



“十二五”国家重点图书

国家科学技术学术著作出版基金资助出版



化学工业出版社出版基金资助出版

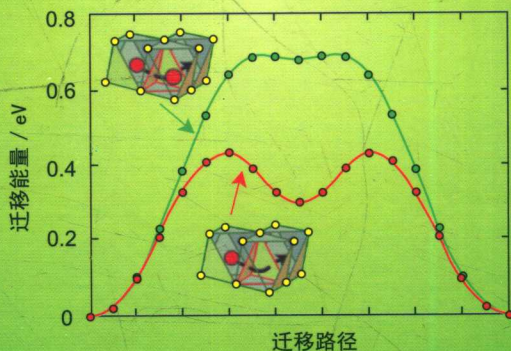
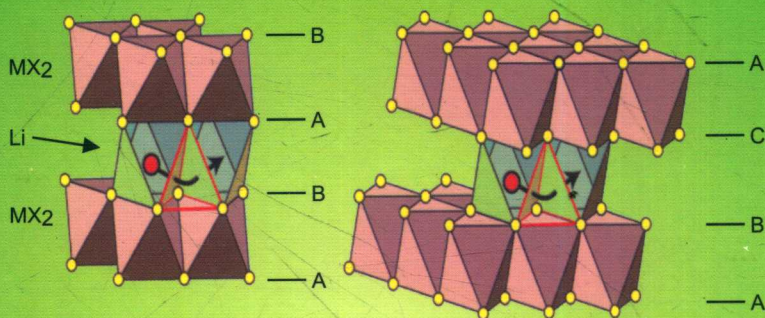
电 / 化 / 学 / 丛 / 书



# 固态电化学

## Solid state electrochemistry

■ 杨勇 主编



化学工业出版社

“ 十二五 ” 国家重点图书

国家科学技术学术著作出版基金资助出版

化学工业出版社出版基金资助出版

电 / 化 / 学 / 丛 / 书

# 固态电化学

Solid state electrochemistry

杨 勇 主编



化学工业出版社

· 北京 ·

固态电化学学科是一门新兴的交叉学科，它主要关注固体中电化学反应过程及其相关材料构效关系。本书主要介绍固态电化学所涉及的物理、化学与材料相关的基础理论知识，实验研究方法，体系应用及其今后发展趋势。全书共分为12章，内容包括固态电极/电解质材料合成方法（包括相关的实验方法和技术）、固态材料结构分析、固态材料中的缺陷化学、固态电子结构与电子电导、固态离子输运过程及其特性、无机离子导体材料、聚合物电解质、离子嵌入脱出反应、氧离子导体及混合导体、材料物理与化学性质的计算机模拟、固态电化学研究方法（包括一些新型的表征技术等）。

本书可供相关学科科研与技术研究的科研工作者与工程技术人员参考，也可作为高校化学、物理、材料、化工、能源、环境等学科本科生或研究生的教学参考书。

### 图书在版编目 (CIP) 数据

固态电化学/杨勇主编. —北京: 化学工业出版社,  
2016.8

(电化学丛书)

ISBN 978-7-122-27603-2

I. ①固… II. ①杨… III. ①电化学 IV. ①O646

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2016) 第 158878 号

---

责任编辑: 成荣霞

文字编辑: 李 玥

责任校对: 宋 玮

装帧设计: 刘丽华

---

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 刷: 北京永鑫印刷有限责任公司

装 订: 三河市胜利装订厂

710mm×1000mm 1/16 印张 29 字数 596 千字 2017 年 3 月北京第 1 版第 1 次印刷

---

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

---

定 价: 168.00 元

版权所有 违者必究

# 《电化学丛书》编委会

顾 问 田昭武 查全性 曹楚南

主 任 田中群

副主任 孙世刚 马淳安 万立骏

委 员 (按姓氏汉语拼音排序)

