

2020 年度高等学校科学研究优秀成果奖（科学技术）提名公示信息——自然奖

项目名称	钠离子电池关键电极材料与反应机制
提名单位	南开大学
项目简介	该项目属于无机固态化学、能源化学、电化学交叉学科领域。 现代社会快速发展对电化学储能的需求不断增加，锂离子电池已实现产业化，但还存在资源短缺、安全隐患等问题。钠离子电池因钠资源丰富、分布广泛、价格低廉、安全可靠等优势，被认为是具有潜力的下一代新型电化学储能技术。然而，钠离子半径较大，导致其传输扩散速率慢，电极材料反应活性低，造成电极极化大和可逆容量低、倍率性能欠缺和循环寿命不足。针对上述科学难题，项目提出了钠离子电池中关键电极材料的微纳结构/核壳结构设计原则以及电压诱导下电化学反应机制的调控方法，构筑了具有超快钠离子输运能力的金属硫族化合物负极和聚阴离子型正极以及基于无机-有机杂化钠盐的对称钠离子电池，为发展高性能钠离子电池电极材料及全电池提供了重要理论和实验支撑。项目的主要科学发现为： 1. 提出了在电化学反应精准调控下的几种长寿命金属硫族化合物负极材料。针对金属硫族化合物在电化学氧化还原过程中体积变化剧烈、极化严重、中间产物与碳酸酯类电解液存在副反应的难题，通过微纳结构设计，有效提升钠离子传输扩散速率；匹配醚类电解液，大幅降低离子扩散势垒；通过电压窗口调节储钠反应类型，提高钠离子脱嵌过程中的结构稳定性，构筑了具有高稳定性和超快钠离子输运能力的廉价负极材料。 2. 提出了基于纳米核壳结构的快充正极材料。针对钠离子在电极材料体相中运输能力差而导致的动力学缓慢问题，提出功能化碳包覆的纳米核壳结构设计，调控材料尺寸和碳包覆层厚度，优化孔隙率、结晶度，构筑离子扩散速率快、结构稳定的纳米复合电极，实现钠离子电池正极材料的快速充放和稳定循环。 3. 提出了“无机-有机杂化”策略构筑对称钠离子全电池。针对无机材料比容量不足和有机电极材料易溶于有机电解液的难题，通过无机-有机杂化策略，将弱极性有机分子成盐转变成强极性离子化合物，提升电化学反应稳定性。构筑首例基于无机-有机杂化钠盐材料的“摇椅式”对称钠离子电池，并揭示正极 $\text{Na}_4\text{C}_8\text{H}_2\text{O}_6 \leftrightarrow \text{Na}_2\text{C}_8\text{H}_2\text{O}_6 + 2\text{Na}^+ + 2\text{e}^-$ 和负极 $\text{Na}_4\text{C}_8\text{H}_2\text{O}_6 + 2\text{Na}^+ + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Na}_6\text{C}_8\text{H}_2\text{O}_6$ 的可逆脱嵌钠反应机制。 项目共发表论文 61 篇，获授权中国发明专利 6 项，其中 5 篇代表性论文发表在 Angew. Chem. Int. Ed. (2 篇)、Energy Environ. Sci.、Adv. Mater.、J. Mater. Chem. A 上，全部入选 ESI 高被引论文，他引 1562 次，单篇最高他引 406 次，在国内外电池相关研究领域产生了重要影响。项目培育教授/研究员 2 名，当选中科院院士 1 名，获国家杰出青年科学基金资助 1 名，入选国家“万人计划”科技创新领军人才 1 名、中国科协“青年人才托举工程”人才 3 名。
主要完成人情况	排名 1. 陈军，教授，工作单位：南开大学，完成单位：南开大学。主要贡献：提出项目的主要学术思路，组织项目实施。三个发现点即提出了在电化学反应精准调控下的几种长寿命金属硫族化合物负极材料、提出了基于纳米核壳结构的快充正极材料、提出了“无机-有机杂化”策略构筑对称钠离子全电池的主要贡献人。为五篇代表性论文的通讯作者。 排名 2. 张凯，研究员，工作单位：南开大学，完成单位：南开大学。主要贡献：金属硫族化合物的设计合成、材料表征与电化学测试，提出选取高界面稳定性的醚类电解液，减少非导电性固体电解液膜（SEI 膜）的形成，实现电极材料的快充快放。另外，探索了转化反应与插嵌反应的电压关联规律，提出对电极反应进行精准调控的方法。为代表性论文 3 的第一作者，代表性论文 1、2、5 的合著者。 排名 3. 陶占良，教授，工作单位：南开大学，完成单位：南开大学。主要贡献：制定钠离子电池负极材料的设计方案和技术路线，协调其他完成人顺利完成本项目，提出通过电压窗口调控策略对电极反应进行精准调控的方法，提高了中间产物结构稳定性与输送钠离子能力。为代表性论文 3 的共同通讯作者，代表性论文 2 的合著者。

