

中文引用格式:郝朋,孙凤玲,范小萍,等.不同价态磷基阻燃剂对锂离子电池性能影响试验[J].中国安全科学学报,2026,36(5):73-82.

英文引用格式:Xi Peng, Sun Fengling, Fan Xiaoping, et al. Experimental study on effect of phosphorus-based flame retardants with different valence states on lithium-ion batteries performance[J]. China Safety Science Journal, 2026, 36(5): 73-82.

# 不同价态磷基阻燃剂对锂离子电池性能影响试验\*

郝朋<sup>1,2</sup>教授,孙凤玲<sup>1</sup>,范小萍<sup>\*\*1</sup>讲师,唐潇宇<sup>1</sup>,卓启明<sup>3</sup>副教授,纪红兵<sup>1</sup>教授  
(1 应急管理大学 化工安全学院,河北 廊坊 065201;2 南京工业大学 安全科学与工程学院,  
江苏 南京 211816;3 中国矿业大学(北京) 化学与环境工程学院,北京 100083)

中图分类号:X932

文献标志码:A

DOI:10.16265/j.cnki.issn1003-3033.2026.05.0316

资助项目:中央高校基本科研业务经费资助(3142021001);河北省高等学校科学技术研究项目青年拔尖人才项目(BJK2023063);动力机械与工程教育部重点实验室开放课题(H20230035);廊坊市科学技术研究与发展计划自筹项目(2022011047)。

**【摘要】**为从本质上提升锂离子电池的安全性,向电解液中添加磷基阻燃剂,研究不同价态的磷基阻燃剂结构对其安全性能、电化学性能的影响。采用自熄灭时间(SET)和差示扫描量热对比研究磷基阻燃剂对电解液热稳定性的影响,采用线性扫描伏安分析磷基阻燃剂对电解液基本性质的影响,进一步通过循环伏安测试、循环性能测试、倍率性能测试和电化学阻抗谱测试探索不同体积比的磷基阻燃剂对LiFePO<sub>4</sub>/Li半电池电化学性能的影响。结果表明:添加体积分数为5%的磷酸三甲酯(TMP)和亚磷酸三甲酯(TMPi)的电解液SET均显著降低,且前者提升了电解液电化学窗口,添加5%体积分数为TMP的LiFePO<sub>4</sub>/Li半电池的氧化峰和还原峰的峰值电位电势差减小,电池极化减小,循环300圈后的放电比容量较大、容量保持率高达99.6%,而添加5%TMPi导致放电比容量衰减。磷酸甲酯类阻燃剂分子活性弱于亚磷酸甲酯类,负面作用较弱。在不减弱电化学性能前提下,添加5%的TMP更利于提升锂离子电池安全性。

**【关键词】**磷基阻燃剂; 锂离子电池; 电化学性能; 自熄灭时间(SET); 前线轨道能量

## Experimental study on effect of phosphorus-based flame retardants with different valence states on lithium-ion batteries performance

Xi Peng<sup>1,2</sup>, Sun Fengling<sup>1</sup>, Fan Xiaoping<sup>1</sup>, Tang Xiaoyu<sup>1</sup>, Zhuo Qiming<sup>3</sup>, Ji Hongbing<sup>1</sup>

(1 School of Chemical Safety, University of Emergency Management, Langfang Hebei 065201, China;

2 College of Safety Science and Engineering, Nanjing Technology University, Nanjing Jiangsu

211816, China; 3 School of Chemical and Environmental Engineering, China University of

Mining and Technology (Beijing), Beijing 100083, China)

**Abstract:** To fundamentally enhance the safety of lithium-ion batteries, phosphorus-based flame retardants were added to the electrolyte, and the effects of different valence states of phosphorus-based flame retardants on safety performance and electrochemical performance were studied. The impact of phosphorus-based flame retardants on the thermal stability of the electrolyte was compared using self-

\* 文章编号:1003-3033(2026)05-0073-10; 收稿日期:2025-12-10; 修稿日期:2026-03-05

\*\* 通信作者:范小萍(1992—),女,山西临汾人,博士,讲师,主要从事锂离子电池正极材料及回收利用技术等方面的研究。E-mail: fanxp6566203@ncist.edu.cn.

extinguishing time and differential scanning calorimetry. The influence of phosphorus-based flame retardants on the basic properties of the electrolyte was analyzed through linear sweep voltammetry. Further, cyclic voltammetry tests, cycling performance tests, rate capability tests, and electrochemical impedance spectroscopy were conducted to explore the effects of varying volume ratios of phosphorus-based flame retardants on the electrochemical performance of  $\text{LiFePO}_4|\text{Li}$  half-cells. The results show that electrolytes containing 5% trimethyl phosphate (TMP) and trimethyl phosphite (TMPi) exhibit significantly reduced self-extinguishing times, with the former also expanding the electrochemical window of the electrolyte. The  $\text{LiFePO}_4|\text{Li}$  half-cell with 5% TMP demonstrates a smaller potential difference between the oxidation and reduction peaks, reduced battery polarization, and maintains a higher discharge capacity after 300 cycles, with a capacity retention rate of 99.6%. In contrast, the addition of 5% TMPi leads to a decline in discharge capacity. Methyl phosphate flame retardants exhibit weaker molecular activity and less adverse effects compared to methyl phosphite flame retardants. Under the premise of not compromising electrochemical performance, adding 5% trimethyl phosphate is more effective in improving the safety of lithium-ion batteries.

**Keywords:** phosphorus-based flame retardants; lithium-ion batteries; electrochemical properties; self-extinguishing time (SET); frontal orbital energy

## 0 引言

锂离子电池以其高能量密度、高电压等特点,成为储能装置的研究热点,在小型便携式设备和储能电站中得到广泛应用<sup>[1]</sup>。目前,锂离子电池大多采用易燃性较强的有机碳酸酯溶剂作为电解液的主要成分,这些电解液闪点较低,存在较大安全隐患。由于锂离子电池具有较高的能量密度,过充或短路会导致电解液分解,产生热量和可燃气体<sup>[2]</sup>,当电池内部的产热量大于扩散量,会造成严重的燃烧爆炸。因此大容量电池对安全性能的要求更加严格,锂离子电池内部的阻燃机制比外部安全防护措施更有效<sup>[3]</sup>,显然使用阻燃添加剂是提高锂离子电池安全性能最有效方法之一。

目前,电池应用中常用的有效阻燃剂包括有机磷阻燃剂<sup>[4-11]</sup>、卤代碳酸酯阻燃剂<sup>[12-14]</sup>、复合阻燃剂<sup>[15-17]</sup>和离子液体<sup>[18-19]</sup>。不同阻燃剂的阻燃机制并不相同,以磷系阻燃剂为例,其阻燃机制包括凝聚相催化成炭和气相自由基捕捉机制,气相自由基捕捉机制是当温度升高时,阻燃剂会分解并生成能够捕捉燃烧过程中产生的高活性自由基的物质<sup>[12]</sup>,如有机含磷阻燃剂、有机含卤阻燃剂会在高温下分解分别释放出含磷自由基 $[\text{P}] \cdot$ <sup>[20]</sup>和卤素自由基 $\text{Cl} \cdot$ 、 $\text{Br} \cdot$ ,以上自由基可有效捕获燃烧中的自由基,从而降低火焰扩散速度。姚晓林<sup>[8]</sup>通过燃烧性能测试、热行为对比分析了添加磷酸三甲酯(Trimethyl Phosphate, TMP)和亚磷酸三甲酯(Trimethyl

