

[文章编号] 1004- 0609(2000)06- 0877- 05

应用钠 β 氧化铝测量 Na-Pb 合金的热力学性质^①

孙成文, 陈 深, 杨芝洲

(中国科学院 上海硅酸盐研究所, 上海 200050)

[摘 要] 应用 $\text{Na}|\text{Na}^+ - \beta\text{-Al}_2\text{O}_3|\text{Na}_x\text{Pb}_{1-x}$ 固体电解质电池测定了 42 个 $\text{Na}/\text{Na}_x\text{Pb}_{1-x}$ ($x = 0.043 \sim 0.9878$) 电池在 508~ 648 K 的电动势。计算了钠/高铅钠合金(液, $x = 0.043 \sim 0.6$) 电池电动势及其温度系数, 钠在合金中的活度系数、偏摩尔熵 $\bar{S}(\text{Na})$ 、偏摩尔焓 $\bar{H}(\text{Na})$ 和 $x(\text{Na})$ 的关系。热力学函数对钠摩尔分数的线性关系, 相应于在钠-铅相图中的富铅相界、共晶体 NaPb_4 , $\text{NaPb}-\text{NaPb}_3$ 和化合物 NaPb 组分处产生的偏折, 表征液态钠铅合金存在着类似于固相结构的化学络合物。根据电池电动势对组分和温度的关系, 测量了合金的熔化温度及 NaPb_4 , $\text{NaPb}-\text{NaPb}_3$, $\text{NaPb}-\text{Na}_9\text{Pb}_4$ 的共晶温度。

[关键词] 钠 β 氧化铝; 固体电解质; 钠铅合金; 热力学函数

[中图分类号] O 646.23

[文献标识码] A

钠铅合金热力学^[1~3]及其相图^[4,5]很早已有报导, 近年来人们利用钠 β 氧化铝固体电解质的钠离子导电性好、电子电导可忽略^[6,7]、能精确配制各种钠合金^[8,9]的特性, 重点研究了液态钠铅合金热力学性质^[10~12], 认为液态合金存在 Na_4Pb , NaPb , NaPb_4 三种化学络合物^[11], 但各文献测得的热力学数据存在差异。本文作者应用钠 β 氧化铝, 通过库仑滴定法制备不同钠铅合金, 从钠/钠铅电池电动势测量, 探讨了液态合金的热力学数值与组分的定量关系以及随结构变化的特性。

1 实验方法

采用 DM-308 玻璃和掺杂 MgO 的钠 β 氧化铝管 ($d 10 \text{ mm} \times 35 \text{ mm}$) 封接结构的固体电解质电池 (见图 1): $\text{Mo}, \text{Na}|\text{Na}^+ - \beta\text{-Al}_2\text{O}_3|\text{Pb}, \text{Mo}$ 。

管内装 Pb (纯度 99.99%), 管外真空注入经钠 β 氧化铝电解提纯^[9]的金属钠(纯度 99.9%), 电池真空度 $< 10^{-2} \text{ Pa}$, 电极由 Mo 丝引出。制备了装 Pb 量为 0.24~ 1.8 g 的 6 个 $\text{Na}-\text{Pb}$ 电池, 置于坩埚电炉砂浴(控温 $\pm 0.5 \text{ }^\circ\text{C}$)内, 加热至 360~ 375 $^\circ\text{C}$, 应用 YJAV-1 型标准稳流稳压源作恒电流(4~ 400 mA, 0.02% 准确度)计时放电, 电流经 0.1% 级标准电阻及英国 Solartron 7151 型数字电压表校核。

电池的阳极(钠电极)反应:



电池的阴极(铅电极)反应:

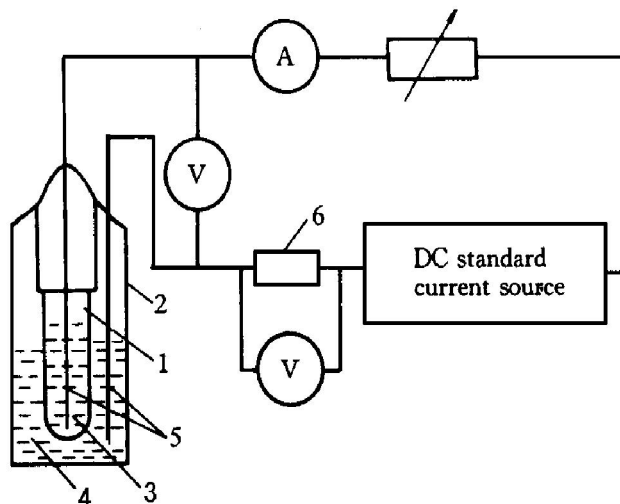
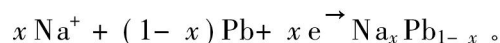


图 1 实验电池及测量线路

Fig. 1 Experimental cell and measuring circuit

- 1— $\text{Na}^+ - \beta\text{-Al}_2\text{O}_3$; 2—DM-308 glass;
- 3— Pb or $\text{Na}_x\text{Pb}_{1-x}$; 4— Na ;
- 5— Mo wire; 6—Standard resistance



合成 42 个 $\text{Na}_x\text{Pb}_{1-x}$ (钠的摩尔分数 $x(\text{Na}) = 0.04333 \sim 0.9878$) 组分。电池在 360 $^\circ\text{C}$ 以上加热 10h, 使熔体平衡。电动势用 UJ-21 型(灵敏度 1 μV)、UJ-51 型(灵敏度 0.1 μV) 电位差计测量。

2 实验结果和讨论

2.1 $\text{Na}/\text{Na}_x\text{Pb}_{1-x}$ (液) 电池电动势 E 和电池温度系数 dE/dT

同一结构组分在一定温度范围, 类似钠/钠汞电池^[13,14], E 与温度 T 有线性关系:

① [收稿日期] 1999- 12- 21; [修订日期] 2000- 05- 08

[作者简介] 孙成文(1937-), 男, 高级工程师。

$$E = A + BT \quad (1)$$

式中 B 为电池电动势温度系数 dE/dT 。表 1 列出各个液态钠铅合金对钠的电动势计算式。钠的偏摩尔熵 $\bar{S}(\text{Na})$ 为

$$\bar{S}(\text{Na}) = nF(dE/dT) \quad (2)$$

式中 F 为法拉第常数, n 为电池钠离子电荷转移数 ($n=1$)。

液态合金类似于固相结构变化, 在一定组分范围, 表 1 列出的 dE/dT 与 $x(\text{Na})$ 有线性关系:

$$dE/dT = (0.241\ 03 - 1.921\ 4x(\text{Na})) 10^{-3}, \quad (0.043\ 33 < x(\text{Na}) \leq 0.086) \quad (3)$$

$$dE/dT = (0.148\ 89 - 0.849\ 13x(\text{Na})) 10^{-3}, \quad (0.086 \leq x(\text{Na}) \leq 0.20) \quad (4)$$

$$dE/dT = (0.057\ 191 - 0.383\ 81x(\text{Na})) 10^{-3}, \quad (0.20 \leq x(\text{Na}) \leq 0.40) \quad (5)$$

$$dE/dT = (10.059 - 25.488x(\text{Na})) 10^{-3}, \quad (0.40 \leq x(\text{Na}) \leq 0.48) \quad (6)$$

$$dE/dT = (-55.307 + 110.32x(\text{Na})) 10^{-3}, \quad (0.48 \leq x(\text{Na}) \leq 0.52) \quad (7)$$

$$dE/dT = (62.429 - 115.91x(\text{Na})) 10^{-3}, \quad (0.52 \leq x(\text{Na}) \leq 0.54) \quad (8)$$

它们分别对应于 $\text{Na}-\text{Pb}$ 相图液相线以下各个相区: 1) Pb -富 Pb 相(液); 2) 富 Pb 相(液)- NaPb_4 (富 Pb

相- NaPb_3 共晶体); 3) NaPb_4 ($\text{NaPb}_3 + \text{NaPb}$) 共晶体; 4) 共晶体($\text{NaPb}_3 + \text{NaPb}$)- NaPb ; 5) NaPb 化合物均相区^[4] ($x(\text{Na})$ 约 0.48~0.50)。在区间内, dE/dT 只有数量上的线性变化。线性的转折(焓变)产生于各相区的相界处, 焓的变化反映了液态合金存在 NaPb_4 , NaPb_3 , NaPb 化学络合物的可能性。 $x(\text{Na}) = 0.5(\text{NaPb})$ 附近, 有一个很大的正、负温度系数的突变, 类似一个峰值, 尚未见有关测量 (> 645 K) 报导^[11]。临近于液相线温度的液态合金, 更能反映熔体结构与固体的相似性。

