

第五章 纳米材料在锂离子电池正极中的应用

5.1 锂离子电池简介

锂离子电池分为锂一次电池和锂二次电池。锂一次电池研究始于 20 世纪 50 年代，通常以金属锂或者锂合金为负极， MnO_2 ， SOCl_2 ， $(\text{CF})_n$ 等材料为正极。随后，基于资源和环保的问题，研究重点逐渐转向锂二次电池。1980 年，阿曼德 (Armond) 首次提出了“摇椅式电池”(Rocking Chair Batteries) 的构想。该电池采用低插锂电势的嵌锂化合物代替金属锂负极，与高插锂电势的嵌锂化合物组成锂二次电池。1991 年，索尼公司推出首个商用锂离子电池，电池采用高电位锂钴氧 (LiCoO_2) 作为正极，碳材料替代金属锂作为负极，解决了锂负极带来的安全问题，实现了锂离子电池的商品化生产，拉开了锂离子电池在电子市场中的帷幕，并且首次提出了“锂离子电池”这一概念。

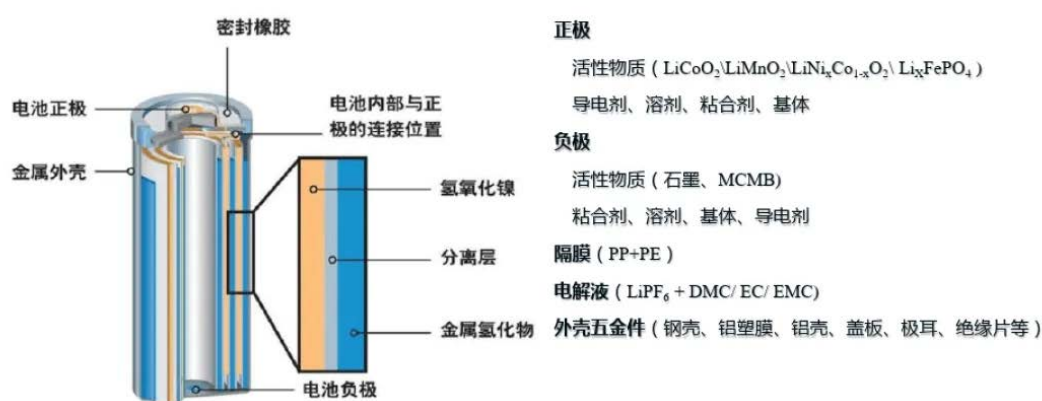


图 5-1 锂离子电池结构示意图

锂离子电池的组成一般包括正极、负极、电解质、隔膜、正负极集流体、正极引线、负极引线、中心端子、绝缘材料、安全阀、正温度控制端子和外壳等。其中，正、负极材料及电解质的性质对电池的性能起重要的作用。正、负极电极材料要求是电子和离子的混合导体，隔膜是电子绝缘的微孔膜，电解质是离子导体，正负极集流体则为电子导体。其结构示意图如图 5-1。正极材料一般为电位较高的过渡金属嵌锂氧化物，如 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiFePO_4 、 LiMnPO_4

等，负极材料一般为电位较低的可嵌入锂的材料，如碳材料石墨、纤维、金属氧化物材料 SnO 、 SnO_2 和一些储锂合金等。

工作原理：锂离子电池实际上是一个锂离子类浓差电池。正负极是由两种不同的但都能可逆地嵌入与脱出锂离子的活性物质组成。充电时，正极中的锂离子和电子从晶格中脱出，锂离子在电解液中向负极迁移，电子则通过外电路向负极迁移，两者在负极处结合生成锂或者以合金化的方式嵌入到负极材料中，如图 5-2。放电过程与充电过程相反，电子通过外电路驱动电子器件实现化学电源能量转换的作用。这种利用锂离子在电池正负极材料中的嵌入和脱嵌而完成的充放电过程就被人们称为“摇椅式电池”。

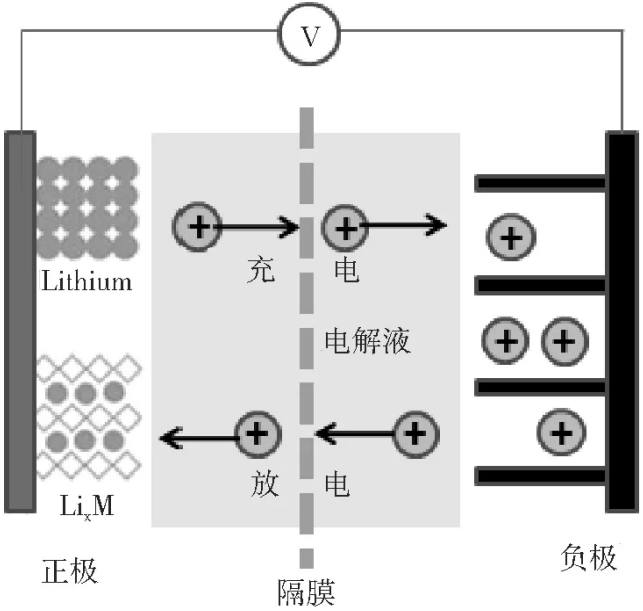
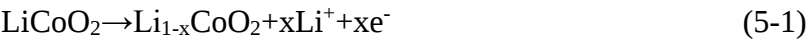


图 5-2 锂离子电池工作原理示意图

以 LiCoO_2 为正极，碳材料为负极的锂离子电池充放电反应可以表示为：

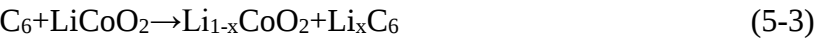
正极



负极



电池反应



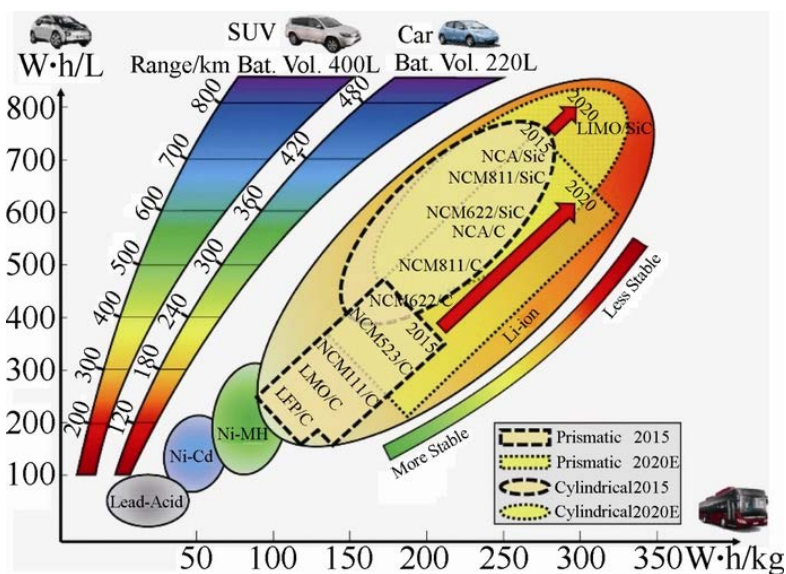


图 5-3 各种二次电池能量密度的比较

如图 5-3 所示，与其它二次电池相比，锂离子电池具有如下显著优点：

(1)输出电压高：采用低嵌锂电位材料作负极，高嵌锂电位材料作正极，电池的平均输出电压约 3.6 V-3.8 V，是镍镉、镍氢电池的三倍。

(2)能量密度高：能量密度通常用单位质量放出的能量或单位体积放出的能量来表示，是衡量电池所能放出电能的一个非常重要的技术指标。它是电池电压(V)和比容量(Ah/kg)的函数，而电压和容量与电池体系有着直接的联系。与已经开发出的同类其它电池相比，锂离子电池在能量密度方面具有很大的优势(如图 5-3 所示)，非常有利于促进电池向轻量化和小型化的方向发展。

