

吴贤文 向延鸿 主编

储能材料——基础与应用

CHUNENG CAILIAO

JICHU YU YINGYONG

CN



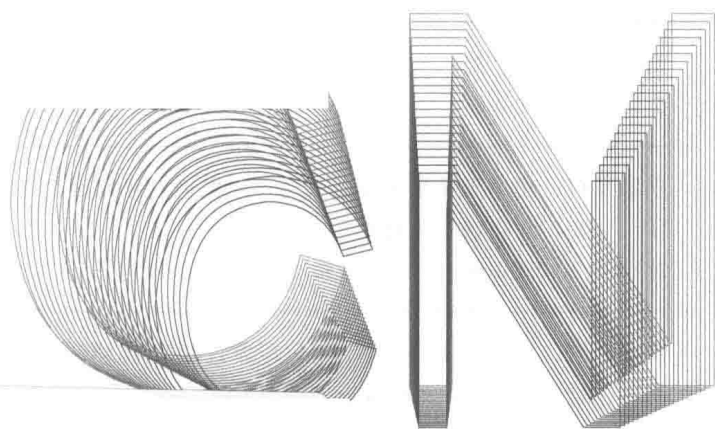
化学工业出版社

非外借

吴贤文 向延鸿 主 编
李佑稷 吴显明 何章兴 副主编

储能材料——基础与应用

CHUNENG CAILIAO
JICHU YU YINGYONG



化学工业出版社

· 北京 ·

本书主要介绍了储能材料的制备方法, 储能材料的表征与分析方法, 以及储能材料在锂离子电池、钠离子电池、水系电池和全钒液流电池中的应用。材料制备和分析测试方法结合了国内现有的设备, 储能材料在电池中的应用结合了“锰锌钒产业技术湖南省 2011 协同创新中心”科研团队研究方向的特色, 如在锰基锂离子电池、锌基水系电池等方面的研究, 并采用部分实际问题做案例。本书旨在为广大读者系统地介绍储能领域的基本理论以及关键材料的合成方法和技术进展, 并通过部分实例进行阐明分析。

本书可作为普通高等院校能源、材料、化工、环境和冶金等相关学科本科生和研究生的入门教材, 也可供材料工作者参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

储能材料: 基础与应用/吴贤文, 向延鸿主编. —北京:
化学工业出版社, 2019. 7
ISBN 978-7-122-34337-6

I. ①储… II. ①吴…②向… III. ①储能-功能材料 IV. ①TB34

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2019) 第 071168 号

责任编辑: 徐娟

文字编辑: 冯国庆

责任校对: 杜杏然

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)

印装: 北京虎彩文化传播有限公司

787mm×1092mm 1/16 印张 12 字数 294 千字 2019 年 7 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 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: 88.00 元

版权所有 违者必究

地球上的资源不是取之不尽、用之不竭的，大力发展新能源是 21 世纪全人类关注的焦点。然而，太阳能、风能、潮汐能等在时间和空间上具有不连续性，如果要把这些不间断的能量智能并网输出，需要各种能量储存的装置，如锂离子电池、钠离子电池、水系电池和全钒液流电池等二次充电电池。众所周知，影响电池性能的核心是关键材料的开发与应用。因此，本书从材料的角度阐述储能材料的基础与应用。

本书共分 7 章，重点介绍储能材料的制备方法、储能材料的表征与分析方法，然后阐述储能材料在锂离子电池、钠离子电池、水系电池以及全钒液流电池中的应用。本书旨在系统地介绍储能领域的基本理论以及关键材料的合成方法及技术进展，并通过部分实例进行阐明分析。本书适合作为高等院校能源、材料、化工、环境和冶金等相关学科的本科和研究生教材，也适合从事新能源材料领域的工程技术人员、科研人员和管理人员参考。

本书由吴贤文、向延鸿主编，李佑稷、吴显明、何章兴任副主编，伍建华、申永强等参加编写。其中，吴贤文负责编写第 1 章、第 6 章以及第 3 章的部分内容；李佑稷、吴显明负责编写第 3 章的部分内容；向延鸿负责编写第 2 章和第 4 章的部分内容；伍建华负责编写第 4 章的部分内容；申永强负责编写第 5 章；何章兴负责编写第 7 章。此外，吉首大学彭清静、张帆、丁雷、高峰、陈上、邹晓勇、华骏等老师对本书的编写给予了极大帮助。在本书编写过程中，还得到了湖南省 2011 计划锰锌钒产业技术协同创新中心、吉首大学化学国家级实验教学示范中心、学校和职能部门的领导以及相关专家的大力支持，在此一并表示感谢。

