文章编号：1007 - 4252(2024)05 - 0005 - 247　　DOI：10.20027/j.gncq.2024.0039

电池用环氧树脂/石墨烯复合材料热阻断性能研究

安长胜[1,2,*]，欧齐翔[3]，曹文静[2]徐　晨[2]，张　昭[4]，高志明[1,*]，刘严强[3]
(1. 天津大学材料科学与工程学院，天津 300350；2. 长沙学院材料与环境工程学院，湖南 长沙 410022；3. 浙江钰烯腐蚀控制有限公司，浙江 宁波 315725；4. 浙江大学化学系，浙江 杭州 310058)

摘要： 锂电池的滥用导致热失控是造成电池安全事故的主要原因之一，也是亟须解决的问题。本文以 E-51 环氧树脂聚合物为基体，石墨烯纳米片为导电填料，聚酰胺为固化剂，制备了一种具有正温度系数(Positive Temperature Coefficient，PTC)的 E-51 环氧树脂/石墨烯复合材料，探讨了石墨烯含量、固化工艺对复合材料室温电阻率的影响，并研究了复合材料的可恢复性及对锂电池热阻断性能。结果表明，当石墨烯质量分数为 15 wt%，固化温度为 60 ℃，固化时间为 3 h 时，其室温表面电阻率为 88 Ω·cm，当测试温度升高至 130 ℃时，复合材料的 PTC 强度达到 1.6，并表现出可恢复性。将其应用在 $LiFePO_4$ 电池中，在 60 ℃测试温度下电池放电时间由 70 min 缩短至 38 min，表现出优异的自激发热阻断现象。本研究有助于推动环氧树脂基 PTC 复合材料的应用，为解决电池因热失控而引发的安全事故提供借鉴意义。

关键词： 环氧树脂；石墨烯；阻温特性；热阻断特性
中图分类号： TK-9　　**文献标志码：** A

Study on the thermal blocking performance of epoxy resin/graphene materials for batteries

AN Changsheng[1,2,*]，OU Qixiang[3]，CAO Wenjing[2]，XU Cheng[2]，ZHANG Zhao[4]，GAO Zhiming[1,*]，LIU Yanqiang[3]
(1. School of Materials Science and Engineering，Tianjin University，Tianjin 300350，China；2. School of Materials and Environmental Engineering，Changsha University，Changsha 410022，China；3. Zhejiang YUXI Corrosion Control Corporation Contact，Ningbo 315725，China；4. Department of Chemistry，Zhejiang University，Hangzhou 310058，China)

Abstract: The thermal runaway caused by the abuse of lithium batteries is one of the main reasons for battery safety accidents and a key issue that urgently needs to be addressed. In this article，E-51 epoxy resin/graphene composite with a positive temperature coefficient (PTC) was prepared by using the E-51 epoxy resin as the matrix，graphene nanosheets as the conductive fillers and polyamide as the curing agent，respectively. The effects of conductive filler graphene content and curing process on the room tem-

收稿日期： 2024-09-06；　**修订日期：** 2024-09-18
基金项目： 国家青年科学基金项目(52204307)。
作者简介： 安长胜(1987—)，男，博士，讲师，主要研究方向为新能源材料与器件、功能材料(E-mail：z20190628@ccsu.edu.cn)。
通信作者： 高志明(1970—)，男，博士，教授，主要研究方向为表面工程(E-mail：gaozhiming@tju.edu.cn)。

perature resistivity of the composite material is investigated. Meanwhile, the recoverability and thermal blocking performance of the composite material for lithium batteries is also studied. The results showed that when the mass fraction of graphene in the composite material was 15 wt%, the curing temperature was 60 ℃, and the curing time was 3 hours, the surface resistivity at room temperature was 88 Ω·cm for the E-51 epoxy rein/graphene composite. When the test temperature was raised to 130 ℃, the PTC strength of the composite material reached 1.6 and possessed recoverability. Applying the E-51 epoxy resin/graphene composite in the $LiFePO_4$ batteries, the discharge time of the batteries was shortened from 70 min to 38 min at 60 ℃, which exhibiting excellent self-excited thermal blocking phenomenon. This study contributes to promoting the application of epoxy resin based PTC composite materials and provides a reference for solving safety accidents caused by thermal runaway in batteries.

