

Lithium Batteries:

Science and Technology

锂电池 科学与技术



【法】 克里斯汀·朱利恩
Christian Julien

艾伦·玛格
Alain Mauger

【加】 阿肖克·维志
Ashok Vijh

卡里姆·扎赫伯
Karim Zaghib

著

刘兴江 等译



化学工业出版社

Lithium Batteries: Science and Technology

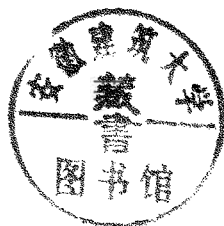
锂电池 科学与技术

【法】 克里斯汀·朱利恩
Christian Julien

艾伦·玛格
Alain Mauger

【加】 阿肖克·维志
Ashok Vijn

卡里姆·扎赫伯
Karim Zaghib



刘兴江 等译



化学工业出版社

· 北京 ·

本书总结了锂电池基础理论、关键材料、电池技术的研究成果，特别是对各种锂电池正负极材料、电池工艺进行了详尽介绍。全书共分为 15 章，涉及能量储存和转化的基本要素、锂电池、嵌入原理、刚性能带理论模型应用于锂嵌入化合物的可靠性、二维正极材料、单元素离子的三维框架正极材料、聚阴离子正极材料、氟代聚阴离子化合物、无序化合物、锂离子电池负极、锂电池电解质与隔膜、储能纳米技术、试验技术、锂离子电池安全性、锂离子电池技术等内容。

本书具有全面、具体、新颖、实用的特点，可以作为我国从事锂电池研究、生产、应用各类科技与专业人员的一部极具价值的参考书，也可以作为各类高校、院所从事电化学及材料学相关专业师生的有益参考书。

图书在版编目 (CIP) 数据

锂电池科学与技术/[法] 克里斯汀·朱利恩
(Christian Julien) 等著; 刘兴江等译. —北京:
化学工业出版社, 2018. 1

书名原文: Lithium Batteries Science and
Technology

ISBN 978-7-122-31107-8

I. ①锂… II. ①克…②刘… III. ①锂电池-研究
IV. ①TM911

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2017) 第 298334 号

Translation from the English language edition:
Lithium Batteries Science and Technology
by Christian Julien, Alain Mauger, Ashok Vijn and Karim Zaghib
Copyright © Springer International Publishing Switzerland 2016
Springer is a part of Springer Nature
All Rights Reserved.

本书中文简体字版由 Springer International Publishing Switzerland 授权化学工业出版社
独家出版发行。

未经许可，不得以任何方式复制或抄袭本书的任何部分，违者必究。

北京市版权局著作权合同登记号: 01-2017-8303

责任编辑: 朱 彤

文字编辑: 向 东

责任校对: 王素芹

装帧设计: 王晓宇

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: 三河市延风印装有限公司

装 订: 三河市胜利装订厂

787mm×1092mm 1/16 印张 27 字数 664 千字 2018 年 3 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: 158.00 元

版权所有 违者必究



译者前言

FOREWORD

《锂电池科学与技术》(Lithium Batteries Science and Technology)是由法国和加拿大科学家 Christian Julien、Alain Mauger、Ashok Vijn、Karim Zaghib 共同编写的锂电池专著。该书全面总结了锂电池基础理论、关键材料、电池技术的研究成果。特别是对各种正负极材料、电池工艺进行了详尽介绍。

《锂电池科学与技术》共 15 章,涉及能量储存和转化的基本要素、锂电池、嵌入原理、刚性带理论模型应用于锂嵌入化合物的可靠性、二维正极材料、单元素离子的三维框架正极材料、聚阴离子正极材料、氟代聚阴离子化合物、无序化合物、锂离子电池负极、锂电池电解质与隔膜、储能纳米技术、试验技术、锂离子电池安全性、锂离子电池技术等内容,具有全面、具体、新颖、实用的特点。译者相信本书可以成为我国从事锂电池研究、生产、应用的各类科技与专业人员的一部极具价值的参考书;同时,本书也可作为各类高校、科研院所从事电化学及材料学相关专业师生的有益参考书。