(3)安全性能好，循环使用寿命长：锂离子电池采用碳负极，在充放电过程中不会产生锂的枝晶，从而可避免电池因为内部枝晶锂短路而损坏，电池安全性能得到了明显改善。例如：采用 LiCoO_2 为正极材料的锂离子电池具有优良的循环寿命，在 100 %放电深度(Depth of discharge DOD)下，电池的循环次数大于 500 次。

(4)无记忆效应：锂离子电池不存在记忆效应，可根据要求随时充电，这是锂离子电池的一个显著优点。

(5)自放电小：在首次充电过程中，电极表面会形成固体电解质界面膜(solid electrolyte interface, SEI)。该膜只允许离子通过但不允许电子通过，较好地阻止了自放电。

(6)环境友好：锂离子二次电池不含有铅、镉、汞等有毒物质，是一种对环境

污染小的电池体系。

综上所述，锂离子电池具有的优良特性代表了充电电池的发展方向，并逐渐成为市场上的主导产品。但是，锂离子电池也存在一些缺陷：如在较高的温度下存放安全问题、价格昂贵、生产成本高等。然而，随着新型科技的发展和技术手段提升，这些问题和不足将会改善，不断凸显锂电池优点，应用前景和价值更广阔。

然而，目前锂离子电池依然面临着许多问题：

- (1) 可获得或可用的能量不足（低于理论值），并随着循环性能降低而减小；
- (2) 充放电过程中，电解质极化损耗大，导致能量效率降低；
- (3) 循环周期内容量平衡发生改变，导致电池循环寿命衰减；
- (4) 必须装有特殊的保护电路防止其过充或过放导致的安全性问题。

采用纳米化策略作为一种简便的解决方案，可以改善锂离子的缓慢扩散动力学和常规合成的用于电荷转移的电极材料的有限表面积。这极大地改善了离子和电荷转移动力学，增强了功率和循环性能，开启了结合“纳米”和“电池”系统的新时代。许多报告已经成功地证明了通过使用纳米材料提高了电化学性能，这很好地说明了减小尺寸/尺寸对电池动力学的影响。Li 主体材料的尺寸从微米级到纳米级的转变不仅增强了动力学，而且经常导致电池反应的热力学变化，这是一种新观察到的现象。纳米材料较高的表面积与体积比显著改变了体态的自由能，导致化学势、缺陷溶解度和电子结构方面的热力学性质发生改变，这些与电池材料的能量密度、反应路径和氧化还原性质有关。这些纳米级现象也为发现新的能量存储机制和设计新型电极开辟了道路。例如，已提出将纳米复合材料中的电子和离子存储解耦作为克服当前插层材料局限性的一种方法，并且不断发现新的能量存储机制。最近，已利用纳米级现象来探索非基态热力学以设计亚稳态材料。纳米级的机械化学反应允许设计具有渗透锂扩散和阴离子氧化还原能力的岩盐型阴极。探索这些新的纳米级现象可以提供新的方法来解决当前锂离子电池所面临的问题。

5.2 纳米锂电正极材料分类

自 20 世纪 70 年代起，化学界所谓的嵌入反应进行了广泛的研究。从现象

看，嵌入反应是一个客体插入主体结构中并形成新化合物的反应。尽管在这一反应中外来的物种插入固体的晶格，但却没有引起固体结构发生明显的重排。嵌入反应与其他固态化学反应相比，不发生键的断裂和重排，它要求材料具有稳定的框架结构，以至在反应过程中不会变化，并且需要有尺寸大小足够的空隙以利于外来物种的进入和填充。嵌入反应可分为氧化还原型和非氧化还原型两种，脱出反应是嵌入反应的逆过程。通常将在电化学条件下的嵌入—脱出反应称为电化学嵌入—脱出反应。由于在电化学嵌入—脱出反应中常常会发生相应离子的得失电子过程，因此绝大部分的电化学嵌入—脱出反应为氧化还原型的嵌入—脱出反应。电化学嵌入—脱出反应在许多高新技术领域有着广泛的应用，其中最重要、也是最成功的应用可以说高能化学电源体系的发展，近十年来中发展的新型锂离子电池就是一个范例。

与其他二次电池相似，锂离子电池主要由正极、负极和电解质隔膜组成。正极(阴极)材料一般是具有高氧化电位材料，并容许正锂离子在电场作用下可逆地嵌入和脱出，而材料本身的结构不受破坏。锂离子电池充电时锂正离子从正极材料中脱出并嵌入负极材料，此时正极处于贫锂状态，而在放电的时候，锂正离子从负极材料中脱出并嵌入正极材料，此时正极处于高锂状态。充电和放电时期，锂正离子在正、负极之间迁移，使两电极持续进行氧化还原反应，并保持一定电位，与此同时有等当量的电子流经外电路。

锂离子电池的性能依赖于电极材料的组成、结构与性质。由于锂离子电池的正、负极材料均是锂离子的嵌基材料，一般认为理想的锂离子电池电极材料应具备以下特点：

- (1) 嵌基材料中 Li^+ 的嵌入位应具有较低(正极)或较高(负极)的 Fermi 能级，以保证负极具有较低的嵌锂电位，而正极具有较高的嵌锂电位；
- (2) 随着锂的嵌入分数的变化，嵌基电极电位变化不大，以保证放电态时电池电压的平稳；
- (3) 为保证电池的高容量，嵌基电极材料中每单元分子应能嵌入尽可能多的锂离子；
- (4) 锂离子在嵌基材料中能够发生可逆的嵌入—脱出过程，以保证其循环性能的稳定，同时 Li^+ 的嵌脱速度必须足够快，以保证电极材料的大倍率放电性

能；

(5) 嵌基材料中不易发生溶剂的共嵌入过程；

(6) 材料应具有足够的电子电导率，并且易于加工成电极。

显然，为了提高锂离子电池的性能，必须对电池电极材料及其相关的物理化学问题开展全面深入的研究，进而找到相应的解决方法。

5.2.1 纳米 LiCoO_2

层状钴酸锂材料是最早应用于商业化的二次锂离子电池材料，其由 Goodenough J.B.等人于上个世纪八十年代研究发现，1991 年首次投入商业化，由于层状钴酸锂制备工艺简单，循环稳定性好，经过近 30 年的商业化与研究改进，已成为最为成熟可靠的锂离子电池正极材料，上个世纪九十年代其一直占据小家电中锂离子电池市场的最大份额。

李阳兴等采用喷雾干燥法得到的 LiCoO_2 超细粉电极在电流密度为 0.5 mA/cm^2 、电压范围为 $3.0\sim 4.5 \text{ V}$ 时首次充、放电容量分别为 148 和 138 mAh/g ，充放电效率达到 91.22% 。Chen 等人以含结晶水的硝酸钴与硝酸锂为原料，乙醇溶液为反应介质，加入沉淀剂氢氧化钾生成沉淀，再经离心分离、干燥、研磨和低温煅烧制备出粗产品，最后洗涤数次并干燥得到粒径为 $20\sim 100 \text{ nm}$ 的 LiCoO_2 电极材料，该纳米材料在 50°C 高倍率条件下的放电容量达到 100 mA/g ， 10°C 倍率下为 130 mAh/g ，显示出优良的倍率充放电性能。

5.2.2 纳米 LiFePO_4 和 LiVOPO_4

1997 年，Goodenough J.B.等人首次发现橄榄石型磷酸铁锂材料可以作为锂离子电池的正极材料，该材料晶体结构中具有稳定性强的 $[\text{PO}_4]^{3-}$ 聚阴离子，使其获得了良好的热稳定性和安全性。磷酸铁锂正极材料的理论容量为 170 mAh/g 。磷酸铁锂电池所需原料成本低廉，且环境友好，成为目前动力电池市场最重要的正极材料之一。

