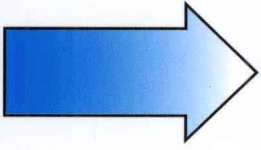


“十二五”上海重点图书  
材料科学与工程专业  
应用型本科系列教材



# 新能源材料

主 编 吴其胜      副主编 戴振华 张霞



华东理工大学出版社  
EAST CHINA UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY PRESS

“十二五”上海重点图书

材料科学与工程专业应用型本科系列教材

# 新能源材料

主 编 吴其胜

副主编 戴振华 张霞



华东理工大学出版社  
EAST CHINA UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY PRESS

## 图书在版编目 (CIP) 数据

新能源材料/吴其胜主编. —上海:华东理工大学出版社, 2012. 4

材料科学与工程专业应用型本科系列教材

ISBN 978-7-5628-3202-7

I. ①新… II. ①吴… III. ①新能源-材料-高等学校-教材 IV. ①TK01

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2012) 第 010715 号

“十二五”上海重点图书

材料科学与工程专业应用型本科系列教材

## 新能源材料

---

主 编/ 吴其胜

副 主 编/ 戴振华 张霞

责任编辑/ 马夫娇

责任校对/ 金慧娟

出版发行/ 华东理工大学出版社有限公司

社 址: 上海市梅陇路 130 号, 200237

电 话: (021) 64250306 (营销部) 64251137 (编辑部)

传 真: (021) 64252707

网 址: [press.ecust.edu.cn](http://press.ecust.edu.cn)

印 刷/ 江苏南通印刷总厂有限公司

开 本/ 787 mm×1092 mm 1/16

印 张/ 14. 75

字 数/ 376 千字

版 次/ 2012 年 4 月第 1 版

印 次/ 2012 年 4 月第 1 次

书 号/ ISBN 978-7-5628-3202-7/TB·46

定 价/ 38. 00 元

(本书如有印装质量问题, 请到出版社营销部调换。)

# 前 言

新能源与新材料,是国民经济和社会发展的命脉,广泛渗透于人类的生活之中,影响着人类的生存质量。新材料是高新技术产业发展的基础性与先导性行业,每一次材料技术的重大突破都会带动一个新兴产业群的发展,其研发水平及产业化规模已成为衡量一个国家经济发展、科技进步和国防实力的重要标志。相对于传统能源,新能源普遍具有污染少、储量大的特点,对于解决当今世界严重的环境污染问题和资源(特别是化石能源)枯竭问题具有重要意义。面对日益严峻的能源问题和环境污染问题,人类最终离不开新材料、新能源的使用,新能源材料的开发已经越来越引起世界各国研究机构的广泛重视,新的技术和成果不断涌现。可以说,新能源材料的开发和利用已成为社会可持续发展的重要影响因素。

开发新能源是降低碳排放、优化能源结构、实现人类社会可持续发展的重要途径。在新能源的发展过程中,新能源材料起到了不可替代的重要作用,引导和支撑了新能源的发展。作为材料科学与工程专业的高级工程技术人才,了解与掌握作为新材料重要组成部分且最具发展前景的新能源材料方面的知识,是时代的需要、市场的需要、材料发展的需要。

新能源材料是指支撑新能源发展,具有能量储存和转换功能的功能材料或结构功能一体化材料。新能源材料对新能源的发展发挥了重要作用,一些新能源材料的发明催生了新能源系统的诞生,其应用提高了新能源系统的效率,新能源材料的使用则直接影响着新能源系统的投资与运行成本。本书阐述了金属氢化物镍电池材料、锂离子电池材料、燃料电池材料、太阳能电池材料、半导体照明发光材料、相变储能材料等新能源材料的成分、组成、结构与工艺过程的关系及变化规律。

根据教育部最新颁布的本科专业目录,适应我国经济结构战略性调整、人才市场竞争力以及新材料、新能源新兴产业发展的要求,为了达到培养专业面宽、知识面广和工程能力强的应用型本科人才培养的目标,我们编写了本教材。

本书由盐城工学院吴其胜教授、张霞副教授、刘学然副教授、于方丽博士、温永春博士、王旭副教授、江苏东新能源公司董事长戴振华编写。具体编写情况如下:吴其胜教授编写第1、3、7章,并负责全书的统稿工作;张霞副教授编写第2章;王旭副教授、温永春博士编写第4章;刘学然副教授编写第5章;于方丽博士编写第6章,

