

宁波材料所在富锂锰基正极材料研究上取得系列进展

目前，电动汽车面临续航里程短和安全性不足等问题，制约了其大规模推广。如果电动汽车拥有与燃油车相当的续航里程，消费者驾驶电动汽车时将不再有里程焦虑，有利于实现电动汽车的大规模推广。在目前已知的正极材料中，富锂锰基正极材料放电比容量高达300mAh/g，是当前商业化应用磷酸铁锂和三元材料等正极材料放电比容量的两倍左右。因此，富锂锰基正极材料被认为是新一代高能量密度动力锂电池的理想之选，更是动力锂电池能量密度突破400Wh/kg的技术关键。近十年来，中国科学院宁波材料技术与工程研究所动力锂电池工程实验室研究员刘兆平团队长期致力于富锂锰基正极材料的研究开发，围绕降低富锂锰基正极材料的首次不可逆容量、循环过程中电压衰减和氧析出等关键科学问题开展了研究并取得系列研究成果。

近期，研究团队对富锂锰基正极材料中镍钴元素与氧活性关系以及富锂锰基正极材料的改性优化开展了深入研究，取得了系列进展。首先，他们与美国加州大学圣地亚哥分校研究人员合作，利用上海光源和东莞散列中子源等大科学装置，围绕富锂锰基正极材料中镍钴元素与氧活性问题开展了研究（图1）。通过同步辐射X射线衍射谱（SXRD）和飞行时间中子衍射谱（TOF-ND）的联合精修，揭示了富锂锰基正极材料的晶胞参数、相组成、相畴尺寸均随组分变化而改变，但与晶格氧活性无内在关联。针对超晶格结构的解析指出过渡金属层的堆垛层错程度与化学组成相关，但其对晶格氧活性的影响较小。研究人员利用扩展X射线精细结构谱（EXAFS），解析了Ni、Co、Mn三种过渡金属元素的原子配位环境，发现Ni²⁺离子容易发生偏聚并形成传统层状相，而Co³⁺离子可以部分参与Li₂MnO₃相的形成。由于Co³⁺离子的侵入，Li₂MnO₃层将影响Li₂MnO₃相中晶格氧氧化还原的电荷转移路径，有效促进了晶格氧活化。循环充放电后材料的EXAFS证明了晶格氧活化过程与Co³⁺离子的侵入相关。该研究结果详细阐明了富锂锰基正极材料的化学组成与微观局域结构之间的关系，为设计高容量富锂锰基正极材料提供了重要的理论指导。研究团队进一步采用自制的高容量富锂锰基正极材料和石墨烯复合硅碳负极材料，设计研制出能量密度达400Wh/kg的新型锂离子电池。该研究成果近日在线发表在Materials Today上。

与此同时，针对富锂锰基正极材料的氧活性利用与其能量效率的相互矛盾问题（图2），研究团队与美国布鲁克海文国家实验室研究人员合作开展了深入研究，利用原位X射线衍射谱和原位X射线吸收谱，揭示了晶格氧氧化还原动力学与过渡金属迁移重排速率的相关性，发现通过微调化学组成适度减少Li含量并增加Ni含量，可以有效限制Li₂MnO₃相畴的扩大，并诱发电化学过程中可逆Ni混排，使Ni离子阻断Mn离子的扩散迁移路径，从而一定程度缓解电化学反应过程中离子迁移迟滞的现象。这一研究结果为设计高效能和长循环稳定性的富锂锰基正极材料提供了新思路。该研究成果发表在Energy Storage Materials上。

此外，研究团队综合采用表面掺杂、气固界面改性、表面包覆等表面改性手段，实现了复合表面结构的构筑（图3），制备出一种高比容量和长循环稳定性的富锂锰基正极材料。研究团队采用该富锂锰基正极材料和石墨烯复合硅碳负极材料，设计研制了能量密度达345Wh/kg的新型电池（容量20Ah），并表现出优良的循环稳定性。该研究成果发表在Journal of Materials Chemistry A上。

在上述基础研究工作的基础上，研究团队同步开展了富锂锰基正极材料制备技术研究，依托宁波富理电池材料科技有限公司开展中试研发，持续向下游动力电池企业提供中试产品，旨在加快推进富锂锰基正极材料的商业化。

