

抑制丝状金属(即枝晶)的生长 使锂离子电池更安全

减少火灾隐患，增加电池储能

锂离子电池的负面新闻上了头条：造成火灾隐患。据报道，仅在今年5月，美国和瑞士就发生了3起由特斯拉汽车蓄电池引发的火灾。据美国联邦航空管理局的数据显示，仅在美国，平均每10天就有1起因锂离子电池引发火灾而导致航班停飞事故。电子烟也存在同样的问题，它们有时会在人们面部附近爆炸。

迄今为止，没有其他缺陷能像这一点一样，让这项在我们有生之年最具发展前景的电池技术如此徘徊不前。锂离子电池比从前的化学蓄电池存储的能量更多，因此对手机、无人机、汽车甚至飞机的未来发展都至关重要。

解决了这个问题，不仅可以保护生命财产安全，还可以使用封装更紧密、体积更大的蓄电池组。我们最终能够在该项技术所允许的范围内，充分利用巨大的能量-重量比（即比能）。此外，我们还能够在使用金属锂的下一代蓄电池方面取得进展。

今天的锂离子电池的问题，可以在很大程度上追溯到枝晶，即在充电和放电的反复循环中，电极表面所形成的微小丝状结构。但我们在达特茅斯学院和斯坦福大学所做的研究发现，对电解质做一些化学调整，可以阻止这种令人讨厌的生长。

锂离子电池组由一个或多个隔室或电池组成，其中每一个隔室或单元都有两个电极，电极上覆盖着一层非常薄的聚合物膜，称为隔膜，可以防止电极直接接触。渗入多孔隔膜的是电解质，这种材料（现在通常是液体）允许锂离子在充电放电过程中来回移动。

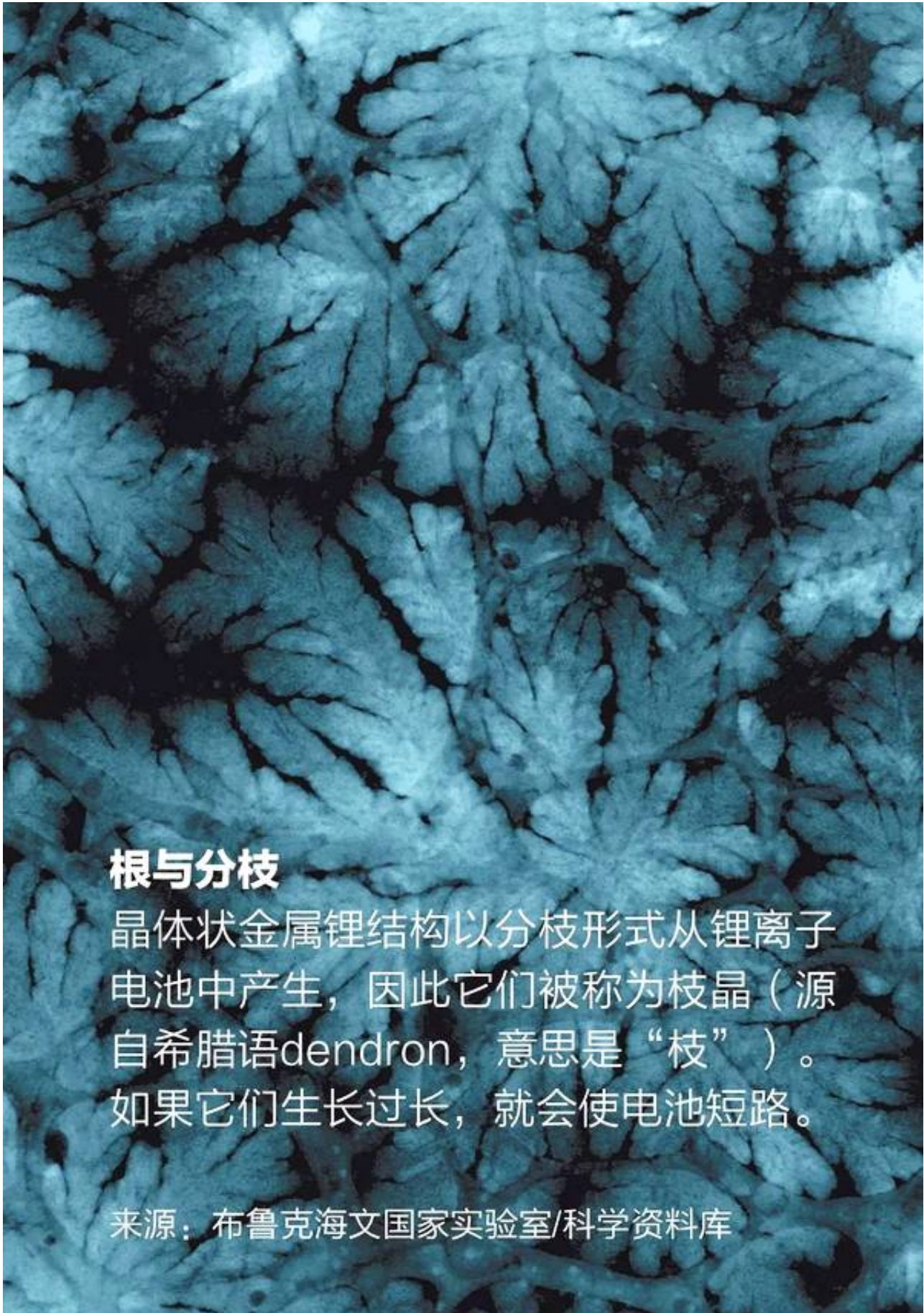
即便超薄隔膜遭受最轻微的损害，都会让电极直接接触，导致内部短路，产生足以让电池着火的热量。然后，火焰的热量可能使相邻的电池过热，导致链式反应，很容易使整个蓄电池组爆炸。

