

小礼上学记——锂离子电池的工作原理与安全风险

徐艺凤, 刘季铨, 崔斌, 李延, 谢钢, 杨鹰*

西北大学化学与材料科学学院, 化学国家级实验教学示范中心(西北大学), 西安 710127
西北大学榆林碳中和学院, 陕西省碳中和技术重点实验室, 西安 710069

摘要: 锂离子电池在人类生产生活中发挥着重要的作用。本文用拟人化的手法, 将锂离子化身成小礼, 通过讲述小礼上学途中发生的故事, 细致地向读者介绍了锂电池的工作原理、活性材料的结构特点以及电池使用过程中安全风险的产生原因和解决方法。

关键词: 锂离子电池; 电极材料; 锂枝晶; 安全风险; 科学普及
中图分类号: G64; O6

“Xiao Li’s School Adventures: The Working Principles and Safety Risks of Lithium-ion Batteries”

Yifeng Xu, Jiquan Liu, Bin Cui, Yan Li, Gang Xie, Ying Yang *

National Demonstration Center for Experimental Chemistry Education (Northwest University), College of Chemistry & Materials Science, Northwest University, Xi’an 710127, China.
Shaanxi Key Laboratory for Carbon Neutral Technology, Carbon Neutrality College (Yulin), Northwest University, Xi’an 710069, China.

Abstract: Lithium-ion batteries play a crucial role in human production and daily life. This article employs an anthropomorphic approach, casting lithium ions as Xiao Li, to vividly illustrate the working principles of lithium batteries, the structural characteristics of active materials, and the causes and solutions for safety risks encountered during battery use.

Key Words: Lithium-ion batteries; Electrode materials; Lithium dendrites; Safety risks;
Popularization of science

2024年2月23日下午, 美国纽约哈莱姆区一栋六层公寓楼发生火灾, 火灾造成1人死亡、17人受伤, 火灾原因是锂电池起火。同一天, 南京市雨花台区明尚西苑一栋住宅楼地面架空层停放的电动自行车引发火灾, 造成多人伤亡。据国家消防救援局发布的统计数据, 2023年全国共接报电动自行车火灾2.1万起, 比2022年增加17.4%, 其中80%的电动自行车火灾发生在充电时由锂电池燃爆引起。

锂电池为什么如此恐怖? 我们的生活中随处能见到锂电池的踪迹, 手机、蓝牙耳机、电动玩具、电动自行车、电动汽车……它到底是天使, 还是魔鬼?

1 锂电池的诞生

锂电池实际上分为两种, 一种是电池中使用了锂金属, 一种是电池中不使用锂金属, 而是使用

收稿: 2024-04-02; 录用: 2024-07-02; 网络发表: 2024-08-28

*通讯作者, Email: yingyang@nwu.edu.cn

基金资助: 国家自然科学基金科学传播类项目(52342312); 陕西高等教育教学改革研究项目(23BY040); 教育部高等学校化学类专业教学指导委员会教学研究与实践项目(H20210602, H20210603)

能储存锂离子的材料。严格地说，前一种称为锂金属电池，后一种叫锂离子电池。现在我们称为锂电池的绝大多数是锂离子电池。

锂金属于1817年被发现。在所有金属中，锂的密度最小($0.534 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$)、电极电势最低(-3.04 V vs. SHE)。和使用其他金属材料的电池相比，放出同样电量时使用锂金属的电池重量最轻。从这个角度来说，锂金属非常适合作为电池的负极材料^[1]。

因此，最先被发明出来的锂电池中使用了锂金属作为负极。1957年，法国工程师赫伯特和乌拉姆申请了锂硫电池和锂碘电池的专利，但是没有成功商业化^[2]。1972年，美国埃克森公司的惠廷汉姆(Stanley Whittingham)等人设计了以锂金属为负极、二硫化钛为正极的可充电锂电池，并被生产出来投入市场，然而没多久它就因频繁发生的爆炸事故黯然退市^[3]。这是为什么呢？

