

固体电解质电池

李明蕙

(天津电源研究所)

以固态离子导体作电解质的固体电解质电池,是五十年代发展起来的产品,但进行大量研究还是近十多年的事情。

固体电解质的电导率比液体电解质小得多,因而电池输出功率无法与一般化学电源相比拟。但它不存在电解液的泄漏、挥发、凝固或沸腾等问题,也没有严重的电解液与电极之间的作用,因此从理论上讲,它具有较为宽广的工作温度范围、较小的自放电速度和较长的搁置寿命,而且能够小型化。

早在本世纪初, Haber^[1] 等人曾测定过多种固体电解质电池系列的电动势,并进行了热力学计算,因电池内阻太大,均无电流输出。五十年代初,由于军事上需用一种高电压低电流电堆,研究工作迅速发展起来,至 1957 年出现了五种主要电池体系(表 1)。尽管这几种体系仍局限于 $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 的输出电流,却体现了固体电解质电池的固有特点——电压密度高,高、低温性能好,储存寿命长和结构牢固尤耐高旋转。电池组的典型用途是对电容器充电,电容器再作瞬时大电流放电。

往后,由于上述电池-电容器装置已经完成使命,加之固态电池电流较小的缺点,固体电解质电池的研究又进入低潮^[2]。

1961 年 R. Reuter 发现了室温电导率比 AgI 大四个数量级的 Ag_3SI ($1 \times 10^{-2} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$),使固体电解质电池的研究重新活跃起来。同时,随着电子器件功耗的日趋降低,对体积小、寿命长、可靠性高、功率在数十到数百 μW 的固体电解质电池的需要也越来越迫切。这种内外条件促进研制成功了银碘、锂碘、锂卤化物硫化

表 1 1957 年出现的五种主要固体电解质电池体系

体系	电池电压 (V)	研究者
$\text{Ag}/\text{AgBr}/\text{CuBr}_2$	0.74	(美) GE 公司
$\text{Ni}-\text{Cr}/\text{SnSO}_4/\text{PbO}_2$	1.2—1.5	(美) Mallory 公司和 Ray-O-Vac 公司
$\text{Ag}/\text{AgI}/\text{V}_2\text{O}_5$	0.46	(美) National Carbon 公司
$\text{Ag}/\text{AgBr}-\text{Te}/\text{CuBr}_2$	0.80	(美) Patterson-Moons 公司
$\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KICl}_4$	1.04	(美) Sprague 公司

物等电池,并在军事、医疗、自动控制等领域获得应用。一些尚未成熟的新系列,也在不断研究发展之中。固体电解质电池已列入化学电源的行列。

银碘电池

Ag_3SI 的发现使固体电解质电池的工作电流首次突破毫安级。但 Ag_3SI 与正极 I_2 要发生反应。另外, Ag_3SI 的电子电导太大。因此,这种电池没有实用价值^[3]。

自六十年代中期以来,发表的室温电导率在 10^{-3} — $10^{-1} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 范围的 Ag^+ 导体,已有 30 多种,其中电导率最高也是研究得最多的是 RbAg_4I_5 , 其次为 AgI -含氧酸银体系、 AgI - KCN 体系、 AgI - QI 体系(Q为取代的有机铵离子)等。

1968 年美国报道 $\text{Ag}/\text{RbAg}_4\text{I}_5/\text{RbI}_3$ 电池已用于武器装置,电池组尺寸为 $\phi 12.7 \times 12.7\text{mm}$,电压为 $(2.8 \pm 0.5) \text{V}$ (5个单体组合),工作电流 $25 \mu\text{A}$,放电时间 72 小时,工作温度 -55 — 71°C ,耐 4000 周/分钟旋转及 13000 g (g 为重

力加速度)之振动和冲击,搁置寿命预计10年^[3]。

大概在1970年,美国Gould公司已小规模生产银碘电池,至1973年,该公司已能生产10 mA·hr到1500 mA·hr(100小时率)的电池组,工作温度-54—71℃,100小时率下的比能量为13—26 W·hr/kg,36—72 W·hr/l,室温自放电率0.02—0.25%/月,电池组成为Ag/RbAg₄I₅/四烷基多碘化铵,用途是军械引信和医用电子仪器。

