



新能源材料

— 基础与应用

XINNENGYUAN CAILIAO JICHU YU YINGYONG

艾德生 高喆 编著



化学工业出版社

新能源材料

——基础与应用

XINNENGYUAN CAILIAO JICHU YU YINGYONG

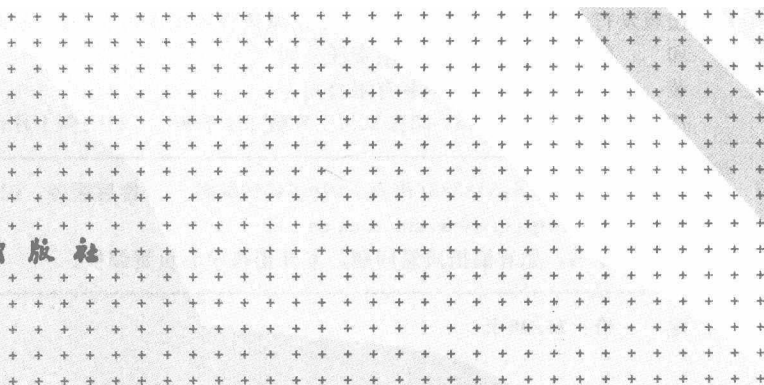
艾德生 高喆 编著



化学工业出版社

·北京·

TK01



图书在版编目 (CIP) 数据

新能源材料——基础与应用/艾德生, 高喆编著. —北京:
化学工业出版社, 2009. 12

ISBN 978-7-122-06861-3

I. 新… II. ①艾…②高… III. 能源-材料 IV. TK01

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2009) 第 189306 号

责任编辑: 赵玉清

文字编辑: 颜克俭

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: 三河市万龙印装有限公司

720mm×1000mm 1/16 印张 10 $\frac{1}{4}$ 字数 134 千字 2010 年 1 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: 25.00 元

版权所有 违者必究

序

当今，无论如何强调发展新能源和可再生能源的意义都不过分。我们的世界正面临着由于以化石燃料为基础而支撑的能源系统带来的一系列威胁：资源枯竭、环境污染、生态恶化、气候变化、贫富不均，直至由于能源问题而引发的国与国之间、地区之间的冲突、纠纷不断，直至战争。新能源和可再生能源具有资源可持续、清洁、分布均衡等特点，必将成为未来可持续能源系统的支柱。

我国的经济社会正在快速发展。在能源方面，我们既需要充足的能源供应以保障全面建设小康社会目标的实现，同时我们也面临着国内资源和环境的威胁，国际社会温室气体减排的压力。因此，国家把发展新能源和可再生能源作为长期能源战略的重要组成部分，而且制订了以《可再生能源法》为基础的一系列政策措施。几年来，新能源可再生能源在我国得到了快速发展，其广阔的前景正日益显现出来。

清华大学长期致力于能源科学研究和人才培养，形成了新型核能、太阳能、风能、生物质能以及新能源战略和政策等领域的新能源科研和教学体系，取得了一批有影响的科技成果。以这些科研和教学经验为基础，并吸收了国内外同行的大量研究成果，在化学工业出版社的支持下，几位教师编写了这套新能源丛书。

丛书按能源种类分册，内容涉及发展新能源的战略和政策，各类新能源资源核技术的特点、技术和产业发展现状、未来的发展趋势展望等。丛书内容丰富、通俗易懂，从中可以较清晰地了解发展新能源的意义，各种新能源技术的基本原理和发展路线、发展前景等，对于广泛和系统了解和认识新能源，这是一套很好的读物。