中国电子科技集团公司第十八研究所作为全国最大的电池专业研究所承担了本书的翻译工作。参加本书翻译和审校的专家与科技人员有:刘兴江、王松蕊、卢志威、宗军、许寒、郁济敏、李杨等。同时,中国电子科技集团公司第十八研究所和化学与物理电源行业协会对该书的编撰与出版提供了有力支持。

在此谨向参与本书翻译和相关工作的专家与科技人员表示衷心感谢;向支持本项工作的领导和同事表示衷心感谢。

由于译者水平和时间所限,本书难免有不当之处,欢迎读者批评指正。

刘兴江
2017年10月



充电电池储能在近二十年来成为被关注的焦点，基于互联网的移动电子设备（如笔记本电脑、手机、平板电脑、数码相机等）都离不开储能电池。

电池的重要性日益突显，已广泛应用在电动工具、便携电子设备、远程医疗和远程教育以及实时通信领域。如今，能源与环境问题备受重视，混合动力汽车和纯电动汽车已有取代化石燃料汽车之势，储能电池被推到解决能源与环境问题的首要位置，起到关键性作用。

在这样的背景下，储能电池的研究、开发和商业化应用焕发出了巨大活力，不断推出更高效、更耐用的电池，并想方设法提高电池比能量和比功率。电池行业尤其是锂电池行业发表论文和申请专利的数量巨大，这一研究领域的火热程度可见一斑。

电池行业每年召开很多座谈会和研讨会，近几年出版了大量书籍，这些书籍基本上都是由行业内的技术人员编写而成。

那么，为什么还要出版本书呢？第一，现代锂离子电池的主要研发中心之一是 Hydro-Québec 研究所，本书的作者就是在这里工作。第二，以前的书基本上都是由电池研究人员编写的；本文的作者有其他学科的研究背景，可以从多个不同角度来看待这一领域：Christian Julien 和 Alain Mauger 从事电池材料方面的固态物理学研究；Ashok Vijh 是界面电化学专家，可以从新的角度提出不同观点；Karim Zaghib 是电化学工程师，熟悉电池技术，经验丰富。第三，电池在陆地运输甚至在航空运输中起火的事情还没有引起科学界的足够重视，至少没有引起选择和使用锂电池的汽车与飞机制造商的重视。现在很多书籍的作者从不同技术角度探讨安全性问题，但通常公司的管理人员和采购人员对这些文章不感兴趣。本书关于安全问题的论述不完全从技术角度出发，而是更多地关注使用者的感受。第四，近几年来，纳米技术的研究取得了很大进步，人工合成多孔纳米粒子，制备含有如石墨烯、碳纳米管或导电涂层的复合纳米粒子。这些技术还有升级的空间，我们希望在不久的将来还能够开发出下一代锂离子电池。希望读者在阅读本书之后有所启发，能够在这一领域继续研究和探讨，这也是出版本书的目的。

最后，本书中还突出了材料方面的内容，包括粒子团和界面性质。本文的作者相信，无论是过去还是未来，电池研发技术的提升要以电池材料基础理化研究为基础。在这方面，John Goodenough 先生作出了卓越的贡献。

法国，巴黎
法国，巴黎
加拿大，魁北克
加拿大，魁北克

克里斯汀·朱利恩
艾伦·玛格
阿肖克·维志
卡里姆·扎赫伯



第 1 章 能量储存和转化的基本要素

- 1.1 能量储存能力 /001
- 1.2 不间断能量供应 /002
- 1.3 纳米储能 /003
- 1.4 储能 /004
- 1.5 电化学电池简要历史 /006
 - 1.5.1 重要里程碑 /006
 - 1.5.2 电池设计 /007
- 1.6 电池的重要参数 /008
 - 1.6.1 基本参数 /008
 - 1.6.2 循环寿命与日历寿命 /011
 - 1.6.3 能量、容量和功率 /012
- 1.7 电化学系统 /013
 - 1.7.1 电池组 /013
 - 1.7.2 电致变色与智能窗 /014
 - 1.7.3 超级电容器 /015
- 1.8 总结与评论 /016
- 参考文献 /016

