

氧化锆氧传感器及其应用

张仲生

秦介珩

(中国原子能科学研究院)

(江苏省电分析仪器厂)

氧化锆氧传感器是采用氧化锆固体电解质组成的氧浓差电池来测氧的传感器。它是本世纪 60 年代才兴起的,属于固体离子学中一个重要应用方面。这类氧传感器已在国内外广泛用于工业炉窑优化燃烧,产生了显著的节能效果;广泛用于汽车尾气测量,明显地改善了城市环境污染;广泛用于钢液测氧,大大提高了优质钢的质量和产量;广泛用于惰性气体中测氧,其灵敏度和测氧范围非其它氧量计可比。本文从理论分析和实际应用两个方面阐述了上述问题。

一、氧化锆氧传感器的产生与发展

早在 1900 年 Nernst^[1] 就指出,在 650℃ 以上的高温条件下, $ZrO_2 \cdot CaO$ 具有氧离子导电性。1908 年,有人利用由 $ZrO_2 \cdot CaO$ 组成的氧浓差电池来作热力学研究^[2]。但是,直到 1943 年, Wagner^[3] 才从理论分析上提出它的空穴导电机理, 1951 年 Hund^[4] 等人用实验证实了它,从而使它由实用开始走向理论探讨阶段,引起了人们的重视。它的真正应用是从 20 世纪 60 年代开始的,其代表是 1961 年美国西屋电气公司两位科学家 Weissbart 和 Ruka^[5] 做出的第一个氧化锆氧传感器,并申请了专利。仪器一问世,就在工业炉窑烟气测氧中显示了传统测氧方法不可比拟的优越性。它不仅可以直接插烟道,而且测量快速准确。在能源日趋紧张的 60,70 年代,花样繁多的烟气氧探头问世了,有远见卓识的企业家争先恐后地生产了这类仪器。与此同时,随着微机技术的日趋成熟,工业炉窑的优化燃烧也将迅速在我国推广应用,这将有效地提高其燃烧效率,降低企业能耗。这一应用也有力地带动了氧离子固体电解质的理论研究,成为固体离子学中应用的先驱,为完善和发展固体离子学这门新兴学科起了推波助澜的作用。

人们的认识总是这样,一旦突破,就会迅速

地向别的应用领域扩展。60 年代,人们还为迅速判断镇静钢和半镇静钢这类优质钢的冶炼终点发愁,因为即使在当时属于最先进的中子活化法测定钢液中的微量氧也需要 5min。采用这类方法能达到这么快的分析速度,人们算是绞尽了脑汁。但对于分秒必争和迅速变化的炼钢业来说,还是只能作为炼钢中历史的参考数据,因它还不能正确及时地判断冶炼终点,因此这类优质钢的生产一直停留在低水平的阶段。60 年代末和 70 年代初,法国冶金研究院和冶金研究中心等相继将氧化锆氧传感器用于钢液测氧中取得了成功,它将测氧速度提高到 10s,利用它能及时地判断冶炼终点,从而使发达资本主义国家的镇静钢与半镇静钢这类优质钢产量提高了一个数量级。1974 年在联邦德国独素道夫城举行的国际钢铁会议上,把这一发明誉为当代钢铁冶金领域中三个重大发明之一^[6]。

氧化锆传感器的另一重要应用是测定汽车尾气。随着经济的繁荣,高大密集的城市建筑与日益增多的汽车给居民生活带来了很大的威胁——空气污染,特别是在当代医学界对癌病毫无办法的情况下,而汽车尾气中又含有致癌物质 NO_x ,人们对降低汽车尾气的污染就提到相当的高度。传统的二次燃烧法等并不理想。70 年代末 80 年代初,氧化锆传感器作为一个小巧的构件插入尾气管上就解决了这一问题,从而实现了电子喷油自控系统,将汽车排污量

降低了数倍。由于它与大汽车工业及亿万人的生活有关,因此每年均有数百篇专利问世。氧化锆传感器的声誉也进一步提高了。例如,日本固体电解质学会主席高桥武彦教授编辑的《固体电解质的应用》一书^[7]中就有一半论文是涉及氧化锆固体电解质电池方面的。

氧化锆传感器的主要应用可归纳为以下五个方面:

(1) 烟气测氧,主要用于发电厂、炼油厂、钢铁厂、化工厂、轻纺印染厂、食品加工厂、制药厂等企业。

(2) 汽车尾气测量,目前主要用于载人的小汽车和轿车等。

(3) 钢液定氧,主要用于钢铁公司和炼铜厂等冶炼企业。

(4) 惰性气体测氧,主要用于钢铁公司、空分厂、化肥厂和电子企业等。

(5) 物化研究,主要用于高温氧化还原反应中热力学和动力学参数测定。

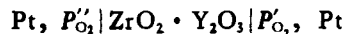
我国从1975年起也迅速开展了这一应用领域的研究工作。中国原子能科学研究院、北京钢铁学院和中国科学院上海硅酸盐研究所等单位均在不同应用方面取得了重要成果。其中中国原子能科学研究院研制成功了烟气测氧传感器和惰性气体测氧传感器,北京钢铁学院研制成功了钢液定氧传感器,均达到或接近国外水平,并在我国得到了推广应用。

二、氧化锆传感器的测氧原理与结构特点

氧化锆传感器的核心构件是氧化锆固体电解质,氧化锆固体电解质是由多元氧化物组成的。常用的这类电解质有 $(ZrO_2)_{0.90} \cdot (Y_2O_3)_{0.10}$ (m/0)(克分子百分数),它由二元氧化物组成,其中, ZrO_2 称为基体,占90m/0, Y_2O_3 称为稳定剂,占10m/0。 ZrO_2 在常温下是单斜晶体,在高温下它变成立方晶体(萤石型),但当它冷却后又变为单斜晶体,因此纯氧化锆的晶型是不稳定的。当在 ZrO_2 中掺入一定量的稳定剂

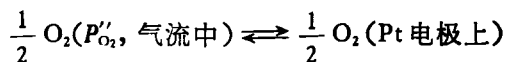
Y_2O_3 时,由于 Y^{3+} 置换了 Zr^{4+} 的位置,一方面在晶体中留下了氧离子空穴,另一方面由于晶体内部应力变化的原因,该晶体冷却后仍保留立方晶体,因此又称它为稳定氧化锆。据上分析,稳定氧化锆在高温下(650℃以上)是氧离子的良好导体。

典型的氧化锆传感器是



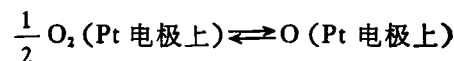
在上述电池中,Pt表示两个铂电极,它是涂敷在氧化锆电解质的两边,两种氧分压为 P'_{O_2} 和 P''_{O_2} 的气体分别通过电解质的两边。作为氧传感器,其中 P'_{O_2} 是参比气,例如通入空气(20.6% O_2), P''_{O_2} 是待测气,例如通入烟气。在高温下,由于氧化锆电解质是良好的氧离子导体,上述电池便是一个典型的氧浓差电池。在这种浓差电池中,电极反应过程可分为五步进行(在 P'_{O_2} 边半电池中):

第一步:



(吸附在Pt电极上)

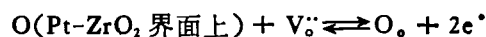
第二步:



第三步:



第四步:



第五步:



其中 $V_{O_2}^{\bullet\bullet}$ 为氧离子空穴, O_0 为晶格中的氧离子, e' 为电子空穴, e'' 为电子。同样在 P''_{O_2} 边半电池中发生与上述五步相反的电极过程。因此上述氧浓差电池的电极反应为

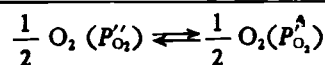
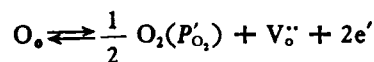
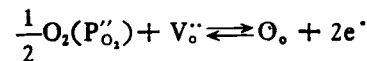


表 1 氧化锆传感器在几种主要应用中的主要参数*

测量对象	常用参比气	参比气氧含量	主要测量范围	对应电势范围 (mV)	常用电池温度 (°C)
烟 气	空 气	20.6%	1—20.6%	70—0	650—1200
汽车尾气	空 气	20.6%	10^{-2} — 10^{-14}	100—700	350—900
钢 液	Mo/MoO ₂	4.87×10^{-8} (1600°C)	10^{-8} — 10^{-11} [O]: 1000—50 ppm	141—383 (1600°C)	1400—1700
	Cr/Cr ₂ O ₃	7.76×10^{-13} (1600°C)	10^{-13} — 10^{-11} [O]: 1—100 ppm	-268—117 (1600°C)	1400—1700
惰性气体	空 气	20.6%	1—1000 ppm	270—110	750—800

