

英国的高温陶瓷和固体电解质陶瓷研究

殷之文 陈人鹏 李家治 符锡仁

编者按：中国科学院上海硅酸盐研究所新型无机材料考察组由殷之文、陈人鹏、李家治、符锡仁四人组成，于1980年初访问了英国。现将访英考察报告中的高温陶瓷和固体电解质陶瓷部分刊登如下。

第一部分 高温陶瓷

六十年代以前，英国高温陶瓷的研究主要集中在氧化物陶瓷和金属陶瓷方面。1959年 N. L. Parr 提出氮化硅陶瓷可用作工程材料后，注意力转到氮化硅、碳化硅等非氧化物陶瓷方面。这两类材料具有强度高、蠕变低、分解温度高、耐氧化腐蚀以及原料来源广等优点，有可能取代高温蠕变和强度差并且不耐氧化腐蚀的金属材料，使用在燃气轮机等动力机械中，籍以提高工作温度，减少摩擦损耗，从而达到提高热机效率，降低能源消耗的目的。经过二十多年的工作，在这些高温陶瓷上确实取得了不少进展，但是，要想使它们真正成为能在空气中1200℃以上的高温下长期使用的结构材料，看来还要做许多工作。因此，在不放弃长远目标的同时，更多地注意发展氮化硅、碳化硅陶瓷的近期应用，似乎成为英国在这个领域中的普遍动向。以下择要介绍英国高温陶瓷研究的一些情况。

(一) 氮化硅陶瓷：

英国是氮陶瓷的故乡。反应烧结氮化硅、添加氧化镁的热压氮化硅以及氮化硅和氧化铝的固溶体 Sialon 材料等，都是在英国首先研制成功的，因此，在氮陶瓷的研究上有坚实的基础，许多见解有一定参考价值。

氮化硅是一种共价键的固体，自扩散系数非常小，单靠加热不能使纯氮化硅烧结到最高密度。如把温度提得很高使之能产生足够的物质迁移，却又促使氮的分解压力达到可观的程度，从而不能致密化。在氮化硅中加入各种添加剂，可以促进烧结而制成致密陶瓷，但其性能有一定影响。因此，要制备尺寸形状精确而同时具有优越性能组合的氮化硅陶瓷制品是一件相当困难的事情。现有的三种制造氮化硅陶瓷的方法——反应烧结、热压和无压烧结，都存在一些缺点，英国科学家针对这些问题进行了如下一些工作。

(1) 提高反应烧结氮化硅的致密度：

大家知道，反应烧结氮化硅是用硅粉压成块，然后把粉块放在分子氮或氮—氢混合物中约1400℃的温度下氮化，得到 α - Si_3N_4 和 β - Si_3N_4 的混合产物，具有约25%的气孔率。硅粉块的原始尺寸在氮化时实际上保持不变，因此能做成复杂的形状，但是它们的高气孔率以及由之而来的高内表面积严重地损害着反应烧结氮化硅的强度和抗氧化性。

里兹大学陶瓷系 Moulson 博士等对硅粉的氮化机理进行了多年的工作，从反应动力学和所得氮化物的形貌，提出了一个氮化机理的模型：首先是硅颗粒表面上覆盖着的 SiO_2 层的除去，

接着氮化硅晶体成核并长大，最后是通过氮化物层的固态扩散。根据这个模型看，用硅粉氮化的方法不可能制备出接近理论密度的高致密氮化硅陶瓷。为此，该校正在进行以下两方面工作：

甲、用硅、氮化硅和碳化硅等物质，在适当的毛细管吸引的阶段，去充填反应烧结氮化硅的气孔，以提高其强度。同时，也探索反应烧结氮化硅与通常认为不能润湿的物质如铝或铝合金之间形成高强度结合的可能性。

乙、研究在最高可能达到的纯度条件下氮化硅的生成和性能。这项研究主要使用超高真空技术，使原料粉末表面尽可能达到原子清洁(atomically clean)的程度。这不但可以了解痕量元素如氧和铝对相的稳定性的关系，而且可以测定原子清洁的氮化硅表面的润湿性能。

(2) 用相图指导热压氮化硅添加剂的使用：

除了反应烧结氮化硅外，无论是热压或无压烧结氮化硅都要加入适量的氧化物添加剂才能烧结，否则，在1700°C以下的致密化是可以忽略不计的。氧化物添加剂在热压过程中的作用是氮化硅粉末表面的SiO₂层起作用而生成液相，提供了液相烧结的条件，使α-Si₃N₄溶解而以β-Si₃N₄的形式再沉积，从而达到坯体的致密化。但是，这些液相冷却后成为软化温度低的玻璃，如存在其他杂质特别是碱金属和碱土金属氧化物时，玻璃粘度会进一步降低。因此，热压氮化硅的室温强度虽是各种氮化硅陶瓷中最高的，而在1000°C以上时强度和抗蠕变性都很快下降，不利于它在高温工程中的使用。

纽卡设大学的Jack教授认为，要改进热压氮化硅的高温性能，必须认真选择适当的和适量的氧化物添加剂，弄清这些组分在不同温度下的相关关系，使晶界上尽可能少产生或不生成液相，或通过适当的热处理使液相转变为耐高温的晶相。总之，要用相关关系的研究来指导氮化硅陶瓷的制备。下面是Jack教授举出的两个系统的例子。

(甲) 添加MgO的系统：

从Mg—Si—O—N系统的性状图(图1)可见，在1700°C的液相区大体上是在虚线所包括的范围内，冷却时这些液相不结晶而生成玻璃，其组成处在有阴影的“G”区域内。这里可以清楚地看到，在氮化硅颗粒表面通常含有的4%(重量)SiO₂的情况下，热压后必然会有玻璃

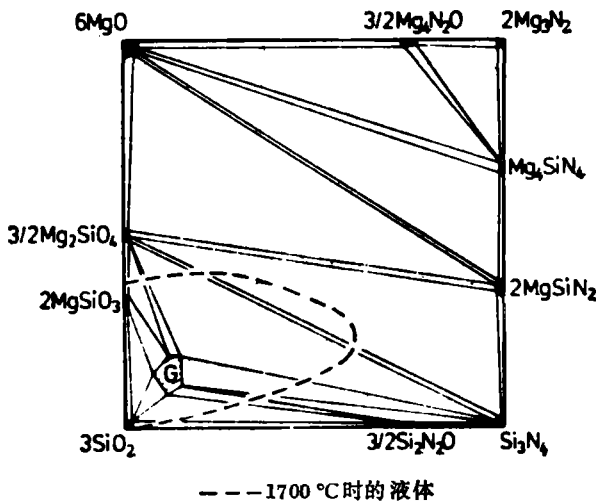


图1 Mg—Si—O—N 性状图

产生。只有当 MgO 含量低到足以使整个组成处于或接近 Si_3N_4 — $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 两相区时，或高得足以使整个组成处于 Si_3N_4 — MgSiN_2 — Mg_2SiO_4 三相三角形中时，玻璃的生成才得以避免。因此，MgO 的添加量若控制在上述范围内，就可使热压氮化硅在 1400℃ 的温度下具有最高的强度和抗氧化性。

