

推荐国家自然科学奖项目公示

项目名称	一维储能材料的结构性能调控及原位作用机制
推荐单位	教育部
推荐单位意见： 我单位认真审阅了该项目推荐书及附件材料，确认全部材料真实有效，相关栏目均符合国家科学技术奖励工作办公室的填写要求。 该项目针对储能材料领域存在的容量衰减快、能量密度和功率密度难以兼顾等国际共性关键难题开展了系统研究，在一维储能材料的结构性能调控、原位作用机制等方面取得了一系列创新性成果：揭示了电导率降低、结构劣化导致电化学储能器件容量衰减的机制。发现化学预嵌入、原位包覆新方法可优化材料能带结构，有效提高电导率，大幅改善电极材料的循环稳定性。发现构筑新的分级结构可抑制自团聚，有效抑制结构劣化。提出了分级异质构筑、超长分级构筑、分级介孔构筑、自缓冲纳米杂化构筑等 4 种结构与性能优化方法。基于上述发现点，制备了多种高性能一维纳米储能材料。对推进国际一维储能材料研究与应用化进程、促进我国一维储能材料的自主发展具有重要作用。 该项目 8 篇代表性论文包括 <i>Nat. Commun.</i> 1 篇， <i>Adv. Mater.</i> 2 篇， <i>PNAS</i> 1 篇， <i>J. Am. Chem. Soc.</i> 1 篇， <i>Nano Lett.</i> 3 篇，他引 1155 次，单篇最高 SCI 他引 348 次，5 篇入选 ESI 高被引论文。项目组受邀发表 <i>Chem. Rev.</i> 封面综述论文 1 篇、 <i>Adv. Mater.</i> 综述 3 篇，还被 <i>Nature</i> 邀请撰写综述论文。项目成果被国际锂电池先驱 M. Whittingham 教授等国际著名学者正面引用。项目部分成果获 2014 年湖北省自然科学一等奖。该项目培养了国家杰青 1 人、长江学者 1 人、万人计划领军人才 1 人。 对照国家自然科学奖授奖条件，推荐该项目申报 2017 年度国家自然科学奖二等奖。	

项目简介:

该项目属于**材料科学领域**。电化学储能材料与器件是属于国家中长期科技发展纲要（2006-2020）中确定的**重点领域**“低耗能源与新能源汽车”中的**重要研究方向**。容量衰减快、能量密度和功率密度难以兼顾等是储能材料与器件领域存在的**共性关键难题**，而高性能纳米储能器件被认为是解决这些国际难题的有效途径。一维纳米材料因**快速的轴向电子传输和径向离子扩散、具有可沿轴向集成金属接触电极**等特性使其在原位表征、提升材料电导率与结构稳定性等方面具有独特优势，是目前研究的前沿和热点。该项目围绕一维储能材料的**结构性能调控及原位作用机制**，开展了系统深入的研究工作，主要科学发现如下：

(1) 揭示了**电导率降低、结构劣化导致电化学储能器件容量衰减的机制**，构建了单根纳米线电极，原位检测充放电过程中电极的电输运性能，为解决储能材料容量衰减等问题奠定了科学基础。

(2) 发现**化学预嵌入、原位包覆新方法**可优化材料能带结构，有效**提高电极材料电导率**，大幅改善电极材料的循环稳定性。提出了二次水热预锂化、黄瓜状同轴纳米线构筑、半中空同轴构筑等方法。锂化后纳米线单次容量衰减率降低至预锂化前的 16%。

(3) 发现**构筑新的分级结构**可抑制自团聚，增加活性位点，降低材料界面阻抗，**有效抑制结构劣化**。提出了分级异质构筑、超长分级构筑、分级介孔构筑、自缓冲纳米杂化构筑等 4 种结构与性能优化方法，超长分级结构纳米线容量可达到常规纳米棒容量 2 倍以上，分级异质结构纳米线的容量保持率提高了 25%。