由于RbAg₄I₅电导率较高,加之采用还原银粉、碳与电解质的混合物为负极,碘络合物与电解质的混合物为正极,活性物质与电解质界面的接触电阻降低,因而银碘电池的放电电流在固体电解质电池中是最大的,据报道Ag/RbAg₄I₅/RbI₃电池一般可达1—2 mA/cm²,瞬时可达100—200 mA/cm²。又因RbAg₄I₅的电阻率随温度下降变化不大,所以电池低温性能也较佳,Gould产品在-54℃下的活性物质利用率为常温下的80%。

这种电池的缺点是RbAg₄I₅在27℃以下要发生歧化反应,生成高阻的AgI与Rb₂AgI₃,使电池内阻增大;放电过程中体积要变化,使接触不良。前者是RbAg₄I₅固有的热力学不稳定性,只有更换电解质才能彻底克服。后者也是难以解决的问题,目前通过电池组工艺加以改进。

银碘电池长期储存失效主要是由于碘经过电解质扩散到负极生成AgI阻挡层,需要在电解质中加入银吸气剂阻止碘的扩散。Owens等报道,以(CH₃)₄Ni·2I₂与(CH₃)₄Ni·4I₂为正极,直径12.7mm的电池,经-15℃,23℃,71℃储存五年后,在-40—71℃下以110 mA/cm²放电,结果(CH₃)₄Ni·4I₂作正极的电池大部分能放出初容量的50%,最好的可达70—90%;用(CH₃)₄Ni·2I₂作正极的电池差一些^[4]。

应用于银碘电池的正极材料可分为两大类,一为M[I₂]_x型多碘化物,系由碘离子和碘分子间的相互极化而形成,RbI₃,(CH₃)₄Ni·nI₂等即属于此类。另为由π电子极富与π电子

极贫的化合物所形成的电荷转移络合物,如吩噻嗪-碘、苊-碘等,其中碘为受体(芳族化合物、脂肪胺、芳胺、杂环胺等都是良好的给体)。这两种络合物的应用使电池的电性能和稳定性得到明显改进。特别是属于有机半导体类的电荷转移络合物,由于其本身的导电能力(室温可达~0.1 Ω⁻¹·cm⁻¹)而大大提高了电池的输出电流和比能量。将电荷转移络合物应用于固体电解质电池,是由Gutmann等人于1967年首先提出的^[5]。

我所研究的Ag/RbAg₄I₅/吩噻嗪-碘(1:1.5)电池,室温500 μA/cm²下的正极活性物质利用率为90%,100 μA/cm²下为95%,比四烷基多碘化铵的性能为好。室温储存五年后,27—29℃,250 μA/cm²下放出100 μA/cm²下初容量的84%,电压损失20—40 mV,以100与10 μA/cm²放电,容量均无损失,电压下降小于20 mV。五年后电解质有一定的歧化。歧化反应可逆,在27—29℃下恒温3小时,性能复原。电池在-40℃、70 μA/cm²下能放出常温容量的45%。

银碘电池组的典型结构示于图1。

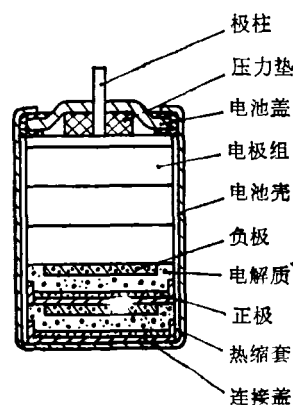


图1 银碘电池组典型结构图

总的来看,银碘电池价格昂贵,电压低,比能量小,作为低功耗长期使用的电源,不如其他固态系列;但是它放电电流大,低能性能好,因此适用于环境条件严格或放电要求苛刻的特殊军事用途中。

