

外籍学者来所报告集

COLLECTED PAPERS OF FOREIGN SCIENTISTS

VOL.1 NOS.1, 2, 3

1986.

1986

第1卷 第1、2、3期

编辑
出版

中国科学院物理研究所图书情报室

001-5/3

外籍学者来所报告集

COLLECTED PAPERS OF FOREIGN SCIENTISTS

〔英〕. B. C. H. Steele

〔法〕. C. Lartigue

〔美〕. H. B. Vanfleet

〔加〕. J. D. N. Cheeke

〔美〕. Marshall N. Rosenbluth

〔日〕. 薮崎努

〔美〕. 罗惠临

〔美〕. Albeart Rose

〔日〕. 阿苏兴一 落合祥隆

早川正俊

〔美〕. M. V. Neivitt

〔捷〕. J. Musil

〔美〕. W. Happer

〔美〕. R. Packard

〔美〕. D. J. Sellmyer

编辑
出版

中国科学院物理研究所图书情报室

内 容 提 要

本刊收集了六个国家,十六位外籍学者的报告。主要包括:快离子导体和磁记录材料的应用和进展;吸氢材料的研究及其取代物的结构和性质;金属中的扩散研究;氧化物的相变;InSb的输运和超声性质;自由电子激光;激光雪花; ^3He -B相中的持续流;非晶和多层薄膜合金的若干研究以及美国加州大学在磁记录和捷克斯洛伐克科学院物理所的研究工作简介等。本刊可供从事上述工作的科技人员、研究生、大专院校师生及管理干部参考。

外籍学者来所报告集

整 理

柳俊	唐谦	虞心南	金龙焕	王尧基	黄新明
方跃	万军	王积方	李银安	柯孚久	张健
李师忠	王鹏业	张富来	厚美英	金铎	罗河烈
赵见高	李伟				

校 审

王刚	王文魁	唐棣生	陆坤权	应润杰	厚美英
张洪均	韩大星	王荫君			

责 任 编 辑

张易生

中国科学院物理研究所图书情报室编辑出版

中国铁道部铁道科学研究院印刷厂等印刷

外籍学者来所报告集

COLLECTED PAPERS OF FOREIGN SCIENTISTS

总目录

- 快离子导体材料的应用进展.....[英]. B. C. H. Steele
柳俊 整理 王刚 校审 (2)
- 磁记录和磁性材料——特别是磁头材料上的非晶态软磁合金.....
.....[日]. 阿苏兴一 落合裕隆 早川正俊
唐谦 整理 (10)
- LaNi₅及其取代物的结构性质、稳定性与氢含量间的关系.....[法]. C. Lartigue
虞心南 整理 (24)
- 氢化物LaNi_{5-y}My中氢原子动力学无序的准弹性中子散射研究.....
.....[法]. C. Lartigue
金龙焕 整理 (33)
- 金属中的扩散研究.....[美]. H. B. Vanfleet
王尧基 黄新明 整理
王文魁 校审 (41)
- 氧化物中的相变及镧系氧化物体系中原子近邻距离的EXAFS研究.....
.....[美]. M. V. Nevitt
方跃 万军 整理
唐棣生 陆坤权 校审 (53)
- 从300K到4.2KlnSt的输运和超声性质.....[加]. J. D. N. Cheeke
王积方 整理 (60)
- 捷克斯洛伐克科学院物理研究所气体放电室和等离子体物理研究所研究工作简介.....
.....[捷]. J. Musil
李银安 整理 (72)
- 自由电子激光.....[美]. Marshall N. Rosenbluth
柯孚久 整理 应润杰 校审 (73)
- 通过光泵和自旋交换碰撞极化重惰性气体核自旋.....[美]. W. Happer
张健 整理 厚美英 校审 (82)
- 用无多普勒展宽原子频率稳定二极管激光器频率
光学双稳态和三稳态中的自脉冲和混沌
激光产生的结晶粒子——激光雪花
.....[日]. 菱崎努
张健 李师忠 王鹏业 张富来 厚美英 整理 厚美英 张洪均 校审 (91)
- ³He-B相中持续流的探测.....[美]. R. Packard
金铎 整理 (105)
- 美国加州大学San Diego分校(UCSD)磁记录中心介绍.....[美]. 罗惠临
罗河烈 整理 (120)
- 关于非晶体和多层薄膜合金的若干研究.....[美]. D. J. Sellmyer
赵见高 整理 (128)
- 对非晶材料迁移率的一种简单经典处理.....[美]. Albeart Rose
李伟 整理
韩大星 校审 (135)

封面: GdCo 磁畴, 周玉清供稿

外籍学者来所报告集

COLLECTED PAPERS OF FOREIGN SCIENTISTS

第1卷第1期

1986年6月

Vol. 1, No. 1

June 1986

目 录

快离子导体材料的应用进展.....[英]. B. C. H. Steele

柳 俊 整理 王 刚 校审(2)

磁记录和磁性材料——特别是磁头材料上的非晶态软磁合金.....

