

XIN NENGYUAN CAILIAO JISHU

# 新能源材料技术

朱继平 主编 罗派峰 徐晨曦 副主编



化学工业出版社

---

XIN NENGYUAN CAILIAO JISHU

# 新能源材料技术

---

朱继平 主编 罗派峰 徐晨曦 副主编 <<<<



化学工业出版社

· 北京 ·

本书在介绍国内外新能源材料开发、利用、研究的基础上,结合当今世界新能源领域的研究发展现状,概述了新能源与新能源材料面临的主要任务和研究进展;阐述了锂离子电池材料技术、太阳能电池材料技术、燃料电池材料技术、生物质能材料技术、核能材料技术和风能、地热能、海洋能及其材料技术。

全书力求基础知识与应用前沿相结合,内容丰富,涵盖面广,涉及当前新能源材料与新能源技术关键问题与热点问题。本书适合从事新材料、新能源、化工、环境等相关领域的工程技术人员、科研人员和管理人员参考,也可供高校相关学科的本科生和研究生作为教材或教学参考书使用。

### 图书在版编目(CIP)数据

新能源材料技术/朱继平主编. —北京:化学工业出版社, 2014. 11  
ISBN 978-7-122-21820-9

I. ①新… II. ①朱… III. ①新能源-材料技术  
IV. ①TK01

中国版本图书馆CIP数据核字(2014)第209976号

责任编辑:朱彤  
责任校对:王素芹

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:北京永鑫印刷有限公司

装订:三河市宇新装订厂

787mm×1092mm 1/16 印张11¼ 字数303千字 2015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: 45.00 元

版权所有 违者必究

# 前言

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物质基础之一。随着世界经济的快速发展和全球人口的不断增长,世界能源消耗剧增,伴随煤炭、石油、天然气等主要化石燃料的匮乏和全球生态环境的不断恶化,特别是温室气体排放导致日益严峻的全球气候变化,人类社会的可持续发展受到严重威胁,这一现状使得可再生清洁能源的开发、利用越来越得到各国的重视,解决能源危机的关键是能源材料尤其是新能源材料技术的突破。

本书共分7章,在介绍国内外新能源材料开发、利用、研究的基础上,结合当今世界新能源领域的研究发展现状,概述了新能源与新能源材料面临的主要任务和研究进展;阐述了锂离子电池材料技术、太阳能电池材料技术、燃料电池材料技术、生物质能材料技术、核能材料技术和风能、地热能、海洋能及其材料技术。本书旨在为广大读者系统地介绍新能源材料工程领域的基本理论和技术进展等。本书适合高等院校能源、材料、化工、环境、生命等相关学科的本科生和研究生作为教材,也适合从事以上相关领域的工程技术人员、科研人员和管理人员参考。

本书由朱继平任主编,罗派峰、徐晨曦任副主编。其中,朱继平编写第1章、第2章、第5章和第6章;罗派峰编写第3章和第7章;徐晨曦编写第4章。张胜、祖伟、段锐、刘兆范等研究生也参加了本书的编写工作。项宏发、谢奎、周艺峰、姚卫棠等老师对本书的编写给予了大力帮助,在此表示诚挚的谢意。化学工业出版社对本书的出版给予了大力支持,合肥工业大学、安徽大学“新能源材料与器件”专业的同仁也提供了大量最新研究成果,在此一并致谢。

本书的出版得到了国家自然科学基金委项目(21373074)的支持,在此表示感谢!