Phosphite, TMPi)电解液热稳定性,通过放电比容量、电化学阻抗对比分析了添加 TMP 和 TMPi 后的半电池电化学性能,未测试半电池的循环伏安曲线、倍率性能,亦未从量子化学角度解释阻燃剂的阻燃机制。

鉴于此,笔者拟以 TMP 和 TMPi 为研究对象,对其配置的电解液进行阻燃测试和电化学表征,探讨其在提高锂离子电池安全性方面的作用;综合考虑阻燃效率和电化学性能等因素,讨论最合适的阻燃剂用量,研究添加 TMP 和 TMPi 后的  $\text{LiFePO}_4|\text{Li}$  半电池的电化学性能,并从量子化学角度对比探索磷基价态对电池安全性能和电化学性能的机制,以期设计优化新型高效的磷基阻燃剂结构提高科学的理论指导。

## 1 磷基阻燃剂对锂离子电池性能影响试验材料及方法

试验材料均购自商业生产厂家,原始基础电解液(Basic Electrolyte, BE)为 1.0 mol/L 的  $\text{LiPF}_6$ (游离酸(以氟化氢计) $\leq 50 \times 10^{-6}$ 、 $\text{H}_2\text{O} \leq 20 \times 10^{-6}$ 、色度 $\leq 50$ 、电导率( $\pm 0.3 \text{ mS/cm}$ )= 10.6)等)和有机溶剂碳酸乙烯酯(Ethylene Carbonate, EC)、碳酸二甲酯(Dimethyl Carbonate, DMC)和碳酸甲乙酯(Ethyl Methyl Carbonate, EMC)的充分混合剂,其中,基础电解液中的有机溶剂 EC、DMC、EMC 的质量比为 1:1:1,于 5 mL 基础电解液中分别添加不同体积比的阻燃剂 TMP 和 TMPi,具体见表 1。

表 1 含磷阻燃剂电解液组成

Table 1 Composition of electrolyte containing phosphorus flame retardant

| 编号             | 基础电解液组成                                                    | 阻燃剂体积分数/% |
|----------------|------------------------------------------------------------|-----------|
| BE(TMP0/TMPi0) | LiPF <sub>6</sub> 物质的量浓度:1.0 mol/L<br>EC:DMC:EMC 质量比=1:1:1 | 0         |
| TMP5           | LiPF <sub>6</sub> 物质的量浓度:1.0 mol/L<br>EC:DMC:EMC 质量比=1:1:1 | 5         |
| TMP8           | LiPF <sub>6</sub> 物质的量浓度:1.0 mol/L<br>EC:DMC:EMC 质量比=1:1:1 | 8         |
| TMP10          | LiPF <sub>6</sub> 物质的量浓度:1.0 mol/L<br>EC:DMC:EMC 质量比=1:1:1 | 10        |
| TMP15          | LiPF <sub>6</sub> 物质的量浓度:1.0 mol/L<br>EC:DMC:EMC 质量比=1:1:1 | 15        |
| TMPi5          | LiPF <sub>6</sub> 物质的量浓度:1.0 mol/L<br>EC:DMC:EMC 质量比=1:1:1 | 5         |
| TMPi8          | LiPF <sub>6</sub> 物质的量浓度:1.0 mol/L<br>EC:DMC:EMC 质量比=1:1:1 | 8         |
| TMPi10         | LiPF <sub>6</sub> 物质的量浓度:1.0 mol/L<br>EC:DMC:EMC 质量比=1:1:1 | 10        |
| TMPi15         | LiPF <sub>6</sub> 物质的量浓度:1.0 mol/L<br>EC:DMC:EMC 质量比=1:1:1 | 15        |

1.1 电解液性能测试

锂离子电池的安全性与电解液的热稳定性相关,改善电解液热稳定性是提高锂离子电池安全性的有效措施。采用自熄灭时间 (Self-Extinguishing Time, SET) 对比研究不同阻燃剂对电解液热稳定性的影响,选择长方形陶瓷纤维纸 (宽 1 cm、长 2.5 cm) 作为电解液测试载体,将长方形陶瓷纤维纸放入已知质量  $m_1$  的待测电解液中充分浸润,取出移至方形陶瓷坩埚中,在室温常压下 (25 ℃, 101.325 kPa) 将盛有浸润电解液的长方形陶瓷纤维纸方形干锅放入固体燃烧速率仪样品平台上,并置于通风橱中自动点火,移开点火器开始计时,燃烧时长为  $T$ ,测量取出长方形陶瓷纤维纸后待测电解液  $m_2$ ,重复 3 次,采用下式计算 SET:

$$SET = \frac{t}{M} \tag{1}$$

式中: $t$  为电解液从燃烧到熄灭的总时长,s; $M$  为纤维纸浸润的待测电解液质量, $M=m_2-m_1$ ,g, $m_2$  为待测电解液质量, $m_1$  为取出长方形陶瓷纤维纸后待测电解液质量。SET 值越大,说明被测电解液越易燃,相反,SET 越小,说明被测电解液越难燃烧。

基于 SET 的优化结果,为进一步表征电解液的可燃性,进行差示扫描量热分析测试。将试验样品

(13 mg BE、13.5 mg TMP 和 13.8 mg TMPi) 密封于凹面铝坩埚中测试。吹扫气体为氮气,流速为 40 mL/min。测试温度范围为 25 ~ 300 ℃,升温速率为 10.0 K/min。

线性伏安测试曲线可评估电解液电化学窗口,确定电解液电化学稳定性,采用电化学工作站测试。电解液的电化学窗口定义为氧化反应起始电位与还原反应起始电位之间的差值。较大的电化学窗口意味着氧化和还原反应的起始电位差值较大,表明电解液可在更宽的电压范围内保持稳定,可承受更高电压而不发生分解或产生副反应,提高了电池的安全性和循环寿命,保证了电池在工作电压范围内的高效运行。

1.2 电池电化学性能测试

通过在手套箱中组装添加表 1 中不同含磷阻燃剂电解液的 CR2025 型 LiFePO<sub>4</sub> | Li 半电池,对组装好的半电池采用蓝电电池测试系统和电化学工作站进行循环伏安测试、循环性能测试、倍率性能测试和电化学阻抗谱测试,其中循环伏安是在 2.5~4.2 V 电压范围内测试 LiFePO<sub>4</sub> | Li 半电池的循环伏安 (Cyclic Voltammetry, CV) 曲线,循环性能是在 1 C 电流倍率下循环 300 圈后测试放电比容量,倍率性能是在电流倍率为 0.1、0.2、0.5、1、2、5、0.1 C 等不同倍率条件下进行充放电测试放电比容量,电化学阻抗是在 1 C 电流倍率下循环 300 圈后测试电化学阻抗谱 (Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS)。