因此，电池隔膜的完整性最为重要。当然，在制造过程中必须尽一切努力来防止对隔膜造成损害，但即使是完美装配的隔膜，如果枝晶对它造成损害，它也会失效。

枝晶是从阳极产生的有尖突的丝状锂金属。这些纤维能像葛藤一样蔓延到电解质中，刺穿隔膜并到达阴极。如此微小的东西能造成如此大的破坏，着实令人震惊——例如，它们就是2013年波音787多次因火灾而返航的罪魁祸首。

蓄电池过度充电时，枝晶就会生长，因为当锂离子迁移到阳极时无法找到停驻空间。通常，离子会在阳极的原子层之间滑移，这种过程称为嵌入，但当两层之间的空间全部被填满时（像过度充电时就会发生这种情况），除了表面，锂离子无处可去。它们就在那里形成了金属晶体的晶种，随着每次新的充放电循环而生长。

解决枝晶生长的问题，不仅仅是为了如今的锂离子电池，也是为了未来需要锂金属阳极的电池。这是因为，金属锂有很高的理论比容量（3860毫安时/克）以及其他阳极材料无法匹敌的负电化学电势。更高的电势允许更高的蓄电池电压，这正是电动汽车和移动设备所需要的。



根与分枝

晶体状金属锂结构以分枝形式从锂离子电池中产生，因此它们被称为枝晶（源自希腊语dendron，意思是“枝”）。如果它们生长过长，就会使电池短路。

来源：布鲁克海文国家实验室/科学资料库

这两种特质使得锂阳极对尚在实验室阶段的蓄电池技术非常重要，例如极具潜力的锂-硫和锂-空气蓄电池，它们的存储量可达到当今锂离子电池设计的5到10倍。这些未来的蓄电池可能无法像锂离子电池一样，包含石墨制成的阳极，石墨阳极的理论容量仅有372毫安时/克。

锂子的形成需要发生在阳极和电解质的交汇点，所处的层被称为固体电解质膜（SEI）。有足够的锂离子进入阳极并在那里容纳电子后，阳极最终会膨胀到足以刺破SEI层。从这个时候起，锂开始在SEI被破坏的部分形成枝晶。这些沉积物形成了枝晶的晶种。