在一定浓度范围, E 和 $x(\text{Na})$ 也有线性关系, 经线性回归计算, 643.15 K 时的液态电池值为

$$E(643.15\ \text{K}) = 0.585\ 99 - 1.303\ 7x(\text{Na}), \quad (x(\text{Na}) = 0.043\ 33 - 0.085\ 7, \quad \text{线性相关系数 } r = 0.999) \quad (9)$$

$$E(643.15\ \text{K}) = 0.530\ 60 - 0.657\ 06x(\text{Na}), \quad (x(\text{Na}) = 0.085\ 7 - 0.631\ 9, \quad r = 0.997) \quad (10)$$

在富铅组分 ($x(\text{Na}) \approx 0.09$) 附近有明显线性转折, 为和文献[12, 15] 的高温测量值比, 应用由表 1 的数据求出的 dE/dT 值外推计算电池电动势。 E 在 683.2 K 和 700 K 时的计算式分别为

表 1 Na/Na_xPb_{1-x}(液态) 电池电动势 E

Table 1 EMF of Na/Na_xPb_{1-x}(liquid) cell

Cell No.	$x(\text{Na})$	Temperature range T/K	$E_A / 10^{-3}\ \text{V}$	$E_B / 10^{-5}\ \text{V}$	Cell No.	$x(\text{Na})$	Temperature range T/K	$E_A / 10^{-3}\ \text{V}$	$E_B / 10^{-5}\ \text{V}$
8	0.043 33	607~ 636	428.46	15.844	4	0.513 9	639~ 646	- 932.98	172.86
8	0.051 60	618~ 639	426.69	14.216	4	0.521 8	638~ 647	- 1099.95	198.69
8	0.067 76	605~ 637	426.95	10.781	4	0.526 9	634~ 637	- 659.88	132.02
8	0.075 66	603~ 637	425.57	9.751 5	4	0.539 4	623~ 638	225.02	- 7.662 6
8	0.091 10	598~ 637	424.78	6.624 7	4	0.551 4	621~ 643	207.16	- 6.165 3
8	0.120 7	603~ 640	413.18	5.694 7	4	0.562 8	618~ 642	209.70	- 7.779 1
8	0.141 8	595~ 640	419.62	2.421 4	4	0.573 9	606~ 635	204.29	- 8.083 7
8	0.187 7	585~ 638	412.87	- 1.148 3	4	0.584 5	603~ 637	196.95	- 7.925 8
8	0.246 4	595~ 637	392.47	- 3.612 8	4	0.594 7	617~ 637	187.89	- 7.479 0
8	0.273 0	606~ 634	386.96	- 4.768 1	4	0.604 5	611~ 632	422.64	- 45.464
8	0.298 1	587~ 636	375.08	- 5.938 1	4	0.614 0	628~ 639	403.45	- 42.522
5	0.321 7	604~ 634	317.17	- 7.096 6	4	0.623 1	634~ 647	456.85	- 50.996
8	0.344 1	596~ 636	358.70	- 7.875 1	4	0.631 9	639~ 647	496.35	- 57.225
5	0.365 2	603~ 630	348.39	- 7.898 0	9	0.880 6	634~ 654	- 327.62	53.983
8	0.385 2	602~ 637	339.11	- 8.888 6	10	0.900 1	632~ 648	- 14.159	4.420 5
10	0.402 0	627~ 633	284.48	- 1.429 0	10	0.916 8	620~ 643	- 7.097 2	2.478 7
4	0.404 2	622~ 632	311.41	- 8.046 5	10	0.922 8	613~ 642	- 3.434 7	1.650 7
4	0.422 2	624~ 633	949.22	- 110.33	10	0.931 1	598~ 642	- 4.914 9	1.709 3
4	0.439 4	626~ 635	1033.28	- 124.27	1	0.969 7	585~ 621	- 18.480	3.706 5
4	0.471 3	639~ 640	1375.23	- 178.70	6	0.980 8	524~ 580	0.190 11	0.244 94
8	0.486 1	629~ 638	1350.26	- 175.92	1	0.987 8	610~ 632	- 1.052 5	0.343 89