锂 碘 电 池

锂碘电池于1968年起由美国催化剂研究公司(CRC)研制,以后由W. Greatbatch公司用于心脏起搏器。虽然锂碘电池内阻大,输出电流小,但因其具有不漏液、不漏气、可靠性高、寿命长等独特优点,所以在功耗仅需数十微瓦,工作温度为37°C的起搏器上获得了成功的应用。1972年3月于意大利作第一次人体临床试验,以后用量逐年增加,美国在1978年新植入的起搏器中,用锂碘电池作能源的已占一半以上。至1979年秋,世界上共制造了50万只锂碘电池,植入人体40万只以上。临床使用中未发生过一例电池早期失效事故,电池寿命大大超过使用期为1—3年的锌汞电池,最长的已工作七年以上。没有核电池的污染问题^[6]。

锂碘电池以锂为负极,聚2-乙炔基吡啶(P2VP)与碘的络合物为正极,碘化锂为电解质,开路电压2.8V。

碘化锂是在电池内部由正负极直接接触后自然生成的。碘化锂含Schottky缺陷,载流子为锂离子空位。放电过程中组份总体积无大的变化,所以没有气胀、短路或隔膜破裂等弊病。电池内阻主要来自电解质的电阻,在恒流放电时,电压随碘化锂层厚度的增加而缓慢直线下降,在额定容量范围内,没有电压的突变。如702E电池,在90kΩ负载下(电流密度约1.2μA/cm²)放电斜率平均为2mV/月,即每月增加内阻约50—150Ω。这样可根据起搏器的输出电压(反映为频率与脉冲宽度)预报电池的失效。锂碘电池的自放电是由碘的扩散引起的。由于自放电而增加的内阻与时间平方根成正比,由外推法推断,平均自放电率不到10%/10年。

现国外有CRC, WGL, CPI和Medtronic等四个厂家生产锂碘电池,采用不锈钢壳体(700, 800系列)或镍壳体(900系列)、氩弧(或激光)焊接、金属-玻璃绝缘子(700, 800系列)或金属-陶瓷绝缘子(900系列)接线柱的全密封结

物理

构,漏气率小于 4.6×10^{-8} atm·ml/sec。我所于1976年起着手研究,1977年进行动物试验,1978年植入人体,1979年第一代产品设计定型。现已植入人体42例,迄今无一例失效。表2列出我国及国外几种有代表性型号的主要电性能。电池的典型结构示于图2

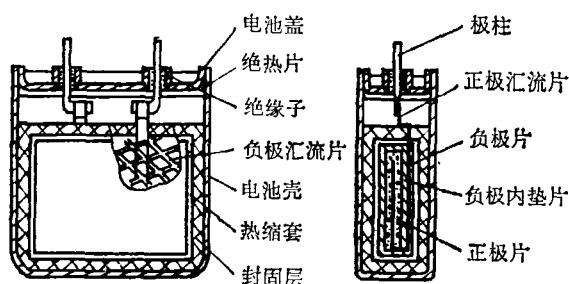


图2 锂碘电池典型结构图

近年来,各厂家在提高锂碘电池性能方面作了大量工作,使电池的比能量从最早的280W·hr/l提高到1000W·hr/l^[7],现继续向小型化薄型化方向发展,如线路采取微处理机控制,功耗进一步降低(现为50—100μW),则将锂碘电池作成终身起搏器电源是完全可能的。

锂碘电池长寿命全密封的特性,使它还适用于其他微功耗的电子器件上,国外已考虑将其用于电子手表、电子计算机、CMOS固体贮存器件、体内移植器件、各种新型植入式医疗器械等方面。目前CRC公司已有圆筒形与圆片形锂碘电池产品(表3),有的设计成可直接焊在印刷线路板上。日本松下电气公司也在试制扣式超薄型锂电池,如JR2210型,高1.0mm,采用1-n丁基吡啶多碘化物代替聚2-乙炔基吡啶碘,提高了电流密度和密封性能,微电流放电能获得与锂有机电解质电池一样高的比能量^[8]。

最近CRC公司在提高锂碘电池的电流密度方面又有较大突破。通过采用负极预涂复工艺以改进碘化锂的结晶状态;改进正极的形态结构等措施,使锂碘电池的输出电流从几个μA提高到50—100μA/cm²,还可用1—2mA/cm²短时间放电。所以说,锂碘电池已不再局限于小电流放电,它的应用前景是十分广阔的。