2 休息好，才能学习好

放学喽！

小礼感觉浑身酸软，恨不得赶紧飞到家里的床上美美睡上一觉。虽然每天在学校学习都能吸收新的知识，但是真消耗脑力和体力啊，学习哪是容易的事情呢？

同学们都争先恐后地跑出教室，赶往学校外面的码头。早一步坐上船，就能早点划船回家啊。

这就是小礼周一到周五的生活轨迹——到学校学习(图1(a))，回小区休息(图2(a))。学习真是累啊，虽然每天到学校时小礼总是精神十足，但是认真学习了一天，能量真地消耗得差不多了。只有回到家里躺在舒服的床上睡上一大觉，才能让小礼重新充满快乐的能量。

锂离子电池的工作原理和小礼每天的学习和休息过程很相似。小区可看作锂离子电池的负极，学校看作正极，在小区和学校之间的河流是电池的电解液，而河流中的沟渠可看作电池的隔膜，码

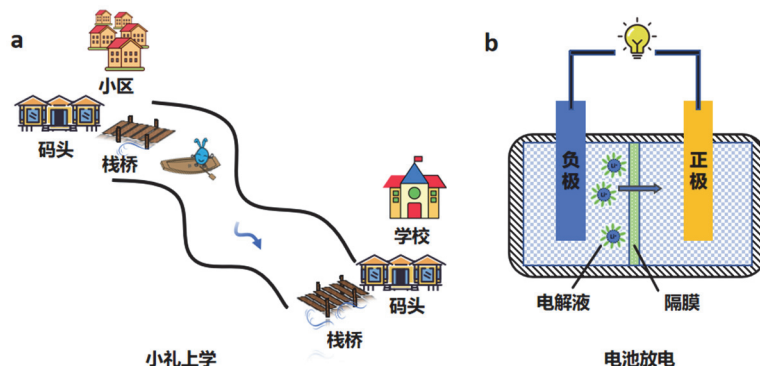


图1 (a) 小礼从小区到学校；(b) 锂离子电池的结构和放电过程示意图

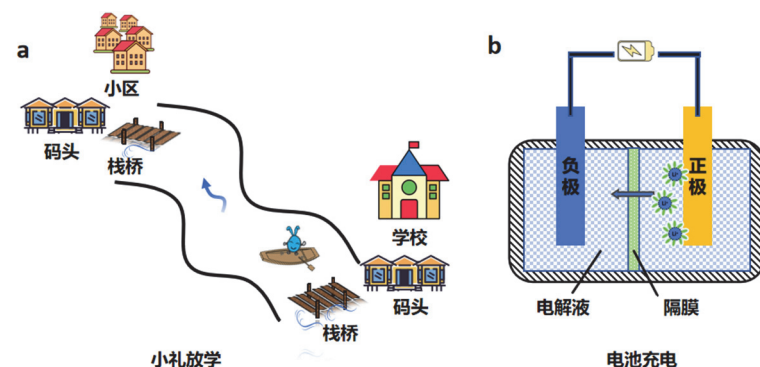


图2 (a) 小礼从学校到小区；(b) 锂离子电池的充电过程示意图

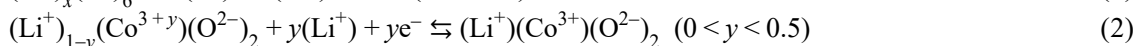
头则是正极和负极活性材料颗粒(图1(b)和图2(b))。锂电池的基本结构包含了正极、负极、电解液和隔膜。小礼到学校学习消耗能量就是锂电池的放电过程(图1(b));回到家里休息收获满满的能量就是锂电池的充电过程(图2(b))。

在真正的锂电池中,正极材料可以使用钴酸锂、磷酸铁锂和镍钴锰三元材料等,而负极材料多使用石墨,就是铅笔芯的主要成分。电解液中的锂离子可以在电池充放电过程中往返通过电解液和隔膜。以石墨-钴酸锂(LiCoO_2)电池为例,充电时正极活性材料的钴离子被氧化,电子通过外电路移动至负极;同时锂离子从正极脱出通过隔膜移动至负极,进入石墨层间被还原为锂原子。