* [O] 为钢液中溶解氧。

其池电势由能斯特方程给出:

$$E = \frac{RT}{4F} \ln \frac{P'_{O_2}}{P_{O_2}} \quad (1)$$

式中 R 为气体常数, T 为电池的热力学温度 (K), F 为法拉第常数。(1) 式是在理想状态下导出的, 必须具有四个条件: (1) 两边的气体均为理想气体; (2) 整个电池处于恒温恒压系统中; (3) 浓差电池是可逆的; (4) 电池中不存在任何附加电势。因此称(1)式为氧化锆传感器的理论方程。由(1)式可见, 由于参比气氧含量 P'_{O_2} 是已知的, 因此测得 E 值后即可求得待测气体氧含量 P_{O_2} 值。

表 1 列出了氧化锆传感器在四种典型应用中的常用参比气、测量范围与电势范围。

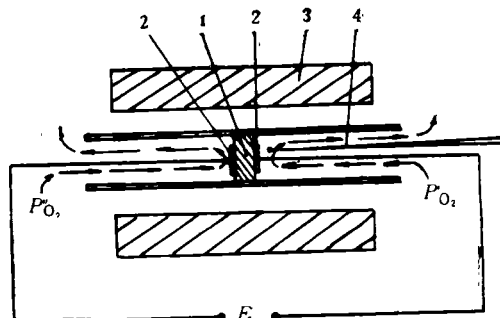


图 1 氧化锆传感器结构示意图

1—氧化锆固体电解质; 2—铂电极;
3—加热炉; 4—热电偶

氧化锆传感器的结构如图 1 所示。由图 1 可见, 氧化锆电解质将传感器分成两个室: 一边为参比室, 通入参比气; 另一边为测量室, 通入待测气。在电解质的两边分别涂制了两个电

极, 分别称为参比电极与测量电极, 其作用是参与电极反应并粘有或涂有铂引线, 引出池信号。在待测气体温度太低的条件下, 传感器还可带有加热炉, 以保证传感器正常的工作温度。根据是否设有加热炉传感器可分为自热式(不带加热炉)和它热式(带加热炉)两种, 其结构特点将在下一节中论述。

三、氧化锆传感器的应用现状及在我国的应用前景

氧化锆传感器已在国内外许多应用领域中推广使用, 并取得了显著的经济效益。下面介绍它在炉窑、汽车和冶金三方面的应用现状, 并着重介绍它在炉窑经济燃烧方面的情况。

1. 氧化锆传感器在炉窑经济燃烧中的应用

在炉窑中, 实现经济燃烧即控制最佳空燃比不仅能节约能源, 而且能减少大气污染。实现经济燃烧是靠烟气氧量作为主信号来自动调节最佳进气量的闭环控制过程, 因此氧化锆氧分析器是实现经济燃烧的关键仪器, 要求它准确可靠, 稳定耐用。在烟气中, 存在高温、多尘、多硫和多水气等恶劣条件。在我国, 以燃煤为主, 煤中含硫量又高, 条件更加恶劣。为了减小这些影响, 人们在电池参数的修正上、结构和材料上作了许多努力。从自控系统的需要来考虑, 最好将探头直接插入烟气中, 这样能使响应迅速和测量准确, 但由于空气在长探头中不能

良好地更新,会影响测量的准确性和探头寿命。于是人们又设计了完全抽出式探头和在长探头上加空气泵的结构,前者响应慢,后者复杂而麻烦。70年代末和80年代初,综合直插式和抽出式两者的优缺点,又出现了炉壁式探头和导流直插式探头。炉壁式探头是将烟气抽出,而氧化锆传感器安装在炉壁上,响应比抽出式迅速。导流直插式是将烟气导流到炉壁近处,利用短探头插入测量。二者是当前国外较盛行的两种探头。但对我国而言,由于炉窑以燃煤为主,煤中含硫量又高,将这两类探头用在我国电厂等企业,由于出现灰堵而使探头无法使用。为此,中国原子能科学研究院研究成功了双参数校准法,设计了无空气泵的长探头直插式结构^[4],解决了我国燃煤炉的测量问题。