锂碘电池的低温性能并不好,目前是以减

表2 几种类型心脏起搏器用锂碘电池的性能

电池型号	生产厂家	标称容量 (A·hr)	尺寸 (mm)	能量 (W·hr)	体积 (ml)	重量 (g)	比能 (W·hr/l)	量 (W·hr/kg)	设计 寿命 (年)
中国 2302 B	天津电源研究所	1.8	40×40×10	4.7	16	37	290	130	7
702E	WGL	4.1	52×45×14	9.3	33	80	280	120	14
810B/23	CRC	2.2	45×23×10	5.4	8.6	26	630	210	10
902	CRC	2.0	φ22×9 (半圆)				850		
755	WGL	3.0	33×40×8.9	7.5	9.5	33	850	250	12
MUI0	Medtronic	2.7	48.5×29×9.5	7.6	7.9	26	960	290	
ALPHA33	Medtronic	2.1	27.4×33.4×7.9	5.9	6.0	22	980	270	

表3 CRC 公司几种锂碘电池产品型号与规格

类 型	型 号	公称电压 (V)	外 径 (mm)	高 (mm)	重 量 (g)	容 量 (mA·hr)	搁置寿命(年) (室温容降 5%)	工作温度
圆片形	95	2.8	9.5	2	1.5	30	≥10	-10°-50°C
	S 27P20	2.8	27	2	4.8	250	≥10	
圆片形 (可焊于印刷线路板)	2736	2.8	27	3.8	7.1	450	≥10	-55-125°C
	3440	2.8	34	4.0	17.8	850	≥10	
圆筒形	LID	2.8	33.2	56.2	142.8	10,000	≥10	-10-50°C
	OWL-LID	2.8	33.2	56.2	142.8	10,000	≥10	

小电流来弥补此不足的。

锂 溴 电 池

锂溴电池的电压比锂碘高，理论比容量和理论比能量都比锂碘大(表4)，但它具有放电产物电导率低(37°C下溴化锂的电导率为 $3 \times 10^{-9} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ，比碘化锂小两个数量级)，溴的化学活性大，因而长期放电性能差，自放电率高，电池泄漏与耐腐问题不易解决等缺点。目前 WGL, CRC 等几家工厂都在积极研制，但离实际使用还有一段距离^[9]。

表4 锂溴和锂碘电池电性能比较

电池 体系	理论比容量		理论比能量		开路电 压 (V)
	(A·hr/kg)	(A·hr/l)	(W·hr/kg)	(W·hr/l)	
锂溴	310	690	1090	2450	3.5
锂碘	200	670	560	1870	2.8

锂卤化物硫化物电池

C. C. Liang 等在电解质方面进行了大量的

研究，其中最成功的是在 LiI 中添加高分散相 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 而使室温电导率提高两个数量级，达 $10^{-5} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。正极以 PbI_2 , Pb 或 PbI_2 , PbS , Pb 为活性材料，开路电压 1.9V，后者随极片厚度不同，在 $10-50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 下的放电效率接近 100%。

应用上述研究成果，Mallory 公司已生产 1x 和 3x 两种正极的容量从 30 到 1000 mA·hr 的全密封电池组，比能量分别为 100-200, 500-600 W·hr/l，工作温度范围为 -40-100°C，1x 电池组 25°C 下的电流可达 $50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ，-40°C 下为 $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ，100°C 下为 $500 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ，3x 组的电流略低一些。

最近 C. C. Liang 等又提出用 TiS_2 和 S 作活性物质，S 有两个电子参加反应，比能量可进一步提高到 900-1000 W·hr/l^[10]。现在 Mallory 已投产的为 5x 电池组。

锂卤化物硫化物电池是真正的全固态体系，具有能在高温下 (<150°C) 工作的突出优点，但它亦有全固态电池的一个共同缺点，即随着放电过程中物质的迁移而发生体积变化，导致电池破裂或接触不良。另外，过多串并联易

引起的电性能不均一, 要求单体电池及组装结构极为严格。

我所于 1978 年起研制锂铅电池, 1979 年制出全密封样品电池组, 电解质电导率为 $5 \times$

$10^{-6} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, 正极是 40% PbI_2 , 40% PbS , 15% Pb 和 5% 电解质(重量比)的混合物, 电池在 150°C 、 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ 下能放电 7 小时, 电池组所达到的技术指标列于表 5。