随后在放电过程中，锂离子被拉出阳极，阳极再次收缩。SEI层坍塌，产生更多的裂缝和小孔，下次电池充电时，更多的枝晶能够从这些裂缝和小孔中开始射出。并且，将如此多的金属锂暴露于电解质中，这些裂缝会导致两种组分发生化学反应。随着锂消失在所得到的化学产品中，剩下的用于电池中的锂就减少了。这种减少降低了所谓的库伦效率，即用使用过程中消耗的锂的数量除以仍参与每次充放电循环反应的锂的数量所得的值。

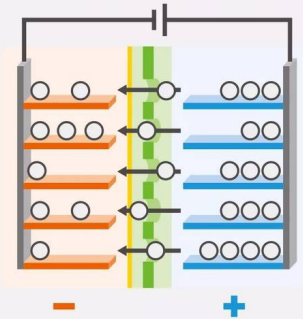
此外，枝晶非常脆弱，它们常常从阳极脱落，产生无法重复使用的“死锂”，这进一步降低了电池的库伦效率。为了弥补此类损失，如今的蓄电池必须包含额外的锂，这大幅增加了它们的重量和成本。

为了阻止枝晶的产生，我们需要形成一层均衡且稳定的“超级”SEI层，来支撑SEI。实现此目的的一种方法是设置人工SEI层，从而改变阳极的表面状态。我们已经尝试了这种方法，它确实有效。但可惜的是，这种方法使锂离子电池的制造大大复杂化了。

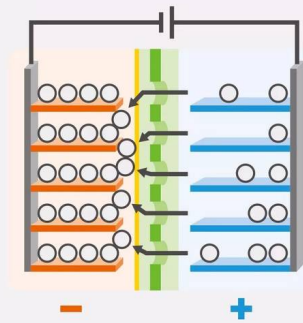
另一种策略是纳入可以加强SEI层的物质，重新配置电解质。它的挑战在于，此类助剂必须很容易溶解，而大多数候选材料并不具备这个特质——这也是蓄电池研究者们长期以来需要解决的问题。快速溶解的助剂在循环过程中被消耗，其结果是从长期来看SEI层将会分离。

从微离子生长成 尖锐的枝晶

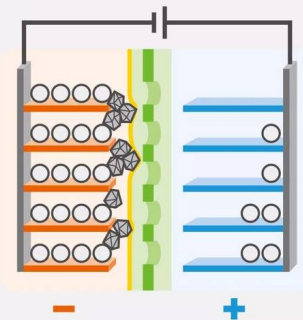
■ 阳极 ■ 电解质
■ 固体电解质膜 ■ 阴极
■ 隔膜



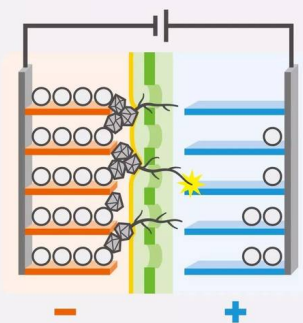
充电: 锂离子从阴极(右)通过隔膜(中)并移动到阳极(左)。



过度充电: 当没有更多空间留给离子时, 多余的所有离子就会开始积聚在表面。



结晶: 积聚的离子形成了金属晶体, 这破坏了SEI, 阳极在此处与电解质相遇。



破坏并进入: 枝晶从晶体分支出来, 首先刺穿SEI, 然后刺穿隔膜, 形成通往阴极的桥, 由此造成短路。

那么，如何找到恰当的助剂呢？我们经历曲折的探索，终于获得了我们的关键理念。

我们已经在考虑锂-硫电池的问题，我们前面曾提到过这项未来的技术。从理论上讲，使得这种组合如此具有吸引力的，是它的存储能力——在相同质量下，其存储能量为如今锂离子电池的5倍还多。这种电池利用金属锂作为阳极，硫作为阴极，在充放电过程中发生反应时，大量步骤都会在硫阴极处产生中间产物。这些产物是多硫离子，在电解质中高度可溶，这意味着当蓄电池在运行时，它们能从阴极移动，通过隔膜，随后到达阳极。这并不是好现象：应当只有锂离子能移动如此之远。当这些多硫离子撞击阳极时，它们和锂发生剧烈反应，接受电子，并被转化为固体。这个过程不仅会缓慢耗尽系统中的硫，还会逐渐形成一层会破坏锂阳极的涂层。这一直是困扰锂-硫电池发展的主要难题。

