
上海科技大学刘巍团队：面向下一代储能的无序岩盐氧化物正极材料

作者：writer 来源：科学网

本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/42640.html>

本文仅供学习交流之用，版权归原作者所有，请勿用于商业用途！

上海科技大学刘巍团队：面向下一代储能的无序岩盐氧化物正极材料。近日，上海科技大学物质科学与技术学院刘巍教授团队，面向下一代储能需求对高能量密度、长循环寿命、低成本正极材料的迫切需求，综述了无序岩盐（Disordered Rock-Salt, DRX）氧化物正极材料的最新研究进展，从合成方法演进到性能优化策略展开系统梳理，并提出了关于DRX材料实际应用瓶颈与未来发展方向批判性见解。

无序岩盐氧化物打破了传统正极材料对长程阳离子有序的要求，实现了三维Li⁺渗流、广泛的成分灵活性和协同阳离子-阴离子氧化还原化学，为高容量、无钴镍正极提供了可行路线。尽管可逆容量超过250-300mAh · g⁻¹，其实际应用仍面临电子导电性差、电压滞后、氧损失、过渡金属迁移和合成挑战等关键瓶颈。该综述从合成方法（传统固相法、机械化学法、溶胶-凝胶法到新兴的熔盐法、微波法、焦耳加热法和热冲击法）和性能优化策略（成分设计、阴离子工程、短程有序调控、粒径与单晶控制、表面包覆及导电网络构建）两方面系统总结了研究进展，深入剖析了界面降解和全电池验证不足等实际应用瓶颈，并提出了构建可扩展、无钴镍且最终实现d0-free的DRX正极材料的整体路线图。

图1展示了无序岩盐氧化物正极材料发展的整体路线图，为全文提供了系统性框架。该图以"高容量、无钴镍、d0-free的DRX正极材料"为最终目标，从两个核心维度展开：一是合成方法的演进路径，涵盖了从传统固相法、机械化学法、溶胶-凝胶法到新兴的熔盐法、微波法、焦耳加热法和热冲击法的技术发展脉络；二是性能增强策略，包括成分设计、短程有序工程、微观结构控制和导电网络构建四大方向。强调DRX正极材料所面临的挑战需要与体相设计相结合才能推动DRX材料从实验室走向实际应用。这一框架贯穿全文，为理解DRX正极材料的研究现状与未来方向提供了清晰的指引。

