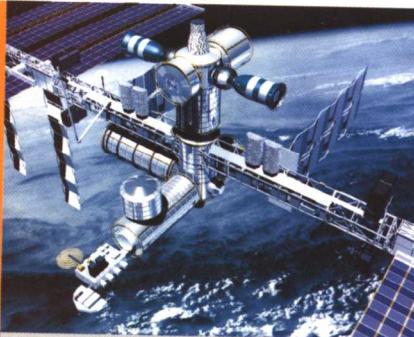


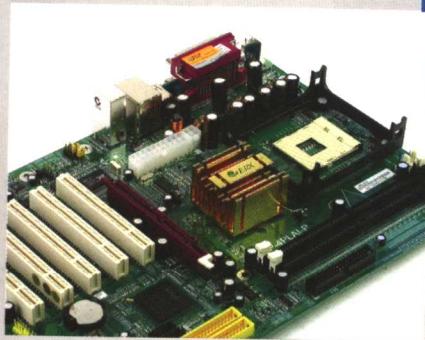
新能源材料 及其应用技术

锂离子电池、太阳能电池及温差电池

New Energy
Materials and
Application
Technology



李建保 李敬锋 主编



清华大学出版社



新能源材料及其应用技术

锂离子电池、太阳能电池及温差电池

李建保 李敬锋 主编

清华大学出版社

北京

内 容 简 介

本书是将日本 TIC 株式会社 2004 年出版的两本新能源材料应用技术书籍中有关锂离子电池、太阳能电池和温差电池的内容摘录出来, 翻译编辑而成。锂离子电池部分主要介绍了正极材料、负极材料以及锂离子动力电池日本最新的研究成果, 太阳能电池部分讲述了化合物半导体太阳能电池、微晶硅太阳能电池以及氧化钛太阳能电池日本目前的研发状况, 温差电池部分则系统介绍了温差电池从材料、组件到发电系统日本整体的研究进展和动向。鉴于日本的新能源材料应用技术研究水平世界领先, 本书内容对于我国相关的研究工作将具有重大的借鉴意义。

版权所有, 翻印必究。举报电话: 010-62782989 13501256678 13801310933

本书封面贴有清华大学出版社防伪标签, 无标签者不得销售。

本书防伪标签采用特殊防伪技术, 用户可通过在图案表面涂抹清水, 图案消失, 水干后图案复现; 或将表面膜揭下, 放在白纸上用彩笔涂抹, 图案在白纸上再现的方法识别真伪。

图书在版编目(CIP)数据

新能源材料及其应用技术: 锂离子电池、太阳能电池及温差电池 / 李建保, 李敬峰主编. - 北京:

清华大学出版社. 2005. 11

ISBN 7-302-12129-X

I . 新… II . ①李… ②李… III . ①锂电池②太阳能电池③温差电池 IV . TM91

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2005)第 134673 号

出 版 者: 清华大学出版社 地 址: 北京清华大学学研大厦

http://www.tup.com.cn 邮 编: 100084

社 总 机: 010-62770175 客户服务: 010-62776969

责任编辑: 宋成斌

封面设计: 焕良设计

版式设计: 魏 兵

印 刷 者: 北京嘉实印刷有限公司

装 订 者: 三河市金元印装有限公司

发 行 者: 新华书店总店北京发行所

开 本: 185×260 印张: 33.5 字数: 600 千字

版 次: 2005 年 11 月第 1 版 2005 年 11 月第 1 次印刷

书 号: ISBN 7-302-12129-X/TM · 70

印 数: 1 ~ 2800

定 价: 200.00 元

序

半年前,我很高兴得知一批留日归国的中青年科技工作者计划把日本 TIC 株式会社出版的部分材料专业书籍编辑翻译成中文并介绍给中国的科技工作者。我认为这是一件很有意义的事情,我一直盼望能早日见到这些书。

