃有机溶剂中主要存在以下三个问题:(1)它们的阻燃效率一般都不是很高,为了形成不燃有机电解液,往往需要加入大量的不燃或阻燃有机溶剂。而且它们使有机电解液可燃性降低的程度,与其含量有关。这样为了将有机电解液的可燃性降低到一定的水平,就需要维持较高的不燃或阻燃有机溶剂的浓度,而相应的也就增加了对电池性能负面的影响;(2)与常用有机溶剂如碳酸二甲酯、碳酸二乙酯等相比,它们的粘度高,而介电常数低。在有机电解液中随着它们含量的增加,有机电解液的电导率呈线性下降;(3)一些不燃和阻燃有机溶剂虽然具有较好的还原或氧化稳定性,但它们的还原或氧化产物在增加了电极/电解液界面稳定性的同时,也增加了电极的界面阻抗,导致电极界面阻抗过高。此外,氟代有机溶剂还有一个明显不足之处是其价格较高。

## 3 研究进展

### 3.1 不燃有机溶剂

最主要的不燃有机溶剂主要包括碳酸酯、醚以及羧酸酯的氟代产物等,由于碳酸酯、醚以及羧酸酯的全氟代产物介电常数太低,一般不能溶于常规有机电解液中,而其自身也不能溶解电解质锂盐,因此被研究过的不燃有机溶剂都是碳酸酯、醚以及羧酸酯的部分氟代产物。

碳酸酯类有机溶剂如 EC、PC、DEC 和 DMC 等是目前商品化锂离子电池中广泛使用的有机溶剂,由它们与  $\text{LiPF}_6$  组成的有机电解液基本上已成为商品化锂离子电池的标准有机电解液。因此在碳酸酯类溶剂分子中引入氟原子,降低有机电解液的可燃性,同时又能维持其原有优点,显然是解决锂离子

电池安全性问题的一个简单办法。其中环状碳酸酯 PC 的氟代产物受到较多的重视,这可能是因为在 PC 分子中易于引进三个氟原子。Yokoyama Keiichi 等<sup>[1]</sup>在其专利中指出,氟代环状碳酸酯类化合物如一氟代甲基碳酸乙烯酯(CH<sub>2</sub>F-EC)、二氟代甲基碳酸乙烯酯(CHF<sub>2</sub>-EC)和三氟代甲基碳酸乙烯酯(CHF<sub>3</sub>-EC,TFPC)具有较好的化学和物理稳定性,较高的闪点和介电常数,且能够很好的溶解电解质锂盐和与其它有机溶剂混溶。但可能是由于 TFPC 在碳负极表面上还原形成 SEI 膜的组分中含有三氟甲基基团的原因,使用 100% 的 TFPC 作为有机溶剂时,电极/电解液界面具有极高的阻抗,它对电池电流密度产生很大的影响。Aria 等<sup>[2]</sup>则进一步证实,TFPC 用作锂离子电池的共溶剂可改善其安全性,1 mol/L LiPF<sub>6</sub> 基的 Cl-EC:TFPC 和 EC:TFPC 电解液无论在 Li/C 还是 Li/Li<sub>1-x</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 电池中均显示出较好的放电容量和低的不可逆容量。但 Cl-EC:TFPC 和 EC:TFPC 电解液与相应的由 EC 和链状碳酸酯组成的电解液比,电导率较低,而且电极界面阻抗较高的问题仍没有得到解决。相对于 PC,链状碳酸酯氟代产物方面的研究工作并不多,Smart 等<sup>[3]</sup>报道,部分氟代的碳酸酯如 MTFC(甲基-2,2,2-三氟代乙基碳酸酯)、ETFC(乙基-2,2,2-三氟代乙基碳酸酯)和 PTFC(丙基-2,2,2-三氟代乙基碳酸酯)等加入到三元或四元有机电解液中能够降低电解液的可燃性。在含有部分氟代碳酸酯的有机电解液中 Li/MCMB 半电池显示出较好的可逆性,而且在大部分情况下都显示出比在相应基准电解液中高的可逆容量。电化学阻抗谱研究结果显示,与在基准电解液中相比,在含有部分氟代碳酸酯的电解液中,电极往往具有较低的界面阻抗和电荷传递电阻,这可能与部分氟代碳酸酯在有机电解液中参与了 SEI 膜的形成有关;此外,在含有部分氟代碳酸酯的有机电解液中,MCMB/LiNiCoO<sub>2</sub> 电池体系也显示出与在基准电解液中可相比拟的性能。