综上所述,就其结构来分,当前烟气氧化锆探头可分为四类:(1)它热直插式;(2)自热直插式;(3)导流式;(4)炉壁式。分别以中国原子能科学研究院研制生产的ZO-11型氧化锆探头(它热自插式)、ZO-12B型氧化锆探头(自热直插式)、日本北晨电器公司生产的ZO-21型氧化锆探头(导流式)和英国塞沃麦克斯有限公司生产的700系列氧化锆探头(炉壁式)为例说明它们的结构区别及应用场所。图2至图5分别是它们的结构示意图,表2列出了它们的结构特点、主要性能与适用场所。由表2可见,它们均有独到之处,ZO-11和ZO-12B型国产探头既能用于燃油炉,也可用于燃煤炉,符合国情,但探头不能小型化;ZO-21型日本探头可以使探头小型化,但不能用于燃煤炉;英国700系列探头适合于测量高温烟气,但不能用于燃煤炉,并且结构复杂,价格昂贵,响应较慢。

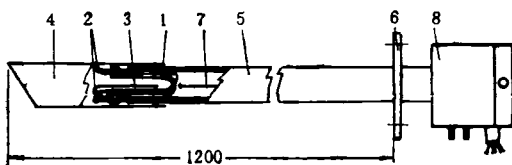


图2 国产 ZO-11 型氧化锆探头结构示意图
1—氧化锆管; 2—电极引出线; 3—校准气管;
4—过滤器保护罩; 5—探头外壳; 6—安装
法兰; 7—热电偶; 8—接线盒

在我国,炉窑总数近三十万台,进行经济燃烧还刚开始推广。无疑,广泛推广应用氧化锆烟气测氧技术将会取得显著的节能效果。

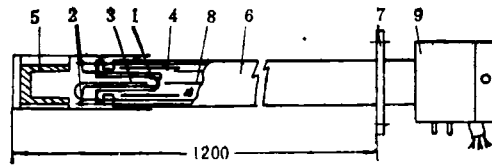


图3 国产 ZO-12B 型氧化锆探头结构示意图
1—氧化锆管; 2—电极引出线; 3—校准气
管; 4—加热炉; 5—过滤器; 6—探头外
壳; 7—安装法兰; 8—热电偶; 9—接线盒

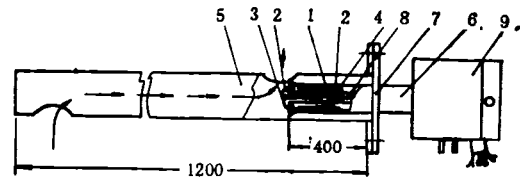


图4 日本 ZO-21 型氧化锆探头结构示意图
1—氧化锆管; 2—电极引出线; 3—校准气管;
4—加热炉; 5—导流管; 6—探头外壳; 7—
安装法兰; 8—热电偶; 9—接线盒

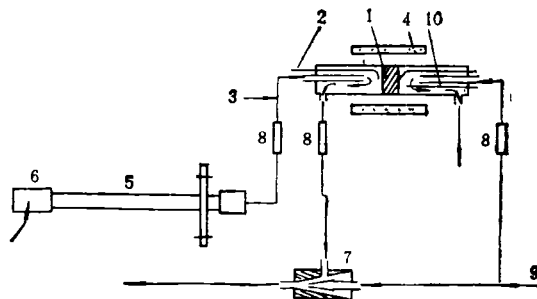


图5 英国 700 系列氧化锆探头结构示意图
1—氧化锆管; 2—电极引出线; 3—校准气
入口; 4—加热炉; 5—取样管; 6—过滤器;
7—空气喷射器; 8—火焰隔离器; 9—空气入
口; 10—热电偶

2. 氧化锆传感器在汽车尾气测量中的应用

在汽车尾气中含有 CO, HC 和 NO_x 等有害成分,当发动机空燃比在等当点附近时,达到了最佳的尾气自氧化还原条件,有害成分的含量最低,氧化锆传感器可以测量空燃比等当点,从而实现空燃比闭环控制。国外的载人汽车已