戴振华参与第3章的编写工作。

在编写过程中,本书参考了大量的文献资料,在此向这些文献的作者们表示衷心感谢。

本书涉及的知识面较广,限于编者的学识水平,书中不足与不妥之处在所难免,恳请读者给予批评指正。

# 内 容 提 要

全书共分七章,首先概述了新能源技术及其材料;第2~7章从原理和微观机制、材料成分、组织结构与性能的关系等方面分别具体介绍了金属氢化物镍电池材料、锂离子电池材料、燃料电池材料、太阳能电池材料、半导体照明发光材料及相变储能材料等新能源材料,同时对这些新能源材料的发展应用前景及趋势等进行了说明。

本书可作为高等院校,尤其是应用型本科院校的无机非金属材料、金属材料、高分子材料与工程和材料物理、材料化学等专业高年级学生的教材,也可供相关材料科学与工程技术人员参考。

# 目 录

<b>1 概述</b> .....	1
本章内容提要 .....	1
1.1 能源 .....	1
1.2 新能源 .....	2
1.3 新能源技术 .....	3
1.4 新能源材料 .....	3
1.5 新能源材料的关键技术 .....	4
思考题 .....	6
参考文献 .....	7
<b>2 金属氢化物镍电池材料</b> .....	8
本章内容提要 .....	8
2.1 金属氢化物镍电池简介 .....	8
2.1.1 金属氢化物镍电池工作原理 .....	8
2.1.2 储氢合金的基本特征 .....	9
2.1.3 储氢合金电极材料的主要特征 .....	11
2.2 储氢合金负极材料 .....	12
2.2.1 $AB_5$ 型混合稀土系统储氢电极合金 .....	13
2.2.2 $AB_2$ 型 Laves 相储氢电极合金 .....	25
2.2.3 其他新型高容量储氢合金电极材料 .....	28
2.3 镍正极材料 .....	31
2.3.1 氢氧化镍电极的充放电机制 .....	31
2.3.2 氢氧化镍在充放电过程中的晶型转换 .....	32
2.3.3 球形 $Ni(OH)_2$ 正极材料的基本性质与制备方法 .....	32
2.3.4 影响高密度球形 $Ni(OH)_2$ 电化学性能的因素 .....	35
2.3.5 $Ni(OH)_2$ 正极材料的研究动向 .....	37
2.4 Ni/MH 电池材料的再生利用 .....	38
2.4.1 Ni/MH 电池的生产和回收概况 .....	39
2.4.2 Ni/MH 电池材料的再生利用技术 .....	39
思考题 .....	42
参考文献 .....	42
<b>3 锂离子电池材料</b> .....	43
本章内容提要 .....	43

3.1	概述 .....	43
3.2	锂离子电池的工作原理 .....	45
3.2.1	工作原理 .....	45
3.2.2	特点 .....	45
3.2.3	结构组成 .....	46
3.2.4	与电池相关的基本概念 .....	47
3.3	锂离子电池负极材料 .....	47
3.3.1	金属锂负极材料 .....	48
3.3.2	锂合金与合金类氧化物负极材料 .....	48
3.3.3	石墨与石墨层间化合物 .....	49
3.3.4	石墨化中间相碳微珠 .....	51
3.3.5	热解碳负极材料 .....	51
3.3.6	过渡金属氧化物负极材料 .....	52
3.3.7	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 负极材料 .....	53
3.3.8	过渡金属锂氮化物负极材料 .....	53
3.4	锂离子电池正极材料 .....	53
3.4.1	正极材料的选择要求 .....	53
3.4.2	$\text{LiCoO}_2$ 正极材料 .....	54
3.4.3	$\text{LiNiO}_2$ 正极材料 .....	55
3.4.4	$\text{LiMnO}_2$ 正极材料 .....	56
3.4.5	$\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 正极材料 .....	56
3.4.6	$\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$ 及其锂化衍生物 .....	58
3.4.7	橄榄石结构 $\text{LiMPO}_4$ 正极材料 .....	59
3.4.8	$\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ 正极材料 .....	60
3.4.9	$\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ 正极材料 .....	61
3.4.10	$\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-2x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ 正极材料 .....	61
3.4.11	高容量高电压正极材料 .....	61
3.5	电解质材料 .....	63
3.5.1	非水有机液体电解质 .....	63
3.5.2	聚合物电解质 .....	68
3.5.3	无机固体电解质 .....	70
3.6	锂离子电池的生产流程 .....	72
3.7	锂离子电池发展趋势 .....	73
	思考题 .....	75
	参考文献 .....	75
<b>4</b>	<b>燃料电池材料</b> .....	<b>76</b>
	本章内容提要 .....	76
4.1	概述 .....	76
4.1.1	几种燃料电池的研究现状 .....	77



