

第八章 锂离子电池中的纳米现象

8.1 电极材料纳米化现象简介

由于人类对于储能系统需求的不断增长，对储能系统的要求日益提高，在锂离子电池商用至今的短短二三十年时间内，人们便已对电极材料的插层、转化、合金化等反应进行了广泛而深入的研究，对电极材料的结构、电子/离子电导率、相变行为等与电池性能密切相关的因素也有了较深刻的认识，电池材料不断发展完善，电池性能已实现了较大的提升。然而，尽管目前电池材料的研究与发展已达到了一定的高度，但仍难以满足人类日益增长的需求。怎样才能让材料的实际容量接近理论，能否将材料容量突破理论，如何去开发新的高性能电极材料，这些问题都急需解决。人们在以往探索高效储锂的各种反应的研究基础上，更多的从材料的基本物理和化学性质的角度去开展进一步的研究，希望能够实现电极材料实际能量和功率密度的最大化。其中，将电极材料制成纳米尺寸的策略在众多的研究中凸显而出，在诸多方面都显示出了传统电极材料、常规改性策略所不能及的性能优势。

8.2 电池中一般的纳米现象

8.2.1 加速反应动力学

锂离子电池中的电化学反应通常涉及锂离子在电极材料中的固态扩散，以及锂离子在电极/电解质界面的转移。电极材料纳米化极大的减小了材料的尺寸，而这又使得锂离子在固相内的扩散路径的长度减小，同时增加了电极/电解质之间的界面面积，这有助于提高电池的倍率性能。当电荷载流子穿过材料的主体时，有限的扩散率会导致材料电化学系统的阻抗增加。此外，总体电化学反应速率是与电极材料的尺寸成反比的。根据菲克第一扩散定律和随机行走理论，电荷载流子在材料中的扩散长度 L 可以定义为：

$$L \sim \sqrt{D \times t} \quad (8-1)$$

其中， D 代表电荷载流子的扩散系数，而 t 则是电荷载流子扩散到电极材料主体部分中所需要的时间。因此，若要实现电极材料高的充电/放电容量，电极材料的扩散系数应该要足够高，以使得电极能够充分的完成反应。或者，通过减少颗粒的尺寸，来减小载流子的扩散路径，进而缩短扩散的时间，最终实现给定材料的倍率性能的提高。

例如，有人报道了一种通过水热合成法制备的 TiO_2 (B) 纳米材料。简单来说就是先将金属钛溶解在 H_2O_2 和 NH_3 的混合水溶液中，并加入乙醇酸得到乙醇酸钛络合物，然后在 160°C 条件下水热处理 30 分钟，最后将水热处理得到的固体在 300°C 的干燥空气中煅烧 1 小时。尽管该材料制备流程简单，但却成功制备出了极小尺寸的纳米 TiO_2 (B) 材料。TEM 数据表明，该材料由尺寸约为 2.5×4.3 nm (基于对 100 个纳米颗粒的分析) 的纳米颗粒组成，颗粒的尺寸分布相对较窄。通过 N_2 吸附所测定 BET 表面积为 $251 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (孔体积为 $0.12 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$)，相比于普通的 TiO_2 材料有了明显提高。同年，Feckl 等人也报道了一种具有纳米级多孔骨架的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 阳极材料。尽管 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料用于锂离子电池等电化学储能设备时具有适合的低电位，相对高的容量以及极佳的结构稳定性，但由于材料本身的导电性较差，在大块的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料中的锂插入率很低，这不利于实际应用中材料容量的发挥，同时也削弱了其倍率性能。为了解决这一问题，Feckl 和他的团队们尝试将 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料进行纳米化，以通过增加反应界面面积和缩短离子传输路径来改善离子传输并提高锂的插入率。他们设计了无水叔丁醇中溶剂热反应的纳米 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料的合成方案。此外，为了获得纯相的多孔尖晶石骨架，他们选用 LiO_tBu 和 $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ 作为金属源，并使用了亲两性的 Pluronic 聚合物。表征结果显示，合成的材料具有由 3-4 nm 大小的超细 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 尖晶石纳米晶体组成的全晶体互连的多孔框架结构。该多孔骨架的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 纳米材料表现出了极其优异的倍率性能，在 $1-50 \text{ C}$ ($0.17-8.7 \text{ A g}^{-1}$) 条件下，获得了 175 mAh g^{-1} 的质量比容量，而在惊人的高达 140 A g^{-1} (相当于 800 C) 的条件下，能提供 73% 的理论容量，该条件下充电/放电只需 4.5 s，但在 1000 圈充放电循环后却没有出现恶化。