由于编者水平有限，书中难免有不足之处，敬请广大读者批评指正。

编者
2019 年 1 月

第1章 绪 论

1.1 储能材料制备、表征与分析方法概述	001
1.2 储能材料的任务及面临的问题	002
1.3 储能材料发展现状	002
参考文献	004

第2章 储能材料制备方法概述

2.1 固相法	005
2.1.1 高温固相合成法	006
2.1.2 自蔓延高温合成法	007
2.1.3 高能球磨法	008
2.2 液相法	010
2.2.1 沉淀法	011
2.2.2 水热法	013
2.2.3 溶剂热法	017
2.2.4 溶胶-凝胶法	019
2.2.5 微乳液法	022
2.2.6 微波合成法	023
2.2.7 模板法	026
2.2.8 喷雾法	027
2.2.9 静电纺丝法	029
2.3 气相法	031
2.3.1 溅射法	031
2.3.2 化学气相沉积法	032
2.4 其他合成方法	039
2.4.1 超声化学合成法	039
2.4.2 电化学法	041
2.4.3 超声电化学法的原理与特点	041
参考文献	042

第3章 储能材料表征与分析

3.1 成分分析	043
3.1.1 化学分析	043
3.1.2 原子吸收光谱分析	044
3.1.3 电感耦合等离子体原子发射光谱分析	044
3.1.4 X射线光电子能谱分析	046
3.1.5 X射线荧光光谱分析	050
3.2 结构分析	052
3.2.1 X射线衍射分析	052
3.2.2 傅里叶红外光谱分析	058
3.2.3 拉曼光谱分析	062
3.3 形貌分析	067
3.3.1 扫描电子显微镜分析	067
3.3.2 透射电子显微镜分析	074
3.4 粒度分析	087
3.5 热分析	088
3.5.1 热分析概述	088
3.5.2 热重分析	089
3.5.3 差热分析法	090
3.5.4 示差扫描量热法	092
3.6 电化学性能测试	095
3.6.1 循环伏安测试	095
3.6.2 交流阻抗测试	096
参考文献	097

第4章 锂离子电池材料

4.1 锂离子电池概述	098
4.1.1 锂离子电池的工作原理	099
4.1.2 锂离子电池的组成	099
4.1.3 锂离子电池的优缺点	100
4.2 正极材料	100
4.2.1 层状结构正极材料	101
4.2.2 尖晶石结构正极材料	108
4.2.3 聚阴离子型正极材料	112
4.2.4 其他类型正极材料	117

4.3	负极材料	117
4.3.1	嵌入型负极材料	117
4.3.2	合金化负极材料	121
4.3.3	转换型负极材料	122
4.4	电解质材料	123
4.4.1	有机液体电解质	124
4.4.2	聚合物电解质	127
4.4.3	凝胶电解质	131
4.4.4	无机固体电解质	131
4.5	隔膜材料	132
4.5.1	锂离子电池隔膜材料的种类	132
4.5.2	锂离子电池隔膜的改性技术	134
4.5.3	锂离子电池隔膜发展趋势	134
	参考文献	135

第5章 钠离子电池材料

5.1	钠离子电池概述	138
5.1.1	钠离子电池的结构	138
5.1.2	钠离子电池的工作原理	139
5.2	钠离子电池正极材料	140
5.2.1	层状过渡金属氧化物钠离子电池正极材料	140
5.2.2	聚阴离子型钠离子电池正极材料	141
5.2.3	铁基氟化物正极材料	142
5.2.4	其他钠离子电池正极材料	144
5.3	钠离子电池负极材料	144
5.3.1	碳基负极材料	144
5.3.2	合金负极材料	145
5.3.3	氧化物与硫化物负极材料	146
5.3.4	钛基氧化物负极材料	146
	参考文献	147

第6章 水系电池材料

6.1	水系电池的发展及现状	148
6.2	水系锂离子电池	150
6.2.1	水系锂离子电池正极材料	150
6.2.2	水系锂离子电池负极材料	151

6.3	水系钠离子电池	154
6.3.1	水系钠离子电池正极材料	154
6.3.2	水系钠离子电池负极材料	157
6.4	水系锌离子电池	158
6.4.1	水系锌离子电池负极材料	159
6.4.2	水系锌离子电池正极材料	161
6.5	混合水系电池	164
	参考文献	165

第7章 全钒液流电池

7.1	全钒液流电池概述	166
7.1.1	全钒液流电池的结构及工作原理	167
7.1.2	全钒液流电池的特点	168
7.1.3	全钒液流电池的应用	169
7.2	全钒液流电池的研究进展	169
7.2.1	全钒液流电池国内的研究进展	169
7.2.2	全钒液流电池国外的研究进展	170
7.3	电解液	171
7.3.1	电解液的制备	172
7.3.2	电解液分析方法	173
7.3.3	电解液优化方法	173
7.4	电极材料	175
7.4.1	金属类电极	175
7.4.2	碳素类电极	175
7.4.3	复合高分子电极	178
7.5	隔膜	179
7.5.1	含氟膜	179
7.5.2	非氟离子交换膜	181
	参考文献	183