$\alpha\text{-LiVOPO}_4$ 也具有一定的嵌脱锂性能，是一种有前景的新型锂离子电池正极材料。Kerr 等人通过机械研磨法合成了碳包覆的纳米级 $\alpha\text{-LiVOPO}_4$ ，在 16 mA/g 的电流密度下， $3.0\sim 4.5 \text{ V}$ 电位范围内的首次放电容量达 138 mAh/g ，经 150 次循

环后，容量保持在 100 mAh/g 左右，具有一定的研究价值。

5.2.3 纳米 Li-Mn-O

Li-Mn-O 正极材料主要是尖晶石型结构的 LiMn_2O_4 ，层状结构的 LiMnO_2 和非整比的 Li-Mn-O。1983 年 Thackeray 等人首次将尖晶石型锰酸锂材料作为正极材料用于锂离子电池，然而由于尖晶石锰酸锂材料容量与层状钴酸锂相当，但循环稳定性稍逊于后者，因此在锂电池仅仅广泛用于小家电时并未受到市场的太多关注。但是尖晶石型锰酸锂材料结构上的特点使其具有优秀的倍率性能，在动力电池日益火爆的今天，也越来越受到市场的重视。

此外，杨书廷等人以微波—高分子网络法合成了纳米级的尖晶石型 LiMn_2O_4 ，首次放电容量虽然为 120 mAh/g，并具有良好的循环性能。卫敏等人以硝酸锂和醋酸钴为原料，聚乙二醇为反应介质，碳酸铵为沉淀剂通过共沉淀法合成了纳米级的尖晶石型 LiMn_2O_4 ，但样品的电化学性能不理想，可能是由于晶粒团聚现象导致电极的容量不高。Dudney 等人以射频磁旋喷射法合成了纳米 LiMn_2O_4 薄膜，在 2.3~4.5 V 的电压范围内的放电容量达到 145 mAh/g，接近尖晶石 LiMn_2O_4 的理论容量，但这种方法对仪器性能的要求苛刻，产品造价高。

与尖晶石 LiMn_2O_4 相比，层状结构的 LiMnO_2 电极虽然循环性能差，但理论容量几乎是 LiMn_2O_4 的两倍(达 270mAh/g)，因此具有重要的开发价值。然而，纳米 LiMnO_2 电极材料的制备方法比较复杂。Wu 等人以高锰酸钾和甲醇为原料通过氧化还原法先合成出前驱体 Mn_3O_4 ，而后又采用水热合成法制备了平均粒径 35 nm 的正交型 LiMnO_2 ，在 2.0~4.3 V (vs. Li/Li^+) 的电压范围内和 0.5 mA/cm² 的电流密度下，电极首次放电容量为 2.5 mAh/g，经过几次循环后放电容量升高到 232 mAh/g，30 次循环后容量仍能维持 182 mAh/g，这一结果显示了纳米 LiMnO_2 电极材料的高容量优势和潜在的发展空间。

非整比 Li-Mn-O 综合了 LiMn_2O_4 和 LiMnO_2 的优点，既有较高的比能量，又有优良的循环性能。目前主要通过化学还原法制备这类纳米正极材料。Im 等人利用氢气还原 LiMn_2O_4 溶液，得到一系列非正比纳米 Li-Mn-O ($\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{O}_z\text{H}_2\text{O}$) 电极材料，样品粒径在 1~5 nm，在 0.5 mA/cm² 的电流密度下的可逆容量在 250~300 mAh/g 之间，工作电压在 3.0 V 左右。Zhang 等人以 $\text{LiMnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 为原料，通过

比较温和的水热合成法(温度 $<100\text{ }^{\circ}\text{C}$)制备了 $40\sim 50\text{ nm}$ 的化学计量近似 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 的正极材料,电压平台在 3 V 左右。Im 等人在乙腈介质中使用甲醇为还原剂,通过还原 LiMnO_4 制备出一系列纳米级非整比 Li-Mn-O 材料,产物的粒径在 $5\sim 50\text{ nm}$ 范围,工作电压为 2.8 V ,首次放电容量可以超过 150 mAh/g ,经过 40 次循环后,可逆容量损失不超过 1% 。在乙腈—水混合介质中重复该实验,Im 制备的纳米非整比 Li-Mn-O 最佳样品的首次放电容量可高达 250 mAh/g ,首次放电效率达 96% ,随后循环的库仑效率接近 100% 。上述事实说明非整比纳米 Li-Mn-O 是具有重要发展前景的锂离子电池正极材料,有望成为锂离子电池正极材料的又一研究热点。

5.2.4 纳米 MnO_2

有望在不远的将来成为人们看好的锂离子电池纳米正极材料之一。此外,West 等人使用 Al_2O_3 硬模板,采用电沉积-模板技术制备了纳米 MnO_2 ,放电容量高达 300 mAh/g 。

5.2.5 纳米铁系氧化物

与其它金属氧化物电极相比,铁的氧化物在原料价格和环境友好程度方面都有着明显的优势,其中类尖晶石结构的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、钢玉型结构的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和尖晶石结构的 Fe_3O_4 都可以用作锂离子电池的正极材料,但由于 Fe_3O_4 中铁离子位于 $(\text{B}_2)\text{O}_4$ 的隙间,且铁离子的体积较大,严重影响了锂离子的扩散,嵌脱锂性能较前两者差。最近,Larcher 等人在 HNO_3 介质中加入 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\cdot\text{H}_2\text{O}$,加热至沸腾并保持 24 h 得到纳米级的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 电极材料,表现出优异的电化学性能。Kanzaki 等则以 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 、油酸和辛酸二酸为原料,经两步分馏,最后在 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的温度下真空加热 6 h 得到纳米级 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$,得到样品的粒径在 7 nm 左右,在 $1\sim 3\text{ V}$ (vs. Li/Li^+)的电位范围内可逆容量为 336 mAh/g 。研究表明,纳米级 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 用作锂离子电池正极材料有效地阻止了电极结构由尖晶石型向熔岩型的转变,改善了电极的动力学性质。

5.2.6 纳米复合氧化物

氧化物的复合是改善纯态氧化物电极电化学性能的有效手段,总体来看,由于人们对纯态氧化物电极的研究基础还比较薄弱,复合纳米氧化物用作锂离子电池正极材料的研究开发更是有待深入, Matsumura 等人使用湿化学法制得 α -(Fe₂O₃)_{0.7}(SnO₂)_{0.3} 固溶体的首次放电容量高达 300 mAh/g, 这一结果应当引起注意。

5.3 纳米锂电正极材料合成方法

在众多的纳米材料的研究与应用中,纳米材料的制备在纳米材料研究中占有重要地位,制备方法对所制备出的纳米材料的结构和性能及形貌有很大影响。目前,纳米锂离子电池正极材料制备的方法已经有很多,可以按制备原料状态分为三大类:气相法、液相法和固相法;按反应物状态分为干法和湿法;另外按反应的过程分为物理法和综合法。常用的制备纳米微粒的方法主要有:

5.3.1 高温固相合成

高温固相法是合成锂离子电池正极材料一种常用的方法,是指将固体反应物混合均匀后,在高温下发生物理及化学反应的过程。

在镍酸锂 LiNiO₂ 的合成过程中,常用的反应物质是 LiOH 和 Ni(OH)₂。值得注意的是,在 LiNiO₂ 和其他镍基正极材料的合成过程中,一般选用熔点较低的 LiOH,而非 Li₂CO₃,主要原因是镍酸锂及其他高镍正极材料的烧结温度较低,低于 Li₂CO₃ 的熔点。而对于一般的低镍多元材料,由于 LiOH 的锂含量波动比 Li₂CO₃ 大,且 LiOH 腐蚀性强于 Li₂CO₃,一般采用 Li₂CO₃。对于反应合成的温度,大部分温度都集中在 600 °C 到 750 °C,主要原因是当温度低于 600 °C 时, Ni²⁺难以全部被氧化为 Ni³⁺。