1.3 计算模拟方法和模型

应用 Materials Studio 软件中的 CASTEP 模块将有机溶剂、磷基阻燃剂分子放在 20×20×20 的周期性晶胞中并选取 Gamma 点进行结构优化计算,计算的价电子构型为 H 1s<sup>2</sup>、C 2s<sup>2</sup>2p<sup>2</sup>、O 2s<sup>2</sup>2p<sup>4</sup>、P 3s<sup>2</sup>3p<sup>3</sup>,以有机溶剂与锂离子配位后的 EC-Li<sup>+</sup>、DMC-Li<sup>+</sup>、EMC-Li<sup>+</sup> 和含磷阻燃剂 TMP、TMPi 为研究对象,能量作为优化指标,优化后的结构和能量分别见表 2 和图 1。分子结构优化的收敛标准:原子位移的收敛值为 0.000 2 nm,原子间作用力的收敛值为 0.8 eV · nm,原子间的内应力收敛值为 0.1 GPa,原子最大能量改变的收敛值和自洽迭代收敛精度分别为 2.0×10<sup>-5</sup>、2.0×10<sup>-6</sup> eV,计算态密度时采用的展宽值为 0.1 eV。在有机溶剂和含磷阻燃剂分子结构优化的基础上,采用 Dmol<sup>3</sup> 模块对各优化后的有机溶剂及磷基阻燃剂分子计算前线轨道能量,主要参数截断能设置为 200 eV、Gamma 点为 k 点、交

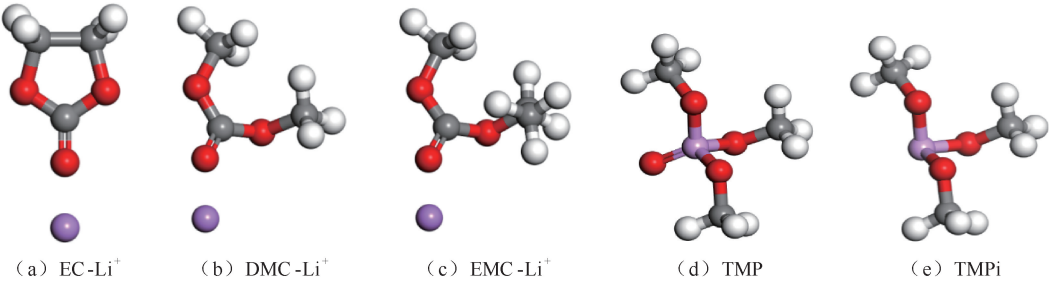


图 1 有机溶剂和含磷阻燃剂分子结构模型

Fig.1 Molecular structure models of organic solvents and phosphorus-containing flame retardants

换关联函数为广义梯度近似 (Generalized Gradient Approximation, GGA) 下的 PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof)。

表 2 有机溶剂和含磷阻燃剂结构优化后的能量  
Table 2 Energy of organic solvents and phosphorus-containing flame retardants after structural optimization

| 模型                  | 交互关联函数  | 截断能/eV | 能量/eV       |
|---------------------|---------|--------|-------------|
| EC-Li <sup>+</sup>  | GGA-PBE | 200    | -2 024. 000 |
| DMC-Li <sup>+</sup> | GGA-PBE | 200    | -2 055. 933 |
| EMC-Li <sup>+</sup> | GGA-PBE | 200    | -2 243. 243 |
| TMP                 | GGA-PBE | 200    | -2 497. 629 |
| TMPi                | GGA-PBE | 200    | -2 078. 930 |

2 磷基阻燃剂对锂离子电池性能影响  
试验结果与分析

2.1 磷基阻燃剂对电解液热稳定性的影响

测试并计算添加不同比例阻燃剂 TMP 和 TMPi 的电解液 SET,探索磷基阻燃剂改善锂离子电池电解液热稳定性的能力,添加不同比例的 TMP 与 TMPi 电解液的 SET 如图 2 所示。

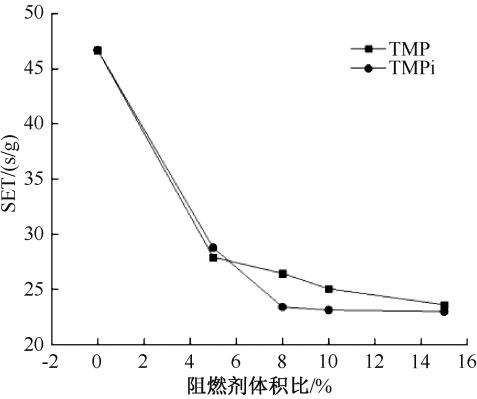


图 2 添加不同比例的 TMP 与 TMPi 电解液的 SET  
Fig.2 SET of electrolytes with different ratios of TMP and TMPi

由图 2 可知:①添加体积分数为 5%的 TMP 和 TMPi 的电解液 SET 显著降低,已达到阻燃效果,且随浓度增加 SET 趋于平缓,故后续研究均以添加 5%TMP 和 TMPi 的电解液为对象。②TMP 的 SET 整体略高于 TMPi,阻燃性能相当,但添加 5%TMP 的电解液 SET 低于添加 5%TMPi,阻燃性能更好。基础电解质以及含 5% TMP 和 TMPi 的电解质的 DSC 测试如图 3 所示。

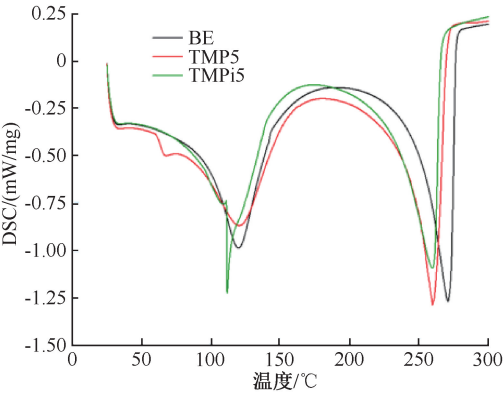


图 3 基础电解质以及含 5% TMP 和 TMPi 的  
电解质的 DSC 测试  
Fig.3 DSC of basic electrolyte and electrolytes  
with 5% TMP and TMPi

由图 3 可知:在 100~130 和 250~300 °C 这 2 个温度范围内, LiPF<sub>6</sub> 的分解和溶剂的蒸发导致 BE、TMP5 和 TEP5 电解液中出现 2 个吸热峰。第 1 个吸热峰是由 LiPF<sub>6</sub> 的分解引起的。在惰性气氛下, LiPF<sub>6</sub> 分解生成固态 LiF 和气态 PF<sub>5</sub> [18]。第 2 个吸热峰是由于电解液中溶剂的蒸发引起的 [19]。与 BE 相比,TMP5 和 TMPi5 电解液在高温环境下吸收的总热量减少,并且它们在第 1 或第 2 个吸热峰处的峰值热流和峰值温度也分别较低。TMP5 电解液在 61. 15 °C 时出现少量吸热过程,这可能是由于阻燃剂中挥发性物质的蒸发或结晶物质的熔化所致。表明添加 TMP5 和 TMPi5 后,电解液反应强度降低,吸