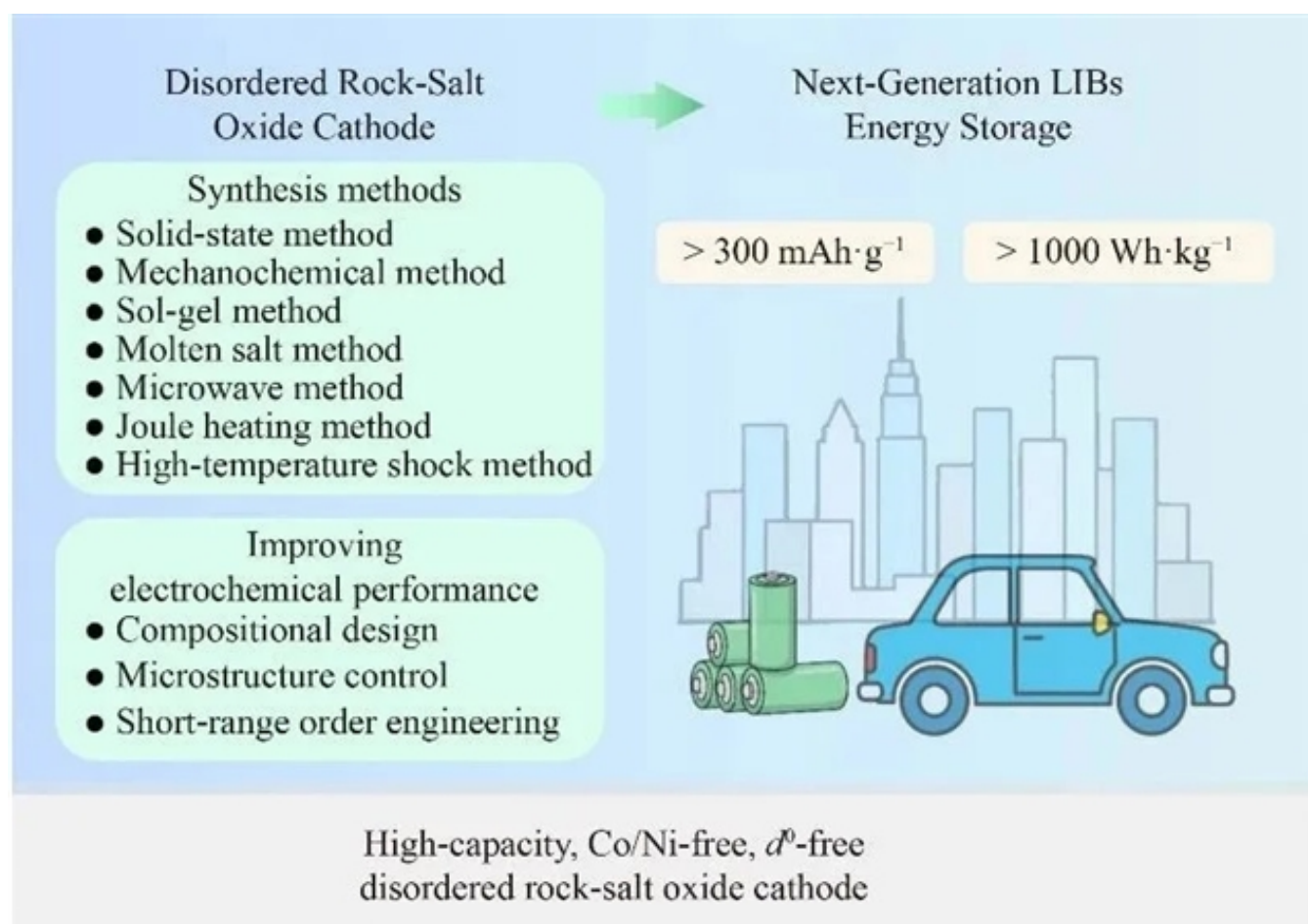


图1.DRX正极材料发展路线图。该图涵盖了合成方法演进、性能增强策略（成分设计、SRO工程、微观结构控制、导电网络构建），以及高容量、无钴镍和 d^0 -free DRX正极材料的最终目标。

图2展示了对DRX材料的基础认识。（A）基于Google Scholar收集的去十年"disordered rock-salt"关键词的发表趋势，显示该领域研究兴趣稳步增长；（B）基于Web of Science发表的锂离子电池中无序岩盐正极相关关键词的共现网络；（C）原始岩盐结构与DRX结构的示意图，揭示了阳离子无序分布的特征。结构上，DRX氧化物通常采用 $\text{Li}_{1+x}\text{M}_{1-x}\text{O}_2$ 化学计量比，结晶于立方 $Fm\bar{3}m$ 空间群，阳离子亚晶格完全无序。Ceder的渗流理论证实，当 $\text{Li}/\text{TM} \geq 1.09$ 时，足够的锂过量会形成连续的O-TM通道网络，通过八面体-四面体-八面体（o-t-o）路径实现三维 Li^+ 迁移。

图2.DRX材料的认识。（A）过去十年"disordered rock-salt"关键词的发表趋势；（B）无序岩盐正极相关关键词的共现网络；（C）原始岩盐结构与DRX结构示意图。

图3展示了DRX材料的不同合成工艺示意图，包括（A）固相法、（B）机械化学法、（C）溶胶-凝胶法、（D）熔盐法、（E）微波法和（F）快速烧结法。传统固相法通过高温煅烧实现，但对SRO控制有限；机械化学法利用高能球磨在低温下驱动反应，但能耗高且材料对空气敏感；溶胶-凝胶法实现了优异的分子级混合，但需要开发低成本、环保的溶剂。新兴方法如焦耳加热法以 $5.90\text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{s}^{-1}$ 的加热速率在1050 $^{\circ}\text{C}$ 保温10min即可完成合成，大幅降低了成本；热冲击法更是以 $3200\text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{s}^{-1}$ 的加热速率在1s内完成，为高效低成本合成提供了新途径。