醚类有机溶剂具有较低的粘度和熔点,采用醚类有机溶剂作为有机电解液的共溶剂能够改善锂离子电池的低温性能,醚类有机溶剂中的 DME 与 PC 组成的有机电解液体系是一次锂电池有机电解液的典型代表,但醚类有机溶剂的氧化稳定性较差,基于醚(例如 THF)的电解液在电压超过 4 V 以上时,就会发生氧化反应,使有机溶剂发生聚合,而未能在商品化锂离子电池中获得应用。Besenhard 等<sup>[4]</sup>申请了一个关于部分氟代醚在锂离子电池中应用的专利,据专利介绍,这些氟代醚主要包括 RO(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>O<sub>n</sub>CF<sub>2</sub>CFHX 和 XCFHCF<sub>2</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>O<sub>n</sub>CF<sub>2</sub>CFHX(X 为 F 或 Cl)两类化合物,这些化合物不仅能够改善锂离子电池的安全性能,而且能够改善锂离子电池的低温性能。一些关于氟代醚的存在对有机电解液性能影响的研究结果表明<sup>[5]</sup>,低温下,氟代醚的存在往往会改善石墨负极的性能,但在室温下的情况却恰恰相反。在 EC:DEC 与氟代醚的混合电解液中,当氟代醚的还原电势略高于 EC 时,可获得比在 EC:DEC 基电解液中高的充电容量。氟代醚中的典型代

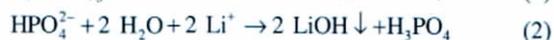
表是 MFE(CH<sub>3</sub>OC<sub>4</sub>F<sub>9</sub>),前人对它进行了较多的研究。MFE 与低粘度的链状碳酸酯溶剂 DMC、EMC、DME 等能混溶,但与环状碳酸酯 EC、PC 等不能混溶。适量比例的 MFE 与常用有机溶剂如链状碳酸酯、链状醚组成混合溶剂,可完全消除电解液的闪点,但由它们组成的电解液电导率远小于常用有机电解液体系如 1 mol/L LiPF<sub>6</sub>/(EC+EMC)的电导率<sup>[6]</sup>。MFE 作为主溶剂与 EMC 组成的有机电解液,当 MFE 含量≥80%时,可完全消除电解液的闪点,1 mol/L LiBETI[LiN(SO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]-MFE:EMC(80%:20%)是这一电解液体系的典型代表。在石墨/LiCoO<sub>2</sub> 电池中的研究结果显示,与 1 mol/L LiPF<sub>6</sub>/(EC+EMC)电解液体系相比,在 1 mol/L LiBETI[LiN(SO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]-MFE:EMC(80%:20%)电解液中不仅电池的可逆容量小,而且额定速率较小(rate capability),尤其是在大功率放电时(>0.9 C)。通过在上述电解液体系中加入 LiPF<sub>6</sub> 或 / 和 EC,能够明显改善电池的额定速率与可逆容量,但与 1 mol/L LiPF<sub>6</sub>/(EC+EMC)电解液体系相比,仍存在一定的差距<sup>[7]</sup>。在无定型碳(PIC)/Li<sub>1-x</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 电池体系和 PIC/Li 半电池中的研究结果也显示,在 1 mol/L LiBETI[LiN(SO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]-MFE:EMC(80%:20%)电解液中加入 EC 能够明显改善电池和半电池的充放电容量,XPS 和 A-TR-FTIR 分析结果明确显示,PIC 表面上的 SEI 膜中含有烷基碳酸酯的还原组分,进一步加入 LiPF<sub>6</sub> 虽能改善 PIC/Li<sub>1-x</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的循环寿命,但电池的额定速率却受到抑制<sup>[8]</sup>。