第 2 章 锂电池

- 2.1 引言 /019
- 2.2 发展历史概述 /020
- 2.3 一次锂电池 /022
 - 2.3.1 高温锂电池 /022
 - 2.3.2 固态电解质锂电池 /023
 - 2.3.3 液态正极锂电池 /025
 - 2.3.4 固态正极锂电池 /025
- 2.4 二次锂电池 /029
 - 2.4.1 锂-金属电池 /029
 - 2.4.2 锂离子电池 /031
 - 2.4.3 锂聚合物电池 /035
 - 2.4.4 锂-硫电池 /036
- 2.5 锂电池经济 /037

2.6 电池模型 /038

参考文献 /039

第3章 嵌入原理

3.1 引言 /045

3.2 嵌入机理 /046

3.3 吉布斯相律 /047

3.4 典型嵌入反应 /049

3.4.1 完美的无化学计量比化合物：I类电极材料 /049

3.4.2 准两相系统：II类电极 /051

3.4.3 两相系统：III型电极 /051

3.4.4 邻域：IV型电极 /052

3.5 插层化合物 /052

3.5.1 合成插层化合物 /052

3.5.2 碱金属插层化合物 /053

3.6 插层化合物的电子能量 /054

3.7 插层化合物高电压的产生原理 /055

3.8 锂离子电池正极材料 /056

3.9 相转化反应 /058

3.10 合金化反应 /058

参考文献 /059

第4章 刚性能带理论模型应用于锂嵌入化合物的可靠性

4.1 引言 /062

4.2 费米能级的演变 /062

4.3 TMDs 的电子结构 /064

4.4 锂嵌入 TiS_2 材料 /066

4.5 锂嵌入 TaS_2 材料 /068

4.6 锂嵌入 2H-MoS_2 材料 /069

4.7 锂嵌入 WS_2 材料 /071

4.8 锂嵌入 InSe 材料 /072

4.9 过渡金属化合物的电化学性质 /074

4.10 总结与评论 /075

参考文献 /075

第5章 二维正极材料

5.1 引言 /077

5.2 二元层状氧化物 /077

5.2.1 MoO_3 /077

5.2.2 V_2O_5 /080

- 5.2.3 LiV_3O_8 /082
- 5.3 三元层状氧化物 /083
 - 5.3.1 LiCoO_2 (LCO) /084
 - 5.3.2 LiNiO_2 (LNO) /086
 - 5.3.3 $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ (NCO) /087
 - 5.3.4 掺杂的 LiCoO_2 (d-LCO) /089
 - 5.3.5 $\text{LiNi}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ (NCA) /091
 - 5.3.6 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ (NMO) /092
 - 5.3.7 $\text{LiNi}_{1-y-z}\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ (NMC) /092
 - 5.3.8 Li_2MnO_3 /095
 - 5.3.9 富锂层状化合物 (LNMC) /097
 - 5.3.10 其他层状化合物 /099
- 5.4 总结与评论 /099
- 参考文献 /100

第6章 单元素离子的三维框架正极材料

- 6.1 引言 /110
- 6.2 二氧化锰 /111
 - 6.2.1 MnO_2 /112
 - 6.2.2 锰基复合材料 /112
 - 6.2.3 MnO_2 纳米棒 /113
 - 6.2.4 水钠锰矿 /115
- 6.3 锂化二氧化锰 /116
 - 6.3.1 $\text{Li}_{0.33}\text{MnO}_2$ /116
 - 6.3.2 $\text{Li}_{0.44}\text{MnO}_2$ /117
 - 6.3.3 LiMnO_2 /118
 - 6.3.4 $\text{Li}_x\text{Na}_{0.5-x}\text{MnO}_2$ /119
- 6.4 尖晶石锂锰氧化物 /119
 - 6.4.1 LiMn_2O_4 (LMO) /119
 - 6.4.2 锰酸锂表面修饰 /123
 - 6.4.3 缺陷尖晶石 /124
 - 6.4.4 锂掺杂尖晶石 /124
- 6.5 5V 尖晶石 /126
- 6.6 钒氧化物 /128
 - 6.6.1 V_6O_{13} /128
 - 6.6.2 LiVO_2 /129
 - 6.6.3 VO_2 (B) /130
- 6.7 总结与评论 /130
- 参考文献 /131