图3.DRX材料不同合成工艺示意图：（A）固相法；（B）机械化学法；（C）溶胶-凝胶法；（D）熔盐法；（E）微波法；（F）快速烧结法。

图4展示了通过成分工程增强DRX正极电化学性能的代表性策略。（A）通过锰价态调控的氧化还原缓冲策略抑制Mn溶解，提高循环稳定性；（B）在铁基DRX氧氟化物中结合 $\text{Fe}^{3+/4+}$ 和 $\text{Mn}^{3+/4+}$ 氧化还原对稳定氧依赖的 $\text{Fe}^{3+/4+}$ 氧化还原；（C）高熵DRX正极通过多种过渡金属的协同电荷补偿促进 Li^+ 扩散和晶格氧稳定；（D）氟化诱导的集成结构设计结合原位F取代、 LiF 包覆和单晶结构调控阴离子氧化还原并抑制副反应；（E）在锰基DRX中引入氧空位以促进高Li配位，减少未杂化氧态，并激活 $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{4+}$ 氧化还原。这些策略为突破DRX材料的性能瓶颈提供了重要途径。

图4.通过成分工程增强DRX正极电化学性能的代表性策略。（A）锰价态调控抑制Mn溶解；（B） $\text{Fe}^{3+/4+}$ 与 $\text{Mn}^{3+/4+}$ 氧化还原对协同稳定；（C）高熵DRX正极促进 Li^+ 扩散；（D）氟化诱导集成结构设计；（E）氧空位引入激活 $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{4+}$ 氧化还原。

图5展示了通过不同策略调控DRX正极中SRO的方法。（A）质子交换辅助后处理后在DRX基质内形成的短程尖晶石型有序结构的高分辨透射电镜图像；（B）含两种、四种或六种过渡金属的DRX正极的电子衍射图，显示高熵混合抑制SRO；（C）含Ti和不含Ti成分的HRTEM图像对比，表明限制TM多样性可抑制局部SRO；（D）传统炉合成样品与焦耳加热样品的电子衍射图对比，证实快速加热可降低SRO。研究表明，SRO并非普遍有益，关键在于局部阳离子排列是否促进O-TM渗流网络的连通性。