表 2 典型烟气氧化锆氧分析仪的探头结构特点、主要性能与适用场所

项目 \ 型号	国产 ZO-11 型	国产 ZO-12 B型	日本 ZO-21 型	英国 700 系列
探头类型	它热式	自热式	自热式	自热式
探头结构特点	直插式 (1.2m)	直插式 (1.2m)	导流直插式 (探头插入 0.4m, 导流管插入 1.2m)	取样抽气式 (取样管插入 1.2m, 传感器位于炉壁上)
准确性 (% O ₂)	±0.2	±0.2	±0.2	±0.1
重现性 (%)	±1	±1	±1	±1
响应时间 (s)	<5	<5	<5	5—30
测量范围 (%)	0—20.6	0—20.6	0—25	0—25
烟气温度范围 (°C)	700—900	<700	<700	<1800
主要适用炉型 (国内)	燃煤炉、燃油炉和燃气炉的中高温烟气	燃煤炉、燃油炉和燃气炉的中温和低温烟气	燃油炉和燃气炉的中温和低温烟气	燃气炉的烟气
主要适用场所 (国内)	电厂大型锅炉	电厂、炼油厂、具有小型工业炉的工厂	炼油厂	钢铁厂

实现了这种电子喷油技术,而不采用落后的雾化器喷油技术,大大降低了油耗与排污水平。

传感器安装在汽车尾气管上,工作条件是十分恶劣的。要求传感器必须能在 350°C 温度下正常工作。当汽车加速时,温度又高达 900°C,尾气温度变化可达 100°C/s 之大,又加之泥水的溅射,因此氧化锆管既要具有高抗热震性,又要具有 350°C 导通的性能。为了达到在等当点电势变化灵敏可靠,传感器还需要具有响应十分迅速的性能。目前,国外这类氧传感器的使用寿命已达到约 2×10^4 km。

一种氧化锆汽车传感器如图 6 所示^[9]。由图 6 可见,氧化锆浓差电池由带有肩形的氧化锆管和涂满管内外表面的电极组成,大面积的电极能降低池内阻。壳体下罩能让尾气进入氧化锆管外部,又能防止泥水溅入。此传感器内没有加热器,是靠尾气加热传感器,属于它热式氧化锆传感器。

我国车辆很多,还未采用闭环喷油技术,油耗高,污染严重。国内要采用这一先进技术,就

氧传感器而言,在现有国外技术的基础上,还必须解决含铅汽油对氧传感器产生的铅中毒现象。目前,我国这方面的研究工作已起步。

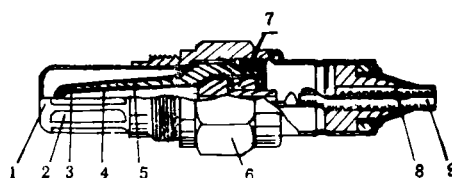


图 6 一种汽车氧化锆传感器

- 1—壳体下罩; 2—尾气进口; 3—外电极;
- 4—内电极; 5—氧化锆管; 6—金属壳体;
- 7—金属密封圈; 8—外电极引线; 9—内电极引线

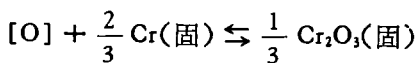
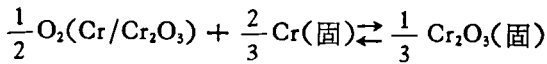
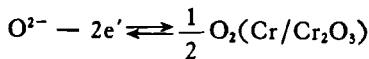
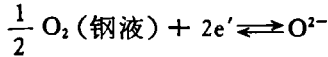
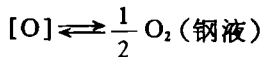
3. 氧化锆传感器在炼钢中的应用

近代炼钢过程中,氧的行为和作用是一个非常因素。由于钢中氧含量与钢中杂质及合金元素存在着热力学平衡关系,因此可以说,钢液中的供氧速度决定了炼钢生产率,而且钢锭和钢材中的大部分缺陷也直接、间接与钢中氧的作用有关。因此炼钢工作者对钢中氧的

出现特别关心,但是钢中氧的浓度很小,大致在20—1000ppm范围内波动,而气体氧分压更低,低到 10^{-15} ,因此给氧的监测带来了困难。再加之,作为冶炼终点测定,要求在数秒钟内显示结果,这些高要求是一般方法难以实现的。氧化锆传感器作成钢液定氧探头是当前最理想的测氧方法,它可以测定低达数ppm的钢液氧浓度,响应时间快到10s,探头可以直接插入钢液中,使用简便。