4.1.2	前景与挑战 .....	81
4.2	质子交换膜型燃料电池 .....	82
4.2.1	质子交换膜型燃料电池简介 .....	82
4.2.2	电催化剂 .....	82
4.2.3	多孔气体扩散电极及制备工艺 .....	84
4.2.4	质子交换膜 .....	86
4.2.5	双极板材料与流场 .....	88
4.2.6	电池组技术 .....	89
4.3	熔融碳酸盐燃料电池 .....	93
4.3.1	熔融碳酸盐燃料电池材料 .....	94
4.3.2	电池结构与性能 .....	98
4.3.3	MCFC 需解决的关键技术 .....	100
4.4	固体氧化物燃料电池 .....	101
4.4.1	固体氧化物燃料电池简介 .....	101
4.4.2	固体氧化物燃料电池材料 .....	103
4.4.3	电池结构与性能 .....	106
	思考题 .....	111
	参考文献 .....	111
<b>5</b>	<b>太阳能电池材料 .....</b>	<b>112</b>
	本章内容提要 .....	112
5.1	太阳能电池发展概况 .....	112
5.1.1	太阳能电池的种类 .....	113
5.1.2	太阳能电池的特点 .....	115
5.1.3	太阳能发电的方式 .....	115
5.2	太阳能电池原理 .....	116
5.2.1	半导体的结构 .....	116
5.2.2	太阳能电池的工作原理 .....	120
5.3	太阳能电池的结构与特性 .....	120
5.3.1	太阳能电池的结构 .....	120
5.3.2	太阳能电池的特性 .....	122
5.3.3	太阳能电池的等效电路 .....	127
5.4	太阳能发电系统 .....	128
5.4.1	太阳能发电系统的构成 .....	128
5.4.2	太阳能发电系统的分类 .....	129
5.5	太阳能发电系统的应用 .....	131
5.5.1	太阳能路灯 .....	131
5.5.2	太阳能制氢 .....	133
5.5.3	太阳能光电建筑 .....	135
5.5.4	太阳能并网发电 .....	136

5.6 各种太阳能电池 .....	136
5.6.1 硅太阳能电池 .....	136
5.6.2 多元化合物薄膜太阳能电池 .....	146
5.6.3 有机半导体太阳能电池 .....	155
5.6.4 染料敏化纳米晶太阳能电池 .....	157
思考题 .....	160
参考文献 .....	160
<b>6 半导体照明发光材料</b> .....	161
本章内容提要 .....	161
6.1 半导体照明 .....	161
6.1.1 LED的发展概况 .....	161
6.1.2 LED的结构及工作原理 .....	162
6.1.3 LED光源特点 .....	163
6.1.4 照明用LED特性 .....	163
6.1.5 LED产业链构成 .....	164
6.2 半导体发光材料 .....	164
6.2.1 砷化镓(GaAs) .....	164
6.2.2 氮化镓(GaN) .....	165
6.2.3 磷化镓(GaP) .....	165
6.2.4 氧化锌(ZnO) .....	165
6.2.5 碳化硅(SiC) .....	165
6.3 半导体照明发光材料 .....	166
6.3.1 铈掺杂钇铝石榴石 .....	166
6.3.2 白光LED用发光材料的深入研究与新体系探索 .....	173
6.3.3 硅酸盐发光材料 .....	174
6.3.4 氮化物发光材料 .....	186
思考题 .....	200
参考文献 .....	200
<b>7 相变储能材料</b> .....	202
本章内容提要 .....	202
7.1 相变储能的基本原理 .....	202
7.2 相变材料的分类 .....	202
7.2.1 固-液相变储能材料 .....	203
7.2.2 固-固相变储能材料 .....	204
7.2.3 相变储能材料的筛选原则 .....	205
7.3 几种相变储能材料 .....	206
7.3.1 无机水合盐 .....	206
7.3.2 有机相变材料 .....	210