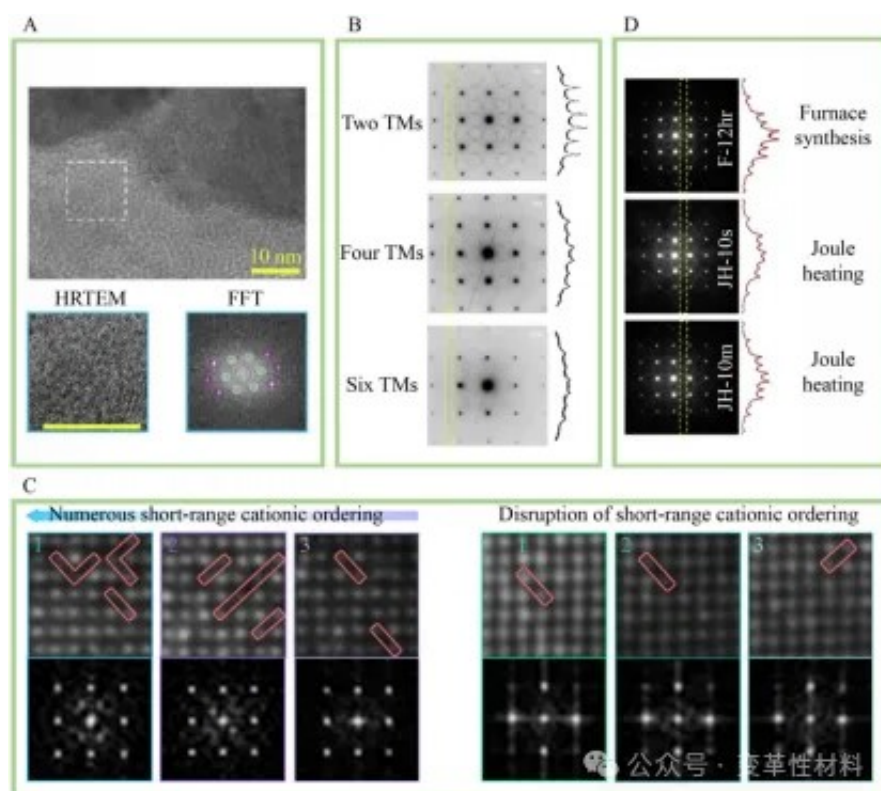


图5.通过不同策略调控DRX正极中SRO：（A）质子交换辅助后处理形成短程尖晶石型有序；（B）高熵混合抑制SRO；（C）Ti掺杂破坏短程阳离子有序；（D）快速焦耳加热降低SRO。

图6展示了微观结构控制策略。（A）不同粒径的DRX颗粒SEM图像，亚200nm颗粒缩短了Li⁺和电子扩散距离，实现了100次循环85%容量保持率；（B）Li_{1.3}Nb_{0.3}Mn_{0.4}O₂单晶中Mn氧化态的纳米级映射，揭示了SRO对Li⁺扩散的调制作用；（C）LiNbO₃表面包覆的STEM图像，涂层改变了电压曲线，提高了平均放电电压；（D）直接氟化形成的LiF表面层TEM图像，改善了比能量和容量保持率；（E）高熵DRX颗粒上的Al₂O₃原子层沉积（ALD）涂层，将初始库仑效率从68.6%提升至85.4%；（F）石墨涂层DRX颗粒的TEM图像，实现了约260mAh·g⁻¹的可逆容量；（G）CNT介导的电渗流网络STEM图像，活性材料负载达78.7wt.%。此外，构建高效电子渗流网络也是提升DRX电化学性能的重要手段。