当然，新能源的发展是一个很复杂的系统工程，是一个很长的产业链、政策链和基础设施链，牵涉到技术、体制、政策、社会和个体的行为。所以，要起到有份额的作用，还有很长的路要走，尤其和我国国情有十分紧密的联系。在此期间，各种技术的发展有可能不一致，会有很大的差异性。我们目前的认识，在技术发展有新突破、政策上有新措施的条件下将会有很大的变化。今天我们认为有前途的方向可能将来会“边缘化”，一些新的方向可能“异军突起”。总之，我们作为科技工作者应该结合国情不断变化地在技术创新方面下功夫，走出我国自己的新能源和可再生能源发展的道路来。相信这套丛书的发行，会在提高社会各界对新能源的了解，普及新能源知识，促进我国新能源快速发展方面做出应有的贡献。

虽然丛书中有有关可再生能源的描述，社会上的专家不见得完全意见一致，有些同志会有不同的看法，这是很正常的。一个新生事物的发展总不可避免的有各种看法，在争议中成长。但是，了解它是第一位的，只有不断深入的了解，不断实践才会逐渐接近真理，这套丛书的作用就在于此。

清华大学教授
工程微院院士

倪光南

2009.12.4

前 言

根据“中国 21 世纪初可持续发展行动纲要”，我们要坚持经济、社会与生态环境的持续协调发展，促进可持续发展战略与科教兴国战略的紧密结合。调整能源布局、改善能源结构，大力发展新能源技术成为了历史的必然，注重先进新能源材料的研究是我们的重点发展方向。新能源材料是指实现新能源的转化和利用以及发展新能源技术中所要用到的关键材料，它是发展新能源的核心和基础。本书编写的目的就是为广大读者系统地介绍有关新能源材料的技术基础与应用，对新能源材料涉及的内容进行分述，如新型储能材料、锂离子电池材料、燃料电池材料、太阳能电池材料、核能关键材料与应用、生物质能材料、风能等新能源材料技术与应用进行了概述。本书结合了多学科优势，力求兼顾科学素质教育的要求，理论上做简单介绍，不求深入研讨；文字叙述上通俗易懂，适合于高等院校与新能源领域相关的研究生、大学本科高年级学生作为新能源学科方面的概论教材，也适合于相关的科研与管理工作者参考使用。

清华大学核能与新能源技术研究院（核研院）是教育部系统中最大的科研实体，也是清华大学下属的最大研究实体。核研院以核能和核技术为主要研究特色，现拥有 3 个核反应堆，同时在新能源技术和新材料等方面不断拓宽着发展领域。早在 2005 年，时任教学副院长的姜胜耀教授领导并规划了新能源学科的教学计划，由主管科研的副院长王革华教授牵头组织一批从事新能源技术研究的专家学者编写了国内第一本系统的专著《新能源概论》，并在清华大学研究生中开设了相应的课程。2008 年教学副院长孙玉良教授组织了核研院课程建设工作小组，明确

提出大力支持新能源学科的教材与专著出版。在此基础上，核研院的 6 位专家开始着手编写新能源进展丛书。本书即是该丛书之一，力图结合新能源技术，把新能源技术涉及的关键材料的基础与应用进行概述。

化学工业出版社对本书的出版给予了大力支持，中国科学院地质与地球物理研究所的叶大年院士就材料学基础提供了有益的讨论，清华大学核能与新能源技术研究院的同事何向明博士、谢晓峰博士等提供了大量的研究成果以供本书参考，在此一并致谢。

由于新能源技术涉及的学科广、发展迅速，本书作者水平有限，书中难免有不当之处，欢迎读者批评指正。

编者

2009 年 9 月于清华大学

作者简历

艾德生，男，1971年12月出生于云南。1995年7月毕业于北京大学，获理学学士学位。1999年12月毕业于中国科学院地质与地球物理研究所，获理学博士学位。2000年2月起在清华大学核能与新能源技术研究院精细陶瓷实验室工作，2002~2004年在韩国 Seoul National University 材料系先后做博士后和研究员工作。目前主要从事纳米粉体的制备、改性与应用及新能源材料的研究。主要的社会学术兼职有中国颗粒学会超微颗粒委员会秘书长、中国颗粒学会青年工作委员会副主任、北京市粉体技术协会理事等。负责过国家自然科学基金、清华大学基础研究基金、省校横向合作课题十余项，参与承担过科技部“863”项目、校企合作项目等近十项。发表论文六十余篇，专著三部。

