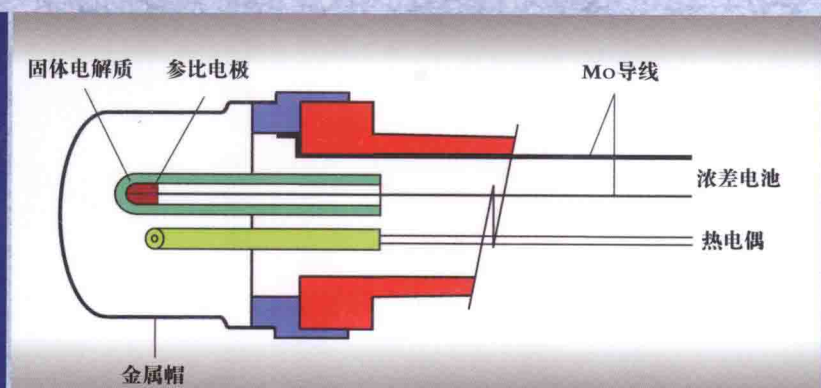


“十二五”国家重点图书出版规划项目
现代冶金与材料过程工程丛书

ZrO₂基固体电解质及其应用



刘涛 于景坤◎编著

“十二五”国家重点图书出版规划项目
现代冶金与材料过程工程丛书

ZrO₂ 基固体电解质及其应用

刘 涛 于景坤 编著

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书的主要内容包括：晶体缺陷及迁移性质，电极反应动力学的 Butler-Volmer 方程；固体电解质微观组织结构分析，电导率测量方法和电化学研究方法；稳定的 ZrO_2 基固体电解质材料；多晶、单晶、共晶复合材料和阻抗谱型氧传感器及其应用；熔融金属硫、磷、硅、锰和铬成分传感器及其应用；极限电流型氧传感器的工作原理及应用； CO 、 NO_x 、 NH_3 、 H_2 和碳氢化合物混合电位型气体传感器的研究；利用氧泵控制熔融金属中的氧分压。

本书可供高等院校冶金、材料等相关专业的教师和研究生参考，同时也可供科研院所、工厂等的科研和工程技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

ZrO_2 基固体电解质及其应用/刘涛, 于景坤编著. —北京: 科学出版社, 2015

(现代冶金与材料过程工程丛书)

“十二五”国家重点图书出版规划项目

ISBN 978-7-03-045558-1

I. Z… II. ①刘… ②于… III. 氧化锆-固体电解质-研究
IV. TQ174.75

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2015) 第 207612 号

责任编辑: 张淑晓 孙 曼/责任校对: 韩 杨

责任印制: 肖 兴/封面设计: 蓝正设计

科学出版社 出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

中国科学院印刷厂 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2015 年 9 月第 一 版 开本: 720×1000 1/16

2015 年 9 月第一次印刷 印张: 14 3/4

字数: 272 000

定价: 80.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)

“985 工程”

现代冶金与材料过程工程科技创新平台资助

《现代冶金与材料过程工程丛书》编委会

顾 问 陆钟武 王国栋

主 编 赫冀成

副 主 编 (按姓氏笔画排序)

左 良 何鸣鸿 姜茂发

执行副主编 张延安

编 委 (按姓氏笔画排序)