(2) 添加 Y_2O_3 的系统：

Y_2O_3 加入到 Si_3N_4 中以后，起初也与 Si_3N_4 以及 Si_3N_4 颗粒表面的 SiO_2 作用而生成 Y—Si—O—N 液体，同样地通过 $\alpha \rightarrow \beta$ Si_3N_4 的相变和液相烧结而达到致密化。与添加 MgO 的情况不同的是，这种富氧化钇和富氧化硅的液相可与更多的 Si_3N_4 反应，生成一种或几种四元的更耐高温的晶界结合相。在这些四元的 Y—Si—O—N 化合物中，N-黄长石 $\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot \text{Si}_3\text{N}_4 \equiv \text{Y}_2\text{Si}[\text{Si}_2\text{O}_3\text{N}_4]$ 是由平行的 Si—O—N 四面体层构成，中间由钇离子结合在一起。这种化合物与硅酸盐黄长石如镁黄长石 $\text{Ca}_2\text{Mg}[\text{Si}_2\text{O}_7]$ 和钙黄长石 $\text{Ca}_2\text{Al}[\text{AlSiO}_7]$ 等是同结构的，并可与之生成连续系列的固体溶液。因此，可把粉料中存在的 Ca、Mg、Al 等杂质离子纳入固体溶液结构中，而不让它们生成低软化温度的玻璃，从而提高了热压氮化硅的高温强度和抗蠕变性。

单单添加 Y_2O_3 的热压氮化硅在 1400℃ 时生成致密的保护性釉，因而有好的抗氧化性。但在 900°—1100℃ 的温度下 N-黄长石很快氧化而生成 γ - $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 和方石英，由于体积很大变化而引起大量开裂，从而暴露出新鲜的表面进一步受侵蚀，直到全部破坏。

经过一些人的工作，发现粉料的组成如处在相容三角形 Si_3N_4 — $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ — $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 中时(图 2)，所得的热压氮化硅中不含有易于氧化的 Y—Si—O—N 四元化合物，因而在 1400° 和 1000℃ 的抗氧化性都很好。不过，抗氧化性的改进却又使高温强度和抗蠕变性变差，因为不存在能够容纳 Ca 的 N-黄长石后，这些杂质又将在晶界上生成低软化点的玻璃，从而损害其高温性能。因此，这个问题还有待进一步研究。

Jack 教授认为，从这些系统的工作看，真正合乎理想的添加剂还没有完全解决。此外，由于热压要消耗大量致密石墨模具，价格比较昂贵，而且只能压制形状简单的部件，因此，在英国，热压往往是用来选择添加剂、研究相关系和烧结机理的手段，而不作为成批制造高致密氮化硅陶瓷的工艺方法。洛卡斯公司原来在热压氮化硅上进行过大量开创性工作，现在却转为搞无压烧结，一台颇为先进的大型热压设备已搁置不用。

(3) 合成 M—Si—Al—O—N 固溶体：

Jack 教授等认为，用一般制造高致密氮化硅陶瓷的方法不能得到均匀的单相材料，往往在晶

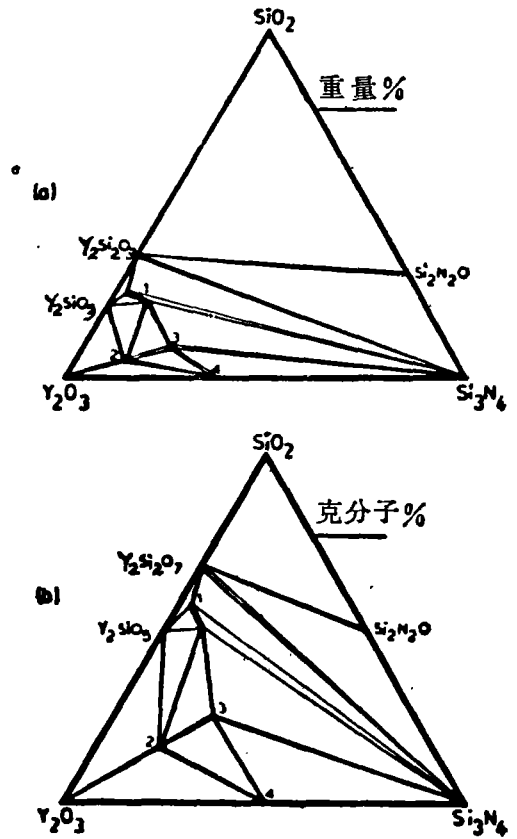


图 2 在 1700℃ 时的 Y_2O_3 — SiO_2 — Si_3N_4 相图

(a) 重量百分比 (b) 克分子百分比

1-N-磷灰石 2-N-YAM

3-N- α -硅灰石 4-N-黄长石

(图(a)中左上应为 $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$)

界上会存在玻璃态或结晶相物质，这些物质会影响材料的性能：玻璃态物质会软化而影响高温强度，而膨胀系数与基质不同的晶相，则会导致应力升高或开裂。因此，最好是应用“陶瓷合金”的原理，使氮化硅和添加的氧化物合成单相固溶体，即所谓 Sialon 材料。

纽卡设大学冶金和工程材料系结晶学实验室在 Jack 教授领导下对 Sialon 材料进行了大量工作，著称于世。他们除了合成纯的达到理论密度的 β' -Sialon 外，为了加速致密化和改善性能，还在 Sialon 中加入别的金属氧化物，成为 M—Si—Al—O—N 系统材料。以下是他们近年来的两项工作。

(甲) Si—C—Al—O—N 系统(C-Sialon)：

纽卡设大学 Jack 教授和美国尤泰大学 Cutler 教授等同时发现，AlN 与 SiC 之间能生成具有 2H 纤锌矿型结构的连续固溶体。同时，碳氧化铝 Al_2OC 也有一定的溶解度。这样就扩大了已经很广泛的 Sialon 领域，发展出一类新的 Si—C—Al—O—N 系统的新材料，又称 C-Sialon。