上述研究工作得到国家重点研发计划项目、国家自然科学基金项目、宁波市“科技创新2025”重大专项和宁波市自然科学基金重点项目的资助。

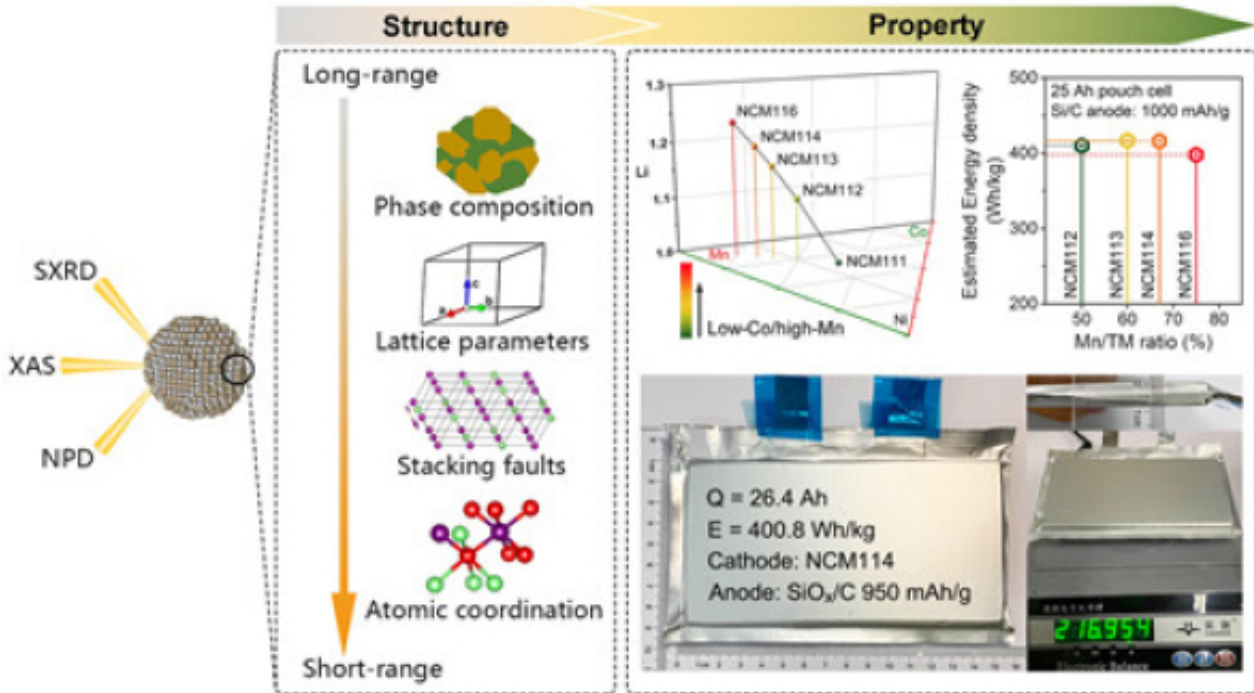
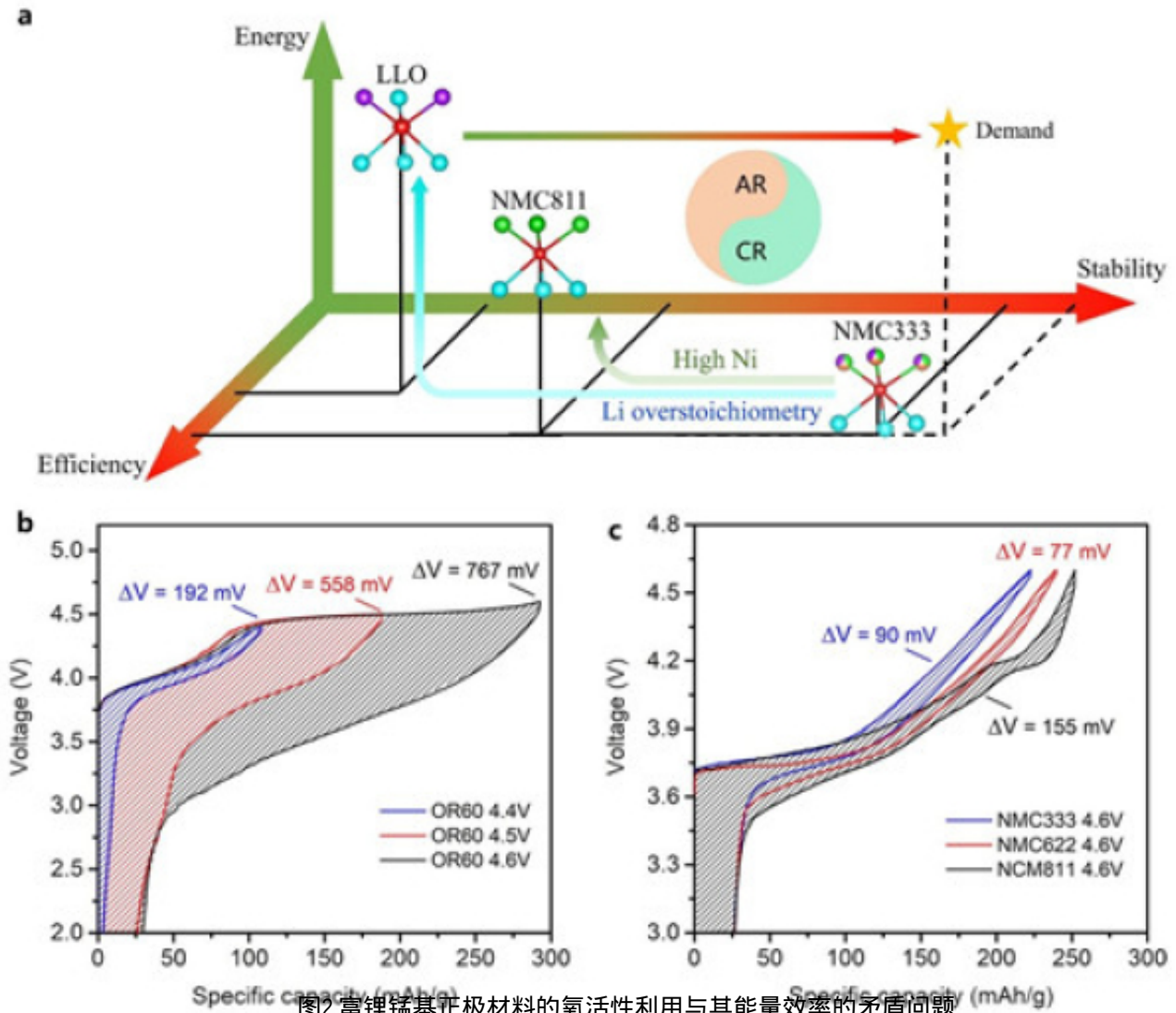