王 强 王 磊 王思刚 左 良 史文芳

朱苗勇 朱旺喜 刘承军 刘春明 刘相华

刘常升 杨红英 吴 迪 吴文远 何鸣鸿

邹宗树 张延安 张殿华 茹红强 姜茂发

姜周华 姚广春 高瑞平 崔建忠 赫冀成

蔡九菊 翟玉春 翟秀静

《现代冶金与材料过程工程丛书》序

21 世纪世界冶金与材料工业主要面临两大任务：一是开发新一代钢铁材料、高性能有色金属材料及高效低成本的生产工艺技术，以满足新时期相关产业对金属材料性能的要求；二是要最大限度地降低冶金生产过程的资源和能源消耗，减少环境负荷，实现冶金工业的可持续发展。冶金与材料工业是我国发展最迅速的基础工业，钢铁和有色金属冶金工业承载着我国节能减排的重要任务。当前，世界冶金工业正向着高效、低耗、优质和生态化的方向发展。超级钢和超级铝等更高性能的金属材料产品不断涌现，传统的工艺技术不断被完善和更新，铁水炉外处理、连铸技术已经普及，直接还原、近终形连铸、电磁冶金、高温高压溶出、新型阴极结构电解槽等已经开始在工业生产上获得不同程度的应用。工业生态化的客观要求，特别是信息和控制理论与技术的发展及其与过程工业的不断融合，促使冶金与材料过程工程的理论、技术与装备迅速发展。

《现代冶金与材料过程工程丛书》是东北大学在国家“985 工程”科技创新平台的支持下，在冶金与材料领域科学前沿探索和工程技术研发成果的积累和结晶。丛书围绕冶金过程工程，以节能减排为导向，内容涉及钢铁冶金、有色金属冶金、材料加工、冶金工业生态和冶金材料等学科和领域，提出了计算冶金、自蔓延冶金、特殊冶金、电磁冶金等新概念、新方法和新技术。丛书的大部分研究得到了科学技术部“973”、“863”项目，国家自然科学基金重点和面上项目的资助（仅国家自然科学基金项目就达近百项）。特别是在“985 工程”二期建设过程中，得到 1.3 亿元人民币的重点支持，科研经费逾 5 亿元人民币。获得省部级科技成果奖 70 多项，其中国家级奖励 9 项；取得国家发明专利 100 多项。这些科研成果成为丛书编撰和出版的学术思想之源和基本素材之库。

以研发新一代钢铁材料及高效低成本的生产工艺技术为中心任务，王国栋院士率领的创新团队在普碳超级钢、高等级汽车板材以及大型轧机控轧控冷技术等方面取得突破，成果令世人瞩目，为宝钢、首钢和攀钢的技术进步做出了积极的贡献。例如，在低碳铁素体/珠光体钢的超细晶强化与控制技术研究过程中，提出适度细晶化（ $3\sim 5\mu\text{m}$ ）与相变强化相结合的强化方式，开辟了新一代钢铁材料生产的新途径。首次在现有工业条件下用 200MPa 级普碳钢生产出 400MPa 级超级钢，在保证韧性前提下实现了屈服强度翻番。在研究奥氏体再结晶行为时，引入时间轴概念，明确提出低碳钢在变形后短时间内存在奥氏体未在结晶区的现象，为低碳钢的控制轧制提供了理论依据；建立了有关低碳钢应变诱导相变

研究的系统而严密的实验方法,解决了低碳钢高温变形后的组织固定问题。适当控制终轧温度和压下量分配,通过控制轧后冷却和卷取温度,利用普通低碳钢生产出铁素体晶粒为 $3\sim 5\mu\text{m}$ 、屈服强度大于 400MPa ,具有良好综合性能的超级钢,并成功地应用于汽车工业,该成果获得2004年国家科技进步奖一等奖。

宝钢高等级汽车板品种、生产及使用技术的研究形成了系列关键技术(例如,超低碳、氮和氧的冶炼控制等),取得专利43项(含发明专利13项)。自主开发了183个牌号的新产品,在国内首次实现高强度IF钢、各向同性钢、热镀锌双相钢和冷轧相变诱发塑性钢的生产。编制了我国汽车板标准体系框架和一批相关的技术标准,引领了我国汽车板业的发展。通过对用户使用技术的研究,与下游汽车厂形成了紧密合作和快速响应的技术链。项目运行期间,替代了至少50%的进口材料,年均创利润近15亿元人民币,年创外汇600余万美元。该技术改善了我国冶金行业的产品结构并结束了国外汽车板对国内市场的垄断,获得2005年国家科技进步奖一等奖。