日本在材料科学研究与技术开发方面处于世界领先水平,在材料科学方面的书籍也特别丰富。留日归国的中青年科技工作者本着把日本的先进材料科学技术信息介绍给中国材料科技工作者,以促进我国材料科学发展的愿望,主动与日本出版社合作做此工作,这种合作方式值得借鉴。参与这次翻译编辑工作的中青年学者曾多年留学日本,不仅学习到了日本的先进科学技术,而且掌握了精湛的科技日语。他们回国后,已成为我国科技界的骨干中坚力量,大都身居重要岗位,肩负重要责任。这支骨干力量在百忙之中抽出时间,为国家传递先进科学信息,这种精神确实值得鼓励。参与翻译编辑工作的还有部分留日学者,虽身在海外,但关心祖国的发展,他们也为这次翻译工作做出了贡献。

日本资源缺乏,从政府到企业,都在新能源开发和利用上投入大量的人力和物力,因此在该领域已经走在了世界的前列。我国在新世纪里,提倡大力开发新型能源,以解决能源紧缺问题和日益严重的环境问题。这次我们的留日学者选择新能源材料作为第一期翻译出版内容,我认为选题很好,并希望他们继续努力下去。

五十多年前,我从美国留学归来,目睹了我国材料科学的发展和壮大。今天,我又亲眼看到了一批留学归国中青年科技工作者成长起来,成为我们材料界的重要力量。我为此感到欣慰,并愿意为他们助一臂之力。仅写此短文作为本书之序。

李恒德

2005 年 5 月

前 言

人类社会是一个鲜活的组织,维持运行的要素是物质构架、能量驱动和信息互动。随着人类的进步,人类从惧怕自然进步到以战胜、占有自然为自豪。现在,人们更多的是考虑如何与有限的自然谐调共存。资源无限、能源无穷、人类生息无终极的思想已经过时,“地球村”的概念正在兴起,人类共同的危机意识日益强化,越来越多的人们自觉地把是否有利于社区团体或者人类整体的可持续发展,作为决策的首要准则。再过数十年,世界上大规模的物质重构工程,会由于地球物质资源的有限性和构架物质生产过程的高环境负荷性,而受到来自整个人类的压力并难于实施。以互联网为代表的全球信息网络的快速建设,正在加速促使人类的行为方式和追求目标雷同化。足够的能源供给将是享受“现代生活”的必要条件。更明确地说,在后建设时代,能源成本将在整个社会成本(基础设施成本、能源驱动成本、信息分享成本)中占据越来越大的比重,能源相关技术将越来越成为社会关注的焦点。某些世界强国正通过武力等军事手段试图尽可能多地占有地球上的能源,以达到降低能源成本的目的,日本及欧洲等中等强大的国家和地区则试图通过开发降低能源损耗的新技术来降低能源成本。我国制定的两大战略决策是确保能源总量供给和积极开发能源新技术。可以预计,我国的能源技术和与能源技术有关的能源材料技术,将受到社会和政府越来越大的关注。

任何一个技术系统,首先是有思想概念,再进行结构设计,最后需要具体的物质材料来实现。我们所倡导的高效率能量转换技术、低污染能源技术和低耗能性生产技术,都需要借助新型材料来实现。我们把能够有利于减少能源损耗或者减少能源转换过程中环境污染的材料,概称为“能源材料”。能源材料是能源新技术的物质基础,没有新型材料支撑的任何新思想、新技术,都可能成为空中楼阁、无米之炊。

日本是一个危机意识很强的国家。在 20 世纪中叶工业开始快速发展的时期,发生了世界性石油危机,日本全国上下尝到了能源短缺的苦头。对此,老年人至今还是记忆犹新,谈其色变。从那以后,日本开始重视能源技术研究,也十分重视能源材料的研究。许多材料专业性学术刊物杂志,也定期地出版能源材料技术专刊、专辑。可以说,日本是一个十分重视材料技术的国家,更是一个十分重视能源材料技术的国家。日本的 TIC 株式会社是以出版新材料科技信息为主要目的的出版社,在著名材料学家新原皓一(K. Niihara)和一ノ瀬昇(N. Ichinose)等教授的指导下,在能源材料、信息通信材料、光电材料及纳米材料技术等方面

面,出版了一系列有深度的介绍性书刊,为日本新材料技术的普及推广发挥了重要作用,在日本学术界和新兴工业高技术领域产生了重要影响。日本国内非常重视和评价新技术的传播推广和应用,这也是促使日本的技术进步日新月异、材料新技术开发遥遥领先世界各国的一个重要原因。就像一个欧洲国际会议主席在一次会议上所说的那样,我们想到的,日本开始做了;我们开始实验的,日本已经做出样品在展出了;当我们刚刚做出样品而沾沾自喜、兴高采烈的时候,日本已经开始在市场上着力推销使用这种新材料的新商品了!虽然此话有过分强调之感,但也在一定程度上反映了国际科技领域对日本材料界的关注。事实上,20世纪80年代的录像机、90年代的DVD,最近这几年风靡世界的数码相机,哪一样不是日本的材料技术在发挥引领作用!

