

锂离子电池用阻燃电解质研究进展

卜 源, 马晓华, 杨清河

(复旦大学材料科学系, 上海 200433)

摘要: 综述了锂离子电池用阻燃电解质研究现状, 对常用电解质的燃烧、爆炸机理和阻燃机理进行了讨论。阻燃添加剂主要分为两大类: 一类是含氟的醚类和酯类, 另一类是有机磷系。对阻燃性能的测试方法作了简单介绍, 并对阻燃添加剂发展前景进行了展望。

关键词: 阻燃添加剂; 安全性; 电解质; 锂离子电池

中图分类号: T M912.9 文献标识码: A 文章编号: 1001-1579(2004)05-0379-03

Progress in flame-retarded electrolytes for Li-ion battery

BU Yuan, MA Xiao-hua, YANG Qing-he

(Department of Materials Science, Fudan University, Shanghai 200433, China)

Abstract: Present researches of flame-retarded electrolytes in Li-ion battery were summarized. The mechanisms of inflammation, explosion and flame-retardance about common electrolytes were discussed. The flame retardant additives could be classified in two classes: one was fluorinated ether and ester, the other was organic phosphorus. The techniques used to evaluate the flame-retarded performance were simply introduced and the developing prospect of flame retardant additives was also previewed.

Key words: flame retardant; safety; electrolytes; Li-ion battery

锂离子电池安全性越来越受到重视^[1]。热稳定性是锂离子电池安全性中值得注意的问题, 如果电池内部反应产生热量远远大于电池散热量, 会使电池温度达到着火点, 引起燃烧或爆炸^[2]。开发具有阻燃功能的锂离子电池电解质材料十分必要。

1 燃烧和阻燃机理

1.1 燃烧或爆炸机理

据报道, 关于锂离子电池中电解质的燃烧或爆炸(或称不安全热量释放)过程的认识还不很统一。M. Herstedt 等^[3]认为, 引起不安全热量释放的主要过程是: 由于 Li^+ 在正、负极嵌入后, 形成的 Li_xC_6 和 Li_xCoO_2 对电解质是不稳定的, 并且 Li_xCoO_2 受热会放出氧气, 而 Li_xC_6 遇到氧气就会燃烧, 所以, 当高温使 SEI 膜被破坏时, 将引起电解质与负极表面反应产生热量, 使温度进一步升高, 引起电解质和正极表面反应, 产生更多的热量和气体, 使负极固体材料燃烧, 温度就继续升高, 引起正极燃烧, 一旦正极也开始燃烧, 电池通常就会爆炸。P. Arora

等^[4]认为, 不安全热量释放可能包含以下步骤: ①电解质由于吸收热量而高温分解, 形成可燃的气体; ②气体体积膨胀或与空气混合引起爆炸或着火; ③火焰的传播使热量释放, 热量加剧了燃烧。

当锂离子电池在滥用的情况下(如短路、过充、受热)温度升高, 可能引起自加热的过程^[5]。锂离子电池的安全性主要和电池材料的热反应活性有关, 目前, 锂离子电池中最常用的溶剂是 EC、DMC、DEC 及其混合物, 最常用的锂盐是 LiPF_6 。J. S. Gnanaraj 等^[6]用加速量热仪(ARC)和示差扫描量热仪(DSC)研究了含 1 mol/L $\text{LiPF}_6/\text{EC} + \text{DEC} + \text{DMC}$ (体积比 2:1:2)电解液在受热情况下的反应。在 170 °C 左右时, DEC 吸热开始分解, 并引起 DMC 和 DEC 的放热反应, 主要反应产物有 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{F}$ 、 CH_3F 、 $\text{FCH}_2\text{CH}_2\text{Y}$ ($\text{Y} = \text{OH}, \text{F}$ 等)、 H_2O 及聚合物, 并形成了 HF、 PF_5 、 CO_2 、 H_2O 、乙烯及氟代烷烃气体而增加了压力, 这些反应是一系列的链反应, 可循环进行, 这就就会引起燃烧或爆炸。

作者简介:

卜 源(1981-), 女, 四川人, 复旦大学材料科学系硕士生, 研究方向: 锂离子电池电解质;

马晓华(1956-), 女, 山东人, 复旦大学材料科学系副研究员, 博士, 研究方向: 锂离子电池电解质;

杨清河(1945-), 男, 福建人, 复旦大学材料科学系高级工程师, 研究方向: 锂离子电池电解质。