第1章

绪 论

能源和材料是支撑当今人类文明及保障社会发展的最重要的物质基础。随着世界经济的快速发展和全球人口的不断增长,世界能源消耗也大幅度上升,伴随主要化石燃料的匮乏和全球环境状况的恶化,传统能源工业已经越来越难以满足人类社会的发展要求。能源问题与环境问题是 21 世纪人类面临的两大基本问题,发展无污染、可再生的新能源是解决这两大问题的必由之路。解决能源问题的关键在于能源材料尤其是新能源材料的技术的突破。

能源按其形成方式的不同分为一次能源和二次能源。一次能源即直接从自然界中取得的以自然形态存在的能源,如风能、地热能等。二次能源即由一次能源经过加工与转换得到的能源,如煤气、电能等,它是联系一次能源和能源用户的中间纽带。一次能源包括以下三类:①来自地球以外天体的能量,主要是太阳能;②地球本身蕴藏的能量、海洋和陆地内储存的燃料、地球的热能等;③地球与天体相互作用产生的能量,如潮汐能。

能源按其循环方式不同可分为不可再生能源(化石燃料等)和可再生能源(生物质能、氢能和化学能源等);按使用性质不同可分为含能体能源(煤炭、石油)和过程性能源(风能和潮汐能等);按环境保护的要求可分为清洁能源(又称为“绿色能源”)和非清洁能源(煤炭、石油);按现阶段的程度可分为常规能源和新能源。常见的新能源包括太阳能、风能、水能、海洋能、核能、氢能和地热能等。为了充分利用这些新能源,除了直接利用之外,最关键的是将这些能量转换为电能,并大规模储存起来。因此,能量的转换和存储技术成为现阶段新能源发展的主要任务,实现能量转换的关键材料包括太阳能电池材料、燃料电池材料、生物质能材料、核能材料、风能利用关键材料、地热能利用关键材料、海洋能利用关键材料等;而实现能量存储的关键材料包括镍氢电池材料、锂离子电池材料、钠离子电池材料、水系电池材料、全钒液流电池材料、超级电容器材料、新型相变储能和节能材料等。

储能材料是材料学科发展的一个重要研究方向,本书重点介绍新能源领域中实现能量存储的四种关键材料,包括锂离子电池材料、钠离子电池材料、水系电池材料及全钒液流电池材料。

1.1 储能材料制备、表征与分析方法概述

根据材料制备过程中反应所处的介质环境不同,储能材料的制备方法可简单分为固相法、液相法和气相法。本书主要介绍储能材料的高温固相合成法、自蔓延燃烧合成法、高能

球磨法、沉淀法、水热法、溶剂热法、溶胶-凝胶法、微乳液法、模板法、喷雾法、静电纺丝法、溅射法及化学气相沉积法等。

在材料的表征与分析测试方面，本书主要介绍原子吸收光谱、电感耦合等离子发射光谱、X射线光电子能谱、X射线荧光光谱、X射线衍射、傅里叶红外光谱、拉曼光谱、扫描电子显微镜、透射电子显微镜等分析、表征方法，以及热重、差热、循环伏安和交流阻抗等测试方法。

1.2 储能材料的任务及面临的问题

本书介绍的储能材料属于新能源材料的范畴，因此，新能源材料的任务及面临的关键问题也是储能材料的任务和面临的问题。为了发挥材料的作用，储能材料面临艰巨的任务。作为材料科学与工程学科的重要研究部分，储能材料的主要研究内容同样也是材料的组成与结构、制备与加工工艺、材料的性质、材料的使用效能以及它们之间的关系。结合储能材料的特点，储能材料研究开发的重点有以下几方面。

(1) 研究新材料、新结构以提高材料的性能和能量的利用效率 例如，研究不同新型全固态电解质，以提高材料的离子电导率，从而达到应用的要求；研究开发不同形貌和结构的硅碳复合负极材料，以缓解硅的体积膨胀，发挥硅材料高容量等特点的同时，改善其循环稳定性。