氟代羧酸酯是另一类低粘度、低沸点的有机溶剂,g-BL 是其代表性溶剂,曾在一次锂电池中获得过应用。已有的研究结果显示,氟代羧酸酯中 MFA(CHF<sub>2</sub>COOCH<sub>3</sub>)具有最好的性能。DSC 对电解液 1 mol/L LiPF<sub>6</sub>/(EC+DMC)和几种氟代羧酸酯的混合电解液体系研究表明,对锂电电极而言,MFA-(CHF<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)是最稳定的共溶剂,MFA 的加入能明显改善锂电电极的热稳定性<sup>[9]</sup>。进一步研究结果表明,LiPF<sub>6</sub>/MFA 对金属锂和 Li<sub>0.5</sub>CoO<sub>2</sub> 也表现出较好的热稳定性<sup>[10]</sup>。FTIR 和 XPS 分析表明,在 MFA 基有机电解液中,锂电电极表面的 SEI 膜主要由 CHF<sub>2</sub>COOLi 组成,可能正是由于这一组分的存在,改善了电解液/负极体系的稳定性。虽然 MFA 基有机电解液表现出足够好的氧化稳定性,但其还原稳定性相对较差,在首次充放电循环过程中,MFA 大约 1.0 V 左右发生还原分解,高于 EC:DMC 还原分解电势,并导致电池库仑效率的降低。此外,在 MFA 基电解液中碳负极表面 SEI 膜显示出较高的界面阻抗<sup>[11]</sup>。氟代有机溶剂中除 MFA 被较多地研究外,尚有文献报道,BTE[1,2-双-(三氟代乙酰氧基)-乙烷]不仅能够改善锂离子电池的安全性,而且具有优良的成膜性能,PC 基电解液中含有 10%(体积比)就能够充分抑制 PC 共嵌入对石墨电极造成的破坏<sup>[12]</sup>。

### 3.2 阻燃有机溶剂

有机磷系阻燃剂是聚合物阻燃添加剂中的一大类,但由于受能够溶解在有机电解液中或能够和有机电解液混溶的要求,能够用作锂离子电池有机电解液阻燃添加剂的化合物并

不是很多。最简单的有机磷系阻燃剂是 TMP[PO(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 三甲基磷酸酯], Wang 等报道<sup>[13]</sup>, 在常用有机电解液体系中, 加入 TMP, 可明显降低有机电解液的可燃性, 甚至可获得完全不燃的有机电解液, 但有机电解液的不燃性能与有机电解液中 TMP 的含量成正比, TMP 的含量降低, 有机电解液的可燃性增加。TMP 的阻燃机制主要为气相中氢自由基俘获机理, 是否也包含凝聚相阻燃机制不详。TMP 在石墨负极上, 大约在 1.2 V 左右发生还原分解, 随后发生陈化反应, 产生大量的甲烷和乙烯气体, 反应式如下:



由于其固体产物 LiOH 是一多孔结构, 无法为石墨负极提供足够的保护, 导致 TMP 在石墨负极上过度分解, 导致石墨负极的破坏。EC 的存在虽可抑制上述过程的发生, 但无法完全消除其石墨负极性能的负面影响。进一步研究表明<sup>[14]</sup>, 使用无定型碳作为负极能够有效地改善使用 TMP 基有机电解液的锂离子电池的循环性能, TMP 溶剂在天然石墨负极上无限制的过度分解, 同时产生大量甲烷和乙烯气体的现象得到了抑制。这主要归因于无定型碳的混乱层状结构阻止了为容纳锂离子及其溶剂化电子云所作的巨大晶格扩张, 从而阻止了 TMP 溶剂的共嵌入。Yao 等则进一步报道<sup>[15]</sup>, 在 1 mol/L LiPF<sub>6</sub>/(EC+DEC) 电解液中, 添加一定量的 TMP 或三甲基亚磷酸酯[P(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]能够完全抑制基准电解液在 120 °C 左右存在的释热峰, 并能将基准电解液在 190 °C 左右开始出现的第二个释热峰移向更高的温度区域; 此外, 三甲基亚磷酸酯在电解液中的存在还能够增加以 LiNi<sub>0.8</sub>O<sub>2</sub> 作为正负极的电池的阻抗稳定性。TMP 的同系物 TEP[PO(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 磷酸三乙酯]以及叠氮磷 HMPN(hexamethoxycyclotriphosphazene)与 TMP 一样具有在石墨表面的还原分解具有内在的不稳定性, 这两种阻燃剂加入到有机电解液中, 只能很有限地降低它的可燃性, 而且是以牺牲有机电解液的性能为代价的<sup>[16]</sup>。然而与 TMP、TEP 性质类似的 TPP(磷酸三苯酯)、TBP(磷酸三丁酯), Hyung 等报道<sup>[17]</sup>, 它们在有机电解液中的存在, 却对由石墨负极和 Li-Ni<sub>0.8</sub>Co<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> 组成的电池循环性能几乎没有负面影响。最近, Shim 等报道<sup>[18]</sup>, 虽然与在基准电解液中相比, 含有 TPP 电解液会导致石墨/LiNi<sub>0.3</sub>Mn<sub>0.3</sub>Co<sub>0.3</sub>O<sub>2</sub> 电池电化学性能的降低, 但在 1 mol/L LiPF<sub>6</sub>/(EC+DEC) 电解液中添加 3%(质量分数)的 TPP, 石墨/LiNi<sub>0.3</sub>Mn<sub>0.3</sub>Co<sub>0.3</sub>O<sub>2</sub> 电池可获得最好的循环性能。此外, Shim 等还报道<sup>[19]</sup>, 在 1.15 mol/L LiPF<sub>6</sub>/(EC+EMC) (体积比为 3:7) 电解液中加入 5%(质量分数)的 DPOF(磷酸二苯辛酯)不仅能够明显改善其热稳定性, 而且能够改善电池初始充放电和倍率性能。

前人的研究结果表明, 磷酸酯或叠氮磷上的烷基取代基的改变对含有它的有机电解液的可燃性几乎没有任何影响, 然而氟代烷基在磷酸酯或叠氮磷上的引入可显著增加阻燃剂的阻燃性能。在已经研究过的部分氟代阻燃剂中, TEP 的部分

氟代产物 TFP[三(2,2,2-三氟代乙基)磷酸酯]显示出最好的性能。与 TEP(磷酸三乙酯)相比, 作为阻燃共溶剂, 具有更好的稳定性。在基准有机电解液中含有超过 20%的 TFP, 就可形成不燃有机电解液。此外, 它与正负极材料都显示出较好的相容性, 含有它作为电解液的电池具有较好的长期稳定性, 在一定程度上克服了烷基磷酸酯在石墨负极上还原稳定性差的缺点<sup>[20-21]</sup>。但它仍然无法克服有机磷系阻燃剂本身所固有的缺点, 即与常规有机溶剂如 DMC、DEC 等相比, 它们具有较高的粘度和较低的介电常数。此外, 不燃和阻燃有机溶剂中存在的另一矛盾依然存在, 即电解液中阻燃剂的浓度增加会降低电解液的可燃性, 但同时也会降低电池的可逆容量、额定速率以及低温性能。