Key words: epoxy resin; graphene; resistance-temperature characteristic; thermal blocking characteristic

0 引言

随着便携式电子器件等消费类电子产品市场规模的迅速扩大,电动汽车、储能电站等新兴领域的不断发展,市场对锂离子电池需求不断增长[1,2]。然而,随着应用领域对电池容量、比能量和快速充电能力的不断提高,人们在不断挑战材料和电池的设计极限。然而,由于材料自身的热稳定性、电池各组分间的兼容性以及电解液的高度易燃性等问题,电池起火或爆炸的安全性事故密集发生[2-5],因此,安全性问题已成为制约锂离子电池在电动汽车和大规模储能等领域应用的重要技术挑战。数据统计结果表明,因锂离子电池造成的安全事故主要源于三方面的原因:(1)机械滥用(振动、跌落、碰撞、挤压、穿刺等)造成电池内部短路;(2)电滥用(过充、过放、外短路等)造成电池内部短路;(3)热滥用(高温热冲击等)造成电池内部短路[6-8]。当电池内部发生短路后,温度会急剧上升,造成电池内部潜在的放热副反应相继被引发,从而造成电池热失控,导致安全事故的发生[9,10]。因此,在电池内部搭建一种温度感应机制,当电池温度过高时,可以及时响应并有效切断电子或离子传输,使电池尽可能停止运行,可以有效避免电池安全事故的发生。

聚合物基 PTC 复合材料具有独特的阻-温特性,其自身电阻率在转变温度下会急剧增大,温度恢复后又恢复到低阻值状态,并可反复使用,因此在电子、通讯、新型储能等领域得到广泛应用[11-14]。目前,聚合物基 PTC 复合材料主要以热固性高分子材料为基体,具有成本低、易加工成型、质轻、室温电阻率低和升阻比高等优点,引起了研究者的关注,已经在超级电容器、电池和燃料电池等领域得到广泛研究[15-18]。覃迎峰等[16]探讨了多种环氧树脂基体及不同固化剂对环氧树脂/炭黑复合材料温阻特性的影响,当以甲基四氢邻苯二甲酸酐为固化剂时,最佳测试条件下 E-51 环氧树脂/炭黑复合材料的电阻在 130 ℃附近发生阶跃性变化。Feng 等[17]以 EP-44 环氧树脂为基体,炭黑为导电填料,制备了具有 PTC 特性的环氧树脂/炭黑复合材料,在 20、80 及 100 ℃测试温度下 $LiCoO_2$ 电池的放电时间分别为 240、120、40 min,复合材料表现出优异的热阻断特性。然而,在电池中引入聚合物基 PTC 复合材料也存在一定的挑战,例如聚合物基 PTC 复合材料初始电阻率高,在实际使用过程中会造成电池内阻增大,降低电池综合性能; PTC 强度低,不能对温度变化做出及时响应,不能有效阻断电池内部电子或离子的传输,一定程度上限制了聚合物基 PTC 复合材料在锂离子电池实际应用中的大规模应用。

针对以上问题,为了获得一款低初始电阻率、高 PTC 强度的聚合物基 PTC 复合材料,开发适合于实际应用的 PTC 温控开关,本研究主要探讨了石墨烯含量、固化工艺条件对复合材料室温电阻率及阻-温性能的影响,并组装电池,研究了其热阻断性能。研究表明在最优条件下 E-51 环氧树脂/石墨烯复合材料具有明显的 PTC 特性和可恢复性,并在 $LiFePO_4$ 电池中表现出优异的热阻断性能,为环氧树脂基 PTC 复合材料的工艺调控提供一定的理论依据,并进一步推动其在电池热管理领域的实际应用。

1　实验部分

1.1　试验原料

环氧树脂：工业级，牌号为 E-51，山东优索化工科技有限公司；固化剂：低分子聚酰胺，工业级，长沙丰誉化工有限公司；稀释剂：环己酮（工业级）；导电填料：石墨烯（多层黑灰色粉末，碳含量：≥98 wt%，粉体压片电阻：5.6 mΩ·cm，厚度：<100 nm），工业级，深圳市穗衡科技有限公司。