(2) 安全与环境保护以及资源的合理利用 这是储能材料能否大规模应用的关键。例如，锂离子电池具有优良的性能，但由于锂二次电池在应用中出现短路造成的烧伤事件，以及金属锂因性质活泼而易于着火燃烧，因而影响了其应用。为此，研究出用碳素体等作为负极载体的锂离子电池，使上述问题得以避免，现已成为发展速度最快的锂离子二次电池。同时，随着锂离子电池在大型储能和动力电池领域的规模化使用，对锂的需求量也迅速增加，资源的合理利用成为业界关注的焦点。同时，回收有价金属锂、镍、钴、锰等金属，势必产生废水，污染环境。因此，电池的安全、环保及资源的综合利用成为储能领域又一个新的研究课题。

(3) 材料规模生产的制作与加工工艺 在储能器件研究开发阶段，材料组成与结构的优化是研究的重点，而材料的制作与加工常使用现成的工艺与设备。到了工程化阶段，材料的制作与加工工艺及设备就成为关键的因素。在许多情况下，需要开发针对储能材料的专用工艺与设备以满足材料产业化的要求，这些情况包括大的处理量、高的成品率、高的劳动生产率、材料及部件的质量参数的一致性和可靠性、环保及劳动防护、低成本等。

(4) 延长材料的使用寿命 采用新型储能器件及其装置所遇到的最大问题在于成本有无竞争性，从材料的角度考虑，要降低成本，一方面要靠研究开发关键材料，另一方面还要靠延长材料的使用寿命。上述方面的潜力是很大的，这要从解决材料性能退化的原理着手，采取相应措施，包括选择材料的合理组成或结构、材料的表面改性等，并要选择合理的使用条件。

1.3 储能材料发展现状

本部分重点介绍锂离子电池关键材料、钠离子电池关键材料、水系电池关键材料、全钒

液流电池关键材料的发展现状。

(1) 锂离子电池关键材料 经过近 30 年的发展, 小型锂离子电池在信息终端产品(移动电话、便携式计算机、数码摄像机)中的应用已占据垄断性的地位, 我国已发展成为全球三大锂离子电池和材料的制造及出口国之一。电动工具、电动自行车、电动汽车、电动公交车用锂离子动力电池也已日渐发展成熟, 市场前景广阔。高能量密度、高功率密度以及高安全性、长循环寿命锂离子电池的开发是当前研究的热点。正极材料方面, 引领其发展的“三驾马车”是层状结构、尖晶石结构和聚阴离子型材料, 分别以 LiCoO_2 或 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$ 或 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 1-x\text{LiMO}_2$ ($M=\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}$), LiMn_2O_4 或 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$, 橄榄石结构的 LiFePO_4 或 NASICON 结构的 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 为代表。正极材料研究的重点是如何改善高电压钴酸锂的循环稳定性; 提高富锂锰基正极材料的倍率性能、首次充放电效率及循环性能; 开发高电压电解液应用于 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 等; 进一步提高三元材料中镍的比例, 发挥高容量性能的同时改善循环稳定性。负极材料方面, 根据充放电机理, 可分为嵌入型、转换型和合金型材料, 分别以碳或 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, 硅基或锡基等, 氧化物或氮化物或硫化物等为代表。负极材料研究的重点有三个: 碳类负极材料的改性与低成本化, 如天然石墨的开发与应用; 高容量合金负极的复合改性与实用化, 如硅碳复合负极材料的研究; 高安全性钛酸锂负极的掺杂改性等。在锂离子电池电解液方面, 研究的焦点有三个: 高低温电解液、高电压电解液和高安全性电解液的开发。为了实现全固态锂离子电池的应用与产业化, 在电解质方面, 主要是研究开发具有高电导率的聚合物电解质和无机固体电解质, 以取代液态电解质。

(2) 钠离子电池关键材料 钠离子电池技术实用化的关键也是电极材料, 研究较多的正极材料有层状结构的材料, 如 Na_xMnO_2 ; 聚阴离子型材料, 如 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$; 铁基氟化物材料, 如 FeF_3 等。研究较多的负极材料有碳基材料、合金型材料、氧化物与硫化物、钛基氧化物等。只有研发出具有较高容量的、适于钠离子稳定脱嵌的正负极材料, 才能推进钠离子电池早日进入市场。此外, 相应的电化学机理、电解液的优化、钠离子电池整体的安全性问题, 也有待深入研究。相信随着人们对钠离子电池的逐步深入研究, 电池的容量和电压以及循环稳定性将会进一步提升, 这将促进价格低廉的钠离子电池早日应用于未来的大规模储能体系中。

(3) 水系电池关键材料 目前研究较多的水系电池体系主要有四种: 水系锂离子电池, 如 $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 等; 水系钠离子电池, $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2/\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 等; 水系锌离子电池, 如 MnO_2/Zn 、 $\text{ZnMn}_2\text{O}_4/\text{Zn}$ 等; 混合水系电池, 如 $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Zn}$ 、 $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2/\text{Zn}$ 等。正负极之间发生不同金属离子的可逆嵌入与脱出或沉积与溶解反应。水系可充电电池目前面临着—系列挑战, 在水溶液电解液体系中, 离子嵌入型化合物的化学与电化学过程比在有机电解液中复杂得多, 会发生诸多副反应, 如电极材料与水或氧反应、质子与金属离子的共嵌问题、析氢/析氧反应、电极材料在水中的溶解等。这些问题在很大程度上都制约了水系电池的发展与应用。