7.3.3 金属及合金 .....	214
7.4 相变储能材料的工程应用 .....	216
7.4.1 相变储能材料在建筑节能中的应用 .....	216
7.4.2 相变储能材料在太阳能中的应用 .....	221
思考题 .....	223
参考文献 .....	223



# 概 述

## 本章内容提要

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。本章介绍新能源的定义、分类,新能源与新材料的关系以及发展新能源材料的意义及其关键技术。

能源与新材料、生物技术、信息技术一起构成了文明社会的四大支柱。能源是推动社会发展和社会进步的主要物质基础,能源技术的每次进步都带动了人类社会的发展。随着煤炭、石油和天然气等不可再生的化石燃料资源逐渐消耗殆尽,从生态环境保护的必要性角度考虑,新能源的开发变得尤为重要,它将促进世界能源结构的转变,新能源技术的日臻成熟将带来产业领域的革命性变化。

## 1.1 能源

能源按其形成方式不同分为一次能源和二次能源。一次能源包括以下三大类:

- 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)和可再生能源(生物质能、氢能、化学能源);按使用性质不同可分为含能体能源(煤炭、石油等)和过程能源(太阳能、电能等);按环境保护的要求可分为清洁能源(又称绿色能源,如太阳能、氢能、风能、潮汐能等)和非清洁能源;按现阶段的成熟程度可分为常规能源和新能源。表 1-1 为能源分类的方法。

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	商品能源 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) 水力(水车等)	化石燃料(煤、油、天然气等) 核能
	传统能源 (非商品能源)	风力(风车、风帆等) 畜力	
	非常规能源	新能源 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		

## 1.2 新能源

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,适用范围较窄。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50年代初开始它被用来生产电力和作为动力使用,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,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、焦油砂以及水能等。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,其他的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、氢能和水电。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。在面临能源、气候、环境问题严重挑战的今天,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) 太阳能 太阳能是人类最主要的可再生能源。太阳每年输出的总能量为  $3.75 \times 10^{26} \text{ W}$ , 到达地球的能量大约是其能量的22亿分之一,即有  $1.73 \times 10^{17} \text{ W}$  到达地球范围内,其中辐射到地球陆地上的能量大约为  $8.5 \times 10^{16} \text{ W}$ 。这个数量远大于人类目前消耗的能量的总和,相当于  $1.7 \times 10^{18} \text{ t}$  标准煤。

(2) 氢能 氢能是未来最理想的二次能源。氢以化合物的形式储存于地球上最广泛的物质中,如果把海水中的氢全部提取出来,总能量是地球现有化石燃料的9000倍。

(3) 核能 核能是原子核结构发生变化放出的能量。核能释放包括核裂变和核聚变。核裂变所用原料铀1g就可释放相当于30t煤的能量,而核聚变所用的氘仅仅用560t就可能提供全世界一年消耗的能量。海洋中氘的储量可供人类使用几十亿年,同样是取之不尽、用之不竭的清洁能源。

(4) 生物质能 生物质能目前占世界能源中消耗量的14%。估计地球每年植物光合作用固定的碳达到  $2 \times 10^{12} \text{ t}$ , 含能量  $3 \times 10^{21} \text{ J}$ 。地球上的植物每年生产的能量是目前人类消耗矿物能的20倍。

(5) 化学能源 化学能源实际是直接把化学能转变为低压直流电能的装置,也叫电池。化学能源已经成为国民经济中不可缺少的重要组成部分。同时化学能源还将承担其他新能源的储存功能。

(6) 风能 风能是大气流动的动能,是来源于太阳能的再生能源。估计全球风能储量为  $10^{14} \text{ MW}$ , 如有千万分之一被人类利用,就有  $10^6 \text{ MW}$  的可利用风能,这是全球目前的电能总需求量,也是水力资源可利用量的10倍。

(7) 地热能 地热能是来自地球深处的可再生热能。全世界地热资源总量大约  $1.45 \times 10^{26} \text{ J}$ , 相当于全球煤热能的1.7亿倍,它是分布广、洁净、热流密度大、使用方便的新能源。

(8) 海洋能 海洋能是依附在海水中的可再生能源,包括潮汐能、潮流、海流、波浪、海水温差和海水盐差能。估计全世界海洋的理论再生量为  $7.6 \times 10^{13} \text{ W}$ , 相当于目前人类对电能的总需求量。