由于共价键固体中扩散系数极小，SiC 和 AlN 的固体溶液不能用加热和烘炼固体粉末来得到，甚至熔融也不行。SiC—AlN 固溶体主要用液相和气相反应来制备。以细分散的无定形 SiO_2 加入糖或淀粉(作为碳源)，烧去挥发物质，得到多孔的碳和 SiO_2 的混合物。其他氧化物可以用溶液沉淀法导入，例如 Al 用氢氧化物形式加入，使之混合均匀。然后在 $1600^\circ C$ 氩气和氮气中加热，即可得到 2H 纤锌矿型结构的 SiC—AlN 和 SiC— Al_2OC 固溶体。

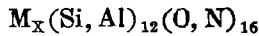
Jack 教授等以 Si_3N_4 和 AlN 加上小量的 CaO 或 Ca_3N_2 加热之，这时会生成一个能溶解反应物的瞬时液相，最后得到一种 α' -Sialon—— α' - $CaSi_9Al_3ON_{15}$ 。把它放在石墨坩埚中 $1800^\circ C$ 的温度下和流动的氮气中还原 30 分钟，可以得到单相的 $3SiC \cdot AlN$ 固溶体。CaO 被还原成 Ca 蒸气和 CO 挥发掉。直接用 Si_3N_4 、AlN、CaO 和 C 反应也可得到同样的结果。

这些固溶体在 $20-1000^\circ C$ 的平均膨胀系数 α_a 和 α_c 示于图 3。对于用作燃气轮机的材料来说， $5 \times 10^{-6}/^\circ C$ 这样的数值可能是太高了。但是，这种材料的电性能和半导体性能也许会使感兴趣。

由于 SiC、AlN 和 Al_2OC 也有广泛的溶解度，因此可以生成五组分的 Si—C—Al—O—N 相。此外，许多具有纤锌矿型结构的化合物，例如 $LiSi_2N_3$ 、 $MgSiN_2$ 、 $LiSiON$ 、 $MgSiAlN_3$ 和 Al_3CON 等，在适当情况下也会与 SiC—AlN 形成固溶体。这是值得去探索的一个领域。

(乙) α' -Sialon：

α' -Sialon 是纽卡设大学 Jack 教授等发现的、M—Si—Al—O—N 系统中出现的一个相，它的一般组成可以下式表之：



式中：M—Li, Ca, Mg, Y

$X \geq 2$

α' -Sialon 是由 α - $Si_{12}N_{16}$ 单位晶胞中的 Si^{4+} 部分地被 Al^{3+} 所置换而构成，所造成的价的差别由 Li、Mg、Ca、Y 等阳离子占据(Si, Al)—N 网络的填隙位置来补偿，这种填隙位置每个单位晶胞有两个。如果添加氧化物，那么 O 也可以置换 N(图 4-5)。 α' -Sialon 与 α - Si_3N_4 是同结构的。表 1 列出了当 $X \geq 1$ 时的几种 α' -Sialon 的晶胞尺寸及它们与 α - Si_3N_4 、 β - Si_3N_4 的比较。

从 Ca、Li 和 $Y\alpha'$ -Sialon 的 X-射线图可以清楚地看到，用 α - Si_3N_4 或 β - Si_3N_4 作起始原料，所得的 α' -Sialon 是完全相同的。和 β' -Sialon 不同的是， α' -Sialon 中的置换(不引起结构变化)大部分是(Al—N)置换(Si—N)，而前者则是(Al—O)置换(Si—N)。由于键长 Si—N ~ 1.74 ，Al—O ~ 1.75 ，Al—N $\sim 1.87A^\circ$ ，因此由 $\alpha \rightarrow \alpha'$ 单位晶胞尺寸的相对增加比 $\beta \rightarrow \beta'$ 时大

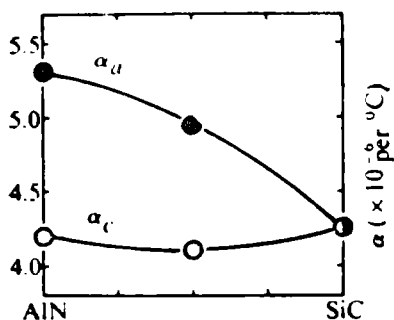


图3 SiC—AlN 固体溶液的线膨胀系数 (20—1000℃)

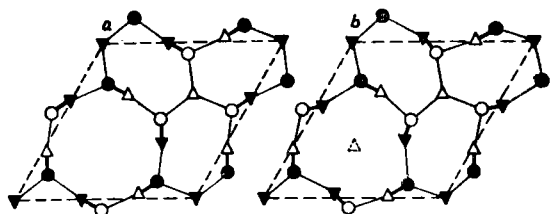


图4 在 α 和 β - Si_3N_4 中理想的 Si—N 层
a, AB层; b, CD层
 β -结构 ABAB α -结构 ABCD

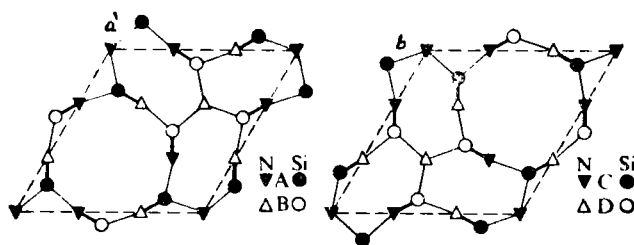


图5 在 α 和 β - Si_3N_4 中实际的 Si—N 层
a, 在 β 中 b, 在 α 中

得多。用一个一般组成式子表示： $M_x\text{Si}_{12-(m+n)}\text{Al}_{(m+n)}\text{O}_n\text{N}_{16-n}$

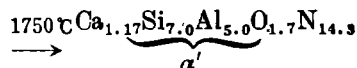
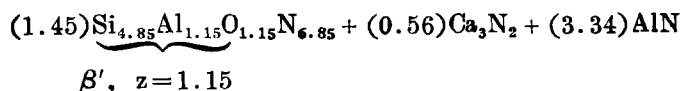
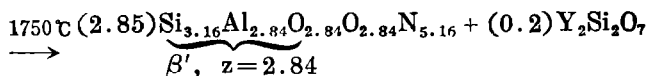
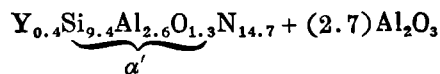
在这个 α' -Sialon 中，有 m 个 (Si—N) 被 m 个 (Al—N) 取代， n (Si—N) 被 n (Al—O) 取代。