陈胜利 林昌健 林海波 卢小泉 陆天虹

马淳安 孙世刚 田中群 万立骏 杨汉西

杨 勇 张鉴清

## 序

《电化学丛书》的策划与出版，可以说是电化学科学大好发展形势下的“有识之举”，其中包括如下两个方面的意义。

首先，从基础学科的发展看，电化学一般被认为是隶属物理化学（二级学科）的一门三级学科，其发展重点往往从属物理化学的发展重点。例如，电化学发展早期从属原子分子学说的发展（如法拉第定律和电化学当量）；19世纪起则依附化学热力学的发展而着重电化学热力学的发展（如能斯特公式和电解质理论）。20世纪40年代后，“电极过程动力学”异军突起，曾领风骚四五十年。约从20世纪80年代起，形势又有新的变化：一方面是固体物理理论和第一性原理计算方法的更广泛应用与取得实用性成果；另一方面是对具有各种特殊功能的新材料的迫切要求与大量新材料的制备合成。一门以综合材料学基本理论、实验方法与计算方法为基础的电化学新学科似乎正在形成。在《电化学丛书》的选题中，显然也反映了这一重大形势发展。

其次，电化学从诞生初期起就是一门与实际紧密结合的学科，这一学科在解决当代人类持续性发展“世纪性难题”（能源与环境）征途中重要性位置的提升和受到期待之热切，的确令人印象深刻。可以不夸张地说，从历史发展看，电化学当今所受到的重视是空前的。探讨如何利用这一大好形势发展电化学在各方面的应用，以及结合应用研究发展学科，应该是《电化学丛书》不容推脱的任务。另一方面，尽管形势大好，我仍然期望各位编委在介绍和讨论发展电化学科学和技术以解决人类持续发展难题时，要有大家风度，即对电化学科学和技术的优点、特点、难点和缺点的介绍要“面面俱到”，切不可“卖瓜的只说瓜甜”，反而贻笑大方。

《电化学丛书》的编撰和发行还反映了电化学科学发展形势大好的另一重要方面，即我国电化学人才发展之兴旺。丛书各分册均由该领域学有专攻的科学家执笔。可以期望：各分册将不仅能在较高水平上梳理各分支学科的框架与发展，同时也将提供较系统的材料，供读者了解我国学者的工作与取得的成就。

总之，我热切希望《电化学丛书》的策划与出版将使我国电化学科学书籍跃进至新的水平。

查全性

（中国科学院院士）

二〇一〇年夏于珞珈山

# 前 言

固体电极/电解质材料是电化学科学与工程研究与应用的基本构成单元,认识这些固态电极/电解质材料的合成、物理化学特性及其所发生的基础物理化学过程是深入开展相关电化学基础研究与应用研究的重要前提条件。例如化学电源(亦称电池,含原电池、蓄电池及燃料电池等)是电化学科学与工程研究的核心内容,它主要涉及电化学的能源储存与转换过程,不仅可以是一种大规模能源的提供装置,同时也是易于携带的能源系统,因此在人们日常生活与工作中得到大规模的应用。尤其是在移动信息系统、绿色能源交通工具及其可再生能源利用(如太阳能与风能的调峰储存利用)起到关键性的作用。然而高性能电池的发展,需要建立在坚实的基础与应用基础研究工作的基础上。

固态电化学学科是一门新兴的学科,它主要是关注固体中电化学反应过程及其相关材料结构与性能的关系的一门学科,涉及多个学科的基础知识和研究方法,是一门典型的交叉学科。例如固态电化学就涉及材料固态物理、固态化学、材料科学与表面科学等多个学科的基础理论知识和研究方法,与物理学中固态离子学有着许多类似与相通之处。本书主要介绍固态电化学所涉及物理、化学相关的基础理论知识,实验研究方法,体系应用及其今后发展趋势。全书共分为12章,第1章介绍固态电化学的发展历史及其综合性的参考文献。第2章介绍固态电极/电解质材料合成方法(包括相关的实验方法和技术)。第3章介绍固体材料分析的基础知识,如晶体的对称、结构与X射线分析表征的基本知识。第4章介绍与固态电化学密切相关的缺陷化学知识,包括点缺陷的基本原理(形成、分类及表示方法)、缺陷浓度的影响因素、缺陷的迁移和离子扩散、缺陷表征方法。第5章介绍固态电子结构(如能带结构)与电子电导的理论基础知识。第6章介绍固态离子运输过程及其特性,主要介绍有关固态扩散的类型、特点及其机制,侧重在概念的描述、分析及其实验测量方法。第7章介绍与固态电化学应用密切相关的几种无机类阳离子( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{H}^+$ )与超离子导体材料。第8章介绍聚合物电解质的基础(如材料组成、结构、性质及其应用)等方面的知识。第9章介绍了离子嵌入脱出反应的基本原理和在锂离子电池方面的应用,特别是锂离子在过渡金属化合物和碳材料中嵌入脱出的热力学和动力学过程。第10章介绍高温氧离子导体及其混合导体基础与应用。第11章介绍锂离子电池电极材料的物理和电化学性质的计算机模拟知识。第12章主要介绍在固态电化学研究中常用的一些电化学方法与物理表征技术,尤其