8.2.2 改变锂的储存热力学

对于表现出一级相变的电极材料，如 LiFePO_4 和 TiO_2 ，纳米尺寸所带来的一个显著效果就是减少了混溶性间隙，这往往系统地促进类型固溶体的电压分布。

a) 调整反应电压

锂电化学电池的电压可以描述为基于能斯特方程的阴极和阳极的锂化学式 (μ_{Li}) 的相对差：

$$V = - \frac{\mu_{\text{Li}}^{\text{cathode}} - \mu_{\text{Li}}^{\text{anode}}}{e} \quad (8-2)$$

其中 e 为电子电荷， $\mu_{\text{Li}}^{\text{cathode}}$ 和 $\mu_{\text{Li}}^{\text{anode}}$ 分别为阴极和阳极的 Li 化学势，而 Li 的化学势又可以定义为：

$$\mu_{\text{Li}} = \left. \frac{\partial G}{\partial N_{\text{Li}}} \right|_{T, P, n} = \frac{\partial g}{\partial x} \quad (8-3)$$

其中 g 是通过公式单位数归一化的自由能 G 。对于具有各向同性表面自由能 σ 的球形电极微晶，吉布斯自由能可确定为：

$$\tilde{g}(x) = g(x) + \frac{3\Omega\sigma}{r} \quad (8-4)$$

其中 Ω 为每 Li_xM (M 为锂离子的主体材料) 的体积， r 为电极颗粒的半径。当微晶尺寸 r 足够大 ($r \rightarrow \infty$) 时，来自表面的多余的能量接近零，变得可以忽略不计。然而，对于较小的晶粒尺寸，来自表面的过剩的能量， $\frac{3\Omega\sigma}{r}$ ，将转变为构成相 (如 α 和 β 相) 的自由能，而这取决于每个相的表面性质。目前，纳米颗粒的表面能可以使用各种实验技术进行量化，包括接触角法、原子力显微镜和反气相色谱法。

b) 改变插层电极中的溶解度极限

根据 Wagemaker 等人的研究，对于由两个共存相 α 和 β 组成的微晶，自由能不仅应包括各相 α 和 β 的表面能，还应包括由分离 α 和 β 的界面产生的额外能量，可表示为：

$$G = \frac{V}{\Omega} \varphi_{\alpha} g_{\alpha}(x_{\alpha}) + \frac{V}{\Omega} \varphi_{\beta} g_{\beta}(x_{\beta}) + \sum_i^{\alpha \text{ surface}} S_{\alpha}^i \sigma_{\alpha}^i + \sum_j^{\beta \text{ surface}} S_{\beta}^j \sigma_{\beta}^j + \sum_k^{\alpha\beta \text{ interface}} A_{\alpha\beta}^k \gamma_{\alpha\beta}^k \quad (8-5)$$

式中 V 和 Ω 分别对应着颗粒体积和每个锂位点的体积， S^i 和 σ^i 分别表示各

相表面 i 的表面积和表面能。 φ_α 和 φ_β 分别是满足 $\varphi_\alpha + \varphi_\beta = 1$ 的 α 相和 β 相的分数。对于面积为 $A_{\alpha\beta}^k$ 的界面 k , $\gamma_{\alpha\beta}^k$ 对应着 α 和 β 相之间的界面自由能。然后可以根据下面所示的两相平衡标准来确定平衡组成:

$$\mu_\alpha = \mu_\beta \quad (8-6)$$

$$(g_\alpha - x_\alpha \mu_\alpha) - (g_\beta - x_\beta \mu_\beta) + \frac{\Omega}{V} \left\{ \sum_i^{\alpha \text{ surface}} \frac{\partial S_\alpha^i}{\partial \varphi_\alpha} (\sigma_\alpha - \sigma_\beta) + \sum_k^{\alpha\beta \text{ interface}} \frac{\partial A_{\alpha\beta}^k}{\partial \varphi_\alpha} \gamma_{\alpha\beta}^k \right\} = 0 \quad (8-7)$$

因此, 界面能对混溶间隙和平衡组成的影响可通过第一性原理计算得出, 并估计了金刚石形微晶 LiFePO_4 和 FePO_4 之间的 $\gamma_{\alpha\beta}^k$, 如示意图 8-1 (a) 所示。对于块状材料, 由于 $1/V$ 接近于 0, 来自表面和界面的多余的能量可以忽略。但对于纳米尺度的微晶, 相边界的组成对微晶的大小和形状变得敏感, 并且由于在界面处额外的能量损失, 两相共存的范围减小。