第7章 聚阴离子正极材料

- 7.1 引言 /138
- 7.2 合成路线 /140
 - 7.2.1 固相法 /140
 - 7.2.2 溶胶-凝胶法 /141
 - 7.2.3 水热法 /141
 - 7.2.4 共沉淀法 /141
 - 7.2.5 微波合成 /141
 - 7.2.6 多元醇与溶剂热过程 /142
 - 7.2.7 微乳液 /142
 - 7.2.8 喷雾技术 /142
 - 7.2.9 模板法 /142
 - 7.2.10 机械活化 /143
- 7.3 晶体化学 /144
 - 7.3.1 橄榄石磷酸盐的结构 /144
 - 7.3.2 诱导效应 /146
- 7.4 优化的 LiFePO_4 粒子的结构与形貌 /147
 - 7.4.1 磷酸铁锂的 XRD 谱 /147
 - 7.4.2 优化的磷酸铁锂的形貌 /148
 - 7.4.3 局域结构与晶格动力学 /148
- 7.5 磁性和电子特性 /150
 - 7.5.1 本征磁性 /150
 - 7.5.2 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 杂质的影响 /151
 - 7.5.3 Fe_2P 杂质的影响 /152
 - 7.5.4 磁极性效应 /154
- 7.6 碳包覆层 /157
 - 7.6.1 碳层的表征 /157
 - 7.6.2 碳层质量 /158
- 7.7 化学计量比偏差的影响 /160
- 7.8 LFP 颗粒暴露于水中的老化 /161
 - 7.8.1 水浸 LFP 颗粒 /162
 - 7.8.2 长期暴露于水中的 LFP 颗粒 /163
- 7.9 LFP 的电化学性能 /163
 - 7.9.1 循环性能 /163
 - 7.9.2 电化学特性与温度 /164
- 7.10 4V 正极 LiMnPO_4 /166
- 7.11 聚阴离子高电压正极材料 /167
 - 7.11.1 橄榄石材料的合成 /168
 - 7.11.2 5V 正极材料 LiNiPO_4 /168
 - 7.11.3 5V 正极材料 LiCoPO_4 /168

- 7.12 NASICON 类型化合物 /170
- 7.13 聚阴离子硅酸盐 Li_2MSiO_4 (M=Fe, Mn, Co) /171
- 7.14 总结和展望 /173
- 参考文献 /174

第 8 章 氟代聚阴离子化合物

- 8.1 引言 /185
- 8.2 聚阴离子型化合物 /185
- 8.3 氟代聚阴离子 /187
 - 8.3.1 氟掺杂 LiFePO_4 /187
 - 8.3.2 LiVPO_4F /188
 - 8.3.3 LiMPO_4F (M=Fe, Ti) /190
 - 8.3.4 $\text{Li}_2\text{FePO}_4\text{F}$ (M=Fe, Co, Ni) /191
 - 8.3.5 $\text{Li}_2\text{MPO}_4\text{F}$ (M=Co, Ni) /191
 - 8.3.6 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ 混合离子正极材料 /192
 - 8.3.7 其他氟磷酸盐 /193
- 8.4 氟硫酸盐 /193
 - 8.4.1 LiFeSO_4F /194
 - 8.4.2 LiMSO_4F (M=Co, Ni, Mn) /195
- 8.5 总结与评论 /196
- 参考文献 /197

第 9 章 无序化合物

- 9.1 引言 /203
- 9.2 无序 MoS_2 /204
- 9.3 水合 MoO_3 /206
- 9.4 MoO_3 薄膜 /207
- 9.5 无序钒氧化物 /211
- 9.6 LiCoO_2 薄膜 /213
- 9.7 无序 LiMn_2O_4 /214
- 9.8 无序 LiNiVO_4 /216
- 参考文献 /217

第 10 章 锂离子电池负极

- 10.1 引言 /221
- 10.2 碳基负极 /223
 - 10.2.1 硬碳 /223
 - 10.2.2 软碳 /223
 - 10.2.3 碳纳米管 /224
 - 10.2.4 石墨烯 /225