提高C-Mn钢综合性能的微观组织控制与制造技术的研究以普碳钢和碳锰钢为对象,基于晶粒适度细化和复合强化的技术思路,开发出综合性能优良的 $400\sim 500\text{MPa}$ 级节约型钢材。解决了过去采用低温轧制路线生产细晶粒钢时,生产节奏慢、事故率高、产品屈强比高以及厚规格产品组织不均匀等技术难题,获得10项发明专利授权,形成工艺、设备、产品一体化的成套技术。该成果在钢铁生产企业得到大规模推广应用,采用该技术生产的节约型钢材产量到2005年底超过400万t,到2006年年底,国内采用该技术生产低成本高性能钢材累计产量超过500万t。开发的产品用于制造卡车车轮、大梁、横臂及桥梁等结构件。由于节省了合金元素、降低了成本、减少了能源资源消耗,其社会效益巨大。该成果获2007年国家技术发明奖二等奖。

首钢3500mm中厚板轧机核心轧制技术和关键设备研制,以首钢3500mm中厚板轧机工程为对象,开发和集成了中厚板生产急需的高精度厚度控制技术、TMCP技术、控制冷却技术、平面形状控制技术、板凸度和板形控制技术、组织性能预测与控制技术、人工智能应用技术、中厚板厂全厂自动化与计算机控制技术等一系列具有自主知识产权的关键技术,建立了以3500mm强力中厚板轧机和加速冷却设备为核心的整条国产化的中厚板生产线,实现了中厚板轧制技术和重大装备的集成和集成基础上的创新,从而实现了我国轧制技术各个品种之间的全面、协调、可持续发展以及我国中厚板轧机的全面现代化。该成果已经推广到国内20余家中厚板企业,为我国中厚板轧机的改造和现代化做出了贡献,创造了巨大的经济效益和社会效益。该成果获2005年国家科技进步奖二等奖。

在国产1450mm热连轧关键技术及设备的研究与应用过程中,独立自主开发的热连轧自动化控制系统集成技术,实现了热连轧各子系统多种控制器的无缝

衔接。特别是在层流冷却控制方面，利用有限元素流分析方法，研发出带钢宽度方向温度均匀的层冷装置。利用自主开发的冷却过程仿真软件包，确定了多种冷却工艺制度。在终轧和卷取温度控制的基础之上，增加了冷却路径控制方法，提高了控冷能力，生产出了 $\times 75$ 管线钢和具有世界先进水平的厚规格超细晶粒钢。经过多年的潜心研究和持续不断的工程实践，将攀钢国产第一代 1450mm 热连轧机组改造成具有当代国际先进水平的热连轧生产线，经济效益极其显著，提高了国内热连轧技术与装备研发水平和能力，是传统产业技术改造的成功典范。该成果获 2006 年国家科技进步奖二等奖。

以铁水为主原料生产不锈钢的新技术的研发也是值得一提的技术闪光点。该成果建立了 K-OBM-S 冶炼不锈钢的数学模型，提出了铁素体不锈钢脱碳、脱氮的机理和方法，开发了等轴晶控制技术。同时，开发了 K-OBM-S 转炉长寿命技术、高质量超纯铁素体不锈钢的生产技术、无氩冶炼工艺技术和连铸机快速转换技术等关键技术。实现了原料结构、生产效率、品种质量和生产成本的重大突破。主要技术经济指标国际领先，整体技术达到国际先进水平。K-OBM-S 平均冶炼周期为 53min，炉龄最高达到 703 次，铬钢比例达到 58.9%，不锈钢的生产成本降低 10%~15%。该生产线成功地解决了我国不锈钢快速发展的关键问题——不锈钢废钢和镍资源短缺，开发了以碳氮含量小于 120ppm 的 409L 为代表的一系列超纯铁素体不锈钢品种，产品进入我国车辆、家电、造币领域，并打入欧美市场。该成果获得 2006 年国家科技进步奖二等奖。