热过程提前发生,电解液体系的总热量降低,且在较低温度下更加稳定。

2.2 磷基阻燃剂对电解液基本性质的影响

分别测试 TMP5 与 TMPi5 电解液的线性扫描伏安,研究电极不锈钢片,参比电极为锂片,测试曲线如图 4 所示。

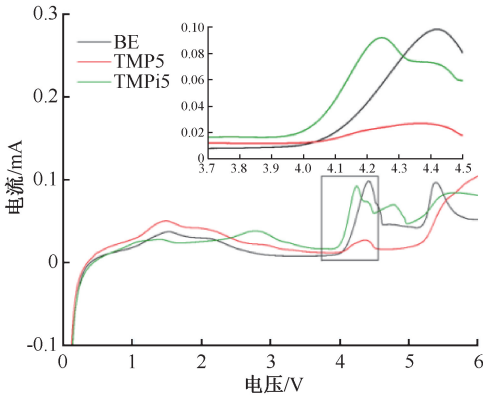


图 4 5%TMP 与 TMPi 电解液的线性扫描伏安曲线  
Fig. 4 Linear sweep voltammetry curves of 5% TMP and TMPi electrolytes

从图 4 可以看出,还原反应起始电位较为接近,电化学窗口主要受氧化反应起始电位影响,氧化反

应起始电位对应随电压增加电流大幅升高的拐点电位。具体为:①基础电解液氧化起始电位在 4.0 V 左右,氧化起始电位高于正极材料的脱锂电位,在电池正常工作电压范围内,电解液保持稳定,不会发生氧化分解。②添加 5%TMP 的电解液在 4.0 V 附近受基础电解液氧化影响,有小幅电流产生后又降低,随后在 5.2 V 电流较快升高,总体上提升了电解液电化学窗口。③添加 5%TMPi 的电解液氧化电位在 3.9 V,电解液电化学窗口降低,高电位条件下导致电解液氧化分解,不利于电解液稳定性。

2.3 磷基阻燃剂对 LiFePO<sub>4</sub>|Li 半电池电化学性能的影响

与 TMPi 相比,添加 5%TMP 的电解液热稳定性较强,电化学性质较稳定(即电化学窗口较高),进一步通过循环伏安测试、循环性能测试、倍率性能测试和电化学阻抗谱测试探索不同体积比的磷基阻燃剂对 LiFePO<sub>4</sub>|Li 半电池的电化学性能影响,进一步探索磷基阻燃剂与磷酸铁锂材料的兼容性。

2.3.1 LiFePO<sub>4</sub>|Li 半电池的循环伏安测试

分别测试添加不同比例 TMP 和 TMPi 的 LiFePO<sub>4</sub>|Li 半电池的循环伏安,其结果如图 5 所示。

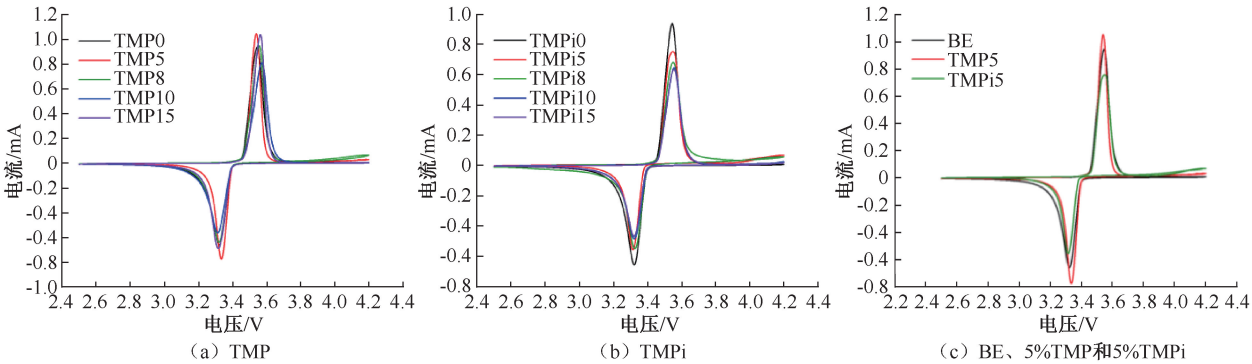


图 5 LiFePO<sub>4</sub>|Li 半电池循环伏安曲线  
Fig. 5 Cyclic voltammetry curves of LiFePO<sub>4</sub>|Li half-cells

由图 5a 可见:LiFePO<sub>4</sub>|Li 半电池电解液中添加不同浓度 TMP 后循环伏安曲线特性发生变化如下:①添加不同体积比 TMP 的 CV 曲线在 2.5~4.2 V 电压范围内均出现了一对分别对应 Li<sup>+</sup>嵌入和脱嵌的氧化还原峰,且没有出现新的氧化或还原峰,说明在 LiFePO<sub>4</sub>|Li 半电池电解液中添加 TMP 不会导致电池体系中发生明显的副反应。②与基础电解液相比,添加 TMP 的电解液氧化峰和还原峰的峰电流均增大,峰电位差减小,说明 TMP 降低了半电池的电极极化程度,提高了电解液的电化学稳定性。③当

TMP 添加体积比为 5%时,峰电位差最小,峰电流最大,氧化还原峰的对称性相对较好。初步分析认为,TMP 的添加可能有利于在正极表面形成更稳定的正极电解质界面(Cathode Electrolyte Interphase, CEI)膜。该 CEI 膜不仅抑制了电解液与电极之间的反应,还能使更多的锂离子参与可逆循环反应。

从图 5b 可见:LiFePO<sub>4</sub>|Li 半电池电解中添加阻燃剂 TMPi 后循环伏安曲线特性发生变化:①添加不同体积比 TMPi 的 CV 曲线在 2.5~4.2 V 电压范围内均出现一对分别对应于 Li<sup>+</sup>嵌入和脱嵌的氧化

还原峰,且整个电池体系未发生明显的副反应。②随着 TMPi 添加比例的增加,氧化峰和还原峰的峰电流先增大后减小,峰电位差逐渐增大,表明 TMPi 的添加影响了  $\text{Li}^+$  离子的嵌入和脱出数量,增大了电池的极化,降低了可逆性。③当 TMPi 添加体积比为 5% 时,峰电位间的电位差相对较小,氧化还原峰的对称性相对较好。