他山之石,可以攻玉。在我国能源危机意识日益高涨的时候,我们邀请了曾经长期在日本留学并回国工作的学者和部分目前仍然在日本工作的华人华裔学者,组成编译委员会,将日本TIC株式会社2004年出版的《新エネルギー時代の二次電池とセラミックス材料——リチウム電池を中心として》(《新能源时代的二次电池材料与陶瓷材料》)和《セラミックスによるソフトエネルギー開発——燃料電池、熱電電池、太陽電池》(《利用陶瓷材料开发清洁能源——燃料电池、温差电池及太阳能电池》)两本新能源材料应用技术书籍中有关锂离子电池、太阳能电池和温差电池的内容摘出,翻译编辑了这本《新能源材料及其应用技术——锂离子电池、太阳能电池、温差电池》。其中锂离子电池部分主要介绍了正极材料、负极材料以及锂离子动力电池日本最新的研究成果,太阳能电池部分讲述了化合物半导体太阳能电池、微晶硅太阳能电池以及氧化钛太阳能电池日本目前的研发状况,温差电池部分则系统介绍了温差电池从材料、组件到发电系统日本整体的研究进展和动向。我们希望通过这本专业书籍,直接展示日本第一线的材料科技人员目前所关心的新材料技术问题和所掌握的高新材料技术,以增进中日两国材料科技人员之间的交流与合作,共同为提升人类的能源与环境技术作出贡献。如果条件成熟以后我们还将编译出版日本的其他材料专业书籍。

本书的编译、出版发行,始终是在北京新材料发展中心和《新材料产业》(月刊)杂志社的大力支持下进行的,中国青年科技工作者协会以及中国新材料产业发展促进会给予了积极支持,在此一并表示感谢!同时,感谢日本TIC株式会社以及原书诸作者的热心帮助和协助。最后,衷心感谢新中国材料界老前辈师昌绪院士和原国际材料研究联合会主席李恒德院士给予我们海内外中青年材料科技工作者的鼓励和支持,祝愿两老健康长寿!

李建保

2005年8月于青海

原作者及翻译专家一览表

章	节	原作者	翻译专家
第一篇	锂离子电池		审校：翟洪祥
第一章	第一节	西 美緒	米国民、朱世杰
	第二节	小浦 延幸、井手本 康、松本 太	米国民、朱世杰
	第三节	朝倉 薫、下村 誠、正代 尊久	张波萍
第二章	第一节	西 美緒	张波萍
	第二节	堀江 英明	王道元
	第三节	古賀 靖信、時田 正行、片山 喜代志	王道元
	第四节	米澤 正智、雨宮 千夏、栗原 淳子、白方 雅人、吉岡 伸晃	王道元
第三章	第一节	内本 喜晴、八尾 健	王育华
	第二节	武田 保雄、今西 誠之、平野 敦	王育华
	第三节	渡辺 浩志、西田 伸道、藤谷 伸、米津 育郎	王育华
	第四节	菅野 了次	王育华
	第五节	米澤 正智、白方 雅人	贾成广
	第六节	服部 康次、山下 裕久	贾成广
第四章	第一节	和田 仁、境 哲男	翟洪祥
	第二节	嘉数 隆敬	翟洪祥
	第三节	中島 剛	翟洪祥
第五章	第一节	松木 健三、立花 和宏	刘兴军、王翠萍
	第二节	高田 和典、近藤 繁雄	刘兴军、王翠萍
第二篇	太阳能电池		审校：林红、张弓
第一章	第一节	木下 敏宏	张弓
	第二节	中田 時夫	张弓

