

河南省新能源电池材料工程技术研究中心

一、基本情况

1、工程中心名称

河南省新能源电池材料工程技术研究中心

2、技术方向

- ①高比能动力锂离子电池电极材料的开发
- ②新型钠离子电池电极材料、电解液的开发
- ③特种（高低温）二次电池电解质、隔膜、电极材料的研发

3、组织机构

中心管理委员会：工程中心由学校管理委员会领导。中心主任负责中心的日常工作。管理委员会是工程研究中心的决策机构，由学校及相关企业的代表及专家、工程研究中心主任和行业管理专家组成。

中心学术委员会：由相关学科知名专家组成，为工程中心的技术论证咨询机构，负责对科研课题进行论证咨询，并提供全程技术指导，以保证科研课题的市场前景好、适用性强、技术先进、生产可行、研究高效。“中心”下设各类研究室（高比能动力锂离子电池研究室、新型钠离子电池材料研究室、特种（高低温）二次电池材料研究室）以及中试研究基地；通过密切的科技、经济合作，同国内外科研院所、研究机构等技术优势单位组成科研开发大网络。

工程中心现有成员 19 人，具有博士学位人员 19 人（占 100%）。学术委员会成员 6 人，其中教育部长江学者、国家杰出青年基金获得

者 1 人，国家优秀青年基金获得者 2 人；管理人员 3 人。2020~2021 年新引进博士 6 名，1 人获河南省特聘教授称号。

4、中心情况

中心现有 1000 平方米标准化实验室，500 平方米中试基地。配备 X 射线衍射仪、表面等离子体共振仪、原子吸收、原子发射、原子力显微镜、ICP-Mass、热重分析仪、比表面分析仪、真空手套箱、球磨机、全自动水热反应釜、紫外分光光度计、红外光谱仪、气相色谱、液相色谱、气-质、液-质、原子发射、原子吸收、电化学工作站、四探针电导率仪、振实密度仪、太阳能电池测试系统、电池充放电仪、管式炉、真空干燥箱、马弗炉等先进的仪器设备，各类设备总值达 1000 余万元，为中心的快速发展奠定了良好的基础。

二、近两年发展情况

1、突破钠离子电池负极“卡脖子”技术

钠离子电池已被科技部列入“十四五”重点专项，将从促进前沿技术攻关、完善配套政策、开拓市场应用等多方面着手，做好顶层设计，健全产业政策，统筹引导钠离子电池产业高质量发展。电极材料很大程度上决定了钠离子电池的性能，其正极材料已有较多的选择，但实际应用时负极材料的选择则相对比较受限且价格昂贵。要将钠离子电池成本降低，迫切需要研发一种性能优异、价格低廉的负极材料。



图 1 以生物废料生产的碳纤维作为负极材料制备的高性能钠离子软包装电池已经实现产业化生产。

为简化制备工艺,降低生产成本,我们开发了以甲壳素为前驱体,一步热解制备高性能氮掺杂碳纤维负极材料的技术工艺。甲壳素(又名几丁质,英文名 Chitin),作为一种生物废料是多种活体动物的骨骼和外壳中主要成分,是自然界中储量仅次于纤维素排名第二的天然高聚物,自然界年合成量在 10 亿吨以上,具有无毒、可再生、天然纳米纤维结构和氮源丰富等优点,且可直接热解得到高氮含量掺杂的一维纳米结构碳材料。采用甲壳素合成纳米结构碳负极,可以变废为宝,具有环境与经济双重效益。本项目以螃蟹壳、龙虾壳等为原材料,通过酸洗脱钙、碱洗除蛋白等简易处理,优化了甲壳素的提取工艺,利用甲壳素为前驱体,通过一步热解,成功制备了天然氮掺杂碳纳米纤维(NACF),并且不需要通过额外步骤活化,直接应用于钠离子电池。所制备碳纳米纤维较大的晶格间距(3.87 \AA)和氮原子掺杂(7.29 at%),以及多孔结构($369.48 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$)和一维纤维纳米结构的协同效应促进了电子/电解质传输,增加了其导电性和活性位点数目,从而提升了储钠性能。