- 10.2.5 表面修饰碳材料 /226
- 10.3 硅负极 /226
 - 10.3.1 Si 薄膜 /228
 - 10.3.2 Si 纳米线 /228
 - 10.3.3 多孔 Si /230
 - 10.3.4 多孔纳米管/纳米线与纳米颗粒 /232
 - 10.3.5 纳米结构 Si 包覆及 SEI 稳定性 /233
- 10.4 锆 /234
- 10.5 锡和铅 /235
- 10.6 具有插层-脱嵌反应的氧化物 /236
 - 10.6.1 TiO_2 /236
 - 10.6.2 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /242
 - 10.6.3 Ti-Nb 氧化物 /246
- 10.7 基于合金化与去合金化反应的氧化物 /246
 - 10.7.1 Si 氧化物 /246
 - 10.7.2 GeO_2 和锆酸盐 /248
 - 10.7.3 Sn 氧化物 /248
- 10.8 基于转化反应的负极 /252
 - 10.8.1 CoO /253
 - 10.8.2 NiO /254
 - 10.8.3 CuO /257
 - 10.8.4 MnO /258
 - 10.8.5 尖晶石结构氧化物 /260
 - 10.8.6 具有刚玉结构的氧化物: M_2O_3 ($\text{M}=\text{Fe}, \text{Cr}, \text{Mn}$) /264
 - 10.8.7 二氧化物 /266
- 10.9 尖晶石结构三元金属氧化物 /267
 - 10.9.1 钨化合物 /267
 - 10.9.2 青铜型氧化物 /268
 - 10.9.3 $\text{Mn}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ /269
- 10.10 基于合金和转化反应的负极 /269
 - 10.10.1 ZnCo_2O_4 /269
 - 10.10.2 ZnFe_2O_4 /270
- 10.11 总结与评论 /271
- 参考文献 /272

第 11 章 锂电池电解质与隔膜

- 11.1 引言 /300
- 11.2 理想电解质的性质 /300
 - 11.2.1 电解质的组成 /301
 - 11.2.2 溶剂 /301

- 11.2.3 溶质 /302
- 11.2.4 包含离子液体的电解质 /303
- 11.2.5 聚合物电解质 /305
- 11.3 锂电池中电极-电解质界面钝化现象 /306
- 11.4 现有商业化电解质体系存在的问题 /307
 - 11.4.1 不可逆容量损失 /307
 - 11.4.2 使用温度范围 /308
 - 11.4.3 热失控:安全与危害 /308
 - 11.4.4 离子传输能力的提升 /308
- 11.5 电解质设计 /308
 - 11.5.1 SEI膜的控制 /309
 - 11.5.2 锂盐的安全问题 /309
 - 11.5.3 过充保护 /311
 - 11.5.4 阻燃剂 /311
- 11.6 隔膜 /313
- 11.7 总结 /315
- 参考文献/315

第 12 章 储能纳米技术

- 12.1 引言 /322
- 12.2 纳米材料的合成方法 /323
 - 12.2.1 湿化学法 /323
 - 12.2.2 模板合成法 /327
 - 12.2.3 喷雾热解法 /327
 - 12.2.4 水热法 /328
 - 12.2.5 喷射研磨 /330
- 12.3 无序表面层 /331
 - 12.3.1 一般注意事项 /331
 - 12.3.2 LiFePO_4 纳米颗粒的无序层 /332
 - 12.3.3 LiMO_2 层状化合物的无序层 /334
- 12.4 纳米颗粒的电化学性能 /336
- 12.5 纳米功能材料 /337
 - 12.5.1 WO_3 纳米复合材料 /337
 - 12.5.2 WO_3 纳米棒 /338
 - 12.5.3 WO_3 纳米粉末和纳米膜 /338
 - 12.5.4 Li_2MnO_3 岩盐纳米结构 /339
 - 12.5.5 NCA 材料中的铝掺杂效应 /339
 - 12.5.6 MnO_2 纳米棒 /340
 - 12.5.7 MoO_3 纳米纤维 /341
- 12.6 总结与评论 /342