(9) 可燃冰 可燃冰是天然气的水合物。它在海底的分布范围占海洋总面积的10%,相当

于 4 000 万平方公里,它的储量够人类使用 1 000 年。

### 1.3 新能源技术

新能源具有分布广、储量大和清洁环保的特征,将为人类提供发展的动力。实现新能源的利用需要新技术支撑,新能源技术是人类开发新能源的基础和保障。

(1) **太阳能利用技术** 太阳能利用技术主要包括:太阳能-热能转换技术即通过转换装备将太阳辐射转换为热能加以利用,例如太阳能热发电、太阳能采暖技术、太阳能制冷与空调技术、太阳能热水系统、太阳能干燥系统、太阳灶和太阳房等;太阳能-光电转换技术,即太阳能电池,包括应用广泛的半导体太阳能电池和光化学电池的制备技术;太阳能-化学能转换技术,例如光化学作用、光合作用和光电转换等。

(2) **氢能利用技术** 氢能利用技术包括制氢技术、氢提纯技术和氢储存与输运技术。制氢技术范围很广,包括化石燃料制氢技术、电解水制氢、固体聚合物电解质电解制氢、高温水蒸气电解制氢、生物制氢技术、生物质制氢、热化学分解水制氢及甲醇重整、 $H_2S$  分解制氢等。氢的储存是氢利用的重要保障,主要技术包括液化储氢、压缩氢气储存、金属氢化物储氢、配位氢化物储氢、有机物储氢和玻璃微球储氢等。氢的应用技术主要包括燃料电池、燃气轮机(蒸汽轮机)发电、MH/Ni 电池、内燃机和火箭发动机等。

(3) **核电技术** 核电技术主要有核裂变和核聚变。自 20 世纪 50 年代第一座核电站诞生以来,全球核裂变发电迅速发展,核电技术不断完善,各种类型的反应堆相继出现,如压水堆、沸水堆、石墨堆、气冷堆及快中子堆等,其中,以轻水( $H_2O$ )作为慢化剂和载热剂的轻水反应堆(包括压水堆和沸水堆)应用最多,技术相对完善。人类实现核聚变并进行控制其难度非常大,采用等离子体最有希望实现核聚变反应。

(4) **化学电能技术** 化学电能技术即电池制备技术,目前以下电池研究活跃并具有发展前景:金属氢化物-镍电池、锂离子二次电池、燃料电池和铝电池。

(5) **生物质能应用技术** 生物质能的开发利用在许多国家得到高度重视,生物质能有可能成为未来可持续能源系统的主要成员,扩大其利用是减排  $CO_2$  的最重要途径。生物质能的开发技术有生物质汽化技术、生物质固化技术、生物质热解技术、生物质液化技术和沼气技术。

(6) **风能、海洋能与地热应用技术** 风能应用技术主要为风力发电,如海上风力发电、小型风机系统和涡轮风力发电等。

(7) **潮流能利用技术** 潮流能利用涉及很多关键问题需要解决,例如,潮流能具有大功率低流速特性,这意味着潮流能装置的叶片、结构、地基(锚泊点或打桩桩基)要比风能装置有更大的强度。否则在流速过大时可能对装置造成损毁;海水中的泥沙进入装置可能损坏轴承;海水腐蚀和海洋生物附着会降低水轮机的效率和整个设备的寿命;漂浮式潮流发电装置也存在抗台风问题和影响航运问题。因此,未来潮流能发电技术研究要研发易于上浮的坐底式技术,以免影响航运,并且易于抗台风和易于维修,还要针对海洋环境的特点研究防海水腐蚀、海洋生物附着的技术。

(8) **地热能技术** 地热能开发技术集中在地热发电、地热采暖、供热和供热水的技术。

### 1.4 新能源材料

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,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(如塑料)、半导体以及复合材料。通过各种物理与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们变得更有用,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涵盖很多方面,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。