高喆，男，1983年出生于山东。2005年毕业于山东大学，获工学学士学位。2007年毕业于清华大学，获工学硕士学位。2007年9月起在韩国 Seoul National University 材料系攻读博士学位。主要从事新能源材料的开发研究。

目 录

1 绪论 / 1

1.1 新能源的概念	2
1.2 新能源材料基础	3
1.3 新能源材料的应用现状	4
参考文献	6

2 新型储能材料 / 7

2.1 储能、储能技术与应用	7
2.2 储热技术基础	9
2.3 相变储能材料基础	10
2.4 新型相变储能材料制备基础及应用的研究进展	13
2.4.1 复合 PCM	13
2.4.2 简单的复合 PCM 相变储能模型	13
2.4.3 使用硬脂酸系作为相变材料制备储能材料	15
2.4.4 氧化锆-硬脂酸系纳米复合相变储能材料的研究	17
参考文献	25

3 锂离子电池材料 / 27

3.1 锂离子电池材料基础与应用	27
------------------	----

3.2 正极材料	30
3.2.1 正极材料的选择	31
3.2.2 氧化钴锂	31
3.2.3 氧化镍锂与氧化锰锂等正极材料	34
3.2.4 Li-V-O 化合物	36
3.2.5 5V 正极材料	39
3.2.6 多阴离子正极材料	40
3.2.7 其他正极材料	41
3.3 负极材料	42
3.3.1 碳材料学基础	42
3.3.2 氮化物负极材料基础	50
3.3.3 硅及硅化物	50
3.3.4 锡基材料	51
3.3.5 新型合金	53
3.3.6 其他负极材料	54
参考文献	55

4 **燃料电池材料 / 57**

4.1 概述	57
4.1.1 氢气利用与燃料电池	57
4.1.2 燃料电池技术的发展、材料技术基础与应用	58
4.2 碱性燃料电池材料基础与应用	63
4.3 磷酸盐燃料电池材料基础与应用	65
4.4 熔融碳酸盐燃料电池材料基础与应用	66
4.5 固体氧化物燃料电池材料基础与应用	67
4.6 质子交换膜燃料电池材料基础与应用	71
4.7 直接甲醇燃料电池材料基础与应用	72
4.8 其他类型的燃料电池	74

5 太阳能电池材料基础与应用 / 77

5.1 概述 77

- 5.1.1 太阳能 77
- 5.1.2 光伏效应与太阳能电池 80
- 5.1.3 太阳能电池材料及应用 88

5.2 太阳能电池材料基础及应用 96

- 5.2.1 晶体硅太阳能电池 96
- 5.2.2 非晶硅太阳能电池 109
- 5.2.3 碲化镉基太阳能薄膜电池 112
- 5.2.4 黄铜矿基太阳能电池 115

6 其他新能源材料 / 123

6.1 核能关键材料与应用 123

6.2 镍氢电池材料基础与应用 128

6.3 生物质能材料基础与应用 130

6.4 风能与其材料基础 134

6.5 地热能 146

1 绪 论

能源和材料是支撑当今人类文明和保障社会发展的最重要的物质基础。随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。众多有识之士一致认为,解决能源危机的关键是能源材料尤其是新能源材料的突破。在阐释新能源材料前,先介绍一下新能源的概念。

表 1-1 能源分类的方法

项目		可再生能源	不可再生能源
一次能源	常规能源	水力(大型) 核能 地热 生物质能(薪材秸秆、粪便等) 太阳能(自然干燥等)	化石燃料(煤、油、天然气等) 核能
	传统能源(非商品能源)	水力(水车等) 风力(风车、风帆等) 畜力	
	非常规能源	生物质能(燃料作物制沼气、酒精等) 太阳能(收集器、光电池等) 水力(小水电) 风力(风力机等) 海洋能 地热	
二次能源		电力,煤炭,沼气,汽油、柴油、煤油、重油等油制品,蒸汽,热水,压缩空气,氢能等	