由于新能源材料技术发展迅速、涉及面广,限于编者本身水平和能力所限,本书难免存在一些疏漏,诚恳地希望读者予以批评、指正。

编者

2014年8月

## 第1章 绪论

1.1 新能源与新能源材料 .....	2
1.2 新能源材料学科的任务及面临的课题 .....	2
1.3 新能源材料的主要应用现状与进展 .....	3
参考文献 .....	6

## 第2章 锂离子电池材料

2.1 锂离子电池概述 .....	7
2.1.1 锂离子电池工作原理 .....	8
2.1.2 锂离子电池的组成 .....	9
2.1.3 锂离子电池的优缺点 .....	10
2.1.4 锂离子电池的设计及组装 .....	10
2.1.5 锂离子电池对正、负极材料的要求 .....	15
2.2 正极材料 .....	16
2.2.1 正极材料概述 .....	16
2.2.2 层状结构正极材料 $\text{LiCoO}_2$ .....	17
2.2.3 $\text{LiNiO}_2$ 正极材料 .....	18
2.2.4 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 正极材料 .....	19
2.2.5 $\text{LiFePO}_4$ 动力电池正极材料 .....	22
2.2.6 钒系正极材料 .....	25
2.2.7 层状镍钴锰酸锂正极材料 .....	26
2.2.8 其他类型的正极材料 .....	28
2.3 负极材料 .....	28
2.3.1 碳及 MCMB 系负极材料 .....	29
2.3.2 钛酸锂负极材料 .....	30
2.3.3 氧化物负极材料 .....	32
2.3.4 新型合金负极材料 .....	33
2.3.5 其他类型的负极材料 .....	33
2.4 隔膜材料 .....	33
2.4.1 减少内部短路的技术路线 .....	34
2.4.2 隔膜热关闭性能 .....	34
2.4.3 隔膜的制备 .....	34
2.4.4 制备隔膜的材料 .....	35
2.5 电解质材料 .....	36
2.5.1 有机电解质材料 .....	36
2.5.2 聚合物电解质材料 .....	39
2.5.3 无机固体电解质材料 .....	40

参考文献 .....	40
<b>第3章 太阳能电池材料</b>	
3.1 太阳能电池概述 .....	43
3.1.1 太阳能电池发展概况 .....	43
3.1.2 太阳能电池的分类 .....	44
3.1.3 太阳能发电的优缺点 .....	45
3.1.4 全球光伏产业发展现状 .....	46
3.2 太阳能电池的工作原理 .....	49
3.2.1 半导体简介 .....	49
3.2.2 光伏效应 .....	51
3.2.3 太阳能电池工作原理 .....	51
3.3 太阳能电池的特性参数 .....	52
3.3.1 标准测试条件 .....	52
3.3.2 太阳能电池的表征参数及等效电路 .....	52
3.4 几种典型太阳能电池及其材料 .....	54
3.4.1 晶体硅材料及晶体硅太阳能电池 .....	54
3.4.2 非晶硅太阳能电池 .....	59
3.4.3 铜铟镓硒太阳能电池 .....	61
3.4.4 染料敏化太阳能电池 .....	64
3.4.5 有机太阳能电池 .....	67
3.5 太阳能电池应用 .....	73
3.5.1 光伏发电系统 .....	73
3.5.2 光伏建筑一体化 .....	75
3.5.3 太阳能路灯 .....	78
3.5.4 我国光伏发电应用实例 .....	79
参考文献 .....	82

## 第4章 燃料电池材料

4.1 燃料电池概述 .....	83
4.1.1 燃料电池工作原理 .....	83
4.1.2 燃料电池的分类 .....	88
4.1.3 燃料电池的系统组成 .....	90
4.1.4 燃料电池技术的发展与应用 .....	92
4.2 质子交换膜型燃料电池材料 .....	93
4.2.1 电催化剂 .....	94
4.2.2 多孔气体扩散电极及其制备方法 .....	95
4.2.3 质子交换膜 .....	96
4.2.4 双极板材料与流场 .....	98
4.3 熔融碳酸盐燃料电池材料 .....	99
4.3.1 电极材料 .....	99
4.3.2 电解质 .....	100
4.3.3 电池隔膜 .....	100