以生产高性能有色金属材料和研发高效低成本生产工艺技术为中心任务，先后研发了高合金化铝合金预拉伸板技术、大尺寸泡沫铝生产技术等，并取得显著进展。高合金化铝合金预拉伸板是我国大飞机等重大发展计划的关键材料，由于合金含量高，液固相线温度宽，铸锭尺寸大，铸造内应力高，所以极易开裂，这是制约该类合金发展的瓶颈，也是世界铝合金发展的前沿问题。与发达国家采用的技术方案不同，该高合金化铝合金预拉伸板技术利用低频电磁场的强贯穿能力，改变了结晶器内熔体的流场，显著地改变了温度场，使液穴深度明显变浅，铸造内应力大幅度降低，同时凝固组织显著细化，合金元素宏观偏析得到改善，铸锭抵抗裂纹的能力显著增强。为我国高合金化大尺寸铸锭的制备提供了高效、经济的新技术，已投入工业生产，为国防某工程提供了高质量的铸锭。该成果作为“铝资源高效利用与高性能铝材制备的理论与技术”的一部分获得了 2007 年的国家科技进步奖一等奖。大尺寸泡沫铝板材制备工艺技术是以共晶铝硅合金（含硅 12.5%）为原料制造大尺寸泡沫铝材料，以 A356 铝合金（含硅 7%）为原料制造泡沫铝材料，以工业纯铝为原料制造高韧性泡沫铝材料的工艺和技术。研究了泡沫铝材料制造过程中泡沫体的凝固机制以及生产气孔均匀、孔壁完整光滑、无裂纹泡沫铝产品的工艺条件；研究了控制泡沫铝材料密度和孔径的方法；

研究了无泡层形成原因和抑制措施；研究了泡沫铝大块体中裂纹与大空腔产生原因和控制方法；研究了泡沫铝材料的性能及其影响因素等。泡沫铝材料在国防军工、轨道车辆、航空航天和城市基础建设方面具有十分重要的作用，预计国内市场年需求量在 20 万 t 以上，产值 100 亿元人民币，该成果获 2008 年辽宁省技术发明奖一等奖。

围绕最大限度地降低冶金生产过程中资源和能源的消耗，减少环境负荷，实现冶金工业的可持续发展的任务，先后研发了新型阴极结构电解槽技术、惰性阳极和低温铝电解技术和大规模低成本消纳赤泥技术。例如，冯乃祥教授的新型阴极结构电解槽的技术发明于 2008 年 9 月在重庆天泰铝业公司试验成功，并通过中国有色工业协会鉴定，节能效果显著，达到国际领先水平，被业内誉为“革命性的技术进步”。该技术已广泛应用于国内 80% 以上的电解铝厂，并获得“国家自然科学基金重点项目”和“国家高技术研究发展计划（‘863’计划）重点项目”支持，该技术作为国家发展和改革委员会“高技术产业化重大专项示范工程”已在华东铝业实施 3 年，实现了系列化生产，槽平均电压为 3.72V，直流电耗 12 082kW·h/t Al，吨铝平均节电 1123kW·h。目前，新型阴极结构电解槽的国际推广工作正在进行中。初步估计，在 4~5 年内，全国所有电解铝厂都能将现有电解槽改为新型电解槽，届时全国电解铝厂一年的节电量将超过我国大型水电站——葛洲坝一年的发电量。

在工业生态学研究方面，陆钟武院士是我国最早开始研究的著名学者之一，因其在工业生态学领域的突出贡献获得国家光华工程大奖。他的著作《穿越“环境高山”——工业生态学研究》和《工业生态学概论》，集中反映了这些年来陆钟武院士及其科研团队在工业生态学方面的研究成果。在煤与废塑料共焦化、工业物质循环理论等方面取得长足发展；在废塑料焦化处理、新型球团竖炉与煤高温气化、高温贫氧燃烧一体化系统等方面获多项国家发明专利。

依据热力学第一定律和第二定律，提出钢铁企业燃料（气）系统结构优化，以及“按质用气、热值对口、梯级利用”的科学用能策略，最大限度地提高了煤气资源的能源效率、环境效率及其对企业节能减排的贡献率；确定了宝钢焦炉、高炉、转炉三种煤气资源的最佳回收利用方式和优先使用顺序，对煤气、氧气、蒸气、水等能源介质实施无人化操作、集中管控和经济运行；研究并计算了转炉煤气回收的极限值，转炉煤气的热值、回收量和转炉工序能耗均达到国际先进水平；在国内首先利用低热值纯高炉煤气进行燃气-蒸气联合循环发电。高炉煤气、焦炉煤气实现近“零”排放，为宝钢创建国家环境友好企业做出重要贡献。作为主要参与单位开发的钢铁企业副产煤气利用与减排综合技术获得了 2008 年国家科技进步奖二等奖。