从图 5c 可见:当 TMP、TMPi 添加比例均为 5% 时,

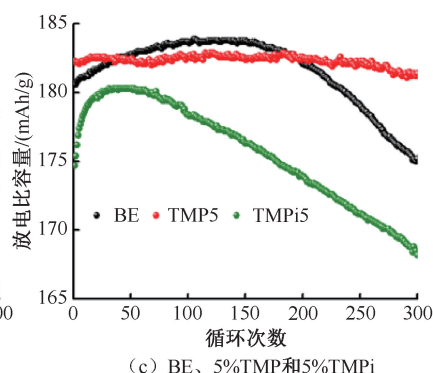
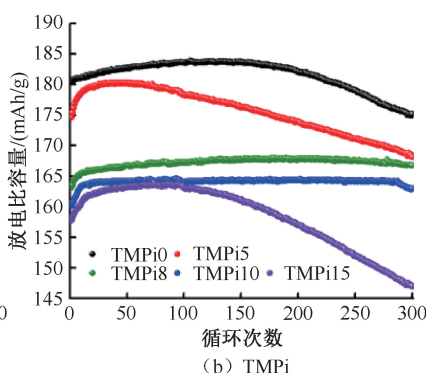
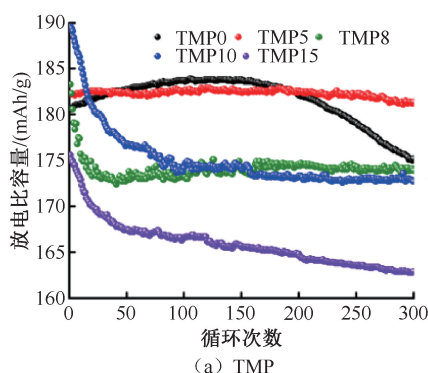


图 6  $\text{LiFePO}_4/\text{Li}$  半电池的放电比容量

Fig. 6 Discharge capacity of  $\text{LiFePO}_4/\text{Li}$  half-cell

从图 6 可以看出,  $\text{LiFePO}_4/\text{Li}$  半电池电解液中添加阻燃剂后, 放电比容量发生变化: ①在 1C 电流倍率下, 对于采用 TMP 阻燃电解液的  $\text{LiFePO}_4/\text{Li}$  半电池, 在 300 次循环后, 添加 TMP 后放电比容量突然上升至最高值, 随后逐渐下降, 其中添加 5% TMP 的半电池放电比容量最高, 为 181.4 mAh/g, 且在 300 次循环后容量保持率最高。②对采用 TMPi 阻燃电解液的  $\text{LiFePO}_4/\text{Li}$  半电池, 在 300 次充放电循环过程中, 与基础电解液相比, TMPi 的添加导致电池放电比容量有所下降, 在前 15 次循环中放电比容量有所上升, 随后趋于稳定, 并随着循环次数的增加而逐渐衰减。这可能是因为循环的前 15 个循

时, 氧化峰与还原峰的峰值电流从高到低依次为 TMP、BE、TMPi, 氧化峰和还原峰的峰值电位电势差依次增高:  $0.205\text{ V} \rightarrow 0.222\text{ V} \rightarrow 0.223\text{ V}$ , 故 TMP 一定程度上提升了  $\text{LiFePO}_4/\text{Li}$  电池电化学性能, 而 TMPi 降低了  $\text{LiFePO}_4/\text{Li}$  电池电化学性能。

### 2.3.2 $\text{LiFePO}_4/\text{Li}$ 半电池的放电比容量

分别测试添加不同体积比 TMP 和 TMPi 的  $\text{LiFePO}_4/\text{Li}$  半电池的放电比容量, 其结果如图 6 所示。

环中电解液不稳定, 在电极表面形成完整的 CEI 膜后循环开始稳定。同时, 添加 5% TMPi 的半电池在 300 次循环后放电比容量下降最少, 对电池的负面影响最小。③第 1 次循环后, 放电比容量为  $\text{TMPi5} < \text{BE} < \text{TMP5}$ , 经过 300 次循环后, 放电比容量仍然为  $\text{TMPi5} < \text{BE} < \text{TMP5}$ , 容量保持率也是  $\text{TMPi5} < \text{BE} < \text{TMP5}$ , TMP5 在 300 次充放电过程中具有更高的放电比容量和容量保持率, 表现出更好的循环性能。

### 2.3.3 $\text{LiFePO}_4/\text{Li}$ 半电池的倍率性能

分别测试添加不同比例的 TMP 和 TMPi 的  $\text{LiFePO}_4/\text{Li}$  半电池的倍率性能, 结果如图 7 所示。

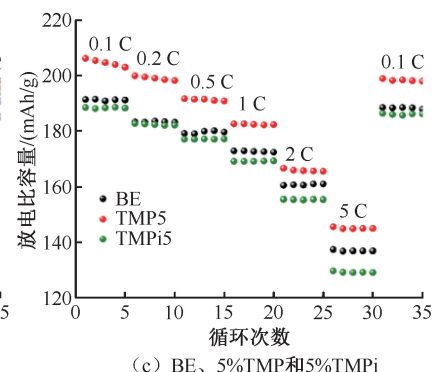
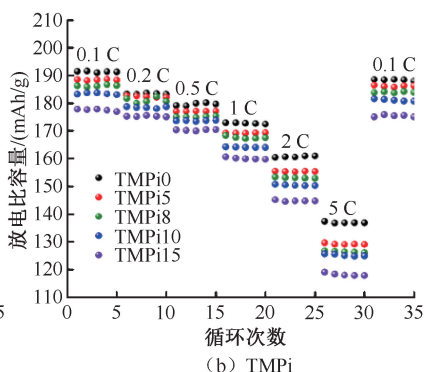
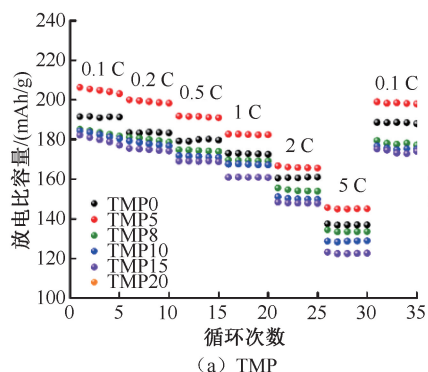