图1 富锂锰基正极材料的化学组成与微观结构的关系示意图，以及基于不同化学组成的富锂锰基正极材料的电池能量密度估算和实际结果



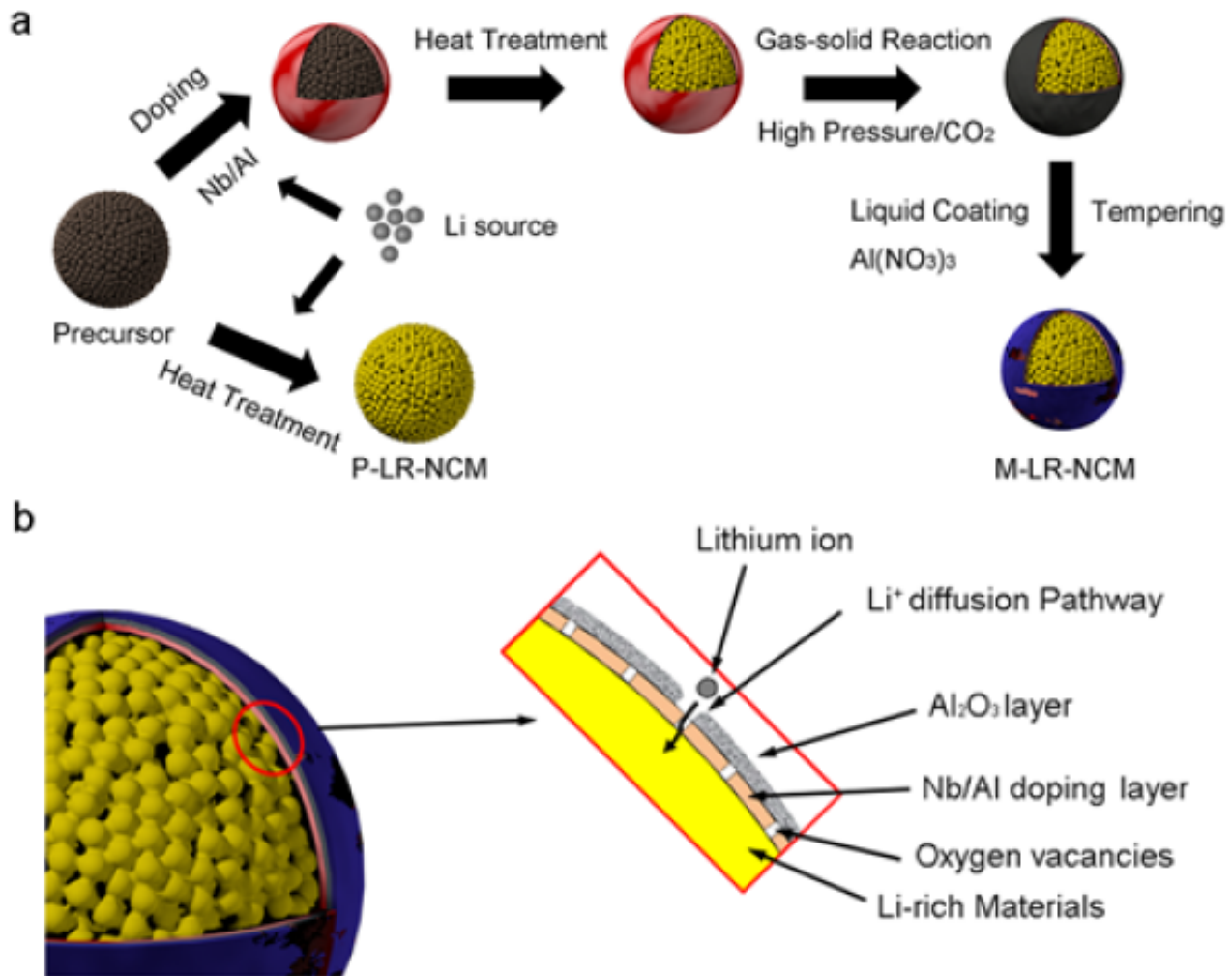


图3 富锂锰基正极材料的复合表面改性示意图

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/176248.html>