α' -Sialon 可以用适当的氮化物混合物或氮化物氧化物的混合物在 1750℃ 和 1 大气压的分子氮或氩中加热 15 分钟来制备，下面是两个例子：



加热时的失重是可以忽略不计的，实际观察到的密度与计算所得的密度非常接近。

α' -Sialon 与 β' -Sialon 通过适当的反应可以相互转换。 α' -Sialon 与 Al_2O_3 反应可以得到 β' ，而 β' 与 AlN 加上适当的氮化物 (例如 Ca_3N_2) 可以得到 α' 。相应的方程式为



由于 α' -Sialon 能够把 Li_2O 、 CaO 和 Y_2O_3 等促进致密化的氧化物添加剂结合进氧氮化物

表1 几种 α' -Sialon 以及 α 和 β Si₃N₄的单位晶胞尺寸和密度

| | a | c | c/a | d ₀ | d _c |
|---|------|------|---------|----------------|----------------|
| β -Si ₃ N ₄ | 7.61 | 2.91 | 0.765/2 | 3.192 | 3.192 |
| α -Si ₃ N ₄ | 7.76 | 5.62 | 0.724 | 3.16 | 3.183 |
| LiSi ₁₀ Al ₂ ON ₁₅ | 7.83 | 5.67 | 0.724 | 3.12 | 3.14 |
| Ca _{0.5} Si _{10.5} Al _{1.5} O _{0.5} N _{15.5} | 7.82 | 5.68 | 0.727 | 3.16 | 3.20 |
| Ca _{0.8} Si _{9.2} Al _{2.8} O _{1.2} N _{14.8} | 7.86 | 5.71 | 0.727 | 3.19 | 3.26 |
| Y _{0.4} Si ₁₀ Al ₂ O _{0.8} N _{15.2} | 7.81 | 5.69 | 0.729 | 3.23 | 3.25 |
| Y _{0.8} Si _{9.2} Al _{2.8} O _{1.1} N _{14.9} | 7.83 | 5.71 | 0.729 | 3.28 | 3.36 |

d₀ 观察密度 d_c 计算密度

结构的填隙位置，因此它可能发展成为有希望的高温工程陶瓷材料。

(4) 大力发展无压烧结氮化硅：

由于反应烧结氮化硅气孔多，热压氮化硅成本高，单相 Sialon 合成困难，因此纽卡设大学和洛卡斯公司都在大力发展无压烧结氮化硅。洛卡斯公司以 Si₃N₄、AlN、Al₂O₃ 和 Y₂O₃ 为原料，按不同比例配料后成形，生坯外表涂以 BN 和 SiO₂ 的混合物以防止 Si₃N₄ 在烧成过程中的挥发。烧成在大型碳管炉中 1800°C 的温度下进行，保温 1 小时。烧成后再在 1400°C 热处理 5 小时，使其中的玻璃相结晶。详细性能数据未提供。该公司用这种陶瓷(牌号 Ysialon)做成车刀，在几个国家申请了专利。此外，还用作泵的机械密封件、焊接夹具、钢管控制模具、磷化镓、磷化镓单晶拉制设备中的部件等。

(二) 碳化硅陶瓷：

碳化硅陶瓷的研制在英国似乎不象氮化硅那样盛行，在我们访问过的单位中，只有哈佛大学原子能研究院在进行碳化硅陶瓷的工艺制备和烧结的研究。此外，剑桥大学和国家物理实验室对碳化硅陶瓷的各种性能及其与显微结构的关系进行了一些研究。

原子能研究院的“Refel”牌号的反应烧结碳化硅在世界上享有盛名，看到样品时感到确实名不虚传，其主要性能如下：

| | |
|---------------------------------|-----------|
| 密度(g/c.c) | 3.10 |
| 硬度(kg/mm ²) | 2500—3500 |
| 抗弯强度(MN/m ²) | 525 |
| (×10 ³ psi) | 76 |
| 杨氏模数(GN/m ²) | 413 |
| (×10 ⁶ psi) | 60 |
| 热膨胀系数('a'×10 ⁻⁶ /°C) | 4.3 |
| 0—1000°C) | |
| 热导 'K' 500°C W/m°C | 83.6 |
| Cal/cm sec°C | 0.2 |
| W/m°C | 38.9 |
| 1200°C Cal/cm sec°C | 0.093 |
| 热震参数 K/Eσ | |
| 在 500°C 时(Cal/cm sec) | 59 |

反应烧结 SiC 可以做成各种形状,其中有一种热交换器,是以一层平的和一层 S 形弯曲的陶瓷薄带交叠起来烧结而成,据说最大可以做到直径一米。

该院还进行碳化硅的常压烧结,即在 SiC 细粉中加入 B 和 C 后在 2000°C 以上的高温下烧结,看来是英国最大的研制 SiC 的单位。

(三) 高温陶瓷的快速烧成:

里兹大学陶瓷系为了探索减少陶瓷烧成时间的可能性,研究了多种陶瓷的快速烧成。所用的烧成设备主要由一个可加热到 1950°C 的感应电炉和一个能把试样以恒定的速度推过炉子的机械系统所组成。

电炉由高纯度的烧结氧化铝工作炉管、圆筒形的石墨发热体和一个 300KHz 的高频发生器所组成。石墨发热体外面用耐火材料涂盖以防止过快地氧化,高频感应线圈套在石墨发热体外,工作炉管则穿在石墨发热体中。炉子的加热区约 5cm 长,温度控制在 $\pm 5^\circ\text{C}$,试样以每分钟 0.25 到 20cm 的速度推进。除了在空气中进行试验外,也可将工作炉管两端密封后通入各种气氛烧成。

该校用这种方法进行了 Al_2O_3 、 MgO 、 BaTiO_3 、 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 LaAlO_3 等陶瓷的快速烧成,发现其特点是晶界移动少,晶粒长大速率介于热压和正常烧结之间。据 Brook 教授介绍,直径 10mm 左右的样品都可以烧好,一般试样不会由于从低温区快速推向高温区而开裂。

(四) 编辑陶瓷材料手册:

国家物理实验室化学标准部正在从事一项很有意义的工作,即编辑陶瓷材料手册。他们把英国各工厂和研究所生产和研制的各种陶瓷,如氧化铝、碳化硅、氮化硅、玻璃陶瓷等统统收集来。用标准的测试方法做出各种物理化学性能,并摄制显微结构照相,然后把全套数据编印成册。这样,就为想使用陶瓷材料的人提供了极好的资料,对从事陶瓷的教学、研制和生产也有很大参考价值。希望国内也有单位能承担这样光荣而又艰巨的任务。