为了避免这种寄生反应，研究者们首先尝试限制多硫化物从硫阴极中渗出。在一次头脑风暴会议中，我们开始思考一些不同的东西，正像史蒂夫·乔布斯可能会说的：如果我们能够真正利用这种反应，将会如何？通过控制多硫离子与锂反应的方式，或许我们不仅能够生成强大而稳定的SEI层，而且可以把枝晶真正消灭在萌芽状态！

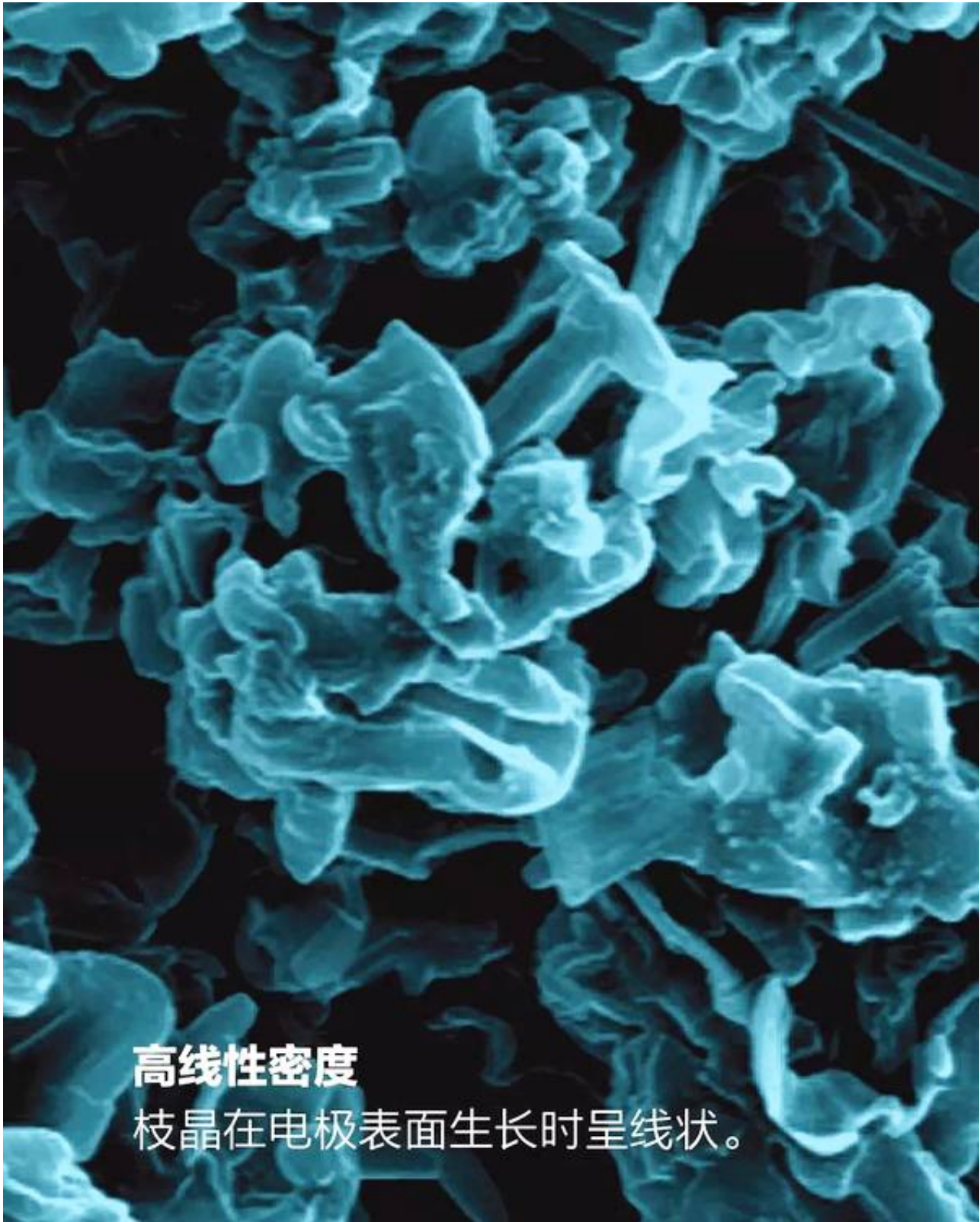
同时，我们发现了硝酸锂，这是一种很常用的锂盐，长期以来被认为是潜在的电解质助剂，因为它能够限制或钝化金属锂的活动性。或许通过向电解质中加入多硫化物和硝酸锂，我们能够创造互补作用：多硫化物和金属锂反应，而硝酸锂能够帮助防止锂与多硫化物反应。通过操作这两个竞争反应，我们将能够把硫-锂反应从缺陷转变为一种有用的功能。