在每一次充放电循环过程中,锂离子充当了搬运电能的载体,周而复始地以正极→负极→正极路径来回移动,在正极和负极处发生反应,将化学能和电能相互转换,这就是锂离子电池的基本原理。

锂离子在电池中来回运动,就像是在压跷跷板或者在躺椅上摇来摇去。因此,锂离子电池还有一个外号——“摇椅电池”^[4]。但要注意,锂离子电池能够充放电是因为负极中锂离子和正极中钴、铁、镍等金属离子的氧化和还原,并不仅仅是因为锂离子在电池正负极间来回移动。

以负极材料使用石墨,正极材料使用钴酸锂(LiCoO_2)的锂电池为例。电池放电时,负极的锂原子失去电子(公式(1))并从石墨层间脱出,移动至正极后插入层状钴酸锂中,同时电子通过外电路移动至正极将钴离子还原(公式(2))。电池充电时的过程相反。看到了吧,锂离子既参与了电池充放电时传导电流,也在负极发生了氧化和还原反应。锂离子在正负极间移动是电池充放电的结果,而不是原因,因而“摇椅电池”这个外号会掩盖锂离子电池工作的真正原因。



3 码头事故

冲啊!

虽然小礼觉得很累,但还是铆足了劲往前划。可是有劲的同学多着呢,小礼被远远地落在后面。大家都想早早回到家里写完作业,能看会儿电视或者玩会儿游戏呢。

等小礼划到小区码头的时候,码头的栈桥上已经挤满了熙熙攘攘的同学了。最快的同学已经跑回家了,后面的同学才着急呢。小礼放学前和同学约了做完作业玩会儿《原神》,于是跳下船就往栈桥上挤。奈何码头上的同学摩肩接踵,栈桥上都挤满了同学。小礼一个不留神,“扑通”一下就掉到了河里(图3(a))。

在锂电池正常的充电过程中,锂离子要进入负极的石墨颗粒内部的碳层间,接收来自正极的电子被还原为锂原子。如果锂离子不能及时进入石墨晶格,就会聚集在石墨颗粒表面,然后被还原为

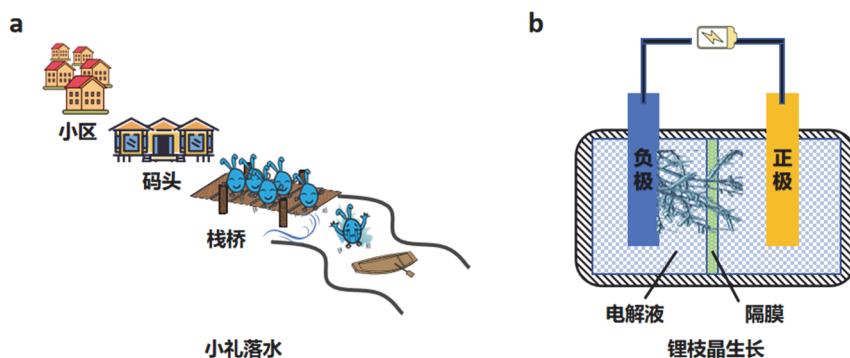


图3 (a) 小礼挤不上码头,掉到了河里;
(b) 锂离子无法进入石墨颗粒内部碳层间,长成锂枝晶

锂原子，当锂原子聚集地越来越多时(像码头上挤在一起的同学们)，它们就生长为树枝一样的金属晶体(图3(b))。锂枝晶是锂电池安全运行的死敌。锂枝晶生长过长后，会刺破隔膜造成电池短路，短时间内产生大量热量，造成电解液和电池材料燃烧，甚至发生爆炸。

4 安全最重要

“一定不能再出现类似事故！”居委会主任对大家郑重承诺。

由于同学们及时赶到，小礼刚落水就被从河里拉上了船，没有在这次事故中受伤，真是千幸万幸。小礼的落水惊动了小区的所有同学和家长，更不用说居委会。同学们的安全最重要，这是头等大事。