近年发展较快的同步辐射吸收谱技术与核磁共振谱技术等。全书的分工如下：第1, 6章由杨勇负责撰写；第2章由李益孝、陈慧鑫负责撰写；第3章由宓锦校负责撰写；第4章由龚正良、朱昌宝负责撰写；第5, 11章由朱梓忠、吴顺情负责撰写；第7, 10章由龚正良负责撰写；第8章由路密负责撰写；第9章由张忠如负责撰写；第12章由杨勇组织撰写，李劼、王嗣慧、吴晓彪、冀亚娟、林恣、陈慧鑫、钟贵明、王大为、刘豪东等参与撰写。杨勇负责全书的规划、协调及大部分章节的修改统稿，其中施志聪、程琥、卞锋菊、郑时尧、吴珏、郑碧珠、张建华等参与撰写、修改或资料整理。

本书能够顺利出版，得益于杨裕生院士、李永舫院士与南开大学陈军教授对本书的大力推荐，感谢国家科学技术学术著作出版基金的资助，感谢化学工业出版社的支持以及相关工作人员的辛勤付出，笔者对此表示深深地致谢。借此机会，也深深感谢我的研究生导师林祖赓教授以及厦门大学电化学研究所的各位前辈老师与同事们对我的长期教导、培养与帮助，感谢许多前辈、朋友们在我教学科研的不同阶段所给予的提携、关怀、指点与帮助。感谢我课题组已经毕业的60余名博士后、博士/硕士研究生及目前在学的20余名研究生对课题组研究工作成果的贡献与付出，因而使得我能够在化学电源及其固态电化学学科开展广泛的涉猎与探索。感谢家人对我在业余时间专注于教学科研工作的支持与理解。本书部分素材取自我在厦门大学物理化学专业开设的“固态电化学导论”课程内容，同时，在过去30余年里所在课题组的研究工作得到国家自然科学基金委、科技部、总装备部以及厦门大学的大力支持和慷慨相助，使得我们能够对相关学科与科研领域有更为深刻的认识与见解，从而希望通过这本书的出版将这些粗浅的见解、积累与文献总结与广大读者分享。

由于固态电化学仍处于早期的发展阶段，许多理论模型与实验方法仍在不断地发展与完善阶段。尽管我们希望尽力为读者呈现这一新兴学科的基本概貌及其发展趋势，但由于学识有限，加上高校的教学科研工作繁忙，常疲惫于不同角色的转换中，书中难免有疏漏与不妥之处，还希望书籍出版后得到相关专家与读者的批评指正。

杨 勇

2016. 10

# 目 录

## 第 1 章 绪论

参考文献 .....	6
------------	---

## 第 2 章 固态电极/电解质材料制备方法与技术

2.1 气相制备法 .....	8
2.1.1 化学气相沉积法 .....	8
2.1.2 磁控溅射法 .....	12
2.1.3 原子层沉积法 .....	14
2.2 液相制备法 .....	16
2.2.1 溶胶凝胶法 .....	16
2.2.2 水热/溶剂热合成法 .....	20
2.2.3 共沉淀法 .....	23
2.2.4 熔盐生长法 .....	25
2.3 固相制备法 .....	26
2.3.1 粉末固相法 .....	26
2.3.2 燃烧法 .....	27
2.3.3 机械合金法 .....	28
2.4 球形颗粒制备方法 .....	29
2.4.1 络合沉淀生长法 .....	30
2.4.2 喷雾干燥造粒法 .....	31
2.5 相关实验技术 .....	33
2.5.1 高温技术 .....	33
2.5.2 气氛控制 .....	34
2.5.3 分离与纯化技术 .....	35
参考文献 .....	36