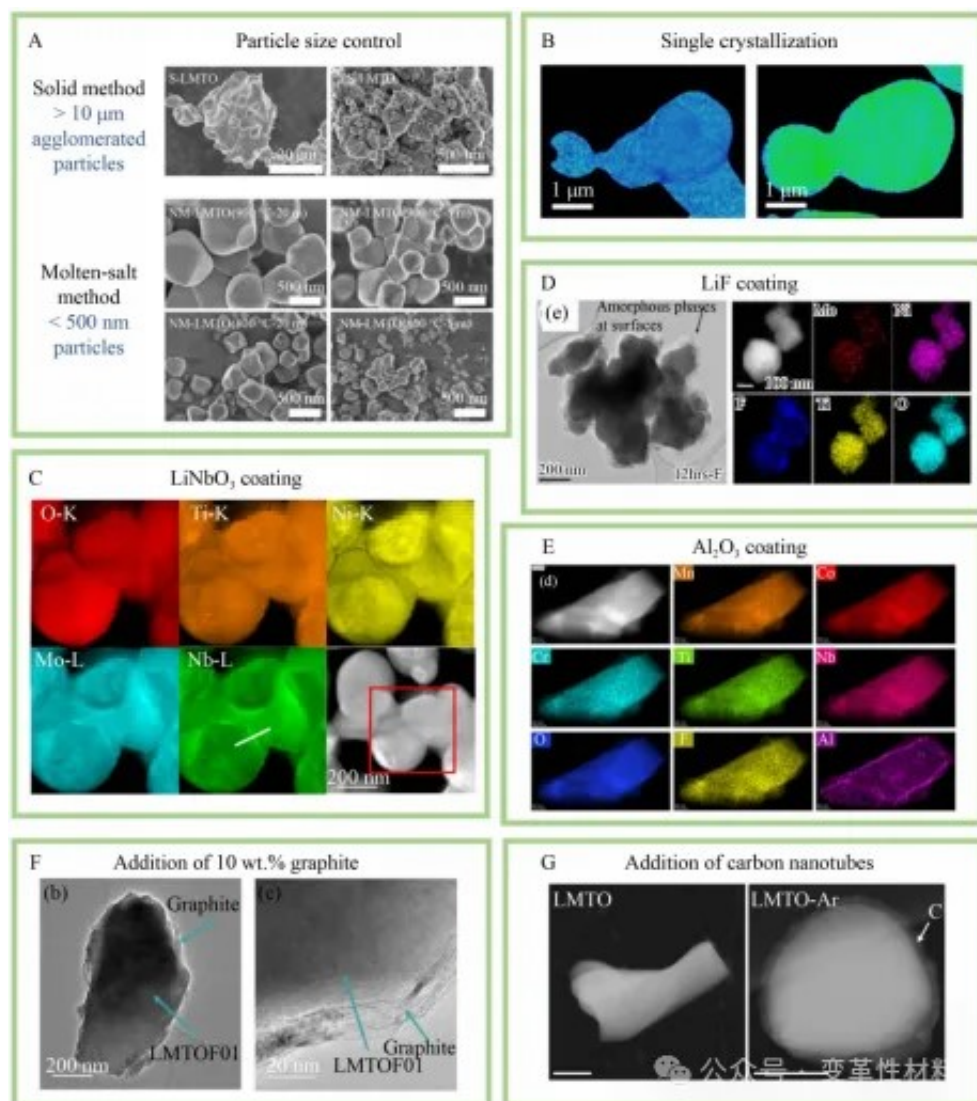


图6.DRX正极微观结构控制策略：（A）不同粒径DRX颗粒；（B）单晶中Mn氧化态映射；（C）LiNbO₃表面包覆；（D）LiF表面层；（E）Al₂O₃ ALD涂层；（F）石墨涂层；（G）CNT电渗流网络。

此外，本综述还深入探讨了界面稳定性与全电池性能面临的关键挑战。研究表明，碳酸盐基电解液与DRX表面存在根本不兼容性，LMT0中发现了LiF主导的CEI随循环持续增长，与氧损失、Mn过度还原和过渡金属溶解直接相关。高压充电（> 4.6V）驱动氧化性电解液分解，而放电至2.0 V以下则驱动还原性降解。Huang等通过电化学活化、石墨负极预锂化和LiTFSI电解质添加剂等综合策略，在GrDRX全电池中实现了150次循环91%的容量保持率，表明半电池到全电池的差距可以通过定向工程显著缩小。

在理论指导方面，DFT计算、蒙特卡洛模拟和机器学习等工具已成为指导DRX设计的重要手段。Ceder团队2014年提出的渗流理论预测了Li/TM ≥ 1.09的临界阈值，成为所有DRX成分设计的基础规则。高通量DFT计算结合团簇展开已实现对DRX广阔化学空间中稳定成分的快速筛选。更为重要的是，近期研究证明d₀阳离子并非绝对必需，Wu等通过非平衡固相合成实现了d₀-free DRX正极，去除d₀物种使微米级锰基DRX正极实现220mAh · g⁻¹的高容量和约770Wh · kg⁻¹的能量密度，循环寿命延长至传统d₀稳定DRX的三倍以上。

总而言之，本前瞻类文章的核心逻辑在于将合成方法与性能优化视为相互关联的设计问题，系统梳理了从基础认识到实际应用的全链条研究进展，最终落脚点在于提出构建可扩展、无钴镍且最终实现d0-free的DRX正极材料的重点思路，为下一代高能量密度锂离子电池正极材料的发展指明了方向。（来源：EngineeringJournals微信公众号）

相关论文信息：<https://journal.hep.com.cn/etm/EN/10.2738/ENGTM.2026.0012>

作者：刘巍 等 来源：《工程·变革性材料》

更多 科学进展 请访问 <https://www.iikx.com/news/progress/>

本文版权归原作者所有，请勿用于商业用途，[爱科学iikx.com](https://www.iikx.com)转发