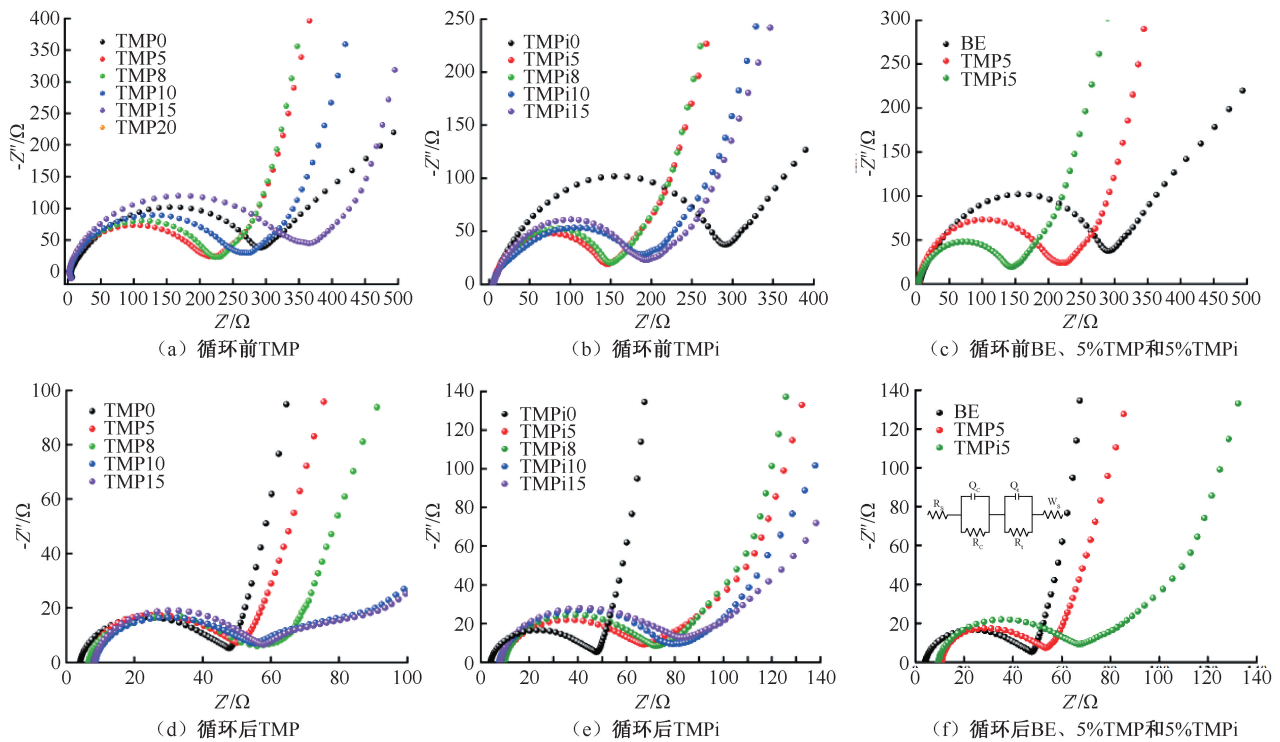
图 7  $\text{LiFePO}_4/\text{Li}$  半电池的倍率性能

Fig. 7 Rate performance of  $\text{LiFePO}_4/\text{Li}$  half-cell

从图 7 及表 3 可以看出,①在 0.1、0.2、0.5、1、2、5、0.1 C 不同电流倍率下充放电,添加 5%TMP 的含 TMP 阻燃电解液的  $\text{LiFePO}_4|\text{Li}$  半电池表现出更高的放电比容量,且增加 TMP 含量并未对电池的倍率性能产生明显的负面影响,这与  $\text{LiFePO}_4|\text{Li}$  半电池的循环容量(放电比容量)和 CV 曲线结果一致,说明 TMP 提升了半电池的电化学性能。②在不同电流倍率下,阻燃剂  $\text{TMPi}$  均导致  $\text{LiFePO}_4|\text{Li}$  电池的放电比容量下降,尤其在大电流倍率下更为明显,且随着  $\text{TMPi}$  含量的增加,电池比容量下降得更为明显,其中添加 5% $\text{TMPi}$  对  $\text{LiFePO}_4|\text{Li}$  电池的负面影响最小。③不同倍率切换后(0.1 C $\rightarrow$ 5 C $\rightarrow$ 0.1 C)恢复 0.1 C 后,未添加阻燃剂、添加 5%TMP 及添加 5% $\text{TMPi}$  的  $\text{LiFePO}_4|\text{Li}$  半电池容量保持率均值处于 97%左右,含 5%TMP 阻燃电解液的  $\text{LiFePO}_4|\text{Li}$  半电池表现出更高的绝对放电比容量,但容量保持率均值较低。综合考虑放电比容量绝对值和容量保持率,添加 TMP5 的锂离子电池由于极化降低,表现出更好的倍率性能。

2.3.4  $\text{LiFePO}_4|\text{Li}$  半电池循环前后电化学阻抗谱

分别测试添加不同体积比 TMP 和  $\text{TMPi}$  的  $\text{LiFePO}_4|\text{Li}$  半电池的循环前后的电化学阻抗谱,其



注: $Z'$ 和 $Z''$ 是阻抗的 2 个分量, $Z'$ (实部)代表电阻分量,反映电荷转移过程的阻力; $Z''$ (虚部)代表电容分量,体现电极界面双电层的储能特性。

图 8  $\text{LiFePO}_4|\text{Li}$  半电池循环 300 圈前后的电化学阻抗谱

Fig. 8 Electrochemical impedance spectroscopy of  $\text{LiFePO}_4|\text{Li}$  half-cells before and after 300 cycles

表 3 不同倍率切换后恢复 0.1 C 电流倍率下  $\text{LiFePO}_4|\text{Li}$  半电池的倍率性能

Table 3 Rate performance of  $\text{LiFePO}_4|\text{Li}$  half-cells at 0.1 C current rate after switching between different rates

| 样品    | 0.1 C 切换前<br>放电比容量/<br>(mA·h/g) | 0.1 C 切换后<br>放电比容量/<br>(mA·h/g) | 容量<br>保持<br>率/% | 容量保<br>持率均<br>值/% |
|-------|---------------------------------|---------------------------------|-----------------|-------------------|
| BE    | 191.5                           | 188.6                           | 98.49           | 98.47             |
|       | 191.6                           | 188.5                           | 98.38           |                   |
|       | 191.0                           | 188.6                           | 98.74           |                   |
|       | 191.4                           | 188.5                           | 98.48           |                   |
|       | 191.3                           | 188.0                           | 98.27           |                   |
| TMP5  | 206.3                           | 199.0                           | 96.46           | 96.90             |
|       | 205.5                           | 198.3                           | 96.50           |                   |
|       | 204.8                           | 198.5                           | 96.92           |                   |
|       | 204.1                           | 198.2                           | 97.11           |                   |
|       | 203.1                           | 198.0                           | 97.49           |                   |
| TMPi5 | 188.6                           | 186.5                           | 98.89           | 98.79             |
|       | 188.2                           | 186.1                           | 98.88           |                   |
|       | 188.5                           | 185.8                           | 98.57           |                   |
|       | 188.7                           | 186.3                           | 98.73           |                   |
|       | 188.4                           | 186.3                           | 98.89           |                   |

结果与等效电路图模拟结果如图 8 所示,参数拟合结果见表 4,其中, $R_s$  为欧姆电阻(包括隔膜、连接件

及集流体等), $R_c$  和  $Q_c$  为 CEI 膜电阻和 CEI 膜与电解液接触界面的双电层电容(图 8 中的高频区半圆), $R_l$  和  $Q_l$  为带电粒子从电极转移到电解液中的电荷转移电阻和双层电容(图 8 中的中频区半圆), $W_s$  为锂离子在固体材料中的扩散阻抗(图 8 中低频区的尾部直线)<sup>[21-23]</sup>。