第 13 章 试验技术

- 13.1 引言 /348
- 13.2 理论 /348
- 13.3 嵌入参数的测量 /349
 - 13.3.1 电化学电势谱 /349
 - 13.3.2 间歇恒电流电位滴定法 /351
 - 13.3.3 电化学阻抗谱 /353
- 13.4 应用: MoO₃ 电极的动力学研究 /354
 - 13.4.1 MoO₃ 晶体 /354
 - 13.4.2 MoO₃ 薄膜 /354
- 13.5 递增容量分析法 (ICA) /355
 - 13.5.1 简介 /355
 - 13.5.2 半电池的递增容量分析法 /357
 - 13.5.3 全电池的 ICA 和 DVA 法 /361
- 13.6 固相传输测量技术 /362
 - 13.6.1 电阻率测量 /362
 - 13.6.2 霍尔效应测试法 /362
 - 13.6.3 范德华测试技术 /363
 - 13.6.4 光学性质测试 /364
 - 13.6.5 离子电导率测定: 复合阻抗技术 /367
- 13.7 磁性质测试在正极材料固体化学中的应用 /370
 - 13.7.1 LiNiO₂ /370
 - 13.7.2 LiNi_{1-y}Co_yO₂ /371
 - 13.7.3 硼掺杂的 LiCoO₂ /373
 - 13.7.4 LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂ /375
- 参考文献 /375

第 14 章 锂离子电池安全性

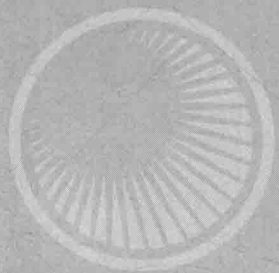
- 14.1 引言 /379
- 14.2 实验与方法 /380
 - 14.2.1 扣式电池制备 /380
 - 14.2.2 差示扫描量热仪 (DSC) /380
 - 14.2.3 商业 18650 电池实验 /380
- 14.3 LiFePO₄-石墨电池的安全性 /382
- 14.4 使用离子液体的锂离子电池 /388
 - 14.4.1 不同电解液中石墨负极性能 /388
 - 14.4.2 不同电解液中 LiFePO₄ 正极性能 /390
- 14.5 表面修饰 /391

- 14.5.1 能量示意图 /392
- 14.5.2 层状电极的表面包覆 /393
- 14.5.3 尖晶石电极的表面修饰 /394
- 14.6 总结与评论 /395
- 参考文献 /396

第 15 章 锂离子电池技术

- 15.1 容量 /400
- 15.2 负极/正极容量比 /400
- 15.3 电极载量 /401
- 15.4 衰减 /401
 - 15.4.1 晶体结构破坏 /401
 - 15.4.2 SEI 膜讨论 /402
 - 15.4.3 正极基团迁移 /402
 - 15.4.4 腐蚀 /402
- 15.5 制造与包装 /402
 - 15.5.1 步骤 1: 电极活性材料颗粒的制备 /402
 - 15.5.2 步骤 2: 电极叠片的制备 /404
 - 15.5.3 装配过程 /407
 - 15.5.4 化成过程 /408
 - 15.5.5 充电器 /408
- 参考文献 /409

缩略词



第 1 章

能量储存和转化的 基本要素

1.1 能量储存能力

大量二氧化碳气体排放对地球环境造成了影响，“利用绿色能源，减缓全球变暖”成为现代社会的主要挑战之一。绿色能源是指取代煤、天然气、石油等化石燃料以及核能源的新型可再生能源，如太阳能、风能、潮汐能、生物质能、地热能、水电等污染小的能源。太阳能和风能因其 10 亿~20 亿千瓦·时的巨大电能产出而成为最具潜力的能源，但这两种方式产生的电能是间断的，需要安全的储能系统将电能储存，以便于随时使用。依靠储能系统，电池可在没有阳光、没有风的时候输出电能。利用洋流获取能量也是新能源的一种。电源市场发展的主要趋势既有小规模的风能系统，也有大规模的电网工程。从 1996 年到 2009 年，全球风能发电总量从 5GW 增长到 160GW^[1]。2014 年 2 月，欧盟国家风能发电总量 117.3GW；其中，在岸 110.7GW，离岸 6.6GW，德国发电量最大，占比 29%^[2]。21 世纪，随着现代社会对电能依赖程度的提高，直接或间接储能系统的开发越来越受到关注。当今，电子设备快速发展，全球 70 亿人口中有 60 亿人口使用移动电话，使用人数占全球总人数的 85%^[3]。