在钢液定氧探头中,常用两种浓差电池:一是 $\text{Cr} + \text{Cr}_2\text{O}_3$ 参比浓差电池,二是 $\text{Mo} + \text{MoO}_2$ 参比浓差电池。前者主要用于1—100ppm $[\text{O}]$ 的测量,后者主要用于100ppm $[\text{O}]$ 到数千ppm $[\text{O}]$ 的测量。

在 $\text{Cr} + \text{Cr}_2\text{O}_3$ 作参比的钢液定氧探头中,其浓差电池是
 $\text{Pt}, \text{Cr} + \text{Cr}_2\text{O}_3 | \text{ZrO}_2 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3 | [\text{O}], \text{Mo} (\text{或 Fe})$
 其电池反应式为



探头的理论方程为

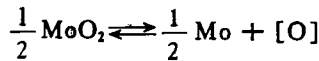
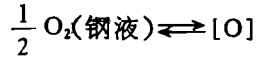
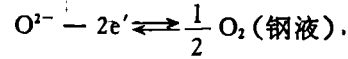
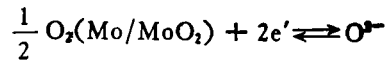
$$\lg a_{[\text{O}]} = 4.62 - \frac{13580 - 10.08E}{T}, \quad (2)$$

式中 $E(\text{mv})$ 为探头信号, $a_{[\text{O}]}$ 为钢液氧活度($\%[\text{O}]$), $[\text{O}]$ 为钢液中溶解氧, T 是钢液热力学温度(K)。由表1可见,在 1600°C 时, $\text{Cr}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ 的氧分压为 7.76×10^{-13} ,约等于23ppm $[\text{O}]$ 对应的氧分压。在这一浓度,探头为零电势,因此它适合于低钢氧浓度的测量。

在以 $\text{Mo} + \text{MoO}_2$ 作参比的探头中,其浓差电池是

$\text{Pt}, \text{Mo} + \text{MoO}_2 | \text{ZrO}_2 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3 | [\text{O}], \text{Mo} (\text{或 Fe})$

电池反应是



探头的理论方程为

$$\lg a_{[\text{O}]} = 3.88 - \frac{7725 - 10.08E}{T}. \quad (3)$$

由表1可见,该参比的氧分压为 4.87×10^{-8} (1600°C),对应于 $\sim 5700\text{ppm}[\text{O}]$ 的氧分压,因此它适合于测定高的钢氧浓度。

当前,钢氧探头结构主要有三种^[10]:塞式探头、管式探头和针式探头。图7是三种典型探头的结构示意图。由图7可见,探头的外电极引线不与氧化锆管连接,但一插入钢液,钢液将使它们连通。塞式探头使用较早,结构较简单,但由于氧化锆片难以严密地封接在石英管和石英管上 SiO_2 的分解对测量有影响等原因,又具有准确性较差的缺点,因此逐渐被淘汰。目前最盛行的是管式探头,它对氧化锆管的抗热震性要求很高,在这方面研究甚多,已经得到解决。针式探头小巧,成本低,响应快,但对生产工艺要求较高,对于大批量生产来说,是有前途的探头。由于定氧探头的推广使用和探头寿命的延长,大大推动了炼钢闭环控制的发展。利用这类探头还可以测定铜液和钠液等金

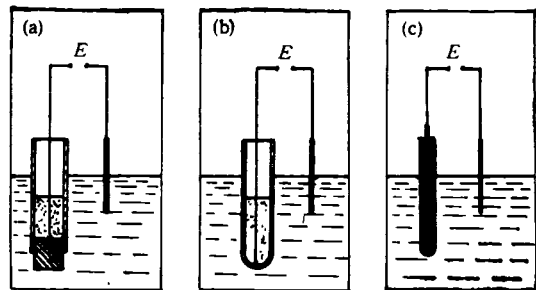


图7 三种典型钢氧探头的结构示意图
 (a) 塞式探头; (b) 管式探头; (c) 针式探头
 (下转第690页)

激光晶体无钪替代型钆镱石榴石在中国 科学院物理研究所研制成功

中国科学院物理研究所张乐溥研究员负责的研究小组承担的一项重大研究项目——激光晶体无钪替代型钆镱石榴石,已经圆满完成,并于1990年7月6日召开了鉴定会。与会专家认为,这项研究工作不仅超额完成了原订的计划和指标,而且实测的各种参数均优于80年代末国际公开发表的数据。