4.3.4 熔融碳酸盐燃料电池需要解决的关键技术问题 .....	101
<b>4.4 固体氧化物燃料电池材料 .....</b>	<b>102</b>
4.4.1 固体氧化物电解质 .....	103
4.4.2 电极材料 .....	105
4.4.3 固体氧化物燃料电池需要解决的关键技术问题 .....	107
<b>4.5 直接甲醇燃料电池材料基础与应用 .....</b>	<b>107</b>
<b>4.6 其他类型的燃料电池材料 .....</b>	<b>110</b>
4.6.1 碱性燃料电池 .....	110
4.6.2 磷酸燃料电池 .....	111
4.6.3 直接碳燃料电池 .....	112
<b>参考文献 .....</b>	<b>112</b>

## **第5章 生物质能材料**

<b>5.1 生物质能概述 .....</b>	<b>113</b>
5.1.1 生物质能的特点 .....	113
5.1.2 生物质能的分类 .....	114
5.1.3 生物质能利用的主要技术 .....	114
5.1.4 生物质能开发利用的现状和前景 .....	116
<b>5.2 生物质能转化技术 .....</b>	<b>118</b>
5.2.1 物理转化技术 .....	118
5.2.2 化学转化技术 .....	118
5.2.3 生物转化技术 .....	120
5.2.4 生物柴油 .....	120
5.2.5 生物质制氢 .....	124
5.2.6 生物燃料乙醇 .....	129
5.2.7 航空生物燃料 .....	135
<b>5.3 生物质能发电技术 .....</b>	<b>138</b>
5.3.1 生物质直接燃烧发电 .....	139
5.3.2 生物质气化发电 .....	140
5.3.3 沼气发电 .....	142
5.3.4 生物质燃料电池 .....	145
<b>参考文献 .....</b>	<b>147</b>

## **第6章 核能材料概述**

<b>6.1 核能概述 .....</b>	<b>148</b>
6.1.1 核能的特点 .....	149
6.1.2 核能的分类 .....	150
6.1.3 核能利用的现状与前景 .....	150
<b>6.2 裂变反应堆材料 .....</b>	<b>151</b>
6.2.1 裂变原理和裂变反应堆 .....	151
6.2.2 裂变堆材料分类与特征 .....	153
<b>6.3 聚变反应堆材料 .....</b>	<b>155</b>
6.3.1 聚变原理与托卡马克装置 .....	155

6.3.2 聚变堆主要材料与特征 .....	156
<b>6.4 核能材料的辐照效应</b> .....	157
6.4.1 辐照缺陷的产生过程 .....	157
6.4.2 核能材料中辐照损伤现象 .....	158
6.4.3 辐照对聚变结构材料力学性能的影响 .....	159
参考文献 .....	159

## **第7章 其他新能源材料**

<b>7.1 风能及其材料</b> .....	161
7.1.1 风能概述 .....	161
7.1.2 风力发电技术 .....	163
7.1.3 风能的其他用途 .....	165
<b>7.2 地热能及其材料</b> .....	166
7.2.1 地热能概述 .....	166
7.2.2 地热能的利用 .....	167
7.2.3 我国地热资源分布及应用情况 .....	168
<b>7.3 海洋能及其材料</b> .....	169
7.3.1 海洋能简介 .....	169
7.3.2 海洋能的应用 .....	170
参考文献 .....	172



## 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。解决能源危机的关键在于能源材料尤其是新能源材料技术的突破。

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,即直接从自然界取得的以自然形态存在的能源,如风能、地热能。二次能源,即由一次能源经过加工或转换得到的能源,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。

能量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、化学能源等);按使用性质不同可分为含能体能源(煤炭、石油等)和过程性能源(风能、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”,如太阳能、氢能等)和非清洁能源(煤、石油等);按现阶段的程度可分为常规能源和新能源。表1-1归纳了能源分类方法。

表 1-1 能源分类方法

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) 太阳能(大型电厂等)	化石燃料(煤、油、天然气等)
	传统能源(非商品能源)	生物质能(薪柴与秸秆、粪便等) 风力(风车、风帆等)	
	非常规能源	生物质能(燃料作物制沼气、乙醇等) 太阳能(收集器、光伏电池) 海洋能 地热 风能(风力机等)	
二次能源	电力、沼气、汽油、柴油、煤油、重油等油制品,蒸汽等		