物理学中将能量定义为做功的能力。能源的定义可理解为比较集中的含能体或能量过程，也可以理解为直接或经转换提供人类所需的光、热、动力等任何形式能量的载能体资源。表 1-1 列举了一些能源分类的方法，在分类中一次能源与二次能源、可再生能源与非再生能源等的含义可以参见《新能源概论》一书，这里强调一下常规能源与新能源。在相当长的历史时期和一定的科学技术水平下，已经被人类长期广泛利用的能源，不但为人们所熟悉，而且也是当前主要能源和应用范围很广的能源，称之为常规能源，如煤炭、石油等。一些虽属古老的能源，但只有采用先进方法才能加以利用，或采用新近开发的科学技术才能开发利用的能源；有些近一二十年来被人们所重视，新近才开发利用，虽然在目前使用的能源中所占的比例很小，但很有发展前途的能源，称它们为新能源或替代能源。常规能源与新能源是相对而言的，现在的常规能源过去也曾是新能源，今天的新能源将来又成为常规能源。

1.1 新能源的概念

新能源是相对于常规能源而言，以采用新技术和新材料而获得的，在新技术基础上系统地开发利用的能源，如太阳能、风能、海洋能、地热能等。与常规能源相比，新能源生产规模较小，使用范围较窄。如前所述，常规能源与新能源的划分是相对的。以核裂变能为例，20 世纪初开始把它用来生产电力和作为动力使用时，被认为是一种新能源。到 80 年代世界上不少国家已把它列为常规能源。太阳能和风能被利用的历史比核裂变能要早许多世纪，由于还需要通过系统研究和开发才能提高利用效率、扩大使用范围，所以还是把它们列入新能源。联合国曾认为新能源和可再生能源共包括 14 种能源：太阳能、地热能、风能、潮汐能、海水温差能、波浪能、木柴、木炭、泥炭、生物质转化、畜力、油页岩、焦油砂及水能。目前各国对这类能源的称谓有所不同，但是共同的认识是，除常规的化石能源和核能之外，其他能源都可

称为新能源或可再生能源，主要为太阳能、地热能、风能、海洋能、生物质能、氢能和水能。由不可再生能源逐渐向新能源和可再生能源过渡，是当代能源利用的一个重要特点。在能源、气候、环境问题面临严重挑战的今天，大力发展新能源和可再生能源是符合国际发展趋势的，对维护我国能源安全以及环境保护意义重大。

1.2 新能源材料基础

能源材料是材料学科的一个重要研究方向，有的学者将能源材料划分为新能源技术材料、能量转换与储能材料和节能材料等。综合国内外的一些观点，我们认为新能源材料是指实现新能源的转化和利用以及发展新能源技术中所要用到的关键材料，它是发展新能源技术的核心和其应用的基础。从材料学的本质和能源发展的观点看，能储存和有效利用现有传统能源的新型材料也可以归属为新能源材料。新能源材料覆盖了镍氢电池材料、锂离子电池材料、燃料电池材料、太阳能电池材料、反应堆核能材料、发展生物质能所需的重点材料、新型相变储能和节能材料等。新能源材料的基础仍然是材料科学与工程基于新能源理念的演化与发展。

材料科学与工程研究的范围涉及金属、陶瓷、高分子材料（比如塑料）、半导体以及复合材料。通过各种物理和化学的方法来发现新材料、改变传统材料的特性或行为使它变得更有用，这就是材料科学的核心。材料的应用是人类发展的里程碑，人类所有的文明进程都是以他们使用的材料来分类的，如石器时代、铜器时代、铁器时代等。21 世纪是新能源发挥巨大作用的年代，显然新能源材料及相关技术也将发挥巨大作用。新能源材料之所以被称为新能源材料，必然在研究该类材料的时候要体现出新能源的角色。既然现在新能源的概念已经囊括到很多方面上，那么具体的某类新能源材料就要体现出其所代表的该类新能源的某个（些）特性。