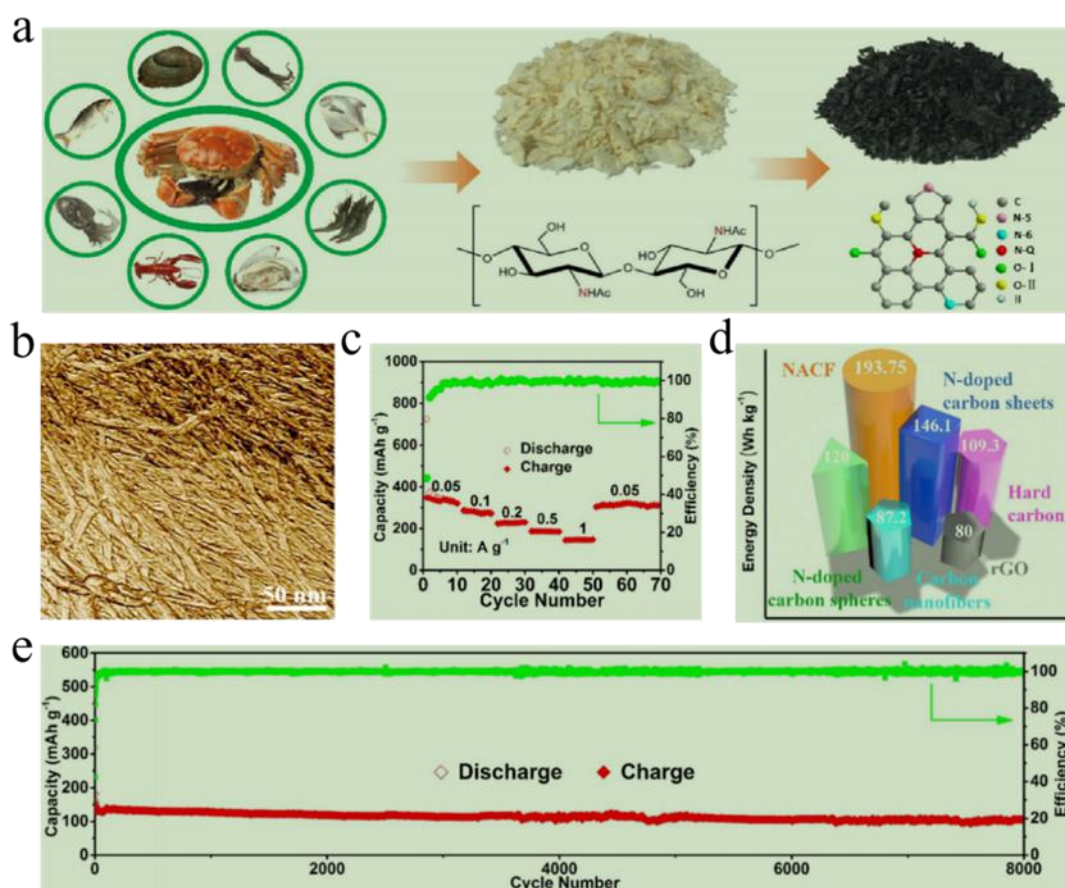


图 2 (a) 采用虾蟹外壳等可再生生物废料合成 N-掺杂碳纳米纤维 (NACF) 的示意图; (b) NACF 的 AFM 相位图; (c) 0.05 至 1 A g⁻¹ 电流密度下的倍率性能; (d) 不同碳基材料的能量密度对比; (e) 1 A g⁻¹ 电流密度下的超长期循环性能。

作为钠离子电池负极，天然 N 掺杂碳纳米纤维表现出高达 320.6 mA h g⁻¹ 的可逆比容量，高能量密度 (192 Wh kg⁻¹)，优异的倍率性能和极长的使用寿命 (超过 8000 次循环)，库伦效率接近 100%。与行业中同类型产品相比，以甲壳素为原材料的天然 N 掺杂碳纳米纤维在电化学性能、制备工艺、经济效益等方面均显现出明显优势。目前已实现批量生产，并成功应用于钠离子电池负极材料，取得了 3000 余万元的经济效益 (见支撑材料)。