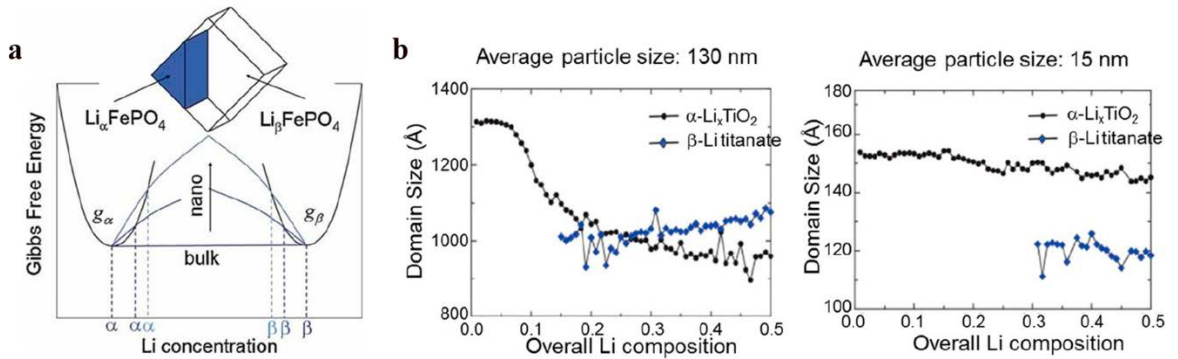


图 8-1 TiO_2 和 LiFePO_4 理化时粒径变化

锐钛矿型的 TiO_2 同样也存在着与颗粒粒径相关的锂离子溶解度的变化。但与 LiFePO_4 不同, 由于更大的相边界能量损失, 单相颗粒的形成在能量上是更有利的。对于粒径小于 40 nm 的颗粒, 颗粒内分离成两相会变得热力学不稳定, 因此, 完整的单相转变会一粒一粒的发生。在这种情况下, 锂离子插入的动力学完全由粒子的外表面张力决定。图 8-1 (b) 显示了两种不同粒径的颗粒的贫锂相 (α 相) 和富锂相 (β 相) 的畴尺寸的演变。对于较大的颗粒 (约 130 nm), 随着 β 相畴尺寸的逐渐增大, α 相的畴尺寸随着锂化而减小。然而, 对于纳米级的颗粒, 新形成的 β 相尺寸在锂化过程中从接近颗粒大小的值开始, 并且在进一步锂化时保持几乎恒定。因此, 对于大颗粒, β 相的生长以颗粒内的 α 相为代价, 而纳米颗粒不允许在单个微晶内共存, 纳米颗粒在锂化后逐粒转化。

8.2.3 纳米材料的电化学性能与机械耦合

a) 应力在材料反应动力学中的作用

根据应力的方向，锂化动力学可以根据以下关系来促进或阻碍：

$$D_{eff} = D_{sf}(c) \exp \frac{\sigma_h \Omega}{k_B T} \quad (8-8)$$

其中， D_{eff} 是锂化区的锂扩散率， $D_{sf}(c)$ 是无应力条件下的锂扩散率，是锂浓度的函数， σ_h 是流体静应力， Ω 是锂扩散的激活体积， $k_B T$ 是热能。对于具有大体积膨胀的合金体系，机械应力在调节锂化动力学和方向中起重要作用。

b) 纳米化在体积变化中的结构适应

并在纳米尺度上调整电极的形状。特别是电极尺寸的减小使得应变的松弛和锂的快速运输成为可能。当尺寸减小到临界值 (L_C) 时，伴随粒子潜在断裂的表面能的增加超过了从断裂中释放的应变的能量增益，因此可以有效地防止断裂：

