



冶金反应工程学丛书

固体电解质和 化学传感器

王常珍 编著

YEJIN FANYING
GONGCHENGXUE
CONGSHU

冶金工业出版社

412
14
1

国家科学技术学术著作出版基金资助出版
国家自然科学基金资助

冶金反应工程丛书

固体电解质和 化学传感器

王常珍 编著

北 京
冶 金 工 业 出 版 社
2000

内 容 简 介

本书主要包括：固体电解质的缺陷结构和迁移性质；固体电解质材料；固体电解质结构的研究方法；固体电解质原电池及影响准确测量的制约因素；化合物热力学研究；合金体系热力学研究；金属熔体中氧活度的研究；炉渣的热力学研究；固体电解质电池在动力学研究中的应用；固体电解质氧传感器在冶金中的应用；成分传感器及其应用；气体传感器；固体电解质在其他方面的应用；固体电解质和陶瓷制备的一般方法和电解质性能等。附录部分给出了若干有用的数据和图、表以供参考。

本书可供冶金和材料专业以及相关专业的本科生、研究生、教师、研究人员和工程技术人员参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

固体电解质和化学传感器/王常珍编著. —北京：冶金工业出版社，2000.8

(冶金反应工程学丛书)

ISBN 7-5024-2538-1

I. 固… II. 王… III. ①固体电解质 ②化学-传感器 IV. ①O646.1 ②TP212.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2000) 第 14365 号

出版人 卿启云 (北京沙滩嵩祝院北巷 39 号, 邮编 100009)

责任编辑 李梅 杨传福 美术编辑 王耀忠 责任校对 侯琨 责任印制 牛晓波
北京源海印刷厂印刷; 冶金工业出版社发行; 各地新华书店经销

2000 年 8 月第 1 版, 2000 年 8 月第 1 次印刷

850mm×1168mm 1/32; 22.625 印张; 603 千字; 701 页; 1-1500 册

54.00 元

冶金工业出版社发行部 电话: (010)64044283 传真: (010)64027893

冶金书店 地址: 北京东四西大街 46 号 (100711) 电话: (010)65289081

(本社图书如有印装质量问题, 本社发行部负责退换)

前言

1957 年国际著名物理化学家 C. Wagner 等人在浓差电池理论研究的基础上首次将氧化物固体电解质浓差电池法应用于高温物理化学研究，测定了一系列氧化物的标准生成自由能，被学者们誉为划时代的工作。此工作引起了有关学科研究者们极大的兴趣，迅速发展至许多学科领域。60 年代初期固体电解质氧浓差电池传感法在钢液定氧方面取得成功，被认为是高温研究的三大创建之一，此后又发展至多种固体电解质的理论和应用研究。

固体电解质理论及应用涉及多学科领域，包括固态物理、固态化学、物理化学、电化学及界面、陶瓷学、冶金学、多聚物高分子、化学工程、器件等，已发展成为一个新的交叉学科领域——固态离子学 (solid state ionics)，并有其专门的学报《Solid State Ionics》，此外，还有部分文章分散在多种有关的学报中。相关的国际会议、地区会议定期召开，并发展了其他与此有关的定期国际会议。1980 年我国在黄山召开了第一届中国快离子导体会议，以后每两年召开一次。各发达国家及印度等皆对固体电解质的理论和应用研究给以很高重视。量子力学能带理论已发展用于解释离子导体、电子-离子导体的物理实质；各种固态物理学的研究方

法已应用于研究这一类特殊缺陷的固体的结构；交流阻抗谱等效电路技术已广泛应用于固体电解质电导率及电极界面反应研究，德国 Max-Planck 研究院连续给出了关于电极界面间电荷迁移和化学扩散深入研究的报道。各国重视研究不同的制作技术、不同用途的化学传感器及器件形式等。

现在，在发达国家，固体电解质氧传感器已广泛应用于冶金、电力、材料、化工、环保、原子能、宇航、能源等部门。它可以用于监测和控制冶金反应，控制热处理炉气氛及发电厂和各种机动车的燃料燃烧，并用固体电解质制作氧泵、氢泵，净化和分离气体及应用于燃料电池等。