我们将各种浓度的多硫化锂和硝酸锂加入到电解质中。我们使用金属锂作为一个电极，将不锈钢箔作为另一个电极，并研究了这种双电极测试单元中锂电镀和剥离过程的影响。

我们组装了硬币状电池，它也称为纽扣电池，和为手表、计算器以及助听器等小型电子设备供电的电池类似，我们还在充电过程中使用恒定电流，允许相同的电流在放电期间流动。我们通过给电池充电，将一层锂沉积在不锈钢上；然后在放电过程中将其剥离，将该循环重复多次。最终，我们将电池拆开，并在扫描电子显微镜下检查锂的沉积。

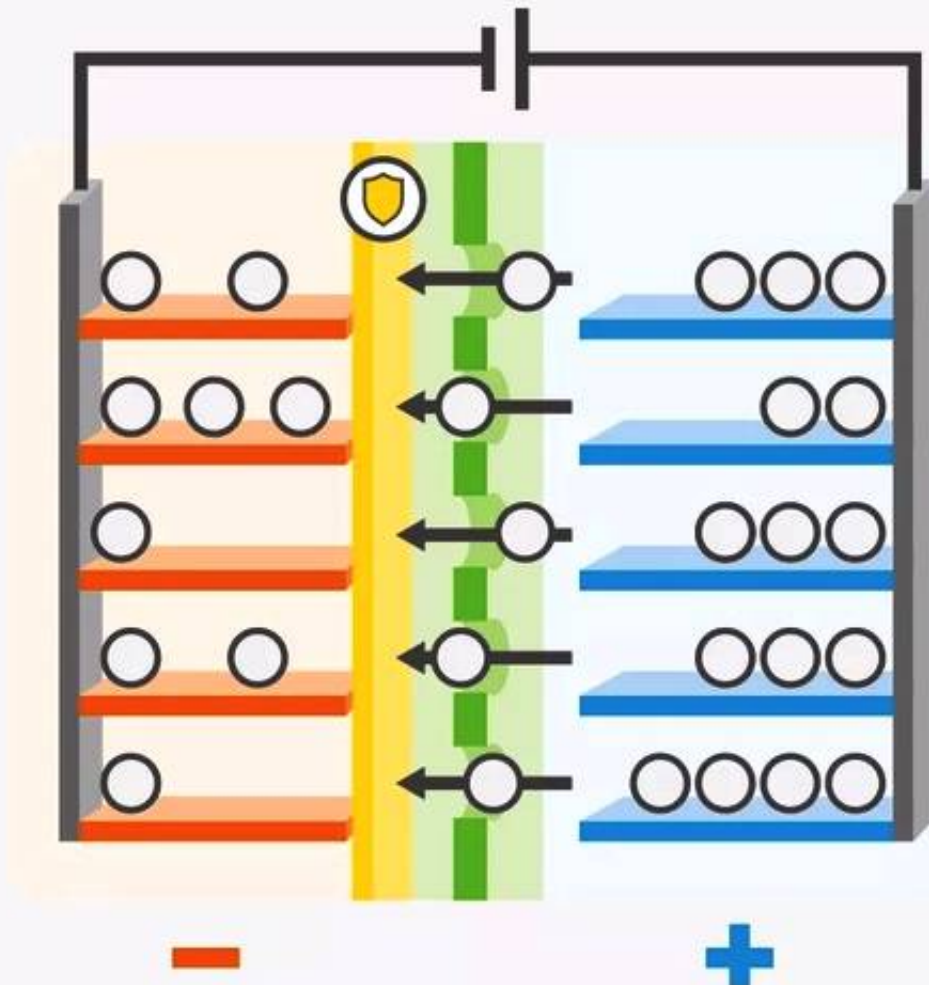
我们观察到了有趣的现象。没有电解质助剂，电镀锂形成的结构薄、尖锐且呈纤维状——简言之，呈现枝晶状。但当我们加入硝酸锂到电解质中时，沉积的锂更厚，不那么尖锐，且其形状有点像面条。硝酸锂减缓了枝晶生长，但并没有阻止它。接下来，我们将各种不同量的多硫化锂和硝酸锂加入到电解质中。在助剂正好平衡的情况下，我们寻求的协同效应得以实现：没有产生有害的枝晶状结构。相反，我们得到了平整的、薄饼形状的锂沉积物。即使在数百次的充放电循环后，电镀锂的表面也仍然是平整的，没有产生任何枝晶结构。