表 5 锂铅电池的技术指标

开路电压 (V)	重量 (g)	尺寸 (mm)	体 积 (cm^3)	容 量 (mA · hr)	比 能 量		内部组合方式
					(W · hr/kg)	(W · hr/l)	
4.10	24.5 ± 0.5	$\phi 15 \times 33$	5.8	700	114	480	二串七并

锂卤化物硫化物电池组的典型结构图示于图 3。

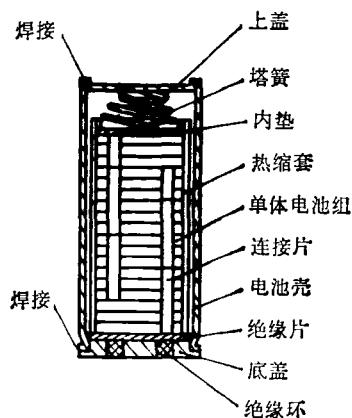


图 3 锂卤化物硫化物电池组典型结构图

1978 年 C. C. Liang 等提出用 $\text{LiI}(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 作电解质的二次电池在 300°C 下的试验结果及由这种电池组装 50kW 组合件的初步设想。以 Li-Si 合金为负极, TiS_2 , Sb_2S_3 , Bi 的混合物为正极, 开路电压 2.4 V, 电极厚 0.2 cm, 放电电流 $13.7 \text{mA}/\text{cm}^2$, 充放循环数次。如由 30 只电极面积为 $61 \times 7.6 \text{cm}^2$ 的单体串联成容量为 46 A · hr 的小组合, 再由 24 个小组合并联成实际容量 1000 A · hr 的大组合, 平均电压 50 V, 则放电

表 6 固体电解质电池和铅酸、钠硫电池性能对比

体 系	实际重量比 能量 (W · hr/kg)	寿 命	价 格 (美元/ kW · hr)	备 注
铅酸电池	40	~1200次	220	目前水平
钠硫电池	100	~400次	42	1981年水平
固体电解质 电池	200	数次	19.3	计算值

物理

电流可达 150A, 包含加热元件和绝缘层的电池组总体积 162 l, 重量 291 kg, 比能量 200 W · hr/kg, 520 W · hr/l, 材料成本估计 19.3 美元/kW · hr^[11]。如这一设想得以实现, 则其比能量将超过铅酸电池和钠硫电池(表 6)。

铜 电 池

铜的电位比银负, 价格便宜。有机铜离子导体中电导率在 $10^{-2} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以上者有 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4\text{CH}_3\text{Br}-\text{CuBr}$ 与 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{Br}-\text{CuBr}$ 等几种^[12]。

Lazzari 等用 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{Br}$ (6m/O)- CuBr (94m/O) 作电解质, 溴的电荷转移络合物或溴化铜作正极, 由于正极卤素与电解质的作用, 电池电压在搁置状态下即有损失。他们采用 Cu_4S 作正极可避免此问题, 开路电压 0.34 V, 十分稳定。高桥等采用硫属元素作正极, 也可与电解质 $7\text{CuBr} \cdot \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4\text{CH}_3\text{Br}$ 相匹配, 且因高温时 Se, Te 的蒸汽压低, 所以可在 150°C 下工作, Cu/Se 电池在 114°C 、 $8\text{mA}/\text{cm}^2$ 下可放电 5—10 小时, $60-150 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 下的比能量为 4.5 W · hr/kg, 但以上电池的电压均太低, 为 0.26—0.45 V^[13]。

在 $\text{RbCl}-\text{CuCl}$ 体系中当 CuCl 为 67.5—90% mol 时室温离子电导率较高, 最高者 $\text{RbCl}-3\text{CuCl}$, 电导率为 $2.25 \times 10^{-3} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ^[14]。高桥与 S. Geller 等^[15]最近又发现 $\text{Rb}_4\text{Cu}_{16}\text{I}_7\text{Cl}_{13}$ 与 $\text{RbCu}_4\text{I}_2\text{Cl}_3$ 具有比 RbAg_4I_5 更高的电导率, 25°C 下分别为 $0.34 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 与 $0.44 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, 前