室温离子电导率大于 $10^{-2} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 的固体电解质常称为“快离子导体”，已应用于高能电池、心脏起搏器、电显色器、计时器等方面。为了克服无机物离子导体脆性的弱点，正发展离子多聚物高分子快离子导体，有利于制作大容量电池。

1989 年在美国 AIME 年会上，有一个引起大家兴趣的报告——“2000 年的冶金”，内容是应积极进行各种固体电解质化学传感器的研究，使 2000 年以后的冶金过程能在线、连续或间断监测多种元素的物理化学行为，为实现过程自动化的计算机智能控制提供化学传感信息。

1989 年（日本平成元年）5 月，日本学术振兴会炼钢第 19 委员会炼钢传感器分会出版发行了一本名为《制钢用センサの新しい展開——固体电解质センサを中心として》（炼钢传感器分会报告）的书。由该书知，日本为长久保持世界钢铁生产的最高水平，由日本学术振兴会组织日本的冶金、机电、陶瓷、电力、化工、矿业能源、显示仪表等大工厂、研究所以及多所大学的有关教授进行冶金用固体电解质和化学传感器的理论和应用研究，并很快在生产中应用。他们既有分工又通力协作，从应用理论研究至生产中的应用，力求详尽。该书中给出诸研究原理、试验结果及存在问题，但技术问题多未提及。

我国对固体电解质和化学传感器的研究虽然有一定的基础，

但和发达国家相比,尚有较大的差距。为了推进冶金学科的发展,《冶金反应工程学丛书》编委会委托我撰写《固体电解质和化学传感器》一书。本书力求从物质结构或物理化学原理进行阐述和分析,着眼于研究和实际应用及进一步创新。本书借鉴国内外有关书籍和截止近期的文献资料并结合本课题组的研究和本人的教学经验撰写。书中给出若干实例,以使读者能较全面地了解一个研究过程和有关问题的分析。全书经北京科技大学刘庆国教授审阅,东北大学萧泽强教授对全书进行了细致的审查,昆明理工大学的彭世恒同志在书稿的录入、图文的审校方面给予了很大的支持,在此一并致谢。

由于编著者的水平所限,本书肯定有不足或值得商榷之处,敬请同行和广大读者提出宝贵意见。

王常珍
1999年12月

序 言

冶金学是研究人类从自然资源中提取有用金属和制造材料的科学。从人类最早使用金属到今天,已有数千年历史。在近一百多年的现代工业生产发展中,冶金工业作为一门基础材料工业,发挥了重大作用。本世纪上半叶以来,许多冶金学家应用化学热力学知识,对冶金过程中气体-熔渣-金属间的反应平衡和熔体的物理化学性质进行了大量的测定和研究,这些研究成果促进了现代冶金工艺的发展。冶金学也逐步完善为一门主要以热力学为理论基础的、独立的专业学科。

近几十年来,冶金学知识体系和结构,随着冶金技术的发展和相关学科的进步,也在发生变化。计算机技术的发展和广泛应用,使冶金学理论和工艺的研究方法、冶金生产及其控制技术发生了重大变革。由传统冶金学和传统冶金工艺学所构成的知识体系和结构,已不能完全满足现代冶金工艺发展和理论研究的需要。因此,诸如,对微观和宏观过程的认识、单元过程或现象的定量解析、反应过程的数学物理模拟、反应和生产速率的预测、反应器的仿真研究和设计、人工智能技术的应用以及反应器运行和整体生产过程的控制等等,均逐渐成为现代冶金学必须包括的内容。近二三十年中,许多冶金学学者努力学习相关学科,如现代化学工程学、计算流体力学(CFD)、传输理论等方面的知识,积极利用数学解析方

法和计算技术,来定量分析和解决冶金学理论和工艺方面的问题,并获得重要进展。日本学者鞭岩、濑川清等根据上述冶金学内容和研究方法的新发展,于70年代提出冶金反应工程学概念,并分别出版了《冶金反应工程学》和《铁冶金反应工程学》等专著。

我国在冶金学上述新兴内容方面的研究,起步于70年代末。近二十多年,国内许多冶金学者根据现代冶金学发展的趋势,吸收国外先进经验,注意促进多学科知识的交叉,逐步将传输理论、反应工程学的方法以及计算技术引入冶金学的理论研究和工艺开发中,并取得较大的进展。为及时总结冶金学近几十年的发展成果,增进国内外学术交流,改善专业教学、基础研究和工艺发展的条件,中国金属学会冶金反应工程学学术委员会决定组织我国冶金领域内的专家学者,并争取国外学者的参与或合作,编辑出版一套《冶金反应工程学丛书》。