第二章	第一节	行本 喜則	譚毅
	第二节	桑野 幸徳	譚毅
第三章	第一节	近藤 道雄	李向阳、刘雪寒
	第二节	高橋 昌男、毎田 修、小林 光	李向阳、刘雪寒
	第三节	安藤 静敏、遠藤 三郎、中西 久幸、出口 隆弘	李向阳、刘雪寒
第四章	第一节	大須賀 篤弘	林红
	第二节	今堀 博、阪田 祥光	张弓
	第三节	柳田 祥三、北村 隆之	林红、张弓
	第四节	荒川 裕則、原 浩二郎、堀口 尚郎、木下 暢	张弓
	第五节	荒川 裕則、阿部 芳首	林红
第三篇	温差电池		审校：李敬峰
第一章	第一节	杉本 武巳	金松哲
	第二节	江口 邦久	金松哲
	第三节	上野 和夫	金松哲
	第四节	江浦 隆、長谷川 靖洋、高田 揭大、香月 太、加藤 昌宏、中尾 一成、尾崎 永一、森上 修、内海 克彦	金松哲
第二章	第一节	神戸 滿	李敬峰
	第二节	今泉 久朗	李敬峰
	第三节	岸 松雄	李敬峰
第三章	第一节	西田 黥夫	唐新峰
	第二节	加藤 昌宏、五十嵐 廉	唐新峰
	第三节	松原 覚衛、阿武 宏明	唐新峰
	第四节	陳 立東	李敬峰
	第五节	河本 邦仁、徐 元善	李敬峰
	第六节	村山 宣光、申 ウソク	李敬峰
	第七节	单 路進	张跃

第八节	寺崎 一郎	张跃
第九节	大瀧 倫卓	张跃
第十节	松原 一郎、舟橋 良次、李 思溫	张跃
第十一节	松原 一郎、舟橋 良次	陈立东
第十二节	山本 淳、太田 敏隆、三木 一司、阪本 邦 博、上野 和夫、松井 恒雄	陈立东
第十三节	後藤 孝	陈立东

目 录

第一篇 锂离子电池

第一章 概论

第一节 锂离子可充电电池的最新技术	3
第二节 研发新型可充电锂离子电池	11
第三节 锂离子电池作为备用电源的可行性	21

第二章 电动汽车用锂离子二次电池的开发

第一节 电动汽车用锂离子二次电池的开发	29
第二节 电动汽车(EV)和混合电动汽车(HEV)用锂离子二次电池	38
第三节 锂离子二次电池的高输出功率化	52
第四节 车辆用Mn系锂离子二次电池材料和堆积层状型电池的开发	63

第三章 正极材料

第一节 锂离子二次电池5V级正极活性物质的电子状态	75
第二节 锂离子二次电池的新型正极材料	86
第三节 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 正极活性物质的合成与充放电特性	97
第四节 锂锰尖晶石的相关系与结构	107
第五节 Mn尖晶石电池的开发与实用化	114
第六节 喷雾热分解法合成 LiMn_2O_4 与评价	121