## 1.1 新能源与新能源材料

新能源是相对于常规能源而言的,通过使用新技术和新材料而获得的并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。以核裂变能为例,20世纪50年代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将其列为常规能源。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率、扩大使用范围,所以还把它们列入新能源。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、薪柴、木炭、泥炭、生物质能、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,是当今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符合国际发展趋势,对维护我国能源安全以及环境保护意义重大。

能源材料是材料学科的一个重要研究方向,如有的学者将能源材料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学科并基于新能源的理念演化和发展。

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)、半导体材料以及复合材料等,通过各种物理和化学的方法发现新材料、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人类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时期,显然新能源材料及相关技术也将发挥巨大作用。新能源的发展一方面依靠利用新的原理(如聚变核反应、光伏效应等)来发展新的能源系统,同时还必须依靠新材料的开发与应用,才能使新的系统得以实现,并进一步地提高效率、降低成本。当今新能源的概念已经囊括很多方面,那么具体某类新能源材料而言就要体现出其所代表的该类新能源的特性。

## 1.2 新能源材料学科的任务及面临的课题

为了发挥材料的作用,新能源材料学科面临艰巨的任务。作为材料科学与工程学科的重要组成部分,新能源材料学科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。结合新能源材料的特点,新能源材料研究开发的重点有以下几方面。

① 研究新材料、新结构、新效应以提高能量的利用效率与转换效率。例如,研究不同的电解质与催化剂以提高燃料电池的转换效率,研究不同的半导体材料及各种结构(包括异质结、量子阱)以提高太阳能电池的效率、寿命与耐辐照性能等。

② 资源的合理利用。新能源的大量应用必然涉及新材料所需原料的资源问题。例如,太

太阳能电池若能部分地取代常规发电,所需的半导体材料要在百万吨以上,对一些元素(如镓、铟等)而言是无法满足的。因此,一方面尽量利用丰度高的元素,如硅等;另一方面实现薄膜化以减少材料的用量。又例如,燃料电池要使用铂作为催化剂(或触媒),铂的取代或节约是大量应用中必须解决的课题。当新能源发展到一定规模时,还必须考虑废料中有价元素的回收工艺与循环使用。

③ 安全与环境保护。这是新能源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。另外,有些新能源材料在生产过程中也会对环境造成污染;还有服务期满后的废弃物,如核能废弃物,也会对环境造成污染。这些都是新能源材料科学与工程学科必须解决的问题。

④ 材料规模生产的制作与加工工艺。在新能源的研究开发阶段,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,需要开发针对新能源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。

例如,在金属氧化物镍电池生产中开发的多孔镍材料的制作技术、开发锂离子电池的电极膜片制作技术等。在太阳能电池方面,为了进一步降低成本,美国能源部拨专款建立称之为“光伏生产工艺”(Photovoltaic Manufacturing Technology)的项目,力求通过完善大规模生产工艺与设备,使太阳能电池发电成本能与常规发电成本相比拟。

⑤ 延长材料的使用寿命。现代发电技术、内燃机技术是众多科学家与工程师在几十年到上百年间的研究开发成果。采用新能源及其装置对这些技术进行取代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,一方面要靠从上述各研究开发关键方面进行努力;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,如降低燃料中的有害杂质含量以提高燃料电池催化剂的寿命就是一个明显的例子。