本套丛书可大致划分为介绍冶金反应工程学理论的著作(一部分为高校教材或教学参考书)和介绍冶金反应工程学知识应用成果和经验的专著两类。第一批著作于1996年开始出版发行。欢迎国内外冶金学者参加《冶金反应工程学丛书》书目的著述。

《冶金反应工程学丛书》的编委会,由下列学者组成(按姓氏笔画排列,带*号者为执行小组成员):

干 勇(冶金部钢铁研究总院)

* 曲 英(北京科技大学)

任崇信(冶金工业出版社)

仲增墉(中国金属学会)

杨天钧(北京科技大学)

张丙怀(重庆大学)

李尚诣(冶金工业部科技司)

贺友多(包头钢铁学院)

柯家骏(中国科学院化工冶金研究所)

徐德龙(西安建筑科技大学)

梅 炽(中南工业大学)

* 萧泽强(东北大学)

赫冀成(东北大学)

* 蔡志鹏(中国科学院化工冶金研究所)

戴永年(昆明理工大学)

魏季和(上海大学)

由于《冶金反应工程学丛书》内容涉及面较宽,编写工作量大,且系初次组织,经验不足,错误和不足之处在所难免,请读者批评指正。

《冶金反应工程学丛书》编委会

1996年5月

目 录

绪论.....	1
1 固体电解质的缺陷结构和迁移性质	8
1.1 晶体的缺陷结构.....	8
1.1.1 Schottky 缺陷数	10
1.1.2 Frenkel 缺陷数	12
1.1.3 电子缺陷.....	13
1.1.4 掺杂缺陷.....	14
1.2 能带	16
1.3 晶体中的扩散	17
1.3.1 Fick 第一定律	17
1.3.2 Fick 第二定律	17
1.3.3 扩散的热力学解释	18
1.3.4 扩散形式.....	20
1.4 固态离子导体中的电荷迁移	22
1.4.1 缺陷和电导率	23
1.4.2 电导率与气相分压的关系.....	25
1.4.3 过剩电子和电子空位导电的特征氧分压	28
1.4.4 扩散系数的测定	30
1.5 交流阻抗谱方法测定离子电导率	33
1.5.1 阻抗谱测定原理	33

1.5.2	阻抗谱分析示例	38
1.5.3	用阻抗谱法测定固体电解质电导率方法示例	46
1.6	固体电解质电子导电性的测定	57
1.6.1	直流极化法	58
1.6.2	抽氧法	62
	参考文献	69
2	固体电解质材料	73
2.1	氧离子导电固体电解质	75
2.1.1	晶体化学数据	76
2.1.2	ZrO ₂ -CaO 电解质	82
2.1.3	ZrO ₂ -MgO 电解质	86
2.1.4	ZrO ₂ -Y ₂ O ₃ 电解质	87
2.1.5	ZrO ₂ -Ln ₂ O ₃ 电解质	90
2.1.6	CaZrO ₃ 基电解质	92
2.1.7	ThO ₂ 基电解质	95
2.1.8	HfO ₂ (CaO) 电解质	95
2.1.9	CeO ₂ 基电解质	100
2.1.10	Bi ₂ O ₃ 基电解质	101
2.1.11	β -Al ₂ O ₃ 和 β' -Al ₂ O ₃ 电解质	106
2.1.12	硅酸铝 (莫来石) 电解质	114
2.1.13	硅酸镁电解质	116
2.1.14	镁铝尖晶石电解质	116
2.1.15	磷酸钙电解质	117
2.2	硫离子导电固体电解质	117
2.3	氮化物电解质	121
2.4	氟离子导电固体电解质	122
2.5	氯、溴、碘离子导电固体电解质	131
2.6	银离子导体	132
2.7	碱金属离子导体	136
2.8	骨架结构	138
2.9	非晶态电解质	141