除了阻止枝晶外，我们的两种助剂还一起显著提高了库伦效率和循环稳定性。在经过300多次充放电循环后，库伦效率优于99%。充电所产生的电镀锂仅比放电过程中剥离的锂多一点。相比之下，单独使用硝酸锂时，仅在180次充放电循环后，库伦效率就下降到92%，单独使用多硫化物时，库伦效率仅为约80%。



这两种助剂一起使用，带来了巨大的改进，原因就在于对SEI层的影响。为了弄清楚这种影响的确切机制，我们使用了一种被称为X射线光电子能谱的技术，以及传统的电子显微镜，来推断SEI层的结构和化学构成。在使用其中一种助剂的电池中，我们发现，SEI层被很多裂缝和针孔损坏。然而，当两种助剂都存在时，我们得到了平整、均匀的SEI层。并且，SEI层的化学分解证实了这两种助剂确实具有竞争效应。

当同时加入硝酸锂和多硫化物时，硝酸锂首先和金属锂发生反应，并且正如预期的那样，确实钝化了金属表面，大幅减少了金属和多硫化物的反应。来自第一反应的产物主要在SEI层的上部形成，并且它有效地抑制了枝晶的形成。



防止枝晶形成

你可以通过用“超级”层（浅黄）支撑固体电解质膜（深黄），从而避免形成枝晶。现在正在开发中的更简单的方法，是向电解质中加入化学物质。

这项防止枝晶生长的技术仍处于早期阶段。在考虑其商业化应用之前，我们仍有问题需要解决。特别困难的是为几种不同种类的锂电池分别找到电解质助剂的精确配方。

但这种新策略不仅有望创造出一种更安全、能量更高的锂离子电池，还有望为下一代化学电池的研究铺平道路。

随着枝晶被击败，金属锂电池可以存储比如今的电池更多的能量，同时可在消费产品所需的大量充电循环中保持较长的寿命。我们预计，在未来5到10年，我们的技术将能实现安全、超高容量电池的商业化，并用于手机、笔记本电

脑、汽车和飞机。这将使可充电电池以更为积极的方式登上头条。（作者：李玮璟、崔屹）

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/132329.html>