1.2　试验仪器

高速搅拌机：F10，上海净信；真空干燥箱：DZ-1BCⅣ，天津泰斯特；水浴锅：DF-101S，上海沪西；电热鼓风干燥箱：101-0AB，湖南湘鲁；高温四探针电阻率测试仪：FT-351B-200，湖南湘鲁；电子天平：ME104E，梅特勒托利多；自动涂敷机：MSK-AFA-Ⅰ，合肥科晶；电池切片机：MSK-T10，深圳科晶；单工位手套箱：FG1200/750TS，威格科技（苏州）股份有限公司；蓝电电池测试系统：CT3001A，武汉蓝电；电化学工作站：CHI600e，上海辰华；扫描电子显微镜：7610F，日本电子株式会社。

1.3　样品制备和性能表征

（1）复合材料的制备：首先，低温加热环氧树脂（10 g）和聚酰胺固化剂（6.5 g）的混合物，确保其具有较好的流动性，然后，加入一定质量的石墨烯纳米片和 10 mL 环己酮稀释剂，最后，采用高速搅拌机充分分散 30 min 使其混合均匀，搅拌分散过程中始终保持在一定温度下以保证基体的流动性。

（2）复合材料固化成形：将上述复合材料涂敷在 PET 膜（电池正极壳）上，厚度约为 25±5 μm，制成薄膜样品，将其置于电热鼓风干燥箱中在一定条件下进行固化，固化后的样品分切为 1×1 cm 的方片待用。

1.4　扣式电池组装

将样品涂敷于正极壳上，固化成型后，依次放置正极壳、$LiFePO_4$ 正极片、隔膜、锂金属片、垫片、负极壳（示意图如图 1 所示），在手套箱中添加电解液封口得到测试用 $LiFePO_4$ 电池。

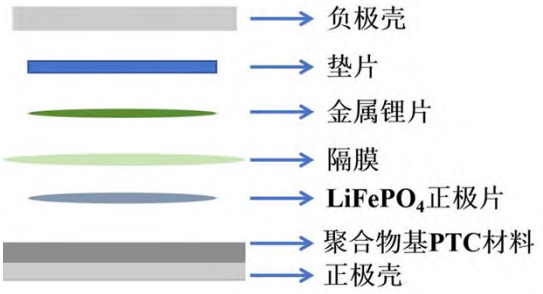

图 1　$LiFePO_4$ 电池组装示意图

Fig. 1 Assembly diagram of $LiFePO_4$ batteries

1.5　性能测试

温阻特性及 PTC 强度测试：采用高温四探针电阻率测试仪进行电阻率-温度特性测试。PTC 强度主要指升阻值，通常将材料在某一温度下的最大电阻率 ρmax 与室温电阻率 ρo 之比的对数值定义为 PTC 强度，计算公式（1）如下：

$$\text{PTC 强度} = \lg(\rho_{max}/\rho_o) \quad (1)$$

电池电化学性能测试：按照 1.4 步骤所示组装 $LiFePO_4$ 电池，测试不同温度下的交流阻抗及恒电流充放电性能，考查不同测试温度下电池内阻及恒流放电时间的变化。

2　结果与讨论

2.1　E-51 环氧树脂/石墨烯复合材料 PTC 特性研究

选用石墨烯含量为 15 wt%，固化温度为 60 ℃，固化时间为 3 h 的 E-51 环氧树脂/石墨烯复合材料为研究对象，对其形貌结构及常温电阻率进行测试（如图 2 所示）。从图 2a 可以看出石墨烯为微米级薄片结构，分散较为均匀。图 2b、c 为石墨烯含量为 15 wt%样品的平面和截面的 SEM 图，从图中可以看出石墨烯与环氧树脂具有较好的亲和性，在基体内分散均匀并形成了丰富的导电网络结构，此结构形成理论上可有效降低复合材料室温电阻率。图 2d 为不同石墨烯含量样品的室温电阻率图，由图可知，随着石墨烯含量的增加，复合材料表面电阻率降低，当石墨烯含量为 15 wt%时样品的表面电阻率为 88 Ω·cm，继续增大石墨烯用量，复合材料电阻率降低不明显，说明当石墨烯含量为 15 wt%时，其在环氧树脂基体内部已经形成丰富的导电网络结构，继续