$$E(683.2\text{ K}) = 0.59565 - 1.3807x(\text{Na}),$$

$$(x(\text{Na}) = 0.04333 \sim 0.0830,$$

$$\gamma = 0.999) \quad (11)$$

$$E(683.2\text{ K}) = 0.53762 - 0.68121x(\text{Na}),$$

$$(x(\text{Na}) = 0.0830 \sim 0.6319,$$

$$\gamma = 0.999) \quad (12)$$

$$E(700\text{ K}) = 0.59969 - 1.4129x(\text{Na}),$$

$$(x(\text{Na}) = 0.04333 \sim 0.092,$$

$$\gamma = 0.999) \quad (13)$$

$$E(700\text{ K}) = 0.52975 - 0.65338x(\text{Na}),$$

$$(x(\text{Na}) = 0.092 \sim 0.3852,$$

$$\gamma = 0.999) \quad (14)$$

Na_xPb_{1-x} 附近组分 ($x(\text{Na}) = 0.42 \sim 0.53$) 的外推 E 值没有列入计算式中, 因液态合金中的化学络合物随温度升高而逐渐离解, 使 dE/dT 值变化, 导致 E 外推值偏离于实际值。式(12)也可适用至 $x(\text{Na}) = 0.6$ 的计算。计算值和文献值^[12, 15](表 2) 的偏差小于 2%。类此, 也能推导出其它不同温度下的液态电池的电动势。

真空密封电池中的高钠 ($x(\text{Na}) > 0.7$) 浓度液态合金, 钠易于在实验温度下从熔体表面蒸发, 使熔体偏离配制组分, 影响测量的稳定性, 电动势也略高于文献值, 不能精确得出 E 与 dE/dT , $x(\text{Na})$ 的定量关系式。

2.2 Na 在 Na_xPb_{1-x} 中的活度系数 $\gamma(\text{Na})$, 偏摩尔熵 $\bar{S}(\text{Na})$ 和偏摩尔焓 $\bar{H}(\text{Na})$

从热力学关系式:

$$\bar{G}(\text{Na}) = -nEF \quad (15)$$

$$\bar{G}(\text{Na}) = RT \ln a(\text{Na}) \quad (16)$$

$$a(\text{Na}) = x(\text{Na}) \gamma(\text{Na}) \quad (17)$$

$$\bar{H}(\text{Na}) = \bar{G}(\text{Na}) + T\bar{S}(\text{Na}) \quad (18)$$

及式(2)计算钠的偏摩尔自由能 $\bar{G}(\text{Na})$, $\gamma(\text{Na})$, $\bar{H}(\text{Na})$, $\bar{S}(\text{Na})$ 等热力学函数可知, $\lg \gamma(\text{Na})$ 与 $x(\text{Na})$ 有近似的线性关系(见图 2)。当 $x(\text{Na}) \rightarrow 1$ 时, $\gamma(\text{Na}) \rightarrow 1$ 。低钠的钠铅液态合金, 钠的活度系数比相应的低钠汞齐大几个数量级, 表明钠和铅的分子之间相互作用较钠和汞小得多^[13, 14]。

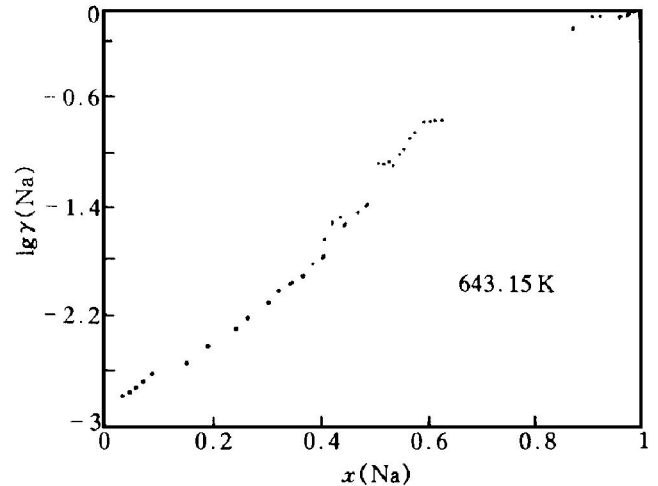


图 2 液态钠铅合金中 $\lg \gamma(\text{Na})$ 随 $x(\text{Na})$ 的变化

Fig. 2 Variation of sodium activity coefficient $\lg \gamma(\text{Na})$ with $x(\text{Na})$ in Na-Pb alloys (643.15 K, liquid)