2、工程中心取得的重大技术攻关成果

表 1. 2020 ~ 2021 年建设期中心获重要科技奖情况

获奖项目名称	单位及等级
高性能 (Ge、Sn) 基锂离子电池负极材料的研发	2020 年度河南省自然科学三等奖
超分子自组装维纳材料的构筑及其在生物传感中的应用	2021 年度河南省自然科学三等奖 (已公示)
锂离子电池高性能锗基负极材料	2020 年度商丘市科技进步一等奖
锂离子电池高能量密度锡基负极材料	2021 年度商丘市科技进步一等奖
高性能锗基锂离子电池负极材料	2020 年度河南省教育厅科技成果 二等奖
簇基 MOF 功能材料的构筑及其在生物传感和生物分离中的应用	2021 年度河南省教育厅科技成果 一等奖

(1) 首次提出在复合材料电极体系中, 调控电极材料电压窗口可起到降低电极材料活化能、提升材料储锂性能的效果, 为设计高性能复合电极材料提供了一种全新的理论方案。

(2) 改变制备条件, 合成几种锗基以及锡基复合材料, 增强材料韧性并阐明其内部材料之间的协同效应关系, 为锗基以及锡基复合材料的设计与性能调控提供理论以及实验方案。

(3) 发展了通用的液相法首次实现了一维 GeO_2 纳米材料的制备, 系统研究了材料结构与储锂性能之间的构效关系, 阐明了材料内部的锂离子扩散机制, 为设计高性能锗、锡氧化物微纳结构负极材料提供了新的合成思路和方法。

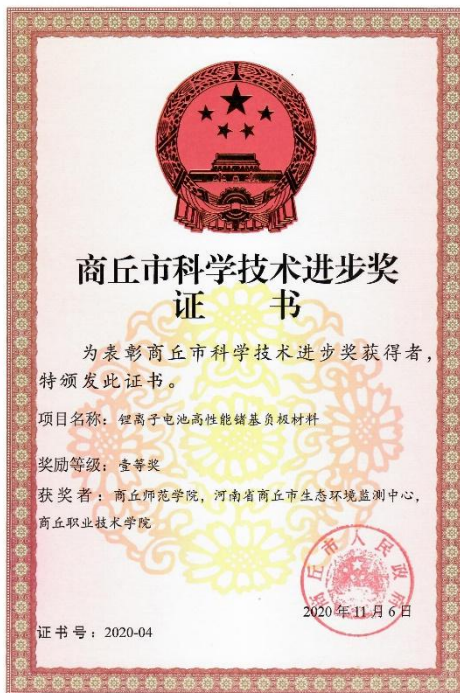


图3 本工程中心评价期内获奖证书

3、本中心围绕“十四五”战略性新兴产业需求所开发了一系列“新能源”、“新材料”技术产品。

通过创新制备工艺和技术，设计碳锗复合材料，实现了碳、锗在微尺度上的均匀、有序组合，不仅有效提高了复合材料的韧性，而且增进了碳、锗复合体系内部的协同效应关系。极大提升了相应储能器件的容量、倍率性能以及循环稳定性。为高性能碳、锗复合储能材料的设计提供了新技术。

高性能碳、锗复合储能材料要将两种物质的复合协同作用充分发挥。须满足以下条件：第一，锗颗粒必须要高度分散在碳材料中，避免局部密集的锗颗粒在循环过程中团聚进而影响循环性能；第二，锗颗粒尺寸应严格限制，避免过大的锗颗粒充放电过程中因剧烈的体积变化破坏复合材料结构。第三，碳材料须保证电解液快速浸润以及离子的快速扩散。针对以上技术挑战，本中心开展了以下工作。

(a) 用静电纺丝法实现了锗量子点与碳纤维的高效复合。

以聚丙烯腈为聚合物，N,N-二甲基甲酰胺为溶剂，异丙醇锗为锗源，以静电纺丝法合成了 Ge/C 纳米纤维复合物。复合材料具有以下特征：Ge 量子点高度分散在具有多孔结构的碳纤维基质中。作为锂离子电池负极材料，在 0.2 A g^{-1} 的电流密度下容量达 1204 mA h g^{-1} ，100 次循环后的容量保持率达 87.1%。在 3 A g^{-1} 的高电流密度下仍有 760 mA h g^{-1} 的容量。作为双离子电池负极材料，在 0.25 A g^{-1} 的电流密度下，容量达 281 mA h g^{-1} ，在 2.5 A g^{-1} 的超高电流密度下，容量依然可达 94 mA h g^{-1} 。性能数据优于当前文献报道。目前已获产业效益近 500 余万元。