增加石墨烯的量，对复合材料的电阻率影响不大。

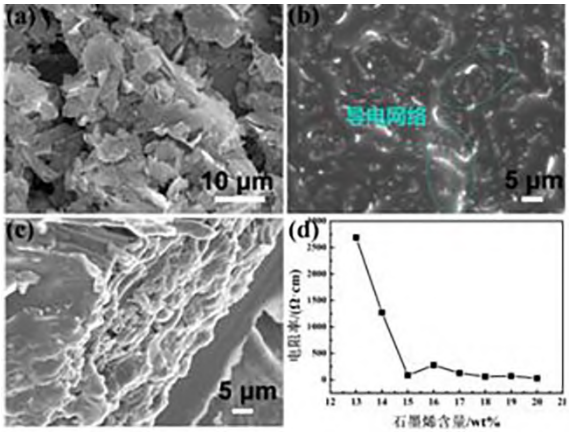

图 2 石墨烯纳米片 SEM 图(a)；复合材料样品表面(b)及截面(c) SEM 图：不同石墨烯含量复合材料样品的室温电阻率(d)

Fig. 2 SEM image of graphene nanosheets (a); SEM images of the composite surface (b) and cross-section (c); Surface resistivity of composites with different graphene contents (d)

图 3 为不同石墨烯含量复合材料的 PTC 强度随温度变化的曲线图。如图 3 所示，随着温度的升高，石墨烯含量在低于和等于 15 wt%时，测试温度升高至 130 ℃时，由于环氧树脂基体体积膨胀导致导电链结构断裂，出现明显的 PTC 效应，PTC 强度分别为 1.4(13 wt%)、1.3(14 wt%)及 1.6(15 wt%)。当石墨烯含量继续增加，即使在高温状态下，环氧树脂基体体积膨胀不足以使内部导电网络结构断裂，所以复合材料的电阻率随温度升高变化不明显，没有出现明显的 PTC 效应(PTC 强度分别为 0.1(16 wt%)、0.2(17 wt%)、0.2(18 wt%)、0.3(19 wt%)及 0.5(20 wt%))。

选用石墨烯含量为 15 wt%的环氧树脂/石墨烯复合材料，进一步探究了固化温度、时间对复合材料表面电阻率的影响。如表 1 所示，当固化时间为 4 h，固化温度为 50、60、70 ℃时，样品的室温电阻率分别为 253、106、250 Ω·cm；当固定固化温度为 60 ℃，固化时间为 2、3、5 h，复合材料的电阻率分别为 484、88、196 Ω·cm。以上研究结果表明，环氧树脂/石墨烯复合材料在 60 ℃固化 3 h 表现出最低的室温电阻率降低，可能原因在于 E-51 环氧树脂与聚酰胺固化剂之间随着固化温度的升高和时间的延长逐渐发生聚合反应，聚合物基体体积的收缩使石墨烯纳米片更充分接触，复合材料表面电阻下降，当

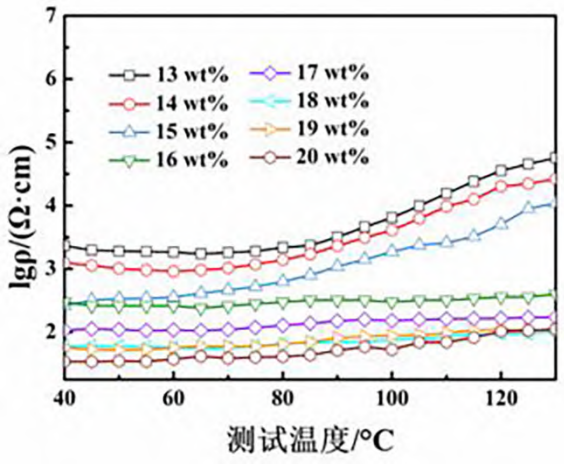

图 3 不同石墨烯含量样品的 PTC 特性曲线

Fig. 3 PTC characteristic curve of samples with different graphene contents

固化温度过高或时间过长时聚合物包覆于石墨烯纳米片表面，部分阻碍了石墨烯的连通，导致电阻率相对升高；固化温度低或时间短时，聚合物基体固化不完全，石墨烯纳米片在基体内部未能充分形成完整的导电链[19]。

表 1 不同固化时间/温度下样品的室温电阻率

Table1 Room temperature resistivity of samples at different curing times/temperatures