## 1.3 新能源材料的主要应用现状与进展

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、氢能燃料电池关键材料、多晶硅薄膜太阳能电池材料、生物质能利用关键材料、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的地位,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发展成熟,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2000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,形状主要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,并已经受了 10 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产量已不能满足市场需求。Panasonic EV Energy 公司正在福岛县新建了一条可满足 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,与同体积的镍镉电池相比,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 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,镍氢电池的出口量逐年增长,年增长率达 30% 以上。世界各发达国家都将大型镍氢电池列入电动汽车电源的开发计划,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,研究人员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  $\text{LaGaO}_3$ 、纳米钇稳定氧化锆 (YSZ)、铈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,  $800^\circ\text{C}$  用氢气作为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 40t,而世界 Pt 族金属总储量为 56000t,且主要集中于南非(77%)、俄罗斯(13%)和北美(6%)等地,我国本土的 Pt 族金属矿产资源非常贫乏,总保有储量仅为 310t。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,已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  $800\sim 1000^\circ\text{C}$  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,降低电池辅助装置(BOP)对材料的要求,同时可以简化电池堆设计,降低电池封装难度,减缓电池组件材料间的相互反应,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路径: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 轻质大容量储氢材料。目前得到实际应用的储氢材料主要有  $\text{AB}_5$  型稀土系储氢合金、AB 型钛系合金和  $\text{AB}_2$  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大容量的储氢材料。目前的研究热点主要集中在大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 MOF<sub>n</sub> 等方面。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  $\text{Ti}_{32}\text{Cr}_{46}\text{Ce}_{0.4}$  合金,其室温最大储氢质量分数可达 3.65%,在  $70^\circ\text{C}$ 、101MPa 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，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的研究放在新能源开发的首位。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效率，美国研制的高效堆积式多结叠层砷化镓太阳能电池的转换效率达到了 31%。IBM 公司报道的多层复合砷化镓太阳能电池的转换效率达到 40%。在世界太阳能电池市场上，目前仍以晶体硅太阳能电池为主。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。晶体硅太阳能电池的优势地位在相当长的时期里仍将继续保持。

⑥ 生物质能利用的重点材料。开发利用生物质能等可再生的清洁能源对建立可持续的能源系统、促进国民经济发展和环境保护具有重大意义。目前人类对生物质能的利用，包括直接用于燃料的有农作物的秸秆、薪柴等；间接作为燃料的有农林废弃物、动物粪便、垃圾及藻类等，它们通过微生物作用生成沼气，或采用热解法制造液体和气体燃料，或用于制造生物炭。现代生物质能的利用是通过生物质的厌氧发酵制取甲烷，用热解法生成燃料气、生物油和生物炭，用生物质制造乙醇和甲醇燃料，以及利用生物工程技术培育能源植物，发展能源农场。其中生物质高效转化发电技术、定向热解气化技术和液化油提炼技术，是当前生物质能利用的主要发展方向。美国目前生物质能约占全国能量供给的 3%，成为该国最大的可再生能量来源；在发电能源消耗中，可再生能源约占 9.1%，其中生物质发电占 67%。芬兰的生物质发电技术也很成功，目前生物质发电量占该国发电量的 11%。奥地利成功推行了建立燃烧木材剩余物的区域供电计划，生物质能在总能耗中的比例增加到 25%。

⑦ 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、先进核燃料、高性能燃料元件、新型核反应堆材料、铀浓缩材料等。

在核反应堆中，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 用于沸水堆包壳材料，Zr-4 用于压水堆、重水堆和石墨水冷堆的包壳材料，Zr-2.5Nb 用于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。为了提高性能，一些国家开展了为改善 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 50GW·d/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-Nb 合金相比，新型 Zr-Nb 系合金具有抗吸氢能力强，耐腐蚀、高温性能好及加工性能好等特性，能满足 60GW·d/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。法国法马通公司的 AFA3G 燃料组件已采用 M5 合金作为包壳材料。

⑧ 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和

能源领域的拓展,一些新的热电转换材料也可以作为新能源材料来研究。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影响。

总之,提高效能、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,解决新能源材料相关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。