表 4 LiFePO<sub>4</sub>|Li 半电池循环 300 圈前后的 EIS 参数拟合值

| Table 4 Fitted EIS parameters of LiFePO <sub>4</sub>  Li half-cells before and after 300 cycles $\Omega$ |         |        |        |           |         |       |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------|--------|--------|-----------|---------|-------|
| 样品                                                                                                       | 第 1 圈循环 |        |        | 第 300 圈循环 |         |       |
|                                                                                                          | $R_s$   | $R_c$  | $R_l$  | $R_s$     | $R_c$   | $R_l$ |
| BE                                                                                                       | 8. 92   | 47. 26 | 232. 4 | 9. 62     | 132. 30 | 38. 9 |
| TMP5                                                                                                     | 8. 51   | 63. 80 | 186. 1 | 8. 68     | 99. 53  | 38. 5 |
| TMPi5                                                                                                    | 8. 19   | 66. 36 | 117. 3 | 11. 0     | 707. 73 | 51. 0 |

从图 8 和表 4 可以看出:

1) 循环前,即经第 1 圈活化后,与基础电解液相比,添加 5%TMP 和 TMPi 的 LiFePO<sub>4</sub>|Li 半电池高频区半圆直径均增大,CEI 膜电阻  $R_c$  均增大,5%TMPi 的 CEI 膜电阻  $R_c$  最大,中频区半圆直径减小,电荷转移电阻  $R_l$  降低,低频斜率减小,锂离子固体扩散阻力增加。

2) 300 次循环后,与基础电解液相比,添加 5%TMP 的 LiFePO<sub>4</sub>|Li 半电池高频区半圆直径均减小,

CEI 膜电阻  $R_c$  降低,形成的 CEI 膜更稳定,而添加 5% TMPi 的 LiFePO<sub>4</sub>|Li 半电池高频区半圆直径大幅增加,CEI 膜电阻可能因膜破损导致  $R_c$  大幅增加;添加 5%TMP 的 LiFePO<sub>4</sub>|Li 半电池中频区半圆直径几乎没有变化,电荷转移电阻  $R_l$  未变化,而添加 5%TMPi 中频区半圆直径增大,电荷转移电阻  $R_l$  增加;添加 5%TMP 和 5%TMPi 的低频区斜率均降低,其中添加 5%TMPi 的低频区斜率最小,说明添加 TMP 和 TMPi 阻碍了锂离子在固体材料中的扩散,TMPi 的阻碍作用更大。

2. 4 计算模拟

从量子化学角度进一步计算上述优化分子模型的前线轨道能量,即最高占据分子轨道与最低未占据分子轨道,探索磷基阻燃剂与磷酸铁锂材料的兼容性机制,计算结果见表 5 和图 9。从表 5 可以看出,TMP 的  $\Delta E_1$  和  $\Delta E_2$  值均大于 TMPi,说明磷酸甲酯类阻燃剂分子的活性弱于亚磷酸甲酯类,在电池的充放电过程中对有机溶剂的作用负面较弱。分析 TMP、TMPi 阻燃剂与锂离子配位后有机溶剂的前线轨道,轨道中的黄色和蓝色部分分别表示自旋中  $\alpha$  电子和  $\beta$  电子,两者具有等同性。从图 9 可以看出,TMP 的最高占据分子轨道出现在磷原子、氧原子及甲基的头部氢原子上,TMPi 的最高占据分子轨道出现在磷原子、氧原子。

表 5 有机溶剂和含磷阻燃剂的前线轨道能量

Table 5 Frontier orbital energies of organic solvents and phosphorus-containing flame retardants

| 模型                  | 前线轨道能量/a. u. |             | 前线轨道能量差/a. u. |              |              |              |
|---------------------|--------------|-------------|---------------|--------------|--------------|--------------|
|                     |              |             | TMP           |              | TMPi         |              |
|                     | 最高占据分子轨道     | 最低未占据分子轨道   | $\Delta E_1$  | $\Delta E_2$ | $\Delta E_1$ | $\Delta E_2$ |
| EC-Li <sup>+</sup>  | -0. 032 268  | -0. 022 999 | 0. 228 101    | 0. 039 068   | 0. 191 601   | 0. 026 268   |
| DMC-Li <sup>+</sup> | -0. 044 349  | -0. 039 973 | 0. 211 127    | 0. 051 149   | 0. 174 627   | 0. 038 349   |
| EMC-Li <sup>+</sup> | -0. 043 434  | -0. 040 791 | 0. 210 309    | 0. 050 234   | 0. 173 809   | 0. 037 434   |
| TMP                 | -0. 251 100  | 0. 006 800  | —             | —            | —            | —            |
| TMPi                | -0. 214 600  | -0. 006 000 | —             | —            | —            | —            |

注:①:在量子化学计算中,前线轨道能量(如 HOMO、LUMO)的默认单位通常是哈特里(Hartree,符号为 a. u.,即 Atomic Unit);② $\Delta E_1$  为有机溶剂最低未占据分子轨道和含磷阻燃剂的最高占据分子轨道能量差绝对值;③ $\Delta E_2$  为有机溶剂最高占据分子轨道和含磷阻燃剂的最低未占据分子轨道能量差绝对值。

3 结 论

1) 添加 5% TMP 和 TMPi 的电解液 SET 显著降低,达到阻燃效果,且随浓度增加 SET 趋于平缓,TMPSET 整体略高于 TMPi,阻燃性能基本相当。

2) 添加 5% TMP 的电解液提升了电解液电化学窗口,而添加 5%TMPi 的电解液电化学窗口降低,

高电位条件下导致电解液氧化分解,不利于电解液稳定性。

3) 与添加 5% TMPi 相比,添加 5% TMP 的 LiFePO<sub>4</sub>|Li 半电池的氧化峰和还原峰的峰值电势差减小,电池极化减小,循环 300 圈后的放电比容量较大、容量保持率较高,且在不同电流倍率下放电比容量更大,电极电阻更小,而添加 5%



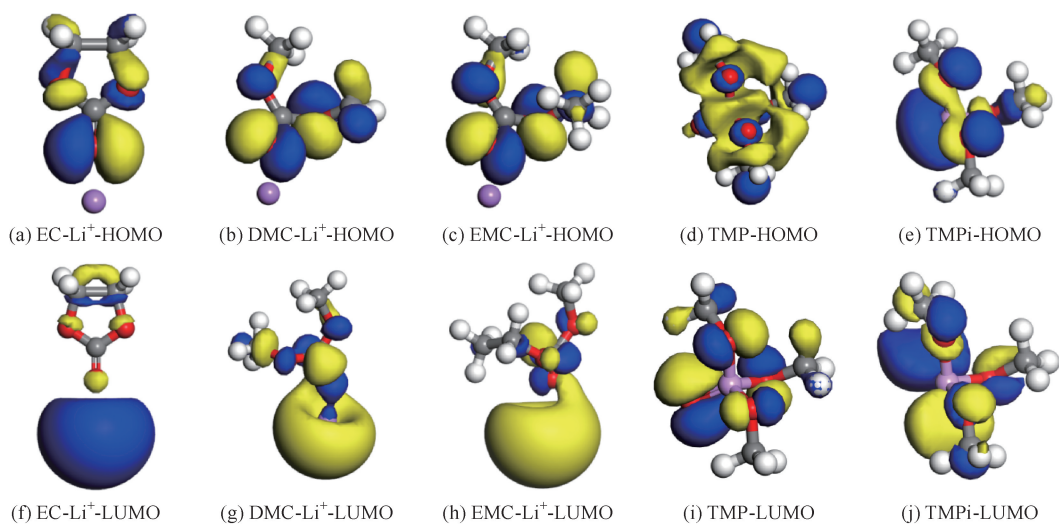


图 9 有机溶剂和含磷阻燃剂前线轨道 HOMO 和 LUMO 能量分布

Fig. 9 Energy distribution of HOMO and LUMO for organic solvents and phosphorus-containing flame retardants