高温固相法制备 LiFePO₄ 的基本流程是将铁盐、锂盐和磷酸盐混合,混合物先在较低温度(300 °C 左右)加热除去挥发性物质,然后在较高温度下烧结得到完整 LiFePO₄ 晶体,热处理过程一般在 N₂ 或 Ar 气氛下完成,以防止 Fe²⁺氧化成 Fe³⁺。高温固相法操作流程简单,是制备锂离子电池正极材料比较成熟的方法,

A.A.M.Prince 和 M.Takahashi 等人采用高温固相法制备了 LiFePO_4 。高温固相法的优点就是操作简单、容易实现量产化。但由于需要在高温下烧结较长时间，能耗大，成本比较高；高温固相法得到的 LiFePO_4 颗粒一般比较大。研究表明，热处理时温度对 LiFePO_4 产物颗粒影响很大，温度过高，容易引起烧结结块。如适当降低烧结温度及向 LiFePO_4 中添加碳颗粒，可以减小产物粒度。

由于制备 LiFePO_4 的亚铁盐价格相对于三价铁盐高，因此，研究者考虑选择廉价的 Fe^{3+} 盐作为铁源制备 LiFePO_4 ，如 Fe_2O_3 、 FePO_4 等，在制备过程中加入一定量的还原剂即可制得 LiFePO_4 。但是必须控制好条件，否则产物中很容易残留 Fe^{3+} 盐，影响 LiFePO_4 的性能。高温固相法制备 LiFePO_4 流程简单，但是经常会出现 Li_3PO_4 、 Fe_2O_3 等杂质，不同体系的原料产生杂质的机理可能不同，目前缺乏该方面的系统研究。避免出现杂质可采用还原性气氛，或者向原料中加入少许具有还原作用的物质，如碳等。

5.3.2 水热合成法

水热反应法是指在特制的密闭反应器(高压釜)中，高温高压下的水溶液中进行的一系列物理化学反应，是进行无机材料合成与制备的一种有效方法。在高温高压的水溶液中，许多化合物表现出与常温下不同的性质。如溶解度增大，离子活度增加，化合物晶体结构易转型等。水热反应正是利用了化合物在高温高压水溶液中特殊性质，制备纳米粉体。依据反应类型不同可分为：水热氧化、还原、沉淀、合成、水解、结晶等。

水热法操作简单、过程可控，以此法制备出的 LiFePO_4 粉末物相均一、粒径细小，适用于锂离子电池正极材料。但水热法需要高温高压设备，工业化生产难度大。Chen 等人以 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 H_3PO_4 和 LiOH 为原料，抗坏血酸为还原剂，水热 $150\sim 220\text{ }^\circ\text{C}$ 合成了 LiFePO_4 颗粒，室温下， 0.3 mA/cm^2 首次放电容量为 169 mAh/g 。为避免混合过程中 Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+} ，Yang 等人先将亚铁盐和磷酸溶液混合，然后再加入 LiOH 溶液搅拌(因 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 极易氧化成 Fe^{3+})，在短时(5 h)，低温($120\text{ }^\circ\text{C}$)的条件下合成了 LiFePO_4 ，其平均粒径只有 $3\text{ }\mu\text{m}$ ， 0.14 mA/cm^2 电流密度下约有 60% 锂离子脱嵌。Lee 等人也研究了温度、pH 时间和反应物浓度对水热法合成材料的影响。

5.3.3 溶胶凝胶法

溶胶—凝胶法是制备固体氧化物或其它化合物的一种方法，该方法是将有机或无机化合物经过溶液、溶胶、凝胶等过程而发生固化，然后热处理。溶胶—凝胶法主要分三种：外凝胶法(油包水乳化法)、内凝胶法和凝胶支撑沉淀法。溶胶—凝胶法方法的特点是用液体化学试剂(或将粉状试剂溶于溶剂中)或溶胶为原料，而不是用传统的粉状物体，反应物在液相下均匀混合并进行反应，反应生成物是稳定的溶胶体系，经放置一定时间转变为凝胶，其中含有大量液相，需借助蒸发除去液体介质，而不是机械脱水。在溶胶或凝胶状态下即可成型为所需制品，在低于传统烧成温度下烧结。由于它较其它传统方法相比，具有明显的优越性，如合成温度低、粒子小(在纳米级范围)、粒径分布窄、均一性好、比表面积大等。该方法的缺点是：

- 1) 所用化合物多为有机化合物，成本较高；
- 2) 处理过程时间；
- 3) 溶胶-凝胶工艺过程难以控制，产品的结构和重现性能较差。

溶胶凝胶法合成磷酸铁锂是将 Fe^{2+} 、 Li^+ 和 PO_4^{3-} 配成溶液，加入一定量的络合剂，使得产物形成溶胶，然后加热处理得到的凝胶状物质。Croce 等人首先提出利用 Sol-Gel 法制备 LiFePO_4 的想法，他们先在 LiOH 和 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 中加入抗坏血酸，然后加入磷酸。通过氨水调节 pH 值，将 60°C 下获得的凝胶进行热处理，即得到纯相的 LiFePO_4 。作者主要是利用抗坏血酸特殊的还原能力，将 Fe^{3+} 还原成 Fe^{2+} ，既避免了使用较贵的 Fe^{2+} 盐作为原料，降低了成本又解决了前驱物对气氛的要求。N. Ittchev 等人用溶胶凝胶法制备了 LiFePO_4 。将 $\text{CH}_3\text{COOLi}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 和 H_3PO_4 以原子比为 $\text{Li}:\text{Fe}:\text{P}=1.05:1:1$ 的配比于 N,N-二甲基甲酰胺中混合，然后在空气中加热。得到的固态物加热至 350°C 保持两小时。然后在 $\text{Ar}(5\% \text{H}_2)$ 气氛下于 $700\text{--}800^\circ\text{C}$ 之间加热 10 h，得到均匀、细小的 LiFePO_4 产物。

5.3.4 微波合成法

微波法即微波辐射加热法，利用高频振荡的电磁场产生介电损耗而引起迅速升温。即在微波电磁场的作用下，极性物质产生偶极转向极化，由于微波产生的

交变电场以每秒高达数亿次的高速变向,而偶极转向极化不具备迅速跟上交变电场的能力而滞后于电场的变化,从而导致物质分子在电磁场中介质损耗,一部分微波能转化为热能,由此使得物质本身加热升温。微波法在材料合成领域具有广泛的应用前景,特别是在纳米材料的合成方面。

与传统的合成方法相比,微波合成具有以下优点:

(1) 微波加热使加热物质本省成为发热物质,不需要热传导,因此微波加热能迅速达到所需温度,极大地缩短了材料合成时间;

(2) 微波加热是整体加热,是能量传播而不是热传递,所以加热均匀,能量利用率高;

(3) 微波加热具有选择性加热的特点,介质损耗因数大的物质对微波的吸收能力强,而介质损耗因数小的物质吸收微波的能力较弱;

(4) 微波加热制备材料反应速度快,反应条件温和,反应效率高,且设备简单、适用范围广、重复性好;

(5) 微波加热操作简单,条件可控,能够通过控制微波反应仪器的加热功率、加热时间以及反应温度来调节所制备材料的形貌与粒径大小;