该项目揭示了容量衰减与电导率降低、结构劣化的本征规律。发现多种提升电极材料电导率与结构稳定性的方法与机制。8 篇代表性论文影响因子**全部大于 9**，平均影响因子为 **14.13**，其中包括 *Nat. Commun.* 1 篇，*Adv. Mater.* 2 篇，*PNAS* 1 篇，*J. Am. Chem. Soc.* 1 篇，*Nano Lett.* 3 篇，被国际著名期刊 *Chem. Rev.* 等 SCI 他引 1155 次，5 篇入选 **ESI 高被引论文**。单篇最高 SCI 他引 **348** 次，被国际锂电池先驱 **M. Whittingham 教授** 等多位本领域国际著名学者正面引用和高度评价。在包括美国 MRS Meeting 在内的国际会议做特邀报告 **20** 余次。因该项目成果，项目组应 *Chem. Rev.* (IF=37.369) 邀请撰写封面专题综述，**被选为 ESI 前 0.1% 热点论文**；还应邀发表 *Adv. Mater.* 综述 3 篇，被 *Nature* 邀请撰写综述论文；主办 *Nature* 能源材料国际会议等重要学术会议；第一完成人麦立强获 2014 年**国家杰出青年基金资助**，入选**国家万人计划科技领军人才、国家百千万人才工程**，荣获**中国青年科技奖、光华工程科技奖青年奖**。项目部分成果获得**2014 年湖北省自然科学一等奖**。该项目培养了**国家杰青 1 人、长江学者 1 人、万人计划领军人才 1 人**。根据该项目研究成果，已经建成了**单次百公斤级高性能钒系纳米线电极材料及动力电池生产线**，钒系动力电池已通过国家汽车质量监督检验中心的强制检测，并进行装车运行，安全运行超过 **5000** 公里。

客观评价:

发现点 1 代表性论文 1 发表在 *Nano Lett.* **10 (2010) 4272**。在该论文发表后, 美国桑迪亚国家实验室 J. Y. Huang 研究组通过高分辨透射电镜更为直接地观测到锂离子嵌入单根 SnO₂ 纳米线后无定型化结构的形成。Huang 研究组的这一发现与该项目组在单根纳米线全固态电化学器件上采用 Raman 技术观测到纳米线形成无定型化结构的结果相一致, Huang 研究组的结果发表于 *Science* **330 (2010) 1515**, 此外他们还在 *Nano Lett.* **11 (2011) 4535** 上评价说“纳米线电极充放电过程的实时观察可从纳米层次检测反应机理, 指导开发高功率密度、能量密度和长寿命的新一代锂离子电池”。*Nano Lett.* 副主编、美国斯坦福大学 Y. Cui 教授在 *Nano Lett.* **12 (2012) 904** 上评价说: “我们的实验结果与 Mai 的原位 Raman 光谱研究结果是一致的, 其表明了锂化后晶态硅失去有序度, 成为介稳态无定型 Li_xSi 合金”。洪堡奖章获得者、美国莱斯大学 P. M. Ajayan 教授在 *Nano Lett.* **11(2011) 3329** 中评价说: “在单根纳米线内检测锂离子的嵌入是在纳米尺度研究锂离子电化学的有力工具”。“千禧科技奖”获得者、瑞士洛桑联邦理工学院 M.Grätzel 教授等在 *Chem. Soc. Rev.* **41 (2012) 7909** 评价说: “在高的倍率下硅电极容量衰减是由于锂离子电导率下降和电极界面传质变慢导致的”。代表性论文 1 发表后还被德国 Nanowerk 网站以“单根纳米线为纳米电池的检测诊断提供了独特的工具”为题进行 Spotlight 报道, 并指出: “Mai 等设计的第一个单根纳米线全固态电化学器件是用来检测电极容量衰减内在机制和本征规律的独特多功能平台...”。还被 Nature 出版集团的亚洲材料网站以“Energy materials: Honey I shrunk the battery”为题进行 Highlight 报道, 以“单根纳米线为电极的锂离子电池对容量衰减机理提供了新的理解”来评价该项目的工作。