(4) 全钒液流电池关键材料 近年来, 全钒液流电池因其容量大、效率高、寿命长等优点顺应未来能源的发展趋势, 而受到普遍关注。目前, 全钒液流电池在实用化进程中也受到一些关键技术的制约, 如高浓度钒电解液的配制, 电极材料电化学活性和可逆性能的提升, 高选择性、低成本、长寿命隔膜的开发和应用等。而在之前的几十年里, 对电解液和隔膜的研究相对较成熟, 电解液的主流研究方向是提高钒电解液的浓度和电化学活性。隔膜是全钒

液流电池的关键部件，隔膜的性能影响着电池的效率 and 寿命。目前报道的隔膜类型大致可以分为两种：含氟离子膜和非氟离子膜。全钒液流电池隔膜的研究主要集中在引入特性基团来减小膜孔径、增强选择性、改善水迁移能力等。电极材料的性能好坏，对电解质溶液分布和扩散状态、电化学反应速率和电池内阻有直接影响，进而影响电池的能量转换效率，所以选择合适的电极材料是全钒液流电池发展和应用的关键一步。对电极材料的研究，主要集中在金属类电极、碳素类电极和复合高分子类电极，目前已取得一些成就，仍在进一步探索中。

参考文献

朱继平. 新能源材料技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2014.



第2章

储能材料制备方法概述



能源和环境问题是目前人类亟待解决的两大问题。在化石能源日渐枯竭、环境污染日益严重、全球气候变暖的今天，寻求替代传统化石能源的可再生绿色能源、谋求人与环境的和谐显得尤为迫切。新型的可再生能源，如风能和太阳能等的利用，电动汽车、混合动力电动汽车的逐步市场化，各种便携式用电装置的快速发展，均需要高效、实用、“绿色”的能量储运体系。对于新型的“绿色”储能器件，在关切其“绿色”的同时，高功率密度、高能量密度则是其是否可以真正替代传统能量储运体系的重要指标。新型电源体系，特别是二次电池或超级电容器是目前重要的“绿色”储能装置，其核心部分是性能优异的储能材料。储能材料合成与制备技术在储能材料研发、性能优化和应用的过程中发挥着重要的作用，没有材料的合成与制备，就无法得到材料，就无从谈起材料的性能研究和应用。储能材料的发展和应用离不开材料合成与加工技术的进步，每当一种新的合成制备技术或加工技术的出现，都很可能伴随着材料发展中的一次飞跃，都是推动材料创新的动力。

根据材料制备过程中反应所处的介质环境不同，可以简单地将储能材料的制备方法分为固相法、液相法和气相法。

2.1 固相法

固相反应是指那些有固态物质参加的反应，可以归纳为下列几类：①一种固态物质的反应，如固体物质的热解、聚合；②单一固相内部的缺陷平衡；③固态和气态物质参加的反应；④固态与液态物质间的反应；⑤两种以上固态物质间的反应；⑥固态物质表面上的反应，如固相催化反应和电极反应。

一般说来，反应物之一必须是固态物质的反应，才能叫固相反应。固体原料混合物以固态形式直接反应是制备多晶形固体广泛应用的方法。在室温下经历一段合理的时间，固体并不相互反应。为使反应以显著速率发生，必须将它们加热至很高温度，通常是 $1000 \sim 1500^{\circ}\text{C}$ 。这表明热力学与动力学两种因素在固态反应中都极为重要：热力学通过考查一个特定反应的自由焓变化来判定该反应能否发生；动力学因素决定反应发生的速率。例如，从热力学角度考虑 MgO 与 Al_2O_3 反应能生成 MgAl_2O_4 ，实际上在常温下反应极慢。仅当温度超过 1200°C 时，才开始有明显反应，必须在 1500°C 下将粉末混合物加热数天，反应才能完