$$L_C = \frac{\gamma}{Z_{max} E \epsilon_m^2} \quad (8-9)$$

这里， L_C 是断裂时的临界颗粒尺寸， γ 是颗粒的断裂能， Z_{max} 是最大能量释放率， E 是杨氏模量， ϵ_m 是失配应变。

在处理纳米电极的机械应力和失效时，另一个有趣的方法是通过在表面涂覆具有不同锂扩散率/反应性的材料来改变纳米电极的表面性质，从而调整纳米结构中体积变化的方向。Wang 团队就采用这种方法进行了 SiNWs 的改性研究，他们在 SiNWs 上涂覆了薄的（约 5 nm）Alucone 和 Al_2O_3 ，并比较了它们在改变 SiNWs 的锂化动力学的作用。为了消除尺寸对锂化动力学的影响，他们比较了直径相同的 alucone 和 Al_2O_3 包覆的 SiNWs 的锂化动力学，如图 8-6 所示，A 板和 B 板上的高分辨 TEM 图像分别记录了两两种包覆的 SiNWs 的锂化动力学。与相应的原理图中 Al_2O_3 涂层的 SiNWs 的“H”形的锂化前沿相比，alucone 涂层的 SiNWs 有一个清晰的“V”形的锂化前沿。Alucone（V 型）和 Al_2O_3 （H 型）涂层的 SiNWs 中不同的锂化前沿可能源于这两种涂层中 Li 在表面和体相内的相对反应速率的差异。一般情况下，表面沉积是扩散限制，而体相沉积是反应限制，表面沉积往往更快。将 α 定义为表面锂化率 (k_s) 和体相锂化率 (k_b) 之比，即 $\alpha = k_s / k_b$ ， $\alpha \gg 1$ 。反应前沿的锂化诱导的压应力导致了锂化的自限效应，使反应速率进一步减慢，或相当于更小的 k_b ，导致了更大的 α 。 Al_2O_3 涂层具有较低的锂离子

子导电性和较高的机械刚度，因此在锂化前沿会产生较高的压应力。因此，在 Al_2O_3 涂层内应力介导的锂反应速率要远低于在 Al_2O_3 涂层表面。相比之下，由于锂的高渗透性，在 alucone 涂层内的固有的锂反应速率相对较高。此外，因为 alucone 涂层的刚度低，其在锂化前沿生成的压应力也就更低，因而有 $\alpha_{\text{Al}_2\text{O}_3} \gg \alpha_{\text{alucone}}$ 。因此，在 Al_2O_3 涂层的 SiNWs 中，Li 在明显的径向锂化发生之前迅速覆盖在涂层表面。事实上，沿纳米线轴向相同的径向位置的任意一点几乎同时被锂化，这也就形成如图 8-2 所示的“H 型”锂化前缘。由于 α_{alucone} 相对较小(虽然仍比 1 大得多)，在靠近锂源的 alucone 涂层内，沿径向的锂化较为明显，而锂也迅速覆盖在涂层表面，形成“v 型”的锂化前沿。

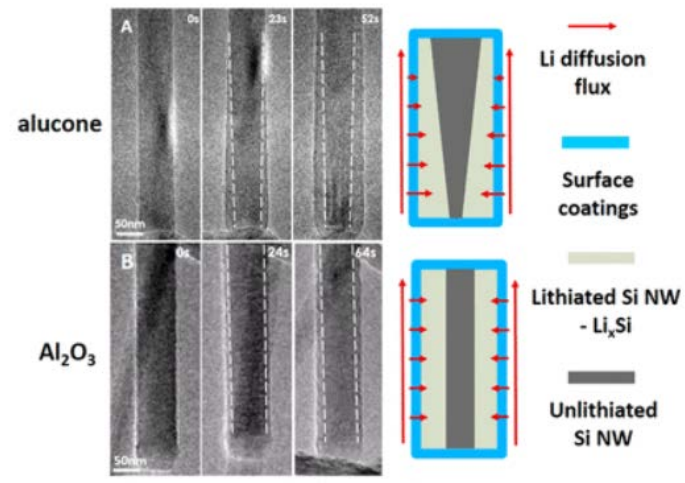


图 8-2 SiNWs 上涂覆了薄的（约 5 nm）Alucone 和 Al_2O_3 两种物质的 TEM 图

8.3 纳米尺度的新化学：电极材料设计

8.3.1 纳米复合电极

纳米复合电极的发展传统上侧重于通过制造具有导电剂的复合材料来增强活性材料的动力学。近年来，纳米复合电极的研究已经扩展到由锂化合物和氧化态高于正二价的过渡金属化合物组成的纳米复合材料。然而，某些类型的纳米复合电极所提供的探索新型电极化学的方法无法在大规模材料中开发。早期的研究集中在与锂发生转化反应的材料上，材料的纳米尺寸可以显著提高动力学和可逆性。虽然它们可以成功地用作阳极材料，但它们在锂离子电池阴极中的使用，特别是对于那些具有高氧化还原电位的电池，需要锂供应商进行预锂

化。在这方面，已经广泛研究了包含锂化合物和零价金属的纳米复合电极，并模拟了转化电极的放电状态，从而使电极变为准备充电的状态。

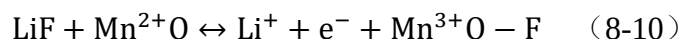
a) 模拟转化反应放电状态的纳米复合电极

也有研究者使用球磨的方法制备了该纳米复合材料，发现当 $F: Fe = 3$ 时，纳米复合材料的容量为 568 mAh g^{-1} ，接近该纳米复合材料的理论容量（ 600 mAh/g ）。