另外，围绕冶金材料和新技术的研发及节能减排两大中心任务，在电渣冶

金、电磁冶金、自蔓延冶金、新型炉外原位脱硫等方面都取得了不同程度的突破和进展。基于钙化-碳化的大规模消纳拜耳赤泥的技术，有望攻克拜耳赤泥这一世界性难题；钢渣水除疤循环及吸收二氧化碳技术及装备，使用钢渣循环水吸收多余二氧化碳，大大降低了钢铁工业二氧化碳的排放量。这些研究工作所取得的新方法、新工艺和新技术都会不同程度地体现在丛书中。

总体来讲，《现代冶金与材料过程工程丛书》集中展现了东北大学冶金与材料学科群体多年的学术研究成果，反映了冶金与材料工程最新的研究成果和学术思想。尤其是在“985工程”二期建设过程中，东北大学材料与冶金学院承担了国家Ⅰ类“现代冶金与材料过程工程科技创新平台”的建设任务，平台依托冶金工程和材料科学与工程两个国家一级重点学科、连轧过程与控制国家重点实验室、材料电磁过程教育部重点实验室、材料微结构控制教育部重点实验室、多金属共生矿生态化利用教育部重点实验室、材料先进制备技术教育部工程研究中心、特殊钢工艺与设备教育部工程研究中心、有色金属冶金过程教育部工程研究中心、国家环境与生态工业重点实验室等国家和省部级基地，通过学科方向汇聚了学科与基地的优秀人才，同时也为丛书的编撰提供了人力资源。丛书聘请中国工程院陆钟武院士和王国栋院士担任编委会学术顾问，国内知名学者担任编委，汇聚了优秀的作者队伍，其中有中国工程院院士、国务院学科评议组成员、国家杰出青年科学基金获得者、学科学术带头人等。在此，衷心感谢丛书的编委会成员、各位作者以及所有关心、支持和帮助编辑出版的同志们。

希望丛书的出版能起到积极的交流作用，能为广大冶金和材料科技工作者提供帮助。欢迎读者对丛书提出宝贵的意见和建议。

赫冀成 张延安

2011年5月

前 言

自 1889 年发现 Y_2O_3 稳定的 ZrO_2 氧离子导体以来, ZrO_2 基固体电解质已经历了 100 多年的发展。目前, ZrO_2 基固体电解质化学传感器已应用于很多领域, 是环境保护与监测、工农业生产、食品酿造、医疗卫生等领域的重要分析工具, 在国民经济中发挥着重要的作用。

虽然我国对 ZrO_2 基固体电解质及其化学传感器的研究具有一定基础, 并取得了很大成就, 但与发达国家相比仍有较大差距。为了对国内外现有 ZrO_2 基固体电解质及其化学传感器相关书籍进行补充与扩展, 作者结合本科教研组多年的研究工作和大量国内外参考资料编撰了《 ZrO_2 基固体电解质及其应用》一书。本书较全面系统地介绍了 ZrO_2 基固体电解质及其化学传感器和氧泵的特点与研究概况, 并配有大量图表, 力求从晶体结构和物理化学原理、研究方法以及实际应用方面进行阐述。本书首先介绍了电极反应动力学的 Butler-Volmer 方程(第 1 章)和传统电化学的研究方法(第 2 章)。Butler-Volmer 方程和扩散动力学方程中没有关于物质形态(气态、液态和固态)的参数, 所以这些方程适用于所有体系, 但是在研究固体电化学问题时, 我们必须考虑晶体本身的一些特性, 所以第 1 章中首先介绍了晶体缺陷。接下来, 本书第 3 章详细介绍了单一氧化物掺杂的 ZrO_2 基固体电解质, 以及多种氧化物掺杂的 ZrO_2 基固体电解质。之后本书详细归纳总结了多晶 ZrO_2 电位型、单晶 ZrO_2 电位型、共晶复合氧化物电位型、阻抗谱型和极限电流型氧传感器以及辅助电极型和混合电位型成分传感器及其应用(第 4~7 章)。最后, 简要介绍了利用氧泵控制熔融金属中的氧分压(第 8 章)。