经过居委会调查发现，码头上设置的通道太少，平时人流量少大家进出通行都没什么问题，但在上学放学时通行的效率就变得很低，导致通道口处人群拥堵，很容易发生意外事件。既然事故原因被查明了，居委会即刻进行整改，在原来的基础上增加了多个通道，在上学放学时全部开放，保证同学们顺利回家(图4(a))。

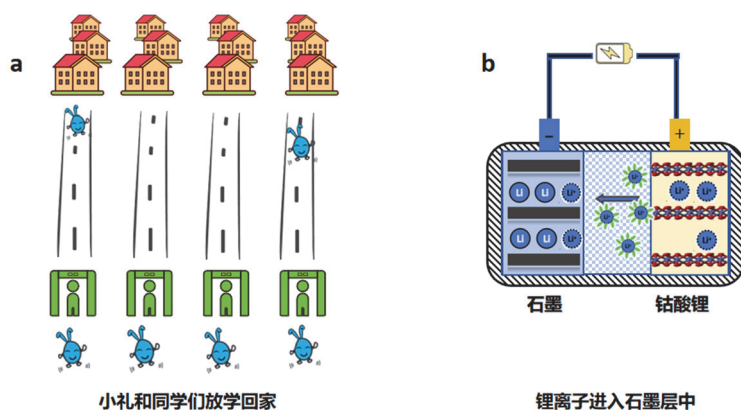


图4 (a) 码头增设通道，避免事故发生；(b) 锂离子被限制在石墨层状结构中

人们是如何解决锂电池充电时生长锂枝晶的问题呢？就是为锂离子在电极材料颗粒内部设置停留位置，并保证锂离子顺利通过通道到达停留位置，避免它们聚集在电极颗粒材料表面，这与居委会解决同学们上学放学在码头上拥堵的道理一样。

虽然19世纪50年代锂金属电池就被发明出来，但一直没能解决负极生长锂枝晶的问题。1983年，日本旭化成公司的吉野彰(Akira Yoshino)和小组成员发现锂离子在石油焦炭的碳层间可以反复插入和脱出。吉野彰采用石油焦炭作为负极材料，用钴酸锂作为正极材料，成功研发出比锂金属电池安全的电池——锂离子电池^[5]。吉野彰所采用的石油焦炭负极材料，微观结构是一层一层的，这种结构的材料被称为“插层化合物”(intercalation compound)。锂离子在充电过程中进入到石油焦炭的碳层间，得到电子被还原为锂原子(图5(b))。使用插层化合物作为电极活性材料后，锂原子在夹层间被限制为只能以单层原子的形式存在，因而无法生长为锂枝晶，较好地保证了锂电池的安全性。

吉野彰使用的正极层状材料钴酸锂，是美国科学家古迪纳夫(John B. Goodenough)于1980年发现的，这比吉野彰发现石油焦炭负极材料还要早几年。2019年，古迪纳夫、惠廷汉姆和吉野彰共同获得诺贝尔化学奖，由于他们成功地将锂电池实现安全的应用。诺贝尔奖委员会对他们的评价是：“它们(锂电池)奠定了无线、无化石燃料社会的基础，极大地推动了人类的发展^[6]”。

5 船的功劳

“Discretion is the better part of valor.”