(6) 微波加热制备的材料具有较高的纯度和结晶度、窄的粒径分布和均一的形貌。

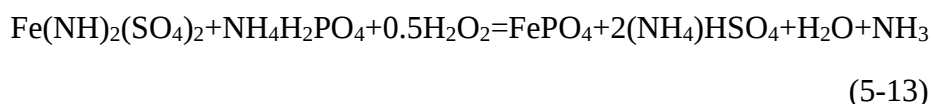
自 1986 年, Gedye 等人利用微波炉进行酯化、水解等化学反应,将微波运用于材料的合成后,微波技术便逐渐渗透到化学的各个领域,成为新的热源。Zhang 等人利用微波水热合成 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 与石墨烯复合材料, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 颗粒大小为 50 nm,且均匀的分布在石墨烯片层上,将该复合材料用作钠离子电池负极材料表现出了良好的电化学性能,在电流密度为 100 mA/g 的情况下循环 150 圈后,可逆容量为 310 mAh/g。P. S. Whitfield 等通过微波辐射加热固相合成 $\text{Li}_{1.025}\text{Mn}_{1.975}\text{O}_4$ 和 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_{4-y}\text{F}_y$ ($x=0.05, 0.15$; $y=0.05, 0.1$) 正极材料,该方法高效快捷,反应迅速,不仅节省了反应时间,而且能量利用率高,减少了能量的损耗。Miao 等人用微波水热在 180 °C 反应 60 min 制备了层状结构的富锂三元 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3(1-x)\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ ($x=0.2, 0.4, 0.6, 0.8$) 正极材料,在 0.1 C 的电流密度下,首次放电容量为 325 mAh/g,循环 50 圈后,可逆容量为 234.5 mA h/g。

5.3.5 液相共沉淀法

共沉淀法指向含有多种阳离子的溶液中加入沉淀剂，经沉淀反应后，得到成分均一的沉淀物。在沉淀过程中，通过加入晶种、改变温度来控制材料的粒径大小。在正极材料镍酸锂制备过程中，已经证明混锂烧结过程对正极材料的球形形貌无明显影响，其形貌表现出对前驱体很好的继承性，故欲要得到物理性质较好的镍酸锂，需要对前驱体的结构及颗粒大小等进行精确控制。刘苏宁等人利用共沉淀法对镍基正极材料前驱体的生长进行了详细的研究，利用硫酸镍、硫酸钴、硫酸锰为原料，氢氧化钠为沉淀剂，氨水为络合剂制备出平均粒径为 5.6 μm 的三元材料前驱体。

共沉淀法制备 LiFePO_4 是以 Fe^{2+} 、 Li^+ 、 PO_4^{3-} 的可溶性盐为原料，通过控制溶液的 pH 值来使 LiFePO_4 从溶液中沉淀出来；然后将沉淀物过滤、洗涤、干燥；最后将沉淀物通过高温处理即可得到 LiFePO_4 产物。一般这种高温处理时间比纯粹的高温固相法的时间要短，温度也可以稍微低一些。

S. Scaccia 等人采用共沉淀法制备出纳米尺寸的无定型 FePO_4 和 LiFePO_4 颗粒。具体方法是将 $\text{Fe}(\text{NH})_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 以 1:1 的比例加入到持续搅拌的 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 溶液中，再加入氧化剂 H_2O_2 ，形成沉淀后停止搅拌，静止 3 小时，滤出沉淀，干燥，即可得到无定型 FePO_4 。共沉淀基于的反应如下：



将得到的 FePO_4 加入到 LiI 的乙腈溶液中，进行“锂化”即可得到 LiFePO_4 ，基于的反应如：



最后热处理无定型的 LiFePO_4 可以得到晶型 LiFePO_4 。共沉淀法得到的 FePO_4 和 LiFePO_4 颗粒可以达到纳米尺寸，具有很好的电化学性能，特别是大电流充放电性能得到极大地改善。但是其流程比较复杂，能耗大，难以规模化。

5.4 纳米正极材料展望

目前在电化学系统中使用纳米材料的局限性已经限制了纳米电化学发现的

新特性的利用，并阻碍了它们的商业可行性。最近大量的工作已经确定了一些可以克服这些限制的重要策略。在本节中，我们将介绍这些尝试，涉及：

- (1) 纳米形态的原子级重新设计；
- (2) 电极设计工程；
- (3) 用于观察纳米材料相关电化学现象的新的先进技术。

如图 5-14 所示，将通过提供的一些示例来讨论每种策略的主要原则。

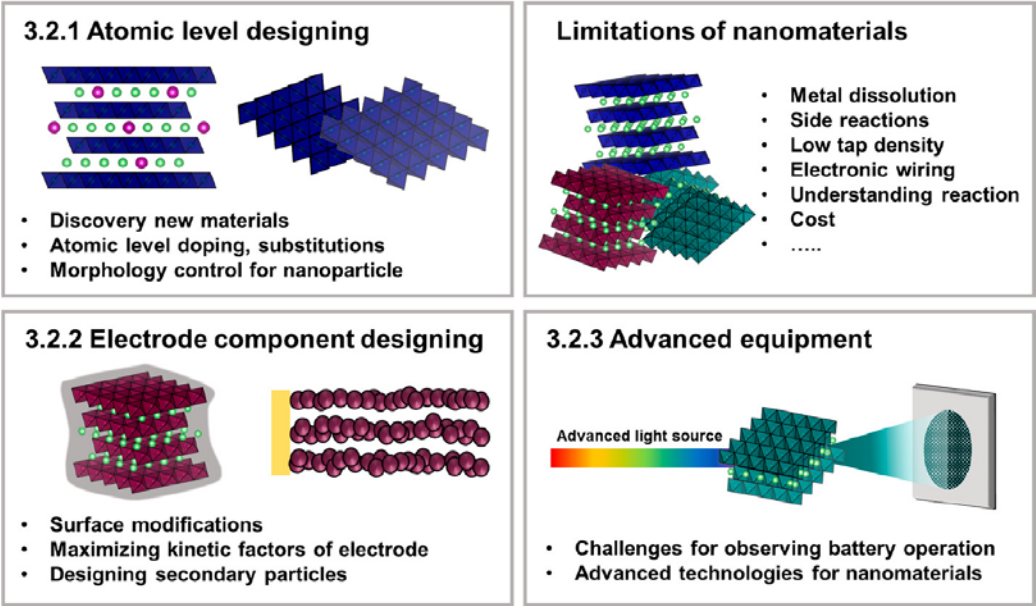


图 5-14 文中描述的三个主要类别的示意图。在原子尺度重新设计、电极设计工程和新的先进技术方面克服纳米材料的方法。

5.4.1 纳米结构的尺寸分类

纳米材料通常按其结构尺寸分类：0D（簇和小颗粒）、1D（纳米管和纳米线）、2D（纳米板和层）和 3D（分层纳米结构）纳米结构材料(NSM)。由于不同维度的 NSMs 会经历不同的 Li^+ 离子扩散模式，因此控制其纳米结构的活性表面比和锂离子存储特性是提高活性材料电化学性能的潜在有用方法。

0D 纳米材料（例如簇）可以缩短 Li^+ 离子在各个方向上的扩散路径，已被研究以解决材料内普遍较差的 Li^+ 离子和电子传导。许多研究人员已经合成了一系列具有高结晶度的 0D 纳米材料，显示出显著提高的倍率性能。此外，具有大表面能的纳米粒子可以通过非平衡相变触发反应路径。例如， LiFePO_4 纳米颗粒通过抑制相分离来提供更好的倍率性能，相分离是通过偏离其热力学平衡状态而进

