

张凯——未来三年研究计划

锂离子电池富锂锰基正极材料的改性与其机理研究

1. 总体目标

本项目旨在通过 5d 金属离子掺杂和磷酸盐表面包覆等策略对富锂锰基材料进行改性，系统考察并揭示上述策略对材料结构和性能的影响以及关联规律，深入探究充放电过程中的物相结构演变和电荷补偿机制，阐明上述策略在提高输出电压、提升充放电容量、加快电子传递和离子传输、改善表界面稳定性等方面的影响。另外，借助“托举工程”这一平台，努力建设一支聚焦于高能量密度锂电正极材料的科研团队，形成鲜明特色，力争在学术研究、人才培养和成果转化方面均取得出色成绩。

2. 研究背景

传统化石能源的使用面临资源枯竭和环境污染两大问题，中国的石油和天然气生产量也相对不足，未来大力发展新能源产业对中国来说势在必行。目前，电力储能、电动汽车等已成为国家战略性新兴产业的重要分支。锂离子电池作为电化学能源储存与转化的重要器件，已广泛应用于电子消费产品和新能源汽车等领域，并有望在电力储能中发挥重大作用。

正极材料是决定电池性能和成本的关键因素之一。在众多正极材料中，富锂锰基氧化物因其可激发阴离子氧化还原反应 ($2\text{O}^{2-} \rightarrow \text{O}_2^{n-} + (4-2n)e^-$)，实现阴阳离子协同储锂，进而提升可逆容量和能量密度，成为锂离子电池的研究热点。然而，富锂锰基氧化物还存在首周库伦效率低、电压迟滞、容量衰减和倍率性能欠佳的问题，这些不足阻碍了其实现商业化。上述问题主要归因于晶格氧的损失和过渡金属离子的迁移。具体来说，富锂材料充电时脱锂量大，能够提高容量，但严重破坏了 Li-O-Li 非键轨道，致使相邻的氧离子易于形成 O-O 二聚体，造成晶格氧的逃逸，结构发生坍塌，进而容量和输出电压随着循环进行不断降低。另外，阴离子（氧离子）的氧化还原反应往往伴随着过渡金属离子的迁移，导致反应动力学缓慢和过电位增加，造成富锂材料在大电流密度下性能欠佳和阴离子氧化还原电压极化大的问题。因此，抑制晶格氧的损失和阻碍过渡金属离子的迁移对于提升富锂材料的电化学性能至关重要。

5d 金属离子由于具有较大的核电荷数，进入富锂材料晶格后，可以发挥其“钉扎效应”，降低材料晶格热振动，抑制充放电过程中过渡金属的迁移，进而提升阴离子氧化还原反应动力学，减小电压极化。另外，其 5d 轨道可以与氧离子形成更强的结合力，稳定 Li-O-Li 非键轨道，避免 O-O 二聚体的形成，有效地抑制晶格氧的不可逆流失，从而进一步提升首周库伦效率和结构稳定性。磷酸盐包覆可有效阻断被氧化的氧离子与电解液的接触，避免电极/电解液的界面副反应。同时磷也可与氧形成较强的相互作用，调节氧的能级轨道，使其反应更加可逆。

5d 金属离子和磷酸盐包覆分别从体相和表面处，改善与电化学反应相关的热力学和动力学性质，解决富锂材料晶格氧损失和过渡金属离子迁移的问题，从而构筑高能量密度锂电正极材料。该研究不仅在调控富锂材料微结构方面具有理论指导意义，同时也具有巨大的产业化前景。

3. 研究内容

以富锂锰基材料作为研究对象，立足于解决其晶格氧损失和过渡金属离子迁移的问题，通过 5d 金属离子掺杂和磷酸盐包覆的策略，对材料晶胞和电子结构、Li-O-Li 非键轨道和表界面稳定性进行调控，揭示结构与性能的关联规律，研制出高能量密度的锂电正极材料。具体的研究包括以下三方面：

(1) 富锂锰基材料的合成

采用共沉淀的方法合成前驱体，再以高温固相烧结的方式，合成富锂材料，探索合成条件与产物基本物理化学性质的关系。基于最优合成条件，分别制备钨掺杂和磷酸锂包覆的富锂锰基材料，并优化出最佳掺杂比例和包覆层厚度。

(2) 富锂锰基材料的结构表征

对最优样品进行结构解析，并与未修饰样品进行对比。明确样品的晶胞参数和原子坐标、占位率、温度因子（热振动因子）、元素价态及配位环境。基于上述晶体结构解析，对样品物相进行理论建模，依据第一性原理，模拟过渡金属与氧的反键轨道 (TM-O*) 与 Li-O-Li 非键轨道的能级位置变化。

(3) 电化学性能表征及构效关系探究

对样品进行电化学测试，并利用一系列原位表征，研究电极材料在充放电过程中晶胞体积变化、物相演变过程和电荷补偿机制，明确电化学氧化还原反应机理，从而建立构效关系，解释 5d 金属离子掺杂和磷酸盐表面包覆的作用机制。

4. 工作方式

依托南开大学化学学院、先进能源材料化学教育部重点实验室等平台的研究条件和基础设施开展研究；同时保持与上海同步辐射光源、北京散列中子源等大科学平台工程中心的紧密合作，推进项目顺利完成。

5. 预期成果

研制出高能量密度的锂电正极材料，同时搭建一系列与阴离子反应相关的原位表征平台，预期在国内外高水平期刊上发表 4~6 篇研究论文，申请 2~4 项发明专利，预计培养研究生 2~4 名。