本书在编撰过程中参阅了大量的资料并列于参考文献中, 在此对各文献作者表示深切谢意。本书在编撰和出版过程中得到东北大学材料与冶金学院许多老师的支持与帮助, 在此表示衷心的感谢。同时, 向工作中联系过并给予启发性指导的王常珍教授(东北大学)和 John B Goodenough 教授(美国得克萨斯大学奥斯汀分校)表示感谢。

由于作者水平有限, 书中难免有疏漏、不当之处, 敬请读者批评指正。

作者

2015 年 4 月

目 录

《现代冶金与材料过程工程丛书》序

前言

第 1 章 晶体缺陷与电极反应动力学	1
1.1 晶体的缺陷结构	1
1.1.1 晶体缺陷的分类	1
1.1.2 点缺陷的符号表示	6
1.1.3 热缺陷的平衡浓度	6
1.1.4 热缺陷的化学平衡	8
1.1.5 固溶体中的点缺陷	9
1.1.6 点缺陷与晶体扩散	13
1.1.7 ZrO_2 (CaO)中的缺陷和电导	17
1.2 固体电解质的迁移性质	19
1.3 氧化物固体电解质的电子导电	22
1.4 固体电解质电导率的影响因素	24
1.5 电荷传递理论和多电子交换过程	25
1.5.1 Butler-Volmer 方程	25
1.5.2 多步骤电荷传递	27
1.6 双电层理论	28
1.6.1 Helmholtz 模型	28
1.6.2 Gouy-Chapman 模型	29
1.6.3 Stern 模型	31
1.6.4 Grahame 模型	31
参考文献	32
第 2 章 固体电解质实验研究方法	33
2.1 X 射线衍射	33
2.2 扫描电子显微镜	34
2.3 X 射线光电子能谱	35
2.4 电化学方法	35
2.4.1 电化学阻抗谱	35
2.4.2 稳态极化曲线测量	36

2.4.3	动态极化测量	38
2.4.4	传统电化学方法在固体电化学中的应用	41
2.5	电导率测量方法	41
2.5.1	总电导率的测量——四电极极化法	41
2.5.2	离子电导率的测量——交流阻抗法	42
2.5.3	固体电解质电子导电性的实验测定原理	43
	参考文献	47
第3章	ZrO₂ 基固体电解质材料	48
3.1	ZrO ₂ 晶系转变及其稳定化	48
3.2	二元系 ZrO ₂ 基固体电解质	51
3.2.1	ZrO ₂ -Y ₂ O ₃ 固体电解质	51
3.2.2	ZrO ₂ -CaO 固体电解质	59
3.2.3	ZrO ₂ -MgO 固体电解质	62
3.2.4	ZrO ₂ -Sc ₂ O ₃ 固体电解质	64
3.2.5	ZrO ₂ -CeO ₂ 二元体系	65
3.3	三元系 ZrO ₂ 基固体电解质	66
3.3.1	ZrO ₂ -Y ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃	66
3.3.2	ZrO ₂ -Y ₂ O ₃ -MO _x (M=Ca、Mg、Sc 或稀土金属)	67
3.3.3	ZrO ₂ -Y ₂ O ₃ -MO _x (M=Ce、Ti 或 In)	68
3.3.4	N 掺杂的 YSZ	69
	参考文献	74
第4章	氧传感器及其应用	79
4.1	第一类平衡电位型氧传感器的工作原理	79
4.2	参比电极	81
4.3	电极引线	83
4.4	应用范围和测量误差	85
4.5	在气体测氧中的应用	87
4.5.1	在汽车尾气控制中的应用	87
4.5.2	在热处理炉中的应用	89
4.5.3	在锅炉中的应用	90
4.5.4	在高炉中的应用	92
4.5.5	在转炉中的应用	94
4.5.6	在连铸中间包中的应用	94
4.6	在熔融金属测氧中的应用	96
4.6.1	在钢铁冶金中的应用	96