行的。然而，0D 纳米材料通常与电解质接触的表面积很大，这通常会降低它们的稳定性并引发副反应。

由于沿径向的短锂离子扩散、沿一维方向的快速电子传导及其结构多样性，如纳米管或纳米线，一维纳米结构是锂离子电池的有吸引力的形态。例如，具有 200 nm 壁厚的尖晶石 LiMn_2O_4 单晶纳米管表现出优异的倍率性能和高结构稳定性。结果表明，在 5C 的电流密度下，70% 的初始容量在 1500 次循环后保持。此外，核壳型 Si 纳米线在 100 次循环后表现出约 90% 的初始容量，因为纳米线结构可以放松内部应变并防止在重复循环中粉碎。

与 0 或 1D 纳米材料相比，2D 纳米材料可以提供更明确的锂存储位点，通常在各种纳米结构中显示出最高的能量密度。纳米板或纳米片状结构促进锂离子从电解质中的电荷转移，显着提高能量和功率密度。然而，由于电解质的消耗或结构变形，二维材料的大表面积也会在循环过程中导致电化学不可逆性。

3D 纳米材料通常由 0D、1D 或 2D 纳米材料组装而成，以规避每个纳米结构的主要问题，例如材料不稳定性或低振实密度。例如，由 V_2O_5 纳米棒组成的中空微球 3D 纳米材料表现出大大提高了的能量密度、容量保持率和倍率性能，因为它们的多孔性提供了更多的活性位点并有助于缓解循环过程中的体积膨胀，而单一 V_2O_5 纳米棒的结晶性质有助于快速动力学，并具有一维纳米结构的优点。然而，3D 架构有时需要重新组装单独的 0、1 和 2D 纳米材料的额外过程，这使得它们的成本效益较低。

5.4.2 纳米结构的表面依赖性

尽管纳米材料具有潜在的优势，但包括其表面反应性、团聚和不均匀性在内的内在缺陷限制了它们的使用并延迟了它们在电池系统中的实际应用。这些特性由表面的性质决定，包括优选的晶面、表面原子结构和重构。因此，重新设计纳米材料的形貌可以有效地抑制将纳米材料用于电池系统时的局限性。一些研究表明，仔细重新设计纳米材料的形态可以有效地减轻与表面反应有关的副反应。受控纳米形态中特定表面的生长可以提供最小化的与电解质的副反应，以及优化的电池性能。例如，在 LiMn_2O_4 尖晶石型材料的情况下，由于材料中的 Mn 溶解会降低循环稳定性，当用作具有较大表面积的纳米电极时，这种效应会被放大，金

等人提出截面的八面体 LiMn_2O_4 纳米形态可以成功地减轻溶解。值得注意的是, Mn 溶解取决于与电解质接触的表面的晶格取向, 这在(110)表面是最有利的。因此, 证明了在形态中截断面反应性表面可以导致 Mn 溶解的显着减少, 同时保持纳米 LiMn_2O_4 的循环和倍率性能。

鉴于电极材料的各向异性性质, 不同晶面的热力学信息也可用于定制纳米级电极材料以获得高结构和热性能。例如, 在 LiCoO_2 的情况下, 已知涉及从 LiCoO_2 晶格释放氧的热失控对高温应用造成安全问题。此外, 随着纳米尺寸的 LiCoO_2 电极, 这个问题急剧增加。有趣的是, (001) 晶面对氧气释放的抵抗力更强, 而在 (012) 和 (104) 晶面上诱导氧气释放相对容易。从这些刻面释放的氧气往往会引发从原始层状结构($R\bar{3}m$)到尖晶石($Fd\bar{3}m$)和岩盐($Fm\bar{3}m$)结构的局部结构转变。结构转变进一步从晶体的侧面传播到核心, 伴随着进一步的氧损失和热分解。这意味着了解每个方面的氧气释放反应可以帮助指导通过形态设计尽量减少 LiCoO_2 的热失控的尝试。

关于高温下纳米粒子的聚集或粗化, 抑制纳米结构多晶晶粒生长的热力学方法已在一些系统中得到证实。Mayr 和 Bedorf 合理地设计了一种通过晶界掺杂 Bi 来机械稳定 Cu 纳米结构的方法。在纳米材料 Cu 的晶界内掺杂 Bi 原子后, 分子动力学(MD)计算揭示了局部晶界负自由能的出现, 而整体自由能保持为正。由晶界掺杂引入的局部负自由能的存在抑制了晶粒生长。这意味着活性电极材料晶界内的掺杂剂或纳米晶体内的局部负晶界自由能可以提供纳米颗粒在电化学系统中的稳定长期稳定性以防止聚集。

5.4.3 电极注意事项

纳米级活性电极材料的一些局限性可以通过优化其电极工程来有效解决。例如, 可以通过在电极表面上形成物理保护层来减轻较大表面积过渡金属加速溶解。此外, 通过在电极中采用导电碳结构, 可以解决纳米颗粒的聚集和较大的颗粒间电阻问题。这里讨论的策略解决了电极的考虑, 修改了单个电极组件的功能/形状, 例如粘合剂和导电剂或填充方法, 以减轻纳米材料的缺点。一些策略也已在其他电化学装置中得到深入研究, 例如用于能量收集和水分解的电化学装置, 因此许多与这种“纳米策略”相关的评论论文提供了有用的观点。

聚偏二氟乙烯(PVDF)、聚丙烯酸(PAA)和羧甲基纤维素(CMC)是商业化电池的典型粘合剂,在实际电压范围内不具有电化学活性,而电极通常含有具有质量比为 1~5 wt%。纳米尺寸的电极材料通常需要大量的导电剂并表现出更大的重量体积,因此比块状材料需要更多的粘合剂。已经尝试通过在粘合剂上施加多种功能来解决纳米材料的这个问题。吴等人重新设计了粘合剂的聚合物链以保持导电性,以提高纳米材料的能量密度。除了电导率外,聚合物粘合剂的调整还可以提高电极的离子电导率。沿着侧链可以轻松传输锂离子,这增加了极性以更好地吸收电解质。研究还报道了通过使用具有固有导电性的粘合剂,即使在电极中重复体积变化的情况下,循环寿命也会得到改善,从而确保电极中存在电网络。

也有人尝试通过使用多孔粘合剂结构将纳米颗粒固定到 3D 支架聚合物粘合剂上来适应纳米级电极材料的体积变化。使用具有 3D 互穿网络的粘合剂提供了更好的循环稳定性,因为它具有在体积变化时可逆变形的能力。最近,报道了一种新型粘合剂,该粘合剂基于类似于滑轮应力释放机制的原理实现环滑动,以减轻 Si 阳极的体积膨胀。因此,电极中的粉碎颗粒可以重新整合,以防止活性材料的损失以及 SEI 层的不受控制的生长。因此,即使在商业级的面积容量中,也可以保持稳定的循环寿命。该报告表明粘合剂的分子设计可以成为电极重新设计过程的重要组成部分,包括纳米级电极材料。

5.4.4 探索纳米化学的先进新技术

在过去的二十年里,电池研究领域一直在积极探索电化学反应对微/纳米结构变化的直接观察。因此,由于这些开创性的努力,对电池化学的理解有了很大的进步。今天,纳米级的实时观察变得比以往任何时候都更加重要;随着研究人员开始意识到纳米级的电化学反应远离热力学平衡,纳米技术在可充电电池系统中发挥着越来越重要的作用。反映这些问题,观察技术的最新进展为电池系统的纳米科学带来了新的见解。在本节中,我们将讨论观察纳米电极化学的技术挑战,然后介绍先进的新工具来表征可充电电池的这种化学。

一般来说,这些研究领域面临三大挑战:

(1) 实际电池状况的检测。为了准确监测纳米材料的行为,应在实际的电化学条件下或至少在相应的环境中进行观察。然而,观测设备中使用的电池系统受

到设备特性的极大限制。例如，商业化的有机电解质的使用与真空设备不兼容，因为它们的蒸气压很高。此外，高能量光源/光束源往往会导致电解液严重分解、活性材料损坏和局部发热，从而增加了实现电池条件的复杂性。因此，许多研究使用离子液体、具有物理接触的固体电解质或封装系统，以在测量条件下获得更好的稳定性。尽管这些替代方法可以促进对纳米级活性材料的理解，但很难完全确保活性材料在实际电池中的真实行为。此外，需要制造单粒子或单粒子层分散电极以实现精确观察；然而，由于纳米电路的制造及其控制，这一步骤也带来了另一大挑战。

(2) 高空间分辨率。纳米级的电化学反应应该以高空间分辨率和特定的反应信息进行研究，例如细微的晶格变化或氧化还原中心氧化态的变化。通常，使用 X 射线或电子的设备具有由源能量确定的理论空间极限分辨率。然而，由于电池系统的复杂性和敏感性，实时电化学反应的观察受限于其理论分辨率。因此，有必要开发设备，包括检测器或校准工具，以提高分辨率或使用先进的算法来解释微弱的能量范围内的响应信息。

(3) 时间分辨信息。纳米颗粒的电化学反应通常在每个区域发生不均匀，即使整体电池容量与时间和施加的电压/电流成正比。因此，某个局部区域最有可能在高电流密度下发生剧烈反应。此外，纳米级电极材料表现出显著提高的倍率能力和快速弛豫行为以达到平衡状态。因此，在很短的时间内收集信息对于进一步识别纳米材料的快速动力学至关重要。然而，由于较高的信噪比水平和相对较低的强度计数，较大的时间分辨率可能会给数据的精确解释造成重大困难。因此，与用于克服空间分辨率问题的方法类似，有必要开发设备或算法以实现具有合格数据的高时间分辨率。

5.4.4.1 用于高分辨率的高级 TEM 技术

TEM 广泛用于研究原子排列，具有高达原子尺度的高分辨率成像。然而，一些电池材料，如锂金属和电解质，极易受到电子束照射而发生反应，这使得 TEM 研究同时保持主体的自然状态成为一个巨大的挑战。此外，固有的局部发热也会对原位电化学系统造成严重损坏或振动，给直接观察电池运行带来更多困难。然而，最近的技术进步显着减轻了 TEM 的传统漏洞。

具有高级几何相位分析(GPA)的高分辨率晶格成像揭示了恒电流循环过程中的局部锂浓度反转现象。GPA 中使用的高级算法可通过高分辨率(HR)-TEM 生成高时间分辨和位置分辨晶格图像,从而能够使用原位电化学研究单纳米粒子水平的 10^{-10} 尺度晶格变化工具(参见图 5-15 a)。作者能够使用电子衍射观察小至几纳米($3\text{ nm}\times 3\text{ nm}$)区域的局部锂浓度变化,揭示了纳米尺寸 LiFePO_4 单个颗粒中的不均匀插层。与普遍接受的梯度 Li 浓度变化的理解相反,证明了局部 Li 浓度的逆转发生在纳米级域中,因为它们的化学势曲线取决于局部域。

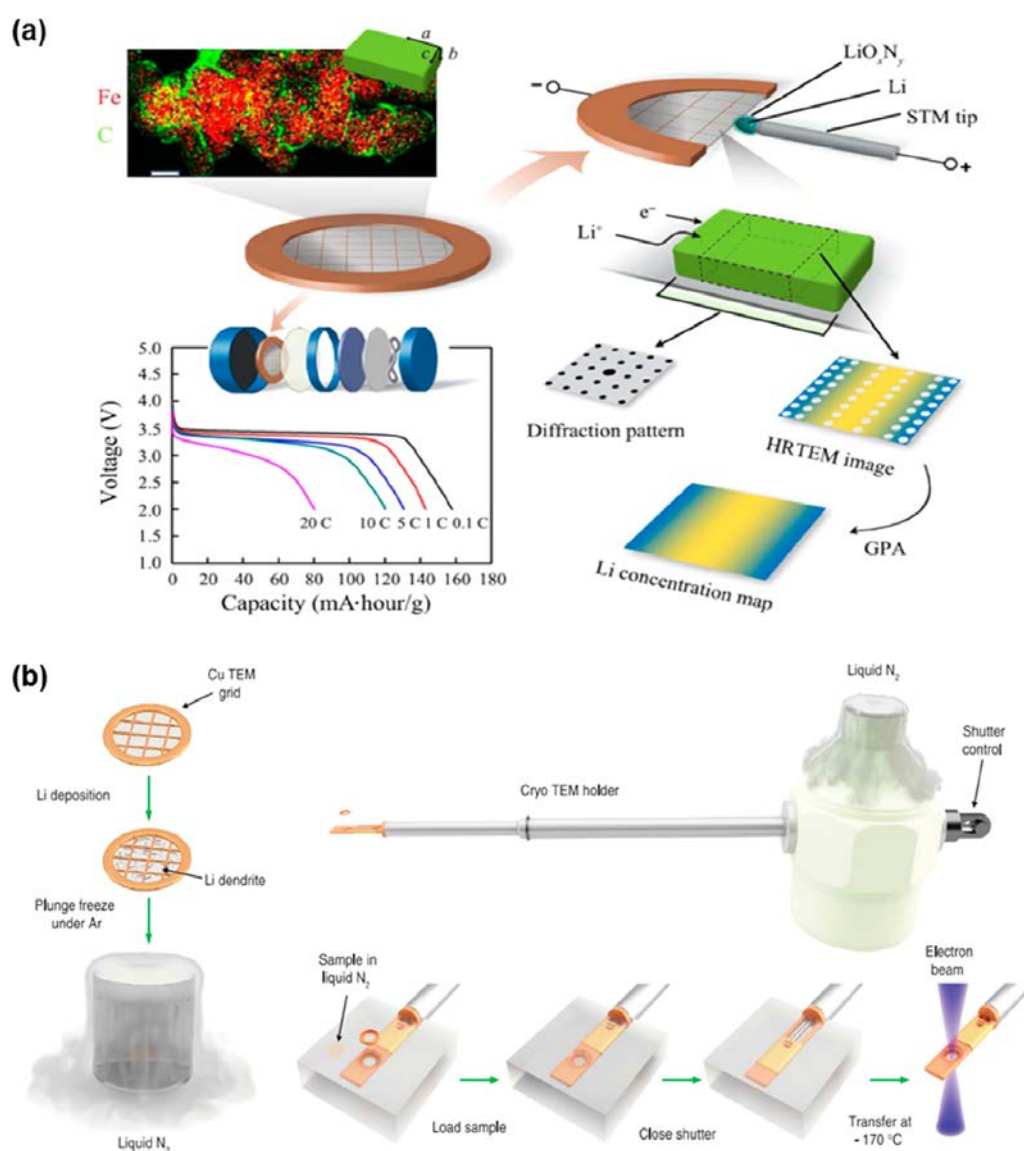


图 5-15 用于纳米材料的先进新型 TEM 技术示意图。(a) 使用高分辨率 TEM 和原位电化学系统进行 GPA 分析, 可以提供更准确的纳米级晶格图像。(b) 低温 TEM 测量的整体过程。用液氮持续冷却有效地减轻了光束损伤并能够观察软材料。

