

冶金电化学

[德]W. A. Fischer · D. Janke 著

吴宣方 译

邱竹贤 王常珍 审校

东北工学院出版社

TF01

35

3

冶金电化学

[德]W.A.Fischer · D.Janke 著

吴宣方 译

邱竹贤 王常珍 审校

10444/03

东北工学院出版社



B 788799

内 容 简 介

本书为世界著名物理化学家，德国 W.A.Fischer 博士和 D.Janke 博士的一部名著。全书分引言、原电池中电势的形成、固体电解质性质、熔融电解质性质、氧化锆和氧化钇为基的固体氧化物电解质电池、其他固体电解质电池、固体卤化物电解质电池、熔融电解质电池等八章。书中包括 400 余张图和 100 余份数据表，还给出 1300 余篇原始文献。本书不仅可使读者了解和掌握现代冶金电化学的基础理论、工艺、实验方法以及发展前沿；又可作为固态和熔融态电解质的工具书使用。本书可作为高等院校电化学、冶金物理化学、陶瓷、黑色和有色冶炼等专业的教材和实践工作者、研究人员的参考书。

**Metallurgische
Elektrochemie**

W.A.Fischer · D.Janke 1975

Verlag Stahleisenm.b.H.Düsseldorf

Springer-Verlag Berlin · Heidelberg · New York

吴宣方 译

邱竹贤 王常珍 审校

责任编辑：朱玉瑗 赵天鸣

东北工学院出版社出版发行
(沈阳·南湖)

东北工学院印刷厂印刷
(辽新出许字 89084 号)

开本：850×1168 1/32 印张：18.875 字数：490 千字
1991 年 5 月第 1 版 1991 年 5 月第 1 次印刷
印数：1~1000 册

封面设计：唐敏智

责任校对：张生业

ISBN 7-81006-296-4/TF·13

定价：5.99 元

译 者 序

《冶金电化学》一书系著名德国冶金物理化学家、博士、教授 W. A. Fischer 和 D. Janke 所著。书中全面地反映了 20 年来冶金电化学领域的基础理论、实验方法、工业应用等方面的研究成果和发展趋势。著者不仅总结了自己及合作者几十年卓有成效的研究工作，而且吸收了世界上 1000 多种出版物中的有关资料和数据，并将其系统化、理论化。由于收入了 400 多张图和 100 多份数据表，还有 1300 多篇原始文献，所以本书又具有固态和熔融态电解质手册的作用。

本书理论与实际结合，系统性较强，由浅入深，从基础部分开始，循序渐进，便于阅读。对了解本学科发展状况和查阅文献也有事半功倍之效。

国际著名冶金物理化学家 O. Kubaschewski 对此书给予了很高的评价，认为“填补了物理化学书籍的空白。”出版以来，直至 90 年代的今天，仍得到世界上本领域工作者的珍重，广为引用和借鉴。

本书中译本在我国出版，将填补我国冶金电化学在固体电解质这一重要领域的空白，对固体电解质的理论和在冶金、材料等中的应用，采用先进的研究方法和测量方法，开展基础理论研究，创新冶金技术将起到一定的借鉴作用。

在翻译过程中得到多位同志的热忱帮助，其中有武振廷、李诗晋、郭东章、宋兰英等同志；编辑朱玉璵、赵天鸣两同志非常细致地进行了审校，做了大量工作，并在法定量、单位和符号上做了可能的修订，第一章末附有部分非 SI 单位与 SI 单位的换算关系；东北工学院出版社的领导和同志对此书的出版给予大力

支持和帮助，才使本书能够与读者见面，在此一并致谢！

由于本人水平有限，错误和疏漏在所难免，诚恳希望专家和读者指正。

吴宣方

1990年9月 于沈阳

序 言

当评价一部新问世的科学著作时，通常提出这样的问题：它填补空白了吗？或：发表新观点了吗？现在，这部著作无疑是填补了物理化学文献的空白，虽然开头的基础部分与其它著作在内容上相互重叠，但在叙述方式上具有其特点。

这位前辈著者在用电化学方法控制液态金属氧浓度的领域有多年的实验室和实践经验，这对本书是很有利的。我回忆起，Fischer 教授 50 年代初就强调地指出了这种分析方法用于炼钢过程的可能性。之后，以他为首开展了氧探头的发展工作。从研究稳定的离子导电氧化物用于测定合金和氧化物体系的化学活度（例如，通过 Kiukkola 和 Wagner，在 1957 年）发展到氧探头，他们做出了显著贡献。今天，我们已经有了探头，用以测定几乎全部工业上重要的金属的氧活度。