除前述磷酸酯阻燃剂外, 其它有机磷系阻燃剂也得到了进一步的研究, 而且表现出一些独特的性质。Zhang 等<sup>[22]</sup>报道, TTFP(2,2,2-三氟代乙基亚磷酸酯)能够有效地降低有机电解液的可燃性, 在 1 mol/L LiPF<sub>6</sub>/(EC+PC+EMC)(体积比为 3:3:4) 电解液中加入约 15%的 TTFP, 可使其变为不燃电解液, 其电导率还可保持在原电导率的 80%以上。此外, TTFP 的存在能够抑制 PC 基电解液中 PC 的分解和石墨负极的剥落, 从而改善石墨负极的循环效率, 同时能够改善锂离子电池的高温(60 °C)循环性能。EEP(乙烯基乙基磷酸酯)本身具有不燃性, 在 TMP 基电解液中, EEP 的加入能够抑制 TMP 在石墨负极上的过度分解<sup>[23]</sup>。[NP(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub> 具有超过 5.0 V 的氧化稳定性, 与不含 [NP(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub> 的有机电解液相比, 在含有 1.5%的 [NP(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub> 的电解液中, Li/LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> 电池表现出明显较高的充放电容量, 这可能是由于阻燃添加剂的存在, 降低了电池自放热速率的缘故, 但未见其在碳负极上还原稳定性的报道<sup>[24]</sup>。Suzette 等<sup>[25]</sup>发现六甲基磷酸酰胺(HMPA)对电解液具有较好的阻燃效果, 但 HMPA 的加入使电解液的电导率和电化学稳定性有所降低。若在电解液 1 mol/L LiPF<sub>6</sub>/(EC+EMC)(质量比为 1:3)中每增加 10%HMPA(质量分数), 电解液的电导率就下降 2%, 并且循环伏安显示, 在 0.2、1.3、2.2 V 处, 随着 HMPA 浓度的增加, 电解液中峰电流增加, 说明电解液的稳定性降低, 电池的循环性能较差, 因此要使 HMPA 成为较理想的热稳定性添加剂有待进行改性研究。

## 4 展望

综上所述, 我们可以看出, 锂离子电池中存在的安全性问题远未得到解决, 不燃有机溶剂由于其本身不具备阻燃的能力, 使用其作为共溶剂来改善锂离子电池的安全性, 在有机电解液中必然要使用大量的不燃溶剂, 从而对电池的性能带来过多的负面影响, 因此其将来应该很难在实用化的锂离子电池中获得应用。阻燃剂因其本身具有阻燃能力, 相对很少的用量即可获得不燃有机电解液, 是一种相对较佳的改善锂离子电池安全性的方法。但目前已研究过的阻燃有机溶剂, 其阻燃效率仍然偏低, 导致阻燃剂用量过大, 因此寻找具有高阻

燃效率的阻燃有机溶剂将是这一领域的重要研究方向。此外,锂离子电池中其它一些添加剂如配体添加剂、成膜添加剂恰好能弥补目前不燃和阻燃有机溶剂中的某些不足,因此将阻燃有机溶剂和配体添加剂、成膜添加剂经过优化组合,形成性能优异的不燃有机电解液体系,也应该是今后的重要研究方向,虽然这方面的研究工作刚刚开始,但已经获得了一些喜人的结果。