液态钠铅合金的 $\bar{S}(\text{Na})$, $\bar{H}(\text{Na})$ 随 $x(\text{Na})$ 的变化如图 3 所示。在一定的 $x(\text{Na})$ 范围内有线性关系, 线性的转折点和液态合金的结构变化有关。表 3 为 $\bar{S}(\text{Na})$, $\bar{H}(\text{Na})$ 的计算式 ($x(\text{Na}) = 0.043 \sim 0.6$)。 $\bar{H}(\text{Na})$ 的计算外推值(700 K) 也与文献接近(表 2)。 $\bar{S}(\text{Na})$ 的外推值, 特别是 $x(\text{Na}) = 0.5$, 偏

表 2 Na/Na_xPb_{1-x} (液态) 电池电动势及

Na_xPb_{1-x} 合金活度系数 $\gamma(\text{Na})$ 、偏摩尔熵 $\bar{S}(\text{Na})$ 和焓 $\bar{H}(\text{Na})$ 的计算值和文献值的比较

Table 2 Comparison between literature values and calculated values of Na/Na_xPb_{1-x} (liquid) cell EMF, activity coefficient $\gamma(\text{Na})$, partial molar entropy $\bar{S}(\text{Na})$ and enthalpy $\bar{H}(\text{Na})$ for liquid Na_xPb_{1-x} alloys

$x(\text{Na})$	0.02	0.05	0.10	0.20	0.30	0.40	0.50	0.60	Source
$E(683.2\text{ K})/\text{mV}$	577.34	517.18	464.73	394.40	331.18	266.08	196.70	131.34	Ref. [12]
	568.04	526.62	469.49	401.37	333.25	265.13	197.02	128.89	Calculation
* $E(700\text{ K})/\text{mV}$	-	-	475.97	403.95	335.79	266.77	200.52	139.35	Ref. [15]
	573.43	529.05	464.41	399.08	333.74	268.40	203.06	137.73	Calculation
$\gamma(\text{Na}, 700\text{ K})$	-	-	0.00376	0.00620	0.0128	0.0301	0.0689	0.166	Ref. [15]
	0.00372	0.00310	0.00453	0.00669	0.0132	0.0292	0.0690	0.170	Calculation
$\bar{S}(\text{Na}, 700\text{ K})$ $/(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	-	-	9.812	2.039	-2.750	-5.747	-6.446	-6.086	Ref. [15]
	19.548	13.987	6.173	-2.020	-5.663	-9.269	-14.4	-7.252	Calculation
$\bar{H}(\text{Na}, 700\text{ K})$ $/(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1})$	-	-	-38511	-37548	-34325	-29721	-23860	-17707	Ref. [15]
	-41593	-41264	-40715	-39618	-36162	-33974	-28647	-18212	Calculation