### 参 考 文 献

- [1] 艾德生,高喆. 新能源材料——基础与应用. 北京: 化学工业出版社, 2010.
- [2] 吴其胜,戴振华,张霞. 新能源材料. 上海: 华东理工大学出版社, 2012.
- [3] 王革华,艾德生. 新能源概论. 北京: 化学工业出版社, 2012.
- [4] 杨名舟,王成仁,张定. 中国新能源. 北京: 中国水利水电出版社, 2013.
- [5] 黄可龙,王兆翔,刘素琴. 锂离子电池原理与关键技术. 北京: 化学工业出版社, 2007.
- [6] 吴剑之,马隆龙. 生物质能现代化利用技术. 北京: 化学工业出版社, 2003.
- [7] Michael M, Thackeray, Christopher Wolverton, Eric D. Isaacs. *Energy Environ Mental Science.*, 2012, 5: 7854-7863.
- [8] Sun YQ, Wu Q, Shi GQ. *Energy Environmental Science*, 2011, 4: 4.
- [9] Ferreira, Paulo. *Abstracts of Papers of the American Chemical*, 2013, 245.
- [10] Malik, Jennifer A, Nekuda. *MRS Bulletin*, 2013, 4.
- [11] Klapötke Thomas. *Chemistry of High-Energy Materials*. Germany: the Deutsche Nationalbiblionthek, 2011.
- [12] Hassoun I, Reale JP, *Journal of Materials Chemistry*, 2007, 17 (35): 3668-3677.

# 锂离子电池材料

## 2.1 锂离子电池概述

锂是自然界最轻的金属元素，具有较低的电极电位 $-3.045\text{V}$  (vs. SHE) 和高的理论比容量 $3860\text{mA}\cdot\text{h/g}$ 。因此，以锂为负极组成的电池具有电压高和能量密度大等特点。锂一次电池的研究始于20世纪50年代，于70年代进入实用化。由于其优异的性能，已广泛应用于军事和民用小型电器中，如导弹点火系统、潜艇、鱼雷、飞机、心脏起搏器、电子手表、计算器、数码相机等，部分代替了传统电池。已实用化的锂一次电池有 $\text{Li-MnO}_2$ 、 $\text{Li-I}_2$ 、 $\text{Li-CuO}$ 、 $\text{Li-SOCl}_2$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_x)_n$ 、 $\text{Li-SO}_2$ 、 $\text{Li-Ag}_2\text{CrO}_4$ 等。

锂二次电池的研究工作也同时展开，但因其使用金属锂作为负极带来了许多问题。特别是在反复的充放电过程中，金属锂表面生长出锂枝晶，能刺透在正负极之间起电子绝缘作用的隔膜，最终触到正极，造成电池内部短路，引起安全问题。解决方法主要是对电解液、隔膜进行改进，解决枝晶问题。这方面的工作一直在持续，但目前尚未取得关键性突破。另一方面，人们提出采用新的电极材料代替金属锂。

1980年，M. Armand提出了“摇椅式”二次锂电池的设想，即正负极材料采用可以储存和交换锂离子的层状化合物，充放电过程中锂离子在正负极之间穿梭，从一边“摇”到另一边，往复循环，相当于锂的浓差电池。而Murphy和Scrosat等通过对小型原理电池的研究证实了锂离子电池实现的可能性。他们采用的正极材料是 $\text{Li}_6\text{Fe}_2\text{O}_3$ 和 $\text{LiWO}_2$ ，负极材料是 $\text{TiS}_2$ 、 $\text{WO}_2$ 、 $\text{NbS}_2$ 或 $\text{V}_2\text{O}_5$ ，电解液是 $\text{LiClO}_4$ 和PC（碳酸丙烯酯）。虽然这些电池比容量很低，充放电速率较慢，但初步表明了“摇椅式”二次锂电池概念的可行性。在研究之初，一直以负极作为锂源。但是在20世纪80年代初期，Goodenough合成了 $\text{LiMO}_2$ （ $\text{M}=\text{Co}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Mn}$ ）化合物，这些材料均为层状化合物，能够可逆地嵌入和脱出锂，后来逐渐发展成为二次电池的正极材料。这类材料的发现改变了二次锂电池锂源为负极的传统思想。1989年，Aubum和Barberio直接将 $\text{LiCoO}_2$ 用于电池的组装，研究了 $\text{MoO}_2(\text{WO}_2) | \text{LiPF}_6\text{-PC} | \text{LiCoO}_2$ 体系，避免了电池两步组装的困难，但锂离子在 $\text{MoO}_2(\text{WO}_2)$ 中的扩散很慢，限制了此类电池体系的放电速率。