即使是相同成分的电极，由于其不同的合成方法，其混合均匀性和电子传导网络等可能存在不同，也就表现出不同的电化学行为。与发生在同一种材料中的插层反应不同，锂离子和电子传输在纳米复合电极中是分离的（例如，在 LiF/Fe 纳米复合材料中， LiF 中的 Li^+ 和 Fe 中的 e^- ）。因此，锂导电材料可以干扰电子的流动，反之亦然。所以建立连通良好的电子传导路径对纳米复合材料的电化学行为有重要影响。

b) 表面转化反应

有研究显示，充电期间， MnO 中的 LiF 分解和 Mn 氧化同时发生，这是由 MnO 表面的可逆氟吸收/脱附介导的。此外，在充电/放电过程中 MnO 表面会发生可逆的结构变化， MnO 会与分解产生的 F 进行转化从而形成活跃的“ $Mn-O-F$ ”相，而体相区保持为 MnO ，表面形成的活跃的“ $Mn-O-F$ ”相提供了大部分的容量。对于该纳米复合材料，其表面转化反应机理可描述为：



有人曾研究了八种不通金属氟化物的 MnO 复合纳米材料（ LiF 、 NaF 、 KF 、 RbF 、 CsF 、 $0.5CaF_2$ 、 $0.5MgF_2$ 和 $0.33AlF_3-MnO$ ），发现这八种氟化物在充电期间都可以分解产生 F ，与 MnO 作用。然而，研究表面这些金属氟化物的分解程度存在着差异。一系列的电化学测试表明，金属氟化物的晶格能可能是决定纳米复合材料活性的关键参数。对于低晶格能的氟化物，金属与氟结合相对较弱，氟化物更容易分解产生 F ，这样在充电期间能为 MnO 提供更多的 F ，能有效提高纳米复合材料的容量。

c) 宿主形成反应

在 Kim 等人的研究中，该 $LiF-FeF_2$ 纳米复合材料在首次供电后，提供了 190 mAh g^{-1} 的可逆容量。此外，他们还发现该纳米复合材料能很好地与石墨阳极相

兼容，这表明 LiF 不仅能够提供 F⁻来激活 FeF₂，还能在电池反应中充当锂源。关于 LiF-FeF₂ 的更详细的反应机理，许多研究人员、研究团队都进行了研究。根据 Tawa 等人的报道，LiF-FeF₂ 可在乙醇溶液中用溶胶凝胶法进行合成，这有效克服了以往高能球磨法的缺点，并显示出了大规模生产的可能性。

最后，关于表面转化反应和宿主形成反应做个区分。根据前面的介绍，碱离子化合物和过渡金属化合物之间形成的纳米复合材料可以在适当的电化学活化后进行表面转化或主体形成反应。在这两种反应中，过渡金属氧化还原反应都是通过加入在充电过程中碱离子化合物分解产生的阴离子（F⁻ 和 O²⁻）引发的。表面转化反应以快速反应动力学为特征；然而，颗粒尺寸应足够小以确保高容量。宿主形成反应揭示了在电池工作期间原位形成宿主结构的可能性。然而，每种过渡金属化合物的主体形成动力学可能不同，这归因于 F⁻ 特定结构中的扩散率以及主体结构的热力学稳定性。此外，与表面转化反应不同，主体形成反应不能普遍扩展到其他 MF_x 化合物（M=Li、Na、K 等），因为它涉及阳离子插入主体结构；因此，宿主结构必须能够储存阳离子，以便其表现出电化学活性。然而，这可能导致具有独特电化学性质的新的多晶插层主体，如新的立方 FeOF 插层主体的发现所证明的。纳米复合材料的研究仍处于起步阶段，未来有很大的发展潜力。

8.3.2 界面电荷存储

a) 工作分担机制

有人曾对工作分担机制的电极的容量和电压之间的关系进行了研究，考虑了弱无序的离子导体（α 相）和半导体（β 相）。当一个确定的原子 M（M = M⁺ + e⁻）存储在异质结时，在每一个点处存储的容量 Q 和电压 E 具有以下的关系：

$$\exp\left(-\frac{eE}{k_B T}\right) \propto a_{Li} \propto Q^n \exp(\gamma Q) \quad (8-11)$$

