

项目名称：自成形纳米多孔铜的设计、可控制备及在锂电池中的应用基础研究

提名单位意见：

新型纳米金属材料及宏量制备技术是《“十三五”国家科技创新规划》和《“十三五”国家战略性新兴产业发展规划》中明确优先发展的新材料与新技术。纳米多孔金属材料作为新型纳米金属材料家族中的重要成员，在石油化工、能源环保等诸多领域都展现出广阔的应用前景，被认为是上述工业实现技术突破不可缺少的关键材料。该项目团队是国内最早开展纳米多孔金属材料研究的科研团队之一，历时八年系统研究了自成形纳米多孔铜的设计、制备方法、结构调控、影响因素、关键技术、成形原理及其在锂电池中的创新应用，取得了一系列突出成果：发展了多种均一和特殊结构纳米多孔铜的化学/电化学宏量制备方法，首次提出了一种纳米多孔 Cu/AlCu 复合材料的形成机制，认识了均相和多相体系中多孔产物形成的腐蚀与钝化行为，首次揭示了相构成与比例是多孔结构形成的决定性因素，阐明了孔结构演化过程与形成机理，并将其首次应用于锂离子电池，改善了高理论容量活性材料的电化学性能，开创了纳米多孔金属的一个全新应用领域，得到了国内外同行的广泛关注，共发表学术论文 62 篇，其中 SCI 检索 45 篇，总引用超过 500 次，并申报国家发明专利 10 项，授权 4 项。相关成果先后荣获 2013 年度四川省百篇优秀博士学位论文奖，2014 年度香江学者奖和 2016 年度成都市自然科学奖。该项目成果不仅丰富了纳米科学与多孔金属材料制备的相关基础理论，具有重要的理论价值，而且为新型三维纳米结构电极体系的建立与应用发展做出了重要贡献。

提名该项目为四川省科技进步奖。

项目简介：

新型纳米金属材料及宏量制备技术是《“十三五”国家科技创新规划》和《“十三五”国家战略性新兴产业发展规划》中明确优先发展的新材料与新技术。纳米多孔金属材料作为新型纳米金属材料家族中的重要成员，在冶金机械、石油化工、能源环保、国防军工、核技术和生物制药等诸多重要领域都展现出广阔的应用前景，被认为是 21 世纪上述工业实现技术突破不可缺少的关键材料。

本项目团队是国内最早系统开展纳米多孔金属材料研究的科研团队之一，历时八年系统研究了自成形纳米多孔铜的设计、制备方法、结构调控、影响因素、关键技术、成形原理及其在锂电池中的创新应用，取得了一系列突出成果：发展了多种均一和特殊结构纳米多孔铜的化学/电化学宏量制备方法，首次提出了一种纳米多孔 Cu/AlCu 复合材料的形成机制，认识了均相和多相体系中多孔产物形成的腐蚀与钝化行为，首次揭示了相构成与比例是多孔结构形成的决定性因素，阐明了孔结构演化过程与形成机理，并将其首次应用于锂离子电池，改善了高理论容量活性材料的电化学性能，开创了纳米多孔金属的一个全新应用领域，在国内外知名刊物上发表高水平学术论文 62 篇，其中 SCI 检索 45 篇，总引用超过 500 次，并申报国家发明专利 10 项，授权 4 项。

2010 年，完成人在加拿大召开的国际电化学会议上首次公布将纳米多孔铜应用于锂电池的可喜成果，开创了纳米多孔金属的一个全新应用领域，得到了国内外同行的广泛关注，研究成果多次被 Mater. Today 等本学科顶级刊物正面评价和引用（他引 37 次）；2011 年，完成人发表在 Corros. Sci. (IF=5.2) 上的研究论文首次揭示了相构成与比例是多孔结构形成的决定性因素，引起了国内外同行的广泛关注（他引 25 次），被国际著名出版集团 Elsevier 统计为 2013 年度本领域下载量最高的研究工作并在 Corros. Sci. 官网主页亮点报道；2011/2015