第二部分 固体电解质陶瓷

固体电解质陶瓷的研究与节约化石燃料和开辟新能源有着直接的关系,因而在英国和整个欧洲对此都十分重视,投入了大量人力物力,组织了多方面的协作,工作开展得十分活跃。例如,在欧洲共同体的支持下,英国哈威尔原子能研究院材料发展部和丹麦技术大学签订了一个“新型电池用材料的研究和开发”的长期协作合同,参加的还有里兹大学陶瓷系等五个单位。伦敦大学帝国科技学院去年成立了一个固态离子学研究室,专门从事固体电解质和全固态电池的研制,也有很多大学和公司的研究单位参加。英国在固体电解质方面的许多工作,不仅在欧洲,甚至在世界范围内也处于领先地位。以下分几个方面进行介绍。

(一) β -氧化铝陶瓷和钠硫电池

1966 年美国福特汽车公司宣布用 β -氧化铝陶瓷做成钠硫电池后,次年英国电力委员会研究中心即开始研制,到 1969 年已做出性能良好的单体钠硫电池。1972 年进行装车试验后,感到这是一种很有希望作为驱动电源用的新型高能电池,需要进一步扩大试验。于是在 1974 年,由电力委员会和氯化物公司联合成立了氯化物无声电力公司(以下简称氯公司),专门从事车用钠硫电池的中间扩大试验,现已成为世界上规模最大的钠硫电池研制单位之一。

氯公司现有研究技术人员七十余名(数字可能有误),分研究中心和实验工厂两部分,占地

约数千平方米。每年研制经费 300 万英镑。工作内容包括 β -氧化铝陶瓷管的制造, 钠硫电池的封接、装配、保温、充放电试验和安全工程, 以及硫板设计、陶瓷显微结构观察和损坏机理等等。该厂所用的设备都是专门设计来生产 β -氧化铝陶瓷管和钠硫电池的, 将来研制成功后, 即可连同电池技术作为成套专利出售。他们的目标非常明确、具体, 就是要研制出能开动一辆 7.5 吨运货卡车的钠硫电池组, 一次充电后行程 120 英里, 按英国目前载重车辆工作情况, 足供一天运输之用。这个电池组的总容量为 140KWh, 由 480 个单体电池组装而成, 每 96 个电池串联起来为一组, 然后五组并联, 有效工作电压 180 伏。根据去年小型装车试验表明, 氯公司的钠硫电池组在体积能量密度上比普通铅酸蓄电池约高三倍, 重量能量密度约高五倍。该厂认为到八十年代中期以后可望达到实用化。

氯公司选择车用电源作为主攻目标, 这是与能源问题密切相关的。据调查, 整个欧洲的石油储藏量很小, 已探明的一些油矿大部分在离开海岸的地方, 开采代价很大。目前欧洲用油基本上是进口的。对欧洲国家说, 如何节约石油, 特别是节约道路运输用的精炼油, 是一件有重大经济和战略意义的事情。用新型高能电池来驱动车辆, 再以其其他能源如原子能、太阳能、风能等发出的电对电池充电, 是一条节约石油的良好途径。因此, 驱动车辆用的新型电池不是可搞可不搞, 而是必须要搞、要化大力气搞的一件事。这就是英国有关当局之所以肯下这样大的决心, 投资数以百万计的英镑, 成立专门机构从事钠硫电池的发展研究的根本原因所在。

在分析、比较了各种类型的高能电池以后, 氯公司认为 β -氧化铝陶瓷是至今研究得最多和最容易得到的固体电解质材料, 钠硫电池则具有原料来源丰富、能量密度高、不用维护等优点, 是一种比较理想的车用电源。至于 β -氧化铝陶瓷性能的波动, 是可以严格通过控制工艺过程来改进的。因此, 虽然有相当一部分英国学者对钠硫电池的发展前景提出许多疑问, 他们自己却仍然满怀信心。氯公司的领导人还指出, 不进行中间扩大试验, 不做成真正能实用的那样尺寸的电池, 总是拿实验室里的小电池表演一番, 就不能知道钠硫电池到底行不行, 就永远到不了实用阶段。当然, 这种扩大试验是担一些风险的, 有一定的失败可能, 但不走这条路, 就根本没有成功的希望。这些见解对我国从事固体电解质和电池工作者可能有一定参考价值。

下面介绍氯公司在 β -氧化铝陶瓷和钠硫电池制备上的一些技术和成就。

(1) β -氧化铝陶瓷:

氯公司的 β -氧化铝陶瓷管远比我国研制的大, 尺寸达 $\phi 38 \times 800\text{mm}$ 。他们从来不搞多管共硫共钠, 而是把单管尺寸逐步放大, 这样可使电池的结构简单, 易于装配。制造 β -氧化铝管的原料是美国 Alcoa 公司的 A-16 级氧化铝粉, 加入 MgO、NaOH 和 LiOH 等添加剂后搅拌均匀和, 再用喷雾干燥法制成细粉。粉料搅拌机和喷雾干燥设备都是工业生产规模的, 一次可以处理数以吨计的粉料。据介绍其所得粉料流动性很好, 甚至不用振动成形即可均匀分布在模具内。成形用等静压, 未看到设备, 从管子尺寸推测它一定是相当大的。烧成是在区域烧结炉中 1650°C 的温度下进行, 然后在 1300°C 退火。区域烧结炉也未让我们看。烧结后管子的体积密度为 3.23—3.24, 达理论密度的 99%, 其中 $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的含量为 50—60%, 有时可达 60—70%, 平均晶粒尺寸 1— $3\mu\text{m}$, 个别大晶可达 $200\mu\text{m}$ 。

管子的强度用爆破法测定。把管子切成 100mm 长的园筒套在试验机上, 把油液从管壁里面打入将管子涨破, 与国内所用的方法一样。所不同的是, 他们在管子外壁包上一张塑料