锂离子二次电池的发展历程见表 2-1。

表 2-1 锂离子二次电池的发展历程

年份	电池组成的发展			体系
	负极	正极	电解质	
20 世纪 70 年代	金属锂 锂合金	过渡金属硫化物 (TiS <sub>2</sub> 、MoS <sub>2</sub> ) 过渡金属氧化物 (V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 、V <sub>6</sub> O <sub>13</sub> ) 液体正极(SO <sub>2</sub> )	液体有机电解质 固体无机电解质 (Li <sub>3</sub> N)	Li/LE/TiS <sub>2</sub> Li/SO <sub>2</sub>
20 世纪 80 年代	Li 的嵌入物 (LiWO <sub>2</sub> ) Li 的碳化物 (LiCl <sub>2</sub> )(焦炭)	聚合物正极 FeS <sub>2</sub> 正极 LiCoO <sub>2</sub> 、LiNiO <sub>2</sub> 、 Li <sub>x</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	聚合物电解质	Li/聚合物二次电池 Li/LE/LiCoO <sub>2</sub> Li/PE/V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 、V <sub>6</sub> O <sub>13</sub> Li/LE/MnO <sub>2</sub>
1990	Li 的碳化物 (LiC <sub>6</sub> 、石墨)	尖晶石氧化锰锂 (LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )	水溶液电解质 PVDF 凝胶电解质	C/LE/LiCoO <sub>2</sub> C/LE/LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
1994	无定形碳	氧化镍锂 橄榄石形 LiFePO <sub>4</sub>		水锂电
1995			凝胶锂离子电池	
1997	Sn 的氧化物	纳米复合电解质		凝胶锂离子电池的商业化
1998	新型合金			
1999				
2000	纳米氧化物负极			
2002				C/电解质 LiFePO <sub>4</sub>
2008	掺杂导电聚合物			掺杂/嵌入复合机理的水锂电
2009 至今			PE 或 LE/水溶液电解质	充电式锂-空气电池

注：LE 为液体电解质，PE 为聚合物电解质。

日本 SONY 公司通过对碳材料仔细的研究，1990 年宣布成功开发了以碳作为负极的二次锂电池，于 1991 年 6 月投放市场。后来，这种不含金属锂的二次锂电池被称为锂离子电池。SONY 公司的电池负极材料为焦炭，正极材料为 LiCoO<sub>2</sub>，电解液为碳酸丙烯酯 (PC) 和碳酸乙烯酯 (EC) 组成的混合溶剂。1990 年，Dahn 等注意到，锂离子在 PC 电解液体系中可以嵌入石墨，但由于溶剂共嵌入而导致石墨结构被破坏。而结晶度差的非石墨化碳 (石油焦) 对溶剂的影响非常敏感。这些研究解释了 SONY 公司电池体系成功的原因。相对于当时广泛使用的其他二次电池体系，SONY 公司报道的二次锂电池具有高电压、高容量、循环性能好、自放电率低、对环境无污染等优点。因此，立即引发了全球范围内研究和开发二次锂电池的热潮。目前，人们还在不断研发新的电池材料，改善设计和制造工艺，以提高其性能。现以 18650 型锂离子电池为例，1991 年 SONY 公司产品的容量为 900mA·h，目前已达到 2550mA·h。

### 2.1.1 锂离子电池工作原理

锂离子电池是指分别用两个能可逆地嵌入与脱嵌锂离子的化合物作为正负极构成的二次电池。人们将这种靠锂离子在正负极之间转移来完成电池充放电工作的独特机理的锂离子电池形象地称为摇椅式电池，俗称锂电。锂离子电池工作原理如图 2-1 所示，以 LiCoO<sub>2</sub> 为例。