者 60°C 下的电子电导率为 $10^{-12} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, 分解电压 0.69V。但以上电解质均未进行电池实效试验。

总起来说, 应用 Cu^+ 的固体电解质电池目前尚处于基础研究阶段, 其主要技术关键是进一步寻找价廉的高电导率电解质材料, 并解决电解质与正极材料的匹配以及电解质本身的不稳定问题。

钠 溴 电 池

美国通用电气公司曾于1973年前后报道过钠溴电池的研制成果, 以钠汞齐为负极, $\text{Na}-\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为电解质, 溴/溴化钠水溶液为去极剂, 制成直径为 32mm, 高为 9.5mm, 重 32g 的心脏起搏器电源, 电压 3.6V, 比能量达到 $520 \text{ W} \cdot \text{hr}/\text{kg}$, $915 \text{ W} \cdot \text{hr}/\text{l}$, 储存寿命预计 10 年, 需 24—28 个月更换一次。钠溴电池的电压高, 比能量大, 但输出功率小, 不能在 21°C 以下工作, 电池的全密封结构不如全固态系列, 特别是制做 0.2mm 厚的固体陶瓷膜难度较大, 作为一般小功率电源, 特别是心脏起搏器电源, 优越性不大, 其临床试验亦未获成功^[46]。

展 望

固体电解质电池的致命弱点是电池内阻大, 研究工作的首要任务是研制室温电导率高的固体电解质。近年来, 美国、西德、日本及我国物理所等在系统研究与制备新的 Li^+ 离子导体方面作了大量的工作, 但迄今尚未找到室温电导率在 10^{-1} — $10^{-2} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 范围的 Li^+ 超离子导体。今后几年内, 一方面将继续在锂碘、锂卤化物硫化物等老产品上挖潜, 通过其性能的进一步提高, 扩大其使用范围; 另一方面将继续探索新的固体电解质。预计近期内, 要在新的 Li^+ 导体或其他离子导体上有革命性的进展, 难度较大。但如能提高室温电导至 10^{-3} — $10^{-1} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 范围, 并能组成合宜的电化学体系, 则在输出功率上也将可能有较大的突破。

银碘电池最近 Gould 公司已因价贵而停产, 今后主要应从更换体系来降低成本。日本在室温银电池和室温铜电池方面已投入力量, 如能以铜取代银, 则更是理想。

锂溴电池在电压和比能量上是吸引人的, 但进入实用阶段尚须克服许多技术难关, 特别是长期性能, 尚需有一段考核时间。

发展固体电解质热电池 (工作温度低于 300°C) 以替代高温熔融盐热电池, 是化学电源领域里的一个方向。由于大多数 Li^+ 导体在 300°C 左右均有高得多的电导率 (10^{-1} — $10^{-4} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), 所以这方面的前景是十分乐观的。

此外, 新的与电解质匹配的正极材料的研究; 薄膜化电池与电池再充电性的研究; 不同系列贮存机理与改进贮存性能的研究; 固态体系电极过程动力学的研究等等, 也都是今后的研究任务。

固体电解质电池是一项涉及到固体化学、固体物理、电化学、材料科学等多门学科的研究课题, 电源的发展与上述诸学科的发展互相推动和促进, 随着科学技术的迅速发展和电子器件的微型化, 固体电解质电池的独特优点将得到进一步的发挥, 它在未来军事、宇航、生物医学、能源开发等方面所发挥的作用将越来越大。

参 考 文 献

- [1] R. T. Foley, *J. Electrochem. Soc.*, **116-1** (1969), 13C.
- [2] J. N. Mrgudich, D. V. Louzos, *The Primary Battery Vol. 1*, ed. by G. W. Heise et al., John Wiley & Sons, Inc. Publ., (1971), 385—398.
- [3] G. R. Argue et al., *Proc. 22nd Annual Power Sources Conference* (1968), 103.
- [4] B. B. Owens et al., *Proc. 28th Power Sources Symposium* (1978), 106—109.
- [5] F. Gutmann et al., *J. Electrochem. Soc.*, **114** (1967), 323—329.
- [6] B. B. Owens, *Progress In Batteries & Solar Cells. Vol. 3*, ed. by A. Kozawa et al., JEC Press Inc. Publ., (1980), 38—42.
- [7] A. A. Schneider et al., *Proc. of Symposia On Power Sources for Biomedical Implantable Applications and Ambient Temperature Lithium Batteries*, ed. by B. B. Owens et al., The Electrochemical Society Inc. Publ., (1980).