全。可见动力学因素对反应速率的影响。

液相或气相反应动力学可以表示为反应物浓度变化的函数，但对有固体物质参与的固相反应来说，固态反应物的浓度是没有多大意义的。因为参与反应的组分的原子或离子不是自由地运动，而是受晶体内聚力的限制，它们参加反应的机会是不能用简单的统计规律来描述的。对于固相反应来说，决定的因素是固态反应物质的晶体结构、内部的缺陷、形貌（粒度、孔隙度、表面状况）以及组分的能量状态等，这些是内在的因素。另外一些外部因素也影响固相反应的进行，例如反应温度、参与反应的气相物质的分压，电化学反应中电极上的外加电压，射线的辐照，机械处理等。有时外部因素也可能影响到甚至改变内在的因素。例如，对固体进行某些预处理时，如辐照、掺杂、机械粉碎、压团、加热，在真空或某种气氛中反应等，均能改变固态物质内部的结构和缺陷状况，从而改变其能量状态。

与气相反应或液相反应相比，固相反应的机理比较复杂。固相反应过程中，通常包括以下几个基本步骤：①吸着现象，包括吸附和解吸；②在界面上或者均相区内原子进行反应；③在固体界面上或者内部形成新相的核，即成核反应；④物质通过界面和相区的运输，包括扩散和迁移。

在各个步骤中，往往某一个反应步骤进行得比较慢，那么整个反应过程的反应速率就受这一步反应所控制，称为速率控制步骤。

固相法制备储能材料，主要是以机械手段对原材料进行混合与细化，然后将混合物经过后续高温烧结得到目标产物，在烧结过程中，往往伴随着脱水、热分解、相变、共熔、熔解、溶解、析晶和晶体长大等多种物理、化学和物理化学变化。其工艺简单，可操作性强，成本低廉，易于大规模生产应用，是许多功能、储能材料制备中最常用的合成方法，特别适合于只含有一种过渡金属离子材料的合成。而对于多元材料，由于原料成分含有多种金属元素，用简单的机械手段得到的混合物混匀程度有限，易导致原料微观分布不均匀，在后续处理过程中扩散难以顺利进行，造成产品在组成、结构、粒度分布等方面存在较大差异。这就要求采用固相法制备多元正极材料时保证原料充分混匀，并在烧结过程中保证原料中的多元离子充分扩散。

2.1.1 高温固相合成法

两种固相反应物 A 和 B 相互作用后生成 $A_m B_n$ ，在这种非均相的固相反应过程中，必须是由于反应物不断地穿过反应界面和生成物质层，发生了物质的运输，即原来处于晶格结构中平衡位置上的原子或离子在一定的条件下脱离原位置而进行无规则的运动，形成移动的物质流。这种物质流的推动力是原子核空位的浓度差以及化学势梯度。物质运输过程是受扩散定律制约的。

固-固态反应中，固态反应物的显微结构和形貌特征对于反应有很大影响。例如，物质的分散状态（粒度）、孔隙度、装紧密度。反应物相互间接触的面积对于反应速率的影响也很大。因为固相反应进行的必要条件之一是反应物必须互相接触，将反应物粉碎并混合均匀，或者预先压制成团并烧结，都能够增大反应物之间接触面积，使原子的扩散运输容易进行，这样会增大反应速率。例如，采用固相法制备锂离子电池富锂锰基 $\text{Li}(\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.17}\text{Co}_{0.16}\text{Mn}_{0.47})\text{O}_2$ 正极材料时，如果选择氧化物为原料，反应必须在长时间的高温条件下进行，得到的材料由于金属元素均匀度不一致而导致电化学性能不佳。如果选择草酸盐或乙酸盐为原料，利用草酸盐或乙酸盐的低熔点且受热后的流变性，采用机械球磨法对反应原料镍、钴、锰、锂

盐进行预处理，高温烧结后的材料电化学性能明显优于以氧化物为原料所得材料。当反应物被粉碎、被分解或者其结构正在被破坏的时候，或者当反应物处于相变温度时，反应的活性很大，反应速率很快。例如，由 CoO 和 Al_2O_3 合成 CoAl_2O_4 ，当反应温度在 1200°C 时，由于此温度即为 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ （立方） $\rightarrow\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ （六方）的相变温度，所以合成反应进行得特别快。

2.1.2 自蔓延高温合成法

自蔓延高温合成（self-propagating high-temperature synthesis, SHS）又称为燃烧合成技术（combustion synthesis），是利用反应物之间高的化学反应热的自加热和自传导作用来合成材料的一种技术。当反应物一旦被引燃，便会自动向尚未反应的区域传播，直至反应完全，是制备无机化合物高温材料的一种新方法。燃烧合成的基本要素是：①利用化学反应自身放热，完全（或部分）不需要外部热源；②通过快速燃烧的自维持反应得到所需成分和结构的产物；③通过改变热释放和传输速度来控制合成过程的速率、温度、转化率和产物的成分及结构。