其中，E 是电压，k_B 为玻尔兹曼常数，T 是绝对温度，e 是电子电荷，a_{Li} 为锂的活度，Q 是电荷，n 根据假设取 3 或 4，γ 也是一个常数。可通过如下关系计算得出：

$$\gamma = \frac{Fs}{\varepsilon_{\alpha\beta}\varepsilon_0 RT} \quad (8-12)$$

该关系式中，R 为理想气体常数，F 为法拉第常数，ε_{αβ} 是无电荷区的相对介

电常数， s 是无电荷区的长度。

b) 纳米材料中的亚稳态

在潜在的候选材料中，锰基岩盐型纳米结构材料因其低成本、无毒性和 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 氧化还原偶的高电位而备受关注。例如，通过高能研磨将有序的 Li_2MnO_3 相转化为无序纳米结构的岩盐结构亚稳相 Li_2MnO_3 相，展现了与有序结构明显不同的电化学性质。与有序结构的 Li_2MnO_3 不同，纳米亚稳结构的 Li_2MnO_3 不存在阳离子迁移和氧气释放所带来的大的不可逆容量的问题，能够提供极高的可逆容量。

以机械化学方法合成的 $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$ 亚稳纳米材料显示出类似于其他锂过量的锰氧化物的氧化还原活性中心 ($\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 和 O^{2-}/O^-)。但出人意料的是，无序结构的 $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$ 亚稳材料在充电的最后阶段显示出一定比例的 $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{5+}$ 的氧化还原反应，这一点通过磁化率的测量得到了证实。这一发现是不可预见的，因为已知在八面体位置很难将 Mn^{4+} 氧化成 Mn^{5+} 。根据密度泛函理论 (DFT) 计算，推测 Mn^{4+} 氧化为 Mn^{5+} 应伴随着 Mn 离子从八面体位置迁移到相邻四面体位置。由于四面体配位 Mn^{4+}d 轨道的晶体场效应的反转，从 t_{2g} 能级提取电子的能量预计会降低。此外，锂离子的迁移被认为是由高能球磨过程中产生的氧空位辅助的。阴离子空位导致锂离子主要聚集在一个五配位的扭曲的方形金字塔几何。这些独特的结构效应允许锂离子在两个方形金字塔位置和一个中间的三角平面位置之间迁移，其扩散路径不同于传统的八面体-四面体-八面体路径。此外，通过键价位能量分析，在扭曲的氧空位结构中确定了具有渗流通道的三维锂离子扩散，这可以在亚稳纳米级相中实现。

作为提高锂过量阴极材料实际容量的一种有效策略，亚稳态纳米材料中的氟掺杂受到了广泛关注。不少以高理论容量为目标的锂过量材料利用高价阳离子的氧化还原活性来补偿过量锂的电荷和氧阴离子的额外氧化还原活性。然而，高价阳离子的氧化还原能力受到限制，因为它们在有效电压范围内不具有氧化还原活性，并且已知氧氧化还原会导致氧损失和材料结构降解。锂过量材料的氟化可通过改变金属的所需价态来规避这些限制。低价氟取代氧降低了金属阳离子的相应的化合价，因此即使在锂过量的氟氧化物材料中也可以利用低价金属的氧化还原。相比于有序结构的材料，无序的亚稳相的岩盐结构中存在贫金属、富锂的局部环

境，提供了更多样的阴离子配位形式，从而导致更高的氟溶解度，有助于进一步提高阴极材料的容量。

考虑到过渡金属的氧化还原容量和电压之间的折衷，从金属氧化还原过程中获得最高能量密度的关键问题是避免这两种性质之间的负相关性。最近的一些研究成功地通过诱导 Mn 双氧化还原同时实现了高容量和高平均电压。已被证明有效的改善策略主要是通过利用高价的 d^0 物种 (Ti^{4+} , Zr^{4+} , Nb^{5+} , Sb^{5+} , Mo^{6+} 等) 和低价氟阴离子以无序相结合，或是利用氧化还原活跃的高价态元素来取代氧化还原不活跃的 d^0 元素，以另外使用高价态阳离子的氧化还原。目前关于这方面的研究已取得了一定的进展，但要想通过精细的调整氟氧化物化学以实现所需的更高的能量密度还需要科研工作者的继续努力。

