锰基锂离子电池正极材料的合成及电化学性能研究

一、提名单位意见

符合自治区自然科学奖提名条件，同意提名自治区 2020 年度自然科学奖一等奖。

二、项目简介

在 LiMnO2 材料研究方面，提出了一种合成 o-LiMnO2 化合物的熔盐浸渍法，该方法具有合成工艺简单和反应时间短等特点；采用水热法合成了单一元素掺杂的正交结构化合物，研究发现掺杂低价阳离子能提高材料中锰的价态，抑制由于 Jahn-Teller 效应所引起结构变化和锰的溶解造成的容量损失，达到改善材料的循环性能的目的；通过两步高温固相反应和结合水热离子交换法合成出单相、超精细结构的单斜层状 m-LiMnO2 化合物，研究发现材料在电化学过程中向尖晶石相转变，但在材料中掺杂适量的氟可以提高材料的电化学性能；通过用氧化还原软化学法合成了非计量比的菱方结构 r-LixMnO2 以及在其体相中掺入热化学半径较大的阳离子或聚阴离子的正极材料。由于材料具有较小的尺寸和较大的比表面积，其初始容量明显高于高温合成的材料。

在锰基富锂氧化物材料研究方面，针对材料的首周不可逆容量大的缺陷。采用高温固相法分别合成三种富锂锰基氧化物。其中 Li2MnO3・LiMn1/3Ni1/3Co1/3O2 材料电化学性能最优，首周放电容量高达 286.9mAh・g-1。研究发现 Al3+掺杂使材料的首周不可逆性得到了改善。

在 LiMnBO3 材料研究方面，采用微波固相法合成 LiMnBO3 材料，该方法工艺简单，极大缩减合成周期，在功率为 240 W，7 min 条件即可制备出单斜型 LiMnBO3/C 材料；采用高温固相法分别合成了单斜型、单斜六方混合和六方型 LiMnBO3/C 材料，研究发现，单斜型 LiMnBO3 电化学性能优于六方型；采用溶胶凝胶法乙醇为溶剂制得单斜 LiMnBO3，乙酸为溶剂制得六方 LiMnBO3；该方法有利于减小材料粒径，缩短 Li+扩散路径以提高材料电化学性能；通过采用高温固相法制备不同比例的 LiMnxFe(V)1-xBO3 复合材料。研究发现 Fe、V 的加入提高了材料的导电性和结构稳定性，有效地改善了材料的电化学性能。

在 LiMnPO4 材料研究方面，针对该材料较差的离子和电子导电性，倍率性能差等特点。通过两步法以柠檬酸为碳源在不同反应温度和时间下合成了 LiMnPO4/C 正极材料，并掺杂金属 Fe2+对其进行改性，研究发现 Fe2+引入后材料的电化学极化降低，电极可逆性、脱嵌锂性能得到显著改善，材料离子电导大大增加；通过溶胶-凝胶法以 DMF 为溶剂在不同反应温度和时间下合成了不同碳源包覆的 LiMnPO4/C 正极材料，对其进行了掺杂金属 Fe2+以及复合磷酸钒锂，研究发现掺杂不仅可以提高材料内部的导电性，复合磷酸钒锂可以提高材料的离子导电性，而且材料与磷酸钒锂复合而且改善了磷酸钒锂多平台的缺点。

在 LiMnTiO4 材料研究方面，采用微波固相法合成了碳包覆的锂离子电池正极材料 LiMnTiO4。结果发现，Ti4+的掺入使得 LiMnTiO4 材料中的 Mn3+ 在电化学过程中发生的 Jahn-Teller 效应得到抑制。