很明显，在本著作中，前辈著者的经验和后辈著者的热忱得到了结合，因而成了一部真正的专著。以前感到专著有优越性，因为它能使科学技术工作者得以查阅与其专业范围有关的文献；今天又感到，专著包括评论性表式数据汇编同样有必要性，因为假如富有牺牲精神的著者们，不对大量的观测结果进行去粗取精，并使之成为便利应用的形式，那么，专家们也和其他人一样，要在繁杂重复的、内容上常常平庸的浩瀚出版物中寻找方向，事倍而功半。

鉴于物理化学领域的优秀著作甚至也存在缺点，有些编者试图借助多人著书来克服，但由于其本身必然带来的不同一性，所以这种方法只能被评价为应急措施。可能的最好的专著是由两位著者撰写。根据我的经验，在每部书中都有某著者感兴趣的一些章（这当然由他写），但另外还有一些章，著者只是为了书的完

整，才踌躇而写的，因此这些章就削弱了。当有两位著者时，克服了上述弱点，而又不失其一致性。

在我写一部已照顾到出版者利益的书时，抱定的原则之一是以列表的形式引入尽可能多的材料。虽然这是很艰辛的，甚至有枯燥的隐情，但读者的数目却大为增加了。这部书的著者和我同样地坚持了这个有益的原则。坦率地说，这种考虑带有商业的性质。书中包括大量的数据表，有氧化物、复合氧化物、卤化物、金属溶液的导电、扩散和热力学性质等等，对很多读者是非常有用的，对只是粗通德语的人当然也是很方便的。

著者对本书适用范围的广泛性是充满信心的。的确是这样，凡是在工作中以任何形式接触到较高温度或高温电化学问题的人，都应该各备一册，特别是必须同金属精炼或金属-渣反应打交道的实验热化学工作者，以及实践冶金工作者，需要查索物理化学数据的高温陶瓷工作者。很多固体物理工作者，也能从本书吸取有益的知识。需要反反复复读的书是不常有的，但一部数据手册却要一再应用。

O. Kubaschewski

1975年4月 于 Aachen

前 言

本书内容包括固态和熔融态电解质的物理化学性质，并进而讨论这种物质在高温原电池、工业技术和科学研究中应用的可能性。现代电化学领域的最新发展（这是从冶金角度来说的），令人十分向往能把显著增长的文献整理概括为书的形式。鉴于此，著者尽力于将主要来自 15 年间的 1000 多种出版物和自己研究工作的成果一起加工成为完整的著述。

这部书适用于在研究和实践岗位上的冶金工作者、陶瓷工作者和玻璃工艺工作者，以及希望深入了解高温电化学发展状况的固体化学工作者。期望在金属制备和金属精炼中应用新的测量方法和生产方法的工艺流程工作者，也能同样感兴趣。特别是，物理化学工作者将发现，在较高温度下物质转变的大量热化学参数已用电化学方法测得。由于书中收入了 400 多张插图和 100 多份数据表，所以本书具有数据汇集和工具书的特征。

本书编者是 Düsseldorf 钢铁研究有限公司的 Max-Planck 研究院院长、教授、哲学博士、名誉工学博士、名誉矿冶博士 W. Oelsen (已故) 及其继任者，教授、博士 H. J. Engell，感谢他们对本书的热情支持。此外，我们还感谢对各章进行评审的诸位先生：教授、工学博士 M. G. Froberg (柏林工业大学)，教授、哲学博士、名誉博士 O. Kubaschewski (Aachen 高等工业学校)，教授、自然科学博士 H. Rickert (Dortmund 大学)，教授、博士 H. Schmalzried (Clausthal 工业大学) 和教授、博士、名誉博士 H. Winterhager (Aa-

chen 高等工业学校) 以及形成草稿中提出建议的工学博士 U. Kalla 先生 (在 Düsseldorf 的德国钢铁冶金工作者协会)。非常感谢出版社的细致工作, 使此书得以出版。

W.A.Fischer · D.Janke

1975 年 4 月于 Düsseldorf

目 录

第一章 导 言

参考书目	(3)
文 献	(6)
常用符号	(8)

第二章 原电池中电势的形成

2.1 原电池中电势差	(11)
2.2 电动势的测定	(12)
2.3 热力学基础	(13)
2.4 原电池中电流的通过	(16)

第三章 固态电解质的性质

3.1 缺陷和缺陷类型	(18)
3.1.1 化学计量组成的二元化合物	(20)
3.1.2 非化学计量组成的二元化合物	(22)
3.1.3 三元混合相和化合物	(26)
3.1.3.1 掺杂外来阳离子的二元化合物	(26)
3.1.3.2 尖晶石型三元化合物	(31)
3.2 缺陷和能带模型	(33)
3.3 固体离子导电化合物中物质和电荷迁移	(36)
3.3.1 概 论	(36)
3.3.2 电导率及其与温度的关系	(40)
3.3.3 离子电导率, 电子电导率和电解迁移	(42)
3.3.3.1 电导率与气相氧分压关系的测量	(45)