* Calculated from $\bar{G}(\text{Na})$

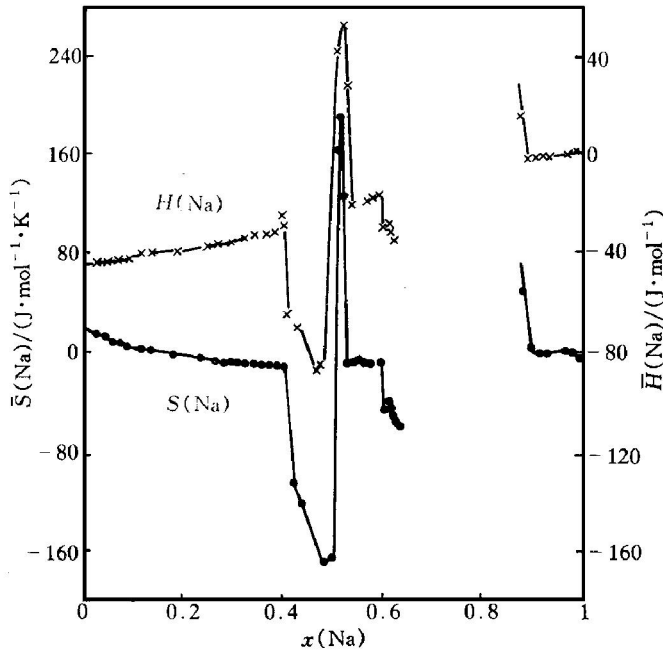


图3 液态钠铅合金中钠的偏摩尔熵、偏摩尔焓随摩尔分数变化

Fig. 3 Variation of $\bar{S}(\text{Na})$, $\bar{H}(\text{Na})$ in liquid Na-Pb alloys with $x(\text{Na})$

表3 液态 $\text{Na}_x\text{Pb}_{1-x}$ 合金 $\bar{S}(\text{Na})$ 和 $\bar{H}(\text{Na})$ 的计算式

Table 3 Calculated formulae for $\bar{S}(\text{Na})$, $\bar{H}(\text{Na})$ of liquid $\text{Na}_x\text{Pb}_{1-x}$ alloy

$x(\text{Na})$	Calculated formulae
0.04333~0.08594	$\bar{S}(\text{Na}) = 23.256 - 185.38x(\text{Na})$
0.04333~0.21	$\bar{H}(\text{Na}) = -41.812 + 10968x(\text{Na})$
0.08594~0.201	$\bar{S}(\text{Na}) = 14.366 - 81.929x(\text{Na})$
0.201~0.398	$\bar{S}(\text{Na}) = 5.1564 - 36.063x(\text{Na})$
0.21~0.399	$\bar{H}(\text{Na}) = -47.521 + 37.861x(\text{Na})$
0.398~0.481	$\bar{S}(\text{Na}) = 970.52 - 2459.2x(\text{Na})$
0.399~0.481	$\bar{H}(\text{Na}) = 574.516 - 1521.226x(\text{Na})$
0.481~0.520	$\bar{S}(\text{Na}) = -5.336.4 + 10.644x(\text{Na})$
0.481~0.52	$\bar{H}(\text{Na}) = -3.510.510 + 6.963.726x(\text{Na})$
0.52~0.5394	$\bar{S}(\text{Na}) = 6.023.6 - 11.184x(\text{Na})$
0.52~0.539	$\bar{H}(\text{Na}) = 3.851.443 - 7.182.317x(\text{Na})$
0.5394~0.595	$\bar{S}(\text{Na}) = -7.2519 \pm 0.67x(\text{Na})$
0.539~0.595	$\bar{H}(\text{Na}) = -45.363 + 45.251x(\text{Na})$

离文献较大,各文献的报导也有差异,可以归因于合金成分偏差、以及电池 dE/dT 在不同温度范围内的变化而引起。

2.3 钠铅合金的熔化温度和共晶温度

钠/钠铅(两相区)电池电动势与同一相区的组分无关,仅随温度变化。分别从 $\text{Na}/\text{Na}_9\text{Pb}_4(\text{L})$ 和 $\text{Na}/\text{Na}_9\text{Pb}_4(\text{S}) + \text{L}$ 电池的 $E-x(\text{Na})$ 曲线交点,得出 $\text{Na}_9\text{Pb}_4(\text{S})$, L 两相区各组分的熔化温度及相区中的液相线(见图4)。从 $E-T$ 曲线,获得以下固、液相区对钠的电动势:

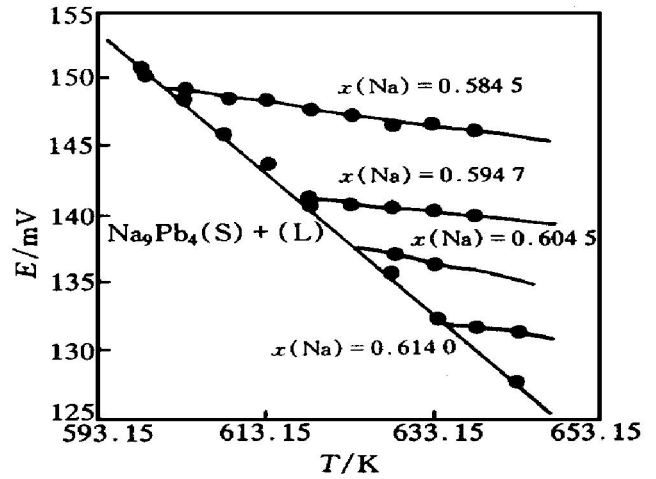


图4 $\text{Na}_9\text{Pb}_4(\text{S}) + (\text{L})$ 两相区及其液相组分对电动势与温度关系

Fig. 4 Relationship between EMFs of $\text{Na}_9\text{Pb}_4(\text{S}) + (\text{L})$ two phase region and its liquid component (vs sodium) and temperature

1) 对于 $[\text{NaPb}_3(\text{S}) + \text{L}]$

$$E = 1.3038 - 1.5488 \times 10^{-3} T, \quad (581 \sim 586 \text{ K}) \quad (19)$$

2) 对于 $[\text{NaPb}(\text{S}) + \text{L}]$

$$E = 0.83015 - 9.2487 \times 10^{-4} T, \quad (582.8 \sim 615.7 \text{ K}) \quad (20)$$

3) 对于 $[\text{Na}_9\text{Pb}_4(\text{S}) + \text{L}]$

$$E = 0.45410 - 5.0662 \times 10^{-4} T, \quad (607 \sim 628 \text{ K}) \quad (21)$$

结合相应的(固+固)两相区组分对钠的电动势计算式:

1) 对于 $[\text{NaPb}_3(\text{S}) + \text{富Pb相}(\text{S})]$

$$E = 0.72646 - 5.5389 \times 10^{-4} T, \quad (534 \sim 570.6 \text{ K}) \quad (22)$$

2) 对于 $[\text{NaPb}(\text{S}) + \text{NaPb}_3(\text{S})]$

$$E = 0.45737 - 2.7829 \times 10^{-4} T, \quad (508 \sim 566 \text{ K}) \quad (23)$$

3) 对于 $[\text{Na}_9\text{Pb}_4(\text{S}) + \text{NaPb}(\text{S})]$

$$E = 0.39972 - 4.1658 \times 10^{-4} T, \quad (599 \sim 602 \text{ K}) \quad (24)$$

可以分别获得 NaPb_4 , NaPb_3 , $\text{Na}_9\text{Pb}_4\text{-NaPb}$ 的共晶温度为 580.3, 576.5 和 604 K, 与文献中相应值 (580.15, 573.15, 603.15 K)^[4, 5] 吻合较好。

3 结论

液态 $\text{Na}_x\text{Pb}_{1-x}/\text{Na}$ 电池电动势在一定组分范围内与 $x(\text{Na})$ 有线性关系,并推导出计算式。 $x(\text{Na})$ 在 0.04~0.6 范围内,液态钠铅合金偏摩尔

$\bar{S}(\text{Na})$, $\bar{H}(\text{Na})$ 与 $x(\text{Na})$ 的线性关系在相图中富 Pb 相界、共晶体、NaPb 化合物等组分处产生明显转折, 表明液态合金中有相应的化学络合物结构存在。

[REFERENCES]