发现点 2 代表性论文 2 发表在 *Adv. Mater.* **19 (2007) 3712**, 已被他引 214 次, 并被选为 ESI 高被引论文。国际锂电先驱 M. S. Whittingham 教授在 *J. Mater. Chem.* **19 (2009) 2526** 专题评论性文章中详细引用了该项目组锂化改善纳米带电活性的研究结果, 指出该项目组“通过 LiCl 对纳米带预锂化提高了循环稳定性”。美国斯坦福大学 Y. Cui 教授在 *Nano Lett.* **10 (2010) 3852** 引用这一成果, 指出“过渡金属氧化物化学锂化在没有明显破坏氧化物形貌结构下提高锂离子电池性能”。代表性论文 3 发表在 *Nano Lett.* **13 (2013) 740**, 被选为 ESI 高被引论文。加拿大皇家科学院院士、加拿大最高国家科技奖“E.W.R. Steacie Memorial Fellowship”获得者 Z. W. Chen 教授在 *Nano Lett.* **13 (2013) 5467** 中四次引用了该工作, 并评论本篇工作: “Mai 等近期报道了一种黄瓜状的 V₂O₅/PEDOT/MnO₂ 纳米线正极材料, 该材料显示出了高的储锂容量和增强的电化学循环稳定性。”代表性论文 4 发表在 *J. Am. Chem. Soc.* **135 (2013) 18176**。“汤森路透”全球“高被引科学家”、美国莱斯大学 J. M. Tour 教授在 *ACS Appl. Mater. Inter.* **6 (2014) 9590** 引用该文, 指出“石墨烯半中空卷抑制活性材料在充放电过程中的体积膨胀...”。中国科学院兰州化学物理研究所 X. B. Yan 研究员在 *ACS Appl. Mater. Inter.* **6(2014) 9890** 中四次引用, 指出该项目组“目前唯一成功制备石墨烯半中空卷包裹纳米材料...显著提高了活性材料的电化学性能”。澳大利亚技术科学和工程科学院院士 S. X. Dou 教授在 *Adv. Funct. Mater.* **26 (2016) 7745** 中引述, “目前只有一项工作成功合成了用于锂离子电池的石墨烯卷包裹过渡金属氧化物材料。Mai 课题组报道了利用 V₃O₇ 纳米线作为模

板制备石墨烯卷包覆 V_3O_7 纳米线材料...得益于石墨烯卷的几何限制作用,这种一维复合材料可以充分减少 V_3O_7 纳米线的体积膨胀。”

发现点 3 代表性论文 5 发表于 *Nature Commun.* **2 (2011) 381**, SCI 他引 339 次,并被该刊选为**特色(Feature)论文**,且年度下载阅读量排名第三。新加坡南洋理工大学 **J. M. Lee** 教授在 *Nano Energy* **2 (2013) 1186** 评论:“Mai 等...结果令人振奋:比容量达到了 187.1 F/g,循环性能优异”。*Nanotechnology* 编委、新加坡南洋理工大学 **H. J. Fan** 教授在 *ACS Nano* **6 (2012) 5531** 引用并借鉴了该项目组提出的生长机理。美国工程院院士、*Polym. Rev.* 副主编、美国斯坦福大学 **Z. N. Bao** 教授在 *PNAS* **109 (2012) 9287** 引用代表性论文 5:“纳米级相互连通的导电框架和孔隙可提供更有效的表面积并促进电子和离子传输。”同时,还得到**长江学者、国家杰青** **Y. H. Huang** 教授在 *Chem. Soc. Rev.* **44 (2015) 2376** 大篇幅引用,肯定了不同组份之间的协同作用。