三、代表性论文目录

序号	论文专著名称	刊名	年卷期	影响因子	发表时间	第一作者
1	Preparation and electrochemical properties of indium- and sulfur-doped LiMnO2 with orthorhombic structure as cathode materials	Journal of Power Sources	2009, 189 ： 411 - 415	8.25	2009/6/10	粟智
2	Synthesis and Electrochemical Properties of Nanosized LixMnO2 as Cathode Materials for Lithium Batteries	Journal of The Electrochemical Society	2008，155（11）：A839-A844	3.72	2008/2/22	粟智
3	Microwave synthesis and electrochemical properties of lithium manganese borate as cathode for lithium ion batteries	Journal of Power Sources	2015, 282 ： 95-99	8.25	2015/1/10	Ting Ma
4	Enhanced electrochemicalpropertiesofLiMn1-xFexPO4/C composite cathode materialspreparedbysol－gelmethod	MaterialsLetters	2015，154：29－32	3.2	2015/2/28	Shanshan Li
5	Structural Feature and Electrochemical Performance of h-LiMnBO3 and Its Carbon Coated Material Prepared by Microwave Synthesis	Rare Metal Materials and Engineering	2014, 43(9): 2095-2099.	0.49	2013/9/11	Arzugul Muslim
6	锂离子电池正极材料LiMnO2 的掺杂及其电化学性能	物理化学学报	2009, 25(6)：1232-1238	1.05	2015/12/3	粟智
7	S-M（M＝Cu，Co，Ti）复合掺杂层状LiMnO2的合成及其电化学性能	化学学报	2009，67（21）：2413-2420	2.78	2009/9/1	粟智
8	Preparation and electrochemical properties of LiMn1-xFexPO4/C composite	Ceramics International	2015，41：11132－11135	3.83	2015/5/12	Shanshan Li
9	Synthesis and magnetic properties of non-stoichiometric Li0.59MnO2	Ceramics International	2015，41：13887－13890	3.83	2015/7/28	Miribangul Ama
10	Synthesis of high rate performance LiFe1-xMnxPO4/C composites for	Ceramics International	2016，42：12435－12440	3.83	2016/5/5	Juan Ding

11	Synthesis and electrochemical performance of lithiated manganese oxides	Ceramics International	2016,42:6500－6503	3.83	2016/1/5	WeiJun Du
12	Preparation of cylindrical multi-compartment	RSC Advances	2015, 5, 85446	3.12	2015/9/22	Arzugul Muslim
13	High performance (1-x)LiMnPO4.xLi3V2(PO4)3/C	RSC Advances	2015, 5, 80170	3.12	2015/9/14	Shanshan Li
14	Synthesis and electrochemical properties of	RSC Advances	2015, 5, 90150	3.12	2015/12/24	Yu Zhang
15	Electrochemical properties of monoclinic and orthorhombic LiMnO2	Journal of Alloys and Compounds	218，735：2182-2189	4.65	2017/12/1	Xiaohui Li
16	RAFT polymerization of linear ABC triblock copolymer	Chemical Papers	2015，69(11)：1512－1518	1.68	2015/9/14	Arzugul Muslim
17	Effects of acid treatment on electrochemical properties	Chemical Paper	DOI 10.1007/s11696-017-0240-6	1.68	2017/6/19	Xiang Yao
18	Interfacial Synthesis and Characterization of Camphor Sulfonic Acid	POLYMER SCIENCE A	2011, 53（6）：480－487	0.97	2011/1/5	Arzugul Muslim
19	聚阴离子掺杂 LiMnO2-yXy(X=BF4－，SiO3 2-，MoO4 2-，PO4 3-，BO3 3-) 材料的合成及其电化学性能	无机化学学报	2010,26(4):693-701	0.76	2010/8/21	粟智
20	单斜层状 LiMn0.97Al0.03O2-x(PO4)x 材料的合成及其电化学性能	高等学校化学学报	2010，02：247-252	0.58	2010/2/15	粟智

四、主要完成人情况

1.姓名：粟智

排名：第一

行政职务：化学化工学院党组副书记、院长

技术职称：教授

工作单位：新疆师范大学

完成单位：新疆师范大学

对本项目技术创造性贡献：

主持并完成国家级项目 1 项、高校重点项目 1 项。本人获得博士学位，培养硕士研究生 7 名，其中 2 名硕士论文获得新疆优秀硕士论文，发表相关学术论文 34 篇，其中 SCI 收录论文 20 篇（JCR 一区 6 篇，二区 6 篇，三区 3 篇，四区 5 篇），核心期刊 14 篇。在材料合成上，发明熔盐浸渍合成法、氧化还原软化学合成法;在材料设计上，利用掺杂理论发现掺杂低价阳离子能提高 LiMnO2 材料中锰的价态，抑制由于 Jahn-Teller 效应所引起结构畸变，掺杂不仅可以提高磷酸钒锂材料内部的导电性和能提高材料的离子导电性，而且材料与磷酸钒锂复合而且改善了磷酸钒锂多平台的缺点;在理论研究上提出的阴阳协同掺杂理论，为材料改性研究提出思路。