.....[日]. 阿苏兴一 落合祥隆 早川正俊

唐 谦 整理(10)

LaNi₅及其取代物的结构性质、稳定性与氢含量间的关系.....

.....[法]. C. Lartigue

虞心南 整理(24)

编辑 科学院物理所图书情报室
出版

外籍学者来所报告集

COLLECTED PAPERS OF FOREIGN SCIENTISTS

第1卷 第2期
1986年9月

Vol. 1, No. 2
Sep. 1986

目 录

氢化物 $\text{LaNi}_{5-x}\text{M}_x$ 中氢原子动力学无序的准弹注中子散射研究.....	
.....[法], 法国科研中心稀土冶金化学研究所 C. Lartigue	
	金龙煥 整理 (33)
金属中的扩散研究.....	
.....[美], Brigham Young University教授 H.B. Vanfleet	
	王尧基 黄新明 整理 (41)
	王文魁 校审
氧化物中的相变及镧系氧化物体系中原子近邻距离的EXAFS研究.....	
.....[美], Argonne National Lab. 博士 M. V. Neivitt	
	方跃 万军 整理 (53)
	唐隽生 陆坤权 校审
从300K到4.2K InSb的输运和超声性质.....	
.....[加], Sherbrooke University J. D. N. Checke	
	王积方 整理 (60)
捷克斯洛伐克科学院物理研究所气体放电室和等离子体物理研究所研究工作简介	
.....[捷], 捷克斯洛伐克科学院物理研究所气体放电室主任 J. Musil	
	李银安 整理 (72)
编辑 科学院物理所图书情报室	
出版	

外籍学者来所报告集

COLLECTED PAPERS OF FOREIGN SCIENTISTS

第1卷 第3期

1986年 12月

Vol. 1 No. 3

Dec. 1986

目 录

- 自由电子激光.....〔美〕.美国得克萨斯大学教授 Marshall N. Rosenbluth
柯孚久 整理
应润杰 校审 (73)
- 通过光泵和自旋交换碰撞极化重惰性气体核自旋.....
.....〔美〕.美国 Princeton 大学教授 W. Happer
张 健 整理
厚美英 校审 (82)
- 用无多普勒展宽原子频率稳定二极管激光器频率
光学双稳态和三稳态中的自脉冲和混沌
激光产生的结晶粒子——激光雪花
.....〔日〕.日本京都大学无线电大气科学中心教授 薮崎努
张 健 李师忠 王鹏业 张富来 厚美英 整理
厚美英 张洪均 校审 (91)
- $^3\text{He-B}$ 相中持续流的探测
.....〔美〕.美国柏克利加州大学教授 R. Packard
金 铎 整理 (105)
- 美国加州大学 San Diego 分校 (UCSD) 磁记录中心介绍.....
.....〔美〕.美国加州大学 San Diego 分校电机系教授 罗惠临
罗河烈 整理 (120)
- 关于非晶体和多层薄膜合金的若干研究.....
.....〔美〕.美国内布拉斯加大学物理系教授 D. J. Sellmyer
赵见高 整理 (128)
- 对非晶材料迁移率的一种简单经典处理.....〔美〕. Exxon
Research and Engineering Co. 和 Chronar Co. 客座研究员 Albeart Rose
李 伟 整理
韩大星 校审 (135)

编辑
出版

中国科学院物理所图书情报室

前 言

根据工作需要,我所每年都邀请很多外籍学者来所讲学,举办各种讲座或参加协作,这对促进学术交流、加速我国四化建设起到了积极推动作用。

为了满足广大科研人员和读者的要求,为了在学术交流中取长补短,互通有无,从1986年起我所图书情报室编辑出版《外籍学者来所报告集》。以外籍学者在凝聚态物理、原子分子物理、光学、等离子体物理,固体能谱、电子学以及各种实验技术等方面所作的专题报告;国外学术动态及展望;讲座及协作过程的实验报告等为主要内容。

在1986年出版的第一卷中,我们共收集了六个国家十六位外籍学者的十九篇报告。其中属于凝聚态物理及材料科学方面的有:快离子导体材料的应用进展;磁记录和磁性材料;金属中的扩散研究;氧化物中的相变; $^3\text{He-B}$ 相中持续流的探测以及非晶体和多层膜合金的若干研究等共十篇。属于光学方面的有:自由电子激光;通过光泵和自旋交换碰撞极化重惰性气体核自旋;用无多普勒展宽原子频率稳定二极管激光器频率;光学双稳态和三稳态中的自脉冲和混沌;激光产生的结晶粒子—激光雪花共五篇。属于能源方面的有: LaNi_5 及其取代物的结构性质,稳定性与氢含量间的关系等两篇。属于国外研究机构介绍的有捷克斯洛伐克科学院物理研究所气体放电室和等离子体物理研究所研究工作简介和美国加州大学San Diego分校磁记录中心介绍共两篇。这些报告大多是近期的科研动态或作者的最新科研成果。