放学喽。小礼嘟囔着英语老师刚刚教给同学们的这句诗，低头看着脚下的台阶，向自己小船的方向走去。有了上次落水的教训，小礼现在进出码头可是小心呢。

“谨慎是最大的勇气”，老师向大家解释了这首英文诗。“不就是‘小心驶得万年船’嘛”，小礼一边向身边的同学谈着自己的理解，一边解开缆绳，跳上了自己的小船。“Discretion is the better part of valor, ……””，小礼重复着诗句，觉得讲得真真道理。

很快小礼就到了小区的码头。下船，系缆绳，一气呵成(图5(a))。小礼沿着码头前的栈桥向码头通道走去。虽然栈桥比较长，但是小礼把这个过程当成了游戏中的升级打怪，在消灭怪物的过程中小礼走到了码头。码头通道增多后，以前人头攒动的景象基本见不到了。小礼顺利地走过通道，蹦蹦跳跳地向家里跑去(图6(a))。

在锂电池中，锂离子在电解液中会被溶剂分子包围，这个过程被称为“溶剂化”(图5(b))。锂离子经过溶剂化才能顺利地在电解液中通行，就像小礼需要乘船才能来到学校或回家。

锂离子电池在出厂前，会经过一个处理过程，使有机电解液与锂离子在负极石墨颗粒表面发生反应，在表面形成一层固体膜，被称为固体电解质界面(solid electrolyte interface, 简称为SEI)膜。固体电解质界面膜具有锂离子自由通过、电子不能通过的特点^[7]。锂离子在充电过程中，只有去掉溶剂分子才能通过固体电解质界面膜进入石墨颗粒的碳层间(图6(b))，就像小礼一定要下船走过栈桥才能到达码头的通道(图6(a))。而在放电时，负极石墨颗粒材料中的锂原子先失去电子变成锂离子，再穿过固体电解质界面膜，结合溶剂分子溶剂化后才能穿过隔膜回到正极。

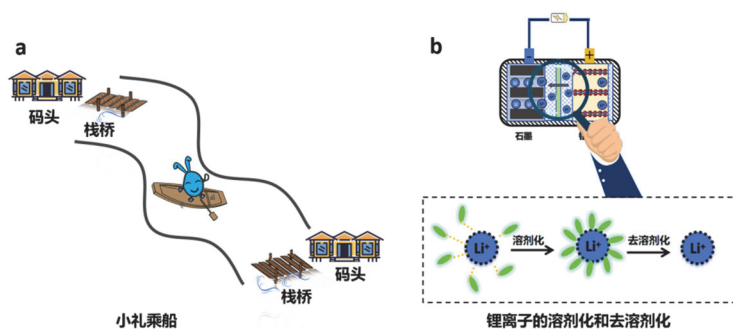


图5 (a) 小礼乘船上学；(b) 锂离子的溶剂化与去溶剂化

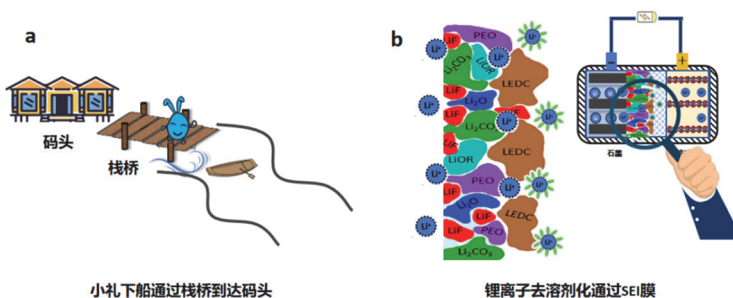


图6 (a) 小礼下船后通过栈桥到达码头；(b) 锂离子脱掉溶剂分子通过SEI膜进入石墨

虽然在码头增设通道很大程度减少了事故的发生，但是很多家长还是不放心，于是就和居委会商量是不是可以在河面上修一座桥，这样同学们上学和放学就不用划船了，不但更加安全，而且每天能节省很多花在路上的时间(图7(a))。锂电池的开发者们也想到了这一点，目前他们正在研究锂电池的一种新形式——使用固态电解质，即不用电解液和隔膜(图7(b))。

当前锂电池中使用的液态电解液是可燃的，一旦泄漏容易造成电池起火。而固态电解质不易燃也不易泄漏，安全性可大幅提高。此外，固态锂电池的能量密度很高，因为它允许使用高电极电势