8.4 纳米材料的局限性

8.4.1 表面反应性（副反应、表面降解/聚集）

a) 副反应和表面降解

以常见的层状和尖晶石型氧化物阴极材料为例，当高的截止电压大于 4 V(vs Li) 时，材料的表面结构将会发生演变，对于尺寸在 300-600 nm 范围的颗粒，其表面几十纳米的区域会发生从层状向尖晶石相或岩盐相的结构退化。因此，从动力学上看，纳米材料面临着这种不利效果与短扩散长度的积极效果的竞争。

b) 聚合

由于亚埃米级团簇的重组反应，电化学反应导致的聚合通常在转化反应和合金化反应中观察到。一般来说，作为主要氧化还原源的金属纳米团簇容易聚集成更大的尺寸，并且块状颗粒由于其活性表面积减小而失去其电化学活性。因此，过渡金属的迁移率常被视为决定转换电极可循环性的关键因素之一。

c) 副反应和表面降解

8.4.2 纳米材料的物理和化学不均匀性

在纳米颗粒的合成中，高表面能也会导致阴离子的不均匀性。例如，对于氧

氟铁阴极材料，通过 EELS 观察可以观察到单个纳米颗粒中明显的氧和氟元素分离，形成富 O 的壳层和富 F 的核区域，阴离子氟和氧物种的不均匀性可能是由于当氟被氧取代时氧的有限扩散距离或氧取代相本身的热力学稳定性造成的。此外，也有研究认为，纳米材料的不均匀性是合成过程中所固有的，且可以根据颗粒的平均尺寸而变化。以磁铁矿 Fe_3O_4 纳米颗粒材料的合成为例，随着粒径从 13 nm 减小到 4 nm，氧化程度更高的磁赤铁矿 (Fe_2O_3) 的比例增加。由于与 Fe^{2+} 离子相比， Fe^{3+} 离子的贡献较大，平均氧化状态随着粒径的减小而增加。因此， Fe_2O_3 成为 4 nm 氧化铁纳米颗粒中的主要相，这表明在制备纳米电极材料时难以确保相纯度和均匀性。

8.4.3 高合成成本和替代品

活性材料的额外纳米尺寸不可避免地导致电极成本的增加；因此，有必要考虑并尽量降低纳米尺寸的成本，以实现经济可行性。此外，对于含锂的纳米颗粒材料，必须考虑到其更大的表面积导致其对空气的高度敏感，因此需要在低水氧环境中小心地合成和储存，而这又将进一步增加材料的成本。合成方面，纳米材料也面临着许多困难。尽管研究显示一些方法，如水热反应、溶胶凝胶法等合成纳米晶体材料可以进行放大，但这需要控制微妙的反应条件（如反应温度、压力、溶剂选择性和反应物比），以合成具有尺寸单分散性的产物，但这样同样也造成了材料成本的上升。另外，合成中使用添加剂来缩小颗粒尺寸也增加了成本，同时后续还需要额外的花费来除去添加剂。目前，行星球磨法已被用于通过简单地控制转速和时间来减小颗粒尺寸，且不需要复杂的合成方案或反应条件，行星球磨法可以与纳米晶体材料的简单批量合成相竞争。但是，行星球磨法在控制材料的均匀性、不均匀的颗粒尺寸分布、强物理碰撞产生的缺陷以及大规模生产的适用性等方面仍面临着巨大挑战。随着多原子复合材料的进一步发展，例如用于阴极的混合镍、钴和锰或用于阳极的各种合金类型，均匀性仍然是最重要的问题之一，对于使用纳米材料的电池系统的质量控制至关重要。

8.5 克服纳米材料局限性的策略和方法

8.5.1 稳定性的表面改性

额外的表面改性工艺可能不具有成本效益，可能会带来实际成本的增加，这取决于在纳米材料的宽表面上实现保形涂层所需的工艺。溶液工艺或化学气相沉积（CVD）可替代地用于提高涂层均匀性，但这样就使用了某些溶剂或设备而导致的成本不可避免的增加。传统的机械热处理方法是一种相对便宜的方法，然而，采用此方法在整个纳米颗粒样品中实现高均匀性是具有挑战性的。

8.5.2 探索纳米化学的先进新技术

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，纳米级的实时观测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未达到热力学平衡，纳米技术在可充电电池系统中发挥着越来越大的作用。反映了这些问题，观测技术的最新进展为电池系统的纳米科学带来了新的见解。

a) 高分辨率的先进透射电子显微镜技术

TEM 被广泛用于研究原子排列，高分辨率成像达到埃米尺度。然而，一些电池材料，如锂金属和电解质，极易受到电子束辐照，这使得 TEM 研究在保持测试样的自然状态的同时面临巨大挑战。此外，固有的局部加热也会导致现场电化学系统的严重损坏或振动，从而给直接观察电池运行带来进一步的困难。然而，最近的技术进步大大缓解了 TEM 的传统脆弱性。