第四章 负极材料

第一节 锂电池用合金系负极材料的新进展	132
第二节 MCMB系负极材料	142

第三节 作为高电导材料和电池材料的石墨层间化合物	154
--------------------------------	-----

第五章 其他材料

第一节 导电附着剂、集电极和电解液对 LiMn ₂ O ₄ 的作用效果	162
---	-----

第二节 使用锂离子传导性玻璃的全固体锂蓄电池	175
------------------------------	-----

第二篇 太阳能电池

第一章 太阳能发电系统

第一节 太阳能电池	187
-----------------	-----

第二节 下一代太阳能电池开发的最前沿	196
--------------------------	-----

第二章 太阳能电池组件

第一节 化合物半导体太阳能电池开发的现状	216
----------------------------	-----

第二节 非晶硅(a-Si)太阳能电池开发的现状	228
-------------------------------	-----

第三章 太阳能电池的高效率化

第一节 微晶硅太阳能电池——微结晶高效率	245
----------------------------	-----

第二节 通过氟化处理消除硅的缺陷能级和太阳能电池的高性能化	252
-------------------------------------	-----

第三节 CuInSe ₂ 薄膜的合成及高效率薄膜太阳能电池的开发	267
---	-----

第四章 新型太阳能电池

第一节 光合作用模型与电子传递	283
-----------------------	-----

第二节 利用富勒碳(fullerene, C ₆₀)的光合作用型有机太阳能电池的开发	295
--	-----

第三节 下一代氧化钛太阳能电池的研究课题	304
----------------------------	-----

第四节 高性能氧化锌染料敏化太阳能电池	316
---------------------------	-----

第五节 新型太阳能转换材料的开发	324
------------------------	-----

第三篇 温差电池

第一章 温差发电系统

第一节 温差发电系统的需求	333
第二节 超高效复合温差发电系统的设计	340
第三节 垃圾焚烧炉废热的温差发电	350
第四节 循环燃烧废热的温差发电	359

第二章 热电发电组件

第一节 基于功能梯度材料的高输出功率热电转换组件	369
第二节 Bi_2Te_3 系热电单元及组件	377
第三节 微型组件和热电手表	383

第三章 热电转换材料

第一节 梯度结构热电转换材料	390
第二节 微梯度结构热电子发电装置发射器	400
第三节 方钴矿化合物的电子结构和热电物性	412
第四节 填充型仿钴矿	421
第五节 层状结构氧化物 $(\text{ZnO})_m\text{In}_2\text{O}_3$	430
第六节 钙钛矿型氧化物的热电特性	437
第七节 有序钙钛矿型氧化物 Cd_3TeO_6	450
第八节 强相关电子系氧化物 NaCo_2O_4	460
第九节 Al掺杂 ZnO 系氧化物的热电特性	467
第十节 基于晶格复合的热电材料开发	477
第十一节 开发新功能的材料设计——晶格复合材料	485
第十二节 Si-Ge 体系量子阱结构的热电性能	494
第十三节 碳化硼基复合陶瓷材料	505

第一篇 锂离子电池

第一章 概论

第二章 电动汽车用锂离子二次电池的开发

第三章 正极材料

第四章 负极材料

第五章 其他材料



第一章 概论

第一节 锂离子可充电电池的最新技术

一、前言

在民用电池中,有锌锰干电池、碱性干电池、氧化银电池、铅蓄电池、镍镉可充电电池(以下称为 NiCd)等,这些种类的电池几乎都是 19 世纪发明的,历史悠久。20 世纪发明的新电池只有水银电池(20 世纪 40 年代开发,但由于环境问题现在停止生产)和锂电池(20 世纪 60 年代开发)等少数几种,直到 20 世纪 80 年代以前,可充电电池方面没有什么大的进步。20 世纪 80 年代中期开始,由于音频和视频等装置的便携化、小型化,促进了作为电源的电池从干电池向可充电电池的过渡,同时促进了 NiCd 电池的大容量化。

尽管 NiCd 的能量密度(单位重量或单位体积的放电容量,分别以 Ah/kg 或 Ah/dm³ 表示)不断得到改善,但是到 20 世纪 90 年代已经达到了其技术的极限,有必要开发新的高性能可充电电池。此外,由于担心镉对环境的影响,欧美对 NiCd 电池制定了严格的回收政策。

在这样的背景下,1990 年前后相继开发出两类新型高性能可充电电池——镍氢可充电电池(以下称 NiMH)及锂离子可充电电池(以下称 LIB)。尤其是 LIB 广泛应用在家用录像机、照相机、笔记本电脑、手机等设备上,到 1997 年时已占据了可充电电池的最大市场份额。

本文简单介绍 LIB 的开发背景、原理、特性等,并介绍了这方面的最新研究进展。

二、锂离子可充电电池简介

(一) 金属锂可充电电池

表 1.1.1 给出了可用作电池负极的材料的各种参数。如表所示,用 Li 可得到电压高、能量密度大的电池。锂干电池于 20 世纪 60 年代实用化,用二氧化锰作为正极的电池以纽扣型为主,已成为计算器、钟表、传呼机、内存备份等不可缺少的电源。