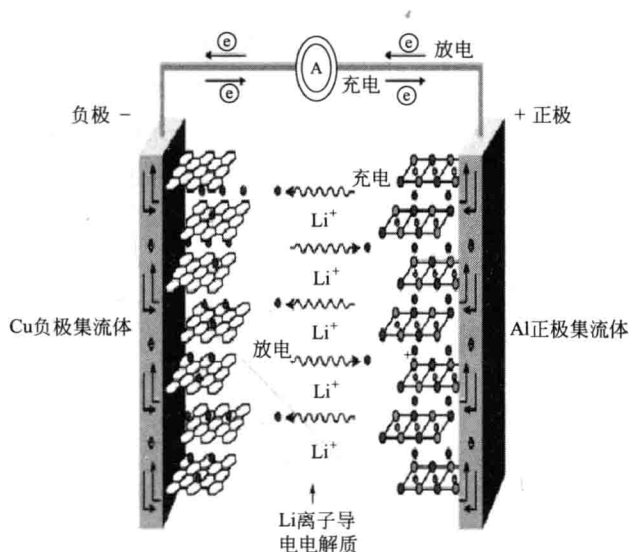


图 2-1 锂离子电池工作原理图

锂离子电池的工作原理就是指其充放电原理。当对电池进行充电时，电池的正极上有锂离子生成，生成的锂离子经过电解液运动到负极。而作为负极的碳呈层状结构，它有很多微孔，到达负极的锂离子就嵌入到碳层的微孔中，嵌入碳层的锂离子越多，充电容量越高。同样道理，当对电池进行放电时（即我们使用电池的过程），嵌在负极碳层中的锂离子脱出，又运动回到正极，回到正极的锂离子越多，放电容量越高。

### 2.1.2 锂离子电池的组成

锂离子电池的结构一般包括以下部件：正极、负极、电解质、隔膜、正极引线、负极引线、中心端子、绝缘材料、安全阀、PTC（正温度控制端子）、电池壳。以圆柱形锂离子电池为例，其结构如图 2-2 (a) 所示，扣式电池的结构与圆柱形电池的结构相似。方形锂离子电池的结构如图 2-2 (b) 所示。聚合物锂离子电池的结构如图 2-2 (c) 所示。

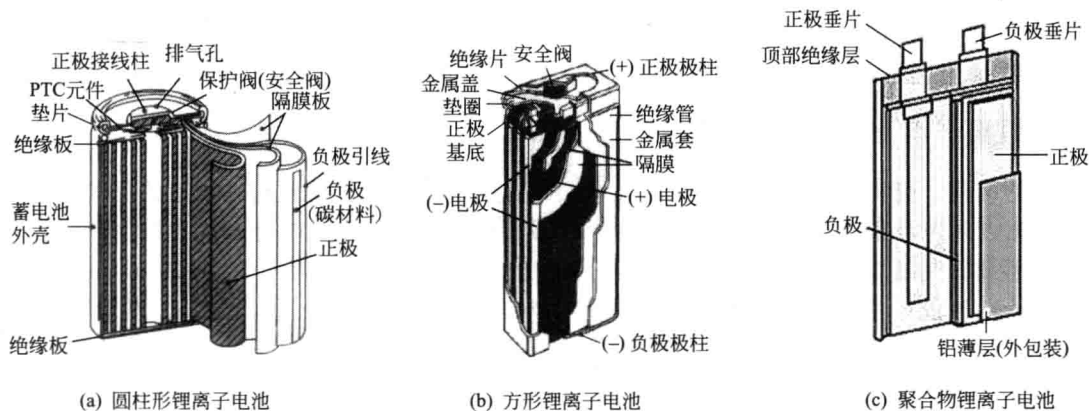


图 2-2 几种锂离子电池的结构