2.姓名：阿孜古丽·木尔赛力木

排名：第二

行政职务：无

工作单位：新疆师范大学

完成单位：新疆师范大学

对本项目技术创造性贡献：

主持相关的科研项目有国家自然科学青年基金“锂离子二次电池正极材料 LiMnBO3 的合成与导电聚合物复合改性研究”（21104063）。协助培养硕士研究生 2 名，发表相关学术论文 8 篇，其中 SCI 收录论文 6 篇，核心期刊 2 篇，其中 1 篇论文获得新疆第十四届自然科学优秀学术论文二等奖（排名第二）。提出了微波固相法合成 LiMnBO3 材料新方法，通过采用高温固相法制备不同比例的 LiMnxFe1-xBO3、LiMnxV1-xBO3 复合材料。研究发现 Fe、V 的加入提高了材料的导电性和结构稳定性，有效地改善了材料的电化学性能。

3.姓名：田华玲

排名：第三

行政职务：无

技术职称：实验师

工作单位：新疆师范大学

完成单位：新疆师范大学

对本项目的技术创造性贡献：

主持新疆自然科学基金青年项目 1 项，参加科研项目国家自然科学（地区）基金“锂离子电池正极材料 LiMnPO4 的合成及其电化学性能研究”（21051015），主要从事 LiMnTiO4 正极材料研究，采用微波固相法合成了碳包覆的锂离子电池正极材料 LiMnTiO4。研究发现 Ti4+的掺入使得 LiMnTiO4 材料中的 Mn3+ 在电化学过程中发生的 Jahn-Teller 效应得到有效抑制，发表论文 7 篇，其中核心期刊 1