粘膜，试样破裂后都沾在塑料薄膜上而不是杂乱地散落在地上。这样就可以观察破裂处的显微结构，找出管子的薄弱环节后加以改进。

(2) 电池结构：

在钠硫电池的结构上，氯公司作了许多重大的改革：

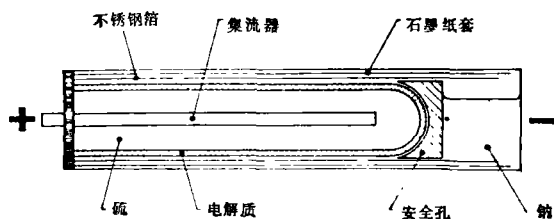


图6 钠硫电池的新结构

A. 把电池由立式改为卧式(图6)，储钠仓从顶上移到一侧。这是由于车辆底部的空间在高度方向尺寸较小，而在长、阔方向较大，电池横放后易于装入。

B. 把硫极和钠极的位置对换， β -氧化铝管内放硫，管外放钠。过去钠硫电池都把硫极放在 β -氧化铝管外面，由于硫

的腐蚀性强，使电池管壳材料的选择以及陶瓷管与管壳的封接发生困难。硫极放入陶瓷管内后，避免了腐蚀问题，电池管壳就可以用足以耐受钠腐蚀的不锈钢来做。

C. 金属钠通过毛细孔到达陶瓷管表面。在 β -氧化铝陶瓷管外面紧紧包着一层不锈钢的薄膜，它和凹凸不平的陶瓷管表面形成毛细孔通道，储钠仓里的钠通过毛细孔流动，这就解决了当电池卧放时钠如何均匀到达陶瓷管表面的问题。另一个很大的好处是，一旦陶瓷管破裂时，只有极少量的钠能与硫起反应，不致引起剧烈的燃烧。而且，在储钠仓到毛细孔之间还有一个安全孔，一旦发生燃烧，孔即自动封闭，不让更多的钠流过去参加反应。

D. 硫极是预制好以后插入陶瓷管的。先把碳毡做成一定尺寸和形状后放在模子里，以熔融的硫黄加压注入，使碳毡浸透硫黄，冷却后成为一个象竹帘那样的东西，它可以卷起来成为一个空心圆筒，塞入 β -氧化铝陶瓷管后刚好充满陶瓷管和集电极之间的空间。这样，硫极可在室温下装入电池。

E. 在封接方面， β -氧化铝管和 α -氧化铝陶瓷头之间用含有 Al_2O_3 、 B_2O_3 和碱土金属氧化物系统的玻璃封接。先把玻璃熔化后拉成细丝卷成环状，用时取一定圈数的玻璃丝放在封接处加热即可。 α -氧化铝陶瓷头与管壳之间用O形环机械密封。

电池在插入硫极和真空加钠后密封，封装好的电池外形象一根大型的圆柱形电阻，每个电池的容量是300Wh，尺寸为 $\phi 40 \times 1000\text{mm}$ ，电池在室温下储存备用，到使用时再缓慢升温加热。

3. 电池组装和安全工程：

电池五个一排横插入电池箱，每240个电池装一大箱。电池之间和电池外面用一种牌号为“microtherm”的粉末做成的多孔材料隔热，其保温效果为：在一天内从 350°C 下降到 280°C 。为了起动电池和在必要时使电池箱内温度维持在 350°C 左右，箱内还装有许多块状的发热元件。这种电热元件是市场上现有的，装拆、调换都很方便。

在电池的安全工程上氯公司与防火研究所协作进行了大量工作。除上述钠极的安全措施外，每个电池外面都用石墨纸、铝硅酸盐陶瓷纸和铝箔等相间重叠后裹起来，再涂上陶瓷水泥。这个保护层既可以防止电池损坏时活泼化学物质的泄漏，又可防止电池箱内的热过快地传到电池内而引起陶瓷管开裂。根据最近试验，即使把 β -氧化铝管故意弄破，电池的温度升高也不超过 50°C ，不可能导致剧烈的燃烧。

对大电池箱的绝热保护层，还在不断改进，要求做到当电池箱被 1000°C 的大火包围时，

需经过 7 小时才能使箱内电池参与燃烧。当发生车祸时，要求由钠硫电池所造成的损害不超过用汽油的车辆。总之，对电池的安全运行十分重视。

4. 充放电试验和试车：

单管电池的充放电试验由电子计算机控制自动进行。此外，还装配成一定功率的电池组，在静置状态或模拟车辆行驶时有震动的情况下进行充放。为了检验电池的性能，经常进行小型试车。去年就进行了一次 40 个电池组合、总容量为 12KWh 的试验。

我们认为，由于氯公司这几年的有成效的工作，突破了许多技术难关，使钠硫电池的研制在走向实用阶段的道路上大大迈进了一步。他们不搞多管封接而抓单管扩大的技术路线是值得吸取的。同时，为了使钠硫电池能够实用，看来中间扩大试验这一步是必不可少的。这项工作应由工业部门负责，科学院的研究所进行协作，否则，钠硫电池就只能停留在实验室的水平上。

(二) 固溶电极和全固态电池：

虽然氯化物无声电力公司投入了大量人力物力来开发钠硫电池，英国另一批为数甚多的从事固体电解质研究的科学家，如 B.C. H. Steele、J. B. Goodenough、B. C. Tofield 等，却对 β -氧化铝陶瓷和钠硫电池提出了不同的看法。他们认为 β -氧化铝陶瓷最大的缺点是性能不稳定，装成电池后有的寿命可达 2000 次充放，而有的只有 50 次就损坏了。这是由于 β -氧化铝的晶体结构中的缺陷所造成的。从 β -氧化铝单晶的晶格象(lattice image)照片看，其中包含两种晶相：六方晶系的二基块 β - Al_2O_3 ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$) 和三方晶系的三基块 β'' - Al_2O_3 ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$)，它们可以在单位晶胞的水平上混合，也就是说可以相互长入。 β -氧化铝陶瓷组成上的变化就表现为这两种晶相的堆积次序不同。这种堆积缺陷和晶体中的位错及低倾角晶界一起，可以引起钠离子流密度的不均匀，从而使 β -氧化铝陶瓷管产生开裂和树枝状生长而破坏。牛津大学冶金和材料科学系把 β -氧化铝陶瓷在使用前和破坏后的结构摄了晶格象，从照片上可以看出破坏后原子层的堆积次序比较杂乱，这就会导致电流集中在某个局部而引起破坏。因此，他们认为 β -氧化铝陶瓷和钠硫电池不是理想的固体电解质材料和新型高能电池。

这些学者们认为，用固溶电极制成的全固态电池可能是性能稳定的新型电池。固溶电极又叫夹层化合物，是一种既能传导离子又能传导电子的物质。大部分比较希望的固溶电极材料是层状化合物，例如 TiS_2 、 NiPS_2 和 FeOCl ，其中最吸引人的是 TiS_2 ，它很轻，价钱便宜而且容易得到。从 TiS_2 的晶体结构看(图 7)，金属钛离子处在硫离子构成的八面体中，各个 S—Ti—S 层之间仅由很弱的范德华力结合，因此在硫层之间可以嵌入碱金属离子，这时在垂直于 C-轴方向的晶轴上有一些微小的膨胀，除此外在晶体结构上没有其他变化。嵌入的离子在一定条件下能够可逆地离开电极。经过试验表明， Li^+ 离子在 TiS_2 中室温时的扩散系数 $\tilde{D}=10^{-7}\text{cm}^2/\text{s}$ ，比其他碱金属离子高。 Li^+ 进入 TiS_2 后能生成一个从 TiS_2 到 LiTiS_2 的连续非化学计量区域，而且在整个范围内嵌入的偏自由能相当稳定。