TMPi 会造成放电比容量的衰减,在高电流倍率下表现更明显。

4) TMP 与有机溶剂最低未占据分子轨道、最高占据分子轨道能量差的绝对值均大于 TMPi,磷酸甲酯类阻燃剂分子的活性弱于亚磷酸甲酯类,在电池的充放电过程中对有机溶剂的作用负面较弱。

参 考 文 献

[1] Konarova M, Taniguchi I. Preparation of carbon coated LiFePO<sub>4</sub> by a combination of spray pyrolysis with planetary ball-milling followed by heat treatment and their electrochemical properties[J]. Powder Technology, 2009, 191(1/2): 111-116.

[2] Kumai K, Miyashiro H, Kobayashi Y, et al. Gas generation mechanism due to electrolyte decomposition in commercial lithium-ion cell[J]. Journal of Power Sources, 1999, 81:715-719.

[3] Chen Shiyu, Wang Zhaoxiang, Zhao Hailei, et al. A novel flame retardant and film-forming electrolyte additive for lithium ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2009, 187(1):229-232.

[4] Xia Lan, Xia Yonggao, Liu Zhaoping. A novel fluorocyclophosphazene as bifunctional additive for safer lithium-ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2015, 278:190-196.

[5] Zhu Xiaoming, Jiang Xiaoyu, Ai Xinping, et al. Bis(2,2,2-Trifluoroethyl) ethylphosphonate as novel high-efficient flame retardant additive for safer lithium-ion battery[J]. Electrochimica Acta, 2015, 165:67-71.

[6] Dunn R P, Nadimpalli S P V, Guduru P, et al. Flame retardant co-solvent incorporation into lithium-ion coin cells with thin-film Si anodes[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2013, 161(1):176-182.

[7] Gao Dian, Xu Jinbao, Lin Ming, et al. Ethylene ethyl phosphate as a multifunctional electrolyte additive for lithium-ion batteries[J]. RSC Advances, 2015, 5(23):17 566-17 571.

[8] Yao Xiaolin, Xie Shouqi, Chen Changhua, et al. Comparative study of trimethyl phosphite and trimethyl phosphate as electrolyte additives in lithium-ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2005, 144(1): 170-175.

[9] 郝迷花. 锂离子电池电解液阻燃添加剂的研究与应用[J]. 平原大学学报, 2007, 24(2):122-126.

Hao Mihua. Research and application of flame-retardant additives used in electrolytes of lithium ion batteries[J]. Journal of Pingyuan University, 2007, 24(2):122-126.

[10] 马玉林. 锂离子电池用含磷酸酯阻燃剂电解液的性能研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学,2010.

Ma Yulin. Performance investigations of electrolyte containing flame-retardants phosphate for lithium ion batteries[D]. Harbin:Harbin Institute of Technology, 2010.

[11] 王伟. 锂离子电池含磷阻燃电解液及复合隔膜的设计与安全性能的研究[D]. 合肥:中国科学技术大学,2019.

- Wang Wei. Design and preparation of phosphorus based electrolytes and composite separators for safer lithium-ion batteries[D]. Hefei:University of Science and Technology of China, 2019.
- [12] Sun Haoran, Wei Qiang. Polyfluorinated electrolyte solutions and additives for high voltage non-flammable lithium batteries[J]. ECS Transactions, 2013, 50(26):349–354.
- [13] Naoi K, Iwama E, Honda Y, et al. Discharge behavior and rate performances of lithium-ion batteries in nonflammable hydrofluoroethers ( II ) [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2010, 157(2):190–195.
- [14] Nakajima T, Dan K I, Koh M, et al. Effect of addition of fluoroethers to organic solvents for lithium ion secondary batteries[J]. Journal of Fluorine Chemistry, 2001, 111(2):167–174.
- [15] Wu Bingbin, Pei Feng, Wu Yue, et al. An electrochemically compatible and flame-retardant electrolyte additive for safe lithium ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2013, 227: 106–110.
- [16] Hu Jianlin, Jin Zuxi, Zhong Hai, et al. A new phosphonamidate as flame retardant additive in electrolytes for lithium ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2012, 197: 297–300.
- [17] Jin Zuxi, Gao Haiping, Kong Chan, et al. A novel phosphate-based flame retardant and film-forming electrolyte additive for lithium ion batteries[J]. Ecs Electrochemistry Letters, 2013, 2(7):66–68.
- [18] Wilken S, Xiong Shizhao, Scheers J, et al. Ionic liquids in lithium battery electrolytes: composition versus safety and physical properties[J]. Journal of Power Sources, 2015, 283:935–942.
- [19] Lombardo L, Brutti S, Navarra M A, et al. Mixtures of ionic liquid-alkyl carbonates as electrolytes for safe lithium-ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2013, 227:8–14.
- [20] Wang Xianming, Yasukawa E, Kasuya S. Nonflammable trimethyl phosphate solvent-containing electrolytes for lithium ion batteries: I. fundamental properties[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2001, 148(10):1 058–1 065.
- [21] Cao Na, Du Huiling, Lu Jie, et al. Designing ionic liquid electrolytes for a rigid and Li<sup>+</sup>-conductive solid electrolyte interface in high performance lithium metal batteries[J]. Chemical Physics Letters, 2025, 866: DOI:10.1016/j.cplett.2025.141959.
- [22] Ahuja A, Kumar A, Alam K. Enhancing high-voltage LNMO cathode performance in li-metal batteries via anionic electrolyte additive-integrated CEI engineering[J]. Advanced Functional Materials, 2025, 35(10):DOI:10.1002/adfm.202416634.
- [23] Tan Chunlei, Yang Jing, Pan Qichang, et al. Optimizing interphase structure to enhance electrochemical performance of high voltage LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> cathode via anhydride additives [J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 410: 128 422–128 431.



**作者简介：** 郝朋（1990—），男，安徽淮北人，博士，教授，主要从事危险化学品本质安全控制技术、化工安全和危化品安全监管课程教学方法及人才培养模式等方面的研究。  
E-mail: pengxi@ncist.edu.cn。