3.3.3.2	离子和电子分电导率	(47)
3.3.3.3	阳离子和阴离子的迁移数	(49)
3.3.3.4	极化现象	(50)
3.3.3.5	库仑滴定法	(51)
3.3.4	离子自扩散	(52)
3.3.5	热电学	(56)
3.4	固体电解质电池的 <i>EMK</i> 测量	(62)
3.5	离子导电的氧化物	(68)
3.5.1	纯氧化物	(68)
3.5.1.1	氧化锆和氧化钍	(69)
3.5.1.2	碱土金属氧化物	(79)
3.5.1.3	氧化铝、氧化钇和稀土金属氧化物	(88)
3.5.2	混合氧化物和氧化物化合物	(96)
3.5.2.1	以 ZrO_2 和 ThO_2 为基的混合氧化物	(96)
3.5.2.2	掺杂的氧化镁和氧化钙	(122)
3.5.2.3	硅酸铝	(123)
3.5.2.4	硅酸镁	(127)
3.5.2.5	镁-铝尖晶石	(130)
3.5.2.6	铝酸钠	(132)
3.5.2.7	磷酸钙	(136)
3.6	离子导电的卤化物	(139)
3.6.1	碱金属卤化物	(139)
3.6.2	卤化银	(145)
3.6.3	碱土金属卤化物	(150)
文 献	(156)

第四章 熔融态电解质的性质

4.1	熔融氧化物	(178)
4.1.1	硅酸盐熔体	(184)

4.1.1.1	碱金属硅酸盐熔体	(185)
4.1.1.2	碱土金属硅酸盐熔体	(187)
4.1.1.3	硅酸铅熔体	(190)
4.1.1.4	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 熔体	(192)
4.1.1.5	$\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 熔体	(192)
4.1.1.6	含有铁和锰氧化物的硅酸盐熔体	(195)
4.1.2	磷酸盐熔体	(206)
4.1.3	铝酸盐熔体	(208)
4.1.4	$\text{FeO}_n\text{-CaO}$ 熔体	(209)
4.2	卤化物熔体	(211)
4.2.1	碱金属卤化物熔体	(211)
4.2.2	碱土金属卤化物熔体	(215)
4.2.3	熔融卤化物和氧化物的混合物	(216)
4.2.3.1	铝电解的熔融电解质	(216)
4.2.3.2	特殊钢重熔的电渣	(217)
	文 献	(221)

第五章 氟化锶和氟化钡为基的固体氟化物电解质电池

5.1	用于金属熔体测量的氧固体电解质电池的发展	(227)
5.2	固体电解质氧电池在基础研究中的应用	(232)
5.2.1	纯金属熔体中氧活度的测量	(232)
5.2.2	在金属合金熔体中氧活度的测量	(240)
5.2.3	在金属熔体中金属组元活度的测定	(249)
5.2.4	在金属熔体中氧的饱和和溶解度	(253)
5.2.5	固态和液态金属中氧的扩散	(255)
5.2.5.1	熔融金属中氧扩散的测量	(260)
5.2.5.2	在固体金属中氧扩散的测量	(264)
5.2.6	金属熔体脱氧时溶解氧部分的测量	(266)

5.2.7	金属熔体的电解脱氧	(272)
5.2.8	氧化物熔体中氧势的测量	(278)
5.2.9	氧化物和混合氧化物生成压的测量	(283)
5.2.9.1	纯金属氧化物	(287)
5.2.9.2	二元的混合氧化物	(322)
5.2.9.3	三元的复合氧化物	(323)
5.2.10	非氧化物的化合物生成自由焓的测量	(332)
5.2.11	固态金属合金中金属组分活度的测量	(338)
5.2.12	在固态金属中氧溶解度的测量	(345)
5.2.13	气相中氧分压的测定	(347)
5.2.13.1	用于测量气体中氧分压的电池类型	(348)
5.2.13.2	真空中和惰性气体与氧的混合物中氧分压的测量	(350)
5.2.13.3	由反应气体平衡测量氧势	(352)
5.2.13.4	库仑法定气体中氧量	(357)
5.2.13.5	以气体-固体电解质电池测量温度	(358)
5.2.14	多相反应体系氧势的测量	(359)
5.2.14.1	在金属熔体-气体体系中的氧势	(359)
5.2.14.2	在固-气体体系中的氧势	(363)
5.3	氧-固体电解质电池在工业技术中应用的可能性	(367)
5.3.1	应用于金属熔体中的电池	(367)
5.3.1.1	钢水中氧活度的电化学测定	(367)
5.3.1.2	铜熔体中氧活度的电化学测定	(377)
5.3.1.3	钠熔体中氧含量的电化学测定	(378)
5.3.2	用于气体中的电池	(380)
5.3.2.1	用于测量和调节气体中氧势的电池	(380)
5.3.2.2	产生和贮存电能的电池	(384)
5.4	固体电解质电池的 <i>EMK</i> 测量误差的原因	(393)