序号	导电填料含量(wt%)	固化温度(℃)	固化时间(h)	室温电阻率(Ω·cm)
1	15	50	4	253
2	15	60	4	106
3	15	70	4	250
4	15	60	2	484
5	15	60	3	88
6	15	60	5	196

选用石墨烯含量为 15 wt%、固化温度和时间分别为 60 ℃和 3 h 的 E-51 环氧树脂/石墨烯复合材料，测试其在 40-130 ℃温度区间的电阻率随温度变化趋势。如图 4a 所示，在 60-130 ℃温度区间，样品电阻率随着温度的升高在发生阶跃性的变化，PTC 强度约为 1.6 左右。测试完成后，E-51 环氧树脂/石墨烯复合材料的电阻率随温度的下降变化如图 4b 所示，当温度恢复至室温，复合材料的电阻率恢复到初始电阻率的附近，说明其具有可恢复特性。

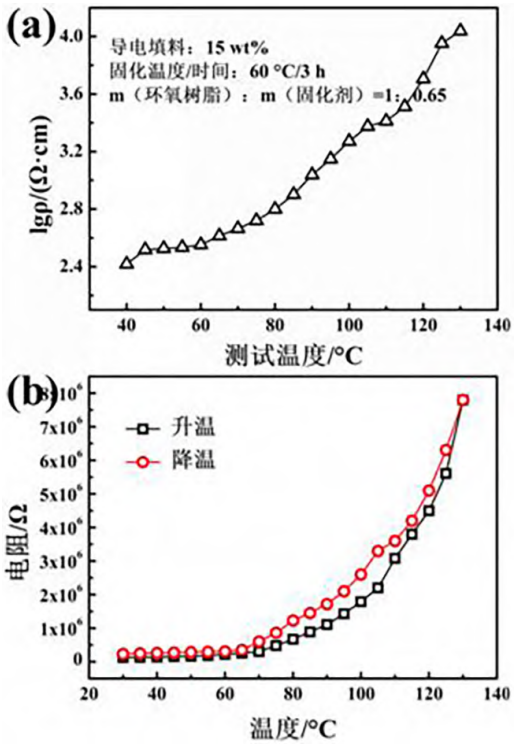

图 4　(a) E-51 环氧树脂/石墨烯复合材料的 PTC 强度-温度曲线图; (b) 复合材料可恢复特性曲线

Fig. 4 (a) PTC intensity temperature curve of the E-51 epoxy resin/graphene composite material; (b) Restorable characteristic curve of composite materials

2.2　E-51 环氧树脂/石墨烯复合材料对电池热阻断特性研究

为了研究 E-51 环氧树脂/石墨烯复合材料对电池的热阻断特性，按照 1.4 所述的电池组装方法组装 $LiFePO_4$ 电池，并对其在不同温度下的电化学性能进行测试。如图 5a 所示，$LiFePO_4$ 电池阻抗谱由高频区一个半圆(代表 SEI 膜阻抗和电荷转移阻抗构成的电池内阻) 和低频区一条斜线(代表锂离子的扩散阻抗) 组成。当测试温度为 30、60、70 ℃时，未带有环氧树脂/石墨烯复合材料的电池在高频区半圆都表现为较小的半圆直径，并且几乎重叠，说明具有较小的电荷转移阻抗; 随着温度继续升高，80 ℃时电池内阻最大约为 250 Ω。如图 5b 所示，对于带有环氧树脂/石墨烯复合材料的电池，在 30 ℃测试条件下，电池内阻和未带有环氧树脂/石墨烯复合材料电池的电荷内阻几乎一样，当测试温度为 60 ℃时，电池内阻明显增大，达到约 2500 Ω，在更高的测试温度下(70、80 ℃)，电池电荷转移阻抗急剧增加，表现出优异的热切断特性(图 5b)。对比图 5a 和 5b 的低频区的扩散阻抗，可以发现其直线斜率几乎一样，说明电池中锂离子的扩散阻抗相差不大，说明环氧树脂/石墨烯复合材料对 Li+在 $LiFePO_4$ 电极材料内部的扩散不会造成影响。