此外，所谓的低温技术显著减轻了电子束辐照锂金属的影响，即使在 300 kV 的高加速电压下也能观察到锂枝晶及其 SEI 层的天然状态。SEI 层和锂金属由于原子键弱和熔点低而对电子束敏感。但是，如图 5-15 b 所示，在整个样品制备和测量过程中持续的液氮冷却大大减轻了这些软材料的分解。结果表明，锂金属在碳酸盐基电解质中的单枝晶生长具有一定方向的优选晶面。还已经证明，可以通过在电解质中使用添加剂来改变 SEI 层的纳米结构。标准碳酸盐基电解质碳酸亚乙酯-碳酸二甲酯(EC-DEC)在无定形基质中形成随机分布的无机晶畴，而当向电解质中添加 10 vol% 氟代碳酸亚乙酯(FEC)时，会形成更有序的多层结构。

5.4.4.2 用于相干成像的 X 射线衍射

来自同步加速器源的 X 射线的相干性是允许从衍射信息中更准确地分析结构信息的关键特征之一。相干衍射成像(CDI)使用无透镜显微镜，利用光束的相干性和样品中的相移。图 5-23 b 展示了 CDI 的示意图。平面检测器从孤立的单个粒子收集包含大散射矢量的衍射图案的强度。如果将收集到的信息转换为真实空间，则可以获得纳米尺寸标本的高分辨率图像。此外，当测量样品在小角度范围内摇摆的布拉格衍射位置附近的干涉时，可以使用复杂的相位检索算法渲染真实空间中的 3D 电子密度图像。图像具有相对较低的分辨率 (~10 nm)；然而，它可以从衍射特性中为纳米材料提供各种结构信息，例如材料的弹性特性或缺陷运动。最近，这些先进的布拉格 CDI 技术与原位电化学系统相结合，可以通过聚焦 X 射线束对单个纳米粒子的内部进行观察。

乌尔维斯塔等人揭示了在操作条件下单个 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 纳米颗粒的三维应变演变。他们使用布拉格 CDI 技术观察了条纹形态和相干应变，并表明条纹形成需要超过 50 nm 的临界尺寸。此外，应变对充电/放电方向的依赖性通过具有焦耳精度的弹性能量景观阐明，直接显示单个纳米颗粒中的滞后。他们还可以在电化学循环下跟踪单个 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 纳米颗粒中的单个边缘位错。作者观察到的负泊松比可以解释即使在高电压下 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 也不会发生严重的结构坍塌或析氧的现象。此外，可以看到位错在相变过程中作为成核起点，证实了理论预期。最近引入的相干成像技术可用于实时和 3D 地图直接研究单个纳米粒子的纳米力学行为或缺陷特征。因此，相信这种成像技术将在未来广泛用于探索纳米材

料。

5.4.4.3 扫描透射 X 射线显微镜

另一种提供 2D 地图的成像技术是扫描透射 X 射线显微镜(STXM)。这是一种显微镜技术,如图 5-23 c 所示,使用纳米聚焦 X 射线束扫描样品,以获得图像并揭示有关反应的化学信息,例如 X 射线荧光和电子发射或衍射的产率.通过使用聚焦光束扫描样品,基于同步加速器的 STXM 可以提供比电子显微镜更深的穿透深度和对材料的更少损坏,同时具有比光学显微镜更高的分辨率。扫描方法在分析材料方面有很多优势;但是,使用 STXM 存在一些限制。聚焦光束尺寸决定了显微镜的分辨率;因此,需要低至纳米级的先进光束聚焦技术。此外,检查大视野可能需要很长时间,因此难以在原位条件下检查大样本。最近技术的快速发展导致聚焦光束尺寸小于 10 nm,并且获取图像所需的时间逐渐减少。通过这些努力,STXM 正在成为观察电极材料的合适工具,不会造成严重损坏,并且具有高空间分辨率。然而,聚焦光束加热导致的电解质分解和蒸发虽然比其他技术少得多,但仍然难以将原位电化学系统引入 STXM。李等人通过合理处理样品克服了这些限制。电池一停止,含电解质的盐就被迅速去除,以消除电极中的弛豫路径。因此,作者能够使用 STXM 对电极处的动态情况进行定格照片。在另一份报告中,在原位 STXM 系统中安装了电解液循环系统,以有效减轻电解液的损坏和蒸发,并且可以直接观察 LiFePO_4 电极的实时行为。

5.4.4.4 X 射线影像学

Ptychography 技术是结合了 STXM 和 CDI 技术优点的下一代成像技术。这种革命性的成像工具同时解决了 STXM 分辨率有限和 CDI 物镜选择性的问题。该技术还使用聚焦的相干 X 射线,并且光束使用 2D 轴扫描样本。由于相干光束,从晶格中获得相干衍射图案,并且该信息与样本的照明成像部分重叠(参见图 5-23 d)。当相位检索算法对傅里叶空间中的重叠信息进行反卷积时,可以获得真实空间中的高分辨率图像。X 射线 ptychography 可以高分辨率读取化学信息变化;因此,有望在研究纳米材料的电化学行为中发挥重要作用。

ptychography 揭示了存在的碳量和取决于颗粒大小的反应顺序之间的关系。Li 等人使用分布在 50 至 500 nm 的 LiFePO_4 颗粒。观察到，如果电极中的碳含量从 20 wt% 到 5 wt% 不等，则无论颗粒大小如何，电化学反应首先发生在碳附近。然而，富碳电极开始从小的 LiFePO_4 颗粒发生反应，因为它们的表面积与体积之比增加。该观察结果表明，电极与纳米颗粒的电化学反应优先考虑电连接性。此外，ptychography 最近已被用于结合断层扫描获得粒子分散和化学成分变化的 3D 图。于等人成功构建了 50% SoC 的 LiFePO_4 电极的 3D 图。分辨率为 11 nm 的 3D 图提供了单个粒子内相界面的全面视图，以及根据粒子大小和位置的相变变化。Ptychography 技术有望与其他成像设备以及原位电化学系统相结合，提供对纳米级电池反应的深入和全面的观察。

5.4.4.5 先进的纳米合成技术

合理设计的纳米结构可以打开识别特定材料特性的可能性，但是，纳米材料的形状控制并非易事。纳米形状的形成取决于在应用条件下体积和表面之间的热力学自由能平衡。由于纳米材料的表面积很大，它们可以根据表面的能量状态转变为各种形状。最常规的水热和溶剂热合成，和溶胶-凝胶法，使用某些溶剂或添加剂应用表面化学环境的变化，已被广泛用于纳米材料的合成。使用这些方法，已经为常见的电极材料制造了各种纳米结构，例如 LiCoO_2 、 LiFePO_4 、Si 和 SiO_2 。根据溶剂或添加剂的类型，必须进行后处理过程以去除残留的化学物质。

物理气相沉积(PVD)，化学气相沉积(CVD)，原子层沉积(ALD)，和脉冲激光沉积(PLD)已广泛用于活性材料的包覆以及生产薄膜型活性材料。虽然这些技术通常被认为不适合电池材料的大规模生产，但它们可以为纳米现象的理论研究提供模型薄膜型纳米级几何形状。此外，顺序沉积过程可以实现电池组件的某些组合之间的理想界面，例如活性和固体电解质或活性和碳添加剂界面，这有助于研究纳米级的界面化学。特别是，最近使用源自该技术的定义明确的模型系统对固体电解质和活性材料之间的界面进行了研究。

溶液过程剥落和高能研磨技术，是典型的自上而下的方法，将原始材料的尺寸物理减小到纳米级。溶液剥离工艺通常用于制造各种 2D 类型材料，将块状状态（例如石墨或 MoS_2 ）剥离成具有大结晶基面的单层或几层的组。溶液剥离过

程的产率通常很低，但是，最近的研究已经导致了一些改进。高能球磨涉及强烈的碰撞和分解材料，为纳米复合材料或纳米相的合成提供了一种简便易行的途径，同时保留了母材的特性。这种技术允许探索超越散装材料的新亚稳态化学，然而，未定义的表面缺陷和产生的不均匀形态通常是这些研究的主要障碍。