本文集主要采用声相方式,直接将作者的报告由那些既精通专业知识又具有相当外语水平的科研人员或研究生整理成中文稿件并经过校审者认真慎审后编辑而成。对于他们所作的贡献以及在本文集的编辑出版过程中给予大力支持的各级领导和同志们,本刊在此一并表示感谢。

由于本刊内容广泛,稿件整理后又未经作者本人审阅,错漏之处在所难免,欢迎读者给予指正。

编者

一九八六年十二月

快离子导体材料的应用进展

B. C. H. Steele

(英国皇家帝国理工学院材料科学系教授)

[按]: 英国皇家帝国理工学院Steele教授应中国科学院邀请, 于1985年10月15日来华讲学、参观。本文根据他在物理所作的“快离子导体及其在技术器件上应用的最近进展”和“固态离子材料在二次电池体系中的应用”两个报告综合而成。

一、引言

快离子导体材料的研究在近三十多年来发展很快, 其中较成熟的应用技术通常认为有以下几个方面:

- a) 氧浓度探测器, 如 $Zr_{0.8}Y_{0.1}O_{1.95}$, 用于炼钢炉钢水的含氧分析。
- b) 离子选择电极, 如 LaF_3 等, 用于离子浓度的化学分析。
- c) 固态电池, 如 $Li/LiI/I_2$, 用于心脏起搏器电源。锂-碘电池一直被认为是固体电解质应用方面的一个成功例子, 但是, 值得提出的是, 最新的研究结果表明: Li/I_2 电池中的电解质并非固体, Phipps等人在1985年8月第五届固体离子学国际会议上报告说, 在显微照片上发现, 实际上在 LiI 中形成有许多液体通道, 这是由 LiI 和 I_2 及PVP生成络合物造成的。研究还表明, 导电的主要部分正是这部分液体通道, 而非固体 LiI , 这样可能要修正 Li/I_2 电池原来的一些概念, 而要承认, Li/I_2 电池的电解质实际是一个液体、固体的混合导体。

还有一些快离子导体的应用例子:

- d) 电色显示, 即在一定的电场作用下, 离子在材料中移动, 从而改变材料原来的组成, 达到了改变颜色的目的。
- e) 在燃料电池中的应用。

在上述应用中, a)、b) 为零电流(zero current)器件。这是一个重要的区分, 在这类器件中, 没有电流在材料中流动, 电压为测量参数; 而c)、d)、e)则为动态器件; 使用过程中有电流通过。下面还将讨论用于传感器、燃料电池和高能二次电池等的快离子导体(FIC)材料的选择和特性的其它影响因素。

二、快离子导体应用于固态电池的热力学问题

快离子导体应用的一个重要方面是化学电源。化学热力学能提供如重量(或体积)比能量的理论最大值等有用的参数, 虽然实际电池达不到某些理论值, 但这些热力学公式可以为

不同电池的定性比较提供一种方法。

1. 电解质稳定性

在电池中, 电解质相受约于确定的环境, 不仅要求材料有合适的导电性和机械性能, 而且在连接活性电极或充电时, 在外部电压源的电化学势梯度作用下应能稳定存在。此外, 固体电解质必须具有适当的界面电化学性质, 并且保持与电极之间有完整的界面。尽管影响固体电解质相的稳定性的因素很多, 但是分解过程总是包括热力学和动力学两部分。热力学在结构上是不敏感的; 而动力学则反映了局部的微结构特性, 这些在别处也讨论了。

简单二元组分电解质的热力学稳定性可以从 Gibbs 自由能与组成图上进行讨论 (如图 1 所示)。

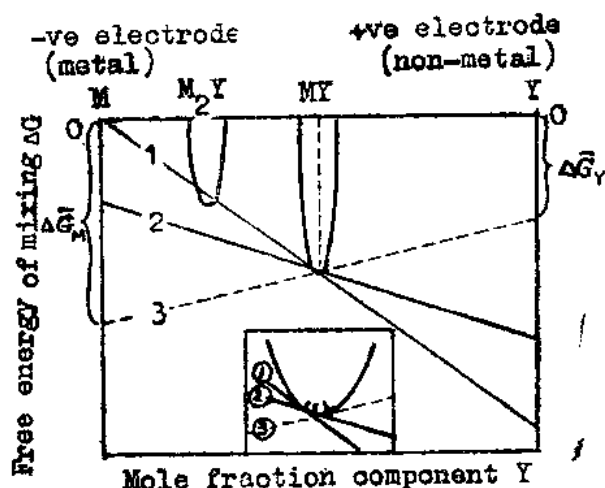


图 1 二元化合物MY的自由能-组成图

电解质相MY与纯金属达成平衡的组成示为斜线①, 当金属活性(负极)减小(斜线②)时, 电解质相的平衡组成也要改变。类似的情况对非金属活性被正极征收也是相同的(斜线③)。这说明电解质组成在电池中从负极到正极都在改变, 这对于电解质结构的影响是非常小的, 但却包括了相关的缺陷浓度的显著变化。