的正极材料，如镍钴锰酸锂、镍钴铝酸锂等。还可以通过采用金属锂作为负极材料，减轻负极重量，进一步提高电池的比容量^[8]。

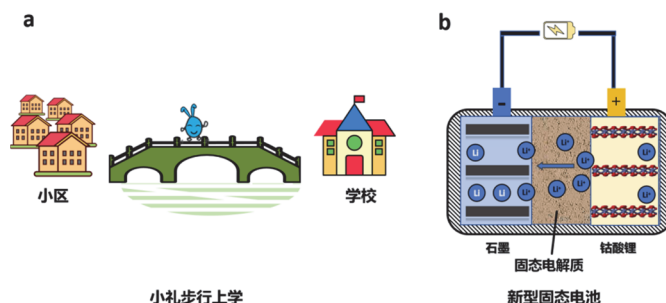


图7 (a) 小礼过桥上学; (b) 固态锂离子电池结构示意图

当然，任何事物都是有两面性的。固态电池也不是万能的，也存在对应的缺点。使用固态电解质使得电极材料与电解质之间的有效接触变差，引起界面电阻过大。锂离子在固体中的扩散也不如在液体中容易。

不过，相信通过人们的不断学习和创新，新型固态电池的成功应用必将实现。

6 安全使用锂电池

小礼的故事告诉我们，锂枝晶的生长是导致锂电池发生安全事故的罪魁祸首。

因此在电池充电过程中，就要防止锂离子在石墨颗粒表面大量聚集。就像小礼和同学们一窝蜂聚集在码头时，熙熙攘攘的人群很容易发生事故。

锂离子电池中导致发生锂离子聚集的因素很多。比如，电池产品不合格时，电池的正极和负极材料无法给锂离子提供足够的容身之处；当锂离子电池受到挤压或撞击时，就会导致电池内部结构被破坏，使得存储锂离子的空间被破坏或变形；当电池充电电流过大时，有些锂离子来不及进入负极石墨颗粒内部。这些情况都可能导致锂离子聚集在活性材料颗粒表面，加速锂枝晶生长。

因此，为了避免事故的发生，我们应该注意：给手机的锂电池充电时，尽量避免使用高速充电器，也不要电量快用光了才充电；使用电动自行车时，不要将车驶入楼内，更不能在楼内充电，充电时要使用合格充电器；给电动汽车充电时，尽量在晚上采用较小的电流充电，白天避免汽车暴晒在阳光下。

读到这里，你是不是对锂离子电池有了更深的了解与认识呢？

对了，妈妈说暑假要带小礼去看望小娜(钠)姐姐和小嘉(钾)哥哥(图8)，他们也经历了好多有趣的故事，要和小礼分享呢^[9]。



图8 小礼探望小娜姐姐和小嘉哥哥

参 考 文 献

- [1] 冯天宇, 蔡恬菲, 朱亚先. 大学化学, **2018**, *33* (7), 2.
- [2] Danuta, H.; Juliusz, U. Electric dry cells and storage batteries. US-3043896-A, 1958.
- [3] Whittingham, M. S. *Science* **1976**, *192* (4244), 1126.
- [4] Alain, M.; Christian, M. J.; John, B. G.; Karim, Z. *J. Electrochem. Soc.* **2020**, *167* (7), 070507.
- [5] Shanmukaraj, D.; Ranque, P.; Ben Y. H.; Rojo, T.; Poizot, P.; Grugeon, S.; Laruelle, S.; Guyomard, D. *J. Electrochem. Soc.* **2020**, *167* (7), 070530.
- [6] 黄云辉. 大学化学, **2020**, *35* (1), 1.
- [7] 梁大宇, 包婷婷, 高田慧, 张健. 储能科学与技术, **2018**, *7* (3), 418.
- [8] 吴敬华, 杨菁, 刘高瞻, 王胭脂, 张秩华, 俞海龙, 黄学杰. 储能科学与技术, **2022**, *11* (9), 2713.
- [9] 方一帆, 李英瑕, 丁瀚霖, 金昇宇, 张洋, 杨文胜. 大学化学, **2022**, *37* (9), 2208066.