## 第 3 章 固态材料结构基础

3.1 晶体的对称 .....	38
-----------------	----



3.1.1	对称要素 .....	39
3.1.2	对称要素组合定理和点群、空间群 .....	42
3.1.3	晶体定向和符号 .....	46
3.1.4	空间格子 .....	48
<b>3.2</b>	<b>晶体化学 .....</b>	<b>51</b>
3.2.1	化学键 .....	51
3.2.2	紧密堆积原理 .....	53
3.2.3	鲍林法则 .....	54
3.2.4	常见结构现象 .....	55
3.2.5	晶体场理论 .....	57
<b>3.3</b>	<b>晶体结构 .....</b>	<b>60</b>
3.3.1	典型晶体结构 .....	60
3.3.2	常见锂电池材料相关晶体结构 .....	78
<b>3.4</b>	<b>X 射线衍射技术 .....</b>	<b>86</b>
3.4.1	连续 X 射线和特征 X 射线 .....	86
3.4.2	X 射线衍射波长的选择 .....	92
3.4.3	倒易格子和反射球 .....	96
3.4.4	影响 X 射线衍射强度的各种因素 .....	98
<b>3.5</b>	<b>结构表征 .....</b>	<b>101</b>
3.5.1	X 射线物相分析 .....	101
3.5.2	粉末衍射图谱的指标化 .....	102
3.5.3	空间群的确定 .....	106
3.5.4	粉末 X 射线衍射法晶体结构的测定 .....	110
3.5.5	CIF 数据文件 .....	113
	参考文献 .....	116

## 第 4 章 缺陷化学基础及其应用

<b>4.1</b>	<b>引言 .....</b>	<b>118</b>
4.1.1	缺陷形成能 .....	118
4.1.2	缺陷的分类 .....	119
<b>4.2</b>	<b>点缺陷的分类和表示方法 .....</b>	<b>120</b>
4.2.1	本征缺陷 .....	120
4.2.2	非本征缺陷 (杂质缺陷) .....	121
4.2.3	非化学计量缺陷 .....	122

4.2.4	缺陷缔合与缺陷簇	122
<b>4.3</b>	<b>点缺陷的表示方法</b>	<b>123</b>
4.3.1	克罗格-明克符号	123
4.3.2	缺陷反应式的书写原则	124
<b>4.4</b>	<b>固溶体及补偿机制</b>	<b>125</b>
4.4.1	离子补偿机制	126
4.4.2	电子补偿机制	128
<b>4.5</b>	<b>缺陷浓度的影响因素 (分压、掺杂等)</b>	<b>130</b>
4.5.1	缺陷的形成与平衡	130
4.5.2	本征缺陷的缺陷反应与平衡	130
4.5.3	掺杂对缺陷浓度的影响	131
4.5.4	分压对缺陷浓度的影响	132
<b>4.6</b>	<b>缺陷表征方法</b>	<b>133</b>
4.6.1	X 射线粉末衍射 (XRD)	134
4.6.2	密度测量	135
4.6.3	热分析技术 (DTA/DSC)	136
4.6.4	电子自旋共振	136
4.6.5	电子显微技术	137
<b>4.7</b>	<b>电化学相关材料中缺陷结构的分析实例</b>	<b>138</b>
4.7.1	$\text{LiFePO}_4$ 正极材料的缺陷化学	138
4.7.2	$\text{FePO}_4$ 的缺陷化学	139
	参考文献	140