年，完成人发表在 *Micropor. Mesopor. Mater.* (IF=3.6) 和 *Corros. Sci.* (IF=5.2) 上的研究工作首次通过对去合金化过程中的腐蚀和扩散动力学进行单独调控，分别发展了一种梯度孔结构和一种分级孔结构纳米多孔铜的一步宏量制备方法（其他引 61 次）；2012 年，完成人发表在 *Corros. Sci.* (IF=5.2) 上的研究工作首次通过对去合金化过程中的腐蚀和扩散动力学进行协同调控，发展了一种纳米多孔化合物以及不同结构纳米多孔金属的连续宏量制备方法（他引 26 次）；2013 年，第一完成人关于纳米多孔铜可控制备及在锂电池中应用的博士学位论文荣获四川省百篇优秀博士学位论文奖；2014 年，第一完成人被国际综述刊物 *CorrRev* 主编特邀撰写本团队近 5 年对该领域持续贡献的综述文章，获得了国际同行的高度评价；同年，第一完成人入选全国百名优秀博士后，研究成果在中国博士后科学基金会官网主页专题报道；2015 年，完成人关于纳米多孔金属可控制备及在先进器件中创新应用的研究成果荣获香江学者奖（国际学术奖）；2017 年，完成人关于自成形纳米多孔铜的设计、可控制备及在锂电池中应用基础研究的系列成果荣获成都市自然科学奖（不设等级）。

综上，本项目研究成果不仅丰富了纳米科学与多孔金属材料制备的相关基础理论，具有重要的理论价值，而且为新型三维纳米结构电极体系的建立与应用发展做出了重要贡献。

客观评价：

科学发现点 1：冶金工程领域顶级期刊 *ACTA MATER* 评：该工作发现了 AlCu 化合物在碱溶液中是稳定相，故腐蚀介质的选取决定于前驱体相构成，这是由金属间化合物与溶液间不同电化学活性决定（2016, 113: 170-179）；材料领域著名期刊 *NANOSCALE* 评：该工作发现了前驱体合金中富 Al 金属间化合物的形成是多相合金体系能够发生去合金化的先决条件（2014, 6: 2447-2454）；阐明发现点 1 的学术论文被国际著名出版集团 Elsevier 统计为 2013 年度本领域（冶金工程）下载量最高的研究工作（Most Downloaded Article），并在发表期刊 *CORROS SCI* 官网主页上亮点报道

科学发现点 2：材料领域顶级期刊 *MATER TODAY* 评：该工作以纳米多孔金属做载体为构建三维纳米结构电极提供了一个全新手段（2012, 15: 544-552）；材料领域顶级期刊 *NANO LETT* 评：该工作通过在具有准周期结构特征的纳米多孔集流体上构建三维电极有效改善了电极内部离子和电子传输动力学过程（2012, 12: 1198-1202）

科学发现点 3：材料领域著名期刊 *ACS APPL MATER INTER* 评：该工作发现了具有多相特征显微结构的前驱体合金腐蚀后可形成典型双模式多孔结构（2014, 6: 9411-9417）；晶体学领域著名期刊 *CRYSTENGCOMM* 评：由于 Cu 原子具有较高的扩散系数 ($\sim 10^{-14} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$)，故去合金化制备出的纳米多孔铜的特征尺寸一般都大于 100nm，而该工作成功制备出了孔壁/孔径特征尺寸小于 50nm 的多孔铜材料，更有助于催化领域的应用（2012, 14: 8352-8356）

科学发现点 4：冶金工程领域顶级期刊 *CORROS SCI* 评：该工作论证了与溶剂热、电沉积等典型自下而上的纳米材料合成方法相比，去合金化法在多孔产物的成分精确调控和结构均匀性方面优势明显（2016, 108, 194-199）；冶金顶级期刊 *CORROS SCI* 评：该工作发现了利用去合金化制备分级孔结构纳米多孔金属的关键是设计前驱体合金由固溶体与金属间化合物共同构成（2018, 134, 78-98）

科学发现点 5：电化学领域顶级期刊 *BIOSENS BIOELECTRON* 评：该工作证实了去合金化是一条简单而有效制备纳米多孔材料的途径，能够通过从合金中选择性溶解活性组分实现（2015, 70: 28-33）；材料领域著名期刊 *MATER CHEM PHYS* 评：该工作发现了均相固溶体合金在有机酸中的去合金化行为明显不同于无机体系，这是由于有机酸溶液浓度会显著影响有机分子在溶液中的聚合和解离间的竞争机制所致（2016, 179: 27-34）

科学发现点 6：冶金工程领域顶级期刊 *CORROS SCI* 评：该工作论证了与模板法相比，去合金化法能够通过前驱体合金的设计、腐蚀溶液、时间和温度的改变、以及后处理工艺的