- [1] Porter B and Feinleib M. Determination of the activity of sodium-lead alloys at high temperature [J]. J Electrochem Soc, 1956, 103(5): 300- 303.
- [2] Lamprecht G J. A Study of the solubility of metals in liquid sodium (2): the system sodium-lead [J]. J Phys Chem, 1968, 72(5): 1439- 1441.
- [3] Hubberstey P and Castleman A W Jr. Thermodynamic properties of solutions of group 4 metals dissolved in liquid sodium [J]. J Electrochem Soc, 1972, 119: 963- 966.
- [4] Hansen M and Aderko K. Constitution of Binary Alloys (2nd) [M]. New York: McGraw-Hill Book Co Inc, 1958. 997- 1000.
- [5] Baker H, Okamoto H, Henry S D, et al. ASM Handbook, Metal Handbook, Vol. 3: alloy Phase Diagram [M]. Materials Park, Ohio: ASM International, 1992: 2. 301.
- [6] SUN Cheng-wen(孙成文) and GUO Zhur-kun(郭祝昆). MgO 掺杂钠 β 氧化铝的电子电导 [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society(硅酸盐学报), 1981, 9(4): 444- 449.
- [7] Nāfe H and SUN Cheng-wen. Electronic conductivity of MgO-doped Na β -alumina—a re-evaluation [J]. Solid State Ionics, 1996, 86- 88: 773- 778.
- [8] SUN Cheng-wen and CAO Yong-xu. Determination on Na-Hg phase diagram by EMF method and its calculation [J]. Acta Metallurgica Sinica (English Edition), Series B, 1993, 6(4): 256- 262.
- [9] SUN Cheng-wen(孙成文) and CAO Yong-xu(曹咏絮). 高纯钠汞齐的电化学制备 [J]. Chemical Reagent(化学试剂), 1991, 13(5): 311- 314.
- [10] Fray D J and Savory B. Measurement of the activity of sodium in sodium-lead alloys by use of β - alumina [J]. J Chem Thermodyn, 1975, 7: 485- 491.
- [11] Matsunaga S, Ishiguro T and Tamaki S. Thermodynamic properties of liquid Na-Pb alloys [J]. J Phys F: Met Phys, 1983, 13: 587- 595.
- [12] Itoh M and Kozuka Z. Ion selectivity of β -alumina during the coulometric titration [J]. J Electrochem Soc, 1988, 135(9): 2238- 2242.
- [13] SUN Cheng-wen(孙成文), GUO Zhur-kun(郭祝昆) and CAO Jir-di(曹佳弟). Na β -Al₂O₃|Na_xHg_{1-x} 固体电解质电池的电动势和低钠汞齐中活度的测量 [J]. Journal of Applied Sciences(应用科学学报), 1983, 1(1): 43- 48.
- [14] SUN Cheng-wen(孙成文) and CAO Yong-xu(曹咏絮). Na β -Al₂O₃|Na_xHg_{1-x}(液态) 电池电动势的测量和计算 [J]. Journal of Applied Sciences(应用科学学报), 1994, 12(3): 287- 294.
- [15] Hultgren R, Desai P D, Hawkins D T, et al. Selected values of the thermodynamic properties of binary alloys [J]. American Society for Metals, Novely, OH, 1973: 1177- 1181.

Thermodynamic properties of Na-Pb alloys by using a sodium β -alumina

SUN Cheng-wen, CHEN Shen, YANG Zhir-zhou

(Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Science, Shanghai 200050, P. R. China)

[Abstract] EMFs of forty-two Na/Na_xPb_{1-x} ($x = 0.04333 \sim 0.9878$) cells were measured by using a Na|Na⁺- β -Al₂O₃|Na_xPb_{1-x} solid electrolyte cell. The EMF and its temperature coefficient of the Na/Na_xPb_{1-x}(liquid), activity coefficient of the sodium in Na_xPb_{1-x}, sodium partial molar entropy $\bar{S}(\text{Na})$ and partial molar enthalpy $\bar{H}(\text{Na})$ were also calculated as a function of $x(\text{Na})$. For the liquid Na/Na_xPb_{1-x} cell, the linear relationship between dE/dT , $\bar{S}(\text{Na})$, $\bar{H}(\text{Na})$ and $x(\text{Na})$, respectively, were deflected at $x(\text{Na}) = 0.083, 0.20, 0.39, 0.48, 0.52$ which correspond to the rich lead phase, NaPb₄ eutectic point, NaPb-NaPb₃ eutectic point and NaPb compound analogous to transformation of phase region in the Na-Pb system. The results indicate that chemical complex exist in the molten Na_xPb_{1-x} near the temperature of liquids line in Na-Pb phase diagram. The molting temperatures of Na-Pb alloys and eutectic temperatures of NaPb₄, NaPb-NaPb₃ and NaPb-Na₄Pb₉ have been determined from the dependence of the cell EMF on component and temperature.

[Key words] sodium β -alumina; solid electrolyte; sodium-lead alloy; thermodynamic function

(编辑 何学锋)