- 144—153.
- [8] T. Sotomura et al, Progress In Batteries & Solar Cells Vol. 2, ed. by A. Kozawa et al., JEC Press Inc. Publ, (1979), 44—49.
- [9] G. C. Farrington et al., U.S.P., 3,976, 505; 3,994, 747; 4,058, 889; 4,105, 833. (1976).
- [10] J. R. Rea et al., Proc. of Symposia on Power Sources for Biomedical Implantable Application and Ambient Temperature Lithium Batteries, ed. by B. B. Owens et al., The Electrochemical Society Inc. Publ., (1980), 245—253.
- [11] C. C. Liang et al., *J. Applied Electrochemistry*, 8 (1978), 445—454.
- [12] T. Takahashi et al., *J. Electrochem. Soc.*, 122 (1975), 83.
- [13] T. Takahashi et al., *J. Applied Electrochemistry*, 7 (1977), 37.
- [14] T. Matsui et al., *J. Electrochem. Soc.*, 124 (1977), 941—944.
- [15] S. Geller et al, *Phys. Rev. B*, 19 (1979), 5396—5402.
- [16] B. B. Owens, Proc. 1st Solid Electrolyte Symposium (1976).

全息光学元件

徐 昆 贤

(上海激光技术研究所)

全息光学元件是一种有别于经典光学元件(反射或折射型)的衍射光学元件^[1,2]。由于它是薄膜型光学元件,因此有重量轻、性能可靠、制造方便、成本低等特点。它特别适用于“准单色光系统”和激光系统。如果全息光学元件与经典光学元件相结合,还能扩展和改善光学系统的性能和应用范围。因此它已成为全息术的一个重要发展方面。

一、全息光学元件的理论基础 ——衍射光学

1. 理论模型

由于全息光学元件是两束(或两束以上)激光相干涉的衍射全息图,因此广义上可把它的理论模型看作是一种变间距的衍射光栅。对衍射光学元件来说,成象特性和衍射效率是两个主要考虑的问题。成象特性(如光焦度、象的位置和象差)主要取决于全息图表面的条纹间距分布,而衍射效率则由特定的条纹形状或条纹的体积分布决定^[3]。光栅可以有若干衍射级。多衍射级意味着产生多个成象波前。因此如何分离所需衍射象波是一个重要问题。一般可用空间分离(离轴运用)和效率分离(平面全息图

的闪烁效应和体积全息图的布拉格效应)来达到分离所需衍射象波的目的。但我们通常仅对一级衍射感兴趣。

2. 基本的分析方法

(1) 波前匹配法

考虑由元件所衍射的衍射光,在经过后继光学系统后,衍射象波到达某一区域的波前形状与参考球面的偏离来分析象差。

图1是由点源R发出的发散球面波和点源O的会聚球面波所记录的轴上全息图。再现时用偏置角 α 的点源C发出的光束作为再现光束。

由图1(a)有物波和参考波的位相差为

$$\varphi_O - \varphi_R = \frac{2\pi}{\lambda_O} [(R_R^2 + x^2)^{\frac{1}{2}} - R_R + (R_O^2 + x^2)^{\frac{1}{2}} - R_O]. \quad (1)$$

由图1(b)有再现波的三级位相为

$$\varphi_C = \frac{2\pi}{\lambda_C} [(R_C^2 + 2xR_C \sin \alpha + x^2)^{\frac{1}{2}} - R_C], \quad (2)$$

则实际波前的三级位相为

$$\Phi_P = \varphi_O - \varphi_R + \varphi_C. \quad (3)$$

在 α_1 下的参考球面的位相为