说起激光晶体,一般人们最熟悉的是掺钕的钇铝石榴石(简称 YAG: Nd³⁺)。除此之外,在80年代初,苏联与联邦德国的科学家共同合作,研制出一种新型的激光晶体:双掺钕(铬)的含钪替代型钆镱石榴石(简称 GSGG: Nd, Cr)。这种晶体的生长速率比 YAG 要快,整根晶体内没有核心,而且晶体中的 Cr³⁺ 在激光泵浦时吸收了能量,并转移给 Nd³⁺,因此激光效率高。当 GSGG 晶体问世后,国际上曾轰动一时,多年来这种晶体仍因其具有上述优点而独树一帜。但钪(Sc)是一稀有元素,高纯的 Sc₂O₃ 价格十分昂贵。科学家们设想,能否以其他价格低廉的元素代替钪,制成一种不含钪的替代型钆镱石榴石(简称无钪替代型 GGG),同时又具有与含钪替代型 GGG(即 GSGG)相类似的功能。这正是大家很感兴趣的事。在我国,无钪替代型 GGG 首先由中国科学院物理研究所张乐溥研究员负责的课题组研制成功。他们经过四年潜心研究,进行了细致的调查和分析,根据 Mg²⁺ 和 Zr⁴⁺ 的离子半径与 Sc³⁺ 的离子半径接近的特点,用一定

量的 Ca, Mg 和 Zr 替代 Sc, 研制出一种新型无钪替代型 GGG 激光晶体,其基质可以用如下的普遍的分子式表示: Gd_{3-x}Ca_xGa_{5-y-z}Mg_yZr_zO₁₂。早在1984年秋,该研究组曾在成都召开的激光晶体 YAG 会议上报告过此项研究工作,然而这五种氧化物成分的大单晶的生长是非常困难的。在张乐溥研究员的直接带领下,又经过四年努力,终于稳定地长出性能良好的均匀的大单晶。现在生长出的无钪 GGG 晶体的直径可达 20 mm, 长度可达 90—100 mm。用这种晶体做的激光器的激光棒,打出的激光光斑均匀。采用 φ6 × 60 mm 的小激光棒做成的激光器,其输出斜率为 3%。用它加工制成的水射流手术刀刀头,已在临床中使用,并得到满意的结果。尤其值得特别指出的是,该晶体经氙灯泵浦后,并不因紫外辐照的影响而产生色心。此外,用这种晶体能够做成板状激光器,以改变激光束的质量,提高亮度。

对国外有关此种晶体的各种报道进行计算机检索,结果表明,中国科学院物理研究所研制成功的这种晶体,其性能测试数据比国际上公开发表的无钪替代型 GGG 的数据还要先进;又经粗略估算,研制这种晶体时所花的原料费用仅为含钪 GGG 的十分之一。通过这项研究,对石榴石晶体结构中离子替代问题,以及稀土和过渡族离子对钕的能量转移问题,也进行了规律性的总结。

(刘立正)

(上接第 676 页)

属液中的氧活度。

随着我国炼钢工业的迅速发展,经过了十余年的研究与应用,上述钢氧探头已能生产,并在钢铁企业中发挥了显著的作用。

- [1] W. Nernst, *Z. Electrochem.*, **6**(1899—1900), 41.
- [2] F. Haber, *Z. Anorg. Chem.*, **57**(1908), 154.
- [3] C. Wagner, *Naturwissenschaften*, **31**(1943), 265.

- [4] F. Hund, *Z. Electro. Chem. Angew Physik Chem.*, **55**(1951), 363.
- [5] R.J. Ruka and J. Weissbart, *J. Electrochem. Soc.*, **109**(1962), 723.
- [6] H.T. Engell, *Stahl and Eisen*, **94**(1974), 1085.
- [7] T. Takahashi and A. Kozawa, *Applications of Solid Electrolytes*, JEC Press Inc. (1980), 2.
- [8] 张仲生等,中国专利, No.87208283, (1987).
- [9] T. Kita and T. Fujishiro, *U. S. Patent*, **4**, 141, 813, (1979).
- [10] 同[7], 161.