5.4.1	氧化物电解质的电子导电性	(393)
5.4.2	氧化物电解质的孔隙度	(401)
5.4.3	电化学的氧渗透	(402)
5.4.3.1	原理	(402)
5.4.3.2	结果	(410)
5.4.4	氧化物电解质与电极之间界面上的反应	(416)
5.4.4.1	固体反应	(416)
5.4.4.2	金属熔体中气体的分离	(421)
5.4.4.3	在气体/贵金属/氧化物电解质三相界面上的 反应	(423)
5.4.5	温度影响	(426)
5.4.5.1	温度测量误差	(426)
5.4.5.2	热电动势	(427)
	文献	(430)

第六章 其它固体电解质的电池

6.1	用作原电池固体电解质的纯的和掺杂的氧化物	(460)
6.1.1	碱土金属氧化物	(460)
6.1.2	氧化铝	(465)
6.1.3	Sc_2O_3 , Y_2O_3 和稀土金属氧化物	(467)
6.2	用作固体电解质的混合氧化物和氧化物化合物	(469)
6.2.1	以 CeO_2 , HfO_2 和 La_2O_3 为基的混合氧化物	(469)
6.2.2	硅酸铝	(470)
6.2.3	硅酸镁	(473)
6.2.4	镁-铝尖晶石	(475)
6.2.5	磷酸钙	(476)

6.2.5.1	氧化钙和磷酸四钙混合物的电解质	(476)
6.2.5.2	磷酸三钙 $3\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$	(479)
6.2.6	钒酸钙	(481)
6.3	固态玻璃电解质	(481)
6.4	固体硫化物电解质	(490)
6.5	固体氮化物电解质	(497)
	文 献	(500)

第七章 固体卤化物电解质电池

7.1	卤化物电解质原电池的基础研究	(508)
7.2	热力学参数的测定	(509)
7.2.1	重金属卤化物为固体电解质的电池	(509)
7.2.2	碱土金属卤化物固体电解质电池	(515)
7.2.2.1	金属氟化物的生成自由焓	(516)
7.2.2.2	二元金属合金的热力学性能	(519)
7.2.2.3	硅酸盐、钛酸盐和铝酸盐的生成自由焓	(523)
7.3	在固体卤化物电解质电池上的库仑滴定	(528)
7.4	动力学研究	(530)
7.4.1	金属硫化物的硫蒸发	(530)
7.4.2	金属硫化物的生成反应	(535)
7.4.3	固体金属中的扩散	(535)
7.5	供电电池	(537)
	文 献	(538)

第八章 熔融电解质电池

8.1	基础研究中的熔融电解质电池	(544)
8.1.1	氯化物熔体电解质	(544)
8.1.1.1	生成电池示例	(550)
8.1.1.2	浓差电池示例	(558)

8.1.2	含硫化物、碳化物和磷化物的熔融电解质	(562)
8.1.3	熔融卤化物的电解质	(567)
8.2	熔融电解质电池在工业技术中的应用	(572)
8.2.1	熔盐电解法制取和精炼轻金属	(572)
8.2.1.1	铝	(572)
8.2.1.2	镁和铍	(574)
8.2.1.3	稀土金属(钷族金属)	(575)
8.2.2	熔盐电解法精炼重金属	(575)
	文献	(578)

第一章 导 言

固态的和熔融态的、在高温下电解导电的物质，在现代，从科学技术的观点看来，具有很重要的意义。特别是专业文献范围的显著扩大，表明了这一点。不仅有高温电解质的研究，电化学方法在基础研究中的应用，而且也有工业用高温电池的试验研究。从其中出现的问题的性质来看，一般是属于物理化学和材料学方面的，可是由于电解质是在高温下使用的，所以主要将其划入冶金领域内。比如，下列各种电解质体系的应用温度范围分别为：

1. 固体氧化物、玻璃、硫化物、氮化物
800~1000℃
2. 熔融氧化物
1000~1600℃
3. 熔融卤化物
600~1000℃
4. 固体卤化物
室温~600℃

在本专著中对固态和熔融态电解质进行特殊的讨论，是很必要的，这是由于电解质存在不同的结构和迁移过程以及多样化的电池设计。固体电解质中，特别重要的是氧离子导电的氧化物，此高温稳定的电解质在近 10 年得到了迅猛的发展。

最初对固体电解质的认识 and 兴趣是由 P. Jablochhoff⁽¹⁾ 和 W. Nernst⁽²⁾ 在研究发展电气照明设备的早期工作中 (1877~1897 年) 以及 F. Haber⁽³⁾ 在高温燃料电池的研究 (1905