1.3 新能源材料的应用现状

当前的研究热点和技术前沿包括高能储氢材料、聚合物电池材料、中温固体氧化物燃料电池电解质材料、多晶薄膜太阳能电池材料、新型储能材料等。新能源材料的应用现状可以概括为以下几个方面。

(1) **锂离子电池及其关键材料** 锂离子电池及其关键材料的研究是新能源材料技术方面突破点最多的领域，在产业化工作方面也做得最好。在这个领域的主要研究热点是开发研究适用于高性能锂离子电池的新材料、新设计和新技术。在锂离子电池正极材料方面，研究最多的是具有 α - NaFeO_2 型层状结构的 LiCoO_2 、 LiNiO_2 和尖晶石结构的 LiMn_2O_4 及它们的掺杂化合物。锂离子电池负极材料方面，商用锂离子电池负极碳材料以中间相碳微球 (MCMB) 和石墨材料为代表。当前国内锂离子电池关键材料已经基本配套，为我国锂离子电池产业的更大发展创造了有利条件。

(2) **镍氢电池及其关键材料** 镍氢电池是近年来开发的一种新型电池，与常用的镍镉电池相比，容量可以提高一倍，没有记忆效应，对环境没有污染。它的核心是储氢合金材料，目前主要使用的是 $\text{RE}(\text{La-Ni}_5)$ 系、 Mg 系和 Ti 系储氢材料。我国在小功率镍氢电池产业化方面取得了很大进展，镍氢电池的出口量逐年增长，年增长率为 30% 以上。世界各发达国家大都将大型镍氢电池列入电动汽车的开发计划，镍氢动力电池正朝着方形密封、大容量、高比能的方向发展。

(3) **燃料电池材料** 燃料电池材料因燃料电池与氢能的密切关系而显得意义重大。燃料电池可以应用于工业及生活的各个方面，如使用燃料电池作为电动汽车电源一直是人类汽车发展目标之一。在材料及部件方面，主要进行了电解质材料合成及薄膜化、电极材料合成与电极制备、密封材料及相关测试表征技术的研究，如掺杂的 LaGaO_3 、纳米 YSZ、锶掺杂的锰酸镧阴极及 Ni-YSZ 陶瓷阳极的制备与优化等。采用廉价的湿法工艺，可在 $\text{YSZ}+\text{NiO}$ 阳极基底上制备厚度仅为 $50\mu\text{m}$ 的致密 YSZ 薄膜，

800℃用氢作燃料时单电池的输出功率密度达到 $0.3\text{W}/\text{cm}^2$ 以上。

(4) **太阳能电池材料** 基于太阳能在新能源领域的龙头地位,美国、德国、日本等发达国家都将太阳能光电技术放在新能源的首位。美国、日本、欧洲等国家的单晶硅电池的转换效率相继达到 20% 以上,多晶硅电池在实验室中转换效率也达到了 17%,引起了各方面的关注。砷化镓太阳能电池的转换效率目前已经达到 20%~28%,采用多层结构还可以进一步提高转换效率,美国研制的高效堆积式多结砷化镓太阳能电池的转换效率达到了 31%,IBM 公司报道研制的多层复合砷化镓太阳能电池的转换效率达到了 40%。在世界太阳能电池市场上,目前仍以晶体硅电池为主。预计在今后一定时间内,世界太阳能电池及其组件的产量将以每年 35% 左右的速度增长。晶体硅电池的优势地位在相当长的时期里仍将继续维持和向前发展。

(5) **发展核能的关键材料** 美国的核电约占总发电量的 20%。法国、日本两国核能发电所占份额分别为 77% 和 29.7%。目前,中国核电工业由原先的适度发展进入到加速发展的阶段,同时我国核发电量创历史最高水平,到 2020 年核电装机容量将占全部总装机容量的 4%。核电工业的发展离不开核材料,任何核电技术的突破都有赖于核材料的首先突破。发展核能的关键材料包括:先进核动力材料、先进的核燃料、高性能燃料元件、新型核反应堆材料、铀浓缩材料等。