2.10	沸石	144
2.11	聚合物电解质	147
2.12	电显色材料	151
2.13	蒙脱石	156
2.14	质子 (H^+) 导体	157
2.14.1	低于 400℃ 工作的质子导体	158
2.14.2	500~1000℃ 质子导电的固体电解质	160
2.14.3	钙钛矿型材料产生质子导电的原因	164
2.15	电子-离子导体	175
	参考文献	182
3	固体电解质结构的研究方法	193
3.1	X 射线衍射法	195
3.2	中子衍射	196
3.3	拉曼散射法	200
3.4	红外光谱法	201
3.5	核磁共振法	202
3.6	电子顺磁共振法	204
3.7	穆斯堡尔谱法	206
3.8	俄歇法	208
3.9	其他方法和结构模型研究	209
	参考文献	210
4	固体电解质原电池及影响准确测量的制约因素	214
4.1	电动势法在测定热力学函数上的应用	214
4.2	固体电解质原电池的工作原理	217
4.3	参比电极	220
4.3.1	气体参比电极	220
4.3.2	共存相参比电极	222
4.4	电极引线	240
4.5	影响电动势值准确测量的制约因素	240
4.5.1	电子电导的影响	241

4.5.2	化学反应的影响	243
4.5.3	电极组分的平衡	248
4.5.4	温度梯度产生的热电势的影响	248
4.5.5	平行于金属-电解质界面的氧位梯度	251
4.5.6	由于氧通过固体电解质的迁移所产生的误差	252
4.5.7	电极和电解质界面的化学稳定性	254
4.5.8	电池电动势的测量	256
	参考文献	257
5	化合物热力学研究	259
5.1	单一氧化物热力学研究	264
5.2	复合氧化物热力学研究	274
5.3	非化学计量化合物热力学研究	294
5.4	非氧化物体系热力学研究	301
5.4.1	硫化物、硫酸盐的热力学研究	301
5.4.2	金属硅化物的热力学研究	306
5.4.3	用氟化物固体电解质研究非氧化物的热力学	307
	参考文献	314
6	合金体系热力学研究	317
6.1	二元合金的热力学研究	317
6.2	三元合金的热力学研究	333
6.3	金属间化合物的热力学研究	336
	参考文献	350
7	金属熔体中氧活度的研究	352
7.1	金属熔体中氧活度和氧溶解度的测定	352
7.2	金属熔体中元素原子之间的相互作用	361
7.3	含合金元素金属熔体中氧活度的研究	366
7.4	用氧浓差电池测定金属熔体中合金元素的活度	385
	参考文献	388
8	炉渣的热力学研究	390
8.1	炉渣结构	390
8.2	炉渣活度	397

8.3	炉渣组分的活度测定	398
	参考文献	410
9	固体电解质电池在动力学研究中的应用	411
9.1	扩散系数	411
9.2	固态和液态金属中氧的扩散研究	412
9.2.1	液态金属中氧的扩散研究	415
9.2.2	溶质对金属熔体扩散系数的影响	419
9.2.3	固态金属中氧扩散的测量	420
9.3	气-固相及气-液相反应的动力学研究	423
	参考文献	430
10	固体电解质氧传感器在冶金中的应用	431
10.1	在炼钢、炼铁中的应用	431
10.1.1	氧传感器的有关问题	432
10.1.2	在推定转炉吹炼终点和调质上的应用	442
10.1.3	在RH真空处理中的应用	450
10.1.4	在钢包和钢锭模中的应用	450
10.1.5	在不锈钢冶炼中的应用	451
10.1.6	在转炉熔钢、炉渣和气相氧位的测定上的应用	452
10.1.7	在钢液连铸中的应用	453
10.1.8	在高炉中的应用	453
10.1.9	在球墨铸铁中的应用	455
10.1.10	氧传感探头的消耗和长寿命氧传感器	455
10.2	在铜液中的应用	460
10.3	在其他金属中的应用	465
10.4	在气体测氧中的应用	465
10.4.1	气体氧传感器的电池形式	466
10.4.2	气体氧传感器的结构形式	468
10.4.3	燃烧过程控制	470
10.4.4	高炉内氧分压的测定	472
10.4.5	转炉内氧分压的测定	474
10.4.6	连铸中间包气氛的氧分压测定	475