储能技术的发展依靠雄厚的工业基础。电池是将化学反应产生的能量转化为电能的装置，它能够储存和释放电能，便于携带，可以在短时间内获得并安装使用。在高科技移动设备发展迅速的今天，移动电话、笔记本电脑、数码相机等设备都要依靠锂离子电池，在 2013 年，全球锂离子电池销量达 50 亿只^[4]。从便携式电子设备的能量消耗来看，使用电流从几微安到几安不等：手机（200~800mA），摄像机（700~1000mA），笔记本电脑（500~1500mA），电子游戏机（20~200mA），遥控器（10~60mA）等。

以上，我们把储能设备的历史和现状做了一个简短回顾。储能（ES），依据所储能量不同，还有很多不同的形式：

- 机械储能，比如筑坝拦水（利用势能），或者高速重型轮船用发动机（利用动能）。
- 电储能，电压等于势能，电流等于动能，但这个等式不适用于高温超导体，只适用于低温固态导体。
- 化学储能，分别储存两种不同的元素，如 Li 和 F；或者储存不同的分子，如 H_2SO_4



和 H_2O ，使两者接触反应产生能量。化学储能即在化学反应中，通过化学成分重组而获得能量。

• 电化学储能，其有别于化学储能之处在于，电化学储能是依靠正极和负极两种不同的化合物之间的键能来完成。铅酸电池是个典型的例子，铅的氧化度从一个电极到另一个电极发生转变。电解液也是电池的重要组成部分，通过电解液传递 SO_4^{2-} 。

在电化学体系中，充电和放电过程都是电子从阳极流向阴极。在可充电电池（如锂电池）中，负极和正极在充放电过程中被称为阳极和阴极。电池的阳极和阴极在充电和放电中是相反的。

储能体系有两种形式：一种是将化学物质装在一起并在两个电极之间进行物理隔离，这种系统只能放电，被称为原电池；另一种被称为二次电池，这种电池体系是可逆的，可以再充电。就像我们在水坝上从下往上泵水一样，将高表面积纳米结构活性粒子合成到高容量充电薄层中。高表面积可以获得超级电容。每克数法的超级电容易于制备，但取决于双电层的形成状态和电位稳定性（保持先前的电容量规模为 1F 左右）。

1.2 不间断能量供应

众所周知，能源的消耗会造成很多环境问题，尤其是二氧化碳的排放造成的温室效应改变了全球气候。使用一次能源已经不符合全球可持续发展的趋势。表 1.1 是国际能源署 (IEA) 给出的统计数据^[5]。全球一次能源供给量，相当于兆吨原油 (Mtoe)，1998 年时是 5096Mtoe，IEA 预测到 2020 年全球需求量将达到 13700Mtoe。

化石燃料的巨大消耗造成了全球气候改变。大气中的温室气体浓度 (GHG) 自 19 世纪末以来增长迅速，温室气体有 CO_2 ， CH_4 ， O_3 ， N_2O 和 CFC。2011 年，大气中 CO_2 的气体浓度为 391×10^{-6} ，1750 年时，这个数值为 278×10^{-6} 。美国每人每年向空气中排放 5t CO_2 ，这还不包括其他温室气体^[6]。表 1.2 是 2013 年全球发电量 (TW·h) 的统计表。发电所消耗的能源总量约为 4.4×10^6 ktoe (1ktoe 相当于 1000t 原油燃料的能量，约合 11630MW·h)^[5]。从 2011 年起，中国就超过了美国成为全球发电量最大的国家。2012 年中国的发电总量为 4936.5TW·h，美国为 4298.9TW·h。中国的发电量从 2002 年到 2012 年每年增长 11.5%，10 年间翻了三倍。虽然全球能源消耗巨大，但是可再生能源的使用量也在快速增长，每年涨幅 12.5%，使用量从 17.6% 涨到 19.2%。中国是全球使用可再生能源发电量最大的国家，2012 年发电量 949.2TW·h，远超美国 536.9TW·h 和巴西 462.2TW·h。