## 1.5 新能源材料的关键技术

新能源发展过程中发挥重要作用的新能源材料有锂离子电池关键材料、镍氢动力电池关键材料、氢燃料电池关键材料、多晶薄膜太阳能电池材料、LED发光材料、核用锆合金等。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** 经过10多年的发展,小型锂离子电池在信息终端产品(移动电话、便携式电脑、数码摄像机)中的应用已占据垄断性地位,我国也已发展成为全球三大锂离子电池和材料的制造和出口大国之一。新能源汽车用锂离子动力电池和新能源大规模储能用锂离子电池也已日渐成熟,市场前景广阔。近10年来锂离子电池技术发展迅速,其比能量由 $100\text{W}\cdot\text{h}/\text{kg}$ 增加到 $180\text{W}\cdot\text{h}/\text{kg}$ ,比功率达到 $2000\text{W}/\text{kg}$ ,循环寿命达到1000次以上。在此基础上,如何进一步提高锂离子电池的性价比及其安全性是目前的研究重点,其中开发具有优良综合性能的正负极材料、工作温度更高的新型隔膜和加阻燃剂的电解液是提高锂离子电池安全性和降低成本的重要途径。

(2) **镍氢电池及其关键材料** 镍氢动力电池已进入成熟期,在商业化、规模化应用的混合动力汽车中得到了实际验证,全球已经批量生产的混合动力汽车大多采用镍氢动力电池。目前技术较为领先的是日本Panasonic EV Energy公司,其开发的电池品种主要为 $6.5\text{A}\cdot\text{h}$ 电池,形状有圆柱形和方形两种,电池比能量为 $45\text{W}\cdot\text{h}/\text{kg}$ ,比功率达到 $1300\text{W}/\text{kg}$ 。采用镍氢动力电池的Prius混合动力轿车在全球销售约120万辆,并已经接受了11年左右的商业运行考核。随着Prius混合动力轿车需求增大,原有的镍氢动力电池的产量已不能满足市场需求,Panasonic EV Energy公司正在福岛县新建一条可满足106台/年电动汽车用镍氢动力电池的生产线,计划3年后投产。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 $\text{RE}(\text{LaNi}_5)$ 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,镍氢电池的出口逐年增长,年增长率为30%以上。世界各发达国家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、高能比的方向发展。

(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的目标之一。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  $\text{LaGaO}_3$ 、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 YSZ+NiO 阳极基底上制备厚度仅为  $50\ \mu\text{m}$  的致密 YSZ 薄膜,  $800\ ^\circ\text{C}$  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。

催化剂是质子交换膜燃料电池的关键材料之一,对于燃料电池的效率、寿命和成本均有较大影响。在目前的技术水平下,燃料电池中 Pt 的使用量为  $1\sim 1.5\ \text{g}/\text{kW}$ ,当燃料电池汽车达到  $10^6$  辆的规模(总功率为  $4\times 10^7\ \text{kW}$ )时,Pt 的用量将超过  $40\ \text{t}$ ,而世界 Pt 族金属总储量为  $56\ 000\ \text{t}$ ,且主要集中于南非(77%)、俄罗斯(13%)和北美(6%)等地,我国本土的铂族金属矿产资源非常贫乏,总保有储量仅为  $310\ \text{t}$ 。铂金属的稀缺与高价已成为燃料电池大规模商业化应用的瓶颈之一。如何降低贵金属铂催化剂的用量,开发非铂催化剂,提高其催化性能,成为当前质子交换膜燃料电池催化剂的研究重点。

传统的固体氧化物燃料电池(SOFC)通常在  $800\sim 1\ 000\ ^\circ\text{C}$  的高温条件下工作,由此带来材料选择困难、制造成本高等问题。如果将 SOFC 的工作温度降至  $600\sim 800\ ^\circ\text{C}$ ,便可采用廉价的不锈钢作为电池堆的连接材料,降低电池其他部件(BOP)对材料的要求,同时可以简化电池堆设计,降低电池密封难度,减缓电池组件材料间的互相反应,抑制电极材料结构变化,从而提高 SOFC 系统的寿命,降低 SOFC 系统的成本。当工作温度进一步降至  $400\sim 600\ ^\circ\text{C}$  时,有望实现 SOFC 的快速启动和关闭,这为 SOFC 进军燃料电池汽车、军用潜艇及便携式移动电源等领域打开了大门。实现 SOFC 的中低温运行有两条主要途径:继续采用传统的 YSZ 电解质材料,将其制成薄膜,减小电解质厚度,以减小离子传导距离,使燃料电池在较低的温度下获得较高的输出功率,开发新型的中低温固体电解质材料及与之相匹配的电极材料和连接板材料。