## 第 5 章 固态电子结构和电子电导基础

<b>5.1</b>	<b>能带的概念</b>	<b>141</b>
<b>5.2</b>	<b>金属、半导体、绝缘体、半金属、half-metal</b>	<b>144</b>
<b>5.3</b>	<b>材料中原子的相互作用力、杂化轨道</b>	<b>145</b>
<b>5.4</b>	<b>电子有效质量、电子状态密度</b>	<b>149</b>
<b>5.5</b>	<b>费米能级、费米分布函数</b>	<b>151</b>
<b>5.6</b>	<b>Jahn-Teller 效应</b>	<b>152</b>
<b>5.7</b>	<b>电极材料中电子电导的经典理论</b>	<b>153</b>
<b>5.8</b>	<b>玻尔兹曼方程和金属电导</b>	<b>155</b>
<b>5.9</b>	<b>纳米材料的特性、非晶体、玻璃碳</b>	<b>156</b>

5.10	表面电子态和界面态 .....	158
5.11	铁磁性、反铁磁性和亚铁磁性 .....	159
5.12	典型锂离子电池正极材料的电子结构 .....	160
5.12.1	LiCoO <sub>2</sub> ( $R\bar{3}m$ ) 材料 .....	161
5.12.2	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ( $Fd\bar{3}m$ ) 材料 .....	163
5.12.3	LiFePO <sub>4</sub> ( $Pnma$ ) 材料 .....	165
5.12.4	Li <sub>2</sub> FeSiO <sub>4</sub> (空间群 $P2_1/n$ ) 材料 .....	167
5.13	典型锂离子电池正极材料的电导 .....	169
	参考文献 .....	171

## 第6章 固态离子输运过程及其特性

6.1	扩散的概念——布朗运动与扩散 .....	173
6.2	描述扩散的理论模型 Fick 定律 .....	174
6.3	固体中原子/离子扩散过程的基本分析 .....	176
6.4	固体中离子扩散的机制 .....	178
6.5	扩散的类型及特点 .....	180
6.6	复杂体系及界面体系的离子扩散特征 .....	182
6.7	电子电导与离子电导的特性与区分 .....	185
6.8	固体中原子/离子扩散的相关因子 .....	186
6.9	离子扩散过程的影响因素 (温度及压力的影响) .....	188
6.10	外场作用下离子的扩散过程 .....	189
6.11	固态离子扩散特性及其应用 .....	193
6.12	离子扩散系数的测定与研究方法 .....	194
6.12.1	示踪原子法 .....	195
6.12.2	同位素标记——二次离子质谱法 .....	196
6.12.3	核磁共振技术 .....	196
6.12.4	直流法测定电导率及离子扩散系数 .....	200
6.12.5	交流阻抗方法 .....	202
6.13	固态材料中离子电化学扩散系数的测定 .....	204
	参考文献 .....	206

## 第7章 无机固体电解质材料及其应用

7.1	无机固体 Li <sup>+</sup> 导体 .....	208
-----	-------------------------------	-----

7.1.1	LISICON 型固体电解质 .....	209
7.1.2	NASICION 型固体电解质 .....	209
7.1.3	钙钛矿型固体电解质 .....	211
7.1.4	石榴石型固体电解质 .....	213
7.1.5	硫化物固体电解质 .....	218
7.1.6	其它类型的固体电解质 .....	221
<b>7.2</b>	<b>钠离子导体材料 .....</b>	<b>222</b>
7.2.1	$\beta$ -氧化铝 .....	222
7.2.2	NASICON 材料 .....	224
7.2.3	应用 .....	225
<b>7.3</b>	<b>无机质子导体材料 .....</b>	<b>229</b>
7.3.1	固体无机酸型质子导体 .....	230
7.3.2	钙钛矿型氧化物质子导体 .....	231
7.3.3	其它材料 .....	233
7.3.4	应用 .....	235
<b>参考文献 .....</b>		<b>237</b>