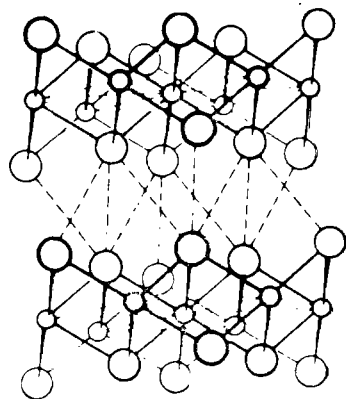


图 7 TiS_2 的结构

固溶电极的出现为发展性能稳定的全固态电池打下了基础。现有的电池系统都用化学反

应来产生电化学能，因此在产生电能的过程中不断有新相出现，这通常会减少活性电极材料的电流密度和充放电特性，从而降低电池的性能。固溶电极中的电化学能是电活性离子（例如 Li^+ ）结合进适当的主体晶格中而产生的，在充放电过程中，电解质和电极界面上没有新的相生成，因而可以做成全固态电池，其性能十分稳定。美国 Exxon 和 Bell 公司用 TiS_2 作固溶电极，和一个能传导锂离子的有机电解质结合起来，可以在室温下运行，已有商品出售。

全固态电池要求固溶电极与薄膜状的固体电解质相结合，除了能传导离子的有机高分子薄膜外，陶瓷也是一种重要的材料。据 Steele 博士介绍，英国有关单位曾试验过一种成分为 $\text{Li}_{3.6}\text{Si}_{10.6}\text{P}_{0.4}\text{O}_4$ 的电解质薄膜，但极易吸潮。也试验过一些有机的固体电解质，总的说来这问题还没有很好解决。帝国科技学院固态离子学研究室把固态电池的发展和评价作为今年的首要研究任务，进行下列工作：

1. 合成和表征新的锂和钠的夹层阴极。
2. 制备和评价锂和钠的高分子和玻璃电解质。
3. 快锂离子导体的中子和 X-射线衍射。
4. 薄膜无机电解质的制造和表征——用溅射和化学气相沉积技术。
5. 发展复合电解质和电极材料。
6. 发展检验固体电解质/固体电极界面的新技术。
7. 在固体夹层化合物中和通过固体电解质/固体电极界面的物质迁移过程的理论和实验研究。
8. 固态电池的 I—V 特征的模型和实验研究。

原子能研究院的材料发展部也计划继续进行大量工作，发展全固态电池。

(三) β -氧化铝陶瓷的其他应用：

(1) 电色显示器件(Electrochromatic display devices)：

帝国科技学院电工系 Green 博士向我们介绍了用 β -氧化铝陶瓷做的一种电色显示器件。他们用氯化物无声电力公司提供的 β -氧化铝陶瓷管切磨成小片，两面涂上 WO_3 薄层（厚度约 3000 \AA ），再加上一层 $\text{SnO}_2\text{—In}_2\text{O}_3$ 透明电极。通电后 $\text{Na-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 中的钠离子即向 WO_3 层扩散，生成 $\text{Na}_0.3\text{WO}_3$ ，颜色变成深蓝色。电流方向改变， Na^+ 向另一面 WO_3 层扩散，原来那层的颜色褪去。此外， WO_3 层的颜色随电压大小而不同，因此可以作为一种显示器件使用，其性能十分稳定。

所用的 $\text{Na-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 是细晶粒的，实验表明晶粒尺寸对钠离子的扩散有较大的影响。

(2) 提纯金属镓：

高纯度金属镓是电子工业中制造砷化镓和磷化镓的重要原料，现有的区域精炼法价格昂贵，剑桥大学 Fray 博士等发展了一种提纯金属镓的新方法。先以普通的 $\text{Na-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷通过离子交换的方法制成 $\text{Ga-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷圆片，再做成一个提纯装置，如图 8 所示。

$\text{Ga-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 圆片放在一个石墨筒的底部，上面用一根头上有螺纹的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 管子旋入石墨筒使之固定。为了减小 $\text{Ga-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷片上的应力， $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 管不能旋得太紧。石墨筒、 $\text{Ga-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷片和 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 管三者间的密封是由接触面的抛光来实现，不能采用封接材料以免混入杂质。当然，石墨筒和 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 管本身都是高纯度的。

把装有 $\text{Ga-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 片的石墨筒放入一直径更大的石墨容器中，石墨桶内外均放入 $\text{Ga} + \text{GaCl}_2$ 的混合物，插入电极并通电后，镓离子即通过 $\text{Ga-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷片由正极向负极迁移。

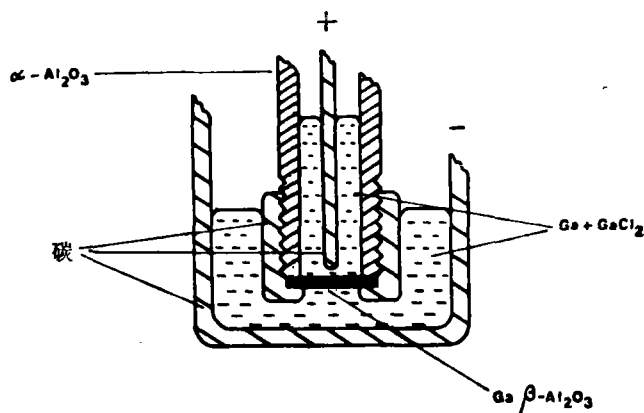


图8 金属镓提纯装置

加 GaCl_2 后电阻可降低 1000 倍。这种装置在 $5000\text{A}/\text{m}^2$ 的电流密度下运行，对于镓的提纯过程，是十分满意的。

这种方法还在试验过程中，没有达到工业化阶段。

(3) 测量铝合金溶液中的钠含量：

剑桥大学 Fray 博士等还发展了一种用 $\text{Na}-\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷直接插入铝合金溶液中测定其中钠含量的方法，其装置如图 9 所示。

经过多次试验，他们发现用 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 管子插入合金溶液中经受不住热震而开裂，以 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷圆片与 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 管结合在一起效果较好，但两者间的封接无论用玻璃或特种水泥都不能满足要求。现在采用把 $1\mu\text{m}$ 直径的粉末直接热压到 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 管子中， α -与 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷间可得一个很满意的封接。在 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 片上用 α -和 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的粉末混合物作为参考电极材料，插入不锈钢导线构成一个电池(图 9)。