采用高级几何相位分析（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 中使用的高级算法产生了来自高分辨率透射电子显微镜的高时间分辨率和位置分辨率晶格图像，使得能够使用原位电化学工具在单个纳米粒子水平上研究埃米级的晶格变化。

b) 现场原位 XRD 超高的时间分辨率

XRD 是一种典型的衍射检测技术，利用晶体材料的布拉格衍射研究相演化。这种技术可以提供定量的微观结构信息，例如单晶晶粒尺寸或内部应变。常规 XRD 测量提供了热力学稳定状态的模式，因为电极是在松弛状态下测量的。相反，使用原位或操作数电化学系统测量的模式可以代表活性材料的非平衡状态，

从而更全面地了解电池的动力学。然而，由于纳米材料的快速动力学，传统 XRD 的相对较长的测量时间（从几分钟到几小时）不足以收集关于动态的准确信息。因此，基于操作数 XRD 和 2D 检测器的同步加速器，由于使用高能 X 射线，即使在较短的测量时间内也可以提供较高的衍射强度，在纳米电极材料的动力学研究中起着重要作用。

c) 相干成像的 x 光衍射

来自同步辐射源的 x 光的相干性是允许从衍射信息中更精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。平面探测器收集来自孤立单个粒子的包含大散射矢量的衍射图案的强度。如果将收集的信息转换到真实空间，就可以获得纳米尺寸样本的高分辨率图像。此外，当测量小角度摇摆样品布拉格衍射位置附近的干涉时，利用复杂的相位反演算法可以获得真实空间中的三维电子密度图像，它可以从衍射特性（例如材料的弹性特性或缺陷运动）为纳米材料提供各种结构信息。

d) 扫描透射 X 光显微镜

另一种提供 2D 成像的技术是扫描透射 X 光显微镜（STXM）。这是一种显微技术，用纳米聚焦的 X 射线束扫描样品，如图所示，以获得图像并揭示反应的化学信息，如 X 射线荧光和电子发射或衍射的产生。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更少的损伤，同时具有比光学显微镜更高的分辨率。

e) X 射线叠层成像

叠层成像是结合了 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 目标选择性的问题。该技术还使用聚焦的相干 X 射线，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，该信息与样本的照明成像部分重叠。当相位恢复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 射线叠层成像可以高分辨率读取化学信息变化，因此，它有望在研究纳米材料的电化学行为方面发挥重要作用。

f) 高级纳米合成技术

合理设计的纳米结构可以打开识别特定材料性质的可能性，然而，纳米材料

的形状控制不是一项简单的任务。纳米形状的形成是由应用条件下块体和表面之间的热力学自由能平衡决定的。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化为各种形状。

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涂层和生产薄膜型活性材料。虽然这些技术通常被认为不适合大规模生产电池材料，但它们可以为纳米现象的理论研究提供模型膜型纳米尺度几何结构。此外，连续沉积工艺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，这有助于在纳米尺度上研究界面化学。

8.6 纳米化现象的展望

这项工作基于由改变的动力学和热力学驱动的前所未有的现象，提供了改进的电化学性能和丰富的化学基础。表面比的增加导致材料自由能的变化，改变了脱/插入离子的化学势，以控制电压、反应路径，甚至有关相演化的机械性能。表面和应力对反应机理的影响增加，为通过调节电极颗粒的大小来控制反应机理提供了新的可能性，最终提供了克服当前 LIB 化学的局限性的机会。基于纳米尺度现象，几种设计电极材料的新策略为纳米化策略的成功应用提供了发展的方向。纳米复合电极和赝电容中的去耦电子和离子存储为探索传统插层化学以外的电极材料提供了新的见解。此外，基于非平衡热力学和新化学原理的合成路线的发现推动了对亚稳态电极材料的研究。

材料由于表面反应性而产生了固有局限性，即副反应、颗粒聚集和化学不均匀性。纳米材料的高表面面积与体积比尽管在动力学方面对电容电化学反应具有积极影响，但是其不稳定表面暴露于外部环境也导致了不期望的严重副反应。目前一些研究已经提出并验证了克服这些纳米限制的一般策略，并发展了一些能够深入理解纳米尺度现象的新的分析方法。纳米化策略对锂离子电池组来说是一个多孔的圣杯，因为它不仅意味着有机会获得丰富的化学物质，而且伴随着巨大的问题，这些问题必须在其更广泛的应用实现之前得到解决。