## 第 8 章 聚合物电解质

<b>8.1</b>	<b>引言 .....</b>	<b>244</b>
<b>8.2</b>	<b>聚合物电解质的分类及其特点 .....</b>	<b>244</b>
<b>8.3</b>	<b>聚合物电解质的结构及离子运输机理 .....</b>	<b>247</b>
8.3.1	PEO 基聚合物电解质的结构 .....	247
8.3.2	聚合物电解质中离子的运输机理 .....	249
<b>8.4</b>	<b>全固态聚合物电解质 .....</b>	<b>252</b>
8.4.1	PEO 体系 .....	252
8.4.2	离子橡胶 .....	254
8.4.3	其它基于 E-O 氧化乙烯单元的聚合物电解质 .....	254
<b>8.5</b>	<b>胶体电解质体系 .....</b>	<b>256</b>
8.5.1	增塑型聚合物电解质 .....	256
8.5.2	胶体聚合物电解质 .....	257
<b>8.6</b>	<b>聚合物电解质的应用 .....</b>	<b>260</b>
8.6.1	在锂离子电池上的应用 .....	260
8.6.2	在锂空气电池上的应用 .....	260

8.6.3	在电致变色器件中的应用 .....	261
8.6.4	在超级电容器中的应用 .....	262
8.6.5	在其它领域中的应用 .....	262
参考文献 .....		262

## 第9章 嵌脱反应与锂离子电池

9.1	引言 .....	266
9.2	嵌入脱出反应热力学 .....	267
9.2.1	吉布斯相律 .....	267
9.2.2	锂离子的嵌入脱出热力学 .....	267
9.2.3	点阵气体模型 .....	269
9.2.4	影响嵌入脱出反应的因素 .....	271
9.3	嵌入脱出反应动力学 .....	275
9.3.1	离子在材料中的迁移表征 .....	276
9.3.2	材料中的离子自扩散 .....	277
9.3.3	离子浓度对扩散的影响 .....	277
9.3.4	化学扩散系数的电化学测定方法 .....	280
9.4	实用电极材料的嵌脱过程 .....	284
9.4.1	石墨类电极材料 .....	284
9.4.2	LiCoO <sub>2</sub> 电极材料 .....	287
9.4.3	三元电极材料 .....	290
9.4.4	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 电极材料 .....	294
9.4.5	LiFePO <sub>4</sub> 电极材料 .....	296
9.4.6	Li <sub>4</sub> Ti <sub>5</sub> O <sub>12</sub> 电极材料 .....	299
参考文献 .....		302

## 第10章 氧离子导体及其应用

10.1	引言 .....	308
10.2	氧离子导体结构及传输特性 .....	308
10.2.1	萤石结构材料 .....	309
10.2.2	氧缺陷钙钛矿结构氧化物 .....	314
10.2.3	钨酸镧 (La <sub>2</sub> Mo <sub>2</sub> O <sub>9</sub> ) 基氧化物 .....	320

10.2.4	磷灰石结构固体电解质 .....	321
<b>10.3</b>	<b>氧离子导体的应用 .....</b>	<b>322</b>
10.3.1	固体氧化物燃料电池 .....	322
10.3.2	致密陶瓷透氧膜反应器 .....	329
10.3.3	氧传感器 .....	333
	<b>参考文献 .....</b>	<b>336</b>

## 第 11 章 锂离子电池电极材料的理论模拟

<b>11.1</b>	<b>材料模拟计算的理论基础 .....</b>	<b>343</b>
<b>11.2</b>	<b>密度泛函理论 .....</b>	<b>344</b>
11.2.1	Kohn-Sham 方程 .....	344
11.2.2	局域密度近似和广义梯度近似 .....	345
11.2.3	Kohn-Sham 方程的解法 .....	346
11.2.4	总能量 .....	349
<b>11.3</b>	<b>经典分子动力学和 Car-Parrinello 方法 .....</b>	<b>349</b>
<b>11.4</b>	<b>锂离子电池电极材料电压平台的计算 .....</b>	<b>351</b>
<b>11.5</b>	<b>锂离子脱嵌过程中的相稳定性及结构演化 .....</b>	<b>353</b>
<b>11.6</b>	<b>材料相变的理论描述 .....</b>	<b>355</b>
<b>11.7</b>	<b>电极材料的稳定性分析 .....</b>	<b>357</b>
<b>11.8</b>	<b>电极材料中的离子迁移 .....</b>	<b>360</b>
<b>11.9</b>	<b>电极材料的结构预测方法 .....</b>	<b>362</b>
11.9.1	结构单元网络搜索方法 .....	362
11.9.2	用于晶体结构预测的自适应的遗传算法 .....	363
11.9.3	基于材料中“结构单元”的结构预测方法 .....	366
	<b>参考文献 .....</b>	<b>366</b>