4.6.2 在 Pb 和 Pb-Bi 熔体中的应用	100
4.7 单晶 ZrO_2 基氧传感器	103
4.8 共晶复合材料 ZrO_2 基氧传感器	106
4.9 阻抗谱型氧传感器	109
参考文献	111
第 5 章 成分传感器及其应用	114
5.1 定硫传感器及其在熔融金属中的应用	114
5.1.1 硫化物的化学稳定性	114
5.1.2 定硫传感器的设计	115
5.1.3 定硫传感器的测量原理	116
5.1.4 定硫传感器的研究概况	119
5.2 定磷传感器及其在熔融金属中的应用	123
5.3 定硅传感器及其在熔融金属中的应用	125
5.3.1 以莫来石为固体电解质的硅传感器	126
5.3.2 三相固体电解质硅传感器	129
5.3.3 辅助电极型硅传感器	131
5.4 定锰传感器及其在熔融金属中的应用	133
5.5 定铬传感器及其在熔融金属中的应用	135
5.6 CO_2 、 SO_2 和 NO_x 气体传感器	135
参考文献	137
第 6 章 极限电流型氧传感器	142
6.1 极限电流型氧传感器的分类及工作原理	142
6.1.1 体扩散	143
6.1.2 Knudsen 扩散	144
6.1.3 致密扩散障碍层极限电流型氧传感器测氧理论方程	145
6.1.4 $I-V$ 表达式	146
6.2 应用范围和测量误差	146
6.2.1 泵电压	146
6.2.2 氧分压范围	147
6.3 应用实例	148
6.3.1 电流型 NO_x 传感器	148
6.3.2 宽量程氧传感器	149
6.4 致密扩散障碍层极限电流型氧传感器	150
参考文献	151

第 7 章 混合电位型气体传感器	153
7.1 传感器结构	153
7.2 传感机理	155
7.3 CO 传感器	159
7.4 NO _x 传感器	165
7.5 NH ₃ 传感器	176
7.6 H ₂ 传感器	182
7.7 碳氢化合物传感器	190
参考文献.....	197
第 8 章 利用氧泵控制熔融金属中的氧分压	302
8.1 电解法脱氧	202
8.1.1 薄板型氧泵	202
8.1.2 圆柱型氧泵	208
8.2 原电池法脱氧	210
参考文献.....	215

第 1 章 晶体缺陷与电极反应动力学

1.1 晶体的缺陷结构^[1-4]

1.1.1 晶体缺陷的分类

晶体中的缺陷包括显微缺陷及原子、电子水平的微观缺陷。晶体缺陷的分类方式有多种：按几何形态可分为点缺陷(零维缺陷)、线缺陷(一维缺陷)、面缺陷(二维缺陷)以及体缺陷(三维缺陷)；按缺陷来源可分为热缺陷、掺杂缺陷、与环境介质交换所引起的缺陷以及外部作用所引起的缺陷；按热力学可分为可逆缺陷(热平衡缺陷)以及不可逆缺陷(非平衡缺陷)。

点缺陷普遍存在于晶体材料中，是晶体中最基本的结构缺陷。点缺陷对材料的物理和化学性质具有显著影响，是缺陷的研究重点。点缺陷有不同的形成机理，按其形成原因一般可分为三种类型：热缺陷、掺杂缺陷和非化学计量结构缺陷(非整数比化合物)。

1. 热缺陷

当温度大于 0K 时，晶格内的原子在其平衡位置附近做热振动。温度越高，其振动幅度和平均动能越大。晶体中原子的热振动状态和能量各不相同，原子在某一瞬间可能获得较大能量，当具有较大能量的原子挣脱周围质点的作用离开平衡位置进入晶格其他位置时，在原来平衡格点位置上将产生空位。根据原子进入晶格内的不同位置可将热缺陷分为弗仑克尔(Frenkel)缺陷和肖特基(Schottky)缺陷。