10.4.7	在热处理等中的应用	478
10.4.8	在有色金属冶炼气相中的应用	480
	参考文献	481
11	成分传感器及其应用	487
11.1	成分传感器的分类	488
11.2	硅传感器	490
11.2.1	以 $\text{SiO}_2\text{-CaF}_2$ 为辅助电极的硅传感器	490
11.2.2	以 $\text{ZrO}_2 + \text{ZrSiO}_4$ 为辅助电极的硅传感器	494
11.2.3	三相固体电解质硅传感器	498
11.2.4	莫来石 (mullite) 固体电解质硅传感器	500
11.3	铬传感器	504
11.4	锰传感器	509
11.5	铝传感器	510
11.5.1	ZrO_2 基固体电解质铝传感器	511
11.5.2	莫来石固体电解质铝传感器	511
11.5.3	$\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 固体电解质铝传感器	514
11.6	钛传感器	518
11.7	稀土传感器	518
11.7.1	$\text{La-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 固体电解质的制备和性质	519
11.7.2	$\text{La-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 固体电解质稀土传感器	523
11.7.3	$\text{REF}_3 (\text{CaF}_2)$ 固体电解质的制备和性质	528
11.7.4	$\text{LaF}_3 (\text{CaF}_2)$ 固体电解质镧传感器	533
11.7.5	$\text{YF}_3 (\text{CaF}_2)$ 固体电解质钇传感器	541
11.8	碱金属、碱土金属传感器	543
11.9	铈传感器	548
11.10	非金属传感器	549
11.10.1	硫传感器	550
11.10.2	磷传感器	552
11.10.3	氮传感器	553
11.10.4	碳传感器	554
	参考文献	556

12	气体传感器	561
12.1	氢气和水蒸气传感器.....	561
12.1.1	氢传感器.....	562
12.1.2	水蒸气传感器.....	566
12.2	SO_x (SO_2 和 SO_3) 传感器.....	567
12.3	NO_x (NO 和 NO_2) 传感器.....	574
12.4	CO_2 传感器.....	579
12.5	含砷气体传感器及其他传感器.....	586
12.6	LaF_3 或 LaF_3 (掺杂) 固体电解质常温气体 传感器.....	588
	参考文献.....	589
13	固体电解质在其他方面的应用	594
13.1	固体电解质在氧泵和氢泵等中的应用.....	594
13.1.1	气体分离的原理.....	594
13.1.2	适应于气体分离的固体电解质.....	597
13.1.3	混合气体中氧的分离.....	598
13.1.4	混合气体中氢的分离.....	599
13.2	氧传感器在汽车尾气控制中的应用.....	603
13.3	固体氧化物燃料电池.....	607
13.3.1	燃料电池的工作原理.....	607
13.3.2	固体电解质.....	608
13.3.3	空气电极.....	610
13.3.4	燃料电极.....	611
13.3.5	相互连接材料.....	611
13.3.6	电压电流特性.....	612
13.4	微功率电池.....	614
13.5	高能量密度电池.....	615
13.6	在电化学器件中的应用.....	618
	参考文献.....	620
14	固体电解质和陶瓷制备的一般方法和电解质性能	624
14.1	直接合成法反应原理.....	624

14.2	固体电解质、陶瓷的制备方法	625
14.2.1	配料、制粉	626
14.2.2	成型	629
14.2.3	烧成	631
14.3	单晶的制备	637
14.3.1	提拉法	637
14.3.2	区域熔融法	638
14.3.3	从溶液或熔体中结晶	639
14.3.4	高温加热法	640
14.3.5	高温加压法	640
14.4	薄膜的制备	640
14.4.1	化学方法	641
14.4.2	物理方法	641
14.5	用插层反应制备新物质	641
14.6	烧成品的精加工	642
14.7	固体电解质的致密性	644
14.7.1	密度和气孔率	644
14.7.2	物理比渗透性	645
14.8	固体电解质的抗热震性	645
	参考文献	646
附 录		649
附录 1	元素周期表	649
附录 2	原子的电子能级	649
附录 3	离子的电子能级和电子层结构	650
附录 4	无机化合物的颜色和离子的电子层结构 等因素的关系	653
附录 5	元素的电负性	655
附录 6	离子半径	655
附录 7	键能	655
附录 8	常用的几种化学位	657
附录 9	C. H. P. Lupis 等人对铁液中元素之间相互	