(4) **轻质高容量储氢材料** 目前得到实际应用的储氢材料主要有  $\text{AB}_3$  型稀土系储氢合金、钛系  $\text{AB}$  型合金和  $\text{AB}_2$  型 Laves 相合金,但这些储氢材料的储氢质量分数都低于 2.2%。近期美国能源部将 2015 年储氢系统的储氢质量分数的目标调整为 5.5%,目前尚无一种储氢方式能够满足这一要求,因此必须大力发展新型高容量储氢材料。目前的研究热点主要集中在高容量金属氢化物储氢材料、配位氢化物储氢材料、氨基化合物储氢材料和 MOFs 等方面的研究。在金属氢化物储氢材料方面,北京有色金属研究总院近期研制出  $\text{Ti}_{32}\text{Cr}_{46}\text{V}_{22}\text{Ce}_{0.4}$  合金,其室温最大储氢质量分数可达 3.65%,在  $70\ ^\circ\text{C}$ 、 $0.1\ \text{MPa}$  条件下有效放氢质量分数达到 2.5%。目前研究报道的钛钒系固溶体储氢合金,大多以纯 V 为原料,合金成本偏高,大规模应用受到限制,因此,高性能低钒固溶体合金和以钒铁为原料的钛钒铁系固溶体储氢合金的研究日益受到重视。

(5) **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。这些国家的单晶硅电池的转换率相继达到 20% 以上,多晶硅电池在实验室中的转换效率也达到了 17%,这引起了各个方面的关注。砷化镓太阳能电池的转换率目前已经达到 20%~28%,采用多层结构还可以进一步提高转换率,美国研制的高效堆积式多结砷化镓太阳能电池的转换率达到了 31%,IBM 公司报道的多层复合砷化镓太阳能电池的转换率达到了 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并向前发展。

(6) **发展核能的关键材料** 美国的核能约占总发电量的 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加速发展的阶段,同时我国核能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。

核反应堆中,目前普遍使用锆合金作为堆芯结构部件和燃料元件包壳材料。Zr-2、Zr-4 和 Zr-2.5Nb 是水堆用的三种最成熟的锆合金,Zr-2 用作沸水堆包壳材料,Zr-4 用作压水堆、重水堆和石墨水冷堆的包壳材料,Zr-2.5Nb 用作重水堆和石墨水冷堆的压力管材料,其中 Zr-4 合金应用最为普遍,该合金已有 30 多年的使用历史。为提高性能,一些国家开展了改善 Zr-4 合金的耐腐蚀性能以及开发新锆合金的研究工作。通过将 Sn 含量取下限,Fe、Cr 含量取上限,并采取适当的热处理工艺改善微观组织结构,得到了改进型 Zr-4 包壳合金,其堆内腐蚀性能得到了改善。但是,长期使用证明,改进型 Zr-4 合金仍然不能满足 50GWd/tU 以上高能耗的要求。针对这一情况,美国、法国和俄罗斯等国家开发了新型 Zr-Nb 系合金,与传统 Zr-Sn 合金相比,Zr-Nb 系合金具有抗吸氢能力强,耐腐蚀性能、高温性能及加工性能好等特性,能满足 60GWd/tU 甚至更高能耗的要求,并可延长换料周期。这些新型锆合金已在新一代压水堆电站中获得广泛应用,如法国采用 M5 合金制成燃料棒,经在反应堆内辐照后表明,其性能大大优于 Zr-4 合金,法国法玛通公司的 AFA3G 燃料组件已采用 M5 合金作为包壳材料。

(7) 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和叶片材料。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含义的拓展,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  $\text{CoSb}_3$  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的储能材料也成为人们关注的对象。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。

新能源材料是推动氢能燃料电池快速发展的重要保障。提高能效、降低成本、节约资源和环境友好将成为新能源发展的永恒主题,新能源材料将在其中发挥越来越重要的作用。如何针对新能源发展的重大需求,解决相关新能源材料的材料科学基础研究和重要工程技术问题,将成为材料工作者的重要研究课题。

### 思考题

- [1] 新能源主要指哪些能源? 其关键技术有哪些?
- [2] 新能源材料的关键技术有哪些?
- [3] 结合汽车行业的发展趋势,谈谈新能源在汽车行业中的应用。