代表性论文 6 发表在 *Nano Lett.* **10 (2010) 4750**, 他引 247 次,被选为 **ESI 高被引论文**。美国科学院院士 **C. M. Lieber** 教授在专著 *Nanowires: Building Blocks for Nanoscience and Nanotechnology* 中大篇幅引用该论文,并选用超长分级纳米线的构筑原理图进行引用。德国马尔堡大学 **J. Wendorff** 教授在 *Prog. Polym. Sci.* **38 (2013) 963** 评论:“仅有少数工作报道了静电纺丝纳米纤维在锂离子电池正极材料中的应用”。*Solid State Ionics* 主编、德国马普固体研究所所长 **J. Maier** 教授在 *Adv. Energy. Mater.* **3 (2013) 49** 指出其所制备的“ $TiNb_2O_7$ 纳米珍珠链”与该项目报道 V_2O_5 分级纳米线有类似结构。全球顶尖百名材料学家、*J Am. Chem. Soc.* 副主编、美国科学院院士、加州大学伯克利分校 **P. D. Yang** 教授在 *Adv. Mater.* **26 (2014) 2137** 综述文章中评论说:“这种几何形貌相比于纳米短棒更能防止团聚的发生...”。超分子结构与材料国家重点实验室主任、国家杰青、长江学者 **B. Yang** 教授在 *Chem. Soc. Rev.* **41 (2012) 6066** 指出该项目“通过静电纺丝的方法制备了超长分级结构纳米线...循环性能更好...”。**代表性论文 7** 发表于 *PNAS* **109 (2012) 19569**, 被选为 **ESI 高被引论文**。“汤森路透”全球“高被引科学家”**Z. P. Shao** 教授等在 *Chem. Rev.* **115 (2015) 9869** 四次引用代表性论文 7,评价了 $La_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{2.91}$ 分级介孔纳米线性能提升的主要原因是由于**大比表面积、堆积介孔结构、钙钛矿材料中存在氧缺位、分级纳米线可有效防止自团聚**。中国科学院大连化学物理研究所催化基础国家重点实验室主任、**国家杰青** **W. J. Shen** 教授在 *Chem. Soc. Rev.* **43 (2014) 1543** 引用代表性论文 7,选用该项目**镧锆钴氧介孔纳米线 SEM 和 TEM 图片**作为钙钛矿型纳米棒结构的最新进展进行评述。**代表性论文 8** 发表在 *Adv. Mater.* **25 (2013) 2969**, 南洋理工大学 **Q. Y. Yan** 教授在 *Nanoscale* **7 (2015) 14595** 中大篇幅引用代表性论文 8,指出“Mai 和他的合作者...合成纳米卷自缓冲混合纳米结构 VO_2 材料,这种独特的结构促进了应力的释放,有效容纳了锂化过程中的体积膨胀。”

代表性论文专著目录:

1. Single nanowire electrochemical devices/ Nano Letters/ Mai Liqiang; Dong Yajie; Xu Lin; Han Chunhua/影响因子:13.779/2010 年 10 卷 4273 页/2010-09-10/SCI 他引 53 次
2. Lithiated MoO₃ nanobelts with greatly improved performance for lithium batteries/ Advanced Materials/ Mai Liqiang; Hu Bin; Chen Wen; Qi Yanyuan; Lao Changshi; Yang Rusen; Dai Ying; Wang Zhong Lin/ 影响因子:18.96/2007 年 19 卷 3712 页/2007-11-05/SCI 他引 214 次
3. Cucumber-like V₂O₅/poly(3,4-ethylenedioxythiophene)&MnO₂ nanowires with enhanced electrochemical cyclability/ Nano Letters/ Mai Liqiang; Dong Fei; Xu Xu; Luo Yanzhu; An Qinyou; Zhao Yunlong; Pan Jie; Yang Jingnan/影响因子: 13.779/2013 年 13 卷 740 页 /2013-01-11/SCI 他引 77 次
4. Nanowire templated semihollow bicontinuous graphene scrolls: designed construction, mechanism, and enhanced energy storage performance/Journal of American Chemical Society/ Yan Mengyu; Wang Fengchao; Han Chunhua; Ma Xinyu; Xu Xu; An Qinyou; Xu Lin; Niu Chaojiang; Zhao Yunlong; Tian Xiacong; Hu Ping; Wu Hengan; Mai Liqiang/影响因子:13.038/2013 年 135 卷 18176 页/2013-11-12/SCI 他引 45 次
5. Hierarchical MnMoO₄/CoMoO₄ heterostructured nanowires with enhanced supercapacitor performance/Nature Communications/Mai Liqiang; Yang Fan; Zhao Yunlong; Xu Xu; Xu Lin; Luo Yanzhu/影响因子:11.329/2011 年 2 卷 381 页/2011-07-05/SCI 他引 348 次
6. Electrospun ultralong hierarchical vanadium oxide nanowires with high performance for lithium ion batteries/ Nano Letters/ Mai Liqiang; Xu Lin; Han Chunhua; Xu Xu; Luo Yanzhu; Zhao Shiyong; Zhao Yunlong/影响因子:13.779/2010 年 10 卷 4750 页/ 2010-10-18/SCI 他引 256 次
7. Hierarchical mesoporous perovskite La_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{2.91} nanowires with ultrahigh capacity for Li-air batteries/ Proceedings of the National Academy of Sciences/ Zhao Yunlong; Xu Lin; Mai Liqiang; Han Chunhua; An Qinyou; Xu Xu; Liu Xue; Zhang Qingjie/影响因子/ 2012 年 109 卷 19569 页/2012-11-27/SCI 他引 117 次
8. Nanoscroll buffered hybrid nanostructural VO₂(B) cathodes for high-Rate and long-life lithium storage /Advanced Materials/Mai Liqiang; Wei Qiulong; An Qinyou; Tian Xiacong; Zhao Yunlong; Xu Xu; Xu Lin; Chang Liang; Zhang Qingjie/影响因子:18.96/2013 年 25 卷 2969 页/2013-03-21/SCI 他引 45 次

主要完成人情况:

1. 麦立强, 排名 1, 执行院长, 教授, 工作单位: 武汉理工大学, 完成单位: 武汉理工大学, 主要学术思想提出与总体研究方案制定者, 对《重要科学发现》所有发现点有突出贡献。设计组装了单根纳米线全固态电化学检测平台, 对电池容量衰减机制提出新见解; 发现了新的化学预嵌入和原位包覆方法, 构筑多种新的分级结构, 有效提高一维储能材料性能; 发展了一维储能材料应用技术。是 8 篇代表性论文中 1、2、3、5、6、8 的第一作者, 同时是代表性论文 1、3、4、5、6、7、8 的通讯作者。
2. 陈文, 排名 2, 副校长, 教授, 工作单位: 武汉理工大学, 完成单位: 武汉理工大学, 参与 MoO_3 预锂化优化策略的提出, 发现了二次水热预锂化可优化能带结构, 提高材料电导率。是《重要科学发现》中的发现点 2 的主要贡献者。是 8 篇代表性论文中 2 的通讯作者。
3. 赵云龙, 排名 3, 行政职位无, 技术职称无, 工作单位: 武汉理工大学, 完成单位: 武汉理工大学, 构筑了分级介孔镧锆钴氧纳米线, 发现分级介孔纳米线可容纳锂空气电池放电产物, 保持氧气通道畅通。参与提出、分析了其他多种分级结构、复杂同轴纳米线等多种优化策略。是《重要科学发现》中发现点 2、发现点 3 的贡献者, 是 8 篇代表性论文中 7 的第一作者, 同时是代表性论文 3、4、5、6、8 的作者。
4. 韩春华, 排名 4, 行政职位无, 高级实验师, 工作单位: 武汉理工大学, 完成单位: 武汉理工大学, 参与设计组装了单根纳米线锂离子电池。通过静电纺丝法构筑钒氧化物分级纳米线, 分析了分级结构改善材料电化学性能的机理。是《重要科学发现》中的发现点 1-3 的贡献者, 是 8 篇代表性论文中 4 的通讯作者, 同时是 1、6、7 的作者。
5. 徐林, 排名 5, 行政职位无, 技术职称无, 工作单位: 武汉理工大学, 完成单位: 武汉理工大学, 参与组装了单根纳米线全固态电化学检测平台。通过静电纺丝法设计并优化了 V_2O_5 纳米线的结构, 获得了由纳米短棒组成的超长钒氧化物纳米线。是《重要科学发现》中的发现点 1、发现点 3 的贡献者。是 8 篇代表性论文中 1、6、7 的第二作者, 同时是代表性论文 5、8 的作者。