## 参考文献:

- [1] KEIICHI Y, TAKAKO S, AKIO H. Fluorine-substituted cyclic carbonate electrolytic solution and battery containing the same: US, 6010806[P]. 2000-01-04.
- [2] ARIAL J, KATAYAMA H, AKAHOSHI H. Binary mixed solvent electrolytes containing trifluoropropylene carbonate for lithium secondary batteries[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2002, 149(2): A 217-A 226.
- [3] SMART M C, RATNAKUMAR B V, RYAN-MOWREY V S, et al. Improved performance of lithium-ion cells with the use of fluorinated carbonate-based electrolytes[J]. Journal of Power Sources, 2003, 119-121: 359-367.
- [4] BESENHARD J O, WERNER K V, WINTER M. Fluorine-containing solvents for lithium batteries having increased safety: US, 5916708[P]. 1999-06-29.
- [5] NAKAJIMA T, DAN K I, KOH M, et al. Effect of addition fluorinated solvents to organic solvents for lithium ion secondary batteries[J]. Journal of Fluorine Chemistry, 2001, 111: 167-174.
- [6] ARAI J. A novel non-flammable electrolyte containing methyl nonafluorobutyl ether for lithium secondary batteries[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2002, 32(10): 1071-1079.
- [7] ARAI J. Nonflammable methyl nonafluorobutyl ether for electrolyte used in lithium secondary batteries[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2003, 150(2): A 219-A 228.
- [8] ARAI J. No-flash-point electrolytes applied to amorphous carbon/ $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$  cells for EV use[J]. Journal of Power Sources, 2003, 119: 388-392.
- [9] SATO K, YAMAZAKI I, OKADA S, et al. Mixed solvent electrolytes containing fluorinated carboxylic acid esters to improve the thermal stability of lithium metal anode cells[J]. Solid State Ionics, 2002, 148: 463-466.
- [10] YAMAOKA 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]. Journal of Power Sources, 2001, 102: 288-293.
- [11] IHARA M, HANG B T, SATO K, et al. Properties of carbon anodes and thermal stability in  $\text{LiPF}_6$ /methyl difluoroacetate electrolyte[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2003, 150(11): A 1476-A 1483.
- [12] WINTER M, APPEL W K, EVERS B, et al. Studies on the anode/electrolyte interface in lithium ion batteries[J]. Monatshefte Für Chemie, 2001, 132: 473-486.
- [13] WANG X, YASUKAWA E, KASUYA S. Nonflammable trimethyl phosphate solvent-containing electrolyte for lithium-ion batteries. Fundamental properties[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2001, 148(10): A 1058-A 1065.
- [14] WANG X, YASUKAWA E, KASUYA S. Nonflammable trimethyl phosphate solvent-containing electrolyte for lithium-ion batteries. The use of an amorphous carbon anode[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2001, 148(10): A 1066-A 1071.
- [15] 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]. Journal of Power Sources, 2005, 144: 170-175.
- [16] XU K, DING M S, ZHANG S, et al. Evaluation of fluorinated alkyl phosphates as flame retardants in electrolytes for Li-ion batteries: I. Physical and electrochemical properties[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2003, 150(2): A 161-A 169.
- [17] HYUNG Y E, VISSERS D R, AMINE K. Flame-retardant additives for lithium-ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2003, 119-121: 383-387.
- [18] SHIM E G, NAM T H, KIM J G, et al. Electrochemical performance of lithium-ion batteries with triphenylphosphate as a flame-retardant additive[J]. Journal of Power Sources, 2007, 172(2): 919-924.
- [19] SHIM E G, NAM T H, KIM J G, et al. Diphenyloctyl phosphate as a flame-retardant additive in electrolyte for Li-ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2008, 175(1): 533-539.
- [20] XU K, ZHANG S, ALLEN J L, et al. Nonflammable electrolytes for Li-ion batteries based on a fluorinated phosphate[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2002, 149(8): A 1079-A 1082.
- [21] XU K, DING M S, ZHANG S, et al. Evaluation of fluorinated alkyl phosphates as flame retardants in electrolytes for Li-ion batteries: I. Physical and electrochemical properties[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2003, 150(2): A 161-A 169.
- [22] ZHANG S S, XU K, JOW T R. Bis(2,2,2-trifluoroethyl) phosphite as a co-solvent for nonflammable electrolytes in Li-ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2003, 113: 166-172.
- [23] OTA H, KOMINATO A, CHUN W J, et al. Effect of cyclic phosphate additive in non-flammable electrolyte[J]. Journal of Power Sources, 2003, 119-121: 393-398.
- [24] LEE C W, VENKATACHALAPATHY R, PRAKASH J. A novel flame-retardant additive for lithium batteries[J]. Electrochemical and Solid-state Letters, 2000, 3(2): 63-65.
- [25] IZQUIERDO-GONZALES S, LI W T, LUCHT B L. Hexamethylphosphoramide as a flame retarding additive for lithium-ion battery electrolytes[J]. Journal of Power Sources, 2004, 135: 291-296.