对于一个电解质相稳定性的初始评价, 需要计算在与一个电极、组分接触时, 包括电解质(MY)和电极成为相关反应的标准自由能(ΔG°), 例如:



如果计算的 ΔG° 值为负值, 则此电解质(MY)相与电极接触在热力学上是不稳定的; 如果没有严重的动力学能垒, 就会形成中间化合物 M_2Y (见图 1), 如果中间相 M_2Y 的 ΔG° 如图所示, 负极含有金属M(活性为1), 则这种化合物就会作为反应产物形成。然而, 如果金属活性降低(斜线②), 则 M_2Y 相就不会形成。

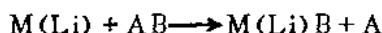
以上讨论对初步评价一种电解质的热力学稳定性是必要的。然而, 虽然计算结果可能指示在适当的平衡条件下, 某一电解质相是稳定的, 但当实际应用时, 特别是在外电压作用条件下, 仍会出现问题。这些条件适用于二次电池的充电, 其问题起因于负极到正极的电解质相组成的变化。当偏摩尔热力学量变化时, 也会引起缺陷浓度的变化, 如点缺陷(控制质量传输)和电子缺陷(相应于部分电子和空穴导电率), 电子缺陷浓度的变化是很重要的, 因为电荷粒子滴度常比与离子迁移相关的滴度高得多。

2. 开路电压的热力学

一个电化学电池的开路电压是由电活性粒子在负极和正极的偏摩尔自由能决定的。

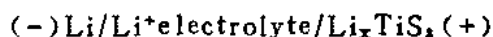
Li为电活性物，有：

$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{a'_{\text{Li}}}{a''_{\text{Li}}}$$



对典型的反应（如上所示）OCV是常数（AB与MB共存），并假设在电极界面上达成热力学平衡。

如果反应物和产物在固溶体中存在，OCV随组成而变化（放电或充电深度），插入化合物，如 Li_xTiS_2 、 Na_xWO_3 、 H_xMnO_2 作为正极材料，例如以 Li_xTiS_2 组成的电池：



则 OCV(E) 为： $E = \Delta \bar{G}_{\text{Li}}/F$ ，图2为实验结果。

Li溶入 TiS_2 主晶格，可表为下列反应式：

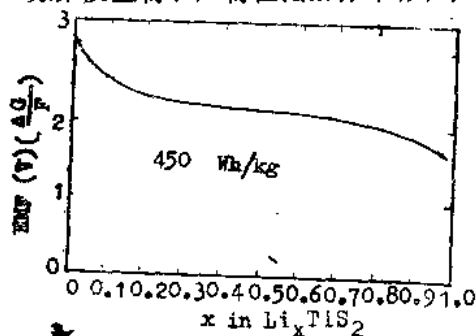
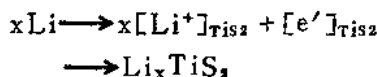


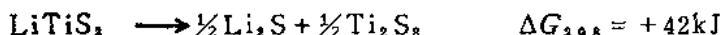
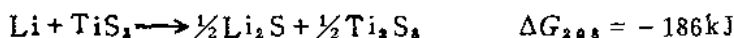
图2 Li_xTiS_2 体系开路电压随组成的变化

所以

$$\Delta \bar{G}_{\text{Li}} = \Delta \bar{H}_{\text{Li}} - T\Delta \bar{S}_{\text{Li}}$$

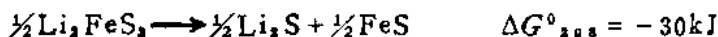
3. 插入电极的稳定性

在上一节讨论中，插入电极材料的OCV是组成的函数，并且是影响电极容量的主要参数。考虑这些电极在插入过程伴随的副反应时的热力学稳定性是很重要的，以 Li_xTiS_2 为例，下列反应的热力学数据为：



上面的数据表明， LiTiS_2 与 Li_2S 和 Ti_2S_3 共存是稳定的，并且 Li 插入主晶格直到组成为 $\text{Li}_{1.7}\text{TiS}_2$ 是可能的。

与 LiTiS_2 相比较，插入电极 Li_2FeS_2 在热力学上是不稳定的，其反应为：



对 $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ 体系，我们注意到，如果OCV降到1.6V以下（在据环试验中），发生的不可逆过程将伴随着容量的损失。

4. 化学扩散的热力学

对一个电极体系，具有占优势的电子导电率，运动粒子 m 的离子流量表示为：

$$i = -Z_m q_m D_m^* \frac{d \ln a_m}{d \ln C_m} \cdot \frac{d C_m}{dx}$$

式中 $d\ln a_m/d\ln C_m$ 常称作“热力学增强因子”(TEF)。对于一化合物具有窄范围的均匀性,这一项可能有很大值,离子流量的数量级可能比预期从自扩散系数(D_m^*)和浓度梯度(dC_m/dx)得到的要大得多。所以,得到TEF项的数值非常有用。热力学增强因子可变换为:

$$\frac{d\ln a_m}{d\ln C_m} = \frac{dEC_m}{KTdC_m} \sim \frac{dE}{KT} \frac{y}{dy} = \frac{y}{KT} \frac{dE}{dy}$$