变化在调控纳米多孔金属显微结构与特征尺寸上有更大的灵活性 (2013, 68: 256-262); 材料领域著名期刊 *MICROPOR MESOPOR MATER* 评: 该工作证实了去合金化中的热激活过程遵循 Arrhenius 方程, 对温度表现出强烈的依赖关系 (2014, 186: 181-186)

科学发现点 7: 冶金工程领域顶级期刊 *ACTA MATER* 评: 该工作发现了腐蚀介质对 Al-Cu 合金去合金化过程的影响取决于前驱体中化合物与溶液间的电化学活性 (2016, 113: 170-179); 化学领域著名期刊 *CHEMCATCHEM* 评: 该工作通过有效调控前驱体合金中 Al/Cu 原子比, 成功制备了特征尺寸在 20-200nm 范围内可调的多孔铜材料 (2012, 4: 1217-1229)

科学发现点 8: 材料领域顶级期刊 *MATER HORIZ* 评: 该工作发现了 Al₂Cu 合金可通过选择性腐蚀获得结构均一、尺寸可控的双连通多孔铜材料 (2015, 2: 359-377); 涂层与薄膜领域顶级期刊 *APPL SURF SCI* 评: 该工作发现了合金表面优先腐蚀是发生去合金化的重要先决条件: 因为 Al 基体中仅几个纳米尺度的溶解会带来合金表面层金属间化合物的大量腐蚀, 从而引发随后去合金化的连续发生 (2016, 366: 339-347)

学术奖励: 《纳米多孔铜的制备、表征及应用基础研究》荣获 2013 年度四川省百篇优秀博士学位论文奖; 《纳米多孔金属可控制备及在先进器件中的应用基础研究》荣获 2014 年度香江学者奖 (国际学术奖); 《自成形纳米多孔铜的设计、可控制备及在锂电池中的应用基础研究》荣获 2016 年度成都市自然科学奖 (不设等级)

代表性论文专著目录:

序号	论文专著名称/刊名/作者	影响因子	年卷页码 (xx 年 xx 卷 xx 页)	发表时间 (年月日)	通讯作者 (含共同)	第一作者 (含共同)	国内作者	SCI 他引次数	他引总次数	知识产权是否归国内所有
1	Corrosion Science	5.245	2011, 53, 809	2011-01-20	张世超	刘文博	刘文博, 张世超, 李宁, 郑继伟	23	25	是
2	Journal of Power Sources	6.395	2011, 196, 13963	2011-01-30	张世超	张世超	张世超, 邢雅兰, 蒋涛, 刘文博	36	37	是
3	Corrosion Science	5.245	2012, 58, 133	2012-02-15	张世超	刘文博	刘文博, 张世超, 李宁, 郑继伟	22	26	是

4	Corrosion Science	5.245	2015, 94, 114	2015-05-25	刘文 博	刘文 博	刘文 博, 陈 龙, 李 宁	7	10	是
5	Corrosion Science	5.245	2013, 75, 256	2013-05-15	张世 超, 刘文 博	安慎 慎	安 慎 慎, 张 世超, 刘文博	3	3	是
6	Microporous and Mesoporous Materials	3.615	2011, 138, 1	2011-01-10	张世 超	刘文 博	刘文 博, 张 世超, 李宁, 郑继伟	48	51	是
7	Journal of The Electrochemical Society	3.259	2010, 157, D666	2010-10-05	刘文 博	刘文 博	刘 文 博, 张 世超, 李 宁, 郑继伟	11	11	是
8	Journal of The Electrochemical Society	3.259	2011, 158, D91	2011-03-20	刘文 博	刘文 博	刘 文 博, 张 世超, 李 宁, 郑继伟	9	9	是
合 计								159	172	

主要完成人情况:

姓名	排名	行政职务	技术职称	工作单位	完成单位	对本项目技术创造性贡献
刘文博	1	无	副研究员	四川大学	四川大学	是本项目全部研究内容、总体和各部分具体研究方案的设计者、组织者和负责人, 高质量地组织实施完成了全部代表性研究成果与重要科学发现, 是代表性成果1、3、4、6、7、8的第一作者和第一完成人, 代表性成果5的共同第一作者和通讯作者, 代表性成果4、7、8的通讯作者, 以及代表性成果2的重要合著者(主要负责研究方案的设计与研究成果的撰写发表), 其实质性贡献对应于《重要科学发现》第1-8项, 是本项目所有科学发现的最重要亲历者和完成人, 是本项目的第一完成人。
张世超	2	无	教授	北京航空航天大学	北京航空航天大学	是本项目全部研究内容和总体研究方案的主要设计者之一, 与第一完成人共同高质量地组织实施完成了绝大部分代表性研究成果与重要科学发现, 是代表性成果2的第一作者和第一完成人, 代表性成果5的共同第一作者和共同通讯作者, 代表性成果1、