表 1.1 全球一次能源供给量 (所占百分比, %) 以及未来预测 (IEA 数据^[5])

能源供给	1973	1998	2010	2020
原油	44.9	53.2	38.8	38.3
煤炭、生物能和废料能源	36.1	24.4	28.4	28.7
天然气	16.3	18.8	23.6	25.2
核能	0.9	1.3	5.8	4.4
水电	1.8	2.1	2.6	2.6
地热能、风能、太阳能和热能	0.1	0.2	0.7	0.8

表 1.2 2013 年全球发电量

单位: TW · h

能源	欧洲	北美	亚太经合组织	中国 ^①	印度 ^②
化石燃料	1661	3232	1462	3889	794
核燃料	831	899	145	89	131
水电	601	724	135	823	29
可再生能源	336	222	41	126	31
总量	3429	5077	1783	4936	985

① 2012 年。

② 2011 年。

注: 亚太经合组织是亚洲太平洋经济合作组织的简称, 包括澳大利亚、日本、韩国和新西兰。

全球可持续发展目标要求用可持续能源(地热能、生物能、氢能、电池等)代替全部化石燃料(石油、煤炭、天然气)。储能系统的巨大需求可能与经济和政治的推动有关, 经济、环境和技术是现代工业化国家需要解决的几大基本问题。为满足储能装备快速发展的需要, 各国都在投入研发新型电源, 如锂离子电池(LiBs)、超级电容器(SCs)、太阳电池和燃料电池。这些电池的研发还要依靠其他学科新技术的发展, 如使用纳米技术制造轻质可穿戴装备[7]。

1.3 纳米储能

纳米材料研究的重点是降低纳米颗粒粒径。CMOS 半导体(Si 或 GaAs)电子设备越来越多地使用了纳米技术。“纳米”在这里是什么意思呢? 在电子学中, 粒子的粒径足够小, 小于 10nm, 它的电子性能或磁性能受到量子限制效应的影响而改变。锂离子电池负极材料的粒子很小, 它的物理与电化学性能很大程度上受到表面作用的影响。在实验室中, 如果粒子的粒径小于 100nm, 通常在 20~100nm 之间, 我们就可以称之为“纳米”材料。电池纳米材料的表层只有 3nm 厚。纳米碳材料的石墨烯已应用于电池负极中。

CMOS 电路中的功率消耗在开关模式下与电压的平方成比例, 这种电路在最低电压条件下使用能够延长电池寿命。把电能储存起来, 可以为手机、寻呼机等微电子设备和备用电源系统充电。图 1.1 显示的是在手机中使用半导体器件时电压产生的变化。电压下降与集成电路的厚度有关。图中显示集成电路的厚度约 0.2mm 时电压范围为 2~3V。当然, 这个问题要求通信设备用电池可以有新的设计。

我们再来看看移动电话。大多数移动电话使用一块锂电池, 4.2V 最大充电电压。因不同的组件需要不同的电压, 所以还需要能量管理系统(PMS), 如 1.8V 数码基带(公差±5%)和存储器、2.5V 模拟基带、2.8V SIM 卡和 RF 模块。PMS 与电池管理系统(BMS)的作用一样, 控制电池充电, 检测和电量计量。以新一代 GSM 手机电话的能量需要为例(GSM: 全球移动通信), 在通话时的电流消耗约为 275mA, 所以, 满足 150min 的通话时间就需要 700mA · h 的锂电池。同样的手机, 在待机时的耗电量约为 2.25mA, 那

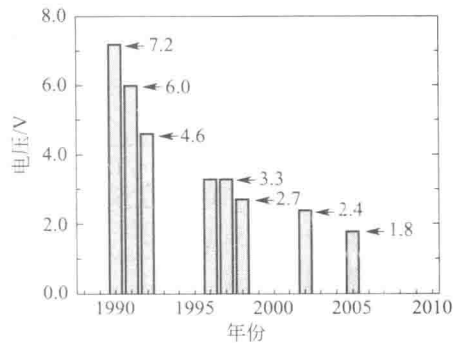


图 1.1 手机中使用半导体器件时电压的变化