这里 y 为化学计量数(如 Li_yMY)。可以看到,TEF的大小可由OCV-组分曲线上得到。

那些具有很大的TEF值的材料在OCV-组分图上有很陡的斜率,这暗示着电池电压在放电过程中变化剧烈,而且电极容量也小了,因为它和OCV-组分曲线下的面积有关。实际上,TEF值大约为10—100。图3为热力学增强因子的图例。

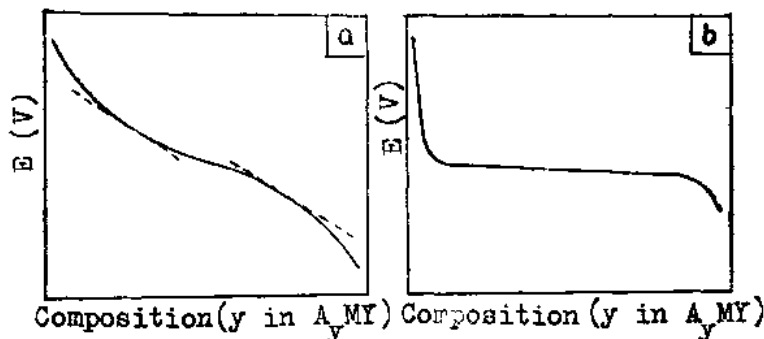


图3 OCV-组分曲线 (TEF的作用)

5. 伴随插入反应的体积变化

与电池充放电相关的另一个热力学变量为体积变化。这些形态上的变化,对固态电池的电极/电解质界面的完整性有深刻的影响。对于替代反应,体积变化的理论值可从反应物、产物的实际密度来预测。然而对于插入电极材料,不可能这样来预测。重要的是,体积变化伴随着插入反应,是组成的函数。 ΔV 通常是通过X-光衍射得到的晶胞参数来计算,这样得到的 ΔV 与插入离子的大小以及由于附加插入电子定域产生的电子等的几何影响有关。一个有趣的例子是Li插入过渡金属二硫化物中所提供的,点阵膨胀(Δc)与插入过程的关系似乎与Van der Waals间隙的初始大小成正比变化。图4将上述关系外推得到一个约3.2 Å的临界值。在此 Δc 为零是可能的,这就是 $NiPS_3$ 的情况,确实 $LiNiPS_3$ 也没有 Δc 变化。对影响体积变化的因素有深入了解,无疑会有助于探索新的更好的电极,以便用于固态电池体系。

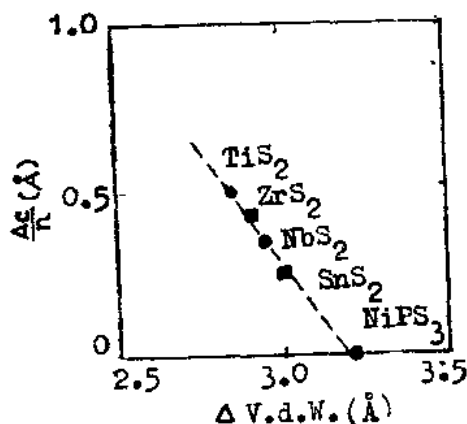


图4 Li基质插入电极点阵膨胀(Δc)随初始Van der Waals间隙的变化

二、快离子导体的应用

1. 固态电池的结构考虑

固态电池的结构主要受约于实际使用材料的离子导电性。因此，通常制成大面积、薄膜形器件。这样，保持固体电解质/电极界面的完整性就显得非常重要了，因为伴随放电/充电反应会引起形态的变化。有关改善固/固界面接触状况的变形机理，在一篇有关金属、陶瓷、聚合物和混合物材料的机械行为的综述文章中已经提到过。虽然我们缺乏对微观形态变化细节的了解，但无疑电解质/电极界面必须在变形时有良好的界面接触。另外，电池放电/充电速率也改变了压力变化的速度，反过来也影响到固/固界面的性质。

我们可以先确定电池结构的一个参数，以满足一个特定的目标。如图5所示，该图表明电流密度、活性成分的厚度与面积之间的对应关系。图中是设定一个体系在2.0V达到功率密度100W/dm²，欧姆损失最大为10%。

二次电池体系，在高电流密度（A区）的例子是Na/S电池，它用~2mm厚的陶瓷管（ β -Al₂O₃）作电解质；另一类则是Dow发展的Na/S电池，它用非常薄的（15μm厚）中空玻璃纤维作电解质，它具有大的界面面积（C区），但只能在低电流密度（300℃，2mA/cm²）下工作，常用的二次电池（如Pb-酸，Ni-Cd）是应用液体电解质，通常在10—100mA/cm²（B区）工作。图5所示的为不同组合的电池对电导率的要求，其中固体电极/液体电解质、液体电极/固体电解质都有很好的性能。但在全固态电池情况要受到某些限制，在室温下电导率较低（约10⁻³~10⁻⁴ohm⁻¹cm⁻¹），所以电池通常设计为薄膜、大面积（C区）。大面积固态电池的设计，可采取双极式，卷式或夹层式结构。