采用简易静电纺丝方法，设计了碳/石墨烯纳米电缆@ GeO_2 复合

材料（简称 GeO₂ 纳米电缆）。这种 GeO₂ 纳米电缆具有以下特征：无定型碳前体和石墨烯在静电纺丝过程中因其电导率不同，受到静电力的作用自发地形成了以石墨烯为“核”、无定型碳为“壳”的纳米电缆结构，GeO₂ 纳米粒子被包裹在纳米电缆中。石墨烯“核”保证了良好的导电性，而无定型碳“壳”则保证了锂离子的快速扩散。作为锂离子电池负极材料，GeO₂ 纳米电缆具有优异的性能，在 0.2 A g⁻¹ 的电流密度下容量达 900 mA h g⁻¹，100 次循环后容量保持率 91%，5 A g⁻¹ 电流密度下容量达 595 mA h g⁻¹。

(b) 首次用离子液体分散法实现锗颗粒在多孔碳基质内部的均匀分布。

以聚离子液体为分散剂，提出了一种全新的原位限域聚合方法来制备高度分散的锗量子点。由于锗量子点在聚离子液体网络衍生的多孔碳框架中高度分散，获得的碳/锗复合材料可以有效地避免锗团聚。作为钠离子电池的负极材料时具有超长的循环寿命和高倍率性能。在 1.5 A g⁻¹ 的电流密度下，该复合材料电极经过 5000 次循环后容量仍可达到 201 mA h g⁻¹，对比已报道数据，循环寿命为已知最长。作为锂离子电池负极材料，在 0.2 A g⁻¹ 的电流密度下，容量达 1071.3 mA h g⁻¹，100 次循环后容量保持率可达 90.7%。目前已获产业效益近 1500 万元。

以聚离子液体为辅助剂，设计了一种均匀镶嵌在多孔碳基质当中的 GeO₂ 空心纳米球。不仅有效缓解了材料的体积变化问题，而且还大幅度提高了材料的电子导电性能。作为锂离子电池负极材料，

在 0.2 A g^{-1} 的电流密度下经过 1000 次循环, 材料的容量仍保持在 680 mA h g^{-1} 以上, 容量保持率为 86.2%; 作为钠离子电池负极材料, 在 0.2 A g^{-1} 的电流密度下经过 1000 次循环, 容量保持在 300 mA h g^{-1} 以上, 容量保持率为 91.4%。(见支撑材料发明专利)。

(c) 使用石墨烯复合提高锆基氧化物材料导电性能。

以市售氧化锆粉末、氧化石墨烯浆料和纯水为原料, 基于溶解-重结晶的机理 (氧化锆溶解于纯水, 随后加入氧化石墨烯浆料, 干燥后煅烧) 制得了 $\text{GeO}_2/\text{石墨烯}$ 复合物。 GeO_2 颗粒均匀包覆在石墨烯二维结构中。材料制备过程中简便且无污染、可大批量制备。作为锂离子电池的负极材料时, 0.2 A g^{-1} 的电流密度下循环 80 圈后容量保持在 640 mA h g^{-1} 以上。。

使用原位一步水热法合成了锆酸钙 ($\text{Ca}_2\text{Ge}_7\text{O}_{16}$) 纳米线/石墨烯纳米复合材料, 该材料中, 锆酸钙纳米线被包裹在导电性能良好的石墨烯片层结构之中。这种独特的一维、二维夹层结构是一种理想的稳定结构, 作为锂离子电池负极材料在电流密度为 0.1 A g^{-1} 时, 容量为 602 mA h g^{-1} , 100 次循环后容量保持率高达 99%。到电流密度增长到 0.5, 1, 2.5 A g^{-1} 时, 电极容量分别为 517, 414, 354 mA h g^{-1} 。