SHS 以自蔓延方式实现粉末间的反应，与制备材料的传统工艺比较，工序减少，流程缩短，工艺简单，一经引燃启动过程后就不需要对其进一步提供任何能量；由于燃烧波通过试样时产生的高温，可将易挥发杂质排除，因此产品纯度高；同时燃烧过程中有较大的热梯度和较快的冷凝速率，有可能形成复杂相，易于从一些原料直接转变为另一种产品；可能实现过程的机械化和自动化。另外还可能用一种较便宜的原料生产另一种高附加值的产品，成本低，经济效益好。SHS 法的几个典型参数的比较见表 2-1。

表 2-1 SHS 法的几个典型参数的比较

典型参数	SHS 法	常规方法
最高温度/ $^\circ\text{C}$	1500~4000	≤ 2200
反应传播速率/(cm/s)	0.1~15(以燃烧波形式)	很慢,以“cm/h”计
加热速率/($^\circ\text{C}/\text{h}$)	$10^3\sim 10^6$	≤ 8
点火能量/(W/cm^2)	≤ 500	
点火时间/s	0.05~4	
合成带宽度/mm	0.1~5.0	较长

预测 SHS 过程可实现性的最可信赖的方法是计算给定混合体系的绝热温度 T_{ad} （adiabatic temperature）。该温度应该足够高以能维持异种物质间的反应。反应所能达到的最高温度就是绝热燃烧温度。它是描述 SHS 反应特征的最重要的热力学参量，它不仅可以作为判断燃烧反应能否自我维持的定性依据，而且可以对燃烧反应产物的状态进行预测，并可为反应体系的成分设计提供依据。

假定：体系绝热；产物和反应物的比热容不随温度变化；反应物按 100% 化学计量反应，且不可逆，当在 298K 发生反应时，则有以下平衡方程：

$$\Delta H_{298}^0 + \sum n_i (H_i^0 - H_{298}^0)_{i, \text{生成物}} = 0$$

式中， ΔH_{298}^0 ，为常温下物质的摩尔标准生成热，即反应在常温下的热效应，此处应视为所有生成物与反应物的生成热之差； $(H_i^0 - H_{298}^0)_{i, \text{生成物}}$ 为各生成物在温度 T 下的相对焓； n_i 为反应式中生成物的摩尔系数。如果已知生成物质的焓变，则可通过上式计算绝热温度 T_{ad} ，还可以判断体系中是否出现液相和气相以及它们所占的比例。通常把 $T_{\text{ad}} > 1800\text{K}$ 作

为自蔓延反应可以自行维持的依据。如果 $T_{ad} < 1500\text{K}$ ，反应放出的热量不足以使燃烧反应持续进行；如果 $T_{ad} > 1800\text{K}$ ，则自蔓延反应可持续进行；如果 $1500\text{K} < T_{ad} < 1800\text{K}$ ，必须采用外界对体系提供额外的能量使之继续进行。但是随着自蔓延燃烧技术的发展，研究人员发现仅仅通过 T_{ad} 来判断反应是否能够发生的理论依据并不充分。Su 等认为现有的实验数据已经完全能够打破 1800K 的规则，他们基于 SHS 的系统热力学参数，重新制定了新的标准。标准规定了当绝热温度超过压坯的较低熔点组分的熔点时，SHS 反应将会持续进行。新标准具有明确的物理意义，涵盖了 SHS 合成制备的所有现有材料，包括高温耐火材料和金属间化合物，以及复合材料等。关于绝热温度的判据标准还有待进一步的研究。

另外，通过对某体系的 T_{ad} 与熔化温度 T_m 的比较，还可以判断 SHS 反应过程中是否有液相的出现。当 $T_{ad} < T_m$ 时，合成产物为固相；当 $T_{ad} > T_m$ 时，合成产物为液相；当 $T_{ad} = T_m$ 时，合成产物部分为液相。

由于自蔓延反应过程较快，几乎在瞬间完成，因此给研究分析合成过程中产物的形态结构带来不便。为了有效控制材料的结构，通常采取相关手段进行调节。对于弱放热体系的 SHS 反应，促进 SHS 反应的手段有高温炉加热、功能添加剂促进、机械促进（压制、振动、冲击波）、电场、电磁等方法；抑制 SHS 过程的方法主要有使用添加稀释剂、阻燃材料，在反应性气体中添加惰性气体等。