排名 4. 程方益, 研究员, 工作单位: 南开大学, 完成单位: 南开大学。主要贡献: 协调其他完成人顺利完成本项目, 提出功能化碳包覆的核壳结构设计, 通过调控材料尺寸、孔隙率和结晶度等, 提升了复合电极材料储钠性能。为代表性论文 1、2、5 的合著者。 排名 5. 钲喆, 技术职称: 无, 工作单位: 澳大利亚 Queensland 大学, 完成单位: 南开大学。主要贡献: 通过构筑微纳结构, 优化电解液, 调节电压窗口, 获得了高功率密度、长寿命的钠离子电池负极材料。此外, 将能斯特方程与法拉第快速电荷转移引入电池体系, 为解释优异的电池性能提出了理论依据。为代表性论文 1、2 的第一作者, 代表性论文 3-5 的合著者。 排名 6. 王诗文, 副教授, 工作单位: 郑州轻工业大学, 完成单位: 南开大学。主要贡献: 设计、合成钠离子电池用无机-有机杂化电极材料一维纳米带状四钠盐, 通过“无机-有机杂化”策略, 实现优异电化学性能, 并且构筑了首例基于无机-有机杂化盐的对称“摇椅式”钠离子电池。为代表性论文 4 的第一作者。 排名 7. 段文超, 公务员, 工作单位: 湖南省发展和改革委员会, 完成单位: 南开大学。主要贡献: 从事钠离子电池正极材料相关研究工作, 开创了溶胶凝胶法制备均匀碳包覆的纳米核壳结构复合电极材料, 并揭示了材料的尺寸、碳包覆层的厚度、结晶度、孔隙率等对复合电极性能的影响规律。为代表性论文 5 的第一作者。 排名 8. 朱智强, 教授, 工作单位: 湖南大学, 完成单位: 南开大学。主要贡献: 从事原位表征技术相关研究工作, 建立原位电化学表征方法揭示电极材料的储钠机制, 确定材料结构与电化学性能的构效关系。为代表性论文 1、4、5 的合著者。	
主要完成单位	南开大学
代表性论文 (专著) 目录	
序号	论文 (专著) 名称/刊名/作者
1	Pyrite FeS ₂ for high-rate and long-life rechargeable sodium batteries, ENERGY & ENVIRONMENTAL SCIENCE, Hu Zhe, Zhu Zhiqiang, Cheng Fangyi, Zhang Kai, Wang Jianbin, Chen Chengcheng, Chen Jun*.
2	MoS ₂ Nanoflowers with Expanded Interlayers as High-Performance Anodes for Sodium-Ion Batteries, ANGEWANDTE CHEMIE-INTERNATIONAL EDITION, Hu Zhe, Wang Lixiu, Zhang Kai, Wang Jianbin, Cheng Fangyi, Tao Zhanliang, Chen Jun*.
3	FeSe ₂ Microspheres as a High-Performance Anode Material for Na-Ion Batteries, ADVANCED MATERIALS, Zhang Kai, Hu Zhe, Liu Xue, Tao Zhanliang*, Chen Jun*.
4	All Organic Sodium-Ion Batteries with Na ₄ C ₈ H ₂ O ₆ , ANGEWANDTE CHEMIE-INTERNATIONAL EDITION, Wang Shiwen, Wang Lijiang, Zhu Zhiqiang, Hu Zhe, Zhao Qing, Chen Jun*.
5	Na ₃ V ₂ (PO ₄) ₃ @C core-shell nanocomposites for rechargeable sodium-ion batteries, JOURNAL OF MATERIALS CHEMISTRY A, Duan Wenchao, Zhu Zhiqiang, Li Hao, Hu Zhe, Zhang Kai, Cheng Fangyi, Chen Jun*.