(6) **其他新能源材料** 我国风能资源较为丰富,但与世界先进国家相比,我国风能利用技术和发展差距较大,其中最主要的问题是尚不能制造大功率风电机组的复合材料叶片材料;电容器材料和热电转换材料一直是传统能源材料的研究范围。现在随着新材料技术的发展和新能源涵义的拓展,一些新的热电转换材料也可以当作新能源材料来研究。目前热电材料的研究主要集中在 $(\text{SbBi})_3(\text{TeSe})_2$ 合金、填充式 Skutterudites CoSb_3 型合金 (如 $\text{CeFe}_4\text{Sb}_{12}$)、IV 族 Clathrates 体系 (如 $\text{Sr}_4\text{Eu}_4\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$) 以及 Half-Heusler 合金 (如 $\text{TiNiSn}_{0.95}\text{Sb}_{0.05}$); 节能储能材料的技术发展也使得相关的关键材料研究迅速发展,一些新型的利用传统能源和新能源储能材料也成为了人们关注的对象。利用相变材料

(Phase Change Materials, PCM) 的相变潜热来实现能量的储存和利用, 提高能效和开发可再生能源, 是近年来能源科学和材料科学领域中一个十分活跃的前沿研究方向; 发展具有产业化前景的超导电缆技术是国家新材料领域超导材料与技术专项的重点课题之一。我国已成为世界上第 3 个将超导电缆投入电网运行的国家, 超导电缆的技术已跻身于世界前列, 将对我国的超导应用研究和能源工业的前景产生重要的影响。

调整能源布局, 强化新能源的地位, 对新能源材料也提出了新的需求。坚持经济、社会与生态环境的持续协调发展, 促进可持续发展战略与科教兴国战略的紧密结合。同时, 新能源材料的研究涉及多种学科, 是一项系统工程, 需要多专业协同攻关才有可能取得突破性成果。

参 考 文 献

- [1] 赵昆, 艾德生, 高喆, 邓长生, 戴遐明. 新能源材料基础与发展简述. 2007 年颗粒学会超微颗粒专业委员会第五届年会暨海峡两岸纳米颗粒学术研讨会. 2007 年 6 月 18-22 日, 武汉. 143-148.
- [2] 陈立泉. 中国新能源材料产业化现状. 新能源材料应用技术研究, 2005 特集. 北京: 新材料产业杂志社, 2005.
- [3] 王革华, 艾德生. 新能源概论. 北京: 化学工业出版社, 2006.
- [4] Kim Jin Suk, Yoon Woo Young. Improvement in lithium cycling efficiency by using lithium powder anode. *Electrochimica Acta*, 2004, 50 (2-3): 529-532.
- [5] Venkatasetty H V. Novel superacid-based lithium electrolytes for lithium ion and lithium polymer rechargeable batteries. *Journal of Power Sources*, 2001, 97: 671-673.
- [6] Ritchie A G. Recent developments and likely advances in lithium rechargeable batteries. *Journal of Power Sources*, 2004, (136): 285-289.
- [7] Sarkar Arindam, Banerjee Rangan. Net energy analysis of hydrogen storage options. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2005, (30): 867-877.
- [8] Ersoz Atila, Olgun Hayati, Ozdogan Sibel. Reforming options for hydrogen production from fossil fuels for PEM fuel cells. *Journal of Power Sources*, 2006, (154): 67-73.
- [9] Cui Haiting, Hou Xinbin, Yuan Xiugan. Energy analysis of space solar dynamic heat receivers. *Solar Energy*, 2003, (74): 303-308.
- [10] Ait Hammou Zouhair, Lacroix Marcel. A new PCM storage system for managing simultaneously solar and electric energy. *Energy & Buildings*, 2006, (8): 258-265.