4、中心参与列入省级以上国民经济和社会发展五年规划或专项规划的任务、重大科技专项以及重大工程情况。

表 2. 2020 ~ 2021 年建设期间中心获批的省级以上科技项目

项目名称	批复单位或委托单位	项目起始日期	项目完成日期	项目经费
------	-----------	--------	--------	------

一维 GeO ₂ 纳米材料的液相法可控制备及储锂性能研究	国家自然科学基金委	2019-01	2021-12	48
基于多功能小分子光电转换材料的新型环境毒性阴离子光电化学检测研究	国家自然科学基金委	2020-01	2022-12	48
锐钛矿型 TiO ₂ 光催化水分解的活性与其晶面相关性的理论研究	国家自然科学基金委	2022-01	2024-12	30
镁硫电池高分子包覆正极材料的可控制备及界面机理研究	国家自然科学基金委	2022-01	2024-12	30
河南省高校科技创新团队支持计划	河南省教育厅	2020-01	2021-12	100
河南省高校科技创新人才支持计划	河南省教育厅	2022-01	2024-12	30
多孔道 Ge/C 纳米纤维的静电纺丝法合成及其作为高功率钠离子电池负极的研究	河南省科技厅	2016-01	2019-12	10
碳基异质结复合催化剂的构筑及其光催化性能研究	河南省科技厅	2020-01	2022-12	5
镁硫电池高分子包覆正极材料的可控制备及界面机理研究	河南省科技厅	2021-01	2023-12	5
多级孔钛硅分子筛的绿色可控制备及其催化丙烯环氧化性能的研究	河南省科技厅	2022-01	2024-12	5
基于表面修饰的黑磷纳米粒子的绿色合成及其光催化性能研究	河南省科技厅	2020-01	2021-12	10
基于铁电体/黑磷耦合材料的新型光电化学传感体系的构建与应用	河南省科技厅	2020-01	2021-12	0
基于铁电体-硫化镉耦合作用的光电化学传感体系的构建与应用	河南省科技厅	2021-01	2022-12	10
基于孔域调控策略构筑三核簇基 MOF 材料及其在乙炔/乙烯分离中的应用	河南省科技厅	2021-01	2022-12	0
适用于丙烯环氧化的多级孔小晶粒钛硅分子筛催化剂的清洁制备技术研究	河南省科技厅	2021-01	2022-12	0
尿素醇解法制备碳酸二甲酯工艺新催化体系的构筑及应用	河南省科技厅	2021-01	2022-12	0
基于二维锑烯的钾离子电池负极材料的研发	河南省科技厅	2022-01	2023-12	10
阴阳离子缺陷调控的 NiFe 基电催化剂构筑及性能开发研究	河南省科技厅	2022-01	2023-12	0

5、推动技术成果应用和带动产业发展的贡献。

本中心项目主要完成单位山东玉皇新能源科技有限公司于 2019 年底建成一条年产 150 吨的甲壳素衍生碳纤维负极材料生产线和一

条年产 3000 万千瓦时的电芯中试线。2019 年投建一条年产 2000 万千瓦时的锂离子动力电池生产线和一条年产 500 万千瓦时的钠离子电池生产线。基于本项目所制备碳纤维和碳锆复合材料的核心技术，近三年为完成单位实现新增销售收入 4615.8 万元，新增利润 279.9 万元，具有良好的经济效益。

本中心项目其他应用单位河南省玉佳科技有限公司、河南金迈科科技集团有限公司、湖南湘贤科技有限公司分别基于本项目提供的碳纤维制备技术和碳锆复合材料生产技术设立了相应的电极材料生产线。其中河南省玉佳科技有限公司和河南金迈科科技集团有限公司于 2018 年分别投建了一条年产 5 吨的碳锆复合电极材料生产线和一条年产 20 吨的碳纤维电极材料生产线，湖南湘贤科技有限公司于 2019 年中期建成了一条年产 5 吨的碳锆复合电极材料生产线。基于项目核心技术，近三年为上述企业实现新增销售收入 847.2 万元，新增利润 104.2 万元，经济效益良好。

三、未来发展规划

1、全力配合好学校申报工作，在高层次科研成果方面继续取得突破。

我校硕士点申报在高档次论文、国家自然科学基金、省部级奖励等高层次原创性成果方面，还有很大差距，中心将对照建设目标，积极部署、全力配合、争取突破。

目标：今后两年（2022~2023）发表高档次 SCI 论文 20 篇，获批国家自然科学基金 3~5 项，获省部级科学技术奖 1~2 项。

2、凝练学科方向，聚焦国家重大战略需求，打造特色研究亮点。

凝聚团队力量，围绕新能源汽车发展的战略趋势，积极在低温电池领域展开特色研究工作，努力开发一系列低温性能优异、安全性能好的锂离子、钠离子二次电池，为新能源汽车的发展提供技术支持。