						2、3、6的通讯作者，以及代表性成果4、7、8的重要合著者（主要负责研究成果的撰写修改），其实质性贡献对应于《重要科学发现》第1、2、3、5、6项（其中第1、3、5、6项学术思想与第一完成人共同提出，第2项学术思想独立提出），是本项目所有科学发现的重要亲历者和完成人，是本项目的第二完成人。
李宁	3	省重点实验室主任	教授	四川大学	四川大学	代表性成果1、3、6、7、8的第三作者，代表性成果4的第四作者，对于《重要科学发现》第1、3、6、7、8项做出了实质性贡献
邢雅兰	4	无	讲师	北京航空航天大学	北京航空航天大学	对《重要科学发现》第2项做出了实质性贡献，代表性成果1、3、6、7、8的第五作者

完成人合作关系说明：

自 2007.7-2015.5 期间，本项目第一完成人刘文博、第二完成人张世超和第四完成人邢雅兰合作开展研究工作，第三完成人李宁于 2009.3-2015.5 期间与上述三名完成人合作开展研究工作，共合著代表性论文 8 篇，详列如下：

- 1 **W.B. Liu, S.C. Zhang*, N. Li, J.W. Zheng, Y.L. Xing.** Influence of phase constituent and proportion in initial Al-Cu alloys on formation of monolithic nanoporous copper through chemical dealloying in an alkaline solution. *Corrosion Science* 53 (2011) 809-814. (IF: 5.245)
- 2 **S.C. Zhang*, Y.L. Xing, J. Tao, Z.J. Du, F. Li, L. He, W.B. Liu.** A three-dimensional tin-coated nanoporous copper for lithium-ion battery anodes. *Journal of Power Sources* 196 (2011) 13963-13968. (IF: 6.395)
- 3 **W.B. Liu, S.C. Zhang*, N. Li, J.W. Zheng, Y.L. Xing.** A general dealloying strategy to nanoporous intermetallics, nanoporous metals with bimodal, and unimodal pore size distributions. *Corrosion Science* 58 (2012) 133-138. (IF: 5.245)
- 4 **W.B. Liu*, L. Chen, J.Z. Yan, N. Li, S.Q. Shi, S.C. Zhang.** Dealloying solution dependence of fabrication, microstructure and porosity of hierarchical structured nanoporous copper ribbons. *Corrosion Science* 94 (2015) 114-121. (IF: 5.245)
- 5 S.S. An¹, **S.C. Zhang^{1*}, W.B. Liu^{1*}**, H. Fang, M.L. Zhang, Y. Yu. Dealloying behavior of Mn-30Cu alloy in acetic acid solution. *Corrosion Science* 75 (2013) 256-261. (IF: 5.245)
- 6 **W.B. Liu, S.C. Zhang*, N. Li, J.W. Zheng, Y.L. Xing.** A facile one-pot route to fabricate nanoporous copper with controlled hierarchical pore size distributions through chemical dealloying of Al-Cu alloy in an alkaline solution. *Microporous and Mesoporous Materials* 138 (2011) 1-7. (IF: 3.615)
- 7 **W.B. Liu*, S.C. Zhang, N. Li, J.W. Zheng, Y.L. Xing.** Microstructure evolution of monolithic nanoporous copper from dual-phase Al 35 at % Cu alloy. *Journal of The Electrochemical Society* 157 (2010) D666-D670. (IF: 3.259)
- 8 **W.B. Liu*, S.C. Zhang, N. Li, J.W. Zheng, Y.L. Xing.** Dealloying behavior of dual-phase Al 40 at % Cu alloy in an alkaline solution. *Journal of The Electrochemical Society* 158 (2011) D91-D94. (IF: 3.259)

知情同意证明：

本人作为下列合著论文的共同第一作者，知晓并同意下列论文用于提名 2018 年度四川省科技进步奖-自然科学类。

合著论文列表：

- 1 S.S. An¹, S.C. Zhang^{1*}, W.B. Liu^{1,*}, H. Fang, M.L. Zhang, Y. Yu. Dealloying behavior of Mn-30Cu alloy in acetic acid solution. *Corrosion Science* 75 (2013) 256-261. (IF: 5.245)