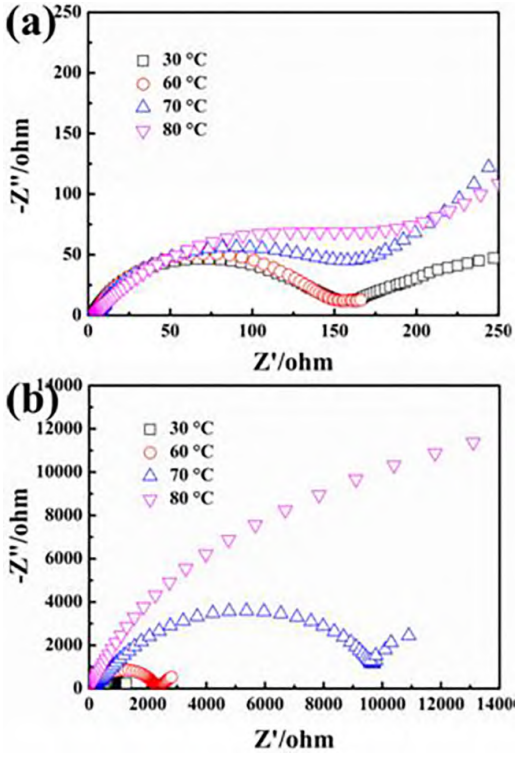

图 5　未带有(a) 和带有(b) E-51 环氧树脂/石墨烯复合材料的 $LiFePO_4$ 电池的交流阻抗图谱

Fig. 5 EIS spectra of $LiFePO_4$ batteries without (a) and with (b) the E-51 epoxy resin/graphene composite

图 6 为未带有和带有环氧树脂/石墨烯复合材料的 $LiFePO_4$ 扣式电池在不同温度下电化学性能测试图，测试电压范围为 2.5-4.2 V，电流大小为 1 C (1 C = 170 mAh/g)。如图 6a 所示，未带有环氧树脂/石墨烯复合材料 $LiFePO_4$ 电池在 30、60 ℃下的放电时间为 70 min。对于带有环氧树脂/石墨烯复合材料 $LiFePO_4$ 电池，在 30 ℃下放电时间也为 70 min(图 6b)，当测试温度升高到 60 ℃，$LiFePO_4$ 放电时间急剧减少到 38 min。发生这种现象的主要原因在于随着温度的升高，环氧树脂基体体积膨胀，内部石墨烯导电链断开，复合材料电阻增大，表现出优异的热阻断特性，为电池在使用过程中提供了有效热保护[17]。

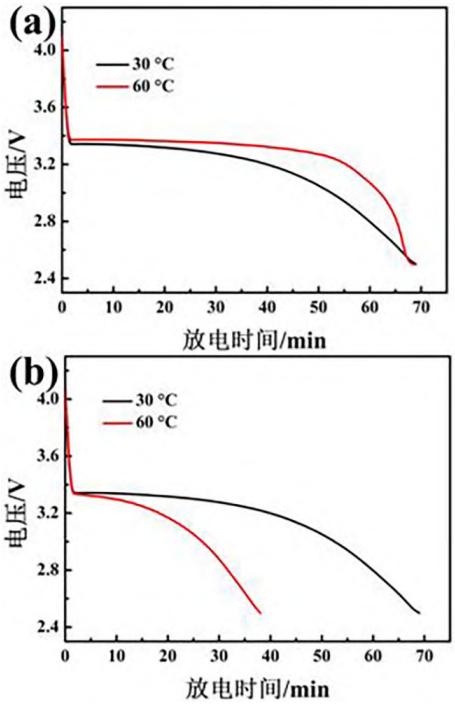

图 6 未带有(a)和带有(b) E-51 环氧树脂/石墨烯复合材料的 $LiFePO_4$ 电池在不同温度下的放电时间

Fig. 6 Discharge time of $LiFePO_4$ batteries without (a) and with (b) the E-51 epoxy resin/graphene composite

3 结论

针对锂电池在使用过程中热失控导致的安全事故问题,本文制备了具有热阻断特性的 E-51 环氧树脂/石墨烯复合材料,并将其应用在 $LiFePO_4$ 电池中,具体研究结论总结如下:

(1) 以 E-51 环氧树脂为基体,石墨烯为导电填料,固化温度和时间分别为 60 ℃和 3h,导电填料为 15 wt%时,E-51 环氧树脂/石墨烯复合材料具有最低的室温电阻率(88 Ω·cm),在 60-130 ℃区间内电阻率发生阶跃性变化,表现出优异的 PTC 特性。测试完成后,温度恢复至室温,复合材料电阻率恢复到初始数值,具有可恢复性。