表 1.1.1 市场销售的由溶胶-凝胶法制造的产品

	标准电极电位 /V	密度 /kg·m ⁻³	重量放电容量密度 /Ah·kg ⁻¹	体积放电容量密度 /Ah·dm ⁻³
锂	-3.05	530	3 860	2 060
钠	-2.71	970	1 170	1 130
铝	-1.66	2 700	2 980	8 050
锌	-0.76	7 140	820	5 860
铁	-0.44	7 850	960	7 550
镉	-0.40	8 650	480	4 120
铅	-0.13	11 400	260	2 940
氢	0		26 600	

锂电池具有以下突出的优点: (1)能量密度大; (2)电压高 (3 V); (3)使用温度范围宽广; (4)自放电少 (保存特性好)。由于以上这些优点,许多研究机构都开始尝试将其制成可充电电池。但是,要做成金属锂可充电电池,必须克服以下障碍^[1]:

- (1) 尽管小电流放电时能量密度高,但高负荷放电 (大电流放电) 时能量密度下降;
- (2) 急速充电 (大电流充电) 时循环寿命变短;
- (3) 小电流放电时循环特性非常差。因此,高能量密度和循环特性发生冲突;
- (4) 安全性,特别是反复充放电时,电池的安全性存在问题。

这些问题,都是由于负极 Li 的形态伴随充放电发生了变化。金属 Li 放电时成为 Li 离子溶解在电解液中,反之充电时电解液中的 Li 离子变成金属 Li 析出。这样析出的 Li 不是以平滑的板状而是以针状结晶的形式长大。就是这种所谓的树枝状结晶,即枝晶偏析问题,成为导致安全问题和容量劣化的一个原因。

(二) 锂离子可充电电池的原理

为解决这个问题,就必须有效抑制树枝状结晶的发生。为此,可以考虑使用能吸收 Li 的物质作为负极,充电时,移动到负极的 Li 离子能被吸收。在尝试了 Al、伍德合金、碳等材料后对比发现,碳做负极比较适合。

下面用具有代表性的碳材料——石墨为例来说明。石墨有如图 1.1.1 所示的层状构造,在层间可以插入各种原子和基团,称为插层 (intercalate), 插入形成的化合物叫石墨层间化合物 (graphite intercalation compound, GIC)。我们知道,石墨和 Li 形成分为 C_6Li 的 GIC, 在适当的电解液中还可以通过电化学方法生成 Li-GIC。也就是说,在含 Li 的电解液中用石墨作为负极进行电解时,Li 插入石墨层间,那么用电化学方法也就可以从层间将 Li 脱出。用 Li-GIC 作负极时,Li 的插入反应相当于充电,Li 的脱出反应相当于放电。

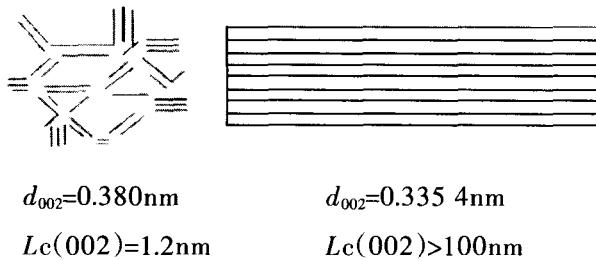


图 1.1.1 硬碳、石墨的构造模型图

LIB 一般使用钴酸锂 ($LiCoO_2$) ^[2] 作为正极活性材料。这种化合物是层状化合物,在 CoO_2 组成的层间含有 Li, 和 Li-GIC 电极一样, 层间的 Li 可以从石墨层间插入也可以从石墨层间脱出。对于整个电池来说, 充电时 Li 从 $LiCoO_2$ 脱出, 而插入石墨层间; 放电时从石墨层间脱出, 而插入 $LiCoO_2$ 。化学分析表明, 正极及负极中的 Li 是离子态的 ^[3], 这就是“锂离子可充电电池”名称的由来。这样, LIB 中不存在金属 Li, 枝晶偏析引起的问题也就不会发生。

图 1.1.2 给出了 LIB 的构造。在 Al 箔上涂布了 $LiCoO_2$ 作正极, 在 Cu 箔上涂了石墨等碳素作负极, 中间夹着一层隔膜, 卷成螺旋形, 装入罐中。在电池上部附设有保险阀等安全装置。