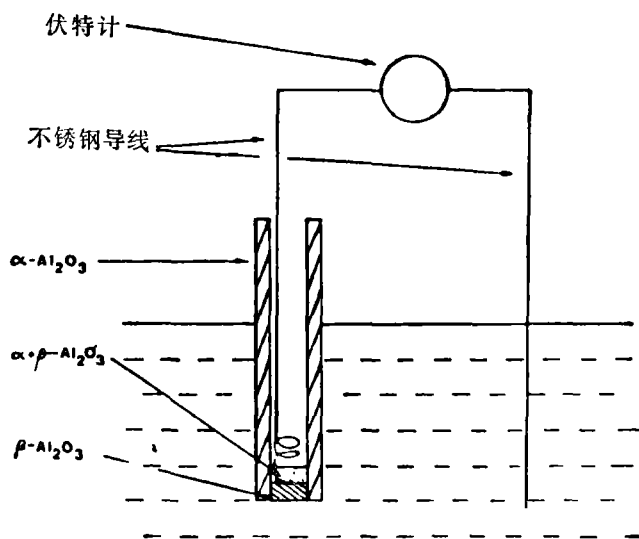


图9 测量铝合金溶液中钠含量的装置

这个电池所产生的电位与活度的关系可以下式表之:

$$\mu_{\text{Na}} - \mu_{\text{Na}}^0 = RT \ln \frac{a}{a_0} = -ZEF$$

式中: μ_{Na}^0 和 μ_{Na} ——在纯钠和 Na—X 合金中钠的化学位

a_0 和 a ——在纯钠和 Na—X 合金中钠的活度

z ——阳离子的电荷数(+1)

E ——电动势

F ——法拉第常数

对于许多精炼的铝合金来说, 钠是一种有害的杂质, 因此如果这种探头能够测定铝合金中的微量钠将是很有用的。曾以此探头测量了含钠的铝合金在不同温度下电动势的变化, 同时取样分析钠含量, 得出钠含量与电动势的关系曲线。结合显微结构分析表明, 能够使铝硅合金显微结构完全变化的钠含量为 0.012% (重量)。

(四) 其他固体电解质材料:

(1) 复合电解质(Composite electrolytes):

里兹大学 Brook 教授介绍了一种叫作复合电解质的新材料, 对锂离子有很高的电导率。它是由锂盐和细分散的绝缘粉末混合在一起制成的。例如 LiF 是一种导电性能很差的锂盐, 室温时的电阻率约为 $10^{13} \text{ohm}\cdot\text{cm}$ 。 Al_2O_3 基本上是一个绝缘体, 其室温电阻率大于 $10^{13} \text{ohm}\cdot\text{cm}$ 。但是, 把 Al_2O_3 细颗粒分散在 LiF 的基质中时(Al_2O_3 的加入量约 40%), 其电阻率即下降到 $10^4 \text{ohm}\cdot\text{cm}$ 。把 LiCl 或 LiI 与 Al_2O_3 复合起来都有这种现象。其中 LiI/ Al_2O_3 复合电解质最吸引人, 它在 300°C 时的锂离子电导率高达 $0.1 \text{ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$, 100°C 时为 $5 \times 10^{-3} \text{ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$, 而且它对金属锂很稳定。

两种不良导体复合在一起可以产生高电导率这一现象的原理至今还不清楚, 是否这两种相的界面有变化, 还在研究中。已经发现试样中水的存在有助于离子电导率的提高, Owen 等在这种复合电解质中故意添加一定量的水, 发现在室温时电导率比无水物质增加几个数量级, 温度升高则电导率显著下降。含水的 LiI· H_2O 在熔点 119°C 以下有非常高的比电导率, 结构分析表明它的晶体中锂的位置有很高的无序程度。含水的复合电解质的电导率随时间而降低, 因此不适合用作再充电电池系统和高温电池的电解质。

复合电解质是最好的锂离子导体之一, 有希望用作全固态电池的电解质, 受到很多人的重视。哈威尔原子能研究所计划对这种复合电解质材料进行制备工艺研究, 并弄清它的高电导率的机理, 以便得到有实用价值的新电解质材料。

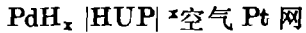
(2) 快质子导体(rapid proton conductor)

里兹大学无机和结构化学系 A. T. Howe 等研制了一种快 H^+ 导体——磷酸氢双氧铀水合物 $\text{HUO}_2\text{PO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (简称为 HUP), 它在室温的电导率为 $4 \times 10^{-3} \text{ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$, 高于 Na^+ 在 β -氧化铝陶瓷中的电导率。活化能为 $30 \pm 3 \text{KJmol}^{-1}$ 。它不溶于水, 在大气中稳定, 是一种有希望的固体电解质。

HUP 属于一类通式为 $\text{M}_1^{m+}/_m \text{UO}_2\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 的层状化合物, 式中 M 是一价、二价或三价的阳离子, 它和水一起占据着带负电荷的 $(\text{UO}_2\text{PO}_4)_n^{n-}$ 层之间的空间。在 $(\text{UO}_2\text{PO}_4)_n^{n-}$ 层中每个 UO_2^{2+} 基团通过基面位置与四个不同的磷酸基团配位, 而每个 PO_4^{3-} 基团与四个双氧铀基团配位, 形成一个折迭的立方网状排列, 由四面体和八面体联接而成, 其中双氧铀基团的氧

离子突出在 $(\text{UO}_2\text{PO}_4)_n^-$ 层的上面或下面，这种特殊的结构排列在偏钙铀云母($M=\text{Ca}$)和偏铜铀云母($M=\text{Cu}$)等矿物中也存在。对 HUP 来说，由于阳离子是 H^+ ，它与 H_2O 一起在层与层之间的空间里，就象一个两维的酸溶液，因此质子在这个两维空间里有很高的导电率。同时，由 UO_2^{2+} 和 PO_4^{3-} 基团相联结而结合成很牢固的层，使这种物质不溶解于水并在大气中稳定，在 $370\text{—}470^\circ\text{K}$ 的范围内和水分较多的气氛中也很稳定。

Howe 博士给我们看的一个 HUP 样品是金黄色半透明的薄片，直径约 50mm，制造工艺不详。他把 HUP 做成一个电池如下：



这个电池的开路电压为 1.0V。至于放射性的问题，他们认为使用 U-238 问题不大。目前，他们正在寻找 Pt 网的代用品。