(2) 在带有 E-51 环氧树脂/石墨烯复合材料的 $LiFePO_4$ 电池测试过程中,测试温度为 60 ℃时复合材料电阻率增大,电池内阻急剧变大;在 1 C 电流下电池放电时间由 70 min 缩短为 38 min,E-51 环氧树脂/石墨烯复合材料表现出优异的热阻断特性,为电池在实际应用中有效提供热保护。

参考文献:

[1] 郁济敏. 2023 年锂电池行业发展形势与未来展望[J]. 电源技术, 2024, 48(4): 550-553.

[2] Zhang Y D, Wang D H, Liang C F, et al. Design of double layer cathode electrode for improving the safety and stability of lithium-ion batteries[J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 495: 153344.

[3] He D, Wang J L, Peng Y J, et al. Research advances on thermal runaway mechanism of lithium-ion batteries and safety improvement[J]. Sustainable Materials and Technologies, 2024, 41: e01017.

[4] E J Q, Xiao H X, Tian S C, et al. A comprehensive review on thermal runaway model of a lithium-ion battery: Mechanism, thermal, mechanical, propagation, gas venting and combustion[J]. Renewable Energy, 2024, 229: 120762.

[5] 赵玉真, 郎婷婷, 孙一田, 等. 锂离子电池电解液安全性的影响因素及改进措施[J]. 化工新型材料, 2024, 52: 296-299.

[6] 孙聪, 邵庆, 王致富, 等. 锂离子电池热失控机理及安全提升策略研究进展[J]. 功能材料与器件学报, 2023, 29(01): 22-27.

[7] Sun J, Li J G, Zhou T, et al. Toxicity, a serious concern of thermal runaway from commercial Li-ion battery[J]. Nano Energy, 2016, 27: 313-319.

[8] Liu X, Stoliarov S I, Denlinger S, et al. Comprehensive calorimetry of the thermally-induced failure of a lithium ion battery[J]. Journal of Power Sources, 2015, 280: 516-525.

[9] Shi Y, Noelle D J, Wang M, et al. Exothermic behaviors of mechanically abused lithium - ion batteries with dibenzylamine[J]. Journal of Power Sources, 2016, 326: 514-521.

[10] Balakrishnan P G, Ramesh R, Prem K T. Safety mechanisms in lithium-ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2006, 155(2): 401-414.

[11] Zhong H, Kong C, Zhang C M, et al. Safe positive temperature coefficient composite cathode for lithium ion battery[J]. Journal of Power Sources, 2012, 216: 273-280.

[12] Ji W X, Wang F, Liu D T, et al. Building thermally stable Li-ion batteries using a temperature-responsive cathode[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2016, 4(29): 11239-11246.

[13] Kise M, Yoshioka S, Hamano K, et al. Development of new safe electrode for lithium rechargeable battery[J]. Journal of Power Sources, 2005, 146: 775-778.

[14] Kise M, Yoshioka S, Hamano K, et al. Alternating

current impedance behavior and overcharge tolerance of lithium-ion batteries using positive temperature coefficient cathodes [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2006, 153(6): A1004-A1011.

[15] 问立宁. 用于锂离子电池热安全保护的正温度系数材料 [J]. 北京理工大学学报, 2004, 07: 653-656.

[16] 覃迎峰，刘仿军，黄榕. 环氧树脂基复合材料的正温度系数特性 [J]. 武汉工程大学学报, 2014, 36(7): 59-63.

[17] Feng X M, Ai X P, Yang H X. A positive-temperature-coefficient electrode with thermal cut-off mechanism for use in rechargeable lithium batteries [J]. Electrochemistry Communications, 2004, 6: 1021-1024.

[18] 唐婷，季铁正，杜彦，等. 固化剂对炭黑/环氧树脂导电复合材料阻温特性的影响 [J]. 高分子材料科学与工程, 2013, 29(4): 79-81.

[19] 赵科良，王大林，赵云龙，等. 环氧/聚酯复合树脂导电银浆的制备与研究 [J]. 功能材料, 2024, 55(06): 6185-6190.