完成人合作关系说明：

自 2004 年 1 月 1 日该项目立项，武汉理工大学各完成人麦立强、陈文、赵云龙、韩春华、徐林围绕项目内容开展了一维储能材料探索研究，具体分工与合作关系如下：

第一完成人麦立强（武汉理工大学）是主要学术思想提出与总体研究方案制定者，对《重要科学发现》中所有发现点有突出贡献。设计组装了单根纳米线全固态电化学检测平台，对电池容量衰减机制提出新见解；发现了新的化学预嵌入和原位包覆方法，构筑多种新的分级结构，有效提高一维储能材料性能；发展了一维储能材料应用技术。是 8 篇代表性论文中 1、2、3、5、6、8 的第一作者，同时是代表性论文 1、3、4、5、6、7、8 的通讯作者。

第二完成人陈文（武汉理工大学）负责一维材料在储能领域的应用基础研究，探索一维储能材料电化学性能的优化策略与机制，参与 MoO_3 预锂化优化策略的提出，发现了二次水热预锂化可优化能带结构，提高材料电导率。是《重要科学发现》中的发现点 2 的主要贡献者。是 8 篇代表性论文中 2 的通讯作者。。

第三完成人赵云龙（武汉理工大学）2008 年 9 月考入武汉理工大学，2009 年 3 月在第一完成人麦立强（武汉理工大学）指导下进行该项目研究，2012 年 9 月师从第一完成人麦立强攻读博士学位研究生。构筑了分级介孔镧锆钴氧纳米线，发现分级介孔纳米线可容纳锂空气电池放电产物，保持氧气通道畅通。参与提出、分析了其他多种分级结构、复杂同轴纳米线等多种优化策略。是《重要科学发现》中发现点 2、发现点 3 的贡献者，是 8 篇代表性论文中 7 的第一作者，同时是代表性论文 3、4、5、6、8 的作者

第四完成人韩春华（武汉理工大学）2004 年 1 月起进行该项目研究，2008 年 9 月加入第一完成人麦立强课题组攻读博士学位。参与设计组装了单根纳米线锂离子电池。通过静电纺丝法构筑钒氧化物分级纳米线，分析了分级结构改善材料电化学性能的机理。是《重要科学发现》中的发现点 1-3 的贡献者，是 8 篇代表性论文中 4 的通讯作者，同时是 1、6、7 的作者。

第五完成人徐林（武汉理工大学）2004 年 9 月考入武汉理工大学，2005 年 1 月在第一完成人麦立强（武汉理工大学）指导下进行该项目研究，2008 年 9 月师从第一完成人麦立强攻读硕士、博士学位研究生。参与组装了单根纳米线全固态电化学检测平台。通过静电纺丝法设计并优化了 V_2O_5 纳米线的结构，获得了由纳米短棒组成的超长钒氧化物纳米线。是《重要科学发现》中的发现点 1、发现点 3 的贡献者。是 8 篇代表性论文中 1、6、7 的第二作者，同时是代表性论文 5、8 的作者。

项目第一完成人为第三和第五完成人的博士生导师，为第四完成人的博士生合作指导教师。项目第二完成人为第一完成人的博士生导师。在五位完成人的合作下，取得了良好的研究成果，极大促进了一维储能材料的应用与发展。

知情同意证明：

代表性论文 1 的共同通讯作者董亚杰教授对该项目采用该论文知情同意；

代表性论文 2 的共同通讯作者王中林教授对该项目采用该论文知情同意；

代表性论文 8 的第一作者晏梦雨博士对该项目采用该论文知情同意。

代表性论文 8 的共同通讯作者吴恒安教授对该项目采用该论文知情同意。