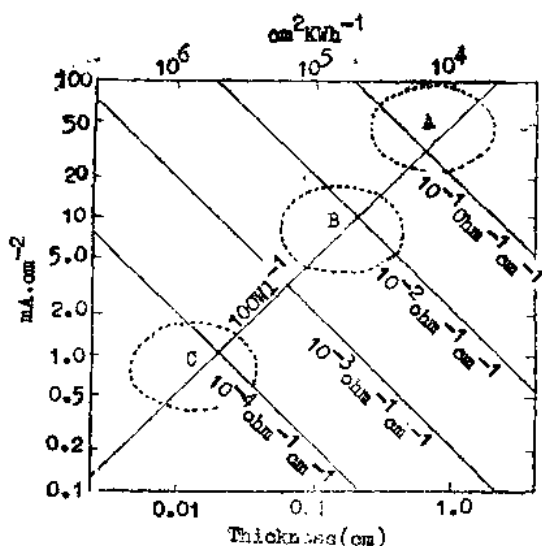


图5 电池在100W/dm²和100Wh/dm²下工作时，电流密度、电极厚度、及电极面积之间的关系

但只能在全固态电池情况要受到某些限制，在室温下电导率较低（约10⁻³~10⁻⁴ohm⁻¹cm⁻¹），所以电池通常设计为薄膜、大面积（C区）。大面积固态电池的设计，可采取双极式，卷式或夹层式结构。

伴随电极反应的体积变化列于表1。在选择电池活性物时，对它们的形状变化是必须考虑的。从图6可知，无机

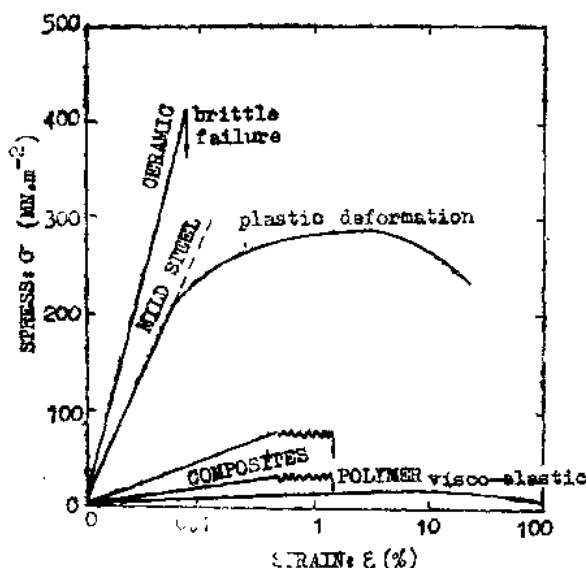


图6 几种材料应力与变形的对比

材料的应变大于0.1%时就没有弹性了。

表1 伴随电极反应的体积变化

$\text{Li} + \frac{1}{2}\text{I}_2 \longrightarrow \text{LiI}$	ΔV	-15%
$\text{V}_6\text{O}_{13} \longrightarrow \text{Li}_3\text{V}_6\text{O}_{13}$	ΔV	+6%
$\text{TiS}_2 \longrightarrow \text{LiTiS}_2$	ΔV	+10%
$\text{WO}_3(\text{h}) \longrightarrow \text{Na}_{0.26}\text{WO}_3(\text{h})$	ΔV	+0.8%
$0.4\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 0.27\text{BaO} \cdot 0.33\text{V}_2\text{O}_5\text{glass} \longrightarrow \text{Li}_x\text{glass}(\text{Li}/\text{V}=0.5)$	ΔV	+0.8%

2. 高能二次电池

高能二次电池在欧洲和美国的发展目标是不同的。在欧洲，主要是发展电汽车和与间歇能源有关的如风力、太阳能装置上的二次电池；而在美国则有一个将二次电池试用于电网负载平衡的庞大计划。

普遍认为，电化学能量贮存在未来的能源策略中占有重要的位置。因此，必须提高电池性能，并且要强调材料科学在改进与更新二次电池发展中的决定性作用，完全可以说，电池的发展与材料科学的发展息息相关。

以电汽车为例，用于电汽车的电源的性能与汽车的类型和循环周次有关，但最少应达到100—200 Wh/kg 的比能量和100—200 W/l 的功率密度（表2）。如果选择100 W/l，从图5可知，原理上这一要求可以通过不同的电池构造来达到，图中斜线（100 W/l）固定了电流密度（mA/cm²）和最大厚度（cm）之间的关系。对于一个电池，要具有功率密度100 W/l 开路电压2.0 V，IR损失10%是可能的。图5上部的数据为当电池具有100 Wh/l 能量密度时，不同电极厚度所需要的电极面积，以及为使IR损失小于0.2 V，相应于电流密度和电极厚度的最小电导率数值。