SHS 工艺参数的改变不仅会影响 SHS 的反应速率，同时还影响到燃烧温度的高低和燃烧波的传播方式，从而会不同程度地影响到 SHS 产物的相组成和微观形貌。通常 SHS 的工艺因素主要有反应物的粒径、球磨参数、反应物压坯压力等。如：对于固-固反应或固-气反应类型的 SHS 反应，反应物中固体粒子的大小对燃烧合成产物的形态影响较大。固体粒径越小，反应物之间的有效接触面积越大，反应速率越快，燃烧温度越高，中间产物相组成越少；关于球磨比，需要在实验过程中选择一个最佳值来完成实验，否则不合理的球磨比会引起自燃现象；压坯压力的大小也会影响到 SHS 中燃烧波温度和燃烧波速率。张鹏林在对 Mg-TiO_2 的自蔓延燃烧中发现，当压坯压力大于 275MPa 时，燃烧温度随着压力的增大而降低，这是由于压力增大后，压坯密度会随着增大，因而导致了反应中热量传导的加快，从而使燃烧温度降低。然而，燃烧波速率随着压坯压力的增大而增大，这是由于压坯密度增大后，参加反应的物料增加，从而反应中燃烧波的传播能力就越强。因此，应该合理控制 SHS 的工艺参数，使得燃烧波的状态最大限度地保持在稳态燃烧状态中，从而合成目标产物。

2.1.3 高能球磨法

高能球磨技术是利用球磨机的转动或振动，通过磨球与罐壁和磨球与磨球之间进行强烈的撞击，将粉末进行撞击、研磨和搅拌，把金属或合金粉末粉碎为纳米级微粒的方法，也称机械合金化。它与传统的低能球磨不同，传统的球磨工艺只对物料起粉碎和均匀混合的作用，而在高能球磨工艺中，由于球磨的运动速度较快，可将足够高的动能从磨球传给粉末样品，粉末颗粒被强烈塑性变形，产生应力和应变，颗粒内产生大量的缺陷，这显著降低了元素的扩散激活能，使得组元间在室温下可显著进行原子或离子扩散；颗粒不断冷焊、断裂，组织细化，形成了无数的扩散/反应偶，同时扩散距离也大大缩短。应力、应变、缺陷和大量纳米晶界、相界产生，使系统储能很高，达十几千焦/摩尔，粉末活性被大大提高；在球与粉末颗粒碰撞瞬间造成界面处的扩散，还可以诱发此处多相化学反应，从而达到合成新材料的目的。立式油封电机直连式行星球磨机如图 2-1 所示。高能球磨机配套球磨罐如图 2-2 所示。研磨球如图 2-3 所示。

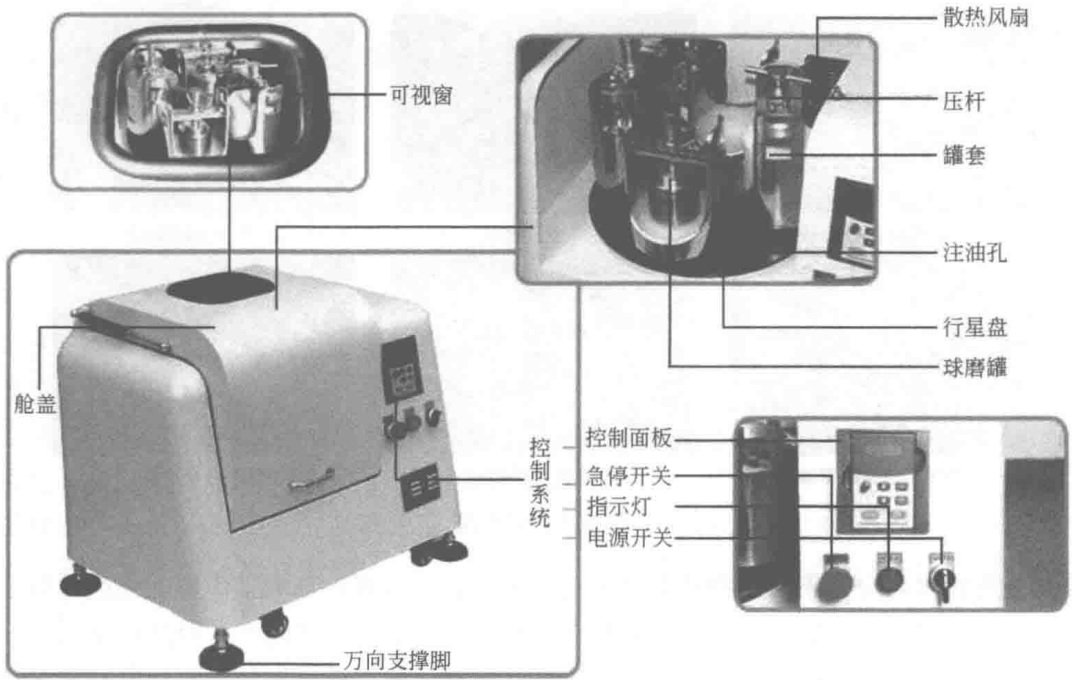


图 2-1 立式油封电机直连式行星球磨机



图 2-2 高能球磨机配套球磨罐