## 第 12 章 固态电极/电解质材料的表征技术

<b>12.1</b>	<b>电化学表征技术 .....</b>	<b>368</b>
12.1.1	循环伏安 (CV) 法 .....	368
12.1.2	交流阻抗 (AC) 法 .....	370
12.1.3	恒电流间歇滴定 (GITT) 法 .....	374
<b>12.2</b>	<b>光子衍射技术 .....</b>	<b>378</b>

12.2.1	X 射线衍射技术 .....	378
12.2.2	中子衍射技术 .....	383
<b>12.3</b>	<b>高分辨扫描电镜及透射电镜技术 .....</b>	<b>386</b>
12.3.1	高分辨扫描电镜 .....	386
12.3.2	高分辨率透射电镜技术 .....	387
<b>12.4</b>	<b>热分析 .....</b>	<b>396</b>
12.4.1	热分析方法介绍 .....	396
12.4.2	热分析实验条件选择 .....	397
12.4.3	热分析方法在锂离子电池体系中的应用 .....	398
<b>12.5</b>	<b>微分电化学质谱 .....</b>	<b>401</b>
12.5.1	DEMS 介绍 .....	401
12.5.2	DEMS 应用 .....	402
<b>12.6</b>	<b>固体核磁共振波谱技术 .....</b>	<b>406</b>
12.6.1	固体核磁共振介绍 .....	406
12.6.2	固体核磁共振在锂离子电池材料微观结构分析中的应用 .....	408
12.6.3	动力学研究 .....	412
12.6.4	核磁共振成像 (NMRI) 技术 .....	416
<b>12.7</b>	<b>扫描微探针技术 .....</b>	<b>416</b>
12.7.1	扫描隧道显微镜 (STM) .....	416
12.7.2	原子力显微镜 (AFM) .....	424
<b>12.8</b>	<b>原位红外和拉曼光谱技术 .....</b>	<b>429</b>
12.8.1	电化学原位红外光谱简介 .....	429
12.8.2	电化学原位拉曼光谱简介 .....	430
12.8.3	原位红外和拉曼光谱技术在锂离子电池中的应用 .....	431
<b>参考文献 .....</b>		<b>435</b>

<b>索引 .....</b>	<b>443</b>
-----------------	------------

# 第 1 章

## 绪 论

现代电化学科学的基础理论、研究方法及应用近年来发展非常迅速，如电化学相关技术已发展并应用拓展到许多高技术领域（如电子信息、可再生能源利用与生物医药等领域），同时在学科发展与应用的过程中，也融合了许多学科领域的知识与内涵而将电化学科学与技术研究领域进一步拓宽与加深。在这些发展中，化学电源，或者称能源电化学（即传统的电池领域，如锂离子电池和燃料电池）近二十年的发展特别引人注目，甚至在某种程度上也带动了电化学科学技术的复兴与发展。

化学电源体系（如不同的原电池、蓄电池及燃料电池体系，单电池与电池组等）的发展与多个学科及工程技术（如化学、物理科学、材料科学、电子学及化学工程）的发展密切相关，其所牵涉的科学与技术问题是一类典型的学科交叉问题。但追根溯源，化学电源体系毕竟是一种电化学反应体系，是一种化学能向电能的转化或是化学能与电能之间的可逆转化过程，本质上是发生在固态电极体相内部或在电极/电解质界面的电化学过程。若能深入开展这些体系相关的材料与电化学过程研究，对新型电化学体系的开拓，促进现有化学电源体系的持续发展将具有重要的指导意义。

我们知道化学电源（电池）作为一个能源转化与储存装置，其性能参数包括比能量、比功率、循环寿命和安全性等等。而化学电源的这些性能除了与电化学体系特点有关外，与电池材料（含电极、电解质及隔膜材料）的发展密切相关，甚至可以认为一代新型电极材料支撑一代新型化学电源的发展。这其中包括新型材料的制备方法及其合成技术研究，电极/电解质材料的模拟设计，材料（微）结构与性能的构效关系与规律，材料结构表征方法 [尤其是原位 (in-situ) 方法] 的运用与发展研究等，同时也包括从时间、空间对相应电极过程的深入理解与表征，其中又包括了对相应电子/离子/分子传输过程的认识与理解。