1) 弗仑克尔缺陷

如果脱离原来结点的原子进入正常结点原子之间的空隙中形成间隙原子，则这些成对的缺陷称为弗仑克尔缺陷，图 1-1 表示了这种空位和间隙原子成对出现的机理图。这种间隙原子是晶体本身所具有的，为了区别于杂质原子，又称为自填隙原子。

从能量角度分析，这些进入晶格间隙的原子要比处于点阵结点平衡位置上的稳定态的原子的能量高。因此，当弗仑克尔缺陷浓度增加时，结构的能量和熵(结构无序度)均增加。从动力学角度分析，进入间隙位置的原子要克服周围原子对

其束缚所造成的势垒才能离开该位置。由于热起伏，间隙原子可能再获得足够的动能返回原稳定态的平衡位置或与另一空位缔合，也可能跃迁到其他间隙中。缺陷的产生与消失是一个动态平衡过程，也就是说，在一定温度下，对某一材料来说，弗仑克尔缺陷的数目是一定的，并且是无规则和统计均匀地分布在整个晶体中。

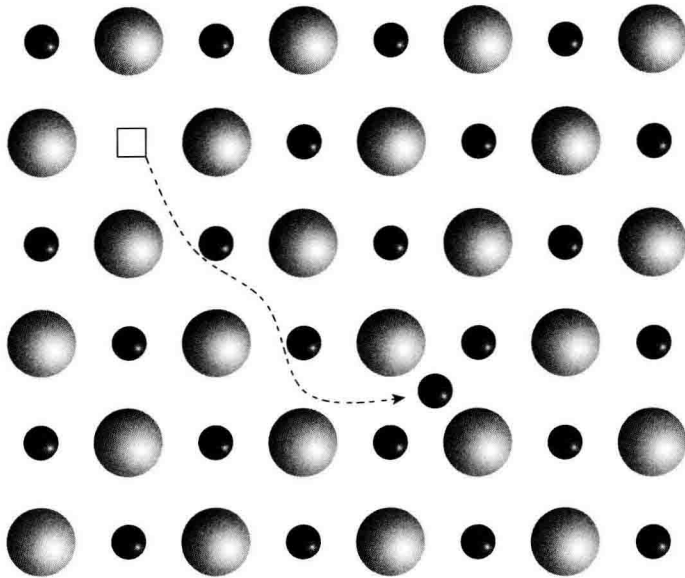


图 1-1 弗仑克尔缺陷

弗仑克尔缺陷的浓度与晶体结构紧密相关。例如，NaCl 型的离子晶体中，由于仅有的四面体间隙较小，因此很难产生弗仑克尔缺陷。但在 AgBr 和 AgCl 晶体中，由于正负离子半径相差较大，小的质点容易进入由大的质点所围成的间隙中形成弗仑克尔缺陷，并成为占优势的缺陷。

在萤石 (CaF₂) 型结构中，阳离子按立方紧密堆积排列形成面心立方结构，而阴离子填充于全部四面体空隙中，如图 1-2 所示^[5]。阳离子的配位数为 8，存在着 [CaF₈] 配位多面体，阴离子的配位数为 4，存在着 [Ca₄F] 配位多面体。断开 4 个 Ca-F 键即可形成 1 个阴离子空位，同时产生 1 个填隙阴离子 F_i'；断开 8 个 Ca-F 键即可形成 1 个阳离子空位，此时需要较高的能量，所以在萤石型结构中存在着填隙阴离子 F_i'。具有萤石型结构的 ZrO₂ (O²⁻ 填隙离子) 也有类似的缺陷。总的来说，在离子晶体和共价晶体中形成弗仑克尔缺陷较困难。

弗仑克尔缺陷的晶格结点空位和填隙离子带相反的电荷，当它们彼此接近时会互相吸引成对。虽然整个晶体表现为电中性，但缺陷对表现为偶极性，它们可