表2 电汽车的电池性能指标

峰值功率	15—20 kW/吨	
平均能量	0.1—0.2 kWh/吨—公里	
重要要求	<25%载重量	
	城市货车	中型轿车
汽车总重量 (吨)	3.5	1.5
载重 (吨)	2.0	1.3
电池最大重量 (吨)	0.5	0.3
活动范围 (km)	140	160
峰值功率 (kW)	50	27
能量 (kWh)	50	27
充电时间 (h)	14	16
最小循环寿命 (周次)	1000	500
电池能量密度 (Wh/kg)	100	90
电池峰值功率密度 (W/kg)	100	90
充电速度 (kW)	3.5	1.7

在二次电池中, Na/S 电池一直被认为是很有应用价值的电汽车用电源。但是近来的研究发现, 熔融 Na 在 Na/S 二次电池中与 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 接触时将缓慢还原电解质, 反应如下式:



直到两相中氧的偏摩尔自由能 (ΔG_{O_2}) 相等。这样就可以预料, 在 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷管靠近熔融 Na 的地方将有显著的电子电导率。

由于氧扩散后遗留下的电子会与 Na^+ 离子结合, 结果在 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 管中造成了金属 Na 的沉积, 使管子结构遭到破坏。已通过 $\text{O}^{18}/\text{O}^{16}$ 同位素交换方法测出了氧的自扩散系数, 按此计算, 只需 1—2 年时间, 氧就能从 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 管中扩散出来, 这也就是 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 管的寿命时间。Nasicon 也同样有此问题, 如 $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{P}_{3-x}\text{Si}_x\text{O}_{12}$, Zr^{4+} 离子比 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 中的阳离子更容易还原。图 7 为 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 电解质与熔融 Na 接触时被破坏的示意图。

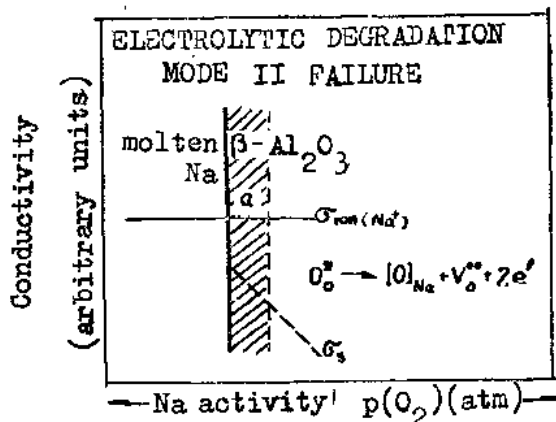
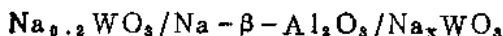


图 7 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 电解质分解示意图

3. 固态电色显示装置

典型的固态电色显示装置如下:



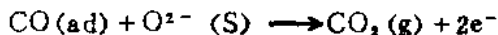
Na^+ 离子在电场作用下从辅助电极 $\text{Na}_{0.2}\text{WO}_3$ 进入电致色 Na_xWO_3 电极, 颜色为深兰色。

典型的 WO_3 膜为 $0.3\mu\text{m}$ 厚, 当注入约 $5 \times 10^{18} \text{Na}^+ \text{离子}/\text{cm}^2$ (i.e. $\sim 3\text{mC}/\text{cm}^2$) 时就有显著的颜色转变。如果开关时间为 0.1 秒, 就可导出电流密度为 $30\text{mA}/\text{cm}^2$ 。由于 WO_3 电致色膜很薄 ($0.3\mu\text{m}$), Na^+ 离子注入的最后组成为 $\text{Na}_{0.3}\text{WO}_3$, 所以相应的体积变化很小。据报道, 如果电致色电极 WO_3 的组成超过 $\text{Na}_{0.3}\text{WO}_3$, 则 Na^+ 离子的注入就不可逆了。

4. 氧探测器的完善

Zr 基氧探测器的影响因素已由 Steele 等人讨论过 (1981)。在高于约 500°C 的温度下, 使用类似 Pt 的催化电极, 通常允许测量平衡氧分压, 响应时间 < 1 秒。然而在低温下, 非平衡情况占优势, 得到的电势常常是在电解质/电极界面许多竞争反应起作用, 这些混合电势的建立可用液体电解质的腐蚀电势的类似方法进行分析, 定性地示于图 8 中。在 Zr 电解质/Pt 电极表面与空气 (含少量 CO) 接触。

混合电势值 (E_m) 为相应 i_0 值和 Tafel 线斜率的函数, 假设电荷迁移反应受到两个反应的控制, 则建立的混合电势为图中的 @ 点, 但是也可能是极限电流控制阳极反应:



由于吸附 CO 分子的浓度低, 所以, 混合电势为 @ 点。当 CO 充满表面, 混合电势可能在 @ 与 ⊕ 之间, 这种情况已报道过 (Hettrich 和 Logothetis, 1979)。