例如在高性能锂离子电池及镍金属氢化物电池体系，电极反应过程中均包含了在固态电极体相及其表/界面的离子/电子传输-交换过程及其相互耦合的过程（如



Li<sup>+</sup>与H<sup>+</sup>的传输过程)。而在直接甲醇燃料电池工作时,在所使用的质子交换膜中就包括了质子与水或H<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>及甲醇的共同传输过程。这些基本的离子、电子、分子传输过程及其传输机理对电池电化学性能(尤其是电极动力学过程)有着至关重要的影响。因此准确认识固态电极(材料)的离子/电子输运-交换过程及其耦合机理,尤其是在多尺度层次上研究与认识不同材料中离子/电子输运-交换过程及其耦合机理非常重要,理解材料的结构(尤其是微结构)对这些过程的影响或是材料结构与性能的构效关系等非常重要。而上面所述的许多问题的解析都离不开固态电化学的理论和方法。

固态电化学应该是关注固体中电化学反应过程及其相关材料结构与性能关系的一门学科,在物理学领域也有一个相对应的学科——固态离子学。目前这两个学科并无严格的区分,而且固态离子学在国际学术界的影响似乎更大些(每两年均有相应的国际固态离子学会议召开,有专门的刊物如《Solid State Ionics》《Ionics》等,我国每两年也会固定召开一次全国固态离子学年会)。固态电化学学科虽然已有一份专门的刊物《J. Solid State Electrochemistry》,但影响相对较小。正如许多物理与化学学科的差别一样,如固态物理与固态化学虽然有些相似,但差别仍在。与固态离子学相比,可认为固态电化学研究应更强调固态电极材料的合成、结构分析及固态电极内部或是固态电极/电解质固-固界面的电化学反应过程,固态电极材料(微)结构及固体电解质中离子-电子输运过程对电化学反应过程的影响机制等。

固态电化学的起源与发展可以追溯到法拉第时代,法拉第(Faraday)最先发现最早的固体电解质PbF<sub>2</sub>、Ag<sub>2</sub>S具有很奇特的离子电导性能,如1838年法拉第在实验中将其串联进放置电灯的闭合电路<sup>[2]</sup>,加热电解质,则灯变亮,冷却电解质,则灯变暗。进一步的实验测量表明,PbF<sub>2</sub>的电导率在20℃时为10<sup>-7</sup>S/cm,400℃时为1S/cm,后者的电导率已经和普通导体相当。以后人们又陆续发现掺Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的ZrO<sub>2</sub>以及AgI具有良好的离子电导率等。20世纪70年代发现室温下能够快速导通Na<sup>+</sup>的快离子导体(即NaSICON, Na super-ionic conductor),使得Na-S电池具有商业化的价值。在固体电解质这条研究主线上,现在已经发现多种导通不同阴阳离子的导体。除了无机固体电解质以外,有机聚合物电解质的发现也为燃料电池及锂离子电池的发展奠定了重要的基础。

除了固体电解质这条研究线路外,以混合导体为特征的电极材料的发展也为固态电化学的发展提供了一个重要的领域。如在19世纪,人们就已经发现具有层状结构的碳材料可以插入不同的物种,例如利用浓硫酸对石墨材料进行氧化时,除了产生大量氧化石墨碎片(类似于腐殖酸类的化合物)外,残余的石墨也会带不同的颜色(据认为在石墨中共嵌入了HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>等离子)。在锂离子电池出现之前的20世纪70年代,最早人们发现了通过气相法制备的嵌锂石墨化合物<sup>[3]</sup>及其在电化学条件下所发生的石墨的电化学嵌脱型反应(electrochemical intercalation process)<sup>[4]</sup>,在这里石墨应是一种电子良导体。但随后发展的氧化物型正极材料也可以作为良好