篇，SCI 收录 1 篇。

4.姓名：米丽班·霍加艾合买提

排名：第四

行政职务：无

技术职称：副研究员

工作单位：新疆师范大学

完成单位：新疆师范大学

对本项目的技术创造性贡献：

主持国家自然科学（地区）基金 1 项，参与省部级科研项目 4 项，主要协助课题组从事课题经费管理和相关材料收集和整理，发表相关核心期刊论文 1 篇。

5.姓名：张艳慧

排名：第五

行政职务：无

技术职称：实验师

工作单位：新疆师范大学

完成单位：新疆师范大学

对本项目的技术创造性贡献：

主持新疆高校科研计划青年项目 1 项，协助课题组主持日常管理和实验室管理工作，合作发表论文 10 余篇。

五、完成人合作关系说明

完成人合作关系说明

项目主要完成人粟智主持的科研项目包括：国家自然科学（地区）基金“锂离子电池正极材料 $LiMnPO_4$ 的合成及其电化学性能研究”（21061015），新疆高校科研计划重点项目“新型锂离子电池正极材料 $LiMnPO_4$ 的合成及其电化学性能研究”（XJEDU2009I28），新疆师范大学博士科研启动基金“层状 $LiMnO_2$ 的合成及其电化学性能研究”（XJNUBS0807）等项目涉及的人员包括申重（项目获批时退休，未能参加课题研究）、朱惠忠（未参加课题研究）、李海军（课题组成员，在课题组从事本科毕业论文）。项目主要完成人阿孜古丽·木尔赛力木主持相关的科研项目“锂离子二次电池正极材料 $LiMnBO_3$ 的合成与导电聚合物复合改性研究”（21104063），项目研究期间协助粟智教授培养硕士研究生 2 名。项目参与者田华玲参加科研项目国家自然科学（地区）基金“锂离子电池正极材料 $LiMnPO_4$ 的合成及其电化学性能研究”（21051015），主要从事 $LiMnTiO_4$ 正极材料研究，协助课题组主持日常管理和实验室管理工作。项目参与者米丽班·霍加艾合买提，副研究员。主要协助课题组从事课题经费管理和相关材料收集和整理。项目参与者张艳慧主要协助课题组研究生日常管理和实验室管理工作。项目其他参与者情况如下：马婷，新疆师范大学化学化工学院 2012 级硕士研究生，指导教师粟智教授。主要参与国家自然科学青年基金“锂离子二次电池正极材料 $LiMnBO_3$ 的合成与导电聚合物复合改性研究”（21104063）项目的研究，其中 1 篇论文获得新疆第十四届自然科学优秀学术论文二等奖（排名第一），获得新疆维吾尔自治区 2017 年度优秀硕士论文。李珊珊，新疆师范大学化学化工学院 2012 级硕士研究生，指导教师粟智教授。主要参与国家自然科学（地区）基金“锂离子电池正极材料 $LiMnPO_4$ 的合成及其电化学性能研究”（21051015），新疆高校科研计划重点项目“新型锂离子电池正极材料 $LiMnPO_4$ 的合成及其电化学性能研究”（XJEDU2009I28）项目研究。贾娜尔·努尔苏里坦，新疆师范大学化学化工学院 2012 级硕士研究生，指导教师粟智教授。主要参与新疆师范大学博士科研启动基金“层状 $LiMnO_2$ 的合成及其电化学性能研究”（XJNUBS0807）。姚翔，新疆师范大学化学化工学院 2013 级硕士研究生，指导教师粟智教授。主要参与锰基相关材料制备与电化学性能研究，2017 年作为新疆师范大学后备师资前往华南理工大学攻读博士学位。李晓卉，新疆师范大学化学化工学院 2014 级硕士研究生，指导教师粟智教授。主要参与锰基相关材料制备与电化学性能研究，2018 年考入中国科学院新疆理化技术研究所攻读博士学位。王新宇，新疆师范大学化学化工学院 2014 级硕士研究生，指导教师粟智教授。主要参与国家自然科学（地区）基金“锂离子电池正极材料 $LiMnPO_4$ 的合成及其电化学性能研究”（21051015）和新疆高校科研计划重点项目“新型锂离子电池正极材料 $LiMnPO_4$ 的合成及其电化学性能研究”（XJEDU2009I28）项目后续研究工作，获得新疆维吾尔自治区 2017 年度优秀硕士论文。赵子鑫，新疆师范大学化学化工学院 2014 级硕士研究生，指导教师阿孜古丽·木尔赛力木教授，主要参与国家自然科学青年基金“锂离子二次电池正极材料 $LiMnBO_3$ 的合成与导电聚合物复合改性研究”（21104063）项目的研究。

六、知情同意证明

知情同意书

新疆师范大学化学化工学院粟智教授研究团队申报的 2020 年度新疆维吾尔自治区自然科学奖“**锰基硼离子电池正极材料的合成及电化学性能研究**”。申报成果获奖人员排列顺序为：粟智、阿孜古丽·木尔赛力木、田华玲、米丽班·霍加艾合买提、张艳慧。郑重承诺：

（1）同意成果被用在此次报奖。

（2）同意成果获奖人员排列顺序。

（3）该成果在此次报奖以前未使用过，同意以后也不再使用。

对未列入申报获奖人员的项目参与者、论文第一作者以及论文合作者知情同意，并且郑重承诺：

（1）同意成果被用在此次报奖。

（2）同意不作为报奖完成人。

（3）该成果在此次报奖以前未使用过，同意以后也不再使用。

未列入申报获奖人员的项目参与者、论文第一作者以及论文合作者人员名单：叶世海、申重、徐茂文、吐尔逊 巴克、刘丛、翁之望、亚合亚 吾守尔、哈力木拉提、呼德拉提 阿拉斯、迪丽努尔 马力克、王益民、卢志伟、刘学军、王吉祥、蒋小康、朱惠忠、潘会、杜为军、言天英、高学平、阿布都热西提 阿不都克木、胡铁、吐尔逊 阿布都热依木、王英波、司原昌、丁娟、张钰、李海军、马婷、李珊珊、贾娜尔 努尔苏里坦、姚翔、李晓卉、王新宇、赵子鑫、石铁、颜叶超、尼加提 伊力、姚东东、申洋文（已故）、王永龙（已故）

2020 年 7 月 21 日

附：知情和同意人员签名：

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]