这样就得到一些交换电流 (i_0) 的定量数据和在氧化物电解质表面的反应速度控制机制:

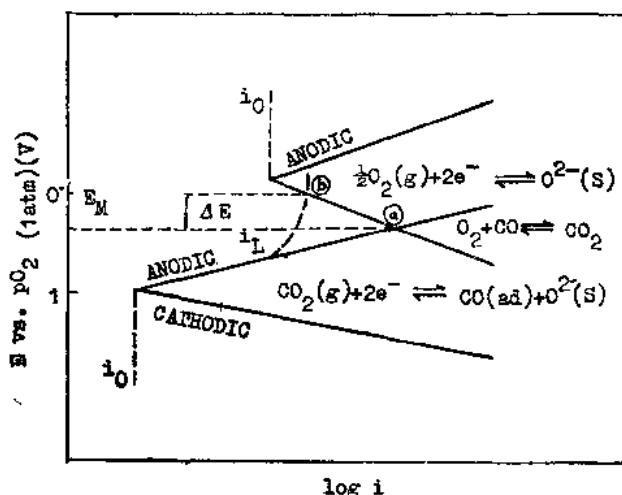
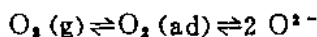


图 6 锆基氧探测器电极反应Evans图

5. 聚合物电解质

我们从对固体电解质感兴趣的角度, 自1977年开始作了聚合物方面的一些研究工作, 并与法国的一些大学合作, 共同研究聚合物电解质的应用。

对于聚合物电解质PEO-LiCF₃SO₃的研究, 开始提出的模型认为: 聚合物的电导率是由于Li⁺在晶相螺旋面的通道中运动造成的, Li⁺迁移数~1。但后来的电镜显微照片表明, PEO-LiCF₃SO₃是一个晶相、非晶相的混合物, 所测出的Li⁺离子迁移数为0.4, CF₃SO₃⁻离子迁移数为0.6, 电导率主要是由非晶相中离子的运动造成的。1982年, Steele等报道了PEO-LiCF₃SO₃的相图, 在室温下, PEO是很差的离子导体 ($\sigma < 10^{-8} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$)。从而提出了聚合物导电的第二个模型, 即增加非晶态相。通常增加P、N的基团或支链就可以使得形成较多的非晶态相, 室温下电导率可达到 $\sim 10^{-4} (\Omega \text{cm})^{-1}$ 。

6. 玻璃陶瓷材料

据最近报道, 利用Na₂B₄O₇, 即Na₂O·2B₂O₃ + 卤化物 (如CaCl₂) 先制成玻璃形状的管子, 然后, 通过热处理形成玻璃陶瓷, 电导率在300℃时提高了三到四个数量级, 可达到 $10^{-1} \sim 10^{-2} (\Omega \text{cm})^{-1}$ 。如果此方法也能适于其它体系的材料, 那么它就可为寻找更多性能优良的快离子导体材料提供了另外一条途径, 显然会有较大的实用意义。

柳 俊 整理

王 刚 校审

磁记录和磁性材料——特别是磁头

材料上的非晶态软磁合金

阿苏兴一 落合祥隆 早川正俊

(日本 索尼公司中央研究所)

一、磁记录和磁性材料

磁记录是把磁带或磁盘等放入录音机、录像机、记录情报机中，然后把信息记录在上面。这种记录由于不需要能源补充就能保存大量的情报，而且价格低廉，又容易重新录制。因此，为了进一步提高记录密度，产生高质量的画面，必须从事记录介质和电磁转换元件（磁头）等有关材料方面的研究。以下，从实用的观点来叙述对高质量高密度磁记录材料的具体要求，以及目前发展的状况。

1. 记录介质材料

(1) 作为记录介质应具有以下特性：

- (A) 在磁化曲线上矩形比接近于1
- (B) 剩余磁化强度越大越好
- (C) 矫顽力越大越好
- (D) 粒子尺寸越小越好
- (E) 磁性粒子在介质中分布的均匀度和填充度越高越好

通常所说的高密度记录是指在磁带轨迹的宽度方向予以高密度化，同时实现短波长记录。为了在记录基带上得到尽可能致密分布的磁粉或磁性粒子，必须缩小粒子尺寸；为了提高再生信号的灵敏度，又必须增大剩余磁化强度 I_r 。当粒子尺寸缩小后，要维持大的剩余磁化强度，粒子需具有高矫顽力；剩余磁化强度同时也用来抑制退磁。总之，磁粉的特性与粒子的形状及在介质中的取向有关，而具有高剩余磁化强度、高矫顽力的介质材料正是努力研究的内容。上述(A)(B)(C)(D)是一般记录介质的性质，(E)是附加的可影响磁带中杂质多少及决定可否作为高密度记录所需用的介质的性质。

(2) 记录介质材料

表一给出了按实用化程度排列的磁粉材料及材料的主要特性。